



(51) МПК
C08L 67/02 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01)
C08K 5/16 (2006.01)
B65D 81/24 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 67/02 (2016.11); *C08J 3/226* (2016.11); *C08K 3/08* (2016.11); *C08K 5/0008* (2016.11); *B65D 81/24* (2016.11)

(21)(22) Заявка: 2014148149, 30.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.04.2013

Дата регистрации:
09.01.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.04.2012 US 61/640,168

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2016 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 09.01.2018 Бюл. № 1

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 01.12.2014(86) Заявка РСТ:
US 2013/038801 (30.04.2013)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/165971 (07.11.2013)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

**БЕРЕНДТ Кирк (US),
 ДАУЗВАРДИС Мэттью Дж. (US),
 ХОЧ Ричард Л. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

ПЛАСТИПЭК ПЭКЭДЖИНГ ИНК. (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2006069197 A1, 30.03.2006. US
2006069197 A1, 30.03.2006. US 2011251395 A,
13.10.2011. US 2006180790 A1, 17.08.2006. RU
2009145713 A, 20.06.2011. RU 2307846 C2,
10.10.2007. RU 2406741 C2, 20.12.2010. WO
2008141185 A1, 20.11.2008.

(54) КОМПОЗИЦИИ ПОГЛОТИТЕЛЯ КИСЛОРОДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к композициям, используемым, например, в процессе изготовления упаковочных материалов и других изделий, и конкретно касается получения композиции суперконцентрата и самого концентрата на основе переходного металла кобальта, уплотненной композиции на основе переходного металла кобальта и к способу получения уплотненных гранул на основе переходного металла кобальта. Композиция суперконцентрата содержит полимерный

носитель, например сложный полиэфир, и диспергированный в полимерном носителе кобальт. Уплотненная композиция содержит поглотитель кислорода и указанную композицию суперконцентрата, диспергированную в поглотителе кислорода. Уплотненные гранулы переходного металла кобальта получают экструзией композиции суперконцентрата, обработкой экструдата с обеспечением формы в виде частиц путем измельчения или порошокования. Последующее уплотнение

отдельных гранул из гомогенной смеси. Изобретение обеспечивает получаемым изделиям снижение окислительного повреждения при

проникновении кислорода. 4 н. и 16 з.п. ф-лы, 3 табл., 3 пр.

R U 2 6 4 0 5 3 6 C 2

R U 2 6 4 0 5 3 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 67/02 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01)
C08K 5/16 (2006.01)
B65D 81/24 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08L 67/02 (2016.11); *C08J 3/226* (2016.11); *C08K 3/08* (2016.11); *C08K 5/0008* (2016.11); *B65D 81/24* (2016.11)

(21)(22) Application: **2014148149, 30.04.2013**(24) Effective date for property rights:
30.04.2013Registration date:
09.01.2018

Priority:

(30) Convention priority:
30.04.2012 US 61/640,168(43) Application published: **20.06.2016** Bull. № 17(45) Date of publication: **09.01.2018** Bull. № 1(85) Commencement of national phase: **01.12.2014**(86) PCT application:
US 2013/038801 (30.04.2013)(87) PCT publication:
WO 2013/165971 (07.11.2013)Mail address:
**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskiji Partnery"**

(72) Inventor(s):

**BERENDT Kirk (US),
DAUZVARDIS Mettyu Dzh. (US),
KHOCH Richard L. (US)**

(73) Proprietor(s):

PLASTIPEK PEKEDZHING INK. (US)(54) **OXYGEN ABSORBING COMPOSITIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the preparation of a super concentrate composition and a concentrate itself based on cobalt transition metal, a compacted composition based on cobalt transition metal, and to a method of producing compacted pellets of cobalt transition metal. The super concentrate composition contains a polymeric carrier, for example, a polyester, and cobalt dispersed in the polymer carrier. The compacted composition comprises an oxygen absorber

and the said super concentrate composition dispersed in the oxygen absorber. Compacted pellets of cobalt transition metal is produced by extrusion of the super concentrate composition, processing the extrudate with the provision of the shape in the form of particles by grinding or triturating. Subsequent compaction of individual pellets from a homogeneous mixture.

EFFECT: reduction of oxidative damage in the presence of oxygen.

20 cl, 3 tbl, 3 ex

RU 2 640 536 C2 9 3 6 9 2

RU 2 640 536 C2

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

Настоящая заявка испрашивает приоритет согласно предварительной заявке на патент США №61/640168, поданной 30 апреля 2012 г., полное описание которой включено в настоящую заявку во всех отношениях посредством ссылки.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Многие полимеры, которые используют в упаковочных материалах и других изделиях, проницаемы для кислорода. Когда кислород проникает в полимерную композицию или изделие, он может вызывать окислительное повреждение содержимого упаковки. Таким образом, для некоторых полимерных композиций и изделий является желательной способностью поглощения кислорода, обеспечивающая снижение окислительного повреждения при проникновении кислорода в указанную композицию или изделие.

В данной области техники известно, что в упаковочные структуры для защиты чувствительных к кислороду материалов можно включать поглотитель кислорода. Считается, что такие поглотители кислорода реагируют с кислородом, который захватывается внутрь упаковки или проникает в упаковку снаружи, таким образом, продлевая срок годности содержимого упаковки. Такие упаковки включают пленки, бутылки, контейнеры и т.д. Особенно чувствительны к воздействию кислорода продукты питания, напитки (такие как пиво и фруктовые соки), косметические средства, лекарственные средства и т.п., и они требуют высокой степени непроницаемости для кислорода для защиты свежести содержимого упаковки и предупреждения изменения вкусовых качеств, текстуры и цвета.

Более того, в данной области техники известно, что для некоторых применений для повышения скорости поглощения кислорода предпочтительно использовать катализаторы на основе переходных металлов, такие как неodeканоат кобальта II («CoNDA») или октоат кобальта II (патент США № 6083585; патент США №7097890; Devlieghere F., Vermeiren L., Debevere J. (2004) International Dairy Journal, 14: 273-285). Несмотря на то что такие катализаторы на основе переходных металлов используются в настоящее время, они имеют ряд недостатков. Например, непосредственно перед применением указанные материалы необходимо высушивать, если они не были предварительно высушены, и сразу же герметизировать для защиты от воздействия кислорода. Более того, доступные в настоящее время композиции представлены в таких формах, которые не пригодны для измельчения с целью совместного уплотнения с порошком поглотителя кислорода из-за требуемого высокого относительного содержания и необходимости высушивания.

Таким образом, существует необходимость в композициях поглотителя кислорода, которые можно изготавливать в форме, которая легко подвергается обработке, поддается измельчению и которую можно объединять с композицией поглотителя кислорода в виде порошка для использования в качестве единственного компонента в процессе изготовления упаковочных материалов и других изделий. Настоящее изобретение удовлетворяет указанным и другим требованиям.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В соответствии с целью (целями) изобретения, представленного в примерах воплощения и подробно описанного в настоящей заявке, согласно одному аспекту, изобретение относится к полимерным композициям поглотителя кислорода, способам получения указанных композиций, изделиям, полученным из указанных композиций, и способам получения указанных изделий.

Описаны композиции суперконцентрата на основе переходного металла, содержащие: (а) полимерный носитель и (b) композицию переходного металла, диспергированную в

указанном твердом полимерном носителе; где количество указанной композиции на основе переходного металла составляет более чем примерно 30,000 ч/млн (по металлу) от массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла.

5 Также описаны уплотненные композиции на основе переходного металла, содержащие: (a) композицию поглотителя кислорода и (b) композицию суперконцентрата на основе переходного металла, диспергированную в указанной композиции поглотителя кислорода; где количество указанной композиции поглотителя кислорода составляет более чем примерно 85 массовых процентов; где указанная композиция суперконцентрата на основе переходного металла содержит: (i) полимерный носитель
10 и (ii) композицию переходного металла, диспергированную в указанном твердом полимерном носителе; где количество указанной композиции на основе переходного металла составляет более чем примерно 30,000 ч/млн (ppm) (по металлу) от массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла.

15 Также описаны способы изготовления композиции суперконцентрата на основе переходного металла, включающие этап экструзии композиции суперконцентрата на основе переходного металла, где указанная композиция содержит: (a) полимерный носитель и (b) композицию переходного металла; где количество композиции на основе переходного металла составляет более чем примерно 30,000 ч/млн (по металлу) от массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла.

20 Также описаны способы изготовления уплотненных гранул на основе переходного металла, включающие этапы (1) экструзии композиции суперконцентрата на основе переходного металла, где указанная композиция содержит: (a) твердый полимерный носитель и (b) композицию переходного металла; где количество указанной композиции на основе переходного металла составляет более чем примерно 30,000 ч/млн (по металлу)
25 от массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла; (2) обработку экструдата, содержащего композицию суперконцентрата на основе переходного металла, с получением формы в виде частиц путем измельчения или порошкования, где размер частиц меньше размера ячеек сита, составляющего примерно 5,0 мм; (3) получение
30 гомогенной смеси, содержащей композицию суперконцентрата на основе переходного металла в виде частиц и композицию поглотителя кислорода в виде порошка, где количество указанной композиции поглотителя кислорода в виде порошка составляет более чем примерно 85 массовых процентов от общей массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла в виде частиц и композиции поглотителя кислорода в виде порошка; и (4) образование уплотненных единичных
35 гранул из указанной гомогенной смеси, содержащей композицию суперконцентрата в виде частиц на основе переходного металла и композицию поглотителя кислорода в виде порошка, с получением, таким образом, уплотненных гранул на основе переходного металла.

40 Также описаны способы изготовления изделия, включающие этапы (1) объединения гранул сложного полиэфира с уплотненными гранулами на основе переходного металла в зоне формования из расплава; при этом указанные уплотненные гранулы на основе переходного металла содержат композицию поглотителя кислорода в количестве, составляющем более чем примерно 85 массовых процентов, и композицию суперконцентрата на основе переходного металла в количестве, составляющем более
45 чем примерно 10 массовых процентов; причем относительное разбавление уплотненных гранул на основе переходного металла составляет более чем примерно 1%; (2) образования расплава и (3) экструзии указанного расплава с получением, таким образом, изделия.

Также описаны продукты указанных способов.

Дополнительные преимущества изобретения отчасти изложены в следующем далее описании и отчасти очевидны из указанного описания или могут быть определены путем осуществления изобретения на практике. Преимущества изобретения могут быть реализованы и достигнуты с помощью элементов и комбинаций, в частности указанных в прилагаемой формуле изобретения. Необходимо понимать, что приведенное выше общее описание и следующее далее подробное описание изобретения приведены в качестве примера и являются исключительно пояснительными и не ограничивают заявленное изобретение.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Более легкое понимание настоящего изобретения возможно со ссылкой на следующее далее подробное описание изобретения и включенные в него примеры.

Перед тем как будут раскрыты и описаны соединения, композиции, изделия, системы, устройства и/или способы согласно настоящему изобретению, необходимо понимать, что они не ограничены конкретными способами синтеза, если иное специально не указано, или конкретными реагентами, если иное специально не указано, и в связи с этим, безусловно, могут варьировать. Также необходимо понимать, что термины, употребляемые в настоящей заявке, используются исключительно в целях описания конкретных аспектов и не ограничивают настоящее изобретение. Несмотря на то что при осуществлении на практике или тестировании настоящего изобретения можно использовать любые способы и материалы, подобные или эквивалентные способам и материалам, описанным в настоящей заявке, далее приведены конкретные примеры способов и материалов.

Описаны компоненты для применения для получения композиций согласно изобретению, а также сами композиции для применения в способах, описанных в настоящей заявке. Указанные и другие материалы описаны в настоящей заявке, и необходимо понимать, что когда описаны комбинации, подмножества, взаимодействия, группы и т.д. указанных материалов, каждый из них конкретно рассмотрен и описан в настоящей заявке, при этом конкретная ссылка на каждую такую отдельную и общую комбинацию и модификацию указанных соединений может отсутствовать. Например, если конкретное соединение описано и рассмотрено, и рассмотрен ряд модификаций, которые могут осуществляться в отношении ряда молекул, включая описанные соединения, конкретно подразумевается каждая комбинация и преобразование указанного соединения, а также возможные модификации, если обратное специально не указано. Таким образом, если описан класс молекул А, В и С, а также класс молекул D, E и F, и описан пример комбинированной молекулы А-D, то каждая молекула рассмотрена отдельно и совместно с другими молекулами, что означает, что комбинации А-E, А-F, В-D, В-E, В-F, С-D, С-E и С-F описаны, даже если каждая из них отдельно не перечислена. Подобным образом, также описано любое подмножество или комбинация указанных комбинаций. Таким образом, считается, например, что подгруппы А-E, В-F и С-E описаны. Этот принцип относится ко всем аспектам настоящего изобретения, включая этапы в способах получения и использования композиций согласно изобретению. Таким образом, необходимо понимать, что если существуют разнообразные дополнительные этапы, которые могут осуществляться, то каждый из указанных дополнительных этапов может осуществляться с любым конкретным вариантом реализации или комбинацией вариантов реализации способов согласно изобретению.

Аспекты настоящего изобретения для удобства могут быть описаны и заявлены в

конкретной категории патентоспособных изобретений, например системной категории патентоспособных изобретений, и специалисту в данной области техники очевидно, что каждый аспект настоящего изобретения может быть описан и заявлен в любой категории патентоспособных изобретений. Если иное специально не указано, любой способ или аспект, изложенный в настоящей заявке, никоим образом не требует осуществления его этапов в конкретном порядке. Таким образом, если в формуле изобретения или описании специально не указано, что этапы способа должны ограничиваться конкретным порядком, то никоим образом не предполагается, что порядок установлен. В данном случае возможна любая основа для интерпретации, включая логическое обоснование порядка этапов или технологической схемы, общепринятое значение, выведенное из грамматической конструкции или пунктуации, или количество или тип аспектов, описанных в заявке.

В настоящей заявке приведены ссылки на различные публикации. Описания указанных публикаций, таким образом, полностью включены в настоящую заявку посредством ссылки для более полного описания уровня техники, к которой принадлежит настоящее изобретение. Описанные ссылки также отдельно и конкретно включены посредством ссылки в настоящую заявку для включения материала, обсуждаемого в предложении, в котором приведена указанная ссылка. В настоящей заявке никоим образом не допускается, что настоящее изобретение не имеет права предшествовать указанным публикациям в соответствии с предшествующим изобретением. Кроме того, даты публикаций, предложенных в настоящей заявке, могут отличаться от реальных дат публикаций, которые могут требовать независимого подтверждения.

А. Определения

Упоминание в настоящей заявке и прилагаемой формуле изобретения объекта в единственном числе включает множественное число указанного объекта, если иное явно не следует из контекста. Таким образом, например, ссылка на «функциональную группу», «алкил» или «остаток» включает смеси двух или более указанных функциональных групп, алкилов или остатков и т.д. Альтернативно, например, подразумевается, что ссылка на обработку или получение «полимера», «заготовки», «изделия», «контейнера» или «бутылки» включает обработку или получение множества полимеров, заготовок, изделий, контейнеров или бутылок.

Например, следует понимать, что когда в настоящей заявке или формуле изобретения ссылаются на «полимер», указанный термин включает не только продукт реакции одной полимеризации, но также композиции или физические смеси более чем одного полимера, поскольку термопластичные полимеры, описанные в настоящей заявке, можно благополучно смешивать друг с другом таким образом, что впоследствии может быть трудно определить источник. Таким образом, например, следует понимать, что фраза «РЕТ гомополимер или сополимер» (иногда в настоящей заявке называемый просто «РЕТ полимером») включает как продукт одной полимеризации, так и смеси более чем одного РЕТ гомополимера или сополимера. Подобным образом, например, следует понимать, что фраза «полиолефиновый полимер» или «полибутадиеновый гомополимер или сополимер» включает как продукт реакции одной полимеризации, так и смеси более чем одного полибутадиенового гомополимера или сополимера.

Ссылки на композицию или полимерную смесь, содержащую ингредиент или полимер в единственном числе, включают другие ингредиенты или другие полимеры, соответственно, помимо указанного полимера.

Термины «включающий» или «содержащий» или «имеющий» подразумевают, что в композиции, или изделии, или способе присутствует по меньшей мере указанное

соединение, элемент, частица или этап способа и т.д., но не исключают присутствия других соединений, катализаторов, материалов, частиц, этапов способа и т.д., даже если другие такие соединения, материалы, частицы, этапы способа и т.д. имеют такую же функцию, как указанное соединение, материал, частица, этап способа и т.д., если
5 обратное специально не указано в формуле изобретения.

Когда указано, например, что поглощающий кислород полимер добавляют, смешивают или подвергают реакции с РЕТ полимером, указанный поглощающий кислород полимер можно добавлять либо в чистом виде, либо в виде концентрата, если
10 иное не следует из контекста. Более того, когда поглощающий кислород полимер функционализирован и способен реагировать с РЕТ полимером, указанный поглощающий кислород полимер можно добавлять в виде сополиконденсата.

Диапазоны в настоящей заявке могут быть выражены как от «примерно» одного конкретного значения и/или до «примерно» другого конкретного значения. В случае такого диапазона другой аспект изобретения включает диапазон от одного конкретного
15 значения и/или до другого конкретного значения. Подобным образом, когда значения выражаются в виде приблизительных значений с использованием предшествующего указанному значению уточнения «примерно», необходимо понимать, что конкретное значение формирует другой аспект изобретения. Также необходимо понимать, что предельные значения каждого диапазона являются значимыми как относительно
20 другого предельного значения, так и независимо от другого предельного значения. Также необходимо понимать, что существует ряд значений, описанных в настоящей заявке, и что каждое из указанных значений также описано в настоящей заявке как «примерно» указанное конкретное значение, помимо самого указанного значения. Например, если описано значение «10», то «примерно 10» также описано. Также
25 необходимо понимать, что каждая единица между двумя конкретными единицами также описана. Например, если описаны значения 10 и 15, то 11, 12, 13 и 14 также включены.

При использовании в настоящей заявке термины «необязательный» или «необязательно» означают, что описываемое далее событие или условие может происходить или может не происходить, и что описание включает примеры, где
30 указанное событие или условие происходит, и примеры, где указанное событие или условие не происходит.

При использовании в настоящей заявке термин «по существу» означает, что описанное далее событие или условие соблюдается в полной мере или что описанное далее событие или условие соблюдается в целом, как правило, или приблизительно. Например, когда
35 в заявке описано, что высвобождается по существу весь агент, специалисту в соответствующей области техники понятно, что агент не обязательно высвобождается полностью. Напротив, указанный термин сообщает специалисту в соответствующей области техники, что агент должен высвободиться только в той степени, чтобы высвободилось его эффективное количество.

При использовании в настоящей заявке термин «полимер» относится к органическому природному или синтетическому соединению с относительно высокой молекулярной массой, структура которого может быть представлена повторяющимися небольшими
40 звеньями - мономерами (например, полиэтилен, каучук, целлюлоза). Синтетические полимеры, как правило, образуются путем ступенчатой или конденсационной полимеризации мономеров. Количество мономеров/составных звеньев в конкретном полимере может сильно варьировать, например в диапазоне от 5 до 10, до 25, до 50, до 100, до 1000, до 10000 или более мономерных звеньев.

При использовании в настоящей заявке термин «момеры» может относиться к

свободным мономерам и мономерам, входящим в состав полимеров, при этом разница понятна из контекста, в котором используется данный термин.

При использовании в настоящей заявке термин «гомополимер» относится к полимеру, образованному из мономеров одного типа и называемому гомополимером.

5 При использовании в настоящей заявке термин «сополимер» относится к полимеру, образованному из двух или более различных повторяющихся звеньев (мономерных остатков). Два или более типа мономеров в конкретном сополимере могут находиться в любом из различных распределений, включая, среди прочих, случайное, статистическое, градиентное и регулярное (например, с чередованием) распределение и т.д. Один
10 конкретный тип сополимера представляет собой «блок-сополимер», который при использовании в настоящей заявке представляет собой сополимер, содержащий две или более полимерные цепи различного состава, где цепи могут быть выбраны из гомополимерных цепей и сополимерных цепей (например, сополимерных цепей со случайным, статистическим, градиентным или регулярным распределением). При
15 использовании в настоящей заявке полимерная «цепь» представляет собой линейную совокупность мономеров и может соответствовать целому полимеру или части полимера. Например, сополимер может представлять собой чередующийся сополимер, статистический сополимер, блок-сополимер или привитой сополимер, но не ограничивается указанными. Также предполагается, что в конкретных аспектах различные блок-
20 сегменты блок-сополимера сами могут включать сополимеры.

При использовании в настоящей заявке «сложнополиэфирный полимер» относится к конденсационному полимеру, в котором более 50 процентов групп, связывающих повторяющиеся звенья, представляют собой группы сложного эфира. Таким образом, сложные полиэфирные группы могут включать сложные полиэфирные, поли(сложный эфир-амид)
25 и поли(сложный эфир-имид), при условии, что более половины связывающих групп представляют собой группы сложного эфира. Например, в подходящих сложнополиэфирных полимерах по меньшей мере 70% связывающих групп могут представлять собой группы сложного эфира. Альтернативно, в подходящих сложнополиэфирных полимерах по меньшей мере 90% связывающих групп могут
30 представлять собой группы сложного эфира. В другом примере в сложнополиэфирных полимерах по существу все из связывающих групп могут представлять собой группы сложного эфира. Относительное содержание сложноэфирных связывающих групп можно оценить в первом приближении по молярным отношениям мономеров, используемых для получения сложного полиэфирного.

35 При использовании в настоящей заявке термины «полиэтилентерефталат» и «PET» относятся к сложнополиэфирному полимеру, в котором диоловые повторяющиеся звенья представляют собой звенья этиленгликоля и повторяющиеся звенья дикарбоновой кислоты представляют собой звенья терефталевой кислоты. Указанные термины включают PET, полученный любым образом. Например, мономер, используемый для
40 получения PET, можно синтезировать с помощью реакции этерификации между терефталевой кислотой и этиленгликолем с получением воды в качестве побочного продукта. Альтернативно, мономер, используемый для получения PET, можно получить с помощью реакции трансэтерификации между этиленгликолем и диметилтерефталатом с получением метанола в качестве побочного продукта. Полимеризацию можно
45 осуществлять путем реакции поликонденсации мономеров с получением этиленгликоля в качестве побочного продукта.

Более того, подразумевается, что указанные термины, PET или полиэтилентерефталат, включают полиэтилентерефталатные полимеры, которые реагировали с незначительным

количеством модифицирующих агентов, например менее чем примерно 20% по массе полимера. Такие модифицирующие агенты включают различные диолы, такие как 1,4-бутандиол, циклогександиметанол и 1,3-пропандиол. Другие модифицирующие агенты включают различные дикислоты, такие как изофталевая кислота, адипиновая кислота, 2,6-нафталиндикарбоновая кислота и *l*-гидроксibenзойная кислота. Также можно использовать незначительное количество агентов разветвления цепи и/или агентов обрыва цепи. Такие агенты разветвления цепи включают, например, полифункциональные кислоты и/или полифункциональные спирты, такие как триметилпропан и пентаэритрит. Агенты обрыва цепи включают монофункциональные спирты и/или монофункциональные карбоновые кислоты, такие как стеариновая кислота и бензойная кислота. Также можно использовать смеси агентов разветвления цепи и обрыва цепи. PET, который содержит такие агенты разветвления цепи и агенты обрыва цепи, описан в заявке на патент США № 894674, поданной 10 апреля 1978 года (в настоящее время: патент США №4161579, Edelman et al., "Extrusion Grade Polyethylene Terephthalate"). Описание указанной патентной заявки, таким образом, включено посредством ссылки. Несмотря на то что термины «полиэтилентерефталат» и «PET» включают полиэтилентерефталатные полимеры, содержащие незначительное количество модифицирующих агентов или агентов разветвления цепи, остальная часть настоящего описания, в целях иллюстрации, в целом относится к PET, не содержащему указанные модифицирующие агенты или агенты разветвления цепи.

Более того, указанные термины, PET или полиэтилентерефталат, относятся к термопластичной сложнополиэфирной смоле, которая может существовать как в виде аморфного (прозрачного), так и в виде полукристаллического (непрозрачного белого) материала. PET также может существовать в виде полукристаллического прозрачного материала, такого как материал, используемый в боковых стенках PET бутылок. В указанном случае кристаллы материала меньше, чем длина волны видимого света, и, таким образом, указанный материал не становится непрозрачным и белым.

Необходимо понимать, что указанные термины «полиэтилентерефталат» и «PET» включают как PET полимеры, так и сополимеры. Например, PET может представлять собой сополимер, содержащий помимо остатков терефталевой кислоты и остатков этиленгликоля дополнительные остатки изофталевой кислоты и/или остатки циклогександиметанола. Также необходимо понимать, что PET полимер и/или сополимер может представлять собой часть полимерной смеси.

При использовании в настоящей заявке термин «ч/млн» (ppm) означает миллионные доли по массе.

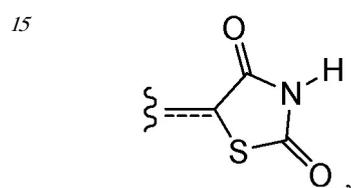
При использовании в настоящей заявке номенклатура для соединений, включая органические соединения, может быть приведена с использованием обычных названий, рекомендаций для номенклатуры IUPAC, IUBMB или CAS. Если присутствует один или более стереохимических признаков, то могут использоваться правила Кана-Ингольда-Прелога для определения преобладающей стереохимии, характеристик *E/Z* и т.п. Специалист в данной области техники может легко определить структуру соединения, если имеется его название, либо путем системного выведения структуры соединения с использованием соглашений о наименовании, или с помощью коммерчески доступного программного обеспечения, такого как CHEMDRAWTM (Cambridgesoft Corporation, США).

Остаток химического соединения, при использовании в описании и заключительной формуле изобретения, относится к фрагменту, который является продуктом химического соединения в конкретной схеме реакции или последующем составе или химическом

продукте, независимо от того, получен ли реально указанный фрагмент из указанного химического соединения. Таким образом, остаток этиленгликоля в сложном полиэфире относится к одному или более звеньям $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ в сложном полиэфире, независимо от того, используется ли указанный этиленгликоль для получения указанного полиэфира.

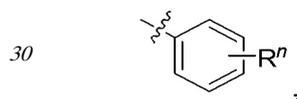
5 Подобным образом, остаток себаценовой кислоты в сложном полиэфире относится к одному или более фрагментам $-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$ в сложном полиэфире, независимо от того, получен ли указанный остаток путем взаимодействия себаценовой кислоты или ее сложного эфира для получения указанного сложного полиэфира.

10 Очень близким синонимом термина «остаток» является термин «радикал», который при использовании в описании и заключительной формуле изобретения относится к фрагменту, группе или подструктуре молекулы, описанной в настоящей заявке, независимо от того, как получена указанная молекула. Например, 2,4-тиазолидиндионовый радикал в конкретном соединении имеет структуру

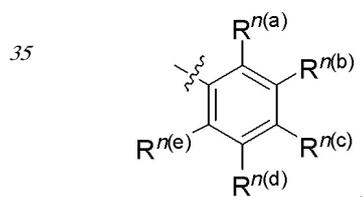


20 независимо от того, используется ли указанный тиазолидиндион для получения соединения. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения, радикал (например, алкил) можно дополнительно модифицировать (т.е. получать замещенный алкил) путем присоединения к нему одного или более «замещающих радикалов». Количество атомов в конкретном радикале не является критичным для настоящего изобретения, если обратное не указано в другой части настоящей заявки.

25 Согласно некоторым аспектам изобретения, структура соединения может быть представлена формулой:



которая, как следует понимать, эквивалентна формуле:



40 где n , как правило, представляет собой целое число. То есть предполагается, что R^n представляет собой пять независимых заместителей $R^{n(a)}$, $R^{n(b)}$, $R^{n(c)}$, $R^{n(d)}$, $R^{n(e)}$. Под термином «независимые заместители» подразумевается, что каждый заместитель R может быть определен независимо. Например, если в одном примере $R^{n(a)}$ представляет собой галоген, то $R^{n(b)}$ не обязательно представляет собой галоген в указанном примере.

45 При использовании в настоящей заявке термин «замещенный» включает все допустимые заместители органических соединений. В широком аспекте допустимые заместители включают ациклические и циклические разветвленные и неразветвленные

карбоциклические и гетероциклические и ароматические и неароматические заместители органических соединений. Типичные заместители включают, например, заместители, описанные ниже. Для соответствующих органических соединений может быть один или более допустимых заместителей, которые могут быть одинаковые или разные. В

5 целях настоящего изобретения гетероатомы, такие как азот, могут иметь водородные заместители и/или любые допустимые заместители органических соединений, описанные в настоящей заявке, которые удовлетворяют валентностям гетероатомов.

Предполагается, что настоящее изобретение никоим образом не ограничивается допустимыми заместителями органических соединений. Также термины «замещение»

10 или «замещенный» подразумевают условие, что такое замещение происходит в соответствии с допустимой валентностью замещаемого атома и заместителя и что замещение приводит к получению стабильного соединения, например соединения, которое не подвергается самопроизвольной трансформации, например, путем перегруппировки, циклизации, элиминирования и т.д.

15 В. Композиции

Согласно одному аспекту, изобретение относится к композиции суперконцентрата на основе переходных металлов, содержащей (а) полимерный носитель и (б) композицию переходного металла, диспергированную в указанном твердом полимерном носителе; где количество указанной композиции на основе переходного металла составляет более

20 чем примерно 30,000 ч/млн (по металлу) от массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла. В композиции суперконцентрата на основе переходного металла предпочтительно достигается высокий уровень нагрузки композиции переходного металла, диспергированной в полимере-носителе. Композиции суперконцентрата на основе переходных металлов обеспечивают поглощающий

25 кислород катализатор на основе переходного металла в виде легко обрабатываемого твердого вещества, которое можно обрабатывать с получением формы с желаемыми технологическими характеристиками твердого вещества. Таким образом, композицию суперконцентрата на основе переходного металла можно молотить, гранулировать, измельчать или порошковать до достижения соответствующего размера и

30 технологических характеристик твердого вещества. Например, композицию на основе переходного металла можно легко измельчать до размера, например, менее чем примерно 1,0 мм, подходящего для смешивания с другим материалом, например порошкообразным поглотителем кислорода, для применения в совместном уплотнении и других применениях. Более того, композиции суперконцентрата на основе переходного

35 металла согласно изобретению обеспечивают возможность совместного уплотнения указанной композиции на основе переходного металла с порошкообразным поглотителем кислорода.

Согласно одному аспекту, изобретение также относится к композициям, содержащим уплотненную композицию на основе переходного металла, содержащую: (а) композицию

40 поглотителя кислорода и (б) композицию суперконцентрата на основе переходного металла, диспергированную в указанной композиции поглотителя кислорода; при этом количество указанной композиции поглотителя кислорода составляет более чем примерно 85 массовых процентов; при этом указанная композиция суперконцентрата на основе переходного металла содержит: (i) полимерный носитель и (ii) композицию

45 на основе переходного металла, диспергированную в твердом полимерном носителе; причем количество композиции на основе переходного металла составляет более чем примерно 30,000 ч/млн (по металлу) от массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла. Уплотненную композицию на основе переходного металла можно

легко уплотнять в таблетки или гранулы, которые предпочтительно могут использоваться в качестве единственного компонента системы поглотителя кислорода/катализатора для применения в упаковках.

1. Полимерный носитель

5 В качестве полимера-носителя можно использовать множество различных полимеров. Описанные выше композиции обеспечивают поглощение кислорода, и, таким образом, полимер-носитель в целом включает такие полимеры, которые могут подвергаться окислению. Например, полимеры, проницаемые по меньшей мере в некоторой степени для кислорода, применимы для использования с описанными композициями, по меньшей
10 мере настолько, насколько описанные композиции могут снижать окислительное повреждение полимера. Согласно одному аспекту, полимерный носитель включает сложнополиэфирный полимер. Согласно другому аспекту, сложнополиэфирный полимер представляет собой полиалкилтерефталат или его сополимер. Согласно другому аспекту, сложнополиэфирный полимер представляет собой полиэтилентерефталат или его
15 сополимер. Согласно другому аспекту, сложнополиэфирный полимер представляет собой полимер, содержащий повторяющиеся ароматические звенья, выбранные из остатков терефталевой кислоты, остатков изофталевой кислоты и остатков нафталиновой кислоты. Согласно другому аспекту изобретения, сложнополиэфирный полимер выбран из полиэтилентерефталата, поли(диметилциклогексантерефталата),
20 политриметилтерефталата, полинафталата или сополимера указанных соединений.

Полимер-носитель может представлять собой полимер, обычно используемый в упаковочных материалах, включая полиэтилен, такой как полиэтилен низкой плотности, полиэтилен очень низкой плотности, полиэтилен сверхнизкой плотности, полиэтилен высокой плотности и линейный полиэтилен низкой плотности; сложные полиэфиры,
25 такие как (PET), (PEN) и их сополимеры, такие как PET/IP; поливинилхлорид (PVC); поливинилиденхлорид (PVDC); и сополимеры этилена, такие как сополимер этилена/винилацетата, сополимеры этилена/алкил(мет)акрилата, сополимеры этилена/(мет)акриловой кислоты, и ионосодержащие полимеры. Также можно использовать смеси различных базовых полимеров.

30 Согласно другому аспекту, полимер-носитель может включать один или более полимеров, одобренных Управлением по контролю качества продуктов и лекарственных средств США (FDA). Примеры включают полиэтилентерефталат, полипропилен и полиэтилен.

Согласно другому аспекту, полимер-носитель включает сложнополиэфирный полимер
35 или сополимер. Предпочтительные сложные полиэфиры включают полимеры фталевой кислоты, такие как полиэтилентерефталат (PET) или его сополимер. PET может быть получен, например, из терефталевой кислоты и этиленгликоля. PET также может быть получен с использованием диметилтерефталата и этиленгликоля. Предпочтительные сополимеры фталевых кислот включают сополимеры фталевой кислоты и одного или
40 более гидроксильированных органических соединений. Примеры подходящих гидроксильированных органических соединений включают 1,4-циклогександиметанол, 1,2-пропандиол, 1,4-бутандиол, 2,2-диметил-1,3-пропандиол, 2-метил-1,3-пропандиол (2MPDO), 1,6-гександиол, 1,2-циклогександиол, 1,4-циклогександиол, 1,2-циклогександиметанол, 1,3-циклогександиметанол и диолы, содержащие один или более
45 атомов кислорода в цепи, например диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль или их смеси, и т.п.

Согласно другому аспекту изобретения, полимер-носитель включает полиэтилентерефталатный гомополимер и сополимер, модифицированный одним или

более модификаторами на основе поликарбоновых кислот, общее количество которых составляет менее чем примерно 15 мольных % или примерно 10 мольных %, или менее, или примерно 8 мольных %, или менее, или одним или более модификаторами на основе гидроксильных соединений, количество которых составляет менее чем примерно 60 мольных %, или менее чем примерно 50 мольных %, или менее чем примерно 40 мольных %, или менее чем примерно 15 мольных %, или примерно 10 мольных %, или менее, или примерно 8 мольных %, или менее, и полиэтилен-нафталатные гомополимеры и сополимеры, модифицированные одним или более модификаторами на основе поликарбоновых кислот, общее количество которых составляет менее чем примерно 15 мольных % или примерно 10 мольных %, или менее, или примерно 8 мольных %, или менее, или модифицированные одним или более модификаторами на основе гидроксильных соединений, количество которых составляет менее чем примерно 60 мольных % или менее чем примерно 50 мольных % или менее чем примерно 40 мольных % или менее чем примерно 15 мольных % или примерно 10 мольных %, или менее, или примерно 8 мольных %, или менее, и их смеси. Согласно некоторым аспектам изобретения, базовый полимер содержит по меньшей мере 90 мольных %, 92 мольных % или 94 мольных % повторяющихся звеньев этилентерефталата от количества молей всех повторяющихся звеньев сложнополиэфирных полимеров.

Сложные полиэфиры, такие как PET, могут быть получены с помощью способов полимеризации, известных в данной области техники, достаточных для осуществления этерификации и поликонденсации. Процессы получения сложного полиэфира в фазе расплава включают прямую конденсацию дикарбоновой кислоты с диолом, необязательно в присутствии одного или более катализаторов этерификации, в зоне этерификации, с последующей поликонденсацией в зонах преполимера и зоне завершения в присутствии катализатора поликонденсации; или переэтерификацию, как правило, в присутствии катализатора переэтерификации в зоне переэтерификации, с последующей преполимеризацией и полимеризацией в присутствии катализатора поликонденсации.

Согласно одному аспекту, полимерный носитель согласно изобретению относится к сложнополиэфирному полимеру. Таким образом, сложнополиэфирный полимер представляет собой любой термопластичный сложнополиэфирный полимер, например частично ароматические сложнополиэфирные полимеры или сложнополиэфирные полимеры, полученные, главным образом, из ароматической дикислоты и алифатического диола. Согласно другому аспекту, сложнополиэфирный полимер представляет собой полиэтилентерефталат. Согласно другому аспекту изобретения, количество этилентерефталатных звеньев в полиэтилентерефталатном полимере составляет по меньшей мере 60 мольных %, по меньшей мере 85 мольных %, по меньшей мере 90 мольных % и по меньшей мере 92 мольных %, как измерено на основе мольных % ингредиентов, добавляемых в реакционную смесь. Таким образом, полиэтилентерефталатный полимер может содержать сложный сополиэфир из этилентерефталатных звеньев и других звеньев, полученных из алкиленгликоля или арилгликоля и алифатической или арилдикарбоновой кислоты.

Полиэтилентерефталатные полимеры могут быть получены путем проведения реакции между компонентом на основе дикислоты или сложного диэфира, содержащим по меньшей мере 60 мольных % терефталевой кислоты или C 1 -C 4 диалкилтерефталата, предпочтительно по меньшей мере 70 мольных %, более предпочтительно по меньшей мере 85 мольных %, более предпочтительно по меньшей мере 90 мольных %, и для многих применений по меньшей мере 95 мольных %, и диоловым компонентом, содержащим по меньшей мере 60 мольных % этиленгликоля, предпочтительно по

меньшей мере 70 мольных %, более предпочтительно по меньшей мере 85 мольных %, более предпочтительно по меньшей мере 90 мольных %, и для многих применений по меньшей мере 95 мольных %. Также компонент на основе дикислоты предпочтительно представляет собой терефталевую кислоту, и диоловый компонент предпочтительно представляет собой этиленгликоль. Общее содержание компонента на основе дикислоты в мольных процентах составляет 100 мольных %, и общее содержание диолового компонента в мольных процентах составляет 100 мольных %.

Согласно другому аспекту, композиция сложнополиэфирной гранулы может быть получена путем смешивания сложнополиэфирных полимеров с другими термопластичными полимерами, такими как поликарбонат (PC) и полиамиды. Композиция сложнополиэфирной гранулы может содержать в основном сложнополиэфирный полимер, например количество сложнополиэфирного полимера может составлять по меньшей мере 80 масс. %, по меньшей мере 95 масс. % и по меньшей мере 98 масс. % от массы полимеров (исключая наполнители, волокна, эластификаторы или другие полимеры, которые могут формировать дискретную фазу). Сложнополиэфирный полимер может содержать по меньшей мере 60 масс. % полиэтилентерефталата, по меньшей мере 90 масс. % полиэтилентерефталата и 100 масс. % полиэтилентерефталата. Полиэтилентерефталатный полимер может содержать по меньшей мере 60 мольных % этилентерефталатных звеньев. Согласно указанному варианту реализации, полиэтилентерефталат может быть получен по меньшей мере из терефталевой кислоты в количестве 90 мольных % и по меньшей мере этиленгликоля в количестве 90 мольных %.

Как правило, сложные полиэфиры, такие как полиэтилентерефталатный полимер, получают путем проведения реакции между гликолем и дикарбоновой кислотой в виде свободной кислоты или ее диметилового сложного эфира с получением преполимерного соединения, которое затем подвергают поликонденсации с получением сложного полиэфира. При необходимости молекулярную массу сложного полиэфира можно затем повышать с помощью твердофазной полимеризации. Согласно одному аспекту, после поликонденсации в фазе расплава и/или твердой фазе характеристическая вязкость (It.V.) сложных полиэфиров составляет по меньшей мере 0,60 дл/г и по меньшей мере 0,70 дл/г, по результатам измерений при температуре 25°C при отношении по массе фенол/тетрахлорэтан 60/40.

Кроме единиц, полученных из терефталевой кислоты, кислотный компонент сложнополиэфирного полимера можно модифицировать звеньями, полученными из одной или более дополнительных дикарбоновых кислот. Такие дополнительные дикарбоновые кислоты включают ароматические дикарбоновые кислоты, предпочтительно содержащие от 8 до 14 атомов углерода, алифатические дикарбоновые кислоты, предпочтительно содержащие от 4 до 12 атомов углерода, или циклоалифатические дикарбоновые кислоты, предпочтительно содержащие от 8 до 12 атомов углерода. Примеры звеньев дикарбоновых кислот, применимых для модифицирования кислотного компонента, представляют собой звенья фталевой кислоты, изофталевой кислоты, нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты, циклогександикарбоновой кислоты, циклогександиуксусной кислоты, дифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты, янтарной кислоты, глутаровой кислоты, адипиновой кислоты, азелаиновой кислоты, себаиновой кислоты, и т.п., при этом изофталевая кислота, нафталин-2,6-дикарбоновая кислота и циклогександикарбоновая кислота являются наиболее предпочтительными. Необходимо понимать, что применение соответствующих ангидридов, сложных эфиров и хлорангидридов указанных кислот включено в термин

«дикарбоновая кислота».

Помимо звеньев, полученных из этиленгликоля, диоловый компонент сложного полиэфира согласно настоящему изобретению можно модифицировать звеньями дополнительных диолов, включая циклоалифатические диолы, предпочтительно содержащие от 6 до 20 атомов углерода, и алифатические диолы, предпочтительно содержащие от 3 до 20 атомов углерода. Примеры указанных диолов включают диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, 1,4-циклогександиметанол, пропан-1,3-диол, бутан-1,4-диол, пентан-1,5-диол, гексан-1,6-диол, 3-метилапентандиол-(2,4), 2-метилапентандиол-(1,4), 2,2,4-триметилапентан-диол-(1,3), 2,5-этилгександиол-(1,3), 2,2-диэтилпропандиол-(1,3), гександиол-(1,3), 1,4-ди(гидроксиэтокси)бензол, 2,2-бис-(4-гидроксициклогексил)пропан, 2,4-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметилциклобутан, 2,2-бис-(3-гидроксиэтоксифенил)пропан и 2,2-бис-(4-гидроксипропоксифенил)пропан.

Сложные полиэфиры могут быть получены с помощью стандартных способов полимеризации, хорошо известных в данной области техники, достаточных для осуществления этерификации и поликонденсации. Процессы поликонденсации с получением сложных полиэфиров включают способы непосредственной конденсации дикарбоновой кислоты с диолом, переэтерификации и твердофазной полимеризации. Типичные катализаторы полиэтерификации, которые могут использоваться, включают алкоксиды титана, дилаурат дибутилолова и окид сурьмы или триацетат сурьмы, используемые отдельно или в комбинации, необязательно с ацетатами или бензоатами цинка, марганца или магния и/или другими такими катализирующими материалами, как хорошо известно специалисту в данной области техники. Также необязательно могут присутствовать соединения фосфора и кобальта.

Например, смесь одной или более дикарбоновых кислот, предпочтительно, ароматических дикарбоновых кислот или образующих сложный эфир производных, и одного или более диолов, можно нагревать в присутствии катализаторов этерификации и/или трансэтерификации в зоне этерификации, необязательно в присутствии катализатора поликонденсации, при температуре в диапазоне от примерно 150 до примерно 300°C или, альтернативно, от примерно 200 до примерно 300°C, и в стандартных реакциях, как правило, от примерно 260 до примерно 300°C, и давлении, варьирующем от атмосферного давления до примерно 0,2 мм рт.ст. Обычно дикарбоновую кислоту этерифицируют диолом (диолами) при повышенном давлении и при температуре от примерно 240 до примерно 270°C. Реакции поликонденсации инициируются и продолжаются в фазе расплава в зоне преполимеризации и завершаются в фазе расплава в зоне завершения, после чего реакции поликонденсации продолжаются в твердой фазе в зоне твердофазного состояния. В зоне преполимеризации повышение молекулярной массы осуществляют путем повышения температуры от примерно 260 до примерно 280°C и понижения давления по мере удаления избытка диола из смеси. Поликонденсацию можно продолжать в зоне завершения в нескольких емкостях для завершения реакции при повышенной до более высоких значений температуре до достижения значения ItV примерно 0,70 дл/г, или менее. Катализирующий материал, такой как оксид или триацетат сурьмы, можно добавлять в зону преполимеризации наряду с соединениями фосфора, кобальта и красителями, которые можно необязательно добавлять в зону завершения. Специалисту в данной области техники очевидно, что в типичном процессе на основе DMT другие катализирующие материалы и точки добавления указанного катализирующего материала и других ингредиентов отличаются от типичного процесса прямой этерификации.

Другие компоненты можно добавлять к композиции сложнополиэфирного полимера

для усиления эксплуатационных свойств. Например, могут быть включены добавки для кристаллизации, эластификаторы, смазки поверхности, агенты для высвобождения из формы, стабилизаторы, антиоксиданты, поглощающие ультрафиолетовое излучение агенты, дезактиваторы металла, красители, нуклеирующий агент, восстанавливающие ацетальдегид соединения, другие добавки для повышения скорости повторного нагрева, такие как элементарная сурьма или восстановленная сурьма, сажа, графит, черный оксид железа, красный оксид железа и т.п., добавки для адгезивных бутылок, такие как тальк, и наполнители и т.п. Смолы также могут содержать небольшие количества агентов разветвления, таких как трехфункциональные или четырехфункциональные сомомеры, такие как тримеллитовый ангидрид, триметилпропан, пиромеллитовый диангидрид, пентаэритрит и другие образующие сложный полиэфир поликислоты или полиолы, в целом известные в данной области техники. Все из указанных добавок и многие другие добавки и способы их применения хорошо известны в данной области техники и не требуют подробного обсуждения.

2. Композиция на основе переходного металла

Композиции согласно настоящему изобретению относятся к композициям на основе переходного металла, где указанный переходный металл находится в положительной степени окисления. Считается, что композиция на основе переходного металла в присутствии подходящей композиции поглотителя кислорода катализирует свойства поглощения кислорода композиции поглотителя кислорода. Таким образом, согласно одному аспекту, композиция на основе переходного металла усиливает свойства поглощения кислорода композиции поглотителя кислорода.

Согласно одному аспекту, переходный металл может представлять собой переходный металл из первой, второй или третьей группы переходных металлов периодической системы элементов. Металл может представлять собой Rh, Ru, Pd, Os, Ir, Pt или один из элементов в ряду от Sc до Zn (например, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn). Согласно одному аспекту, переходный металл представляет собой кобальт. Может использоваться кобальт в степени окисления +2 или +3. Согласно некоторым аспектам изобретения, предпочтительно использовать кобальт в степени окисления +2. Согласно другому аспекту, переходный металл представляет собой родий. Например, может использоваться родий в степени окисления +2, +3 или +4. Согласно другому аспекту изобретения, переходный металл представляет собой марганец. Например, может использоваться марганец в степени окисления +2 или +3. Согласно другому аспекту, переходный металл представляет собой железо. Например, может использоваться железо в степени окисления +2 или +3. Согласно другому аспекту, переходный металл представляет собой никель. Например, может использоваться никель в степени окисления +2 или +3. Согласно другому аспекту, переходный металл представляет собой медь. Например, может использоваться медь в степени окисления +1 или +2. Переходный металл также может представлять собой цинк в положительной степени окисления. Альтернативно, переходный металл может представлять собой рутений. Композиция на основе переходного металла также может представлять собой ионосодержащий полимер, в случае чего используется полимерный противоион.

Переходный металл может присутствовать в виде соли. Катион соли может представлять собой переходный металл в положительной степени окисления. Различные анионы могут стабилизировать положительно заряженные переходные металлы. Подходящие анионы для солей включают, но не ограничиваются указанными, галогениды, такие как хлорид; карбоксилаты, такие как неоеканоат, октаноат, ацетат, бутират, лактат, нафталат, малат, стеарат, ацетат, ацетилацетонат, линолеат, олеат,

пальмитат, 2-этилагексаноат, таллат, резинат, 3,5,5-триметилгексоат, валерат, циклогексанбутират, ацетилацетонат, бензилацетонат, додецилацетилацетонат, бензоат, оксалат, цитрат, тартрат или этиленгликолят; или такие как, среди прочих, их оксиды, бораты, карбонаты, диоксиды, гидроксиды, нитраты, фосфаты, сульфаты, силикаты, диалкилдитиокарбамат, дисалицилалэтилендиамин хелат или фиталоцианин и т.д.

Согласно одному аспекту, переходный металл выбран из 2-этилагексаноата кобальта, олеата кобальта, неодеканата кобальта, 2-этилгексаноата кобальта, ацетата кобальта, стеарата кобальта и бензоата кобальта. Согласно другому аспекту, переходный металл представляет собой неодеканат кобальта.

Согласно другому аспекту, композиция на основе переходного металла представлена в виде концентрированного твердого вещества, полутвердого вещества, геля или пасты. Согласно другому аспекту изобретения, композиция на основе переходного металла представлена в виде пластинки.

Согласно другому аспекту, количество переходного металла в пластинке составляет от примерно 15 до примерно 30% массовых процентов (по металлу). Согласно другому аспекту, количество переходного металла в пластинке составляет от примерно 17 до примерно 25% массовых процентов (по металлу). Согласно другому аспекту изобретения, количество переходного металла в пластинке составляет от примерно 19 до примерно 22% массовых процентов (по металлу).

Согласно другому аспекту, переходный металл включает кобальт, медь, родий, платину, рений, рутений, палладий, вольфрам, осмий, кадмий, серебро, тантал, гафний, ванадий, титан, хром, никель, цинк или марганец. Согласно другому аспекту изобретения, переходный металл содержит кобальт.

Согласно другому аспекту, переходный металл в композиции на основе переходного металла включает кобальт. Согласно другому аспекту, источник кобальта в композиции на основе переходного металла включает карбоксилат кобальта или неодеканат кобальта или их смеси. Согласно другому аспекту изобретения, источник кобальта в композиции на основе переходного металла включает неодеканат кобальта.

Согласно другому аспекту, по меньшей мере, часть кобальта в композиции на основе переходного металла находится в степени окисления +2 или +3. Согласно другому аспекту изобретения, по меньшей мере, часть кобальта в композиции на основе переходного металла находится в степени окисления +2.

Согласно другому аспекту, переходный металл в композиции на основе переходного металла включает цинк. Согласно другому аспекту изобретения, источник цинка в композиции на основе переходного металла включает карбоксилат цинка или неодеканат цинка или их смеси. Согласно другому аспекту, источник цинка в композиции на основе переходного металла включает неодеканат цинка.

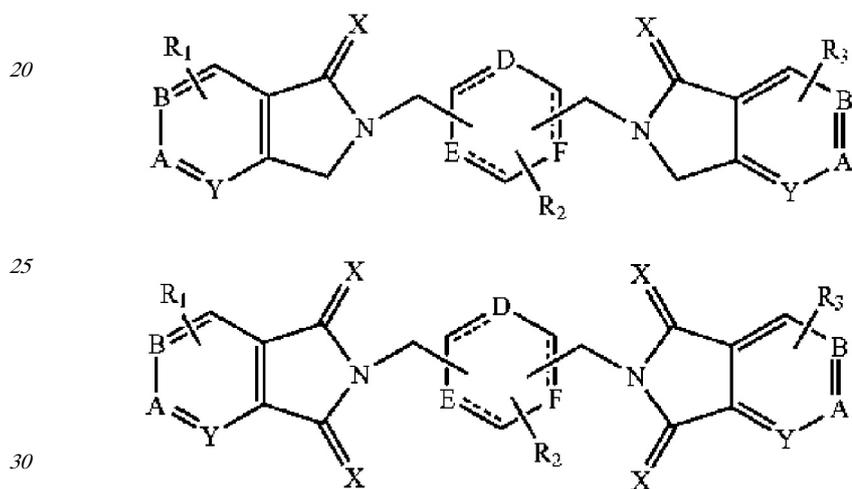
3. Композиция поглотителя кислорода

Композиции согласно настоящему изобретению относятся к композициям поглотителя кислорода. Композиции поглотителя кислорода содержат различные материалы, выбранные специалистом в данной области техники на основе их характеристик обработки материала, конечного назначения и технических характеристик готового изделия. Материалы могут содержать один компонент или много компонентов, которые далее при необходимости можно смешивать, объединять или перемешивать с дополнительными материалами. Композиции поглотителя кислорода могут содержать органические молекулы, включая мономеры или полимеры, и/или композиции переходных металлов. Считается, что при включении в процесс изготовления упаковочных материалов такие композиции поглотителя кислорода реагируют с

кислородом, который захватывается в упаковку или который проникает в упаковку снаружи, таким образом, увеличивая срок годности содержимого упаковки. Указанные упаковки включают пленки, бутылки, контейнеры и т.п. Пищевые продукты, напитки (такие как пиво и фруктовые соки), косметические средства, лекарственные средства и т.п. особо чувствительны к воздействию кислорода и требуют высокой степени кислородонепроницаемости для сохранения свежести содержимого упаковки и предупреждения изменений вкусовых свойств, консистенции и цвета.

Известно, что конкретные полиамиды в комбинации с переходным металлом можно применять в качестве захватывающего кислород материала. В частности, один применимый полиамид представляет собой MXD6, который содержит остатки метаксиллола в полимерной цепи. См., например, патенты США № 5639815; 5049624 и 5021515. Другие композиции поглотителя кислорода включают сульфит калия (патент США № 4536409), ненасыщенные углеводороды (патент США № 5211875) и производные аскорбиновой кислоты (патент США № 5075362).

Согласно одному аспекту, композиции поглотителя кислорода, применимые согласно настоящему изобретению, содержат: (a) базовый полимер; (b) по меньшей мере одно соединение формулы I или II:

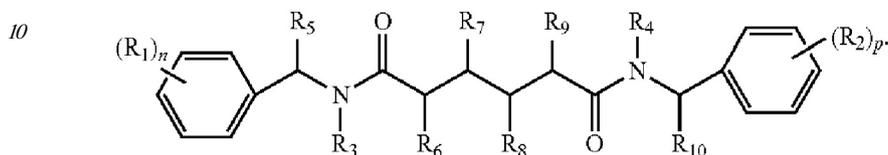


где X выбран из группы, состоящей из O, S и NH; Y, A и B независимо выбраны из группы, состоящей из N и CH; D, E и F независимо выбраны из группы, состоящей из CH, N, O и S; символ «--» при использовании вместе с линией связи обозначает одинарную или двойную связь; и R₁, R₂ и R₃ независимо выбраны из группы, состоящей из H, электроноакцепторных групп и электронодонорных групп и переходного металла; и (c) по меньшей мере один переходный металл в положительной степени окисления, где указанный металл присутствует в композиции в количестве от 10 до 400 ч/млн; где указанное соединение присутствует в количестве от примерно 0,10 до 10 массовых процентов от указанной композиции, как описано в патенте США №7994245, который включен в настоящую заявку посредством ссылки.

Согласно другому аспекту, композиция поглотителя кислорода уплотненной композиции на основе переходного металла содержит материал DC-100. Согласно другому аспекту изобретения, композиция поглотителя кислорода уплотненной композиции на основе переходного металла содержит материал DC-300. Материалы DC-100 и DC-300 изготавливаются и являются коммерчески доступными из компании Constar International. Способы получения указанных материалов и других материалов,

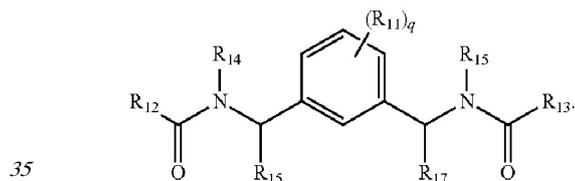
применимых в качестве композиций поглотителя кислорода согласно настоящему изобретению, описаны в патентах США 7691290 и 7994245 и в публикациях заявок на патент США 12/945351 (публикация заявки на патент США №2011/0172335) и 12/945355 (публикация заявки на патент США №2011/0117301), которые включены в настоящую заявку посредством ссылки.

Согласно различным аспектам, композиции поглотителя кислорода содержат соединение, представленное формулой:



15 где n и p независимо представляют собой 0 или целое число от 1 до 5; каждый R_1 и R_2 независимо выбран из H, C_1 - C_{12} алкила, C_1 - C_6 алкокси, C_6 - C_{20} арилокси, гидрокси, C_2 - C_6 алкенила, $NR_{19}R_{20}$, ацетила, нитро, глицерила, углевода, $-C(=O)H$, L, или две группы R_1 или две группы R_2 могут образовывать группу формулы $-O-R_{18}-O$; каждый из R_3 и R_4 представляет собой H; R_5 - R_{10} независимо выбраны из H или C_1 - C_3 алкила; и R_{18} представляет собой C_2 - C_6 алкил. Согласно другому аспекту, каждый из n и p равен 0, 1 или 2. Согласно другому аспекту изобретения, R_1 и R_2 независимо выбраны из H, C_1 - C_4 алкила, гидрокси, C_1 - C_3 алкокси или углевода. Согласно другому аспекту, R_1 и R_2 независимо выбраны из H, метила, этила, гидрокси, метокси, этокси или глюкозы. Согласно другому аспекту, каждый из R_5 - R_{10} представляет собой H. Согласно другому аспекту изобретения, каждый из R_1 и R_2 представляет собой H.

Согласно различным аспектам, композиции поглотителя кислорода содержат соединение, представленное формулой:



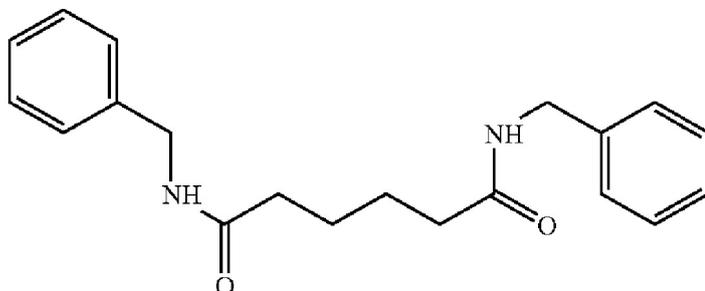
40 где q равен 0 или целому числу от 1 до 4; L представляет собой связывающую группу формулы $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH-$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$, где L присоединен к атому углерода в Ag (например, замещает атом H в Ag) в структуре (I), или где R_{12} или R_{13} в структуре (II) представляет собой L; R_{11} выбран из H, C_1 - C_{12} алкила, C_1 - C_6 алкокси, C_6 - C_{20} арилокси, гидрокси, C_2 - C_6 алкенила, $NR_{19}R_{20}$, ацетила, нитро, глицерила, углевода, $-C(=O)H$, L, или две группы R_1 или две группы R_2 могут образовывать группу формулы $-O-R_{18}-O$; каждый из R_{12} и R_{13} независимо представляет собой H, C_1 - C_6 алкил, C_6 - C_{20} арил, C_1 - C_6 алкокси или L; каждый из R_{14} и R_{15} представляет собой H; R_{16} и R_{17} независимо выбраны из H или C_1 - C_3 алкила; и R_{18} представляет собой C_2 - C_6 алкила. Согласно другому аспекту

изобретения, каждый из R_{16} и R_{17} представляет собой H. Согласно другому аспекту изобретения, каждый R_{11} независимо выбран из H, C_1 - C_4 алкила, гидроксид или C_1 - C_3 алкокси или углевода. Согласно другому аспекту изобретения, каждый R_{11} независимо

5

выбран из H, метила, этила, гидроксид, метокси или этокси.
Согласно другому аспекту, композиция поглотителя кислорода содержит соединение, представленное формулой:

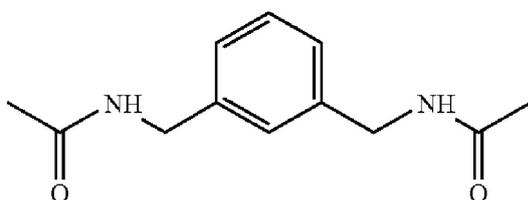
10



15

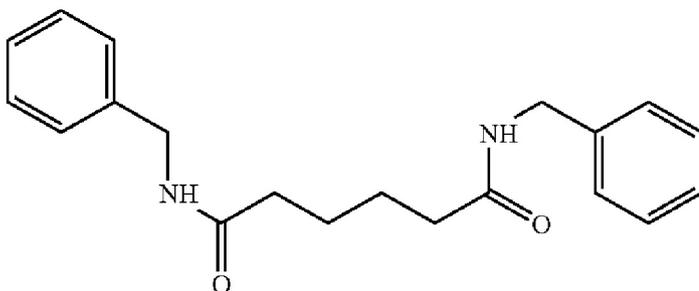
или

20



Согласно другому аспекту, композиция поглотителя кислорода содержит соединение, представленное формулой:

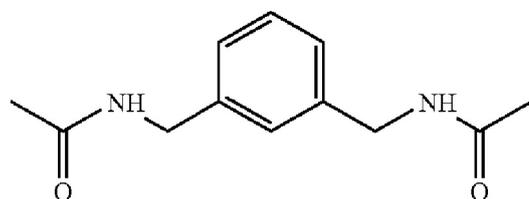
25



30

Согласно другому аспекту, композиция поглотителя кислорода содержит соединение, представленное формулой:

35

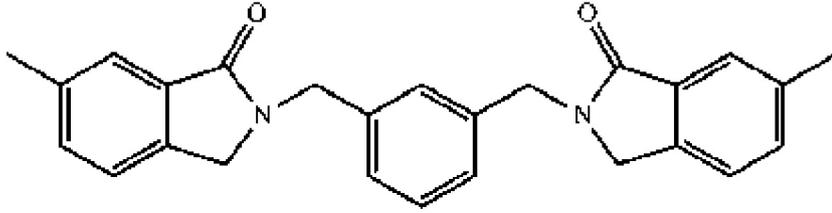


40

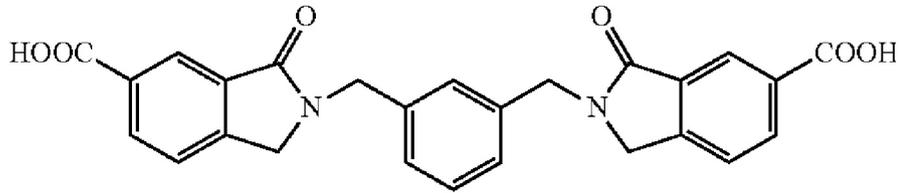
Согласно другому аспекту, композиция поглотителя кислорода содержит соединение, представленное формулой:

45

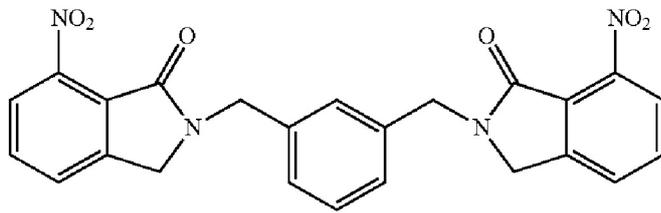
5



10

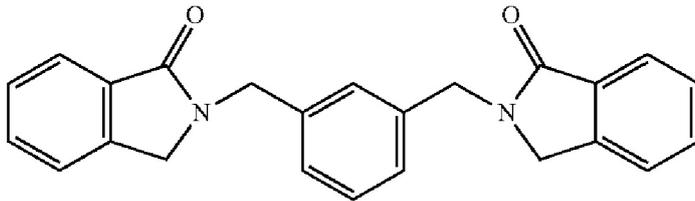


15



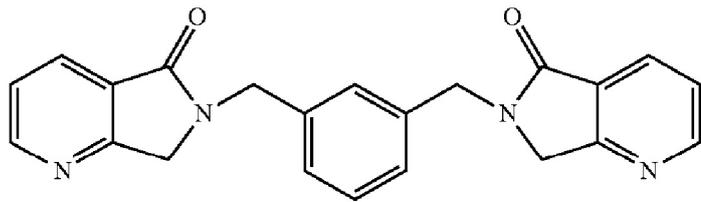
20

25



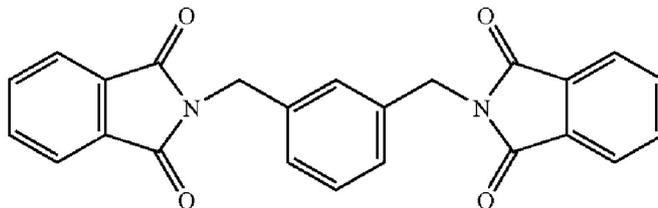
30

35



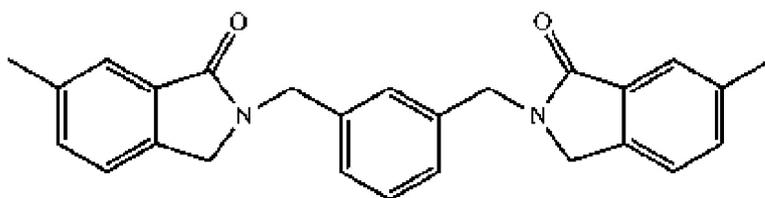
или

40



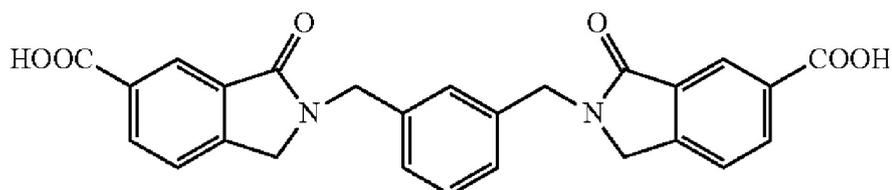
45 Согласно другому аспекту, композиция поглотителя кислорода содержит соединение, представленное формулой:

5



Согласно другому аспекту, композиция поглотителя кислорода содержит соединение, представленное формулой:

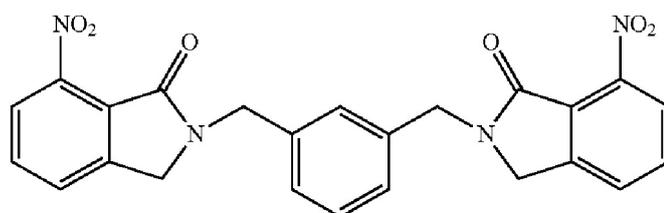
10



15

Согласно другому аспекту, композиция поглотителя кислорода содержит соединение, представленное формулой:

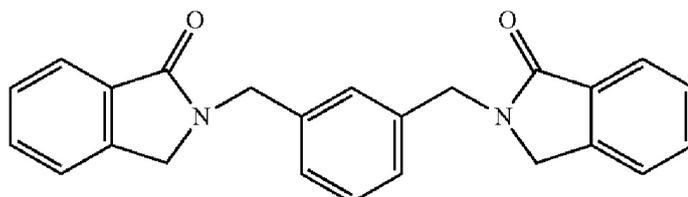
20



25

Согласно другому аспекту, композиция поглотителя кислорода содержит соединение, представленное формулой:

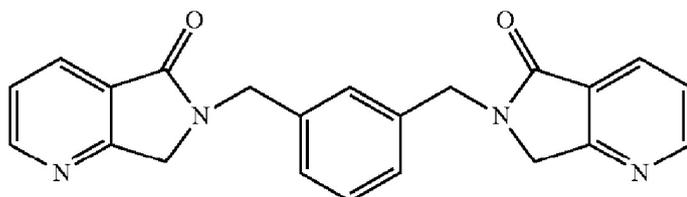
30



35

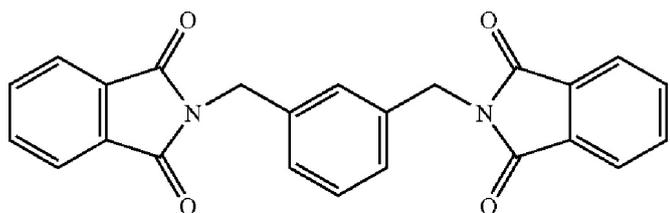
Согласно другому аспекту, композиция поглотителя кислорода содержит соединение, представленное формулой:

40



45

Согласно другому аспекту, композиция поглотителя кислорода содержит соединение, представленное формулой:



4. Композиция суперконцентрата на основе переходного металла

Согласно одному аспекту, изобретение относится к композиции суперконцентрата на основе переходного металла, содержащей: (а) полимерный носитель и (б) композицию на основе переходного металла, диспергированную в твердом полимерном носителе; где количество указанной композиции на основе переходного металла составляет более чем примерно 30,000 ч/млн (по металлу) от массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла.

Согласно другому аспекту, полимерный носитель композиции суперконцентрата на основе переходного металла содержит сложнополиэфирный полимер. Согласно другому аспекту изобретения, сложнополиэфирный полимер представляет собой полиалкилтерефталат или его сополимер. Согласно другому аспекту, сложнополиэфирный полимер представляет собой полиэтилентерефталат или его сополимер. Согласно другому аспекту, сложнополиэфирный полимер представляет собой полимер, содержащий повторяющиеся ароматические звенья, выбранные из остатков терефталевой кислоты, остатков изофталевой кислоты и остатков нафталиновой кислоты. Согласно другому аспекту изобретения, сложнополиэфирный полимер выбран из полиэтилентерефталата, поли(диметилциклогексантерефталата), политриметилентерефталата, полинафталата или сополимера указанных соединений.

Согласно другому аспекту, количество полимерного носителя, присутствующего в композиции суперконцентрата на основе переходного металла, составляет по меньшей мере примерно 75 массовых процентов. Согласно другому аспекту изобретения, количество полимерного носителя, присутствующего в композиции суперконцентрата на основе переходного металла, составляет от примерно 70 до примерно 90 массовых процентов. Согласно другому аспекту, количество полимерного носителя, присутствующего в композиции суперконцентрата на основе переходного металла, составляет от примерно 75 до примерно 85 массовых процентов. Согласно другому аспекту, количество полимерного носителя, присутствующего в композиции твердого концентрата, составляет от примерно 77 до примерно 82 массовых процентов.

Согласно другому аспекту, полимерный носитель, присутствующий в композиции суперконцентрата на основе переходного металла, представляет собой сложнополиэфирный полимер, и его количество составляет по меньшей мере примерно 75 массовых процентов. Согласно другому аспекту изобретения, полимерный носитель, присутствующий в композиции суперконцентрата на основе переходного металла, представляет собой сложнополиэфирный полимер, и его количество составляет от примерно 70 массовых процентов до примерно 90 массовых процентов. Согласно другому аспекту, полимерный носитель, присутствующий в композиции суперконцентрата на основе переходного металла, представляет собой сложнополиэфирный полимер, и его количество составляет от примерно 75 до примерно 85 массовых процентов. Согласно другому аспекту, полимерный носитель, присутствующий в композиции суперконцентрата на основе переходного металла, представляет собой сложнополиэфирный полимер, и его количество составляет от

Согласно другому аспекту, композиция на основе переходного металла представлена в виде концентрированного твердого вещества, полутвердого вещества, геля или пасты. Согласно другому аспекту изобретения, композиция на основе переходного металла представлена в виде пластинки. Согласно другому аспекту, относительное разбавление пластинки в твердом полимерном носителе составляет от примерно 10 до примерно 30%. Согласно другому аспекту, относительное разбавление пластинки в твердом полимерном носителе составляет от примерно 15 до примерно 25%. Согласно другому аспекту изобретения, относительное разбавление пластинки в твердом полимерном носителе составляет от примерно 17 до примерно 22%. Согласно другому аспекту, относительное разбавление пластинки в твердом полимерном носителе составляет от примерно 19 до примерно 22%.

5. Уплотненные композиции на основе переходного металла

Согласно одному аспекту, изобретение относится к уплотненной композиции на основе переходного металла, содержащей: (а) композицию поглотителя кислорода и (b) композицию суперконцентрата на основе переходного металла, диспергированную в указанной композиции поглотителя кислорода; где количество указанной композиции поглотителя кислорода составляет более чем примерно 85 массовых процентов; где указанная композиция суперконцентрата на основе переходного металла содержит: (i) полимерный носитель и (ii) композицию переходного металла, диспергированного в твердом полимерном носителе; где количество указанной композиции на основе переходного металла составляет более чем примерно 30,000 ч/млн (по металлу) от массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла.

Согласно другому аспекту, количество композиции поглотителя кислорода в уплотненной композиции на основе переходного металла составляет от примерно 70 до примерно 90% массовых процентов от массы уплотненной композиции на основе переходного металла. Согласно другому аспекту изобретения, количество композиции поглотителя кислорода в уплотненной композиции на основе переходного металла составляет от примерно 80 до примерно 90% массовых процентов от массы уплотненной композиции на основе переходного металла. Согласно другому аспекту, количество композиции поглотителя кислорода в уплотненной композиции на основе переходного металла составляет от примерно 85 до примерно 89% массовых процентов от массы уплотненной композиции на основе переходного металла. Согласно другому аспекту, количество композиции поглотителя кислорода в уплотненной композиции на основе переходного металла составляет от примерно 70 до примерно 90% массовых процентов от массы уплотненной композиции на основе переходного металла. Согласно другому аспекту, количество композиции поглотителя кислорода в уплотненной композиции на основе переходного металла составляет от примерно 80 до примерно 90% массовых процентов от массы уплотненной композиции на основе переходного металла. Согласно другому аспекту изобретения, композиция поглотителя кислорода уплотненной композиции на основе переходного металла присутствует в количестве, составляющем от примерно 85 до примерно 89% массовых процентов от массы уплотненной композиции на основе переходного металла.

Согласно другому аспекту, количество композиции суперконцентрата на основе переходного металла в уплотненной композиции на основе переходного металла составляет от примерно 10 до примерно 20% массовых процентов от массы уплотненной композиции на основе переходного металла. Согласно другому аспекту изобретения, количество композиции суперконцентрата на основе переходного металла в уплотненной композиции на основе переходного металла составляет от примерно 10 до примерно

15% массовых процентов от массы уплотненной композиции на основе переходного металла. Согласно другому аспекту, количество композиции суперконцентрата на основе переходного металла в уплотненной композиции на основе переходного металла составляет от примерно 10 до примерно 13% массовых процентов от массы уплотненной композиции на основе переходного металла.

Согласно другому аспекту, количество переходного металла в уплотненной композиции на основе переходного металла составляет более чем примерно 4,000 ч/млн (по металлу) от массы уплотненной композиции на основе переходного металла. Согласно другому аспекту изобретения, количество переходного металла в уплотненной композиции на основе переходного металла составляет более чем примерно 5,000 ч/млн (по металлу) от массы уплотненной композиции на основе переходного металла. Согласно другому аспекту, количество переходного металла в уплотненной композиции на основе переходного металла составляет от примерно 4,000 до примерно 6,000 ч/млн (по металлу) от массы уплотненной композиции на основе переходного металла. Согласно другому аспекту, количество переходного металла в уплотненной композиции на основе переходного металла составляет от примерно 5,000 до примерно 6,000 ч/млн (по металлу) от массы уплотненной композиции на основе переходного металла. Согласно другому аспекту изобретения, количество переходного металла в уплотненной композиции на основе переходного металла составляет от примерно 5,000 до примерно 5,500 ч/млн (по металлу) от массы уплотненной композиции на основе переходного металла.

С. Способы получения

Согласно одному аспекту, изобретение относится к способам получения композиций суперконцентрата на основе переходного металла. Согласно другому аспекту, изобретение относится к способам получения уплотненных гранул на основе переходного металла. Согласно другому аспекту, изобретение относится к изготовлению изделия.

Композиции согласно настоящему изобретению могут быть получены с использованием способов, описанных ниже, а также других стандартных методов, известных из литературы, проиллюстрированных в экспериментальных разделах или очевидных специалисту в данной области техники.

Реакции, процессы, способы и методики, используемые для получения композиций согласно настоящему изобретению, осуществляют с использованием реакций, описанных согласно настоящему изобретению (выше и далее), а также других стандартных процедур, известных из литературы или известных специалисту в данной области техники. Следующие примеры предложены для более полного понимания изобретения и приведены исключительно в качестве иллюстрации и не ограничивают настоящее изобретение.

1. Способ получения композиции суперконцентрата на основе переходного металла

Согласно одному аспекту, изобретение относится к способам получения композиции суперконцентрата на основе переходного металла, включающим этап экструзии композиции суперконцентрата на основе переходного металла, содержащей: (а) полимерный носитель и (б) композицию переходного металла; где количество указанной композиции на основе переходного металла составляет более чем примерно 30,000 ч/млн (по металлу) от массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла.

Согласно другому аспекту, способ также включает этап измельчения композиции суперконцентрата на основе переходного металла после этапа экструзии. Согласно

другому аспекту, композицию суперконцентрата на основе переходного металла измельчают до размера менее размера ячеек сита, составляющего примерно 5,0 мм. Согласно другому аспекту изобретения, композицию суперконцентрата на основе переходного металла измельчают до размера менее размера ячеек сита, составляющего примерно 4,0 мм. Согласно другому аспекту, композицию суперконцентрата на основе переходного металла измельчают до размера менее размера ячеек сита, составляющего примерно 3,0 мм. Согласно другому аспекту изобретения, композицию суперконцентрата на основе переходного металла измельчают до размера менее размера ячеек сита, составляющего примерно 2,0 мм. Согласно другому аспекту, композицию суперконцентрата на основе переходного металла измельчают до размера менее размера ячеек сита, составляющего примерно 1,0 мм. Согласно другому аспекту, способ дополнительно включает этап высушивания композиции суперконцентрата на основе переходного металла после этапа измельчения. Измельченную композицию суперконцентрата на основе переходного металла можно высушивать в атмосфере осушенного воздуха или другого инертного газа, такого как азот, и при желании, при давлении ниже атмосферного.

Согласно другому аспекту, способ дополнительно включает этап измельчения композиции суперконцентрата на основе переходного металла после этапа экструзии. Согласно другому аспекту, композицию суперконцентрата на основе переходного металла измельчают до размера менее размера ячеек сита, составляющего примерно 5,0 мм. Согласно другому аспекту изобретения, композицию суперконцентрата на основе переходного металла измельчают до размера менее размера ячеек сита, составляющего примерно 4,0 мм. Согласно другому аспекту, композицию суперконцентрата на основе переходного металла измельчают до размера менее размера ячеек сита, составляющего примерно 3,0 мм. Согласно другому аспекту изобретения, композицию суперконцентрата на основе переходного металла измельчают до размера менее размера ячеек сита, составляющего примерно 2,0 мм. Согласно другому аспекту, композицию суперконцентрата на основе переходного металла измельчают до размера, менее размера ячеек сита, составляющего примерно 1,0 мм. Согласно другому аспекту, способ также включает этап высушивания композиции суперконцентрата на основе переходного металла после этапа измельчения. Измельченную композицию суперконцентрата на основе переходного металла можно высушивать в атмосфере осушенного воздуха или другого инертного газа, такого как азот, и при желании, при давлении ниже атмосферного.

Согласно другому аспекту, способ также включает этап высушивания композиции суперконцентрата на основе переходного металла после этапа экструзии. Композицию суперконцентрата на основе переходного металла можно высушивать в атмосфере осушенного воздуха или другого инертного газа, такого как азот, и при желании, при давлении ниже атмосферного.

Композиция суперконцентрата на основе переходных металлов согласно настоящему изобретению может быть получена с помощью различных способов экструзии или смешивания в расплаве, известных в данной области техники. Можно использовать любое подходящее оборудование, созданное для расплавления гранул полимера-носителя, для объединения компонентов концентрата и их смешивания. Альтернативно, указанные функции могут осуществляться в более чем одной части оборудования. Это можно осуществлять при поточном производстве или при серийном производстве. Примеры оборудования, которое можно использовать, включает, но не ограничиваются указанными, двухвалковые вальцы, двухроторные смесители с открытой смесительной

камерой, закрытые смесители с одним ротором, закрытые смесители с множеством вращающихся в противоположном направлении роторов, закрытые смесители с множеством роторов, вращающихся в одном направлении, закрытые смесители с множеством смесительных камер, одношнековые экструдеры, экструдер с планетарной системой шнеков, двухшнековые экструдеры с вращением в одном направлении, двухшнековые экструдеры с вращением в противоположных направлениях, конические экструдеры и т.п. Указанные смешивающие устройства хорошо известны в данной области техники и описаны во многих источниках, таких как W. Michaeli, "Plastics Processing: An Introduction", Carl Hanser Verlag, Munich, 1995; "Polymer Mixing: Technology and Engineering", J. L. White, A. Y. Coran and A. Moet, Eds., Carl Hanser Verlag, Munich, 2001; "Plastics Compounding: Equipment and Processing", D. B. Todd, Ed., Carl Hanser Verlag, Munich, 1998.

Альтернативно, компоненты также можно перемешивать с использованием статических смесителей, в которых элементы перемешивания являются неподвижными, и смешивание осуществляется путем многократных изменений направления потока расплава, содержащего расплавленный полимер-носитель и композицию на основе переходного металла, по мере его прохождения через указанные неподвижные элементы, или же расплавленный полимер можно смешивать с солью кобальта в перемешиваемых емкостях.

Согласно другому аспекту, изготовление композиции суперконцентрата на основе переходного металла осуществляют либо путем сухой подачи отдельного потока или потоков базовой смолы (смола) гранул полимера-носителя и отдельного потока композиции переходного металла или путем сухого смешивания сложного полиэфира с добавкой на основе кобальта, которые затем можно вместе вводить в зону формования из расплава двухшнекового смесителя для перемешивания расплава при соответствующей температуре (т.е. обеспечивающей расплавление полимера-носителя) и диспергирования композиции на основе переходного металла в матрице полимера-носителя. Затем смесь расплава полимера-носителя/композиции на основе переходного металла охлаждают в воде и нарезают на цилиндрические гранулы для дальнейшего целевого применения. Отвержденные гранулы или концентрат можно либо использовать в аморфной форме, либо кристаллизовать путем перемешивания и нагревания при соответствующей температуре в течение продолжительного времени, например, более чем примерно 148°C (примерно 300°F) для сложнополиэфирного полимера-носителя, такого как PET.

Согласно другому аспекту, любой стандартный процесс, используемый для добавления концентратов к основному потоку полимера в зоне формования из расплава для получения изделия, является подходящим. Например, гранулы полимера-носителя, например сложнополиэфирного полимера, такого как PET, и композицию переходного металла, например неодаканоата кобальта в пластинках/гранулах, содержащих примерно 20,5% кобальта, можно смешивать до или после высушивания и подавать в машину или экструдер для литья под давлением с последующим смешиванием в расплаве и формованием в изделия, такие как заготовки. Альтернативно, гранулы можно подавать в зону формования из расплава в виде отдельных потоков или в виде комбинированных потоков, где один или более потоков являются комбинацией двух или более типов гранул.

2. Способ получения уплотненных гранул на основе переходного металла

Согласно одному аспекту, изобретение относится к способам получения уплотненных гранул на основе переходного металла, включающим этапы: (1) экструзии композиции

суперконцентрата на основе переходного металла, где указанная композиция содержит: (а) твердый полимерный носитель и (b) композицию переходного металла; где количество указанной композиции на основе переходного металла составляет более чем примерно 30,000 ч/млн (по металлу) от массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла; (2) обработку экструдата, содержащего композицию суперконцентрата на основе переходного металла, с получением формы в виде частиц путем измельчения или порошкования, где размер частиц меньше размера ячеек сита, составляющего примерно 5,0 мм; (3) получение однородной смеси, содержащей композицию суперконцентрата на основе переходного металла в виде частиц и порошкообразную композицию поглотителя кислорода, где количество указанной порошкообразной композиции поглотителя кислорода составляет более чем примерно 85 массовых процентов от общей массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла в виде частиц и порошкообразной композиции поглотителя кислорода; и (4) образование уплотненных единичных гранул из однородной смеси, содержащей композицию суперконцентрата на основе переходного металла в виде частиц и порошкообразную композицию поглотителя кислорода, с получением, таким образом, уплотненных гранул на основе переходного металла.

Изготовление уплотненных гранул согласно изобретению можно осуществлять с помощью способов, известных специалистам в данной области техники, включающих различные уплотнители и грохоты для получения уплотненных гранул с желаемым распределением по размеру. Например, уплотнение можно осуществлять с использованием роликового уплотнителя, такого как роликовый уплотнитель Chilsonator компании Verex или Fitzpatrick Chilsonator. Роликовый уплотнитель Chilsonator 7×10 обычно используется в промышленном производстве, но уплотнитель Chilsonator указанной конкретной конфигурации не требуется. Неограничивающий пример изготовления уплотненных гранул может включать следующие этапы: а) однородную смесь, описанную в предыдущем абзаце, можно вводить в роликовый уплотнитель Chilsonator, в котором первоначально образуется нечто наподобие сплошного бруска; б) нечто наподобие сплошного бруска, полученное с помощью роликового уплотнителя Chilsonator, подается в мельницу с ситом примерно 3/8 дюйма, с получением, таким образом, гранул меньшего размера; в) гранулы из предшествующего этапа затем могут проходить через сепаратор, например ситовой грохот, такой как 48-дюймовый ситовой грохот Sweco или похожий ситовой грохот с дополнительной функцией очистки ячеек; и d) затем материал может пропускаться через блок с редкоземельным элементом в барабаны. Ситовой грохот может иметь размер ячеек #4 и/или #12. Точные характеристики ячеек сита в каждой деке грохота можно регулировать для оптимальной эффективности продукции и требуемых стандартов качества уплотненных гранул. Согласно различным другим аспектам, испытание на износ можно проводить на гранулах случайно выбранных барабанов для наблюдения за эффективностью процесса уплотнения. Альтернативно, испытание на износ можно проводить на гранулах каждого n-ого барабана, например каждого пятого барабана.

Согласно различным аспектам, уплотненные гранулы согласно настоящему изобретению могут иметь характеристики, полученные в результате испытания на износ после последнего этапа уплотнения и просеивания, показанные в Таблице 1.

Таблица 1

Испытание на износ	Размер ячеек/меш	Характеристики
	Барабан #	Нет данных
	%>4 меш	макс. 5

	%<4>12 меш	до 100
	%<12>30 меш	макс. 40
	%<30 (мелкие частицы) поддон	необх. <2: макс. 5

Испытания на износ известны специалистам в данной области техники и могут проводиться по собственному усмотрению. Например, результаты испытания на износ в Таблице 1 могут быть получены следующим образом: а) 50 г образца помещают на верх стопки, включающей сита 4/12/30 меш и поддон, и встряхивают в течение 3 минут с использованием аппарата Rotap; б) после обработки с помощью Rotap материал на каждом сите взвешивают и полученную массу переводят в проценты от массы общего образца; в) материал в поддоне (исходно размер ячеек составляет <30 меш) выбрасывают; г) образцы на остальных ситах снова объединяют и 25 г указанного объединенного образца помещают на сито 30 меш вместе с пятью центами; д) стопку сит помещают в аппарат Rotap и встряхивают в течение 3 минут; и) материал размером <30 меш в поддоне после испытания на износ взвешивают и полученную массу переводят в проценты.

3. Способ получения изделия

Согласно одному аспекту, изобретение относится к способам получения изделия, включающим этапы (1) объединения сложнополиэфирных гранул с уплотненными гранулами на основе переходного металла в зоне формования из расплава; где указанные уплотненные гранулы на основе переходного металла содержат композицию поглотителя кислорода в количестве более чем примерно 85 массовых процентов и композицию суперконцентрата на основе переходного металла в количестве более чем примерно 10 массовых процентов; где относительное разбавление уплотненных гранул на основе переходного металла составляет более чем примерно 1%; (2) образования расплава и (3) экструзии расплава с получением, таким образом, изделия.

Согласно другому аспекту, экструзия представляет собой литье под давлением. Согласно другому аспекту изобретения, экструзия представляет собой изготовление листов или пленок экструзией. Согласно другому аспекту, изделие представляет собой заготовку. Согласно другому аспекту, изделие представляет собой бутылку.

Согласно другому аспекту, способ дополнительно включает добавление одной или более добавок, выбранных из красителей, поглотителей ацетальдегида, агентов повторного нагрева, УФ-поглотителей или ингибиторов, стабилизаторов, температурных стабилизаторов и неионных гармонизаторов красителя. Согласно другому аспекту изобретения, добавка представляет собой визуально эффективное количество красителя в зоне формования из расплава. Согласно другому аспекту, добавка представляет собой неионный гармонизатор красителя в количестве от примерно 0,010 до примерно 10 массовых процентов в зоне формования из расплава. Согласно другому аспекту, неионный гармонизатор красителя представляет собой алифатический сложный эфир, содержащий от 6 до 24 атомов углерода.

Согласно другому аспекту, способ дополнительно включает первый поток, содержащий переходный металл, в зону формования из расплава для изготовления изделия, второй поток, содержащий частицы сложнополиэфирного полимера, и необязательно третий поток, содержащий другие добавки, такие как краситель, поглотители ацетальдегида, агенты повторного нагрева, УФ-поглотители или ингибиторы, стабилизаторы, температурные стабилизаторы; где первый, второй и необязательно третий поток подают в зону формования из расплава для изготовления изделия.

Согласно другому аспекту, сложнополиэфирные гранулы содержат

полиэтилентерефталат или его сополимер.

Согласно другому аспекту, сложнополиэфирные гранулы и уплотненные гранулы на основе переходного металла объединяют в зоне формования из расплава в виде отдельных потоков или в виде сухих смесей гранулы/гранулы или в виде их комбинации.

5 Согласно другому аспекту изобретения, относительное разбавление уплотненных гранул на основе переходного металла составляет от примерно 1,3 до примерно 3,5%. Согласно другому аспекту, относительное разбавление уплотненных гранул на основе переходного металла составляет от примерно 1,5 до примерно 3,0%. Согласно другому аспекту, относительное разбавление уплотненных гранул на основе переходного металла составляет от примерно 2,5 до примерно 3,0%. Согласно другому аспекту изобретения, относительное разбавление уплотненных гранул на основе переходного металла составляет от примерно 1,3 до примерно 1,8%. Согласно другому аспекту, относительное разбавление уплотненных гранул на основе переходного металла составляет от примерно 1,3 до примерно 1,6%.

15 Согласно другому аспекту, изделия, такие как заготовки бутылок, получают из частиц сложнополиэфирного полимера (например, ПЕТ) и уплотненной гранулы на основе переходного металла путем их подачи в зону формования из расплава в виде отдельных потоков или в виде комбинированных потоков сухих смесей частица/частица. Таким образом, предложен способ изготовления заготовки, включающий объединение 20 твердых сложнополиэфирных частиц, содержащих сложнополиэфирные полимеры, и твердой уплотненной гранулы на основе переходного металла, полученной с помощью способов, описанных согласно изобретению, в зоне формования из расплава, образование расплава и формование изделия непосредственно из расплава.

Согласно другому аспекту, смесь, содержащую твердые сложнополиэфирные частицы, 25 включающие сложнополиэфирные полимеры и твердые уплотненные гранулы на основе переходного металла, можно одновременно высушивать в зоне высушивания в условиях, обеспечивающих по меньшей мере частичное удаление влаги из смеси. Уровень влажности смеси твердых сложнополиэфирных частиц и уплотненных гранул на основе переходного металла можно снижать до менее чем 0,015 масс. % или менее чем 0,010 30 масс. % или менее чем 0,005 масс. %. В приборе, имеющем зону высушивания, инфракрасное излучение, или конвективная теплота, или электромагнитное или микроволновое излучение, или любой другой источник для удаления влаги испускается из зоны высушивания или пропускается по меньшей мере через часть зоны механического высушивания и контактирует со смесью частиц с удалением по меньшей 35 мере части поверхностной и/или внутренней влаги.

Изделия, полученные с помощью концентратов согласно настоящему изобретению, могут представлять собой экструдированные продукты, такие как листы и волокна, или изделия, полученные литьем под давлением, такие как заготовки бутылок и другие формы. Согласно предпочтительному варианту реализации изобретения, изделия, 40 полученные в зоне формования из расплава, представляют собой заготовки, листы и лотки для упаковки еды, фармацевтических средств, медицинских продуктов и напитков.

D. Изделия

Различные изделия могут быть получены из описанных композиций. Таким образом, изделия, полученные из указанных композиций, также будут иметь композицию, 45 присутствующую в изделии. Подходящие изделия включают емкости и пленки, такие как гибкие листовые пленки, эластичные резервуары, пакеты, полужесткие и жесткие контейнеры, такие как бутылки (например, ПЕТ бутылки) или металлические банки или их комбинации. Типичные гибкие пленки и резервуары включают пленки и резервуары,

используемые для упаковки различных пищевых продуктов, и могут включать один или множество слоев с формированием упаковочного материала в виде общей пленки или упаковочного материала наподобие контейнера. Композиция согласно настоящему изобретению может использоваться в одном, нескольких или во всех слоях такого

5 упаковочного материала.

Конкретные изделия включают заготовки, контейнеры и пленки для упаковки пищевых продуктов, напитков, косметических средств, фармацевтических средств и предметов личной гигиены, требующих высокой кислородонепроницаемости. Примеры контейнеров для напитков представляют собой бутылки для хранения воды и

10 газированных безалкогольных напитков, и настоящее изобретение, в частности, может быть полезно для применения в бутылках, содержащих соки, спортивные напитки, пиво или любой другой напиток, где кислород пагубно влияет на вкус, запах, характеристики (например, распад витаминов) или цвет указанного напитка. Также композиции, в частности, полезны для применения в виде листа для высокотемпературного формования

15 в жесткие упаковки и пленки для эластичных структур. Жесткие упаковки включают лотки и крышки для пищевых продуктов. Примеры лотков для пищевых продуктов включают двойные открываемые лотки для пищевых продуктов или лотки для хранения пищевых продуктов в холодильнике в основном контейнере и в закрытом виде (крышкой, полученной термоформованием, или пленкой), где свежесть пищевого

20 продукта может ухудшаться при попадании кислорода. Композиции также можно использовать в изготовлении контейнеров для косметических средств и контейнеров для фармацевтических средств или медицинских устройств.

Другие подходящие изделия включают жесткие или полужесткие изделия, включая пластиковые, например, используемые для хранения соков, безалкогольных напитков,

25 а также термоформованные лотки или чаши, обычно имеющие толщину в диапазоне от 100 до 1000 микрон. Стенки таких изделий могут содержать один или множество слоев материалов. Изделие также может принимать форму бутылки или банки или кронен-пробки, крышки, прокладки в кронен-пробке или прокладки в крышке, пластизоля или уплотнительного кольца. Композицию согласно настоящему

30 изобретению можно использовать в виде единого слоя или как часть, или внешнее или внутреннее покрытие, или прокладку формованного полужесткого или жесткого упаковочного изделия. Для использования в качестве прокладки композицию можно экструдировать в виде пленки одновременно с самим жестким изделием, например с помощью процесса соэкструзии, нанесения покрытия экструзией или ламинирования

35 экструзией, таким образом, чтобы выстилка образовывалась *in situ* в процессе получения изделия; или, альтернативно, можно приклеивать с помощью нагрева и/или давления, с помощью клеящего вещества или с помощью любого другого подходящего способа.

Когда композиции используют в составе стенки или слоя стенки изделия, проницаемость указанной композиции для кислорода предпочтительно составляет не

40 более чем примерно 3,0, или примерно 1,7, или примерно 0,7, или примерно 0,2, или примерно $0,03 \text{ см}^3\text{-мм}/(\text{м}^2\text{-атм-день})$. Согласно некоторым аспектам изобретения, проницаемость композиции составляет не более чем примерно три четверти от проницаемости в отсутствие амидного соединения. Согласно некоторым аспектам

45 изобретения, проницаемость составляет не более чем примерно половину, согласно некоторым вариантам реализации изобретения одну десятую, согласно другим вариантам реализации изобретения одну двадцать пятую, и не более чем одну сотую от проницаемости в отсутствие амидного соединения.

Помимо изделий, применимых для упаковки пищевых продуктов и напитков,

настоящее изобретение также может быть полезно для изделий для упаковки других чувствительных к кислороду продуктов. Такие продукты включают фармацевтические средства, чувствительные к кислороду медицинские продукты, склонные к коррозии металлы или продукты, электронные устройства и т.п.

5 Кислородонепроницаемость изделий можно поддерживать в течение более длительного периода времени путем хранения указанных изделий в герметизированном контейнере или в инертной атмосфере, например в атмосфере азота, до момента их применения вместе с чувствительными к кислороду материалами.

10 Изделия можно получать различными способами, известными в данной области техники. В целом, изделия получают с помощью способов формования из расплава (т.е. расплава композиции). Такие процессы в целом включают литье под давлением, формование с раздувом и вытяжкой, экструзию, высокотемпературное формование, пневмоформование с экструзией и (в особенности в случае многослойных структур) соэкструзию и наложение с использованием клейких связующих слоев. Изменение
15 ориентации, *например*, путем формования с раздувом и вытяжкой, полимера можно использовать в случае фталатных сложных полиэфиров, из-за известных механических преимуществ, которые получаются в результате.

Обработка в зоне формования из расплава для получения изделия может происходить при стандартных условиях, обеспечивающих получение предполагаемых изделий, таких
20 как заготовки, бутылки, лотки и другие изделия, перечисленные выше. Согласно одному аспекту, такие условия являются эффективными для обработки расплава без существенного повышения характеристической вязкости расплава и неэффективны для обеспечения реакции трансэтерификации. Согласно некоторым предпочтительным аспектам, подходящим рабочим режимом, эффективным для образования физической
25 смеси базового полимера, окисляемого органического компонента и переходного металла, является температурный режим в зоне формования из расплава в диапазоне от примерно 250 до примерно 300°C при общем времени цикла, составляющем менее чем примерно 6 минут, как правило, без использования вакуума и при давлении выше атмосферного в диапазоне от примерно 0 фунтов/кв.дюйм (фунт-сила на квадратный
30 дюйм) до примерно 900 фунтов/кв.дюйм. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения, время удерживания расплава на шнеке может варьировать от примерно 1 до примерно 4 минут.

Е. Экспериментальная часть

35 Следующие далее примеры обеспечивают полное раскрытие и описание для специалистов в данной области техники получения и анализа соединений, композиций, изделий, устройств и/или способов, заявленных в настоящей заявке, и приведены в качестве иллюстрации и не ограничивают настоящее изобретение. Приведены по возможности точные значения (например, количества, температуры и т.д.), однако необходимо учитывать некоторые ошибки и отклонения. Если иное не указано, части
40 представляют собой части по массе, температура выражена в °C или представляет собой комнатную температуру, и давление соответствует или близко к атмосферному.

1. ПРИМЕР 1: ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ СУПЕРКОНЦЕНТРАТА НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА

Порции суперконцентрата на основе переходного металла получали путем
45 смешивания в расплаве, как описано в настоящей заявке. Вкратце, PET (ДАК С61А PET; 1600 фунтов) сушили порциями по 400 фунтов и упаковывали по 55 фунтов в оболочку из фольги для легкости переработки. Экструдер, используемый в настоящем исследовании, представлял собой двухшнековый экструдер (50 мм), который имел 5

зон нагрева, 11 обечаек. Конфигурация экструдера была такой, что обечайка #1 представляла собой камеру для редуктора и обечайка #11 представляла собой камеру для формующей головки. Далее конфигурация, используемая в исследовании, описывается следующим образом: PET вводили в обечайку #1; кобальтовые пластинки (Shepherd Chemical Company, Норвуд, Огайо; неodeканоат кобальта, 20,5% Co по массе; называемый в настоящей заявке CoNDA) вводили с помощью бокового загрузочного устройства в обечайку #4 (где были совместно расположены секции турбосмешивающих элементов шнека); воздушное отверстие находилось в обечайке #6; и в обечайке #10 создавали вакуум (30" Hg). Система завершалась головкой экструдера с 14 отверстиями (4 мм).

Предварительно высушенный PET вручную наносили в загрузочные воронки над экструдером, PET экструдировали при скорости 338 фунтов/час. Пластинки CoNDA вводили по каплям в питающую воронку высокоэффективного двухшнекового бокового загрузочного устройства (максимальная скорость составляла примерно 40% мощности экструдера). Пластинки CoNDA вводили в боковое загрузочное устройство с использованием высокоэффективного вибропитателя Brabender при скорости 15% (массовый процент пластинок CoNDA) из верхнего накопителя (максимальная скорость примерно 6000 фунтов/час). Полученный экструдат наносили на предварительно увлажненную поверхность и затем гасили вручную путем периодического добавления воды из стакана из нержавеющей стали.

Когда зрительно наблюдали, что экструдат сохранялся неизменным, образцы осадка собирали путем сбора экструдированного материала в большой металлический поддон, содержащий минимальное количество воды для ускорения охлаждения. Скорость подачи пластинок CoNDA в экструзионную смесь последовательно повышали от 15 до 17, 19 и 21%, при этом собирали образцы осадка, как описано в настоящем документе. В это время металлические поддоны плавали на водяной бане, и их периодически опрыскивали водой для ускорения охлаждения образцов. Было отмечено неожиданное значительное снижение вязкости при достижении содержания компонента CoNDA в смеси 21%. Отмеченное снижение вязкости представляло собой очевидное изменение вязкости потоков полимера на формующей головке экструдера, значительно более разбавленные экструдированные потоки и измененные диаграммы текучести экструдата при сборе на твердую поверхность. Скорость экструзии составляла 428 фунтов/час на момент наблюдаемого изменения вязкости.

При содержании CoNDA в экструдате, составляющем 21%, нити помещали на большую водяную баню, протаскивали через воздушный нож для отделения избытка воды, сворачивали и упаковывали в ламинированный фибровый барабан. Также собирали образцы осадка, и было показано, что при указанном содержании CoNDA хрупкость превышала ожидаемую. Наблюдалось, что образцы осадка толщиной более 2" легче ломались на более мелкие кусочки при минимальном давлении.

2. ПРИМЕР 2: АНАЛИЗ УРОВНЯ СОДЕРЖАНИЯ Co В КОМПОЗИЦИИ СУПЕРКОНЦЕНТРАТА НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА

Образцы композиции суперконцентрата на основе переходного металла, содержащие 21% пластинок CoNDA и 79% PET, анализировали с помощью оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) в Институте технологии газа (Gas Technology Institute, Дес-Плейнс, Иллинойс). Образцы обрабатывали с помощью микроволнового излучения в растворе серной кислоты/азотной кислоты. Для ICP-OES-анализа образцов использовали по меньшей мере две спектральные линии и в качестве внутреннего стандарта использовали иттрий. Анализ на образцах проводили в трех

повторностях и полученные результаты усредняли. Были получены результаты, показанные в Таблице 2.

Номер образца	Описание образца	Кобальт, масс. %	Замечания
101709-001	TR-8501-A	3,89	Высушен и затем герметизирован от воздействия воздуха; ограниченный контакт с воздухом
101709-002	TR-8501-B	3,82	Контактирует с воздухом

Анализ вышеизложенного проводили на свежеприготовленных образцах.

3. ПРИМЕР 3: ПРИМЕРЫ КОМПОЗИЦИЙ СУПЕРКОНЦЕНТРАТА НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА

Способы, описанные в Примере 1, или подобные способы, известные специалисту в данной области техники, можно использовать для полученных композиций

суперконцентрата на основе переходного металла, как показано в Таблице 3, ниже. Предполагается, что композиции суперконцентрата на основе переходного металла, полученные указанным образом, далее можно обрабатывать (например, измельчать, гранулировать или порошковать) с получением гранул, таблеток, частиц или порошков с использованием способов, известных специалисту в данной области техники.

Композиции суперконцентрата на основе переходных металлов, переработанные в порошок или мелкие частицы, можно использовать для получения уплотненных композиций на основе переходных металлов в соответствии с соотношениями композиции суперконцентрата на основе переходных металлов и порошкообразного поглотителя кислорода, описанными в Таблице 3, где описанный в примере поглотитель кислорода представляет собой DC-300 (Constar International). Необходимо понимать, что другие поглотители кислорода в форме мелких частиц или порошка могут использоваться в зависимости от требований конкретного применения или целевого назначения. Вкратце, порошкообразные композиции суперконцентрата на основе переходных металлов объединяют с порошкообразным поглотителем кислорода, например DC-300 (Constar International), механически перемешивают для получения однородной смеси и затем уплотняют в гранулы, содержащие уплотненные композиции на основе переходных металлов и поглотитель кислорода с получением уплотненных гранул на основе переходного металла.

Уплотненные гранулы на основе переходного металла можно использовать для получения заготовок, например указанная заготовка может быть получена путем смешивания уплотненных гранул на основе переходного металла с подходящим полимером для заготовки, например PET полимером, и последующей формовки в подходящую заготовку путем экструзии выдуванием.

Для данных, показанных в Таблице 3, названия столбцов имеют следующие значения: Со пластинка (LDR, %): относительное разбавление («LDR») CoNDA (см. Пример 1, выше), представленное в виде процентного содержания от количества суперконцентрата («СК»), содержащего пластинки на основе Со и полимерный носитель, например PET полимер.

Конц. Со (% в СК): показывает конечную концентрацию Со в суперконцентрате («СК»), содержащем Со пластинки и полимерный носитель; данные в таблице приведены для Со пластинок, содержащих 20,5 масс. % Со.

DC300 (масс. %): показывает количество поглотителя кислорода, DC300 в уплотненных гранулах на основе переходного металла, содержащих суперконцентрат

на основе Со и поглотитель кислорода.

Уплотненные гранулы (LDR, %): показывает LDR для материала уплотненных гранул в заготовке, например PET заготовке.

Поглотитель (% в заготовке): показывает процентное содержание поглотителя кислорода, DC300, в заготовке после добавления уплотненных гранул на основе переходного металла.

Катализатор в заготовке (ч/млн): показывает ч/млн Со в заготовке после добавления уплотненных гранул на основе переходного металла.

Вода в Со СК PET (%): показывает процентное содержание воды в суперконцентрате на основе Со.

Вода, добавленная в заготовку/Со СК (масс. %/масс. %): показывает процентное содержание воды в заготовке после добавления материала уплотненных гранул.

Таблица 3

№	Пластинки Со (LDR, %)	Концентрация Со (% в СК)	DC300 (масс. %)	Со в СК (масс. %)	Уплотненная гранула (LDR, %)
1	15	3,0750	85	15	1,7
2	16	3,2800	85	15	1,6
3	17	3,4850	86	14	1,6
4	18	3,6900	86	14	1,6
5	19	3,8950	87	13	1,6
6	20	4,1000	87	13	1,6
7	21	4,3050	88	12	1,6
8	22	4,5100	88	12	1,6
9	23	4,7150	88	12	1,5
10	24	4,9200	89	11	1,5
11	25	5,1250	89	11	1,5
12	19	3,8950	87	13	1,6
13	20	4,1000	87	13	1,6
14	19	3,8950	87	13	1,5
15	20	4,1000	87	13	1,5
16	19	3,8950	87	13	1,4
17	20	4,1000	87	13	1,4
18	19	3,8950	87	13	1,3
19	20	4,1000	87	13	1,3
20	19	3,8950	87	13	2,70
21	20	4,1000	87	13	2,70
22	19	3,8950	87	13	2,80
23	20	4,1000	87	13	2,80
24	19	3,8950	87	13	2,90
25	20	4,1000	87	13	2,90
26	19	3,8950	87	13	3,00
27	20	4,1000	87	13	3,00

Таблица 3 (продолжение)

№	Поглотитель (% в заготовке)	Катализатор в заготовке (ч/млн)	Вода в Со СК PET (%)	Вода, добавленная в заготовку/Со СК (масс. %/масс. %)
1	1,445	78,4125	0,30%	0,000765%
2	1,360	78,7200	0,30%	0,000720%
3	1,376	78,0640	0,30%	0,000672%
4	1,376	82,6560	0,30%	0,000672%
5	1,392	81,0160	0,30%	0,000624%
6	1,392	85,2800	0,30%	0,000624%
7	1,408	82,6560	0,30%	0,000576%
8	1,408	86,5920	0,30%	0,000576%

9	1,320	84,8700	0,30%	0,000540%	
10	1,335	81,1800	0,30%	0,000495%	
11	1,335	84,5625	0,30%	0,000495%	
12	1,392	81,0161	0,30%	0,000624%	
5	13	1,392	85,2800	0,30%	0,000624%
14	1,305	75,9525	0,30%	0,000585%	
15	1,305	79,9500	0,30%	0,000585%	
16	1,218	70,8890	0,30%	0,000546%	
17	1,218	74,6200	0,30%	0,000546%	
18	1,131	65,8255	0,30%	0,000507%	
10	19	1,131	69,2900	0,30%	0,000507%
20	2,349	136,7145	0,30%	0,001053%	
21	2,349	143,9100	0,30%	0,001053%	
22	2,436	141,7780	0,30%	0,001092%	
23	2,436	149,2400	0,30%	0,001092%	
24	2,523	146,8415	0,30%	0,001131%	
15	25	2,523	154,5700	0,30%	0,001131%
26	2,610	151,9050	0,30%	0,001170%	
27	2,610	159,9000	0,30%	0,001170%	

Уплотненные гранулы на основе переходного металла можно использовать с различным целевым назначением, например, в изготовлении заготовок бутылок. Например, как показано в Таблице 3, уплотненные гранулы на основе переходного металла с различным содержанием кобальта и поглотителя кислорода можно использовать для получения заготовки бутылки с желаемым или предпочтительным уровнем содержания кобальта.

Специалисту в данной области техники понятно, что возможны различные модификации и варианты настоящего изобретения в пределах его сущности и объема. Другие варианты реализации изобретения будут очевидны специалистам в данной области техники при ознакомлении с описанием и при осуществлении на практике изобретения, описанного в настоящей заявке. Предполагается, что описание изобретения и примеры приведены исключительно в качестве иллюстрации, при этом реальная сущность и объем изобретения определяются следующей далее формулой изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Композиция суперконцентрата на основе переходного металла, содержащая:
 - (а) твердый полимерный носитель; и
 - (б) кобальт, причем кобальт диспергирован в твердом полимерном носителе; где количество кобальта составляет более чем примерно 30000 ч/млн (по металлу) относительно массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла.
2. Композиция по п. 1, где полимерный носитель содержит сложнополиэфирный полимер.
3. Композиция по п. 2, где сложнополиэфирный полимер представляет собой полиалкилтерефталат или его сополимер.
4. Композиция по п. 2, где сложнополиэфирный полимер представляет собой полиэтилентерефталат или его сополимер.
5. Композиция по п. 2, где сложнополиэфирный полимер выбран из полиэтилентерефталата, поли(диметилциклогексантерефталата), политриметилтерефталата, полинафталата или их сополимера.
6. Композиция по п. 1, где количество полимерного носителя, присутствующего в композиции суперконцентрата на основе переходного металла, составляет от примерно 75 до примерно 85 масс. %.

7. Композиция по п. 1, где источник кобальта включает карбоксилат кобальта, или неодеканоат кобальта, или их смеси.

8. Композиция по п. 1, где количество кобальта составляет более чем примерно 40000 ч/млн (по металлу) относительно массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла.

9. Уплотненная композиция на основе переходного металла, содержащая:

(а) поглотитель кислорода; и

(b) композицию суперконцентрата на основе переходного металла, диспергированную в поглотителе кислорода;

где количество поглотителя кислорода составляет более чем примерно 85 масс. %; причем композиция суперконцентрата на основе переходного металла содержит:

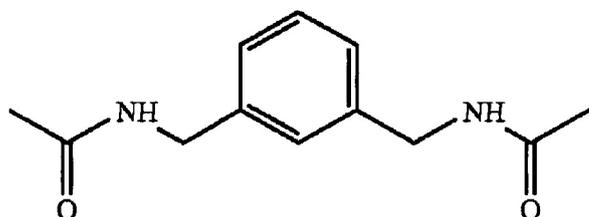
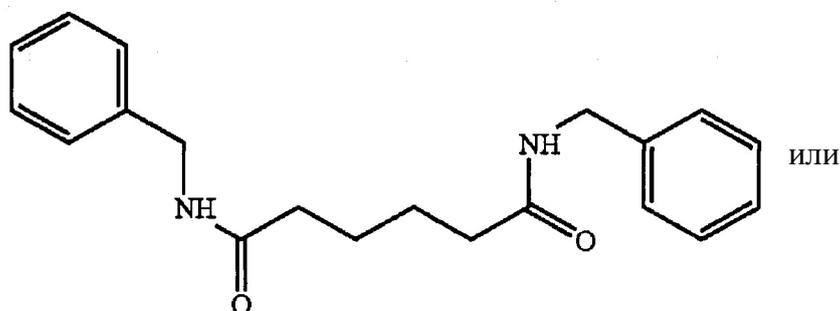
(i) твердый полимерный носитель; и

(ii) кобальт, причем кобальт диспергирован в твердом полимерном носителе;

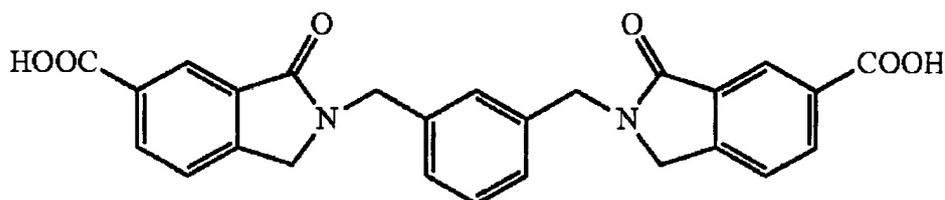
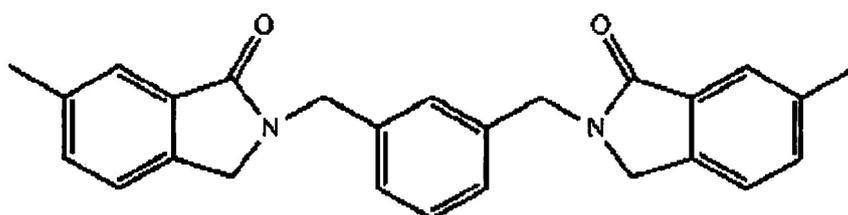
где количество кобальта составляет более чем примерно 30000 ч/млн (по металлу)

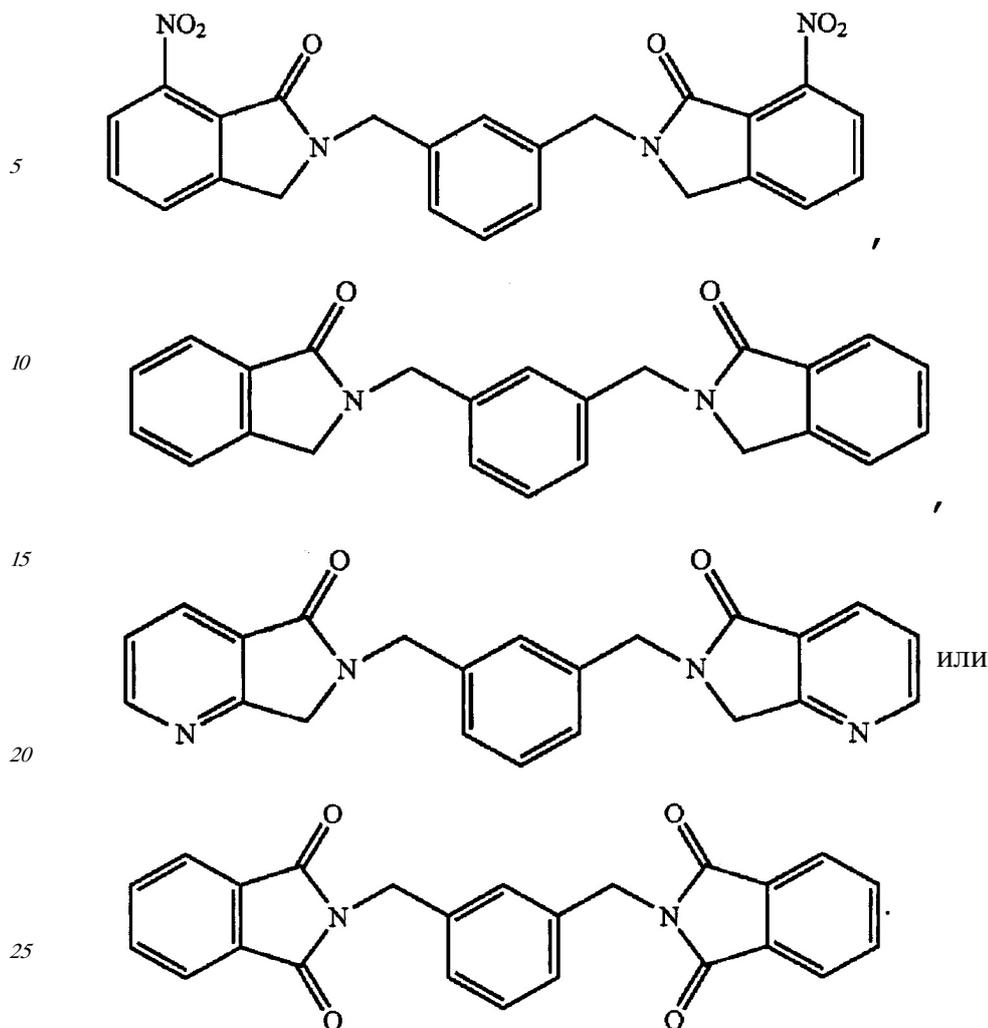
относительно массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла.

10. Композиция по п. 9, где поглотитель кислорода содержит соединение, представленное формулой:



11. Композиция по п. 9, где поглотитель кислорода содержит соединение, представленное формулой:





12. Способ получения композиции суперконцентрата на основе переходного металла, включающий этап экструзии композиции суперконцентрата на основе переходного

30 металла, при этом композиция содержит:

(а) твердый полимерный носитель; и

(б) кобальт, присутствующий в количестве более чем примерно 30000 ч/млн (по металлу) относительно массы композиции суперконцентрата на основе переходного

металла.

35 13. Способ по п. 12, дополнительно включающий этап измельчения композиции суперконцентрата на основе переходного металла после этапа экструзии.

14. Способ по п. 13, где композицию суперконцентрата на основе переходного металла измельчают до размера менее размера ячейки сита, составляющего примерно

1,0 мм.

40 15. Способ по п. 12, где полимерный носитель содержит сложнополиэфирный полимер.

16. Способ по п. 15, где сложнополиэфирный полимер представляет собой полиэтилентерефталат или его сополимер.

17. Способ по п. 12, где количество кобальта составляет более чем примерно 40000

45 ч/млн (по металлу) относительно массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла.

18. Способ получения уплотненных гранул переходного металла, включающий этапы:

(1) экструзии композиции суперконцентрата на основе переходного металла, композиция содержит:

(а) твердый полимерный носитель; и

(b) кобальт, присутствующий в количестве более чем примерно 30000 ч/млн (по металлу) относительно массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла;

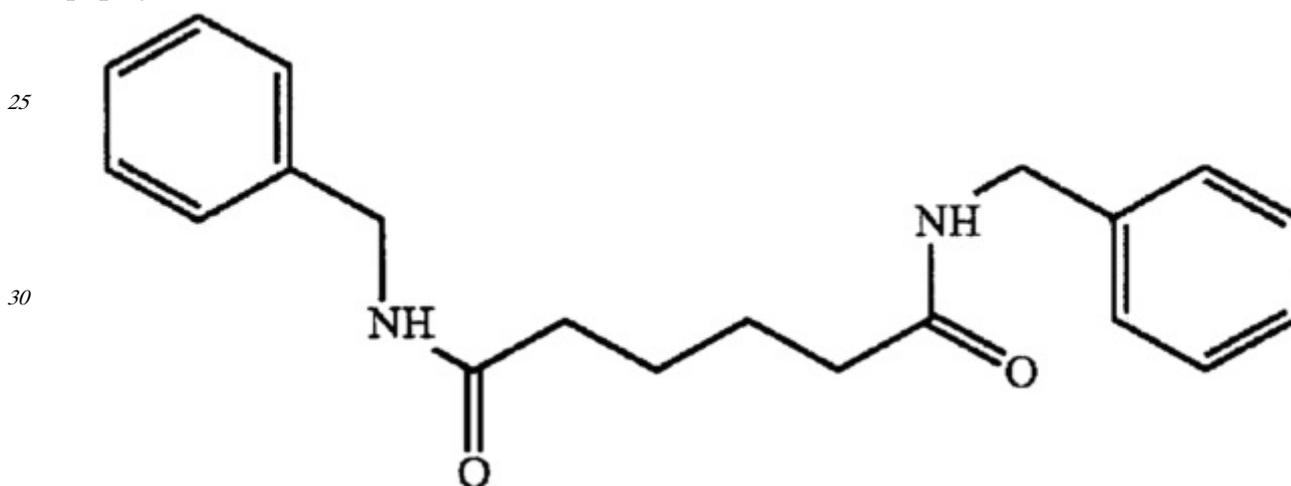
(2) обработки экструдата, содержащего композицию суперконцентрата на основе переходного металла, с обеспечением формы в виде частиц путем измельчения или порошкования, при этом размер частиц меньше размера ячеек сита, составляющего примерно 5,0 мм;

(3) получения гомогенной смеси, содержащей композицию суперконцентрата на основе переходного металла в виде частиц и поглотитель кислорода в виде порошка, при этом количество поглотителя кислорода в виде порошка составляет более чем примерно 85 масс. % относительно общей массы композиции суперконцентрата на основе переходного металла в виде частиц и поглотителя кислорода в виде порошка;

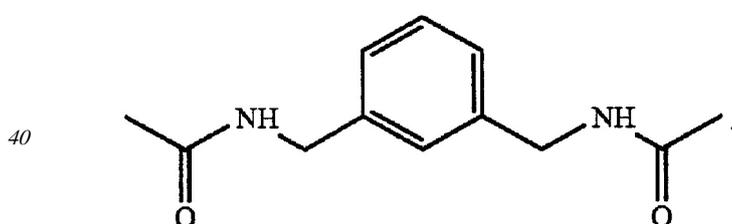
и

(4) образования уплотненных отдельных гранул из гомогенной смеси, содержащей композицию суперконцентрата на основе переходного металла в виде частиц и поглотитель кислорода в виде порошка, с получением в результате уплотненных гранул на основе переходного металла.

19. Способ по п. 18, где поглотитель кислорода содержит соединение, представленное формулой:



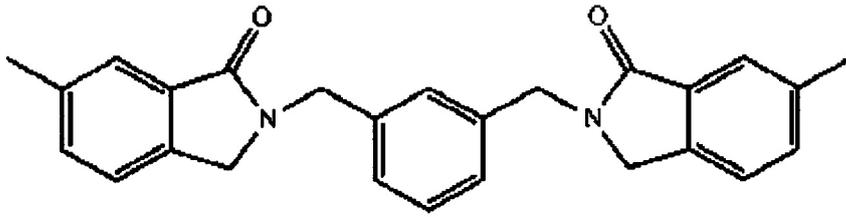
или



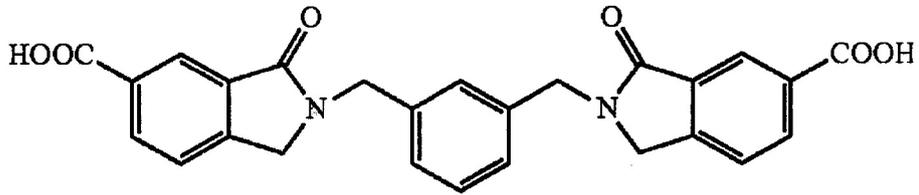
20. Способ по п. 18, где поглотитель кислорода содержит соединение, представленное формулой:

45

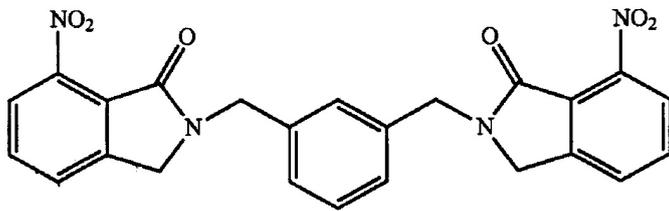
5



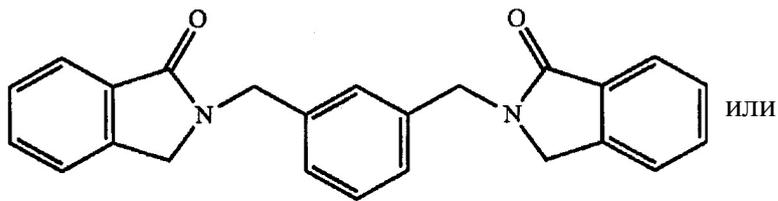
10



15



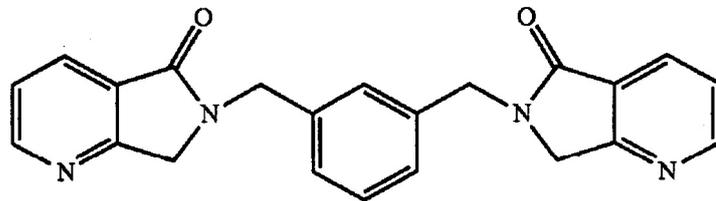
20



25

ИЛИ

30



35

40

45