



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 049**

51 Int. Cl.:
A23L 3/3436 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04763988 .5**

96 Fecha de presentación : **11.08.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1659888**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.05.2006**

54 Título: **Composiciones de barrido de oxígeno y aplicación de las mismas en envases y recipientes.**

30 Prioridad: **14.08.2003 EP 03425549**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.08.2011

73 Titular/es: **COBARR S.R.L.**
Strada Ribrocca, 11
15057 Tortona, AL, IT

72 Inventor/es: **Al Ghatta, Hussain**

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 364 049 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de barrido de oxígeno y aplicación de las mismas en envases y recipientes

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a composiciones de barrido de oxígeno que tienen utilidad en envases, particularmente adecuadas para ser incorporadas a polímeros formadores de película, preferiblemente resinas de poliéster aromático y a la pared de un recipiente hecho de poliéster aromático que contiene la composición de barrido.

10

Antecedentes de la invención

Los productos sensibles al oxígeno, particularmente los alimentos, bebidas y medicamentos, se deterioran o estropean en presencia de oxígeno. Una aproximación para reducir estas dificultades es envasar tales productos en un recipiente que comprenda al menos una capa de una película de barrera a los gases denominada "pasiva" que puede actuar como barrera física y reduce o elimina la transmisión de oxígeno a través de la pared del recipiente pero que no reacciona con oxígeno.

15

Otra aproximación para conseguir o mantener un medio bajo en oxígeno dentro de un envase es usar un sobre que contiene un material que absorbe oxígeno rápidamente. El sobre, que también se designa a veces como bolsa o saquito, se coloca en el interior del envase junto con el producto. El material que absorbe oxígeno en el saquito protege al producto envasado reaccionando con el oxígeno antes de que el oxígeno reaccione con el producto envasado.

20

Aunque los materiales absorbentes o de barrido de oxígeno que se usan en los sobres pueden reaccionar químicamente con oxígeno en el envase, no impiden que el oxígeno externo penetre en el envase. Por lo tanto, es común en el envasado usar sobres tales que incluyan protección adicional tales como envolturas de películas de barrera pasivas o del tipo que se ha descrito anteriormente. Esto añade costes al producto.

25

En vista de los inconvenientes y limitaciones del saquito, se ha propuesto incorporar el absorbente "activo" de oxígeno, esto es el que reaccione con oxígeno, directamente en las paredes de un artículo de envasado. Dado que un artículo de envasado de este tipo se formula para que incluya un material que reacciona con el oxígeno que permea a través de sus paredes, se dice que el envase proporciona una "barrera activa" de modo que se distingue de la barrera pasiva que simplemente bloquea la transmisión de oxígeno pero que no reacciona con él. El envase de barrera activa es una manera atractiva de proteger a los productos sensibles al oxígeno porque no sólo impide que el oxígeno alcance al producto desde fuera, sino que también puede absorber oxígeno presente dentro de un recipiente.

30

35

Una aproximación para obtener envases de barrera activa es incorporar una mezcla de un metal oxidable (por ejemplo, hierro) y un electrolito (por ejemplo, cloruro de sodio) en una resina adecuada, procesar en estado fundido la resina resultante en una hoja o película monocapa o multicapa que finalmente forma la pared o paredes resultantes que contienen agente de barrido de oxígeno del recipiente rígido o flexible u otro artículo de envasado. Se debería apreciar que las referencias a la pared lateral del recipiente y a la pared del recipiente también se refieren a los lados de la tapa, de abajo y de arriba del recipiente, y a una película que puede envolver el producto a su alrededor como las envueltas para carne. Una dificultad con los sistemas de barrido que incorporan un metal o compuesto de metal oxidable separado físicamente del haluro de metal en una capa termoplástica es la ineficacia de la reacción de oxidación. A menudo se usan carga alta de composiciones de agente de barrido y cantidades relativamente grandes de electrolito para obtener suficiente tasa y capacidad de barrido de oxígeno por absorción en envases de barrera activa.

40

45

Según el documento US 5.744.0561, se pueden obtener composiciones de barrido de oxígeno que exhiben eficacia de absorción de oxígeno mejorada con relación a sistemas tales como hierro y cloruro sódico incluyendo en la composición un componente acidificante no electrolítico. En presencia de humedad, la combinación del electrolito y el componente acidificante fomenta la reactividad del metal con oxígeno hasta una magnitud mayor de la que tienen uno y otro solos. Sin embargo, cuando el componente acidificante se usa solo no exhibe suficientes propiedades de barrido de oxígeno.

50

Una composición de barrido de oxígeno particularmente preferida según la patente de EE.UU. comprende polvo de hierro, cloruro de sodio y pirofosfato ácido de sodio, en cantidades de aproximadamente 10 a 150 partes en peso de cloruro de sodio más pirofosfato ácido de sodio por cien partes en peso de hierro. Preferiblemente se incorporan 2 partes de composición de barrido en 100 partes en peso de polímero termoplástico.

55

Una objeción al uso de composiciones convencionales de metales oxidables es el crecimiento de la partícula cuando se oxida. Se ha observado que, cuando se oxida la partícula, el material oxidado eflorasce fuera de la partícula haciendo que la partícula aparezca más grande con el tiempo y el color vira hacia el color del metal oxidado. En el caso del hierro, el color de la pared del recipiente vira al amarillo y amarillo naranja (herrumbre).

60

Los recipientes de bebidas o alimentos que presentan las eflorescencias anteriores son comercialmente inaceptables porque el consumidor atribuye incorrectamente el color al deterioro del producto dentro del recipiente.

5 El documento JP 11.080.555 describe una composición de resina que absorbe oxígeno que comprende 100 partes en peso de una resina termoplástica y 1-100 partes en peso de un agente de barrido de oxígeno basado en hierro en la que dicho agente de barrido de oxígeno basado en hierro comprende una sal de metal (preferiblemente haluro de metal del grupo IIIB, IVB u VIII, especialmente cloruro de hierro y cloruro de estaño).

10 Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de barrido de oxígeno mejoradas particularmente adecuadas para proporcionar paredes de recipientes y películas que no presenten eflorescencia ni viraje de color perceptibles tras el envejecimiento.

15 Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de barrido de oxígeno mejoradas que no son combinaciones físicas de compuestos que se oxidan y agentes sólidos. El contacto íntimo de la composición de la presente invención produce paredes de recipientes con turbidez mucho más baja que las composiciones convencionales.

20 Otro objeto de la invención es proporcionar composiciones de barrido de oxígeno que, cuando se incorporan a resinas de poliéster, no provocan excesiva degradación de polímero según se mide por la viscosidad intrínseca durante el procesamiento en estado fundido.

25 Otro objeto de la invención es proporcionar composiciones de barrido de oxígeno que se pueden usar eficazmente a niveles relativamente bajos en un amplio intervalo de películas y hojas de envases que incluyen estratificados y películas y hojas multicapa coextruidas.

Otro objeto de la invención es proporcionar un sistema que reacciona rápidamente a concentraciones de electrolito que se consideraban anteriormente demasiado bajas para que fueran un agente de barrido de oxígeno eficaz.

30 Otro objeto de la invención es proporcionar un sistema que reacciona rápidamente que puede permanecer durmiente hasta que el envase se llena, y la humedad o el agua del envase disparan la reacción de barrido. Esto proporciona una ventaja de coste significativa sobre los agentes de barrido actualmente en práctica basados en sustancias orgánicas que se activan cuando se hace el recipiente o requieren una etapa separada de activación tal como irradiación luminosa.

35 Otros objetos se harán evidentes para los expertos en la técnica.

Sumario y descripción detallada de la invención

40 Esta solicitud de patente reivindica la prioridad de la solicitud de patente europea N° 03425549.7, titulada "Oxygen-scavenging compositions and the application thereof in packaging and containers", presentada el 14 de Agosto de 2003.

Los anteriores objetivos se pueden alcanzar según la invención proporcionando recipientes según la reivindicación 1, que tienen al menos una pared que comprende composiciones que tienen alta eficacia de barrido de oxígeno en presencia de un disolvente prótico tal como humedad o agua en fase líquida. Estas composiciones comprenden partículas de metal oxidables, particularmente hierro elemental, y un compuesto de halógeno hidrolizable en disolvente prótico depositado en las partículas de metal desde un líquido esencialmente exento de humedad en cantidades mayores de 0,1 por ciento en peso, pero preferiblemente más de 1,0 por ciento en peso respecto al peso de la partícula de metal. La cantidad óptima de compuesto de halógeno se puede determinar sin demasiada experimentación. Como se muestra en el ejemplo de nano-hierro, puede que sean necesarias unas concentraciones tan altas como 50 por ciento en peso para activación razonable.

50 Muchos compuestos de halógeno hidrolizables en disolvente prótico tales como tetracloruro de titanio ($TiCl_4$), tetracloruro de estaño ($SnCl_4$), cloruro de tionilo ($SOCl_2$), $SiCl_4$, $POCl_3$ y cloruro de n-butílo-estaño ($n\text{-butil}SnCl_3$) son líquidos a temperatura ambiente. Estos compuestos se pueden depositar mezclándolos directamente con la partícula de metal oxidable o desde un disolvente orgánico. Para estos compuestos, el líquido esencialmente exento de humedad puede ser el propio compuesto hidrolizable en disolvente prótico. La frase "depositado desde un disolvente esencialmente exento de humedad" incluye compuestos de halógeno hidrolizables en disolvente prótico que son líquidos que se pueden depositar sobre el hierro sin un compuesto adicional. Un experto en la técnica también reconocerá que los compuestos líquidos se podrían colocar en un disolvente orgánico que esté esencialmente exento de humedad.

60 La cantidad de humedad permitida en el disolvente o líquido se determina por la cantidad de humedad que hidrolizará el compuesto hidrolizable en disolvente prótico. Un disolvente esencialmente exento de humedad es un disolvente o líquido cuyo contenido en agua es menor que la cantidad necesaria para hidrolizar la totalidad del compuesto o los compuestos de halógeno hidrolizables en disolvente prótico. Por ejemplo, en el caso de cloruro de aluminio, un disolvente

esencialmente exento de humedad tendría menos de 1,5 moles de agua por cada mol de cloruro de aluminio. Más de 1,5 moles de agua hidrolizarían todo el cloro y así disociarían completamente el aluminio del cloruro impidiendo con ello la deposición del compuesto o sus aductos.

5 Otros compuestos de halógeno hidrolizables en disolvente prático tales como alcóxido de aluminio y compuestos organometálicos de alto punto de ebullición no son líquidos a temperatura ambiente y se pueden poner en un disolvente orgánico, tal como etanol. Preferiblemente, el disolvente solubilizará al menos 0,5% en peso de compuesto de halógeno hidrolizable en disolvente prático. Otros compuestos adecuados para solubilizar y subsiguientemente depositar el compuesto de halógeno hidrolizable en disolvente prático en partículas de metal oxidable son disolventes orgánicos, preferiblemente alcoholes, éteres, cetonas y ésteres de ácidos carboxílicos.

10 Compuestos de halógeno hidrolizables en disolvente prático preferidos son los haluros, en particular cloruro y bromuro, más preferiblemente AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , FeCl_2 , FeBr_2 , TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_3 , SbCl_5 , haluros de alcóxidos de aluminio, POCl_3 , SOCl_2 , SiCl_4 , POCl_3 , y n -butil SnCl_3 .

15 La deposición de compuesto(s) de halógeno hidrolizable(s) en disolvente prático y/o su(s) aducto(s) sobre la partícula de metal se hace indistintamente desde el propio compuesto líquido o desde una disolución del compuesto y disolventes orgánicos esencialmente exentos de humedad. El disolvente se retira subsiguientemente por evaporación, preferiblemente a presión reducida. Ejemplos de disolventes son alcoholes tales como etanol, metanol e isopropanol, éteres, cetonas, compuestos orgánicos halogenados, aromáticos, alifáticos y ésteres alquílicos de ácido acético tales como acetato de etilo.

20 Según se describe en el ejemplo 7A, también se puede hacer la deposición de ciertos compuestos de halógeno hidrolizables en disolvente prático, tales como FeCl_2 , y depositarlos in situ haciendo reaccionar la partícula de metal oxidable con una cantidad del correspondiente ácido calculada para que sea más alta de 1,0 por ciento en peso del hierro pero menos de 50 por ciento en peso en el disolvente orgánico y evaporando subsiguientemente el disolvente.

25 Una partícula de metal preferida es la de hierro. Las partículas de hierro tienen preferiblemente un tamaño medio numérico menor de $50 \mu\text{m}$. Aun cuando se prefiere el hierro electrolítico reducido recocido o no recocido, también son adecuados hierros en esponja reducidos con carbonilo y monóxido de carbono o hidrógeno. Se debería destacar que las formas de hierro reducidas con hidrógeno y monóxido de carbono generalmente son menos reactivas que el hierro electrolítico reducido.

30 Estas composiciones también son muy eficaces para hacer reactivo de hierro de tamaño nanométrico cuando las composiciones combinadas convencionales no lo son. Las partículas de hierro de tamaño nanométrico son aquellas partículas con diámetros de menos de 1 micrómetro y mayores de 1 nanómetro. Esto es particularmente cierto en medios fijos tales como una película o pared de recipiente. Las mezclas en seco de composiciones de barrido tradicionales no proporcionan sales suficientes en íntimo contacto con el nano-hierro que sean eficaces en medios fijos.

35 El hierro no necesita ser 100% puro. Pueden estar presentes elementos minoritarios en aleación tales como níquel, cromo, silicio y otros compuestos. Se pueden usar mezclas de hierro con cantidades minoritarias de otros metales, preferiblemente más nobles que el hierro. Las composiciones basadas en hierro se incorporan a la pared de un recipiente hecho de polímeros que forman película, preferiblemente poliéster aromático, en cantidades de 100 a 6.000 partes por millón de partes de polímero. Aun cuando son posibles cargas altas con las partículas de hierro de escala nanométrica, la máxima cantidad de hierro a escala nanométrica que se puede producir estéticamente para una botella incolora transparente es 300–500 ppm.

40 Poliésteres adecuados incluyen aquellos que se producen a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos de 4 a aproximadamente 40 átomos de carbono y glicoles alifáticos y alicíclicos que tienen de 2 a aproximadamente 24 átomos de carbono.

45 Los poliésteres que se emplean en la presente invención se pueden preparar mediante procedimientos de polimerización convencionales bien conocidos en la técnica. Los polímeros y copolímeros de poliéster se pueden preparar, por ejemplo, mediante polimerización en fase fundida que implica la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico, o su correspondiente diéster. También se pueden usar diversos copolímeros que resultan del uso de dioles y diácidos múltiples. Los polímeros que contienen unidades repetidas de una composición química solamente son homopolímeros. Los polímeros con dos o más unidades repetidas diferentes en la misma macromolécula se denominan copolímeros. La diversidad de las unidades repetidas depende del número de tipos diferentes de monómeros presentes en la reacción de polimerización inicial. En el caso de poliésteres, los copolímeros incluyen que se hagan reaccionar uno o más dioles con un diácido o con múltiples diácidos, y a veces se designan como terpolímeros.

60

- 5 Como se ha destacado anteriormente en este documento, ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen aquellos que comprenden de aproximadamente 4 a aproximadamente 40 átomos de carbono. Ácidos dicarboxílicos específicos incluyen, pero sin limitación, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido 1,3-fenilenodioxidiacético, ácido 1,2-fenilenodioxidiacético, ácido 1,4-fenilenodioxidiacético, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, y similares. Ésteres específicos incluyen, pero sin limitación, ésteres ftálicos y diésteres naftálicos.
- 10 Se puede hacer que estos ácidos o ésteres reaccionen con un diol alifático que tenga preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 24 átomos de carbono, un diol cicloalifático que tenga de aproximadamente 7 a aproximadamente 24 átomos de carbono, un diol aromático que tenga de aproximadamente 6 a aproximadamente 24 átomos de carbono, o un glicol éter que tenga de 4 a 24 átomos de carbono. Dioles adecuados incluyen, pero sin limitación, 1-4-butenodiol, trimetilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, resorcinol, e hidroquinona.
- 15 También se pueden usar comonómeros polifuncionales, típicamente en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 moles por ciento. Comonómeros adecuados incluyen, pero sin limitación, anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico (PMDA), y pentaeritritol. También se pueden usar poliácidos o polioles formadores de poliéster. También pueden ser útiles en la presente invención las combinaciones de poliésteres y copoliésteres.
- 20 Un poliéster preferido es poli(tereftalato de etileno) (PET) formado a partir de la reacción estequiométrica aproximada de 1:1 de ácido tereftálico, o su éster, con etilenglicol. Otro poliéster preferido es poli(naftalato de etileno) (PEN) formado a partir de la reacción estequiométrica aproximada de 1:1 a 1:1,6 de ácido naftaleno dicarboxílico, o su éster, con etilenglicol. Todavía otro poliéster preferido es poli(tereftalato de butileno) (PBT). También se prefieren copolímeros de PET, copolímeros de PEN, y copolímeros de PBT. Copolímeros y terpolímeros específicos de interés son PET con combinaciones de ácido isoftálico o su diéster, ácido 2,6-naftálico o su diéster, y/o ciclohexanodimetanol.
- 25 La reacción de esterificación o policondensación del ácido o éster carboxílico con glicol tiene lugar típicamente en presencia de catalizador. Catalizadores adecuados incluyen, pero sin limitación, óxido de antimonio, triacetato de antimonio, etilenglicolato de antimonio, organomagnesio, óxido de estaño, alcóxidos de titanio, dilaurato de dibutilestaño, y óxido de germanio. Estos catalizadores se pueden usar en combinación con acetatos o benzoatos de cinc, manganeso, o magnesio. Se prefieren los catalizadores que comprenden antimonio. Otro poliéster preferido es poli(tereftalato de trimetileno) (PTT)). Se puede preparar por ejemplo, haciendo reaccionar 1,3-propanodiol al menos con un diácido aromático o éster alquílico del mismo. Diácidos y ésteres alquílicos preferidos incluyen ácido tereftálico (TPA) o tereftalato de dimetilo (DMT). Por consiguiente, el PTT comprende preferiblemente al menos aproximadamente 80 por ciento en moles de TPA o DMT indistintamente. Otros dioles que se pueden copolimerizar en dicho poliéster incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexano dimetanol, y 1,4-butanodiol. Ácidos aromáticos y alifáticos que se pueden usar simultáneamente para fabricar copolímero incluyen, por ejemplo, ácido isoftálico y ácido sebácico.
- 30 Catalizadores preferidos para preparar PTT incluyen compuestos de titanio y circonio. Compuestos catalíticos de titanio adecuados incluyen, pero sin limitación, alquilatos de titanio y sus derivados, sales complejas de titanio, complejos de titanio con ácidos hidroxycarboxílicos, coprecipitados de dióxido de titanio-dióxido de silicio, y dióxido de titanio hidratado que contiene metal alcalino. Ejemplos específicos incluyen titanato de tetra-(2-etilhexilo), titanato de tetraestearilo, diisopropoxi-bis(acetil-acetonato) de titanio, di-n-butoxi-bis(trietil-aminato) de titanio, monoacetiltitanato de tributilo, monoacetiltitanato de triisopropilo, titanato de ácido tetrabenzoico, oxalatos y malonatos de álcali titanio, hexafluorotitanato de potasio, y complejos de titanio con ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico. Compuestos catalíticos de titanio preferidos son tetrabutylato de titanio y tetraisopropilato de titanio. También se pueden usar los correspondientes compuestos de circonio.
- 35 El polímero que usa esta invención también puede contener pequeñas cantidades de compuestos de fósforo, tales como fosfatos y un catalizador tal como un compuesto de cobalto, que tiende a impartir tono azul. Asimismo, se pueden tolerar pequeñas cantidades de otros polímeros tales como poliolefinas en la matriz continua.
- 40 La polimerización en fase fundida anteriormente descrita se puede continuar con una etapa de cristalización, y a continuación una etapa de polimerización en fase sólida (SSP) para conseguir la viscosidad intrínseca necesaria para la fabricación de ciertos artículos tales como botellas. La cristalización y polimerización se pueden realizar en una reacción en secadora con volteo en un sistema de tipo por lotes.
- 45 Como alternativa, la cristalización y la polimerización se pueden efectuar en un proceso continuo en estado sólido en el que el polímero fluye de una vasija a otra después de su tratamiento predeterminado en cada vasija. Las condiciones de cristalización incluyen preferiblemente una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 150°C. Las
- 50
- 55
- 60

- condiciones de polimerización en fase sólida incluyen preferiblemente una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 232°C, y más preferiblemente de aproximadamente 215°C a aproximadamente 232°C. La polimerización en fase sólida se puede llevar a cabo durante el tiempo suficiente para elevar la viscosidad intrínseca hasta el nivel deseado, que dependerá de la aplicación. Para una aplicación típica para botellas, la viscosidad intrínseca preferida es de aproximadamente 0,65 a aproximadamente 1,0 decilitros/gramo, según se determina por ASTM D-4603-86 a 30°C en mezcla 60/40 en peso de fenol y tetracloroetano. El tiempo que se requiere para alcanzar esta viscosidad puede oscilar de aproximadamente 8 a aproximadamente 21 horas.
- En una realización de la invención, el poliéster formador del artículo de la presente invención puede comprender poliéster reciclado o materiales derivados de poliéster reciclado, tales como monómeros de poliéster, catalizadores, y oligómeros. Ejemplos de otros polímeros formadores de película incluyen poliamidas, policarbonato, PVC y poliolefinas tales como polietileno y polipropileno.
- Las composiciones de barrido de oxígeno se pueden añadir directamente a la operación de componer el polímero termoplástico o fabricación en estado fundido, tal como la sección de extrusión del mismo, después de la cual se puede hacer que avance la mezcla fundida directamente a la línea de fabricación del artículo.
- Como alternativa, las composiciones se pueden componer en gránulos de concentrado de mezcla madre, que se pueden incorporar posteriormente a los polímeros del envase para procesamiento posterior en el artículo deseado.
- Los concentrados en resinas de poliéster contienen preferiblemente más de 20 partes de composición de barrido de oxígeno por cien partes de resina. Los artículos preferidos son recipientes que tienen al menos una pared que incorpora los agentes de barrido de oxígeno de la presente invención. Tarrinas, bolsas, cajas, botellas, tapas y películas envolventes también son ejemplos de paredes de este tipo. En la definición de paredes de recipientes se incluyen películas estiradas y no estiradas.
- También se considera que se proporcionen artículos, con ambas propiedades de barreras de oxígeno activas y pasivas, por medio del uso de una o más capas de barrera pasiva a los gases en combinación con una o más capas según la invención. Como alternativa, la barrera pasiva y la composición de barrido de oxígeno pueden estar ambas en la misma capa.
- Así, para productos que requieren larga vida de almacenamiento, se puede usar una capa de barrido de oxígeno según la presente invención en combinación con una capa de barrera pasiva a los gases. Como alternativa, también es ventajoso incorporar esta composición de barrido de oxígeno en la pared de un recipiente que comprende poliéster y hasta 10 por ciento en peso de un termoplástico de barrera alta, tal como una poliamida. Esto aumenta el rendimiento de barrera pasiva de la pared y de la barrera activa de la pared.
- Además de reducir la gran eflorescencia coloreada después de reaccionar con oxígeno, las composiciones de barrido de oxígeno de la presente invención reducen significativamente la cantidad de degradación de polímero, según se mide por la pérdida de viscosidad intrínseca (V.I.) de los poliésteres aromáticos, que se produce en el procesamiento en estado fundido de estas resinas por ejemplo al moldear por inyección preformas para botellas o al extruir hoja o película. También se ha observado que la pérdida de viscosidad intrínseca de la preforma atribuida al agente de barrido no fue más alta de 60% de la pérdida de V.I. en ausencia de agente de barrido.
- La pérdida de V.I. de preformas que se hacen usando la composición de barrido de oxígeno es 80% menos que la pérdida de V.I. de composiciones con capacidad de reacción con oxígeno comparable (Tabla B).
- Otra ventaja de los agentes de barrido que se reivindican y de los polímeros y artículos manufacturados en los que se incorporan es su estabilidad de almacenamiento, esto es su falta de reactividad en ausencia de humedad, que permite prolongados períodos de almacenamiento antes del llenado.
- Otro aspecto característico es la tasa de absorción de oxígeno notablemente alta que desarrollan los agentes de barrido no incorporados en polímeros, que es mucho más alta que la de agentes de barrido conocidos y que se desarrolla sin ayuda de NaCl ni electrolitos similares.
- Otro aspecto de la invención es la intimidad del contacto del metal oxidable con el haluro hidrolizable en disolvente prático. Dado que el compuesto se deposita desde un líquido, la composición está presente en la forma de partícula única, en oposición a una mezcla en seco que pueda tener una composición similar, pero en forma completamente diferente. La patente de Estados Unidos 4.127.503 enseña la disolución de cloruro de sodio como ejemplo de haluro de metal depositado sobre hierro desde agua.

- 5 Se siguieron las enseñanzas de la patente sustituyendo cloruro de sodio con cloruro de aluminio. En lugar de disolverse, el cloruro de aluminio reaccionó violentamente con el agua generando ácido clorhídrico. Cuando se puso en el agua, el ácido clorhídrico reaccionó con el hierro para crear cloruro férrico sobre la superficie. En este caso, el cloruro férrico reaccionó con la partícula de hierro, en vez de depositarse sobre la misma. Así, mientras que el documento US-A-4.127.503 describe que cloruro de aluminio y hierro se depositan desde agua, no enseña una partícula de aluminio y hierro, ni enseña cómo hacer una partícula de hierro con cloruro de aluminio en íntimo contacto con hierro.
- 10 Según se ha mencionado, los recipientes que tienen al menos una pared que transmite la luz que comprende composiciones de barrido de oxígeno de la presente invención, poseen ventajosamente tanto la eficacia de barrido alta como la propiedad única de eflorescencia reducida de la partícula tras la reacción con oxígeno en presencia de humedad. El tamaño reducido de eflorescencia también sucede en recipientes que tienen valores de turbidez que caen dentro de un intervalo aceptable comercialmente.
- 15 Muchos polímeros son transparentes, pero polímeros que son transparentes a la luz visible pueden llegar a ser opacos, como resultado de la presencia de aditivos tales como cargas, agentes de barrido, estabilizadores, y aditivos similares. La opacidad resulta de la dispersión de luz que se produce dentro del material.
- 20 La turbidez es la medida de la cantidad de desviación de luz desde la dirección de la transmitancia de al menos 2,5 grados.
- 25 El color y la luminosidad de un artículo de poliéster se pueden observar visualmente, y también se puede determinar cuantitativamente mediante un Espectrómetro HunterLab ColorQuest. Este instrumento usa la notación de color y luminosidad de CIE 1976, a^* , b^* y L^* . La coordenada a^* define un eje de color en el que los valores positivos están hacia el extremo del rojo del espectro de color y los valores negativos están hacia el extremo del verde.
- 30 La coordenada b^* define un segundo eje de color, en el que los valores positivos están hacia el extremo del amarillo y los valores negativos están hacia el extremo del azul.
- 30 Valores de L^* más altos indican mayor luminosidad del material.
- 35 Según se ha indicado, los recipientes que comprenden al menos una pared que incorpora los agentes de barrido de oxígeno de la presente invención no presentan eflorescencia tan grande como los agentes de barrido convencionales tras el envejecimiento.
- 40 La observación al microscopio de la pared tras el envejecimiento muestra un número limitado de puntos negros distribuidos uniformemente dentro de la pared; el área de la pared ocupada por los puntos es una pequeña fracción del área total. En contraposición, la pared de los recipientes que incorporan agentes de barrido de oxígeno de la técnica anterior muestra puntos visuales destacados debidos a la formación de eflorescencias grandes distribuidas por la pared. Los agentes de barrido convencionales también muestran coloración amarilla/anaranjada. Las composiciones enumeradas en los ejemplos mostraron oscurecimiento de la pared del recipiente, pero no viraje de color amarillo/anaranjado.
- 45 Los parámetros de color de la pared de los recipientes de la presente invención muestran una pequeña disminución de los valores a^* menos y los valores b^* más con respecto a los valores a^* y b^* de la pared que no contiene agentes de barrido, mientras que las paredes que incorporan agentes de barrido de la técnica anterior muestran valores a^* más y valores b^* más aumentados.
- 50 Paredes-recipientes preferidos son botellas estiradas con un grosor de aproximadamente 280 a 410 μm y valores de turbidez de aproximadamente 20% o menos. Nótese que todas las paredes laterales de las botellas que se usan en los ejemplos caen dentro del grosor apuntado.
- 55 Los siguientes ejemplos se proporcionan para la finalidad de ilustrar la fabricación de la composición y las propiedades de la composición y no tienen la intención de limitar el alcance de la invención. La composición se hace depositando un compuesto de halógeno hidrolizable en disolvente prótico y/o su aducto sobre polvo de hierro ya sea usando el propio compuesto de halógeno hidrolizable en disolvente prótico líquido o creando una disolución de compuestos de halógeno hidrolizables en disolvente prótico en un disolvente orgánico esencialmente exento de humedad, poniendo el líquido en contacto con hierro y evaporando a continuación el disolvente del sólido. Esta evaporación se puede hacer, si es necesario, usando una serie de técnicas, siendo una de ellas la de una secadora por atomización.
- 60 Se debería destacar que, cuando se deposita el compuesto de halógeno hidrolizable en disolvente prótico desde un disolvente, no está claro si es el compuesto de halógeno hidrolizable en disolvente prótico original el que se deposita sobre

el hierro, el aducto o el producto de reacción de compuestos de halógeno hidrolizables en disolvente prótico con el disolvente orgánico.

5 En los experimentos se observó una pequeña reacción exotérmica junto con una pequeña cantidad de vapores blancos que venía de la disolución. Estos vapores reaccionaron con papel de pH indicando desprendimiento de un vapor ácido. En el caso del cloruro de aluminio, toda la bibliografía apunta a una reacción, (véase por ejemplo Aluminum Chloride [alias its reaction product(s) with ethanol] for the stabilization of poly(vinil) chloride, Starnes, William H, Seren, Frantz, and Chung, Haksoo Thomas, Polymer Degradation and Stability 56 (1997) que describe la bibliografía que destaca una reacción de AlCl_3 con etanol). El análisis del polvo de hierro indica que virtualmente todo el cloro se ha depositado sobre el hierro, lo que es indicativo de que no se ha producido reacción. Por esta razón el compuesto hidrolizable en disolvente prótico y sus aductos que se forman cuando se exponen a un disolvente orgánico se consideran parte de la invención. Aductos quieren dar a entender que se incluyen aquellos complejos, o productos de reacción, que pudieran haberse formado.

15 EJEMPLO 1

Todas las operaciones de este ejemplo se encaminaron a excluir o minimizar la presencia de oxígeno y de humedad. Se pesaron 5,0 gramos de AlCl_3 (Aldrich Chemical, 99,9%) en un vial de muestra purgado con nitrógeno dentro de una bolsa de nitrógeno con guantes y se tapó el vial.

20 Se colocaron 200 gramos de polvo de hierro (reducido electrolíticamente y recocido, -malla 325, $-45 \mu\text{m}$) en una bolsa de nitrógeno con guantes para adición posterior a la disolución obtenida disolviendo AlCl_3 con etanol.

25 Se llenó un matraz de reacción de 1000 ml purgado con nitrógeno y con una varilla de agitación con 500 ml de etanol (Aldrich, absoluto, > 99,5% en volumen, reactivo ACS) de manera que se minimizó la exposición al aire. Se añadieron los 5,0 g de AlCl_3 a través del cuello del matraz. Después de la adición de AlCl_3 , se conectó inmediatamente el cuello del matraz de reacción a un conjunto adaptador/condensador Claisen. La disolución exotérmica de AlCl_3 en etanol desprendió unos vapores blancos. Los vapores blancos se llevaron a un lavador con NaOH mediante arrastre con nitrógeno. Aunque se agitó la mezcla bajo nitrógeno durante 15 minutos, el AlCl_3 añadido se había disuelto completamente aproximadamente en 10 minutos produciendo una disolución transparente.

35 Se desconectó el matraz del conjunto adaptador/condensador Claisen, se tapó y se transfirió a una bolsa de nitrógeno con guantes en la que se destapó el matraz y se añadieron a la disolución los 200 g de polvo de hierro. Se retiró el etanol con un evaporador rotatorio a presión reducida (9,3–10,0 kPa) en un baño de agua a 30°C. Se detuvo la retirada de etanol cuando la mezcla de hierro tenía el aspecto de arena húmeda. Se completó la retirada final de etanol colocando el matraz (destapado) en una estufa al vacío ajustada a 1,3–1,6 kPa y 30°C durante 16–18 horas.

40 El producto sólido seco, en forma de una masa con costra, se sacudió en el matraz para romperlo y a continuación se trituró ligeramente para obtener un polvo fluido que se almacenó en un frasco de muestras dentro de una bolsa de nitrógeno con guantes.

El contenido en cloro del producto sólido mostró que virtualmente todo el cloro añadido como AlCl_3 se depositó sobre el hierro.

45 La Tabla A muestra la eficaz y rápida reactividad del polvo con el oxígeno. Se consiguió el consumo teórico de 300 cm^3 de O_2 /gramo aproximadamente en 2 días.

50 La composición se almacenó durante 4 meses en nitrógeno a temperatura ambiente. La tasa de absorción de oxígeno después de cuatro meses permaneció prácticamente sin cambio respecto a la tasa inmediatamente después de hecha.

La composición del EJEMPLO 1 se trató térmicamente con una corriente de nitrógeno caliente durante 30 minutos a temperaturas de 150°, 200°, y 250°C. Aun cuando hubo pérdida de peso con el tiempo, no se observó impacto real sobre la tasa de absorción de oxígeno.

55 La Tabla B muestra las propiedades del recipiente cuando se incorporó la composición a una preforma de 52,5 gramos y se hizo en la pared de una botella de 2 litros de PET (que contenía 2% de unidades de ácido isoftálico).

EJEMPLO 2

60 La preparación fue la misma que en el EJEMPLO 1 pero la cantidad de AlCl_3 disuelto en etanol y depositado sobre hierro se varió a 0,5, 1, 1,5, y 2% en peso (calculado como AlCl_3) respecto al peso de hierro. Estos ejemplos se etiquetan como 2A, 2B, 2C, y 2D respectivamente.

Se probaron muestras del producto sólido seco respecto a la tasa de absorción de oxígeno a los días 1, 3, 6 y 8. Los resultados de los días 1 y 3 se presentan en la Tabla A.

EJEMPLO 3

5

Se repitió la preparación del EJEMPLO 1. Siendo la única diferencia que el cloruro de aluminio (5,0 g, 2,5% en peso de AlCl_3 sobre la base del peso de hierro) se añadió a una suspensión de polvo de hierro (200 g) en etanol (500 ml) en atmósfera de nitrógeno. Después del secado, se probó una muestra del producto sólido respecto a la tasa de absorbancia de oxígeno. Los resultados se enumeran en la Tabla A.

10

EJEMPLO 4

Se repitió la preparación del EJEMPLO 1 con bromuro de aluminio que sustituyó a AlCl_3 (5,0 g, 2,5% en peso de AlBr_3 sobre la base del peso de hierro). Los resultados se enumeran en la Tabla A.

15

EJEMPLO 5

Se repitió la preparación del EJEMPLO 1 usando hierro en esponja reducido con monóxido de carbono en lugar de hierro electrolítico.

20

La absorción de oxígeno que se probó a los días 1, 3, 6 y 8 fue 120, 240, 280 y 300 ml de oxígeno/g de composición de compuesto de hierro-Al, respectivamente. Los resultados de los días 1 y 3 se enumeran en la Tabla A.

25

EJEMPLO 6

Se repitió la preparación del EJEMPLO 1 con otros disolventes orgánicos no práticos que sustitúan al etanol. Los disolventes que sustitúan al etanol eran metanol, 1-butanol, 1-hexanol, dietiléter y acetato de etilo y se etiquetan como 6A, 6B, 6C, 6D y 6E respectivamente.

30

Se probaron muestras de los productos de hierro sólidos secos respecto a la tasa de absorción de oxígeno por las pruebas que se enumeran en la sección de Procedimientos analíticos y se enumeran en la Tabla A.

EJEMPLO 7

35

Todas las operaciones de este ejemplo se encaminaron de manera que se excluyera o minimizara la presencia de oxígeno.

Se preparó una disolución de cloruro ferroso (FeCl_2 , 2,68% en peso, el FeCl_2 sobre la base del peso de hierro de barrido de oxígeno para dar 1,5% en peso de cloruro sobre el hierro) en etanol haciendo reaccionar un ligero exceso estequiométrico de polvo de hierro y ácido clorhídrico acuoso concentrado, y se depositó a continuación sobre el polvo de hierro de barrido de oxígeno como se detalla a continuación.

40

Se añadieron polvo de hierro electrolítico (2,38 g), etanol absoluto (50 ml), y ácido clorhídrico acuoso concentrado (8,20 g) a un matraz de reacción de 1000 ml, (previamente purgado con nitrógeno durante 10 minutos). El hierro y el HCl concentrado se hacen reaccionar a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno hasta que se detiene el desprendimiento de hidrógeno, dejando una disolución transparente con un tinte verde claro y una pequeña cantidad de hierro en exceso sin reaccionar. Se tapó el matraz y se puso en una bolsa de nitrógeno con guantes. Dentro de la bolsa con guantes, se añadieron etanol absoluto (450 ml) y polvo de hierro (200 g) adicionales a la disolución original. Se retiró el etanol de la mezcla resultante bajo presión reducida (9,3–10,0 kPa, baño de agua a 30°C). Se consiguió la retirada final de etanol del sólido colocando el matraz destapado en una estufa al vacío a 30°C y 1,3–1,6 kPa durante 16 horas. El producto sólido seco se rompió dentro de una bolsa de nitrógeno con guantes, se raspó del matraz, y se trituró ligeramente para obtener un polvo fluido y se almacenó bajo nitrógeno hasta su uso. Después de la retirada final de etanol, se probó el producto sólido respecto a la tasa de absorbancia de oxígeno a temperatura ambiente por las pruebas que se enumeran en la sección de Procedimientos Analíticos. Los resultados se enumeran en la Tabla A.

50

55

EJEMPLO 7A

Se prepara cloruro ferroso y se deposita sobre polvo de hierro en un procedimiento en una etapa siguiendo los métodos generales del EJEMPLO 7. El cloruro ferroso (2,68% en peso de FeCl_2 para dar 1,5% en peso de cloruro) se generó *in situ* mediante adición de ácido clorhídrico acuoso concentrado (0,0846 moles de HCl) a una suspensión agitada de polvo

60

5 de hierro (202,36 g) en etanol (500 ml) bajo atmósfera de nitrógeno. La cantidad de hierro que se usa es igual al hierro de barrido de oxígeno (200,0 g) más la cantidad de hierro (2,36 g) necesaria para que reaccione con el HCl concentrado para formar la cantidad deseada de cloruro ferroso. Después del secado, se probó una muestra del producto sólido respecto a la tasa de absorbancia de oxígeno a temperatura ambiente por las pruebas que se enumeran en la sección de Procedimientos Analíticos. Los resultados se enumeran en la Tabla A.

EJEMPLO 7B

10 Se repite la preparación del EJEMPLO 1, siendo la única diferencia que cloruro ferroso sólido anhidro (7,13 g, 3,57% en peso sobre la base del hierro para dar 1,9% en peso de cloruro, Aldrich Chemical #45,094-4) sustituyó al cloruro de aluminio y se disolvió en etanol. Se probó una muestra del producto sólido seco respecto a la tasa de absorbancia de oxígeno a temperatura ambiente por las pruebas que se enumeran en la sección de Procedimientos Analíticos. Los resultados se enumeran en la Tabla A.

15 EJEMPLO 8 – Comparación

20 Se repitió la preparación del EJEMPLO 7, siendo la única diferencia que se preparó una disolución de acetato ferroso (2,68% en peso sobre la base del peso de hierro de barrido de oxígeno) en etanol a partir de un ligero exceso estequiométrico de polvo de hierro y ácido glacial, que se deposita a continuación sobre el polvo de hierro de barrido de oxígeno. Se probó una muestra del producto sólido seco respecto a la tasa de absorbancia de oxígeno a temperatura ambiente por las pruebas que se enumeran en la sección de Procedimientos Analíticos. Los resultados se enumeran en la Tabla C.

25 EJEMPLO 9 – Comparación

30 Bajo atmósfera de nitrógeno, se añadió directamente polvo de cloruro de aluminio a polvo de hierro electrolítico a 2,5% y 10% en peso sobre la base del peso de hierro y se combinó durante dos horas a temperatura ambiente en un molino de rodillos. Se etiquetan como 9A y 9B, respectivamente. Se hicieron botellas de 2 litros y se midieron las propiedades de las paredes laterales. El oxígeno y los datos visuales para el 2,5% en peso se presentan en la Tabla C. La turbidez de Hunter para el combinado al 10% a 3000 ppm de hierro fue 53% y muy por encima de cualquier criterio aceptable comercialmente para una botella transparente.

EJEMPLOS 10 – Comparación

35 Se hicieron composiciones combinando hierro y NaCl (8% en peso sobre la base del peso de hierro) y combinando hierro y NaHSO₄ (10% en peso sobre la base del peso de hierro según se describe en la patente de EE.UU. #5885481). Estas combinaciones se prepararon añadiendo la sal apropiada directamente al polvo de hierro y mediante combinación mecánica de la mezcla en un molino rotatorio. Estas dos composiciones se etiquetan como 10A y 10B respectivamente y se convirtieron en botellas de 2 litros que contenían 4000 ppm de una u otra combinación. Se convirtieron en botellas mezclando la respectiva combinación con PET, moldeando por soplado de inyección preformas de 52,5 g, y soplando las preformas en botellas de 2 litros. En la Tabla B se muestran la tasa de absorbancia de oxígeno acelerada a 50°C, la turbidez de Hunter y la caída en la viscosidad intrínseca.

45 EJEMPLO 11 – Comparación

50 Una combinación en seco de 3000 ppm en peso de hierro de agente de barrido Freshblend® de Multisorb Technologies, Buffalo, Nueva York (EE.UU.) se moldeó por inyección con PET en una preforma de 52,5 g y se hizo una botella (véase "Multiple Functionality Sorbents", Calvo, William D. Proceedings of ACTIVEPack Conference, p9 (2003) (que anuncia la comercialización de Freshblend® para poliéster). La pared lateral se sometió a la prueba de absorbancia de oxígeno acelerada (0,11 cm³ O₂/g de polímero/1000 ppm Fe). Después de tres días se tomó una fotomicrografía de luz visible a 50x (Fig. 1) y se comparó con la fotomicrografía del ejemplo 1 a los 3 días (Fig. 2). Aun cuando las composiciones tenían absorbancia de barrido de oxígeno comparable, el tamaño de las eflorescencias es significativamente más pequeño para el ejemplo 1, el objeto de la actual invención.

55 Adicionalmente, la caída de V.I. para el ejemplo 11 fue 0,10, aproximadamente 5 veces mayor que la del ejemplo 1.

EJEMPLO 12 – Haluros metálicos líquidos

60 Este conjunto de ejemplos se hizo usando TiCl₄ y SnCl₄ y se etiquetan como 11A y 11B, respectivamente. Se depositó el haluro líquido sobre el hierro electrolítico que se había tamizado previamente a -44 micrómetros. La deposición se hizo poniendo el líquido en contacto con el hierro y agitando con varilla de vidrio. La cantidad de haluro añadido al hierro se apunta en la Tabla A. En cada caso el material se puso durante la noche en una purga de nitrógeno antes ser sometido a

las pruebas del O₂ como polvo de hierro tratado. Se usó el mismo procedimiento sobre hierro electrolítico tamizado a -20 micrómetros y se incorporó a la pared lateral de la botella. Los datos para la pared lateral de la botella se pueden encontrar en la Tabla B.

5 EJEMPLO 13 – Haluros no metálicos líquidos

10 Este conjunto de ejemplos se hizo usando POCl₃, SOCl₂ y SiCl₄ y se etiquetan como 13A, 13B y 13C respectivamente. Se depositó el haluro líquido sobre el hierro electrolítico que se había tamizado previamente a -20 micrómetros. La deposición se hizo poniendo el líquido en contacto con el hierro y agitando con varilla de vidrio. La cantidad de haluro añadido al hierro se apunta en la Tabla A. En cada caso el material se puso durante la noche en una purga de nitrógeno antes ser sometido a las pruebas del O₂ como polvo de hierro tratado y se incorporó a botellas como se ha descrito en otra parte.

EJEMPLO 14 – Haluro organometálico y haluro de alcóxido

15 En este conjunto de ejemplos, se usaron haluros complejos. 14A usó cloruro de n-butilestaño (nBTCl) (nC₄H₉SnCl₃). El nBTCl es líquido y se depositó en el hierro electrolítico reducido de -44 micrómetros de la manera que se describe en las series 12 y en la cantidad apuntada en la Tabla A. 14B usó Al(OEt)Cl₂. El compuesto de alcóxido usado en 14B se fabricó usando las enseñanzas de la patente de EE.UU. 5.166.408 para la disolución A de catalizador, y las de Journal of Organometallic Chemistry, 153 (1978) 281-288.

20 Se hizo una disolución de etanol/hexano añadiendo 0,2335 gramos de etanol a 5 ml de hexanos mixtos. A continuación se colocaron 20 ml de hexanos mixtos en un matraz de 250 ml y se enfriaron a 4°C. Se añadieron 5 ml de disolución 1,0 M de EtAlCl₂ en hexano (Aldrich 25,161-5) a los hexanos fríos en el matraz de 250 ml. Se añadieron los 5 ml de la disolución etanol/hexano al matraz de 250 ml y se dejó calentar hasta temperatura ambiente. A continuación se añadieron 28,38 gramos de hierro electrolítico de -44 micrómetros al matraz. A continuación se retiraron los materiales volátiles sometiendo el polvo al rotavapor bajo vacío. El análisis de este hierro/alcóxido se proporciona en la Tabla A y los datos de la botella se proporcionan en la Tabla B.

EJEMPLO 15 – Nanohierro

30 Este conjunto de experimentos usó diversos compuestos y técnicas a partir del previo conjunto de experimentos 14 para demostrar la capacidad de deposición del líquido para iniciar la reacción de nanohierro. 15A usó un AlCl₃ al 10% sobre el hierro depositado desde una disolución de etanol según se describe en los Experimentos 1 y 2. 15B era n-butil SnCl₃ al 25 por ciento en peso depositado en el nanohierro. El material se incorporó en la pared lateral de la botella y se analizó respecto a la reactividad al O₂. Los resultados de la pared lateral de la botella se reseñan en la Tabla B. Nótese que a 3000 rpm, la botella que contiene hierro es muy oscura y opaca lo que hace que las mediciones de turbidez no tengan sentido.

40 El nanohierro tiene un tamaño medio de partícula de 120 nanómetros y se obtuvo de Argonide Corporation, Florida, EE.UU. El nanohierro se produce mediante técnica electro-explosión de cable y a continuación se envasa en botellas de vidrio o plástico bajo hexano o aceite mineral. Se retiró el medio orgánico de envasado usando un rotavapor a temperatura ambiente y vacío de 84 kPa. Se aumentó el vacío hasta vacío completo y se aumentó la temperatura a 30°C.

TABLA A

Ejemplo	Tipo	O ₂ que ha reaccionado (cm ³ O ₂ /gramo de polvo de hierro)		
		día 1	día 2	día 3
1	2,5% AlCl ₃ – Etanol	272	292	
2A	0,5% AlCl ₃ – Etanol	249		234
2B	1,0% AlCl ₃ – Etanol	274		270
2C	1,5% AlCl ₃ – Etanol	276		310
2D	2,0% AlCl ₃ – Etanol	272		314
3	2,5% AlCl ₃ – Etanol/Una etapa	268	301	
4	2,5% AlBr ₃ – Etanol	252		283
5	2,5% AlCl ₃ – Etanol, Hierro en esponja reducido con CO	120		280
6A	2,5% AlCl ₃ – Metanol	285	293	
6B	2,5% AlCl ₃ – Butanol	278	289	
6C	2,5% AlCl ₃ – Hexanol	261	293	
6D	2,5% AlCl ₃ – Dietiléter	260	250	
6E	2,5% AlCl ₃ – Acetato de etilo	262	293	
7	1,5% Cl – in situ FeCl ₂ / Etanol	300		297

7A	1,5% Cl - in situ FeCl ₂ / Etanol / Una etapa	298	292	
7B	1,9% Cl - FeCl ₂ /EtOH	276	303	
8 Comparación	2,68% Acetato Fe (II) - Etanol	117		189
12A	2,67% en peso TiCl ₄	226	253	
13A	2,87% en peso POCl ₃	223		301
13B	3,35% en peso SOCl ₂	238		290
14A	5,29% n-butyl SnCl ₃	41		268
14B	2,5% en peso Al(OEt)Cl ₂	217		270

TABLA B - Paredes laterales de botella de PET

Ejemplo	Composición, ppm en pared lateral de PET	O ₂ que reacciona en 10 días cm ³ O ₂ /g PET/1000 ppm Fe	Turbidez Hunter (%)	Pérdida de V.I. durante moldeo por inyección
1	2,5% AlCl ₃ - Etanol, 3000 ppm	0,109	15,69	0,016
7A	1,5% FeCl ₂ - Etanol, 3000 ppm	0,079	13,96	0,032
10A	8% peso combinación NaCl - 4000 ppm combinación Fe-NaCl con PET	0,047	38,80	0,081
10B	10% peso combinación NaHSO ₄ , 4000 ppm Fe	0,085	37,10	0,080
12A	3,0% peso TiCl ₄ , 3000 ppm Fe -20μ	0,096	23,97	
13A	3,30% peso POCl ₃ , 3000 ppm Fe -20μ	0,081	20,98	
14A	5,29% peso n-butylSnCl ₃ , 3000 ppm Fe -44μ	0,032	16,72	
14B	2,5% peso Al(OEt)Cl ₂ , 3000 ppm Fe -44μ	0,090	15,72	0,017
15A	10,0% AlCl ₃ - Etanol, 3000 ppm nano-Fe	0,127		
15B	25% n-buSnCl ₃ , 3000 ppm nano-Fe	0,064		

TABLA C Combinación en seco frente a deposición orgánica

EJEMPLO	Composición Fe	O ₂ que reacciona en 3 días cm ³ O ₂ /g PET/1000 ppm Fe	Turbidez Hunter (%)	Pérdida de V.I. durante moldeo por inyección
9A	2,5% peso AlCl ₃ , Combinación en seco, 3000 ppm en PET	0,014	19,84	0,031
1	2,5% peso AlCl ₃ - Etanol, 3000 ppm en PET	0,045	15,69	0,016

5

Procedimientos analíticosPrueba de absorbancia de oxígeno - Polvo de hierro

- 10 Se pesan muestras de polvo de las composiciones que contienen hierro en viales de 20 ml, se activan con agua y se precintan por engastado. Antes de pesar las muestras, los viales se lavan con nitrógeno y se tapan. Se pesan muestras de aproximadamente 10 mg con precisión de 0,1 mg en una balanza dentro de una bolsa de nitrógeno con guantes, se colocan dentro del vial y se vuelve a tapar dicho vial. Se activa la muestra destapando el vial que se ha llenado con hierro, soplando suavemente el vial durante 30 segundos con aire seco (que se había pasado por una columna de CaSO₄) y añadiendo agua desionizada (4 μl) por la vía de una jeringuilla de 10 μl. Se precintan los tubos y se empieza a medir el tiempo. Los polvos de hierro se almacenan a temperatura ambiente (RT, 18-22°C). Se analizan los tubos individuales mediante cromatografía de gases respecto al consumo de oxígeno frente a un control a los intervalos de tiempo prescritos.

15

Cada punto de tiempo es el promedio de tres determinaciones.

Prueba de absorbanza de oxígeno acelerada – Muestras de polímero

- 5 Se cortan muestras de paredes laterales de botellas de composiciones que contienen hierro de un tamaño predeterminado con una plantilla y se registran los pesos de dichas muestras de paredes laterales (con una precisión de 0,01 g). Se colocan las muestras en viales de 20 ml, se activan con 2 ml de ácido acético acuoso 0,001 M y se precintan por engastado. Las muestras de paredes laterales se almacenan a 50°C. Se analizan los tubos individuales mediante cromatografía de gases respecto al consumo de oxígeno frente a un control a los intervalos de tiempo prescritos. Cada punto es el promedio de tres determinaciones individuales.

La viscosidad intrínseca se determina mediante ASTM D-4603-86 a 30°C en mezcla 60/40 en peso de fenol y tetracloroetano.

15 Medición de turbidez de Hunter

- 20 Las mediciones se toman a través de las paredes laterales de las botellas. Se usó un sistema de espectrofotómetro HunterLab ColorQUEST Sphere provisto de un ordenador IBM PS/2 Modelo 50Z, impresora matricial IBM Protoprinter II, portamuestras surtidos, y patrones de calibración verde, gris y blanco, y pantalla para la luz. El espectrocolorímetro HunterLab con sensor de esfera integradora es un instrumento de medición de color y aspecto. La luz de la lámpara se difunde por la esfera integradora y se pasa a través (transmitancia) de un objeto o se refleja (reflectancia) en el mismo hasta una lente. La lente recoge la luz y la dirige a una rejilla de difracción que la dispersa en sus longitudes de onda componentes. La luz dispersada se refleja sobre un conjunto de diodos de silicio. Las señales de los diodos pasan por un amplificador a un convertidor y se elaboran para producir el dato. El dato de turbidez es proporcionado por el programa informático. Es la relación calculada de la transmitancia de luz difusa a la transmitancia de luz total multiplicada por 100 para dar un "% de Turbidez" (siendo 0% un material transparente, y siendo 100% un material opaco). Las muestras que se preparen tanto para transmitancia como para reflectancia tienen que estar limpias y exentas de arañazos o abrasión en la superficie. El tamaño de la muestra tiene que ser coherente con la geometría de la abertura de la esfera y en el caso de la transmitancia, el tamaño de la muestra está limitado por la dimensión del compartimento. Cada muestra se prueba en cuatro sitios diferentes, por ejemplo en la pared lateral de la botella o área representativa de la película.

30 Para medir el grosor de la pared lateral de la botella se empleó un calibre de grosores con efecto Hall Magma-Mike 8000 de Panametrics.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un recipiente de polímero formador de película, que tiene al menos una pared que comprende una cantidad eficaz de una composición de barrido de oxígeno en la que dicha composición de barrido de oxígeno comprende partículas de metal oxidable y al menos un compuesto de halógeno hidrolizable en disolvente prótico y/o sus aductos, en el que dicho compuesto de halógeno hidrolizable en disolvente prótico y/o sus aductos se han depositado en el metal oxidable desde un líquido esencialmente exento de humedad, en la que la cantidad eficaz de la composición de barrido de oxígeno es de 100 a 6.000 partes en peso por millón de partes en peso de la pared del recipiente, el polímero formador de película es un poliéster aromático o una combinación poliéster/poliamida, y la pared tiene una turbidez de transmisión de Hunter hasta 0,04 por ciento por μm de pared de recipiente.
- 10 2. El recipiente según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de halógeno hidrolizable en disolvente prótico es un ácido de Lewis hidrolizable en agua y/o sus aductos y se ha depositado en el metal oxidable desde una disolución esencialmente exenta de humedad que comprende un disolvente orgánico.
- 15 3. El recipiente según la reivindicación 1 ó la 2, en el que la composición de barrido de oxígeno comprende hierro.
4. El recipiente según la reivindicación 3, en el que el compuesto de halógeno hidrolizable en disolvente prótico depositado sobre hierro es AlCl_3 .
- 20 5. El recipiente según la reivindicación 4, en el que el AlCl_3 se deposita en forma de aducto que se hace de la interacción de AlCl_3 con al menos un disolvente orgánico.
- 25 6. El recipiente según la reivindicación 1 o la 2, en el que el compuesto de halógeno hidrolizable en disolvente prótico se deposita en forma de un aducto que se hace de la interacción de compuesto de halógeno hidrolizable en disolvente prótico con al menos un disolvente no prótico, en el que al menos un disolvente orgánico es del grupo constituido por etanol, metanol, propanol, butanol, hexanol, dietiléter, o acetato de etilo.
7. El recipiente según la reivindicación 3, en el que la sal que se deposita sobre hierro es FeCl_2 .
- 30 8. El recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en el que el compuesto de halógeno hidrolizable en disolvente prótico y/o sus aductos se deposita en el metal oxidable desde un líquido esencialmente exento de humedad.
9. El recipiente según la reivindicación 8, en el que el líquido esencialmente exento de humedad es etanol.
- 35 10. El recipiente según la reivindicación 8, en el que AlCl_3 y/o FeCl_2 se depositan sobre hierro desde una disolución en un alcohol que se selecciona entre el grupo constituido por etanol, metanol, isopropanol, butanol y hexanol.
- 40 11. El recipiente según la reivindicación 8, en el que el compuesto de halógeno hidrolizable en disolvente prótico se selecciona entre el grupo constituido por AlCl_3 , FeCl_2 , FeCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , SiCl_4 , POCl_3 , SOCl_2 , $\text{Al}(\text{OEt})\text{Cl}_2$ y n-butil SnCl_3 .
12. El recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el poliéster aromático se selecciona entre el grupo constituido por poli(tereftalato de etileno) y copolímeros del mismo, en el que hasta 10% en moles de unidades de ácido tereftálico están sustituidas por unidades de ácido isoftálico y/o ácidos naftaleno dicarboxílicos.
- 45 13. El recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el recipiente es una botella estirada.
14. El recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la pared lateral de la botella estirada es de 280 a 410 micrómetros de grosor y tienen valores de turbidez de Hunter de 20% o menos.
- 50 15. El recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el recipiente no exhibe eflorescencia visible alguna después de tres días de absorción de oxígeno acelerada.
- 55 16. El recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dichas partículas de metal oxidable son de hierro y tienen un diámetro medio de menos de 1,0 μm y se incorporan a dicha pared composiciones basadas en hierro en una cantidad hasta 500 partes en peso por millón de partes en peso de polímero.