

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 855**

51 Int. Cl.:  
**C23C 14/00** (2006.01)  
**C23C 14/06** (2006.01)  
**B65D 81/26** (2006.01)  
**A23L 3/3436** (2006.01)  
**C08K 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05777996 .9**  
96 Fecha de presentación: **10.08.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1797213**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.06.2007**

54 Título: **MÉTODO DE PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS DE ELIMINACIÓN DE OXÍGENO DEPOSITADAS POR VAPOR.**

30 Prioridad:  
**13.08.2004 US 601268 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.11.2011**

73 Titular/es:  
**Multisorb Technologies, Inc.**  
**325 Harlem Road**  
**Buffalo, NY 14224-1893, US**

72 Inventor/es:  
**ROLLICK, Kevin**

74 Agente: **Pérez Barquín, Eliana**

ES 2 368 855 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**

Método de preparación de partículas de eliminación de oxígeno depositadas por vapor

**5 Antecedentes de la invención**Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a partículas de eliminación de oxígeno y a métodos de fabricación de las mismas que tienen utilidad en envases, particularmente adecuadas para la incorporación en polímeros formadores de película, preferentemente resinas de poliéster aromático y la pared de un recipiente hecho del poliéster aromático que contiene la partícula de eliminación.

Descripción de la técnica relacionada

15 Los productos sensibles al oxígeno, particularmente alimentos, bebidas y medicinas, se deterioran o se echan a perder en presencia de oxígeno. Un enfoque para reducir estas dificultades es envasar tales productos en un recipiente que comprenda al menos una capa de una llamada película de barrera al gas "pasiva", que actúa de barrera física y reduce o elimina la transmisión de oxígeno a través de la pared del recipiente, pero no reacciona con el oxígeno.

20 Otro enfoque para conseguir o mantener un bajo entorno de oxígeno dentro de un envase es usar un paquete que contiene un material absorbente de oxígeno rápido. El paquete, también denominado en lo sucesivo una bolsa o sobre, se coloca en el interior del envase junto con el producto. El material absorbente de oxígeno en el sobre protege al producto envasado reaccionando con el oxígeno antes de que el oxígeno reaccione con el producto envasado.

25 Aunque los absorbentes de oxígeno o materiales de eliminador usados en paquetes reaccionan químicamente con el oxígeno en el envase, no evitan que el oxígeno externo penetre en el envase. Por tanto, para el envasado usando tales paquetes, es común incluir protección adicional tal como envoltorios de películas de barrera pasiva del tipo descrito anteriormente. Esto se añade a los costes del producto.

30 En vista de las desventajas y limitaciones del paquete o sobre, se ha propuesto incorporar un absorbente de oxígeno "activo", es decir, uno que reacciona con el oxígeno directamente en las paredes de un artículo envasado. Debido a que un artículo envasado tal se formula para incluir un material que reacciona con el oxígeno permeando a través de sus paredes, se dice que el envase proporciona una "barrera activa", que se diferencia de una barrera pasiva en que simplemente bloquea la transmisión de oxígeno, pero no reacciona con él. El envase de barrera activa es una forma atractiva de proteger productos sensibles al oxígeno debido a que no sólo evita que el oxígeno llegue al producto desde el exterior, también puede absorber oxígeno presente dentro de una pared del recipiente, y absorber el oxígeno introducido durante el llenado del recipiente.

35 Un enfoque para obtener un envase de barrera activa es incorporar una mezcla de un metal oxidable (por ejemplo, hierro) y un componente activador que promueva la reacción del metal con oxígeno, frecuentemente en presencia de agua, en un polímero formador de película adecuado. Ejemplos de componentes activadores son electrolitos (por ejemplo, cloruro sódico), componentes acidificantes, componentes acidificantes electrolíticos o compuestos de halógeno hidrolizables por un disolvente prótico como ácidos de Lewis (por ejemplo, cloruro de aluminio). En el caso de nanometales puede necesitarse poco o ningún componente activador debido a su piroforicidad inherente.

40 Entonces, el polímero formador de película que contiene el eliminador se procesa por fusión en un artículo de monocapa o multicapa tal como una preforma, botella, lámina o película que eventualmente forma la pared o paredes que contienen el eliminador de oxígeno resultante del recipiente rígido o flexible u otro artículo envasado. Se entenderá que un polímero formador de película es uno que puede transformarse en una película o lámina. Sin embargo, la presente invención no se limita a películas y láminas. Ejemplos de tales polímeros formadores de película son poliamidas, polietilenos, polipropilenos y poliésteres.

45 Tales recipientes también incluyen paredes de botellas, bandejas, bases de recipientes o tapas. Debe apreciarse que las referencias a la pared lateral del recipiente y a la pared del recipiente también se refieren a la tapa, los lados inferior y superior y a una película que pueda envolverse alrededor del producto tal como envoltorios de carne.

50 Una dificultad con los sistemas de eliminador que incorporan un metal o compuesto metálico oxidable y un electrolito en una capa termoplástica es la ineficiencia de la reacción de oxidación. Una alta carga de composiciones de eliminador y cantidades relativamente grandes de electrolito se usan frecuentemente para obtener una tasa de eliminación por absorción de oxígeno suficiente y capacidad en el envase de barrera activa.

55 Según la patente de Estados Unidos nº 5.744.056, las composiciones eliminadoras de oxígeno que presentan una eficiencia mejorada en la absorción de oxígeno con respecto a sistemas tales como hierro y el electrolito cloruro

sódico son obtenibles incluyendo un componente acidificante no electrolítico en la composición. En presencia de humedad, la combinación del electrolito y el componente acidificante promueve la reactividad del metal con oxígeno a un mayor grado que cuando está solo. Sin embargo, el componente acidificante cuando se usa solo no presenta suficientes propiedades de eliminación de oxígeno.

5 Una composición de eliminación de oxígeno particularmente preferida según la patente de Estados Unidos nº 5.744.013 comprende polvo de hierro, cloruro sódico y pirofosfato ácido de sodio en cantidades de aproximadamente 10 a 150 partes en peso de cloruro sódico más pirofosfato ácido de sodio por cien partes en peso de hierro.

10 Estas composiciones de eliminación convencionales son creadas mezclando en seco los componentes o depositando los agentes acidificantes y las sales sobre la partícula metálica fuera de un líquido o suspensión acuosa y luego volviendo a moler la composición, creándose así más partículas.

15 La patente de Estados Unidos nº 5.744.056 enseña que se ha encontrado que el grado de mezcla del metal oxidable, el electrolito y los componentes acidificantes y, si se usa, el componente de aglutinante opcional afecta al rendimiento de la absorción de oxígeno de las composiciones de eliminación de oxígeno, conduciendo, un mejor mezclado, a un mejor rendimiento. Los efectos de mezcla son más perceptibles a bajas relaciones de electrolito más componentes acidificantes con respecto a componente metálico oxidable y a relaciones muy bajas y muy altas de componentes acidificantes con respecto a componente de electrolito. Por debajo de aproximadamente 10 partes en peso de electrolito más componentes acidificantes por cien partes en peso de componente metálico, o cuando la relación de peso de tanto el electrolito como del componente acidificante con respecto al otro sea inferior a aproximadamente 10:90, los componentes de eliminador de oxígeno se mezclan preferentemente mediante mezclado en suspensión acuosa secando en estufa y moliendo en partículas finas. Por debajo de estas relaciones, el mezclado por técnicas adecuadas a mayores relaciones tales como por mezcla en polvo a alta intensidad como en una mezcladora Henschel o una mezcladora de polvo Waring, o por técnicas de mezclado a menor intensidad como en un recipiente sobre un rodillo o tambor, puede conducir a variabilidad en la captación de oxígeno, particularmente cuando las composiciones se incorporan en resinas termoplásticas y se usan en operaciones de procesamiento por fusión. Si no intervienen otros factores, la patente de Estados Unidos nº 5.744.056 reivindica que las composiciones de eliminación de oxígeno preparadas por mezclado en suspensión tienen la mayor eficiencia o rendimiento de absorción de oxígeno, seguido en orden por composiciones preparadas usando mezcladoras de sólidos de alta intensidad y técnicas de mezclado en rodillo/tambor.

35 La patente de Estados Unidos nº 4.127.503 enseña la disolución de un electrolito en agua, poner en contacto la disolución con el componente oxidable (por ejemplo, hierro) y luego eliminar el agua de la composición. Aunque esta técnica es adecuada para que las sales se disuelvan en agua, no es adecuada para sales que se hidrolizan en presencia de un disolvente prótico tal como agua. El cloruro de aluminio, por ejemplo, se hidrolizará en presencia de agua en ácido clorhídrico e hidróxido de aluminio.

40 La incorporación de mezclas secas en la pared de recipientes claros es difícil debido a la turbidez y al color provocado por el número de partículas discretas. Las solicitudes de patente de Estados Unidos 20030027912, 20030040564 y 20030108702 enseñan que, usando partículas oxidables más grandes, se minimiza el número de partículas y se mejora la turbidez y el color de la pared transparente del recipiente. Como se enseña por estas solicitudes de patente, el fin de las composiciones de eliminación de oxígeno debe ser tener tan pocas partículas como sea posible.

50 Otra deficiencia del uso de composiciones metálicas oxidables convencionales mezcladas o molidas secas es el crecimiento de la partícula a medida que se oxida. Se ha observado que a medida que se oxida la partícula, el material oxidado florece a partir de la partícula, haciendo que la partícula parezca más grande con el tiempo y el color se desplace hacia el color del metal oxidado. En el caso del hierro, el color de la pared del recipiente se desplaza hacia (óxido) amarillo y naranja amarillento.

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

60 La solicitud de patente europea EP 1506718 titulada "Composiciones de eliminación de oxígeno y la aplicación de las mismas en recipientes de envase" presentada el 14 de agosto de 2003 y la solicitud de patente WO-2005/016762 titulada "Composiciones de eliminación de oxígeno y la aplicación de las mismas en recipientes de envase" presentada el 11 de agosto de 2004 enseñan que ciertos componentes activadores hidrolizables por un disolvente prótico pueden disponerse sobre el componente oxidable disolviendo el componente activador en una disolución orgánica esencialmente libre de humedad, poniendo en contacto la disolución con el metal oxidable, eliminando entonces el disolvente.

65 Mientras que la deposición de compuestos de una fase líquida logra la intimidad deseada del contacto para una partícula unitaria, la deposición de la fase líquida presenta varios problemas. Primero, hay impurezas del disolvente

o productos de reacción de la sal con el disolvente, frecuentemente llamadas aductos. Éstos pueden o pueden no unirse a la composición. Segundo, la deposición en fase líquida requiere una etapa de disolución y una etapa de eliminación del disolvente.

- 5 Un tercer inconveniente de la deposición de líquido es que la penetración del líquido en los poros de muchas partículas de material puede inhibirse por la tensión superficial del líquido.

10 Todavía otra deficiencia de la deposición de líquido es la inestabilidad de la composición depositada líquida durante el posterior procesamiento térmico del polímero que contiene el eliminador de oxígeno depositado líquido. En el caso de poliésteres es ventajoso disponer el eliminador en el material de bajo peso molecular y luego someter el polímero a procesamiento en estado sólido, frecuentemente a 225°C durante 16-20 horas. Como se trata más adelante, las botellas y preformas hechas de polímero que contiene un eliminador de oxígeno depositado líquido amarillearon inaceptablemente con respecto a las partículas hechas de la presente invención.

15 La solicitud de patente japonesa 09-237232 también describe depositar el componente activador a partir de una disolución acuosa u orgánica y disponerlo en la pared de un recipiente. La pared del recipiente de la publicación japonesa número 11-080555 (solicitud de patente 09-237232) es un laminado de lámina metálica y plástico que contiene el eliminador de oxígeno dispuesto entre la lámina y el contenido del envase. Por tanto, el recipiente es no transparente y no se aprecia ninguna ventaja en la reducción del número de partículas de eliminación.

20 La reacción de la superficie externa de la partícula de hierro con un compuesto en una corriente de vapor es otra forma para lograr el contacto íntimo. La publicación japonesa número 11-302706 (solicitud número 10-131379) titulada "Polvo de hierro para material reactivo y su producción" enseña disponer una capa de envuelta que contiene 0,1 - 2% del peso de cloro en el polvo de hierro, convirtiéndose la capa de envuelta en una cara frontal de cloruro férrico [sic], poniendo en contacto cloro caliente, o gas cloruro de hidrógeno, con polvo de hierro. De esta forma, el cloruro de hierro se prepara para formarse en la cara delantera de dicho polvo de hierro.

25 Aunque esta reacción en fase vapor-fase sólida crea intimidad de contacto, limita a uno los productos de reacción de hierro y diversos gases. Debido a que la divulgación japonesa requiere que el agente de oxidación sea un producto de reacción de hierro, el profesional está limitado por la cinética de las sales basadas en hierro y del hierro. Metales diferentes tales como cloruro de aluminio y hierro no están disponibles con esta técnica.

30 La patente de Estados Unidos nº 6.899.822 enseña el uso de un electrolito acidificante tal como bisulfato de sodio en presencia de cloruro sódico y hierro. Sin embargo, ninguno de los ejemplos enseña depositar los materiales sobre el hierro.

### Breve resumen de la invención

40 La presente invención reivindica un proceso para preparar una partícula de eliminación de oxígeno en la que la partícula comprende al menos un componente oxidable y al menos un componente activador, y dicho proceso comprende poner en contacto el componente oxidable con un gas que contiene un vapor del componente activador y depositar el componente activador del gas sobre el componente oxidable tanto en forma líquida como sólida.

45 La invención desvela adicionalmente que el componente activador puede contener un haluro, en particular un haluro metálico. Adicionalmente se desvela el uso de un compuesto de halógeno hidrolizable por un disolvente prótico como el componente activador. Específicamente se desvelan  $AlCl_3$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $POCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $SOCl_2$ , n-butil- $SnCl_3$  y  $AlBr_3$  como halógenos hidrolizables por un disolvente prótico.

50 También se desvela que el componente oxidable comprende un metal oxidable o aleación de metal oxidable, preferentemente hierro, aluminio, cobre, cinc, manganeso, magnesio y cobalto. Se desvela adicionalmente que, antes de la deposición del componente activador sobre el componente oxidable, el componente oxidable puede reducirse de un estado de oxidación más alto en una cámara seleccionada del grupo de la misma cámara en la que el componente oxidable se pone en contacto con el componente activador y una cámara conectada a la cámara en la que el componente oxidable se pone en contacto con el componente activador.

55 Adicionalmente se desvela un proceso para preparar una partícula de eliminación de oxígeno en el que la partícula comprende al menos un componente oxidable y al menos un componente activador, y dicho proceso comprende poner en contacto el componente activador con un gas que contiene un vapor del componente oxidable y depositar el componente oxidable del gas sobre el componente activador tanto en forma líquida como sólida.

60 El producto de este proceso puede incorporarse en la pared de un recipiente que comprende un polímero formador de película termoplástico, en particular poli(tereftalato de etileno) y copolímeros de poli(tereftalato de etileno). También se desvela la pared de un recipiente hecha de los polímeros formadores de película tales como una poliamida, polietileno, o polipropileno en el que las partículas se incorporan en el polímero formador de película.

### Descripción del dibujo

La figura 1 representa un aparato de deposición de vapor típico mediante el cual un componente se vaporiza en un recipiente llamado un vaporizador y luego se deposita sobre el otro componente en otro recipiente llamado el reactor de deposición.

5

### Descripción detallada de la invención

Las deficiencias en la técnica anterior pueden eliminarse, según la invención, proporcionándose partículas que tengan alta eficiencia de eliminación de oxígeno en presencia de un disolvente prático tal como humedad o agua en fase líquida.

10

Estas partículas comprenden un componente oxidable, preferentemente un metal elemental tal como hierro, cobalto, aluminio, cobre, cinc, manganeso y magnesio, y al menos un componente activador; en el que un componente se ha depositado de la fase vapor sobre el otro componente. Implícitamente, entonces para tener la mayor utilidad, ambos componentes no deben hervir ni sublimar a temperatura y presión estándar.

15

Debe observarse que aunque los ejemplos traten con metales como componente oxidables, la invención no se limita a metales y electrolitos, sino a cualquier sistema en el que los componentes cumplan los criterios explicados resumidamente más adelante. El componente oxidable podría ser un compuesto orgánico mediante el cual el catalizador tiene que depositarse de la fase vapor.

20

La función del componente activador es promover o iniciar la reacción del componente oxidable con oxígeno. En ausencia del componente activador hay poca o ninguna reacción del componente oxidable con oxígeno. Por tanto, la prueba es si el componente oxidable reacciona con más oxígeno en presencia del componente activador que cuando el componente activador está ausente. En el caso de un sistema desencadenable tal como requieren aquellos que requieren agua, la tasa de consumo de oxígeno de la composición que comprende el componente activador, el componente oxidable y agua se compara con la tasa del consumo de oxígeno de componente oxidable y agua.

25

Por claridad, el componente activador no necesita ser el compuesto real que participa en o cataliza la reacción con oxígeno, pero puede participar en una reacción que produce un compuesto que sí participa en o cataliza la reacción con oxígeno. Aunque no se liga a ningún mecanismo, una hipótesis es que el cloruro de aluminio reacciona con el agua para formar ácido clorhídrico y es el ácido clorhídrico el que en realidad compone la celda galvánica. La otra hipótesis es que el ácido clorhídrico reacciona para formar cloruro de hierro, que es un activador conocido de la reacción del oxígeno con metales oxidables.

30

35

Por tanto, es preferible que el componente activador inicie la reacción del componente oxidable en presencia de agua. La frase iniciar la reacción del componente oxidable significa que cuando se está en presencia de agua y el componente activador, el componente oxidable se vuelve más reactivo con oxígeno de lo que sería en presencia de agua sin el componente activador.

40

Para una partícula que va a iniciarse por contacto con agua, es esencial que este componente activador promueva o catalice la reacción en presencia de humedad. Esta promoción puede ser con o sin la producción de compuestos intermedios. La humedad puede proceder del contacto directo con el líquido, de la absorción del aire o vapor de alrededor o de la migración a través de otro material. El requisito del agua es lo que hace que sea posible el desencadenamiento de la composición. En una aplicación típica, el agua procederá de productos envasados tales como cerveza o zumo. Si la composición está unida en las paredes de un recipiente, el agua de los productos envasados migra a la partícula iniciando la reacción de la partícula con oxígeno que pasa del exterior de la pared al interior.

45

50

Para ser desencadenable, el componente activador debe ser un electrolito soluble en agua, un electrolito acidificante soluble en agua, una mezcla de un electrolito soluble en agua y agentes acidificantes, o un compuesto hidrolizable por un disolvente prático o reaccionar para formar un electrolito acidificante, una mezcla de un electrolito soluble en agua y electrolito acidificante. De los compuestos hidrolizables por un disolvente prático, se prefieren aquellos con halógenos tales como cloro y bromo. De nuevo, el componente activador es un componente que aumenta la velocidad de reacción del componente oxidable con oxígeno. Si el componente activador permanece en el sistema es irrelevante.

55

La capacidad del componente activador para iniciar la reacción de eliminación de oxígeno depende de la acidez y de las fuerzas electrolíticas del componente activador o productos de la hidrolización del componente activador. Por ejemplo, se cree que, cuando suficiente agua se pone en contacto con la partícula de  $\text{AlCl}_3$ /hierro, el  $\text{AlCl}_3$  se hidroliza a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y ácido clorhídrico. El ácido clorhídrico es un ácido fuerte y el electrolito promueve la rápida y eficiente reacción del hierro con el oxígeno.

60

La patente de Estados Unidos nº 5.885.481, cuyas enseñanzas se incorporan por referencia en este documento, enseña las ventajas de usar un componente electrolítico acidificante no halogenado.

65

Muchos compuestos hidrolizables por un disolvente prótico tales como tetracloruro de titanio, tetracloruro de estaño y  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PSCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{POBr}_3$ ,  $\text{PSBr}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$  son líquidos a temperatura ambiente y hierven fácilmente. Otros compuestos hidrolizables por un disolvente prótico tales como  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$  y  $\text{ZrCl}_4$  subliman a temperaturas relativamente bajas. Compuestos de mayor punto de ebullición son  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$  y  $\text{FeBr}_3$ .

Compuestos de halógeno hidrolizables por un disolvente prótico preferidos son los haluros, en particular cloruro y bromuro, más preferentemente  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeBr}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  y  $\text{POCl}_3$ .

Un sistema no desencadenable también puede prepararse usando el proceso de deposición de vapor descrito en la presente invención. Si no es desencadenable, el componente activador promueve inmediatamente la reacción del componente oxidable con oxígeno, o con muy bajas cantidades de humedad, (<70 %, h. r.) tras el contacto con el componente oxidable. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos nº 6.133.361 que observa compuestos de yoduro metálico y bromuro metálico como ejemplos de componentes activadores que requieren muy poca humedad y, por tanto, son componentes activadores no desencadenables. Por tanto, dentro de las reivindicaciones de este proceso se contemplan aquellos compuestos de yoduro metálico y bromuro metálico que pueden ponerse en la fase vapor.

El proceso de deposición de vapor requiere dos operaciones casi unitarias. La primera operación unitaria, o etapa, es poner en contacto el componente oxidable con la fase vapor del componente activador. La siguiente operación unitaria, o segunda etapa, es la deposición de vapor en la que el componente activador se condensa o desublima como un líquido o sólido sobre el componente oxidable. Por claridad, la presente invención no se limita a que el vapor deposite el componente activador sobre el componente oxidable. La invención es igualmente aplicable a la deposición del componente oxidable sobre el componente activador si se deseara.

Aunque los siguientes ejemplos enseñan y enfatizan la deposición de vapor del componente activador sobre el componente oxidable, el componente oxidable podría depositarse de la corriente de vapor sobre el componente activador. Por ejemplo, el penta-carbonilo de hierro,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , se descompone térmicamente en hierro elemental. A medida que se descompone, se aleja de la fase vapor. Si la descomposición térmica del hierro del carbonilo se produjo sobre un lecho de partículas de cloruro sódico, el hierro elemental se formaría alrededor de las partículas de cloruro sódico. En las relaciones apropiadas, el agua disolvería el cloruro sódico, dejando una esfera de hierro hueca que reacciona con el oxígeno en presencia de la disolución de cloruro sódico.

La puesta en contacto del componente oxidable con el componente activador en fase vapor y la condensación o desublimación del componente activador sobre el componente oxidable no son etapas de proceso distintas o separadas que requieran la intervención o un intervalo de tiempo entre ellas. Estas operaciones unitarias pueden producirse simultáneamente. Como se describe en la cuarta realización, el componente activador en fase vapor condensará o desublimará cuando se ponga en contacto con un componente oxidable más frío. Por tanto, la etapa de puesta en contacto se refiere a la etapa de poner el componente activador en fase vapor en la misma cámara que el componente oxidable de manera que los componentes estén tocándose o en contacto entre sí. La etapa de deposición de vapor se refiere al cambio de fase real que se produce cuando el componente activador en fase vapor pasa de un gas a tanto un líquido como un sólido. Algunos dicen que, cuando el vapor caliente se pone en contacto con el sólido frío, el cambio de fase es inmediato. Por tanto, aunque las etapas se enumeran secuencialmente, se contempla completamente, como se demuestra en los ejemplos, que las etapas puedan realizarse bien casi simultáneamente.

En general, el componente activador se dispone en una corriente de vapor ya sea hirviendo, haciendo hervir vigorosamente o sublimando el componente activador manipulando la temperatura y/o presión. El componente activador vaporizado se pone en contacto con las partículas oxidables y, una vez en contacto con la partícula oxidable, el componente activador se deposita de la corriente de vapor sobre el componente oxidable mediante condensación o desublimación.

Los términos deposición de vapor, depositado sobre, depositado sobre de una corriente de vapor, depositado de una corriente de vapor o deposición del componente de un gas en tanto un líquido como sólido sobre el componente oxidable se refieren todos a la condensación, desublimación, o su equivalente, de un componente sobre el otro componente; normalmente la deposición del componente activador sobre el componente oxidable. Por implicación, incluso cuando la palabra vapor no está presente, la deposición se produce a partir de una corriente de vapor.

La deposición del componente activador sobre el metal oxidable de una corriente de vapor une íntimamente el componente activador con el componente oxidable y crea una partícula discreta que contiene ambos componentes. Estas partículas de eliminación pueden entonces mezclarse en una matriz de polímero mediante cualquiera de las técnicas conocidas tales como dispersión de las partículas en líquido de polímero mediante un reactor de fusión líquida, una prensa extrusora o incluso durante el moldeo por inyección o extrusión de un artículo tal como una preforma, película o lámina.

La deposición de vapor puede llevarse a cabo poniendo en contacto el componente activador en fase gas con el componente oxidable y condensando el componente activador sobre el componente oxidable. Se logran los mejores resultados cuando el proceso se realiza en vista de las siguientes observaciones.

- 5 El proceso se lleva mejor a cabo en un entorno libre de oxígeno y de humedad. Por tanto, debido a la intimidad del contacto, la cantidad requerida de componente activador es sustancialmente inferior a las indicaciones de la técnica anterior. La relación deseada de componente activador con respecto a componente oxidable puede determinarse fácilmente por ensayo y error sin experimentación adicional. Se preparan partículas según el proceso, se analizan los resultados y se aumenta o se disminuye la cantidad de componente activador para lograr la actividad de  
10 eliminación de oxígeno deseada. La función de eliminación no es lineal con la cantidad de componente activador y en algún punto puede usarse demasiado componente activador.

- El componente oxidable podría ser varios compuestos o aleaciones de compuestos. Adicionalmente, el componente activador tampoco se limita a sólo un compuesto. Agentes adicionales tales como aglutinantes y absorbentes de agua pueden disponerse primero sobre la partícula oxidable y someterse la partícula a deposición de vapor. Por ejemplo, podría usarse una suspensión de agua para disponer cloruro sódico sobre partículas de hierro y luego depositar vapor de  $\text{AlCl}_3$  sobre la partícula de  $\text{NaCl/Fe}^0$ . Muchas variaciones son evidentes en vista de las siguientes realizaciones.

- 15 En la primera realización, la deposición de vapor se lleva a cabo en una única cámara disponiendo las proporciones deseadas de componente oxidable y componente activador en una cámara o recipiente. Entonces, la cámara y su contenido se calientan a una temperatura suficiente y/o se exponen a un vacío suficiente para poner el componente activador en fase vapor. En el caso de cloruro de aluminio, el componente activador sublima en la fase vapor. En el caso de tetracloruro de titanio, el componente activador hierve en la fase vapor. La presión debe reducirse para  
20 aquellos compuestos que descompongan a altas temperaturas.

- La deposición de vapor (condensación o desublimación) del componente activador en fase vapor sobre el componente oxidable puede llevarse a cabo enfriando y/o aumentando la presión de manera que el componente activador haga la transición de un vapor a tanto un líquido como un sólido sobre el componente oxidable. Las  
30 partículas del eliminador de oxígeno resultantes pueden entonces incorporarse en una matriz de polímero que luego se forma posteriormente en una pared del recipiente.

- En una segunda realización, la deposición de vapor puede llevarse a cabo poniendo el componente activador en su estado gaseoso o fase vapor calentando y/o reduciendo la presión que rodea al componente activador. La corriente de componente activador en fase vapor se pone entonces en contacto con las partículas oxidables. El componente activador puede entonces depositarse de la corriente de vapor sobre las partículas oxidables enfriando y/o aumentando la presión del sistema.

- En una tercera realización, la corriente de componente activador en fase vapor se pone en contacto con un lecho de partículas oxidables. Es ventajoso fluidizar el lecho y usar la corriente de componente activador en fase vapor gaseosa como medio de fluidización. Dependiendo de la cantidad de componente activador, la corriente de vapor puede necesitar ser complementada con un gas inerte tal como nitrógeno para mantener la naturaleza fluidizada del lecho.

- 45 La figura 1 representa el aparato de deposición de vapor también usado en los ejemplos IV, Vb, Vc y Vd. El vaporizador o sublimador, representado por el rótulo 1D, opera como un sublimador de  $\text{AlCl}_3$ , representado como 1B. El vaporizador o sublimador, 1D, está unido al reactor de deposición, representado por el rótulo 1F. En la figura 1 se introduce nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) en el vaporizador/sublimador (1D) por el tubo rotulado 1C. El nitrógeno se calienta a la temperatura de sublimación deseada a medida que pasa por el medio de calentamiento, preferentemente un baño de arena, representado por 1A.

- En el caso de  $\text{AlCl}_3$ , esta temperatura es aproximadamente 235 - 250°C. Para materiales que hierven en lugar de sublimar, la temperatura estaría a, o por encima del punto de ebullición respectivo. El nitrógeno precalentado pasa por el lecho de  $\text{AlCl}_3$  rotulado 1B, fluidizando el  $\text{AlCl}_3$  y transportando los vapores de nitrógeno/ $\text{AlCl}_3$  por el tubo calentado rotulado 1J.

- Las bobinas de calentamiento y el tubo de aislamiento 1J se representan como 1E. El vapor de nitrógeno/ $\text{AlCl}_3$  se introduce en el reactor de deposición rotulado 1F en la base del lecho de hierro fluidizado representado como 1G, pero por encima de la placa distribuidora identificada como 1K. El hierro se fluidiza fluidizando el nitrógeno introducido en el reactor de deposición rotulado 1F por el tubo de entrada 1H. El nitrógeno fluye por los orificios en la placa distribuidora 1K. La temperatura de las partículas de hierro está sustancialmente por debajo de la temperatura de desublimación o condensación del  $\text{AlCl}_3$ . El enfriamiento de las partículas de hierro hace que el  $\text{AlCl}_3$  condense o desublime de la corriente de vapor sobre las partículas de hierro fluidizadas. Entonces, el nitrógeno sale del reactor de deposición en 1I. Después de consumirse el  $\text{AlCl}_3$  y de depositarse sobre el hierro, el hierro se elimina del reactor de deposición 1F.

La deposición de cloruro de aluminio sobre una partícula oxidable tal como hierro elemental se lleva a cabo mejor a una velocidad tan rápida como sea posible con el fin de minimizar el crecimiento de cristales grandes de cloruro de aluminio, produciendo un recubrimiento más uniforme de las partículas. Para el sistema de cloruro de aluminio/hierro, el sublimador debe ser operado a una temperatura entre 225 y 250°C, preferentemente a 235-240°C, y el nitrógeno usado para barrer los vapores de cloruro de aluminio fuera del sublimador debe precalentarse a aproximadamente esta misma temperatura. Sorprendentemente, la sublimación del cloruro de aluminio a una velocidad lineal de nitrógeno de 30 ft/min (9,1 m/min) a través de un sublimador de 2 pulgadas (5 centímetros) de diámetro, a 250°C, era más lenta que la sublimación a 235°C. Se cree que esto es el resultado de la aglutinación del cloruro de aluminio y la reducción del área superficial eficaz a partir de la cual puede producirse la sublimación. La sublimación puede ir seguida de la medición de la temperatura del sublimador en diversos puntos a lo largo de su altura. A medida que avanza la sublimación del cloruro de aluminio, la temperatura medida por una sonda en el reactor próxima a la parte superior se aproxima a la del baño de calentamiento. Con tiempo de sublimación adicional, una sonda próxima al punto medio se aproximará a esta temperatura y eventualmente una sonda próxima a la base también alcanza la temperatura del baño de calentamiento. Al mismo tiempo, la temperatura del lecho metálico en el que está condensándose el cloruro de aluminio alcanzará una temperatura máxima y luego, a medida que cada vez hay menos cloruro de aluminio para sublimar y recondensar, se aproximará a la temperatura ambiente.

Deben trazarse líneas de transferencia para el reactor de deposición de vapor para evitar que el componente vaporizado condense en la línea. En el caso de cloruro de aluminio, la temperatura de la línea deberá mantenerse al menos a 200°C, preferentemente a aproximadamente 220°C, para evitar la condensación del cloruro de aluminio en las líneas.

La velocidad del nitrógeno a través del reactor de fluidización depende de la forma y el tamaño de las partículas de polvo oxidables y también del diseño del reactor. Esto debe determinarse experimentalmente. El reactor también se equipó con un agitador para proporcionar un mezclado más eficiente de las partículas oxidables y, por consiguiente, optimizar la uniformidad de la deposición de vapor.

La operación de un lecho de partículas es muy conocida en la técnica y tal lecho puede ser fluidizado, fijo, horizontal o vertical. El lecho puede estar en movimiento como en una operación continua o ser estático, en el que el vapor es recirculado por el lecho hasta que la cantidad deseada de componente activador se deposita sobre el componente oxidable.

La deposición puede comprender su propio conjunto de variaciones. En la cuarta realización preferida, la corriente de componente(s) activador(es) vaporizado(s) se pone en contacto con un lecho de partículas oxidables más frías. Las temperaturas del (de los) componente(s) activador(es) y componente(s) oxidable(s) se selecciona de forma que, una vez la corriente de vapor se pone en contacto con el componente oxidable, el (los) componente(s) activador(es) se deposita(n) inmediatamente de la corriente de vapor sobre el (los) componente(s) oxidable(s) más frío(s). Una variación alternativa es pasar el (los) componente(s) oxidable(s) más frío(s) a través de una cámara que contiene el (los) componente(s) activador(es) vaporizado(s).

Un experto en la materia reconocerá que un sencillo equilibrio de entalpía determinará la máxima temperatura permisible del componente oxidable sólido.

La temperatura elegida debe estar por debajo de la temperatura de vaporización respectiva del componente activador a la presión de deposición, normalmente atmosférica. El siguiente ejemplo demuestra las matemáticas tal y como se aplican a un metal oxidable. Por tanto, la temperatura inicial debe ser inferior a la temperatura de vaporización a la presión de deposición menos la cantidad de componente activador por el calor de vaporización del componente activador dividido entre el producto de la cantidad de metal oxidable por la capacidad calorífica del metal sólido.

$$[(T_v - T_s) \times C_{pACg} + H_v] \times AC \leq (T_f - T_i) \times (OC \times C_{pOCs})$$

en la que:

$T_v$  = Temperatura del componente activador en su fase vapor inicial.

$T_s$  = Temperatura a la que el componente activador desublima o condensa.

$C_{pOCs}$  = Capacidad térmica del componente oxidable a las condiciones de deposición.

$H_v$  = Calor de desublimación o condensación del componente activador a la temperatura y presión de deposición.

$AC$  = Cantidad de componente activador.

$T_i$  = Temperatura inicial del componente oxidable.

Tf = Temperatura final del componente oxidable.

OC = Cantidad de componente oxidable.

5 CP<sub>ocs</sub> = Capacidad térmica del componente oxidable a las condiciones de deposición.

La temperatura inicial máxima se producirá si la temperatura final del componente oxidable alcanza la temperatura de deposición (sublimación o punto de ebullición). Por tanto, Ts puede sustituirse por Tf y el equilibrio puede resolverse para Ti máxima. Por tanto, Ti debe ser inferior al valor en la siguiente ecuación.

10

$$Ti \leq Ts - [((Tv - Ts) \times Cp_{ACg} + Hv) \times AC / (OC \times Cp_{OCs})]$$

En la práctica querrá mantenerse la temperatura inicial muy por debajo de la temperatura de vaporización.

15 Después de la dispersión de la partícula de eliminación de oxígeno depositada por vapor en la matriz de polímero, cada oquedad de polímero o cápsula que contiene una partícula con el componente oxidable también contendrá un componente activador. En contraposición, cuando una mezcla seca de los componentes activadores y oxidables, se incorpora en la matriz de polímero, las partículas separadas no están frecuentemente en las mismas inmediaciones y el polímero que separa el componente activador del componente oxidable crea una barrera que hace que la  
20 partícula sea prácticamente ineficaz como eliminador de oxígeno.

Las partículas oxidables tienen preferentemente un tamaño de partícula promedio inferior a 50 µm. El hierro es el metal preferido basándose en el coste. Aunque se prefiere el hierro sin templar o templado reducido electrolítico, los  
25 hierros esponjosos reducidos de carbonilo y monóxido de carbono o hidrógeno también son adecuados. Debe observarse que las formas reducidas de hidrógeno y monóxido de carbono, conocidas como hierro esponjoso, son generalmente menos reactivas que el hierro reducido electrolítico.

Aunque el hierro es el componente oxidable preferido por motivos de costes, cobalto, estaño, aluminio, cinc, manganeso y cobre son todos los candidatos para el proceso de la presente invención.

30 También es posible reducir el componente oxidable inmediatamente antes de la deposición de vapor, creándose así un proceso de producción discontinuo o continuo eficiente a partir de materiales de partida oxidados económicos. Por ejemplo, la reducción del óxido de hierro a hierro elemental es muy conocida en la técnica y puede hacerse pasando hidrógeno caliente o monóxido de carbono sobre el metal. El hidrógeno o el monóxido de carbono  
35 reaccionan con el oxígeno dejando un metal poroso reducido. En un proceso discontinuo, la reducción se produciría en la misma cámara que la deposición. En un proceso continuo, la reducción se produciría en una cámara separada y el metal reducido se pasaría a una cámara diferente cuando el componente activador se depositara sobre el metal oxidable.

40 La deposición de vapor como se usa en la presente invención también es muy eficaz cuando se crean partículas de eliminación de oxígeno a escala nanométrica cuando se comparan con las técnicas de puesta en contacto por mezcla o suspensión convencionales. Las partículas de hierro a escala nanométrica son aquellas partículas con diámetros inferiores a 1 micrómetro, preferentemente inferiores a 500 nanómetros, y más preferentemente inferiores a 200 nanómetros.

45 El contacto íntimo del componente activador es esencial para las partículas a escala nanométrica en un medio fijo tal como una película o pared del recipiente. Las mezclas secas de composiciones de eliminación tradicionales no proporcionan suficiente componente activador en contacto íntimo con el nano-hierro para que sea eficaz en un medio fijo.

50 La adición de la etapa de reducción antes de la deposición de vapor es particularmente útil en el tratamiento de nano-hierro. Debido a su piroforicidad, el nano-hierro se trata frecuentemente con aceites o disolventes orgánicos, pudiendo así transportarse y manipularse con seguridad. Estos disolventes reducen frecuentemente la reactividad del nano-hierro. Sin embargo, el hierro completamente oxidado (nano-óxido) está fácilmente disponible a escala  
55 nanométrica y se usa para pigmentos y pinturas.

Este nano-óxido puede disponerse en una cámara de reducción y reducirse a nano-hierro. El nano-hierro puede entonces transportarse a la cámara de deposición de vapor en la que el componente activador vaporizado se deposita luego de la corriente de vapor sobre el nano-hierro. De esta forma, el nano-eliminador de oxígeno puede prepararse en un proceso discontinuo o continuo a partir de nano-óxido.

60

En otra realización, el nano-óxido puede reducirse en la misma cámara que la deposición de vapor.

65 El componente oxidable, particularmente los metales, no necesitan ser 100% puros. Pueden estar presentes elementos de aleación minoritarios tales como níquel, cromo, silicio y otros compuestos. Usando hierro como ejemplo, pueden usarse mezclas de hierro con cantidades menores de otros metales. Las composiciones basadas

en hierro se incorporan en la pared de un recipiente hecho de polímeros formadores de película, preferentemente poliéster aromático, en cantidades de 500 a 10000 partes en peso por partes por millón en peso de polímero, preferentemente 1000 a 6000 partes por partes por millón de polímero. En el caso de eliminadores a escala nanométrica, 200-2000 ppm pueden ser suficientes. Si se usan en envases no transparentes, las cantidades de la composición de eliminación pueden ascender como mucho al 5 por ciento en peso del polímero total - composición de hierro.

De los polímeros formadores de película, se prefiere el poliéster. Poliésteres adecuados incluyen aquellos producidos a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos de 4 a aproximadamente 40 átomos de carbono y glicoles alifáticos o alicíclicos que tienen de 2 a aproximadamente 24 átomos de carbono.

Los poliésteres empleados en la presente invención pueden prepararse mediante procedimientos de polimerización convencionales muy conocidos en la técnica. Los polímeros y copolímeros de poliéster pueden prepararse, por ejemplo, por polimerización en fase fundida que implica la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico, o su diéster correspondiente. También pueden usarse diversos copolímeros resultantes del uso de múltiples dioles y diácidos. Los polímeros que contienen unidades de repetición de sólo una composición química son homopolímeros. Los polímeros con dos o más unidades de repetición químicamente diferentes en la misma macromolécula se llaman copolímeros. La diversidad de las unidades de repetición depende del número de tipos diferentes de monómeros presentes en la reacción de polimerización inicial. En el caso de poliésteres, los copolímeros incluyen hacer reaccionar uno o más dioles con un diácido o múltiples diácidos, y algunas veces se denominan en lo sucesivo terpolímeros.

Como se observa 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 no se limitan a, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido 1,3-fenilendioxidiacético, ácido 1,2-fenilendioxidiacético, ácido 1,4-fenilendioxidiacético, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y similares. Ésteres específicos incluyen, pero no se limitan a, los diversos diésteres ftálicos y naftálicos isoméricos.

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

También pueden usarse comonómeros polifuncionales, normalmente en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 por ciento en moles. Comonómeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico (PMDA) y pentaeritritol. También pueden usarse poliacidos o polioles formadores de poliéster. En la presente invención también pueden ser útiles mezclas de poliésteres y copoliésteres.

Un poliéster preferido es poli(tereftalato de etileno) (PET) formado a partir de la reacción estequiométrica aproximada 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 1:1 a 1:1,6 de ácido naftalendicarboxílico, o su éster, con etilenglicol. 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.

La reacción de esterificación o policondensación del ácido carboxílico o éster con glicol normalmente tiene lugar en presencia de un catalizador. Catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, óxido de antimonio, triacetato de antimonio, etilenglicolato de antimonio, organomagnesio, óxido de estaño, alcóxidos de titanio, dilaurato de dibutil-estaño y óxido de germanio. Estos catalizadores pueden usarse en combinación con acetatos o benzoatos de cinc, manganeso o magnesio. Se prefieren catalizadores que comprenden antimonio. Otro poliéster preferido es poli(tereftalato de trimetileno) (PTT). Puede prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar 1,3-propanodiol con al menos un diácido aromático o éster de alquilo del mismo. Diácidos y ésteres de alquilo preferidos incluyen ácido tereftálico (TPA) o tereftalato de dimetilo (DMT). Por consiguiente, el PTT comprende preferentemente al menos aproximadamente 80 por ciento en moles de tanto TPA como DMT. Otros dioles que pueden copolimerizarse en un poliéster tal incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,4-butanodiol. Ácido isoftálico y ácido sebácico son un ejemplo de uso simultáneo de un ácido aromático y alifático para preparar un copolímero.

Catalizadores preferidos para preparar PTT incluyen compuestos de titanio y de circonio. Compuestos de titanio catalíticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, alquilatos de titanio y sus derivados, sales complejas de titanio,

complejos de titanio con ácidos hidroxicarboxílicos, coprecipitados de dióxido de titanio-dióxido de silicio y dióxido de titanio que contiene metales alcalinos hidratados. Ejemplos específicos incluyen titanato de tetra-(2-etilhexilo), titanato de tetraestearilo, diisopropoxi-bis(acetilacetato)-titanio, di-n-butoxi-bis(trietanolaminato)-titanio, monoacetiltitanato de tributilo, monoacetiltitanato de triisopropilo, titanato de ácido tetrabenzoico, oxalatos y malonatos de titanio alcalino, hexafluorotitanato de potasio y complejos de titanio con ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico. Compuestos de titanio catalíticos preferidos son tetrabutylato de titanio y tetraisopropilato de titanio. También pueden usarse compuestos de circonio correspondientes.

El polímero que usa la presente 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 conferir un matiz azul. Por tanto, en la matriz continua pueden tolerarse pequeñas cantidades de otros polímeros tales como poliolefinas.

La polimerización en fase fundida descrita anteriormente puede ir seguida de una etapa de cristalización, luego una etapa de polimerización en fase sólida (SSP) para lograr la viscosidad intrínseca necesaria para la preparación de ciertos artículos tales como botellas. La cristalización y la polimerización pueden realizarse en una reacción en secadora de tambor en un sistema de tipo discontinuo.

En muchos casos es ventajoso incorporar el eliminador inmediatamente tras la etapa de polimerización del fundido y someter el polímero que contiene el eliminador a la polimerización en fase sólida. El proceso de deposición de vapor de la presente invención crea partículas que no degradan sustancialmente ni coloran el polímero durante la polimerización en fase sólida. En contraposición, el producto del proceso de deposición de líquido orgánico produce decoloración. Se cree que esto procede de los compuestos orgánicos trampa o aductos que están unidos a la partícula.

Alternativamente, la cristalización y la polimerización pueden llevarse a cabo en un proceso en estado sólido continuo por el cual el polímero fluye de un recipiente a otro después de su tratamiento predeterminado en cada recipiente. Las condiciones de cristalización incluyen preferentemente una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 150°C. Las condiciones de polimerización en fase sólida incluyen preferentemente una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 232°C, y más preferentemente de aproximadamente 215°C a aproximadamente 232°C. La polimerización en fase sólida puede llevarse a cabo durante un tiempo suficiente para elevar la viscosidad intrínseca al nivel deseado, que dependerá de la aplicación. Para una aplicación de botella típica, la viscosidad intrínseca preferida es de aproximadamente 0,65 a aproximadamente 1,0 decilitro/gramo como se determina por ASTM D-4603-86 a 30°C en una mezcla 60/40 en peso de fenol y tetracloroetano. El tiempo requerido para alcanzar esta viscosidad puede oscilar de aproximadamente 8 a aproximadamente 21 horas.

Sin embargo, podría usarse un poliéster formador de película de al menos 0,45 dl/g, una V.I. de alimentación del producto intermedio de 0,49 a 0,59 dl/g, o más preferentemente 0,52 a 0,56 dl/g. El polímero también podría ser una resina para botella de poliéster de V.I. de alimentación que oscila de 0,59 a 0,69 dl/g, más preferentemente 0,61 a 0,64 dl/g, con una V.I. típica para botellas que oscila de 0,72 a 0,84 dl/g, más preferentemente 0,74 a 0,82 dl/g. Para bandejas de envasado la V.I. típica oscila de 0,80 a 1,50 dl/g, más preferentemente de 0,89 a 0,95 dl/g. Se observa que mientras que la V.I. medida de un polímero es un valor único, ese valor representa el material compuesto de las diversas longitudes de cadena de moléculas.

En combinación con la invención, el poliéster formador de artículo 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 eliminación de oxígeno pueden añadirse directamente a la operación de combinación del polímero termoplástico o de fabricación del fundido tal como a la sección de extrusión de la misma, después de lo cual la mezcla fundida puede avanzarse directamente a la línea de fabricación de artículos.

Alternativamente, las composiciones pueden combinarse en pellas concentradas de mezcla madre que pueden incorporarse adicionalmente en polímeros para envases para el procesamiento adicional en el artículo deseado.

Los concentrados de resinas de poliéster contienen preferentemente más de 20 partes de la composición de eliminación de oxígeno por cien partes de resina, pero preferentemente entre 5 y 10 partes por cien. Los recipientes que tienen al menos una pared que incorpora los eliminadores de oxígeno de la presente invención son los artículos preferidos. Copas, bolsas, cajas, botellas, tapas y películas envueltas también son ejemplos de tales paredes. Las películas estiradas y sin estirar están incluidas en la definición de paredes del recipiente.

También se contempla proveer artículos de propiedades de barrera al oxígeno tanto activas como pasivas mediante el uso de una o más capas de barrera al gas pasiva conjuntamente con una o más capas según la invención. Alternativamente, la barrera pasiva y la composición de eliminación de oxígeno pueden estar ambas en la misma capa.

Por tanto, para productos que requieren larga estabilidad en almacén, una capa de eliminación de oxígeno según la presente invención puede usarse conjuntamente con una capa de barrera al gas pasiva.

5 Otra ventaja de las partículas preparadas por los procesos reivindicados y de los polímeros y artículos fabricados en los que se incorporan es su estabilidad durante el almacenamiento, es decir, carecen de reactividad en ausencia de humedad, lo que permite largos periodos de almacenamiento antes del llenado.

10 Como se ha mencionado, los recipientes que tienen al menos una pared transmisora de la luz que comprende las composiciones de eliminación de oxígeno de la presente invención poseen ventajosamente tanto alta eficiencia de eliminación como la propiedad única del florecimiento reducido de la partícula tras reaccionar con oxígeno en presencia de humedad. La reducción del tamaño de eflorescencias también se produce en recipientes que tienen valores de turbidez que se encuentran dentro de un intervalo comercialmente aceptable.

15 Muchos polímeros son transparentes, pero los polímeros que son transparentes a la luz visible pueden volverse opacos como resultado de la presencia de aditivos tales como cargas, eliminadores, estabilizadores y aditivos similares. La opacidad resulta de la dispersión de la luz que se produce dentro del material.

20 La turbidez es la medida de la cantidad de desviación de la luz de la dirección de transmitancia al menos 2,5 grados.

El color y el brillo de un artículo de poliéster pueden observarse visualmente, y también pueden determinarse cuantitativamente mediante un espectrómetro HunterLab ColorQuest. Este instrumento usa la designación 1976 CIE,  $a^*$ ,  $b^*$  y  $L^*$  de color y brillo. Una coordenada  $a^*$  define un eje de color en el que los valores positivos están hacia el extremo rojo del espectro de color y los valores negativos están hacia el extremo verde.

25 La coordenada  $b^*$  define un segundo eje de color en el que los valores positivos están hacia el extremo amarillo y los valores negativos están hacia el extremo azul.

30 Valores de  $L^*$  mayores indican un potenciamiento del brillo del material.

Como se indica, los recipientes que comprenden al menos una pared que incorpora los eliminadores de oxígeno preparados por la presente invención no presentan una eflorescencia tan grande como la que presentan los eliminadores convencionales tras el envejecimiento.

35 La observación bajo microscopio de la pared tras el envejecimiento muestra un número limitado de puntos negros uniformemente distribuidos dentro de la pared; el área de la pared ocupada por los puntos es una pequeña fracción del área total. Por el contrario, la pared de los recipientes que incorporan eliminadores de oxígeno de la técnica anterior muestra puntos visuales marcados debido a la formación de grandes eflorescencias distribuidas a lo largo de la pared. Los eliminadores convencionales también muestran una coloración amarilla/naranja. Las composiciones enumeradas en los ejemplos mostraron un oscurecimiento de la pared del recipiente, pero no un desplazamiento a amarillo/naranja en el color.

45 Los parámetros de color de la pared de los recipientes fabricados por la presente invención muestran una pequeña disminución en los valores  $a^*$  negativos y los valores  $b^*$  positivos referidos a los valores  $a^*$  y  $b^*$  de la pared que no contiene eliminadores, mientras que las paredes que incorporan eliminadores de la técnica anterior muestran valores  $a^*$  positivos y un aumento de los valores  $b^*$  positivos.

50 Los recipientes de pared preferidos son botellas estiradas con un espesor de aproximadamente 280 a 410  $\mu\text{m}$  y valores de turbidez de aproximadamente el 1% o menos por milésima de pulgada de espesor. Obsérvese que todas las paredes laterales de las botella usadas en los ejemplos se encuentran dentro del espesor observado.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para fines de ilustración de la preparación de la composición y las propiedades de composición y no pretenden limitar el alcance de la invención.

55 Aunque el mejor modo y realización preferida de la invención se han expuesto de acuerdo con los estatutos de patentes, el alcance de la presente invención no se limita a éstos, sino que se define por las reivindicaciones adjuntas. Por tanto, el alcance de la invención incluye todas las modificaciones y variaciones que se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones

#### 60 Procedimiento convencional de evaluación

Cada serie de partículas de eliminación se evaluó para la eliminación de oxígeno y la estética de botellas del siguiente modo:

65 A menos que se indique de otro modo, las partículas de eliminación se dispersaron en la matriz de polímero de preformas de tanto 52 como 27 gramos mezclando 6 g de las partículas de eliminación de oxígeno con 1994 g de un

copoliéster de PET comercialmente disponible (8006S suministrado por M&G Polymers USA, LLC) que previamente se había secado durante la noche en una estufa de vacío a 150°C en un bote. Entonces, la mezcla física se cargó a una máquina de moldeo por inyección que fundió el polímero y dispersó las partículas en las preformas. Las preformas se soplaron en botellas tanto de 2 litros, como de 600 ml, respectivamente, después de envejecerse durante un día. En el caso de las partículas de eliminación a escala nanométrica, 1000 ppm de las partículas de eliminación se añadieron al polímero.

Se cortaron paneles de las paredes de las botellas y se analizaron para la capacidad de eliminación de oxígeno usando el método de prueba de eliminación acelerada de oxígeno descrito en la sección de métodos. Los datos de oxígeno se enumeran en la Tabla I y demuestran el alto grado de eliminación y la naturaleza desencadenable del eliminador. La Tabla II enumera la estética de las botellas de turbidez, L\*, a\* y b\*.

#### Ejemplo I - Fe<sup>0</sup> / 10% de FeCl<sub>3</sub> en recipiente cerrado

Un matraz Erlenmeyer de 50 ml con tapa roscada se secó a 150°C bajo nitrógeno (nitrógeno) y se enfrió a temperatura ambiente. Entonces, el matraz se cargó con el componente activador (5,42 g o 0,033 moles de FeCl<sub>3</sub> anhidro obtenido de Aldrich Chemical Company) y 55,8 g (1,0 mol) de componente oxidable (polvo de hierro esponjoso reducido de North American Hoganas, calidad XCS 50). El FeCl<sub>3</sub> (punto de ebullición de 316°C, temperatura de vaporización de 300°C) se convirtió en un gas y se puso en contacto con hierro reducido poniendo el matraz con tapa en un baño de arena fluidizado a 300°C durante la noche. El FeCl<sub>3</sub> se depositó sobre el hierro enfriando el matraz bajo nitrógeno. Las partículas resultantes se rompieron y se machacaron en partículas más finas. Las partículas de eliminación de oxígeno contuvieron el 3,28 por ciento en peso de cloruro.

El análisis de eliminación de oxígeno mostró que hubo poca reactividad bajo condiciones secas, pero un alto grado de reactividad cuando estaba húmedo. Esto indicó que el sistema era altamente reactivo y también desencadenable.

#### Ejemplo II - Fe<sup>0</sup> / FeCl<sub>3</sub> en un lecho fluidizado

Un reactor de deposición tubular de lecho fluidizado se cargó con 5,45 kg de polvo de metal de hierro electrolíticamente reducido de tamaño -38/+20 micrómetros (calidad EA-230, disponible de OMG, ahora North American Hoganas). El corte del tamiz de -38/+20 se obtuvo cribando el polvo a través de tamices Tyler de 38 micrómetros y 20 micrómetros y recuperando la parte de encima del tamiz de 20 micrómetros. El lecho de polvo de hierro se fluidizó pasando una tasa suficiente de nitrógeno a través de una placa distribuidora de nitrógeno y a través del lecho.

El FeCl<sub>3</sub> (Aldrich, EE.UU.) se vaporizó en la fase gas en un segundo recipiente de reacción llamado un vaporizador o sublimador. Se dispusieron 26 g de FeCl<sub>3</sub> (nominalmente 0,5% en peso/peso de FeCl<sub>3</sub>) en el vaporizador que se encerró en un baño de arena a 300°C. El FeCl<sub>3</sub> se transportó al lecho fluidizado pasando nitrógeno sobre la parte superior del FeCl<sub>3</sub>, tomando el nitrógeno que contiene el FeCl<sub>3</sub> los vapores de la parte superior del reactor y llevándolo por una línea de transferencia aislada trazada al reactor tubular de lecho fluidizado que contiene el polvo de metal hierro fluidizado. El FeCl<sub>3</sub> vaporizado se puso en contacto con el hierro introduciendo el FeCl<sub>3</sub> justo por encima de la placa distribuidora de nitrógeno del reactor tubular.

Después de que el FeCl<sub>3</sub> en el vaporizador alcanzara 300°C, la temperatura del baño de arena se aumentó a 340°C durante 1 h. Durante las dos horas siguientes, el vaporizador se mantuvo a 340°C, tiempo durante el cual la temperatura del hierro aumentó a 56°C. Este aumento de la temperatura del hierro indica la deposición de FeCl<sub>3</sub> sobre el hierro más frío debido al calor latente de vaporización liberado durante el cambio de fase de vapor a sólido. Después de dos horas se desconectaron el calor y el nitrógeno al vaporizador, entonces el hierro fluidizado se enfrió a menos de 45°C y se descargó. Al abrir el vaporizador quedó 1 g de un sólido rojo anaranjado (supuestamente Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

De nuevo, la reactividad es bastante alta, considerando particularmente que sólo había el 0,5% en peso/peso de FeCl<sub>3</sub> frente al ejemplo I que tenía nominalmente el 10% en peso/peso de FeCl<sub>3</sub> sobre el hierro.

#### Ejemplo III - Fe<sup>0</sup> / AlCl<sub>3</sub> en un recipiente cerrado

Un matraz Erlenmeyer de 50 ml con una tapa roscada se secó a 150°C y se enfrió a temperatura ambiente. Se dispusieron 2,5 g (0,019 mol) de AlCl<sub>3</sub> anhidro (Aldrich, temperatura de sublimación 178°C) y 100 g (1,8 moles) de polvo de hierro de -20 micrómetros reducido en el matraz. El polvo de -20 micrómetros se obtuvo tamizando polvo de metal hierro electrolíticamente reducido de calidad EA-230 (disponible de OMG, ahora North American Hoganas). El matraz que contenía el AlCl<sub>3</sub> y el hierro se cerró con la tapa y se agitó para mezclar los componentes. El AlCl<sub>3</sub> se vaporizó y se puso en contacto con el hierro poniendo el matraz en un baño de arena fluidizado a 175°C durante 3 h, agitando el matraz cada 30-60 minutos para romper la masa sueltamente aglomerada. El AlCl<sub>3</sub> se depositó sobre el hierro enfriando el matraz hasta temperatura ambiente bajo nitrógeno. Las partículas resultantes se rompieron y se machacaron. El análisis mostró el 2,02% de cloruro total sobre las partículas.

En esta evaluación, 4 g de partículas se dispersaron en 1996 g de copoliéster y la botella resultante fue una botella de paneles fijados con calor. Las botellas también se combinaron con 2000 ppm de las partículas y 5% de nailon MXD6 6001 de Mitsubishi Gas Chemical. En estas botellas no se realizó prueba de oxígeno acelerado.

#### 5 **Ejemplo IV** - Fe<sup>0</sup> / 5% de AlCl<sub>3</sub> en un lecho fluidizado

El reactor tubular de lecho fluidizado del ejemplo II se cargó con 5,45 kg de polvo de hierro electrolítico EA-230 (disponible de OMG, ahora North American Hoganas, EE.UU.) tamizado a -20 micrómetros. El vaporizador del ejemplo II contuvo 272,6 g de AlCl<sub>3</sub> (Aldrich, EE.UU.) y se puso en un baño de arena a 225°C. A diferencia del ejemplo II, nitrógeno caliente se pasó por el gas de AlCl<sub>3</sub>, se tomó de la parte superior del vaporizador y se transportó a través de una línea de transferencia aislada trazada al reactor tubular de lecho fluidizado que contenía el hierro fluidizado. La corriente gaseosa de AlCl<sub>3</sub> se puso en contacto con el hierro introduciendo el gas en el reactor tubular justo por encima de la placa distribuidora de nitrógeno. El proceso se llevó a cabo pasando 15 minutos, desde el momento en el que la temperatura inmediatamente por encima de la placa distribuidora en el vaporizador alcanzó la de la parte superior del vaporizador. La deposición del AlCl<sub>3</sub> sobre el hierro fue evidente a medida que la temperatura del hierro aumentó a 57°C. Luego se desconectaron el calor y nitrógeno al vaporizador y los materiales en el lecho fluidizado empezaron a enfriarse. El hierro se descargó cuando se enfrió por debajo de 45°C. Al abrir el vaporizador no quedó esencialmente AlCl<sub>3</sub>. Además, no se observaron indicios de AlCl<sub>3</sub> en la parte superior del reactor que contenía hierro.

#### 20 **Ejemplo Va** - Nano-Fe<sup>0</sup> de "230 nm" / 2% de AlCl<sub>3</sub> en un lecho fluidizado

La reducción del nano-hierro se llevó a cabo disponiendo 3,1 kg de óxido férrico (R 1299, que medía 230 nanómetros de diámetro antes de la reducción, disponible de Elementis Pigments, East Saint Louis, Illinois, EE.UU.) en un reactor tubular de lecho fluidizado del ejemplo II. El reactor se colocó en un baño de arena y se calentó mientras que se pasaba nitrógeno en la base del reactor a una tasa suficiente para fluidizar el lecho. Cuando el reactor alcanzó una temperatura de 450°C, el flujo de gas se cambió de nitrógeno a hidrógeno. El hidrógeno se pasó por el reactor durante 1 h, manteniéndose la temperatura a aproximadamente 500-510°C. Entonces, el nitrógeno se sustituyó por hidrógeno, y el reactor se sacó del baño de arena y se dejó enfriar sin abrir durante la noche.

Se dispusieron 43 g de AlCl<sub>3</sub> (Aldrich) en el vaporizador del ejemplo II y en un baño de arena a 225°C. Se pasó nitrógeno caliente sobre la parte superior del AlCl<sub>3</sub>, se llevó de nuevo a la parte superior del reactor, se transportó por una línea de transferencia aislada trazada al reactor tubular que contenía el nano-hierro reducido fluidizado. El AlCl<sub>3</sub> se puso en contacto con el hierro introduciendo el AlCl<sub>3</sub> en el reactor tubular en un punto justo por encima de la placa distribuidora de nitrógeno. La temperatura del hierro aumentó, lo que indica la deposición del AlCl<sub>3</sub>. El proceso continuó durante 30 minutos después de que las temperaturas en el vaporizador alcanzaran las del baño de arena. Entonces se desconectaron el calor y el nitrógeno al vaporizador y el hierro se enfrió por debajo de 45°C. El producto se recubrió con aproximadamente 500 ml de aceite mineral y se descargó. Al abrir el vaporizador, quedaron 11 g de AlCl<sub>3</sub>.

#### 40 **Ejemplo Vb** - Nano-Fe<sup>0</sup> de "10 x 100 nm" / 10% de AlCl<sub>3</sub> en un lecho fluidizado

Se redujeron 1,95 kg de óxido férrico (AC-1022 de Johnson Matthey, Jacksonville Florida, EE.UU.) del mismo modo que el ejemplo Va. Se vaporizó cloruro de aluminio (AlCl<sub>3</sub>) (Aldrich, 136 g) pasando nitrógeno caliente a través del lecho de AlCl<sub>3</sub> que estaba contenido en un reactor tubular sumergido en un baño de arena a 225°C. El nitrógeno que contenía AlCl<sub>3</sub> se llevó a la parte superior del reactor y se puso en contacto con el hierro introduciendo el AlCl<sub>3</sub> en el reactor tubular que contiene hierro en un punto justo por encima de la placa distribuidora de nitrógeno. La temperatura del hierro aumentó, que indica la deposición del AlCl<sub>3</sub>. El proceso continuó durante 30 minutos después de que las temperaturas en el vaporizador alcanzaran las del baño de arena. Entonces se desconectaron el calor y el nitrógeno al vaporizador y el hierro se enfrió por debajo de 45°C. El producto fue pirofórico, por lo que dos botes de 8 oz (226,8 g) se llenaron con polvo seco bajo nitrógeno y cerraron. Se añadieron alcoholes minerales desgasificados (1,5 l) y la suspensión resultante se descargó. Esencialmente no se observó AlCl<sub>3</sub> en el vaporizador.

#### 55 **Ejemplo Vc** - Nano-Fe<sup>0</sup> de "10 x 100 nm" / 20% de AlCl<sub>3</sub> en un lecho fluidizado

El proceso del ejemplo Vb se repitió usando 272 g de AlCl<sub>3</sub>. No se probó que el producto fuera pirofórico, pero por precaución se trató como en el ejemplo Vb.

#### 60 **Ejemplo Vd** - Nano-Fe<sup>0</sup> de "80 nm" / 10% de AlCl<sub>3</sub> en un lecho fluidizado

Se redujeron 1,96 kg de óxido férrico (ColorTherm Red 110M de Bayer) en el modo explicado brevemente en el ejemplo Va.

Entonces, mediante vapor se depositaron 136 g de AlCl<sub>3</sub> (Aldrich) sobre ColorTherm Red 110M reducido del mismo modo que se describe en Vb.

**Ejemplo VIa** - Comparación de Fe<sup>0</sup> / AlCl<sub>3</sub> mezclado

Bajo una atmósfera de nitrógeno se añadió polvo de cloruro de aluminio directamente a polvo de hierro electrolítico al 2,5% y 10% en peso basado en el peso de hierro y se mezcló durante dos horas a temperatura ambiente en un molino de rodillos. Éstos se rotulan VIa y VIb, respectivamente. Se fabricaron botellas de 2 litros y se midieron las propiedades de las paredes laterales. La turbidez de Hunter para el 10% de mezcla a 3000 ppm de hierro fue el 53% y muy por encima de cualquier criterio comercialmente aceptable para una botella transparente.

**Ejemplo VIc** - Comparación

Una mezcla seca de 3000 ppm de peso de hierro del eliminador Freshblend™ de Multisorb Technologies, Buffalo, Nueva York, EE.UU., se moldeó por inyección con PET en una preforma de 52,5 gramos y se fabricó una botella (véase "Multiple Functionality Sorbents", Calvo, William D. Proceedings de ACTIVEPack Conference, p9 (2003) (anunciando la comercialización de Freshblend™ para poliéster). La pared lateral se sometió a la prueba de absorbancia de oxígeno acelerada (0,11 cm<sup>3</sup> de O<sub>2</sub>/g de polímero/1000 ppm de Fe). Aunque las composiciones tuvieron absorbancia de eliminador de oxígeno comparables, el tamaño de las eflorescencias es significativamente más pequeño para el ejemplo I, el objeto de la presente invención.

**Ejemplos VIId y VIe** – Otras comparaciones de mezclas

Las composiciones se prepararon mezclando hierro y NaCl (8% en peso/peso de peso basado en peso de hierro) y mezclando hierro y NaHSO<sub>4</sub> (10% en peso/peso basado en peso de hierro como se describe en la patente de Estados Unidos nº 5.885.481). Estas mezclas se prepararon añadiendo la sal apropiada directamente al polvo de hierro y luego mezclando mecánicamente la mezcla en un molino rotatorio. Estas dos composiciones se rotulan VIId y VIe, respectivamente, y se convirtieron en botellas de 2 litros que contenían 4000 ppm de cualquiera de las dos mezclas.

**Ejemplos VII** - Idoneidad para la polimerización en estado sólido

Esta serie demuestra la mejora de la deposición de vapor con respecto a la deposición de una disolución orgánica. El material depositado por vapor (VIIa frente a VIIb) no presenta el desplazamiento de color presentado por el eliminador depositado orgánico (VIIc frente a VIId), en particular después del tratamiento térmico tal como polimerización en fase sólida. VIIa y VIIb se soplaron en botellas de 0,5 l, mientras que VIIc y VIId se soplaron en botellas de 2 litros. Por tanto, la comparación es el cambio en el color dentro de la misma botella.

El ejemplo VIIa es la botella del ejemplo IV. Aquí se llevó a cabo por separado para claridad de la comparación.

En el ejemplo VIIb, 3000 ppm del hierro del ejemplo IV se combinaron mediante una prensa extrusora de doble husillo en la resina alimentada (viscosidad intrínseca nominal de 0,49) Cleartuf® 8006S disponible de M&G Polymers, EE.UU. Entonces, la resina alimentada cristalizó y polimerizó en su fase sólida a vacío hasta que la V.I. alcanzó 0,84. Entonces, el material se sopló en botellas usando los procedimientos descritos anteriormente.

En el ejemplo VIIc se hicieron botellas usando 3000 ppm del eliminador preparado depositando AlCl<sub>3</sub> de una disolución orgánica sobre hierro como se enseña en el ejemplo 1 de la solicitud de patente europea 03425549.7 titulada Composiciones eliminadoras de oxígeno y la aplicación de las mismas en recipientes de envase presentada el 14 de agosto de 2003, incorporada por referencia.

En el ejemplo VIId, 3000 ppm del eliminador del ejemplo VIIc se combinaron en poliéster, se polimerizaron en fase sólida y se fabricaron botellas similarmente al ejemplo VIIb.

Tabla I – Rendimiento de la eliminación de oxígeno

Ej.	Descripción	Días de envejecimiento en vial de CG	Reactividad en seco (conc. de O <sub>2</sub> por gramo de polímero)	Reactividad en húmedo (conc. de O <sub>2</sub> por gramo de polímero)	Reactividad en húmedo (conc. de O <sub>2</sub> por gramo de polímero por 1000 ppm de composición de eliminación)
I	Fe <sup>0</sup> /FeCl <sub>3</sub> en recipiente cerrado	1		0,028	0,009
		4		0,102	0,034
II	Fe <sup>0</sup> /0,5% de FeCl <sub>3</sub> en un lecho fluidizado, 3000 ppm	1		0,02	0,007
		3		0,05	0,017

	en PET	10		0,08	0,027
IV	Fe <sup>0</sup> /5% de AlCl <sub>3</sub> en un lecho fluidizado	1	0,004	0,06	0,02
		4	0,016	0,18	0,06
		10	0,020	0,28	0,093
Va	Nano-Fe <sup>0</sup> de "230 nm" / 2,0% de AlCl <sub>3</sub> en un lecho fluidizado	1	0,005	0,02	0,02
		3	0,007	0,02	0,02
		10	0,014	0,04	0,04
Vb	Nano-Fe <sup>0</sup> de "10 x 100 nm" / 10% de AlCl <sub>3</sub> en un lecho fluidizado, 1000 ppm	1	0,016	0,037	0,037
		3	0,021	0,054	0,054
		5	0,016	0,065	0,065
Vc	Nano-Fe <sup>0</sup> de "10 x 100 nm" / 20% de AlCl <sub>3</sub> , en un lecho fluidizado, 1000 ppm	1	0,008	0,030	0,030
		3	0,011	0,047	0,047
		5	0,007	0,046	0,046
Vd	Nano-Fe <sup>0</sup> de 80 nm / 10% de AlCl <sub>3</sub> en un lecho fluidizado, 1000 ppm	1	0,0144	0,027	0,027
		3	0,017	0,032	0,032
		5	0,011	0,031	0,031
Vla	2,5% en peso de mezcla seca de AlCl <sub>3</sub> , 3000 ppm en PET	3		0,07	0,023
Vlc	3000 ppm de Freshblend™ en PET	1		0,07	0,023
		3		0,16	0,053
		10		0,34	0,113
Vld	8% en peso de NaCl sobre Fe, mezclado a 4000 ppm en PET	10		0,19	0,0475
Vle	10% en peso de NaHSO <sub>4</sub> sobre Fe, mezclado a 4000 ppm en PET	10		0,34	0,085

Tabla II – Datos de las botellas

Ejemplo	Composición de Fe	Turbidez de Hunter (%)	L*	a*	b*
Vla	2,5% en peso de mezcla seca de AlCl <sub>3</sub> , 3000 ppm en PET	19,84			
VIIa	Fe <sup>0</sup> / 5% de AlCl <sub>3</sub> en un lecho fluidizado (3000 ppm) en PET	21	77,15	-0,07	2,29
VIIb	Fe <sup>0</sup> / 5% de AlCl <sub>3</sub> en un lecho fluidizado después de SSP		77,13	-0,11	2,93
VIIc	2,5% en peso de AlCl <sub>3</sub> - etanol, 3000 ppm en PET, mezclado en máquina de inyección	15,69	84,37	0,03	3,26
VIIId	2,5% en peso de AlCl <sub>3</sub> - etanol, 3000 ppm en PET después de SSP	18,27	83,58	-0,13	3,26

Procedimientos analíticos

5

## PRUEBA DE ABSORBANCIA DE OXÍGENO ACELERADA - MUESTRAS DE POLÍMERO

Muestras de paredes laterales de botellas de las composiciones que contienen hierro se cortan a un tamaño predeterminado con un molde y los pesos de las muestras de las paredes laterales se registran al 0,01 g más próximo. Las muestras se colocan en viales de cromatografía de gases de 20 ml. Los viales se analizan tanto secos, como con activación. Las muestras (húmedas) activadas se activan poniendo 2 ml de ácido acético 0,001 M acuoso en el vial antes de cerrarse por plegado. Las muestras de las paredes laterales se almacenan a 50°C. Los viales

10

individuales se analizan por cromatografía de gases para el consumo de oxígeno frente a un control en el intervalo de tiempo prescrito.

#### VISCOSIDAD INTRÍNSECA

5 La viscosidad intrínseca de poli(tereftalato de etileno) de peso molecular intermedio y de baja cristalinidad y polímeros relacionados que son solubles en 60/40 de fenol/tetracloroetano se determinó disolviendo 0,1 gramos de polímero o pella molida en 25 ml de disolución 60/40 de fenol/tetracloroetano y determinando la viscosidad de la disolución a 30°C +/-0,05 con respecto al disolvente a la misma temperatura usando un viscosímetro Ubbelohde 1B.  
10 La viscosidad intrínseca se calcula usando la ecuación de Billmeyer basada en la viscosidad relativa.

15 La viscosidad intrínseca de poli(tereftalato de etileno) de alto peso molecular o altamente cristalino y polímeros relacionados que no son solubles en fenol/tetracloroetano se determinó disolviendo 0,1 gramos de polímero o pella molida en 25 ml de 50/50 de ácido trifluoroacético/diclorometano y determinando la viscosidad de la disolución a 30°C +/- 0,05 con respecto al disolvente a la misma temperatura usando un viscosímetro de tipo OC Ubbelohde. La viscosidad intrínseca se calcula usando la ecuación de Billmeyer y se convierte usando una regresión lineal para obtener resultados que están de acuerdo con aquellos obtenidos usando 60/40 de disolvente fenol/tetracloroetano. La regresión lineal es:

20  $VI \text{ en } 60/40 \text{ de fenol / tetracloroetano} = 0,8229 \times VI \text{ en } 50/50 \text{ de ácido trifluoroacético / diclorometano} + 0,0124$

#### LA MEDICIÓN DE LA TURBIDEZ DE HUNTER

25 Las mediciones se hicieron a través de las paredes laterales de las botellas. Se usó un sistema de espectrofotómetro HunterLab ColorQUEST Sphere equipado con un ordenador IBM PS/2 modelo 50Z, impresora de matriz de puntos IBM Proprinter II, soportes para especímenes surtidos y placas de calibrado verdes, grises y blancas y trampa de luz. El sensor de esfera integrante del espectrocolorímetro HunterLab es un instrumento de medición del color y el aspecto. La luz de la lámpara difunde por la esfera integrante y pasa tanto a través (se transmite), como reflejada (reflectancia) de un objeto a 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 matriz de diodos de silicona. Las señales de los diodos pasan a través de un amplificador a un convertidor y son manipuladas para producir los datos. Los datos de turbidez son proporcionados por el software. Es la relación calculada de la transmitancia de la luz difusa con respecto a la transmitancia de la luz total multiplicado por 100 para dar un “% de turbidez” (siendo 0% un material transparente y siendo 100% un material opaco). Las muestras preparadas para tanto la transmitancia, como la reflectancia deben estar limpias y libres de cualquier arañazo superficial o abrasión.  
30 El tamaño de la muestra debe estar de acuerdo con la geometría de la abertura de la esfera y en el caso de la transmitancia el tamaño está limitado por la dimensión del compartimento. Cada muestra se prueba en cuatro sitios diferentes, por ejemplo, sobre la pared lateral de la botella o área de película representativa.

40 Se empleó un medidor de espesor por efecto de Hall Panametrics Magna-Mike 8000 para medir el espesor de la pared lateral de las botellas.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una partícula de eliminación de oxígeno, en el que la partícula comprende al menos un componente oxidable y al menos un componente activador, y dicho proceso comprende poner en contacto el  
5 componente oxidable con un gas que contiene un vapor del componente activador y depositar el componente activador del gas sobre el componente oxidable tanto en forma líquida como sólida.
2. El proceso según la reivindicación 1, en el que el componente activador contiene un haluro.
- 10 3. El proceso según la reivindicación 1, en el que el componente activador es un haluro metálico.
4. El proceso según la reivindicación 1, en el que el componente activador es un compuesto de halógeno hidrolizable por un disolvente prótico.
- 15 5. El proceso según la reivindicación 1, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ , n-butil- $\text{SnCl}_3$  y  $\text{AlBr}_3$ .
6. El proceso según la reivindicación 1, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto  
20 seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
7. El proceso según la reivindicación 1, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{AlBr}_3$ .
8. El proceso según la reivindicación 1, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto  
25 seleccionado del grupo que consiste en  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
9. El proceso según la reivindicación 1, en el que el componente oxidable comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un metal oxidable y aleación de metal oxidable.
- 30 10. El proceso según la reivindicación 1, en el que el componente oxidable comprende un metal oxidable seleccionado del grupo que consiste en hierro, aluminio, cobre, cinc, manganeso y magnesio.
11. El proceso según la reivindicación 10, en el que el componente activador contiene un haluro.
- 35 12. El proceso según la reivindicación 10, en el que el componente activador es un haluro metálico.
13. El proceso según la reivindicación 10, en el que el componente activador es un compuesto de halógeno hidrolizable por un disolvente prótico.
- 40 14. El proceso según la reivindicación 10, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ , n-butil- $\text{SnCl}_3$  y  $\text{AlBr}_3$ .
15. El proceso según la reivindicación 10, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto  
45 seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
16. El proceso según la reivindicación 10, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{AlBr}_3$ .
- 50 17. El proceso según la reivindicación 10, en el que el componente activador consiste en  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
18. El proceso según la reivindicación 10, en el que el componente oxidable comprende hierro.
19. El proceso según la reivindicación 18, en el que el componente activador contiene un haluro.
- 55 20. El proceso según la reivindicación 18, en el que el componente activador es un haluro metálico.
21. El proceso según la reivindicación 18, en el que el componente activador es un compuesto de halógeno hidrolizable por un disolvente prótico.
- 60 22. El proceso según la reivindicación 18, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ , n-butil- $\text{SnCl}_3$  y  $\text{AlBr}_3$ .
23. El proceso según la reivindicación 18, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto  
65 seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
24. El proceso según la reivindicación 18, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto

- seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlBr}_3$  y  $\text{AlCl}_3$ .
- 5 25. El proceso según la reivindicación 18, en el que el componente activador consiste en un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
26. El proceso según la reivindicación 10, en el que el componente oxidable comprende aluminio.
27. El proceso según la reivindicación 26, en el que el componente activador contiene un haluro.
- 10 28. El proceso según la reivindicación 26, en el que el componente activador es un haluro metálico.
29. El proceso según la reivindicación 26, en el que el componente activador es un compuesto de halógeno hidrolizable por un disolvente prótico.
- 15 30. El proceso según la reivindicación 26, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ , n-butyl- $\text{SnCl}_3$  y  $\text{AlBr}_3$ .
- 20 31. El proceso según la reivindicación 26, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
32. El proceso según la reivindicación 26, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlBr}_3$  y  $\text{AlCl}_3$ .
- 25 33. El proceso según la reivindicación 26, en el que el componente activador consiste en un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
34. El proceso según la reivindicación 1, en el que la forma oxidada del componente oxidable se reduce de un estado de oxidación más alto en una cámara seleccionada del grupo que consiste en la misma cámara en la que el componente oxidable se pone en contacto con el componente activador y una cámara conectada a la cámara en la que el componente oxidable se pone en contacto con el componente activador.
- 30 35. El proceso según la reivindicación 34, en el que el componente activador contiene un haluro.
36. El proceso según la reivindicación 34, en el que el componente activador es un haluro metálico.
- 35 37. El proceso según la reivindicación 34, en el que el componente activador es un compuesto de halógeno hidrolizable por un disolvente prótico.
38. El proceso según la reivindicación 34, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ , n-butyl- $\text{SnCl}_3$  y  $\text{AlBr}_3$ .
- 40 39. El proceso según la reivindicación 34, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
- 45 40. El proceso según la reivindicación 34, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlBr}_3$  y  $\text{AlCl}_3$ .
- 50 41. El proceso según la reivindicación 34, en el que el componente activador consiste en un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
42. El proceso según la reivindicación 34, en el que el componente oxidable comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un metal oxidable y aleación de metal oxidable.
- 55 43. El proceso según la reivindicación 34, en el que el componente oxidable comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un metal y aleación metálica oxidables en el que al menos un metal se selecciona del grupo que consiste en hierro, aluminio, cobre, cinc, manganeso y magnesio.
44. El proceso según la reivindicación 43, en el que el componente activador contiene un haluro.
- 60 45. El proceso según la reivindicación 43, en el que el componente activador es un haluro metálico.
46. El proceso según la reivindicación 43, en el que el componente activador es un compuesto de halógeno hidrolizable por un disolvente prótico.
- 65 47. El proceso según la reivindicación 43, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ , n-butyl- $\text{SnCl}_3$  y  $\text{AlBr}_3$ .

48. El proceso según la reivindicación 43, en el que el componente activador comprende  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
- 5 49. El proceso según la reivindicación 43, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlBr}_3$  y  $\text{AlCl}_3$ .
50. El proceso según la reivindicación 43, en el que el componente activador consiste en un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
- 10 51. El proceso según la reivindicación 34, en el que el componente oxidable comprende hierro.
52. El proceso según la reivindicación 51, en el que el componente activador contiene un haluro.
- 15 53. El proceso según la reivindicación 51, en el que el componente activador es un haluro metálico.
54. El proceso según la reivindicación 51, en el que el componente activador es un compuesto de halógeno hidrolizable por un disolvente prótico.
- 20 55. El proceso según la reivindicación 51, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ , n-butyl- $\text{SnCl}_3$  y  $\text{AlBr}_3$ .
56. El proceso según la reivindicación 51, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
- 25 57. El proceso según la reivindicación 51, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlBr}_3$  y  $\text{AlCl}_3$ .
58. El proceso según la reivindicación 51, en el que el componente activador consiste en un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
- 30 59. El proceso según la reivindicación 34, en el que el componente oxidable comprende aluminio.
60. El proceso según la reivindicación 59, en el que el componente activador contiene un haluro.
- 35 61. El proceso según la reivindicación 59, en el que el componente activador es un haluro metálico.
62. El proceso según la reivindicación 59, en el que el componente activador es un compuesto de halógeno hidrolizable por un disolvente prótico.
- 40 63. El proceso según la reivindicación 59, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ , n-butyl- $\text{SnCl}_3$  y  $\text{AlBr}_3$ .
- 45 64. El proceso según la reivindicación 59, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
65. El proceso según la reivindicación 59, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlBr}_3$  y  $\text{AlCl}_3$ .
- 50 66. El proceso según la reivindicación 59, en el que el componente activador consiste en un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
67. El proceso según la reivindicación 1, en el que el componente oxidable comprende cobalto.
68. El proceso según la reivindicación 67, en el que el componente activador contiene un haluro.
- 55 69. El proceso según la reivindicación 67, en el que el componente activador es un haluro metálico.
70. El proceso según la reivindicación 67, en el que el componente activador es un compuesto de halógeno hidrolizable por un disolvente prótico.
- 60 71. El proceso según la reivindicación 67, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ , n-butyl- $\text{SnCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  y  $\text{CoCl}_3$ .
- 65 72. El proceso según la reivindicación 67, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .

73. El proceso según la reivindicación 67, en el que el componente activador comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{AlBr}_3$  y  $\text{AlCl}_3$ .
- 5 74. El proceso según la reivindicación 67, en el que el componente activador consiste en un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ .
75. El proceso de la reivindicación 1, en el que el componente oxidable comprende hierro y el componente activador comprende  $\text{AlCl}_3$ .
- 10 76. El proceso de la reivindicación 1, en el que el componente oxidable consiste esencialmente en hierro y el componente activador consiste esencialmente en  $\text{AlCl}_3$ .
- 15 77. Un proceso para preparar una partícula de eliminación de oxígeno en el que la partícula comprende al menos un componente oxidable y al menos un componente activador, y dicho proceso comprende poner en contacto el componente activador con un gas que contiene un vapor del componente oxidable y depositar el componente oxidable del gas sobre el componente activador tanto en forma líquida como sólida.

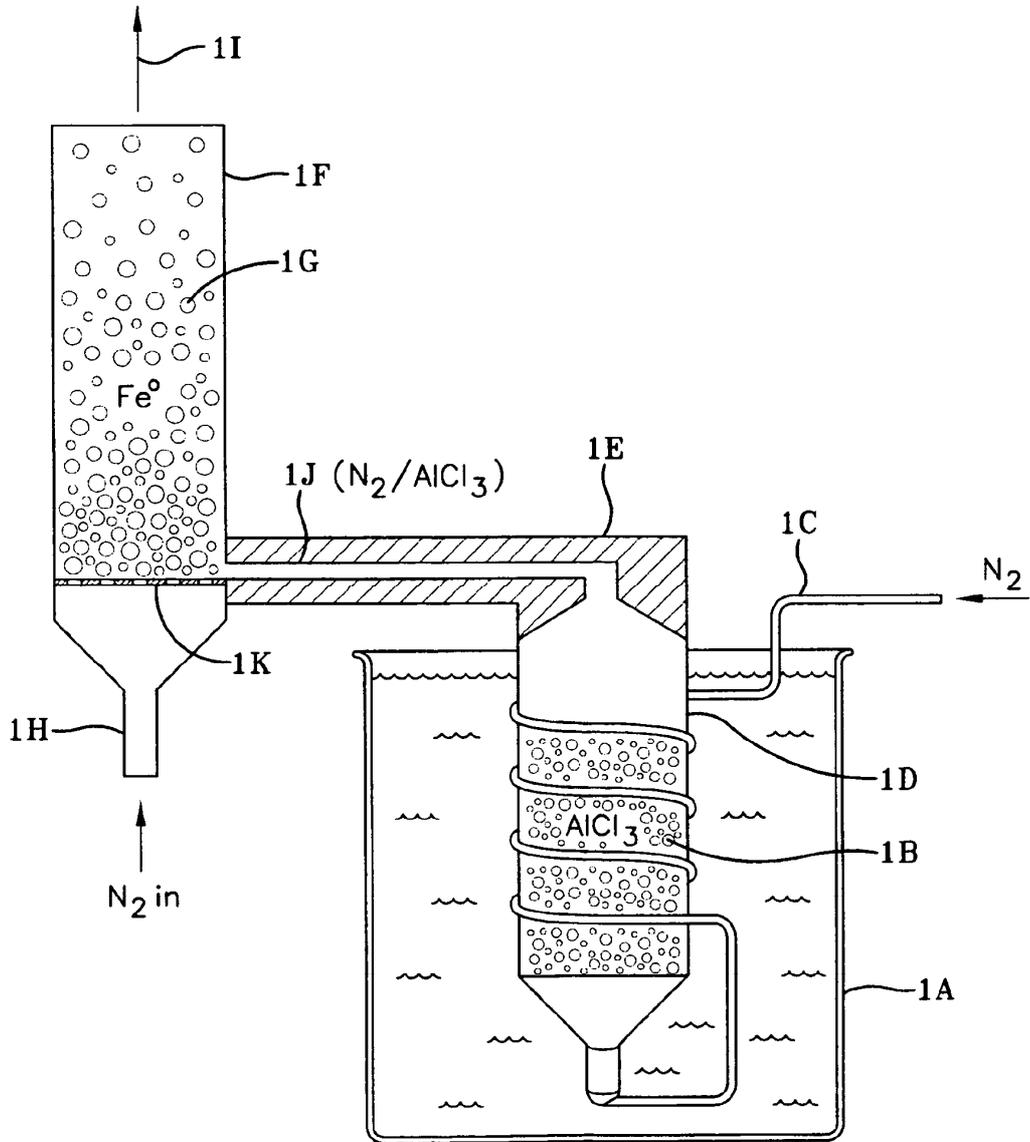


FIG-1