

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 383**

51 Int. Cl.:

C08J 3/22 (2006.01)

C08K 3/10 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/24 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02752595 .5**

96 Fecha de presentación: **25.07.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1430089**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2004**

54 Título: **COMPOSICIONES DE RESINA CAPTADORA DE OXÍGENO Y RECIPIENTES QUE TIENEN BAJA TURBIDEZ Y PROCEDIMIENTOS RELACIONADOS.**

30 Prioridad:
26.07.2001 US 916671
16.07.2002 US 195385

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.03.2012

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

72 Inventor/es:
TUNG, Deborah;
SISSON, Edwin y
LECKONBY, Roy

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 377 383 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de resina captadora de oxígeno y recipientes que tienen baja turbidez y procedimientos relacionados

Antecedentes de la invención

- 5 Las resinas termoplásticas, tales como polietilentereftalato (PET), se usan habitualmente para fabricar materiales de envasado. El PET procesado en las condiciones correctas produce artículos de alta resistencia, con excelentes propiedades de barrera para gas. Los alimentos, bebidas y medicinas pueden deteriorarse o estropearse si se exponen a oxígeno. Para mejorar la vida útil y la retención de aroma de los productos tales como alimentos, bebidas y medicinas, por lo tanto, la barrera de protección proporcionada por el PET, a menudo, está complementada con capas adicionales de material de envasado, o con la adición de captadores de oxígeno.
- 10 Añadir una capa de película de barrera para gas se conoce como envasado de barrera pasiva. El alcohol etilvinílico (EVOH), dicloruro de polivinilideno (PVDC) y nylon MXD6, son ejemplos de películas usadas habitualmente para este fin, debido a sus excelentes propiedades de barrera para oxígeno. Sin embargo, usar distintas capas de diferentes materiales no es preferido, porque añade coste a la construcción del envase y no reduce los niveles de oxígeno ya presente en el envase.
- 15 Añadir captadores de oxígeno a la resina de PET se conoce como envasado de barrera activa. Este enfoque para proteger productos sensibles a oxígeno es doble; el envase evita que el oxígeno alcance el producto desde el exterior y también absorbe algo del oxígeno presente en el recipiente y del interior de la matriz de polímero. En algunas aplicaciones, pequeños paquetes o sellos, que contienen captadores de oxígeno, se añaden al recipiente de envasado, y están situados cerca del alimento. Los sellos generalmente están limitados a alimentos sólidos, donde el sello puede retirarse fácilmente del producto alimentario y no ingerirse accidentalmente. La construcción de sellos y la naturaleza engorrosa de su introducción en el envase da como resultado un aumento de los costes.
- 20 Una manera de superar las desventajas de los sellos es incorporar el captador directamente en la pared del envase alimentario. Esto puede hacerse colocando el captador por toda la pared del envase o colocando el captador en una capa única entre las muchas capas de la pared lateral del recipiente. Debe apreciarse que las referencias a pared lateral y pared se refieren también a la tapa y los lados inferiores del recipiente. Actualmente, la incorporación del captador por toda la pared del recipiente se da en bandejas no transparentes o películas de envasado en las que el captador no es visible. En esta solicitud puede usarse prácticamente cualquier captador, porque el captador no es visible. Sin embargo, los recipientes que requieren transparencia, por lo tanto, están limitados a captadores de tipo orgánico que mantienen su transparencia cuando se ponen en una capa diferente en la pared del recipiente. El uso del captador orgánico en una construcción monocapa, o de una sola capa, está limitado por el coste y las restricciones reguladoras debido a la naturaleza del captador orgánico, o los subproductos de la reacción de captación.
- 25 También contribuyen al coste los problemas logísticos encontrados con el uso de captadores de tipo orgánico. En la mayoría de las realizaciones, se usa un catalizador de metal de transición para activar un polímero oxidable. Una desventaja de esta técnica es que el polímero empieza a reaccionar con oxígeno tan pronto como se fabrica el envase. En consecuencia, las botellas deben llenarse inmediatamente. Se usan mayores cantidades de captador para compensar la capacidad de captación perdida entre el tiempo en el que se fabrica la botella y cuando se llena la botella.
- 30 En otra técnica, la radiación UV se usa para activar el polímero oxidable. Sin embargo, las técnicas de activación UV son relativamente caras y los iniciadores a menudo no están regulados para su uso en el envasado de alimentos. Los envases diseñados para cervezas y zumos están diseñados específicamente para evitar la penetración UV, puesto que la activación UV no sería práctica para estos recipientes que bloquean UV.
- 35 Una alternativa al material orgánico visualmente aceptable es usar partículas captadoras discretas en la pared lateral del recipiente, tal como polvos metálicos reducidos. El polvo de hierro reducido se usa habitualmente para captación de oxígeno en envases alimentarios. El hierro reacciona con el oxígeno y forma óxido de hierro. La mayoría de aplicaciones utilizan también un sal y un absorbedor de humedad como agentes potenciadores de la reacción, para aumentar la eficacia del polvo de hierro. Debido a que la reacción normalmente requiere agua, la composición de captación de hierro permanece inactiva hasta que el envase se llena y la reacción se activa por el agua de los contenidos envasados, que migra al polímero y entra en contacto con la composición captadora.
- 40 El uso de polvos captadores en envases transparentes ha sido limitado previamente por la estética, particularmente turbidez y color. Se requieren típicamente altas cargas de polvo de hierro, del orden de 500 - 5.000 partes por millón, para obtener una absorción de oxígeno suficiente. El conocimiento convencional y la técnica anterior enseñan al practicante a usar la mayor cantidad de área superficial de captación posible, de manera que la eficacia y la capacidad aumentan y la cantidad de hierro añadido se minimiza. En la práctica, esto significa un gran número de partículas pequeñas. Desafortunadamente, los intentos previos de preparación de composiciones de resina que comprenden altos niveles de partículas pequeñas de hierro para su uso en envases transparentes han dado como resultado envases con malas propiedades ópticas. Esto es particularmente cierto cuando la composición de resina está estirada u orientada en cualquier grado para formar el artículo final, tal como las botellas de poliéster.
- 45
- 50
- 55

Típicamente, las botellas preparadas a partir de dichas composiciones de resina son translúcidas. Los valores de turbidez para estas botellas generalmente son altos y carecen de transparencia.

De esta manera, sigue habiendo la necesidad de materiales de envasado que tengan aspectos visuales aceptables y que comprendan composiciones de resina captadora de oxígeno. La presente invención se refiere también a una composición de resina captadora de oxígeno que tiene utilidad en envasado y otras aplicaciones. Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición de resina de poliéster captadora de oxígeno, formadora de película, que tiene baja turbidez. La presente invención se refiere también a un recipiente que tiene una funcionalidad captadora de oxígeno eficaz y baja turbidez. La presente invención se refiere adicionalmente a un procedimiento para incorporar altos niveles de partículas captadoras de oxígeno en una composición de resina de poliéster formadora de película con baja turbidez.

Breve resumen de la invención

La presente invención proporciona un recipiente que comprende una cantidad eficaz de partículas captadoras de oxígeno y que tiene baja turbidez. Más específicamente, la presente invención incluye un recipiente que tiene al menos una pared, comprendiendo la pared un área poblada, y comprendiendo el área poblada un polímero formador de película; y una población de partículas que comprende una cantidad eficaz de partículas captadoras de oxígeno, en el que el número de partículas de dicha población no supera

$$(6,0 \times 10^7 \text{ partículas} + T) \text{ por centímetro cúbico de polímero}$$

en la que T es el espesor del área poblada en micrómetros; y en el que dicha pared tiene una transmisión de turbidez de Hunter de hasta aproximadamente el 1 por ciento por micrómetro de la pared del recipiente, como se especifica en la reivindicación 1 que sigue.

Ventajosamente, la presente invención supera los problemas asociados con la técnica anterior proporcionando una composición de resina termoplástica que contiene una cantidad eficaz de hierro, y que tiene características de color y turbidez aceptables. El hierro está presente en una cantidad suficiente para captar eficazmente oxígeno y proporcionar una vida útil más larga para materiales sensibles a oxígeno. El tamaño de partícula del captador de oxígeno está optimizado para proporcionar una actividad de captación eficaz mientras que se reduce la coloración oscura y la turbidez.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una composición de resina captadora de oxígeno, formadora de película, que tiene baja turbidez. Los polímeros termoplásticos adecuados para su uso en la presente invención incluyen cualquier homopolímero o copolímero termoplástico de polietilentereftalato.

Se entenderá que un polímero formador de película es uno que puede fabricarse en forma de película o lámina. La presente invención, sin embargo, no se limita a películas y láminas. El recipiente de la presente invención incluye también paredes de botella, bandejas, bases de recipiente o tapas. Las paredes de los recipientes, tales como botellas sopladas y bandejas termoformadas, pueden considerarse películas o láminas que se han formado con la forma del recipiente y, por lo tanto, también están dentro del alcance de la invención.

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

Pueden usarse también comonómeros polifuncionales, típicamente en cantidades de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 3% en moles. Los comonómeros adecuados incluyen, aunque sin limitación, anhídrido trimelítico, trimetilopropano, dianhídrido piromelítico (PMDA) y pentaeritrol. Pueden usarse también poliácidos o polioles formadores de poliéster.

Un poliéster preferido es polietilentereftalato (PET) formado a partir de la reacción estequiométrica aproximada 1:1 de ácido tereftálico, o su éster, con etilenglicol. Otro poliéster preferido es polietilennaftalato (PEN) formado a partir de la reacción estequiométrica aproximada 1:1 a 1:1,6 de ácido naftaleno dicarboxílico, o su éster, con etilenglicol. Otro poliéster preferido adicional es polibutilentereftalato (PBT). Los copolímeros de PET, copolímeros de PEN y copolímeros de PBT son también preferidos. Los co y terpolímeros específicos de interés son PET con combinaciones de ácido isoftálico, o su diéster, ácido 2,6-naftálico o su diéster y/o ciclohexano dimetanol.

La reacción de esterificación o policondensación del ácido carboxílico, o éster, con glicol, típicamente tiene lugar en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados incluyen, aunque sin limitación, 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 cinc, manganeso o acetatos o benzoatos de magnesio. Se prefieren los catalizadores que comprenden antimonio.

Otro poliéster preferido es politrimetilentereftalato (PTT). Puede prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar 1,3-propanodiol con al menos un diácido aromático o éster de alquilo del mismo. Los diácidos y ésteres de alquilo preferidos incluyen ácido tereftálico (TPA) o dimetil tereftalato (DMT). Por consiguiente, el PTT preferentemente comprende al menos aproximadamente un 80% en moles de cualquiera de TPA o DMT. Otros dioles que pueden copolimerizarse en dicho poliéster incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexano dimetanol y 1,4-butanodiol. Los ácidos aromáticos y alifáticos que pueden usarse simultáneamente para fabricar un copolímero incluyen, por ejemplo, ácido isoftálico y ácido sebácico.

Los catalizadores preferidos para preparar PTT incluyen compuestos de titanio y zirconio. Los compuestos de titanio catalítico adecuados incluyen, aunque sin limitación, alquilatos de titanio y sus derivados, sales complejas de titanio, complejos de titanio con ácidos hidroxycarboxílicos, co-precipitados de dióxido de titanio - dióxido de silicio y dióxido de titanio que contiene álcalis hidratados. Los ejemplos específicos incluyen tetra-(2-etilhexil)-titanato, titanato de tetraestearilo, diisopropoxi-bis(acetilacetato) de titanio, di-n-butoxi-bis (trietanolaminato)-titanio, tributilmonoacetiltitanato, monoacetiltitanato de trisopropilo, titanato de ácido tetrabenzóico, oxalatos y malonatos de titanio alcalino, hexafluorotitanato de potasio y complejos de titanio con ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico. Los compuestos de titanio catalítico preferidos son tetrabutylato de titanio y tetraisopropilato de titanio. Pueden usarse también los compuestos de zirconio correspondientes.

El polímero de la presente invención puede contener también pequeñas cantidades de compuestos de fósforo, tales como fosfatos y un catalizador tal como un compuesto de cobalto, que tiende a conferir una tonalidad azul.

La polimerización en fase fundida descrita anteriormente puede ir seguida de una etapa de cristalización, y después una etapa de polimerización en fase sólida (SSP), para conseguir la viscosidad intrínseca necesaria para la fabricación de botellas. La cristalización y polimerización puede realizarse mediante una reacción en una secadora de tambor rotatorio, en un sistema de tipo discontinuo. Como alternativa, la cristalización y polimerización pueden conseguirse en un procedimiento en estado sólido continuo, con lo que el polímero fluye de un recipiente a otro después de su tratamiento predeterminado en cada recipiente.

Las condiciones de cristalización, preferentemente, incluyen una temperatura de 100 °C a 150 °C. Las condiciones de polimerización en fase sólida, preferentemente, incluyen una temperatura de 200 °C a 232 °C y, más preferentemente, de 215 °C a 232 °C. La polimerización en fase sólida puede realizarse 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 0,65 a 1,0 decilitros/gramo, según se determina por ASTM D-4603-86 a 30 °C, en una mezcla en peso 60/40 de fenol y tetracloroetano. El tiempo requerido para alcanzar esta viscosidad puede variar de 8 a 21 horas.

En una realización de la invención, el polímero formador de película de la presente invención puede comprender poliéster reciclado o materiales derivados de poliéster reciclado, tales como monómeros de poliéster, catalizadores y oligómeros.

La presente invención proporciona un recipiente que tiene al menos una pared, comprendiendo la pared un área poblada. El área poblada comprende un polímero formador de película y una población de partículas. Hay tecnologías que pueden localizar una población de partículas en un área de una pared del recipiente. Por ejemplo, cuando la superficie de contacto de la película o pared es la superficie adyacente al material envasado, el captador de oxígeno podría estar localizado ventajosamente en un área en la superficie de contacto. Los ejemplos de estas tecnologías incluyen, aunque sin limitación, laminado, coextrusión, co-inyección y similares. Los ejemplos de tecnologías capaces de localizar la población se analizan adicionalmente en las Patentes de Estados Unidos N° 5.153.038, 6.413.600, 4.525.134, 4.439.493 y 4.436.778 que se incorporan por referencia en su totalidad en el presente documento. Se ha descubierto ahora que pueden incorporarse altos niveles de partículas en películas o paredes fabricadas usando esas tecnologías. El área localizada en la que la población de partículas está localizada sustancialmente se denomina, en el presente documento, área poblada.

El espesor del área poblada se mide transversalmente a lo largo de la pared del recipiente, midiendo desde el lado de los contenidos de la pared del envase hasta el borde exterior de la pared, y empieza en la primera partícula de la población y termina cuando se ha contado el 95% de la población. El espesor del área poblada en una película o recipiente monocapa es el espesor de la pared de la película o recipiente. En una pared de recipiente que no es monocapa, el espesor del área poblada será algo menor que el espesor de la pared. El espesor del área poblada de una pared laminada es el espesor de la capa de la pared que contiene al menos un 95% de la población de partículas. En películas o paredes multicapa en las que las capas se mezclan en la interfaz, tal como aquellas formadas por coextrusión, el espesor del área poblada es el espesor transversal de la capa que contiene al menos aproximadamente el 95 por ciento de la población de partículas.

5 En el caso de dos o más áreas pobladas distintas, el espesor del área poblada está reducido reduce por el espesor del área no poblada o las áreas despobladas situadas entre las áreas pobladas interna y más externa. Este sería el caso de una estructura A-B-A, donde A contiene la población. El espesor del área poblada es el espesor de A+B+A-B. En este caso A-B-A-B es aún el espesor de A+B+A-B. Usando los mismos principios B-A-B-A-B tiene un espesor de A+B+A- B. A-B-A-B-A tiene un espesor de población de $3x A - 2xB$.

10 Preferentemente, el número de partículas en el área poblada no supera una concentración de $(6 \times 10^7$ partículas ÷ T) por centímetro cúbico de polímero, en la que T es el espesor del área poblada en micrómetros. Más preferentemente, el número de partículas en el área poblada no supera una concentración de $(3 \times 10^7$ partículas ÷ T) por centímetro cúbico de polímero, en la que T es el espesor del área poblada en micrómetros. Aún más preferentemente, el número de partículas en el área poblada no supera una concentración de $(1,5 \times 10^7$ partículas ÷ T) por centímetro cúbico de polímero, en la que T es el espesor del área poblada en micrómetros.

La población de partículas comprende partículas de captación de oxígeno, así como cualquier otro componente del recipiente, tal como los analizados en el presente documento, que están presentes en forma de partículas discretas.

15 La composición de resina captadora de oxígeno de la presente invención comprende adicionalmente partículas captadoras de oxígeno que comprenden hierro. Se entenderá que este elemento captador de oxígeno puede estar presente en forma de mezclas, en compuestos tales como óxidos y sales, o combinado de otra manera con otros elementos, con la condición de que los elementos captadores de oxígeno sean capaces de reaccionar con el oxígeno molecular. Las partículas captadoras de oxígeno pueden contener impurezas que no afectan a la práctica de la presente invención.

20 Se sabe en la técnica que ciertas sustancias potencian la reacción de captación de oxígeno. En una realización preferida de la presente invención, las partículas captadoras de oxígeno están pre-tratadas con uno o más agentes potenciadores de la reacción, que facilitan la reacción de captación de oxígeno. Puede usarse cualquiera de los agentes potenciadores de la reacción conocidos en la técnica.

25 De acuerdo con la presente invención, las partículas captadoras de oxígeno comprenden partículas de hierro. El hierro reacciona con el oxígeno en su función como captador de oxígeno. Puede usarse hierro metálico, o aleaciones o mezclas que contienen hierro metálico. Adicionalmente, se entiende que el hierro metálico puede contener impurezas que no afectan a la práctica de la presente invención.

30 Están disponibles al menos tres tipos de polvos de hierro metálico: hierro electrolítico, de esponja y de carbonilo. El hierro electrolítico se fabrica por electrolisis de óxido de hierro, y está disponible de una forma recocida y no recocida, por ejemplo el hierro de esponja OM Group, Inc, está disponible, por ejemplo, en North American Höganäs, Inc. Hay al menos dos tipos de hierro de esponja: hierro de esponja reducido con hidrógeno y hierro de esponja reducido con monóxido de carbono. El polvo de hierro de carbonilo está disponible, por ejemplo, en Reade Advanced Materials. Se fabrica usando un procedimiento de descomposición de carbonilo.

35 Dependiendo del tipo de hierro seleccionado, las partículas pueden variar ampliamente en pureza, área superficial y forma de la partícula. Los siguientes ejemplos no limitantes de características típicas se incluyen en el presente documento para ejemplificar la variación que puede encontrarse. El hierro electrolítico se conoce por su alta pureza y alta área superficial. Las partículas son dendríticas. Las partículas de hierro de carbonilo son esferas sustancialmente uniformes, y pueden tener una pureza de hasta el 99,5%. El hierro de esponja reducido con monóxido de carbono, típicamente, tiene un área superficial de 95 metros cuadrados por kilogramo (m^2/kg), mientras que el hierro de esponja reducido con hidrógeno típicamente tiene un área superficial de 200 m^2/kg . El hierro de esponja puede contener pequeñas cantidades de otros elementos, por ejemplo carbono, azufre, fósforo, silicio, magnesio, aluminio, titanio, vanadio, manganeso, calcio, cinc, níquel, cobalto, cromo y cobre.

45 Las partículas captadoras de oxígeno están presentes en una cantidad eficaz para una capacidad captadora de oxígeno adecuada. Si están presentes demasiadas pocas partículas captadoras de oxígeno, puede que demasiado oxígeno pueda ser capaz de pasar a través de la pared del recipiente sin ser captado. La cantidad requerida de capacidad de captación de oxígeno adecuada depende de factores tales como la aplicación, el tipo de polímero usado, la cantidad de protección de barrera para gas deseada, el tipo de partículas captadoras de oxígeno, el tamaño de partícula de las partículas captadoras de oxígeno y el contenido de humedad del material envasado. Preferentemente, el recipiente captador de oxígeno de la presente invención comprende, al menos, 50 partes de partículas captadoras de oxígeno por partes en millón en peso de resina. Más preferentemente, el recipiente de la presente invención comprende, al menos, 100 partes de partículas captadoras de oxígeno por partes en millón en peso de resina. Más preferentemente, el recipiente de la presente invención comprende, al menos, 500 partes de partículas captadoras de oxígeno por partes en millón en peso de resina. Más preferentemente, el recipiente de la presente invención comprende, al menos, 1000 partes de partículas captadoras de oxígeno por partes en millón en peso de resina.

55 Se ha descubierto que los recipientes tales como artículos de tipo película o botella que comprenden hasta 12.000 partes de partículas captadoras de oxígeno por partes en millón en peso de resina (1,2% en peso) pueden tener características de turbidez aceptables. Para aplicaciones en las que la turbidez no es una cuestión que preocupe, se

apreciará que la cantidad de partículas captadoras de oxígeno, u otras partículas, puede ser mucho mayor. La caracterización adicional de la población de partículas que es necesaria para la práctica de la presente invención se proporciona a continuación en el presente documento.

5 La composición de la presente invención puede comprender, adicionalmente, uno o más agentes potenciadores de la reacción conocidos en la técnica para facilitar la reacción de captación de oxígeno. Los ejemplos de agentes potenciadores de la reacción conocidos se analizan en las Patentes de Estados Unidos N° 5.744.056 y 5.885.481, que se incorpora por referencia en su totalidad en el presente documento. Los agentes adecuados se describen de forma variada como materiales higroscópicos, agentes de acidificación electrolíticos, agentes de acidificación no electrolíticos, haluros metálicos, sulfatos metálicos, bisulfatos metálicos y sales. Los agentes potenciadores de la reacción pueden añadirse al fundido polimérico o durante la extrusión.

10 La composición de la presente invención, opcionalmente, puede comprender también uno o más componentes seleccionados entre el grupo que consiste en modificadores de impacto, lubricantes superficiales, agentes de desmoldeo, estabilizadores, adyuvantes de cristalización, antioxidantes, agentes de absorción de luz ultravioleta, desactivadores catalíticos, colorantes, agentes de nucleación, agentes reductores de acetaldehído, agentes de reducción del recalentamiento, cargas, agentes de ramificación, agentes de soplado, aceleradores y similares.

Se entenderá que si los componentes opcionales mencionados anteriormente mantienen su naturaleza discreta dentro de la resina, entonces son parte de la población de partículas, como se ha definido en el presente documento.

20 La presente invención se refiere adicionalmente a un procedimiento para incorporar altos niveles de partículas en una composición de resina de poliéster con baja turbidez. Las partículas pueden mezclarse con el polímero termoplástico durante o después de la polimerización, con el fundido polimérico o con el polvo o los gránulos de moldeo a partir de los cuales se forman los artículos moldeados por inyección, o a partir de los cuales se cuele la película o lámina. Por consiguiente, las partículas pueden añadirse durante cualquiera de las etapas del procedimiento, tal como durante la polimerización en fase fundida, después de la polimerización en fase fundida (post-polimerización) pero antes de la granulación, durante la polimerización en estado sólido y durante la extrusión. Como alternativa, puede prepararse una mezcla madre de resina captadora de oxígeno y después mezclarse o combinarse con resina adicional. Preferentemente, la mezcla madre contiene una cantidad relativamente alta de partículas, y la concentración de partículas deseada en el producto polimérico se consigue mezclando o combinando la mezcla madre con una cantidad de resina adicional.

30 La resina de poliéster captadora de oxígeno de la presente invención, ventajosamente, posee tanto funcionalidad captadora de oxígeno eficaz como propiedades ópticas aceptables cuando se forma en un recipiente. Las propiedades ópticas de los polímeros están relacionadas tanto con el grado de cristalinidad como con la estructura polimérica real. La transparencia se define como el estado que permite la percepción de los objetos a través de una muestra. La transmisión es la luz transmitida. La transparencia se mide como la cantidad de luz no desviada. En otras palabras, la transparencia es la intensidad original de la radiación incidente menos toda la luz absorbida, dispersada o perdida por cualquier otro medio.

35 Muchos polímeros son transparentes, aunque los polímeros que son transparentes a la luz visible pueden hacerse opacos como resultado de la presencia de aditivos, tales como cargas, estabilizadores, retardantes de llama, humedad y gases. La opacidad resulta de los procedimientos de dispersión de luz que ocurren dentro del material. La dispersión de luz reduce el contraste entre la luz, la oscuridad y otras partes coloreadas de los objetos vistos a través del material, y produce una veladura o turbidez en la imagen transmitida. La turbidez es una medida de la cantidad de luz desviada de la dirección de transmitancia de la luz en al menos 2,5 grados.

45 El color y brillo de un artículo de poliéster puede observarse visualmente, y puede determinarse también cuantitativamente mediante un espectrómetro HunterLab ColorQuest. Este instrumento usa las designaciones 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. La coordenada b^* define un segundo eje de color en el que los valores positivos están hacia el extremo amarillo del espectro y los valores negativos hacia el extremo azul. Los valores L^* mayores indican un brillo potenciado del material.

50 Generalmente, la turbidez aceptable de un artículo, tal como una botella o película, se determina visualmente. Sin embargo, un espectrómetro de HunterLab ColorQuest puede indicar cuantitativamente la turbidez de un artículo o resina. Esta medición cuantitativa se denomina, en el presente documento, transmisión de turbidez Hunter.

Se sabe en la técnica que una película estirada a menudo tendrá más turbidez que su homólogo no estirado. Por lo tanto, las mediciones de turbidez se obtuvieron en paredes del recipiente estiradas y no estiradas, y a través de la propia botella.

55 La pared del recipiente de la presente invención puede comprender películas o láminas no estiradas. La fabricación de películas y láminas se conoce en la técnica, y puede usarse una cualquiera de un número de técnicas adecuadas para preparar la película.

El recipiente de la presente invención puede comprender también botellas expandidas a partir de preformas. Una preforma es una estructura formada que se expande en un molde para formar una botella. Como alternativa, el recipiente puede comprender películas, bolsas u otro material de envasado.

5 En general, las botellas de poliéster se preparan en procedimientos de moldeo por soplado realizados por calentamiento de la preforma por encima de la temperatura de transición vítrea del poliéster, poniendo la preforma calentada en un molde con la forma de botella deseada, inyectando aire en la preforma para forzar la preforma a la forma del molde, y eyectando la botella moldeada del molde sobre la cinta transportadora.

Dos factores que deben tenerse en cuenta cuando se mide con precisión la turbidez y se comparan valores de turbidez son el espesor del artículo a medir y el intervalo de soplado.

10 Para establecer la temperatura y el tiempo de procesamiento apropiados para obtener un menor valor de turbidez debido solo al procedimiento de cristalización de la resina de poliéster, se construye un gráfico del intervalo de soplado. El gráfico del intervalo de soplado muestra la turbidez como una función del tiempo de exposición al calor de la preforma. El gráfico normalmente se construye creando isotermas y calentando cada preforma a la misma temperatura durante diferentes longitudes de tiempo. La preforma calentada se estira después y la medición de turbidez se realiza en la parte estirada. Se eligen varias temperaturas diferentes. Generalmente, una resina tendrá
15 una mejor temperatura que produce el menor valor de turbidez, y esta temperatura se usa para realizar las evaluaciones restantes. En el trabajo descrito en el presente documento, se eligió una temperatura y el parámetro de tiempo se varió.

20 Aunque el poliéster tiene propiedades ópticas excelentes, incluso cuando está cristalizado por endurecimiento por deformación en frío (estirado), los aditivos en forma de partículas pueden reducir la transparencia y aumentar la turbidez. El número de partículas y el tamaño de las partículas afectan a la turbidez de películas y artículos tanto estirados como no estirados. Los expertos en la materia apreciarán que las resinas termoplásticas desveladas en el presente documento varían significativamente en densidad. Adicionalmente, las partículas de la población pueden variar en densidad. Por lo tanto, la concentración preferida de la población de partículas y partículas captadoras
25 dentro de la resina se expresa como el número de partículas por volumen de la resina.

Se entenderá que, dentro de cualquier población de partículas, las partículas no son todas del mismo tamaño, sino que comprenden un intervalo de tamaños de partícula. Adicionalmente, las partículas dentro de la población pueden tener o no una forma regular y uniforme. La población de partículas, o cualquier porción de la población, puede describirse por un tamaño de partícula medio, como se mide por cualquiera de las técnicas convencionales
30 conocidas en la técnica. Estas técnicas incluyen medir las velocidades de equilibrio de las partículas que sedimentan a través de un líquido, por influencia de la gravedad, recuentos de pulso de resistencia, recuentos de bloqueo de luz, analizadores de imagen, espectroscopía de difracción láser y espectroscopía de correlación de fotones. Los valores estadísticos usados habitualmente para describir el tamaño de partícula de una población incluyen: (1) tamaño medio geométrico, que es el tamaño de partícula medio calculado en una base logarítmica; (2) media aritmética, que
35 es el tamaño de partícula medio calculado en una base lineal; (3) tamaño medio, que es el 50º percentil de la distribución y (4) tamaño de modo, que es el tamaño de partícula más prevalente de la distribución. Adicionalmente, la muestra puede describirse mediante un intervalo de tamaño de partícula, o como menor de o igual a un tamaño de partícula dado. Estas denominaciones pueden determinarse por técnicas de tamizado u otras técnicas conocidas en la técnica. De esta manera, cualquier población dada de partículas tendrá una distribución del tamaño de
40 partícula que es una descripción del intervalo de tamaños de partícula y las cantidades de partículas de cada tamaño. Las técnicas para la determinación del tamaño de partícula se analizan adicionalmente en Paul Webb y Clyde Orr en *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corp. (1997), y por James P.M. Syvitski en *Principles, Methods, and Applications of Particle Size Analysis*, Cambridge University Press (1991), ambas de las cuales se incorporan por la presente en el presente documento por referencia en su totalidad.

45 Se ha descubierto que diversos parámetros son deseables para el tamaño de las partículas dentro de la población de partículas. Por ejemplo, se apreciará que las partículas mayores que el espesor de la pared del recipiente pueden producir una superficie rugosa, de manera que deben evitarse cantidades significativas de dichas partículas grandes. En general, se prefiere que el tamaño de las partículas esté dentro del intervalo de aproximadamente 1 a 70 micrómetros, más preferentemente de 10 a 70 micrómetros y, aún más preferentemente, de 15 a 70 micrómetros.
50 Aún más preferentemente, que el tamaño de las partículas está dentro del intervalo de 20 a 70 micrómetros. Se entenderá que estos intervalos preferidos se dan como guías generales únicamente, y que un número pequeño de partículas puede estar fuera de estos intervalos sin afectar a las características esenciales de la resina y, por lo tanto, dentro del alcance de la presente invención.

55 Como se ha descrito anteriormente, pueden añadirse grandes cantidades de partículas a un polímero, y el impacto sobre la turbidez puede minimizarse seleccionando la distribución del tamaño de partículas sobre la población de partículas y controlando el número total de partículas a mantener por debajo de un cierto valor máximo. Este valor máximo está relacionado con el espesor de la resina poblada, y se ha descrito anteriormente.

En algunas aplicaciones, puede ser deseable controlar adicionalmente la distribución del tamaño de partícula de la población de partículas para minimizar la turbidez. Dicha conveniencia puede depender de factores que incluyen el

tipo de recipiente, las condiciones de procesamiento y las proporciones de estirado. Ventajosamente, se ha descubierto que cuando las partículas captadoras de oxígeno comprenden hierro, y la distribución del tamaño de partícula del hierro es tal que las partículas de menos de o iguales a 25 micrómetros no superan las 1250 partes por millón en peso de la resina, las botellas y otros materiales de envasado fabricados usando la composición de resina termoplástica que contiene hierro tienen características de color y turbidez aceptables. Preferentemente, las partículas de hierro de menos de 20 micrómetros no superan las 800 partes por millón en peso de la resina. Más preferentemente, las partículas de menos de 20 micrómetros no superan las 500 partes por millón en peso de la resina. Aún más preferentemente, las partículas de menos de 20 micrómetros no superan las 100 partes por millón en peso de la resina. Deseablemente, las partículas de hierro de menos de 10 micrómetros no superan las 800 partes por millón en peso de la resina. Más deseablemente, las partículas de hierro de menos de 10 micrómetros no superan las 500 partes por millón en peso de la resina. Aún más deseablemente, las partículas de hierro de menos de 10 micrómetros no superan las 100 partes por millón en peso de la resina. Preferentemente, las partículas de hierro de menos de o iguales a 5 micrómetros no superan las 500 partes por millón en peso de la resina. Más preferentemente, las partículas de hierro de menos de o iguales a 5 micrómetros no superan las 100 partes por millón en peso de la resina. Por consiguiente, debe entenderse que las citas a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones de "menos de 25 micrómetros" pretenden incluir los tamaños de partícula de hierro más pequeños de 20 micrómetros, 10 micrómetros, 5 micrómetros y menores de 5 micrómetros, dependiendo del tamaño que se prefiera. Análogamente, las citas de "no supera las 1250 partes por millón" pretenden incluir cantidades menores de 800 partes por millón, 500 partes por millón y 100 partes por millón, dependiendo de la cantidad que se prefiera. Se apreciará que las partículas mayores que el espesor de las botellas y otros materiales de envasado fabricados usando la composición de resina termoplástica de alto contenido de hierro pueden producir una superficie rugosa, de manera que deben evitarse cantidades significativas de dichas partículas grandes.

Pueden incorporarse altos niveles de partículas en una pared de un recipiente con baja turbidez, proporcionando una población de partículas; seleccionar la distribución del tamaño de partícula de dicha población para que comprenda un número apropiado de partículas dentro del intervalo de tamaño preferido; añadir dicha población de partículas a un polímero para formar una mezcla de polímero y partículas durante una o más de las etapas del procedimiento de: polimerización en fase fundida del polímero; después de la polimerización y antes de la granulación; polimerización en estado sólido del polímero; y extrusión; y formar un recipiente que tiene al menos una pared usando la mezcla de polímero y partículas.

Como se ha analizado anteriormente, la población de partículas puede estar localizada en una o más áreas pobladas de la pared de un recipiente, por diversas tecnologías. En esta realización, el área poblada comprende la mezcla de polímero y partículas, y el procedimiento de incorporación comprende, adicionalmente, la etapa de combinar la mezcla con polímero adicional para formar una pared que tenga un área poblada y al menos otra área. El polímero adicional puede ser un polímero diferente, o el mismo polímero, pero sin ningún captador presente.

La resina captadora de oxígeno que tiene baja turbidez, de acuerdo con la presente invención, puede estar colada en películas o láminas no estiradas de cualquier espesor, empleadas típicamente en la técnica de las películas poliméricas.

En una realización preferida, la película tiene un espesor de al menos 13 micrómetros, y un número de transmisión de turbidez de Hunter preferentemente menor del 10 por ciento, más preferentemente menor del 8 por ciento y, aún más preferentemente, menor del 5 por ciento. Aunque mayores que los números de turbidez para muestras de poliéster que no comprenden captadores de oxígeno u otras partículas, estos valores de turbidez están dentro de un intervalo de valores aceptables para muchas aplicaciones comerciales.

La resina captadora de oxígeno que tiene una baja turbidez, de acuerdo con la presente invención, puede estirarse en botellas, teniendo cada pared lateral de la botella un espesor de 229 a 889 micrómetros, preferentemente de 279 a 635 micrómetros y, más preferentemente, de 356 a 533 micrómetros.

En una realización preferida, cada pared lateral de la botella tiene un espesor de 356 a 533 micrómetros y la botella tiene un número de turbidez de Hunter preferentemente menor del 10 por ciento, más preferentemente menor del 8 por ciento y, aún más preferentemente, menor del 5 por ciento, en condiciones de intervalo de soplado óptimas. Aunque mayores que los números de turbidez para las muestras de poliéster que no comprenden hierro u otras partículas de la composición captadora de oxígeno, estos valores de turbidez están dentro del intervalo de valores aceptables para muchas aplicaciones comerciales.

Las concentraciones preferidas máximas de partículas citadas anteriormente se determinaron para películas no estiradas que tienen una cristalinidad de menos del 1 por ciento. En general, a medida que la cristalinidad de la resina del polímero aumenta, la turbidez aumenta. Por lo tanto, se entenderá que la concentración preferida máxima de partículas será menor en composiciones poliméricas que tengan una mayor cristalinidad.

Para demostrar la práctica de la presente invención, los siguientes ejemplos se han preparado y ensayado como se describe en la sección de experimentación general desvelada a continuación en el presente documento. Sin embargo, los ejemplos no deben verse como limitantes del alcance de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

Experimentación generalPreparación de los Ejemplos N° 1-26

Una resina de copolímero de PET se preparó mediante las enseñanzas de la Patente de Estados Unidos N° 5.612.423, que se incorpora por referencia en su totalidad en el presente documento. Se obtuvieron muestras de partículas de hierro que tenían diversos tamaños de partícula. Se usó hierro de esponja reducido con hidrógeno de Pyron para los Ejemplos 1-10. Se usó polvo de hierro de carbonilo obtenido de ISP Technologies para los Ejemplos 11-26. De esta manera, las partículas de hierro usadas en el Ejemplo 3 tenían un tamaño de partícula de 25 a 38 micrómetros. Se entenderá que dicha muestra puede prepararse, por ejemplo, usando tamices. Las partículas de hierro se añadieron a la resina de poliéster usando un alimentador medido en una extrusora de doble tornillo para formar una mezcla madre de resina que contenía un 2,5 por ciento en peso de una composición de resina que contenía hierro. Esta mezcla madre se mezcló con la resina base para obtener la concentración deseada. Las mezclas de resina base/hierro se secaron al vacío a 325 °F (163 °C) durante 18 horas. Las resinas secadas se transfirieron a una tolva de secado Novotec de una máquina de moldeo por soplado por inyección Nissei ASB 50T. La tolva se calentó a 325 °F (163 °C) y se ajustó para un punto de rocío de - 40 °F (- 40 °C).

Las preformas de botellas se fabricaron y soplaron en botellas en un procedimiento en dos etapas. En primer lugar, las preformas se prepararon en una máquina Mini-jector o Nissei. Después, las botellas se soplaron a partir de sus preformas en una máquina de moldeo por soplado Cincinnati Milacron Reheat Blow Lab (RHB-L). Las preformas se prepararon en el Mini-jector usando un tiempo de ciclo de 45 segundos, tiempo de inyección de 15 segundos, con una temperatura del calentador trasero de 270 °C y una temperatura del calentador delantero de 275 °C, y un calor en la boquilla de 275 °C. La presión de inyección era entre 6,9 y 10,3 MPa. La temperatura del horno en el RHB-L Milacron era de 163 a 177 °C. El tiempo de exposición era de 31 a 52 segundos.

Las mediciones de turbidez se tomaron a lo largo de la parte lateral de la botella, que es la parte estirada más fina. Debido a que estas mediciones se tomaron en toda la botella, el espesor realmente contiene dos paredes laterales. Se usó un sistema de espectrofotómetro de esfera HunterLab Color-QUEST, equipado con un ordenador IBM PS/2 Modelo 50Z, impresora matricial de puntos IBM Proprinter II, contenedores de muestra surtidos, y placas de calibrado verde, gris y blanca y trampa de luz. El espectrocromómetro de HunterLab que integra un detector de esfera es un instrumento de medición de color y aspecto. La luz de la lámpara se difunde en la esfera de integración y pasa a través de (se transmite) o se refleja (reflectancia) desde el objeto hacia 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 una matriz de diodos de silicio. Las señales de los diodos pasan a través de un amplificador a un convertidor, y se manipulan para producir los datos. Los datos de turbidez se proporcionan mediante el software. Es la proporción calculada de la transmitancia de luz difusa a la transmitancia de luz total multiplicada por 100 para producir un “% de turbidez” (siendo el 0% un material transparente y siendo el 100% un material opaco). Las muestras preparadas para cualquiera de transmitancia o reflectancia deben estar limpias y libres de cualquier arañazo o abrasión superficial. El tamaño de la muestra debe ser consistente con la geometría de la abertura de la esfera y, en el caso de la transmitancia, el tamaño de la muestra está limitado por la dimensión del compartimiento. Cada muestra se ensaya en cuatro lugares diferentes, por ejemplo en la pared lateral de la botella o en un área de película representativa.

Se empleó un calibre de espesor de efecto Hall Panametrics Magna Mike 8000 para medir el espesor de la pared lateral de la botella. Se pone una pequeña bola de acero en un lado del material de ensayo y una sonda magnética por debajo. La distancia entre la bola y la sonda se mide mediante el detector de efecto Hall. Más específicamente, se usó un Magna Mike 8000 equipado con una impresora térmica DPU-411 (tipo II), un pedal remoto, un kit de bola diana y una sonda Standard 801PR. Se tomaron dos mediciones y se promediaron.

En las Tablas 1 y 2 se resumen la concentración de partículas de hierro, el tamaño de partícula de hierro promedio y los valores de turbidez a un espesor de muestra constante de 279 a 330 micrómetros y las condiciones óptimas del intervalo de soplado. Los Ejemplos Comparativos N° 1, 6 y 11 no contenían partículas de hierro. El tamaño de partícula de las partículas de hierro presentadas en la Tabla 1 fue proporcionado por el proveedor. El tamaño de partícula de las partículas de hierro en la Tabla 2 se determinó como la media geométrica basada en volumen.

TABLA 1

Partículas de Hierro en Composiciones de Película de Poliéster Estirada

Ejemplo N°	Concentración de Fe (ppm)	Tamaño de partícula (micrómetros)	Tiempo de recalentamiento óptimo (s)	Turbidez (%)
1	0	-	43	1,5
2	1250	25	49	7,56
3	1250	25-38	49	4,53
4	1250	38-45	52	4,58
5	1250	45-75	52	4,41
6	0	-	43	1,5
7	2500	25	46	14,08
8	2500	25-38	46	9,13
9	2500	38-45	46	8,45
10	2500	45-75	40	8,56

Tabla 2

Partículas de Hierro en Composiciones de Película de Poliéster Estirada y Valores de Turbidez

Ejemplo N°	Concentración de Fe (ppm)	Tamaño de partícula (micrómetros)	N° de partículas por cm ³ de polímero (x 10 ⁶)	Tiempo de recalentamiento óptimo (s)	Turbidez (%)	L*
11	0	-	0	43	1,5	90,89
12	100	3,23	0,3729	46	5,1	89,78
13	250	3,23	0,9324	40	6,98	88,66
14	500	3,23	1,8647	46	9,12	86,17
15	800	3,23	2,9836	46	11,63	83,99
16	1000	3,23	3,7295	46	16,44	78,1
17	100	4,787	0,0750	49	4,55	89,76
18	250	4,787	0,1875	49	6,74	89,73
19	500	4,787	0,3750	46	9,04	88,27
20	800	4,787	0,5999	46	11,8	87,21
21	1000	4,787	0,7499	46	12,99	83,68
22	100	7,819	0,0483	49	5,4	90,51
23	250	7,819	0,1207	46	6,85	89,83
24	500	7,819	0,2415	43	8,49	88,79
25	800	7,819	0,3864	49	7,83	88,06
26	1000	7,819	0,4830	46	8,81	87,27

Preparación de los Ejemplos N° 27-32

Los Ejemplos 27 a 32 son también muestras de película estirada preparadas como en el caso anterior. Los resultados se muestran en la Tabla 3. El tipo de hierro usado para los ejemplos 27-29 era hierro electrolítico no recocido, que tenía un tamaño de partícula media geométrica basado en volumen de 10,84 micrómetros. El hierro usado para los Ejemplos 30-32 era hierro de esponja reducido con monóxido de carbono, que tenía un tamaño de partícula media geométrica basado en volumen de 18,61 micrómetros. Aunque las partes de hierro en peso por partes en millón en peso de polímero son comparables, el número de partículas por centímetro cúbico de polímero aumenta con la disminución del tamaño de partícula, y la transmisión de turbidez Hunter por espesor en micrómetros de la película aumenta también. Debe observarse que, para los ejemplos 27-32, la medición de turbidez se tomó en la pared lateral de la botella únicamente, y no se tomó a través de la botella completa.

Tabla 3

Variación del Tamaño de Partícula, Número de Partículas y Turbidez

Ejemplo N°	PPM hierro (en peso)	N° de partículas por cc ³ de polímero (x 10 ⁶)	Espesor (micrómetros)	Turbidez por micrómetro (%)
27	1000	0,2183	330	0,257
28	2000	0,4365	279	0,532
29	3000	0,6548	330	0,630
30	1000	0,0296	279	0,094
31	2000	0,0593	279	0,155
32	3000	0,0889	279	0,254

Preparación de los Ejemplos N° 33-44

Para investigar la concentración óptima de las partículas de diversos tamaños en la resina no estirada, se fabricaron películas usando una mezcladora Haake. Se pesaron 2500,0 gramos de resina de copoliéster HiPERTUF 89010 en cada uno de varios bidones de 3,8 litros, y se secaron en un horno de vacío, a vacío total, a aproximadamente 100 °C durante una noche. El vacío se restauró a presión atmosférica con nitrógeno. Las cantidades apropiadas de polvo de hierro de tipo carbonilo, fabricado por ISP Technologies, se pesaron en atmósfera de nitrógeno en los viales para las diferentes concentraciones deseadas. El intervalo de tamaño de partícula nominal del hierro proporcionado por el proveedor era de 7 a 9 micrómetros. El tamaño de partícula media geométrica basado en volumen para este polvo de hierro era de 7,819 micrómetros. El hierro se añadió a la resina justo antes de retirar la resina caliente del horno, los viales se sellaron y la mezcla se combinó en un molino de rodillos durante 5 minutos.

La mezcla combinada se añadió a la tolva de alimentación de un sistema de extrusión Haake PolyLab para la producción de películas. La resina se fundió en la extrusora y se forzó fuera del troquel en forma de una lámina plana. La película sustancialmente amorfa, no orientada y fina se alimentó a través de una calandria de pulido controlada por temperatura, de 3 rodillos, se inactivó para minimizar la cristalinidad y para dar una superficie pulida final. La película enfriada se enrolló sobre un núcleo. En la Tabla 4 se muestran el espesor de las películas, medido en micrómetros, el porcentaje de transmisión de turbidez de Hunter y el porcentaje de turbidez por micrómetro para muestras de película típicas, que tienen una concentración constante de hierro. La concentración de hierro es de $0,9659 \times 10^6$ partículas por centímetro cúbico de polímero para los Ejemplos 33 y 34, y de $2,8978 \times 10^6$ partículas por centímetro cúbico de polímero para los Ejemplos 35-37. Puede verse que, aunque la turbidez aumenta con el aumento del espesor de la película, la turbidez por micrómetro de espesor de la película permanece constante.

En los Ejemplos 38-44, el espesor de las películas se mantuvo constante a 278 micrómetros, variándose el número de partículas por centímetro cúbico de polímero. Puede verse que la turbidez por micrómetro de espesor aumenta al aumentar la concentración de partículas.

TABLA 4

Dependencia de la Turbidez sobre el Espesor del Área Poblada (T)

Ejemplo N°	Concentración de Fe (ppm)	Espesor T (µm)	Turbidez (%)	Turbidez/micrómetro
33	2000	279	2,17	0,197
34	2000	381	3,07	0,205
	6000	0		
35	6000	279	5,29	0,481
36	6000	389	6,68	0,437
37	6000	508	8,78	0,439

Tabla 5

Dependencia de la Turbidez del Número de Partículas

Ejemplo N°	Concentración de Fe (ppm)	N° de partículas por cm ³ de polímero (x 10 ⁶)	Espesor T (micrómetros)	Turbidez/micrómetro
38	0	0	254	0,035
39	1000	0,483	279	0,127
40	2000	0,9659	279	0,197
41	3000	1,4489	279	0,302
42	6000	2,8978	279	0,481
43	10000	4,8297	279	0,745
44	12000	5,7956	254	0,880

5 Se obtienen valores de turbidez de menos del 10% incluso a niveles de hierro de 2500 ppm, cuando el tamaño de partícula de hierro es mayor de 25 micrómetros, como se muestra en la Tabla 1. A 1250 ppm de hierro y también a 2500 ppm de hierro, se obtuvieron los mayores valores de turbidez cuando el tamaño de partícula medio era menor de o igual a 25 micrómetros, es decir, los Ejemplos N° 2 y 7 respectivamente. No obstante, cuando el tamaño de partícula de hierro es menor de o igual a 25 micrómetros, los valores de turbidez de menos del 10% se obtienen a niveles de hierro de hasta 12500 ppm. Como se muestra en la Tabla 2, cuando el tamaño de partícula de hierro es menor de o igual a 9 micrómetros, se obtienen valores de turbidez de menos del 10% a niveles de hierro de hasta 800 ppm. Adicionalmente, cuando el tamaño de la partícula de hierro es menor de o igual a 5 micrómetros, se obtienen valores de turbidez de menos del 10% a niveles de hierro de hasta 500 ppm.

15 Cuando la población de partículas es una constante de partes en peso por millón de partes de polímero, el número de partículas por centímetro cúbico de polímero disminuye a medida que aumenta el tamaño de partícula, como se muestra en la Tabla 3. La transmisión de turbidez Hunter global aumenta a medida que el espesor de la muestra aumenta, como se muestra en la Tabla 4; sin embargo la turbidez por micrómetro de espesor permanece relativamente constante. Los valores de turbidez de menos del 1,0% por micrómetro de una pared de recipiente se obtienen a concentraciones de partículas de hasta $(6 \times 10^7$ partículas ÷ T) por centímetro cúbico de polímero, en la que T es el espesor del área poblada en micrómetros, como se muestra en la Tabla 5.

25 Como debería entenderse ahora, la presente invención supera los problemas asociados con la técnica anterior, proporcionando una composición de resina termoplástica que contiene una cantidad eficaz de partículas captadoras de oxígeno, y que tiene características de color y turbidez aceptables. La resina resultante puede usarse para formar botellas, películas y otros recipientes y materiales de envasado transparentes. Estos materiales comprenden partículas captadoras de oxígeno en una cantidad suficiente para captar eficazmente oxígeno y proporcionar una vida útil mayor para materiales sensibles a oxígeno. Adicionalmente, estos materiales tienen características de

turbidez aceptables.

Aunque el mejor modo y la realización preferida de la invención se han expuesto de acuerdo con los Estatutos de Patente, el alcance de la presente invención está definido por las reivindicaciones adjuntas. De esta manera, el alcance de la invención incluye todas las modificaciones y variaciones que puedan estar dentro del alcance de las reivindicaciones.

5

REIVINDICACIONES

1. Un recipiente que tiene al menos una pared, en el que la pared comprende un área poblada, y en el que el área poblada comprende:
- 5 un polímero formador de película; y
una población de partículas que comprende una cantidad de 50 a 12.000 partes por millón en peso del polímero de partículas captadoras de oxígeno, en el que el número de partículas de dicha población no supera una concentración de
- (6×10^7 partículas ÷ T) por centímetro cúbico de polímero**
- 10 en la que T es el espesor del área poblada en micrómetros;
en el que dicha pared tiene una transmisión de turbidez Hunter de hasta el 1 por ciento por micrómetro de la pared del recipiente,
en el que dicho polímero comprende un poliéster seleccionado entre el grupo que consiste en copolímeros de polietilentereftalato de polietilentereftalato,
y en el que dichas partículas captadoras de oxígeno comprenden hierro.
- 15 2. El recipiente de la reivindicación 1, en el que el poliéster se prepara a partir de uno o más comonómeros polifuncionales.
3. El recipiente de la reivindicación 2, en el que dichos comonómeros polifuncionales se seleccionan entre el grupo que consiste en dianhídrido piromelítico y pentaeritritol.
- 20 4. El recipiente de la reivindicación 1, en el que dicho polímero comprende adicionalmente uno o más componentes seleccionados entre el grupo que consiste en modificadores de impacto, lubricantes superficiales, agentes de desmoldeo, estabilizadores, adyuvantes de cristalización, antioxidantes, agentes de absorción de luz ultravioleta, desactivadores catalíticos, colorantes, agentes de nucleación, agentes de reducción de acetaldehído, agentes de reducción del recalentamiento, cargas, agentes de ramificación, agentes de soplado y aceleradores.
- 25 5. El recipiente de la reivindicación 1, en el que dicha población de partículas comprende adicionalmente partículas potenciadoras de la reacción.
6. El recipiente de la reivindicación 5, en el que dichas partículas potenciadoras de la reacción comprenden materiales higroscópicos, agentes de acidificación electrolíticos, agentes de acidificación no electrolíticos, haluros metálicos, sulfatos metálicos, bisulfatos metálicos o mezclas de los mismos.
- 30 7. El recipiente de la reivindicación 1, en el que dichas partículas captadoras de oxígeno están pretratadas con al menos un agente potenciador de la reacción.
8. El recipiente de la reivindicación 1, en el que dicho recipiente es una botella estirada que tiene un espesor de la pared lateral de 279 a 635 micrómetros, y un valor de turbidez Hunter del 10% o menor.
9. El recipiente de la reivindicación 1, en el que dicha área poblada comprende una capa laminada de la pared del recipiente.
- 35 10. El recipiente de la reivindicación 1, en el que dicha área poblada comprende una capa coextruida de la pared del recipiente.
11. El recipiente de la reivindicación 1, en el que dicho espesor de dicha área poblada es igual al espesor de la pared del recipiente.
- 40 12. El recipiente de la reivindicación 1, en el que el espesor de dicha área poblada es menor que el espesor de dicha pared del recipiente.
13. El recipiente de la reivindicación 1, en el que dicho recipiente es una bandeja.