

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 494**

51 Int. Cl.:
C08K 3/08 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)
A23L 3/3436 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09742001 .2**
96 Fecha de presentación: **28.04.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2274373**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2011**

54 Título: **Mezclas eliminadoras de oxígeno**

30 Prioridad:
06.05.2008 EP 08155727

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.06.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
MENOZZI, Edoardo;
GALFRÉ, Enrico;
YE, Yijun y
MAZZINI, Mauro

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 383 494 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

Mezclas eliminadoras de oxígeno

5 La presente invención se relaciona con una mezcla eliminadora de oxígeno, una composición que comprende una resina polimérica y dicha mezcla eliminadora de oxígeno, un artículo que contiene dicha composición, una mezcla madre que contiene dicha mezcla eliminadora de oxígeno y el uso de dicha mezcla eliminadora de oxígeno en el empaque de alimentos.

Mezclas eliminadoras de oxígeno están descritas por ejemplo en US-A-5,744,056, US-A-5,885,481, US-A-6,369,148 y US-A-6,586,514.

La presente invención se relaciona particularmente con una mezcla eliminadora de oxígeno que comprende

10 (I) un componente metálico oxidable,
(II) un componente electrolítico seleccionado del grupo consistente de KCl y CaCl₂, y
(III) un componente no electrolítico, acidificante.

15 El metal oxidable es por ejemplo Al, Mg, Zn, Cu, Fe, Sn, Co o Mn, preferiblemente Fe. Las aleaciones con mezclas de tales metales, o de tales metales con otros componentes, también son adecuadas. Las partículas metálicas pueden ser de cualquier forma, tal como esféricas, octahédricas, cúbicas, en a forma de barras o plaquetas y así sucesivamente. Pueden ser funcionalizadas para una mejor dispersión en la matriz polimérica o para una reactividad óptima. Sin embargo, las partículas metálicas preferidas no son funcionalizadas o estabilizadas mediante el enlazamiento o interacción específicos con compuestos poliméricos, orgánicos u órgano metálicos impermeables al transporte del oxígeno.

20 Las partículas metálicas oxidables son en particular partículas cuya dimensión más grande es 10 μm a 1000 μm, preferiblemente 10 μm a 300 μm y lo más preferiblemente de 10 μm a 50 μm con el fin de incrementar la cantidad de oxígeno capaz de reaccionar con cada unidad de metal.

25 El componente no electrolítico, acidificante incluye diversos ácidos no electrolíticos orgánicos e inorgánicos y sus sales. Ejemplos de compuestos particulares incluyen ácido cítrico anhidro, sal monosódica del ácido cítrico, sulfato de amonio, sulfato de magnesio, dihidrógeno pirofosfato de disodio, también conocidos como pirofosfato ácido de sodio, metafosfato de sodio, trimetafosfato de sodio, hexametafosfato de sodio, sal disódica del ácido cítrico, fosfato de amonio, sulfato de amonio, ácido nicotínico, sulfato de aluminio y amonio, fosfato monobásico de sodio y sulfato de aluminio y potasio. También pueden usarse combinaciones de tales materiales.

30 Un componente no electrolítico, acidificante particularmente preferido comprende un componente (IIIa) en un pirofosfato ácido de un metal alcalino o un pirofosfato ácido de un metal alcalinotérreo y opcionalmente además como componente (IIIb) un dihidrógeno fosfato de metal alcalino o un dihidrógeno fosfato de metal alcalinotérreo. Preferiblemente, se usa al menos 1 parte, en particular 1 de 10 partes en peso de componente (IIIb) por 100 partes de peso del componente (IIIa).

35 Los componentes de las presentes mezclas eliminadoras de oxígeno están presentes en proporciones selectivas para proveer efectos eliminadores de oxígeno. Preferiblemente, está presente al menos una parte en peso del componente electrolítico más el componente acidificante por 100 partes en peso del componente metálico oxidable, siendo la relación en peso del componente electrolítico al componente no electrolítico, acidificante de por ejemplo 99:1 a 1:99, en particular 10:90 a 90:10. Más preferiblemente, están presentes al menos 2 partes de componentes electrolítico más no electrolítico, acidificantes por 100 partes de componente metálico oxidable para promover el uso eficiente de este último para la reacción con el oxígeno. Con el fin de alcanzar una combinación ventajosa de eficiencia en la oxidación, un bajo coste y facilidad de procesamiento y manipulación, son los más preferidos 20 a 500, en particular 30 a 130 partes de componentes electrolítico más no electrolítico, acidificantes por 100 partes de componente metálico.

45 De acuerdo con una realización preferida, la mezcla eliminadora de oxígeno puede contener adicionalmente como componente (IV) un aglomerante absorbente de agua para potenciar adicionalmente la eficiencia de la oxidación del metal oxidable. El aglomerante puede servir para proveer humedad adicional que potencie la oxidación del metal en presencia de los compuestos promotores. Aglomerantes que absorben agua adecuados para el uso incluyen en general materiales que absorben al menos 5% de su propio peso en agua y son químicamente inertes. Ejemplos de aglomerantes adecuados incluyen tierra de diatomáceas, boehmita, arcilla de caolín, arcilla de bentonita, arcilla ácida, arcilla activada, zeolita, tamices moleculares, talco, vermiculita calcinada, carbón activado, grafito, negro de carbón y similares. También se contempla utilizar aglomerantes orgánicos, incluyendo los ejemplos diversos polímeros absorbentes de agua tal como los divulgados en EP-A-428,736. También pueden emplearse mezclas de

tales aglomerantes. Los aglomerantes preferidos son arcilla de bentonita, arcilla de caolín y sílica gel.

Si está presente, el aglomerante absorbente de agua se usa preferiblemente en un cantidad de por ejemplo 5 a 100 partes por 100 partes de metal. Cuando se usa un componente aglomerante en composiciones transformadas en plásticos, el aglomerante lo más preferiblemente está presente en una cantidad de 10 a 50 partes por 100 partes de metal para potenciar la eficiencia de la oxidación a niveles de cargas suficientemente bajos para asegurar la facilidad del procesamiento.

Una mezcla eliminadora de oxígeno particularmente preferida de acuerdo con la siguiente invención comprende

como componente (I) hierro,

como componente (II) KCl o CaCl_2 y

10 como componente (III) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ o $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$;

y además opcionalmente como componente (IIIb) NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 o $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Otra realización de la presente invención se relaciona con una composición que comprende

(A) una resina polimérica, y

15 (B) una mezcla eliminadora de oxígeno tal como se define anteriormente y opcionalmente un aditivo convencional.

Ejemplos de tales resinas poliméricas son

20 1. polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinil ciclohexano, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o noborneno, polietileno (el cual opcionalmente puede ser entrecruzado), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y peso molecular ultra alto (HDP-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de densidad baja (LDPE), polietileno de densidad baja lineal (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

25 Las poliolefinas, esto es los polímeros de monoolefinas ejemplificados en el párrafo precedente, preferiblemente polietileno y polipropileno, puede prepararse por métodos diferentes, y especialmente mediante los siguientes:

a) polimerización con radicales (normalmente bajo alta presión y a temperatura elevada).

30 b) Polimerización catalítica utilizando un catalizador que normalmente contiene uno o más de un metal de los grupos IVb, Vb, VIb u VIII de la Tabla Periódica. Estos metales tienen usualmente uno o más de un ligando, típicamente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilas, alquenos y/o aros que pueden tener coordinación π o σ . Estos complejos metálicos pueden estar en la forma libre o fijados sobre sustratos, típicamente sobre cloruro de magnesio, cloruro de titanio (III), alúmina u óxido de silicio activados. Estos catalizadores pueden ser insolubles o solubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden ser utilizados por sí mismos en la polimerización o pueden utilizarse activadores adicionales, típicamente alquenos metálicos, hidruros de metal, alquil haluro metálicos, alquil óxidos metálicos o alquinoxanos metálicos, siendo dichos elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la Tabla Periódica. Los activadores pueden modificarse convenientemente con grupos éster, éter, amina o silil éter. Estos sistemas catalizadores se denominan usualmente catalizadores Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metalloceno o de sitio individual (SSC).

40 2. Mezclas de los polímeros mencionados bajo 1), por ejemplo mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE).

45 3. Polímeros de monoolefinas y diolefinas una con otra o con otros monómeros de vinilo, por ejemplo, copolímeros de etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (por ejemplo, etileno/noborneno como COC), copolímeros de etileno/1-olefinas, donde la 1-olefina es generada in situ; copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros

- de etileno/vinilciclohexeno, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros) así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, dicitropentadieno o etilidene-norborneno; y mezclas de tales copolímeros uno con otro y con polímeros mencionados en 1) anteriormente, por ejemplo
- 5 copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de etileno-vinilo (EVA), copolímeros de LDPE/ácido etilenoacrilato (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros alternantes o aleatorios de polialquileno/monóxido de carbono y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.
- 10 4. Resinas de hidrocarburos (por ejemplo C₅ - C₉), incluyendo modificaciones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, apiladores) y mezclas de polialquenos y almidón.
- Los homopolímeros y copolímeros de 1.) - 4.) pueden tener cualquier estructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemiisotáctica o atáctica; se prefieren los polímeros atácticos. También se incluyen polímeros de estereobloque.
5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(α-metilestireno).
- 15 6. Homopolímeros aromáticos y copolímeros derivados de monómeros aromáticos de vinilo incluyendo estireno, α-metilestireno, todos los isómeros del viniltolueno, especialmente p-viniltolueno, todos los isómeros del metilestireno, propilestireno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno y vinilantraceno y mezclas de los mismos. Los homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemiisotáctica o atáctica; se prefieren los polímeros atácticos. También se incluyen polímeros de estereobloque.
- 20 6a. Los polímeros que incluyen los monómeros y comonómeros vinil aromáticos antes mencionados seleccionados de derivados de etileno, propileno, dienos, nitrilos, ácidos, anhídridos maleicos, maleimidas, acetato de vinilo y cloruro de vinilo o derivados acrílicos y mezclas de los mismos, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/etileno (interpolímeros), estireno/metacrilato de alquilo, estireno/butadieno/acrilato de alquilo, estireno/butadieno/metacrilato de alquilo, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/acrilato de metilo; mezclas
- 25 de alta resistencia del impacto de copolímeros del estireno y otros polímeros, por ejemplo un poliácilato, un polímero dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros de bloque del estireno tales como estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.
- 30 6b. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de la hidrogenación de los polímeros mencionados bajo 6.), incluyendo especialmente policiclohexileno (PCH) preparado por hidrogenación de poliestireno atáctico, denominado frecuentemente como polivinilciclohexano (PVCH).
- 6c. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de la hidrogenación de polímeros mencionados bajo 6a.).
- Los homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemiisotáctica o atáctica; cuando los hay se prefieren los polímeros atácticos; también se incluyen polímeros de estereobloque.
- 35 7. Copolímeros de injerto de monómeros aromáticos de vinilo tales como estireno o α-metilestireno, por ejemplo, copolímeros de estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno y maleimida sobre polibutadieno; estireno y acrilatos o metacrilatos de alquilos sobre polibutadieno; estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno/propileno/dieno; estireno y acrilonitrilos sobre polialquilacrilatos o polialquilmetacrilatos, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, así como mezclas de los mismos con los copolímeros listados bajo 6), por ejemplo las mezclas
- 40 de copolímeros conocidas como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.
- 45 8. Polímeros que contienen halógenos tales como policloropreno, gomas cloradas, copolímeros clorados y bromados de isobutileno-isopreno (goma de halobutilo), polietileno clorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo y copolímeros de epiclorohidrina, especialmente polímeros de compuestos vinílicos que contienen halógeno, por ejemplo cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, así como copolímeros de los mismos tales como copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.
- 50 9. Polímeros derivados de ácido α,β-insaturados y derivados de los mismos tales como poliácilatos y polimetacrilatos; metacrilatos de polimetilo, poliácil amidas y poliácil nitrilos, modificados al impacto con acrilato de butilo.
- 55 10. Copolímeros de los monómeros mencionados bajo 9) con cada uno de los otros o con otros monómeros

insaturados, por ejemplo, copolímeros de acrilonitrilobutadieno, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alcoxilalquilo o acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquilo/butadieno.

- 5 11. Polímeros derivados de alcoholes y amidas insaturadas o los derivados acilo o acetales de los mismos, por ejemplo, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, estearato de polivinilo, benzoato de polivinilo, maleato de polivinilo, polivinilbutiral, polivinilftalato o polialil melanina; así como esos copolímeros con olefinas mencionadas en 1) más arriba.
12. Homopolímeros o copolímeros de éteres cíclicos tales como polialquilen glicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros de los mismos con éteres de bisglicidilo.
- 10 13. Poliacetales tales como polioximetileno y aquellos polioximetilenos que contienen óxido de etileno como comonomero; poliacetales modificados con poliuretanos, acrilatos o MBS termoplásticos.
14. Óxidos y sulfuros de polifenileno, y mezclas de óxidos de polifenileno con polímeros de estireno o poliamidas.
15. Poliuretanos derivados de poliéteres, poliésteres o polibutadienos terminados en oxígeno, por un lado y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por el otro, así como precursores de los mismos.
- 15 16. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas, por ejemplo, poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas que empiezan con m-xileno de amida y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamida y ácido isoftálico y/o tereftálico y con o sin un elastómero como modificado, por ejemplo, poli-2,4,4-trimetilhexametileno tereftalamida o poli-m-fenileno isoftalamida; y también copolímeros de bloque de las poliamidas antes mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros químicamente enlazados o injertados; o con poliéteres, por ejemplo, con polietilén glicol, polipropileno glicol o politetrametileno glicol; así como poliamidas y copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el procesamiento (sistemas de poliamida RIM).
- 20 17. Poliureas, poliimidaz, poliamido-imidas, poliéterimidaz, poliésterimidaz, polihidantoínas y polibencimidazol.
- 25 18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o a partir de ácidos hidroxicarboxílicos o las correspondientes lactonas o lactidas, por ejemplo, polietileno tereftalato, polibutileno tereftalato, poli-1,4-dimetilolciclohexano tereftalato, polialquilen naftalato y polihidroxibenzoatos así como copoliésteres ésteres derivado de poliésteres terminados en hidroxilo, y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS. Los copoliésteres pueden comprender, por ejemplo - pero no limitarse a - polibutilenosuccinato/tereftalato, polibutileno adipato/tereftalato, politetrametileno adipato/tereftalato, polibutolensuccinato/adipato, polibutilensuccinato/carbonato, poli-3-hidroxi butirato/copolímero de octanoato, terpolímero de poli-3-hidroxi butirato/hexanoato/decanoato. Adicionalmente, los poliésteres alifáticos pueden comprender, por ejemplo - pero no se limitan a - la clase de poli(hidroxicanoatos), en particular, poli(propiolactona), poli(butirolactona), poli(pivalolactona), poli(valerolactona) y poli(caprolactona), polietilensuccinato, polipropilensuccinato, polibutilensuccinato, polihexametilensuccinato, polietileno adipato, polopropileno adipato, polibutileno adipato, polihexametileno adipato, polietileno oxalato, polipropileno oxalato, polibutileno oxalato, polihexametileno oxalato, polietileno sebacato, polipropileno sebacato, polibutileno sebacato y ácido poliláctico (PLA) así como los poliésteres correspondientes modificados con policarbonatos o MBS. El término "ácido poliláctico (PLA)" designa un homopolímero de preferiblemente poli-L-lactida y cualquiera de sus mezclas o aleaciones con otros polímeros; un copolímero de ácido láctico o lactida con otros monómeros, tales como, ácidos hidroxicarboxílicos, tales como por ejemplo ácido glicólico, ácido 3-hidroxi-butírico, ácido 4-hidroxi-butírico, ácido 4-hidroxi-valérico, ácido 5-hidroxi-valérico, ácido 6-hidroxi-caproico y formas cíclicas de los mismos; los términos "ácido láctico" o "lactida" incluyen ácido L-láctico, ácido D-láctico, mezclas y dímeros de los mismos, por ejemplo L-lactida, D-lactida, meso-lactida y cualquier mezcla de ellos.
- 30 19. Policarbonatos y carbonatos de poliéster.
- 35 20. Policetonas.
- 40 21. Polisulfonas, poliéteres sulfonas y poliéteres cetona.
- 45 22. Polímeros entrecruzados derivados de aldehídos por un lado y fenoles, ureas y melaminas por el otro, tales como resinas fenol/formaldehído, resinas urea/formaldehído y resinas melamina/formaldehído.
- 50 23. Resinas alquídicas secantes y no secantes.

24. Resinas de poliéster insaturados derivados de copoliéster y ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polihídricos y compuestos de vinilo tales como agentes de entrecruzamiento y también modificaciones que contienen halógeno de los mismos para baja inflamabilidad.
- 5 25. Resinas acrílicas entrecruzables derivadas de acrilatos sustituidos, por ejemplo, epoxiacrilatos, uretanoacrilatos o poliéster acrilatos.
26. Resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato entrecruzadas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isosianuratos, poliisocianatos o resinas epoxi.
- 10 27. Resinas epoxi entrecruzadas derivadas de compuestos alifático, ciclolifáticos, heterocíclicos o glicidil aromáticos, por ejemplo, productos de glicidiléteres de bisfenol A y bisfenol F, que están entrecruzados con endurecedores habituales tales como anhídridos o aminas, con o sin aceleradores.
28. Polímeros naturales tales como celulosa, goma, gelatina y derivados homólogos químicamente modificados de los mismos, por ejemplo acetatos de celulosa, propionatos de celulosa y butiratos de celulosa, o los éteres de celulosa tales como metil celulosa; así como rosinas y sus derivados.
- 15 29. Mezclas de los polímeros antes mencionados (polimezclas) por ejemplo, PP/EPDM, Poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/termoplástico PUR, PC/termoplástico PUR, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.
- 20 30. Materiales orgánicos de origen natural y sintético que son compuestos monoméricos puros o mezclas de tales compuestos, por ejemplo, aceites minerales, grasas animales y vegetales, aceite y ceras, o aceites, grasas y ceras basadas en ésteres sintéticos (por ejemplo ftalatos, adipatos, fosfatos o trimelitatos) y también mezclas de ésteres sintéticos con aceites minerales en cualquier proporción de peso, típicamente los utilizados como composiciones para rotación, así como emulsiones acuosas de tales materiales.
- 25 31. Emulsiones acuosas de goma natural o sintética, por ejemplo látex natural de copolímeros carboxilados estireno/butadieno.
- De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la resina polimérica es un homo o copolímeros de olefina, un homo o copolímeros de poliamida, un poliéster con unidades repetitivas seleccionadas del grupo consistente de residuos de ácido tereftálico, residuo de ácido isoftálico, residuos de ácido naftalénico y mezclas de los mismos.
- 30 Cualquier resina polimérica adecuada de la lista anterior en la cual puede incorporarse una cantidad efectiva de la mezcla eliminadora de oxígeno de esta invención y que pueda ser formada en configuración laminar, tal como una película, hoja o una estructura de pared, puede utilizarse como resina plástica en la composición de acuerdo con este aspecto de la invención. Las resinas termoplásticas y termoestables pueden ser usadas preferiblemente. Ejemplos de polímeros termoplásticos incluyen poliamidas, tales como nylon 6, nylon 66 y nylon 612, poliésteres lineales, tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno y tereftalato de polietileno, poliésteres 35 ramificados, poliestirenos, policarbonatos, polímeros de olefinas no sustituidas, sustituidas o funcionalizadas tales como cloruro de polivinilo, dicloruro de polivinilideno, oliacrilamida, poliacrilonitrilo, acetato de polivinilo, ácido poliacrílico, polivinil metil éter, copolímero de etileno acetato de vinilo, copolímero de etileno acrilato de metilo, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno, poli(1-hexeno), poli(4-metil-1-penteno), poli(1-buteno), poli(3-metil-1-buteno), poli(3-fenil-1-propeno) y poli(vinil ciclohexano). Los homopolímeros y copolímeros son 40 adecuados así como las mezclas poliméricas que contengan uno o más de tales materiales. Las resinas de termodeposición, tales como epoxinas o leoresinas, resinas de poliéster insaturadas y fenólicas también son adecuadas.
- Los polímeros preferidos son e particular resinas termoplásticas que tienen coeficientes de permeación al oxígeno superiores a $2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ seg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ de Hg medido a temperatura de 20°C y una humedad relativa de 0% 45 puesto que tales resinas son relativamente baratas, se forman fácilmente en estructuras de empaque y cuando se utilizan con la mezcla inventada de eliminador de oxígeno pueden proveer un alto grado de protección de barrera activa para productos sensibles al oxígeno. Ejemplos de estas incluyen resinas de polietileno tereftalato y polialfa olefina tales como polietileno y polipropileno de densidad baja y baja lineal. Incluso niveles relativamente bajos de mezcla eliminadora de oxígeno, por ejemplo, 5 a 15 partes por 100 partes de resina, pueden proveer un alto grado 50 de protección con barrera al oxígeno para tales resinas. Entre estas resinas preferidas, la permeabilidad al oxígeno se incrementa en el orden polietileno tereftalato, polipropileno, polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad y polietileno de baja densidad siendo otras iguales. De acuerdo con lo anterior, para tales resinas poliméricas, las cargas de eliminador de oxígeno para alcanzar un nivel dado de efectividad en la barrera al oxígeno se incrementan en orden similar, siendo iguales en otras cosas. Al seleccionar una resina termoplástica para uso o

- mezcla con la mezcla eliminadora de oxígeno de la invención, la presencia de compuestos antioxidantes residuales en la resina puede ser nociva para la efectividad de absorción del oxígeno. Los antioxidantes tipo fenol y antioxidantes tipo fosfito se utilizan comúnmente por los fabricantes de polímeros con el propósito de potenciar la estabilidad térmica de las resinas y los productos fabricados obtenidos a partir de las mismas. Ejemplos específicos de estos compuestos antioxidantes residuales incluyen materiales tales como hidroxitolueno butilado, tetrakis(metileno(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxi)hidro-cin-namate)metano y fosfito de triisooctilo. En general, la absorción del oxígeno de las composiciones eliminadoras de la presente invención se mejora a medida que el nivel de compuestos antioxidantes residuales se reduce. Así, las resinas comercialmente disponibles que contienen niveles bajos de antioxidantes tipo fenol o tipo fosfito, preferiblemente menos de aproximadamente 1600 ppm y lo más preferiblemente menos de aproximadamente 800 ppm, en peso de resina, son preferidos (aunque no requeridos) para uso en la presente invención. Ejemplos son el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) de Dow Chemical Dowlex 2032 (RTM) el GRSN 7047 (RTM) LLDPE de Union Carbide; el PET "Traytuf" 9506 m (RTM) de Goodyear; y el PETG 6763 (RTM) de Eastman. La medición a la cantidad de antioxidante residual puede llevarse a cabo utilizando cromatografía líquida de alta presión.
- Si se desea, puede usarse además uno o más de los siguientes aditivos convencionales en combinación con la formulación eliminadora de oxígeno; la lista incluye por ejemplo antioxidantes, absorbentes de UV y estabilizadores adicionales ante la luz tales como por ejemplo:
1. Monofenoles alquilado, por ejemplo 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol, 2-*tert*-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-*tert*-butil-4-etilfenol, 2,6-di-*tert*-butil-4-*n*-butilfenol, 2,6-di-*tert*-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-*tert*-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles los cuales son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-dinonil-4-metilfenol, 2,4-dietil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y mezclas de los mismos.
 2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-*tert*-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.
 3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-*tert*-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-*tert*-butilhidroquinona, 2,5-di-*tert*-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadecicloxifenol, 2,6-di-*tert*-butilhidroquinona, 2,5-di-*tert*-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil estearato, bis (3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil) adipato.
 4. Tocoferoles, por ejemplo α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).
 5. Eteres de tiodifenilo hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-*tert*-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-*tert*-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-*tert*-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-*sec*-amilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)-disulfuro.
 6. Alquilidenebisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilenbis(6-*tert*-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-*tert*-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-*tert*-butilfenol), 2,2'-etilidenebis(4,6-di-*tert*-butilfenol), 2,2'-etilidenebis(6-*tert*-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(α , α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-*tert*-butilfenol), 4,4'-metilenbis(6-*tert*-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-*tert*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-*tert*-butil-5-metil-2-hidroxi-bencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-*tert*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-*tert*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-*n*-dodecilmercaptobutano, etilen glicol bis[3,3-bis(3'-*tert*-butil-4'-hidroxifenil)butirato], bis(3-*tert*-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, bis[2-(3'-*tert*-butil-2'-hidroxil-5'-metilbencil)-6-*tert*-butil-4-metilfenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxi-fenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-*tert*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-*n*-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-*tert*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.
 7. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-*tert*-butil-4,4'-dihidroxi-dibencil éter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbenzilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-*tert*-butilbenzilmercaptoacetato, tris(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibencil)amina, bis(4-*tert*-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiotereftalato, bis(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, isoocetil-3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibenzilmercaptoacetato.
 8. Malonatos Hidroxibencilados, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibencil)malonato, didodecil-2-(3-*tert*-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato, didodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibencil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibencil)malonato.
 9. Compuesto hidroxibencil aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-bencil)fenol.

10. Compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 1,3,5-tris(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato.
11. Bencilfosfonatos, por ejemplo dimetil-2,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dietil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecyl3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-5-tert-butil-4-hidroxil-3-metilbencilfosfonato, la sal de calcio del éster monoetilico de ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxil-bencilfosfónico.
12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxistearanilida, octil N-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)carbamato.
13. Esteres de ácido β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etilen glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanediol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
14. Esteres de ácido β -(5-tert-butil-4-hidroxil-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etilen glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanediol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-(3-(3-tert-butil-4-hidroxil-5-metilfenil)propioniloxi)-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano.
15. Esteres de ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etilen glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanediol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
16. Esteres de ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil acético con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etilen glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanediol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
17. Amidas de ácido β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametildiamida, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetildiamida, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil]propioniloxi)etil]oxamida (Naugard®XL-1, suministrado por Uniroyal).
18. Ácido Ascórbico (vitamina C).
19. Antioxidantes amínicos, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilenediamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilenediamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenediamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilenediamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilenediamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilenediamina, N,N'-difenil-p-fenilenediamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilenediamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenediamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenediamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilenediamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilenediamina, 4-(p-toluenesulfamilo)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-disec-butil-p-fenilenediamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-tert-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, octilated difenilamina, por ejemplo p,p'-di-tert-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-tert-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina tert-octilada, una mezcla de tert-butil/tert-octildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohexildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de decildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de tert-butil/tert-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de tert-octil-fenotiazinas mono- y dialquiladas, N-allilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.

20. 2-(2'-Hidroxifenil)benzotriazol s, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil-benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert- butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-tert-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-tert-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(α , α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)- 5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenil]; el producto de transesterificación de 2-[3'-tert-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilen glicol 300; [R-CH₂CH₂ COO-CH₂CH₂], donde R = 3'-tert-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenil, 2-[2'-hidroxi-3'-(α , α -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(α , α -dimetilbencil)-fenil] benzotriazol .

21. 2-Hidroxibenzofenonas, por ejemplo los derivados 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.

22. Esteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, por ejemplo 4-tert-butil-fenil salicilato, fenil salicilato, octilfenil salicilato, dibenzoil resorcinol, bis(4-tert-butilbenzoil)resorcinol, benzoil resorcinol, 2,4-di-tert-butil- fenil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato, hexadecil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato, octadecil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato, 2-metil-4,6-di-tert-butilfenil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato.

23. Acrilatos, por ejemplo etil α -ciano- β , β -difenilacrilato, isooctyl α -ciano- β , β -difenilacrilato, metil α -carbometoxicinamato, metil α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato, butil α -ciano- β -metil-p-metoxi-cinamate, metil α -carbometoxi-p-metoxicinamato, N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metilindolina, neo-pentil tetra(α -ciano- β , β -difenilacrilato).

24. Aminas estéricamente impedidas, por ejemplo ácido carbónico bis(1-undeciloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)éster, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzilmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxi-etil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-tert-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitritotriacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis (1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencil)-malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-diona, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sebacato, bis(1-octiloxi- 2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)-etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1 ,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4- piperidil)pirrolidina-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, una mezcla de 4- hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-amino-propilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]); un condensado de 1,6-hexanediamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como N,N- dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil- 4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9- tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]decane, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1- oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4,5]decane y epiclorohidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxicarbonil)- 2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina, un diéster del ácido 4-metoximetilenoalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, un producto de reacción del copolímero anhídrido de ácido maleico- α -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, 2,4-bis[N-(1-ciclohexiloxi- 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)-N-butilamino]-6-(2-hidroxi-etil)amino-1,3,5-triazina, 1-(2-hidroxi-2-metil-propoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, Sanduvor (Clariant; CAS Reg. No. 106917-31-1), 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-mofolinona, el producto de reacción de 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidina-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazina-3-one-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazina-3-ona-4-il)-amino)-s-triazina.

25. Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-tert-butoxanilida, 2,2'-

didodeciloxi-5,5'-di-tert-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-tert-butil-2'-ethoxanilida y sus mezclas con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-tert-butoxanilida, mezclas de o- y p-metoxi-oxanilidas disustituidas y mezclas de o- y p-etoxi-oxanilidas disustituidas.

5 26. 2-(2-Hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-{2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexy)-1-oxi]-2-hidroxipropitoxi}fenil}-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(4-[2-etilhexiloxi]-2-hidroxifenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

15 Cuando se utilizan en combinación con resinas, los componentes electrolíticos y no electrolítico, acidifican desde las mezclas eliminadoras de oxígeno de la invención, y cualquier aglomerante opcional absorbente de agua que pueda ser usado, se utilizan por ejemplo, en forma de partículas o de polvo. Los tamaños de partícula de al menos 290 µm o menores son preferidos para facilitar el proceso de fusión de las formulaciones de resina termoplásticas eliminadoras de oxígeno. Para uso con las resinas termodepositables para la formación de recubrimientos, se emplean ventajosamente tamaños más pequeños de partícula que el espesor del recubrimiento final. La mezcla eliminadora de oxígeno puede ser utilizada directamente con el fin de facilitar su manipulación y uso. La mezcla del componente metálico oxidable, componente electrolítico, componente no electrolítico acidificante y aglomerante absorbente de agua opcional puede agregarse directamente a una composición polimérica termoplástica u operación de fabricación por fusión, tal como en la sección de extrusión de la misma, después de lo cual la mezcla fundida puede ser enviada directamente a una línea de extrusión o coextrusión en película o lámina para obtener una película o lámina de monocapa o capa múltiple en la cual la cantidad de mezcla eliminadora de oxígeno está determinada por las proporciones en las cuales si la mezcla de resina esta combinadas con la sección de alimentación de resina de la línea de extrusión-fabricación. Alternativamente, la mezcla del componente metálico oxidable, el componente electrolítico, el componente no electrolítico acidificante y el aglomerante opcional pueden combinarse en pellas concentradas de mezcla madre, la cuales pueden luego depositarse en resinas de empaque para un procesamiento posterior en forma de película o lámina extrudida, o artículos moldeados por inyección tales como tubos, botellas, vasos, bandejas y similares.

35 El grado de mezcla de los componentes de metal oxidable, electrolíticos y no electrolíticos acidificantes y, si se usan, del componente aglomerante opcional pueden afectar el rendimiento de absorción de oxígeno de las mezclas eliminadoras de oxígeno, llevando un mejor mezclado a un mejor rendimiento. Los efectos de la mezcla pueden ser los más notables en relaciones de componente electrolítico inferior a componente no electrolítico acidificante a componente metálico oxidable y a relaciones de componente no electrolítico muy bajo y muy alto, de componente no electrolítico acidificante a componente electrolítico. Por debajo de por ejemplo 10 partes en peso del componente electrolítico más el componente no electrolítico acidificante por 100 partes de peso del componente metálico, o cuando la relación en peso bien sea del componente electrolítico o no electrolítico acidificante al otro es menor de aproximadamente 10:90, los componentes eliminadores de oxígeno se mezclan preferiblemente mediante mezcla en una pasta acuosa seguida por secado al horno y tinturación en partículas finas. Por debajo de estas proporciones, la mezcla por técnicas adecuadas a relaciones más altas, tales como mezcla en polvo de alta intensidad, como en un mezclador Henschel o en un mezclador de polvo Waring o por técnicas de mezcla de baja intensidad, como en un contenedor sobre un rodillo o vibrador, pueden llevar a una variabilidad en el consumo de oxígeno, particularmente cuando las mezclas se incorporan en resinas termoplásticas y se utilizan en operaciones de procesamiento por fusión.

50 Otros factores que pueden afectar el rendimiento en absorción de oxígeno de las mezclas eliminadoras de oxígeno de la invención incluyen el área superficial de los artículos que incorporan las composiciones, proveyendo normalmente un área superficial mayor un mejor rendimiento en la absorción de oxígeno. La cantidad de humedad residual en el aglomerante absorbente de agua, si se usa, puede afectar también el rendimiento llevando una mayor humedad en el aglomerante a un mejor rendimiento en absorción de oxígeno. Sin embargo, hay límites prácticos en la cantidad de humedad que debería estar presente en el aglomerante porque demasiada humedad puede producir una activación prematura de la mezcla eliminadora de oxígeno así como dificultades en el procesamiento y estética pobre en los productos fabricados. Cuando se incorpora en las resinas termoplásticas y se utiliza para la fabricación de artículos por técnica de procesamiento por fusión, la naturaleza de la resina también puede tener un efecto significativo. Así, cuando las mezclas eliminadoras de oxígeno se utilizan con polímeros amorfos y/o permeables al oxígeno tales como poliolefinas o polietilenteftalato amorfo, se observa una mayor absorción de oxígeno que cuando las composiciones se utilizan con polímeros cristalinos y/o de barrera al oxígeno tales como polietileno tereftalato cristalino y EVHO.

5 Cuando se utilizan con resinas termoplásticas, las mezclas eliminadoras de oxígeno pueden incorporarse directamente en la resina en cantidades efectivas para proveer el nivel deseado de capacidad eliminadora de oxígeno. Cuando se utilizan así, los niveles de eliminadores de oxígeno preferidos variaran dependiendo de la selección de la resinas, configuración del artículo que se va a fabricar a partir de la resina y la capacidad eliminadora de oxígeno necesaria en el artículo. El uso de resinas con una viscosidad inherente baja, por ejemplo, resinas de bajo peso molecular bajo permite normalmente cargas más altas de composición eliminadora sin pérdida de procesabilidad. Por el contrario, cantidades menores de mezcla eliminadora de oxígeno puede facilitar el uso de materiales poliméricos que tienen viscosidades más altas. Preferiblemente, se utilizan al menos 0.1 partes en peso de mezcla eliminadora de oxígeno por 100 partes de peso de resina. Los niveles de carga por encima de 200 partes por 100 partes de resina generalmente no llevan ganancias en la absorción de oxígeno y pueden interferir con el procesamiento y afectar adversamente otras propiedades del producto. Más preferiblemente, los niveles de carga de por ejemplo 0.2 a 150 partes, en particular de 0.3 a 50 partes o 5 a 50 partes por 100 partes de resina se utilizan para obtener buen rendimiento de eliminación a la vez que se mantiene la procesabilidad. Los niveles de carga de 0.3 a 20 partes por 100 partes de resina se prefieren particularmente para la fabricación de películas y láminas delgadas.

20 Composiciones de resinas eliminadoras de oxígeno preferidas para la fabricación de artículos de empaque comprenden al menos una resina termoplástica y por ejemplo de 2 a 50 partes o de 5 a 50 partes en peso de mezcla eliminadora de oxígeno por 100 partes en peso de resina, comprendiendo la mezcla eliminadora de oxígeno polvo de hierro como componente (I), KCL o CaCl_2 como componente (II) y $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ o $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ como componente (III) opcionalmente en combinación con NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 o $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ como componente (IIIb). Más preferiblemente, por ejemplo 30 a 130 partes en peso de componente (II) más componente (III) (= componente (IIIa) más opcionalmente el componente (IIIb)) por 10 partes en peso de hierro están presentes en la mezcla eliminadora y la proporción de peso del componente (IIa) componente (III) es por ejemplo 10:90 a 90:10. También pueden ser incluidas por ejemplo 50 partes en peso de aglomerante absorbente de agua por 100 partes en peso de resina y de eliminador de oxígeno. Composiciones especialmente preferidas de este tipo comprenden polipropileno, polietileno o tereftalato de polietileno de densidad alta, baja o lineal baja, por ejemplo de 50 a 30 partes en peso de eliminador de oxígeno por 100 partes en peso de resina. Se prefieren por ejemplo 5 a 100 partes en peso del componente (II) y 5 a 70 partes en peso de componente (III) por 10 partes en peso de hierro y por ejemplo 0 a 50 partes en peso de aglomerante por 100 partes en peso de componentes (I), (II) y (III).

30 Mientras que la mezcla eliminadora de oxígeno y la resina pueden utilizarse en una forma no concentrada para la fabricación directa de láminas o películas consumidoras de oxígeno (esto es, sin una dilución adicional de resina) también será beneficioso utilizar la composición eliminadora de oxígeno y la resina en la forma de un concentrado o preparación madre. Cuando se utiliza así, la capacidad para producir un concentrado con bajas participaciones en costes de los materiales a favor de cargas relativamente altas de eliminador que permitirán aún exitosamente fundir las composiciones, tal como por peletización por extrusión. Así, las composiciones de concentrado de acuerdo con la invención contienen preferiblemente al menos por ejemplo 10 partes en peso de mezcla eliminadora de oxígeno por 100 partes en peso de resina y más preferiblemente 30 a 150 partes por 100 partes de resina. Resinas adecuadas para tales composiciones de concentrados eliminadores de oxígeno incluyen cualquiera de las resinas poliméricas termoplásticas descritas aquí. Las resinas de baja viscosidad de fusión facilitan el uso de altas cargas de eliminador y se usa típicamente en cantidades pequeñas en la fabricación por fusión de artículos terminados puesto que el bajo peso molecular típicamente de la resina en concentrado no afecta adversamente las propiedades del producto final. Las resinas portadoras preferidas son polipropileno, polietileno y tereftalato de polietileno de densidad alta, densidad baja y densidad baja lineal. Se prefieren entre estos los polipropilenos que tienen ratas de flujo en fusión de por ejemplo 1 a 40 g/10 minutos, polietilenos que tienen índices de fusión de por ejemplo 1 a 20 g/minuto y tereftalato de polietileno que tienen viscosidades inherentes de por ejemplo 0.6 a por ejemplo 1 en fenol/tricloroetano.

45 También se contempla utilizar diversos componentes de la mezcla eliminadora de oxígeno o complicaciones de tales componentes para formar dos o más concentrados que pueden ser combinados con una resina termoplástica y fabricarse en un producto con eliminador de oxígeno. Una ventaja de utilizar dos o más concentrados es que los componentes el electrolito y no electrolíticos acidificantes pueden aislarse a partir del metal oxidable hasta la preparación de los artículos terminados, conservando por lo tanto la capacidad completa o esencialmente completa de eliminación de oxígeno hasta un uso real y permitiendo cargas de eliminador más bajas de las que serían requeridas de otra manera. Además, los concentrados separados permiten una preparación más fácil de diferentes concentraciones de los componentes electrolíticos y no electrolíticos acidificantes y/o de aglomerante absorbente de agua con el metal oxidable y también permiten los fabricantes formular convenientemente un amplio rango de composiciones de resina procesables por fusión en las cuales la capacidad de eliminación de oxígeno puede dimensionarse para requerimientos de uso final específicos. Los componentes o combinaciones preferidas de los componentes para uso en concentrados separados son (a) componente acidificante; (b) combinaciones de componente metálico oxidable con el componente aglomerante absorbente de agua; y (c) combinaciones de componentes electrolíticos y no electrolíticos acidificantes.

Un concentrado de componente particularmente preferido es una composición que comprende $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ o $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y una resina termoplástica. Tal concentrado puede ser agregado en cantidades deseadas en operaciones de fabricación por fusión utilizando resinas termoplásticas que ya contienen, o las cuales se agrega, otros componentes eliminadores, tales como un metal oxidable o una combinación de los mismos electrolito, para proveer una capacidad potenciada de eliminación de oxígeno. Concentrados especialmente preferidos son aquellos que contienen por ejemplo de 10 a por ejemplo 150 partes en peso de componente (III) por 100 partes en peso de resina, con polipropileno, polietilenos y tereftalato de polietileno como las resinas más preferidas.

Así, una realización adicional de la presente invención es una preparación madre que comprende

(A) una resina polimérica,

(B) de 3 a 150% en peso con base en la resina polimérica, de la mezcla eliminadora de oxígeno tal como se describe aquí.

Las resinas poliméricas que pueden utilizarse para la incorporación de mezclas eliminadoras de oxígeno en recubrimientos internos de latas a través de recubrimiento por aspersión y similares son típicamente resinas termodepositables tales como epoxi, oleo resina, resinas de poliéster insaturado o materiales con base fenólica.

Otra realización de la presente invención es un artículo que contiene una composición como se describe anteriormente. El artículo puede ser una película, un laminado (por ejemplo, una película de capas múltiples coextrudidas), una lámina o un paquete rígido o flexible (por ejemplo un empaque para alimentos).

Más detalle, estos artículos de manufactura comprenden al menos una capa fabricada por fusión que contiene la mezcla eliminadora de oxígeno como se describió anteriormente. Debido a la eficiencia de oxidación mejorada obtenida por las mezclas de eliminación de oxígeno de la invención, la capa que contiene el eliminador puede contener relativamente niveles bajos del eliminador. Los artículos de la presente invención son bien adecuados para uso en estructuras de empaque flexible o rígido. En el caso de empaque en láminas rígidas de acuerdo con la invención, el espesor de la capa eliminadora de oxígeno preferiblemente no es mayor a por ejemplo 2500 μm , y está lo más preferiblemente en el rango de 50 a 1300 μm . En el caso de un empaque con película flexible de acuerdo con la invención, el espesor de la capa de eliminador de oxígeno preferiblemente no es mayor de por ejemplo 250 μm y, lo más preferiblemente de 10 a 200 μm . Las estructuras de empaque de acuerdo con la invención pueden estar en la forma de películas o láminas, tanto rígidas como flexibles así como paredes para contener esos recipientes y recubrimientos tales como en bandejas, tazas, boles, botellas, bolas, bolsitas, cajas, películas, recubrimientos para tapas, recubrimientos para latas y otras construcciones de empaque. Se contemplan estructuras tanto de monocapa como de capa múltiple.

La mezcla y la resina eliminadoras de oxígeno de la presente invención permite que se tengan propiedades de barrera activa en artículos fabricados con las mismas y pueden ser procesadas por fusión por cualquier técnica de fabricación adecuada para convertir las en paredes y artículos de empaque que tienen excelentes propiedades de barrera ante el oxígeno que pueden evitar la inclusión de capas de películas de barrera a gases costosas tales como las basadas en EVOH, PVDC, poliolefina o poliéster metalizados, lamina de aluminio, poliolefina y poliéster recubiertos con sílica, etc. Los artículos eliminadores de oxígeno de la presente invención también proveen el beneficio adicional de una reciclabilidad mejorada. Los residuos o recuperaciones de la resina eliminadora de oxígeno pueden reciclarse fácilmente en productos plásticos sin efectos adversos. En contraste, el reciclaje de películas de barrera para gas de EVOH o PVDC reproducir deterioro en la calidad del producto debido a la separación de fases del polímero y de la gelificación que ocurre entre la resina barrera para gases y otras resinas que conforman el producto. No obstante, también se contempla proveer artículos, particularmente para aplicaciones de empaque, con propiedades de barrera tanto activa como pasiva frente al oxígeno mediante al uso de una o más capas de barrera pasiva a gases en artículos que contienen una o más capas de barrera activa de acuerdo con la invención. Así, para ciertas aplicaciones, tales como el empaque de alimentos para uso institucional y otros previstos para larga vida en estantería, puede utilizarse una capa de eliminador de oxígeno de acuerdo con la presente invención en conjunción con una capa o película de barrera pasiva a gases tales como las basadas en EVOH, PVDC, poliolefinas metalizadas o lámina de aluminio.

La presente invención también está dirigida preferiblemente a paredes para empaque que contienen al menos una capa que comprende la mezcla y la resina eliminadoras de oxígeno descritas anteriormente. Debe entenderse que cualquier artículo o estructura de empaque que pretenda incluir completamente un producto tendrá que tener una "pared de empaque", tal como el término utilizado aquí, si el artículo de empaque comprende la pared o una porción de la misma, la cual está, o está prevista para estar, interpuesta entre un producto empacado y la atmósfera fuera del paquete y tal pared o porción comprende la misma comprende al menos una capa que incorpora la mezcla consumidora de oxígeno de la presente invención. Así, boles, bolsas, recubrimientos, bandejas, tazas, cartones, bolsitas, cajas, botellas y otros recipientes o contenedores que deben ser sellados después de ser llenados con un producto dado están cubiertos por el término "pared de empaque" si la composición eliminadora de oxígeno de la

invención está presente en cualquier pared de tal recipiente (o porción de tal pared) que se interpone entre el producto empacado y el ambiente exterior cuando el recipiente es cerrado o sellado. Un ejemplo es donde la composición eliminadora de oxígeno de la invención se fabrica en, o entre, una o más capas termoplásticas continuas que sustancialmente encierran un producto. Otro ejemplo de una pared de empaque de acuerdo con la invención es una película de mono capa o capa múltiple que contiene la presente mezcla eliminadora de oxígeno utilizada como recubrimiento para la tapa en una botella de bebida (por ejemplo, para cerveza, vino, zumos de frutas, etc.) o como material de envoltura.

Una capa de barrera activa atractiva se entiende generalmente como aquella en la cual la cinética de la reacción de oxidación es suficientemente rápida, y la capa es suficientemente gruesa, de tal forma que la mayor parte del oxígeno que permea entre las capas reacciona sin permitir que una cantidad sustancial del oxígeno se transmita a través de la capa. Además, es importante que esta condición de "estado de balance" es estable durante un período de tiempo apropiado para utilizar requerimientos antes de que se gaste la capa de eliminador. La presente invención permite este estado de balance, más una excelente longevidad del eliminador en espesores de capa económicamente atractivos, por ejemplo menores de por ejemplo 2500 μm en el caso de láminas para empaque rígido, y menos de por ejemplo 250 μm en el caso de películas flexibles. Para un empaque con láminas de la presente invención, puede proveerse una capa de eliminador atractiva en el rango de 250 a 750 μm , mientras que para un empaque en película flexible, espesores de capa de 20 a 200 μm son atractivos. Tales capas pueden funcionar eficientemente con tan poco como por ejemplo 2 a 10% en peso de mezcla eliminadora de oxígeno con base en el peso de la capa eliminadora.

Una capa de barra activa atractiva se entiende generalmente como una en la cual la cinética de la reacción de oxidación es suficientemente rápida, y la capa es suficientemente gruesa, de tal forma que la mayoría del oxígeno que permea en la capa reacciona sin permitir que una cantidad sustancial de oxígeno se transmita a través de la capa. Además, es importante que está condición de "estado de balance" exista durante un período de tiempo apropiado para los requerimientos de uso final antes de que se gaste la capa de eliminador. La presente invención permite este estado de balance, más una excelente longevidad del eliminador en espesores de capa económicamente atractivos, por ejemplo, menos de por ejemplo 2500 μm en el caso de láminas para empaque rígido, y menos de por ejemplo 250 μm en el caso de películas flexibles. Para un empaque en lámina rígida de acuerdo con la presente invención, puede proveerse una capa de eliminador atractiva en el rango de 250 a 750 μm , mientras que para empaque en película flexible, son atractivos espesores de la capa de 20 a 200 μm . Tales capas pueden funcionar efectivamente con tan poco como por ejemplo 2 a 10% en peso donde la mezcla eliminadora de oxígeno con base en el peso de la capa de eliminador.

En la fabricación de estructuras de empaque de acuerdo con la invención, es importante notar que la composición de resina eliminadora de oxígeno de la invención es sustancialmente inactiva con respecto a la reacción química con oxígeno hasta tanto la actividad de agua de la composición no sea suficiente. En contraste, la composición se hace activa para la eliminación de oxígeno cuando la actividad de agua alcanza un nivel particular. La actividad de agua es tal que, antes del uso, los artículos de empaque de la invención puedan permanecer sustancialmente inactivos en ambientes relativamente secos y en etapas especiales para mantener niveles bajos de humedad. Sin embargo, una vez que el empaque se pone en uso, la mayoría de los productos tienen humedad suficiente para activar la composición eliminadora incorporada en las paredes del artículo de empaque.

Para preparar una pared de empaque de acuerdo con la invención, se utiliza una formulación de resina eliminadora de oxígeno o la mezcla eliminadora de oxígeno, o sus componentes o concentrados de los mismos, en composición con o combinada de alguna otra manera con una resina de empaque adecuada sobre la cual se fabrica la formulación de resina resultante en láminas, películas u otras estructuras conformadas. Pueden utilizarse la extrusión, coextrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección y cualquier otra técnica de fabricación por fusión polimérica general de láminas y películas. Láminas y películas obtenidas a partir de la composición eliminadora de oxígeno pueden procesarse adicionalmente por ejemplo, por recubrimiento o laminación, para formar láminas o películas de capas múltiples, y luego conformarse, por ejemplo por termoformado u otras operaciones de conformado, en paredes de empaque deseadas en las cuales al menos una capa contiene el eliminador de oxígeno. Tales paredes de empaque pueden ser sometidas a procesamiento o conformación adicionales, si se desea o es necesario para obtener una variedad de artículos de empaque de uso final con barrera activa. La presente invención reduce el coste de tales artículos de barrera en comparación con artículos convencionales que producen propiedades de barrera utilizando películas de barrera pasivas.

Como un artículo de manufactura preferido, la invención proporciona un artículo de empaque que comprende una pared, o una combinación de paredes interconectadas, en el cual la pared o combinación de paredes define un espacio receptor de producto cerrable, y donde la pared o combinación de pares comprende al menos una sección de pared que comprende una capa eliminadora de oxígeno que comprende (i) una resina polimérica, preferiblemente una resina termoplástica o una resina termocurable y lo más preferiblemente una resina termoplástica seleccionada del grupo consistente de poliolefinas, poliestirenos y poliésteres; (ii) un metal oxidable preferiblemente que comprende al menos un miembro seleccionado del grupo consistente de Al, Mg, Zn, Cu, Fe, Sn,

Co y Mn, y lo más preferiblemente 0.1 a 100 partes de hierro por 100 partes en peso de la resina; (iii) un componente electrolítico y un componente sólido no electrolítico acidificante el cual en la presencia de agua tiene un pH de menos de 7, por ejemplo, 5 aproximadamente 150 partes en peso de tales componentes por 10 partes en peso de hierro que preferiblemente esté presente y siendo la relación en peso del componente no electrolítico acidificante frente al componente electrolítico preferiblemente de aproximadamente 5/95 hasta aproximadamente 95/5; y, opcionalmente, un aglomerante absorbente de agua.

Una construcción de empaque particularmente atractiva de acuerdo con la invención es una pared de empaque que comprende una pluralidad de capas termoplásticas adheridas una a la otra en contacto laminar unido donde al menos una capa eliminadora de oxígeno está adherida a una o más otras capas las cuales pueden o no incluir una composición eliminadora de oxígeno. Se prefiere particularmente, aunque no se requiere, que la resina termoplástica que constituye el componente principal de cada una de las capas del empaque sea la misma, de tal manera que se logre una "seudomonocapa". Tal construcción es fácilmente reciclable.

Un ejemplo de un artículo de empaque que utiliza la pared de empaque descrita anteriormente es una bandeja horneable de dos capas o tres capas dobles hecha de tereftalato de polietileno cristalino ("C-PET") adecuado para el empaque de comidas de porción sencilla precocidas. En una construcción de 3 capas, una capa eliminadora de oxígeno de 250 a 500 μm de espesor se coloca en medio entre dos capas de C-PET no eliminadoras de 70 a 250 μm de espesor. La bandeja resultante se considera una "seudo-monocapa" porque, para propósitos prácticos de reciclaje, la bandeja contiene una resina termoplástica simple, esto es, C-PET. Los residuos de esta bandeja de monocapa pueden reciclarse fácilmente porque el eliminador en la capa central no evita la reciclabilidad. La bandeja de C-PET, la capa no eliminadora externa proporciona protección adicional contra la transmisión de oxígeno haciendo más lento el oxígeno de tal manera que alcanza el centro de la capa a una velocidad lo suficientemente baja de tal forma que la mayor parte del oxígeno que ingresa puede ser absorbido por la capa central sin que permee a través de ella. La capa no eliminadora interna actúa como una barrera adicional de oxígeno pero al mismo tiempo es suficientemente permeable de tal manera que el oxígeno entre la bandeja puede pasar hacia la capa eliminadora central. No es necesario utilizar una construcción de tres capas. Por ejemplo, en la construcción anterior, puede eliminarse la capa interna de C-PET. Una bandeja formada a partir de una capa eliminadora de oxígeno sencilla también es una construcción atractiva.

El concepto de seudomonocapa puede utilizarse con amplio rango de materiales de empaque poliméricos para lograr el mismo efecto beneficioso observado en el caso de la bandeja de C-PET de seudomonocapas. Por ejemplo, un empaque fabricado a partir de polipropileno o polietileno puede prepararse a partir de una pared de capa múltiple (por ejemplo, película) que contiene la composición eliminadora de oxígeno de la presente invención. En una construcción de dos capas la capa eliminadora puede ser una capa interior con una capa de polímeros no eliminadora en la parte externa para proveer propiedades de barrera adicionales. También es posible una construcción en sándwich en la cual una capa de resina que contiene eliminador, tal como polietileno, es colocada en medio de dos capas de polietileno no eliminadoras. Alternativamente, puede utilizarse polipropileno, poliestireno u otra resina adecuada para todas las capas.

Pueden utilizarse diversos modos de reciclaje en la fabricación de láminas y películas de empaque de acuerdo con la invención. Por ejemplo, en el caso de la manufactura de una lámina o película de capas múltiples que tiene una capa eliminadora y no eliminadora, la recuperación de residuos de la lámina de multicapas completa puede reciclarse en la capa eliminadora de oxígeno de la lámina o película. También es posible reciclar la lámina multicapas en una de las capas de la lámina.

Las paredes de empaque y los artículos de empaque de acuerdo con la presente invención pueden contener una o más capas las cuales son espumadas. Puede utilizarse cualquier técnica de espumado polimérico adecuado, tal como espumado en perlas o espumado por extrusión. Por ejemplo, puede obtenerse un artículo de empaque en el cual una capa resinosa espumada que comprende, por ejemplo, poliestireno espumado, poliéster espumado, polipropileno espumado, polietileno espumado o mezclas de los mismos, puede ser adherida a una capa resinosa sólida que contiene la composición eliminadora de oxígeno de la presente invención. Alternativamente, la capa espumada puede contener la composición eliminadora de oxígeno, o tanto la capa espumada como la no espumada pueden contener la composición eliminadora. El espesor de tales capas espumadas normalmente está regido más por los requerimientos de propiedades mecánicas, por ejemplo, rigidez y resistencia al impacto, de la capa espumada que por requerimientos del eliminador de oxígeno.

Las construcciones de empaque tales como las descritas anteriormente pueden beneficiarse de la capacidad de eliminar películas de barrera pasiva costosa. No obstante, si se requiere o desea una vida en estantería extremadamente larga o una protección adicional al oxígeno, puede fabricarse una pared de empaque de acuerdo con la invención para incluir una o más capas de EVOH, nilón o PVDC, o incluso de poliolefina metalizada, poliéster metalizado o lámina de aluminio. Otro tipo de capa pasiva que puede ser pronunciado por una capa de resina eliminadora de oxígeno de acuerdo con la presente invención es un poliéster recubierto con sílica o una poliolefina recubierta con sílica. En casos donde una pared de empaque de capas múltiples de acuerdo con la invención

contenga capas de diferentes composiciones polimérica, puede ser preferible utilizar capas adhesivas tales como las basadas en copolímero de etileno - acetato de vinilo o polietileno o polipropileno maleado y, si se desean, el eliminador de oxígeno de la presente invención puede incorporarse en tales capas adhesivas. Es posible preparar la composición eliminadora de oxígeno de la presente invención utilizando una resina de barrera a gas tal como EVOH, nylon o polímero de PVDC para obtener una película que tenga propiedades de barrera tanto activas como pasivas.

Mientras que el foco de una realización de la invención está en la incorporación de la mezcla eliminadora de oxígeno directamente en la pared de un contenedor, las mezclas eliminadoras de oxígeno también pueden ser utilizadas en paquetes, en forma de una inclusión separada dentro de un artículo de empaque donde el objetivo es solamente absorber el oxígeno del espacio de cabeza.

- 10 Una aplicación primaria para la resina eliminadora de oxígeno paredes de empaque y artículos de empaque de la invención es el empaque de alimentos perecederos. Por ejemplo, artículos de empaque que utilizan la invención pueden ser utilizados para empacar leche, yogurt, crema de helado, quesos; estofados y sopas; productos cárnicos tales como salchichas, cortes fríos, pollo, carne seca; comidas y platos acompañantes precocidos de porción sencilla; pasta y salsa para espaguetis; condimentos tales como salsa para barbacoa, salsa de tomate, mostaza y mayonesa; bebidas tales como zumos de frutas, vino y cerveza; frutas y vegetales secos; cereales para el desayuno; artículos horneados tales como pan, tostadas, pasteles, galletas y bollos; alimentos de tipo tentempiés tales como dulces, patatas fritas, tentempiés rellenos de queso; mantequilla de cacahuete o combinaciones de mantequilla de cacahuete y gelatina, mermeladas y gelatinas; aderezos secos o fresco; o alimentos para mascotas y animales; etc. Lo anterior no pretende ser limitante con respecto a las posibles aplicaciones de la invención.
- 15
- 20 Hablando en general, la invención puede ser utilizada para potenciar las propiedades de barrera en materiales de empaque previstos para cualquier tipo de producto que se puede degradar en presencia de oxígeno.

Aún otras aplicaciones de las composiciones eliminadoras de oxígeno de la invención incluyen el recubrimiento interno de latas de metal, especialmente para artículos alimenticios sensibles al oxígeno tales como materiales basados en tomate, alimentos para bebés y similares. Típicamente la composición eliminadora de oxígeno puede ser combinada con resinas poliméricas tales como resinas termocurables de epoxi, oleoresina, resinas poliéstericas insaturadas y materiales con base fenólica y el material aplicado a las latas metálicas por métodos tales como recubrimiento por rodillo o recubrimiento por aspersión.

Así, una realización adicional de la invención es el uso de una mezcla que comprende los componentes (I) a (III) tal como se define anteriormente como eliminadores de oxígeno en el empaque de alimentos.

- 30 Una revisión de las diversas aplicaciones que son posibles para las presentes mezclas eliminadoras de oxígeno está descrita por ejemplo en US-A-5,744,056, US-A-5,885,481, US-A-6,369,148 y US-A-6,586,514.

Los ejemplos más abajo ilustran la invención en mayor detalle. Todos los porcentajes y partes están en peso a menos que se establezca otra cosa.

Ejemplo 1:

- 35 CaCl_2 , $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ se mezcla con polietileno de baja densidad (LDPE; Dowlex®640 I) de modo que la relación de peso de $\text{CaCl}_2/\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ es 1/0.92/0.08 y la concentración final de CaCl_2 es 1.25 %, con relación al peso de LDPE. Se agrega 2.5 %, con relación al peso de LDPE, de polvo de hierro electrolítico común (< 44 μm). La composición se mezcla con un extrusor OMC®pilot de doble tornillo (modelo EBV 19/25; diámetro de tornillo de 19 mm y relación de 1:25). Se preparan películas de 50 micrones de espesor usando un extrusor Formac®Blow (modelo Lab25; diámetro de tornillo de 22 mm y relación de 1:25).

Ejemplo 2:

- 45 KCl , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y KH_2PO_4 se mezcla con polietileno de baja densidad (LDPE; Dowlex®640 I) de modo que la relación de peso de $\text{KCl}/\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{KH}_2\text{PO}_4$ es 1/0.92/0.08 y la concentración final de KCl es 1.25 %, con relación al peso de LDPE. Se agrega 2.5 %, con relación al peso de LDPE, de polvo de hierro electrolítico común (< 44 μm). La composición se mezcla con un extrusor OMC®pilot de doble tornillo (modelo EBV 19/25; diámetro de tornillo de 19 mm y relación de 1:25). Se preparan películas de 50 micrones de espesor usando un extrusor Formac®Blow (modelo Lab25; diámetro de tornillo de 22 mm y relación de 1:25).

Ejemplo 3:

- 50 KCl , $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y KH_2PO_4 se mezcla con polietileno de baja densidad (LDPE; Dowlex®640 I) de modo que la relación de peso de $\text{KCl}/\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{KH}_2\text{PO}_4$ es 1/0.92/0.08 y la concentración final de KCl es 1.25 %, con relación al peso de LDPE. Se agrega 2.5 %, con relación al peso de LDPE, de polvo de hierro electrolítico común (< 44 μm). La

composición se mezcla con un extrusor OMC®pilot de doble tornillo (modelo EBV 19/25; diámetro de tornillo de 19 mm y relación de 1:25). Se preparan películas de 50 micrones de espesor usando un extrusor Formac®Blow (modelo Lab25; diámetro de tornillo de 22 mm y relación de 1:25).

Ejemplo 4:

5 KCl, Na₂H₂P₂O₇ y NaH₂PO₄ se mezcla con polietileno de baja densidad (LDPE; Dowlex®640 I) de modo que la relación de peso de KCl/Na₂H₂P₂O₇/NaH₂PO₄ es 1/0.92/0.08 y la concentración final de KCl es 2.5 %, con relación al peso de LDPE. Se agrega 5.0 %, con relación al peso de LDPE, de polvo de hierro electrolítico común (< 44 µm). La composición se mezcla con un extrusor OMC®pilot de doble tornillo (modelo EBV 19/25; diámetro de tornillo de 19 mm y relación de 1:25). Se preparan películas de 50 micrones de espesor usando un extrusor Formac®Blow (modelo Lab25; diámetro de tornillo de 22 mm y relación de 1:25).

Ejemplo 5:

15 CaCl₂, Na₂H₂P₂O₇ y NaH₂PO₄ se mezcla con polietileno de baja densidad (LDPE; Dowlex®640 I) de modo que la relación de peso de CaCl₂/Na₂H₂P₂O₇/NaH₂PO₄ es 1/0.92/0.08 y la concentración final de CaCl₂ es 2.5 %, con relación al peso de LDPE. Se agrega 5.0 %, con relación al peso de LDPE, de polvo de hierro electrolítico común (< 44 µm). La composición se mezcla con un extrusor OMC®pilot de doble tornillo (modelo EBV 19/25; diámetro de tornillo de 19 mm y relación de 1:25). Se preparan películas de 50 micrones de espesor usando un extrusor Formac®Blow (modelo Lab25; diámetro de tornillo de 22 mm y relación de 1:25).

Ejemplo 6:

20 KCl, Na₂H₂P₂O₇ y NaH₂PO₄ se mezcla con polietileno de baja densidad (LDPE; Dowlex®640 I) de modo que la relación de peso de KCl/Na₂H₂P₂O₇/NaH₂PO₄ es 1/0.92/0.08 en peso, y la concentración final de KCl es 1.25 %, con relación al peso de LDPE. Se agrega 2.5 %, con relación al peso de LDPE, de polvo de hierro electrolítico común (< 44 µm). La composición se mezcla con un extrusor OMC®pilot de doble tornillo (modelo EBV 19/25; diámetro de tornillo de 19 mm y relación de 1:25). Se preparan películas de 50 micrones de espesor usando un extrusor Formac®Blow (modelo Lab25; diámetro de tornillo de 22 mm y relación de 1:25).

Ejemplo 7:

25 CaCl₂, Na₂H₂P₂O₇ y NaH₂PO₄ se mezcla con polietileno de baja densidad (LDPE; Dowlex®640 I) de modo que la relación de peso de CaCl₂/Na₂H₂P₂O₇/NaH₂PO₄ es 1/0.92/0.08 en peso, y la concentración final de CaCl₂ es 1.25 %, con relación al peso de LDPE. Se agrega 2.5 %, con relación al peso de LDPE, de polvo de hierro electrolítico común (< 44 µm). La composición se mezcla con un extrusor OMC®pilot de doble tornillo (modelo EBV 19/25; diámetro de tornillo de 19 mm y relación de 1:25). Se preparan películas de 50 micrones de espesor usando un extrusor Formac®Blow (modelo Lab25; diámetro de tornillo de 22 mm y relación de 1:25).

Ejemplo A:

35 Se exponen al aire varias alícuotas de las películas de acuerdo con los Ejemplo 1 a 5 (20.7% de O₂) en matraces sellados de 500 ml provistos con un septum que permite que porciones de la atmósfera interna sean extraídas para el análisis en intervalos diversos utilizando una jeringa, en presencia de 15 ml de agua contenida en un vial dentro de los matraces. Las medidas de concentración de oxígeno se llevan a cabo un analizador de espacio de cabeza Mocon®Pac Check 450 durante 28 días. Las concentraciones reales de hierro en las muestras probadas se miden finalmente mediante ICP-OES (Espectrómetro de plasma acoplado-emisión óptica; Perkin Elmer® Optima Series 4200 DV). Los resultados en términos de ml O₂/g Fe se dan en la Tabla 1.

40 Tabla 1: Actividad eliminadora de oxígeno promedio (ml O₂/g de Fe) de películas de LDPE medidas después de 28 días

	Promedio ml O ₂ /g de Fe *) después de 28 días
Ejemplo 1	123
Ejemplo 2	122

(continuación)

	Promedio ml O ₂ /g de Fe *) después de 28 días
Ejemplo 3	77
Ejemplo 4	149
Ejemplo 5	98
Ejemplo 6	117
Ejemplo 7	99
*) Se desean valores altos	

- 5 La cantidad de oxígeno adsorbida por las muestras de prueba se determina a través del cambio en la concentración de oxígeno en el espacio de cabeza del contenedor de vidrio sellado. El contenedor de prueba tiene un volumen de espacio de cabeza de aproximadamente 500 ml y contiene aire atmosférico de tal manera que hay disponibles aproximadamente 100 ml de oxígeno para reacción con las partículas de hierro.

Descripción detallada del método de consumo de oxígeno:

- 10 Se mide el espesor de las películas y se pesan 4.00 g de película (± 0.01 g). La película extrudida es plegada y colocada en un contenedor de vidrio sellado limpio de 500 ml. Se agrega un vial que contiene 15 ml de agua desionizada para producir una humedad relativa de 100% dentro del contenedor de vidrio.

El contenido de oxígeno en el aire ambiente en el día 0 (esto es, igual al contenido de oxígeno inicial en el contenedor de vidrio sellado) se prueba y registra utilizando un Mocon Oxigen Analyzer.

- 15 Los contenedores de vidrio con películas de prueba y viales de agua se almacenan a 22°C (en general a temperatura ambiente) durante 28 días.

El contenido de oxígeno en los contenedores de vidrio sellados utilizando un Mocon Oxigen Analyzer en el día 28 se prueban y registran.

Con base en la concentración remanente de oxígeno medida en el contenedor de vidrio sellado, el volumen de oxígeno absorbido por gramo de eliminador de oxígeno se calcula utilizando la siguiente fórmula

- 20
$$\text{Oxígeno absorbido (cc/g)} = \{(\% \text{ O}_2)_i - (\% \text{ O}_2)_f\} * 0.01 * V_j / (W_F * W_S / W_B)$$

donde:

(% O₂)_i: concentración inicial de oxígeno en el contenedor de vidrio sellado (%)

(% O₂)_f: concentración de oxígeno en el contenedor de vidrio sellado en el día de la prueba (%)

0.01: factor de conversión

- 25 V_j: volumen de aire libre en el contenedor de vidrio sellado (cc) (volumen total del contenedor de vidrio sellado menos el espacio ocupado por el vial y la película, típicamente 440 cc)

W_F: peso de película colocado en el contenedor de vidrio (g) (típicamente 4.0 g)

W_S: peso de eliminador de oxígeno utilizado para hacer la mezcla (g)

W_B: peso total de mezcla (g)

Ejemplo de comparación:

Mezcla eliminadora de oxígeno de US-A-5.744.056:

Fe, NaCl, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ más NaH_2PO_4 .

- 5 NaCl, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y NaH_2PO_4 se mezclan con polietileno de baja densidad (Dowlex®640 I) de tal manera que la relación en peso de $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ es 1/0.92/0.08 y la concentración final de NaCl es 1.25%, con respecto al peso del LDPE. Se agrega 2.5%, con respecto al peso de LDPE, de polvo de hierro electrolítico común ($< 44 \mu\text{m}$). La composición se mezcla con un extrusor de doble tornillo piloto OMC® (modelo EBV 19/25; diámetro de tornillo 19 mm y relación 1:25). Se preparan películas de 50 micrones de espesor utilizando un extrusor de soplado Formac® (modelo Lab25; diámetro de tornillo 22 mm y relación de 1:25). Las películas se prueban tal como se describe en el Ejemplo A. Los resultados se indican en la Tabla 2 junto con los resultados de pruebas obtenidas para las películas de los presentes Ejemplo 1 a 3, 6 y 7.
- 10

Tabla 2: Actividad promedio de eliminador de oxígeno (ml O_2/g Fe *) de películas de LDPE medido después de 28 días

	Promedio ml O_2/g Fe *) después de 28 días
Mezcla eliminadora de oxígeno conocida de US-A-5.744.056: Fe, NaCl, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ más NaH_2PO_4	43
Mezcla eliminadora de oxígeno de acuerdo con la presente invención: Ejemplo 1: Fe, CaCl_2 , $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ más $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	123
Ejemplo 2: Fe, KCl, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ más KH_2PO_4	122
Ejemplo 3: Fe, KCl, $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ más KH_2PO_4	77
Ejemplo 6: Fe, KCl, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ más NaH_2PO_4	117
Ejemplo 7: Fe, CaCl_2 , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ más NaH_2PO_4	99
*) Se desean valores altos.	

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla eliminadora de oxígeno que comprende
 - (I) un componente metálico oxidable,
 - 5 (II) un componente electrolítico seleccionado del grupo consistente de KCl y CaCl₂, y
 - (III) un componente no electrolítico acidificante.
2. La mezcla eliminadora de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1 donde el metal oxidable es seleccionado del grupo consistente de Al, Mg, Zn, Cu, Fe, Sn, Co y Mn.
3. La mezcla eliminadora de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1 donde el metal oxidable es hierro.
- 10 4. La mezcla eliminadora de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1 donde

el componente no electrolítico acidificante comprende

 - (IIIa) un pirofosfato ácido de metal alcalino o un pirofosfato ácido de metal alcalinotérreo y además opcionalmente
 - (IIIb) un dihidrógeno fosfato de metal alcalino o un dihidrógeno fosfato de metal alcalinotérreo.
- 15 5. La mezcla eliminadora de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende adicionalmente (IV) un aglomerante absorbente de agua.
6. La mezcla eliminadora de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende

un componente (I) hierro,

un componente (II) KCl o CaCl₂ y

un componente (IIIa) Na₂H₂P₂O₇ o CaH₂P₂O₇;

- 20 y además opcionalmente un componente (IIIb) NaH₂PO₄, KH₂PO₄ o Ca(H₂PO₄)₂
- 7. Una composición que comprende
 - (A) una resina polimérica, y
 - (B) una mezcla eliminadora de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1
 - 25 y opcionalmente un aditivo adicional seleccionado del grupo consistente de
 - (C-1) absorbentes de UV,
 - (C-2) antioxidantes y
 - (C-3) estabilizadores adicionales a la luz
- 30 8. La composición de acuerdo con la reivindicación 7 donde la resina polimérica es un homo o copolímero de olefina, un homo o copolímero de poliamida, un poliéster con unidades repetitivas seleccionado del grupo consistente de residuos de ácido tereftálico, residuos de ácido isoftálico, residuos de ácido naftalénico y mezclas de los mismos.
- 9. Un artículo que contiene una composición tal como se define en la reivindicación 7.
- 10. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 9, el cual es una película, una lámina o un laminado.
- 35 11. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 9 el cual es una película de capas múltiples coextrudida.

12. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 9 el cual es un empaque para alimentos.

13. Una preparación madre que comprende

(A) una resina polimérica, y

5 (B) de 30 a 150% en peso, con base en la resina polimérica, de la mezcla eliminadora de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1.

14. El uso de una mezcla que comprende los componentes (I) a (III) tal como se define en la reivindicación 1 como eliminador de oxígeno en empaques para alimentos.

10