

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 160**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.1999 E 99912258 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2014 EP 1062267**

54 Título: **Composiciones y artículos captadores de oxígeno**

30 Prioridad:

18.03.1998 US 44043

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.04.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:

**CHIANG, WEILONG, L.;
TSAI, BOH, C.;
CHEN, STEPHEN, Y. y
VENKATESHWARAN, LAKSHMI, N.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 453 160 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 y artículos captadores de oxígeno

La presente invención se refiere a composiciones captadoras de oxígeno que tienen utilidad en aplicaciones de envasado y otras aplicaciones.

5 Los productos sensibles al oxígeno, en particular alimentos, bebidas y medicinas, se deterioran o se echan a perder en presencia de oxígeno. Un enfoque para reducir estas dificultades es envasar dichos productos con materiales de envasado que contienen al menos una capa de una película de barrera para gases, denominada "pasiva", que puede actuar como barrera física a la transmisión del oxígeno, pero que no reacciona con el oxígeno. Las películas obtenidas a partir del copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) o dicloruro de polivinilideno (PVDC) se usan habitualmente para este propósito debido a sus excelentes propiedades de barrera frente al oxígeno. Al bloquear físicamente la transmisión del oxígeno, estas películas de barrera pueden mantener o mantienen sustancialmente durante tiempo los niveles de oxígeno iniciales dentro de un envase. Debido a que las películas de barrera pasivas pueden añadir costes a la construcción de un envase y sin embargo no reducen los niveles de oxígeno ya presentes en la construcción del envase, existe la necesidad de alternativas y mejoras efectivas de un coste inferior.

15 Un enfoque para conseguir o mantener un entorno de bajo contenido en oxígeno dentro de un envase es el uso de un paquete que contiene un material absorbente de oxígeno. El paquete, a veces también denominado sáculo o bolsita, se coloca en el interior del envase junto con el producto. Sakamoto y col. desvela paquetes absorbentes de oxígeno en la Solicitud de Patente Japonesa abierta a consulta por el público N° 121634/81 (1981). Un principio habitual usado en el captador de oxígeno introducido en el paquete es polvo de hierro reducido que puede reaccionar con el oxígeno para formar óxido ferroso u óxido férrico, como se desvela en la patente de Estados Unidos US-A-4.856.650. Además, es conocida la inclusión en el paquete, junto con el hierro, de un promotor de la reacción tal como cloruro sódico, y de un agente absorbente de agua, tal como gel de sílice, como se describe en la patente de Estados Unidos US-A-4.992.410. La Solicitud de Patente Japonesa abierta a consulta por el público N° 82-24634 (1982) desvela una composición absorbente de oxígeno que comprende 100 partes en peso (pep) de hierro en polvo, de 2 a 7 pep de cloruro de amonio, de 8 a 15 pep de una solución ácida acuosa y de 20 a 50 pep de un agente de relleno ligeramente soluble en agua tal como arcilla activada. La Solicitud de Patente Japonesa abierta a consulta por el público N° 79-158386 (1979) desvela una composición de desactivación del oxígeno que comprende un metal, tal como hierro, cobre o cinc, y opcionalmente, un haluro metálico tal como cloruro sódico o cloruro de cinc a un nivel de 0,001 a 100 pep hasta 1 pep de metal y un agente de relleno tal como arcilla a un nivel de 0,01 a 100 pep hasta 1 pep de metal.

Aunque los materiales absorbentes o captadores de oxígeno usados en los paquetes pueden reaccionar químicamente con el oxígeno dentro del envase, algunas veces también denominado "oxígeno del espacio libre", no impiden la penetración del oxígeno externo dentro del envase. Por tanto, para envases en los que se usan dichos paquetes es habitual la inclusión de protección adicional tal como envoltorios o películas de barrera pasivas del tipo descrito anteriormente. Esto añade costes a los costes del producto. Con muchos alimentos fáciles de preparar, otra dificultad con los paquetes captadores de oxígeno es que los consumidores pueden abrirlos por error y consumir su contenido junto con el alimento. Además, la etapa adicional en la fabricación de colocar un paquete en un contenedor puede añadirse a los costes del producto y aminorar la producción. Además, los paquetes absorbentes de oxígeno no son útiles con productos líquidos.

40 En vista de estas desventajas y limitaciones, se ha propuesto incorporar directamente en las paredes de un artículo de envasado un absorbente de oxígeno denominado "activo", es decir, uno que reaccione con el oxígeno. Debido a que dicho artículo de envasado se formula para que incluya un material que reacciona con el oxígeno que se difunde a través de sus paredes, se dice que el envase proporciona una "barrera activa" para distinguirlo de películas de barrera pasivas que bloquean la transmisión del oxígeno pero que no reaccionan con él. El envase de barrera activa es una forma atractiva de proteger los productos sensibles al oxígeno debido a que no sólo puede prevenir que el oxígeno alcance el producto desde el exterior sino que también puede absorber el oxígeno presente dentro de un envase.

Un enfoque para obtener un envase de barrera activa es incorporar una mezcla de un metal oxidable (por ejemplo, hierro) y un electrolito (por ejemplo, cloruro sódico), en un procedimiento en estado fundido de una resina adecuada que produce láminas o películas monocapa o multicapa y conforman las láminas o películas que contienen el captador de oxígeno resultante en contenedores rígidos o flexibles u otros artículos o componentes de envasado. Este tipo de barrera activa se desvela en la Solicitud de Patente Japonesa abierta a consulta por el público N° 56-60642 (1981), que se refiere a una lámina captadora de oxígeno compuesta de una resina termoplástica que contiene hierro, cinc o cobre y un haluro metálico. Las resinas desveladas incluyen polietileno y polietilentereftalato. El cloruro sódico es el haluro metálico preferido. Las proporciones del componente son tales que están presentes de 1 a 500 partes de haluro metálico por 100 partes de resina y están presentes de 1 a 200 partes de haluro metálico por 100 partes de metal. De manera similar, la patente de Estados Unidos 5.153.038 desvela recipientes plásticos multicapa de estructuras de varias capas formados a partir de una composición de resina formada mediante la incorporación de un captador de oxígeno, y opcionalmente un agente absorbente de agua, en una resina de barrera de gases. El captador de oxígeno puede ser un polvo metálico tal como hierro, óxidos metálicos de valencia baja o

compuestos metálicos reductores. El captador de oxígeno se puede usar en combinación con un compuesto auxiliar tal como un hidróxido, carbonato, sulfito, tiosulfito, fosfato terciario, fosfato secundario, sal de ácido orgánico o haluro de un metal alcalino o metal alcalino-térreo. El agente absorbente de agua puede ser una sal inorgánica tal como cloruro sódico, cloruro de calcio, cloruro de cinc, cloruro de amonio, sulfato de amonio, sulfato sódico, sulfato de magnesio, hidrogenofosfato disódico, dihidrogenofosfato sódico, carbonato de potasio o nitrato sódico. El captador de oxígeno puede estar presente del 1 al 1000 % en peso en base al peso de la resina de barrera. El agente absorbente de agua puede estar presente del 1 al 300 % en peso en base al peso de la resina de barrera.

Una dificultad con los sistemas captadores que incorporan un metal oxidable (por ejemplo, hierro) y un haluro metálico (por ejemplo, cloruro sódico) en una capa termoplástica es la ineficacia de la reacción de oxidación. Para obtener una absorción de oxígeno suficiente en el envase de barrera activa, con frecuencia se usan cargas elevadas de composición captadora. Normalmente esto requiere que las láminas, películas y otras capas de envasado o estructuras de pared que contienen una composición captadora sean relativamente gruesas. Esto, a su vez, contribuye a los costes del material de envasado y puede ser un obstáculo para la consecución de películas de envasado delgadas que tengan unas capacidades captadoras de oxígeno adecuadas.

Otra composición captadora de oxígeno, desvelada en la patente de Estados Unidos US-A-4.104.192, comprende una ditionita y al menos un compuesto que tiene agua de cristalización o agua de hidratación. Entre estos compuestos se enumeran diversas sales de sodio hidratadas, que incluyen carbonato, sulfato, sulfito y fosfatos; se menciona específicamente el pirofosfato sódico decahidratado. Como se desvela en la Tabla 1, Ejemplo 1 de la patente, el pirofosfato sódico decahidratado resultó el compuesto menos eficaz de los sometidos a ensayo. Además, el uso de compuestos que contienen hidrato puede no ser adecuado en resinas captadoras de oxígeno que requieren altas temperaturas de procesamiento. Así, aunque ha habido avances en diferentes aproximaciones para mantener o reducir los niveles de oxígeno en artículos envasados, aún existe la necesidad de una composición captadora de oxígeno mejorada y materiales de envasado que la utilicen.

Un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones y envases captadores de oxígeno mejorados. Otro objeto es proporcionar composiciones captadoras de oxígeno de bajo coste de eficacia mejorada. Otro objeto es proporcionar composiciones captadoras de oxígeno que se puedan usar eficazmente, incluso a niveles relativamente bajos, en una amplia variedad de láminas y películas de envases de barrera activa, incluyendo películas y láminas multicapa laminadas y coextruidas. Otro objeto es proporcionar contenedores de envases de barrera activa que puedan incrementar el tiempo de conservación de productos sensibles al oxígeno al reducir el paso de oxígeno externo hacia el contenedor, al absorber el oxígeno presente dentro del contenedor o ambos.

Estos objetos se pueden conseguir de acuerdo con la invención al proporcionar composiciones captadoras de oxígeno que comprenden un componente metálico oxidable, un componente electrolítico, un componente acidificante no electrolítico y una resina polimérica con un módulo secante al 1 % inferior a 172.368,93 kPa aproximadamente y/o una dureza Shore D inferior a 45 aproximadamente. Para una absorción de oxígeno particularmente eficiente y formulaciones rentables, el componente metálico oxidable comprende hierro, el componente electrolítico comprende cloruro sódico y el componente acidificante no electrolítico sólido comprende pirofosfato ácido de sodio.

Como se usa en este documento, el término "compuesto electrolítico" significa un compuesto que se disocia sustancialmente en presencia de agua para formar iones positivos y negativos. Por "componente acidificante no electrolítico sólido" o simplemente "componente acidificante" se indica un componente que comprende un material que normalmente es sólido y que, en solución acuosa diluida, tiene un pH inferior a 7 y sólo se disocia ligeramente en iones positivos y negativos.

Las composiciones de la invención son composiciones captadoras de oxígeno que presentan una eficacia mejorada en la absorción de oxígeno con respecto a sistemas de metales oxidables-electrolitos conocidos, tales como hierro y cloruro sódico, como consecuencia de la inclusión en las composiciones de un componente acidificante no electrolítico y la resina polimérica específica. En presencia de humedad, la combinación del electrolito y los componentes acidificantes promueven la reactividad del metal con el oxígeno en mayor medida que cualquiera de ellos solos. En consecuencia, la eficacia en la absorción del oxígeno de las composiciones de la invención es superior a la de composiciones conocidas. Para un peso determinado de composición captadora de oxígeno, las composiciones de la invención proporcionan una mayor capacidad de captación que materiales convencionales, siendo el resto igual. De forma alternativa, es necesaria menos composición de la invención para proporcionar un nivel determinado de capacidad de captación de oxígeno que si se usasen materiales convencionales, siendo el resto igual.

De forma ventajosa, cuando se incorporan a resinas termoplásticas usadas para la preparación de artículos y componentes de envasado, la eficacia mejorada de las composiciones de la invención puede dar lugar a reducciones no sólo en el uso de captador de oxígeno sino también en el uso de resina debido a que los menores niveles de carga permitidos por las composiciones de la invención facilitan la reducción del espesor en estructuras de envasado más delgadas o más ligeras.

Otra ventaja de las composiciones de la invención cuando se usan en la fabricación de artículos mediante

procesamiento en estado fundido es que se puede proporcionar uno o más de los componentes de la composición en forma de concentrado en una resina termoplástica, facilitando así el uso conveniente de las composiciones y adaptando las composiciones captadoras a requerimientos particulares del producto.

5 Opcionalmente, la composición de la presente invención también comprende un componente aglutinante absorbente de agua. La composición se puede introducir en una carcasa para formar un paquete adecuado para su colocación en el interior de un envase. La carcasa puede estar fabricada en cualquier material adecuado que sea permeable al aire pero no permeable a los componentes de la composición captadora de oxígeno o al producto para su envasado en un grado que permita la mezcla de la composición captadora de oxígeno con productos con los que podría estar envasada. De forma conveniente, la carcasa está construida en papel o plástico permeable al aire. La composición también se puede incorporar a resinas poliméricas para su uso en la preparación de artículos fabricados, por ejemplo, mediante técnicas de procesamiento en estado fundido, pulverización o recubrimiento.

10 Los componentes metálicos oxidables adecuados comprenden al menos un metal o uno de sus compuestos que se pueden suministrar en forma de particulados o sólidos finamente divididos y capaces de reaccionar con el oxígeno en presencia de los demás componentes de la composición. Para composiciones que se vayan a usar en aplicaciones de envasado, el componente también debe ser tal que, tanto antes como después de la reacción con el oxígeno, no afecte de forma perjudicial a los productos a envasar. Los ejemplos de metales oxidables incluyen hierro, cinc, cobre, aluminio, y estaño. Los ejemplos de compuestos metálicos oxidables incluyen sulfato ferroso, cloruro cuproso y otras sales de hierro (II) y cobre (I) así como sales de estaño (II). También son adecuadas las mezclas. Se prefieren los componentes metálicos oxidables constituidos enteramente o en su mayoría de polvo de 20 hierro reducido debido a que son altamente eficaces en términos de comportamiento, costes y facilidad de uso.

Las composiciones de la invención también comprenden un componente electrolítico y un componente acidificante no electrolítico sólido. Estos componentes funcionan para promover la reacción del metal oxidable con el oxígeno. Aunque cualquiera de dichos componentes promueve la oxidación en ausencia del otro, su combinación es más eficaz que cualquiera de ellos por separado.

25 Los componentes electrolíticos adecuados comprenden al menos un material que se disocia sustancialmente en iones positivos y negativos en presencia de humedad y promueve la reactividad del componente metálico oxidable con el oxígeno. Al igual que el componente metálico oxidable, debe existir la posibilidad de suministrarse en forma granular o pulverizada y, para composiciones a usar en envases, de usarse sin que afecte de forma adversa a los productos a envasar. Los ejemplos de componentes electrolíticos adecuados incluyen diversos haluros, sulfatos, 30 nitratos, carbonatos, sulfitos y fosfatos electrolíticos de metales alcalinos, metales alcalino-térreos y metales de transición, tales como cloruro sódico, bromuro de potasio, carbonato de calcio, sulfato de magnesio o nitrato cúprico. También se pueden usar combinaciones de dichos materiales. Un componente electrolítico preferido en particular, tanto por su coste como por su rendimiento, es el cloruro sódico.

35 El componente acidificante comprende un compuesto no electrolítico sólido que produce un pH ácido, es decir, inferior a 7, preferentemente inferior a 5, en solución acuosa diluida. El componente se disocia en iones positivos y negativos sólo ligeramente en solución acuosa. Como con el metal oxidable y los componentes electrolíticos, para las composiciones a usar en aplicaciones de envasado, el componente acidificante se debe poder usar sin afectar de manera adversa a los productos a envasar. Para aplicaciones en las que las composiciones de la invención se deben usar con una resina termoplástica, el componente acidificante también debe tener una estabilidad térmica suficiente para soportar la composición en estado fundido, el procesamiento y la fabricación en el artículo o película final. El término estabilidad térmica como se usa en este documento significa que el componente acidificante se descompone únicamente de forma poco sustancial, si llega el caso, a la temperatura de procesamiento normal del polímero a partir del cual se fabrica la película o el artículo. Se considera que el acidificante se debe descomponer cuando ya no actúa para su propósito previsto o las películas o artículos fabricados a partir de la resina 45 termoplástica contengan un número significativo de burbujas y huecos debido a la pérdida de agua o de hidrato. Por ejemplo, algunos componentes acidificantes tienen una temperatura de descomposición térmica por debajo de las temperaturas típicas de procesamiento termoplástico. Así, cuando estos componentes acidificantes se mezclan en el polímero, se descomponen térmicamente en otro material y dejan de actuar como acidificante. Otros componentes acidificantes no se descompondrán térmicamente y seguirán funcionando como acidificantes, pero pueden perder agua o hidrato a temperaturas de procesamiento superiores. Esta pérdida de agua o hidrato durante la fabricación generarán huecos o burbujas que aparecen en la película o artículo final. Los materiales adecuados incluyen diversos ácidos orgánicos e inorgánicos y sus sales. Dependiendo de la aplicación de uso final, se prefieren grupos de componentes acidificantes particulares. Para la realización que se refiere al uso en paquete o bolsita, se pueden usar ácidos orgánicos y sus sales. Por ejemplo ácido cítrico, ácido cítrico anhidro, sal monosódica del ácido cítrico, sal disódica del ácido cítrico, ácido salicílico, ácido ascórbico, ácido tartárico, sulfato de amonio, fosfato de amonio, ácido nicotínico, sulfato de amonio y aluminio, y fosfato sódico monobásico. También se pueden usar combinaciones de dichos materiales. Estos componentes acidificantes no son preferidos para su uso en aplicaciones de resina debido a que su temperatura de descomposición térmica está por debajo de la temperatura de composición de resinas de envasado habituales. La temperatura de descomposición térmica de algunos ácidos orgánicos habituales son las siguientes: ácido salicílico (98 °C); ácido cítrico (175 °C); ácido ascórbico (193 °C); y ácido tartárico (191 °C).

60 Cuando las composiciones captadoras de oxígeno de la presente invención se componen en resinas termoplásticas

tales como polietileno, usando operaciones de composición o fabricación en estado fundido del polímero, se prefieren los componentes acidificantes que son térmicamente estables —es decir, que no se descomponen térmicamente y que no pierden agua o hidrato— a temperaturas típicas de procesamiento de la película que oscilan entre 200 °C aproximadamente y 260 °C aproximadamente, sus ejemplos incluyen: pirofosfato ácido de potasio, pirofosfato ácido de calcio, fosfato monocálcico, sulfato de magnesio, dihidrógeno pirofosfato disódico, también conocido como pirofosfato ácido de sodio, metafosfato sódico, trimetafosfato sódico, hexametafosfato sódico, sulfato de aluminio y sulfato de potasio y aluminio. También se pueden usar combinaciones de estos materiales. La temperatura de deshidratación del pirofosfato ácido de sodio y del fosfato monocálcico es de 266 °C y 235 °C respectivamente.

Se ha descubierto que aunque estos componentes acidificantes son térmicamente estables a temperaturas normales de procesamiento de resinas, son menos estables a temperaturas de procesamiento superiores, tales como las usadas para el recubrimiento por extrusión que oscilan entre 270 °C aproximadamente y 340 °C aproximadamente. A estas temperaturas de procesamiento superiores algunos componentes acidificantes liberan agua, lo que genera huecos y burbujas en las películas y artículos manufacturados. Estos huecos y burbujas le dan un aspecto poco agradable a las películas y artículos finales, y si los huecos y burbujas son suficientemente grandes, pueden reducir la capacidad de las películas para captar el oxígeno. Con el fin de obtener los beneficios de una captación de oxígeno mejorada del componente acidificante sin comprometer la calidad de la película, se usan derivados deshidratados de ciertos componentes acidificantes. De forma conveniente, la deshidratación se puede conseguir mediante calcinación en un horno. El procedimiento de calcinación extrae el agua del componente acidificante antes de su composición y uso en una operación de fabricación a alta temperatura. De esta forma, el agua no se extrae durante el procedimiento de recubrimiento de la película por extrusión y se previene la formación de huecos y burbujas. Preferentemente, en la composición de resina captadora de oxígeno permanecen no más de 500 ppm de agua, y más preferentemente no más de 100 ppm.

Además, el agua se puede extraer durante la composición inicial en estado fundido de la composición captadora de oxígeno para formar gránulos de resina captadora de oxígeno. A continuación estos gránulos se procesan o se fabrican en el artículo o película final. Puesto que el agua se extrae durante la composición inicial en estado fundido, y no durante la fabricación, se evita la formación de huecos o burbujas en la película o artículo.

Para dicho procedimiento de recubrimiento por extrusión a alta temperatura, los componentes acidificantes preferidos son aquellos que son térmicamente estables por encima de 270 °C. Los ejemplos incluyen productos calcinados de: fosfato monocálcico, fosfato de monomagnesio, sulfato de magnesio, dihidrógeno pirofosfato disódico, también conocido como pirofosfato ácido de sodio, metafosfato sódico, trimetafosfato sódico, fosfato sódico monobásico, hexametafosfato sódico, sulfato de aluminio, fosfato de potasio monobásico, pirofosfato ácido de potasio, sulfato de potasio y aluminio y sus combinaciones. El metafosfato sódico, trimetafosfato sódico, y hexametafosfato sódico son todos intermedios del procedimiento de calcinación del pirofosfato ácido de sodio. Las películas y artículos de envasado recubiertos por extrusión fabricados a partir de resinas captadoras de oxígeno que contienen un compuesto metálico, un electrolito y un componente acidificante calcinado, están exentas de huecos y burbujas y presentan unas tasas y una capacidad de absorción de oxígeno mejoradas en comparación con las resinas captadoras que no contienen componente acidificante. La temperatura de la descomposición térmica del fosfato monocálcico calcinado es de 375 °C y la del pirofosfato ácido de sodio calcinado o hexametafosfato sódico es de 550 °C.

Los componentes de las composiciones captadoras de oxígeno de la invención están presentes en proporciones eficaces para proporcionar efectos de captación de oxígeno. Preferentemente, hay presente al menos una parte en peso del componente electrolítico más componente acidificante por 100 partes en peso de componente metálico oxidable, con una relación ponderal del componente electrolítico al componente acidificante que oscila entre 99:1 aproximadamente y 1:99 aproximadamente. Más preferentemente, hay presente al menos 10 partes aproximadamente de electrolito más componentes acidificantes por 100 partes de componente metálico oxidable para promover un uso eficiente de este último para su reacción con el oxígeno. No hay límite superior a la cantidad de electrolito más acidificante con respecto al metal desde este punto de vista, aunque se observa poca o ninguna ganancia en la eficacia de oxidación por encima de 200 partes aproximadamente por 100 partes de metal y las consideraciones económicas y de procesamiento pueden favorecer niveles inferiores. Con el fin de conseguir una combinación ventajosa de eficacia de oxidación, bajo coste y facilidad de procesamiento y manipulación, son más preferidas de 30 aproximadamente a 150 partes aproximadamente de electrolito más componente acidificante por 100 partes del componente metálico.

En las composiciones de la invención también se puede incluir, si se desea, un aglutinante absorbente de agua opcional para mejorar adicionalmente la eficacia de oxidación del metal oxidable. El aglutinante puede servir para proporcionar humedad adicional que mejora la oxidación del metal en presencia de los compuestos promotores. El aglutinante está seco cuando se añade a la composición captadora de oxígeno y absorbe la humedad de los envases de productos en el artículo final o durante el tratamiento en autoclave. Los aglutinantes absorbentes de agua adecuados para su uso en general incluyen materiales que absorben al menos el 5 % aproximadamente de su propio peso en agua y son químicamente inertes. Los ejemplos de aglutinantes adecuados incluyen tierras de diatomeas, boehmita, arcilla de caolín, arcillas de bentonita, arcilla ácida, arcilla activada, zeolita, tamices moleculares, talco, vermiculita calcinada, carbón activado, grafito, negro de carbón, y similares. También se

contempla la utilización de aglutinantes orgánicos, cuyos ejemplos incluyen diversos polímeros absorbentes de agua como se desvela en la Solicitud de Patente Europea N° 428.736 de Koyama y col. También se pueden emplear mezclas de dichos aglutinantes. Los aglutinantes preferidos son la arcilla de bentonita, arcilla de caolín, y gel de sílice. Cuando se usa, el aglutinante absorbente de agua preferentemente se usa en una cantidad de al menos cinco partes en peso aproximadamente por cien partes en peso del metal oxidable, el electrolito y los componentes acidificantes. Más preferentemente, están presentes de 15 aproximadamente a 100 partes de aglutinante aproximadamente por cien partes de metal puesto que cantidades inferiores pueden tener pocos efectos beneficiosos mientras que cantidades superiores pueden dificultar el procesamiento y la manipulación de las composiciones generales sin una compensación en la mejora del comportamiento captador de oxígeno. Cuando se usa un componente aglutinante en composiciones compuestas en plásticos, el aglutinante lo más preferentemente está presente en una cantidad que oscila entre 10 aproximadamente y 50 partes aproximadamente por cien partes de metal para mejorar la eficacia de oxidación a niveles de carga suficientemente bajos para garantizar la facilidad de procesamiento.

Una composición captadora de oxígeno particularmente preferida de acuerdo con la invención comprende hierro en polvo como componente metálico, cloruro sódico como electrolito y pirofosfato ácido de sodio o fosfato monocálcico como componente acidificante, con 10 aproximadamente a 150 partes en peso aproximadamente de cloruro sódico más pirofosfato ácido de sodio o fosfato monocálcico que están presentes por cien partes en peso de hierro y la relación ponderal de cloruro sódico pirofosfato ácido de sodio o fosfato monocálcico que es de 10:90 aproximadamente a 90:10 aproximadamente. Opcionalmente, también están presentes hasta 100 partes en peso aproximadamente de aglutinante absorbente de agua por cien partes en peso de los demás componentes.

De acuerdo con otro aspecto de esta invención, se proporciona una composición de resina captadora de oxígeno que comprende al menos una resina plástica y la composición captadora de oxígeno descrita anteriormente, con o sin el componente aglutinante absorbente de agua. La selección del componente acidificante dependerá de la temperatura de fabricación en estado fundido de la resina plástica. El pirofosfato ácido de sodio y el fosfato monocálcico son térmicamente estables por encima de 200 °C, mientras que los productos calcinados del pirofosfato ácido de sodio y los productos calcinados del fosfato monocálcico son estables por encima de 270 °C.

Como resina plástica en las composiciones de acuerdo con este aspecto de la invención se puede usar cualquier resina polimérica adecuada a la que se le pueda incorporar una cantidad eficaz de la composición captadora de oxígeno de esta invención y que se pueda formar en configuración laminar, tal como película, lámina o estructura de pared. Se pueden usar resinas termoplásticas y termoendurecibles. Los ejemplos de polímeros termoplásticos incluyen poliamidas, tales como nylon 6, nylon 66 y nylon 612, poliésteres lineales tales como polietilentereftalato, polibutilentereftalato y polietilen naftalato, poliésteres ramificados, poliestirenos, copolímeros en bloque de estireno tales como aquellos que comprenden bloques de estireno y bloques de caucho que comprenden polímeros en bloque de etileno, propileno, isopreno, butadieno, butileno o isobutileno o sus combinaciones, policarbonato, polímeros de olefinas no sustituidas, sustituidas o funcionalizadas tales como cloruro de polivinilo, dicloruro de polivinilideno, poli(acrilamida), poli(acrilonitrilo), polivinilacetato, ácido poliacrílico, polivinil metiléter, copolímero de etileno y acetato de vinilo, copolímero de etileno y metilacrilato, polietilenos (incluyendo, polietilenos de alta densidad, baja densidad, y lineales de baja densidad y los denominados polietilenos de metaloceno), 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(vinilciclohexano). Los homopolímeros y copolímeros son adecuados, al igual que las mezclas poliméricas que contienen uno o más de dichos materiales. También son adecuadas las resinas termoendurecibles, tales como resinas epoxi, oleorresinas, resinas de poliéster insaturadas y compuestos fenólicos.

Los polímeros preferidos son las resinas termoplásticas que tienen coeficientes de permeación al oxígeno superiores a 2×10^{-12} cm³·cm/cm²·s·cm de Hg como se mide a una temperatura de 20 °C y a una humedad relativa del 0 % debido a que dichas resinas son relativamente baratas, se forman fácilmente en estructuras de envase y, cuando se usan con las composiciones captadoras de oxígeno de la invención, pueden proporcionar un alto grado de protección de barrera activa a los productos sensibles al oxígeno. Los ejemplos de estas incluyen polietilentereftalato y resinas de polialfaolefinas tales como polietileno y polipropileno de alta, baja y lineal de baja densidad. Incluso niveles relativamente bajos de composición captadora de oxígeno, por ejemplo, de 5 aproximadamente a 15 partes aproximadamente por cien partes de resina, pueden proporcionar a dichas resinas un alto grado de protección de barrera frente al oxígeno. Entre estas resinas preferidas, la permeabilidad al oxígeno se incrementa en el orden polietilentereftalato ("PET"), polipropileno ("PP"), polietileno de alta densidad ("HDPE"), polietileno lineal de baja densidad ("LLDPE"), y polietileno de baja densidad ("LDPE"), siendo lo demás igual. Por consiguiente, para dichas resinas poliméricas, las cargas de captación de oxígeno para conseguir un nivel determinado de eficacia de barrera frente al oxígeno se incrementan en un orden similar, siendo lo demás igual.

La composición de captación de oxígeno de la invención comprende una resina blanda con una cadena molecular flexible. Dichas resinas blandas con la flexibilidad del caucho, tales como las polialfaolefinas polimerizadas que usan catalizadores metaloceno (también conocidos como plastómeros) y elastómeros termoplásticos, presentan una eficacia de absorción al oxígeno inesperadamente superior cuando se comparan con resinas termoplásticas más rígidas, siendo todas las demás condiciones iguales. Se cree que la estructura molecular flexible de las resinas blandas facilita la migración y el contacto íntimo de los componentes captadores de oxígeno. Este contacto cercano promueve la reacción de oxidación que da lugar a una eficacia de absorción de oxígeno inesperadamente superior

(cm³ de O₂/g de Fe) en comparación con resinas poliméricas más duras y más rígidas. La blandura y flexibilidad de una resina se puede determinar examinando su módulo secante al 1 % (ASTM D 882-3) y su dureza de Shore (ASTM D 2240). La resina polimérica contenida en la composición de la invención tiene un módulo secante al 1 % inferior a 172.368,93 kPa aproximadamente y/o una dureza de Shore D inferior a 45 aproximadamente. Las resinas preferidas tienen un módulo secante al 1 % inferior a 137.895,15 kPa aproximadamente y/o una dureza de Shore D inferior a 42 aproximadamente. En el Ejemplo 11, Tabla II se presentan resinas portadoras de muestras, su módulo secante y la dureza de Shore.

De este tipo se prefieren las polialfaolefinas polimerizadas que usan catalizadores metalloceno tales como polietilenos de metalloceno ("mPE") y polipropilenos de metalloceno ("mPP"). Los mPE son copolímeros de etileno con al menos una alfa-olefina superior de 4-8 carbonos aproximadamente tal como buteno, hexeno y octeno con niveles de comonomero del 1-25 % aproximadamente. Los mPE tienen una distribución de pesos moleculares estrechas $-(PM)_p/(PM)_n-$ de 2 a 5 aproximadamente. Los ejemplos específicos incluyen resinas Dow Affinity, resinas Dow/Dupont Engage y resinas Exxon Exact. Estos mPE se describen en la bibliografía como cadenas poliméricas ramificadas de cadenas cortas y lineales con un alto contenido de comonomero, una distribución de comonomeros estrecha y una distribución de pesos moleculares uniformes y estrecha. El módulo secante al 1 % para los mPE es de 17.236,89 aproximadamente a 62.052,82 kPa aproximadamente, y la dureza de Shore D entre 29 aproximadamente y 41 aproximadamente. En contraste, las poliolefinas catalizadas de Ziegler-Natta multi-sitio convencionales (por ejemplo "LLDPE") son lineales con una distribución de comonomeros amplia y una distribución de pesos moleculares más amplia de 6 a 8 aproximadamente, y las poliolefinas tradicionales iniciadas por radicales (por ejemplo, "LDPE") no contienen comonomeros, son altamente ramificadas con ramificaciones de cadenas cortas y largas, y tienen una distribución de pesos moleculares amplia de 10 a 14 aproximadamente. Las resinas LDPE convencionales tienen un módulo secante al 1 % de 172.368,93 kPa aproximadamente a 262.000,78 kPa aproximadamente y una dureza de Shore D de 45-55 aproximadamente. Las resinas LLDPE tienen un módulo secante al 1 % de 206.842 kPa aproximadamente a 517.106,80 kPa aproximadamente y una dureza de Shore D de 45-55 aproximadamente. El polipropileno tiene un módulo secante al 1 % que oscila entre 1.103.161,17 aproximadamente y 1.585.794,18 kPa aproximadamente y una dureza de Shore D entre 65 aproximadamente y 85 aproximadamente. Como resinas en la composición captadora de oxígeno de la invención, los mPE han demostrado unas tasas y capacidades de absorción de oxígeno superiores con respecto a las resinas portadoras captadoras de oxígeno que comprenden LDPE, LLDPE y PP convencionales.

Otro grupo de resinas preferidas blandas y flexibles que muestran una mejora de la eficiencia de absorción de oxígeno son copolímeros en bloque de estireno tales como los que comprenden bloques de estireno y bloques de caucho de etileno, propileno, isopreno, butadieno, butileno o isobutileno o sus combinaciones ("copolímeros en bloque de estireno-caucho"). Los copolímeros en bloque de estireno-caucho consisten en segmentos en bloque de unidades de monómeros de estireno polimerizado y unidades de monómeros de caucho tales como butadieno, isopreno y etileno-butileno. La relación de estireno/caucho en los copolímeros puede variar ampliamente, pero por lo general es de 15-40 partes de bloque de estireno a 60-85 partes de bloque de caucho. Las unidades de caucho dan a estos copolímeros en bloque su flexibilidad y elasticidad. El módulo secante al 1 % de estos copolímeros en bloque es de 1034,21 aproximadamente a 13.789,51 kPa aproximadamente. Su dureza Shore D es de 5 aproximadamente a 15 aproximadamente. Como se ha sugerido anteriormente, esta flexibilidad y blandura facilitan la migración y el contacto íntimo entre los componentes captadores de oxígeno -es decir, el componente metálico oxidable, el componente electrolítico y el componente acidificante no electrolítico sólido- que promueven la oxidación eficiente del componente metálico.

Un ejemplo específico de dichos copolímeros en bloque son los polímeros de caucho Kraton® de las series G y D de Shell que son blandos, flexibles, elásticos, y termoplásticos. El Kraton® de la serie G de Shell consiste en copolímeros en bloque de estireno-etileno-butileno-estireno ("SEBS"), y la serie D consiste en copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno ("SBS"). Otro ejemplo es un copolímero en bloque de estireno-isobutileno-estireno ("SIBS").

Además de las poliolefinas catalizadas de metalloceno y los copolímeros en bloque de estireno-caucho, como resina también se pueden usar resinas blandas y flexibles, tales como polietileno de muy baja densidad ("VLDPE"), polietileno de ultra baja densidad ("ULDPE"), formas elastoméricas de polipropileno tales como homopolipropileno elastomérico ("EHPP"), y copolímero de polipropileno elastomérico polimérica para mejorar la eficacia de absorción del oxígeno. Los ULDPE y VLDPE tienen un módulo secante al 1 % de 124.105,63 kPa aproximadamente a 137.895,15 kPa aproximadamente y una dureza Shore D de 42 aproximadamente. Las formas elastoméricas de PP tienen una dureza Shore D de 20 aproximadamente y un módulo secante al 1 % de 12.410,56 kPa aproximadamente. La selección de la resina polimérica dependerá de varios factores, incluyendo la aplicación de uso final de envasado, el nivel de absorción de oxígeno requerido, y si la composición captadora de oxígeno en la resina polimérica se mezclará posteriormente o no con la misma resina o una resina distinta.

En la selección de una resina termoplástica para su uso o composición con la composición captadora de oxígeno de la invención, la presencia de compuestos antioxidantes residuales en la resina puede ser perjudicial para la eficacia de absorción de oxígeno. Habitualmente los fabricantes de polímeros usan antioxidantes de tipo fenol y antioxidantes de tipo fosfito con el propósito de mejorar la estabilidad térmica de las resinas y de los productos fabricados obtenidos a partir de ellos. Los ejemplos específicos de estos compuestos antioxidantes residuales

incluyen materiales tales como hidroxitolueno butilado, tetraquis(metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinamato)metano y triisooctilfosfito. Dichos antioxidantes no se deben confundir con los componentes captadores de oxígeno utilizados en la presente invención. En general, la absorción de oxígeno de las composiciones captadoras de la presente invención se mejora a medida que se reduce el nivel de compuestos antioxidantes residuales. Así, se prefieren (aunque no son imprescindibles) resinas disponibles en el mercado que contienen bajos niveles de antioxidantes de tipo fenol o antioxidantes de tipo fosfito, preferentemente inferior a 1600 ppm aproximadamente, y lo más preferentemente inferior a 800 ppm aproximadamente, en peso de la resina para su uso en la presente invención. Los ejemplos son polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) Dow Chemical Dowlex 2032; Union Carbide GRSN 7047 LLDPE; Goodyear PET "Traytuf" 9506; y Eastman PETG 6763. Los mPE disponibles en el mercado tales como Exxon Exact, Dow Affinity, y Dow/Dupont Engage tienen niveles aceptables de antioxidantes y los copolímeros en bloque de estireno-caucho tales como Kraton® también tienen niveles adecuados. La medición de la cantidad de antioxidante residual se puede realizar usando cromatografía líquida de alta presión.

El metal oxidable, electrolitos y componentes acidificantes de las composiciones captadoras de oxígeno de la invención, y cualquier otro aglutinante absorbente de agua opcional que se pueda utilizar, se usan en forma particulada o en polvo. Se prefieren tamaños de partícula de malla 50 o más pequeños para facilitar el procesamiento en estado fundido de las formulaciones de resinas termoplásticas captadoras de oxígeno. Para el uso con resinas termoendurecibles para la formación de recubrimientos, se emplean tamaños de partícula más pequeños que el espesor del recubrimiento final.

También se pueden usar adyuvantes de procesamiento cuando los componentes captadores de oxígeno se combinan con resinas. Por ejemplo, al procedimiento de composición en estado fundido se le pueden añadir fluoropolímeros tales como Dynamar FX-9613 y FX-5920A disponibles en Dyneon para reducir la fractura de fusión de la matriz de polímero y, posiblemente, reducir la presión del troquel. Preferentemente, se pueden añadir 50 ppm - 5000 ppm de fluoropolímero, más preferentemente 200 ppm - 2000 ppm, y lo más preferentemente se pueden añadir 500 ppm - 1000 ppm de fluoropolímero a la resina captadora de oxígeno constituida de metal oxidable, electrolito, componente acidificante, y el compuesto polimérico de la presente invención.

Otros factores que pueden afectar al comportamiento de absorción de oxígeno de las composiciones captadoras de oxígeno de la invención incluyen el área superficial de los artículos que incorporan las composiciones, con áreas superficiales más grandes que normalmente proporcionan un mejor comportamiento de absorción de oxígeno. La cantidad de humedad residual en el aglutinante absorbente de agua, si se utiliza, también puede afectar al rendimiento con más humedad en el aglutinante dando lugar a un mejor comportamiento de absorción de oxígeno. No obstante, existen límites prácticos en cuanto a la cantidad de humedad que debe estar presente en el aglutinante debido a que demasiada humedad puede provocar la activación prematura de la composición captadora de oxígeno además de dificultades en el procesamiento. La humedad también puede provocar malos resultados estéticos, tales como burbujas y huecos, en los productos fabricados. Especialmente en aquellos fabricados a temperaturas elevadas.

Cuando se usan con resinas termoplásticas, las composiciones captadoras de oxígeno se pueden incorporar directamente a la resina en cantidades eficaces para proporcionar el nivel deseado de capacidad captadora de oxígeno. Cuando se usan de esta forma, los niveles de captación de oxígeno preferidos variarán dependiendo de la resina seleccionada, la configuración del artículo a fabricar a partir de la resina y la capacidad captadora de oxígeno necesaria en el artículo. El uso de resinas con una baja viscosidad inherente, por ejemplo, resinas de bajos pesos moleculares, normalmente permite cargas superiores de composición captadora sin pérdida de procesabilidad. Por el contrario, cantidades inferiores de captador de oxígeno pueden facilitar el uso de materiales poliméricos que tengan viscosidades superiores. Preferentemente, se usan al menos 2 partes en peso aproximadamente de composición captadora de oxígeno por 100 partes en peso de resina. Los niveles de carga por encima de 200 partes aproximadamente por cien partes de resina en general no dan lugar a ganancias en la absorción de oxígeno y pueden interferir con el procesamiento y afectar de forma adversa a otras propiedades del producto. Más preferentemente, se usan niveles de carga de 5 aproximadamente a 150 partes aproximadamente por cien partes para obtener un buen comportamiento de captación al tiempo que se mantiene la procesabilidad. Para la fabricación de películas y láminas delgadas se prefieren en particular niveles de carga de 5 aproximadamente a 15 partes aproximadamente por cien partes. Para películas y láminas preparadas directamente a partir de concentrados de resina, se prefieren niveles de carga de 5 aproximadamente a 100 partes aproximadamente de composición captadora de oxígeno por cien partes de resina, y lo más preferido de 5 a 50 partes.

Cuando los artículos de envasado se fabrican utilizando un procedimiento de fabricación a alta temperatura, se prefiere el uso de pirofosfato ácido de sodio calcinado o fosfato monocálcico calcinado como componentes acidificantes para prevenir la formación de burbujas y huecos en el artículo fabricado.

Aunque la composición captadora de oxígeno se puede usar en forma no concentrada para la fabricación directa de láminas o películas captadoras (es decir, sin dilución adicional de la resina), también es beneficioso el uso de la composición captadora de oxígeno y la resina en forma de concentrado. Cuando se usa así, la capacidad para producir un concentrado con bajo coste de materiales favorece cargas relativamente elevadas de captador que aún permitirá una composición con éxito en estado fundido, tal como mediante peletización por extrusión. Así, las composiciones concentradas de acuerdo con la invención preferentemente contienen al menos 10 partes en peso

aproximadamente de composición captadora de oxígeno por cien partes en peso de resina y más preferentemente del 30 aproximadamente a 150 partes aproximadamente por cien partes. Las resinas adecuadas para dichas composiciones concentradas captadoras de oxígeno incluyen cualquiera de las resinas poliméricas termoplásticas descritas en este documento. Las resinas de baja viscosidad en estado fundido facilitan el uso de altas cargas de captador y normalmente se usan en cantidades suficientemente pequeñas en la fabricación en estado fundido de artículos finalizados que el peso molecular habitualmente bajo de la resina concentrada no afecta de manera adversa a las propiedades del producto final. Las resinas portadoras preferidas son el polipropileno, polietilenos de alta densidad, de baja densidad y lineales de baja densidad, y polietilentereftalato. Entre estos se prefieren los polipropilenos que tienen índices de fusión (ASTM D1238) de 1 aproximadamente a 40 g/10 min aproximadamente, polietilenos que tienen índices de fusión (ASTM D1238) de 1 aproximadamente a 20 g/10 min aproximadamente y polietilentereftalatos que tienen viscosidades inherentes (ASTM D2857) de 0,6 aproximadamente a 1 aproximadamente en fenol/tricloroetano.

Las composiciones de la invención preferentemente contienen de 30 aproximadamente a 150 partes en peso aproximadamente de componente metálico y electrolito y componente acidificante no electrolítico por cien partes en peso de resina polimérica y lo más preferentemente de 75 aproximadamente a 125 partes en peso aproximadamente por 100 partes en peso de resina polimérica.

Cuando las composiciones de esta invención se usan para fabricar películas y artículos de envasado que captan oxígeno entonces se pueden usar solos o en combinación con una resina termoplástica que sea igual o diferente de la resina portadora. Por lo tanto, la resina de película se puede seleccionar entre polipropileno, polietileno, polietilentereftalato o cualquier otra resina adecuada dependiendo de la estructura del envase final.

Las resinas poliméricas que se pueden usar para incorporar las composiciones captadoras de oxígeno en recubrimientos internos de latas mediante recubrimiento por pulverización y similares normalmente son resinas termoendurecidas tales como resinas epoxi, oleoresinas, resinas de poliéster insaturado y materiales de base fenólica.

La presente invención también proporciona artículos de fabricación que comprenden al menos una capa fabricada en estado fundido que incorpora las composiciones captadoras de oxígeno como se ha descrito anteriormente. Debido a la eficacia de oxidación mejorada proporcionada por las composiciones captadoras de oxígeno de la invención, la capa que contiene el captador puede contener niveles relativamente bajos de captador. Los artículos de la presente invención son muy adecuados para su uso en estructuras de envase flexibles o rígidas. En el caso de envases de láminas rígidas de acuerdo con la invención, el espesor de la capa captadora de oxígeno preferentemente es no superior a 2,45 mm aproximadamente, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,245 mm aproximadamente a 1,225 mm aproximadamente. En el caso de envases de películas flexibles de acuerdo con la invención, el espesor de la capa captadora de oxígeno preferentemente es no superior a 0,245 mm aproximadamente y, lo más preferentemente, de 0,1225 mm aproximadamente a 0,996 mm aproximadamente. Las estructuras de envasado y los artículos fabricados de acuerdo con la invención pueden estar en forma de películas o láminas, tanto rígidas como flexibles, así como paredes y recubrimientos de contenedores o recipientes tales como en bandejas, vasos, cuencos, botellas, bolsas, sacos, cajas, películas, recubrimientos para tapones, recubrimientos para latas y otras construcciones de envasado. Se contemplan tanto estructuras monocapa como multicapa.

La composición captadora de oxígeno y la resina de la presente invención ofrecen propiedades de barrera activas en artículos fabricados a partir de ellas y se pueden procesar en estado fundido mediante cualquier técnica de fabricación adecuada en paredes y artículos de envasado que tienen unas propiedades de barrera al oxígeno excelentes sin necesidad de incluir capas caras de películas de barrera para gases tales como aquellas basadas en EVOH, PVDC, poliolefinas o poliésteres metalizados, papel de aluminio, poliolefinas y poliésteres recubiertos con sílice, etc. Los artículos captadores de oxígeno de la presente invención también proporcionan el beneficio adicional de un reciclaje mejorado. Los desechos o lo recuperado de la resina captadora de oxígeno se pueden volver a reciclar fácilmente en productos plásticos sin efectos adversos. En contraste, el reciclaje de películas de barrera para gases de EVOH o PVDC puede producir el deterioro en la calidad del producto debido a la separación de fases y la gelificación del polímero que se produce entre la resina de barrera para gases y otras resinas que constituyen el producto. Sin embargo, también se contempla proporcionar artículos, en particular para aplicaciones de envasado, con propiedades de barrera para el oxígeno tanto activas como pasivas mediante el uso de una o más capas de barrera pasiva para gases en artículos que contienen una o más capas de barrera activa de acuerdo con la invención. Así, para algunas aplicaciones, tales como el envasado de alimentos para uso institucional y otras que demandan un tiempo de conservación prolongado, se puede usar una capa captadora de oxígeno de acuerdo con la invención junto con una capa o película de barrera pasiva para gases tales como las basadas en EVOH, PVDC, poliolefinas metalizadas o papel de aluminio

La presente invención también se refiere a una pared de envase que contiene al menos una capa que comprende la composición captadora de oxígeno y la resina descrita anteriormente. Se debe entender que cualquier artículo o estructura de envasado destinados a encerrar completamente un producto se considerarán que tiene una "pared de envase", según el término que se usa en este documento, si el artículo de envasado comprende una pared, o una parte de la misma, que está o que se pretende que esté interpuesta entre un producto envasado y la atmósfera exterior del envase y dicha pared o una parte de la misma comprende al menos una capa que incorpora la

composición captadora de oxígeno de la presente invención. Así, los cuencos, bolsas, recubrimientos, bandejas, vasos, cajas de cartón, sacos, cajas, botellas y otros recipientes o contenedores que estén destinados a permanecer sellados después de rellenarlos con un producto determinado están cubiertos por el término "pared de envase" si la composición captadora de oxígeno de la invención está presente en cualquier pared de dichos recipientes (o parte de dicha pared) que está interpuesta entre el producto envasado y el entorno exterior cuando el recipiente se cierra o se sella. Un ejemplo es aquel en el que la composición captadora de oxígeno de la invención se fabrica en, o entre, una o más capas termoplásticas continuas que encierran o que encierran sustancialmente un producto. Otro ejemplo de una pared de envase de acuerdo con la invención es una película o lámina monocapa o multicapa que contienen la presente composición captadora de oxígeno usada como recubrimiento del tapón en una botella para bebida (es decir, para cerveza, vino, zumos de fruta, etc.) o como material de envoltorio.

Por lo general, por capa de barrera activa atractiva se entiende aquella en la que la cinética de la reacción de oxidación es suficientemente rápida, y la capa es suficientemente gruesa, que la mayoría del oxígeno que se difunde hacia el interior de la capa reacciona sin permitir que una cantidad sustancial del oxígeno se transmita a través de la capa. Además, es importante que esta condición de "estado estacionario" se mantenga durante un período de tiempo adecuado a los requerimientos de usos finales antes de que la capa captadora se agote. La presente invención proporciona este estado estacionario, además de una longevidad excelente del captador, en espesores de capa económicamente atractivos, por ejemplo, inferior a 0,254 mm aproximadamente en el caso de láminas para envases rígidos, e inferior a 0,025 mm aproximadamente en el caso de películas flexibles. Para el envasado de láminas rígidas de acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar una capa captadora atractiva en el intervalo de 0,02510 aproximadamente a 0,075 mm aproximadamente mientras que para el envasado de películas flexibles, son atractivos espesores de capa de 0,0012 0,5 aproximadamente a 0,02 mm aproximadamente. Dichas capas pueden funcionar eficazmente con tan sólo del 2 aproximadamente al 10 % en peso aproximadamente de la composición captadora de oxígeno en base al peso de la capa captadora.

Una aplicación primaria para la resina captadora de oxígeno, las paredes de envase, y los artículos de envase de la invención es en el envasado de alimentos perecederos. Por ejemplo, los artículos de envase que utilizan la invención se pueden usar para envasar leche, yogures, helados, quesos, guisos y sopas, productos cárnicos como salchichas, embutidos, pollo, carne seca; comidas pre-cocinadas en raciones individuales y guarniciones, pastas caseras y salsas de espagueti; condimentos como salsa barbacoa, salsa de tomate, mostaza y mayonesa; bebidas como zumos de frutas, vino, y cerveza; frutos secos y verduras; cereales para el desayuno; productos de panadería tales como pan, galletas saladas, pasteles, galletas y magdalenas; aperitivos tales como dulces, patatas fritas, aperitivos rellenos de queso; mantequilla de cacahuete o combinaciones de mantequilla de cacahuete y gelatina, mermeladas, y gelatinas; condimentos secos o frescos, y alimentos para mascotas y animales; etc. No se pretende que lo anterior sea una limitación con respecto a las posibles aplicaciones de la invención. Hablando de forma general, la invención se puede usar para mejorar las propiedades de barrera en materiales de envase previstos para cualquier tipo de producto que se pueda degradar en presencia de oxígeno.

Otras aplicaciones adicionales para las composiciones captadoras de oxígeno de esta invención incluyen el recubrimiento interno de latas de metal, especialmente para productos alimentarios sensibles al oxígeno tales como materiales a base de tomate, alimentos para bebés y similares. Normalmente, la composición captadora de oxígeno se puede combinar con resinas poliméricas tales como resinas termoendurecidas de epoxi, oleorresinas, resinas de poliéster insaturado o materiales de base fenólica y el material se puede aplicar a la lata metálica mediante procedimientos tales como recubrimiento con rodillo o recubrimiento por pulverización.

Los ejemplos proporcionados a continuación son para propósitos ilustrativos y no están destinados a limitar el ámbito de la invención.

Para los fines de los siguientes ejemplos, se midió el comportamiento captador de oxígeno de acuerdo con el Ensayo de Absorción de Oxígeno realizado en un contenedor de vidrio de 500 ml que contiene la composición captadora de oxígeno en forma de polvo, gránulo concentrado o película. Se puso agua destilada o una solución acuosa salina en un vial abierto dentro del contenedor de vidrio próximo a las muestras a someter a ensayo con el fin de controlar la humedad relativa dentro del contenedor. A continuación el contenedor se selló y se almacenó a la temperatura de ensayo. Al inicio se midió la concentración de oxígeno residual en el espacio libre del contenedor y a continuación de forma periódica usando un analizador de oxígeno Servomex Serie 1400 o Mocon. La cantidad de oxígeno absorbido por la muestra de ensayo se determinó a partir del cambio en la concentración de oxígeno en el espacio libre del contenedor de vidrio. El contenedor de ensayo tenía un volumen de espacio libre de 500 ml aproximadamente y contenía aire atmosférico de manera que estaban disponibles para la reacción con el hierro 100 ml de oxígeno aproximadamente. Se sometieron a ensayo muestras de ensayo que tienen un contenido de hierro de 0,5 g de Fe aproximadamente. Para el sistema de ensayo, el hierro oxidado de metal a FeO tiene un nivel de absorción teórica de oxígeno de 200 cm³ de O₂/g de Fe y el hierro oxidado de metal a Fe₂O₃ tiene un nivel de absorción teórica de oxígeno de 300 cm³ de O₂/g de Fe. En todos los ejemplos, los porcentajes del componente captador de oxígeno son porcentajes en peso en base al peso total de las composiciones, ya se trate de películas, polvo o gránulos, sometidos a ensayo para la absorción de oxígeno.

60 Ejemplo de referencia 1

Diversas mezclas pulverizadas de hierro en polvo (SCM Iron Powder A-131); cloruro sódico (sal de Morton pulverizada, Extra Fine 200); arcilla de bentonita (Whittaker, Clarke & Davis, WCD-670); pirofosfato ácido de sodio anhidro ("SAP"), $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Sigma #7758-16-9); pirofosfato de sodio decahidratado ("SPH"), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 22,136-8) y pirofosfato de sodio anhidro ("SPA"), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Aldrich 32.246 - 6) se prepararon como se describe a continuación. Tras la absorción de agua, el SAP tiene un pH de 4 y cada uno de SPH y SPA tienen un pH de 10. La arcilla de bentonita se había secado por separado durante toda la noche a 250 °C en un horno de vacío. Los pesos deseados de los principios se mezclaron en seco en un mezclador Waring y los principios mezclados se almacenaron en atmósfera de nitrógeno. Las muestras 1-1 y 1-2 y las muestras comparativas Comp 1-A a Comp 1-I se sometieron a ensayo para determinar la absorción de oxígeno en las condiciones de ensayo de 168 h, una humedad relativa del 100 % y una temperatura de 22 °C. Los resultados están tabulados a continuación. Este Ejemplo demuestra que las composiciones captadoras de oxígeno de la presente invención que emplean hierro, cloruro sódico y SAP proporcionan una eficacia de absorción de oxígeno equivalente o superior a las composiciones de hierro y cloruro sódico con o sin arcilla. Las composiciones comparativas con hierro, cloruro sódico y SPH o SPA presentan valores de absorción de oxígeno considerablemente inferiores. Además, las composiciones comparativas con hierro y arcilla, SAP, SPH o SPA presentan todas valores de absorción de oxígeno muy bajos sin que haya presente nada de compuesto electrolítico, el cloruro sódico.

Polvo N°	Fe, %	NaCl, %	Aditivo	Aditivo, %	Arcilla, %	cm ³ de O ₂ /g de Fe
1-1*	50	37,5	SAP	12,5	0	204
1-2*	44,4	33,3	SAP	11,1	11,1	169
Comp 1-A	100	0	-	0	0	5
Comp 1-B	57,1	42,9	-	0	0	202
Comp 1-C	50	37,5	-	0	12,5	204
Comp 1-D	50	37,5	SPH	12,5	0	74
Comp 1-E	50	37,5	SPA	12,5	0	44
Comp 1-F	80	0	-	0	20	39
Comp 1-G	80	0	SAP	20	0	17
Comp 1-H	80	0	SPH	20	0	2
Comp 1-I	80	0	SPA	20	0	2

* Ejemplos de referencia

Ejemplo 2

Se elaboró una preparación de mezcla en seco de principios captadores de oxígeno de la manera siguiente: se mezclaron en seco polvo de hierro (SCM Iron Powder A-131); cloruro sódico (sal de Morton pulverizada, Extra Fine 200); arcilla de bentonita (Whittaker, Clarke & Davis, WCD-670) y pirofosfato ácido de sodio anhidro (SAP), $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Sigma #7758-16-9) en un mezclador Waring a una relación ponderal de Fe:NaCl:arcilla de bentonita: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ de 4:3:1:2. La arcilla de bentonita se había secado por separado durante toda la noche a 250 °C en un horno de vacío. Los principios captadores de oxígeno mezclados se almacenaron en nitrógeno. Se preparó un concentrado de captador de oxígeno y resina polimérica a partir de una relación ponderal de 50/50 de gránulos de polietileno lineal de baja densidad (GRSN 7047, Union Carbide) y la composición captadora de oxígeno mediante mezcla en tambor en un rodillo de cubeta/botella durante diez minutos para obtener una mezcla homogénea. La mezcla en polvo resultante se introdujo directamente a la tolva de un extrusor de doble hélice de co-rotación cónica de 19 mm equipado con un troquel de hilos. Las temperaturas zonales del tonel del extrusor se fijaron de la siguiente manera: zona 1 - 215 °C, zona 2 - 230 °C, zona 3 - 230 °C, y troquel de hilos - 230 °C. El producto extruido se enfrió con agua a temperatura ambiente en un baño de agua y se cortó en gránulos con un granulador. Los gránulos se secaron durante toda la noche a 100 °C en un horno de vacío y se almacenaron en nitrógeno.

Ejemplo 3

Se prepararon películas captadoras de oxígeno de polietileno de baja densidad por extrusión de una mezcla que contiene 80 partes en peso (pep) de gránulos de polietileno de baja densidad (Dow 526 I, Dow Chemical) que tiene un coeficiente de permeación de oxígeno nominal (OPC) de $1,5-2,1 \times 10^{-10}$ cm³·cm/cm²·s·cm de Hg, medido a una temperatura de 20 °C y una humedad relativa del 0 %, y 20 pep de una composición captadora de oxígeno en forma de concentrado preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 2. Los concentrados contenían diversas cantidades de hierro, cloruro sódico, arcilla de bentonita y SAP según lo expuesto en la tabla siguiente con una relación ponderal de cloruro sódico a hierro mantenida a 0,75:1 aproximadamente. Se prepararon películas utilizando un extrusor de una sola hélice Haake Rheomex 245 (diámetro de la hélice - 19 mm; relación de L/D - 25:1). Las temperaturas zonales del tonel del extrusor se fijaron de la siguiente manera: zona 1 - 245 °C, zona 2 - 250 °C, zona 3 - 250 °C y troquel - 230 °C. El espesor nominal de las películas extruidas era de 0,1225 mm. A continuación están tabuladas la cantidad de oxígeno absorbido por cada una de las muestras de película como se mide mediante el Ensayo de Absorción de Oxígeno descrito anteriormente en unas condiciones de ensayo de 168 h, una humedad relativa del 100 % y una temperatura de 22 °C. Este ejemplo demuestra que a una relación ponderal determinada de cloruro sódico a hierro, la adición de SAP incrementa significativamente la absorción de oxígeno de la película captadora de oxígeno de polietileno de baja densidad.

Película N°	Hierro, %	NaCl, %	SAP, %	Arcilla, %	cm ³ de O ₂ /g de Fe
-------------	-----------	---------	--------	------------	--

3-1	4,00	3,00	2,00	1,00	92
3-2	4,44	3,33	1,11	1,11	50
3-3	4,71	3,53	0,59	1,18	51

Ejemplo 4

Se prepararon películas captadoras de oxígeno de polietileno de baja densidad por el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 3. Las películas de polietileno de baja densidad contenían diversas cantidades de hierro, cloruro sódico, arcilla de bentonita y SAP según lo expuesto en la tabla siguiente con una relación ponderal de SAP a hierro que se mantiene constante a un valor de 0,5:1. En la tabla siguiente está la cantidad de oxígeno absorbido por cada una de las muestras de película tal como se mide por el Ensayo de Absorción de Oxígeno descrito anteriormente en unas condiciones de ensayo de 168 h, una humedad relativa del 100 % y una temperatura de 22 °C. Este ejemplo demuestra que para películas de polietileno de baja densidad que contienen hierro, SAP y cloruro sódico a una relación ponderal determinada de SAP a hierro, el cloruro sódico incrementó la capacidad captadora de oxígeno de la película de polietileno de baja densidad y que a medida que se aumenta la cantidad de cloruro sódico, también se incrementa la capacidad captadora de oxígeno de la película.

Película N°	Hierro, %	NaCl, %	SAP, %	Arcilla, %	cm ³ de O ₂ /g de Fe
4-1	5,56	0,28	2,78	1,39	33
4-2	5,33	0,67	2,67	1,33	56
4-3	5,13	1,03	2,56	1,28	60
4-4	4,00	3,00	2,00	1,00	92

Ejemplo 5

Se prepararon concentrados de las mezclas de principios del Ejemplo 4 y resina polimérica a una relación ponderal de 50/50 con gránulos de polietileno lineal de baja densidad (GRSN 7047, Union Carbide) mediante mezcla en tambor en un rodillo de cubeta/botella durante diez minutos para obtener una mezcla homogénea. Las mezclas resultantes se conformaron en gránulos mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 y los concentrados se mezclaron con gránulos de polietileno de baja densidad (Dow 5261, Dow Chemical) en una relación ponderal de 1:4 y estas mezclas de gránulos se conformaron en películas para los ensayos de captación de oxígeno. Las películas se sometieron a ensayo en unas condiciones de 168 h, una humedad relativa de 100 % y una temperatura de 22 °C. La cantidad de polímero termoplástico en la película era del 90 % en peso y las composiciones de los componentes restantes están tabuladas a continuación junto con el oxígeno absorbido. Este ejemplo demuestra que la composición captadora de oxígeno de la presente invención que comprende una resina, hierro, cloruro sódico, SAP y resina polimérica proporciona una eficacia de absorción de oxígeno equivalente o superior a la resina termoplástica, hierro y cloruro sódico, con o sin arcilla. Las composiciones comparativas con una resina termoplástica, hierro, cloruro sódico y SPH o SPA muestran todos unos valores de absorción de oxígeno considerablemente inferiores. Además, las composiciones comparativas sin compuesto electrolítico, el cloruro sódico, presentan todos unos valores de absorción de oxígeno muy bajos. El agua de hidratación del SPH da lugar a dificultades de procesamiento durante la extrusión de la película.

Película N°	Fe, %	NaCl, %	Aditivo	Aditivo, %	Arcilla, %	cm ³ de O ₂ /g de Fe
5-1	5,00	3,75	SAP	1,25	0	54
5-2	4,44	3,33	SAP	1,11	1,11	40
Comp 5-A	10,0	0	-	0	0	0,3
Comp 5-B	5,71	4,29	-	0	0	23
Comp 5-C	5,00	3,75	-	0	1,25	27
Comp 5-D	5,00	3,75	SPH	1,25	0	4
Comp 5-E	5,00	3,75	SPA	1,25	0	5
Comp 5-F	8,00	0	-	0	2,00	1
Comp 5-G	8,00	0	SAP	2,00	0	3
Comp 5-H	8,00	0	SPH	2,00	0	0,6
Comp 5-I	8,00	0	SPA	2,00	0	0,5

Ejemplo comparativo A

Se prepararon películas comparativas extruidas de polietileno de baja densidad por extrusión de una mezcla que contiene 80 partes en peso de gránulos de polietileno de baja densidad (DOW 526 I, Dow Chemical) y 20 pep de concentrados preparados de acuerdo con el Ejemplo 2 con diversas cantidades de sal de tripotasio del ácido cítrico ("CATP") como aditivo. La sal de tripotasio del ácido cítrico tras la absorción de agua tiene un pH de 9. Las películas extruidas se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 con las películas que tienen espesores nominales de 0,012 mm. A continuación se proporcionan las cantidades de oxígeno absorbido por las muestras de película como se mide por el Ensayo de Absorción de Oxígeno descrito anteriormente en unas condiciones de ensayo de 168 h, una humedad relativa del 100 % y una temperatura de 22 °C. Este ejemplo comparativo demuestra que la sal de tripotasio del ácido cítrico, que tiene un pH superior a 7 después de la absorción de agua, cuando se añade a NaCl es ineficaz en la mejora de las propiedades de captación de oxígeno.

Las películas comparativas B-3 y B-4 sólo con SAP o cloruro sódico como aditivo presentan unos valores de absorción de oxígeno de 3 y 26 cm³ de O₂/g de Fe, respectivamente.

Película N°	Hierro, %	NaCl, %	CATP, %	SAP, %	Arcilla, %	cm ³ de O ₂ /g de Fe
B-1	4,44	3,33	1,11	0	1,11	0
B-2	4,00	3,00	2,00	0	1,00	1
B-3	5,71	0	0	2,86	1,43	3
B-4	5,00	3,75	0	0	1,25	26

Ejemplo 6

5 Se prepararon películas de polietileno de baja densidad por extrusión de una mezcla que contiene 80 partes en peso de gránulos de polietileno de baja densidad (DOW 526 I, Dow Chemical) y 20 pep de un concentrado preparado de acuerdo con el Ejemplo 2 con diversas cantidades de ácido nicotínico ("NIT") y cloruro sódico. Tras la absorción de agua, el ácido nicotínico tiene un pH de 4-5. Las películas extruidas se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 con las películas que tienen espesores nominales de 0,1225 mm. Las cantidades de oxígeno absorbido por las muestras de película como se mide por el Ensayo de Absorción de Oxígeno descrito anteriormente después de 168 horas a una humedad relativa del 100 % y una temperatura de 22 °C están tabuladas a continuación. Este ejemplo demuestra que el ácido nicotínico en combinación con cloruro sódico puede mejorar la capacidad captadora de oxígeno y que el ácido nicotínico sin el compuesto electrolítico, el cloruro sódico, no fue eficaz en aumentar la capacidad captadora de oxígeno de la composición.

Hierro, %	NaCl, %	Arcilla, %	NIT, %	cm ³ de O ₂ /g de Fe
4,00	3,00	1,00	2,00	49
5,71	0	1,43	2,86	4

Ejemplo 7

15 Se prepararon películas captadoras de oxígeno de polietileno de baja densidad por extrusión de una mezcla que contiene 80 partes en peso de gránulos de polietileno de baja densidad (DOW 526 I, Dow Chemical) que tiene un OPC nominal de $1,5-2,1 \times 10^{-10}$ cm³·cm/cm²·s·cm de Hg, medido a una temperatura de 20 °C y una humedad relativa del 0 %, y 20 pep de concentrados que contienen diversas cantidades de hierro, cloruro sódico, arcilla de bentonita y SAP según lo expuesto en la tabla siguiente de la manera descrita de acuerdo con el Ejemplo 2. La película se preparó usando un extrusor de una sola hélice Haake Rheomex 245 (diámetro de la hélice - 19 mm; relación de L/D - 25:1). Las temperaturas zonales del tonel del extrusor se fijaron de la siguiente manera: zona 1 - 245 °C, zona 2 - 250 °C, zona 3 - 250 °C y troquel - 230 °C. El espesor nominal de las películas extruidas era de 0,1225 mm. A continuación se proporcionan las cantidades de oxígeno absorbido por las muestras de película como se mide mediante el Ensayo de Absorción de Oxígeno en unas condiciones de ensayo de 168 h, una humedad relativa del 100 % y una temperatura de 22 °C. Este ejemplo demuestra un buen comportamiento de absorción de oxígeno incluso a bajos niveles de electrolito más componentes acidificantes pero que la absorción de oxígeno fue errática a bajas relaciones de electrolito a acidificante. Se cree que estos últimos resultados son la consecuencia de dificultades en la mezcla eficaz de las composiciones con bajos niveles de cloruro sódico.

Hierro, %	NaCl, %	SAP, %	Arcilla, %	cm ³ de O ₂ /g de Fe
5,6	0,3	2,8	1,4	55
6,5	0,3	1,6	1,6	69
7,1	0,4	0,7	1,8	50
7,4	0,4	0,4	1,9	44
7,6	0,4	0,2	1,9	49
5,7	0,06	2,8	1,4	45
6,6	0,07	1,7	1,7	19
7,4	0,07	0,7	1,8	29
7,6	0,08	0,4	1,9	15
7,8	0,08	0,2	2,0	46

Ejemplo 8

30 Se prepararon películas captadoras de oxígeno de polietileno de baja densidad por extrusión de una mezcla que contiene 80 partes en peso de gránulos de polietileno de baja densidad (DOW 526 I, Dow Chemical) que tiene un OPC nominal de $1,5-2,1 \times 10^{-10}$ cm³·cm/cm²·s·cm de Hg, medido a una temperatura de 20 °C y una humedad relativa del 0 %, y 20 pep de concentrados preparados según el Ejemplo 2 con hierro, arcilla de bentonita, ácido cítrico y cloruro sódico. Tras la absorción de agua, el ácido cítrico tiene un pH de 1-2. Las películas se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 con las películas extruidas que tienen un espesor nominal de 5 milésimas de pulgada. A continuación se proporcionan las cantidades de oxígeno absorbido por las muestras de película como se mide mediante el Ensayo de Absorción de Oxígeno descrito anteriormente en unas condiciones de ensayo de 168 h, una humedad relativa del 100 % y una temperatura de 22 °C. Este ejemplo demuestra que con un compuesto acidificante de alta acidez, la cantidad de oxígeno absorbido se incrementa significativamente.

Aditivo	Hierro, %	NaCl, %	Ácido cítrico, %	Arcilla, %	cm ³ de O ₂ /g de Fe
0	5,00	3,75	0	1,25	26
Ácido cítrico	4,44	3,33	1,11	1,11	174
Ácido cítrico	4,00	3,00	2,00	1,00	197

Ejemplo 9

Se elaboraron dos preparaciones separadas de concentrado de varios principios captadores de oxígeno de la siguiente manera. En un concentrado, se mezclaron polvo de hierro (SCM Iron Powder A-131); cloruro sódico (sal de Morton pulverizada, Extra Fine 325); y arcilla de bentonita (Whittaker, Clarke & Davis, WCD-670) en un mezclador Henschel de alta intensidad en una relación ponderal de Fe:NaCl:arcilla de bentonita de 4:3:1. Los principios mezclados se introdujeron a una relación ponderal de 50:50 con polvo de polietileno lineal de baja densidad (Dowlex 2032, Dow Chemical) en un extrusor de doble hélice Werner & Pfeiderer ZSK-40 para formar gránulos de concentrado. También se preparó un segundo concentrado de pirofosfato ácido de sodio anhidro al 25 % (Sigma# 7758-16-9) con polvo de polietileno lineal de baja densidad en un extrusor de doble hélice ZSK-40. Se extruyeron películas de polietilenterefalato ("PET") (OPC nominal de $1,8-2,4 \times 10^{-12}$ cm³·cm/cm²·s·cm de Hg), polipropileno ("PP") (OPC nominal de $0,9-1,5 \times 10^{-10}$ cm³·cm/cm²·s·cm de Hg), polietileno de baja densidad ("LDPE") y polietileno lineal de baja densidad ("LLDPE") con diversas combinaciones de los concentrados anteriores. En todas las películas, la relación ponderal de cloruro sódico a hierro se mantuvo constante a 0,75:1. A continuación están tabuladas las cantidades de oxígeno absorbido por cada una de estas muestras de película como se mide mediante el Ensayo de Absorción de Oxígeno en unas condiciones de ensayo de 168 h, una temperatura de 22 °C y una humedad relativa del 100 %.

Resina	Fe, %	NaCl, %	SAP, %	Arcilla, %	cm ³ de O ₂ /g de Fe
PET	5,00	3,75	0	1,25	10
PET	4,00	3,00	1,00	1,00	14
PET	4,00	3,00	2,00	1,00	14
PP	5,00	3,75	0	1,25	28
PP	4,00	3,00	1,00	1,00	46
PP	4,00	3,00	2,00	1,00	50
LLDPE	5,00	3,75	0	1,25	39
LLDPE	4,00	3,00	1,00	1,00	99
LLDPE	4,00	3,00	2,00	1,00	98
LDPE	5,00	3,75	0	1,25	29
LDPE	4,00	3,00	1,00	1,00	41
LDPE	4,00	3,00	2,00	1,00	48

Ejemplo 10

Se elaboraron dos concentrados separados mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 9. Un concentrado consistía en polvo de hierro (SCM Iron Powder A-131); cloruro sódico (sal de Morton pulverizada, Extra Fine 325); arcilla de bentonita (Whittaker, Clarke & Davis, WCD-670); y una resina de polietileno de baja densidad (Dowlex 2032, Dow Chemical) en una relación ponderal de Fe:NaCl:arcilla de bentonita:LLDPE de 4:3:8:1. El segundo concentrado consistía en pirofosfato ácido de sodio (Sigma #7758-16-9) y un polietileno lineal de baja densidad (Dowlex 2032, Dow Chemical) en una relación ponderal de SAP:LLDPE de 1:3. Se prepararon películas captadoras de oxígeno de polietileno de baja densidad mediante el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 3 usando un extrusor de una sola hélice Haake Rheomex 245. Las temperaturas de procesamiento de la película variaban entre 233 °C nominales y 260 °C nominales a 288 °C nominales. A 243 °C nominales, las temperaturas zonales del tonel del extrusor se fijaron de la siguiente manera: zona 1 - 241 °C, zona 2 - 243 °C, zona 3 - 243 °C, y troquel - 218 °C. A 260 °C nominales, las temperaturas zonales del tonel del extrusor se fijaron de la siguiente manera: zona 1 - 254 °C, zona 2 - 260 °C, zona 3 - 260 °C, y troquel - 232 °C. A 288 °C nominales, las temperaturas zonales del tonel del extrusor se fijaron de la siguiente manera: zona 1 - 282 °C, zona 2 - 285 °C, zona 3 - 288 °C, y troquel - 252 °C. A las temperaturas de procesamiento superiores, se comprobó que las películas resultantes contenían huecos que se cree habían sido provocados por la descomposición del pirofosfato ácido de sodio. El análisis termogravimétrico del pirofosfato ácido de sodio en polvo calentado desde temperatura ambiente a 600 °C aproximadamente a una velocidad de 10 °C/minuto indicaba la pérdida de masa que se produce entre 260 y 399 °C aproximadamente, correspondiente a la pérdida de agua del pirofosfato ácido de sodio, lo que sugiere su descomposición en NaPO₃. En base a estas observaciones, se cree que las mayores temperaturas de procesamiento usadas en este ejemplo dan lugar a la descomposición del pirofosfato ácido de sodio usado en principio en metafosfato sódico, trimetafosfato sódico, hexametafosfato sódico, cada uno que tiene un pH en el intervalo de 4-6 en solución acuosa, o una de sus combinaciones. A continuación están tabuladas las cantidades de oxígeno absorbido por estas muestras de película como se mide mediante el Ensayo de Absorción de Oxígeno en unas condiciones de ensayo de 168 h, una temperatura de 22 °C y una humedad relativa del 100 %.

Película N°	Temp. nominal de procesamiento de la película, °C	Hierro, %	NaCl, %	SAP, %	Arcilla, %	cm ³ de O ₂ /g de Fe
10-1	243	4,44	3,33	1,11	1,11	40
10-2	288	4,44	3,33	1,11	1,11	53
10-3	260	11,11	8,33	2,78	2,78	48
10-4	288	11,11	8,33	2,78	2,78	77

Ejemplo 11

Se elaboró una preparación de mezcla en seco de principios captadores de oxígeno de la manera siguiente: se mezclaron polvo de hierro (SCM A-131); cloruro sódico (Morton EF325); y pirofosfato ácido de sodio (Monsanto SAP-28) a una relación ponderal de Fe:NaCl:SAP de 2:2:1 en un mezclador Henschel con una mezcla intensiva. El tiempo de mezcla fue de 80 segundos aproximadamente. La mezcla en polvo se compuso en diecinueve resinas separadas como se muestra en la Tabla a continuación en una relación ponderal de 1/1 en un extrusor de doble hélice ZSK-30. Las temperaturas zonales del tonel del extrusor se fijaron de la manera siguiente: zona 1 - 140-200 °C, zona 2 - 220-280 °C, zona 3 - 230-270 °C, zona 4 - 220-260 °C, zona 5 - 220-260 °C, zona 7 - 200-250 °C. La temperatura de fusión del material extruido estaba en el intervalo de 180-280 °C. El extruido se enfrió y se cortó en gránulos concentrados de resina captadora de oxígeno designados como Concentrados I - XV y Concentrados A - D. Los concentrados resultantes se midieron para el comportamiento captador de oxígeno de acuerdo con el Ensayo de Absorción de Oxígeno descrito anteriormente a las 72 horas (3 días), 168 horas (7 días), y 672 horas (28 días). Los resultados están tabulados a continuación en la Tabla I y el Módulo Secante al 1 % y la dureza Shore D se muestran en la Tabla II. Este Ejemplo demuestra que las composiciones captadoras de oxígeno de la presente invención que emplean hierro, cloruro sódico y SAP en una resina blanda y flexible proporcionan una mejor eficiencia de absorción de oxígeno que composiciones idénticas en polietilenos y polipropilenos más rígidos tales como los concentrados A-D.

Tabla I

Rendimiento de Absorción de Oxígeno de los Gránulos Concentrados Captadores de Oxígeno en Diversas Resinas Portadoras

Composición de resina concentrada:

20 % en peso	Hierro
20 % en peso	Sal
10 % en peso	SAP
50 % en peso	Resina portadora (Resina polimérica)

Conc. N°	Resina portadora	Tipo/comonomero	Absorción de oxígeno del concentrado captador de oxígeno (cm ³ de O ₂ /g de Fe) a 22 °C, 100% de HR		
			3 días	7 días	28 días
I	Dow Affinity PF 1140	mPE/octeno	38,43	55,59	91,95
II	Dow/DuPont Engage 8440	mPE/octeno	39,41	55,58	90,96
III	Exxon Exact 3131	mPE/hexeno	35	52	86
IV	Exxon Exact 4053	mPE/buteno	37	53	79
V	Exxon Exact 4151	mPE/hexeno	53	71	109
VI	Amoco EHPP	mPP/ninguno	31	45	76
		Tipo/Caucho de estireno			
VII	Shell Kraton D2103	SBS/35:65	135	166	185
VIII	Shell Kraton D2104	SBS/30:70	88	125	160
IX	Shell Kraton D2109	SBS/22:78	55	85	121
X	Shell Kraton G2701	SEBS/37:63	37	61	105

(continuación)

Absorción de oxígeno del concentrado captador de oxígeno (cm³ de O₂/g de Fe) a 22 °C, 100% de HR

Conc. N°	Resina portadora	Tipo/comonómero	3 días	7 días	28 días
XI	Shell Kraton G2705	SEBS/30:70	42	65	108
XII	Shell Kraton G2706	SEBS/21:79	81	105	138
XIII	SIBS	SIBS/30:70	58	79	97
XIV	Carbide ULDPE ETS9064	Tipo/comonómero Unipol/olefina superior	69	103	137
XV	Dow VLDPE Attane 4202	Solución de LP/olefina superior	42	58	88
A	Dow Dowlex LLDPE2032	Ziegler-Nafta/olefina superior	25	35	61
B	Amoco PP7200p	Ziegler-Natta/ninguno	13	21	39
C	Dow LDPE 6401	Radical/ninguno	20	31	60
D	Westlake LDPE EF412	Radical/ninguno	20	32	55

Tabla II

Propiedades De Dureza De Shore Y Módulo Secante De Resinas Portadoras En Una Composición Captadora De Oxígeno

5

Conc. N°	Resina portadora	Tipo/comonómero	Shore D	Módulo secante al 1 % (kPA)
I	Dow Affinity PF 1140	mPE/octeno	35,6	35542,47
II	Dow/DuPont Engage 8440	mPE/octeno	37,2	45505,40
III	Exxon Exact 3131	mPE/hexeno	40,6	58246,91
IV	Exxon Exact 4053	mPE/buteno	29,9	19760,37
V	Exxon Exact 4151	mPE/hexeno	37,7	45250,29
VI	Amoco EHPP	mPP/ninguno	19,5	12665,67
		Tipo/Caucho de estireno		
VII	Shell Kraton D2103	SBS/35:65	19,0	9556,13
VIII	Shell Kraton D2104	SBS/30:70	8,1	5715,75
IX	Shell Kraton D2109	SBS/22:78	10,3	3130,22
X	Shell Kraton G2701	SEBS/37:63	12,8	11762,46
XI	Shell Kraton G2705	SEBS/30:70	9,1	7763,50
XII	Shell Kraton G2706	SEBS/21:79	5,9	1296,21
XIII	SIBS	SIBS/30:70	10,9	2353,53
		Tipo/comonómero		
XIV	Carbide ULDPE ETS9064	Unipol/olefina superior	42,0	137895,15
XV	Dow VLDPE Attane 4202	Solución de LP/olefina superior	42,1	130310,91
A	Dow Dowlex LLDPE2032	Ziegler-Natta/olefina superior	47,5	255898,92
B	Amoco PP7200p	Ziegler-Natta/ninguno	72,4	1213477,28
C	Dow LDPE 6401	Radical/ninguno	46,1	182890,33
D	Westlake LDPE EF412	Radical/ninguno	46,2	181918,17

Los resultados de absorción de oxígeno del Ejemplo 11 demuestran que las composiciones captadoras de oxígeno en resinas blandas y flexibles absorben más oxígeno por gramo de hierro que las resinas más duras y rígidas, tales como LDPE, LLDPE y PP. Aunque no hay una relación lineal entre la blandura y la flexibilidad de una resina y la captación de oxígeno, existe una mejora probada en su conjunto entre resinas blandas y flexibles y resinas duras y rígidas. Todas las resinas con un Shore D por debajo de 45 y un módulo secante al 1 % secante por debajo de

10

172.368,93 kPa aproximadamente absorben más oxígeno por gramo de hierro que aquellas resinas con un Shore D superior a 45 y un módulo secante al 1 % secante superior a 172.368,93 kPa. Se cree que la estructura molecular flexible de las resinas blandas facilita el contacto íntimo de los componentes captadores de oxígeno. Esto permite que el electrolito y el componente acidificante promuevan la oxidación del hierro en la resina.

- 5 Como se muestra en la Tabla I, los copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno de la serie D de Kraton® funcionan particularmente bien. Esta absorción de oxígeno mejorada puede deberse en parte a la absorción de oxígeno por los dobles enlaces carbono-carbono en los segmentos de butadieno del copolímero en bloque de estireno-butadieno.

Ejemplo 12

- 10 Se prepararon películas captadoras de oxígeno de polietileno de baja densidad mezclando cada uno de los 19 concentrados del Ejemplo 11 que tienen las mismas propiedades de Shore D y módulo secante al 1 % enumerados anteriormente con una resina Dow LDPE 640i en una relación de 1/1, y la preparación de películas extruidas utilizando un extrusor Haake sencillo. Las temperaturas zonales del tonel del extrusor se fijaron en la forma siguiente: zona 1 - 190 °C, zona 2 - 200 °C, zona 3 - 210 °C, y zona del troquel - 200 °C. Las películas extruidas
 15 tenían un espesor nominal de 0,1225 mm. Las películas resultantes, designadas Película I - XV y Película Comparativa A - D, se midieron para un rendimiento captador de oxígeno de acuerdo con el Ensayo de Absorción de Oxígeno descrito anteriormente a las 72 horas (3 días), 168 horas (7 días), y 672 horas (28 días). Los resultados están tabulados a continuación. Este Ejemplo demuestra que las películas captadoras de oxígeno de LDPE de la presente invención que emplean hierro, cloruro sódico y SAP en un concentrado de resina polimérica portadora
 20 blanda y flexible mezclado con la resina de LDPE proporcionan una mejor eficacia de absorción de oxígeno que composiciones idénticas en concentrados A-D de polietileno y polipropileno más rígidos mezclados con la resina de película de LDPE.

TABLA III

25 Comportamiento De La Absorción De Oxígeno De Películas Por Extrusión Que Contienen Composiciones Captadoras De Oxígeno En Diversas Resinas Portadoras

Composición de película por extrusión:

50 % en peso
 50 % en peso

Concentrado de resina de la Tabla I
 Resina de película de LDPE

Absorción de oxígeno del concentrado captador de oxígeno (cm³ de O₂/g de Fe) a 22 °C, 100% de HR

Conc. Nº	Resina portadora	Tipo/comonómero	3 días	7 días	28 días
I	Dow Affinity PF 1140	mPE/octeno	77	96	126
II	Dow/DuPont Engage 8440	mPE/octeno	54	64	84
III	Exxon Exact 3131	mPE/hexeno	82	100	127
IV	Exxon Exact 4053	mPE/buteno	64	73	92
V	Exxon Exact 4151	mPE/hexeno	75	88	116
VI	Amoco EHPP	mPP/ninguno	73	85	94
			Tipo/Caucho de estireno		
VII	Shell Kraton D2103	SBS/35:65	110	128	143
VIII	Shell Kraton D2104	SBS/30:70	85	95	111
IX	Shell Kraton D2109	SBS/22:78	104	156	187
X	Shell Kraton G2701	SEBS/37.63	47	64	81
XI	Shell Kraton G2705	SEBS/30:70	47	62	79
XII	Shell Kraton G2706	SEBS/21:79	63	69	84

(continuación)

Absorción de oxígeno del concentrado captador de oxígeno (cm³ de O₂/g de Fe) a 22 °C, 100% de HR

Conc. Nº	Resina portadora	Tipo/comonómero Tipo/Caucho de estireno	Absorción de oxígeno del concentrado captador de oxígeno (cm ³ de O ₂ /g de Fe) a 22 °C, 100% de HR		
			3 días	7 días	28 días
XIII	SIBS	SIBS/30:70 Tipo/comonómero	80	107	122
XIV	Carbide ULDPE ETS9064	Unipol/olefina superior	57	68	87
XV	Dow VLDPE Attane 4202	Solución de LP/olefina superior	66	88	119
A	Dow Dowlex LLDPE2032	Ziegler-Natta/olefina superior	36	40	61
B	Amoco PP7200p	Ziegler-Natta/ninguno	18	28	43
C	Dow LDPE 6401	Radical/ninguno	44	57	79
D	Westlake LDPE EF412	Radical/ninguno	44	51	65

5 Los resultados de absorción de oxígeno del Ejemplo 12 demuestran que las composiciones captadoras de oxígeno en concentrados de resina blandos y flexibles que se mezclan adicionalmente con LDPE para formar películas de LDPE, absorben más oxígeno por gramo de hierro que esas mismas composiciones en resinas concentradas más rígidas y duras mezcladas adicionalmente con LDPE para formar películas de LDPE. La comparación de los resultados del Ejemplo 11 con el Ejemplo 12, muestra que algunas resinas absorben oxígeno más eficazmente en su forma concentrada. Pero en general, las resinas portadoras blandas y flexibles se comportaron mejor que las resinas portadoras duras y rígidas en concentrados y películas. Se cree que la diferencia en los resultados entre la absorción del concentrado frente a la película puede deberse a la compatibilidad de la resina portadora concentrada y la resina de película. Creemos que si la resina portadora concentrada fuese miscible con la resina de película cuando se mezcla con la resina de película, es posible que no existiesen las regiones de la resina blanda y flexible que contienen la composición captadora de oxígeno. Si esas regiones no existen, la resina de película dura y rígida puede desempeñar la capacidad de absorción del oxígeno de la composición captadora de oxígeno de la misma forma que las resinas duras y rígidas reducen la absorción en forma de concentrado de resina. Por ejemplo, la serie Kraton G absorbe más oxígeno por gramo de hierro en forma de concentrado frente a la película de LDPE. Esto puede deberse al hecho de que los copolímeros en bloque de estireno-estireno-etileno-butileno se mezclan fácilmente en LDPE. Esta miscibilidad puede causar la descomposición de las regiones de resinas blandas y flexibles, dejando los componentes captadores de oxígeno en la resina de LDPE más rígida.

Ejemplo 13

De acuerdo con el Ejemplo 11, se elaboró una preparación de mezcla en seco de principios captadores de oxígeno de la siguiente manera: se mezclaron polvo de hierro (SMC A-131); cloruro sódico (Morton EF325), y pirofosfato ácido de sodio (Monsanto SAP-28) a una relación ponderal de Fe:NaCl:SAP de 2:2:1 en un mezclador Henschel con una mezcla intensiva. La mezcla en polvo se compuso en dos resinas separadas (Dow/DuPont Engage 8440 y Dow Affinity PF1140) a una relación ponderal de 1/1 en un extrusor de doble hélice ZSK-30 para preparar gránulos concentrados de resina captadora de oxígeno designados Concentrados C-1 y C-2. Se prepararon películas captadoras de oxígeno de polipropileno mezclando cada uno de los concentrados con resina de polipropileno Amoco PP6219 a una relación de 1/1, y la preparación de películas de extrusión de 5 ml usando un extrusor de una sola hélice Haake de acuerdo con el Ejemplo 12. Las películas resultantes, designadas F-1 y F-2, se midieron para el rendimiento de captación de oxígeno de acuerdo con el Ensayo de Absorción de Oxígeno descrito anteriormente a las 72 horas (3 días), 168 horas (7 días), y 672 horas (28 días). Los resultados están tabulados a continuación. Este Ejemplo demuestra que el mPE es tan eficaz como una resina portadora polimérica en polipropileno como diluyente como cuando el LDPE es el diluyente.

Composición de resina concentrada:

20 % en peso	Hierro
20 % en peso	Sal
0 % en peso	Arcilla
10 % en peso	SAP
50 % en peso	Resina portadora

Conc. N°	Resina portadora	Tipo/comonómero
C-1	Dow/DuPont Engage 8440	mPE/octeno
C-2	Dow Affinity PF1140	mPE/octeno

Composición de película por extrusión:

50 % en peso	Resina concentrada C1-C2
50 % en peso	Resina de película Amoco PP6219

Absorción de oxígeno de la película por extrusión captadora de oxígeno (cm³ de O₂/g de Fe) a 22 °C, 100% de HR

Película N°	Concentrado	3 días	7 días	28 días
F-1	C-1	56	77	108
F-2	C-2	59	96	110

5 Los siguientes Ejemplos 14-16 demuestran el efecto de los componentes acidificantes deshidratados sobre el aspecto y la absorción de oxígeno de las películas captadoras de oxígeno. En cada uno de los ejemplos siguientes, se usó una temperatura de extrusión elevada –por encima de 270 °C– para aproximarse a la temperatura del procedimiento de recubrimiento por extrusión a alta temperatura.

Ejemplo de referencia 14

Calcinación de SAP

10 Se calcinó pirofosfato ácido de sodio comercial de calidad alimentaria (Na₂H₂P₂O₇, Monsanto SAP-28) a 350 °C durante 2 horas en un horno microondas para dar un producto deshidratado. La pérdida de peso durante la calcinación fue del 8,1 % en peso. El pH de una suspensión/solución acuosa al 0,1 % en peso de SAP deshidratado fue de 5,6. El SAP deshidratado se molió y se tamizó en un polvo fino, y a continuación se mezcló con polvo de hierro (SMC A-131), sal en polvo (Morton EF325) a una relación ponderal de hierro/sal/SAP deshidratado de 2/2/1

15 en un mezclador Waring con una mezcla intensiva. La mezcla de polvo se mezcló adicionalmente con polvo de resina de LLDPE Exxon (Escorene LL-5002.09) a una relación de compuesto inorgánico/resina en el mezclador de 1/3.

20 La mezcla se compuso en una composición de resina captadora de oxígeno, y se elaboró adicionalmente en una película extruida sobre un extrusor Haake a 310 °C. El perfil de temperaturas del extrusor fue de 280, 295, 310, y 265 °C en la zona 1, 2, 3 y 4 (troquel). La temperatura de fusión de polímero fue de 310 °C. La película extruida (designada Película I) mostraba un aspecto limpio y liso, sin huecos o burbujas en la película. El comportamiento de absorción de oxígeno de la muestra de película se midió y se comprobó que era bueno, como se muestra en la Tabla IV.

25 Para su comparación, el pirofosfato ácido de sodio comercial de calidad alimentaria (Na₂H₂P₂O₇, Monsanto SAP-28) se usó sin calcinación. El pH de la suspensión/solución acuosa al 0,1 % en peso de SAP era de 4,2. Se mezcló con polvo de hierro (SMC A-131), sal en polvo (Morton EF325) a una relación ponderal de hierro/sal/SAP de 2/2/1 en un mezclador Waring con una mezcla intensiva. La mezcla de polvo se mezcló adicionalmente con polvo de resina de LLDPE Exxon (Escorene LL-5002.09) a una relación de compuesto inorgánico/resina en el mezclador de 1/3.

30 La mezcla de componentes captadores de oxígeno y resina se compuso en una resina captadora de oxígeno, y se elaboró adicionalmente en una película extruida sobre un extrusor Haake a 310 °C. El perfil de temperaturas del extrusor fue de 280, 295, 310, y 265 °C en la zona 1, 2, 3 y 4 (troquel). La temperatura de fusión de polímero fue de 310 °C. La película extruida (designada Película A) mostraba un mal aspecto con muchos huecos y burbujas grandes en la película. El comportamiento de absorción de oxígeno de la muestra de película se midió y se comprobó que era bueno, como se muestra en la Tabla IV.

35 **Ejemplo de referencia 15**

Calcinación de MCP

40 Se calcinó fosfato monocálcico monohidratado comercial de calidad alimentaria (CaH₄(PO₄)-H₂O, Rhone-Poulenc Regent 12xx) a 350 °C durante 2 horas en un horno microondas para dar un producto deshidratado. La pérdida de peso durante la calcinación fue del 18,6 % en peso. El pH de la suspensión/solución acuosa al 0,1 % en peso del MCP deshidratado era de 3,0.

Se molió y se tamizó en un polvo fino, y a continuación se mezcló con polvo de hierro (SMC A-131), sal en polvo (Morton EF325) a una relación ponderal de hierro/sal/MCP deshidratado de 2/2/1 en un mezclador Waring con una

mezcla intensiva. La mezcla de polvo se mezcló adicionalmente con polvo de resina de LLDPE Exxon (Escorene LL-5002.09) a una relación de compuesto inorgánico/resina en el mezclador de 1/3.

5 La mezcla de componentes captadores de oxígeno y resina se compuso en una resina captadora de oxígeno, y se elaboró adicionalmente en una película extruida sobre un extrusor Haake a 310 °C. El perfil de temperaturas del extrusor fue de 280, 295, 310, y 265 °C en la zona 1, 2, 3 y 4 (troquel). La temperatura de fusión de polímero fue de 310 °C. La película extruida (designada Película II) mostraba un aspecto limpio y liso, sin huecos o burbujas en la película. El comportamiento de absorción de oxígeno de la muestra de película se midió y se comprobó que era bueno, como se muestra en la Tabla IV.

10 Para su comparación, el fosfato monocálcico monohidratado comercial de calidad alimentaria ($\text{CaH}_4(\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, Rhone-Poulenc Regent 12xx) se usó sin calcinación. El pH de la solución (suspensión) acuosa al 0,1 % en peso de MCP era de 4,0. Se mezcló con polvo de hierro (SMC A-131), sal en polvo (Morton EF325) a una relación ponderal de hierro/sal/MCP de 2/2/1 en un mezclador Waring con una mezcla intensiva. La mezcla de polvo se mezcló adicionalmente con polvo de resina de LLDPE Exxon (Escorene LL-5002.09) a una relación de compuesto inorgánico/resina en el mezclador de 1/3.

15 La mezcla de componentes captadores de oxígeno y resina se compuso en una resina captadora de oxígeno, y se elaboró adicionalmente en una película extruida sobre un extrusor Haake a 310 °C. El perfil de temperaturas del extrusor fue de 280, 295, 310, y 265 °C en la zona 1, 2, 3 y 4 (troquel). La temperatura de fusión de polímero fue de 310 °C. La película extruida (designada Película B) mostraba un mal aspecto con muchos huecos y burbujas grandes en la película. El comportamiento de absorción de oxígeno de la muestra de película se midió y se comprobó que era bueno, como se muestra en la Tabla IV.

Ejemplo de referencia 16

Calcinación de STMP

25 Se calcinó trimetafosfato de sodio comercial de calidad alimentaria ($(\text{NaPO}_3)_3$, Monsanto STMP) a 350 °C durante 1 hora en un horno microondas para dar un producto deshidratado. La pérdida de peso durante la calcinación fue del 0,5 % en peso. El pH de la suspensión/solución acuosa al 0,1 % en peso de STMP deshidratado era de 5,4. Se molió y se tamizó en un polvo fino, y a continuación se mezcló con polvo de hierro (SMC A-131), sal en polvo (Morton EF325) a una relación ponderal de hierro/sal/STMP deshidratado de 2/2/1 en un mezclador Waring con una mezcla intensiva. La mezcla de polvo se mezcló adicionalmente con polvo de resina de LLDPE Exxon (Escorene LL-5002.09) a una relación de compuesto inorgánico/resina en el mezclador de 1/3.

30 La mezcla de componentes captadores de oxígeno y resina se compuso en una resina captadora de oxígeno, y se elaboró adicionalmente en una película extruida sobre un extrusor Haake a 310 °C. El perfil de temperaturas del extrusor fue de 280, 295, 310, y 265 °C en la zona 1, 2, 3 y 4 (troquel). La temperatura de fusión de polímero fue de 310 °C. La película extruida (designada Película III) mostraba un aspecto limpio y liso, sin huecos o burbujas en la película. El comportamiento de absorción de oxígeno de la muestra de película se midió y se comprobó que era bueno, como se muestra en la Tabla IV.

35 Para su comparación, el trimetafosfato de sodio comercial de calidad alimentaria ($(\text{NaPO}_3)_3$, Monsanto STMP) se usó sin calcinación. El pH de la solución (suspensión) acuosa al 0,1 % en peso de STMP era de 5,2. Se mezcló con polvo de hierro (SMC A-131), sal en polvo (Morton EF325) a una relación ponderal de hierro/sal/STMP de 2/2/1 en un mezclador Waring con una mezcla intensiva. La mezcla de polvo se mezcló adicionalmente con polvo de resina de LLDPE Exxon (Escorene LL-5002.09) a una relación de compuesto inorgánico/resina en el mezclador de 1/3.

45 La mezcla de componentes captadores de oxígeno y resina se compuso en una resina captadora de oxígeno, y se elaboró adicionalmente en una película extruida sobre un extrusor Haake a 310 °C. El perfil de temperaturas del extrusor fue de 280, 295, 310, y 265 °C en la zona 1, 2, 3 y 4 (troquel). La temperatura de fusión de polímero fue de 310 °C. La película extruida (designada Película C) mostraba un cierto mal aspecto con pequeños/algunos huecos y burbujas en la película. El comportamiento de absorción de oxígeno de la muestra de película se midió y se comprobó que era bueno, como se muestra en la Tabla IV.

Contra-ejemplo D:

Sin componente acidificante

50 Se mezclaron polvo de hierro (SCM A-131) y sal en polvo (Morton EF325) en una relación 1/1 en un mezclador Waring con una mezcla intensiva. En la formulación no se usó componente acidificante. La mezcla de polvo se mezcló adicionalmente con polvo de resina de LLDPE Exxon (Escorene LL-5002.09) a una relación de compuesto inorgánico/resina en el mezclador de 1/3.

55 La mezcla de componentes captadores de oxígeno y resina se compuso en una resina captadora de oxígeno, y se elaboró adicionalmente en una película extruida sobre un extrusor Haake a 310 °C. El perfil de temperaturas del extrusor fue de 280, 295, 310, y 265 °C en la zona 1, 2, 3 y 4 (troquel). La temperatura de fusión de polímero fue de

310 °C. La película extruida (designada Película D) mostraba un aspecto limpio y liso, sin huecos o burbujas en la película. El comportamiento de absorción de oxígeno de la muestra de película se midió y se comprobó que era malo, como se muestra en la Tabla IV.

Tabla IV

5 Comportamiento De Absorción De Oxígeno De Películas Captadoras De Oxígeno

ID de la muestra	Modificador del pH	Aspecto de la Película	Absorción de oxígeno (cm³ de O₂/g de Fe) después de 6 días, a 22 °C, 100% de HR
Película I	SAP Calcinado	Bueno, sin huecos	44,0
Película II	MCP Calcinado	Bueno, sin huecos	65,5
Película III	STMP Calcinado	Bueno, sin huecos	38,5
Película A	SAP	Malo, huecos muy grandes	165
Película B	MCP	Malo, huecos muy grandes	158
Película C	STMP	Algo malo, pequeños	53,0
Película D	Sin componente acidificante	Bueno, sin huecos	12,2

Los resultados de absorción de oxígeno de la Tabla IV demuestran dos puntos importantes. En primer lugar, que el uso de un componente acidificante mejora la absorción de oxígeno del hierro, independientemente de si el componente acidificante contiene hidrato o está deshidratado. En segundo lugar, que existe un compromiso entre la absorción de oxígeno y el aspecto de la película cuando se usan componentes acidificantes hidratados frente a componentes acidificantes deshidratados. Si la temperatura de fabricación de la película o artículo está por debajo de la temperatura de deshidratación del componente acidificante hidratado, el componente acidificante hidratado se puede usar sin la generación de huecos o burbujas. No obstante, si la temperatura de fabricación está por encima de la temperatura de deshidratación del componente acidificante hidratado, se debe usar un componente acidificante calcinado. Aunque la absorción de oxígeno disminuye cuando se usan componentes acidificantes calcinados, el aspecto de la película es lisa sin huecos o burbujas. La selección del componente acidificante dependerá de la aplicación de uso final, pero siempre se debe usar un componente acidificante –hidratado o calcinado– para conseguir un incremento de la absorción de oxígeno.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición captadora de oxígeno que comprende un componente metálico oxidable un componente electrolítico,
5 un componente acidificante no electrolítico y una resina polimérica con un módulo secante al 1% inferior a 172.368,93 kPa aproximadamente, medido de acuerdo con la norma ASTM D 882-3, y/o una dureza Shore D inferior a 45 aproximadamente, medida de acuerdo con la norma ASTM D 2240.
- 10 2. La composición captadora de oxígeno de la reivindicación 1 en la que la resina polimérica está seleccionada del grupo que consiste en: polietilenos de metaloceno, copolímeros en bloque de estireno-caucho, polietilenos de muy baja densidad, polietilenos de ultra baja densidad, y homopolipropileno elastomérico.
3. La composición captadora de oxígeno de la reivindicación 2 en la que la resina polimérica es polietileno de metaloceno.
- 15 4. La composición captadora de oxígeno de la reivindicación 2 en la que la resina polimérica es un copolímero en bloque de estireno-caucho.
5. La composición captadora de oxígeno de la reivindicación 4 en la que el copolímero en bloque de estireno-caucho está seleccionado del grupo que consiste en copolímero en bloque de estireno etileno-butileno, copolímero en bloque de estireno-butadieno, y copolímero en bloque de estireno-isobutileno.
- 20 6. La composición captadora de oxígeno de la reivindicación 1 que comprende de 5 aproximadamente a 150 partes en peso aproximadamente del metal oxidable más electrolito más componentes acidificantes por cien partes en peso de la resina polimérica.
7. La composición captadora de oxígeno de la reivindicación 1 en la que el componente acidificante está seleccionado del grupo que consiste en pirofosfato ácido de sodio, fosfato monocálcico, pirofosfato ácido de sodio calcinado y fosfato monocálcico calcinado.
- 25 8. La composición captadora de oxígeno de la reivindicación 1 en forma de un artículo fabricado.
9. La composición captadora de oxígeno de la reivindicación 1 en forma de concentrado.
10. La composición captadora de oxígeno de la reivindicación 9 mezclada adicionalmente con una segunda resina polimérica en forma de artículo fabricado.
- 30 11. La composición captadora de oxígeno de la reivindicación 9 que comprende adicionalmente al menos una resina polimérica que tiene un módulo secante al 1% y una dureza Shore D superior o igual a la resina concentrada.
12. La composición captadora de oxígeno de la reivindicación 1 que comprende hierro como componente metálico oxidable, cloruro sódico como componente electrolítico,
35 un componente acidificante no electrolítico seleccionado del grupo que consiste en: pirofosfato ácido de sodio, fosfato monocálcico, pirofosfato ácido de sodio calcinado o fosfato monocálcico calcinado o sus mezclas; y una resina polimérica con un módulo secante al 1% inferior a 172.368,93 kPa aproximadamente, medido de acuerdo con la norma ASTM D 882-3, y/o una dureza Shore D inferior a 45 aproximadamente, medido de acuerdo con la norma ASTM D 2240,
40 en la que la relación ponderal de cloruro sódico a componente acidificante no electrolítico es de 10/90 aproximadamente a 90/10 aproximadamente y están presentes de 50 aproximadamente a 200 partes en peso aproximadamente de cloruro sódico y del componente acidificante no electrolítico por cada cien partes en peso de hierro.