

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 494**

51 Int. Cl.:

C08L 67/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

B65D 81/00 (2006.01)

C08G 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2010 E 10006748 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2402396**

54 Título: **Material plástico depurador del oxígeno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2015

73 Titular/es:

**CLARIANT MASTERBATCHES (ITALIA) S.P.A.
(100.0%)**

**Via Lainate, 26
20010 Pogliano Milanese, IT**

72 Inventor/es:

FAVA, FLAVIO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 533 494 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material plástico depurador del oxígeno

5 El presente invento se refiere a unos métodos para iniciar la depuración del oxígeno mediante el suministro de una composición de poliéster que comprende un compuesto orgánico, que es líquido a la temperatura ambiente, unos catalizadores del tipo de metales de transición y una poliamida, para aumentar la calidad y la vida útil de unos productos que son sensibles al oxígeno. Más particularmente, el presente invento se refiere a un material sintético plástico y a unos artículos que comprenden un poliéster y una poliamida, que tienen unos excelentes propiedades de barrera contra los gases y unos cortos o despreciables períodos de tiempo de inducción de la depuración del oxígeno.

10 Para las finalidades del invento, unas tandas patrón (MB = acrónimo de masterbatches) son unas composiciones que contienen un soporte polimérico o un vehículo líquido y un aditivo, en donde el aditivo está presente en la tanda patrón en unas concentraciones más altas que en la aplicación final o en el artículo final, y el soporte no tiene por qué ser el polímero orgánico de la aplicación final o del artículo final. Unas concentraciones preferidas de los aditivos en un intervalo de tandas patrón que es de manera preferible de desde 0,5 hasta 90 % en peso, de manera
15 preferible de desde 1 hasta 80 % en peso, estando el valor del % en peso basado en cada caso en el peso total de la tanda patrón.

20 Para las finalidades del invento, las combinaciones (CO) son unas composiciones que comprenden un polímero orgánico y un aditivo, en las que el aditivo está presente en la combinación en la concentración deseada para la aplicación final o para el artículo final, y el polímero orgánico es el polímero orgánico de la aplicación final o del artículo final, de manera tal que la combinación es meramente llevada a la forma deseada de la aplicación final o del artículo final por medio de un proceso de conformación física.

25 El envasado de productos para cuidados personales, médicos, farmacéuticos, domésticos, industriales, alimenticios y de bebida requiere unas altas propiedades de barrera contra el oxígeno y el dióxido de carbono con el fin de conservar la frescura del contenido de los envases. Unos recipientes que están hechos exclusivamente de un vidrio o un metal proporcionan una excelente barrera tanto contra la salida de sustancias desde el recipiente como contra la entrada o el ingreso de unas sustancias procedentes del medio ambiente. En la mayor parte de los casos, la permeación de los gases a través de un recipiente de vidrio o de un metal es despreciable. Unos recipientes que están hechos de unos polímeros, en su totalidad o en ciertas partes, generalmente no poseen la vida útil ni las propiedades de barrera que poseen los recipientes de vidrio o metálicos. Se han propuesto un cierto número de
30 soluciones para solventar los problemas que están asociados con los recipientes de materiales sintéticos plásticos. Un material corrientemente usado en unas aplicaciones de envasado es una resina de poli(tereftalato de etileno), a la que a continuación se hace referencia como un PET. Un PET tiene un cierto número de ventajosas propiedades para su uso en aplicaciones de envasado, pero no posee las propiedades de barrera contra los gases que se requieren o desean en muchas aplicaciones. Por ejemplo, aunque un PET tiene unas buenas propiedades de
35 barrera contra el oxígeno para las bebidas refrescantes carbonatadas, él no ha sido útil como un material de envasado para otros productos, tales como una cerveza, que pierden rápidamente su aroma debido a la migración de oxígeno dentro de la botella.

40 Unas mezclas preparadas que contienen pequeñas cantidades de unas poliamidas con alto efecto de barrera, tales como una poli(m-xilileno adipamida), a la que típicamente se conoce comercialmente como MXD6, con unos poliésteres tales como un PET, aumentan las propiedades de barrera pasivas de un PET. Para reducir aún más la entrada de oxígeno dentro del contenido del envase, se le pueden añadir a la mezcla de PET y poliamida pequeñas cantidades de unas sales de metales de transición con el fin de catalizar y promover activamente la oxidación del polímero de poliamida, aumentado con ello más aún las características de barrera contra el oxígeno que posee el envase.

45 La depuración activa del oxígeno de muchas mezclas preparadas de metales de transición depuradores del oxígeno y de poliamidas con un PET no comienza inmediatamente en un grado significativo. El "período de tiempo de inducción" que es el período de tiempo que transcurre desde la conformación del artículo y su llenado hasta el momento en que comience una útil actividad depuradora del oxígeno conduciendo a una significativa reducción de la velocidad de transmisión del oxígeno, de muchas mezclas preparadas de una poliamida y una sal de cobalto en un
50 PET se extiende bien dentro del ciclo de vida de un envase llenado, de manera tal que se hace a estas mezclas preparadas prácticamente inútiles como depuradoras activas del oxígeno. En muchos casos, el período de tiempo de inducción es tan largo que no tiene lugar ninguna depuración significativa del oxígeno antes de que se haya consumido el contenido del envase, de manera tal que ya no tiene ningún sentido práctico referirse a un período de tiempo de inducción.

55 Los documentos de patentes de los EE.UU. US 5021515A, US 5639815A y US 595527A de Cochran y colaboradores, describen el uso de una sal de cobalto como el preferido catalizador del tipo de un metal de transición y de una MXD6 como la poliamida preferida. Se menciona que las propiedades depuradoras de las

composiciones no surgen inmediatamente después de la mezcladura, sino solamente después de un envejecimiento. Este retraso, al que se hace referencia como el período de tiempo de inducción, puede llegar a 30 días y puede ser contrarrestado por unas costosas técnicas de envejecimiento (un envejecimiento prolongado a la temperatura ordinaria o un envejecimiento acelerado por unas elevadas temperaturas) o por unos más altos niveles de un catalizador de oxidación.

Se han realizado muchos trabajos con el fin de mejorar las propiedades de barrera contra el oxígeno de unas composiciones depuradoras del oxígeno y de reducir al mínimo los correspondientes períodos de tiempo de inducción.

Unas mejoradas composiciones depuradoras del oxígeno, que están basadas en unas mezclas preparadas de unos metales de transición y de unas poliamidas en un PET, han sido descritas en el documento US 5302430A y en el documento de patente europea EP 0527903B1. En el primero de los documentos, unos largos períodos de tiempo de inducción característicos de una composición que comprende una MXD6 y unas sales de cobalto son adscritos a la presencia de unos compuestos de fósforo que son incorporados durante la polimerización de una poliamida y/o son añadidos durante la fase de estabilización. En la segunda descripción, se cree que la mejora de las propiedades de barrera contra el oxígeno es debida a los grupos activados en la poliamida "parcialmente disociada o degradada" que se ha usado, que son más sensibles a una reacción con oxígeno en presencia de unos iones metálicos en comparación con unas poliamidas no activadas.

Otro enfoque para depurar el oxígeno consiste en usar unas composiciones depuradoras del oxígeno, que comprenden un hidrocarburo etilénicamente insaturado, oxidable, y un catalizador del tipo de un metal de transición. Los documentos US 5310497A, US 5211875A, US 5346644A y US 5350622A describen el uso de unos poli(1,2-butadienos) como los hidrocarburos etilénicamente insaturados; los documentos US 5021515A y US 5211875A describen el uso de un polímero oxidable, tal como una poliamida, un poliisopreno, un polibutadieno, o unos copolímeros de los mismos, específicamente unos copolímeros de bloques de los mismos, tales como los de estireno y butadieno.

Es conocido que las composiciones depuradoras del oxígeno, que comprenden unos polímeros insaturados y un catalizador del tipo de un metal de transición pueden ser estimuladas o activadas por calor después de la conformación de un artículo de envasado a partir de la composición. Dichas composiciones y dichos métodos se describen en el documento de solicitud de patente internacional WO 02/33024 A2. En estos casos, la composición o el artículo es inmediatamente activo/a y se espera que se beneficie de los métodos de almacenamiento que se han descrito.

Los documentos US 5211875A y US 5811027A describen unos métodos para reducir al mínimo el período de tiempo de inducción de unas composiciones depuradoras del oxígeno por el recurso de iniciar la depuración del oxígeno a través de una exposición a una radiación. Ambos documentos enseñan unos métodos que recurren a una radiación que comprende los rayos UV (ultravioletas) o la luz visible, siendo preferidas unas longitudes de onda que comprenden una radiación de UV, y en la presencia de un agente fotoiniciador con el fin de facilitar o controlar aún más la iniciación de las propiedades depuradoras del oxígeno. Dichos sistemas de iniciación con rayos UV son especialmente útiles para unas composiciones depuradoras del oxígeno que comprenden unos polímeros no aromáticos.

Aunque una estimulación por rayos UV permite el control de cuándo se inicia la depuración del oxígeno, tiene ciertas limitaciones el uso de dichos métodos que recurren a una radiación de UV para una inducción de la depuración del oxígeno. En primer lugar, unas composiciones depuradoras del oxígeno pueden comprender unos materiales que son opacos a una radiación de UV, limitando de esta manera la capacidad de la radiación UV para activar la depuración del oxígeno. Por ejemplo, unas composiciones depuradoras del oxígeno, que comprenden unos polímeros tales como un poli(tereftalato de etileno) (PET) o un poli(naftalato de etileno) (PEN), son difíciles de estimular usando unos métodos de iniciación por rayos UV, puesto que estos polímeros absorben una luz UV. Más aún, debido a las restricciones geométricas y físicas que están asociadas con una radiación de UV, puede ser difícil conseguir un tratamiento uniforme con rayos UV de unos artículos de envasado angulares previamente conformados, que depuran el oxígeno.

Existe una necesidad de la fácil iniciación de la depuración del oxígeno en unas composiciones depuradoras del oxígeno, que sea eficiente independientemente de que estén presentes o no unos materiales opacos a la radiación UV. También es deseable tener unos métodos de iniciar la depuración del oxígeno, que sean eficaces con unas composiciones depuradoras del oxígeno que comprendan unos polímeros aromáticos. Podrían ser útiles unos métodos mejorados para la iniciación uniforme de la depuración del oxígeno en unos artículos de envasado angulares. Más aún, sería beneficioso tener unas composiciones depuradoras del oxígeno y unos artículos de envasado que no requieran una estimulación, p.ej. por unos agentes fotoiniciadores o por un tratamiento por calor, para una iniciación eficiente de la depuración del oxígeno.

De modo sorprendente, el uso de un compuesto orgánico inerte, que sea líquido a la temperatura ambiente, en unas composiciones de poliésteres y poliamidas que están basadas en metales de transición para la conformación de

unos artículos, p.ej. unos materiales de envasado para productos plásticos para cuidados personales, médicos, farmacéuticos, domésticos, industriales, alimenticios y de bebida, muestra una mejoría considerable del rendimiento de depuración del oxígeno y una considerable reducción o una eliminación completa de la depuración del oxígeno comparado con el de unas conocidas mezclas preparadas de poliésteres y poliamidas que están basadas en metales de transición, que no comprenden un compuesto orgánico líquido inerte. Se entiende que los compuestos orgánicos inertes no reaccionan con los componentes A hasta E en las condiciones de producción que seguidamente se describen.

Un objeto del invento es un material sintético plástico que comprende una composición Z, que contiene de desde 80 hasta 98,9 % en peso de un componente A que es un poliéster que resulta de la reacción de condensación de unos ácidos dibásicos y unos glicoles; de desde 1 hasta 10 % en peso de un componente B que es una poliamida; de desde 0,0001 a 0,8 % en peso de un componente C que es un catalizador del tipo de un metal de transición; de desde 0,01 hasta 2 % en peso de un componente D que es un compuesto orgánico que es líquido a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica y que se selecciona entre el conjunto que se compone de unas parafinas, unos ésteres de polioles, que son unos ésteres de glicoles, unos ésteres de glicerol, unos ésteres de poligliceroles, unos ésteres de sorbitán o unos ésteres de sacarosa; de desde 0 hasta 18 % en peso de un componente E que se selecciona entre el conjunto que se compone de unos colorantes, unos materiales de carga, unos agentes depuradores de ácidos, unos agentes auxiliares del tratamiento, unos agentes de acoplamiento, unos lubricantes, unos estearatos, unos agentes de soplado y expansión, unos alcoholes polivalentes, unos agentes de nucleación, unos agentes antioxidantes, unos agentes antiestáticos, unos agentes compatibilizadores para mezclas preparadas de poliésteres y poliamidas, unos agentes absorbentes de los rayos UV, unos agentes de deslizamiento, unos agentes contra la formación de vaho, unos agentes contra la condensación, unos agentes estabilizadores de suspensiones, unos agentes contra el apelmazamiento, unas ceras y una mezcla de estas sustancias, estando basado el valor de % en peso en el peso total de la composición Z y sumándose siempre hasta 100 % el porcentaje en peso de los componentes A, B, C, D y E.

De manera preferible, el componente A se selecciona entre el conjunto que se compone de unos poliésteres que resultan de la reacción de condensación de unos ácidos dibásicos y unos glicoles. Típicamente, el ácido dibásico comprende un ácido dibásico aromático, o un éster o anhídrido del mismo, y se selecciona entre el conjunto que se compone de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-1,4-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido difenoxietano-4,4'-dicarboxílico, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, y unas mezclas de los mismos. El ácido dibásico puede ser también un ácido o anhídrido de ácido dibásico alifático, tal como ácido adípico, ácido sebácico, ácido decano-1,10-dicarboxílico, ácido fumárico, anhídrido de ácido succínico, ácido succínico, ácido ciclohexano-diacético, ácido glutárico, ácido azelaico, y unas mezclas de los mismos. Se pueden usar también otros ácidos dibásicos aromáticos y alifáticos que son conocidos para unas personas expertas en la especialidad. De manera más preferible, el ácido dibásico comprende un ácido dibásico aromático, que opcionalmente comprende además hasta aproximadamente un 20 % en peso del componente del tipo de ácido dibásico, de un ácido dibásico alifático.

De manera preferible, el componente del tipo de glicol o diol del poliéster se selecciona entre el conjunto que se compone de etilen glicol, propilen glicol, butano-1,4-diol, dietilen glicol, un poli(etilen glicol), un poli(propilen glicol), neopentil glicol, un poli(tetrametilen glicol), 1,6-hexilen glicol, pentano-1,5-diol, 3-metil-pentanodiol-(2,4), 2-metil-pentanodiol-(1,4), 2,2,4-trimetil-pentanodiol-(1,3), 2-etil-hexanodiol-(1,3), 2,2-dietil-propanodiol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di-(hidroxi-etoxi) benceno, 2,2-bis-(4-hidroxi-ciclohexil) propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxi-fenil) propano, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxi-fenil) propano, 1,4-dihidroximetil-ciclohexano, y unas mezclas de los mismos. Se pueden usar también unos glicoles adicionales que son conocidos para unas personas expertas en la especialidad, como el componente del tipo de glicol del poliéster.

Dos poliésteres preferidos son un poli(tereftalato de etileno) (PET) y un poli(naftalato de etileno) (PEN). Los PET y PEN pueden ser unos homopolímeros, o unos copolímeros que contienen además hasta 10 por ciento en moles de un ácido dibásico que es diferente del ácido tereftálico o de un ácido naftaleno dicarboxílico y/o hasta 10 por ciento en moles de un glicol que es diferente del etilen glicol.

Un PEN se selecciona de manera preferible entre el conjunto que consiste en un poli(naftaleno 2, 6-dicarboxilato de etileno), un poli(naftaleno-1,4-dicarboxilato de etileno), un poli(naftaleno-1,6-dicarboxilato de etileno), un poli(naftaleno-1,8-dicarboxilato de etileno), y un poli(naftaleno-2,3-dicarboxilato de etileno). De manera más preferible, un PEN es un poli(naftaleno-2,3-dicarboxilato de etileno).

De manera más preferible, un componente A se selecciona entre el conjunto que se compone de un PET, p.ej. un PET de calidad para botellas vírgenes y un PET para el consumidor posterior (PC-PET), un copolímero de ciclohexano dimetanol y un PET (PETG), un poli(naftalato de etileno) (PEN), un poli(tereftalato de butileno) (PBT), y unas mezclas de los mismos.

De manera preferible, el componente B se selecciona entre el conjunto que se compone de unas poliamidas alifáticas y unas poliamidas parcialmente aromáticas.

Las poliamidas alifáticas pueden ser unas poliamidas plenamente alifáticas e incluyen un radical $-\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{NH}-$ o un radical $-(\text{CH}_2)_p\text{CONH}-$, en donde n, m y p son unos números enteros que, independientemente unos de otros, están situados en el intervalo de 1 a 10, de manera preferible de 4 a 6. De manera preferible, las poliamidas alifáticas incluyen una poli(hexametilen adipamida), una poli (caprolactama) y una poli(hexametilen adipamida)-co-caprolactama. Especialmente, la poliamida alifática es una poli((hexametilen-adipamida)-co-caprolactama).

Unas "poliamidas parcialmente aromáticas" dentro del significado del invento son polimerizadas a partir de una mezcla de monómeros o compuestos precursores aromáticos y no aromáticos,

De manera preferible, las poliamidas parcialmente aromáticas se seleccionan entre el conjunto que se compone de unas poliamidas que se forman a partir del ácido isoftálico, del ácido tereftálico, de un ácido ciclohexanodicarboxílico, de unos diácidos alifáticos con 6 a 12 átomos de carbono conjuntamente con la meta- o para-xileno diamina, la 1,3- o 1,4-ciclohexano(bis)metilamina, de unas diaminas alifáticas con 4 a 12 átomos de carbono, o de unos aminoácidos alifáticos con 6 a 12 átomos de carbono o a partir de unas lactamas con 6 a 12 átomos de carbono, en todas las combinaciones posibles, y a partir de otros diácidos y otras diaminas generalmente conocidos/as que forman poliamidas.

Las poliamidas parcialmente aromáticas pueden contener también pequeñas cantidades de unos comonómeros trifuncionales o tetrafuncionales tales como el anhídrido de ácido trimelítico, el dianhídrido de ácido piromelítico, o de otros poliácidos y otras poliaminas que forman poliamidas, que se conocen en la especialidad.

De manera más preferible, unas poliamidas parcialmente aromáticas se seleccionan entre el conjunto que se compone de una poli(m-xililen adipamida), una poli(hexametilen isoftalamida), una poli(hexametilen adipamida-co-isoftalamida), una poli(hexametilen adipamida-co-tereftalamida) y una poli(hexametilen isoftalamida-co-tereftalamida).

De manera incluso más preferible, la poliamida es una poli(m-xililen adipamida).

De manera preferible, el componente C es un catalizador del tipo de un metal de transición, que es activo para oxidar a un componente oxidable, tal como una poliamida, y para acelerar la velocidad de depuración del oxígeno. El mecanismo mediante el cual funciona este metal de transición para activar o promover la oxidación del polímero de poliamida, no es conocido con certidumbre. El catalizador puede ser o no consumido en la reacción de oxidación o, si es que es consumido, solamente puede ser consumido de un modo provisional convirtiéndolo de retorno a un estado activo catalíticamente. Tal como se señala en el documento US 5955527A, una cierta cantidad del catalizador se puede perder en reacciones secundarias, o el catalizador puede ser considerado como un agente iniciador que genera radicales libres, el cual a través de unas reacciones de cadenas ramificadoras conduce a la depuración del oxígeno de una manera que no es proporcional a la cantidad del catalizador.

De manera más preferible, el catalizador C está en la forma de una sal, siendo seleccionado el metal de transición entre las series de transición primera, segunda o tercera de la Tabla Periódica de los Elementos. Unos apropiados metales y sus estados de oxidación, incluyen, pero no se limitan a, manganeso II o III, hierro II o III, cobalto II o III, níquel II o III, cobre I o II, rodio II, III o IV y rutenio. El estado de oxidación del metal cuando se ha introducido no necesita ser necesariamente el de la forma activa. El metal es de manera preferible hierro, níquel, manganeso, cobalto o cobre, de manera más preferible manganeso o cobalto y de manera incluso más preferible cobalto. Unos apropiados iones de signo contrario para el metal incluyen, pero no se limitan a, los de cloruro, acetato, propionato, oleato, estearato, palmitato, 2-etil-hexanoato, neodecanoato o naftenato.

La sal metálica puede ser también un ionómero, en cuyo caso se emplea un ion de signo contrario polimérico. Dichos ionómeros son bien conocidos en la especialidad.

De manera incluso más preferible, la sal, el metal de transición y el ion de signo contrario o bien son dóciles con las reglamentaciones de los países en la cuestión de los materiales que están en contacto con los alimentos o, si es que son una parte de un artículo de envasado, no exhiben sustancialmente ninguna migración desde la composición depuradora del oxígeno hasta el contenido envasado. Unas sales particularmente preferibles incluyen el oleato de cobalto, el propionato de cobalto, el estearato de cobalto y el neodecanoato de cobalto.

El componente D es líquido a la temperatura ambiente, es decir a 20 hasta 30 °C, y a la presión atmosférica.

Las parafinas o los aceites minerales son de manera preferible unos hidrocarburos de C_{5-19} líquidos.

Los aceites vegetales se seleccionan de manera preferible entre el conjunto que se compone de aceites de ricino, aceites de soja, aceites de linaza y aceites de colza.

Unos ésteres de polioles incluyen unos ésteres de glicoles, unos ésteres de glicerol, unos ésteres de poliglicerol, unos ésteres de sorbitán y unos ésteres de sacarosa. De manera preferible los ésteres de polioles se seleccionan entre el conjunto que se compone de unos ésteres de glicerol y unos ésteres de sorbitán.

5 Los ésteres de glicerol son de manera preferible unos ésteres de glicerol con ácidos grasos. Los ésteres de glicerol con ácidos grasos se seleccionan de manera preferible entre el conjunto que se compone de los monoacilglicerol, diacilglicerol y triacilglicerol que se han obtenido por esterificación del glicerol con uno, dos o tres ácidos grasos saturados o insaturados. De manera más preferible, los monoacilglicerol se esterifican con los ácidos acético, láctico, succínico y cítrico.

10 Los ésteres de sorbitán son de manera preferible unos ésteres de sorbitol con ácidos grasos. Los ésteres de sorbitol con ácidos grasos se seleccionan de manera preferible entre el conjunto que se compone de los monoacil sorbitol, los diacil sorbitol y los triacil sorbitol que se han obtenido por esterificación del sorbitol con uno, dos o tres ácidos grasos saturados o insaturados. De manera más preferible, los ésteres de sorbitol con ácidos grasos se seleccionan entre el conjunto que se compone del monolaurato de sorbitán, del monooleato de sorbitán y del trioleato de sorbitán.

15 Opcionalmente, la composición Z comprende una o más otras sustancias (componente E) que se seleccionan entre el conjunto que se compone de

unos colorantes naturales que se derivan de plantas o de animales y unos colorantes sintéticos, siendo los preferidos colorantes sintéticos unos tintes y pigmentos orgánicos e inorgánicos sintéticos,

20 - siendo los pigmentos orgánicos sintéticos preferidos unos pigmentos azoicos o disazoicos, unos pigmentos azoicos o disazoicos enlacados o unos pigmentos policíclicos, de manera particularmente preferible unos pigmentos de ftalocianina, dicetopirrolpirrol, quinacridona, perileno, dioxazina, antraquinona, tioíndigo, diarilo o quinoftalona;

25 - siendo los pigmentos inorgánicos sintéticos preferidos unos óxidos metálicos, unos óxidos mixtos, unos sulfatos de aluminio, unos cromatos, unos polvos metálicos, unos pigmentos nacarados (mica), unos agentes colorantes luminiscentes, unos óxidos de titanio, unos pigmentos de plomo y cadmio, unos óxidos de hierro, unos negros de carbono, unos silicatos, unos titanatos de níquel, unos pigmentos de cobalto o unos óxidos de cromo;

30 - unos materiales de carga y unos materiales de carga con tamaño de nanómetros, de manera preferible una sílice, unas zeolitas, unos silicatos, de manera particularmente preferible silicatos de aluminio, silicato de sodio, silicatos de calcio; creta o talco; unos hidratos de metales;

- unos agentes auxiliares, de manera preferible unos agentes depuradores de ácidos, unos agentes auxiliares de tratamiento, unos agentes de acoplamiento, unos lubricantes, unos estearatos, unos agentes de soplado y expansión, unos alcoholes polivalentes, unos agentes de nucleación o unos agentes antioxidantes, p.ej. unos estearatos, o unos óxidos tales como óxido de magnesio;

35 - unos agentes antioxidantes, de manera preferible unos agentes antioxidantes primarios o secundarios;

- unos agentes antiestáticos;

- unos agentes compatibilizadores para unas mezclas preparadas de poliésteres y poliamidas;

40 unos agentes absorbentes de rayos UV, unos agentes de deslizamiento, unos agentes contra la formación de vaho, unos agentes contra la condensación, unos agentes estabilizadores de suspensiones, unos agentes contra el apelmazamiento, unas ceras, y una mezcla de estas sustancias.

De manera más preferible, el componente E se selecciona entre el conjunto que se compone de agentes compatibilizadores para mezclas preparadas de poliésteres y poliamidas, agentes antioxidantes y colorantes.

45 Una buena concordancia de los índices de refracción entre un PET y una poli(m-xilileno adipamida) (MXD6) da como resultado unas mezclas preparadas que son casi tan transparentes como un PET. Sin embargo, se ha observado una turbiedad en unas películas orientadas biaxialmente y en unas botellas sopladas y estiradas. Una incompatibilidad entre un PET y una MXD6 da como resultado unas grandes partículas de una MXD6 que pueden dispersar a la luz de una manera efectiva.

50 Una compatibilización de unas mezclas preparadas de poliésteres y poliamidas con el agente compatibilizador E reduce el tamaño de partículas hasta el nivel inferior a los micrómetros, dando como resultado de esta manera unos recipientes que tienen una resistencia a la exfoliación por impacto, una adhesión, un color y una claridad grandemente mejoradas/os.

55 Unos agentes compatibilizadores preferidos incluyen, pero no se limitan a, unos ionómeros de poliésteres, de manera preferible unos ionómeros de PET, un PET modificado con ácido isoftálico (IPA), un PET modificado con el ácido p-tolueno sulfónico (pTSA), un PET modificado con el dianhídrido de ácido piromelítico (PMDA) y un PET modificado con el anhídrido de ácido maleico. Otros agentes compatibilizadores preferidos incluyen un ionómero del tipo de una poliolefina que ha sido modificada con compuestos acrílicos y una resina epoxídica de bisfenol A y E44 de bajo peso molecular que se puede añadir directamente a una mezcla preparada de un PET y una poliamida. Además, el anhídrido de ácido trimelítico (TMA) se puede añadir a la poliamida, transesterificar, mezclar con un PET y luego acoplar usando un agente acoplador bifuncional tal como, pero sin limitarse a, el difenilmetano-4,4-diisocianato (MDI), el difenilmetano-4,4-diisopropiluretano (DU) o la bisoxazolona (BOX). Cuando se usan unos

agentes compatibilizadores se mejoran de manera preferible una o más de las propiedades de las poliamidas y de los poliésteres, incluyendo dichas propiedades el color, la turbiedad y la adhesión entre una capa que comprende una mezcla y una capa que comprende un poliéster.

- 5 Unos preferidos ionómeros de poliésteres incluyen los que se describen en el documento US 6500895 81. Unos ionómeros de PET preferidos incluyen un PET sulfonado. Un agente compatibilizador del tipo de los PET modificados preferido es un PET que ha sido modificado con el IPA (alcohol isopropílico).

De manera preferible la composición Z contiene

- 10 - de desde 90 hasta 98 % en peso de un componente A;
 - de desde 1 hasta 7 % en peso de un componente B;
 - de desde 0,001 hasta 0,5 % en peso de un componente C;
 - de desde 0,1 hasta 2 % en peso de un componente D;
 - de desde 0 hasta 8,899 % en peso de un componente E,
 estando basado el valor del % en peso en cada caso en el peso total de la composición Z; y sumándose siempre los tantos por ciento en peso de los componentes A, B, C, D y E hasta llegar a un 100 %.

- 15 Si está presente el componente E, el límite inferior es convenientemente de 0,001 %, de manera preferible de 0,01 % en peso, basado en el peso total de la composición Z.

El material sintético plástico del presente invento se conforma convenientemente, p.ej. se moldea por soplado, para dar un artículo de plástico.

- 20 Por lo tanto, otro objeto del presente invento es un artículo de plástico conformado que comprende dicho material sintético plástico.

Todavía otro objeto del invento es un artículo de material sintético plástico conformado que está hecho de un material sintético plástico que se compone de la composición Z.

- 25 El artículo conformado de acuerdo con el invento puede ser un material de envasado, de manera preferible un recipiente, una película o una lámina, especialmente para su uso en envasar productos de cuidados personales, cosméticos, médicos, farmacéuticos, domésticos, industriales, alimenticios y de bebida, en donde se necesita una alta barrera contra el oxígeno.

Unos materiales de envasado apropiados para comprender la composición Z de depuración del oxígeno pueden ser flexibles, rígidos, semirrígidos o alguna combinación de estas características.

- 30 Los artículos de envasado rígidos tienen típicamente unos espesores de pared situados en el intervalo de 100 a 1.000 micrómetros. Unos típicos envases flexibles tienen típicamente unos espesores de 5 a 250 micrómetros.

De manera preferible los recipientes, p.ej. las botellas, las películas y las láminas en las que se usa la composición Z para depurar el oxígeno, son de una sola capa (monocapas).

- 35 Los artículos o las películas de envasado que comprenden unas composiciones depuradoras del oxígeno del invento se pueden componer de una única capa o pueden comprender múltiples capas.

Cuando un artículo o una película de envasado comprende una capa de depuración del oxígeno, él (ella) puede comprender además una o más capas adicionales, comprendiendo una o más de las capas adicionales una capa de barrera contra el oxígeno o siendo permeable(s) al oxígeno. Otras capas adicionales, tales como unas capas adhesivas, se pueden usar también en un artículo o película de envasado de capas múltiples.

- 40 Otro objeto del invento es un método para la producción de un material sintético plástico o de un artículo plástico como se han definido más arriba, que está caracterizado porque los componentes, A, B, C, D y opcionalmente E se mezclan físicamente unos con otros y se someten a un proceso de conformación de la forma.

Para una mezcladura física, es posible usar un aparato mezclador habitual en la industria de los materiales sintéticos plásticos. De manera preferible el aparato mezclador puede ser uno que se usa para producir una tanda patrón líquida o una tanda patrón sólida o puede ser una combinación de estos aparatos. Un aparato mezclador para una tanda patrón líquida puede ser un aparato dispersador de alta velocidad, (p.ej. del tipo de CowlesTM), un molino de medios, un molino de tres rodillos, un sub molino o un dispersador del tipo de rotor y estator.

- 45 Un aparato mezclador que se usa para producir unas tandas patrón MB o unas combinaciones CO sólidas puede ser una mezcladora, una extrusora, una amasadora, una prensa, un molino, una calandria, una batidora, una máquina de moldeo por inyección, una máquina de moldeo por inyección y por soplado con estiramiento (ISBM), una máquina de moldeo por soplado y extrusión (EBM), una máquina de moldeo por compresión, una máquina de moldeo por compresión y por soplado con estiramiento; de manera más preferible, una mezcladora, una extrusora, una máquina de moldeo por inyección, y una máquina de moldeo por soplado con estiramiento, una máquina de moldeo por compresión, una máquina de moldeo por compresión y por soplado con estiramiento, de manera incluso más preferible una mezcladora, una extrusora, una máquina de moldeo por inyección y de moldeo por soplado con estiramiento, y una máquina de moldeo por soplado y extrusión.

El proceso de formación de la forma para el artículo es dependiente de la deseada forma del artículo que se ha de producir.

Los recipientes se producen de manera preferible mediante unos procesos de moldeo por soplado, de moldeo por inyección, de moldeo por inyección y por soplado con estiramiento, de moldeo por soplado y extrusión, de moldeo por compresión y de moldeo por compresión y de moldeo por soplado con estiramiento.

5 Las películas y las láminas se producen de manera preferible mediante unos procesos de extrusión o de extrusión concomitante de películas moldeadas por colada o por soplado, dependiendo del espesor deseado y del número de capas que se necesiten para obtener unas propiedades específicas, seguidos eventualmente por unos procesos de conformación posterior a la extrusión tales como una conformación térmica o un estiramiento. En el proceso de conformación térmica, la lámina de material sintético plástico es calentada a una temperatura de conformación plegable, es conformada a una conformación específica en un molde y es adaptada y arreglada para crear un artículo final. Si se usa un vacío, este proceso es denominado generalmente de conformación en vacío. En unos procesos de estiramiento posteriores a la extrusión una película extrudida puede ser, por ejemplo, orientada biaxialmente por estiramiento. Todos los procesos antes enumerados son bien conocidos en la especialidad.

15 Para unas composiciones Z que comprenden más de una tanda patrón o más de un componente de ella, las extrusoras pueden ser equipadas con un sistema de dosificación para introducir dichos componentes y/o dichas tandas patrón en el polímero de la corriente principal. Esta dosificación se puede llevar a cabo directamente con uno o más componentes puros o con una o más tandas patrón. El tipo del equipo dosificador que se use dependerá de la manera en la que se dosifique el componente puro o la tanda patrón.

20 En el caso de un componente sólido, se emplea usualmente un dispositivo dosificador del tipo de un tornillo sinfín de alimentación y el lugar de la introducción puede ser la entrada principal de la extrusora conjuntamente con la alimentación de los gránulos de los polímeros principales, o en una zona de inyección no presurizada que está situada a lo largo de la extrusora. Para unas tandas patrón sólidas, el dispositivo dosificador puede ser un sistema que comprende una extrusora adicional que funde previamente a la tanda patrón, la presuriza y la dosifica por medio de una bomba dosificadora, siendo alimentada la cantidad de la tanda patrón dosificada en un lugar a lo largo de la extrusora principal, ventajosamente sin ninguna presión. Para un componente puro líquido o una tanda patrón líquida, el dispositivo dosificador puede ser un sistema que comprenda una o más bombas dosificadoras que introduzcan la tanda patrón líquida en la entrada principal de la extrusora conjuntamente con la alimentación que contiene los gránulos de los polímeros principales, sin ninguna presión, o en lugar puesto bajo presión que está situado a lo largo de la extrusora.

30 Las mezclas preparadas de poliésteres y poliamidas que se usan en el presente invento implican preparar el poliéster y la poliamida por unos procedimientos conocidos. El poliéster y la poliamida se secan por separado o en combinación en una atmósfera de aire seco o de nitrógeno seco, o bajo una presión reducida.

En vez de formular una masa fundida el poliéster y la poliamida se pueden mezclar en seco y moldear por calor o conformar por estiramiento para dar unos artículos de plástico.

35 Alternativamente, el polímero de poliamida se puede añadir a la polimerización de masa fundida para producir el poliéster, de manera preferible en las etapas postreras de la producción del poliéster. En el interés de evitar o limitar el número de reacciones que contribuyen a la formación de un color indeseado o que pueden dar como resultado la degradación de la poliamida, se puede añadir la poliamida hacia el final del proceso de reacción en fase fundida, por ejemplo en el dispositivo acabador, hacia el final de la reacción de acabado, o incluso después de que se haya completado la producción en fase fundida y antes de permitir que el producto fundido entre en el troquel o molde del equipo de tratamiento en masa fundida que se usa para producir gránulos comprimidos.

La mezclado de los componentes que forman una composición Z puede efectuarse en una sola etapa, en dos etapas o en una pluralidad de etapas.

45 La mezclado puede efectuarse en una sola etapa cuando los componentes A, B, C, D, y opcionalmente el componente E, se dosifican directamente y se llevan a una forma de concentrados líquidos o sólidos o como unos componentes puros, por ejemplo en una máquina de moldeo por inyección o de soplado con estiramiento.

La mezclado puede realizarse también en dos o tres etapas, en donde, en una primera etapa, los componentes C, D y opcionalmente E se dispersan previamente unos en otros, y en una o más etapas consecutivas se añaden a los componentes A y B.

50 Se prefiere obtener primeramente una tanda patrón que comprenda los componentes C y D, y luego combinar esta tanda patrón con los componentes A y B.

En una forma de realización preferida, dicha primera tanda patrón es líquida y consiste en los componentes C, D y opcionalmente E.

En otra forma de realización preferida, dicha primera tanda patrón es sólida y consiste en los componentes C, D, opcionalmente E, y A.

55 Para un proceso de mezclado ya sea en dos o tres etapas, se prefiere en sumo grado que la adición del o al componente B se realice en la última etapa.

60 En una forma de realización preferida del invento, en una primera etapa, el componente C y opcionalmente el componente E se dispersan dentro del componente D para proporcionar una tanda patrón líquida. En una segunda etapa, la tanda patrón líquida se dosifica y conduce por medio de una bomba dosificadora a una corriente de un poliéster A y opcionalmente del componente E. Después de haber sido formulado en masa fundida, por ejemplo en

5 una extrusora con un husillo único o doble, el material extrudido se saca en forma de un cordón y se recupera como unos gránulos de acuerdo con el modo usual, tal como por un proceso de corte. En una tercera etapa, la tanda patrón sólida obtenida se dosifica y conduce por medio de un aparato convertidor/formulador dentro de la corriente principal de una mezcla preparada con sal y pimienta de gránulos de poliamida y gránulos de poliéster, habiendo sido uno o ambos opcionalmente triturados, o dentro de la corriente principal de un concentrado de poliéster y poliamida, por ejemplo en una máquina de moldeo por inyección y por soplado con estiramiento.

10 En otra forma de realización del invento, en una primera etapa, el componente C y opcionalmente el componente E se dispersan dentro del componente D para proporcionar una tanda patrón líquida. En una segunda etapa, la tanda patrón líquida se dosifica y conduce por medio de una bomba dosificadora a una corriente de poliamida B y opcionalmente del componente E. Después de haber sido formulado en masa fundida, por ejemplo en una extrusora de un husillo único o doble, el material extrudido se saca en forma de un cordón, y se recupera como unos gránulos de acuerdo con el modo usual tal como por un proceso de corte. En una tercera etapa, la tanda patrón sólida obtenida se dosifica y conduce por medio de un aparato convertidor/formulador dentro de la corriente de poliéster principal de p.ej. una máquina de moldeo por inyección y por soplado con estiramiento, a una velocidad que corresponde a la deseada concentración final de la poliamida del artículo y sin la etapa de dosificar por separado la poliamida.

20 En otra forma preferida de realización del invento, en una primera etapa, los componentes C, D y opcionalmente el componente E se dispersan dentro del componente A para proporcionar una tanda patrón sólida. En una segunda etapa, la tanda patrón sólida obtenida se dosifica y conduce por medio de un aparato convertidor/formulador dentro de la corriente principal de una mezcla preparada con sal y pimienta de gránulos de poliamida y gránulos de poliéster, habiendo sido uno o ambos opcionalmente triturados, o dentro de la corriente principal de un concentrado de poliéster y poliamida, por ejemplo en una máquina de moldeo por inyección y por soplado con estiramiento.

25 En otra forma de realización del invento, en una primera etapa, los componentes C, D y opcionalmente el componente E se dispersan dentro del componente B para proporcionar una tanda patrón sólida. En una segunda etapa, la tanda patrón obtenida se dosifica y se conduce mediante un aparato convertidor/formulador dentro de la corriente de poliéster principal de p.ej. una máquina de moldeo por inyección y por soplado con estiramiento, a una velocidad correspondiente a la deseada concentración final de la poliamida en el artículo y sin la etapa de dosificar por separado la poliamida.

30 En otra forma preferida de realización del invento, en una primera etapa, el componente C y opcionalmente el componente E se dispersan dentro del componente D para proporcionar una tanda patrón líquida, y, en una segunda etapa, esta tanda patrón líquida se dosifica y conduce por medio de un aparato convertidor/formulador a través de una bomba dosificadora a la corriente principal de una mezcla preparada con sal y pimienta de gránulos de poliamida y gránulos de poliéster, habiendo sido uno o ambos opcionalmente triturados, o dentro de la corriente principal de un concentrado de poliéster y poliamida, por ejemplo en una máquina de moldeo por inyección y por soplado por estiramiento.

40 La mezcladura se efectúa o bien de un modo continuo o discontinuo, de manera más preferible de un modo continuo; en el caso de una tanda patrón MB sólida, de manera preferible por extrusión, mezcladura, molienda o calandrado, de la manera más preferible por extrusión; en el caso de una tanda patrón MB líquida, de manera preferible por mezcladura o molienda; en el caso de una combinación CO de manera preferible por extrusión o calandrado, de la manera más preferible por extrusión.

45 La mezcladura se lleva a cabo de manera preferible a una temperatura de desde 0 hasta 330 °C. El período de tiempo de mezcladura es de manera preferible de desde 5 segundos hasta 36 horas, de manera preferible de desde 5 segundos hasta 24 horas. El período de tiempo de mezcladura en el caso de una mezcladura continua es de manera preferible de desde 5 segundos hasta 1 hora. El período de tiempo de mezcladura en el caso de una mezcladura discontinua es de manera preferible de desde 1 segundo hasta 36 horas.

50 En el caso de una tanda patrón MB líquida, la mezcladura se lleva a cabo de manera preferible a una temperatura de desde 0 hasta 150 °C con un período de tiempo de mezcladura de desde 0,5 minutos hasta 60 minutos. En el caso de una tanda patrón MB sólida o de una combinación CO sólida, la mezcladura se lleva a cabo de manera preferible a una temperatura de desde 80 hasta 330 °C con un período de tiempo de mezcladura de desde 5 segundos hasta 1 hora.

55 Unos artículos preferidos del presente invento son unos recipientes huecos que convenientemente se producen mediante cualquier clase de proceso de moldeo por soplado que sea conocido en la especialidad. El moldeo por separado de unos recipientes huecos de materiales termoplásticos se realiza convencionalmente o bien mediante el moldeo por soplado de un parísón polimérico termoplástico extrudido (moldeo por soplado con extrusión – EBM) o mediante el moldeo por soplado de una preforma polimérica termoplástica, siendo esta última usualmente moldeada

por inyección a partir de un polímero termoplástico (moldeo por inyección y por soplado con estiramiento – ISBM). El parísón polimérico termoplástico caliente o la preforma calentada se recibe dentro de la cavidad de un molde, después de lo cual un gas presurizado proporciona el moldeo por soplado del recipiente a la forma de la cavidad del molde.

5 Los procesos del tipo de ISBM se dividen generalmente en dos tipos principales. El primero de ellos es un proceso de una sola etapa, en el que la preforma es moldeada, acondicionada y luego transferida a la operación de moldeo por soplado con estiramiento, antes de que la preforma se haya enfriado por debajo de su temperatura de reblandecimiento. El segundo tipo de proceso del tipo de ISBM es un proceso de dos etapas en el que la preforma es preparada por adelantado y almacenada para su posterior uso. En el proceso de dos etapas, la preforma se recalienta antes de la iniciación de la etapa de moldeo por soplado con estiramiento. El proceso de dos etapas tiene la ventaja de unas duraciones más cortas de los ciclos, puesto que la etapa de moldeo por soplado con estiramiento no depende de la operación de moldeo por inyección, más lenta, que se ha de completar. Sin embargo, el proceso de dos etapas presenta el problema de un recalentamiento de la preforma hasta la temperatura de moldeo por soplado con estiramiento. Esto se hace usualmente usando un calentamiento por infrarrojos, que proporciona energía radiante a la parte exterior de la preforma. Algunas veces es difícil calentar la preforma de una manera uniforme usando esta técnica y, a menos que esto se haga con cuidado, puede existir un gran gradiente de temperaturas desde el lado exterior de la preforma hasta el centro. Las condiciones se deben de seleccionar usualmente de un modo cuidadoso para calentar la parte interior de la preforma a una apropiada temperatura de moldeo sin sobrecalentar a la parte exterior. El resultado de ello es que el proceso de dos etapas tiene una ventana de funcionamiento más pequeña que el proceso de una sola etapa.

Para determinar las capacidades de depuración del oxígeno del invento, la velocidad de depuración del oxígeno se puede calcular midiendo el período de tiempo que ha transcurrido hasta que el artículo haya agotado a una cierta cantidad de oxígeno desde un recipiente cerrado herméticamente. Por ejemplo, una película que comprende el componente depurador se puede colocar dentro de un recipiente cerrado herméticamente, estanco al aire, de una cierta atmósfera que contiene oxígeno, p.ej. de un aire que típicamente contiene 20,6 % en volumen de oxígeno. Luego, durante un cierto período de tiempo, unas muestras de la atmósfera en el interior del recipiente se sacan para determinar el porcentaje de oxígeno remanente.

En una aplicación como barrera activa contra el oxígeno, es preferible que la combinación de las barreras contra el oxígeno y de la actividad de depuración del oxígeno creen una velocidad global de transmisión de oxígeno de menos que aproximadamente 0,1 centímetros cúbicos por litro de envase por día a 25 °C, cuando el espesor medio del recipiente es de aproximadamente 250 micrómetros. También es preferible que la capacidad de depuración del oxígeno sea tal que no se supere esta velocidad de transmisión durante por lo menos dos días. Otra definición de una aceptable depuración del oxígeno se deriva de ensayar unos envases reales. En el uso real la necesidad de velocidad de depuración dependerá en gran manera de la atmósfera interna del envase, del contenido del envase y de la temperatura a la que éste se almacene. En el uso real se ha encontrado que la velocidad de depuración del oxígeno del artículo o envase con depuración del oxígeno debería ser suficiente para mantener un aumento del nivel de oxígeno interno de menos que 1 ppm durante un período de tiempo de aproximadamente cuatro semanas.

La capacidad de depuración del oxígeno de un artículo que comprende el objeto del invento se puede medir determinando la cantidad de oxígeno que se ha consumido hasta que el artículo se vuelve ineficaz como un agente depurador.

En el uso real, la necesidad de capacidad de depuración del oxígeno que posee el artículo dependerá en gran manera de tres parámetros de cada aplicación:

- la cantidad de oxígeno que inicialmente está presente en el envase,
- la velocidad de entrada del oxígeno dentro del envase en la ausencia de la propiedad de depuración, y
- la pretendida vida útil para el envase.

Para la finalidad del invento, se puede comparar el rendimiento de depuración del oxígeno de diversas composiciones sobre la base de la siguiente fórmula empírica

$$X \cdot t_{\max} = Y$$

50 en donde, para una composición dada de depuración del oxígeno y/o para un artículo dado,
 X se define como el máximo contenido de oxígeno medido durante un período de tiempo de observación de 100 días
 t_{max} se define como el período de tiempo que transcurre desde la formación del artículo y su llenado hasta que el contenido de oxígeno X alcance su valor máximo, y dando
 55 Y una indicación de la eficacia de depuración del oxígeno y del grado de inducción que son característicos de esa cierta composición de depuración del oxígeno.

Cuando se comparan unos artículos que comprenden diferentes composiciones depuradoras del oxígeno y que tienen diferentes capacidades de depuración del oxígeno, cuanto más alto sea el valor de Y, tanto más bajo será el rendimiento de depuración del oxígeno de la composición y del artículo correspondientes.

5 La composición Z permite el uso de unas mezclas preparadas de poliésteres y poliamidas que están basadas en metales de transición como unos sistemas de depuración del oxígeno con un rendimiento significativamente mejorado de depuración del oxígeno y con un reducido período de tiempo de inducción.

10 La ventaja de usar una composición de depuración del oxígeno que se ha obtenido añadiendo un compuesto orgánico D a una composición de poliéster y poliamida que está basada en un metal de transición, comparada con una composición análoga que no comprende el compuesto orgánico D, se pone de manifiesto mediante las mediciones de la recogida y absorción de oxígeno que se llevan a cabo para los diversos sistemas. Sorprendentemente, en el caso de la presencia de un compuesto orgánico D inerte, se observa una reducción significativa o una eliminación completa del período de tiempo de inducción conjuntamente con una actividad depuradora más efectiva debido a la más baja concentración residual de oxígeno que se mantiene a lo largo de la vida útil del producto. Incluso más sorprendentemente, la adición de una sal de un metal de transición, previamente dispersada en un compuesto orgánico líquido D, a una corriente principal de un poliéster y una poliamida en el momento de producir los artículos, proporciona unas composiciones que tienen unas excelentes propiedades de barrera contra el oxígeno y un despreciable período de tiempo de inducción.

20 Además, estos comportamientos inesperados permiten el uso de más bajas cantidades de la poliamida en comparación con las cantidades que se necesitan en unas mezclas preparadas de poliésteres y poliamidas que están basadas en metales de transición y que no comprenden un compuesto orgánico D, para obtener la actividad de depuración del oxígeno necesaria o una actividad depuración del oxígeno comparativa en el artículo de poliéster final.

Métodos de ensayo

25 Las propiedades de los productos se determinan mediante los siguientes métodos, a menos que se indique otra cosa distinta:

Los valores de la densidad se determinan de acuerdo con la norma ASTM D792 (en g/cm³).

Los valores de la tasa de flujo de fusión (MFR acrónimo de melt flow rate) se determinan de acuerdo con la norma ASTM D1238 (en g/10 min, a la temperatura y con el peso que se especifican).

Método de medición de la actividad de la actividad de depuración del oxígeno:

30 Para un típico ensayo de vida útil para una bebida carbonatada, una botella con una capacidad de 500 ml (i) se llena con agua desoxigenada hasta dejar un espacio vacío de 10 ml, dentro de una caja de guantes con circulación de nitrógeno en donde el nivel de oxígeno del agua dentro de la botella se estabilizó a un nivel que está situado bien por debajo de las 50 ppb (partes por billón de partes), (ii) se carbonata con CO₂ hasta un nivel de carbonatación de 2,8 volúmenes (es decir, que la cantidad de gas que se ha disuelto en cada cm³ de agua es de 2,8 cm³) y luego se tapa. La medición del nivel de oxígeno en el espacio vacío libre de la botella se lleva a cabo seguidamente usando un sensor no invasivo para la medición del oxígeno y un transmisor Fibox[®]. Los datos se recogen en paralelo para por lo menos dos botellas de muestra que tienen la misma composición, a unos intervalos de tiempo regulares y durante un marco de tiempo de 100 días. Para cada botella de muestra, el ingreso de oxígeno en un cierto momento se calcula como la diferencia entre el contenido de oxígeno que se ha medido en ese momento y el nivel de oxígeno que se ha medido en el momento 0. El ingreso de oxígeno es luego promediado a lo largo del número de botellas de muestra que se midieron para cada composición y se representa gráficamente en función del tiempo.

Ejemplos

45 Los valores del % en peso que se mencionan en los siguientes ejemplos están basados en el peso total de la mezcla, de la composición o del artículo; las partes son partes en peso; "ex" significa ejemplo; "cpex" significa ejemplo comparativo; MB significa una tanda patrón; a menos que se indique otra cosa distinta.

Sustancias usadas

Componente A1:

50 Un poli(tereftalato de etileno) (PET) que tiene una densidad de desde 1,35 hasta 1,45 g/cm³ y una viscosidad intrínseca de desde 0,74 hasta 0,78 dl/g (según la norma ASTM D3236-88).

Componente A2:

Un poli(tereftalato de butileno) (PBT) que tiene una densidad de desde 1,28 hasta 1,32 g/cm³ y una viscosidad intrínseca de desde 0,90 hasta 1,00 dl/g (según la norma ASTM D3236-88).

Componente B1

Una poli(m-xililen adipamida) (MXD6) que tiene una densidad de desde 1,20 hasta 1,30 g/cm³ y una MFR de 2 g/10 min (medida a 275 °C/con 0,325 kg).

Componente C1:

Estearato de cobalto (concentración de cobalto 9,5 %)

5

Componente C2:

Neodecanoato de cobalto (concentración de cobalto 20,5 %)

Componente D1:

10 Un monooleato de sorbitán, que tiene una densidad de desde 0,98 hasta 1,02 g/cm³ a 20 °C y un valor o índice de hidroxilo de como máximo 220 mg de KOH/g (según la norma DIN 53240).

Componente D2:

Un aceite mineral blanco que tiene una densidad de desde 0,85 hasta 0,88 g/cm³ a 15 °C y una viscosidad de desde 66 hasta 74 mm²/s a 40 °C (según la norma ASTM D445)

Componente E1:

15 Un poli(tereftalato de etileno) modificado por el ácido isoftálico, que tiene un valor o índice de ácido de desde 24 hasta 29 mg de KOH/g (según la norma ASTM D664) y una viscosidad de masa fundida de cono y placa ICI a 200 °C de desde 7.000 hasta 9.500 mPascal·s (según la norma ASTM D4287).

Tandas patrón MB1 hasta MB8

20 Los componentes se homogeneizaron conjuntamente en una extrusora Leistritz® ZSE18HP a la temperatura de 230 °C para obtener unas tandas patrón sólidas MB1, MB2, MB7 y MB8. Unas tandas patrón líquidas MB3 hasta MB6 se obtuvieron en un mezclador de Cowles agitando los componentes durante 15 min sin ningún calentamiento intencionado. La Tabla 1 proporciona los detalles.

Tabla 1

Tandas patrón*	Componentes usados [partes]						
	A2	B1	C1	C2	D1	D2	E1
MB1 (S)		87	1,5		3		8,5
MB2 (S)		87	1,5			3	8,5
MB3 (L)			10		90		
MB4 (L)				5		95	
MB5 (L)				20	80		
MB6 (L)				8	92		
MB7 (S)	84		6		10		
MB8 (S)		90	1,5				8,5

25 * (S) son unas tandas patrón en forma de gránulos; (L) son unas tandas patrón en forma líquida.

ex1 hasta ex7 y cpex1 hasta cpex3:

30 El componente A1 se secó a 160 °C durante 7 horas y luego los otros componentes se homogeneizaron y mezclaron en las relaciones que están de acuerdo con la Tabla 2. Las combinaciones CO1 hasta CO10 obtenidas se usaron para producir unas botellas con una capacidad de 500 ml por medio de un proceso ISBM de dos etapas. Unas preformas de 23 gramos se prepararon primeramente en una máquina de moldeo por inyección Arburg® 420C 1000-150 y luego se enfriaron a la temperatura ambiente en una unidad Sidel® SBO-1.

35 Como un ejemplo de un modo operativo, se obtuvieron unas preformas a través de un moldeo por inyección usando la máquina Arburg® 420C 1000-150 introduciendo el componente A1, secándolo previamente durante 6 horas a 160 °C, dentro de la tolva principal de la máquina, y añadiendo los otros componentes (MB1 hasta MB8 y/o B1) a través de unas unidades de dosificación que se habían aplicado a la corriente principal del componente A1 antes de entrar en el tonel de la unidad de inyección. Las temperaturas del tonel se pueden mantener a unas temperaturas comprendidas entre 270 y 295 °C; el período de tiempo de desarrollo de un ciclo puede variar entre 14 y 16 segundos.

40 El peso de las preformas se escoge de un modo de acuerdo con las preformas clásicas que se encuentran en el mercado y se puede ajustar p.ej. a 23 g por cada preforma. El molde se puede enfriar usando agua a p.ej. 8 °C. Una vez que han sido extraídas desde el molde, las preformas se pueden recoger con el fin de ser sopladas sucesivamente usando una unidad de conformación por soplado Sidel® SB0-1.

45 Esta unidad, que está equipada p.ej. con un molde para una botella con una capacidad de 500 ml (capacidad nominal) comprende una zona de calentamiento en donde unas preformas son calentadas a unas temperaturas que son variables con el diseño de la preforma y de la botella final; la temperatura final de las preformas es mantenida

entre 105 y 110 °C; las preformas son luego introducidas dentro de los moldes para botellas y sopladas inyectando aire seco o nitrógeno con un perfil de presión que llega a 35-40 bares en su máximo, requiriendo el proceso de soplado un período de tiempo de 2 a 3 segundos.

La velocidad media de producción fue de 900 botellas/hora.

- 5 Las botellas sopladas se recogen luego desde la unidad de soplado para el necesario ensayo.

La correspondiente actividad de depuración del oxígeno se midió luego siguiendo el método más arriba descrito. Una representación gráfica de los resultados se muestra en el Gráfico 1; los correspondientes datos numéricos se informan en la Tabla 3.

- 10 La combinación CO10 se compone de una composición de un poliéster y una poliamida que está basada en un metal de transición, que ha sido preparada de acuerdo con el estado de la técnica y que por lo tanto no comprende un compuesto orgánico D. La combinación CO4 ha sido preparada mezclando los diversos componentes de acuerdo con la Tabla 3 pero sin usar ninguna poliamida.

Tabla 2

ex-cpex	Combinaciones	Componentes usados [partes]									
		A1	B1	MB1	MB2	MB3	MB4	MB5	MB6	MB7	MB8
cpex1	CO1	100									
ex1	CO2	95		5							
eX2	CO3	95			5						
cpex2	CO4	99,5				0,5					
ex3	CO5	94,5	5			0,5					
ex4	CO6	94,5	5				0,5				
ex5	CO7	95	4,8					0,2			
ex6	CO8	96,7	3						0,3		
ex7	CO9	95	4							1	
cpex3	CO10	95									5

15 Tabla 3

Tiempo [días]	Combinaciones [ppm de oxígeno]									
	CO1	CO2	CO3	CO4	CO5	CO6	CO7	CO8	CO9	CO10
0	0,08	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,37	0,14	0,21	0,36	0,00	0,24	-0,04	0,03	0,00	0,10
13	0,74	0,27	0,34	0,62	0,01	0,18	-0,03	0,03	-0,01	0,19
19	1,05	0,33	0,50	0,91	0,02	0,19	-0,03	0,02	-0,01	0,29
26	1,38	0,45	0,49	1,30	0,01	0,11	-0,04	0,01	-0,01	0,56
35	1,96	0,38	0,76	1,60	0,00	0,09	-0,04	0,00	-0,01	0,63
40	2,37	0,34	0,76	2,30	0,01	0,09	-0,04	-0,01	0,01	0,65
47		0,24	0,59		0,00	0,06	-0,04	0,00	0,02	0,68
68		0,14	0,36		0,00	0,05	-0,03	0,00	0,04	0,86
75		0,12	0,33		0,00	0,05	-0,01	0,01	0,05	0,42
82		0,08	0,21		0,00	0,04	-0,05	0,01	0,07	0,33
89		0,07	0,19		0,00	0,03	-0,04	0,01	0,08	0,28
95		0,05	0,15		0,00	0,03	-0,04	0,01	0,10	0,21
100		0,13	0,14		0,01	0,04	-0,04	0,01	0,11	0,15

De acuerdo con los datos medidos y con la fórmula empírica que aquí se ha definido,

$$X \cdot t_{\max} = Y$$

- 20 las combinaciones CO1 hasta CO10 muestran con claridad diferentes rendimientos de depuración del oxígeno habiendo sido registrados los más bajos valores de Y para las combinaciones CO2, CO5, CO6, CO7, CO8 y CO9 del presente invento. Unos bajos valores de Y indican a la vez un buen rendimiento de depuración del oxígeno y un reducido período de tiempo de inducción. La Tabla 4 proporciona los detalles para cada una de las combinaciones.

Tabla 4

Combinaciones	X [ppm de oxígeno]	t _{max} [días]	Y
CO1 (comp.)	> 3 (extrapoladas)	>100	>300
CO2	0,45	26	11,7
CO3	0,76	35	26,6
CO4 (comp.)	> 3 (extrapoladas)	>100	>300
CO5	0,02	19	0,4
CO6	0,24	7	1,7
CO7	0,01	7	0,1
CO8	0,03	13	0,3
CO9	0,01	7	0,1
CO10 (comp.)	0,86	68	58,5

REIVINDICACIONES

1. Un material sintético plástico que comprende una composición Z que contiene de desde 80 hasta 98,9 % en peso de un componente A que es un poliéster que resulta de la reacción de condensación de unos ácidos dibásicos y unos glicoles;
- 5 siendo de desde 1 hasta 10 % en peso de un componente B una poliamida;
- siendo de desde 0,0001 hasta 0,8 % en peso de un componente C un catalizador del tipo de un metal de transición;
- siendo de desde 0,01 hasta 2 % en peso de un componente D un compuesto orgánico que es líquido a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica y que se selecciona entre el conjunto que se compone de unas parafinas, unos ésteres de polioles, que son unos ésteres de glicoles, unos ésteres de glicerol, unos ésteres de poligliceroles, unos ésteres de sorbitán o unos ésteres de sacarosa;
- 10 de desde 0 a 18 % en peso de un componente E que se selecciona entre el conjunto que se compone de unos colorantes, unos materiales de carga, unos agentes de depuración de ácidos, unos agentes auxiliares del tratamiento, unos agentes de acoplamiento, unos lubricantes, unos estearatos, unos agentes de soplado; unos alcoholes polivalentes, unos agentes de nucleación, unos agentes antioxidantes, unos agentes antiestáticos, unos agentes compatibilizadores para unas mezclas preparadas de poliésteres y poliamidas, unos agentes absorbentes de rayos UV, unos agentes de deslizamiento, unos agentes contra el vaho, unos agentes contra la condensación, unos agentes estabilizadores de suspensiones, unos agentes contra el apelmazamiento, unas ceras y una mezcla de estas sustancias, estando basado el valor del % en peso en el peso total de la composición Z y sumándose siempre los tantos por ciento en peso de los componentes A, B, C, D y E hasta llegar a 100 %.
- 15 2. Un material sintético plástico como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el componente D es un aceite vegetal.
- 20 3. Un material sintético plástico como se reivindica en la reivindicación 2, en donde el aceite vegetal se selecciona entre el conjunto que se compone de aceites de ricino, aceites de soja y aceites de colza.
- 25 4. Un material sintético plástico como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el componente A se selecciona entre el conjunto que se compone de un poli(tereftalato de etileno) un copolímero del ciclohexano dimetanol y un poli(tereftalato de etileno), un poli(naftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno) y mezclas de los mismos.
- 30 5. Un material sintético plástico como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente B se selecciona entre el conjunto que se compone de una poli(m-xilileno adipamida), una poli(hexametilen isoftalamida), una poli(hexametilen adipamida-co-isoftalamida), una poli(hexametilen adipamida-co-tereftalamida), una poli(hexametilen isoftalamida-co-tereftalamida), una poli(hexametilen adipamida), una poli(caprolactama), una poli(hexametilen adipamida)-co-caprolactama, y unas mezclas de las mismas.
- 35 6. Un material sintético plástico como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente C se selecciona entre el conjunto que se compone del oleato de cobalto, propionato de cobalto, estearato de cobalto, neodecanoato de cobalto y de mezclas de los mismos.
- 40 7. Un material sintético plástico como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene la forma de un artículo de plástico conformado.
- 45 8. Un material sintético plástico como se reivindica en la reivindicación 7, en donde el artículo de plástico conformado es un recipiente, una lámina o una película.
- 50 9. Un material sintético plástico como se reivindica en la reivindicación 7 u 8, para su uso en envasar productos alimenticios, de bebidas, cosméticos, farmacéuticos o para cuidados personales.
10. Un material sintético plástico como se reivindica en la reivindicación 8 ó 9, en donde el recipiente es una botella.
11. Un método para la producción de un material sintético plástico como se ha definido en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque los componentes A, B, C, D y opcionalmente E se mezclan físicamente unos con otros y se someten a un proceso de formación de la forma.
12. El método como se reivindica en la reivindicación 11, en donde la mezclado comprende una extrusión, un amasado, una molienda o un calandrado.
13. El método como se reivindica en la reivindicaciones 11 y 12, en el que el proceso de formación de la forma comprende un moldeo por soplado, un moldeo por inyección, un moldeo por inyección y por soplado con estiramiento, un moldeo por soplado y extrusión, un moldeo por compresión, un moldeo por compresión y por soplado por estiramiento, de colada o de extrusión de películas.

14. .El método como se reivindica en la reivindicaciones 11 hasta 13, en el que en una primera los componentes C, D y opcionalmente E se dispersan previamente unos dentro de otros y en una o más etapas consecutivas se añaden a los componentes A y B.

Gráfico 1

