

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 619**

51 Int. Cl.:

C08K 5/06 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C08K 3/16 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

A23L 3/3436 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2010** **PCT/EP2010/061798**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2011** **WO1102077**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2010** **E 10741996 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016** **EP 2467423**

54 Título: **Uso de tensioactivos no iónicos para aumentar la actividad de desoxigenación de películas de poliolefina funcionalizadas**

30 Prioridad:

17.08.2009 EP 09167987

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

15.03.2017

73 Titular/es:

ALBIS PLASTIC GMBH (100.0%)
Mühlenhagen 35
20539 Hamburg, DE

72 Inventor/es:

MENOZZI, EDOARDO y
GALFRÉ, ENRICO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 605 619 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

Uso de tensioactivos no iónicos para aumentar la actividad de desoxigenación de películas de poliolefina funcionalizadas

5 Hay muchos productos que tienen que mantenerse en un volumen cerrado o estar envasados con poco o casi nada de oxígeno. Estos productos sensibles al oxígeno incluyen productos farmacéuticos, productos alimenticios, carnes, bebidas, etc., que son susceptibles de degradación debido a la presencia de oxígeno.

10 La limitación de la exposición al oxígeno proporciona un medio para mantener y mejorar la calidad y la vida útil del producto envasado. La eliminación del oxígeno de los alimentos envasados y la formación de barreras contra la entrada de oxígeno durante el almacenamiento representa un objetivo importante para el técnico del envasado de alimentos. Por ejemplo el envasado de un producto alimenticio en un envase capaz de minimizar la exposición al oxígeno es un medio para mantener la calidad del producto envasado durante un tiempo prolongado y para retardar la descomposición del producto de modo que se mantenga en inventario más tiempo sin desperdicio y sin la necesidad de reposición y sustitución de existencias.

15 En la industria del envasado de alimentos, se han desarrollado varias técnicas para limitar los materiales envasados sensibles al oxígeno a la exposición al oxígeno. Tales técnicas incluyen el uso de material de barrera (con baja permeabilidad al oxígeno) como parte del envasado; la inclusión de algún medio capaz de consumir oxígeno otro diferente al material de envasado (mediante el uso de bolsas con material capaz de reaccionar con oxígeno) y la creación de un ambiente con un contenido de oxígeno reducido dentro del envase (por ejemplo, el envasado en atmósfera modificada o MAP y el envasado al vacío).

25 Aunque cada una de las técnicas anteriores tiene su lugar en la industria, es bien reconocido que la inclusión de un eliminador ("scavenger") de oxígeno como parte del artículo de envasado es uno de los medios más deseables de limitar la exposición al oxígeno.

30 Los productos sensibles al oxígeno, particularmente alimentos, bebidas y medicamentos, se deterioran o estropean en presencia de oxígeno. Un enfoque para reducir estas dificultades es envasar tales productos con materiales de envasado que contienen por lo menos una capa de una denominada película de barrera al gas "pasiva" que puede actuar como una barrera física para la transmisión de oxígeno, pero que no reacciona con el oxígeno. Frecuentemente se utilizan películas de copolímero de etileno y alcohol vinílico (E-VOH) o dicloruro de polivinilideno (PVDC) para este fin debido a sus excelentes propiedades de barrera al oxígeno. Al bloquear físicamente la transmisión de oxígeno, estas películas de barrera pueden mantener o sustancialmente mantener los niveles iniciales de oxígeno dentro de un envase. Sin embargo, debido a que las películas de barrera pasiva pueden suponer un coste añadido a una construcción de envasado y no reducen los niveles de oxígeno ya presentes en la construcción del envasado, hay una necesidad de alternativas y mejoras efectivas y de menor coste.

40 Un enfoque para lograr o mantener un ambiente bajo en oxígeno dentro de un envase es el uso de un paquete que contiene un material absorbente de oxígeno. El paquete, también referido a veces como una bolsa o saquito, se coloca en el interior del envase junto con el producto. Sakamoto et al. desvelan paquetes absorbentes de oxígeno en la Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 121634/81 (1981). Un componente típico utilizado como desoxigenante presente en el paquete es hierro en polvo reducido que puede reaccionar con el oxígeno para formar óxido ferroso u óxido férrico, tal como se desvela en el documento US-A-4.856.650. Además, se conoce la inclusión en el paquete, junto con el hierro, de un promotor de reacción, tal como cloruro de sodio, y un agente absorbente de agua, tal como gel de sílice, como se describe en el documento US-A-4.992.410. La Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 82-24634 (1982) desvela una composición de desoxigenación que comprende 100 partes en peso (pp) de polvo de hierro, de 2 a 7 partes en peso de cloruro de amonio, de 8 a 15 pp de una solución de ácido acuosa y de 20 a 50 partes en peso de un material de carga ligeramente soluble en agua, tal como arcilla activada. La Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 79-158386 (1979) desvela una composición que detiene el oxígeno que comprende un metal, tal como hierro, cobre o zinc, y opcionalmente, un haluro metálico tal como cloruro de sodio o cloruro de zinc a un nivel de 0,001 a 100 partes en peso a 1 pp de metal y un material de carga tal como arcilla a un nivel de 0,01 a 100 partes en peso a 1 partes en peso de metal.

55 Aunque los materiales absorbentes o desoxigenantes utilizados en paquetes pueden reaccionar químicamente con el oxígeno presente en el paquete, también denominado a veces como "oxígeno del espacio en cabeza", estos no impiden que el oxígeno externo penetre en el envase. Por lo tanto, es frecuente que los envases en los que se usan esos paquetes incluyan una protección adicional, tales como envolturas o películas de barrera pasiva del tipo descrito anteriormente. Esto se suma a los costes del producto. En el caso de muchos alimentos fáciles de preparar, otra dificultad que existe con los paquetes de desoxigenante es que los consumidores pueden abrirlos erróneamente y consumir su contenido junto con la comida. Por otra parte, la etapa de fabricación adicional para la colocación de un paquete en un recipiente puede añadir coste al producto y enlentecer la producción. Además, los paquetes absorbentes de oxígeno no son útiles con productos líquidos.

En vista de estas desventajas y limitaciones, se ha propuesto incorporar directamente en las paredes de un artículo de envasado un denominado absorbente de oxígeno "activo", es decir, uno que reacciona con el oxígeno. Debido a que un artículo de envasado de este tipo se formula para que incluya un material que reacciona con el oxígeno que penetra en sus paredes, se dice que el envase para proporcionar una "barrera activa" a diferencia de las películas de barrera pasiva que bloquean la transmisión de oxígeno, pero que no reaccionan con él. El envase de barrera activa es una forma atractiva de proteger productos sensibles al oxígeno debido a que no solo puede impedir que el oxígeno alcance el producto desde el exterior, sino que también puede absorber oxígeno presente dentro de un recipiente. Un enfoque para la obtención de envases de barrera activa es incorporar una mezcla de un metal oxidable (por ejemplo, hierro) y un electrolito (por ejemplo, cloruro de sodio) en una resina adecuada, procedimiento de fusión que tiene como resultado hojas o películas monocapa o de múltiples capas y conformar las láminas o películas que contienen el desoxigenante resultantes en recipientes rígidos o flexibles u otros artículos o componentes del envasado. Este tipo de barrera activa se desvela en la Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 56-60.642 (1981), que se refiere a una hoja desoxigenante compuesta por una resina termoplástica que contiene hierro, zinc o cobre y un haluro de metal. Las resinas desveladas incluyen polietileno y tereftalato de polietileno. El cloruro de sodio es el haluro metálico preferido. Las proporciones de los componentes son tales como de 1 a 500 partes de haluro metálico por cada 100 partes de resina y de 1 a 200 partes de haluro metálico por cada 100 partes de metal. Del mismo modo, el documento US-A-5.153.038 desvela vasos de plástico de múltiples capas de diferentes estructuras de capas formadas a partir de una composición de resina formada por incorporación de un desoxigenante, y opcionalmente un agente de absorción de agua, en una resina de barrera de gas. El desoxigenante puede ser un polvo metálico tal como hierro, óxidos metálicos de valencia baja o compuestos metálicos reductores. El desoxigenante se puede utilizar 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 de un metal alcalinotérreo. El agente de absorción de agua puede ser una sal inorgánica tal como cloruro de sodio, cloruro de calcio, cloruro de zinc, cloruro de amonio, sulfato de amonio, sulfato de sodio, sulfato de magnesio, hidrogenofosfato de disodio, dihidrogenofosfato de sodio, carbonato de potasio o nitrato de sodio. El desoxigenante puede estar presente en 1 a 1.000 % en peso basado en el peso de la resina de barrera. El agente de absorción de agua puede estar presente en 1 a 300 % en peso basado en el peso de la resina de barrera.

Una dificultad con los sistemas eliminadores que incorporan un metal oxidable (por ejemplo, hierro) y un haluro metálico (por ejemplo, cloruro de sodio) en una capa termoplástica es la ineficacia de la reacción de oxidación. Para obtener suficiente absorción de oxígeno en los envases de barrera activa, se utilizan con frecuencia altas cargas de composición eliminadora. Esto normalmente requiere que las hojas, películas y otras estructuras de capas de envasado o de pared que contienen una composición eliminadora sean relativamente gruesas. Esto, a su vez, contribuye a un costo de material de envasado y puede impedir la consecución de películas de envasado delgadas que tengan capacidades de desoxigenación adecuadas.

Otra composición de desoxigenación, desvelada en el documento US-A-4.104.192, comprende una ditionita y por lo menos un compuesto que tiene agua de cristalización o agua de hidratación. Entre estos compuestos figuran diferentes sales de sodio hidratadas, incluyendo carbonato, sulfato, sulfito y fosfatos; el decahidrato de pirofosfato de sodio se menciona específicamente. Como se desvela en la Tabla 1, Ejemplo 1 de la patente, el decahidrato de pirofosfato de sodio fue el menos eficaz de los compuestos ensayados. Además, el uso de compuestos que contienen hidrato no puede ser adecuado en las resinas desoxigenantes que requieren un procesamiento a altas temperaturas. Los documentos US-A-5.744.056, US-A-6.369.148 y US-A-6.586.514 describen una composición de desoxigenación que comprende un componente oxidable metal, un componente electrolítico y un componente acidificante no electrolítico que es térmicamente estable a temperaturas de fabricación en el estado fundido de la resina termoplástica.

El documento WO2006/089895 desvela un sistema similar en el que el componente electrolítico que participa en la reacción de oxidación se obtiene por hidrólisis de una sal de ácido de Lewis y/o sus aductos. Una dificultad con los sistemas eliminadores de este tipo es la relativa ineficacia de la reacción de oxidación dentro de la matriz de polímero. De hecho, la composición eliminadora debe ser empleada por lo general en alta carga, dando lugar a problemas de coste, compatibilidad, transparencia y color. En el documento EP-A-1 423 456 la concentración del metal se limita a menos de 0,25 % a fin de obtener un objeto de plástico más transparente, lo que limita significativamente su eficacia. Por lo tanto, aunque se ha desarrollado una variedad de enfoques para mantener o reducir los niveles de oxígeno en artículos envasados, sigue habiendo una necesidad de mejorar la composición de desoxigenación de materiales que utilizan la misma.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones desoxigenantes y envases mejorados. Otro objeto es proporcionar composiciones desoxigenantes de bajo coste y mayor eficiencia. Otro objeto es proporcionar una composición de desoxigenación que se pueda utilizar eficazmente, incluso a niveles relativamente bajos, en una amplia gama de películas y hojas de envasado de barrera activa, incluyendo hojas y películas de múltiples capas laminadas y coextruídas. Otro objeto es proporcionar recipientes de envasado de barrera activa que pueden aumentar la vida útil de productos sensibles al oxígeno al disminuir el paso del oxígeno externo al interior del recipiente, absorbiendo el oxígeno presente en el interior del recipiente o ambas cosas. Otros objetos serán evidentes para los expertos en la técnica.

Se ha observado que la adición de tensioactivos no iónicos como los alquilpolietilenglicol éteres lineal, alcoholes grasos C₁₆-C₁₈ saturados lineales u oxo-alcoholes C₁₃-C₅₀ principalmente no ramificados, saturados;

polipropilenglicoles y copolímeros de bloques de polipropileno y polietilenglicol que son térmicamente estables a la temperatura utilizada generalmente usada para el procesamiento de resina termoplástica y usados en combinación con componentes acidificantes electrolíticos y electrolíticos, además de partículas de metal oxidable (tales como los descritos en los documentos US-A-5.744.056, US-A-6.369.148, US-A-6.586.514 y WO2006/089895), partículas específicamente cuya dimensión más grande está comprendida entre 1.000 µm y 10 µm, lo más preferiblemente entre 10 µm y 300 µm, y en particular en el intervalo de 10 µm a 50 µm para aumentar la cantidad de oxígeno capaz de reaccionar con cada unidad de metal.

Por lo tanto la reacción de oxidación se produce más fácilmente y el rendimiento global de desoxigenación se puede acelerar. Esta mayor reactividad se puede explotar, en la práctica, ya sea con el fin de lograr mayores tasas y cantidades de reacción (mayor capacidad de eliminación y de velocidad) o, reduciendo la cantidad de composición eliminadora puesta en contacto con el entorno de destino, con el fin de lograr las mismas tasas y cantidades de reacción con una película de plástico o recipiente aún más clara y transparente.

Así, la presente invención se refiere a una composición de desoxigenación, una composición que comprende una resina polimérica y dicha composición de desoxigenación, un artículo que contiene dicha composición, una mezcla maestra que contiene dicha composición de desoxigenación y el uso de dicha composición de desoxigenación en el envasado de alimentos.

Así, la presente invención se refiere a una composición de desoxigenación que comprende

- (I) un componente de metal oxidable,
- (II) un componente electrolítico,
- (III) un componente acidificante no electrolítico y
- (IV) un componente tensioactivo no iónico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en alquilpolietilenglicol éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros de bloques de polipropilenglicol y polietilenglicol y copolímeros de bloques de polietileno y polietilenglicol.

Un artículo que contiene dicha composición de desoxigenación, una mezcla maestra que contiene dicha composición de desoxigenación y el uso de dicha composición de desoxigenación en el envasado de alimentos.

El metal oxidable de la invención puede ser Al, Mg, Zn, Cu, Fe, Sn, Co o Mn, aunque el Fe se prefiere para el equilibrio entre coste y reactividad. También son adecuadas aleaciones o mezclas de estos metales, o de dichos metales con otros componentes. Las partículas pueden ser de cualquier forma, tal como esférica, octaédrica, cúbica, en forma de varillas o plaquetas, etc. Se pueden funcionalizar para una mejor dispersión en la matriz polimérica o para una reactividad óptima. Sin embargo, las partículas metálicas preferidas no están funcionalizadas ni estabilizadas mediante la unión específica o interacción con compuestos poliméricos, orgánicos u organometálicos impermeables al transporte de oxígeno.

La suma de metal oxidable, electrolito, componente acidificante no electrolítico y tensioactivo no iónico puede comprender de 5 a 50 % de la composición total, siendo el resto resina de polímero.

La relación en peso entre electrolito y componente acidificante no electrolítico puede variar de 10/90 a 90/10. La suma de electrolito y componente acidificante no electrolítico puede ser de 20 a 500 partes en peso por 100 partes de metal.

Además, la relación en peso entre tensioactivo no iónico y electrolito puede variar de 10/90 a 90/10. La suma de electrolito y tensioactivo no iónico puede ser de 20 a 500 partes en peso por 100 partes de metal.

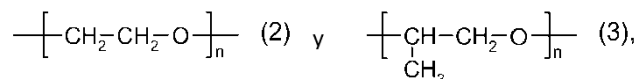
El componente acidificante no electrolítico incluye diversos ácidos orgánicos e inorgánicos no electrolíticos y sus sales. Ejemplos de compuestos particulares incluyen ácido cítrico anhidro, sal monosódica del ácido cítrico, sulfato de amonio, sulfato de magnesio, pirofosfato dihidrógeno de disodio, también conocido como pirofosfato de ácido de sodio (Na₂H₂P₂O₇), metafosfato de sodio, trimetafosfato de sodio, hexametafosfato de sodio, sal disódica del ácido cítrico, fosfato de amonio, sulfato de aluminio, ácido nicotínico, sulfato de aluminio y amonio, fosfato monobásico de sodio y sulfato de aluminio y potasio. También se pueden utilizar combinaciones de tales materiales.

Un componente acidificante no electrolítico particularmente preferido comprende como componente (III) un pirofosfato de ácido de metal alcalino o un pirofosfato de ácido de metal alcalinotérreo y opcionalmente además como componente (IIIa) un dihidrogenofosfato de metal alcalino (por ejemplo, NaH₂PO₄) o un dihidrogenofosfato de metal alcalinotérreo. Preferiblemente, se utiliza al menos 1 parte, en particular de 1 a 10 partes, en peso del componente (IIIa) por 100 partes en peso del componente (III).

Tensioactivos no iónicos particularmente preferidos son los alquilpolietilenglicol éteres preferiblemente compuestos de un alcohol graso C₁₆-C₁₈ saturado lineal que tiene la fórmula RO(CH₂CH₂O)_xH, (1) en la que R es un residuo de alcohol graso C₁₆-C₁₈ saturado lineal y x es un número de 11 a 80, preferiblemente 11, 18, 25, 50 y 80 (tipos Lutensol®AT).

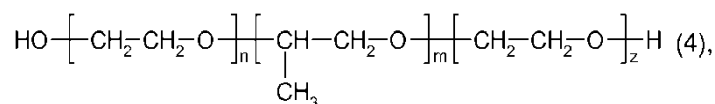
Igualmente preferidos son los tensioactivos no iónicos de la fórmula (1), en la que R es un residuo oxo alcohol oxo predominantemente no ramificado saturado C₁₃-C₁₅ y x es un número de 3 a 30, preferiblemente 3, 4, 5, 7, 8, 10, 11 y 30 (tipos Lutensol® AO).

Igualmente preferidos como tensioactivos no iónicos son polietilenglicoles o polipropilenglicoles de la fórmula



que tienen un peso molecular en el intervalo de 200 a 12.000 g/mol (tipos Pluriol® E y tipos Pluriol® P).

Igualmente preferidos como tensioactivos no iónicos son copolímeros de bloques en los cuales la unidad central de polipropilenglicol está flanqueada por dos unidades de polietileno y que tienen la fórmula



y un peso molecular en el intervalo de 900 a 3.500 g/mol (tipos Pluronic® PE).

Los compuestos preferidos de fórmula (4) tienen de 10 a 80 %, en particular de 40 a 80 % en peso de polietilenglicol en la molécula. La suma de m + n + z es por ejemplo un número de 15 a 80.

Una composición de desoxigenación particularmente preferida de acuerdo con la presente invención comprende

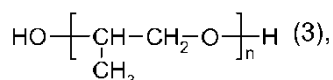
- (I) un componente de metal oxidable,
- (II) un componente electrolito seleccionado del grupo que consiste en NaCl, KCl y CaCl₂,
- (III) un componente acidificante no electrolítico, preferiblemente un pirofosfato de ácido de metal alcalino o un pirofosfato de ácido de metal alcalinotérreo, y
- (IV) un componente tensioactivo no iónico seleccionado del grupo que contiene alquilpolietilenglicol éteres, preferiblemente formados a partir de un alcohol graso C₁₆-C₁₈ saturado lineal, que tiene la fórmula RO(CH₂CH₂O)_xH, (1) en la que R es un residuo de alcohol graso C₁₆-C₁₈ saturado lineal y x es un número de 11 a 80, preferiblemente 11, 18, 25, 50 y 80.

Una composición de desoxigenación particularmente preferida de acuerdo con la presente invención comprende

- (I) un componente de metal oxidable,
- (II) un componente electrolito seleccionado del grupo que consiste en NaCl, KCl y CaCl₂,
- (III) un componente acidificante no electrolítico, preferiblemente un pirofosfato de ácido de metal alcalino o un pirofosfato de ácido de metal alcalinotérreo, y
- (IV) un componente tensioactivo no iónico seleccionado del grupo que contiene alquilpolietilenglicol éteres, preferiblemente formados a partir de un alcohol graso C₁₃-C₁₅ saturado lineal, que tiene la fórmula RO(CH₂CH₂O)_xH, (1) en la que R es un residuo de oxo alcohol C₁₃-C₁₅ saturado predominantemente no ramificado y x es un número de 3 a 30, preferiblemente 3, 4, 5, 7, 8, 10, 11 y 30.

Una composición de desoxigenación particularmente preferida de acuerdo con la presente invención comprende

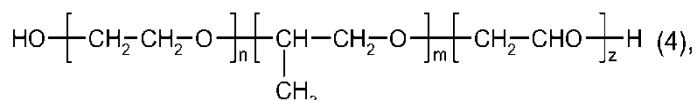
- (I) un componente de metal oxidable,
- (II) un componente electrolito seleccionado del grupo que consiste en NaCl, KCl y CaCl₂,
- (III) un componente acidificante no electrolítico, preferiblemente un pirofosfato de ácido de metal alcalino o un pirofosfato de ácido de metal alcalinotérreo, y
- (IV) un componente tensioactivo no iónico seleccionado del grupo que contiene polietilenglicoles o polipropilenglicoles de las fórmulas HO[CH₂CH₂-O]_nH (2) y



que tiene un peso molecular en el intervalo de 200 a 12.000 g/mol.

Una composición de desoxigenación particularmente preferida de acuerdo con la presente invención comprende

- (I) un componente de metal oxidable,
- (II) un componente electrolito seleccionado del grupo que consiste en NaCl, KCl y CaCl₂,
- (III) un componente acidificante no electrolítico, preferiblemente un pirofosfato de ácido de metal alcalino o un pirofosfato de ácido de metal alcalinotérreo, y
- (IV) un componente tensioactivo no iónico seleccionado del grupo que contiene copolímeros de bloques en los cuales la unidad central de polipropilenglicol está flanqueada por dos unidades de polietileno y que tiene la fórmula



y un peso molecular en el intervalo de 900 a 3.500 g/mol.

Una realización particularmente preferida de la presente invención se refiere a una composición de desoxigenación en la que

- (I) el componente de metal oxidable es hierro,
- (II) el componente electrolito es NaCl,
- (III) el componente acidificante no electrolítico es Na₂H₂P₂O₇ y
- (IV) el componente tensioactivo no iónico se selecciona del grupo que consiste en alquilpolietilenglicol éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros de bloques de polipropilenglicol y polietilenglicol y copolímeros de bloques de polietileno y polietilenglicol;

y, opcionalmente, como componente (IIIa) NaH₂PO₄.

Los componentes de las presentes composiciones desoxigenantes están presentes en proporciones eficaces para proporcionar efectos de desoxigenación. Preferiblemente, al menos 1 parte en peso del componente electrolítico más el componente acidificante está presente por cada 100 partes en peso de componente metálico oxidable, siendo la relación en peso entre el componente electrolítico y el componente acidificante no electrolítico, de por ejemplo 99:1 a 1:99, en particular de 10:90 a 90:10. Más preferiblemente, al menos aproximadamente 10 partes de componentes electrolito más componentes acidificantes no electrolíticos están presentes por 100 partes de componente metálico oxidable para promover el uso eficaz de este último para la reacción con oxígeno. Con el fin de lograr una combinación ventajosa de eficacia oxidativa, de bajo coste y facilidad de procesamiento y manipulación, lo más preferido es de 20 a 500, en particular de 30 a 130 partes de componentes electrolito más componentes acidificantes no electrolíticos por 100 partes de componente metálico.

Según una realización preferida, la composición de desoxigenación puede contener adicionalmente un aglutinante absorbente de agua para mejorar aún más la eficiencia de oxidación del metal oxidable. El aglutinante puede servir para proporcionar humedad adicional que aumenta la oxidación del metal en presencia de los compuestos promotores. Aglutinantes absorbentes de agua adecuados para su uso incluyen generalmente materiales que absorben por lo menos aproximadamente 5 por ciento de su propio peso en agua y son químicamente inertes. Ejemplos de aglutinantes adecuados incluyen tierra de diatomeas, bohemita, arcilla de caolín, arcilla de bentonita, arcilla ácida, arcilla activada, zeolita, tamices moleculares, talco, vermiculita calcinada, carbón activado, grafito, negro de carbón y similares. También se contempla utilizar aglutinantes orgánicos, ejemplos que incluyen varios polímeros absorbentes de agua se desvelan en el documento EP-A-428.736. También pueden emplearse mezclas de tales aglutinantes. Los aglutinantes preferidos son arcilla de bentonita, arcilla de caolín y gel de sílice.

Si está presente, el aglutinante absorbente de agua se utiliza preferiblemente en una cantidad de, por ejemplo, 5 a 100 partes por 100 partes de metal. Cuando un componente aglutinante se usa en composiciones de compuestos en los plásticos, el aglutinante está más preferiblemente presente en una cantidad de 10 a 50 partes por 100 partes de metal para aumentar la eficacia de oxidación a niveles de carga suficientemente bajos para asegurar la facilidad de procesamiento.

Otra realización de la presente invención se refiere a una composición de desoxigenación como se definió anteriormente y que contiene opcionalmente un aditivo convencional y, además, como componente (V) una resina polimérica adicional diferente del agente tensioactivo no iónico de la invención (IV).

Ejemplos de tales resinas poliméricas son:

1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibuten-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclohexano, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno, polietileno (el cual opcionalmente puede estar reticulado), por ejemplo

polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y peso molecular ultra alto (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

Las poliolefinas, es decir los polímeros de monoolefinas ilustrados en el párrafo precedente, preferiblemente polietileno y polipropileno, se pueden preparar mediante métodos diferentes, y especialmente mediante los siguientes, métodos:

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

b) polimerización catalítica utilizando un catalizador que contiene normalmente uno o más de un metal de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII de la Tabla Periódica. Estos metales tienen habitualmente uno o más de un ligando, generalmente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenos y/o arios que pueden estar coordinados por π o σ . Estos complejos metálicos pueden estar en la forma libre o fijados sobre sustratos, generalmente sobre cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio(III), óxido de alúmina u óxido de silicio. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden utilizarse por sí mismos en la polimerización o se pueden utilizar otros activadores, generalmente alquilos metálicos, hidruros metálicos, alquilhaluros metálicos, alquilóxidos metálicos o alquinoxanos metálicos, siendo dichos metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la citada Tabla Periódica. Los activadores pueden modificarse convenientemente con otros grupos éster, éter, amina o silil éter. Estos sistemas catalíticos se denominan habitualmente Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), catalizadores de metalloceno o catalizadores de sitio único (SSC).

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

3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí o con otros monómeros vinílicos, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad lineal (LLDPE) y mezclas del mismo con copolímeros de polietileno de baja densidad (LDPE), propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (por ejemplo etileno/norborneno como COC), copolímeros de etileno/1-olefinas, donde la 1-olefina se genera in situ; copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/vinilciclohexeno, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, dicitopentadieno o etiliden-norborneno; y mezclas de tales copolímeros entre sí y con los polímeros citados en 1) antes, por ejemplo copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros alternantes o aleatorios de polialquilenos/monóxido de carbono y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.

4. Resinas de hidrocarburos (por ejemplo C_5 - C_9) Incluyendo sus modificaciones hidrogenadas (por ejemplo, espesantes) y mezclas de polialquilenos y almidón.

Los homopolímeros y copolímeros de 1.) -4.) pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; donde se prefieren los polímeros atácticos. También se incluyen polímeros de estereobloque.

5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(α -metilestireno).

6. Homopolímeros y copolímeros aromáticos derivados de monómeros aromáticos de vinilo, incluyendo estireno, α -metilestireno, todos los isómeros de vinil tolueno, especialmente p-viniltolueno, todos los isómeros de etil estireno, propil estireno, vinil bifenilo, vinil naftaleno, y vinil antraceno, y mezclas de los mismos. Los homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; donde se prefieren los polímeros atácticos. También se incluyen polímeros de estereobloque.

6a. Copolímeros incluyendo los monómeros aromáticos de vinilo antes mencionados y comonómeros seleccionados de etileno, propileno, dienos, nitrilos, ácidos, anhídridos maleicos, maleimidas, acetato de vinilo y cloruro de vinilo o derivados acrílicos y mezclas de los mismos, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/etileno (interpolímeros), estireno/metacrilato de alquilo, estireno/butadieno/acrilato de alquilo, estireno/butadieno/metacrilato de alquilo, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/acrilato de metilo; mezclas de alta resistencia al impacto de copolímeros de estireno y otro polímero, por ejemplo un poliácilato, un polímero dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros de bloques de estireno tales como estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.

6b. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de la hidrogenación de los polímeros mencionados en 6.), especialmente incluyendo policiclohexiletileno (PCHE) preparado por hidrogenación de poliestireno atáctico, a menudo denominado como polivinilciclohexano (PVCH).

6c. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de la hidrogenación de polímeros mencionados en 6a.). Los homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica,

isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; donde se prefieren los polímeros atácticos. También se incluyen polímeros de estereobloque.

7. Copolímeros de injerto de monómeros aromáticos de vinilo tales como estireno o α -metilestireno, por ejemplo estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno-estireno o copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno y maleimida sobre polibutadieno; estireno y alquil acrilatos o metacrilatos sobre polibutadieno; estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno/propileno/dieno; estireno y acrilonitrilo sobre polialquil acrilatos o polialquil metacrilatos, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, así como mezclas de los mismos con los copolímeros enumerados en 6), por ejemplo las mezclas de copolímero conocidas como polímeros ABS, MBS, ASA o AES polímeros.

8. Polímeros que contienen halógeno tales como policloropreno, cauchos clorados, copolímero clorado y bromado de isobutileno-isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo-y copolímeros de epiclorhidrina, especialmente polímeros de compuestos de vinilo que contienen halógeno, por ejemplo cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, así como copolímeros de los mismos tales como cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.

9. Polímeros derivados de ácidos α,β -insaturados y sus derivados tal como poliácridatos y polimetacrilatos; polimetil metacrilatos, poliácridamidas y poliácridonitrilos, con resistencia al impacto modificada con acrilato de butilo.

10. Copolímeros de los monómeros citados en 9) entre sí o con otros monómeros insaturados, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alcoialquilo o acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquilo/butadieno.

11. Polímeros derivados de alcoholes insaturados y aminas o los derivados de acilo o acetales de los mismos, por ejemplo poli(alcohol vinílico), acetato de polivinilo, estearato de polivinilo, benzoato de polivinilo, maleato de polivinilo, butiral de polivinilo, ftalato de polialilo o melamina de polialilo; así como sus copolímeros con las olefinas mencionadas en el punto 1) anterior.

12. Homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos tales como poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) o copolímeros de los mismos con éteres de bisglicidilo.

13. Poliacetales tales como polioximetileno y aquellos polioximetilenos que contienen óxido de etileno como un comonomero; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.

14. Óxidos y sulfuros de polifenileno, y mezclas de óxidos de polifenileno con polímeros de estireno o poliamidas.

15. Poliuretanos derivados de poliéteres terminados en hidroxilo, poliésteres o polibutadienos por una parte y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por otra, así como precursores de los mismos.

16. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes, por ejemplo poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas a partir de m-xileno diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico y/ ácido tereftálico y con o sin un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4-trimetilhexametilen tereftalamida o poli-m-fenilen isoftalamida; y también copolímeros de bloques de las poliamidas antes citadas con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros unidos o injertados químicamente; así como poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el procesamiento (sistemas de poliamida RIM).

17. Poliureas, poliimidas, poliamida-imidas, poliéterimidas, poliésterimidas, polihidantoínas y polibencimidazoles.

18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas correspondientes, por ejemplo tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de poli-1,4-dimetilolciclohexano, naftalato de polialquilen (PAN) y polihidroxibenzoatos, así como ésteres de copoliéster de bloque derivados de poliéteres terminados en hidroxilo; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.

19. Policarbonatos y poliéster carbonatos.

20. Policetonas.

21. Polisulfonas, poliéter sulfonas y poliéter cetonas.

22. Polímeros reticulados derivados de aldehídos por una parte y fenoles, ureas y melaminas por otra parte, tales como resinas de fenol/formaldehído, resinas de urea/formaldehído y melamina/formaldehído.

23. Resinas alquídicas de secado y no secado.

24. Resinas de poliéster insaturadas derivadas de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polihídricos y compuestos de vinilo como agentes reticulantes, y también sus modificaciones que contienen halógeno de baja inflamabilidad.

25. Resinas acrílicas reticulables derivadas de acrilatos sustituidos, por ejemplo epoxi acrilatos, uretano acrilatos o poliéster acrilatos.

26. Resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxi.

27. Resinas epoxi reticuladas derivadas de compuestos de glicidilo alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, por ejemplo productos de diglicidil éteres de bisfenol A y bisfenol F, que están reticulados con endurecedores habituales tales como anhídridos o aminas, con o sin aceleradores.

28. Polímeros naturales tales como celulosa, caucho, gelatina y derivados homólogos modificados químicamente de los mismos, por ejemplo acetatos de celulosa, propionatos de celulosa y butiratos de celulosa, o los éteres de celulosa tales como metil celulosa; así como colofonias y sus derivados.

29. Mezclas de los polímeros mencionados anteriormente (polimezclas), por ejemplo PP/EPDM, poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.

30. Materiales orgánicos sintéticos de origen natural y que son compuestos monoméricos puros o mezclas de tales compuestos, por ejemplo aceites minerales, grasas animales y vegetales, aceite y ceras, o aceites, grasas y ceras basadas en ésteres sintéticos (por ejemplo ftalatos, adipatos, fosfatos o trimelitados) y también mezclas de ésteres sintéticos con aceites minerales en cualquier proporción ponderal, generalmente los utilizados como composiciones de hilatura, así como emulsiones acuosas de dichos materiales.

31. Emulsiones acuosas de caucho natural o sintético, por ejemplo, látex natural o látex de copolímeros de estireno/butadieno carboxilados.

Cualquier resina polimérica adecuada de la lista anterior en la que se pueda incorporar una cantidad eficaz de la composición de desoxigenación de la presente invención y que se puede conformar en una configuración laminar, tal como una película, lámina o una estructura de pared, se puede utilizar como la resina plástica en las composiciones de acuerdo con este aspecto de la invención. Las resinas termoplásticas y termoestables que se pueden utilizar son, por ejemplo nylon 6, nylon 66 y nylon 612, poliésteres lineales y ramificados, tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno y naftalato de polietileno, poliestirenos, policarbonato, polímeros de olefinas no sustituidas, sustituidas o funcionalizadas, tales como polí(cloruro de vinilo), dicloruro de polivinilideno, poli(acrilamida, poli(acrilonitrilo, acetato de polivinilo, ácido poli(acrílico, polivinil metil éter, copolímero de etileno y acetato de vinilo, copolímero de etileno y acrilato de metilo, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno, poli(1 hexeno), poli(4-metil-1 penteno), poli(1-buteno), poli(3-metil-1-buteno), poli(3-fenil-1-propeno) y poli(viniliciclohexano).

Los polímeros preferidos son, en particular, resinas termoplásticas que tienen coeficientes de permeación al oxígeno superiores a $2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ seg}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ Hg}$, medido a una temperatura de 20 °C y una humedad relativa del 0 % debido a que tales resinas son relativamente baratas, de fácil formación en estructuras de envases y, cuando se utiliza con la composición de desoxigenación inventada, pueden proporcionar un alto grado de protección de barrera activa a los productos sensibles al oxígeno. Ejemplos de estos incluyen tereftalato de polietileno y resinas polialfa-olefina tales como polietileno y polipropileno de alta densidad, baja densidad y lineales. Incluso niveles relativamente bajos de composición de desoxigenación, por ejemplo, de 5 a 15 partes por 100 partes de resina, pueden proporcionar un alto grado de protección de barrera de oxígeno a tales resinas. Entre estas resinas preferidas, la permeabilidad al oxígeno aumenta en el orden de tereftalato de polietileno, polietileno, polipropileno, polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad y polietileno de baja densidad, en igualdad de condiciones. En consecuencia, para este tipo de resinas poliméricas, las cargas de desoxigenante para alcanzar un determinado nivel de eficacia de la barrera al oxígeno aumentan en orden similar, en igualdad de condiciones.

Cuando se elige una resina termoplástica para su uso o para su combinación con la composición de desoxigenación de la invención, la presencia de compuestos antioxidantes residuales en la resina puede ser perjudicial para la eficacia de absorción de oxígeno. Los antioxidantes de tipo fenol y los antioxidantes de tipo fosfito son comúnmente utilizados por los fabricantes de polímeros para el propósito de mejorar la estabilidad térmica de las resinas y de los productos fabricados obtenidos a partir de las mismas. Ejemplos específicos de estos compuestos antioxidantes residuales incluyen materiales tales como hidroxitolueno butilado, tetraquis(metilen(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxihidrocinnato)metano y fosfito de triisooctilo. Tales antioxidantes no deben confundirse con los componentes desoxigenantes utilizados en la presente invención. Generalmente, la absorción de oxígeno de las composiciones eliminadoras de la presente invención se mejora ya que el nivel de compuestos antioxidantes residuales se reduce. Por lo tanto, se prefieren (aunque no es necesario) las resinas comercialmente disponibles que contienen bajos niveles de antioxidantes de tipo fenol o antioxidantes de tipo fosfito, preferiblemente con menos de aproximadamente 1.600 ppm y lo más preferiblemente menos de aproximadamente 800 ppm, en peso de la resina, para su uso en la presente invención. Ejemplos son el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) Dowlex 2032 (RTM) de Dow Chemical; el LLDPE GRSN 7047 (RTM) de Union Carbide; el PET "Traytuf" 9506 m (RTM) de Goodyear y el PETG 6763 (RTM) de Eastman. La medición de la cantidad de antioxidante residual se puede realizar utilizando cromatografía líquida de alta presión.

Si se desea, se puede usar además uno o más de los siguientes aditivos convencionales en combinación con la formulación desoxigenante; la lista incluye, por ejemplo, antioxidantes, absorbentes UV y/o otros estabilizadores de luz tales como por ejemplo:

1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol, 2-*tert*-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-*tert*-butil-4-etilfenol, 2,6-di-*tert*-butil-4-*n*-butilfenol, 2,6-di-*tert*-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexilo)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-*tert*-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-di nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y mezclas de los mismos.

2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-diociltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-diociltiometil-6-metilfenol, 2,4-diociltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.
3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo, adipato de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil).
4. Tocoferoles, por ejemplo α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).
5. Tiodifenil éteres hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tio-bis-(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tio-bis-(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tio-bis-(3,6-di-sec-amilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)disulfuro.
6. Alquilidenbisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenebis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(α , α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenbis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilenglicol bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato], bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.
7. Compuestos de O-bencilo, N-bencilo y S-bencilo, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidibencil éter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tri-decil-4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)amina, bis(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiotereftalato, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, isooctil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato.
8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil)malonato, di-octadecil-2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato, di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato.
9. Compuestos de hidroxibencilo aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fenol.
10. Compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-bencil)isocianurato, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato.
11. Bencilfosfonatos, por ejemplo dimetil-2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dietil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, di-octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato, la sal de calcio del éster monoetilico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfónico.
12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)carbamato de octilo.
13. Ésteres del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono-o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,2-propanodiol, etilenglicol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
14. Ésteres del ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono-o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-(3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxy)-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano.
15. Ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono-o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
16. Ésteres del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil acético con alcoholes mono-o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
17. Amidas del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametildiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propioniloxy)etil]

oxamida (NaugardR®XL-1, suministrado por Uniroyal).

18. Ácido ascórbico (vitamina C)

19. Antioxidantes amínicos, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluenesulfamilo)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenil-amina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-terc-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenilamino) propano, (o-tolil) biguanida, bis [4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, una mezcla de terc-butil/terc-octildifenilaminas mono-y dialquiladas, una mezcla de mono-y nonildifenilaminas dialquiladas, una mezcla de mono-y dodecildifenilaminas dialquiladas, una mezcla de mono -e isopropil/isohepildifenilaminas dialquiladas, una mezcla de mono-y terc-butildifenilaminas dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-di-metil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de mono-y terc-butil/terc-octilfenotiazinas dialquiladas, una mezcla de mono y terc-octil-fenotiazinas dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.

20. 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametil-butil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-6-benzotriazol-2-ilfenol]; el producto de transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxycarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ donde $R = 3'$ -terc-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenil, 2-[2'-hidroxi-3'-(α,α -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametil-butil)fenil]benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-5'-(α,α -dimetilbencil)-fenil]benzotriazol.

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

22. Esteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, por ejemplo salicilato de 4-terc-butilfenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoil resorcinol, bis(4-terc-butilbenzoil)resorcinol, resorcinol de benzoílo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenilo, hexadecil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-terc-butilfenilo.

23. Acrilatos, por ejemplo α -ciano- β,β -difenilacrilato de etilo, α -ciano- β,β -difenilacrilato de isooctilo, α -carbometoxicinamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de metilo, α -ciano- β metil-p-metoxi-cinamato de butilo, α -carbometoxi-p-metoxicinamato de metilo, N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metilindolina, tetra(α -ciano- β,β -difenilacrilato de neopentilo).

24. Aminas estéricamente impedidas, por ejemplo bis(1-undeciloxi-2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil) éster del ácido carbónico, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitrilotriacetato, tetrakis(2,2,6,6 tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodiolo), bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencil)-malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (N.º Reg. CAS [136504-96-6]); un condensado de 1,6-hexanodiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (N.º Reg. CAS [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro [4,5] decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-

cycloundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4,5]decano y epíclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiloxi-carbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil hexametilendiamina), un diéster de ácido 4-metoximetilenmalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, un producto de reacción del copolímero de anhídrido de ácido maleico- α -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, 2,4-bis[N-(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N-butilamino]-6-(2-hidroxietil)amino-1,3,5-triazina, 1-(2-hidroxietil-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, Sanduvor (Clariant; N.º Reg. CAS 106917-31-1), 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, el producto de reacción de 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidin-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-one-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazin-3-one-4-il)amino)-s-triazina.

25. Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-terc-butil-2'-etoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, mezclas de ox-anilidas o-y p-metoxi-disustituidas y mezclas de oxanilidas o-y p-etoxi-disustituidas.

26. 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxietil-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxietil-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxietil-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxietil-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxietil-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxietil-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxietil-4-(2-hidroxietil-3-butiloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxietil-4-(2-hidroxietil-3-octiloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi)-2-hidroxipropoxi]-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxietil-4-(2-hidroxietil-3-dodeciloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxietil-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxietil-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxietil-4-(3-butoxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxietil-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi]fenil]-4,6-bis(2,4-di-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(4-[2-etilhexiloxi]-2-hidroxifenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

Cuando se utiliza en combinación con resinas, los componentes electrolito y acidificante no electrolítico de la composición de desoxigenación inventada, y cualquier aglutinante absorbente de agua opcional que se puede utilizar, se utilizan, por ejemplo, en forma de partículas o de polvo. Se prefieren tamaños de partícula de al menos 290 μm o más pequeñas para facilitar el procesamiento por fusión de las formulaciones de resina termoplástica desoxigenante. Para el uso con resinas termoendurecibles para la formación de recubrimientos, se emplean ventajosamente tamaños de partícula más pequeños que el espesor del revestimiento final. La composición de desoxigenación se puede utilizar directamente en forma de polvo o de partículas, o se puede procesar, por ejemplo mediante combinado en masa fundida o compactación-sinterización, en gránulos para facilitar la posterior manipulación y uso. La mezcla del componente de metal oxidable, componente electrolítico, componente acidificante no electrolítico y el aglutinante absorbente de agua opcional se puede añadir directamente a una composición de polímero termoplástico o a la operación de procesamiento por fusión, como en la sección de extrusión de la misma, después de lo cual, la mezcla fundida se puede llevar directamente a una línea de extrusión o coextrusión de película o lámina para obtener una película o lámina monocapa o de múltiples capas en la cual la cantidad de composición de desoxigenación se determina por las proporciones en las que la mezcla y la resina se combinan en la sección de alimentación de la resina de la línea de extrusión-fabricación. Opcionalmente, la mezcla del componente de metal oxidable, componente electrolítico, componente acidificante no electrolítico y el aglutinante opcional se puede componer en forma de gránulos de concentrado de mezcla maestra, que se puede terminar en resinas de envasado para su posterior transformación en una película o lámina extruida o artículos moldeados por inyección, tales como bañeras, botellas, tazas, bandejas y similares.

El grado de mezcla de metal oxidable, componentes electrolito y acidificante no electrolítico y, si se utiliza, componente aglutinante opcional, puede afectar al rendimiento de absorción de oxígeno de la composición de desoxigenación, donde una mezcla mejor conduce a un mejor rendimiento. Los efectos de la mezcla pueden ser más notables con proporciones entre componentes electrolito y acidificante no electrolítico y componente metal oxidable más bajas y con proporciones entre componente acidificante no electrolítico y componente electrolito muy bajas y muy altas. Por debajo de por ejemplo 10 partes en peso de componentes electrolito más acidificante no electrolítico por 100 partes en peso de componente metálico, o cuando la relación entre componente electrolito o componente acidificante no electrolítico entre sí es menos de aproximadamente 10:90, donde los componentes desoxigenantes se mezclan preferiblemente por mezcla en suspensión acuosa seguido de secado al horno y molienda en partículas finas. Por debajo de estas relaciones, la mezcla mediante técnicas adecuadas a relaciones más altas, como por mezcla de polvo de alta intensidad, como en un mezclador Henschel o un mezclador de polvos Waring, o por técnicas de mezcla de menor intensidad, como en un recipiente sobre un rodillo o tambor, puede conducir a una variabilidad en la absorción de oxígeno, particularmente cuando las mezclas se incorporan en resinas termoplásticas y se utilizan en las operaciones de procesamiento en estado fundido.

Otros factores que pueden afectar el rendimiento de absorción de oxígeno de la composición de desoxigenación inventada incluyen el área superficial de artículos que incorporan las composiciones, proporcionando una mayor área superficial normalmente un mejor rendimiento 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 lo que conduce a un mejor rendimiento de absorción de oxígeno. Sin embargo, hay límites prácticos en la cantidad de humedad que debe estar presente en el aglutinante, porque en exceso puede causar la activación prematura de la composición de desoxigenación, así como dificultades de procesamiento y la mala estética en los productos fabricados. Cuando se incorporan en resinas termoplásticas y se utilizan para la fabricación de artículos mediante técnicas de procesamiento por fusión, la naturaleza de la resina también puede tener un efecto significativo. Por lo tanto, cuando la composición de desoxigenación inventada se utiliza con polímeros amorfos y/o permeables al oxígeno tales como poliolefinas o tereftalato de polietileno amorfo, se observa una mayor absorción de oxígeno que cuando las composiciones se utilizan con polímeros cristalinos y/o de barrera al oxígeno, tales como tereftalato de polietileno cristalino y EVOH.

Cuando se utiliza con resinas termoplásticas, la composición de desoxigenación se puede incorporar directamente en la resina en cantidades eficaces para proporcionar el nivel deseado de capacidad de desoxigenación. Cuando se usa así, los niveles de desoxigenante preferidos variarán dependiendo de la elección de la resina, la configuración del artículo que se fabrica a partir de la resina y la capacidad de desoxigenación necesaria en el artículo. El uso de resinas con baja viscosidad inherente, por ejemplo, resinas de bajo peso molecular, permite normalmente cargas más altas de composición eliminadora sin pérdida de procesabilidad. A la inversa, cantidades menores de composición de desoxigenación pueden facilitar el uso de materiales poliméricos que tienen viscosidades más altas. Preferiblemente, se usan al menos 0,1 partes en peso de composición de desoxigenación por 100 partes en peso de resina. Los niveles de carga por encima de 200 partes por 100 partes de resina generalmente no conducen a ganancias en la absorción de oxígeno y pueden interferir con el procesamiento y afectar negativamente a otras propiedades del producto. Más preferiblemente, se usan niveles de carga de, por ejemplo, 0,2 a 150 partes, en particular 0,3 a 50 partes o de 5 a 50 partes, por 100 partes de resina para obtener un buen rendimiento de eliminación manteniendo al mismo tiempo la procesabilidad. Los niveles de carga de 0,3 a 20 partes por 100 partes de resina son particularmente preferidos para la fabricación de películas y hojas delgadas.

Composiciones de resina desoxigenantes preferidas para la fabricación de artículos de envasado comprenden por lo menos una resina termoplástica y por ejemplo de 2 a 50 partes o de 5 a 50 partes en peso de composición de desoxigenación por cada 100 partes en peso de resina, comprendiendo la composición de desoxigenación polvo de hierro como componente (I), NaCl, KCl o CaCl_2 como componente (II) y $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ o $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ como componente (III) opcionalmente en combinación con NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 o $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (IIIa). Más preferiblemente, por ejemplo, de 30 a 130 partes en peso de componente (II) más el componente (III) (= componente (III) más opcionalmente componente (IIIa)) por 10 partes en peso de hierro están presentes en la composición eliminadora y la relación en peso del componente (II) respecto al componente (III) es, por ejemplo 10:90 a 90:10. También se pueden incluir hasta por ejemplo, 50 partes en peso de aglutinante absorbente de agua por 100 partes en peso de resina y desoxigenante. Composiciones especialmente preferidas de este tipo comprenden polipropileno, polietileno de alta o baja densidad o polietileno de baja densidad lineal o tereftalato de polietileno como la resina, por ejemplo, de 5 a 30 partes en peso de desoxigenante por 100 partes en peso de resina. Se prefiere, por ejemplo, de 5 a 100 partes en peso de componente (II) y de 5 a 70 partes en peso de componente (III) por cada 10 partes en peso de hierro y, por ejemplo, de 0 a 50 partes en peso de aglutinante por 100 partes en peso de los componentes (I), (II), (III) y (IV).

Aunque la composición de desoxigenación y la resina se pueden utilizar en una forma no concentrada para la fabricación directa de hojas o películas eliminadoras (es decir, sin dilución de la resina adicional), también es beneficioso utilizar la composición de desoxigenación y la resina en la forma de un concentrado o mezcla maestra. Cuando se usa así, la capacidad de producir un concentrado con materiales de bajo coste se inclina a favor de cargas relativamente elevadas de eliminador que todavía permiten una combinación de masa fundida satisfactoria, tal como mediante granulación por extrusión. Por lo tanto, las composiciones de concentrado de acuerdo con la invención contienen preferiblemente al menos, por ejemplo, 10 partes en peso de composición de desoxigenación por cada 100 partes en peso de resina y más preferiblemente de 30 a 150 partes por 100 partes de resina. Resinas adecuadas para dichas composiciones de concentrado desoxigenantes incluyen cualquiera de las resinas poliméricas termoplásticas descritas en la presente memoria. Las resinas de baja viscosidad fundidas facilitan la utilización de cargas elevadas de eliminador y generalmente se utilizan en cantidades suficientes pequeñas en la fabricación por fusión de artículos acabados, de forma que el peso molecular generalmente inferior de la resina de concentrado no afecta negativamente a las propiedades del producto final. Las resinas portadoras preferidas son polipropileno, polietilenos de alta densidad, baja densidad y de baja densidad lineales y tereftalato de polietileno. Los preferidos entre estos son polipropilenos que tienen índices de fluidez de por ejemplo de 1 a 40 g/10 min, polietilenos que tienen índices de fluidez de por ejemplo de 1 a 20 g/10 min y tereftalatos de polietileno que tienen viscosidades inherentes de, por ejemplo, 0,6 a, por ejemplo 1 en fenol/tricloroetano.

También se contempla para utilizar diversos componentes de la composición de desoxigenación o combinaciones de dichos componentes para formar dos o más concentrados que se pueden combinar con una resina termoplástica y fabricarse para dar un producto eliminador de oxígeno. Una ventaja de utilizar dos o más concentrados es que los componentes electrolito y acidificante no electrolítico se pueden aislar del metal oxidable hasta la preparación de los artículos acabados, manteniendo así la capacidad desoxigenante completa o esencialmente completa hasta su uso real y permitiendo cargas de eliminador menores que las que de otra manera se necesitarían. Además, los concentrados independientes permiten una preparación más fácil de diferentes concentraciones de los componentes

electrolito y acidificante no electrolítico y/o del aglutinante absorbente de agua con el metal oxidable y también permiten a los fabricantes formular convenientemente una amplia gama de composiciones de resina procesables en estado fundido en las que la capacidad de desoxigenación se puede adaptar a los requisitos específicos de uso final. Los componentes preferidos o combinaciones de componentes para uso en concentrados independientes son (a) componente acidificante; (b) combinaciones de componente metálico oxidable con componente aglutinante absorbente de agua y (c) combinaciones de componentes electrolito y acidificante no electrolítico.

Un concentrado de componente particularmente preferido es una composición que comprende $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ o $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y una resina termoplástica. Tal concentrado se puede añadir en cantidades deseadas en operaciones de fabricación por fusión que utilizan la resina termoplástica que ya contiene, o a la que se añadió, otros componentes eliminadores, tales como un metal oxidable o una combinación del mismo con un electrolito, para proporcionar una mayor capacidad de desoxigenación. Son especialmente preferidos los concentrados que contienen, por ejemplo, de 10 a, por ejemplo 150 partes en peso del componente (III) por cada 100 partes en peso de resina, siendo las resinas más preferidas polipropileno, polietilenos y tereftalato de polietileno.

Por lo tanto, una realización adicional de la presente invención es una mezcla maestra que comprende

(A) una resina polimérica, y

(B) de 30 a 150 % en peso, basado en la resina polimérica, de la composición de desoxigenación como se describe en la presente memoria.

Las resinas poliméricas que se pueden usar para la incorporación de la composición de desoxigenación en revestimientos internos de botes por medio de revestimiento por pulverización y similares son generalmente resinas termoendurecibles tales como epoxi, oleoresina, resinas de poliéster insaturadas o materiales fenólicos.

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

En más detalle, estos artículos manufacturados comprenden al menos una capa fabricada por fusión que contiene la composición de desoxigenación como se describe anteriormente. Debido a la eficacia de oxidación mejorada proporcionada por la composición eliminadora inventada, la capa que contiene el eliminador puede contener niveles relativamente bajos del eliminador. Los artículos de la presente invención son muy adecuadas para su uso en estructuras de envases flexibles o rígidos. En el caso de los envases de hoja rígida de acuerdo con la invención, el espesor de la capa eliminadora de oxígeno es preferiblemente no mayor que, por ejemplo, 2.500 μm y lo más preferiblemente en el intervalo de 50 a 1.300 μm . En el caso de los envases de película flexible de acuerdo con la invención, el espesor de la capa desoxigenante es preferiblemente no mayor que, por ejemplo, 250 μm y, más preferiblemente, 10 a 200 μm . Estructuras de envasado de acuerdo con la invención pueden estar en forma de películas u hojas, tanto rígidos como flexibles, así como de paredes de recipientes o de vasos y revestimientos como en bandejas, tazas, boles, botellas, bolsas, sacos, cajas, películas, revestimientos de tapas, revestimientos de latas y otras construcciones de envases. Se contemplan ambas estructuras monocapa y de múltiples capas.

La composición de desoxigenación y la resina de la presente invención proporcionan propiedades de barrera activa en artículos fabricados a partir de los mismos y pueden ser procesados en masa fundida por cualquier técnica de fabricación adecuada en las paredes de envases y artículos que tienen excelentes propiedades de barrera al oxígeno, lo que puede evitar incluir capas de películas de barrera al gas costosas tales como las constituidas por EVOH, PVDC, poliolefina o poliéster metalizado, papel de aluminio, poliolefina y poliéster recubierto de sílice, etc. Los artículos desoxigenantes de la presente invención también proporcionan la ventaja adicional de mejorar la reciclabilidad. Los restos o materiales para reciclado de la resina desoxigenante pueden ser fácilmente reciclados en productos plásticos sin efectos adversos. Por el contrario, el reciclado de películas de barrera al gas de EVOH o PVDC puede causar deterioro de la calidad del producto debido a la separación de fases del polímero y a la gelificación que se produce entre la resina de barrera de gas y otras resinas que constituyen el producto. Sin embargo, también se contempla proporcionar artículos, particularmente para aplicaciones de envasado, con propiedades de barrera al oxígeno activa y pasiva mediante el uso de una o más capas de barrera pasiva al gas en artículos que contienen una o más capas de barrera activa de acuerdo con la invención. Por lo tanto, para algunas aplicaciones, tales como envases para alimentos para uso institucional y otros denominados de vida útil prolongada, se puede usar una capa desoxigenante según la presente invención junto con una capa o película de barrera al gas pasiva, tales como aquellas a base de EVOH, PVDC, poliolefinas metalizadas o papel de aluminio.

La presente invención también se refiere preferiblemente a una pared de envase que contiene al menos una capa que comprende la composición de desoxigenación y la resina descrita anteriormente. Debe entenderse que cualquier artículo de envasado o estructura destinada a encerrar completamente un producto se considerará que tienen una "pared de envasado", como se usa ese término en la presente invención, si el artículo de envasado comprende una pared, o parte de la misma, es decir, o está destinada a estar, interpuesta entre un producto envasado y la atmósfera exterior del envase y tal pared o parte de la misma comprende al menos una capa que incorpora la composición de desoxigenación de la presente invención. Por lo tanto, boles, bolsas, revestimientos,

bandejas, tazas, cartones, bolsas, cajas, botellas y otros recipientes o contenedores que están destinados a ser sellados después de ser llenados con un producto determinado, están abarcados por la expresión "pared de envasado" si la composición de la invención está presente en cualquier pared de dicho recipiente (o porción de dicha pared) la cual está interpuesta entre el producto envasado y el entorno exterior cuando el recipiente está cerrado o sellado. Un ejemplo es cuando la composición de desoxigenación de la invención se fabrica en, o entre, una o más capas termoplásticas continuas que encierran o sustancialmente encierran un producto. Otro ejemplo de una pared de envasado de acuerdo con la invención es una película monocapa o de múltiples capas que contiene la presente composición de desoxigenación utilizada como un revestimiento de tapa en una botella de bebida (es decir, para cerveza, vino, zumos de frutas, etc.) o como una envoltura material.

Una capa de barrera activa atractiva se entiende generalmente como una en la que la cinética de la reacción de oxidación es lo suficientemente rápida, y la capa es lo suficientemente gruesa, para que la mayor parte del oxígeno que penetra en la capa reaccione sin permitir que una cantidad sustancial del oxígeno se transmita a través de la capa. Por otra parte, es importante que esta condición de "estado de equilibrio" exista durante un período de tiempo apropiado para los requisitos del uso final de que se gaste la capa eliminadora. La presente invención consigue este estado de equilibrio, además de una excelente longevidad de la capacidad de desoxigenación, en espesores de capa económicamente atractivos, por ejemplo, menos de, por ejemplo, 2.500 μm en el caso de hojas para envases rígidos, y menos de, por ejemplo, 250 μm en el caso de películas flexibles. Para el envasado de hoja rígida de acuerdo con la presente invención, una capa eliminadora atractiva se puede proporcionar en el intervalo de 250 a 750 μm , mientras que para los envases de película flexible, espesores de capa de 20 a 200 μm son atractivos. Dichas capas pueden funcionar eficazmente tan solo con, por ejemplo, 2 a 10 % en peso de la composición de desoxigenación basado en el peso de la capa eliminadora.

En la fabricación de estructuras de envasado de acuerdo con la invención, es importante tener en cuenta que la composición de resina desoxigenante de la invención es sustancialmente inactiva con respecto a la reacción química con el oxígeno siempre que la actividad de agua de la composición no sea suficiente. Por el contrario, la composición se convierte activa para desoxigenar cuando la actividad del agua alcanza un nivel particular. La actividad del agua es tal que, antes de su uso, los artículos de envasado inventados pueden permanecer sustancialmente inactivos en ambientes relativamente secos sin etapas especiales para mantener bajos niveles de humedad. Sin embargo, una vez que el envase se utiliza, la mayoría de los productos tendrán suficiente humedad como para activar la composición eliminadora incorporada en las paredes del artículo de envasado.

Para preparar una pared de envasado de acuerdo con la invención, se usa una formulación de resina desoxigenante o la composición de desoxigenación, o sus componentes o concentrados de la misma, se mezclan o de otro modo se combinan con una resina de envasado adecuada después de lo cual la formulación de resina resultante se fabrica en láminas, películas u otras estructuras conformadas. Se puede utilizar la extrusión, coextrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección y cualquier otra lámina, película o técnica de fabricación en masa fundida polimérica general. Las láminas y películas obtenidas a partir de la composición de desoxigenación pueden procesarse adicionalmente, por ejemplo mediante recubrimiento o laminación, para formar láminas o películas de múltiples capas y a continuación, conformarse, por ejemplo por termoformado u otras operaciones de conformación, en las paredes de envasado deseadas en las cuales al menos una capa contiene el desoxigenante. Tales paredes de envasado se pueden someter a un procesamiento o conformación adicional, si se desea o es necesario, para obtener una variedad de artículos de envasado de uso final de barrera activa. La presente invención reduce el coste de dichos artículos de barrera en comparación con artículos convencionales que proporcionan propiedades de barrera utilizando películas de barrera pasiva.

Como un artículo manufacturado preferido, la invención proporciona un artículo de envasado que comprende una pared, o combinación de paredes interconectadas, en las cuales la pared o combinación de paredes definen un espacio de recepción de producto encerrable y en el que la pared o combinación de paredes comprende por lo menos una sección de pared que comprende una capa desoxigenante que comprende (i) un aditivo etoxilado (ii) un metal oxidable que comprende preferiblemente al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Al, Mg, Zn, Cu, Fe, Sn, Co o Mn y lo más preferiblemente 0,1 a 100 partes de hierro por 100 partes en peso de la resina; (iii) un componente electrolítico y un componente acidificante no electrolítico sólido que en presencia de agua tiene un pH de menos de 7, estando preferiblemente presente por ejemplo, de 5 a aproximadamente 150 partes en peso de dichos componentes por 10 partes en peso de hierro y siendo preferiblemente la relación en peso entre el componente acidificante no electrolítico y el componente electrolítico de aproximadamente 5/95 a aproximadamente 95/5; una resina polimérica diferente del componente (i) y, opcionalmente, un aglutinante absorbente de agua.

Una construcción de envasado particularmente atractiva de acuerdo con la invención es una pared de envasado que comprende una pluralidad de capas termoplásticas adheridas entre sí en condiciones de contacto laminar en las que que al menos una capa desoxigenante está adherida a una o más capas que pueden o no pueden incluir una composición de desoxigenación. Se prefiere particularmente, aunque no se requiere, que la resina termoplástica que constituye el componente principal de cada una de las capas de la pared de envasado sea la misma, a fin de lograr un "pseudo-monocapa". Tal construcción es fácilmente reciclable.

Un ejemplo de un artículo de envasado que utiliza la pared de envasado descrita anteriormente es una bandeja apta para horno y cocina de dos capas o de tres capas hecha de tereftalato de polietileno cristalino ("C-PET") adecuada para envasar comidas precocinadas de una sola porción. En una construcción de tres capas, una capa desoxigenante de 250 a 500 µm de espesor se intercala entre dos capas de C-PET no eliminadoras de 70 a 250 µm de espesor. La bandeja resultante se considera una "pseudo-monocapa", ya que, para propósitos prácticos de reciclado, la bandeja contiene una única resina termoplástica, es decir, C-PET. Los residuos de esta bandeja de pseudo-monocapa se pueden reciclar fácilmente porque el eliminador en la capa central no resta valor a la reciclabilidad. En la bandeja de C-PET, la, capa no eliminadora exterior proporciona protección adicional contra la transmisión de oxígeno al enlentecer el oxígeno de modo que llega a la capa central a una velocidad suficientemente lenta y la mayor parte del oxígeno entrante puede ser absorbido por la capa central sin que permee a través de la misma. La capa no eliminadora interior opcional actúa como una barrera adicional al oxígeno, pero al mismo tiempo es lo suficientemente permeable para que el oxígeno dentro de la bandeja pueda pasar a la capa de eliminador central. No es necesario utilizar una construcción de tres capas. Por ejemplo, en la construcción anterior, la capa interna de C-PET puede ser eliminada. Una bandeja formada a partir de una sola capa de desoxigenación es también una construcción atractiva.

El concepto de pseudo-monocapa se puede utilizar con una amplia gama de materiales poliméricos de envasado para lograr el mismo beneficio de reciclado observado en el caso de la pseudo-monocapa de la bandeja de C-PET. Por ejemplo, un envase fabricado a partir de polipropileno o polietileno se puede preparar a partir de una pared de envasado de múltiples capas (por ejemplo, película) que contiene la composición de desoxigenación de la presente invención. En una construcción de dos capas la capa eliminadora puede ser una capa interior con una capa no eliminadora de polímero en la parte exterior para proporcionar propiedades de barrera adicionales. También es posible una construcción sándwich en la cual una capa de resina que contiene el eliminador, tal como polietileno, está intercalada entre dos capas de polietileno no eliminador. Como alternativa, se puede usar polipropileno, poliestireno u otra resina adecuada para todas las capas.

Se pueden usar varios modos de reciclaje en la fabricación de láminas y películas de envasado de acuerdo con la invención. Por ejemplo, en el caso de la fabricación de una hoja o película de múltiples capas que tiene una capa eliminadora y una no eliminadora, los residuos de la hoja de múltiples capas completa se pueden reciclar de nuevo en la capa desoxigenante de la hoja o película. También es posible reciclar la hoja de múltiples capas de nuevo en todas las capas de la hoja.

Las paredes de envasado y los artículos de envasado de acuerdo con la presente invención pueden contener una o más capas que están espumadas. Se puede utilizar cualquier técnica de formación de espuma polimérica adecuada, tal como la formación de perlas de espuma o formación de espuma por extrusión. Por ejemplo, se puede obtener un artículo de envasado en el cual una capa que comprende resina espumada, por ejemplo, poliestireno espumado, poliéster espumado, polipropileno espumado, polietileno espumado o mezclas de los mismos, se puede adherir a una capa resinosa sólida que contiene la composición de desoxigenación de la presente invención. Como alternativa, la capa espumada puede contener la composición de desoxigenación, o tanto la capa espumada como la no espumada pueden contener la composición eliminadora. Los espesores de tales capas espumadas normalmente vienen determinados más por los requisitos de las propiedades mecánicas, por ejemplo, rigidez y resistencia al impacto, de la capa de espuma que por los requisitos de desoxigenación.

Las construcciones de envasado, como las descritas anteriormente pueden beneficiarse de la capacidad de eliminar las películas de barrera pasiva costosas. Sin embargo, si se requiere o desea una vida útil extremadamente larga o la protección frente al oxígeno añadido, se puede fabricar una pared de envasado de acuerdo con la invención que incluya una o más capas de EVOH, nylon o PVDC, o incluso de poliolefina metalizada, poliéster metalizado o lámina de aluminio. Otro tipo de capa pasiva que puede ser mejorada por una capa de resina desoxigenante de acuerdo con la presente invención es poliéster revestido de sílice o poliolefina revestida de sílice. En los casos en los que una pared de envasado de múltiples capas de acuerdo con la invención contiene capas de diferentes composiciones poliméricas, puede ser preferible utilizar capas adhesivas tales como las basadas en copolímero de etileno-acetato de vinilo o polietileno o polipropileno maleado, y si se desea, el desoxigenante de la presente invención se pueden incorporar en dichas capas adhesivas. También es posible preparar la composición de desoxigenación de la presente invención utilizando una resina de barrera a los gases tal como EVOH, nylon o polímero PVDC con el fin de obtener una película que tiene tanto propiedades de barrera activa como pasiva.

Aunque el foco de una realización de la invención se refiere a la incorporación de la composición de desoxigenación directamente en la pared de un recipiente, la composición de desoxigenación también se puede usar en paquetes, como una inclusión independiente dentro de un artículo de envasado donde el objetivo es solo absorber el oxígeno del espacio de cabeza.

Una aplicación principal para la resina desoxigenante, paredes de envasado y artículos de envasado de la invención es el envasado de alimentos perecederos. Por ejemplo, artículos de envasado que utilizan la invención pueden ser utilizados para envasar leche, yogurt, helado, quesos; estofados y sopas; productos cárnicos tales como salchichas, cortes fríos, pollo, carne seca; comidas y platos acompañantes precocidos de una ración; pasta casera y salsa para espaguetis; condimentos tales como salsa para barbacoa, salsa de tomate, mostaza y mayonesa; bebidas tales

como zumos de frutas, vino y cerveza; frutas y vegetales secos; cereales para el desayuno; artículos horneados tales como pan, tostadas, pasteles, galletas y bollos; alimentos de tipo tentempiés tales como dulces, patatas fritas, tentempiés rellenos de queso; mantequilla de cacahuete o combinaciones de mantequilla de cacahuete y gelatina, mermeladas y gelatinas; aderezos secos o frescos; o alimentos para mascotas y animales; etc. La anterior no pretende ser limitante con respecto a las posibles aplicaciones de la invención. En términos generales, la invención se puede utilizar para potenciar las propiedades de barrera en materiales de envasado previstos para cualquier tipo de producto que se pueda degradar en presencia de oxígeno.

Otras aplicaciones más para las composiciones desoxigenantes de la presente invención incluyen el recubrimiento interno de latas de metal, especialmente de alimentos sensibles al oxígeno tales como materiales a base de tomate, alimentos para bebés y similares. Generalmente, la composición de desoxigenación se puede combinar con resinas poliméricas tales como materiales termoestables de epoxi, oleoresina, resinas de poliéster insaturadas o materiales fenólicos y el material aplicado a la lata de metal por métodos tales como revestimiento con rodillo o revestimiento por pulverización.

Por lo tanto, una forma de realización adicional de la invención es el uso de una mezcla que comprende los componentes (I) a (IV) como se definió anteriormente como desoxigenante en el envasado de alimentos.

Una visión general de las diversas aplicaciones que son posibles para la presente composición de desoxigenación se describe por ejemplo en los documentos US-A-5.744.056. US-A-5.885.481. US-A-6.369.148 y US-A-6.586.514, los cuales se incorporan por referencia en la presente memoria.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención con mayor detalle. Todos los porcentajes y partes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

Muestra Comparativa 1:

Se mezclan NaCl, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y NaH_2PO_4 con polietileno de baja densidad (Riblene GP20[®]) de modo que las relaciones NaCl/ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / NaH_2PO_4 son 1/0,92/0,08 en peso y la concentración final de NaCl es 3,5 % en peso. Se añaden partículas de Fe a una concentración (en peso) de 7,0 % usando polvo de hierro electrolítico común, malla menos 325 (<44 μm). Las composiciones se preparan con una extrusora de doble tornillo piloto de OMC (modelo EBV 19/25, con un diámetro de husillo de 19 mm y la proporción de 1:25) y se preparan películas de 50 micrómetros de espesor usando un extrusor Formac Blow (modelo Lab25, con un diámetro de tornillo de 22 mm y una relación de 1:25).

Muestra Comparativa 2:

Se mezclan NaCl y $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ con polipropileno (RD208CF[®]) de modo que las relaciones NaCl/ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ son 1/0,50 en peso y la concentración final de NaCl es 7,0 % en peso. Se añaden partículas de Fe a una concentración (en peso) de 7,0 % usando polvo de hierro electrolítico común, malla menos 325 (<44 μm). Las composiciones se preparan con una extrusora de doble tornillo piloto de OMC (modelo EBV 19/25, con un diámetro de husillo de 19 mm y la proporción de 1:25) y se preparan películas de 100 micrómetros de espesor usando un extrusor Collin Cast Flatdie modelo 30 x 25 L/D (diámetro de tornillo de 30 mm y una relación diámetro/longitud 1:25).

Muestra de la invención 1:

Se mezclan NaCl, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, NaH_2PO_4 y un alquilpolietilenglicol éter graso (Lutensol AT25[®]) con polietileno de baja densidad (Riblene GP20[®]) de modo que las relaciones NaCl/ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / NaH_2PO_4 /alquilpolietilenglicol éter graso son 1/0,92/0,08/0,57 en peso y la concentración final de NaCl es 3,5 % en peso. Se añaden partículas de Fe a una concentración diferente (en peso) de 7,0 % usando polvo de hierro electrolítico común, malla menos 325 (<44 μm). Las muestras se preparan como se describe para la Muestra comparativa 1.

Muestra de la invención 2:

Se mezclan NaCl, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, NaH_2PO_4 y un alquilpolietilenglicol éter graso (Lutensol AO30[®]) con polietileno de baja densidad (Riblene GP20[®]) de modo que las relaciones NaCl/ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / NaH_2PO_4 /alquilpolietilenglicol éter graso son 1/0,92/0,08/0,57 en peso y la concentración final de NaCl es 3,5 % en peso. Se añaden partículas de Fe a una concentración diferente (en peso) de 7,0 % usando polvo de hierro electrolítico común, malla menos 325 (<44 μm). Las muestras se preparan como se describe para la Muestra comparativa 1.

Muestra de la invención 3:

Se mezclan NaCl, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, NaH_2PO_4 y un polietilenglicol (Pluriol E1500[®]) con polietileno de baja densidad (Riblene GP20[®]) de modo que las relaciones NaCl/ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / NaH_2PO_4 /polietilenglicol son 1/0,92/0,08/0,57 en peso y la concentración final de NaCl es 3,5 % en peso. Se añaden partículas de Fe a una concentración diferente (en

peso) de 7,0 % usando polvo de hierro electrolítico común, malla menos 325 (<44 μm). Las muestras se preparan como se describe para la Muestra comparativa 1.

Muestra de la invención 4:

Se mezclan NaCl, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, NaH_2PO_4 y un polietilenglicol (Pluriol E1500[®]) con polietileno de baja densidad (Riblene GP20[®]) de modo que las relaciones NaCl/ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / NaH_2PO_4 /polietilenglicol son 1/0,92/0,08/0,41 en peso y la concentración final de NaCl es 2,45 % en peso. Se añaden partículas de Fe a una concentración diferente (en peso) de 4,9 % usando polvo de hierro electrolítico común, malla menos 325 (<44 μm). Las muestras se preparan como se describe para la Muestra comparativa 1.

Muestra de la invención 5:

Se mezclan NaCl, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, NaH_2PO_4 y un polietilenglicol (Pluriol E1500[®]) con polietileno de baja densidad (Riblene GP20[®]) de modo que las relaciones NaCl/ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / NaH_2PO_4 /polietilenglicol son 1/0,92/0,08/0,31 en peso y la concentración final de NaCl es 3,5 % en peso. Se añaden partículas de Fe a una concentración diferente (en peso) de 7,0 % usando polvo de hierro electrolítico común, malla menos 325 (<44 μm). Las muestras se preparan como se describe para la Muestra comparativa 1.

Muestra de la invención 6:

Se mezclan NaCl, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, NaH_2PO_4 y un copolímero de bloques de polipropilenglicol/polietileno (Pluronic PE6800[®]) con polietileno de baja densidad (Riblene GP20[®]) de modo que las relaciones NaCl/ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / NaH_2PO_4 /polipropilenglicol/polietilenglicol son 1/0,92/0,08/0,57 en peso y la concentración final de NaCl es 3,5 % en peso. Se añaden partículas de Fe a una concentración diferente (en peso) de 7,0 % usando polvo de hierro electrolítico común, malla menos 325 (<44 μm). Las muestras se preparan como se describe para la Muestra comparativa 1.

Muestra de la invención 7:

Se mezclan NaCl, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, NaH_2PO_4 y un copolímero de bloques de polietileno y polietilenglicol (CAS 251553-55-6 deAldrich) con polietileno de baja densidad (Riblene GP20[®]) de modo que las relaciones NaCl/ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / NaH_2PO_4 /copolímero de bloques de polietileno y polietilenglicol son 1/0,92/0,08/0,57 en peso y la concentración final de NaCl es 3,5 % en peso. Se añaden partículas de Fe a una concentración diferente (en peso) de 7,0 % usando polvo de hierro electrolítico común, malla menos 325 (<44 μm). Las muestras se preparan como se describe para la Muestra comparativa 1.

Se exponen al aire varias alícuotas de las películas para cada muestra (20,7 % de O_2) en matraces sellados de 500 ml provistos con un septum que permite extraer porciones de la atmósfera interior para el análisis en diferentes intervalos utilizando una jeringa, en presencia de 15 ml de agua contenida en un vial dentro de los matraces. Las medidas de la concentración de oxígeno se llevan a cabo usando un analizador de espacio de cabeza Mocon Pac Check 450 durante 28 días. Las concentraciones reales de hierro en las muestras probadas se miden finalmente mediante ICP-OES (Espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente); Perkin Elmer Optima Series 4200 DV). Los resultados en términos de ml de O_2 /g de Fe se dan en la Tabla 1.

Tabla 1: *Actividad de desoxigenación promedio (ml de O_2 /g de hierro) para seis películas de LPDE diferentes medida después de 28 días.

	ml de O_2 /g de hierro después de 28 días*
Muestra Comparativa 1	32
Muestra de la invención 1	106
Muestra de la invención 2	76
Muestra de la invención 3	92
Muestra de la invención 4	88
Muestra de la invención 5	101
Muestra de la invención 6	62
Muestra de la invención 7	69

La Tabla 1 muestra claramente que la actividad de desoxigenación de las muestras de la invención de 1 a 7 es mayor que la actividad de desoxigenación de la muestra comparativa 1.

Muestra de la invención 8:

Se mezclan NaCl, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y un polietilenglicol (Pluriol E1500[®]) con polipropileno (RD208CF[®]) de modo que las relaciones NaCl/ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ /polietilenglicol son 1/0,5/0,28 en peso y la concentración final de NaCl es 7,0 % en peso.

Se añaden partículas de Fe a una concentración (en peso) de 7,0 % usando polvo de hierro electrolítico común, malla menos 325 (<44 µm). Las muestras se preparan como se describe para la Muestra comparativa 2.

Muestra de la invención 9:

Se mezclan NaCl, Na₂H₂P₂O₇ y un polietilenglicol (Pluriol E1500®) con polipropileno (RD208CF®) de modo que las relaciones NaCl/Na₂H₂P₂O₇/polietilenglicol son 1/0,5/0,14 en peso y la concentración final de NaCl es 7,0 % en peso. Se añaden partículas de Fe a una concentración (en peso) de 7,0 % usando polvo de hierro electrolítico común, malla menos 325 (<44 µm). Las muestras se preparan como se describe para la Muestra comparativa 2.

Muestra de la invención 10:

Se mezclan NaCl, Na₂H₂P₂O₇ y un polietilenglicol (Pluriol E1500®) con polipropileno (RD208CF®) de modo que las relaciones NaCl/Na₂H₂P₂O₇/polietilenglicol son 1/0,5/0,07 en peso y la concentración final de NaCl es 7,0 % en peso. Se añaden partículas de Fe a una concentración (en peso) de 7,0 % usando polvo de hierro electrolítico común, malla menos 325 (<44 µm). Las muestras se preparan como se describe para la Muestra comparativa 2.

Se exponen al aire varias alícuotas de las películas para cada muestra (20,7 % de O₂) en matraces sellados de 500 ml provistos con un septum que permite extraer porciones de la atmósfera interior para el análisis en diferentes intervalos utilizando una jeringa, en presencia de 15 ml de agua contenida en un vial dentro de los matraces. Las medidas de la concentración de oxígeno se llevan a cabo usando un analizador de espacio de cabeza Mocon Pac Check 450 durante 28 días. Las concentraciones reales de hierro en las muestras probadas se miden finalmente mediante ICP-OES (Espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente); Perkin Elmer Optima Series 4200 DV). Los resultados en términos de ml de O₂/g de hierro se dan en la Tabla 2 como promedio de cinco medidas diferentes en cada muestra de película.

Tabla 2: *Actividad de desoxigenación promedio (ml de O₂/g de hierro) para cuatro películas de PP diferentes medida después de 28 días.

	ml de O ₂ /g de hierro después de 28 días*
Muestra Comparativa 2	39
Muestra de la invención 8	120
Muestra de la invención 9	115
Muestra de la invención 10	89

La Tabla 2 muestra claramente que la actividad de desoxigenación de las muestras de la invención de 8 a 10 es mayor que la actividad de desoxigenación de la muestra comparativa 2.

La cantidad de oxígeno adsorbido por las muestras de ensayo se determinó a partir del cambio en la concentración de oxígeno en el espacio de cabeza de un recipiente de vidrio sellado. El recipiente de ensayo tiene un volumen de espacio de cabeza de aproximadamente 500 ml y contiene aire atmosférico por lo que aproximadamente 100 ml de oxígeno están disponibles para la reacción con las partículas de hierro. En todos los ejemplos, los porcentajes de componente desoxigenante están en porcentajes en peso basados en el peso total de la composición de película.

Descripción detallada del método de absorción de oxígeno:

Se mide el espesor de las películas y se pesan 4,00 g de película. La película extrudida se pliega y se coloca en un recipiente de vidrio sellado limpio de 500 ml. Se añade un vial que contiene 15 ml de agua desionizada para producir una humedad relativa de 100% dentro del recipiente de vidrio. El contenido de oxígeno en el aire ambiente en el día 0 (es decir, igual al contenido de oxígeno inicial en el recipiente de vidrio sellado) se mide y registra utilizando un analizador de oxígeno Mocon.

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

Se mide y registra el día 28 el contenido de oxígeno en los recipientes de vidrio sellados utilizando un analizador de oxígeno Mocon.

Basándose en la concentración de oxígeno medida que queda en el recipiente de vidrio sellado se ha calculado el volumen de oxígeno absorbido por gramo de eliminador mediante la fórmula:

$$\text{Oxígeno absorbido (ml/g)} = \{(\% \text{ O}_2)_i - (\% \text{ O}_2)_f\} * 0,01 * V_j / (W_F * W_S / W_B)$$

donde:

(% O₂)_i Concentración inicial de oxígeno en el recipiente de vidrio sellado (%)

(% O₂)_f Concentración de oxígeno en el recipiente de vidrio sellado el día del ensayo (%) 0,01: Factor de conversión

ES 2 605 619 T3

V_j : Volumen de aire libre del recipiente de vidrio sellado (ml) (volumen total del recipiente de vidrio sellado menos espacio ocupado por el vial y la película, generalmente 440 ml)

W_F : Peso de la película colocada en el recipiente de vidrio (normalmente 4,0 g)

W_S : Peso del desoxigenante utilizado para hacer la mezcla (g)

5 W_B : Peso total de la mezcla de (g).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de desoxigenación que comprende

- 5 (I) un metal oxidable,
 (II) un componente electrolito,
 (III) un componente acidificante no electrolítico y
 (IV) un componente tensioactivo no iónico seleccionado del grupo que consiste en alquilpolietilenglicol éteres,
 polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros de bloques de polipropilenglicol y polietilenglicol y copolímeros
 10 de bloques de polietileno y polietilenglicol.

2. La composición de desoxigenación de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende

- 15 (I) un metal oxidable,
 (II) un componente electrolito seleccionado del grupo que consiste en NaCl, KCl y CaCl_2 ,
 (III) un componente acidificante no electrolítico, preferiblemente un pirofosfato de ácido de metal alcalino o un
 pirofosfato de ácido de metal alcalinotérreo, y
 (IV) un componente tensioactivo no iónico seleccionado del grupo que contiene alquilpolietilenglicol éteres,
 preferiblemente formados a partir de un alcohol graso saturado, lineal y que preferiblemente tiene la fórmula
 20 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, (1) en la que R es un residuo de alcohol graso $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ saturado lineal y x es un número de 11
 a 80, preferiblemente 11, 18, 25, 50 y 80.

3. La composición de desoxigenación de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende

- 25 (I) un metal oxidable,
 (II) un componente electrolito seleccionado del grupo que consiste en NaCl, KCl y CaCl_2 ,
 (III) un componente acidificante no electrolítico, preferiblemente un pirofosfato de ácido de metal alcalino o un
 pirofosfato de ácido de metal alcalinotérreo, y
 (IV) un componente tensioactivo no iónico seleccionado del grupo que contiene alquilpolietilenglicol éteres,
 preferiblemente formados a partir de un alcohol graso saturado lineal y que preferiblemente tiene la fórmula
 30 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, (1) en la que R es un residuo de oxo alcohol $\text{C}_{13}\text{-C}_{15}$ saturado predominantemente no
 ramificado y x es un número de 3 a 30, preferiblemente 3, 4, 5, 7, 8, 10, 11 y 30.

4. La composición de desoxigenación de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende

- 35 (I) un metal oxidable,
 (II) un componente electrolito seleccionado del grupo que consiste en NaCl, KCl y CaCl_2 , y
 (III) un componente acidificante no electrolítico, preferiblemente un pirofosfato de ácido de metal alcalino o un
 pirofosfato de ácido de metal alcalinotérreo, y
 40 (IV) un componente tensioactivo no iónico seleccionado del grupo que contiene polietilenglicoles o
 polipropilenglicoles y que tiene un peso molecular en el intervalo de 200 a 12.000 g/mol.

5. La composición de desoxigenación de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende

- 45 (I) un metal oxidable,
 (II) un componente electrolito seleccionado del grupo que consiste en NaCl, KCl y CaCl_2 ,
 (III) un componente acidificante no electrolítico, preferiblemente un pirofosfato de ácido de metal alcalino o un
 pirofosfato de ácido de metal alcalinotérreo, y
 (IV) un componente tensioactivo no iónico seleccionado del grupo que contiene copolímeros de bloques en los
 50 cuales la unidad central de polipropilenglicol está flanqueada por dos unidades de polietileno y que tiene un peso
 molecular en el intervalo de 900 a 3.500 g/mol.

6. La composición de desoxigenación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que el metal
 oxidable es hierro.

7. La composición de desoxigenación de acuerdo con la reivindicación 1 en la que

- 60 (I) el metal oxidable es hierro,
 (II) el componente electrolito es NaCl,
 (III) el componente acidificante no electrolítico es $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, y opcionalmente como componente (IIIa) NaH_2PO_4 .

8. La composición de desoxigenación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que contiene
 opcionalmente como componente (V) una resina polimérica adicional, preferiblemente una poliolefina.

9. La composición de desoxigenación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que opcionalmente
 contiene uno o más aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en

- (C-1) aglutinante absorbente de agua,
- (C-2) absorbentes UV,
- (C-3) antioxidantes y
- (C-4) otros fotoestabilizadores.

- 5 10. Un artículo que contiene una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 11. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 10, que es una película, una hoja o una lámina.
- 10 12. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 11, que es una película de múltiples capas coextruída.
- 13. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 10, que es un envase alimentario.
- 15 14. El uso de una composición de desoxigenación como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el envasado de alimentos.