

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 247**

51 Int. Cl.:

C08L 67/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

B65D 81/00 (2006.01)

C08G 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2011 PCT/EP2011/002976**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2012 WO12000614**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2011 E 11725648 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 2588528**

54 Título: **Material plástico para secuestro de oxígeno**

30 Prioridad:

30.06.2010 EP 10006748

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

02.03.2018

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

FAVA, FLAVIO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 657 247 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material plástico para secuestro de oxígeno

5 La presente invención se refiere a métodos para iniciar el secuestro de oxígeno proporcionando una composición de poliéster que comprende un compuesto orgánico, que es preferiblemente líquido a temperatura ambiente, catalizadores de metal de transición y una poliamida, para potenciar la calidad y la vida útil de productos sensibles al oxígeno. Más particularmente, la presente invención se refiere a material plástico y artículos que comprenden poliéster y poliamida que tienen excelentes propiedades de barrera para los gases y períodos de inducción del secuestro de oxígeno cortos o insignificantes.

10 Para los fines de la invención, las mezclas madre o mezclas maestras (MB: MasterBatches) son composiciones que comprenden un vehículo polimérico o un vehículo líquido y un aditivo, donde el aditivo está presente en la mezcla maestra en concentraciones mayores que en la aplicación final o en el artículo final, y el portador no tiene que ser el polímero orgánico de la aplicación final o del artículo final. Las concentraciones preferidas de los aditivos en una mezcla maestra varían preferiblemente de 0,5 a 90% en peso, más preferiblemente de 1 a 80% en peso, el % en peso basado en cada caso en el peso total de la mezcla maestra.

15 Para los fines de la invención, los compuestos (CO) son composiciones que comprenden un polímero orgánico como aditivo, donde el aditivo está presente en el compuesto en la concentración deseada para la aplicación final o para el artículo final, y el polímero orgánico es el polímero orgánico de la aplicación final o del artículo final, de manera que el compuesto se lleva simplemente a la forma deseada de la aplicación final o del artículo final por medio de un proceso de conformación física.

20 Los envases de productos para cuidado personal, médicos, farmacéuticos, domésticos, industriales, alimentarios y para bebidas requieren altas propiedades de barrera para el oxígeno y el dióxido de carbono para preservar la frescura del contenido del paquete. Los contenedores hechos exclusivamente de vidrio o metal proporcionan una barrera excelente tanto para la salida de sustancias del contenedor como para la entrada de sustancias del entorno. En la mayoría de los casos, la penetración de gas a través de un recipiente de vidrio o metal es insignificante. Los contenedores hechos de polímeros, en su totalidad o en parte, no poseen generalmente la vida útil o las propiedades de barrera de los recipientes de vidrio o metal. Se han propuesto varias soluciones para superar los problemas asociados con los envases de plástico. Un material comúnmente utilizado en aplicaciones de envasado es la resina de poli(tereftalato de etileno), en lo sucesivo denominada PET. El PET tiene una serie de propiedades ventajosas para su uso en aplicaciones de envasado, pero no posee las propiedades de barrera a los gases que se requieren o desean en muchas aplicaciones. Por ejemplo, aunque el PET tiene buenas propiedades de barrera al oxígeno para refrescos carbonatados, no ha sido útil como material de envasado para otros productos, tales como cerveza, que pierde rápidamente sabor debido a la migración de oxígeno a la botella.

25 Las mezclas que contienen pequeñas cantidades de poliamidas de alta barrera, tales como poli(m-xililen adipamida), típicamente conocidas comercialmente como MXD6, con poliésteres tales como PET, potencian las propiedades de barrera pasiva del PET. Para reducir más la entrada de oxígeno en el contenido del envase, se pueden añadir a la mezcla de PET y poliamida pequeñas cantidades de sales de metales de transición para catalizar y promover activamente la oxidación del polímero de poliamida, mejorando así las características de barrera del oxígeno del paquete.

35 El secuestro de oxígeno activo de muchas mezclas de metales de transición de secuestro de oxígeno y poliamidas con PET no comienza inmediatamente hasta un punto significativo. El "período de inducción", que es el tiempo que pasa desde la formación del artículo y su llenado hasta el momento en que comienza una actividad de secuestro de oxígeno útil que conduce a una reducción significativa de la velocidad de transmisión de oxígeno, de muchas mezclas de poliamida/sal de cobalto en PET se extiende hasta bien entrado el ciclo de vida de un envase lleno de modo que estas mezclas llegan a hacerse prácticamente inútiles como secuestradores de oxígeno activo. En algunos casos, el período de inducción es tan largo que no tiene lugar una secuestro de oxígeno significativa antes de que se consuma el contenido del envase, de modo que ya no tiene sentido práctico hacer referencia a un período de inducción.

40 Los documentos US 5021515A, US 5639815A y US 5955527A de Cochran et al. describen el uso de una sal de cobalto como catalizador de metal de transición preferido y MXD6 como la poliamida preferida. Se menciona que las propiedades de secuestro de las composiciones no aparecen inmediatamente después del mezclado, sino sólo después del envejecimiento. Este retardo, denominado período de inducción, puede llegar a los 30 días y puede contrarrestarse mediante costosas técnicas de envejecimiento (envejecimiento prolongado a temperaturas normales o envejecimiento acelerado por temperaturas elevadas) o mediante niveles más altos de catalizador de oxidación.

45 Se ha hecho un gran trabajo para mejorar las propiedades de barrera al oxígeno de las composiciones de secuestro de oxígeno y para minimizar los correspondientes períodos de inducción.

55 Composiciones secuestradoras de oxígeno mejoradas, basadas en mezclas de metal de transición/poliamida en PET, se han descrito en los documentos US 5302430A y EP 0527903B1. En el primer documento, los largos períodos de inducción característicos de la composición que comprende MXD6 y sales de cobalto se atribuyen a la

catalizador de metal de transición, y siendo el componente D un compuesto orgánico elegido entre el grupo consistente en parafinas, aceites vegetales, polialquilenglicoles, ésteres de polioles, alcoxilatos, y mezclas de estas sustancias.

5 Preferiblemente, el componente A se elige entre el grupo que consiste en poliésteres resultantes de la reacción de condensación de ácidos dibásicos y glicoles. Típicamente, el ácido dibásico comprende un ácido dibásico aromático, o un éster o anhídrido del mismo, y se elige entre el grupo que consiste en ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-1,4-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido trimelítico, ácido difenoxietano-4,4'-dicarboxílico, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico y mezclas de los mismos. El ácido dibásico también puede ser un ácido dibásico o anhídrido alifático, tal como ácido adípico, 10 ácido sebáico, ácido decano-1,10-dicarboxílico, ácido fumárico, anhídrido succínico, ácido succínico, ácido ciclohexanodiacético, ácido glutárico, ácido azelaico y mezclas de los mismos. También se pueden usar otros ácidos dibásicos aromáticos y alifáticos conocidos por los expertos en la técnica. Más preferiblemente, el ácido dibásico comprende un ácido dibásico aromático, que opcionalmente comprende además hasta aproximadamente un 20% en peso del componente de ácido dibásico, de un ácido dibásico alifático.

15 Preferiblemente, el componente de glicol o diol del poliéster se elige entre el grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, butano-1,4-diol, dietilenglicol, un polietilenglicol, un polipropilenglicol, neopentilglicol, un politetrametilenglicol, 1,6-hexilenglicol, pentano-1,5-diol, 3-metilpentanodiol- (2,4), 2-metilpentanodiol- (1,4), 2,2,4-trimetilpentanodiol- (1,3), 2-etilhexanodiol- (1,3), 2,2-dietilpropanodiol- (1,3), hexanodiol- (1,3), 1,4-di- (hidroxi-etoxi) benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil) propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis- (3-hidroxietoxifenil) 20 propano, 2,2-bis- (4-hidroxipropoxifenil) propano, 1,4-dihidroximetilciclohexano y mezclas de los mismos. También se pueden usar glicoles adicionales conocidos por los expertos en la técnica como componente de glicol del poliéster.

25 Dos poliésteres preferidos son poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(naftalato de etileno) (PEN). El PET y el PEN pueden ser homopolímeros o copolímeros que contienen además hasta 10 por ciento en moles de un ácido dibásico diferente del ácido tereftálico o un ácido naftalenodicarboxílico, y/o hasta 10 por ciento en moles de un glicol diferente del etilenglicol.

El PEN se elige preferiblemente entre el grupo que consiste en poli(naftaleno 2,6 dicarboxilato de etileno), poli(naftaleno 1,4 dicarboxilato de etileno), poli(naftaleno 1,6 dicarboxilato de etileno), poli(naftaleno 1,8 dicarboxilato de etileno) y poli(naftaleno 2,3 dicarboxilato de etileno).

30 Más preferiblemente, el componente A se elige entre el grupo que consiste en PET, p. ej. PET de grado de botella virgen y PET postconsumo (PC-PET), copolímero de ciclohexano dimetanol/PET (PETG), poli (naftalato de etileno) (PEN), poli(tereftalato de butileno) (PBT) y mezclas de los mismos.

35 El poliéster de componente A tiene preferiblemente una viscosidad intrínseca de 0,4 dl/g a 2,0 dl/g, más preferiblemente de 0,5 a 1,5 dl/g, incluso más preferiblemente de 0,7 a 1,0 dl/g. La determinación de la viscosidad intrínseca se lleva a cabo con un viscosímetro Davenport Melt con las siguientes condiciones: pre-secado de 3,8 g de polvo de poliéster a 150 °C con vacío durante 8 a 12 h, longitud de la boquilla 1,269 cm, diámetro de la boquilla 0,0508 cm, temperatura de procesamiento: 295 °C.

40 Preferiblemente, el componente B se elige entre el grupo que consiste en poliamidas alifáticas y poliamidas parcialmente aromáticas. El peso molecular medio numérico M_n de la poliamida es preferiblemente de 1000 a 45000, más preferiblemente entre 3000 y 25000.

45 Las poliamidas alifáticas pueden ser poliamidas totalmente alifáticas e incluyen un resto $-\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{NH}-$ o un resto $-(\text{CH}_2)_p\text{CONH}-$, en donde n, m y p son números enteros independientemente entre ellos en el intervalo de 1 a 10, preferiblemente de 4 a 6. Preferiblemente, las poliamidas alifáticas incluyen poli(hexametilenadipamida), poli (caprolactama) y poli (hexametilenadipamida)-co-caprolactama. Especialmente, la poliamida alifática es poli (hexametilenadipamida)-co-caprolactama.

50 La "poliamida parcialmente aromática" dentro del significado de la invención se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros o precursores aromáticos y no aromáticos. Preferiblemente, las poliamidas parcialmente aromáticas se eligen entre el grupo que consiste en poliamidas formadas a partir de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, diácidos alifáticos con 6 a 12 átomos de carbono junto con meta o para-xilenodiamina, 1,3- o 1,4-ciclohexano (bis) metilamina, diaminas alifáticas con 4 a 12 átomos de carbono, o aminoácidos alifáticos con 6 a 12 átomos de carbono, o a partir de lactamas con 6 a 12 átomos de carbono, en todas las combinaciones posibles, y a partir de otros diácidos y diaminas formadores de poliamida conocidos. Las poliamidas parcialmente aromáticas también pueden contener pequeñas cantidades de co-monómeros trifuncionales o tetrafuncionales tales como anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico u otros poliacidos y poliaminas que forman poliamida conocidos en la 55 técnica.

Más preferiblemente, las poliamidas parcialmente aromáticas se eligen entre el grupo que consiste en poli (m-xililenadipamida), poli (hexametilen-isoftalamida), poli (hexametilenadipamida-co-isoftalamida), poli (hexametilen adipamida-co-tereftalamida) y poli (hexametilen isoftalamida-co-tereftalamida).

Incluso más preferiblemente, la poliamida es poli (m-xililen adipamida).

Preferiblemente, el componente C es un catalizador de metal de transición activo para oxidar un componente oxidable, tal como una poliamida, y acelerar la tasa de secuestro de oxígeno. El mecanismo por el cual este metal de transición funciona para activar o promover la oxidación del polímero de poliamida es incierto. El catalizador puede o no consumirse en la reacción de oxidación o, si se consume, solo puede consumirse temporalmente volviendo a un estado catalíticamente activo. Como se observa en el documento US 595527A, una cierta cantidad del catalizador puede perderse en reacciones secundarias, o el catalizador puede verse como un iniciador que genera radicales libres, que a través de reacciones de cadena ramificada conducen a una secuestro de oxígeno que no guarda proporción con la cantidad de catalizador.

Más preferiblemente, el catalizador C está en forma de sal, con el metal de transición elegido entre la primera, la segunda o la tercera serie de transición de la Tabla Periódica. Los metales adecuados y sus estados de oxidación incluyen, aunque sin limitarse a ellos, manganeso II o III, hierro II o III, cobalto II o III, níquel II o III, cobre I o II, rodio II, III o IV y rutenio. El estado de oxidación del metal cuando se introduce no precisa necesariamente ser el de la forma activa. El metal es preferiblemente hierro, níquel, manganeso, cobalto o cobre; más preferiblemente manganeso o cobalto; y aún más preferiblemente cobalto. Los contraiones adecuados para el metal incluyen, pero sin limitarse a ellos, cloruro, acetato, propionato, oleato, estearato, palmitato, 2-etilhexanoato, neodecanoato o naftenato. La sal metálica también puede ser un ionómero, en cuyo caso se emplea un contraión polimérico. Tales ionómeros son bien conocidos en la técnica.

Incluso más preferiblemente, la sal, el metal de transición y el contraión cumplen con las regulaciones del país en materia de materiales en contacto con alimentos o bien, si forman parte de un artículo de envasado, exhiben sustancialmente la no migración desde la composición secuestradora de oxígeno a los contenidos envasados. Las sales particularmente preferidas incluyen oleato de cobalto, propionato de cobalto, estearato de cobalto y neodecanoato de cobalto. Preferiblemente el componente D es líquido a temperatura ambiente, es decir, de 20 a 30 °C, y presión atmosférica. "Líquido" significará una viscosidad dinámica entre 0,2 y 104 mPas, preferiblemente de 1 a 5000 mPas a 20 °C, medida con un viscosímetro de rotación.

Las parafinas o aceites minerales son preferiblemente hidrocarburos líquidos C_{5-19} . Los aceites vegetales se eligen preferiblemente entre el grupo que consiste en aceite de ricino, aceite de soja, aceite de linaza y aceite de colza.

Los polialquilenglicoles incluyen polímeros de óxidos de alquileo. El polialquilenglicol puede estar en forma de un homopolímero, o mezclas o combinaciones de homopolímeros, o puede incluir copolímeros tales como copolímeros de bloques o aleatorios, o mezclas o combinaciones de tales copolímeros, o pueden incluir mezclas o combinaciones de homopolímeros y copolímeros. Preferiblemente los polialquilenglicoles se eligen entre el grupo consistente en polietilenglicol, polipropilenglicol, y copolímero etilen/propilen glicol, y tienen un peso molecular de 200 a 600 g/mol.

Los ésteres de polioles incluyen glicol ésteres, polialquilen glicol ésteres, ésteres de glicerol, poliglicerol ésteres, ésteres de sorbitán, ésteres de sacarosa y polioxialquilen poliol ésteres. Preferiblemente los poliol ésteres se eligen entre el grupo consistente en polialquilen glicol ésteres, ésteres de glicerol, ésteres de sorbitán. Preferiblemente los polialquilen glicol ésteres se eligen entre el grupo consistente en ésteres de polietilen glicol, ésteres de polipropilen glicol o ésteres de copolímero de etilen/propilen glicol. Más preferiblemente los ésteres de polialquilen glicol se eligen entre el grupo consistente en ésteres de polietilen glicol, más preferiblemente entre el grupo que consiste en polietilen glicol monolaurato y dilaurato, y polietilen glicol monooleato y dioleato teniendo el resto polietilenglicol (PEG) un peso molecular medio no superior a 600 g/mol.

Los ésteres de glicerol son preferiblemente ésteres de ácido graso de glicerol. Los ésteres de ácidos grasos de glicerol se eligen preferiblemente entre el grupo que consiste en monoacilgliceroles, diacilgliceroles y triacilgliceroles obtenidos por esterificación del glicerol con uno, dos o tres ácidos grasos saturados o insaturados. Más preferiblemente, los monoacilgliceroles se esterifican con los ácidos acético, láctico, succínico y cítrico. Los ésteres de sorbitán son preferiblemente ésteres de ácido graso de sorbitol. Los ésteres de ácido graso de sorbitol se eligen preferiblemente entre el grupo que consiste en monoacil sorbitoles, diacil sorbitoles y triacil sorbitoles obtenidos por esterificación de sorbitol con uno, dos o tres ácidos grasos saturados o insaturados. Más preferiblemente, los ésteres de ácido graso de sorbitol se eligen entre el grupo que consiste en monolaurato de sorbitán, monooleato de sorbitán y trioleato de sorbitán.

Los alcoxilatos se obtienen por adición de óxido de alquileo a un sustrato tal como alcoholes $C_{12} - C_{18}$ primarios o secundarios, lineales o ramificados, esto es, alcoholes grasos naturales o sintéticos, alquifenoles, ácidos grasos, etanolamidas de ácidos grasos, aminas grasas, ésteres de ácidos grasos y aceites vegetales. El grado de alcoxilación, es decir, la relación molar de óxido de alquileo añadido por mol de sustrato, varía dentro de amplios márgenes, en general entre 3 y 40, y se elige de acuerdo con el uso que se pretende darle. Preferiblemente, el óxido de alquileo es óxido de etileno. Más preferiblemente, los etoxilatos se eligen entre el grupo consistente en aceites vegetales etoxilados, ésteres etoxilados de aceites vegetales y ésteres de sorbitán etoxilados. Incluso más preferiblemente, los etoxilatos se eligen entre el grupo que consiste en aceite de ricino etoxilado, oleato de sorbitán etoxilado y laurato de sorbitán etoxilado, caracterizado por un número total de grupos de oxietileno $-(CH_2CH_2O)-$ en

cada molécula de 4 a 20.

Opcionalmente, la composición Z comprende otra u otras sustancias más (componente E), que se eligen entre el grupo que consiste en colorantes naturales derivados de plantas o animales y colorantes sintéticos, siendo colorantes sintéticos preferidos los tintes y pigmentos sintéticos orgánicos e inorgánicos,

- 5 - siendo pigmentos orgánicos sintéticos preferidos los pigmentos azo o disazo, pigmentos azo o disazo lacados o pigmentos policíclicos, en particular preferiblemente los pigmentos de ftalocianina, dicetopirrolpirrol, quinacridona, perileno, dioxazina, antraquinona, tioíndigo, diarilo o quinoftalona;
- siendo pigmentos inorgánicos sintéticos preferidos óxidos metálicos, óxidos mixtos, sulfatos de aluminio, cromatos, polvos de metales, pigmentos perlados (mica), colores luminiscentes, óxidos de titanio, pigmentos de cadmio y plomo, óxidos de hierro, negro de humo, silicatos, titanatos de níquel, pigmentos de cobalto u óxidos de cromo;
- 10 - cargas y cargas nanométricas, preferiblemente sílice, zeolitas, silicatos, en particular preferiblemente silicatos de aluminio, silicato sódico, silicatos de calcio; caliza o talco; hidratos de metal;
- auxiliares, preferiblemente secuestradores de ácidos, coadyuvantes de procesado, agentes de acoplamiento, lubricantes, estearatos, agentes de soplado, alcoholes polihídricos, agentes de nucleación o antioxidantes, p. ej. estearatos u óxidos tales como óxido de magnesio;
- 15 - antioxidantes, preferiblemente antioxidantes primarios o secundarios;
- agentes antiestáticos;
- compatibilizadores para mezclas de poliéster/poliamida;
- 20 - agentes de absorción de UV, agentes de deslizamiento, agentes anti-empañantes, agentes anti-condensación, agentes estabilizantes de suspensión, agentes antibloqueantes, ceras y una mezcla de estas sustancias.

Más preferiblemente, el componente E se elige entre el grupo que consiste en compatibilizadores para mezclas de poliéster-poliamida, antioxidantes y colorantes.

- 25 Una buena coincidencia en el índice de refracción entre el PET y la poli (m-xililenadipamida) (MXD6) da como resultado mezclas que son casi tan transparentes como el PET. Sin embargo, se ha observado opacidad en películas orientadas biaxialmente y en botellas sopladas estiradas. La incompatibilidad de PET y MXD6 da como resultado partículas grandes de MXD6 que pueden dispersar la luz de manera efectiva. La compatibilización de las mezclas de poliéster/poliamida con el compatibilizador E reduce el tamaño de partículas al nivel submicrométrico dando como resultado recipientes con una resistencia muy mejorada a la deslaminación por choque, adhesión, color y claridad.
- 30

- Los compatibilizadores preferidos incluyen, pero sin limitarse a ellos, ionómeros de poliéster, preferiblemente ionómeros de PET, PET modificado con ácido isoftálico (IPA), PET modificado con ácido p-toluenosulfónico (pTSA), PET modificado con dianhídrido piromelítico (PMDA) y PET modificado con anhídrido maleico. Otros compatibilizadores preferidos incluyen ionómero de tipo poliolefina modificada con acrílico y resina epoxi de bisfenol-A de bajo peso molecular-E44 que se puede añadir directamente a una mezcla de PET/poliamida. Además, se puede añadir anhídrido trimelítico (TMA) a la poliamida, transesterificar, mezclar con PET y luego acoplar usando un acoplador bifuncional tal como, pero sin limitarse a ellos, difenilmetano-4,4-diisocianato (MDI), difenilmetano-4,4-diisopropiluretano (DU) o bisoxazolona (BOX). Cuando se usan compatibilizadores, preferiblemente se mejoran una o más propiedades de las mezclas de poliamida/poliéster, incluyendo tales propiedades el color, la turbidez y la adhesión entre una capa que comprende una mezcla y una capa que comprende poliéster.
- 35
- 40

Los ionómeros de poliéster preferidos incluyen los descritos en el documento US 6500895 B1. Los ionómeros de PET preferidos incluyen PET sulfonado. Un compatibilizador de tipo PET modificado preferido es PET modificado con IPA.

- 45 Preferiblemente, la composición Z contiene

- de 80 a 98,9% en peso de componente A;
- de 1 a 10% en peso de componente B;
- de 0,0001 a 0,8% en peso de componente C;
- de 0,01 a 2% en peso de componente D;
- 50 - de 0 a 18,9899% en peso, preferiblemente de 0 a 18% en peso, de componente E;

más preferiblemente

- de 90 a 98% en peso de componente A;
- de 1 a 7% en peso de componente B;
- de 0,001 a 0,5% en peso de componente C;
- 5 - de 0,1 a 2% en peso de componente D;
- de 0 a 8,899% en peso de componente E;

estando el % en peso basado en cada caso en el peso total de la composición Z; y sumando siempre 100% el porcentaje en peso de los componentes A, B, C, D y E.

- 10 Si hay presente componente E, su límite inferior es convenientemente 0,001%, preferiblemente 0,01% en peso basado en el peso total de la composición Z.

El material plástico de la presente invención es conformado convenientemente, por ejemplo moldeado por soplado, en un artículo de plástico.

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es un artículo de plástico conformado que comprende dicho material plástico.

- 15 Otro objeto más de la invención es un artículo de plástico conformado hecho de un material plástico que consiste en la composición Z.

- 20 El artículo conformado de acuerdo con la invención puede ser un material de envasado, preferiblemente un recipiente, una película o una lámina, especialmente para uso en envases de productos para el cuidado personal, cosméticos, médicos, farmacéuticos, domésticos, industriales, alimentarios y para bebidas donde es necesaria una eficaz barrera de oxígeno.

Los materiales de envasado adecuados para comprender la composición Z de secuestro de oxígeno pueden ser flexibles, rígidos, semirrígidos o alguna combinación de los mismos.

Los artículos de embalaje rígidos típicamente tienen espesores de pared en el intervalo de 100 a 1000 micrómetros. Los envases flexibles típicos tienen típicamente espesores de 5 a 250 micrómetros.

- 25 Preferiblemente, los recipientes, p. ej. botellas, películas y láminas en las que se usa la composición Z para secuestrar el oxígeno, son monocapa. Los artículos de envasado o películas que comprenden composiciones secuestradoras de oxígeno de la invención pueden consistir en una capa única o pueden comprender capas múltiples. Cuando un artículo o película de envasado comprende una capa secuestradora de oxígeno, puede comprender además una o más capas adicionales, una o más de las capas adicionales que comprenden una capa de barrera para el oxígeno o que son permeables al oxígeno. También se pueden usar otras capas adicionales, tales como capas adhesivas, en un artículo o película de envasado de capa múltiple.
- 30

Otro objeto de la invención es un método para la fabricación de un material plástico o un artículo como se define anteriormente, caracterizado porque los componentes A, B, C, D y opcionalmente E, se mezclan físicamente y se someten a un proceso de conformación.

- 35 Para la mezcla física, es posible usar un aparato de mezclado de uso habitual en la industria del plástico. Preferiblemente, el aparato de mezclado puede ser uno usado para preparar una mezcla maestra líquida o una mezcla maestra sólida, o puede ser una combinación de esos aparatos.

- 40 Un aparato de mezclado para una mezcla maestra líquida puede ser un dispersador de alta velocidad (por ejemplo, de tipo Cowles™), un molino de bolas pequeñas, un molino de tres rodillos, un submolino o un dispersor de tipo rotor - estator.

- 45 Un aparato de mezcla utilizado para preparar mezclas maestras MB sólidas o compuestos CO puede ser un mezclador, extrusor, amasador, prensa, molino, calandra, mezclador, máquina de moldeo por inyección, máquina de moldeo por inyección y estirado - soplado (ISBM), máquina de moldeo por extrusión - soplado (EBM), máquina de moldeo por compresión, máquina de moldeo por compresión y estirado - soplado; más preferiblemente un mezclador, extrusor, máquina de moldeo por inyección, máquina de moldeo por inyección y estirado - soplado, máquina de moldeo por compresión, máquina de moldeo por compresión y estirado - soplado; incluso más preferiblemente un mezclador, extrusor, máquina de moldeo por inyección y estirado - soplado y máquina de moldeo por extrusión y soplado.

- 50 El proceso de obtención de forma para el artículo depende de la forma deseada del artículo a fabricar. Los recipientes se fabrican preferentemente mediante moldeo por soplado, moldeo por inyección, inyección y moldeo por

estirado-soplado, moldeo por extrusión-soplado, moldeo por compresión, moldeo por compresión y estirado-soplado.

Las películas y láminas se hacen preferiblemente por procesos de extrusión o coextrusión de películas fundidas o sopladas, dependiendo del espesor requerido y del número de capas necesarias para obtener propiedades específicas, seguido de procesos de conformación posterior a la extrusión, como termoformado o estiramiento. En el proceso de termoformado, la lámina de plástico se calienta a una temperatura de conformado flexible, se conforma en una forma específica en un molde y se recorta para crear un artículo final. Si se usa vacío, este proceso generalmente se llama conformación al vacío. En los procesos de estiramiento posterior a la extrusión, una película extruida puede orientarse, por ejemplo, biaxialmente por estirado. Todos los procesos indicados anteriormente son bien conocidos en la técnica.

5 Para las composiciones Z que comprenden más de una mezcla maestra o componentes, las extrusoras pueden estar equipadas con un sistema de medición para introducir dichos componentes y/o mezclas maestras en el polímero de la corriente principal. Esta medición se puede llevar a cabo directamente con uno o más componentes puros o con una o más mezclas maestras.

15 El tipo de equipo de medición utilizado depende de la forma en que se mide el componente puro o la mezcla maestra.

En el caso del componente sólido, generalmente se emplea un dispositivo de medición del tipo de tornillo de alimentación y el punto de introducción puede ser la entrada principal del extrusor conjuntamente con la alimentación de los gránulos de polímero principal, o en una zona de inyección no presurizada situada a lo largo del extrusor. Para un mezcla maestra sólida, el dispositivo de medición puede ser un sistema que comprende un extrusor adicional que funde previamente la mezcla maestra, la presuriza y la mide por medio de una bomba dosificadora, alimentándose la cantidad de mezcla maestra medida en un punto a lo largo del extrusor principal ventajosamente sin presión.

20 Para un componente puro líquido o una mezcla maestra líquida, el dispositivo de dosificación puede ser un sistema que comprende una o más bombas dosificadoras que introducen la mezcla maestra líquida en la entrada principal del extrusor conjuntamente con la alimentación con los gránulos principales de polímero, sin ninguna presión, o en un punto bajo presión ubicado a lo largo del extrusor.

Las mezclas de poliéster/poliamida usadas en la presente invención implican preparar el poliéster y la poliamida mediante procesos conocidos. El poliéster y la poliamida se secan por separado o juntos en una atmósfera de aire seco o nitrógeno seco, o bajo presión reducida.

30 En vez de combinarse fundidos, el poliéster y la poliamida pueden mezclarse en seco y moldearse por calor o conformarse en forma de artículos de plástico. Alternativamente, el polímero de poliamida se puede añadir a la polimerización en fase fundida para preparar el poliéster, preferiblemente en las últimas etapas de fabricación del poliéster. Con el fin de evitar o limitar el número de reacciones que contribuyen a la formación de color no deseado o que pueden dar como resultado la degradación de la poliamida, se puede añadir la poliamida hacia el final del proceso de reacción de la fase fundida, tal como en el acabador, hacia el final de la reacción de acabado, o incluso después de completarse la producción de la fase fundida y antes de permitir que el producto fundido entre en la boquilla del equipo de procesamiento en fusión utilizado para fabricar granza.

35 El mezclado de los componentes que forman la composición Z puede tener lugar en una etapa, en dos etapas o en varias etapas.

40 El mezclado puede ocurrir en una etapa cuando los componentes A, B, C, D, y opcionalmente el componente E, se dosifican directamente y/o se dejan caer en forma de concentrados líquidos o sólidos o como componentes puros, por ejemplo en una máquina de moldeo por inyección y estiramiento-soplado.

45 El mezclado también puede transcurrir en dos o tres etapas, en donde en una primera etapa los componentes C, D y opcionalmente E se predispersan uno en el otro, y en una o más etapas consecutivas se añaden a los componentes A y B.

Se prefiere obtener primero una mezcla maestra que comprenda los componentes C y D, y luego combinar esta mezcla maestra con los componentes A y B.

50 En una realización preferida, dicha primera mezcla maestra es líquida y consiste en los componentes C, D y opcionalmente E. En otra realización preferida, dicha primera mezcla maestra es sólida y consiste en C, D, opcionalmente E, y A.

Para el proceso de mezclado de dos o tres etapas, lo más preferido es que la adición del componente B o en el componente B tenga lugar en la última etapa.

En una forma de realización de la invención preferida, en una primera etapa, el componente C y opcionalmente E, se dispersan en el componente D para proporcionar una mezcla maestra líquida. En una segunda etapa, la mezcla

maestra líquida se dosifica y se deja caer mediante una bomba dosificadora a una corriente de poliéster A y opcionalmente componente E. Después de mezclarse en estado fundido, por ejemplo en una extrusora de tornillo simple o doble, el material extruido se retira en forma de hebra, y se recupera como granza de la forma habitual, como el corte. En un tercer paso, la mezcla maestra sólida obtenida se dosifica y se deja caer mediante un convertidor/mezclador en la corriente principal de una mezcla "sal y pimienta" de gránulos de poliamida y gránulos de poliéster, uno o ambos opcionalmente molidos, o en la corriente principal de un concentrado de poliéster/poliamida, por ejemplo en una máquina de moldeo por inyección y estiramiento - soplado.

En otra realización de la invención, en una primera etapa, el componente C y opcionalmente el componente E se dispersan en el componente D para proporcionar una mezcla maestra líquida. En una segunda etapa, la mezcla maestra líquida se dosifica y se deja caer por medio de una bomba dosificadora en una corriente de poliamida B y opcionalmente componente E. Después de combinarse en fusión, por ejemplo en una extrusora de tornillo simple o doble, el producto extruido se retira en forma de hebra, y se recupera como granza de la forma habitual, como el corte. En una tercera etapa, la mezcla maestra sólida obtenida se dosifica y se deja caer por un convertidor/mezclador en la corriente de poliéster principal de, p.ej., una máquina de moldeo por inyección y estiramiento - soplado, a una velocidad correspondiente a la concentración final de poliamida deseada en el artículo y sin la etapa de dosificación separada de poliamida.

En otra realización preferida de la invención, en una primera etapa, los componentes C, D y opcionalmente el componente E, son dispersados en el componente A para proporcionar una mezcla maestra sólida. En una segunda etapa, la mezcla maestra sólida obtenida se dosifica y se deja caer mediante un convertidor/mezclador en la corriente principal de una mezcla "sal y pimienta" de granza de poliamida y granza de poliéster, uno o ambos opcionalmente molidos, o en la corriente principal de un concentrado de poliéster/poliamida, por ejemplo en una máquina de moldeo por inyección y estiramiento - soplado.

En otra realización de la invención, en una primera etapa, los componentes C, D, y opcionalmente el componente E, se dispersan en el componente B para proporcionar una mezcla maestra sólida. En una segunda etapa, la mezcla maestra obtenida se dosifica y se deja caer mediante un convertidor/mezclador en la corriente de poliéster principal de p. ej. una máquina de moldeo por inyección y estiramiento por soplado, a una velocidad correspondiente a la concentración final deseada de poliamida en el artículo y sin la etapa de dosificación de poliamida por separado.

En otra realización preferida de la invención, en una primera etapa, el componente C y opcionalmente el componente E se dispersan en el componente D para proporcionar una mezcla maestra líquida y, en una segunda etapa, esta mezcla maestra líquida se dosifica y se deja caer mediante un convertidor/mezclador a través de una bomba dosificadora a la corriente principal de una mezcla "sal y pimienta" de gránulos de poliamida y gránulos de poliéster, uno o ambos opcionalmente molidos, o en la corriente principal de un concentrado de poliéster/poliamida, por ejemplo en una máquina de moldeo por inyección y estiramiento - soplado.

La mezcla se produce preferiblemente de forma continua o discontinua, más preferiblemente de forma continua; en el caso de una mezcla maestra MB sólida preferiblemente por extrusión, mezcla, molienda o calandrado, más preferiblemente por extrusión; en el caso de una mezcla maestra MB líquida preferiblemente mediante mezclado o molienda; en el caso de un compuesto CO preferiblemente por extrusión o calandrado, más preferiblemente por extrusión.

La mezcla se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 0 a 330 °C. El tiempo de mezclado es preferiblemente de 5 segundos a 36 horas, preferiblemente de 5 segundos a 24 horas. El tiempo de mezclado en el caso de mezclado continuo es preferiblemente de 5 segundos a 1 hora. El tiempo de mezclado en el caso de la mezcla discontinua es preferiblemente de 1 segundo a 36 horas.

En el caso de una mezcla maestra MB líquida, el mezclado se lleva preferiblemente a una temperatura de 0 a 150 °C con un tiempo de mezcla de 0,5 minutos a 60 minutos. En el caso de una mezcla maestra MB sólida o un compuesto CO, la mezcla se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 80 a 330°C con un tiempo de mezcla de 5 segundos a 1 hora.

Los artículos preferidos de la presente invención son recipientes huecos que se fabrican convenientemente mediante cualquier tipo de proceso de moldeo por soplado conocido en la técnica. El moldeo por soplado de recipientes huecos termoplásticos se realiza convencionalmente mediante moldeo por soplado de un parison polimérico termoplástico extruido (moldeo por extrusión y soplado - EBM) o mediante moldeo por soplado de una preforma polimérica termoplástica, esta última habitualmente moldeada por inyección a partir de un polímero termoplástico (moldeo por inyección y estiramiento - soplado - ISBM). El parison polimérico termoplástico caliente o la preforma calentada se recibe dentro de una cavidad de molde con lo que el gas a presión proporciona el moldeo por soplado del recipiente a la forma de la cavidad del molde.

Los procesos de ISBM generalmente se dividen en dos tipos principales. El primero es un proceso de una etapa, en el que la preforma se moldea, se acondiciona y luego se transfiere a la operación de moldeo por estirado - soplado antes de que la preforma se haya enfriado por debajo de su temperatura de reblandecimiento. El segundo tipo de proceso ISBM es un proceso en dos etapas en el que la preforma se prepara con antelación y se almacena para su

5 uso posterior. En el proceso en dos etapas, la preforma se recalienta antes del inicio de la etapa de moldeo por estiramiento - soplado. El proceso en dos etapas tiene la ventaja de tiempos de ciclo más rápidos, ya que la etapa de moldeo por soplado y estiramiento no depende de que se complete la operación de moldeo por inyección más lenta. Sin embargo, el proceso en dos etapas presenta el problema de que recalienta la preforma a la temperatura de moldeo por soplado y estiramiento. Esto generalmente se hace usando calentamiento por infrarrojos, que proporciona energía radiante al exterior de la preforma. A veces es difícil calentar la preforma uniformemente usando esta técnica y, a menos que se haga cuidadosamente, puede existir un gran gradiente de temperatura desde el exterior de la preforma al centro. Las condiciones normalmente se deben elegir cuidadosamente para calentar el interior de la preforma hasta una temperatura de moldeo adecuada sin sobrecalentar el exterior. El resultado es que el proceso en dos etapas tiene normalmente una ventana operativa más pequeña que el proceso en una sola etapa.

10 Para determinar las capacidades de secuestro de oxígeno de la invención, se puede calcular la velocidad de secuestro de oxígeno midiendo el tiempo transcurrido hasta que el artículo ha agotado una cierta cantidad de oxígeno de un recipiente sellado. Por ejemplo, puede ponerse una película que comprende el componente secuestrador en un recipiente sellado hermético al aire de una cierta atmósfera que contiene oxígeno, p. ej. aire que típicamente contiene 20,6% de oxígeno en volumen. Luego, a lo largo de un período de tiempo, se sacan muestras de la atmósfera de dentro del contenedor para determinar el porcentaje de oxígeno restante.

15 En una aplicación de barrera de oxígeno activa, es preferible que la combinación de barreras de oxígeno y cualquier actividad de secuestro de oxígeno den lugar a una tasa global de transmisión de oxígeno inferior a aproximadamente 0,1 centímetros cúbicos por litro de envase por día a 25 °C, cuando el espesor promedio del recipiente es aproximadamente 250 micrómetros. También es preferible que la capacidad de captación de oxígeno sea tal que esta velocidad de transferencia no se exceda durante al menos dos días.

20 Otra definición de secuestro de oxígeno aceptable se deriva del ensayo de envases reales. En el uso real, el requerimiento de velocidad de secuestro dependerá en gran medida de la atmósfera interna del envase, el contenido del envase y la temperatura a la que se almacena. En el uso real, se ha encontrado que la velocidad de secuestro del artículo o envase de secuestro de oxígeno debe ser suficiente para mantener un aumento del nivel interno de oxígeno por debajo de 1 ppm a lo largo de un período de aproximadamente cuatro semanas.

25 La capacidad de secuestro de oxígeno de un artículo que comprende la invención puede medirse determinando la cantidad de oxígeno consumida hasta que el artículo se hace ineficaz como secuestrador.

30 En el uso real, el requerimiento de capacidad de secuestro de oxígeno del artículo dependerá en gran parte de tres parámetros de cada aplicación:

- la cantidad de oxígeno inicialmente presente en el envase,
- la velocidad de entrada de oxígeno en el envase en ausencia de la propiedad de secuestro, y
- la vida útil que se pretende para el envase.

35 Para el propósito de la invención, el rendimiento de secuestro de oxígeno de varias composiciones podría compararse sobre la base de la siguiente fórmula empírica

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

en la que, para una composición de secuestro de oxígeno dada y/o para un artículo dado,

X se define como el contenido máximo de oxígeno medido durante un período de observación de 100 días,

40 t_{\max} se define como el tiempo que transcurre desde la formación del artículo y su llenado hasta que el contenido de oxígeno X alcanza su valor máximo y

Y dando una indicación de la eficacia de secuestro de oxígeno y del grado de inducción característico de esa determinada composición de secuestro de oxígeno.

45 Cuando se comparan artículos que comprenden diferentes composiciones de secuestro de oxígeno y que tienen una capacidad de secuestro de oxígeno diferente, cuanto más alto sea el valor de Y tanto menor será el rendimiento de secuestro de oxígeno de la composición y el artículo correspondientes.

La composición Z permite el uso de mezclas de poliéster-poliamida basadas en metales de transición como sistemas de secuestro de oxígeno con un rendimiento de secuestro de oxígeno significativamente mejorado y un tiempo de inducción más bajo.

50 La ventaja de utilizar una composición de secuestro de oxígeno obtenida añadiendo un compuesto orgánico D a una composición de poliéster/poliamida basada en un metal de transición, en comparación con una composición análoga que no comprende el compuesto orgánico D, se muestra mediante la medida de secuestro de oxígeno llevada a cabo para los diversos sistemas. Sorprendentemente, en el caso de la presencia de un compuesto orgánico inerte D,

se observa una reducción significativa o un secuestro completo del período de inducción, junto con una actividad de secuestro más efectiva debido a la menor concentración de oxígeno residual mantenida a lo largo de la vida útil del producto. Incluso más sorprendentemente, la adición de una sal de metal de transición previamente dispersada en un compuesto orgánico líquido D, a una corriente principal de poliéster y poliamida en el momento de la fabricación de artículos, proporciona composiciones con excelentes propiedades de barrera al oxígeno y tiempos de inducción insignificantes.

Además, estos comportamientos inesperados permiten el uso de menores cantidades de la poliamida en comparación con las cantidades necesarias en mezclas de poliéster/poliamida basadas en un metal de transición, que no comprenden un compuesto orgánico D, para obtener la actividad de secuestro de oxígeno necesaria o comparativa en el artículo de poliéster final .

Métodos de ensayo.

Las propiedades del producto se determinan mediante los métodos siguientes, a menos que se indique otra cosa:

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

Los valores del índice de fluidez (MFR) se determinan de acuerdo con ASTM D1238 (g/10 min a temperatura y peso especificados).

Método de medida para la actividad de secuestro de oxígeno:

Para una prueba típica de vida útil de bebidas carbonatadas, una botella de 500 ml (i) se llena de agua desoxigenada hasta un espacio de cabeza de 10 ml dentro de una guantera de circulación de nitrógeno donde el nivel de oxígeno del agua dentro de la botella fue estabilizado en un nivel muy por debajo de 50 ppb, (ii) se carbonata con CO₂ a un nivel de carbonatación de 2,8 volúmenes (es decir, la cantidad de gas disuelto en cada cm³ de agua es de 2,8 cm³) y luego se tapa. La medida del nivel de oxígeno en el espacio de cabeza libre de la botella se lleva a cabo utilizando un sensor de medida de oxígeno no invasivo y un transmisor Fibox®. Los datos se recogen en paralelo para al menos dos botellas de muestra de la misma composición, a intervalos de tiempo regulares y a lo largo de un período de tiempo de 100 días. Para cada botella de muestra, la entrada de oxígeno a un tiempo dado se calcula como la diferencia entre el contenido de oxígeno medido en ese momento y el nivel de oxígeno medido en el tiempo 0. La entrada de oxígeno se promedia entonces sobre el número de botellas de muestra medidas para cada composición y se representa frente al tiempo.

Ejemplos.

El % en peso mencionado en los ejemplos que siguen se basa en el peso total de la mezcla, composición o artículo; las partes son partes en peso;

"ex" significa ejemplo; "cpex" significa ejemplo comparativo; MB significa mezcla maestra (MB: MasterBatch); a menos que se indique otra cosa.

Sustancias utilizadas.

Componente A1:

Poli(tereftalato de etileno) (PET) que tiene una densidad de 1,35 a 1,45 g/cm³ y una viscosidad intrínseca de 0,74 a 0,78 dl/g (ASTM D3236-88).

Componente A2:

Poli(tereftalato de butileno) (PBT) que tiene una densidad de 1,28 a 1,32 g/cm³ y una viscosidad intrínseca de 0,90 a 1,00 dl/g (ASTM D3236-88).

Componente B1:

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

Componente C1:

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

Componente C2:

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

Componente D1:

ES 2 657 247 T3

Monooleato de sorbitán que tiene una densidad de 0,98 a 1,02 g/cm³ a 20 °C y un índice de hidroxilo de máx. 220 mg de KOH/g (DIN 53240).

Componente D2:

- 5 Aceite mineral blanco que tiene una densidad de 0,85 a 0,88 g/cm³ a 15 °C y una viscosidad de 66 a 74 mm²/s a 40 °C (ASTM D445)

Componente E1:

Poli(tereftalato de etileno) modificado con ácido isoftálico, que tiene un índice de acidez de 24 a 29 mg de KOH/g (ASTM D664) y una viscosidad de fundido de cono y placa ICI a 200°C de 7000 a 9500 mPascal·s (ASTM D4287).

Mezclas maestras MB1 a MB8.

- 10 Los componentes se homogeneizaron juntos en un extrusor Leistritz® ZSE18HP a la temperatura de 230 °C para obtener mezclas maestras sólidas MB1, MB2, MB7 y MB8. Las mezclas maestras líquidas MB3 a MB6 se obtuvieron en un mezclador Cowles agitando los componentes durante 15 minutos sin calentamiento intencionado. La Tabla 1 da los detalles.

Tabla 1

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

- 15 * (S) son mezclas maestras en forma de granza; (L) son mezclas maestras en forma líquida.

ex1 a ex7 y cpex1 a cpex3:

- 20 El componente A1 se secó a 160 °C durante 7 horas y luego los otros componentes se homogeneizaron y se mezclaron en las relaciones de acuerdo con la Tabla 2. Los compuestos CO1 a CO10 obtenidos se usaron para fabricar botellas de 500 ml mediante un proceso de ISBM en dos etapas. En primer lugar se prepararon preformas de 23 gramos en una máquina de moldeo por inyección Arburg® 420C 1000-150 y luego se enfriaron a temperatura ambiente antes de la etapa de moldeo por estirado - soplado en una máquina Sidel® SBO-1.

- 25 Como ejemplo de modo operativo, las preformas se obtuvieron mediante moldeo por inyección utilizando Arburg® 420C 1000-150 insertando el componente A1, previamente secado durante 6 horas a 160 °C, en la tolva principal de la máquina, y agregando los otros componentes (MB1 a MB8 y/o B1) a través de unidades de dosificación aplicadas a la corriente principal del componente A1 antes de entrar en la cuba de la unidad de inyección. Las temperaturas de la cuba se pueden mantener entre 270 y 295 °C; el tiempo del ciclo puede variar entre 14 y 16 segundos. El peso de las preformas se elige de acuerdo con las preformas estándar encontradas en el mercado, y se puede ajustar, p. ej. a 23 g por preforma. El molde puede enfriarse usando agua a, p. ej., 8 °C. Una vez extraídas del molde, las preformas pueden recogerse con el fin de ser sopladas sucesivamente utilizando una unidad de conformación por soplado Sidel® SBO-1.

- 30 Esta unidad, equipada p. ej. con un molde para botella de 500 ml (capacidad nominal), comprende una zona de calentamiento donde las preformas se calientan a temperaturas que varían con el diseño de la preforma y de la botella final; la temperatura final de las preformas se mantiene entre 105 y 110 °C; las preformas se insertan entonces en los moldes de botellas y se soplan inyectando aire o nitrógeno secos con un perfil de presión que alcanza 35-40 bar como máximo, requiriendo el proceso de soplado de 2 a 3 segundos de tiempo.

35 La tasa de producción media fue de 900 botellas/hora. Después las botellas sopladas se recogen de la unidad de soplado para las pruebas necesarias.

ES 2 657 247 T3

La actividad correspondiente de secuestro de oxígeno se midió entonces siguiendo el método descrito anteriormente. Una representación gráfica de los resultados se muestra en el Gráfico 1; los correspondientes datos numéricos se presentan en la Tabla 3.

- 5 El CO10 consiste en una composición de poliéster/poliamida basada en un metal de transición, preparada según el estado de la técnica y, por tanto, que no comprende un compuesto orgánico D. Se ha preparado CO4 mezclando los diversos componentes de acuerdo con la Tabla 3, pero sin usar poliamida.

Tabla 2

excpe	Compuestos	Componentes usados (partes)									
		A1	B1	MB1	MB2	MB3	MB4	MB5	MB6	MB7	MB8
cpex1	CO1	100									
ex1	CO2	95		5							
ex2	CO3	95			5						
cpex2	CO4	99,5				0,5					
ex3	CO5	94,5	5			0,5					
ex4	CO6	94,5	5				0,5				
ex5	CO7	95	4,8					0,2			
ex6	CO8	96,7	3						0,3		
ex7	CO9	95	4							1	
cpex3	CO10	95									5

Tabla 3

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

ES 2 657 247 T3

De acuerdo con los datos medidos y con la fórmula empírica definida en el presente texto,

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

- 5 las composiciones CO1 a CO10 muestran claramente diferente comportamiento de secuestro de oxígeno, siendo registrados los valores de Y más bajos para las composiciones CO2, CO5, CO6, CO7, CO8 y CO9 de la presente invención. Los valores de Y bajos indican tanto un buen rendimiento de secuestro de oxígeno como un tiempo de inducción reducido. La Tabla 4 da los detalles para cada composición.

Tabla 4

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

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición Z para secuestrar el oxígeno en un recipiente, conteniendo la composición Z de 80 a 98,9% en peso de componente A, que es un poliéster resultante de la reacción de condensación de ácidos dibásicos y glicoles;
- 5 de 1 a 10% en peso de componente B, que es una poliamida;
de 0,0001 a 0,8% en peso de componente C, que es un catalizador de metal de transición;
de 0,01 a 2% en peso de componente D, que es un compuesto orgánico elegido entre el grupo consistente en parafinas y ésteres de polioles, que son ésteres de glicerol, ésteres de poliglicerol, ésteres de sorbitán o ésteres de sacarosa;
- 10 de 0 a 18% en peso de componente E, que se elige entre el grupo que consiste en colorantes, cargas, secuestradores de ácidos, coadyuvantes de procesamiento, agentes de acoplamiento, lubricantes, estearatos, agentes de soplado, alcoholes polivalentes, agentes de nucleación, antioxidantes, agentes antiestáticos, compatibilizadores para mezclas de poliéster/poliamida, absorbentes de UV, agentes de deslizamiento, agentes antivaho, agentes anticondensación, estabilizantes de suspensión, agentes antibloqueantes, ceras y una mezcla de estas sustancias, estando basado el % en peso en el peso total de la composición Z; y sumando siempre 100% el porcentaje en peso de los componentes A, B, C, D y E.
- 15 2. El uso según la reivindicación 1, en el que el componente D es un aceite vegetal.
3. El uso según la reivindicación 2, en el que el aceite vegetal se elige entre el grupo que consiste en aceites de ricino, aceites de soja, aceite de linaza y aceites de semilla de colza.
- 20 4. El uso según la reivindicación 1, en el que el componente A se elige entre el grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno), copolímero de ciclohexano dimetanol/poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno y mezclas de los mismos.
5. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente D es líquido a temperatura ambiente y presión atmosférica.
- 25 6. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente B se elige entre el grupo que consiste en poli(m-xililenadipamida), poli(hexametilenisofalamida), poli(hexametilenadipamida-co-isofalamida), poli(hexametilenadipamida)-co-tereftalamida, poli (hexametilen-isofalamida-co-tereftalamida), poli(hexametilenadipamida), poli(caprolactama), poli(hexametilenadipamida)-co-caprolactama y mezclas de los mismos.
- 30 7. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente C se elige entre el grupo que consiste en oleato de cobalto, propionato de cobalto, estearato de cobalto, neodecanoato de cobalto y mezclas de los mismos.
8. El uso según la reivindicación 1, en donde el recipiente es un recipiente de capa única.
9. El uso según la reivindicación 1, en donde el recipiente comprende múltiples capas.
- 35 10. El uso según la reivindicación 8 o 9, en donde el recipiente es para el uso en el envasado de alimentos, bebidas, cosméticos, productos farmacéuticos o productos para el cuidado personal.
10. Un material plástico según la reivindicación 9 o 10, en el que el recipiente es una botella.
11. El uso según la reivindicación 9 o 10, en donde el recipiente es una botella.

Gráfica 1

