



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 331 145**

(51) Int. Cl.:

**C08K 5/09** (2006.01)

**C08G 63/60** (2006.01)

**C08F 283/04** (2006.01)

**C08G 69/48** (2006.01)

**C08L 67/02** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05852745 .8**

(96) Fecha de presentación : **02.12.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1824920**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **29.08.2007**

(54) Título: **Concentrados de cobalto basados en poliéster para composiciones de barrido de oxígeno.**

(30) Prioridad: **06.12.2004 US 633524 P**  
**02.12.2005 US 292441**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.12.2009**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.12.2009**

(73) Titular/es: **EASTMAN CHEMICAL COMPANY**  
**100 North Eastman Road**  
**Kingsport, Tennessee 37660, US**

(72) Inventor/es: **Stewart, Mark, Edward;**  
**Sharpe, Emerson, Eston, Jr.;**  
**Gamble, Benjamin, Bradford;**  
**Stafford, Steven, Lee;**  
**Estep, Robert, Noah;**  
**Williams, James, Carl y**  
**Clark, Thomas, Roger**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**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**

Concentrados de cobalto basados en poliéster para composiciones de barrido de oxígeno.

**5 Campo de la invención**

La invención se refiere a la fabricación de artículos preformados y botellas de poliéster y más particularmente a un concentrado que contiene al menos un polímero de poli-(tereftalato de etileno) y cobalto, útil para proporcionar composiciones de barrido de oxígeno, artículos preformados, botellas y otros artículos.

**Antecedentes de la invención**

El envasado de alimentos, bebidas y en particular cerveza y zumos de frutas, productos cosméticos, medicinas, y los semejantes son sensibles a su exposición al oxígeno y requieren propiedades de barrera elevadas para el oxígeno y el dióxido de carbono para preservar la frescura de los contenidos del envase y evitar cambios en su sabor, textura y color. Las mezclas que contienen pequeñas cantidades de poliamidas con propiedades de barrera elevadas, tales como la poli(m-xilileno adipamida), conocida típicamente como MXD6, con poliésteres tales como el poli(tereftalato de etileno), PET, potencian las propiedades barreras pasivas del PET.

Para reducir adicionalmente la entrada de oxígeno en los contenidos del envase, se pueden añadir pequeñas cantidades de sales de metal de transición, tales como las sales de cobalto, a la mezcla de PET y de poliamida para catalizar y promover activamente la oxidación del polímero de poliamida, potenciando de este modo de manera adicional las características de barrera para el oxígeno del envase. El uso de dichos agentes de barrido del oxígeno activos, los cuales eliminan químicamente el oxígeno que migra a través de las paredes del envase, puede ser un método muy eficaz de reducir las velocidades de transmisión del oxígeno de los plásticos usando en la fabricación de los envases. Mientras que los agentes de barrido actuales han encontrado alguna utilidad, ellos adolecen también de una variedad de inconvenientes que incluyen períodos de inducción de larga duración antes de que se alcance su actividad total y/o períodos de vida (capacidades) que son demasiado cortos. En algunos casos, estas deficiencias se pueden solucionar parcialmente mediante el incremento del nivel de agente de barrido del oxígeno en la estructura del envase. Sin embargo, esto incrementa típicamente el coste del envase final y produce efectos no deseables en el aspecto del envase, tal como la adición de turbidez o de color. Además, el incremento de la concentración del agente de barrido de oxígeno puede complicar la fabricación y el reciclado del envase. Así, existe una necesidad de materiales de barrido del oxígeno que consigan rápidamente unas velocidades de barrido elevadas.

Se han añadido sales de metal de transición a los polímeros de PET y a las mezclas de polímeros de PET con polímeros de poliamida para impartir una actividad de barrido de oxígeno activo. Los métodos típicos de incorporación de estas sales de metal en la composición de PET incluyen alimentar el metal contenido en un vehículo líquido en un extrusor junto con una alimentación de gránulos de PET a granel. Alternativamente, se añade frecuentemente un metal tal como cobalto a un procedimiento en fase de masa fundida para la producción de PET, de tal manera que los gránulos de PET ya contienen el cobalto cuando se alimentan al extrusor. En este método, las sales de metal se pueden añadir a concentraciones bajas que corresponden a la concentración deseada en el artículo, o en concentraciones más elevadas para formar una mezcla maestra. Sin embargo, la adición de sales de metal a un procedimiento en fase de masa fundida para la preparación del polímero puede dar lugar a su decoloración o a la generación de niveles excesivos de otros subproductos indeseables tales como dietileno glicol y acetaldehído en las condiciones de temperatura elevada y de tiempos de residencia prolongados empleados en un reactor de polimerización de PET. Esta condición se exacerba si el metal se añade pronto o el tiempo de residencia de la masa fundida del polímero que contiene el metal de transición es prolongado.

Los inventores han encontrado que las deficiencias en la actividad de barrido del oxígeno son parcialmente atribuibles a la forma en la que el metal de transición se añade al PET. Se ha encontrado que cuando el cobalto se añade a un polímero de poliéster a granel en una forma de un concentrado sólido que comprende un vehículo de poliéster, se obtienen un cierto número de ventajas.

**Sumario de la invención**

Se proporciona ahora un concentrado sólido obtenido mediante la operación de mezcla en masa fundida de un metal de transición en una cantidad en el intervalo desde 1.000 ppm a 10.000 ppm (en metal) y un polímero de poliéster que tiene un It.V. de al menos 0,55 dL/g a 1,15 dL/g en una cantidad de al menos 40% en peso, basada cada una en el peso del concentrado. Mediante la mezcla en masa fundida, se tiene una mayor flexibilidad para el uso de polímeros de poliéster con IV más elevados para compensar la descomposición del IV bajo las condiciones de la mezcla, para proporcionar un tiempo de residencia corto del metal en la masa fundida, y para preparar una mezcla bajo condiciones más suaves que las que se encuentran típicamente en un dispositivo de acabado o reactor final para la preparación del polímero. Los artículos preparados a partir de los concentrados de la invención pueden barrer también más eficazmente el oxígeno en comparación con los artículos preparados a partir de polímeros de poliéster a los cuales se les añade el metal de transición en la fase de mezcla en la fase de masa fundida. Se proporciona también un procedimiento para la fabricación de un artículo preformado que comprende el combinar las partículas de poliéster sólido que comprenden

polímeros de poliéster, partículas de poliamida sólidas que comprenden polímeros de poliamida, y un concentrado sólido de la invención, en una zona de tratamiento en masa fundida, formar una masa fundida, y formar un artículo directamente a partir de la masa fundida.

## 5 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una ilustración gráfica de la velocidad de transmisión de oxígeno a lo largo del tiempo de las botellas preparadas a partir de las composiciones de la invención en comparación con las composiciones de resina en las que el cobalto se añadió mediante otros medios.

10

La Figura 2 es una ilustración gráfica de la velocidad de transmisión de oxígeno a lo largo del tiempo de las botellas preparadas a partir de diversas composiciones comprendidas en la invención.

15

La Figura 3 es también una ilustración gráfica de la velocidad de transmisión de oxígeno a lo largo del tiempo de las botellas preparadas a partir de composiciones adicionales comprendidas en la invención.

La Figura 4 es también una ilustración gráfica de la velocidad de transmisión de oxígeno a lo largo del tiempo de las botellas preparadas a partir de composiciones adicionales comprendidas en la invención.

20

La Figura 5 es una ilustración gráfica del comportamiento a largo plazo de la velocidad de transmisión de oxígeno a lo largo del tiempo de las botellas preparadas a partir de composiciones adicionales comprendidas en la invención.

25

La Figura 6 es una ilustración gráfica de la velocidad de transmisión de oxígeno a lo largo del tiempo de las botellas preparadas a partir de composiciones en las que el cobalto se añadió al poliéster durante la etapa de polimerización en masa fundida.

30

La Figura 7 es una ilustración gráfica de la velocidad de transmisión de oxígeno a lo largo del tiempo de las botellas preparadas a partir de composiciones de la invención en comparación con una composición de resina en la que el cobalto se añadió vía un concentrado líquido.

35

La Figura 8 es una ilustración gráfica de la velocidad de transmisión de oxígeno a lo largo del tiempo de las botellas preparadas a partir de composiciones adicionales de la invención en comparación con una composición de resina en la que el cobalto se añadió vía un concentrado líquido.

40

La Figura 9 es una ilustración gráfica de la velocidad de transmisión de oxígeno a lo largo del tiempo de las botellas adicionales preparadas a partir de composiciones de la invención en comparación con las composiciones de resina en las que el cobalto se añadió vía concentrados líquidos.

45

La Figura 10 es una ilustración gráfica de la presión parcial de oxígeno a lo largo del tiempo en ampollas selladas que contienen composiciones de la invención en las que los componentes de la mezcla se "co-secaron" en comparación con composiciones similares en las que los componentes no se secaron juntos con anterioridad a la etapa de moldeo por inyección.

## Descripción detallada de la invención

45

La presente invención se puede entender más fácilmente por referencia a la descripción detallada siguiente de la invención.

50

Se debe de advertir también que, como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "una", "uno" y "la" incluyen los referentes plurales a menos que el contexto lo establezca claramente de otra forma. Por ejemplo, la referencia al tratamiento o preparación de un "polímero", un "artículo preformado", "artículo", "recipiente", "concentrado" o "botella" pretende incluir el tratamiento o la preparación de una pluralidad de polímeros, artículos preformados, artículos, recipientes o botellas. Las referencias a una composición que contiene "un" ingrediente o "un" polímero pretenden incluir otros ingredientes u otros polímeros, respectivamente, además de aquel que se nombra.

55

60

Mediante las expresiones "comprender" o "contener" u "obtenido mediante" se quiere significar que al menos el compuesto, elemento, partícula, o etapa del método etc. nombrado debe de estar presente en la composición o artículo o método, pero que no se excluye la presencia de otros compuestos, catalizadores, materiales, partículas, etapas del método, etc., incluso si el otro de dichos compuestos, material, partículas, etapas del método etc. tienen la misma función que la del nombrado, a menos que expresamente se excluya en las reivindicaciones.

65

Se debe de entender también que la mención de una o más etapas del método no imposibilita la presencia de otras etapas del método adicionales antes o después de las etapas indicadas combinadas o etapas del método que intervienen entre aquellas etapas expresamente identificadas. Además, la rotulación de las etapas del procedimiento es un medio conveniente de identificación de las actividades o etapas discretas, y a menos que se especifique de otra forma, las etapas de procedimiento indicadas se pueden disponer en cualquier secuencia. La expresión de un intervalo incluye todos los números enteros y fracciones de los mismos dentro del intervalo. La expresión de un mínimo o hasta

## ES 2 331 145 T3

una temperatura o de un intervalo de temperatura en un procedimiento, o de una mezcla de reacción, o de una masa fundida o aplicada a una masa fundida, o de un polímero o aplicado a un polímero significa en todos los casos que las condiciones de reacción se establecen a la temperatura especificada o a cualquier temperatura, de manera continua o intermitentemente, dentro del intervalo o por encima de la cantidad establecida más baja o por debajo de la cantidad establecida más elevada; y que la mezcla de reacción, la masa fundida o el polímero están sometidos a la temperatura especificada como temperaturas de ajuste y no se requiere que la mezcla de reacción, masa fundida o polímero en particular la alcance realmente o permanezca en esa temperatura en particular.

Los valores de la viscosidad intrínseca descritos a través de esta descripción se establecen en unidades de dL/g como se calculan a partir de la viscosidad inherente medida a 25°C en fenol/tetracloroetano 60/40 de acuerdo con los cálculos inmediatamente anteriores al Ejemplo 1 más adelante.

El valor  $L^*$  es una medida de la luminosidad. Este valor se mide de acuerdo con ASTM D 1746 para discos, placas, artículos preformados o paredes laterales de botellas (modo de transmisión). La teoría y la práctica de la medida del color se tratan con mayor detalle en "Principles of Color Technology" páginas 25-66 de John Wiley & Sons, Nueva York (1981) de Fred W. Billmeyer, Jr. La luminosidad se mide como  $L^*$  en la escala de oponente-color CIE 1976, representando el 100% una muestra incolora que transmite el 100% en todas las longitudes de onda. Una  $L^*$  de 100 en una muestra incolora en el modo de transmitancia sería perfectamente transparente, mientras que una  $L^*$  de 0 en una muestra incolora sería opaca.

Cuando se cataliza con los metales de transición apropiados, tales como cobalto, las mezclas de poliésteres con poliamidas pueden barrer el oxígeno, lo que produce artículos con velocidades de transmisión del oxígeno muy bajas. La adición de cobalto a dichas mezclas por vía de un concentrado que comprende al menos un polímero de poliéster y el metal de transición proporciona al menos una ventaja, si no una combinación de varias ventajas, sobre los otros medios de incorporación del cobalto, tales como la adición en un vehículo líquido o en otras realizaciones la adición del metal en la fase de mezcla fundida para la fabricación del polímero de poliéster.

No todas las realizaciones alcanzan todas las ventajas descritas en la presente invención. Sin embargo, se puede obtener al menos una de las ventajas en una o más de las realizaciones descritas en la presente invención, siendo dichas ventajas:

los vehículos líquidos se pueden volatilizar cuando se introducen para calentar (desde la etapa de secado) los gránulos de poliéster y/o de poliamida, bien en la máquina de moldeo por inyección, o en una etapa de mezcla previa diferente. La volatilización se puede reducir de manera significativa o eliminar a través del uso de un concentrado sólido de metal a base de poliéster;

la adición del concentrado sólido da lugar a una purificación más fácil que la adición de cobalto en un vehículo líquido;

un concentrado sólido de metal de transición y de poliéster es más estable que el vehículo líquido correspondiente que contiene el metal de transición. Por ejemplo, el cobalto en un vehículo líquido se puede sedimentar lo que da lugar a una variación de la concentración a través de la muestra del vehículo. Se han observado también cambios significativos a lo largo del tiempo en las características de flujo de algunos concentrados líquidos, mientras que los concentrados de cobalto a base de poliéster son estables;

el color de los artículos preformados y de las botellas estiradas por moldeo por soplado a partir de los artículos preformados que contienen poliamidas y preparados con los concentrados sólidos que contienen cobalto tienen mejor color  $b^*$  y  $L^*$  que los preparados con cobalto contenido en un vehículo líquido;

flexibilidad significativa en el procedimiento para la preparación de las mezclas de poliéster, poliamida y cobalto. En particular, el método del concentrado permite que todos los materiales, incluyendo los gránulos de concentrado, los gránulos de poliéster y los gránulos de poliamida, se mezclen y a continuación se transporten en un equipo de tratamiento de PET convencional y se sequen en condiciones de secado del PET normales. Sorprendentemente, este co-secado da lugar a materiales con mejor color que las composiciones similares preparadas usando concentrados líquidos cuando los componentes de poliéster y de poliamida se secan por separado con anterioridad a su mezcla;

mediante el uso de concentrados sólidos que contienen cobalto en vez de los vehículos líquidos que contienen cobalto, el nivel de turbidez de los artículos preformados de botellas se reduce cuando el cobalto se obtiene a partir de un concentrado sólido de cobalto con respecto a un artículo preformado comparable que contiene la misma o menos cantidad de cobalto obtenido a partir de un vehículo líquido;

la adición de cobalto a través del uso de concentrados sólidos es más eficaz como un catalizador de oxidación que el cobalto que se ha añadido durante la polimerización en fase de masa fundida del polímero de poliéster a granel; y

los polímeros de poliéster altamente modificados mezclados con los metales de transición son más fáciles de granular debido a que dichos concentrados no son tan quebradizos y forman muy pocas adherencias en comparación con los mismos concentrados preparados con los polímeros de poliéster que están sólo ligeramente modificados.

## ES 2 331 145 T3

En una primera realización, se proporciona un concentrado sólido obtenido mediante mezcla en masa fundida de un compuesto de metal de transición en una cantidad en el intervalo desde 1.000 ppm a 10.000 ppm (en metal) y un polímero de poliéster que tiene una It.V. de al menos 0,55 dL/g a 1,15 dL/g en una cantidad de al menos 40% en peso, basada cada una en el peso del concentrado.

En todas las realizaciones, el concentrado de gránulos es un sólido cuando se mide a 1 atmósfera y a 25°C. En la primera realización, el concentrado contiene un metal de transición añadido durante la mezcla en masa fundida, presente en una cantidad en el intervalo desde 1.000 a 10.000 ppm basada en el contenido de átomos del metal. En una realización, la cantidad de metal es adecuada para proporcionar un artículo preformado que contiene desde 30 ppm, o desde 50 ppm hasta 500 ppm, o hasta 300 ppm de metal de transición. Como se usa a lo largo de la presente invención, un intervalo de ppm establecido de metal, o “en metal” está basado en el peso del componente de metal del compuesto de metal añadido y no sobre el peso del compuesto de metal. Las cantidades adecuadas de metal dentro del concentrado están en el intervalo desde al menos 1.500 ppm, o al menos 2.000 ppm, o al menos 2.500 ppm. Los concentrados pueden contener cantidades de metal dentro del intervalo de concentración de al menos 1.000 ppm, o de al menos 2.000 ppm, o de al menos 3.000 ppm, y hasta 10.000 ppm, o hasta 8.000 ppm, o hasta 7.000 ppm, o hasta 6.000 ppm, o menos de 5.000 ppm. La cantidad de metal se puede medir mediante fluorescencia de rayos X (X-Ray) o mediante Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

El tipo de metal de transición presente en el concentrado es eficaz para activar o promover la oxidación de un polímero susceptible de oxidación tal como un polímero de poliamida. El mecanismo mediante el cual funcionan estos metales de transición para activar o promover la oxidación del polímero de poliamida no se conoce con certeza. Por razones de conveniencia, estos metales de transición se hacen referencia en la presente invención como unos catalizadores de oxidación, pero el nombre no implica que el mecanismo mediante el cual funcionan estos metales de transición sea de hecho catalítico o siga un ciclo catalítico. El metal de transición puede o no puede ser consumido en la reacción de oxidación, o si se consume, puede ser consumido sólo temporalmente mediante su conversión de nuevo a un estado catalíticamente activo. Como se advierte en la Patente de EE.UU. N° 5.955.527, incorporada totalmente en la presente invención como referencia, una medida del catalizador se puede perder en reacciones secundarias, o el catalizador se puede considerar como un iniciador “que genera radicales libres que a través de reacciones de ramificación de cadena da lugar al barrido del oxígeno más allá de la proporción correspondiente a la cantidad de “catalizador”.

Los ejemplos adecuados de metales de transición incluyen cobalto, cobre, rodio, platino, renio, rutenio, paladio, tungsteno, osmio, cadmio, plata, tántalo, hafnio, vanadio, titanio, cromo, níquel, cinc, y manganeso. Se prefiere el cobalto.

El uso de la palabra “metal”, o de cualquiera de los metales específicos tales como el cobalto, significa el metal en cualquier estado de oxidación. Los ejemplos de cobalto incluyen el cobalto añadido a o al menos una parte del cual está presente en el estado de oxidación +2 ó +3 en el concentrado, o metal de cobalto en el estado de oxidación 0 como cobalto elemental. Lo más preferido es el cobalto añadido en el estado de oxidación +2.

En un estado de oxidación distinto al 0, un metal se añade típicamente o está presente como una sal, óxido u otro ion de carga opuesta. Los iones de carga opuesta adecuados para el metal incluyen entre otros los carboxilatos, tales como los neodecanoatos, octanoatos, acetatos, lactatos, naftalatos, malatos, estearatos, acetil-acetonatos, linoleatos, oleatos, palmitatos, 2-etil-hexanoatos, o los etilen glicolatos; óxidos; boratos; carbonatos; cloruros; dióxidos; hidróxidos; nitratos; fosfatos; o silicatos y mezclas de los mismos.

Se prefieren los concentrados que contienen aproximadamente 2.000 a 8.000 ppm de cobalto, con el cobalto añadido en un estado de oxidación de +2 en la forma de una sal. El neodecanoato de cobalto y el acetato de cobalto son ejemplos de las sales preferidas. El neodecanoato de cobalto se prefiere particularmente.

Los concentrados de la primera realización se pueden preparar mediante una variedad de métodos de mezcla en masa fundida conocidos en la técnica. Se puede usar cualquier equipo adecuado diseñado para fundir los gránulos de polímero de poliéster, para combinar los componentes del concentrado, y mezclar los mismos. Alternativamente, las funciones se pueden efectuar en más de una pieza de equipo. Esto puede ser en procedimientos en continuo o por cargas. Los ejemplos de equipos que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, molinos de dos rodillos, mezcladores de dos rotores con cámaras de mezcla abiertas, mezcladores internos con un único rotor, mezcladores internos con múltiples rotores contrarrotativos, mezcladores internos con múltiples rotores co-rotativos, mezcladores internos con múltiples cámaras de mezcla, extrusores de un sólo husillo, extrusores de husillo planetario, extrusores de doble husillo co-rotatorios, extrusores de doble husillo contra-rotativos, extrusores cónicos, y los semejantes. Estos dispositivos de mezcla son bien conocidos en la técnica y se describen en muchas referencias, tales como W. Michaeli, “Plastics Processing: An Introduction”, Carl Hanser Verlag, Munich, 1995; “Polymer Mixing: Technology and Engineering”, J. L., White, A. Y. Coran y A. Moet, Eds., Carl Hanser Verlag, Munich, 2001; y “Plastics Compounding: Equipment and Processing”, D. B. Todd, Ed., Carl Hanser Verlag, Munich, 1998.

Alternativamente, los componentes se pueden mezclar también usando mezcladores estáticos en los cuales los elementos de mezcla son estacionarios y la mezcla de efectúa mediante múltiples re-orientaciones de una corriente de mezcla que contiene el polímero fundido y la sal de cobalto a medida que ella fluye a través de los elementos estáticos, o el polímero fundido se puede mezclar con la sal de cobalto en recipientes agitados.

## ES 2 331 145 T3

La sal de cobalto puede ser una mezcla de sales de cobalto y se puede alimentar pura dentro del procedimiento para la producción del concentrado, o en un vehículo adecuado.

En una realización preferida, la fabricación de un concentrado sólido de poliéster que contiene cobalto se efectúa bien mediante alimentación en seco de una corriente o corrientes diferentes de resina(s) base de gránulos de poliéster y una corriente diferente de cobalto que contiene el aditivo tal como neodecanoato de cobalto o mediante la mezcla en seco del poliéster con el aditivo de cobalto las cuales a continuación se alimentan juntas a la zona de tratamiento en masa fundida de un dispositivo de mezcla de doble husillo tal como el fabricado por Werner & Pfleiderer para la mezcla en masa fundida a aproximadamente 232-288°C y dispersión del cobalto dentro de la matriz de poliéster. A continuación la mezcla en masa fundida de poliéster/cobalto se enfría rápidamente en agua y se corta en gránulos cilíndricos para su uso posterior en la aplicación correspondiente aguas abajo. Los gránulos o concentrado solidificados se pueden usar bien en una forma amorfa o se puede cristalizar mediante agitación y calentamiento por encima de 149°C durante un período de tiempo prolongado.

El concentrado comprende también un polímero de poliéster en una cantidad de al menos 40% en peso, o al menos 50% en peso, o al menos 60% en peso, o al menos 80% en peso, o al menos 90% en peso, o al menos 95% en peso, o al menos 98% en peso, o al menos 99% en peso, basado en el peso del concentrado. En una realización, el concentrado está esencialmente libre de polímeros distintos de un polímero de poliéster.

Los polímeros de poliéster contenidos en el concentrado sólido pueden ser el mismo o diferente del polímero de poliéster a granel alimentado a la zona de tratamiento en masa fundida para la fabricación del artículo. Los polímeros de poliéster adecuados son aquellos que son sólidos a 1 atmósfera y a 25°C. Los polímeros de poliéster preferidos son aquellos que contienen unidades periódicas aromáticas, tales como aquellas que contienen unidades periódicas de restos de ácido tereftálico, restos de ácido isoftálico, o restos de ácido naftalénico. Se prefieren el poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de dimetil ciclohexano), poli(tereftalato de trimetileno), poli(naftalato de etileno), y copolímeros de los mismos modificados con hasta un 60% en moles de un modificador.

Los homopolímeros y copolímeros de poli(tereftalato de etileno) adecuados se modifican con uno o más modificadores de ácido policarboxílico en una cantidad acumulativa de 40% en moles o menos, ó 25% en moles o menos, ó 15% en moles o menos, ó 10% en moles o menos, u 8% en moles o menos, y/o uno o más modificadores de compuesto de hidroxilo en una cantidad de 60% en moles o menos, ó 50% en moles o menos, ó 15% en moles o menos, ó 10% en moles o menos, u 8% en moles o menos (a los que se hace referencia colectivamente por razones de brevedad como "PET") y homopolímeros y copolímeros de poli(naftalato de etileno) modificados con una cantidad acumulativa de 40% en moles o menos, ó 15% en moles o menos, ó 10% en moles o menos, u 8% en moles o menos, de uno o más modificadores de ácido policarboxílico o modificado menos de 60% en moles, o menos de 50% en moles, o menos de 15% en moles, ó 10% en moles o menos, u 8% en moles o menos de uno o más modificadores de compuesto de hidroxilo (a los que se hace referencia colectivamente en la presente invención como "PEN"), y mezclas de PET y PEN. Un compuesto de ácido policarboxílico modificador es un compuesto distinto de un compuesto ácido presente en una cantidad superior a 50% en moles. Un modificador de compuesto de hidroxilo es un compuesto distinto del etilen glicol.

El polímero de poliéster preferido es el poli(tereftalato de alquileno), y el más preferido es el PET.

Se ha encontrado que los polímeros de poliéster altamente modificados mezclados con los metales de transición son más fáciles de granular debido a que dichas mezclas no son tan quebradizas en comparación con las mismas mezclas preparadas con polímeros de poliéster que están solo ligeramente modificadas. Se forman menos "adherencias" durante la extrusión y el corte. Una "adherencia" es una varilla que se forma como resultado de la rotura de las hebras en las hojas de la cuchilla. Las adherencias se caracterizan por ser de forma de varilla en lugar de la forma de gránulos, con una longitud que excede a menudo de 0,32 cm. Dichas adherencias son indeseables cuando se alimentan a la garganta de una maquina de moldeo por inyección.

Puesto que los polímeros altamente modificados son menos quebradizos cuando se mezclan con los metales de transición, son también posibles ahora cargas más elevadas de metal de transición en el polímero de poliéster. Además, mediante el uso de polímeros de poliéster altamente modificados, se puede reducir la temperatura de tratamiento de la masa fundida en el extrusor.

El metal de transición se puede añadir dentro del procedimiento en masa fundida para la fabricación del polímero de poliéster o se puede añadir mediante la mezcla en masa fundida con un polímero de poliéster. Sin embargo, se prefiere añadir el metal de transición mediante la mezcla en masa fundida del polímero de poliéster altamente modificado con el metal de transición para obtener más ventajas como se indicó anteriormente con respecto a la mezcla en masa fundida.

El polímero de poliéster preferido usado en el concentrado comprende:

- (i) un componente de ácido policarboxílico que comprende al menos 85% en moles, o al menos 92% en moles, o al menos 94% en moles de restos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, derivados del ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, y

## ES 2 331 145 T3

- (ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos 40% en moles, o al menos 50% en moles, y hasta 80% en moles de restos de etilen glicol, con al menos 20% en moles, o al menos 25% en moles, o al menos 30% en moles, y hasta 60% en moles de restos de un modificador de hidroxilo.

5       basado en 100 por ciento en moles de los restos de ácido policarboxílico y 100 por ciento en moles de los restos de hidroxilo en el polímero de poliéster.

10       La reacción de un compuesto de ácido policarboxílico con un compuesto de hidroxilo durante la preparación del polímero de poliéster no está restringida a las relaciones en % en moles establecidos puesto que se puede utilizar un gran exceso de un compuesto de hidroxilo si se desea, por ejemplo del orden de hasta un 200% en moles con respecto al 100% en moles de ácido policarboxílico usado. El polímero de poliéster preparado mediante la reacción contiene, sin embargo, las cantidades establecidas de restos de ácido di-carboxílico aromático y de restos de hidroxilo. Los derivados de ácido tereftálico y de ácido naftalan dicarboxílico incluyen los tereftalatos de dialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y los naftalatos de dialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como el tereftalato de dimetilo y el naftalato de dimetilo.

Además de un componente diácido de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, derivados del ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, el componente(s) de ácido policarboxílico del presente poliéster puede incluir uno o más ácidos policarboxílicos modificadores adicionales. Dichos ácidos policarboxílicos modificadores adicionales incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferiblemente 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferiblemente 8 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como un componente(s) ácido son el ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido ciclo-hexano dicarboxílico, ácido ciclohexano diacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, y los semejantes, siendo los más preferidos el ácido isoftálico, el ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, y el ácido ciclohexano dicarboxílico. Se debe de entender que el uso de los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres, y cloruros de ácido de estos ácidos están incluidos en la expresión "ácido policarboxílico". Es posible también que los ácidos policarboxílicos trifuncionales y de orden superior modifiquen el poliéster.

30       El componente de hidroxilo se prepara a partir de los compuestos de hidroxilo, los cuales son compuestos que contienen 2 ó más grupos hidroxilos capaces de reaccionar con un grupo de ácido carboxílico. Los compuestos de hidroxilo preferidos contienen 2 ó 3 grupos hidroxilo, más preferiblemente 2 grupos hidroxilo, y preferiblemente son alcanos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> dioles, tales como el etilen glicol, propano diol, y butano diol, entre los cuales el etilen glicol es el más preferido para las aplicaciones relacionadas con recipientes.

35       Además de estos dioles, otros componente(s) de compuesto de hidroxilo modificadores pueden incluir dioles tales como los dioles cicloalifáticos preferiblemente los que tienen 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos preferiblemente los que tienen 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de dichos dioles incluyen dietilen glicol; propano-1,3-diol y butano-1,4-diol (cada uno de los cuales se consideran compuestos de hidroxilo modificadores si los restos de etilen glicol están presentes en el polímero en una cantidad superior a 50% en moles basado en los moles de restos de compuesto de hidroxilo); trietilen glicol; 1,4-ciclohexano dimetanol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); neopentil glicol; 2-metilpentano-diol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietil propano-diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclo-butano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil) propano. Típicamente, los poliésteres tales como el poli(tereftalato de etileno) se preparan mediante reacción de un glicol con un ácido dicarboxílico como el ácido libre o su éster de dimetilo para producir un monómero de éster y/o oligómeros, los cuales a continuación se policondensan para producir el poliéster.

50       Los modificadores preferidos incluyen ácido isoftálico, ácido naftalénico dicarboxílico, anhídrido trimelítico, di-anhídrido piromelítico, butanodiol, 1,4-ciclohexano di-metanol, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil ciclobutano, tri-metilen glicol, neopentil glicol, y dietilen glicol.

55       La cantidad del polímero de poliéster en la composición de polímero de poliéster formulada está en el intervalo desde más del 50,0% en peso, o desde 80,0% en peso, o desde 90,0% en peso, o desde 95,0% en peso, o desde 96,0% en peso, o desde 97,0% en peso, y hasta aproximadamente 99,90% en peso, basado en el peso combinado de todos los polímeros de poliéster y de todos los otros polímeros. Las composiciones de polímero de poliéster formuladas pueden incluir también mezclas de composiciones de polímero de poliéster formuladas con otros polímeros termoplásticos tales como los policarbonatos. Se prefiere que la composición de poliéster deba comprender una mayor parte de la composición de polímero de poliéster formulada de la invención, más preferiblemente en una cantidad de al menos 80% en peso, o de al menos 90% en peso, basado en el peso de la composición (excluyendo las cargas, compuestos inorgánicos o partículas, fibras, modificadores del impacto u otros polímeros que sirven como modificadores del impacto o que forman una fase discontinua tal como se puede encontrar en las bandejas de alimentos para su almacenamiento en frío).

65       Los polímeros de poliéster se pueden preparar mediante los procedimientos de polimerización conocidos en la técnica suficiente para efectuar la esterificación y la poli-condensación. Los procedimientos de fabricación en fase de masa fundida de poliéster incluyen la condensación directa de un ácido dicarboxílico con el diol, opcionalmente en la presencia de catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguido de la policondensación en las

## ES 2 331 145 T3

zonas de prepolímero y de acabado en la presencia de un catalizador de policondensación; o el intercambio de éster usualmente en la presencia de un catalizador de transesterificación en la zona de cambio de éster, seguido de la prepolimerización y acabado en la presencia de un catalizador de policondensación, y cada una puede ser opcionalmente en estado sólido de acuerdo con métodos conocidos.

5

En una realización, la It.V. de los concentrados preparados con polímeros de poliéster altamente modificados está en el intervalo desde aproximadamente al menos 0,60, o al menos 0,70, o al menos 0,75, y hasta aproximadamente 1,15 dL/g.

10 En otra realización, la It.V. de los polímeros de poliéster usados para preparar el concentrado en un procedimiento de mezcla en masa fundida, y con anterioridad a la preparación del concentrado, está en el intervalo desde aproximadamente al menos 0,55, o al menos 0,65, o al menos 0,70, o al menos 0,75, y hasta aproximadamente 1,15 dL/g. En esta realización, los concentrados se preparan mediante la mezcla en masa fundida de los elementos juntos.

15 El polímero fundido procedente de la polimerización en fase de masa fundida se puede permitir solidificar y/o obtener cualquier grado de cristalinidad a partir de la masa fundida. Alternativamente, el polímero fundido se puede en primer lugar solidificar y a continuación cristalizar a partir de los cristales.

20 En todavía otra realización, los polímeros de poliéster usados para preparar el concentrado en un procedimiento de mezcla en masa fundida, o los concentrados mismos preparados con polímeros de poliéster altamente modificados independientemente de su modo de preparación, tienen preferiblemente una It.V. de al menos 0,68 dL/g, o de al menos 0,70 dL/g, o de al menos 0,72 dL/g, o de al menos 0,76 dL/g, e incluso de al menos 0,80 dL/g, obtenidas dichas It.V. en la fase de masa fundida para la fabricación del polímero de poliéster. En otras palabras, la It.V. del polímero de poliéster al que se mezcla el metal se obtiene sin polimerizar en estado sólido el polímero. El proporcionar un polímero de poliéster con una It.V. elevada obtenida en la reacción de policondensación en la fase de masa fundida evita la etapa  
25 cara y de larga duración de la polimerización en estado sólido para incrementar su It.V.

Los polímeros de poliéster en el concentrado pueden ser semicristalinos o de naturaleza esencialmente amorfa. Sin embargo, si el poliéster que se obtiene es esencialmente amorfo (5% de cristalinidad o menos), se prefieren las composiciones que tienen una Tg determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de aproximadamente 70°C o superior.  
30

La composición de polímero de poliéster usada como el polímero de poliéster a granel alimentado a la zona de tratamiento en masa fundida tiene también una composición dentro del alcance de la descripción precedente. La  
35 composición del polímero de poliéster en el concentrado se puede fabricar a medida a través de la incorporación de comonomeros tales como 1,4 ciclohexano dimetanol, ácido isoftálico, ácido naftalen dicarboxílico, dietilen glicol, y otros modificadores para ajustar las propiedades de la mezcla de poliéster final tales como la Tg y las cinéticas de cristalización, o como se necesita para adaptar la composición del polímero a granel alimentado a la zona de tratamiento en masa fundida para la preparación del artículo.

40 La composición del artículo no está particularmente limitada. Ejemplos de composiciones son aquellas en las que un metal es eficaz para potenciar la velocidad de recalentamiento de los artículos preformados y de las bandejas, reducir el coeficiente de fricción de las botellas, modificar el impacto, y eliminar el oxígeno, con respecto a las mismas composiciones que no contienen el metal. Por ejemplo, se proporciona un artículo que comprende un polímero oxidable o polímero que elimine el oxígeno en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 1 a aproximadamente  
45 10%, o desde 1 a 5% en peso, desde aproximadamente 30 a 300 ppm, ó 50 a 200 ppm, de un metal de transición tal como Co, y un polímero de poliéster presente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 90% en peso a 99% en peso basado en el peso de todos los ingredientes contenidos en el concentrado sólido. En dichas composiciones, al menos una parte de la cantidad total de metal de transición presente en el artículo se añade a una zona de  
50 tratamiento en masa fundida por vía de un concentrado sólido que contiene el metal. En una composición de barrido del oxígeno, el artículo contiene también preferiblemente cinc en una cantidad en el intervalo desde 50 ppm a 300 ppm, y preferiblemente desde 50 ppm a 150 ppm.

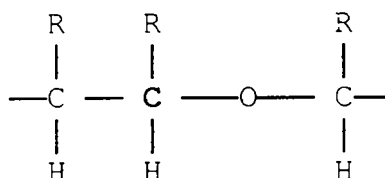
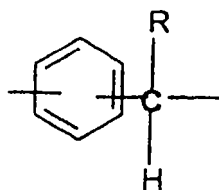
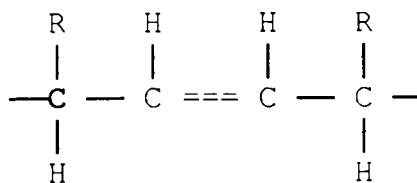
En todos los casos, el concentrado contendrá una concentración más elevada del metal que el presente en la composición del artículo. Las relaciones de dilución de la concentración de metal en el concentrado a la concentración de metal en la composición del artículo pueden estar en el intervalo desde 30:1 hasta 200:1.  
55

Cualquier procedimiento convencional usado para añadir los concentrados a una corriente a granel de polímero en una zona de tratamiento en masa fundida es adecuado. Por ejemplo, se pueden mezclar gránulos de poliéster, agente de barrido y concentrado de cobalto a base poliéster, bien con anterioridad a o después de su secado y alimentado a una máquina o extrusor de moldeo por inyección, seguido por la mezcla en masa fundida y conformar en un artículo tal como un artículo preformado. Alternativamente, los gránulos se pueden alimentar a la zona de tratamiento en masa fundida como corrientes individuales, o en una combinación de corrientes siendo una o más de las corrientes una combinación de dos o más tipos de gránulos.  
60

65 Un artículo que es eficaz para barrer el oxígeno contiene un polímero oxidable además del polímero de poliéster. Los polímeros oxidables incluyen polímeros que tienen un grupo metileno activo, tal como se puede encontrar sobre el grupo alílico átomos de hidrógeno, hidrógenos del grupo bencílico, e hidrógenos de alfa oxalquileno. Dichos átomos



de hidrógeno se pueden expresar en los restos estructurales respectivos siguientes o unidades periódicas que están unidas a los átomos de carbono ilustrados en negrilla.



en las que R es hidrógeno o un grupo alquilo.

Los ejemplos de polímeros oxidables incluyen los polímeros de poliamida, y los copolímeros de  $\alpha$ -olefinas tales como el 1,4-butadieno con un polímero de poliéster. Los más preferidos son los polímeros de poliamida oxidables, y especialmente los que contienen un hidrógeno benfílico. Desde un punto de vista de su disponibilidad comercial, su coste, y su rendimiento, las poliamidas preferidas se obtienen a partir de una sustancia reaccionante que contiene un resto de xilileno, o un resto de m-xilileno, o un polímero que contiene uno cualquiera de estos restos en la cadena del polímero. Los ejemplos más preferidos incluyen poliamidas modificadas o sin modificar de poli(m-xililen adipamida), y poliamidas modificadas o sin modificar de co-polímeros de poli(m-xililen adipamida-isoftaloamida). El polímero de poliamida tiene un peso molecular medio numérico  $M_n$  de 45.000 ó menos, ó de 35.000 ó menos, o de 25.000 ó menos, o de 15.000 o menos, o de 12.000 o menos, o de 8.000 o menos o de 5.500 o menos y superior a 1.000, o superior a 3.500. Mientras que dichos polímeros de poliamida de peso molecular bajo no se consideran que sean de peso molecular que forme película, su peso molecular bajo incrementa la concentración del grupo amino terminal con respecto al uso de polímeros de poliamida de peso molecular más elevado.

El concentrado de la invención está preferiblemente sustancialmente libre de un polímero de poliamida. En una composición de barrido de oxígeno, se ha encontrado que los artículos preparados a partir de polímeros de poliéster a granel alimentados a una zona de tratamiento en masa fundida junto con una corriente única de gránulos de concentrado preparado mediante la mezcla en masa fundida de un polímero de poliamida, un polímero de poliéster, y un metal tal como cobalto sorprendentemente no barre el oxígeno tan eficazmente como aquellos preparados mediante la alimentación de gránulos de poliéster a granel a una zona de tratamiento en masa fundida junto con otras dos corrientes de gránulos diferentes, una que comprende los concentrados preparados mediante la mezcla en masa fundida de un polímero de poliéster con el metal y otra corriente que comprende gránulos de polímero de poliamida. De acuerdo con esto, las partículas de concentrado de la invención están sustancialmente libres de (por ejemplo menos de 0,5% en peso), y más preferiblemente no contienen ningún polímero de poliamida añadido.

Las partículas de polímero de poliéster, las partículas de concentrado, y las partículas de polímero de poliamida se pueden alimentar a la zona de tratamiento en masa fundida como corrientes individuales o como corrientes combinadas de partícula/mezclas de partículas secas. En esta realización preferida, los polímeros de poliamida no se mezclan en masa fundida con los polímeros de poliéster en los concentrados. Preferiblemente, el polímero de barrido del oxígeno se alimenta a una zona de tratamiento en masa fundida como una corriente separada diferente de las partículas de concentrado.

Así, en otra realización, se proporciona un procedimiento para la fabricación de un artículo preformado que comprende combinar partículas de polímeros de poliéster sólidas, partículas de poliamida sólidas que comprenden polímeros de poliamidas y partículas de concentrado sólidas obtenidas mediante la mezcla en masa fundida juntas de un polímero de poliéster en una cantidad de al menos 40% en peso y un metal de transición en una cantidad en el intervalo desde 1.000 ppm a 40.000 ppm, basado en el peso de las partículas de concentrado sólidas, dentro de una

zona de tratamiento en masa fundida, formar una masa fundida, y conformar un artículo directamente a partir de la masa fundida. En esta realización, se prefiere más que el concentrado sólido esté sustancialmente libre de un polímero de poliamida.

5 El polímero de poliéster y el metal, por separado o en combinación, se secan opcionalmente en una atmósfera de aire seco o de nitrógeno seco. En un método de incorporación, las partículas de polímero de poliéster y el metal se mezclan en masa fundida, por ejemplo, en un extrusor de un único o de doble husillo. Después de la terminación de la mezcla en masa fundida, el artículo extruido se retira en la forma de hebras, y se recupera de acuerdo con la vía usual tal como por corte. Mediante el uso de un polímero de poliéster altamente modificado, las hebras son menos quebradizas cuando se estiran a través de un baño de agua con anterioridad a su corte, lo que da lugar a menos fragmentación de la hebra y a menos adherencias, y proporciona el beneficio de que cargas más elevadas de metal de transición son ahora posibles.

15 Una vez se han preparado los gránulos de concentrado de metal de transición, ellos se alimentan dentro de una zona de extrusión en masa fundida para la fabricación del artículo. Una corriente diferente de partículas de polímero de poliéster, una tercera corriente que contiene una fuente de polímero de poliamida, y opcionalmente una cuarta corriente que contiene otros aditivos tales como colorante, agentes de barrido de acetaldehído, agentes de recalentamiento, absorbedores del UV o inhibidores, estabilizadores, estabilizadores térmicos etc., se alimentan a una zona de tratamiento en masa fundida para la fabricación del artículo, y el concentrado se diluye en la zona de tratamiento en una cantidad para proporcionar el nivel deseado de metal en el artículo acabado.

25 En otra realización, los artículos preformados obtenidos usando los concentrados tienen menos turbidez que los obtenidos mediante el uso de cobalto en un vehículo líquido a niveles comparables de cobalto. Los niveles de turbidez de las paredes laterales de la botella preparadas a partir de artículos preformados que contienen 150 ppm o menos de cobalto usando los concentrados son preferiblemente de 4,0% ó inferior, o de 3,5% ó inferior.

30 Los artículos obtenidos mediante los concentrados de la invención pueden ser productos extruidos tales como láminas y fibras, o artículos moldeados por inyección tales como artículos preformados de botellas y otras formas. En una realización preferida, los artículos producidos procedentes de la zona de tratamiento en masa fundida son los artículos preformados, láminas, y bandejas para el envasado de alimentos, productos farmacéuticos, suministros de carácter médico, y bebidas.

35 Los artículos se obtienen directamente a partir de la masa fundida en la zona de tratamiento en masa fundida para la conformación de los artículos. Mediante el término directamente se quiere significar que la masa fundida presente en la zona de tratamiento en masa fundida para la fabricación del artículo no se granula y a continuación se vuelve a fundir en una fecha posterior para formar el artículo.

Los ejemplos no limitantes siguientes ilustran adicionalmente diversas realizaciones de la invención.

## 40 Ejemplos

### *Procedimiento para determinar la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR)*

45 El ensayo para la determinación de la velocidad de transmisión de oxígeno se efectúa usando botellas estiradas moldeadas por soplado. Las botellas están equipadas después del moldeo por soplado para el ensayo de la transmisión de oxígeno a través del envase. Con anterioridad a la medida, la botella se sella mediante encolado de la misma a una placa de latón que está conectada a una válvula de 4 vías por encima del acabado. Esta técnica de montaje sella la botella, mientras que permite el control del acceso del gas de ensayo. El montaje se ensambla como sigue. En primer lugar se prepara una placa de latón mediante perforación de dos agujeros de 0,32 cm. en la placa. Dos trozos de tubo de cobre blando de 0,32 cm. (que se designaran A y B) se hacen pasar a través de los agujeros en la placa y los espacios entre los agujeros y los tubos se sellan con una cola epoxi. Un extremo de cada uno de estos tubos está unido a los puertos apropiados sobre una válvula de bola de 4 vías (tales como la Whitey modelo B-43YF2). Los tubos (que se designaran C y D) y las conexiones se unen también a los otros puertos de la válvula de bola para permitir que el montaje acabado se conecte a un aparato de ensayo de la permeabilidad al oxígeno Oxtran (Modern Control, Inc. 55 Minneapolis, MN).

A continuación este montaje se encola al acabado de la botella que se va a ensayar de tal manera que los tubos A y B se extienden dentro del interior de la botella. El extremo abierto de uno de los tubos se posiciona cerca de la parte superior del envase y el extremo abierto del otro se posiciona cerca del fondo para asegurar una buena circulación del gas a ensayar dentro de la botella. El encolado se efectúa típicamente en dos etapas usando una resina epoxi de curado rápido para efectuar el sellado inicial y mantener temporalmente el montaje unido y a continuación se aplica un segundo revestimiento de una resina epoxi Metalset más resistente. Si se desea la placa de latón se puede tratar con un chorro de arena antes de su montaje para limpiar la superficie y mejorar su adhesión. Si los 4 tubos están conectados correctamente a la válvula de 4 vías, entonces cuando la válvula está en la posición de "bypass" (derivación), los tubos 65 A y B no se comunican con los tubos C y D. Así el envase está sellado. Similarmente, cuando la válvula está en su posición de "insert" (inserción), los tubos A y D se comunican y los tubos B y C se comunican, pero los tubos A y D no se comunican con los tubos B y C, excepto a través del interior de la botella. Así la botella se puede barrer con gas de purga o con el gas ensayo.

## ES 2 331 145 T3

Una vez la botella está dispuesta sobre el montaje, ella se barre con un gas libre de oxígeno, y comienza el período de acondicionamiento. Después de varios minutos de purga, la válvula de 4 vías se mueve a la posición de bypass (derivación), sellando la botella. En ese momento la botella completa y el conjunto del montaje se puede desconectar del suministro de gas de purga sin introducir oxígeno en el interior de la botella. Típicamente 2 ó 3 botellas de cada formulación se montan para su ensayo.

Cuando se va a ensayar la velocidad de transmisión de oxígeno de la botella, ella se coloca dentro de una cámara ambiental. Bajo su operación normal estas cámaras controlan las condiciones externas a 23°C más o menos 1°C y 50% de humedad relativa más o menos 10%. Estas cámaras contienen las conexiones de los tubos a un instrumento Oxtran 1050 u Oxtran 1050A y el montaje se conecta al aparato de ensayo Oxtran vía los tubos C y D. El gas vehículo (nitrógeno que contiene del orden de 1% de hidrógeno), el cual se humidifica usando un borboteador, se suministra a los instrumentos y a los tubos en la cámara ambiental. Tanto el Oxtran 1050 como el Oxtran 1050A usan un sensor tipo voltámetro para medir las velocidades de transmisión del oxígeno y ambos tienen posiciones para montar 10 muestras en el instrumento de una sola vez. Típicamente, se operaron en una serie 9 botellas de ensayo y 1 envase de control. Una vez se montaron las muestras en la cámara, la válvula de 4 vías se mueve a la posición de inserción y el sistema se permite recuperar de la perturbación causada por este procedimiento.

Después de permitir que se recupere el sistema, se comienza a continuación el ensayo mediante la “inserción” del sensor del instrumento en la cadena. La secuencia del ensayo se controla mediante la interfase del programa LabView™ especialmente escrito para el instrumento. Básicamente, el instrumento avanza automáticamente a través de las celdas de ensayo usando un intervalo preestablecido que permite que el instrumento se establezca después de cada cambio de celda a medida que el gas de ensayo desde la botella montada sobre la celda es dirigido a través del sensor tipo voltámetro, que genera una corriente. Esa corriente se hace pasar a través de un reóstato, el cual crea un voltaje que es proporcional a la velocidad de transmisión del oxígeno del envase más la velocidad de fuga de esa celda y del montaje del envase. Típicamente el instrumento se permite volver a pasar a través de cada una de las celdas 3 ó más veces y se usa la media de las 3 últimas medidas.

Una vez se han obtenido estas lecturas, las válvulas de 4 vías se mueven a sus posiciones de “bypass” (derivación) y este proceso se repite, lo que proporciona una medida de la velocidad de fuga de la celda y del montaje. Este valor se resta del valor obtenido para el envase, la celda y el montaje para proporcionar el valor que corresponde al envase. Este valor se corrige en función de la presión barométrica media en el laboratorio y se informa como la velocidad de transmisión de gas (OTR) de la botella (bien en  $\text{cm}^3$  STP (en condiciones normales de presión y de temperatura) de oxígeno/día o en  $\mu\text{l}$  (STP) de oxígeno/día). En este momento se termina el ensayo y se separan las botellas del instrumento (con las válvulas de 4 vías todavía en su posición de derivación).

Entre los ensayos, las botellas se almacenan en condiciones ambiente (humedad relativa, iluminación, presión barométrica) en un laboratorio (22°C más o menos 4°C) con el interior aislado del aire. Después de un período de tiempo, la botella se vuelve a conectar al Oxtran y se recoge un nuevo conjunto de medidas de la transmisión. De esta manera, es posible controlar el comportamiento de la botella a lo largo de varias semanas o de meses.

En los ejemplos se usaron los concentrados de cobalto siguientes:

Concentrado Sólido 1: es un concentrado a base de poliéster de neodecanoato de cobalto (TEN-CEM™ 22,5%) en Resina 3 de Polímero de Poliéster. El concentrado se puede preparar mediante mezcla de la sal de cobalto en la masa fundida de Resina 3 usando un extrusor de doble husillo de 30 mm Werner & Pfleiderer. El nivel aproximado de cobalto en el concentrado es de 3.400 a 3.900 ppm. El Concentrado 1 es el concentrado de los Ejemplos 1, 2, 3, 6, 7, y 8.

El Concentrado Sólido 2 es un concentrado a base de poliéster de acetato de cobalto en Resina 4 de Polímero de Poliéster producido mediante mezcla de la sal de cobalto en una masa fundida de PET usando un extrusor de doble husillo de 30 mm Werner & Pfleiderer. El nivel aproximado de cobalto en el concentrado es de 3.400 a 3.900 ppm.

El Concentrado Líquido 1 es un concentrado de neodecanoato de cobalto en una dispersión líquida con aproximadamente 63.000 a 68.000 ppm de cobalto.

El Concentrado Líquido 2 es un concentrado de neodecanoato de cobalto en una dispersión líquida con aproximadamente 35.000 a 40.000 ppm de cobalto.

PA-A: es una poli(m-xililendiamin adipamida) disponible comercialmente de Mitsubishi Gas Chemical America, Inc, Nueva York, como MXD-6 grado 6007.

PA-B: es una poli(m-xililendiamin adipamida) disponible comercialmente de Mitsubishi Gas Chemical America, Inc, Nueva York, como MXD-6 grado 6121.

Resina 1 de Polímero de Poliéster: Composición de polímero de poliéster en estado sólido con aproximadamente una viscosidad intrínseca (It.V.) de 0,87 que contiene restos de tereftalato de dimetilo, etilen glicol y ciclohexano dimetanol, representando los restos de ciclohexano dimetanol aproximadamente 1,8% en moles de los restos de glicol, que contiene restos de metal de Ti, Mn, y Sb, fósforo, hierro, y colorante UV y pigmentos rojo y azul.

## ES 2 331 145 T3

Resina 2 de Polímero de Poliéster: Composición de polímero de poliéster en estado sólido con aproximadamente una viscosidad intrínseca (It.V.) de 0,80 que contiene restos de tereftalato de dimetilo, etilen glicol y ciclohexano dimetanol, representando los restos de ciclohexano dimetanol aproximadamente 1,5% en moles de los restos de glicol, y pigmentos rojo y azul y con el Sb como un catalizador y fósforo.

Resina 3 de Polímero de Poliéster: Composición de polímero de poliéster en estado sólido con aproximadamente una viscosidad intrínseca (It.V.) de 0,80 que contiene restos de tereftalato de dimetilo, etilen glicol y ciclohexano dimetanol, representando los restos de ciclohexano dimetanol aproximadamente 3,5% en moles de los restos de glicol, con pigmentos rojo y azul y restos de catalizador de Ti, Mn y Sb junto con fósforo.

Resina 4 de Polímero de Poliéster: Composición de polímero de poliéster en estado sólido con aproximadamente una viscosidad intrínseca (It.V.) de 0,76 que contiene restos de tereftalato de dimetilo, etilen glicol y ciclohexano dimetanol, representando los restos de ciclohexano dimetanol aproximadamente 1,8% en moles de los restos de glicol, restos de catalizador de Sb, fósforo y Zn, junto con pigmentos rojo y azul.

Resina 5 de Polímero de Poliéster: Composición de polímero de poliéster en estado sólido con aproximadamente una viscosidad intrínseca (It.V.) de 0,78 que contiene restos de tereftalato de dimetilo, etilen glicol y ciclohexano dimetanol, representando los restos de ciclohexano dimetanol aproximadamente 1,8% en moles de los restos de glicol, con restos de catalizador de Zn y Sb, fósforo, Fe y Zn, junto con colorante UV y pigmentos rojo y azul.

Resina 6 de Polímero de Poliéster: Composición de polímero de poliéster en estado sólido con una viscosidad intrínseca (It.V.) de 0,81 que contiene restos de tereftalato de dimetilo, etilen glicol y ciclohexano dimetanol, representando los restos de ciclohexano dimetanol aproximadamente 1,8% en moles de los restos de glicol, con restos de catalizador de Zn y de Sb, fósforo, Fe, y colorante UV y pigmentos rojo y azul.

Resina 7 de Polímero de Poliéster: Composición de polímero de poliéster en estado sólido con una viscosidad intrínseca (It.V.) de 0,82 que contiene restos de tereftalato de dimetilo, etilen glicol y ciclohexano dimetanol, representando los restos de ciclohexano dimetanol aproximadamente 1,8% en moles de los restos de glicol, con restos de catalizador de Zn y de Sb, fósforo, Fe, y colorante UV y pigmentos rojo y azul.

Resina 8 de Polímero de Poliéster: Composición de polímero de poliéster en estado sólido con una viscosidad intrínseca (It.V.) de 0,78 que contiene restos de tereftalato de dimetilo y de etilen glicol, restos de catalizador de Sb, fósforo, restos de catalizador de Zn, y cobalto en una cantidad de 55 a 65 ppm.

Resina 9 de Polímero de Poliéster: Composición de polímero de poliéster en estado sólido con una viscosidad intrínseca (It.V.) de 0,71 que contiene restos de tereftalato de dimetilo, etilen glicol, e isoftalato de dimetilo, representando los restos de isoftalato de dimetilo aproximadamente un 2% en moles de los restos de ácido, Sb, fósforo, Zn, y cobalto en una cantidad de 60 a 90 ppm.

Resina 10 de Polímero de Poliéster: Composición de polímero de poliéster en estado sólido con una viscosidad intrínseca (It.V.) de 0,76 que contiene restos de tereftalato de dimetilo, etilen glicol, e isoftalato de dimetilo, representando los restos de isoftalato de dimetilo aproximadamente un 2% en moles de los restos de ácido, Sb, fósforo, Zn, y cobalto en una cantidad de 60 a 70 ppm.

Resina 11 de Polímero de Poliéster: Composición de polímero de poliéster en estado sólido con una viscosidad intrínseca (It.V.) de 0,81 que contiene restos de tereftalato de dimetilo, etilen glicol, e isoftalato de dimetilo, representando los restos de isoftalato de dimetilo aproximadamente un 1,9% en moles de los restos de ácido, Sb, fósforo, Mn, Ti, y cobalto en una cantidad de 100 a 110 ppm.

Resina 12 de Polímero de Poliéster: Composición de polímero de poliéster en estado sólido con una viscosidad intrínseca (It.V.) de aproximadamente 0,76 que contiene restos de ácido tereftálico, etilen glicol, y ciclohexano dimetanol, representando los restos de ciclohexano dimetanol aproximadamente un 1,8% en moles de los restos de glicol, Sb, fósforo, y pigmentos rojo y azul.

Resina 13 de Polímero de Poliéster: Composición de polímero de poliéster en estado sólido con una viscosidad intrínseca (It.V.) de aproximadamente 0,80 que contiene restos de tereftalato de dimetilo, etilen glicol, y ciclohexano dimetanol, representando los restos de ciclohexano dimetanol aproximadamente un 4,5% en moles de los restos de glicol, con pigmentos rojo y azul y restos de catalizador de Zn y Sb junto con fósforo.

Resina 14 de Polímero de Poliéster: Composición de polímero de poliéster con una viscosidad intrínseca (It.V.) de aproximadamente 0,80 que contiene restos de tereftalato de dimetilo, etilen glicol, y ciclohexano dimetanol, representando los restos de ciclohexano dimetanol aproximadamente un 31% en moles de los restos de glicol, con pigmentos rojo y azul y restos de catalizador de Ti y Mn junto con fósforo. La It.V. de esta resina se obtiene en una polimerización en fase de masa fundida y no está polimerizada en estado sólido.

Resina 15 de Polímero de Poliéster: Composición de polímero de poliéster con una viscosidad intrínseca (It.V.) de aproximadamente 0,80 que contiene restos de tereftalato de dimetilo, etilen glicol, y ciclohexano dimetanol, representando los restos de ciclohexano dimetanol aproximadamente un 31% en moles de los restos de glicol, con pigmentos rojo y azul y restos de catalizador de Mn junto con fósforo. La It.V. de esta resina se obtiene en una polimerización en fase de masa fundida y no está polimerizada en estado sólido.

## ES 2 331 145 T3

La parte de glicol de cada una de las resinas de PET contiene también niveles bajos (menos de 5% en moles) de residuos de DEG (dietilen glicol), el cual está presente como un subproducto natural del procedimiento de polimerización en masa fundida y se puede también añadir intencionadamente como un modificador.

### 5 Ejemplo 1

Este ejemplo muestra que se prefiere diluir el concentrado libre de polímero de poliamida añadido en una máquina de moldeo por inyección. Se produjeron artículos preformados de 25 gramos y botellas de paredes rectas de 0,60 litros a partir de las composiciones de barrido de oxígeno siguientes (nominales) que se muestran en la Tabla 1.

10 TABLA 1

Muestra N°	Contenido en PA-A (% en peso)	Cantidad de cobalto (ppm)	Método de adición a la zona de tratamiento en masa fundida	
			PA-A	Cobalto
1	0	0	No disponible	No disponible
2	3	0	Gránulos PA-A puros	No disponible
3	3	150	Concentrado de PA-A-Cobalto	
4	3	150	Gránulos PA-A puros	Concentrado sólido 1
5	3	70	Gránulos PA-A puros	Concentrado sólido 1
6	2	100	Concentrado de PA-A-Cobalto	

Los gránulos de polímero de poliéster a granel alimentados a la máquina de moldeo por inyección es la Resina 1 de Polímero de Poliéster. El concentrado usado en la preparación de las muestras 3 y 6 es un concentrado a base de poliéster de neodecanoato de cobalto (TEN-CEM 22,5%) y PA-A en la Resina 3 de Polímero de Poliéster.

El concentrado se puede preparar mediante mezcla de la sal de cobalto y PA-A en la Resina 3 usando un extrusor de doble husillo Werner & Pfleiderer de 30 mm. El nivel aproximado de cobalto en el concentrado es de aproximadamente 2.000 ppm y el nivel aproximado de PA-A en el concentrado es del 40%. Los componentes de este concentrado se secaron con anterioridad a su preparación. El neodecanoato de cobalto se secó durante la noche a 40°C bajo vacío, la Resina 3 de Polímero de Poliéster se secó con aire des-humidificado durante 6 horas a 163°C, y el PA-A se secó con aire des-humidificado durante 6 horas a 66°C.

Los artículos preformados se prepararon mediante introducción de los gránulos de Resina 1 de Polímero de Poliéster y las fuentes de cobalto y/o de PA-A mediante el método siguiente:

La PA-A y el concentrado de PA-A/Co se secaron a 66°C mientras que la resina de PET a granel se secó en un sistema diferente a 163°C. El Concentrado Sólido 1 no se secó. Después del secado pero antes del moldeo por inyección la PA-A o el Concentrado de PA-A/Co, la resina PET a granel, y el Concentrado Sólido 1 se mezclaron físicamente usando un mezclador de cinta. La mezcla se alimentó dentro de una tolva de secado con un punto de ajuste de la temperatura de 163°C, localizado directamente sobre la garganta de alimentación de la máquina de moldeo por inyección. Las temperaturas del extrusor y del colector se fijaron en 275°C. Los artículos preformados transparentes se moldearon usando un Husky LX160PET-P60/50-E42 y un molde de artículos preformados con una hembra de molde de 8 de 25 gramos con un acabado de 28 mm.

Los recipientes del tipo de bebidas refrescantes carbonatadas de 0,60 litros, de pared recta se moldearon por soplado usando una máquina de moldeo Sidel SBO 2/3 a una velocidad de producción de 1.200 botellas/hora/molde. Se usó un ajuste de la temperatura del agua de 10°C para enfriar las hembras del molde de moldeo por soplado. Las condiciones del tratamiento del moldeo por soplado se ajustaron para la producción de recipientes con una distribución de material equivalente a lo largo de la botella para cada una de las muestras que se van a someter al ensayo OTR. La distribución del material se caracterizó por dividir el recipiente en secciones y pesar cada una de las secciones. La distribución del material se caracterizaba también por medir el espesor de la pared del recipiente usando un sensor de efecto Hall mediante un Magna-Mike Model 8000. La potencia del horno fue el ajuste principal efectuado para conseguir una distribución del material equivalente para cada muestra. La configuración del perfil del horno y el tiempo de pre-moldeo se ajustaron también en algunos casos.

Se montaron 2 botellas por equipo y se purgaron con gas libre de oxígeno aproximadamente 2 días después de su soplado y se ensayaron periódicamente para determinar la OTR de estas muestras. Los resultados de estos ensayos se presentan en la Tabla 2. La Figura 1 es una ilustración gráfica de los datos presentados en la Tabla 2. Como se puede ver a partir del gráfico, la OTR de las botellas fabricadas mediante la dilución de los gránulos del concentrado sólido de polímeros de poliéster mezclados en masa fundida y cobalto, y una corriente diferenciada de gránulos de polímero de poliamida PA-A era más baja y el período de inducción más corto que las botellas preparadas con una corriente de concentrado de gránulos mezclados en masa fundida de polímero de poliamida PA-A, polímero de poliéster y metal.

TABLA 2

Días desde el soplado	Muestra 1		Muestra 2		Muestra 3		Muestra 4		Muestra 5		Muestra 6	
	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Nº botella	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Nº botella	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Nº botella	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Nº botella	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Nº botella	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Nº botella
9	0,0559	2	0,0382	2	0,0367	2	0,0193	2	0,0364	2	0,0405	2
10	0,0571	1	0,0395	1	-	-	0,0280	1	0,0379	1		
13	0,0559	1	-	-	0,0386	1			-	-	0,0388	1
20	-	-	0,0271	1	0,0383	2	0,0007	2	0,0286	2		
46	0,0558	1	0,0360	1	0,0340	2	0,0006	2	0,0008	1	0,0342	1
49	0,0543	1	0,0374	2	0,0303	1	0,0008	1	0,0036	2	0,0339	2
55	0,0523	1	0,0361	1	0,0320	2	0,0009	2	0,0007	1	0,0340	1
80	0,0515	2	-	-	0,0268	2	0,0019	1	0,0009	1	0,0289	2
83	0,0525	1	0,0340	1	0,0239	1	0,0006	2	0,0012	2	0,0262	1
83	0,0501	2	0,0346	2	-	-	-	-	0,0011	1		
109	-	-	0,0373	3	0,0277	1	0,0004	2	-	-	0,0301	2
109	-	-	-	-	-	-	0,0008	1	-	-	0,0300	1
158	0,0533	1	0,0277	1	0,0174	2	0,0010	1	0,0014	2	0,0223	2
158	0,0564	2	0,0327	2	0,0181	1	0,0007	2	0,0019	1	0,0222	1

## ES 2 331 145 T3

### Ejemplo 2

Este ejemplo muestra que los concentrados son eficaces en catalizar la actividad de barrido de oxígeno sobre una gama de composiciones.

Se produjeron artículos preformados de 25 gramos y botellas de pared recta de 0,60 litros a partir de las composiciones de barrido de oxígeno siguientes (nominales) que se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3

Muestra N°	PET a granel	Cantidad objetivo de PA (% en peso)	Tipo de PA	Cantidad de Co (ppm)
7	Resina 2	1	PA-A	100
8	Resina 2	3	PA-A	100
9	Resina 2	5	PA-A	100
10	Resina 2	3	PA-B	30
11	Resina 2	3	PA-B	150
12	Resina 2	5	PA-B	30
13	Resina 2	5	PA-B	150
14	Resina 1	3	Pa-A	100

En las muestras 7-14, la fuente de cobalto era el Concentrado Sólido 1. La cantidad de cobalto añadida a la zona de tratamiento en masa fundida en la máquina de moldeo por inyección se varió para producir las cantidades establecidas de cobalto en el artículo. La corriente de partículas de polímero de poliéster a granel es según se establece en la segunda columna de la Tabla 3. La PA se alimentó a la máquina de moldeo por inyección como una corriente diferente de los gránulos de poliamida.

Los artículos preformados y las botellas se prepararon mediante el método siguiente:

Ambos tipos de PA se secaron a 66°C mientras que la resina PET a granel se secó en un sistema diferente a 163°C. El Concentrado Sólido 1 no se secó. Después de secar pero antes del moldeo por inyección, la PA seleccionada, el PET a granel, y el Concentrado Sólido 1 se mezclaron físicamente usando un mezclador de cinta. La mezcla se alimentó dentro de una tolva de secado con un ajuste de temperatura de 163°C, localizado directamente sobre la garganta de alimentación de la máquina de moldeo por inyección. Las temperaturas del extrusor y del colector se fijaron en 280°C. Los artículos preformados transparentes se moldearon usando un Husky LX160PET-P60/50-E42 y un molde de artículos preformados con una hembra de molde 8 de 25 gramos con un acabado de 28 mm.

Los recipientes del tipo de bebidas refrescantes carbonatadas de 0,60 litros, de pared recta se moldearon por soplado usando una máquina de moldeo Sidel SBO 2/3 a una velocidad de producción de 1.200 botellas/hora/molde. Se usó un ajuste de la temperatura del agua de 10°C para enfriar las hembras del molde de moldeo por soplado. Las condiciones del tratamiento del moldeo por soplado se ajustaron para la producción de recipientes con una distribución de material equivalente a lo largo de la botella para cada una de las muestras que se van a someter al ensayo OTR. La distribución del material se caracterizó mediante división del recipiente en secciones y pesar cada una de las secciones. La distribución del material se caracterizaba también mediante la medida del espesor de la pared del recipiente usando un sensor de efecto Hall mediante un Magna-Mike Model 8000. La potencia del horno fue el ajuste principal efectuado para conseguir una distribución del material equivalente para cada muestra. La configuración del perfil del horno y el tiempo de pre-moldeo se ajustaron también en algunos casos.

Se montaron 3 botellas por equipo y se purgaron con gas libre de oxígeno el día después de su soplado y se ensayaron periódicamente para determinar la OTR de estas muestras. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 4. Las Figuras 2 a 4 ilustran gráficamente parte de los datos presentados en la Tabla 4. Como se muestra en las Figuras, cada una de las botellas preparadas a partir del Concentrado 1 a lo largo de una variedad de concentraciones de cobalto, una variedad de polímeros de poliamida, y una variedad de polímeros de poliéster a granel barren el oxígeno, aunque aquellas que contiene aproximadamente más de 50 ppm de cobalto y/o más de 1% en peso del polímero de poliamida eran más eficaces.

# ES 2 331 145 T3

TABLA 4

	Muestra 7		Muestra 8		Muestra 9		Muestra 10	
Días desde el sopiado	OTR (cm³/día)	Nº	OTR (cm³/día)	Nº	OTR (cm³/día)	Nº	OTR (cm³/día)	Nº
7	0,0463	3	0,0006	2	0,0034	2	0,0381	3
7	-	-	-	-	-	-	-	-
11	0,0523	2	0,0011	2	0,0006	1	0,0372	2
11	0,0499	1	0,0013	3	0,0012	3	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-0,0405	1
14	-	-	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-	-
32	0,0425	2	0,0005	1	0,0006	3	0,0332	3
32	0,0502	3	-	-	-	-	-	-
36	-	-	-	-	-	-	-	-
41	0,0280	1	0,0004	2	0,0001	1	0,0079	1
41	-	-	0,0012	3	-	-	-	-
46	-	-	-	-	0,0014	2	0,0098	2
46	-	-	-	-	-	-	0,0355	1
53	0,0160	1	0,0009	3	0,0014	1	-	-
53	-	-	-	-	-	-	-	-
64	0,0504	3	0,0006	1	0,0005	3	-	-
76	-	-	-	-	-	-	0,0049	3
81	0,0038	2	0,004	2	-	-	-	-
95	-	-	-	-	0,0006	2	0,0322	1
95	-	-	-	-	-	-	-	-
97	0,0024	1	0,0008	3	-	-	-	-
103	0,0264	3	-	-	-	-	0,0039	2
109	0,0208	3	-	-	-	-	0,0032	2
113	-	-	0,0009	1	-	-	-	-
113	-	-	-	-	-	-	-	-
120	0,0074	2	0,0004	2	0,0007	1	0,0145	3
120	-	-	-	-	0,0008	3	-	-
123	0,0049	1	-	-	-	-	0,0085	3
137	0,0089	2	-	-	-	-	0,0252	1
137	0,0079	3	-	-	-	-	0,0069	2
152	-	-	-	-	0,0034	2	-	-
158	-	-	0,006	1	-	-	-	-
158	-	-	0,0008	3	-	-	-	-
165	0,0057	1	-	-	-	-	-	-
165	0,0080	2	-	-	-	-	-	-
187	0,0084	3	-	-	0,0007	1	-	-
268	0,0222	3	0,0011	2	-	-	-	-
353	0,0295	3	0,0005	1	-	-	-	-
363	0,0312	1	-	-	-	-	-	-
363	0,0324	2	-	-	-	-	-	-



# ES 2 331 145 T3

TABLA 4 (continuación)

Días desde el soplado	Muestra 11		Muestra 12		Muestra 13		Muestra 14	
	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Nº	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Nº	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Nº	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Nº
7	0,0195	2	0,0263	1	-0,0040	1	0,0378	3
7	-	-	0,0266	2	-	-	-	-
11	-	-	0,0274	3	0,0015	2	0,350	2
11	-	-	-	-	-	-	-	-
14	0,0017	3	-	-	-	-	0,0257	1
14	0,0013	1	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	0,0011	3	-	-
32	0,0191	2	0,0054	2	0,0013	1	-	-
32	-	-	-	-	-	-	-	-
36	-	-	0,0032	1	-	-	-	-
41	0,0006	1	0,0019	3	-	-	0,0035	2
41	-	-	-	-	-	-	-	-
46	0,003	3	-	-	0,0007	1	0,0061	1
46	-	-	-	-	-	-	0,0018	3
53	0,0007	1	0,0018	3	-	-	-0,0011	2
53	0,0003	3	-	-	-	-	-	-
64	-	-	-	-	0,0008	2	-	-
76	-	-	0,0009	2	-	-	-	-
81	0,189	2	0,0010	1	0,0007	3	-	-
95	-	-	-	-	0,0008	1	0,0017	3
95	-	-	-	-	-	-	0,0010	2
97	-	-	-	-	-	-	-	-
103	0,0006	1	-	-	0,0006	3	-	-
109	0,0005	1	-	-	0,004	3	-	-
113	0,0008	3	0,0010	2	-	-	-	-
113	-	-	0,0023	3	-	-	-	-
120	0,158	2	0,0017	1	0,0003	2	0,0012	1
120	-	-	-	-	-	-	-	-
123	0,0007	3	-	-	-	-	-	-
137	0,145	2	-	-	-	-	-	-
137	0,005	1	-	-	-	-	-	-
152	-	-	0,0022	3	-	-	0,0007	3
158	0,006	3	-	-	0,0004	1	0,0006	2
158	-	-	-	-	-	-	-	-
165	-	-	-	-	-	-	-	-
165	-	-	-	-	-	-	-	-
187	-	-	-	-	-	-	-	-
268	-	-	-	-	-	-	-	-
353	-	-	-	-	-	-	-	-
363	-	-	-	-	-	-	-	-
363	-	-	-	-	-	-	-	-

## ES 2 331 145 T3

### Ejemplo 3

Este ejemplo muestra que los concentrados sólidos son un medio eficaz de añadir catalizadores de oxidación a una gama de composiciones de polímero de poliéster a granel. Se prepararon artículos preformados de 25 gramos y botellas de pared recta de 0,60 litros a partir de las composiciones siguientes usando el Concentrado Sólido 1.

TABLA 5

Muestra N°	PET a granel	Cantidad objetivo de PA-A (% en peso)	Cantidad medida de Co (ppm) *
15	Resina 1	3	101
16	Resina 5	3	95
17	Resina 6	3	86
18	Resina 7	3	93

\* Determinada mediante XRF (fluorescencia de rayos X)

En las muestras 15-18, la fuente de cobalto era el Concentrado Sólido 1. La cantidad de Concentrado Sólido 1 añadida a la zona de tratamiento en masa fundida en la máquina de moldeo por inyección se varía para producir las cantidades de cobalto establecidas en la Tabla 5. La corriente de partículas de polímero de poliéster es según se establece en la segunda columna de la Tabla 5. La PA-A se alimentó a la máquina de moldeo por inyección como una corriente diferente de los gránulos de poliamida.

Los artículos preformados y las botellas se prepararon del modo siguiente:

La PA-A se secó a 66°C mientras que la resina PET a granel se secó en un sistema diferente a 163°C. El Concentrado Sólido 1 no se secó. Después de secar pero antes del moldeo por inyección, la PA-A, el PET a granel, y el Concentrado Sólido 1 se mezclaron físicamente usando un mezclador de cinta. La mezcla se alimentó dentro de una tolva de secado con un ajuste de temperatura de 163°C, localizado directamente sobre la garganta de alimentación de la máquina de moldeo por inyección. Las temperaturas del extrusor y del colector se fijaron en 280°C. Los artículos pre-formados transparentes se moldearon usando un Husky LX160-PET-P60/50-E42 y un molde de artículos preformados con una hembra de molde 8 de 25 gramos con un acabado de 28 mm.

Los recipientes del tipo de bebidas refrescantes carbonatadas de 0,60 litros, de pared recta se moldearon por soplado usando una máquina de moldeo Sidel SBO 2/3 a una velocidad de producción de 1.200 botellas/hora/molde. Se usó un ajuste de la temperatura del agua de 10°C para enfriar las hembras del molde de moldeo por soplado. Las condiciones del tratamiento del moldeo por soplado se ajustaron para la producción de recipientes con una distribución de material equivalente a lo largo de la botella para cada una de las muestras que se van a someter al ensayo OTR. La distribución del material se caracterizó mediante división del recipiente en secciones y pesar cada una de las secciones. La distribución del material se caracterizaba también mediante la medida del espesor de la pared del recipiente usando un sensor de efecto Hall mediante un Magna-Mike Model 8000. La potencia del horno fue el ajuste principal efectuado para conseguir una distribución del material equivalente para cada muestra. La configuración del perfil del horno y el tiempo de pre-moldeo se ajustaron también en algunos casos.

Se montaron 3 botellas por equipo y se purgaron con gas libre de oxígeno el día después de su soplado. Las OTR de estas muestras se ensayaron periódicamente. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 6 y en la Figura 5 correspondiente, la cual ilustra gráficamente los resultados de la OTR de la Tabla 6.

# ES 2 331 145 T3

TABLA 6

	Muestra 15		Muestra 16		Muestra 17		Muestra 18	
Días desde el soplado	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°
4	0,0346	3	0,0016	1	0,0012	3	0,0012	2
4	-	-	0,0012	2	0,0014	1	0,0017	1
4	-	-	-	-	0,0011	2	-	-
8	0,0323	2	0,0010	3	-	-	0,0012	3
8	0,0327	1	-	-	-	-	-	-
11	0,283	1	-	-	-	-	-	-
11	0,0237	2	-	-	-	-	-	-
14	0,0256	1	-	-	-	-	-	-
14	0,0193	2	-	-	-	-	-	-
17	0,0142	3	-	-	-	-	-	-
20	0,0194	1	0,0004	3	0,0003	3	0,0008	1
20	0,0083	3	-	-	-	-	-	-
21	0,0146	2	-	-	-	-	-	-
24	0,0099	3	-	-	-	-	-	-
24	0,0113	2	-	-	-	-	-	-
24	0,0174	1	-	-	-	-	-	-
29	0,0038	3	-	-	-	-	-	-
29	0,0082	2	-	-	-	-	-	-
29	0,0107	1	-	-	-	-	-	-
36	0,0064	1	-	-	-	-	-	-
36	0,0051	2	-	-	-	-	-	-
38	0,0064	1	-	-	-	-	-	-
38	0,0043	2	-	-	-	-	-	-
40	0,0037	1	0,0003	1	0,0007	2	0,0006	2
40	0,0031	2	-	-	-	-	-	-
40	0,0018	3	-	-	-	-	-	-
42	0,0029	1	-	-	-	-	-	-
50	0,0017	1	-	-	-	-	-	-
53	0,0012	2	0,0005	1	0,0003	2	0,0005	2
59	0,0006	3						
59	0,0005	1	0,0004	1	0,0012	1	0,0002	3
70	0,0007	1	0,0010	1	0,0010	1	0,0003	3
80	0,0013	1	-	-	-	-	-	-
89	0,0004	2	0,0004	2	0,0006	1	0,0002	2
89	0,0007	3	-	-	-	-	-	-
96	0,0004	1	0,0006	2	0,0004	2	0,0004	3
102	-0,0003	2	0,0003	3	0,0006	1	0,0007	1
110	0,0004	1	0,0004	1				
119	0,0006	3	0,0005	2	0,0004	2	0,0003	3

# ES 2 331 145 T3

TABLA 6 (continuación)

	Muestra 7		Muestra 8		Muestra 9		Muestra 10	
Días desde el soplado	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°
126	0,0003	2	-	-	-	-	-	-
126	0,0006	1	-	-	-	-	-	-
137	-0,0014	2	0,0024	1	0,0007	1	0,0003	2
150	0,0012	1	0,0003	3	0,0004	2	0,0003	3
174	0,0007	3	0,0002	3	0,0004	2	0,0003	1
174	-0,0007	1	-	-	-	-	-	-
194	0,0008	1	0,0006	1	0,0008	1	0,0003	3
208	0,0005	2	-	-	-	-	-	-
211	0,0003	3	0,0005	2	0,0005	2	0,0005	3
215	0,0005	1	-	-	-	-	-	-
246	0,0008	1	0,0006	1	0,0009	1	0,0011	1
253	-0,0004	2	0,0009	3	-	-	-	-
260	0,0008	1	-	-	0,0012	2	0,0007	2
283	0,0008	3	0,0006	2	-	-	-	-

Estos resultados muestran adicionalmente que los con-centrados de cobalto a base de PET son eficaces en catalizar la actividad de barrido de oxígeno a lo largo de una gama de composiciones de poliéster a granel.

## Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra que la adición de cobalto no es eficaz como catalizador de oxidación si se añade a un polímero de poliéster que está experimentando la polimerización en fase de masa fundida, mientras que si se añade como un concentrado, la composición barre activamente el oxígeno. Se prepararon artículos preformados de 37 gramos y botellas de 0,48 litros usando la resina PET a granel listada en la Tabla 7. La PA-A se trató primero térmicamente. Las composiciones de estas muestras se muestran en la Tabla 7.

TABLA 7

Muestra N°	PET a granel	Nivel real de Co mediante rayos-X	Cantidad aproximada de PA-A (% en peso)
19	Resina 8	62	1,2
20	Resina 9	88	1,5
21	Resina 10	68	1,6
22	Resina 11	105	1,3

En las muestras 19-22, la presencia de cobalto en los artículos preformados era exclusivamente como consecuencia de añadir acetato de cobalto a la reacción en fase de masa fundida durante la policondensación para la polimerización del PET a granel. Nada del cobalto presente en la muestra se añadió por vía de un concentrado. La PA-A se alimentó a la máquina de moldeo por inyección como una corriente diferente de los gránulos de poliamida.

## ES 2 331 145 T3

Los artículos preformados y las botellas se prepararon y se montaron y se purgaron con gas libre de oxígeno 12 días después de su soplado. Las OTR de estas muestras se ensayaron periódicamente. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 8, y se ilustran gráficamente en la Figura 6. Estos ejemplos comparativos muestran que aproximadamente 60 a 100 ppm de cobalto añadido durante la etapa de polimerización del PET no es eficaz en catalizar las reacciones de barrido del oxígeno en las mezclas PET/PA-A, incluso aunque como se muestra en otros ejemplos precedentes, este mismo nivel de cobalto es eficaz cuando el cobalto se añade como un concentrado sólido.

TABLA 8

	Muestra 19		Muestra 20		Muestra 21		Muestra 22	
Días desde el soplado	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°
16	-	-	0,0305	2	0,0294	2	0,258	1
19	0,0353	2	0,0342	3	0,0287	1	0,0315	2
19	0,0349	3	-	-	-	-	-	-
23	0,0288	2	0,296	1	0,0291	3	0,0192	3
26	0,0274	2	0,0279	3	0,0268	2	0,274	1
26	0,0284	3	-	-	-	-	-	-
32	0,0328	3	0,0322	2	0,0334	1	0,0302	2
32	-	-	-	-	-	-	0,0258	3
39	0,0316	2	0,0322	1	0,0319	3	0,0302	1
45	0,0360	3	0,0323	3	0,0318	2	0,0294	2
45	-	-	-	-	-	-	0,0247	3
47	0,0281	2	0,0286	2	0,0300	1	0,0266	1
61	0,0272	3	0,0274	1	0,0272	3	0,0256	2
73	0,0259	2	0,0260	3	-	-	-	-
79	-	-	-	-	0,0278	2	-	-
82	0,0305	3	0,0301	2	0,0307	1	0,0281	1
93	-	-	-	-	-	-	0,0269	2
98	0,0301	2	0,0315	1	0,0316	3	-	-

### Ejemplo 5

Este ejemplo muestra que el cobalto añadido por la vía de un concentrado sólido es tan eficaz en catalizar las reacciones de barrido de oxígeno como el cobalto añadido por la vía de un vehículo líquido.

Se prepararon artículos preformados de 48 gramos y botellas de 1 litro usando la Resina 1 como el PET a granel, gránulos de PA-A añadidos puros y dos fuentes diferentes de cobalto, LIQ1 y el Concentrado Sólido 2. La composición de los artículos preformados es según se muestra en la Tabla 9.

TABLA 9

<b>Muestra N°</b>	<b>Fuente de Co</b>	<b>Zn</b>	<b>Co</b>	<b>Sb</b>	<b>P</b>	<b>PA-A % en peso*</b>
<b>23</b>	<b>LIQ1</b>	<b>60</b>	<b>103</b>	<b>231</b>	<b>76</b>	<b>1,24</b>
<b>24</b>	<b>Concentrado 2</b>	<b>60</b>	<b>65</b>	<b>231</b>	<b>76</b>	<b>1,99</b>
<b>25</b>	<b>Concentrado 2</b>	<b>61</b>	<b>97</b>	<b>232</b>	<b>77</b>	<b>1,4</b>

\* Determinado mediante HNMR, los niveles de los metales mediante XRF (fluorescencia de rayos X)

La PA-A se alimentó a la máquina de moldeo por inyección como una corriente diferente de los gránulos de poliamida. Los artículos preformados y las botellas se prepararon mediante el método siguiente:

La PA-A se secó a 66°C mientras que la resina PET a granel se secó en un sistema diferente a 163°C. Los Concentrado Sólidos de cobalto se secaron durante la noche a 66°C. Después de secar pero antes del moldeo por inyección, la PA-A, el PET a granel, y el Concentrado de cobalto se mezclaron físicamente usando un mezclador de cinta. La mezcla se alimentó dentro de una tolva de secado con un ajuste de temperatura de 163°C, localizado directamente sobre la garganta de alimentación de la máquina de moldeo por inyección. Las temperaturas del extrusor y del colector se fijaron en 280°C. Los artículos preformados transparentes se moldearon usando un Husky LX160PET-P60/50-E42 y un molde de artículos preformados con una hembra de molde 4 de 45 gramos con un acabado de 43 mm.

Los recipientes de termofijado de un litro se moldearon por soplado usando una máquina de moldeo Sidel SBO 2/3-HR a una velocidad de producción de 1.200 botellas/hora/molde. Se usó un ajuste de la temperatura del aceite de 125°C para calentar las hembras del molde de moldeo por soplado. El agua que calienta la base del molde se fijó en una temperatura objetivo de 80°C. Las condiciones del tratamiento del moldeo por soplado se ajustaron para la producción de recipientes con una distribución de material equivalente a lo largo de la botella para cada una de las muestras que se van a someter al ensayo OTR. La distribución del material se caracterizó mediante división del recipiente en secciones y pesar cada una de las secciones. La distribución del material se caracterizaba también mediante la medida del espesor de la pared del recipiente usando un sensor de efecto Hall mediante un Magna-Mike Model 8000. La potencia del horno fue el ajuste principal efectuado para conseguir una distribución del material equivalente para cada muestra. La configuración del perfil del horno y el tiempo de pre-moldeo se ajustaron también en algunos casos.

Se montaron 3 botellas por equipo y se purgaron con gas libre de oxígeno el día después de su soplado. Las OTR de estas muestras se ensayaron periódicamente. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 10 y se ilustran gráficamente en la Figura 7.

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 331 145 T3

TABLA 10

	Muestra 23		Muestra 24		Muestra 25	
Días desde el soplado	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°
5	0,0574	1	0,0437	1	0,0461	1
5	-	-	-	-	0,0435	2
8	0,0485	1	0,0138	1	0,0205	1
8	-	-	-	-	0,0236	2
12	0,0290	2	0,0015	2	0,0024	3
12	-	-	0,0011	3	-	-
15	0,0193	3	0,0015	1	0,0010	1
15	-	-	-	-	0,0016	2
18	0,0238	1	0,0008	2	0,0006	3
18	0,0020	2	0,0009	3	-	-
22	0,0022	3	-	-	-	-
27	0,0006	1	-	-	-	-
27	0,0020	2	-	-	-	-
44	0,0005	3	-	-	0,0001	3
47	-	-	0,0004	3	-	-
110	-	-	0,0012	1	-	-

Los resultados muestran que el cobalto añadido por vía de un concentrado sólido es al menos tan eficaz como el cobalto añadido por vía de un vehículo líquido. Además, la limpieza era mucho más rápida con las muestras preparadas usando los concentrados sólidos, ya que los vehículos líquidos dejan un residuo sobre el equipo usado para mezclar y alimentar los gránulos a la máquina de moldeo por inyección. El residuo se tenía que separar físicamente de tal manera que no contaminase la máquina para su uso futuro. Esta limpieza consumía un cierto tiempo. Por el contrario, cualesquiera gránulos remanentes de los concentrados sólidos se podían separar rápidamente mediante cepillado o mediante el uso de aire comprimido para soplar el concentrado sólido del equipo. Además, los vertidos de concentrado líquido fuera del equipo de mezcla y de alimentación presentaban las mismas características de limpieza, mientras que los vertidos de los concentrados sólidos eran de nuevo mucho más fáciles de separar. Puesto que en una operación de fabricación cabe esperar la producción de vertidos y los cambios de formulación, esto representa una ventaja significativa para el concentrado sólido.

## Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la eficacia de los concentrados sólidos en la reducción de la turbidez con respecto a la adición de cobalto añadido vía un vehículo líquido. Se prepararon artículos preformados de 25 gramos y botellas de pared recta de 0,60 litros a partir de las composiciones que se muestran en la Tabla 11.

TABLA 11

Muestra	PET a granel	Fuente de Co	Nivel de Co (ppm)	PA-A (% en peso)
26	Resina 12	Concentrado 1	103	1,23
27	Resina 4	Concentrado 1	126	1,39
28	Resina 5	Concentrado 1	113	1,31
29	Resina 5	LIQ2	101	1,33

## ES 2 331 145 T3

La PA-A se añadió pura como una corriente diferente a la de los gránulos. Los artículos preformados se prepararon mediante el método siguiente:

La PA-A se usó según se recibe de un saco sin abrir sin posterior secado mientras que la resina PET a granel se secó en un sistema diferente a 163°C. No se secó ninguno de los Concentrados de cobalto. Después de secar pero antes del moldeo por inyección, la PA-A, el PET a granel, y el Concentrado de cobalto se mezclaron físicamente usando un mezclador de cinta. La mezcla se alimentó dentro de una tolva de secado con un ajuste de temperatura de 163°C, localizado directamente sobre la garganta de alimentación de la máquina de moldeo por inyección. Las temperaturas del extrusor y del colector se fijaron en 280°C. Los artículos preformados transparentes se moldearon usando un Husky LX160PET-P60/50-E42 y un molde de artículos preformados con una hembra de molde 8 de 25 gramos con un acabado de 28 mm.

Los recipientes del tipo de bebidas refrescantes carbonatadas de 0,60 litros, de pared recta se moldearon por soplado usando una máquina de moldeo Sidel SBO 2/3 a una velocidad de producción de 1.200 botellas/hora/molde. Se usó un ajuste de la temperatura del agua de 10°C para enfriar las hembras del molde de moldeo por soplado. Las condiciones del tratamiento del moldeo por soplado se ajustaron para la producción de recipientes con una distribución de material equivalente a lo largo de la botella para cada una de las muestras que se van a someter al ensayo OTR. La distribución del material se caracterizó mediante división del recipiente en secciones y pesar cada una de las secciones. La distribución del material se caracterizaba también mediante la medida del espesor de la pared del recipiente usando un sensor de efecto Hall mediante un Magna-Mike Model 8000. La potencia del horno fue el ajuste principal efectuado para conseguir una distribución del material equivalente para cada muestra. La configuración del perfil del horno y el tiempo de pre-moldeo se ajustaron también en algunos casos.

Se cortaron las paredes laterales de estas botellas y se montaron sobre instrumentos Mocon Oxtran 1000 3 días después de su soplado. En los instrumentos un lado de la pared lateral se barría con un gas vehículo libre de oxígeno humidificado y el otro lado se barría con aire de calidad de respiración humidificado y se controlaba a lo largo del tiempo la permeabilidad aparente de la pared lateral (el oxígeno que fluye a través de la pared lateral, multiplicado por el espesor medio de la pared lateral, y dividido por la fuerza motriz necesaria para la permeabilización). Las muestras se mantuvieron a 23°C ± 1°C durante la duración del ensayo.

Estos resultados (en cm<sup>3</sup> (STP) 0,0025 cm./645 cm<sup>2</sup>/día/atm.) se muestran en la Tabla 12 y los resultados desde los 4 días a los 98 días después del soplado se ilustran gráficamente en la Figura 8. Como se puede apreciar de la Figura 8, todas las muestras barridas con oxígeno, a partir de un tiempo superior a aproximadamente 5 días después de su soplado hasta el final del ensayo, la permeabilidad aparente al oxígeno para todas las muestras es inferior a 4, el cual es aproximadamente el valor para las paredes laterales de PET preparadas bajo las mismas condiciones.

(Tabla pasa a página siguiente)



## ES 2 331 145 T3

TABLA 12

*Permeabilidades aparentes*  
( $\text{cm}^3$  (STP)  $0,0025 \text{ cm}^3/645 \text{ cm}^2/\text{día/atm.}$ )

Días después del soplado	Muestra 26	Muestra 27	Muestra 28	Muestra 29
3	8,48	4,43	6,14	8,40
4	4,10	2,33	3,00	4,09
5	3,59	1,54	2,20	3,32
6	3,71	0,63	1,03	3,07
7	3,53	0,28	0,30	2,62
98	3,48	0,10	0,01	2,26
10	3,32	0,02	-0,02	0,81
11	3,26	0,02	-0,01	0,58
14	2,86	0,02	0,01	0,08
18	2,14	0,02	0,03	0,03
21	1,69	0,01	0,00	0,00
24	1,37	-0,01	-0,03	-0,02
31	0,91	0,01	-0,02	-0,01
38	0,76	0,03	0,02	0,01
42	0,63	-0,02	-0,02	-0,04
46	0,54	0,02	0,04	0,01
49	0,49	0,00	-0,02	-0,02
56	0,33	-0,03	-0,02	-0,02
64	0,17	-0,03	-0,03	-0,02
72	0,13	-0,03	-0,01	-0,01
81	0,09	-0,01	0,04	-0,02
88	0,07	0,12	0,08	-0,01
98	0,10	0,03	0,01	0,01

Se midieron también los niveles de turbidez de las paredes laterales de cada muestra de acuerdo con ASTM D-1003 usando un aparato de medida Gardner Haze. El resultado de la turbidez para la muestra 26 era del 2,6%; para la muestra 27 era del 2,8%, para la muestra 28 era del 3,65%, y para la muestra 29 era del 6,04%. Cada uno de estos valores representa la media de tres paredes laterales. La muestra que contiene el cobalto añadido por vía de un vehículo líquido tiene el valor de la turbidez más elevado a niveles de carga comparables de cobalto y de poliamida, mientras que los artículos preformados y las botellas que contienen el cobalto añadido por vía de un concentrado sólido tienen niveles de turbidez reducidos.

### Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra el efecto de los vehículos líquidos y los concentrados sólidos sobre la volatilidad y los cambios en la viscosidad. Se prepararon artículos preformados de 48 gramos y botellas de 1 litro usando la Resina 5 como el PET a granel, PA-A y cuatro fuentes de cobalto diferentes: LIQ1, LIQ2, Concentrado Sólido 1 y Concentrado Sólido 2. Las composiciones de los artículos preformados contenían las cantidades de cobalto que se muestran en la Tabla 13.

TABLA 13

<b>Muestra N°</b>	<b>Fuente de cobalto</b>	<b>Nivel de cobalto mediante rayos X (ppm)</b>	<b>PA-A</b>
<b>30</b>	<b>LIQ1</b>	<b>113</b>	<b>1,4</b>
<b>31</b>	<b>LIQ2</b>	<b>135</b>	<b>1,4</b>
<b>32</b>	<b>Concentrado Sólido 1</b>	<b>125</b>	<b>1,2</b>
<b>33</b>	<b>Concentrado Sólido 2</b>	<b>116</b>	<b>1,3</b>

El LIQ1 ya no fluía por más tiempo libre a la temperatura ambiente (~ 9 meses después de su recepción). Además, cuando se añadía LIQ2 a los gránulos calientes de la Resina 5 de PET en gránulos y al PA-A se generaban cantidades considerables de compuestos volátiles que producían un olor cuestionable. Los cambios en la viscosidad y la generación de compuestos volátiles son ambas circunstancias no deseables en una operación de fabricación de artículos preformados. No se observaron tales cambios en la viscosidad ni en la formación de compuestos volátiles cuando se empleaban los Concentrados Sólidos.

Los artículos preformados se prepararon mediante el método siguiente: La PA-A se secó a 66°C mientras que la resina de PET a granel se secó en un sistema diferente a 163°C. No se secó ninguno de los Concentrados de cobalto. Después de secar pero antes del moldeo por inyección, la PA-A, el PET a granel, y el Concentrado de cobalto se mezclaron físicamente usando un mezclador de cinta. La mezcla se alimentó dentro de una tolva de secado con un ajuste de temperatura de 163°C, localizado directamente sobre la garganta de alimentación de la máquina de moldeo por inyección. Las temperaturas del extrusor y del colector se fijaron en 280°C. Los artículos preformados transparentes se moldearon usando un Husky LX160PET-P60/50-E42 y un molde de artículos preformados con una hembra de molde 4 de 48 gramos con un acabado de 43 mm.

Los recipientes de termofijado de un litro se moldearon por soplado usando una máquina de moldeo Sidel SBO 2/3-HR a una velocidad de producción de 1.200 botellas/hora/molde. Se usó un ajuste de la temperatura del aceite de 125°C para calentar las hembras del molde de moldeo por soplado. El agua que calienta la base del molde se fijó en una temperatura objetivo de 80°C. Las condiciones del tratamiento del moldeo por soplado se ajustaron para la producción de recipientes con una distribución de material equivalente a lo largo de la botella para cada una de las muestras que se van a someter al ensayo OTR. La distribución del material se caracterizó mediante división del recipiente en secciones y pesar cada una de las secciones. La distribución del material se caracterizaba también mediante la medida del espesor de la pared del recipiente usando un sensor de efecto Hall mediante un Magna-Mike Model 8000. La potencia del horno fue el ajuste principal efectuado para conseguir una distribución del material equivalente para cada muestra. La configuración del perfil del horno y el tiempo de pre-moldeo se ajustaron también en algunos casos.

Se montaron botellas estiradas por moldeo por soplado a partir de los artículos preformados y se purgaron con gas libre de oxígeno 1 día después de su soplado y las OTR de estas muestras se midieron periódicamente. Los resultados se muestran en la Tabla 14 y se ilustran gráficamente en la Figura 9. Los resultados indican que todas las muestras barrían el oxígeno a niveles aceptables.

# ES 2 331 145 T3

TABLA 14

	Muestra 30		Muestra 31		Muestra 32		Muestra 33	
Días desde el soplado	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°	OTR (cm <sup>3</sup> /día)	Botella N°
6	0,0587	1	0,0561	1	0,0517	1	0,0578	3
6	0,0516	2	0,0468	2	0,0544	3	0,0536	1
13	0,0497	3	0,0240	3	0,0281	2	0,0568	2
17	0,0478	1	0,0132	1	0,0106	1	0,0487	1
23	-	-	0,0025	2	-	-	-	-
26	0,0208	2	-	-	0,0138	3	0,0446	3
31	0,0034	3	0,0016	3	0,0005	2	0,364	2
39	0,0058	1	-	-	0,0009	1	0,0130	1
56	0,0006	2	-	-	-	-	0,0030	3

## Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra las propiedades superiores de color en b\*, L\*, e índice de amarillez (YI) de las botellas preparadas con concentrados con respecto a las botellas preparadas con vehículos líquidos. Este ejemplo muestra también la superior propiedad de color en b\* e YI en las botellas preparadas a partir de concentrados en los que los componentes se secan juntos con respecto a las botellas preparadas con concentrados líquidos en los cuales las partículas de poliamida y de poliéster se secan individualmente.

Se produjeron artículos preformados de 25,6 gramos en una máquina de moldeo por inyección BOY 22S usando un molde de artículos preformados de hembra única. En todas las muestras, gránulos de Resina 5, gránulos de PA-A, y una fuente de cobalto se alimentaron a la máquina de moldeo por inyección en las cantidades medidas y con el tipo de fuente de cobalto que se muestra en la Tabla 15. Las muestras 34 a 43 se mezclaron después de secar la resina de poliamida y de PET y con anterioridad a la adición a la tolva de la BOY 22S. Las muestras 44 y 45 se mezclaron con anterioridad a su secado.

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 331 145 T3

TABLA 15

Muestra N°	Fuente de Co	Metales determinados mediante rayos X						HNMR
		Zn:	Co:	Mn:	I:	Sb:	P:	PA-A % en peso:
34	Conc. Sólido 1	57	43	1	1	221	72	1,39
35	Conc. Sólido 1	57	95	1	1	223	76	1,24
36	Conc. Sólido 1	57	186	3	1	221	79	1,38
37	Conc. Sólido 2	58	46	0	0	224	72	1,01
38	Conc. Sólido 2	59	91	-1	0	225	72, 1	1,43
39	Conc. Sólido 2	59	172	0	0	220	73	1,42
40	LIQ2	58	47	-1	0	220	72	1,55
41	LIQ2	59	103	-1	0	221	72	1,55
42	LIQ2	59	108	0	0	220	71	1,43
43	LIQ2	58	204	0	0	220	72	1,72
44*	Conc. Sólido 1	56	103	1	0	222	76	1,30
45*	Conc. Sólido 2	58	89	-1	0	222	74	1,29

\* Todos los componentes se secaron en las condiciones del PET con anterioridad al moldeo, en las otras muestras los componentes se secaron por separado.

Los artículos preformados y las botellas se prepararon mediante el procedimiento siguiente:

Para las muestras que se prepararon sin un secado conjunto, la PA-A se secó a 60°C mientras que la resina de PET a granel se secó en un sistema diferente a 168°C y los concentrados de cobalto no se secaron. Después de secar, pero antes de su moldeo por inyección, la PA-A, el PET a granel, y el Concentrado de Co se mezclaron físicamente con paletas a mano. La mezcla se alimentó a una tobera, localizada directamente en la garganta de alimentación de la máquina de moldeo por inyección. Las temperaturas del extrusor y del colector se fijaron en 270°C. Los artículos preformados transparentes se moldearon usando un BOY Model 22D y una hembra de molde 1, artículos preformados de 25,6 gramos con un acabado de 28 mm.

Para las muestras que se secaron de manera conjunta con anterioridad a su moldeo por inyección, la PA-A, el PET y los Concentrados Sólidos de cobalto se mezclaron de la misma forma que anteriormente y a continuación se secaron a 168°C durante 8 horas. Después de secar, la mezcla se alimentó a una tobera localizada directamente en la garganta de alimentación de la máquina de moldeo por inyección BOY Model 22D y los artículos preformados se produjeron como se describió anteriormente.

Se tomaron mas medidas del color de los artículos preformados y los resultados se muestran en la Tabla 16.

# ES 2 331 145 T3

TABLA 16

Muestra N°	Descripción de la muestra	Media L*:	Media a*:	Media b*:	Media YI:	Media WI:
Co a 50 ppm						
34	Concentrado Sólido 1	72,03	-1,08	-1,62	-5,04	52,94
37	Concentrado Sólido 2	73,27	-1,28	-0,97	-3,60	51,09
40	LIQ2	71,26	-1,38	1,64	2,64	33,06
Co a 100 ppm						
35	Concentrado Sólido 1	68,61	-0,87	-3,73	-10,63	61,04
38	Concentrado Sólido 2	70,58	-1,17	-2,34	-7,06	55,18
41, 42 (media)	LIQ2	66,02	-0,42	2,99	7,23	16,94
Co a 200 ppm						
36	Concentrado Sólido 1	65,37	0,71	-7,74	-20,84	82,06
39	Concentrado Sólido 2	64,71	0,15	-5,78	-15,95	69,72
43	LIQ"	53,17	1,50	5,33	17,69	-17,41
Secados conjuntamente (Co a 100 ppm)						
44	Concentrado Sólido 1	69,04	-1,18	-0,14	-1,56	40,25
45	Concentrado Sólido 2	69,28	-1,31	-1,01	-3,92	45,79
Control						
No disponible	Sin Concentrado, PA					

Los resultados indican que los artículos preformados preparados con los concentrados sólidos exhiben un mejor color que los artículos preformados preparados con los vehículos líquidos a cargas equivalentes de cobalto, como se muestra por el b\* más bajo, YI más bajo, y los valores de L\* más elevados de los artículos preformados preparados con los concentrados. Compárese las Muestras 34-39 con las Muestras 40-43.

Una comparación de las Muestras 44 y 45 frente a las 42 y 42 indica que el color de los artículos preformados en los que los componentes se "co-secaron" (secados juntos con anterioridad al moldeo por inyección), tenían mejor aspecto visual y valores del color que los artículos preformados en los que las corrientes de los gránulos se secaron individualmente y el cobalto se añadió como un concentrado líquido a cargas similares de cobalto y de poliamida.

Los artículos preformados que corresponden a las muestras 35, 38, 44 y 45 se molieron a través de un tamiz de 3 mm y se cargaron muestras de 1 gramo en ampollas de vidrio previamente marcadas (Wheaton N°176782) que contienen un OxyDot (OxySense Inc, 1311 North Central Expressway Suite 44, Dallas, Texas 75243, USA) encolado sobre la ampolla con un adhesivo de silicona. Se prepararon dos de dichas ampollas por cada muestra a ensayar. A continuación estas ampollas se sellaron y se colocaron sobre un horno mantenido a 75°C. La presión parcial de oxígeno en cada una de las ampollas (PO<sub>2</sub>) se controló entonces periódicamente usando un instrumento OxySense (OxySense Inc.) para evaluar el comportamiento de barrido del oxígeno de las composiciones. Los resultados se ilustran gráficamente en la Figura 10.

Como se muestra en la Figura 10, el procedimiento de secado conjunto mejora de manera sorprendente el comportamiento de barrido de las muestras como se indica por su PO<sub>2</sub> más bajo de las muestras secadas conjuntamente en este ensayo OxySense.

Así, el secado conjunto del PET a granel, los gránulos de poliamida, y los concentrados mejoran las características de barrido de los artículos preformados mientras que mantienen un mejor color en términos de su color b\*, color L\*, e YI que las muestras preparadas con un concentrado líquido.

## Ejemplo 9

Se almacenó LIQ2 durante aproximadamente 12 semanas en condiciones de laboratorio. Las gradaciones en la consistencia de la dispersión eran evidentes. Los cambios en la consistencia con el tiempo, ya sean debidos a la

## ES 2 331 145 T3

sedimentación del cobalto o a otras causas, complicarían los procedimientos de fabricación que usen la dispersión. No se advirtieron dichas variaciones después de su almacenamiento en los Concentrados Sólidos 1 y 2 a base de poliéster.

### 5 Ejemplo 10

Este ejemplo muestra la capacidad mejorada de la mezcla de elevados niveles de cobalto en los polímeros de incrementar los niveles de ciclohexano dimetanol (CHDM). Este ejemplo muestra que la carga de metal se puede elevar en un procedimiento escalable de fabricación comercial.

Se mezclaron en masa fundida niveles diferentes de neodecanoato de cobalto en los polímeros de poliéster o mezclas de polímeros de niveles crecientes de CHDM en un extrusor de doble husillo de 57 mm a escala piloto de acuerdo con la tabla adjunta. Alimentaciones diferentes de resina de polímero de poliéster y de mezclas de resinas y neodecanoato de cobalto, en la forma de un pastel y suministradas como Cobalto Ten-Cem del 22,5% de OMG (22,5% del Cobalto Ten-Cem representa la cantidad en peso de cobalto), se alimentaron a un doble husillo y se mezclaron en masa fundida a una temperatura de ajuste de aproximadamente 235°C. El polímero fundido salía del extrusor en la forma de hebras de aproximadamente 0,2 cm. de diámetro las cuales se enfriaban rápidamente en agua y se cortaban en gránulos de aproximadamente 0,32 cm. de longitud. Se extruyeron 22,7-90,7 Kg. de cada composición y se emitieron juicios cualitativos acerca de la capacidad para la formación de hebras y de corte de cada material. Las resinas de polímero de poliéster con la cantidad más elevada de modificación de CHDM se trataban las mejores a las cargas más elevadas de neodecanoato de cobalto. Las cantidades informadas se basan en el peso del compuesto. El peso del contenido de cobalto se puede calcular mediante multiplicar el peso del compuesto de neodecanoato de cobalto por 0,225.

Muestra 46: 97,78% de Resina 3 de polímero de poliéster; 2,22% en peso de neodecanoato de cobalto; contenido en CHDM del poliéster = 3,5% en moles.

Resultados: hebras quebradizas, unas pocas “adherencias” como hebras rotas en la máquina de cortar. Las adherencias se refieren en la presente invención como hebras que se cortaron en trozos más largos que el gránulo típico de 0,32 cm.

Muestra 47: 96,33% de Resina 3 de polímero de poliéster; 3,67% en peso de neodecanoato de cobalto; contenido en CHDM del poliéster = 3,5% en moles.

Resultados: hebras quebradizas, y gran número de “adherencias”.

Muestra 48: 96,33% de Resina 13 de polímero de poliéster; 3,67% en peso de neodecanoato de cobalto; contenido en CHDM del poliéster = 4,5% en moles.

Resultados: hebras quebradizas, gran número de “adherencias”, ligeramente mejor que la Muestra 47.

Muestra 49: 70,40% de Resina 13 de polímero de poliéster y 27,38% de Resina 14 de polímero de poliéster; 2,22% en peso de neodecanoato de cobalto; contenido en CHDM del poliéster que se obtiene = 11% en moles.

Resultados: hebras quebradizas, y “adherencias”.

Muestra 50: 70,40% de Resina 3 de polímero de poliéster y 27,38% de Resina 14 de polímero de poliéster; 2,22% en peso de neodecanoato de cobalto; contenido en CHDM del poliéster que se obtiene = 11% en moles.

Resultados: hebras quebradizas, y “adherencias”.

Muestra 51: 69,36% de Resina 3 de polímero de poliéster y 26,97% de Resina 14 de polímero de poliéster; 3,67% en peso de neodecanoato de cobalto; contenido en CHDM del poliéster que se obtiene = 11% en moles.

Resultados: hebras quebradizas, y “adherencias”.

Muestra 52: 96,32% de Resina 14 de polímero de poliéster; 3,67% en peso de neodecanoato de cobalto; contenido en CHDM del poliéster = 31% en moles.

Resultados: no tan quebradizas, sin “adherencias”, y funciona mejor.

## ES 2 331 145 T3

Muestra 53: producción de 1950 Kg. de Resina 15 de polímero de poliéster del 96,33% (31% en moles de CHDM) que contiene 3,67% en peso de neodecanoato de cobalto en un extrusor de doble husillo de 92 mm.

5 Resultados: funciona bastante bien como para calificarla para las operaciones de producción a escala comercial de volumen elevado, con pocas “adherencias” presentes.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un concentrado sólido obtenible mediante la mezcla en masa fundida de un compuesto de metal de transición en una cantidad en el intervalo desde 1.000 ppm a 10.000 ppm (en metal) y un polímero de poliéster que tiene una It.V. de al menos 0,55 dL/g a 1,15 dL/g en una cantidad de al menos 40% en peso, basado cada uno en el peso del concentrado.
2. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de poliéster está presente en una cantidad de al menos 98% en peso, basado en el peso de todos los polímeros en el concentrado.
3. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el concentrado está esencialmente libre de polímeros diferentes de un polímero de poliéster.
4. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el concentrado consiste esencialmente de un polímero de poliéster y de restos de compuestos de cobalto.
5. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el metal de transición comprende cobalto.
6. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el metal de transición está presente en el concentrado en una cantidad de al menos 2.000 ppm.
7. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el cobalto está presente en el concentrado en una cantidad de al menos 2.000 ppm.
8. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el cobalto está presente en el concentrado en una cantidad en el intervalo desde 3.000 ppm a 10.000 ppm.
9. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la fuente de cobalto comprende un carboxilato de cobalto o neodecanoato de cobalto, o mezclas de los mismos.
10. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de poliéster comprende poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno), poli(naftalato de etileno), o poli(tereftalato de dimetil-ciclohexano), modificado opcionalmente con hasta 40% en moles de uno o más modificador(es).
11. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de poliéster comprende al menos:
  - (i) un componente de ácido policarboxílico que comprende al menos 92,0% en moles de restos de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y
  - (ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos 40% en moles de restos de etilen glicol, basado en el 100 por ciento en moles de los restos de componente de ácido policarboxílico y 100 por ciento en moles de los restos de componente de hidroxilo en el polímero de poliéster, respectivamente.
12. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el componente de hidroxilo comprende además restos de un modificador de hidroxilo en una cantidad de al menos 20% en moles y hasta 60% en moles basado en 100% en moles de los restos del componente de hidroxilo.
13. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la It.V. del polímero de poliéster obtenido en el procedimiento de polimerización en fase de masa fundida es de al menos 0,72 dL/g y el metal de transición comprende cobalto.
14. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la It.V. del polímero de poliéster obtenido en el procedimiento de polimerización en fase de masa fundida es de al menos 0,76 dL/g y el metal de transición comprende cobalto.
15. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de poliéster usado para preparar el concentrado no está polimerizado en el estado sólido y el metal de transición comprende cobalto.
16. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el metal comprende cobalto, y el cobalto está presente en una cantidad en el intervalo desde 1.500 ppm a 10.000 ppm; el polímero de poliéster comprende:
  - (i) un componente de ácido policarboxílico que comprende al menos 92,0% en moles de residuos de ácido tereftálico, o derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y



## ES 2 331 145 T3

(ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos 40,0% en moles de restos de etilen glicol, basado en 100 por ciento en moles de los restos del componente de ácido policarboxílico y 100 por ciento en moles de los restos del componente de hidroxilo en el polímero de poliéster, respectivamente, y el concentrado está libre de un polímero de poliamida.

5

17. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el metal de transición comprende cobalto, y al menos una parte del cobalto está presente en el concentrado en el estado de oxidación +2.

10 18. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 16, en el que el concentrado comprende un modificador de hidroxilo, comprendiendo dicho modificador de hidroxilo butanodiol, 1,4-ciclohexano dimetanol, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, trimetilen glicol, neopentil glicol, o dietilen glicol o combinaciones de los mismos, en el que la cantidad acumulativa de los modificadores de hidroxilo está en el intervalo desde 25% en moles a 60% en moles, basado en todos los moles del componente de hidroxilo.

15

19. Un procedimiento para la fabricación de un artículo preformado que comprende combinar:

partículas de poliéster sólido que comprenden un polímero de poliéster,

20 partículas de poliamida sólida que comprenden polímeros de poliamida, y

partículas de concentrado sólido como se reivindica en la reivindicación 1,

25 dentro de una zona de tratamiento en masa fundida, formar una masa fundida, y formar un artículo preformado directamente de la masa fundida.

30

20. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el artículo preformado comprende un artículo preformado de botella.

21. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el polímero de poliéster en las partículas de poliéster o contenidas en el concentrado comprende:

35 (i) un componente de ácido policarboxílico que comprende al menos 92,0% en moles de restos de ácido tereftálico, o derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y

40 (ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos 40,0% en moles de restos de etilen glicol, basado en 100 por ciento en moles de los restos del componente de ácido policarboxílico y 100 por ciento en moles de los restos del componente de hidroxilo en el polímero de poliéster, respectivamente.

22. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el metal de transición comprende cobalto presente en una cantidad en el intervalo desde 1.500 a 10.000 ppm basado en el peso del concentrado.

45 23. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, que tiene las características adicionales de las reivindicaciones 2, 3 u 8.

50 24. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que la It.V. de los polímeros de poliéster tanto en las partículas de polímero de poliéster como el añadido para preparar el concentrado es al menos de 0,70 dL/g a 1,15 dL/g.

55 25. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que la It.V. de los polímeros de poliéster en las partículas de polímero de poliéster es al menos de 0,70 dL/g obtenida en un procedimiento de polimerización en fase de masa fundida.

26. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25, en el que dicha It.V. es al menos de 0,76 dL/g.

60 27. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que las It.V. de las partículas de polímero de poliéster sólido y las It.V. de los polímeros de poliéster usados para preparar el concentrado son cada una al menos de 0,70 dL/g obtenidas en un procedimiento de polimerización en fase de masa fundida.

28. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que ni las partículas de polímero de poliéster sólidas ni los polímeros de poliéster usados para preparar el concentrado están polimerizados en estado sólido.

65 29. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que al menos una parte del polímero de poliéster en las partículas de polímero de poliéster es diferente de al menos una parte de los polímeros de poliéster presentes en el concentrado.

## ES 2 331 145 T3

30. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el artículo preformado comprende un artículo preformado de botella que tiene una composición que comprende desde 1 a 5% en peso de un polímero oxidable o de un polímero de barrido de oxígeno, 30 a 300 ppm de cobalto, y polímeros de poliéster presentes en una cantidad de al menos 90% en peso, basado cada uno en el peso del artículo preformado.

31. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 30, en el que el polímero oxidable comprende un polímero de poliamida que tiene unidades periódicas con un átomo de hidrógeno bencílico.

32. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 31, en el que el polímero de poliamida se obtiene a partir de un producto reaccionante que contiene un resto de xilileno.

33. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que las partículas de polímero de poliéster, las partículas de concentrado, y las partículas de polímero de poliamida se combinan en la zona de tratamiento en masa fundida como corrientes individuales, o como mezclas en seco de partícula/partícula, o como combinaciones de las mismas.

34. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, en el que el polímero de poliéster contenido en el concentrado comprende:

(i) un componente de ácido policarboxílico que comprende al menos 80,0% en moles de restos de ácido tereftálico, o derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y

(ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos 40,0% en moles de restos de etilen glicol, y desde 25% en moles a 60% en moles de un compuesto modificador de hidroxilo,

basados en 100 por ciento en moles de los restos del componente de ácido policarboxílico y 100 por ciento en moles de los restos del componente de hidroxilo en el polímero de poliéster, respectivamente.

35. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el artículo preformado comprende además cinc.

36. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el concentrado contiene una concentración más elevada del metal que el presente en el artículo preformado.

37. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que la relación de dilución de la concentración de metal en el concentrado a la concentración de metal en la composición del artículo preformado está en el intervalo desde 30:1 a 100:1.

38. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el polímero de poliéster contenido en el concentrado se modifica con un modificador de hidroxilo en una cantidad de al menos 30% en moles basado en todos los moles de los componentes de hidroxilo.

Figura 1

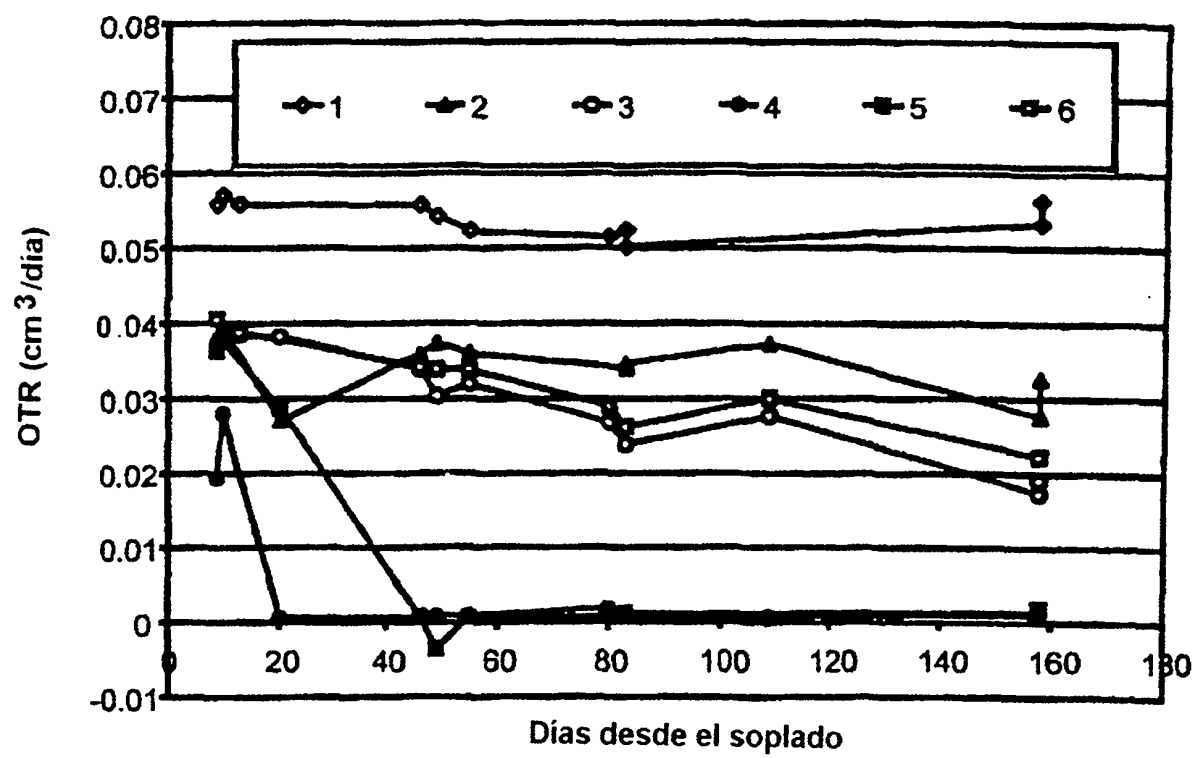


Figura 2

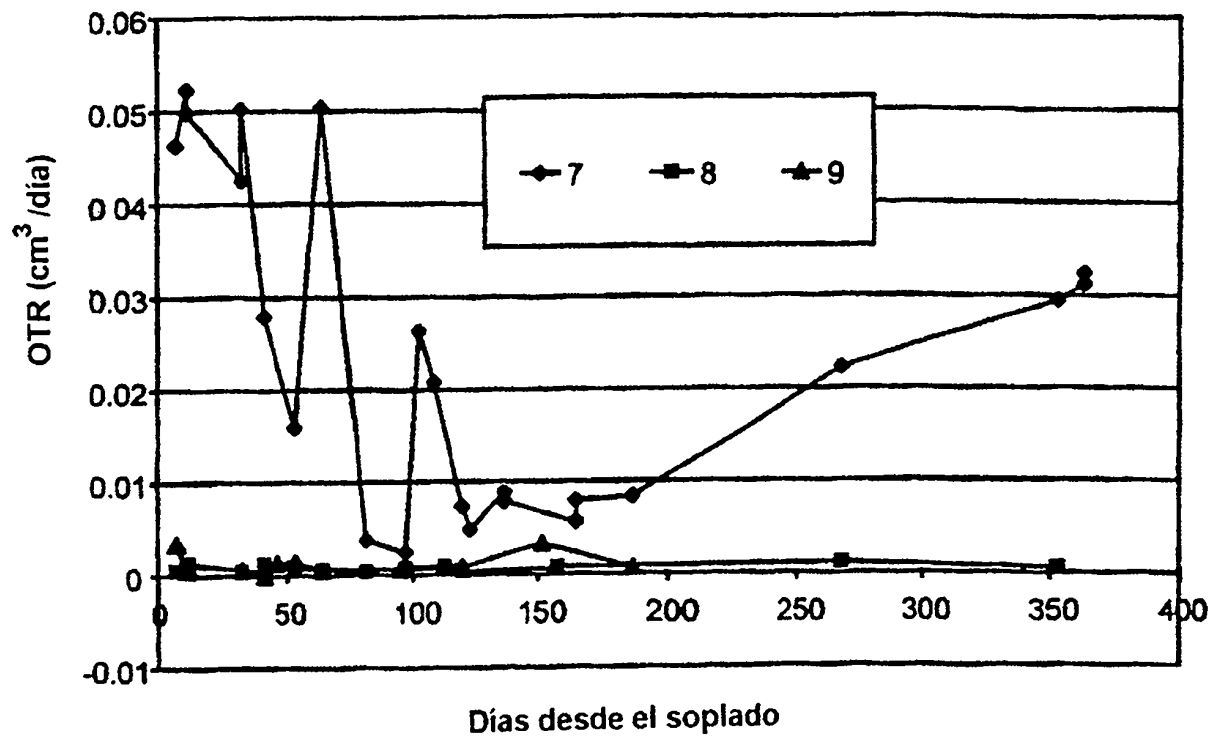


Figura 3

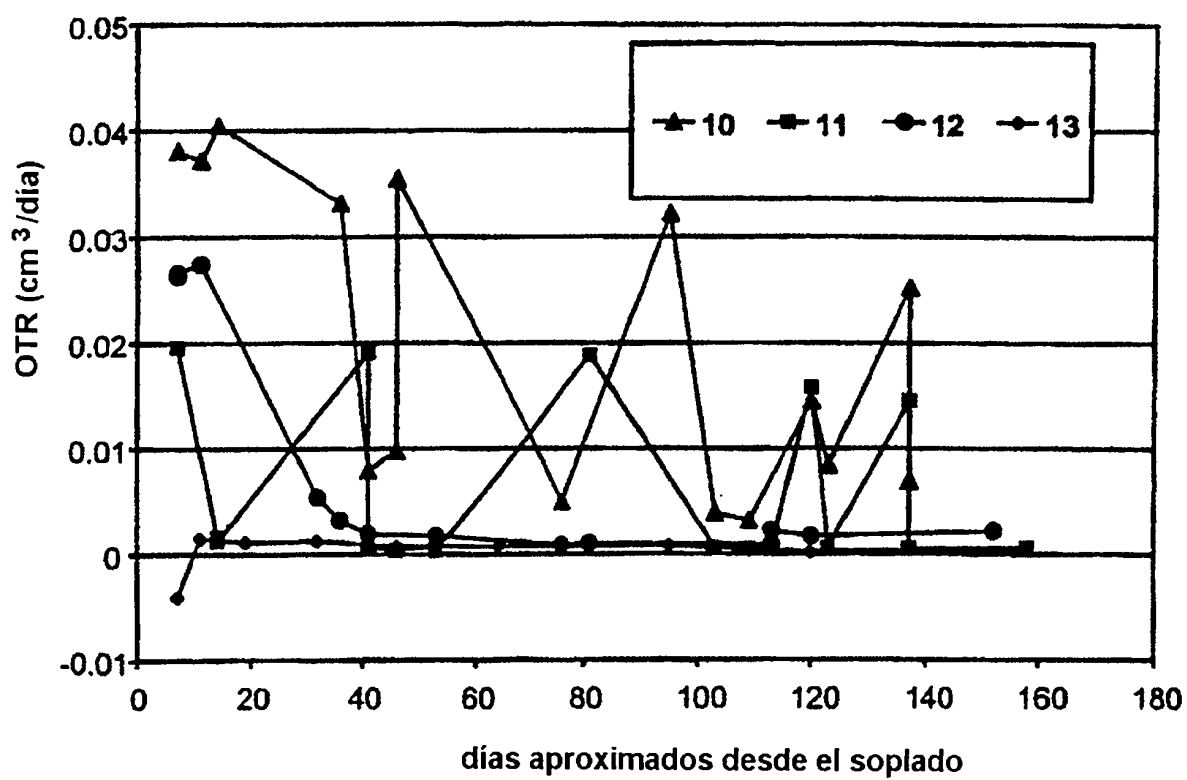


Figura 4

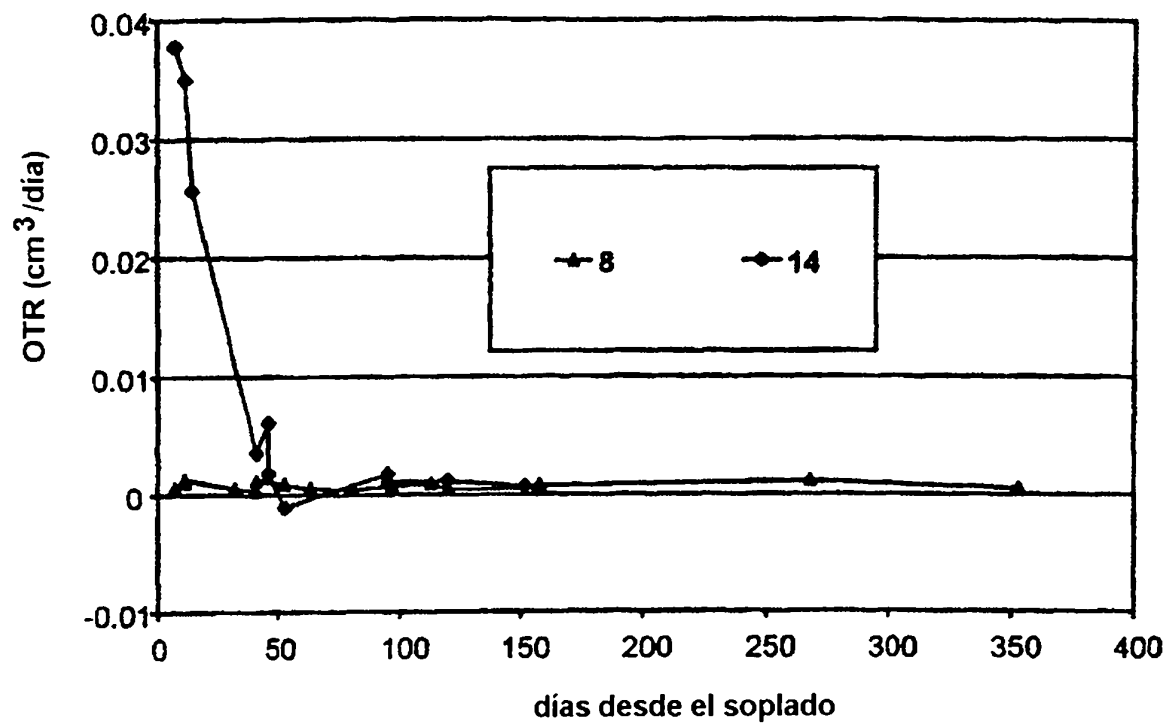


Figura 5

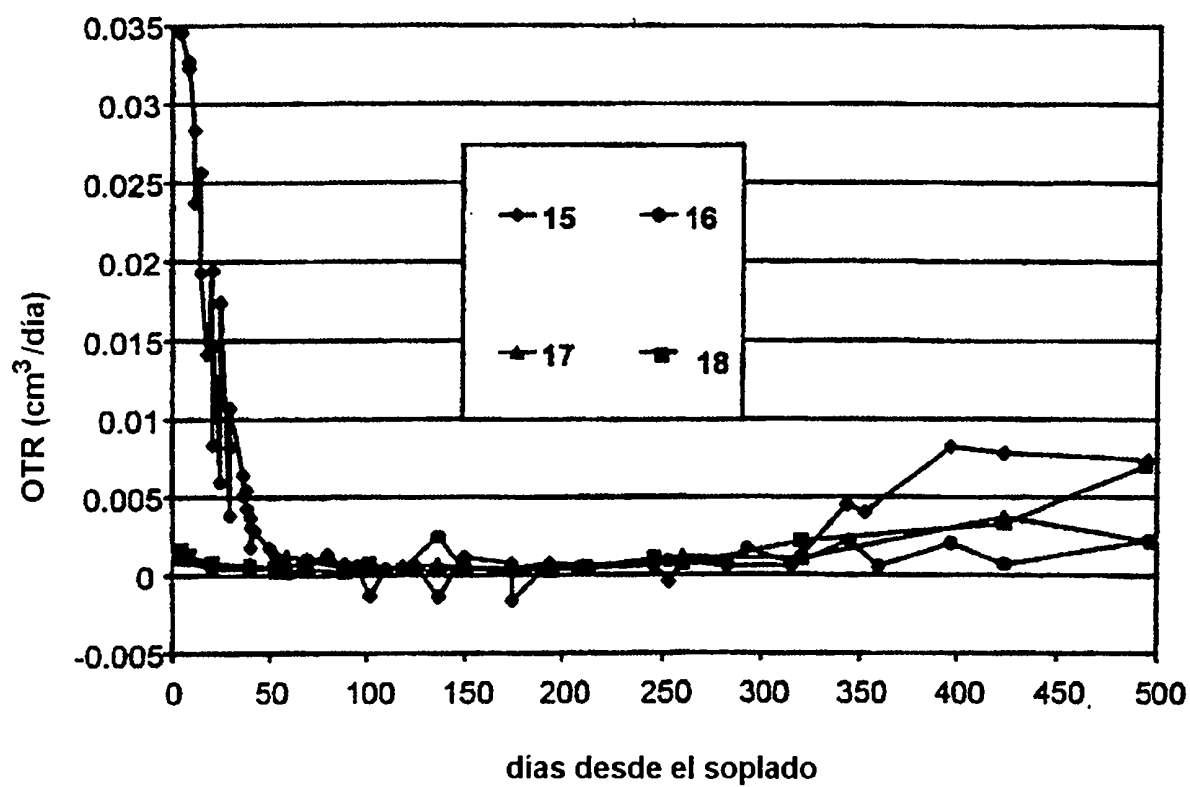


Figura 6

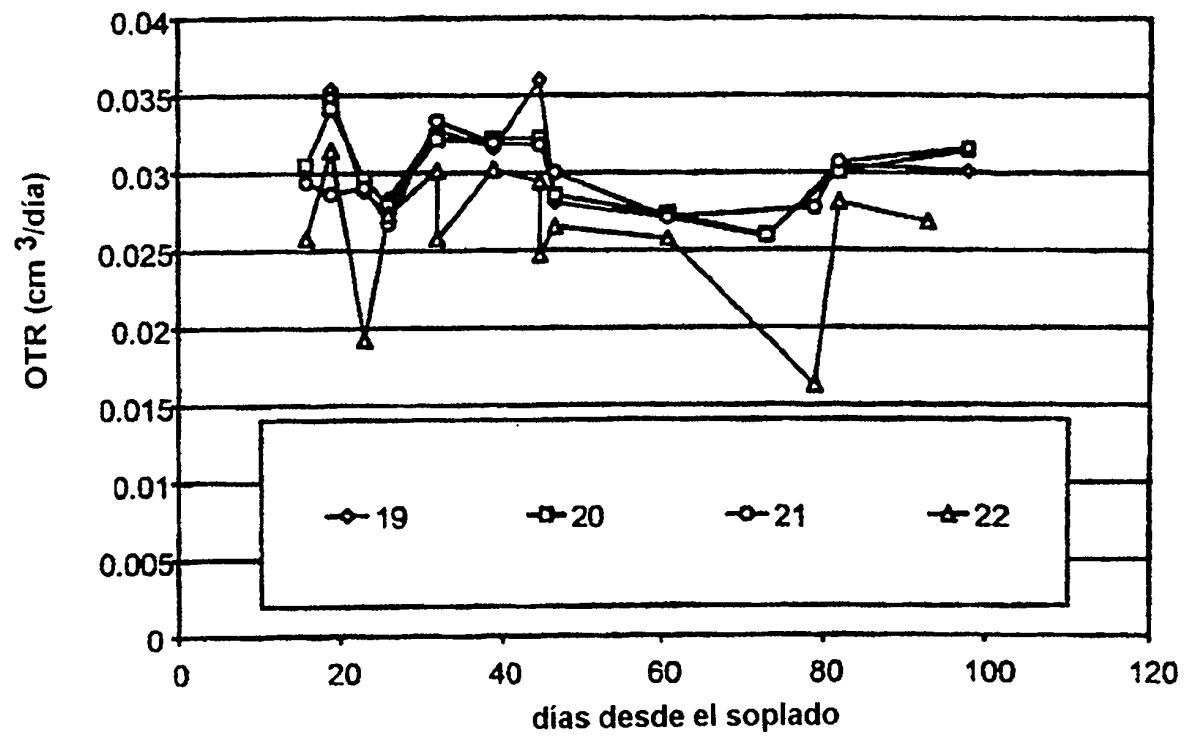
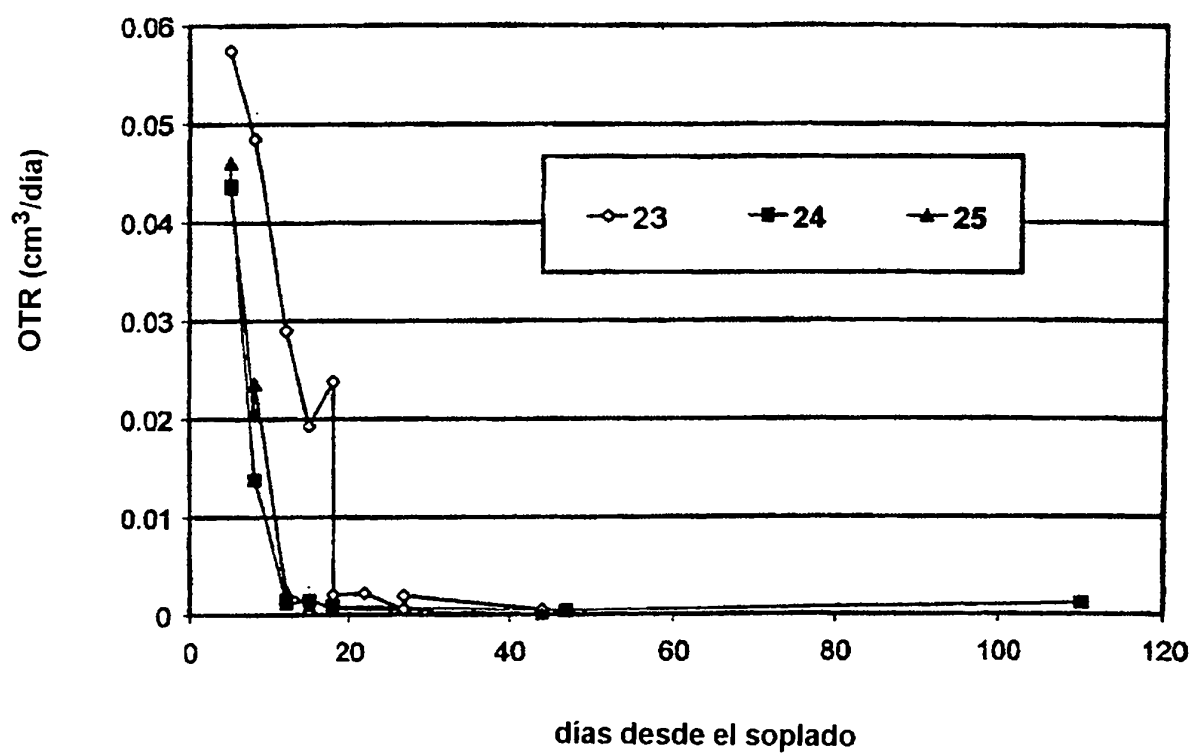




Figura 7



Permeabilidad aparente ( $\text{mc}^3 \cdot 0,0025 \text{cm} / 645 \text{cm}^2 \cdot \text{día-atm}$ )

Figura 8

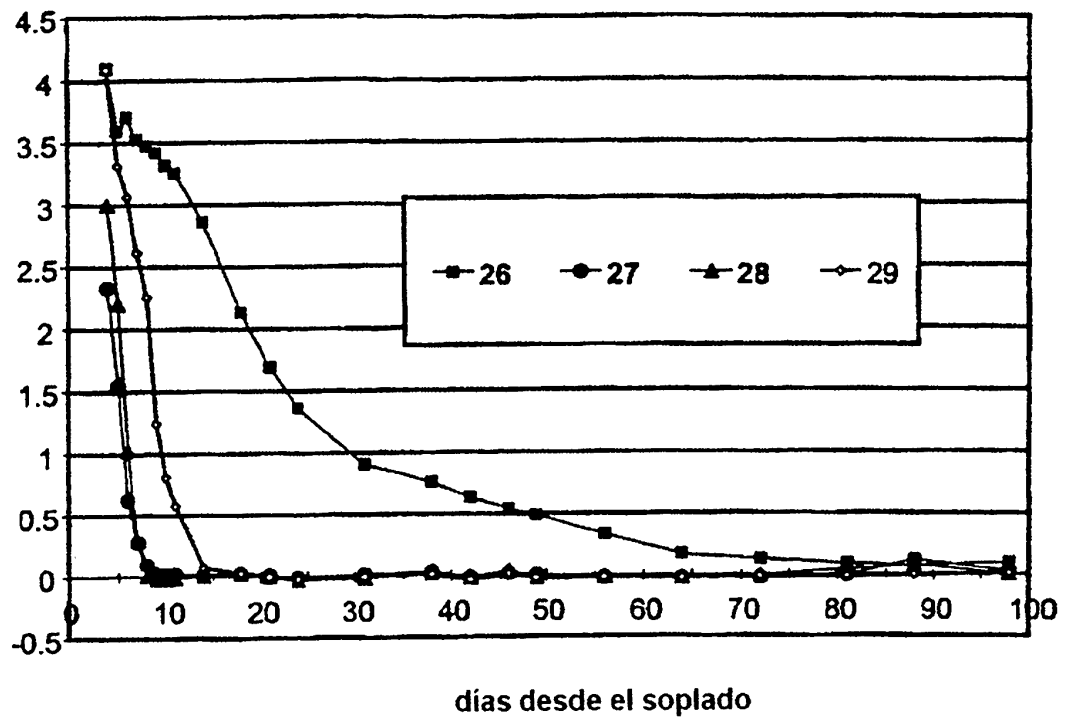


Figura 9

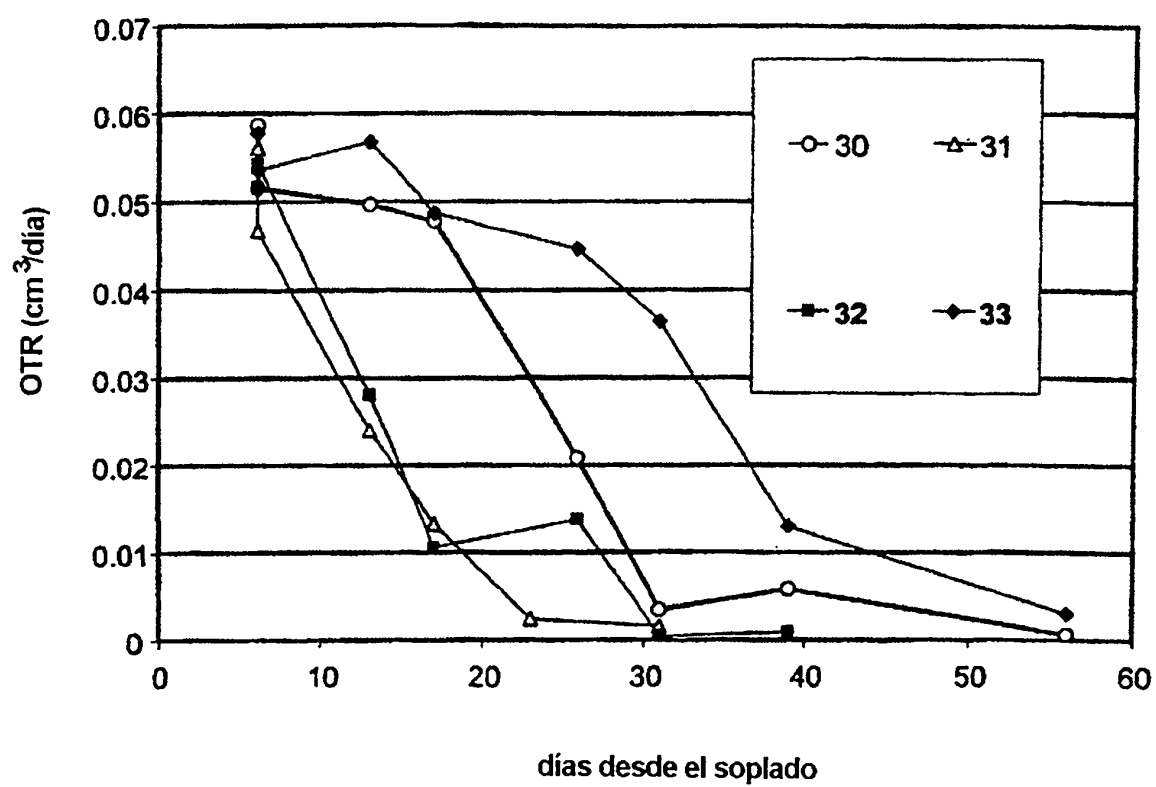


Figura 10

