(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 308 402**

(51) Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
C08K 5/1535 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **05255999 .4**
(96) Fecha de presentación : **27.09.2005**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1640408**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **29.03.2006**

(54) Título: **Composición de captación de oxígeno.**

(30) Prioridad: **27.09.2004 IN CH0985/04**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

(73) Titular/es: **Futura Polyesters Limited**
Paragon Condominium
3rd Floor Pandurang Budhkar Marg
Mumbai 400 013, IN

(72) Inventor/es: **Tammaji, Kulkarni Sanjay y**
Harish, Bisht

(74) Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Composición de captación de oxígeno.

La presente invención se refiere a resinas de poliéster utilizadas en aplicaciones para envasado de productos alimenticios para alimentos y otros artículos para el consumo humano.

Especialmente, esta invención se refiere a resinas de poliéster utilizadas para envasar productos alimenticios sensibles al oxígeno, incluyendo bebidas alcohólicas, bebidas a base de frutas y similares, en las que se debe mantener un nivel muy bajo de permeabilidad de oxígeno.

En la presente memoria el término "resina de poliéster" o "resina portadora" o "portador de resina" se entiende que significa e incluye todo homopolímero termoplástico o un copolímero, por ejemplo resina PET (politereftalato de etileno), resina PTN (naftalato de politrimetileno), resina PBN (naftalato de polibutileno), resina tereftalato de politrimetileno (PTT) o una resina PBT (tereftalato de polibutileno), o una combinación o mezcla de aleación de alguno de éstos solos o con compuesto de naftalato o butileno, e incluye todos los poliéster lineales o poliéster ramificados. Preferentemente, la "resina portadora" o "portador de resina" es una resina que tiene un punto de fusión menor que la "resina de poliéster".

Las resinas de poliéster y las resinas portadoras generalmente se preparan mediante procedimientos bien conocidos en la técnica, que normalmente comprenden hacer reaccionar un diol tal como propanodiol 1,3, butenediol 1,4, etilenglicol, trimetilenglicol, o resorcinol con un ácido dicarboxílico tal como ácido teréftalico, ácido isoftálico, o sus ésteres como por ejemplo, los ésteres del ácido ftálico o ésteres del ácido naftálico en una etapa de polimerización de estado fundido en una reacción estequiométrica de 1:1 aproximadamente, preferentemente en la presencia de un catalizador tal como compuestos de antimonio o titanio. La polimerización de estado fundido está seguida por etapas de pospolimerización, tal como la cristalización en un intervalo de temperatura de 100 a 150 grados Celsius y una polimerización de fase sólida en un intervalo de temperatura de 195 a 235 grados Celsius ya sea en un procedimiento por lotes discontinuos o un procedimiento de estado sólido continuo. Estas etapas aumentan la viscosidad intrínseca de la resina a un valor adecuado para la transformación al material de embalaje deseado.

Estas resinas se convierten en recipientes cerrados para productos alimenticios y otros artículos, generalmente por extrusión, un proceso de moldeo por soplado, o un proceso de moldeo de soplado por inyección o estiramiento, o la resina también se puede extrudir en forma de película que a su vez se usa para fabricar recipientes como bolsas para envasar productos alimenticios y otros artículos. En adelante, el término "recipiente" se utilizará para incluir todos los recipientes ya sea de paredes rígidas o flexibles, de cualquier forma, tamaño o dimensión, e incluye bolsas, blísteres, envases farmacéuticos, botellas y recipientes con tapa.

Uno de los parámetros que afecta la eficacia de estos recipientes es su propiedad de transmisión y absorción de oxígeno. Los gases afectan a los artículos envasados en estos recipientes de dos formas principales. Cada resina cuenta con su propio índice de transmisión de gas y un recipiente cerrado, según el grosor de la pared y otros parámetros, transmitirá la humedad y los gases de acuerdo con el "índice de transmisión" predeterminado. En segundo lugar, muchos artículos envasados liberan gases una vez envasados y estos gases deben tratarse nuevamente. Los gases, especialmente el oxígeno, afectan a los artículos almacenados dentro de estos recipientes, en cuanto que afectan la frescura, el sabor y ocasionan deterioro de los nutrientes y componentes de sabor del producto, particularmente en los productos alimenticios y medicinales. Además, la formación de productos derivados de la oxidación también afecta la calidad del producto.

Una de las medidas utilizadas para atenuar el efecto de los gases es el uso de conservantes como sorbatos, ascorbatos, como benzoato y dióxido de azufre. En la actualidad, el uso de dichos conservantes está seriamente cuestionado. De hecho, está la utilización de dichos conservantes se ve cada vez más prohibida.

Otro procedimiento para evitar el ingreso de oxígeno, es el uso de procedimientos de "barrera pasiva". Ciertas capas poliméricas como el copolímero de etileno y el alcohol vinílico (EVOH) o policloruro de vinilideno (PVDC) ofrecen una protección de barrera "pasiva" al gas. En la barrera pasiva hay solamente un bloqueo físico del ingreso o salida de oxígeno del recipiente y no existe ninguna reacción con el oxígeno. La captación del oxígeno mediante películas de barrera de polímeros, especialmente en forma de capas múltiples, es muy conocida en la materia y se encuentra descrita en varias bibliografías de técnicas anteriores, entre las que se incluyen las siguientes patentes US nº: 5.648.020, 5.498.364, 5.425.986, 5.399.289, y 5.350.622, que trata sobre una capa de barrera al oxígeno en un recipiente con capas múltiples. Dichas capas por lo general son de EVOH, PVDC, poliisopreno y similares.

No obstante, otro procedimiento para reducir el oxígeno es mediante el uso de agentes de captación de oxígeno en la resina, que actúan como barrera al oxígeno o que absorben el oxígeno atrapado en el recipiente. Éstos, por lo general, son conocidos como "agentes de protección de barrera activa". Los agentes de barrera "activa" al oxígeno o los agentes de captación actúan como barreras al oxígeno. En la protección activa contra el oxígeno, existe una reacción con el oxígeno por parte del agente de captación del oxígeno y este procedimiento de captación protege a un producto sensible al oxígeno, no sólo al evitar que el oxígeno alcance el producto desde el exterior, sino también al absorber el oxígeno presente dentro de un recipiente.

Los captadores de oxígeno ofrecen muchos beneficios. El oxígeno reducido incrementa la frescura, retiene el sabor y protege los nutrientes y los componentes de sabor de los productos alimenticios. Además, disminuye la formación de productos derivados de la oxidación que puede afectar la calidad del mismo. También elimina la necesidad de usar conservantes como sorbatos, ascorbatos, benzoatos y dióxido de azufre y similares.

En los sistemas de envasado se utilizan varios tipos de captadores de oxígeno para proteger a los productos alimenticios de los efectos perjudiciales de la exposición al oxígeno. Existen tres tipos de captadores de oxígeno principales que se utilizan generalmente. La estrategia más convencional es el uso de absorbentes basados en metal, tal como hierro o sus óxidos menores, metales basados en cobalto o cobre o sus óxidos menores. En esta estrategia, los metales finamente divididos o sus óxidos menores se oxidan a su máximo estado por el oxígeno si existe una humedad o condiciones húmedas apropiadas. La segunda estrategia de captación de oxígeno se realiza mediante el uso de compuestos orgánicos de bajo peso molecular como el ácido ascórbico o ascorbato de sodio que unen el oxígeno al oxidar los enlaces covalentes del enlace carbón-carbón. El tercer procedimiento incorpora una resina polimérica captadora de oxígeno junto con un catalizador. El sistema polimérico une el oxígeno mediante la oxidación de la cadena polimérica. Independientemente del tipo de absorbente de oxígeno, los captadores de oxígeno tienen que cumplir con otros ciertos requisitos. Por ejemplo, los captadores de oxígeno no deben verse afectados durante el procedimiento de extrusión, no deben perjudicar el aspecto del recipiente, no deben afectar la transparencia del recipiente y por último deben cumplir con los procedimientos y equipos de envasado existentes.

Se han sugerido una gran variedad de captadores de oxígeno, tanto en recipientes de capa únicas y de capas múltiples. Por ejemplo, en el sistema de barrera OXBAR el componente de captación de oxígeno es una poliamida como el nailon MXD-6 combinado con un catalizador de metal de transición (por ejemplo, cobalto). Este tipo de captador de oxígeno se describió en las patentes US nº 5.759.653, 5.239.016, 5.049.624, 5.034.252, 5.021.515 et al, las patentes europeas EP 380.830, 380.319, 301.719 y en la patente de Nueva Zelanda 227.779.

Las patentes US nº 5.518.792 y 5.405.880 proponen captadores de oxígeno basados en polipropileno, las patentes US nº 5.399.289, 5.310.497 y 5.211.875, EP 0520257 y el documento WO 95/04776 han propuesto polibutadieno, las patentes US nº 5.700.554 y 5.529.833 dan a conocer poliisopreno, las patentes US nº 5.492.742, 5.364.555, 6.465.065 y 6.391.406 y EP 328336 dan a conocer compuestos oxidables monoméricos y oligoméricos, tal como ácidos ascórbicos y ascorbatos, ácidos salicílicos, la patente US nº 5.529.833 da a conocer el uso de ácidos grasos insaturados y escualeno, y el documento WO 94/12590 da a conocer politerpenos y dihidroantracenos. En la patente US nº 6.506.463 se desvelan composiciones que incluyen copoliamidas, que consisten de un 50% de segmentos de poliamida y segmentos de oligómeros poliolefina captadores de oxígeno. La patente US nº 6.534.169 describe una mezcla de polímeros que incluye por lo menos 40% de 2,6-unidades de naftalato y hasta un 60% de unidades de tereftalato de etileno proporcionando así una gran barrera contra el oxígeno.

Los captadores de oxígeno Amosorb DFC de BP Amoco son policondensados en bloque que contienen mayoritariamente segmentos policondensados y una medida de captación de oxígeno de segmentos oligómeros de poliolefina como polibutadieno, especialmente en presencia de un catalizador de metal de transición, tal como cobalto y de forma opcional con bensofenona, como se describe en las patentes US nº 6.558.762 y 6.365.247.

Chevron Phillips junto con Cryovac Corp. ha desarrollado un polímero de captación de oxígeno (OSP) diferente a otros polímeros de captación de oxígeno, ya que la captación se realiza sin producir productos de degradación que pueden salir fácilmente de la matriz polimérica que a su vez puede ocasionar efectos organolépticos negativos.

El sistema OSP es una combinación de dos componentes: 90% de la combinación es un polímero oxidable, etileno, acrilato de metilo, acrilato de ciclohexenil metilo (EMCM) como la resina oxidable, y 10% es una mezcla madre catalizadora constituida por una sal de cobalto y de un fotoiniciador patentado (PI). El procedimiento de captación de oxigeno se cataliza mediante la formación de radicales libres, provocados por el proceso de activación ultravioleta. (patentes US nº 5.627.239 y 5.736.616, y el documento WO 9948963, 98/51758 y 98/51759).

ActiTUF, desarrollado por M & G Polymers, cuenta con una tecnología de captación de oxígeno patentada que se activa solamente cuando el recipiente está lleno con bebidas.

Por lo general, para obtener buenas propiedades de barrera para gases como el oxígeno, dióxido de carbono y similares, se utilizan revestimientos de barrera de película delgada estática como la película de carbono amorfo Actis TM, Carbón como diamante (DLC), epoxiamina termofija Bairocade, deposición química en fase de vapor activada por plasma (PECVD) de dióxido de silicio, dióxido de silicio Glaskin, etc.

Los nanocompuestos, como la arcilla distribuida en una matriz polimérica, que dificulta el paso del gas, proporcionan una mejora para una barrera efectiva. AegisOX es una resina de nailon de nanocompuesto polimerizada formulada especialmente para funcionar como una alta barrera al dióxido de carbono y al oxígeno. Triton cuenta con una tecnología patentada basada en la incorporación de rellenos inorgánicos inactivos que expone una nanoestructura con plaquetas que se pueden combinar fácilmente con una resina base como PET para mejorar las propiedades de la barrera.

Además, los polímeros de cristal líquido tienen un valor muy importante en la incipiente tecnología de barrera contra el gas.

La mayoría de estos captadores de oxígeno comerciales son capaces de absorber una cantidad significativamente inferior a 0,4 ml de oxígeno por gramo de copolímero.

Algunos sistemas de captación de oxígeno muy utilizados tienen como base la oxidación del hierro (Fe). La absorción de oxígeno ocurre en dos etapas y requiere la presencia de vapor de agua. El Fe primero se combina con oxígeno y agua para formar hidróxido ferroso. A su vez, se produce una reacción con el oxígeno y el agua que crea un hidróxido de hierro que se estabiliza como óxido de hierro hidratado:

$$4Fe + 6H_2O + 3O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 \rightarrow 2Fe_2O_36H_2O$$

La cantidad de oxígeno adsorbido es una función de la morfología del polvo de Fe inicial y su área de superficie específica. Mediante la estequiometría para materiales típicos, un gramo de Fe absorberá aproximadamente 300 ml de oxígeno.

En la patente US nº 4.127.503 del 28 de noviembre de 1978, se han propuesto absorbentes de oxígeno basados en hierro, describiendo que los absorbentes de oxígeno basados en hierro tienen polvo metálico, preferentemente hierro, cubierto con un haluro de metal. Ageless, desarrollado por Mitsubishi Corp., está compuesto de óxido de hierro dividido con precisión, sal de cloruro y humectante sellado dentro un paquete de papel o plástico permeable similar a lo que se utiliza para el gel de sílice, pero a diferencia del gel de sílice, estos paquetes no pueden utilizarse nuevamente una vez vacíos.

La patente US nº 4.192.773 describe el polvo de hierro recubierto con haluro de metal como los captadores de oxígeno.

Otros sistemas de captación de oxígeno se dan a conocer en la patente US nº 4.299.719 que indica que el carbonato de hierro se puede combinar con una mezcla de polvo de hierro reducido y un haluro de metal, o un hidróxido metálico alcalino y/o un hidróxido metálico alcalinotérreo u óxido de calcio para proporcionar una composición absorbente de oxígeno. La patente US nº 4.510.162 da a conocer una composición absorbente de oxígeno que contiene partículas de hierro y levaduras mezcladas junto con humedad, en la que dicha humedad la proporciona una solución de agua y vinagre o una mezcla de ácido ascórbico y bisulfato de sodio.

La patente US nº 4.711.741, utiliza hierro junto con halógeno que contiene sales de ácido oxálico como $NaClO_4$ o $NaClO_3$ como una composición para la absorción de oxígeno.

Oxygard es un captador de oxígeno basado en polímeros que contiene aproximadamente un 75% de poliolefina y un 25% de hierro reducido y se encuentra descrito en la patente US nº 5.153.036.

La patente US nº 5.928.560 reivindica una aceleración del índice de absorción de oxígeno en el sistema de hierro por la adición de un ácido, además del agua.

La patente US nº 6.899.822 describe una composición de absorción de oxígeno para utilizar como un componente de un material de envase de plástico, que incluye proporciones de hierro, acidificante y electrolito relativamente suficientes con una concentración alta de estos dos últimos componentes.

La patente US nº 6.780.916 trata sobre una composición de resina de película que forma el poliéster de PET, PEN, PBT y PTT que contiene un captador de oxígeno, el cual incluye partículas de hierro como el metal, preferido entre otros metales, y tiene un tamaño de entre aproximadamente 1 y 70 micrones. Aunque los valores de color y niebla están expuestos para botellas moldeadas por soplado y estiramiento, no hay información disponible sobre la capacidad de captación de oxígeno de la resina.

Las patentes US nº 6.666.988 y 6.508.955 describen paquetes de captación de oxígeno basados en hierro que muestran un índice aumentado de absorción de oxígeno en la presencia de un acelerador que contiene agua. El agregado de un electrolito, ya sea disuelto en agua o agregado como sólido en el paquete de captación de oxígeno, aumenta mucho más el índice de captación de oxígeno. Se sugieren electrolitos como NaCl, $MgCl_2$ y $CaCl_2$.

La patente JP 62-215.010 da a conocer una fibra que neutraliza olores que se obtuvo al tratar fibras termoplásticas con partículas inorgánicas de óxido de hierro bivalente y ácido ascórbico L.

La patente US nº 6.616.861 reivindica un índice acelerado de absorción de oxígeno al introducir una mezcla de alcohol y agua como activación para sistemas de absorción basados en hierro.

La patente US nº 6.586.514 describe composiciones captadoras de oxígeno que incluyen un componente de metal oxidable, un componente electrolito y un componente sólido acidificante, no electrolito. Los ejemplos de metales oxidables desvelados incluir hierro, zinc, aluminio y estaño. Dentro de los ejemplos de componentes electrolitos adecuados se incluyen varios electrolíticos alcalinos, alcalinotérreos y haluro de metal de transición, sulfatos, nitratos, carbonatos, sulfitos y fosfatos, tal como sodio, cloruro, bromuro de potasio, carbonato de calcio, sulfato de magnesio y nitrato cúprico.

Todas las sugerencias de técnicas anteriormente mencionadas requieren que para obtener una absorción suficiente en los envases de barrera activa, sean muchas veces necesarias altas cargas de composiciones captadoras, incluyendo composiciones basadas en partículas de hierro. Esto generalmente requiere que las estructuras de las paredes de las botellas que contienen las composiciones captadoras sean relativamente gruesas, que ocasionan en otras características indeseadas.

A partir de la técnica anterior sobre los captadores de oxígeno basados en hierro, resulta evidente que los captadores de oxígeno basados en hierro se han utilizado mayoritariamente para aplicaciones de envase de productos alimenticios y en pequeñas cantidades para aplicaciones exigentes, como envasado de cerveza, zumos de frutas, ketchup y similares en botellas de poliéster en donde, debido a la naturaleza del producto, el nivel de permeabilidad de oxígeno aceptable es muy bajo.

Las aplicaciones de envase de productos alimenticios necesitan un agente de captación de oxígeno y una combinación de resina, para los alimentos destinados especialmente para el consumo humano, particularmente productos alimenticios sensibles al oxígeno tal como bebidas alcohólicas (por ejemplo, cerveza), bebidas frutales, en donde los niveles de oxígeno permitidos son relativamente muy bajos.

Un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una forma de envase con una composición de captación de oxígeno de la presente invención para almacenar productos alimenticios para el consumo humano.

Otro objetivo de esta invención consiste en proporcionar una composición de captación de oxígeno que no afecte considerablemente el color del artículo, generalmente una botella u otro recipiente de polímero fabricado de la resina que incorpora dicho agente.

Otra objetivo de esta invención consiste en proporcionar dicho agente de captación de oxígeno que llevará a cabo los resultados deseados con cantidades de cargas relativamente menores.

Todavía otro objetivo de esta invención consiste en proporcionar una composición de captación de oxígeno que sea fácil de manejar, almacenar y utilizar, y que no necesite complejas prácticas y precauciones.

El solicitante ha descubierto de manera inesperada que el uso de las partículas finas de hierro en el intervalo de micrones combinadas con partículas de hierro tamaño nanométrico, ya sea solas o junto con un promotor de haluro y un catalizador de sal ácida mejora el índice de absorción de oxígeno de una composición de captación de oxígeno y cumple con los objetivos de esta invención.

De acuerdo a una forma de realización de la invención, se puede obtener inclusive un mayor beneficio al incorporar el captador de oxígeno como mezcla madre en una resina portadora que contiene un componente de barrera pasiva como PTN, una mezcla de aleación de PET con PTN o PET con PBN, y obtener como resultado los beneficios de las propiedades de barreras pasivas y activas contra el oxígeno.

La característica principal de la presente invención es el suministro de una composición de captación de oxígeno que contenga una mezcla prudente de partículas de tamaño micrométrico y tamaño nanométrico, y aditivos dispersos de forma uniforme en una resina portadora no reactiva adecuada, la cual posee un componente de barrera pasiva de una mezcla de aleación de PET con PTN, o PBN o PBT y similares, como una mezcla madre que tiene un punto de fusión menor para facilitar una dispersión más fácil y uniforme del componente activo en un medio de barrera pasiva que actúa como el vehículo.

Por lo tanto, de acuerdo con esta invención, la composición de captación de oxígeno actúa tanto como barrera activa y pasiva, y se activa por la humedad/agua debido a su reacción con el oxígeno.

Todavía otra característica de la presente invención es el desarrollo de una mezcla madre que contiene una resina portadora la cual comprende combinaciones de aleaciones de PET con PTN, PBN o PBT o sus copoliésteres como vehículo y tiene una carga alta máxima (preferentemente de ~ 25%) del captador de oxígeno ya incorporada.

Otra característica de esta invención es tener en la resina portadora utilizada para la mezcla madre, aditivos de barrera pasiva, ámbar u otras composiciones de pigmentos de color y absorbentes de luz ultravioleta que son de vital importancia para las aplicaciones de envasado sensibles como bebidas alcohólicas (por ejemplo, cerveza).

Una característica particular de la presente invención es el beneficio de la acción retardada de la absorción de oxígeno que es ocasionada por la presencia de una mezcla de partículas de hierro de tamaño micrométrico relativamente finas y gruesas, además de las partículas de tamaño nanométrico.

Una característica más de la presente invención es la acción de captación de oxígeno pasiva adicional realizada por la resina portadora, como la aleación de PET con PTN, PBN o PBT y sus combinaciones, pero más preferentemente por la aleación de PTN con mezcla de PET, debido a su excelente acción de barrera pasiva contra los gases.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster que comprende una resina portadora; y una mezcla de partículas de hierro dispersas en dicha resina portadora comprendiendo dicha mezcla de partículas

[i] partículas de hierro de tamaño micrométrico que tienen un tamaño de partícula entre 1 a 50 micrones;

[ii] partículas de hierro de tamaño nanométrico que tienen un tamaño de partícula entre 5 a 50 nanómetros;

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, las partículas de hierro de tamaño micrométrico tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 10 micrones.

De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, las partículas de hierro de tamaño micrométrico tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 15 a 30 micrones.

Además, de acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, las partículas de hierro de tamaño micrométrico comprenden una mezcla de partículas de hierro que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 10 micrones y 15 a 30 micrones.

Preferentemente, la proporción de la cantidad de partículas de hierro en el intervalo de 1 a 10 micrones a la proporción de las partículas en el intervalo de 15 a 30 micrones es de 1:0,10 a 1:0,80.

Preferentemente, la resina portadora es una resina de poliéster.

Preferentemente, la resina portadora es una resina de poliéster con un punto de fusión máximo de la temperatura en el intervalo de 228 a 230ºC.

Preferentemente, la resina portadora es PTN, una aleación de PET con PTN, sus copoliésteres o sus combinaciones, o una aleación de PET con PBN, sus copoliésteres o sus combinaciones en una relación de un máximo de 75:25%.

La relación de la masa de la resina portadora a la masa de dicha mezcla de partículas de hierro puede ser entre 1:0,01 a 1: 0,08 y la relación de la masa de las partículas de hierro de tamaño micrométrico a la masa de las partículas de hierro de tamaño nanométrico puede ser entre 1:0,10 a 1:0,20.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de captación de oxígeno para las resinas de poliéster que comprende

una resina portadora;

una mezcla de partículas de hierro dispersas en dicho portador

comprendiendo dicha mezcla de partículas de hierro

[i] partículas de hierro de tamaño micrométrico que tienen un tamaño de partícula entre 1 a 50 micrones;

[ii] partículas de hierro de tamaño nanométrico que tienen un tamaño de partícula entre 5 a 50 nanómetros;

y por lo menos un acelerador de la reacción de oxidación.

Típicamente, el acelerador de la reacción de oxidación es por lo menos un bisulfito de metal alcalino seleccionado de un grupo de bisulfatos de metal alcalino que consisten de bisulfato de sodio, bisulfato de calcio, bisulfato de potasio y bisulfato de magnesio.

Uno de los aceleradores de la reacción de oxidación preferido es por lo menos un compuesto seleccionado de entre un grupo constituido por bisulfato de sodio y bisulfato de potasio.

De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, el acelerador de la reacción de oxidación es preferentemente un haluro de metal seleccionado de entre un grupo de haluros de metal que consisten en cloruro de bario, cloruro de calcio, cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), cloruro de litio, cloruro de magnesio, bromuro de potasio, cloruro de potasio, yoduro de potasio, bromuro de sodio, cloruro de sodio, yoduro sódico, cloruro de estroncio y cloruro de zinc.

Un acelerador de la reacción de oxidación preferido es por lo menos un haluro de metal seleccionado de entre un grupo constituido por cloruro de sodio y cloruro de potasio.

Más preferentemente, el acelerador de la reacción de oxidación es una mezcla de por lo menos un bisulfuro de metal alcalino y por lo menos un haluro de metal.

De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, el acelerador de la reacción de oxidación comprende por lo menos un ascorbato de metal, preferentemente un ascorbato de metal seleccionado de entre ascorbato de sodio, ascorbato de potasio, ascorbato de magnesio, ascorbato de calcio, ascorbato de zinc y ascorbato de cromo.

El acelerador de la reacción de oxidación puede comprender un acelerador de una mezcla de por lo menos un bisulfato de metal y por lo menos un ascorbato de metal, o una mezcla de por lo menos un haluro de metal alcalino y por lo menos un ascorbato de metal, o una mezcla de por lo menos un bisulfato de metal alcalino, y por lo menos un haluro de metal y por lo menos un ascorbato de metal.

La relación de la masa de la resina portadora a la masa del acelerador de la reacción de oxidación se encuentra preferentemente en el intervalo de 1: 0,001 a 1: 0,01.

De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, las partículas de hierro se tratan previamente con alcoholes C_3 a C_8 seleccionados de entre el grupo constituido por n-propanol, n-butanol, pentanol, hexanol, septanol y octanol, alcohol isopropílico, alcohol isobutílico, alcohol butílico secundario, alcohol butílico terciario, alcohol isopentílico, alcohol pentílico terciario, alcohol neopentílico, alcohol ciclopentílico, alcohol ciclohexilo y alcoholes alílicos, preferentemente en condiciones de reflujo.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de captación de oxígeno para las resinas de poliéster que comprende un portador de resina;

una mezcla de partículas de hierro dispersas en dicho portador,

dicha mezcla de partículas de hierro comprende

[i] partículas de hierro de tamaño micrométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 50 micrones;

[ii] partículas de hierro de tamaño nanométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 5 a 50 nanómetros;

un acelerador de la reacción de oxidación, y

un aditivo de barrera.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de captación de oxígeno para las resinas de poliéster que comprenden un portador de resina;

una mezcla de partículas de hierro dispersas en dicho portador,

comprendiendo dicha mezcla de partículas de hierro

[i] partículas de hierro de tamaño micrométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 50 micrones;

[ii] partículas de hierro de tamaño nanométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 5 a 50 nanómetros;

un acelerador de la reacción de oxidación;

un aditivo de barrera;

un aditivo colorante, y un absorbedor de luz ultravioleta.

El aditivo de barrera es preferentemente por lo menos un aditivo de barrera seleccionado de entre un grupo que contiene partículas de tamaño submicrónico de arcilla y partículas de tamaño submicrónico de sílice.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar una composición de captación de oxígeno para las resinas de poliéster que incluye las etapas que consisten en:

(i) preparar una mezcla de partículas de hierro secas de tamaño micrométrico que tengan un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 50 micrones, y partículas de hierro secas de tamaño nanométrico que tengan un tamaño de partícula en el intervalo de 5 a 50 nanómetros para formar una mezcla de partículas de hierro;

(ii) dispersar de manera sustancialmente uniforme dicha mezcla de partículas de hierro hasta un máximo del 25% en un portador de resina para formar una mezcla madre; y

(iii) almacenar dicha mezcla madre en una atmósfera inerte hasta que sea necesaria para agregar a una resina de poliéster para conferir propiedades de captación de oxígeno.

De acuerdo con un aspecto de esta invención se proporciona un método de preparación de una composición de captación de oxígeno para las resinas de poliéster que comprende las etapas que consisten en

(i) la preparación de una mezcla de partículas de hierro de tamaño micrométrico en el intervalo de 1 a 50 micrones y partículas de hierro de tamaño nanométrico que presentan un tamaño de las partículas en el intervalo de 5 a 50 nanómetros para formar una mezcla de partículas de hierro y la adición de por lo menos una reacción de oxidación acelerador de partículas de hierro a la mezcla para formar una mezcla homogénea seca;

(ii) la dispersión sustancialmente uniforme de dicha mezcla homogénea hasta un máximo de 25% en un portador de resina para formar una mezcla madre, y

(iii) el almacenamiento de dicha mezcla madre en una atmósfera inerte hasta que se precise para añadir a una resina de poliéster.

La mezcla de partículas de hierro o mezcla homogénea es sometida preferentemente a reflujo con alcohol por lo menos un alcohol de entre grupo C_3 a C_8 de los alcoholes y la mezcla resultante se seca hasta los 75 grados Celsius.

La etapa que consiste en dispersar dicha mezcla de partículas de hierro en el portador de resina se puede llevar a cabo al agregar la mezcla de partículas de hierro al portador de resina en una extrusora después de mezclar completamente dicha mezcla de partículas de hierro, mantener la extrusora a una temperatura de entre 260 grados Celsius a 285 grados Celsius, extrudir un filamento de resina portadora dispersada con mezcla de hierro, enfriar el filamento y cortar el filamento en virutas de mezcla madre.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para conferir propiedades de captación de oxígeno a una resina de poliéster que incluye las etapas que consisten en:

(i) preparar una mezcla madre que contenga una composición de captación de oxígeno que comprenda un portador de resina; y una mezcla de partículas de hierro dispersas en dicho portador de resina, comprendiendo dicha mezcla de partículas de hierro

[a] partículas de hierro de tamaño micrométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 50 micrones;

[b] partículas de hierro de tamaño nanométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 5 a 50 nanómetros;

(ii) agregar dicha mezcla madre a la resina de poliéster seca antes de extrusión/moldeo por inyección/moldeo de soplado por estirado de la resina de poliéster de manera que la calidad final de la mezcla de partículas de hierro en la resina de poliéster se encuentre en la zona de 2.500 ppm a 3.500 ppm.

Preferentemente el punto de fusión de la resina portadora es de 228 grados Celsius a 230 grados Celsius y el punto de fusión de la resina de poliéster es de 246 grados Celsius y 250 grados Celsius.

La presente invención proporciona además una resina de poliéster que presenta incorporado una composición de captación de oxígeno como se ha descrito sustancialmente en la presente memoria, y un recipiente definido mediante por lo menos una de las paredes, en la que la pared comprende una resina de poliéster que comprende una composición de captación de oxígeno como se ha descrito sustancialmente en la presente memoria.

Por lo tanto, la presente invención proporciona una composición de captación de oxígeno activa basada en hierro que comprende una mezcla de partículas de hierro de 1 a 50 micrómetros, preferentemente una mezcla de 1 a 10 micrones y de 15 a 30 micrones, junto con partículas de hierro de tamaño nanométrico que tienen un tamaño de partícula de 5 a 50 nanómetros (nm).

Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición de captación de oxígeno que actúa como barrera activa y pasiva, comprendiendo dicha composición un portador de resina, partículas de hierro de tamaño micrométrico y de tamaño nanométrico mezcladas, y de forma opcional por lo menos un bisulfato alcalino y/o un haluro de metal, y/o ácido ascórbico o un ascorbato de metal, y otros aditivos que se desee agregar.

El ascorbato de metal puede ser por lo menos un ascorbato seleccionado de entre un grupo constituido por ascorbato de sodio, ascorbato de potasio, ascorbato de magnesio, ascorbato de calcio, ascorbato de zinc y ascorbato de cromo.

El portador de resina se selecciona preferentemente de una combinación de aleación de Politereftalato de etileno (PET) con naftalato de politrimetileno (PTN), naftalato de polibutileno (PBN), tereftalato de polibutileno (PBT), PET modificado con ácido isoftálico como PETI o sus copoliésteres y sus mezclas de aleaciones, preferentemente PET con PTN o PET con PBN debido a sus excelentes propiedades de barrera pasiva.

La mezcla de partículas de hierro con un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 50 micrones, preferentemente una mezcla de 1 a 10 micrones y de 15 a 30 micrones, junto con partículas de hierro de tamaño nanométrico de 5 a 50 nanómetros (nm), tiene sorpresivamente un índice adicional de absorción de oxígeno mejorado (por sinergia). Con el fin de proporcionar un beneficio adicional, la composición de captación de oxígeno también puede incluir haluros de metal, ascorbatos y bisulfatos de metales alcalinos.

En una forma de realización de la presente invención, la composición de captación de oxígeno comprende un portador en forma de resina de poliéster seleccionada de una aleación de PET con PTN o PBN o sus copoliésteres y sus combinaciones, preferentemente PET con PTN o PET con PBN a un máximo de composición de 75:25%.

En otra forma de realización preferida de la presente invención, el porcentaje del captador de oxígeno que está incorporado en dicha composición es un máximo de 25%.

Todavía en otra forma de realización de la presente invención, se incorpora en dicha composición un electrolito en forma de haluro de metal para facilitar la oxidación de las partículas de hierro y los bisulfatos de metales alcalinos.

Para acelerar la reacción de oxidación, se puede incorporar un componente acídico en dicha composición de captación de oxígeno en forma de bisulfatos de metales alcalinos y ascorbatos de metales alcalinos. Los bisulfatos y los ascorbatos, debido a que son de naturaleza acídica, aceleran la reacción de oxidación del hierro al promover la formación de iones hidronios (H_3O+). El ion hidronio ayuda a extraer los electrones del hierro y facilita la formación de Fe^{2+}, que es un prerrequisito para que su reacción con el oxígeno pueda actuar como el captador de oxígeno. La reacción de oxidación se muestra en la siguiente secuencia.

1. $Fe \rightarrow Fe^2 + 2e^-$

2. $e^- + H_3O \rightarrow H + H_2O$

2a. $4H + O_2 \rightarrow 2H_2O$

3. $4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$

Ventajosamente, las partículas de hierro utilizadas en la presente invención se tratan de forma previa, preferentemente, con alcoholes de C_3 a C_8, preferentemente alcoholes seleccionados de entre Propanol, Butanol y similares, en condiciones de reflujo. Estos alcoholes son reductores eficaces en condiciones de deshidrogenación y ocasionan la renovación de la superficie de las partículas de hierro, es decir, aumentan la exposición del número de átomos de hierro por área de superficie, lo que ayuda a aumentar la eficacia de la oxidación del hierro.

La composición de captación de oxígeno de la presente invención puede estar compuesta de resinas portadoras que contengan cantidades apropiadas de aditivos de barrera, composiciones de color verde, azul y ámbar, absorbentes de luz ultravioleta y similares.

En una forma de realización de la presente invención, dicha composición tiene una capacidad mejorada de absorción de oxígeno de más de 0,4 ml/gm.

En otra forma de realización de la presente invención, la composición de captación de oxígeno que comprende una resina de poliéster se logra mediante el uso de equipos de mezclado en fundido como, por ejemplo, extrusoras de doble tornillo.

Todavía en otra forma de realización de la presente invención, la mezcla madre granulada de la composición de captación de oxígeno se seca y almacena en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno para su uso posterior.

La composición de captación de oxígeno de la presente invención se activa por la presencia de humedad/agua.

De acuerdo con la presente invención, se pueden incorporar cantidades apropiadas de composición de captación de oxígeno en una resina de poliéster seca, preferentemente seleccionada de un grupo constituido por una aleación de PET con PTN o PBN o PBT o sus copoliésteres y combinaciones, preferentemente PET con PBN o PBT y más preferentemente con PTN, antes del moldeo de extrusión/moldeo por inyección/moldeo de soplado por estirado. Las cantidades deben ser tales que la cantidad final de la mezcla de partículas de hierro en la resina de poliéster debe encontrarse en la zona de 2.500 ppm a 3.500 ppm.

Las excelentes propiedades de barrera pasiva contra gases de PTN en comparación con los otros polímeros son muy conocidas.

La Tabla 1 muestra una comparación de la permeabilidad al oxígeno de los diferentes poliésteres. Como portador del captador de oxígeno de la presente invención, se prefiere PTN para la mezcla madre debido a sus propiedades superiores de barrera contra el oxígeno, y la presencia de PTN aumentará la función de la mezcla de partículas de hierro utilizada en la presente invención.

TABLA 1

Comparación de las propiedades de barrera de diferentes poliésteres con el oxígeno

Los valores son para películas orientadas biaxialmente y se expresan en cm^3-mil/100 $pulg.^2$/24 hrs.atm

Tipo de poliéster	Permeabilidad al O_2	% de mejora en barrera al O_2 sobre PET	Veces mejor que (es decir, menor permeabilidad) PET para O_2
PET	4,2	-	-
PTT	3,1	35	1,35
PEN	2,33	80	1,80
PTN	0,525	700	8,00

El captador de oxígeno activo de la presente invención tiene un índice de absorción de oxígeno aumentado y es eficaz en sus aplicaciones con cargas menores, mejorando así las características del envasado, por ejemplo una botella.

De acuerdo con la presente invención, debido a que la composición de captación de oxígeno se activa por el contacto con el agua o vapor de agua, las botellas con paredes simples de monocapas o recipientes realizados en resina de poliéster impregnada con la composición de captación de oxígeno, pueden ser muy útiles para envasar productos alimenticios altamente sensibles al oxígeno, tal como bebidas alcohólicas, zumos de frutas y bebidas saludables, que necesitan que no haya absolutamente nada de oxígeno durante el período de conservación.

Una característica particular de esta invención es que, debido a que parte de la composición es de tamaño nanométrico y de tamaño similar a la longitud de onda de la luz, no afecta la transparencia del recipiente. Además, la presencia de partículas de tamaño nanométrico en la mezcla madre descrita en la presente memoria descriptiva, sorprendentemente también actúa como una barrera pasiva además de su función principal de barrera activa.

La presente invención se ilustra con mayor detalle mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

Se sometieron a reflujo 20 g de polvo de hierro que consiste en una mezcla de partículas de tamaño de ~6 micrones, -24 micrones y 10 nm con una relación de 10:70:20 con n-butanol durante 12 horas. También se agregaron 200 mg de bisulfato de sodio y 80 mg de cloruro de sodio junto con 6 ml de agua y se realizó un reflujo posterior durante 3 horas. Después de esto, se destiló el alcohol y se secó la mezcla de polvo de hierro impregnada con bisulfato y haluro de metal a 75ºC y el polvo seco resultante se almacenó bajo nitrógeno. Se descubrió que el captador de oxígeno seco fue capaz de absorber oxígeno en presencia de humedad.

El componente de la mezcla de partículas de hierro de la composición de captación de oxígeno se incorporó en las preformas de la resina portadora y se probaron las botellas derivadas de ellas para comprobar la absorción de oxígeno mediante el procedimiento de purificación de gas por cromatografía.

En la tabla II a continuación, se muestran los datos de la eficacia del componente de captación de oxígeno de la presente invención en relación con composiciones conocidas, y se evaluaron mediante un procedimiento manométrico especialmente diseñado para proporcionar datos cualitativos de la absorción de oxígeno por el captador de oxígeno, y también mediante el procedimiento de purificación de gas por cromatografía para obtener valores cualitativos en comparación con los valores teóricos.

TABLA II

Eficacia de absorción de oxígeno

N.º de muestra	MUESTRA	AUMENTO DE mmHG en MANÓMETRO	% de 0_2 ABSORBIDO (GC)	OXÍGENO ABSORBIDO ml/g DE LA MUESTRA	OBSERVACIONES
1	Polvo captador de oxígeno (OS) de la presente invención	122 a 147	11 a 60	40 a 42	La prueba acelerada mediante calentamiento a 60ºC no representa el valor de saturación. En situaciones reales se prefiere una reacción lenta
2	Polvo captador de oxígeno (OS) *Amosorb*	60 a 65		0,29	Prueba acelerada
3	Composición de captación de oxígeno de la presente invención como mezcla madre	50 a 55	10 a 15	0,91	Prueba acelerada
4	Composición de captación de oxígeno de la presente invención en preformas	11 a 16	70 a 92	0,18 a 0,83	Los valores son para los niveles de OS de 1.000 a 3.500 ppm en preformas.
5	Preformas con captador de oxígeno *Amosorb*	2 a 5		0,36	3.000 ppm en preformas
6	Composición de OS de la presente invención en botellas		43 a 80	0,32 a 0,74	Los valores son para los niveles de OS de 2.500 a 3.500 ppm en botellas

Observación:
(i) En un manómetro de tubo en U, el aumento de mmHg es directamente proporcional a la cantidad de oxígeno absorbido por el captador de oxígeno.
(ii) Para el procedimiento por cromatografía de gases (GC), las botellas o preformas incorporadas con captadores de oxígeno se reducen a polvo o se cortan en pedazos y se toma una cantidad conocida en un frasco. Después se agrega una cantidad conocida de agua y se calienta a 60ºC durante 2 horas para la aceleración de la absorción de oxígeno. La muestra de aire del espacio del recipiente se analiza mediante GC en intervalos de tiempo definidos.
(iii) La cantidad teórica de oxígeno que puede ser absorbido por el captador de oxígeno está basada en el valor de absorción del oxígeno de 300 ml por gramo de hierro.
(iv) El valor ml/g es otra forma de expresar la capacidad de captación de oxigeno que ayuda a la comparación con los valores publicados para las muestras de captación de oxígeno de la técnica anterior.

En la Tabla III a continuación, se detalla la acción retardada por la presencia de una mezcla de partículas de hierro de tamaño micrométrico como se describe en la presente invención. El ejemplo 1 se repite con diferentes composiciones de la mezcla de partículas de hierro de tamaño micrométrico. No se agregaron partículas de tamaño nanométrico para que pueda apreciarse claramente la influencia de la proporción de diferentes tamaños de partículas micrométricas.

TABLA III

Comparación del índice de absorción de oxígeno por diferentes partículas de hierro de tamaño micrométrico

N.º de serie	Relación de tamaño micrométrico, -6 micrones: -24 micrones	Absorción de oxígeno, cm^3/g de muestra después de 2 horas
1.	100:0	9,52
2.	0:100	22,8
3.	20:80	17,75
4.	30:70	14,92
5.	40:60	11,86

En la tabla podemos observar que el índice de absorción de oxígeno difiere claramente con el tamaño micrométrico y que el índice es menor para el tamaño micrométrico menor. Esta acción retardada es una ventaja para las bebidas alcohólicas en un recipiente, como cerveza, debido a que la capacidad de captación de oxígeno durará todo el período de almacenamiento de la bebida alcohólica y la protege del ingreso de oxígeno.

El captador de oxígeno (OS) incorporado en la mezcla madre con resina portadora se mezcló con PET que posee diferentes aditivos de barrera pasiva y se moldeó por inyección en preformas y posteriormente se moldeó por soplado y estiramiento en botellas. Las preformas y botellas que contienen OS, se probaron mediante GC para conocer su capacidad de absorción de oxígeno. Los resultados se muestran en la tabla IV.

TABLA IV

Absorción de oxígeno por OS en preformas y botellas mediante el procedimiento de GC

N.º de serie	Preformas o botellas	Peso, gramos	Volumen, ml	% de absorción de oxígeno	Ppm de absorción de oxígeno
1	Preforma color ámbar[1]	28	-	27-34	15-18
2	Botella color ámbar[1]	28	500	41-48	23-27
3	Botella color ámbar[1]	20	250	51	24
4	Preforma color ámbar [2]	28	-	42	24
5	Preforma incolora[2]	28	-	40	31
6	Botella color ámbar[2]	28	500	65	23
7	Botella incolora[2]	28	500	61	32
8	Preforma color ámbar[3]	30/33	-	36/38	20/21
9	Botella color ámbar[3]	30	500	44	25
10	Preforma color ámbar[4]	30	-	32	18
11	Botella color ámbar[4]	30	500	45	25

Fórmula de la resina:

1. Captador de oxígeno a 2.400 ppm (24:6 microns de 2.000:400) en resina portadora PET que consiste de un 0,63% de aditivo naftalato

2. Captador de oxígeno a 2.200 ppm (24:6 microns de 2.000:200) en resina portadora PET que consiste de un 5% de ppm PTN

3. Captador de oxígeno a 3.400 ppm en una resina portadora PET que contiene 8% de PTN y 1.000 ppm de nanosilicio como aditivo adicional de barrera pasiva

4. Captador de oxígeno a 3.400 ppm en una resina portadora PET que contiene 8% de PTN y 500 ppm de cada nanosilicio y nanoarcilla como aditivos adicionales de barrera pasiva.

De la tabla se puede obtener el resultado de la absorción de oxígeno del captador de oxígeno en las botellas y por lo general es de 40 a 65% aproximadamente de la absorción teórica, que se entiende como que el hierro que absorbe oxígeno se dispersa en la matriz polimérica y puede no estar disponible fácilmente para combinar con el oxígeno, especialmente en el breve período del tiempo de prueba.

Ejemplo 2

El ejemplo 1 se repitió con la excepción de que la relación de partículas de hierro se cambió a 70:10:20 de 6 micrones, 24 micrones y 10 nm.

Ejemplo 3

El ejemplo 2 se repitió al cambiar la relación de partículas de hierro a 10:20:70 de 6 micrones, 24 micrones y 10 nm.

Ejemplo 4

El ejemplo 1 se repitió al reemplazar NaCl con KCl.

Ejemplo 5

El ejemplo 1 se repitió al reemplazar $KHSO_4$ con $NaHSO_4$.

Ejemplo 6

El ejemplo 1 se repitió al reemplazar NaCl y $KHSO_4$ con KCl y $NaHSO_4$.

Ejemplo 7

El ejemplo 1 se repitió en el que además de los haluros de metal, también se agregaron 20 mg de ascorbato sódico.

En los ejemplos 1 a 7 la resina portadora para crear la mezcla madre fue una aleación de PET-PTN. Las capacidades de captura del oxígeno en estos experimentos siguió el orden Ejemplo 7>1>5>4>2>3>6.

Experimentos similares, es decir, 1 a 7, se llevaron a cabo con aleación de PET-PBN en vez de aleación de PET-PTN. A pesar de que la tendencia de las capacidades de captación de oxígeno fueron las mismas en estos experimentos, se observó que la eficacia de la captación de oxígeno fue de ~10% menos que aquella observada con la aleación de PET-PTN como portador.

También se llevaron a cabo experimentos para juzgar el desempeño de la composición de la captación de oxígeno con diferentes % de composiciones de PTN así como en botellas de diferentes tamaños. Los resultados de la absorción de oxígeno mediante cromatografía de gas se establecen en la Taba V.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA V

Función del captador de oxígeno con variación en el % de PTN y el tamaño de la botella

N.º de serie	Preformas / Botellas	Peso, gramos	Volumen, ml	% de absorción de oxígeno	Ppm de absorción de oxígeno
1	Preforma[1]	28	-	29,76	16.67
2	Botella[1]	28	500	37,50	21.00
3	Preforma[2]	28	-	27,33	15.30
4	Botella[2]	28	500	34,43	19.28
5	Preforma[3]	24	-	34,10	19.10
6	Botella[3]	24	330	43,84	24.55
7	Preforma[3]	28	-	35,95	20.13
8	Botella[3]	28	500	44,18	24.74
9	Preforma[3]	33	-	38,2	21.39
10	Botella[3]	33	650	44,6	24.98

Fórmula de la resina:

[1]. 25% de PTN en partículas Fe OS de resina portadora PET-PTN a 2.500 ppm

[2]. 15% de PTN en partículas Fe OS de resina portadora PET-PTN a 2.500 ppm

[3]. 8% de PTN en partículas Fe OS de resina portadora PET-PTN a 3.400 ppm

Como se puede observar en la Tabla anterior, las diferentes preformas y botellas que contienen el captador de oxigeno muestran suficiente absorción de oxigeno, lo que es satisfactorio teniendo en cuenta la presencia de la mezcla de partículas de hierro del captador de oxígeno bien dispersas en la matriz polimérica.

A partir de la composición de captación de oxígeno de la presente invención surgen varias ventajas:

1. La composición incrementa las tasas de absorción de oxígeno debido a la presencia de partículas de hierro de tamaño nanométrico que son tan pequeñas y su relación de aspecto es tan alta que las propiedades mejoran con menos cargas del captador de oxígeno si se compara con el uso de sólo partículas de tamaño micrométrico.

2. La composición de captación de oxigeno de la presente invención incrementa las propiedades de barrera de la resina de poliéster al disminuir la permeación de las moléculas de gas a través de la matriz de la resina.

3. La composición de captación de oxígeno de la presente invención es de bajo coste y tiene una mayor eficacia.

4. La composición de captación de oxígeno de la presente invención se utiliza para proporcionar recipientes de embalaje con barrera de oxígeno activa y pasiva que incrementan la duración de almacenamiento de productos para consumo humano que son sensibles al oxígeno, al absorber el oxígeno presente en el interior del espacio de aire del recipiente así como de la pared del recipiente, además de absorber el oxígeno que penetra del exterior.

5. En la presente composición, las limitaciones en la forma de coloración, dificultad del soplado de la botella, pérdida de solidez de las botellas y un menor rendimiento de la barrera se superan al adoptar una composición de captación de oxígeno que combine partículas de metal de tamaño nanométrico y micrométrico.

6. En la presente composición, la presencia de partículas de hierro mezcladas de tamaño micrométrico además de las partículas de tamaño nanométrico, ayuda en la acción retardada del captador de oxígeno para encargarse del ingreso de oxígeno durante el almacenamiento prolongado.

7. Los portadores de poliéster, como una aleación de PET con PTN, PBN y PBT, utilizados en la producción de la mezcla madre que contiene el captador de oxígeno también juegan un papel importante debido a su efecto de barrera pasiva al ingreso de oxígeno. La resina portadora preferida es una combinación de aleación de PET-PTN debido a sus excelentes propiedades de barrera.

8. Las partículas de Os basadas en Fe en la resina portadora de PET-PTN son estables y en una botella se activan mediante el agua, por lo que proporcionan un período de almacenamiento razonable para la resina y la botella.

REIVINDICACIONES

1. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster que comprende

un portador de resina; y

una mezcla de partículas de hiero dispersa en dicho portador de resina

comprendiendo dicha mezcla de partículas de hierro

[i] partículas de hierro de tamaño micrométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 50 micrones;

[ii] partículas de hierro de tamaño nanométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 5 a 50 nanómetros.

2. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según la reivindicación 1, en la que la mezcla de partículas de hierro de tamaño micrométrico comprende partículas que tengan un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 10 micrones.

3. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según la reivindicación 1, en la que la mezcla de partículas de hierro de tamaño micrométrico comprende partículas que tengan un tamaño de partícula en el intervalo de 15 a 30 micrones.

4. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la partículas de tamaño micrométrico comprenden una mezcla de partículas de hierro que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 10 micrones y 15 a 30 micrones.

5. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según la reivindicación 4, en la que la relación de la cantidad de partículas de hierro en el intervalo de 1 a 10 micrones a la relación de las partículas en el intervalo de 15 a 30 micrones es de 1:0,10 a 1:0,80.

6. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación de la masa de las partículas de hierro de tamaño micrométrico a la masa de las partículas de hierro de tamaño nanométrico está en el intervalo de 1: 0,10 a 1:0,20.

7. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación de la masa de la resina portadora a la masa de dicha mezcla de las partículas de hierro está en el intervalo de 1:0,01 a 1:0,08.

8. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina portadora es una resina de poliéster que tiene un punto de fusión máximo en el intervalo de 228 a 230ºC.

9. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina portadora es una aleación de PET con naftalato de politrimetileno (PTN), sus copoliésteres o sus combinaciones.

10. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la resina portadora es una aleación de PET con PBN, sus copoliésteres o sus combinaciones.

11. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según la reivindicación 9 ó 10, en la que la resina portadora es PET con PBN o PTN en una relación de un máximo de 75:25%.

12. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la resina portadora es PTN.

13. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster que comprende

un portador de resina;

una mezcla de partículas de hierro dispersa en dicho portador

comprendiendo dicha mezcla de partículas de hierro

[i] partículas de hierro de tamaño micrométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 50 micrones;

[ii] partículas de hierro de tamaño nanométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 5 a 50 nanómetros; y

un acelerador de la reacción de oxidación.

14. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según la reivindicación 13, en la que el acelerador de la reacción de oxidación comprende por lo menos un bisulfato de metal alcalino seleccionado de entre un grupo de bisulfatos de metal alcalino constituido por bisulfato de sodio, bisulfato de calcio, bisulfato de potasio y bisulfato de magnesio.

15. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según la reivindicación 14, en la que el acelerador de la reacción de oxidación comprende por lo menos un compuesto seleccionado de entre un grupo constituido por bisulfato de sodio y bisulfato de potasio.

16. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según la reivindicación 13, en la que el acelerador de la reacción de oxidación comprende un haluro de metal.

17. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según la reivindicación 16, en la que el acelerador de la reacción de oxidación comprende por lo menos un haluro de metal seleccionado de entre un grupo de haluros de metal constituido por cloruro de bario, cloruro de calcio, cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), cloruro de litio, cloruro de magnesio, fluoruro de magnesio, bromuro de potasio, cloruro de potasio, yoduro de potasio, bromuro de sodio, cloruro de sodio, yoduro de sodio, cloruro de estroncio y cloruro de zinc.

18. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según la reivindicación 17, en la que el acelerador de la reacción de oxidación comprende por lo menos un haluro de metal seleccionado de entre un grupo constituido por cloruro de sodio y cloruro de potasio.

19. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, en la que el acelerador de la reacción de oxidación comprende una mezcla de por lo menos un bisulfato de metal alcalino y por lo menos un haluro de metal.

20. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según la reivindicación 13, en la que el acelerador de la reacción de oxidación comprende el ácido ascórbico.

21. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según la reivindicación 13, en la que el acelerador de la reacción de oxidación comprende por lo menos un ascorbato de metal.

22. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según la reivindicación 21, en la que el acelerador de la reacción de oxidación comprende por lo menos un ascorbato de metal seleccionado de entre un grupo constituido por ascorbato de sodio, ascorbato de potasio, ascorbato de magnesio, ascorbato de calcio, ascorbato de zinc y ascorbato de cromo.

23. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 y 21 a 22, en la que el acelerador de la reacción de oxidación comprende una mezcla de por lo menos un bisulfato de metal alcalino y por lo menos un ascorbato de metal.

24. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 13, 16 a 18 y 21 a 22, en la que el acelerador de la reacción de oxidación comprende una mezcla de por lo menos un haluro de metal alcalino y por lo menos un ascorbato de metal.

25. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19 y 21 a 23, en la que el acelerador de la reacción de oxidación comprende una mezcla de por lo menos un bisulfato de metal alcalino, por lo menos un haluro de metal y por lo menos un ascorbato de metal.

26. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 25, en la que la relación de la masa de la resina portadora a la masa del acelerador de la reacción de oxidación está en el intervalo de 1:0,001 a 1:0,01.

27. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las partículas de hierro se tratan previamente con un alcohol C_3 a C_8 seleccionado de entre un grupo constituido por n-propanol, n-butanol, pentanol, hexanol, septanol y octanol, alcohol isopropílico, alcohol isobutílico, alcohol butílico secundario, alcohol butílico terciario, alcohol isopentílico, alcohol pentílico terciario, alcohol neopentílico, alcohol ciclopentílico, alcohol ciclohexílico y alcoholes alílicos.

28. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según la reivindicación 27, en la que las partículas de hierro se tratan previamente con alcohol C_3 a C_8 bajo condiciones de reflujo.

29. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster que comprende

un portador de resina;

una mezcla de partículas de hierro dispersa en dicho portador

comprendiendo dicha mezcla de partículas de hierro

[i] partículas de hierro de tamaño micrométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 50 micrones;

[ii] partículas de hierro de tamaño nanométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 5 a 50 nanómetros;

un acelerador de la reacción de oxidación; y

un aditivo de barrera.

30. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster que comprende

un portador de resina;

una mezcla de partículas de hierro dispersa en dicho portador

comprendiendo dicha mezcla de partículas de hierro

[i] partículas de hierro de tamaño micrométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 50 micrones;

[ii] partículas de hierro de tamaño nanométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 5 a 50 nanómetros;

un acelerador de la reacción de oxidación;

un aditivo de barrera;

un aditivo colorante, y un absorbedor de luz ultravioleta.

31. Composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según la reivindicación 29 ó 30, en la que el aditivo de barrera comprende por lo menos un aditivo de barrera seleccionado de entre un grupo constituido por partículas de tamaño submicrónico de arcilla y partículas de tamaño submicrónico de sílice.

32. Método de preparación de una composición de captación de oxígeno para las resinas de poliéster que comprende las etapas que consisten en

(i) preparar una mezcla de partículas de hierro secas de tamaño micrométrico que tengan un tamaño de partícula de 1 a 50 micrones y partículas de hierro secas tamaño nanométrico que tengan un tamaño de partícula de 5 a 50 nanómetros para formar una mezcla de partículas de hierro;

(ii) dispersar de manera sustancialmente uniforme dicha mezcla de partículas de hierro hasta un máximo del 25% en un portador de resina para formar una mezcla madre; y

(iii) almacenar dicha mezcla madre en una atmósfera inerte hasta que sea necesaria para agregar a una resina de poliéster.

33. Método de preparación de una composición de captación de oxígeno para las resinas de poliéster que comprende las etapas que consisten en

(i) preparar una mezcla de partículas de hierro secas de tamaño micrométrico que tengan un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 50 micrones y partículas de hierro secas de tamaño nanométrico que tengan un tamaño de partícula en el intervalo de 5 a 50 nanómetros para formar una mezcla de partículas de hierro y agregar por lo menos un acelerador de la reacción de oxidación a la mezcla de partículas de hierro para formar una mezcla seca homogénea;

(ii) dispersar de manera sustancialmente uniforme dicha mezcla homogénea hasta un máximo del 25% en un portador de resina para formar una mezcla madre; y

(iii) almacenar dicha mezcla madre en una atmósfera inerte hasta que sea necesaria para agregar a una resina de poliéster.

34. Método de preparación de una composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según la reivindicación 32 ó 33, en el que la mezcla de partículas de hierro o la mezcla homogénea se sometió a reflujo con por lo menos un alcohol de entre el grupo C3 a C8 de alcoholes y la mezcla resultante se seca hasta 75 grados Celsius.

35. Método de preparación de una composición de captación de oxígeno para resinas de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 34, en la que la etapa que consiste en dispersar dicha mezcla de partículas de hierro en el portador de resina se realiza al agregar la mezcla de partículas de hierro al portador de resina en una extrusora después de mezclar dicha mezcla de partículas de hierro, mantener la extrusora a una temperatura de entre 260 grados Celsius y 285 grados Celsius, extrudir un filamento de resina portadora dispersa con mezcla de hierro, enfriar el filamento y cortar el filamento en virutas de mezcla madre.

36. Método de conferir propiedades de captación de oxígeno a una resina de poliéster que comprende las etapas que consisten en

(i) preparar una mezcla madre que contiene una composición de captación de oxígeno que comprende un portador de resina; y una mezcla de partículas de hierro dispersa en dicho portador de resina, comprendiendo dicha mezcla de partículas de hierro

[a] partículas de hierro de tamaño micrométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 50 micrones;

[b] partículas de hierro de tamaño nanométrico que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 5 a 50 nanómetros;

(ii) agregar dicha mezcla madre a la resina de poliéster seca antes de extrusión/moldeo por inyección/moldeo por soplado y estirado de la resina de poliéster de manera que la calidad final de la mezcla de partículas de hierro en la resina de poliéster sea de 2.500 ppm a 3.500 ppm.

37. Método de conferir propiedades de captación de oxígeno a una resina de poliéster según la reivindicación 36, en el que el punto de fusión de la resina portadora es de 228 grados Celsius a 230 grados Celsius y el punto de fusión de la resina de poliéster es de 246 grados Celsius a 250 grados Celsius.

38. Resina de poliéster que incorpora una composición de captación de oxígeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31.

39. Recipiente definido mediante por lo menos una pared, en el que la pared comprende una resina de poliéster que comprende una composición de captación de oxígeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31.