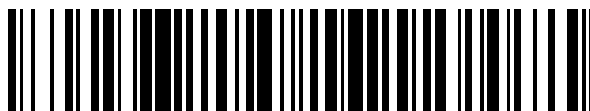


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 146**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/20** (2006.01)  
**C08G 65/332** (2006.01)  
**C08G 65/334** (2006.01)  
**B65D 81/26** (2006.01)  
**C09K 15/10** (2006.01)  
**C08K 5/098** (2006.01)  
**C08K 5/42** (2006.01)  
**C08L 71/02** (2006.01)  
**C09K 15/06** (2006.01)  
**C09K 15/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2015 PCT/US2015/010832**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2015 WO15108781**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2015 E 15701454 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 3094663**

54 Título: **Composiciones de captación de oxígeno para contenedores de plástico**

30 Prioridad:

**16.01.2014 US 201414157050**

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

**31.10.2018**

73 Titular/es:

**GRAHAM PACKAGING COMPANY, L.P. (100.0%)  
700 Indian Springs Drive  
Lancaster, PA 17601, US**

72 Inventor/es:

**AKKAPEDDI, MURALI, K. y  
LYNCH, BRIAN, A.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 688 146 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de captación de oxígeno para contenedores de plástico

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a composiciones útiles para la captación de oxígeno. La invención también se refiere a composiciones sustancialmente transparentes que comprenden un polímero base, un componente orgánico oxidable y un metal de transición en el estado de oxidación positiva. La invención también se dirige a usos de tales composiciones en la construcción de envases para materiales sensibles al oxígeno.

Se conoce en la técnica la inclusión de un captador de oxígeno en la estructura de los envases para la protección de materiales sensibles al oxígeno. Se cree que tales captadores reaccionan con el oxígeno que queda atrapado en el envase o que penetra desde el exterior del envase, extendiéndose así a la vida útil del contenido del envase. Estos envases incluyen películas, botellas, contenedores y similares. Los alimentos, bebidas (tales como cerveza y zumos de fruta), cosméticos, medicinas y similares son particularmente sensibles a la exposición al oxígeno y requieren altas propiedades de barrera contra el oxígeno para preservar la frescura del contenido del envase y evitar cambios en el sabor, textura y color.

Se sabe que el uso de ciertas poliamidas en combinación con un metal de transición es útil como material captador de oxígeno. Una poliamida particularmente útil es MXD6 que contiene residuos de meta-xileno en la cadena del polímero. Véase, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos Nos. 5.639.815; 5.049.624; y 5.021.515.

Otros captadores de oxígeno incluyen sulfito de potasio (patente de Estados Unidos No. 4.536.409), hidrocarburos insaturados (patente de Estados Unidos No. 5.211.875) y derivados de ácido ascórbico (patente de Estados Unidos No. 5.075.362).

Las patentes de Estados Unidos Nos. 6.083.585 y 6.558.762 de Cahill divulgan las composiciones poliéstericas captadoras de oxígeno en las que el componente captador de oxígeno es polibutadieno y el catalizador para el material captador de oxígeno es de sales de metales de transición.

La patente de Estados Unidos No. 6.423.776 de Akkapeddi divulga el uso de polidienos oxidables o poliéteres oxidables como captadores de oxígeno en mezclas con poliamidas.

La patente de Estados Unidos No. 6.254.803 de Matthews divulga el uso de polímeros que tienen al menos un grupo ciclohexenilo o funcionan como captadores de oxígeno.

La patente de Estados Unidos No. 3.864.287 divulga un proceso para polimerizar tetrahidrofurano en presencia de anhídrido de ácido orgánico, sal de superácido y ácido sulfúrico.

El documento WO 2012/154379 A1 divulga composiciones útiles para la captación de oxígeno, composiciones que comprenden: un polímero base de poliéster, al menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico, al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente dicho metal en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm, y al menos un compuesto activador seleccionado del grupo que consiste en: (i) un ionómero de poliéster que contiene una unidad estructural sulfoisofalato, (ii) un derivado de poliol y (iii) una N-hidroxiimida, en donde al menos un compuesto orgánico oxidable no polimérico está presente en una cantidad de 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, y en donde al menos un compuesto activador está presente en una cantidad de 0,01 a 5 por ciento en peso de la composición.

El documento WO 01/10947 A1 divulga composiciones captadoras de oxígeno que comprenden un catalizador de oxidación y al menos un poliéter seleccionado del grupo que consiste en poli(alquilenglicol)es no sustituidos que tienen cadenas alquilenas de 1 a 3 átomos de carbono, poli(alquilenglicol)es sustituidos o no sustituidos que tienen cadenas de alquilenas de al menos 4 átomos de carbono, copolímeros de poli(alquilenglicol)es, mezclas que contienen poli(alquilenglicol)es y mezclas de los mismos.

El documento WO 2010/128526 A2 divulga una composición de resina polimérica basada en el captador de oxígeno activo para la barrera contra el oxígeno. Esta composición captadora de oxígeno comprende un componente poliésterico, un componente polimérico orgánico oxidable y un componente que porta un catalizador de oxidación unido a un polímero.

En capas de barrera de superficies de empaquetamiento que están hechas de mezclas de un material captador de oxígeno polimérico tal como el descrito en la técnica anterior, en una resina polimérica base tal como PET, puede producirse una turbidez indeseable debido a la inmiscibilidad de los materiales captadores poliméricos en PET. Es un hecho bien conocido que las mezclas de polímeros de estructuras químicas diferentes resultan invariablemente en una separación de fases debido a su incompatibilidad segmentaria mutua. La separación de fases es la causa principal de la turbidez en tales mezclas.

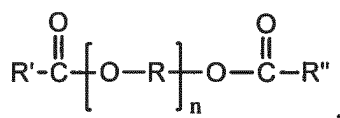
Un enfoque para minimizar la turbidez en las mezclas de polímeros es el uso de compatibilizadores o agentes interfaciales que mejoran la dispersabilidad del captador polimérico en el polímero base. Sin embargo, este enfoque, si bien puede reducir algo, no elimina la turbidez y, por lo tanto, no se puede lograr la alta transparencia deseada. Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de materiales mejorados tales como compuestos u oligómeros orgánicos de menor peso molecular que proporcionen una alta capacidad de captación de oxígeno cuando se mezclan en PET para formar recipientes mientras se mantiene una transparencia sustancial. En principio, los compuestos orgánicos de bajo peso molecular de polaridad adecuada pueden ser miscibles en polímeros base tales como PET debido a su tamaño molecular que les permite penetrar en el volumen libre que existe entre los segmentos de la cadena de polímero base y permanecer verdaderamente solubles debido a interacciones moleculares favorables. De manera similar, se espera que los materiales oligoméricos orgánicos polares que tienen un peso molecular suficientemente alto (PM > 400) para que no puedan migrar del PET, aún tengan un peso molecular suficientemente bajo (es decir, PM de < 4000) para evitar la separación de fases, sean casi miscibles en PET.

Además del aspecto, otro problema experimentado con los captadores de oxígeno de la técnica anterior es que, una vez que se incorporan en recipientes de plástico, requieren un período de inducción (es decir, un retraso de tiempo) antes del inicio de la captación de oxígeno. Por ejemplo, en recipientes moldeados que emplean diamidas tales como, por ejemplo, dibenciladipamida (DBA) como captadores de oxígeno, el período de inducción puede ser de al menos tres meses a temperatura y humedad ambiente o al menos cuatro semanas a temperatura elevada (38°C) y humedad (85% de HR) después de que las botellas se llenan con agua desoxigenada. Este período de inducción no es aceptable en la práctica comercial real, donde los envases de plástico se preparan y se llenan inmediatamente (o poco después) con un producto alimenticio o bebida sensible al oxígeno. La captación de oxígeno debe ocurrir inmediatamente después del llenado para proteger el sabor y las cualidades nutritivas de los productos alimenticios y/o bebidas contenidos en los mismos.

Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de composiciones eficaces de captación de oxígeno que satisfagan los requisitos de transparencia del recipiente y eliminen cualquier período de inducción para la captación de oxígeno de manera que no se necesite un envejecimiento o acondicionamiento prolongado de los recipientes formados.

Breve resumen de la invención

La presente invención proporciona una composición que comprende: a) un polímero base de poliéster; b) al menos un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable que tiene la fórmula

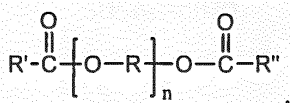


en la que, R es una cadena alquileno sustituida o no sustituida que tiene de 2 a 10 átomos de carbono; R' y R'' son cada uno independientemente un grupo ácido alquilsulfónico o una sal metálica del mismo, un grupo ácido arilsulfónico o una sal metálica del mismo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, y n es de 4 a 100 y c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente dicho metal en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm, en donde al menos un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable está presente en una cantidad de 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición, en la que al menos uno de R' y R'' es (1) un grupo ácido alquilsulfónico o un sal metálica del mismo o (2) un grupo ácido arilsulfónico o una sal metálica del mismo.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una superficie para un empaque que comprende al menos una capa, comprendiendo dicha capa una composición de una de las reivindicaciones 1 a 9.

En otro aspecto más, la presente invención proporciona una composición que comprende:

- a) un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable que tiene la fórmula como en la reivindicación 1,
- b) al menos un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable que tiene fórmula



en la que,

R es una cadena de alquilenno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 10 átomos de carbono;

R' y R'' son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono;  
n es de 4 a 100;

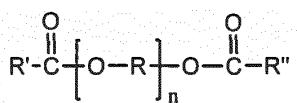
5 y

c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente dicho metal en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm,

10 en donde al menos un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable está presente en una cantidad de 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición.

Todavía en otro aspecto más, la presente invención proporciona una composición que comprende:

15 a) un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable que tiene fórmula



en la que,

20 R es una cadena de alquilen sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 10 átomos de carbono;  
R' y R'' son cada uno independientemente un grupo ácido alquilsulfónico o una sal metálica del mismo, un grupo ácido arilsulfónico o una sal metálica del mismo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono;  
25 n es de 4 a 100,

donde al menos uno de R' y R'' es (1) un grupo ácido alquilsulfónico o una sal metálica del mismo o (2) un grupo ácido arilsulfónico o una sal metálica del mismo;

30 b) al menos un poli(alquilen éter) oligomérico oxidable que tiene la fórmula



en la que,

35 R es una cadena de alquilen sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 10 átomos de carbono; y  
n es de 4 a 100; y

c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente dicho metal en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm,

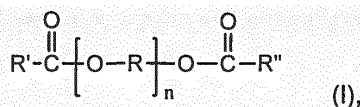
40 en donde al menos un poli(alquilen éter)- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable está presente en una cantidad de 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición.

Breve descripción de los dibujos

45 La Figura 1 es un espectro de FTIR de un diéster de PTMEG oligomérico con una función de acuerdo con la presente invención como se detalla en el Ejemplo 1;  
La Figura 2 es un espectro de RMN de un diéster de PTMEG oligomérico con una función de acuerdo con la presente invención como se detalla en el Ejemplo 1; y  
50 La Figura 3 es un gráfico que ilustra el rendimiento de captación de oxígeno de las composiciones de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

55 La presente invención se refiere a composiciones que son útiles en la fabricación de envases para materiales sensibles al oxígeno. En algunas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable de Fórmula I:



en la que, R es una cadena alquileo sustituida o no sustituida que tiene de 2 a 10 átomos de carbono; R' y R'' son cada uno independientemente un grupo ácido alquilsulfónico o una sal metálica del mismo, un grupo ácido arilsulfónico o una sal metálica del mismo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, y n es de 4 a 100. Los pesos moleculares de estos oligómeros oxidados de poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oscilan típicamente de  $\geq 400$  a  $\leq 4.000$ . Al menos uno de R' y R'' es o bien (1) un grupo ácido alquilsulfónico o una sal metálica del mismo o (2) un grupo ácido arilsulfónico o una sal metálica del mismo.

En otras realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden un polímero a base de poliéster, el poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable de Fórmula I, y un metal de transición en un estado de oxidación positivo, en donde la composición exhibe excelentes propiedades de captación de oxígeno así como una excelente transparencia (es decir, falta de turbidez) cuando se moldea por soplado, por ejemplo, a partir de una preforma en un recipiente de monocapa mediante un proceso de moldeo por inyección, estiramiento y soplado. La composición de la presente invención preferiblemente no requiere un período de inducción antes de cualquier captación significativa de oxígeno.

#### Polímero base

Las composiciones de la presente invención comprenden al menos un polímero base. Como se usa en el presente documento, el término "polímero base" se refiere a un componente polimérico de un recipiente de la presente invención que proporciona la estructura y las propiedades mecánicas del recipiente. El término "polímero base" es sinónimo del término "polímero estructural", que se usa comúnmente en la técnica.

El polímero base es un poliéster. En ciertas realizaciones, los polímeros de poliéster de la invención son termoplásticos y, por lo tanto, la forma de las composiciones no está limitada y pueden incluir una composición en la polimerización en fase fundida, tal como un gránulo amorfo, tal como un polímero sólido, tal como una partícula semicristalina, tal como una composición de materia en una zona de procesamiento en estado fundido, tal como una preforma de botella, o en forma de una botella moldeada por soplado u otros artículos. En ciertas realizaciones preferidas, el poliéster es tereftalato de polietileno (PET).

Los ejemplos de polímeros de poliéster adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros de tereftalato de polietileno modificados con uno o más modificadores de ácido policarboxílico en una cantidad acumulativa de menos de 15% en moles, o 10% en moles o menos, u 8% en moles o menos, o uno o más modificadores de compuestos hidroxílicos en una cantidad de menos de 60% en moles, o menos de 50% en moles, o menos de 40% en moles, o menos de 15% en moles, o 10% en moles o menos, u 8% en moles o menos (colectivamente denominados en forma breve como "PET") y homopolímeros y copolímeros de naftalato de polietileno modificados con una cantidad acumulativa de menos de 15% en moles, o 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 40% en moles, o menos de 15% en moles, o 10% en moles o menos, u 8% en moles o menos de uno o más modificadores de compuestos hidroxilados (colectivamente denominado aquí "PEN") y mezclas de PET y PEN. Un compuesto modificador de ácido policarboxílico o compuesto de hidroxilo es un compuesto distinto del compuesto contenido en una cantidad de al menos 85% en moles. El polímero de poliéster preferido es tereftalato de polialquileno, y el más preferido es PET.

En algunas realizaciones, el polímero de poliéster contiene al menos 90% en moles de unidades repetitivas de tereftalato de etileno, y en otras realizaciones, al menos 92% en moles, y en otras formas de realización, o al menos 94% en moles, con base en los moles de todas las unidades repetidas en los polímeros de poliéster.

Además de un componente diácido de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o sus mezclas, el componente o componentes 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 de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferiblemente de 8 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles de un componente o componentes ácidos son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexano dicarboxílico, ácido ciclohexano diacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y similares, siendo los más preferidos ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y ácido ciclohexano dicarboxílico. Debe entenderse que el uso de los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres y cloruros de ácido

de estos ácidos se incluye en el término "ácido policarboxílico". También es posible que ácidos policarboxílicos trifuncionales y de orden superior modifiquen el poliéster.

El componente hidroxilo está hecho de compuestos que contienen 2 o más grupos hidroxilo capaces de reaccionar con un grupo ácido carboxílico. En algunas realizaciones preferidas, los compuestos hidroxilo preferidos contienen 2 o 3 grupos hidroxilo. Ciertas realizaciones preferidas, tienen 2 grupos hidroxilo. Estos compuestos hidroxilo incluyen dioles de alcano C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, tales como etilenglicol, propanodiol y butanodiol, entre los cuales el etilenglicol es el más preferido para aplicaciones en contenedores. Además de estos dioles, otro componente o componentes modificadores del compuesto hidroxílico pueden incluir dioles tales como dioles cicloalifáticos que tienen preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que tienen preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de dichos dioles incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propano-1,3-diol y butano-1,4-diol (que se consideran dioles modificadores si los residuos de etilenglicol están presentes en el polímero en una cantidad de al menos 85% en moles con base en los moles de todos los residuos de compuestos de hidroxilo); pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); neopentilglicol; 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropan-diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclo hexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxi propoxifenil)-propano. Típicamente, los poliésteres como el tereftalato de polietileno se preparan mediante la reacción de un glicol con un ácido dicarboxílico como ácido libre o su éster dimetílico para producir un monómero de éster y/u oligómeros, que luego se policondensan para producir el poliéster.

En algunas realizaciones preferidas, los modificadores incluyen ácido isoftálico, ácido naftalénico dicarboxílico, anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, 1,4-ciclohexanodimetanol y dietilenglicol. La cantidad del polímero de poliéster en la composición de polímero de poliéster formulada varía desde más de 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% en peso y hasta 99,90% en peso, con base en el peso combinado de todos los polímeros de poliéster y todos los polímeros de poliamida. Las composiciones poliméricas de poliéster formuladas también pueden incluir mezclas de composiciones poliméricas de poliéster formuladas con otros polímeros termoplásticos tales como policarbonato. En algunas composiciones preferidas, el poliéster comprende la mayoría de las composiciones de la invención, y en algunas realizaciones, el poliéster está presente en una cantidad de al menos 80% en peso, o al menos 90% en peso, con base en el peso de la composición (excluyendo rellenos, compuestos inorgánicos o partículas, fibras, modificadores de impacto u otros polímeros que sirven como modificadores de impacto o que forman una fase discontinua tal como la que se puede encontrar en bandejas de almacenamiento de alimentos en frío).

Las composiciones poliéstericas se pueden preparar mediante procedimientos de polimerización conocidos en la técnica, suficientes para efectuar la esterificación y policondensación. Los procedimientos de fabricación de poliéster en fase fundida incluyen condensación directa de un ácido dicarboxílico con el diol, opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguido de policondensación en el prepolímero y zonas de acabado en presencia de un catalizador de policondensación; o intercambio de éster usualmente en presencia de un catalizador de transesterificación en la zona de intercambio de éster, seguido de prepolimerización y acabado en presencia de un catalizador de policondensación, y cada uno de ellos puede estar opcionalmente en estado sólido de acuerdo con métodos conocidos.

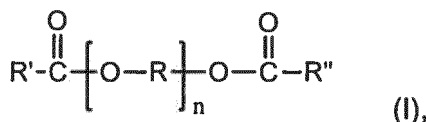
Se pueden usar otros compuesto a base de polímeros con la presente invención. Un ejemplo es el polipropileno.

En algunas realizaciones de la presente invención, las composiciones poliéstericas del polímero base comprenden menos de 40 ppm de fósforo, preferiblemente menos de 30 ppm de fósforo, más preferiblemente menos de 20 ppm de fósforo, aún más preferiblemente menos de 10 ppm de fósforo, y más preferiblemente el polímero base de poliéster está sustancialmente libre de fósforo. Como se utiliza en el presente documento, el término "sustancialmente libre de fósforo" significa de 0 a 1 ppm de fósforo total. Las resinas de PET típicas para elaboración de botellas comprenden más de 40 ppm de fósforo en forma de ácido fosfórico o fosfónico, que se usan típicamente como aditivo estabilizante durante el proceso de formación de la resina. Sin pretender imponer ninguna teoría particular, se cree que el fósforo interfiere con el cobalto (u otro metal de transición) y dificulta significativamente la eficacia del cobalto (u otro metal de transición) para actuar como un catalizador de oxidación y el resultado es un período de inducción de uno a tres meses antes de que se pueda detectar la captación de oxígeno en una botella moldeada por soplado. Los envases de poliéster que comprenden un polímero base de poliéster de menos de 40 ppm de fósforo mezclado con un componente orgánico oxidable tal como, por ejemplo, los descritos a continuación, presentan sorprendentemente excelentes propiedades de captación de oxígeno sin un período de inducción como se esperaba en la técnica. Las resinas de PET "bajas en fósforo" adecuadas están disponibles comercialmente e incluyen, por ejemplo, DAK Laser+ L44A y L44B, que están disponibles a través de DAK Americas LLC, Chadds Ford, PA 19317, EE.UU. Un experto en la técnica sabrá cómo fabricar resinas de poliéster que están sustancialmente libres de fósforo.

En realizaciones preferidas, la resina base de poliéster también está sustancialmente libre de titanio. También se ha descubierto que el titanio puede interferir con el catalizador de oxidación.

## Componente oligomérico orgánico oxidable

Las composiciones de la presente invención también comprenden un componente orgánico oligomérico oxidable. Se prefiere que el componente orgánico oligomérico oxidable de la presente invención tenga un alto grado de afinidad por los poliésteres, el polímero base preferido. Preferiblemente, el compuesto orgánico oligomérico oxidable es un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico de Fórmula I:



en la que, R es una cadena alquilen sustituida o no sustituida que tiene de 2 a 10 átomos de carbono; R' y R'' son cada uno independientemente un grupo ácido alquilsulfónico o una sal metálica del mismo, un grupo ácido arilsulfónico o una sal metálica del mismo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, y n es de 4 a 100. Los pesos moleculares de estos oligómeros oscilan preferiblemente de  $\geq 400$  a  $\leq 4.000$ . En realizaciones preferidas, al menos uno de R' y R'' es (1) un grupo ácido alquilsulfónico o una sal metálica del mismo o (2) un grupo ácido arilsulfónico o una sal metálica del mismo.

Como se usa en el presente documento, el término "alquilen" se refiere a un grupo alquilo que une al menos otros dos grupos, es decir, un radical hidrocarbonado divalente de 1 a 6 átomos de carbono. En cuanto al alquilo, el grupo alquilen puede ser lineal o ramificado. Por ejemplo, un alquilen de cadena lineal puede ser el radical bivalente de  $-(\text{CH}_2)_m-$ , donde m es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10. Los grupos alquilen incluyen, pero no se limitan a, metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno y hexileno.

Como se usa en el presente documento, el término "alifático" se refiere a un grupo alquilo sustituido o no sustituido. Los grupos alquilo tienen cadenas lineales y ramificadas. En algunas realizaciones, los alquilos tienen de 1 a 18 átomos de carbono, de 1 a 13 átomos de carbono, o de 1 a 6 átomos de carbono, a menos que se especifique explícitamente lo contrario. Los grupos alquilo incluyen, pero no están limitados a metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 1-butilo y t-butilo. Específicamente incluidos dentro de la definición de "alifático" están aquellas cadenas hidrocarbonadas alifáticas que están opcionalmente sustituidas.

Como se usa en este documento, el término "aromático" o "arilo" se define aquí como una unidad estructural carbocíclica de hasta 20 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos aromáticos tienen 6-20 átomos de carbono o 6-14 átomos de carbono. Los grupos aromáticos pueden ser un anillo único (monocíclico) o múltiples anillos (bicíclicos, hasta tres anillos) fusionados juntos o unidos covalentemente. Cualquier posición de anillo adecuada de la unidad estructural arilo puede estar unida covalentemente a la estructura química definida. Los grupos arilo incluyen, pero sin limitación, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, dihidronaftilo, tetrahidronaftilo, bifenilo, antrilo, fenantrilo, fluorenilo, indanilo, bifenilenilo, acenaftenilo y acenaftenilenilo. En algunas realizaciones, fenilo es un arilo preferido. Los grupos arilo también pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes.

Los sustituyentes opcionales para grupos alquilo, alquilen o arilo son bien conocidos por los expertos en la técnica. Estos sustituyentes incluyen alquilo, alcoxi, ariloxi, hidroxilo, acetilo, ciano, nitro, glicerilo y carbohidrato, o dos sustituyentes tomados juntos pueden estar unidos como un grupo alquilen para formar un anillo.

Como se usa en este documento, el término "oligómero" u "oligomérico" se refiere a un polímero de peso molecular relativamente bajo en el que el número de unidades repetitivas está entre dos y diez, por ejemplo, de dos a ocho, de dos a seis, o de dos a cuatro. En un aspecto, una colección de oligómeros puede tener un número promedio de unidades repetitivas de dos a diez, por ejemplo, de dos a ocho, de dos a seis, o de dos a cuatro.

En el compuesto de Fórmula I, R es una cadena alquilen sustituida o no sustituida que tiene, preferiblemente, de 2 a 10 átomos de carbono. En la Fórmula I, R simboliza la porción de carbono de un componente de poliéter oligomérico del compuesto orgánico oxidable. Los poliéteres adecuados incluyen poli(alquilenglicol)es no sustituidos que tienen cadenas de alquilen de 1 a 3 átomos de carbono, poli(alquilenglicol)es sustituidos o no sustituidos que tienen cadenas de alquilen de al menos 4 átomos de carbono y preferiblemente menos de 10 átomos de carbono. Los poli(alquilenglicol)es pueden obtenerse por métodos bien conocidos en la técnica. Ejemplos de poli(alquilen glicol)es incluyen poli(etilen glicol), poli(trimetilen glicol), poli(tetrametilen glicol), poli(pentametilen glicol), poli(hexametilen glicol), poli(heptametilen glicol) y poli(octametilen glicol). Los poli(alquilen glicoles) preferidos incluyen poli(etilen glicol) y poli(tetrametilen glicol).

Se prefiere que el poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oxidable de la Fórmula I sea un oligómero porque los pesos moleculares más altos tienden a no ser tan miscibles con PET cuando se mezclan, lo que puede conducir a la pérdida de transparencia y también a problemas de deslaminación cuando se emplean en un contenedor multicapa. Se puede usar casi cualquier cantidad de unidades repetitivas siempre que el compuesto no sea polimérico. Por ejemplo, los pesos moleculares promedio en número objetivo están preferiblemente en el intervalo de 500 a 5.000, más preferiblemente de 1.000 a 4.000, e incluso más preferiblemente de 1.500 a 2.500. Se prefiere mucho un peso

molecular promedio en número de 2.000. En el compuesto de Fórmula I, n es preferiblemente de 4 a 100, más preferiblemente de 10 a 40, y lo más preferiblemente de 20 a 30.

5 El peso molecular promedio en número (Mn) se puede determinar por métodos conocidos por los expertos en la técnica. En un método, el peso equivalente se obtiene primero por medición del grupo final, tal como mediante un método IR.  $Mn = \text{Peso equivalente} \times \text{función}$  (por ejemplo,  $2x$  peso equivalente para un oligómero o polímero difuncional). En otro ejemplo, como en el caso de los polioles de poliéter, el contenido del grupo terminal hidroxilo, que se denomina comúnmente "índice de hidroxilo (OH)", se mide titulando una masa conocida del poliol frente al hidróxido de potasio (KOH) y se expresa en mg de KOH/g. A partir de esto, el peso equivalente de poliol poliéter se calcula de la siguiente manera:  $\text{Peso equivalente de poliol poliéter} = 56.100/\text{número de OH}$ ;  $\text{Peso molecular} = \text{Peso equivalente} \times \text{función poliol}$ ; Para un diol,  $PM (Mn) = \text{Peso equivalente} \times 2$  o  $112.200/\text{número de hidroxilo}$ .

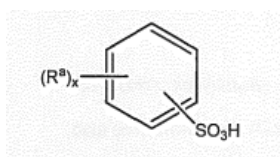
15 Sin pretender imponer ninguna teoría en particular, se cree que el componente de poliéter proporciona una unidad estructural orgánica oxidable que reacciona con oxígeno cuando está en presencia de un metal de transición en el estado de oxidación positiva.

20 En el compuesto de Fórmula I, R' y R" son cada uno independientemente un grupo ácido alquilsulfónico o una sal metálica del mismo, un grupo ácido arilsulfónico o una sal metálica del mismo, un grupo alquilo (o alifático) que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el componente de poliéter oligomérico está protegido en cada extremo con un ácido carboxílico.

25 En una realización preferida, en realizaciones preferidas, al menos uno de R' y R" es (1) un grupo ácido alquilsulfónico o una sal metálica del mismo o (2) un grupo ácido arilsulfónico o una sal metálica del mismo. En tales realizaciones, el otro de R' y R" puede ser un ácido carboxílico orgánico.

Los componentes del ácido alquil y arilsulfónico pueden incluir, por ejemplo, ácidos mono o polisulfónicos o sus sales metálicas tales como sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, sus ésteres y sus haluros.

30 Los ácidos arilsulfónicos (o aromáticos) preferidos son, por ejemplo, compuestos representados por la siguiente fórmula



35 en la que R<sup>a</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)oxycarbonilo, un grupo nitro, un grupo amino, un grupo hidroxiamino, un grupo hidrazino o un grupo ácido sulfónico, x es un número entero de 1 o 2, con la condición de que cuando x es 2, los dos R<sup>a</sup> pueden ser idénticos o diferentes, y compuestos capaces de producir ácidos sulfónicos aromáticos en el sistema de reacción, tal como sus sales metálicas, ésteres o haluros de ácido.

40 El grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> representado por R puede ser lineal o ramificado, y representa metilo, etilo, propilo o butilo.

45 Los ejemplos de compuestos de ácido arilsulfónico incluyen ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácido benenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido naftaleno sulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido sulfobenzoico, ácido nitrobenenosulfónico, ácidos anilinsulfónicos (ácido ortanílico, ácido metanílico y ácido sulfanílico), ácido fenilhidroxilaminosulfónico, ácido hidrazinobenenosulfónico y ácido benenosulfónico; sales metálicas de los mismos tales como benenosulfonato de sodio y toluenosulfonato de sodio; ésteres de los mismos tales como sulfonbenzoato de dimetilo; y haluros de ácido de los mismos tales como cloruro de benenosulfonilo.

50 Los ácidos alquil sulfónicos (es decir, alifáticos) son preferiblemente ácidos alquilsulfónicos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, ácidos alquensulfónicos que tienen de 3 a 18 átomos de carbono y compuestos capaces de producir ácidos alifáticos sulfónicos en el sistema de reacción, tales como sus sales metálicas, ésteres o haluros de ácido. El grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono y el grupo alqueno que tiene de 3 a 18 átomos de carbono puede ser lineal o ramificado. Los ejemplos del grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, heptadecilo y octadecilo.

El grupo alqueno que tiene de 3 a 18 átomos de carbono es alil (2-propenilo), 3-butenilo, 4-pentenilo y 10-undecenilo.

60 De este modo, los ejemplos preferidos de los ácidos alquilsulfónicos incluyen ácidos alquilsulfónicos tales como ácidos metanosulfónicos, ácidos etanosulfónicos, ácidos propanosulfónicos, ácido butanosulfónico, ácido



pentanosulfónico, ácido hexanosulfónico, ácido tetradecanesulfónico; sales metálicas de los mismos tales como sales de sodio y potasio; ésteres de los mismos tales como ésteres metílicos o etílicos de los mismos; y haluros de ácido de los mismos tales como sus cloruros de ácido.

- 5 Ejemplos de ácidos alquensulfónicos preferidos son ácido alilsulfónico, ácido 3-butenilsulfónico y ácido 4-pentenilsulfónico; y sales metálicas, ésteres y haluros de ácido de los mismos similares a los anteriores.

Un grupo alifático que contiene un ácido no sulfónico para R' o R" es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono. El grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono puede ser lineal o ramificado. Los ejemplos del grupo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, heptadecilo y octadecilo.

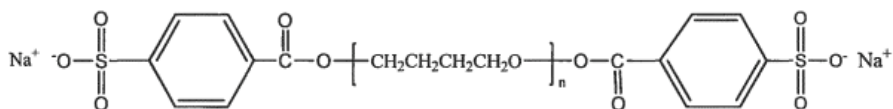
Los ejemplos de un grupo aromático que contiene un ácido no sulfónico para R' o R" incluyen los definidos anteriormente. Los grupos aromáticos pueden ser un anillo único (monocíclico) o múltiples anillos (bicíclicos, hasta tres anillos) fusionados o unidos covalentemente. Cualquier posición adecuada de anillo de la unidad estructural arilo puede estar unida covalentemente a la estructura química definida. Los grupos arilo incluyen, pero no están limitados a, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, dihidronaftilo, tetrahidronaftilo, bifenilo, antrilo, fenantrilo, fluorenilo, indanilo, bifenilenilo, acenaftenilo y acenaftenilo.

20 En el poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable definido por la Fórmula I, al menos uno de R' y R" es un grupo ácido sulfónico orgánico o una sal de metal del mismo. Sin pretender imponer ninguna teoría en particular, el grupo ácido sulfónico orgánico funciona para unir el catalizador de metal de transición directamente a la molécula de manera que el catalizador esté más cerca de la parte oxidable (es decir, el componente poliéter). Como resultado, la composición puede captar el oxígeno inmediatamente después de formarlo en un recipiente, eliminando así un período de inducción que de otro modo sería necesario para iniciar la captación de oxígeno para tales composiciones. En otras palabras, el oligómero de Fórmula I se activa por sí mismo.

Al menos uno de los compuestos de poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligoméricos oxidables descritos en la presente memoria se usará normalmente en una cantidad de 0,1 a 10 por ciento en peso en un artículo con base en el peso de la composición. En algunas realizaciones preferidas, el o los poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diésteres oligoméricos, oxidables estarán presentes en una cantidad de 1 a 5 por ciento en peso con base en el peso de la composición. En otras realizaciones, el o los poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diésteres oligoméricos oxidables estarán presentes en una cantidad de 1 a 3 por ciento en peso con base en el peso de la composición. En otras realizaciones adicionales, el o los poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diésteres oligoméricos, oxidables estarán presentes en una cantidad de 0,5 a 1 por ciento en peso con base en el peso de la composición.

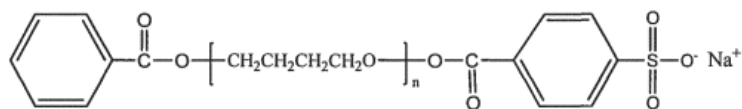
En soluciones maestras por lotes, la cantidad de poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable será típicamente de 10 a 90 por ciento en peso con base en el peso de la composición. En algunas realizaciones preferidas, la cantidad de poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico y oxidable será de 20 a 80 por ciento en peso con base en el peso de la composición.

Un ejemplo de un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable de la presente invención es PTMG-di-sulfobenzoato de sodio:



45 que es el producto de una reacción de esterificación entre poli(tetrametilen éter) glicol y ácido 3-sulfo benzoico de sodio, que forma grupos protectores éster del ácido bencenosulfónico.

50 Otro ejemplo del producto de un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable de la presente invención es PTMG-di-benzoato/sulfobenzoato:

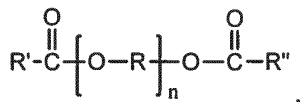


55 que es el producto de una reacción de esterificación entre poli(tetrametilen éter) glicol y ácido 3-sulfo benzoico de sodio y ácido benzoico, que forma grupos protectores mixtos del ácido benzoico y bencenosulfónico del éster.

Cada uno de estos compuestos cuando están en presencia de un metal de transición en el estado de oxidación positiva captarán el oxígeno cuando se incorpore en una superficie de empaque de PET.

60

En algunas realizaciones, la composición oxidable de la presente invención comprende una mezcla de poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diésteres oxidable y oligómero. En un ejemplo de realización, la composición oxidable comprende a) un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable de acuerdo con la Fórmula I; y b) al menos un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable que tiene la fórmula



en la que, R es una cadena alquilen sustituida o no sustituida que tiene de 2 a 10 átomos de carbono; R' y R'' son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, y n es de 4 a 100.

En otra realización a modo de ejemplo, la composición oxidable comprende a) un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable de acuerdo con la Fórmula I; y b) al menos un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable en el que el poli(alquilen éter)glicol tiene la fórmula HO-[RO] $_n$ -H, en la que, R es una cadena de alquilen sustituida o no sustituida que tiene de 2 a 10 átomos de carbono; y n es de 4 a 100. El componente de glicol éter preferiblemente empleado en el presente vehículo de tinta incluye cualquiera de los glicol éteres y tioglicol éteres comúnmente empleados en las tintas utilizadas en la impresión por chorro de tinta, o una mezcla de las mismas. Ejemplos de poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oxidable en el que el poli(alquilen éter)glicol tiene la fórmula HO-[R-O] $_n$ -H, en la que, R es una cadena alquilen sustituida o no sustituida que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, incluye polialquilenglicoles tales como dietilenglicoles (por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, etc.); polipropilenglicoles (por ejemplo, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, etc.); y glicoles oligoméricos (por ejemplo, PEG 200, PEG 300, PEG 400, PPG 400, etc.).

#### Metal de transición

El metal de transición usado en las presentes composiciones es un metal en el estado de oxidación positivo. Debe observarse que se contempla que se pueden usar uno o más de tales metales. El metal de transición funciona para catalizar o promover la oxidación del o los componentes orgánicos oxidables (es decir, la reacción del componente orgánico oxidable con oxígeno molecular).

El metal de transición se puede seleccionar de la primera, segunda o tercera serie de transición de la Tabla Periódica. El metal puede ser Rh, Ru o uno de los elementos de la serie de Sc a Zn (es decir, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn). En algunas realizaciones, el cobalto se agrega en el estado de oxidación +2 o +3. En algunas realizaciones, se prefiere usar cobalto en el estado de oxidación +2. En ciertas realizaciones, se utiliza cobre en el estado de oxidación +2. En algunas realizaciones, se usa rodio en el estado de oxidación +2. En ciertas realizaciones, también se puede agregar cinc a la composición. Los compuestos de cinc preferidos incluyen aquellos en un estado de oxidación positivo.

Los contraiones adecuados para los cationes de metales de transición incluyen carboxilatos, tales como neodecanoatos, octanoatos, acetatos, lactatos, naftalatos, malatos, estearatos, acetilacetatos, linoleatos, oleatos, palmitatos, 2-etilhexanoatos o etilen glicolatos; o como sus óxidos, boratos, carbonatos, cloruros, dióxidos, hidróxidos, nitratos, fosfatos, sulfatos o silicatos, entre otros.

En algunas realizaciones, los niveles de al menos 10 ppm, o al menos 50 ppm, o al menos 100 ppm de metal pueden alcanzar niveles adecuados de captación de oxígeno. La cantidad exacta de metal de transición utilizado en una aplicación puede determinarse mediante ensayos que están dentro del nivel de habilidad de un experto en la técnica. En algunas realizaciones que implican aplicaciones de superficie (a diferencia de las aplicaciones de lote maestro donde se usa más catalizador), se prefiere mantener el nivel de metal por debajo de 300 ppm y, en otras realizaciones, preferiblemente por debajo de 250 ppm. En las composiciones de lotes maestras, el nivel de metal de transición puede oscilar entre 1.000 y 10.000 ppm. En algunas realizaciones preferidas, el intervalo es de 2.000 a 5.000 ppm.

El metal o metales de transición se pueden añadir puros o en un vehículo (tal como un líquido o cera) a una extrusora u otro dispositivo para elaborar el artículo, o el metal puede estar presente en un concentrado o vehículo con el componente orgánico oligomérico oxidable, en un concentrado o vehículo con un polímero base, o en un concentrado o vehículo con una mezcla del polímero base/componente orgánico oxidable. Alternativamente, se puede añadir al menos una porción del metal de transición como catalizador de polimerización a la reacción de fase fundida para elaborar el polímero base (un polímero de poliéster en algunas realizaciones) y estar presente como metales residuales cuando el polímero se alimenta a la zona de fusión (por ejemplo, la zona de extrusión o moldeo por inyección) para fabricar el artículo, tal como una preforma u hoja. Es deseable que la adición del metal de transición no aumente sustancialmente la viscosidad intrínseca (IV) de la masa fundida en la zona de procesamiento de la masa fundida. Por lo tanto, el metal o metales de transición se pueden agregar en dos o más etapas, tal como

una vez durante la fase de fusión para la producción del polímero de poliéster y nuevamente una vez más a la zona de fusión para fabricar el artículo.

Las cantidades de los componentes usados en las formulaciones de captación de oxígeno de la presente invención pueden afectar el uso y la eficacia de esta composición. De este modo, las cantidades de polímero base, catalizador de metal de transición y componente oligomérico oxidable pueden variar dependiendo del artículo deseado y su uso final. Por ejemplo, la función principal del componente oxidable orgánico oligomérico detallado anteriormente es reaccionar irreversiblemente con oxígeno durante el proceso de captación, mientras que una función principal del catalizador de metal de transición es facilitar este proceso. Por lo tanto, en gran medida, la cantidad del componente oligomérico orgánico oxidable presente afecta la capacidad de captación de oxígeno de la composición, es decir, la cantidad de oxígeno que la composición puede consumir, mientras que la cantidad de catalizador de metal de transición afecta la velocidad a la que el oxígeno se consume también así como el período de inducción.

La composición del captador de oxígeno de la presente invención puede incorporarse en artículos de envasado que tienen diversas formas. Los artículos adecuados incluyen, pero no se limitan a, películas de lámina flexible, bolsas flexibles, talegas, recipientes rígidos y semirrígidos tales como botellas (por ejemplo, botellas de PET) o latas de metal, o combinaciones de los mismos.

Las películas y bolsas flexibles típicas incluyen aquellas usadas para envasar diversos artículos alimenticios y pueden estar compuestas por una o múltiples capas para formar la película completa o el material de empaque tipo bolsa. La composición del captador de oxígeno de la presente invención puede usarse en una, algunas o todas las capas de dicho material de empaque.

Los artículos rígidos o semirrígidos típicos incluyen envases de plástico, papel o cartón, tales como los utilizados para zumos, refrescos, así como bandejas o copas termoformadas que normalmente tienen un espesor en el intervalo de 100 a 1.000 micrómetros. Las superficies de tales artículos pueden comprender capas simples o múltiples de materiales. Los artículos también pueden tomar la forma de una botella o lata de metal, o una corona, tapa, corona o forro de tapa, plastisol o empaque. La composición del captador de oxígeno de la presente invención se puede usar como una capa o porción integral de, o como un recubrimiento o revestimiento externo o interno del artículo de empaque semirrígido o rígido formado. Como un revestimiento, la composición del captador de oxígeno se puede extrudir como una película junto con el propio artículo rígido, por ejemplo, en un proceso de coextrusión, recubrimiento por extrusión o laminación por extrusión, para formar el revestimiento in situ durante la producción del artículo; o alternativamente se puede adherir mediante calor y/o presión, mediante adhesivo, o mediante cualquier otro método adecuado a una superficie exterior del artículo después de que se ha producido el artículo.

En una realización preferida de la presente invención, la composición de la presente invención, es decir, un polímero base, un metal de transición en un estado de oxígeno positivo, al menos un componente oligomérico oxidable orgánico como se describió anteriormente, y al menos un compuesto activador como se describió anteriormente se puede emplear para formar una botella monocapa. En otra realización preferida de la presente invención, la composición de la presente invención puede formar una capa de una botella multicapa donde la capa que comprende la composición de la presente invención comprende desde al menos 1% y típicamente 2 hasta 6% de un compuesto de Fórmula I.

Además de los artículos aplicables para envasar alimentos y bebidas, los artículos para envasar otros productos sensibles al oxígeno también se pueden beneficiar de la presente invención. Dichos productos incluirían productos farmacéuticos, productos médicos sensibles al oxígeno, metales o productos corroíbles, dispositivos electrónicos y similares.

La composición también puede incluir otros componentes tales como pigmentos, rellenos, adyuvantes de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes de captación de residuos, estabilizadores, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivadores de metales, agentes de nucleación tales como polietileno y polipropileno, estabilizadores de fosfito y colorantes. Otros componentes adicionales son bien conocidos por los expertos en la técnica y pueden añadirse a la composición existente siempre que no afecten negativamente al rendimiento de las composiciones. Típicamente, la cantidad total de dichos componentes será inferior al 10% en peso con respecto a la composición completa. En algunas realizaciones, la cantidad de estos componentes opcionales es menor al 5%, en peso con respecto a la composición total.

Un aditivo común usado en la fabricación de las composiciones poliméricas de poliéster usadas para fabricar botellas moldeadas por soplado y estirado es un aditivo de recalentamiento porque las preformas hechas de la composición deben recalentarse antes de entrar en el molde para soplar por estiramiento para formar una botella. Puede usarse cualquiera de los aditivos de recalentamiento convencionales, tales aditivos incluyen diversas formas de partículas negras, por ejemplo, negro de carbón, carbón activado, óxido de hierro negro, carbón vítreo y carburo de silicio; las partículas grises como antimonio y otros aditivos de recalentamiento como sílices, óxido de hierro rojo, etc.

En muchas aplicaciones, no solo el contenido del envase es sensible a la entrada de oxígeno, sino que los contenidos también pueden verse afectados por la luz ultravioleta. Los jugos de frutas y productos farmacéuticos son dos ejemplos de tales contenidos. Por consiguiente, en algunas realizaciones, es deseable incorporar en la composición de poliéster cualquiera de los compuestos absorbentes de UV conocidos en cantidades eficaces para proteger los contenidos envasados.

Las presentes composiciones se pueden preparar mezclando un polímero base (PET, por ejemplo) con el componente oligomérico oxidable orgánico y la composición de metal de transición. Tales composiciones se pueden preparar mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica. En ciertas realizaciones, algo o parte del metal de transición puede existir en el polímero base antes de la mezcla. Este metal residual, por ejemplo, puede existir a partir del proceso de fabricación del polímero base. En algunas realizaciones, el polímero base, el componente oligomérico oxidable orgánico y el metal de transición se mezclan por volteo en una tolva. Se pueden añadir otros ingredientes opcionales durante este proceso de mezcla o añadirlos a la mezcla después de la mezcla mencionada anteriormente o a un componente individual antes de la etapa de mezcla antes mencionada.

La presente composición también se puede preparar añadiendo cada ingrediente por separado y mezclando los ingredientes antes de procesar en estado fundido la composición para formar un artículo. En algunas realizaciones, la mezcla puede ser justo antes de la zona de proceso de fusión. En otras realizaciones, uno o más ingredientes pueden mezclarse previamente en una etapa separada antes de reunir todos los ingredientes.

En algunas realizaciones, la invención se refiere al uso de las composiciones descritas en la presente memoria como un componente de una superficie que se usa en un envase para materiales sensibles al oxígeno. La capacidad de captación necesaria de un empaque generalmente tendrá que ser mayor para las superficies que tienen una mayor permeabilidad en ausencia de aditivos de captación. En consecuencia, un buen efecto es más difícil de lograr con materiales de permeabilidad inherentemente más altos.

La superficie puede ser rígida, una lámina flexible o una película adherente. Puede ser homogénea o laminada o recubierta con otros polímeros. Si está laminada o recubierta, entonces la propiedad de captación puede residir en una capa de la superficie cuya permeabilidad es relativamente alta en ausencia de captación y que por sí sola no funcionaría muy satisfactoriamente pero que funciona satisfactoriamente en combinación con una o más de otras capas que tienen una permeabilidad relativamente baja pero propiedades de captación de oxígeno insignificantes o insuficientes. Una sola de tales capas podría usarse en el exterior del empaque, ya que este es el lado del que proviene el oxígeno cuando el empaque se llena y sella. Sin embargo, una capa de este tipo a cada lado de la capa de captación reduciría el consumo de capacidad de captación antes del llenado y sellado.

Cuando las presentes composiciones se usan en una superficie o como una capa de una superficie, la permeabilidad de la composición para el oxígeno es ventajosamente no mayor de 3,0, o 1,7, o 0,7, o 0,2, o 0,03 cm<sup>3</sup> mm/(m<sup>2</sup> atm día). La permeabilidad de la composición proporcionada por la presente invención es ventajosamente no más de tres cuartas partes de aquella en ausencia de propiedades de captación de oxígeno. En algunas realizaciones, la permeabilidad no es más de la mitad, una décima en ciertas realizaciones, una vigésima quinta en otras realizaciones, y no más de una centésima en otras formas de realización de la misma en ausencia de propiedades de captación de oxígeno. La permeabilidad en ausencia de propiedades de captación de oxígeno es ventajosamente no más de 17 cm<sup>3</sup> mm/(m<sup>2</sup> atm día), o 10 y/o 6. Se puede conseguir un efecto particularmente bueno para tales permeabilidades en el rango de 0.5, o 1.0, a 10, o 6,0 cm<sup>3</sup> mm/(m<sup>2</sup> atm día). La medición de la permeación de oxígeno puede ser realizada por un experto en la técnica que emplea instrumentación de permeación de oxígeno (OTR) tal como, por ejemplo, instrumentos OX-TRAN® disponibles a través de MOCON, Inc. (Minneapolis, MN).

En otro aspecto, la presente composición puede usarse como un lote maestro para mezclar con un polímero o un componente que contiene polímero. En tales composiciones, la concentración del componente orgánico oxidable y el metal de transición será mayor para permitir que el producto combinado final tenga cantidades adecuadas de estos componentes. El lote maestro también puede contener una cantidad del polímero con el que se mezclará el lote maestro. En otras realizaciones, el lote maestro puede contener un polímero que sea compatible con el polímero con el que se va a mezclar el lote maestro.

En otro aspecto más, las composiciones de la presente invención se pueden usar para formar una capa de una superficie que proporciona principalmente captación de oxígeno (otra capa que incluye polímero que proporciona barrera a los gases sin captación importante), o como un captador de espacio de cabeza (completamente cerrado, junto con el contenido del empaque, por una superficie de empaque). Tales técnicas son bien conocidas por los expertos en la técnica.

El período de tiempo para el que se mantiene la permeabilidad puede extenderse almacenando los artículos en recipientes sellados o en una atmósfera inerte tal como nitrógeno antes de su uso con materiales sensibles al oxígeno.

En otro aspecto, la invención proporciona un empaque, ya sea rígido, semirrígido, plegable, con tapa o flexible o una combinación de estos, que comprende una superficie tal como se forma a partir de las composiciones descritas en este documento. Dichos empaques pueden formarse por métodos bien conocidos por los expertos en la técnica.

5 Entre las técnicas que se pueden usar para fabricar artículos se encuentran el moldeo en general, moldeo por inyección, moldeo por soplado y estiramiento, extrusión, termoformado, moldeo por soplado y extrusión y (específicamente para estructuras multicapa) coextrusión y laminación usando capas de unión adhesivas. La orientación, por ejemplo, mediante moldeo por soplado y estiramiento, del polímero es especialmente atractiva con poliésteres de ftalato debido a las ventajas mecánicas conocidas que resultan.

10 La zona de procesamiento en estado fundido para hacer el artículo se puede operar en condiciones habituales efectivas para fabricar los artículos previstos, tales como preformas, botellas, bandejas y otros artículos mencionados a continuación. En una realización, tales condiciones son efectivas para procesar la masa fundida sin aumentar sustancialmente la IV de la masa fundida y que son ineficaces para promover reacciones de transesterificación. En algunas realizaciones preferidas, las condiciones operativas adecuadas efectivas para establecer una mezcla física del polímero de poliéster, componente orgánico oxidable y metal de transición son temperaturas en la zona de procesamiento de fusión dentro de un intervalo de 250°C a 300°C en un tiempo de ciclo total de menos de 6 minutos, y típicamente sin la aplicación de vacío y bajo una presión positiva que varía de 0 psig a 900 psig. En algunas realizaciones, el tiempo de residencia de la mezcla fundida en el tornillo puede variar de 1 a 4 minutos.

25 Los artículos específicos incluyen preformas, recipientes y películas para el envasado de alimentos, bebidas, cosméticos, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal en los que se necesita una alta barrera al oxígeno. Ejemplos de recipientes de bebidas son botellas para contener agua y refrescos carbonatados, y la invención es particularmente útil en aplicaciones de botellas que contienen jugos, bebidas deportivas, cerveza o cualquier otra bebida donde el oxígeno afecta negativamente el sabor, fragancia, rendimiento (previene la degradación de vitaminas), o el color de la bebida. Las composiciones de la presente invención también son particularmente útiles como una lámina para termoformado en empaques rígidos y películas para estructuras flexibles. Los empaques rígidos incluyen bandejas y tapas de alimentos. Ejemplos de aplicaciones de bandejas de alimentos incluyen bandejas para alimentos horneables duales o bandejas para alimentos de almacenamiento en frío, tanto en el contenedor base como en la tapa (ya sea una tapa o una película termoformada), donde la frescura del contenido de alimentos puede deteriorarse con la entrada de oxígeno. Las composiciones de la presente invención también encuentran uso en la fabricación de envases y recipientes cosméticos para productos farmacéuticos o dispositivos médicos.

35 Las superficies del empaque de la presente invención pueden ser construcciones de una sola capa o multicapa. En algunas realizaciones que usan superficies multicapa, las capas externa e interna pueden ser capas estructurales con una o más capas protectoras que contienen el material captador de oxígeno colocado entre ellas. En algunas realizaciones, las capas externa e interna comprenden poliolefina o un poliéster. En ciertas realizaciones, se prefiere un diseño de capa única. Tal capa puede tener ventajas en la simplicidad de fabricación y costo.

En esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a una serie de términos, que se definirán con los siguientes significados:

45 Como se usa en el presente documento, la frase "que tiene la fórmula" o "que tiene la estructura" no pretende ser limitante y se usa de la misma manera que se usa comúnmente el término "que comprende". El término "seleccionado independientemente de" se usa en el presente documento para indicar que los elementos enumerados, por ejemplo, grupos R o similares, pueden ser idénticos o diferentes.

50 Como se usa en el presente documento, los términos "un", "uno una", "el la" y similares se refieren tanto al singular como al plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. "Una botella", por ejemplo, se refiere a una sola botella o más de una botella.

55 También como se usa en el presente documento, la descripción de una o más etapas del método no excluye la presencia de etapas adicionales del método antes o después de las etapas enumeradas combinadas. Las etapas adicionales también pueden ser etapas intermedias a los descritos. Además, se entiende que la rotulación de las etapas o ingredientes del proceso es un medio conveniente para identificar actividades o ingredientes discretos y la rotulación citada se puede disponer en cualquier secuencia.

60 Cuando se presenta un intervalo de números en la aplicación, se entiende que el intervalo incluye todos los números enteros y fracciones de los mismos comprendidas entre los límites del intervalo establecido. Un intervalo de números incluye expresamente números menores que los puntos finales establecidos y aquellos entre el intervalo establecido. Un intervalo de 1-3, por ejemplo, incluye los números enteros uno, dos y tres, así como cualquier fracción que resida entre estos números enteros.

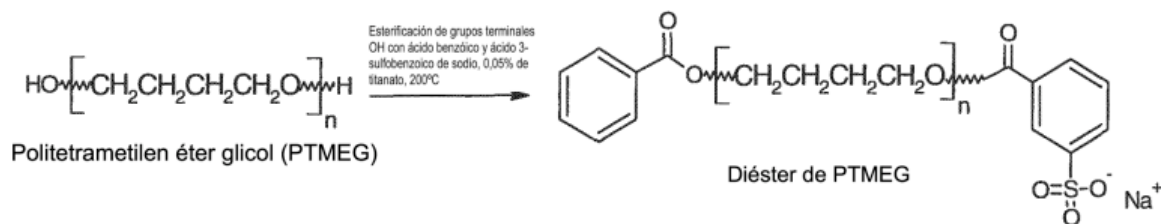
65

Como se usa en el presente documento, "lote maestro" se refiere a una mezcla de polímero base, componente orgánico oxidable y metal de transición que se diluirá, típicamente con al menos polímero base adicional, antes de formar un artículo. Como tal, las concentraciones de componente orgánico oxidable y metal de transición son más altas que en el artículo formado.

Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar las realizaciones preferidas de la invención con respecto a la síntesis de las moléculas y el uso de las moléculas para captar oxígeno así como productos que contienen tales captadores. Los expertos en la técnica apreciarán que las técnicas descritas en los ejemplos que siguen representan técnicas descubiertas por los inventores para funcionar bien en la práctica de la invención, y por lo tanto se puede considerar que constituye modos preferidos para su práctica.

### Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de un diéster de PTMEG de ácido benzoico y ácido 3-sulfobenzoico de sodio y evaluación de las propiedades de captación de oxígeno



En un reactor de vidrio seco de 3 bocas equipado con un agitador, un montaje de condensador de cabeza de trampa Dean-Stark y un tubo de entrada de gas de nitrógeno, se añadió una mezcla de ácido benzoico (Sigma-Aldrich; 36,6 g, 0,3 moles), ácido 3-sulfobenzoico de sodio (FutureFuel Chem. Co., 22,4 g, 0,1 mol), politetrametilen éter glicol (Polymeg® 2000, un PTMEG de grado PM 2000 de LyondellBassell; 400 g, 0,2 mol) seguido de la adición de 200 mL de xileno como solvente. A esta mezcla, se añadieron 0,5 g de titanato de terabutilo (Sigma-Aldrich) como catalizador de esterificación. La mezcla de reacción se purgó con gas nitrógeno y se calentó gradualmente a 140-150°C hasta un refluxo suave.

El agua formada por la reacción de esterificación en la mezcla anterior se eliminó continuamente del destilado recogido en la trampa Dean-Stark. La mezcla de reacción se calentó adicionalmente hasta que no se recogió más agua en la trampa Dean-Stark (2 horas). El disolvente de xileno se separó por destilación a presión atmosférica seguido de la aplicación de vacío para eliminar cualquier traza residual. El producto final consistía en un diéster oligomérico de PTMEG (un "dibenzoato de PTMEG" que comprende una relación molar de 3:1 de las funciones de benzoato/sulfobenzoato) como un producto semisólido con una pureza de aproximadamente 100%, es decir, libre de ácido benzoico residual e impurezas de disolvente comprobadas por TLC. El espectro de FTIR como se muestra en la FIG. 1 y el espectro de RMN como se muestra en la FIG. 2 confirmó la estructura.

El dibenzoato de PTMEG anterior se evaluó como un aditivo captador de oxígeno en botellas de PET elaboradas mediante mezcla en estado fundido y moldeo por inyección en la botella, seguido de un moldeo por soplado y estiramiento recalentado para elaborar las botellas. Las preformas monocapa se hicieron en una sola cavidad, en una máquina de moldeo por inyección A800/200H/125HC 2003 Battenfeld. Una mezcla, mezclada previamente de un PET de calidad comercial para botellas (DAK Laser<sup>+</sup> L40A de DAK Americas, 0,75 IV) secada hasta un bajo contenido de humedad <10 ppm), aditivo de dibenzoato de PTMEG al 0,5% (sintetizado como se describió anteriormente) y 0,035% de neodecanoato de cobalto como el catalizador se alimentó en la boca de la extrusora de moldeo por inyección calentada a 260-270°C. La mezcla fundida se moldeó luego por inyección, utilizando una preforma de botella de salsa de tomate de 20 onzas terminada en una sola cavidad de 30 g y 33 mm de para formar la preforma de monocapa. El tiempo de ciclo para el moldeo fue de 30 segundos.

En una segunda etapa, las preformas de botellas de PET anteriores se moldearon por soplado-estiramiento-recalentamiento, en botellas monocapa. En el presente ejemplo, las botellas se estiraron por soplado en una máquina Sidel SBO-1 programada para operar a una velocidad de aproximadamente 800 botellas por hora. En el proceso, las preformas se calentaron típicamente hasta una temperatura superficial de 99°C antes de la operación de soplado. La temperatura de moldeo por soplado fue de 12°C. Las presiones de soplado fueron de 33 bar. Se obtuvieron botellas monocapa transparentes.

Las propiedades de captación de oxígeno de las botellas anteriores se evaluaron usando un instrumento Oxsense 4000B con sensores de oxígeno OxyDot (disponible a través de OxySense Inc. Dalas, TX 752543, EE.UU.), para la medición del contenido de oxígeno/ingreso de oxígeno de la siguiente manera.

Los OxyDot se unieron a la parte central interior de cada botella de prueba. Las botellas se llenaron con agua desoxigenada y se taparon. Para realizar las mediciones, el bolígrafo de fibra óptica del instrumento se alineó con el

OxyDot (desde el exterior de la botella), asegurándose de que la punta del bolígrafo estaba en contacto con la botella. Luego se presionó el botón de captura para obtener la concentración de oxígeno en la botella. La concentración de oxígeno se midió repetidamente a lo largo del tiempo y los resultados se muestran en la FIG. 3.

5 Ejemplo de control: Se preparó una botella de PET de control que contenía únicamente el PET sin aditivo usando el proceso estándar de moldeo por soplado y estiramiento por inyección estándar como se describió anteriormente. La medición de la entrada de oxígeno en las botellas se realizó usando el método OxySense descrito anteriormente en el Ejemplo 1. Los datos de entrada de oxígeno se muestran en la FIG. 3.

10 Ejemplo 2: en este ejemplo, la composición y el proceso de la botella de PET se prepararon de acuerdo con lo detallado en el Ejemplo 1, excepto que se emplearon 0,7% de aditivo de dibenzoato de PTMEG y 0,07% de neodecanoato de cobalto. La medición del ingreso de oxígeno en las botellas se realizó usando el método OxySense descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

15 La FIG. 3 ilustra el rendimiento del captación de oxígeno (a través de la medición de la entrada de oxígeno) de las botellas monocapa preparadas por el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 frente a una botella de PET correspondiente (es decir, con la misma forma y tamaño) como control.

20 Ejemplo 3 (Ejemplo de referencia): Este ejemplo ilustra el uso de dibenzoato de polipropilenglicol (dibenzoato de PPG, CAS No 72245-46-6), como un novedoso aditivo captador de oxígeno en botellas de PET. El dibenzoato de PPG está disponible comercialmente a través de Unitex Chemical Corporation bajo el nombre comercial de Uniplex® 400. En este ejemplo, la composición y el proceso de la botella de PET fueron similares a los descritos en el Ejemplo 1 excepto que se usaron 0,5% de aditivo de dibenzoato de PPG y 0,05% de neodecanoato de cobalto. La medición del ingreso de oxígeno en las botellas se realizó usando el método OxySense descrito anteriormente. Se encontró que la entrada de oxígeno durante 3 semanas de almacenamiento se redujo, aproximadamente 0,6 ppm en comparación con 0,8 ppm en una botella de PET de control.

25 Ejemplo 4 (Ejemplo de referencia): en este ejemplo, la composición y el proceso de la botella de PET fueron similares a los descritos en el Ejemplo 3, excepto que se utilizó un 0,7% de aditivo de dibenzoato de PPG y 0,05% de neodecanoato de cobalto. La medición del ingreso de oxígeno en las botellas se realizó usando el método OxySense descrito anteriormente. Se encontró que la entrada de oxígeno durante 3 semanas de almacenamiento se redujo, aproximadamente 0,6 ppm en comparación con 0,8 ppm en una botella de PET de control.

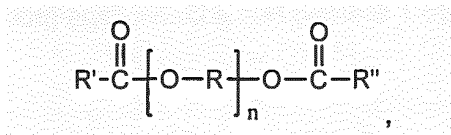
30 Los ejemplos anteriores y la descripción de las realizaciones preferidas se deben tomar como ilustración, en lugar de limitar la presente invención como se define por las reivindicaciones. Como se apreciará fácilmente, se pueden utilizar numerosas variaciones y combinaciones de las características expuestas anteriormente sin apartarse de la presente invención como se establece en las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

5

- a) un polímero base de poliéster;  
b) al menos un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable que tiene la fórmula



10

en la que,

R es una cadena de alquilenno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 10 átomos de carbono;

R' y R'' son cada uno independientemente un grupo ácido alquilsulfónico o una sal metálica del mismo, un grupo ácido arilsulfónico o una sal metálica del mismo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono; y  
n es de 4 a 100; y

c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente dicho metal en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm,

20

en la que al menos un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable está presente en una cantidad de 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición,

en la que al menos uno de R' y R'' es (1) un grupo ácido alquilsulfónico o una sal metálica del mismo o (2) un grupo ácido arilsulfónico o una sal metálica del mismo.

25

2. La composición de la reivindicación 1, en la que:

- dicho al menos un metal de transición es cobalto; o
- el polímero base de poliéster es tereftalato de polietileno; o
- la concentración de metal de transición es de 30 a 150 ppm; o
- al menos uno de R' y R'' es una sal de sodio de un grupo ácido alquilsulfónico o un grupo ácido arilsulfónico.

30

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto orgánico oligomérico oxidable está presente en una cantidad de 1 a 5 por ciento en peso con base en el peso de la composición; preferiblemente, el compuesto orgánico oligomérico oxidable está presente en una cantidad de 1 a 3 por ciento en peso con base en el peso de la composición.

35

4. La composición de la reivindicación 1, en la que R es un grupo alquilenno C<sub>4</sub>.

40

5. La composición de la reivindicación 4, en la que al menos uno de R' y R'' es un grupo ácido bencilsulfónico.

6. La composición de la reivindicación 5, en la que R' y R'' son cada uno un grupo ácido bencilsulfónico.

7. La composición de la reivindicación 6, en la que R' y R'' son cada uno una sal sódica de un grupo ácido bencilsulfónico.

45

8. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero base de poliéster comprende menos de 40 ppm de fósforo; preferiblemente menos de 10 ppm de fósforo; más preferiblemente, el polímero base de poliéster está sustancialmente libre de fósforo.

50

9. La composición de la reivindicación 1, en la que al menos uno del grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono y el grupo aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono está sustituido.

10. Una superficie para un empaque que comprende al menos una capa, comprendiendo dicha capa una composición de una de las reivindicaciones 1-9.

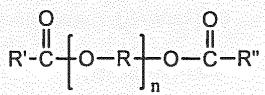
55

11. Una composición que comprende:

- a) un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable que tiene la fórmula como en la reivindicación 1,  
b) al menos un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable que tiene la fórmula

60





en la que,

- 5 R es una cadena de alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 10 átomos de carbono; R' y R'' son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono; y n es de 4 a 100;

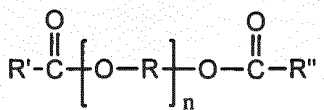
10 y

c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente dicho metal en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm,

- 15 en la que al menos un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable está presente en una cantidad de 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición.

12. Una composición que comprende:

- 20 a) un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable que tiene la fórmula



en la que,

- 25 R es una cadena de alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 10 átomos de carbono; R' y R'' son cada uno independientemente un grupo ácido alquilsulfónico o una sal metálica del mismo, un grupo ácido arilsulfónico o una sal metálica del mismo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono; n es de 4 a 100,

en la que al menos uno de R' y R'' es (1) un grupo ácido alquilsulfónico o una sal metálica del mismo o (2) un grupo ácido arilsulfónico o una sal metálica del mismo;

- 30 b) al menos un poli(alquilen éter)- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable en el que el poli(alquilen éter) glicol tiene la fórmula



en la que,

- 40 R es una cadena de alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 10 átomos de carbono; y n es de 4 a 100; y

- 45 c) al menos un metal de transición en un estado de oxidación positivo, estando presente dicho metal en la composición en una cantidad de 10 a 400 ppm,

en la que al menos un poli(alquilen éter)glicol- $\alpha,\omega$ -diéster oligomérico oxidable está presente en una cantidad de 0,10 a 10 por ciento en peso de la composición.

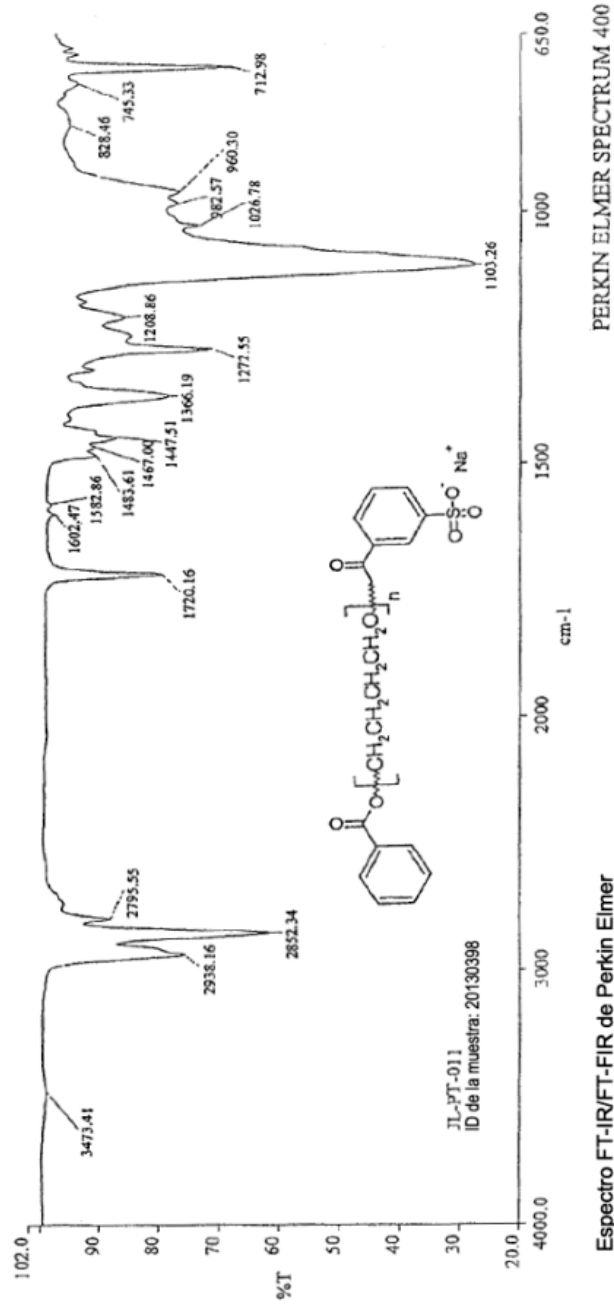


FIG. 1

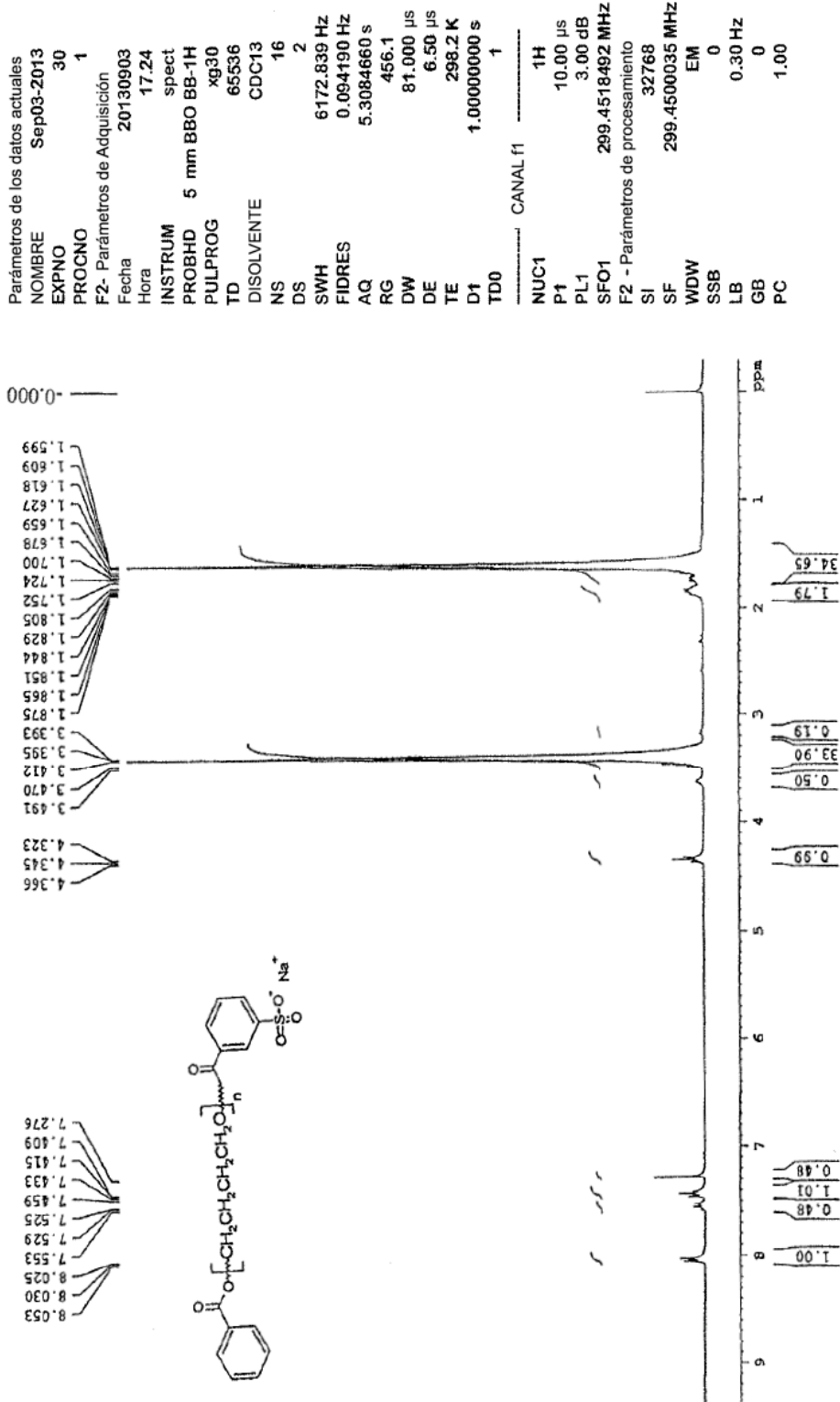


FIG. 2

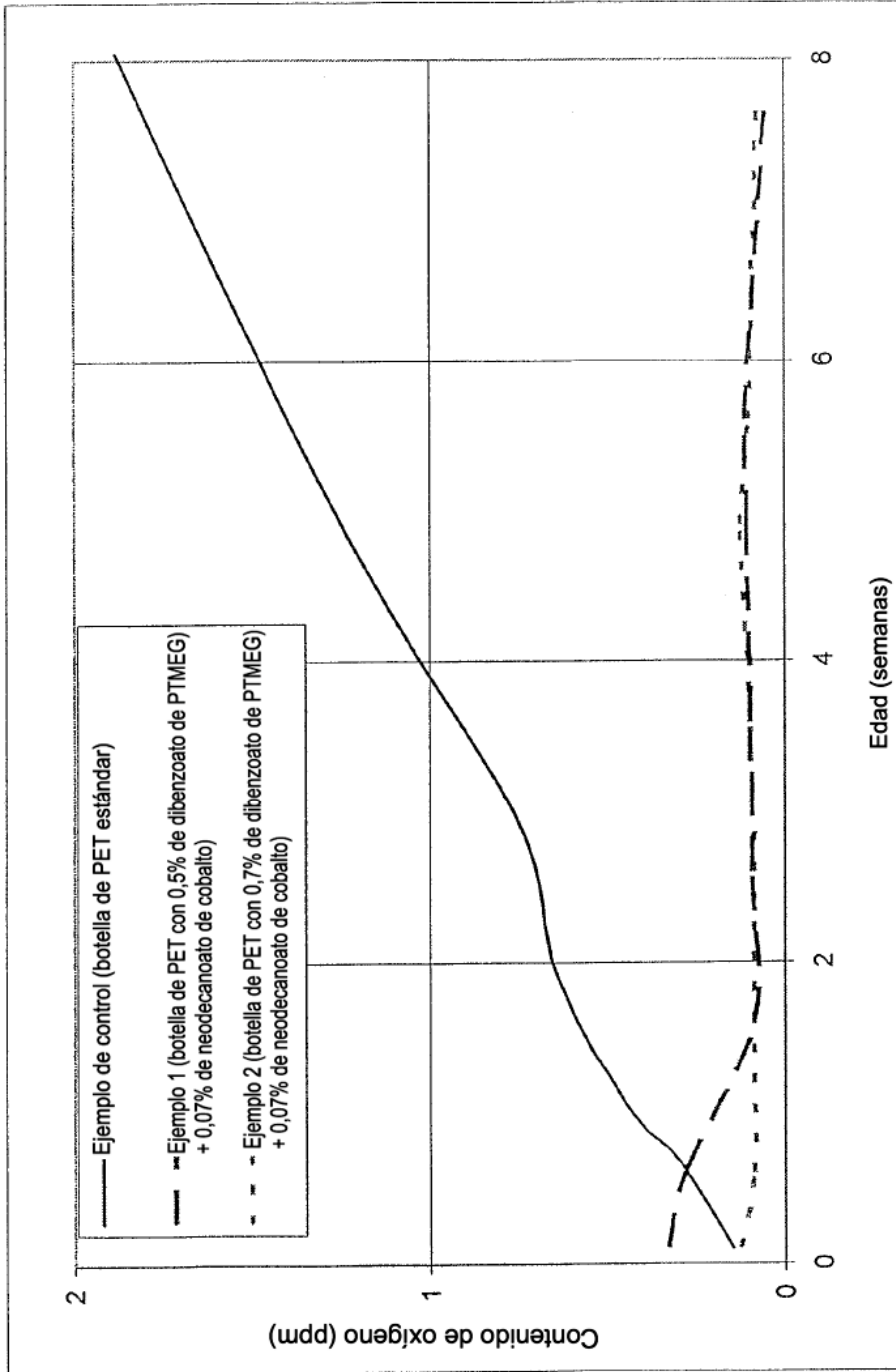


FIG. 3