

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 340**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/22** (2006.01)

**B65D 1/02** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04786067 .1**

96 Fecha de presentación: **14.07.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1651715**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

54 Título: **Método para disminuir el contenido en aldehídos de poliésteres**

30 Prioridad:  
**17.07.2003 US 621636**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.12.2012**

73 Titular/es:  
**COLORMATRIX CORPORATION (100.0%)**  
**3005 CHESTER AVENUE**  
**CLEVELAND, OH 44114, US**

72 Inventor/es:  
**RULE, MARK**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 393 340 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

Método para disminuir el contenido en aldehídos de poliésteres

## 5 Antecedentes de la invención

10 Poliésteres, en especial poli(tereftalato de etileno) (PET) son polímeros versátiles que gozan de una amplia aplicabilidad en calidad de fibras, películas y estructuras tridimensionales. Una aplicación particularmente importante para el PET es para recipientes, especialmente para alimentos y bebidas. Esta aplicación ha visto un enorme crecimiento a lo largo de los últimos 20 años, y continúa gozando de una popularidad creciente. A pesar de este crecimiento, el PET tiene algunas limitaciones fundamentales que limitan su aplicación en estos mercados. Una limitación de este tipo es su tendencia a generar acetaldehído (AA) cuando se procesa en masa fundida. Debido a que el AA es una molécula pequeña, el AA generado durante el procesamiento en masa fundida puede migrar a través del PET. Cuando el PET se procesa para formar un recipiente, el AA migrará a lo largo del tiempo 15 hacia el interior del recipiente. A pesar de que el AA es un saborizante que se produce de forma natural en un cierto número de bebidas y productos alimenticios, en muchos casos el sabor impartido por el AA se considera indeseable. Por ejemplo, el AA impartirá un sabor de fruta al agua, lo que le detrae del sabor limpio preferido para este producto.

20 Una segunda limitación en el uso de PET para aplicaciones de envasado es su tendencia a volverse más amarillo con un procesamiento incrementado o más riguroso. Esta tendencia a volverse más amarillo ha sido asociada a la presencia de diversos aldehídos presentes en el poliéster. Un aldehído de este tipo es el acetaldehído antes mencionado. Un segundo aldehído que se sabe fomenta el amarilleamiento en poliésteres es 4-carboxibenzaldehído (4-CBA). 4-CBA es una impureza formada durante la fabricación de ácido tereftálico y, aunque existen métodos para disminuir el nivel de 4-CBA de ácido tereftálico hasta 25-100 ppm, es difícil conseguir reducir el contenido en 4-CBA de ácido tereftálico por debajo de estos niveles. Incluso a estas bajas concentraciones, 4-CBA puede afectar adversamente al color del PET, y se piensa que es un contribuyente al amarilleamiento incrementado del PET durante el reciclaje y después de la mezcladura en masa fundida con poliamidas.

30 PET se produce tradicionalmente mediante la transesterificación o esterificación de un precursor de tereftalato (ya sea tereftalato de dimetilo o ácido tereftálico, respectivamente) y etilenglicol, seguido de policondensación en masa fundida. Si la aplicación de uso final para el PET polimerizado en masa fundida es para el envasado de alimentos, el PET se somete luego a una operación adicional conocida como polimerización en estado sólido (SSP – siglas en inglés), en que se aumenta el peso molecular y se separa el AA generado durante la polimerización en masa 35 fundida. Un método ampliamente utilizado para convertir el PET sometido a SSP en recipientes consiste en secar y volver a fundir el PET, moldear por inyección el polímero fundido para formar un precursor de recipiente (preforma) y subsiguientemente moldear por soplado y estiramiento la preforma para dar la forma del recipiente final.

40 Históricamente, el impacto de AA sobre el sabor del producto ha sido minimizado mediante el uso de catalizadores de polimerización de baja actividad para minimizar la regeneración de AA durante el moldeo por inyección, el uso de tiempos prolongados de polimerización en estado sólido para asegurar una separación completa de AA antes del moldeo por inyección y el uso de husillos de baja cizalla y sistemas de colada caliente equilibrados para minimizar la regeneración de AA durante el moldeo por inyección. Niveles de AA de la preforma típicos para preformas de PET, producidas utilizando estos métodos, son 6-8  $\mu\text{g/g}$  (ppm), los cuales son aceptables para muchas aplicaciones en las que el umbral del sabor para AA es lo suficientemente elevado o en las que la vida útil del recipiente es lo suficientemente corta. Para otras aplicaciones en donde la duración deseada del recipiente es mayor, el producto es más sensible a un sabor desagradable procedente del AA, o las condiciones medioambientales que prevalecen son más calientes, no es posible mantener el nivel de AA por debajo del umbral del sabor, incluso empleando estos métodos. Por ejemplo, en el agua se considera que el umbral del sabor es menor que aproximadamente 40  $\mu\text{g/L}$  (ppb) y, a menudo, se desea una duración de hasta dos años. Para una 50 botella de PET que contiene 600 ml de bebida, un contenido en AA de la preforma de 8 ppm puede resultar en un nivel de AA en la bebida mayor que 40 ppb en un tiempo tan corto como un mes.

55 Sin embargo, incluso cuando se pueden alcanzar niveles de AA aceptables utilizando los métodos arriba descritos, lograr estos niveles de AA supone un coste significativo. Ese coste incluye la necesidad de llevar a cabo una etapa de polimerización en estado sólido después de la polimerización en masa fundida de PET, la necesidad de un equipo de moldeo por inyección especialmente diseñado y la necesidad de catalizadores de polimerización de baja actividad. Además, dado que AA se regenera durante el proceso de moldeo por inyección, y la cantidad generada depende críticamente de las condiciones del proceso de moldeo por inyección, los fabricantes de preformas deben 60 vigilar continuamente el contenido en AA durante la producción del recipiente.

Además de los métodos relacionados con el proceso antes mencionados, otros métodos para minimizar el contenido en AA de poliésteres incluyen la modificación del propio polímero mediante el uso de resinas de baja viscosidad intrínseca (VI) o el uso de resinas de menor punto de fusión. Sin embargo, resinas de baja VI producen recipientes que son menos resistentes a los factores medioambientales tales como el fallo de agrietamiento por esfuerzo. Se consiguen resinas de bajo punto de fusión aumentando el contenido en copolímero de la resina de PET, pero al aumentar el contenido en copolímero aumenta también la relación de estiramiento natural del polímero, lo que se traduce en una productividad disminuida en el moldeo por inyección y el moldeo por soplado.

Métodos para reducir el impacto del amarilleamiento por parte de 4-CBA incluyen la purificación antes mencionada del material de alimentación de ácido tereftálico. Otros métodos incluyen la adición de tóneres (especialmente sales de cobalto, o colorantes azul y rojo) para enmascarar el amarilleamiento. Sin embargo, estas estrategias tienen también costes inherentes y no acometen por completo el problema de aumentar la descoloración del amarillo en poliésteres con un procesamiento creciente o más riguroso, especialmente para PET reciclado.

Otra estrategia para minimizar el contenido en AA de poliésteres ha sido incorporar aditivos en el poliéster que reaccionarán selectivamente con o depurarán el acetaldehído que se presente. Así, Igarashi (documento US 4.837.115) describe el uso de poliamidas terminadas en un grupo amina y moléculas pequeñas con contenido en un grupo amina en calidad de agentes depuradores de AA. Igarashi enseña que los grupos amina son eficaces debido a que pueden reaccionar con AA para formar iminas, en que el nitrógeno de la amina forma un doble enlace con el resto de AA. Igarashi enseña que en esencia cualquier amina es eficaz. Mills (documentos US 5.258.233; 5.650.469; y 5.340.884) y Long (documento US 5.266.416) describen el uso de diversas poliamidas en calidad de agentes depuradores de AA, especialmente poliamidas de bajo peso molecular. Turner y Nicely (documento WO 97/28218) describen el uso de poliéster-amidas. Se piensa que estas poliamidas y poliéster-amidas reaccionan con el AA de la manera descrita por Igarashi. Rule et al. (documento US 6.274.212) describe el uso de aditivos orgánicos con contenido en heteroátomos que pueden reaccionar con acetaldehído para formar anillos de 5 ó 6 miembros no puenteados, siendo antranil-amida un aditivo orgánico preferido.

Mientras que estos agentes depuradores de AA son eficaces para reducir el contenido en AA de poliésteres, adolecen de sus propios inconvenientes. Por ejemplo, se necesitan cargas relativamente elevadas de poliamidas o poliéster-amidas para efectuar reducciones significativas de AA, y puede producirse un amarilleamiento muy significativo de PET tras la incorporación de estos aditivos con contenido en amina. El uso de antranilamida también resulta en un cierto grado de descoloración del PET. Esta formación de color limita inherentemente el uso de estos aditivos al envasado, en que el PET puede ser teñido para enmascarar el color. Sin embargo, la mayoría de los envases de PET de uso hoy en día son transparentes e incoloros.

Otro inconveniente de estas estrategias para controlar el contenido en AA del PET se refiere a su mecanismo de acción, debido a que todos dependen de la incorporación de un aditivo que reacciona estequiométricamente con acetaldehído. Por consiguiente, la cantidad de AA que puede ser secuestrada en un poliéster por parte de estos aditivos está inherentemente limitada a la cantidad del aditivo incorporado. Además de ello, debido a que la reacción entre estos aditivos y el AA es termodinámicamente reversible, la cantidad de aditivo incorporado debe ser sustancialmente mayor que la cantidad de AA a secuestrar. Esta limitación es especialmente importante si se necesita depurar cantidades relativamente grandes de AA a partir del poliéster tal como en poliésteres que han sido sometidos a un procesamiento muy riguroso, o en poliésteres que no han tenido reducido su contenido en AA en fase fundida a través de polimerización en estado sólido.

Un inconveniente final de los aditivos descritos en las referencias anteriores es que en un mayor o menor grado todos son extraíbles y, por lo tanto, pueden por sí mismos afectar al sabor de los alimentos o bebidas envasados en recipientes hechos de poliésteres que incorporan estos aditivos.

Un método diferente para disminuir el contenido en AA de poliésteres se describe por Rule (documento US 6.569.479), en el que acetaldehído presente en el PET procesado en masa fundida se oxida en ácido acético mediante la acción de un catalizador de oxidación activo y oxígeno molecular. A pesar de que este método es catalítico y, por lo tanto, es capaz de separar más que cantidades estequiométricas de acetaldehído, adolece del inconveniente de que los catalizadores de oxidación activos, útiles para esta invención, son relativamente no selectivos y son por sí mismos activos para generar acetaldehído bajo condiciones de procesamiento en masa fundida, limitando así su eficacia. Así, la cantidad mayor de disminución en el contenido en AA en bebidas descrita por esta invención es sólo de 32%.

El documento JP 62 199648 A describe modificar acetaldehído que aparece en el moldeo y proporcionar un artículo moldeado con un bajo contenido en acetaldehído añadiendo un agente reductor a una resina de poliéster que contiene una unidad de tereftalato de etileno y moldear la resina en un estado fundido. La resina de poliéster

contiene al menos 75% en moles de la unidad tereftalato de etileno y está polimerizada y, en cualquier momento, se mezcla con 20-2.000 ppm de un agente reductor tal como ácido fosforoso, ácido hipofosforoso o una sal metálica del mismo, borohidruro de potasio o borohidruro de sodio en un estado en polvo. Esta resina se moldea en un estado fundido y acetaldehído que aparece en el moldeo se modifica para moldear un artículo moldeado con un bajo contenido en acetaldehído.

#### Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método según se describe en la reivindicación 1 para disminuir el contenido en aldehído de un poliéster, incorporando en el poliéster una cantidad eficaz de un aditivo que sea capaz de catalizar una reacción de transferencia de hidruros entre una molécula donante orgánica y un aldehído. Las reacciones de transferencia de hidruros contempladas en la invención pueden ser una reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley, Oppenauer, Cannizzaro o Tishchenko. Típicamente, la molécula donante orgánica será el mismo u otro aldehído, o puede ser un alcohol o glicol. Un aditivo a modo de ejemplo es óxido hidroso de zirconio. El aditivo se puede incorporar en un poliéster fundido tal como homopolímero o copolímero de poli(tereftalato de etileno). Aditivos a modo de ejemplo tienen un tamaño de partículas menor que aproximadamente 30 micras, y tienen una superficie específica de aproximadamente 200-500 m<sup>2</sup>/g. El poliéster tratado se puede moldear ventajosamente para formar un artículo sólido tal como un recipiente para alimentos o bebidas. La invención se dirige de manera similar a artículos producidos a partir del método de la invención.

#### Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un método que disminuye sustancialmente el contenido en aldehídos de poliésteres, especialmente poliésteres que se preparan a partir de etilenglicol y diácidos o diésteres aromáticos. Estos poliésteres son especialmente propensos a contener aldehídos derivados de la degradación térmica de los enlaces etileno, o de impurezas en los diácidos aromáticos. La presente invención está particularmente dirigida hacia el PET, pero también es aplicable a otros poliésteres que contienen aldehídos, ya sea como impurezas o como subproductos de la reacción. Ejemplos de otros poliésteres contemplados por esta invención incluyen, pero no se limitan a poli(naftalato de etileno), poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno), poli(isoftalato de etileno) y copolímeros de estos poliésteres.

En la presente invención, los aldehídos presentes en estos poliésteres se reducen en alcoholes mediante contacto con un aditivo capaz de catalizar una transferencia de hidruros (H<sup>-</sup>) desde una molécula donante orgánica al aldehído. Reacciones de este tipo son conocidas colectivamente como reacciones de Meerwein-Ponndorf-Verley, Oppenauer, Cannizzaro o Tishchenko. En las reacciones de Meerwein-Ponndorf-Verley y Oppenauer, la molécula donante de hidruros es un alcohol, mientras que en las reacciones de Cannizzaro y Tishchenko, la molécula donante de hidruros es el mismo u otro aldehído. Así, en las reacciones de Meerwein-Ponndorf-Verley y Oppenauer, el efecto neto de la reacción es la reducción de un aldehído o cetona en un alcohol, con la oxidación simultánea de un alcohol diferente en un aldehído o cetona; mientras que en las reacciones de Cannizzaro y Tishchenko, el efecto neto es la desproporción de dos moléculas de aldehído (o cetona) para formar un alcohol y un ácido, con posible condensación del alcohol y ácido para formar un éster. Preferiblemente, la molécula donante de hidruros está presente de forma natural en el poliéster, pero está dentro del alcance de esta invención que la molécula donante de hidruros sea añadida de forma intencionada.

Se sabe que estas reacciones de transferencia de hidruros se producen tanto en un medio líquido como en la fase de vapor. Cuando estas reacciones se producen en un medio líquido, las condiciones de la reacción empleadas típicamente implican el uso de elevadas cargas de catalizador, largos tiempos de reacción a temperaturas elevadas y el uso de elevadas concentraciones de los reaccionantes. A menudo, el donante de hidruros o el aceptor de hidruros es también el disolvente de la reacción. A pesar de que la selectividad para estas reacciones es elevada, las conversiones no son a menudo cuantitativas, siendo típicas conversiones de 30-90%. Los tiempos de reacción requeridos para efectuar una conversión suficiente oscilan entre 2 y 200 horas. Temperaturas de reacción se encuentran habitualmente entre 80 y 300°C. En un medio líquido, el catalizador preferido es a menudo un alcóxido de aluminio, a pesar de que en la bibliografía se han descrito un cierto número de otros catalizadores. Así, Mizusaki (documento US 4.877.909) describe el uso de un óxido hidroso de zirconio en calidad de un catalizador para la reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley. Matsushita (documento US 4.910.177) describe el uso de óxidos de metales parcialmente deshidratados, seleccionados del grupo que consiste en titanio, estaño, hierro, aluminio, cerio y niobio. Heveling (documento US 6.075.145) describe el uso de un óxido hidroso de zirconio parcialmente deshidratado que ha sido modificado mediante la adición de sales de cobre o níquel.

Cuando estas reacciones se realizan en la fase de vapor, los reaccionantes se evaporan y se hacen pasar sobre un catalizador sólido a temperaturas elevadas. En el caso de las reacciones en fase de vapor, las cargas de

catalizador son muy elevadas con relación a la cantidad de reaccionantes presentes en cualquier momento dado. Las temperaturas empleadas oscilan entre 100°C y 300°C, y las conversiones son invariablemente menores que cuantitativas. Catalizadores adecuados descritos para la reacción en fase de vapor son similares a los descritos anteriormente como eficaces para la reacción en fase líquida. Catalizadores adicionales descritos como eficaces para la reacción en fase de vapor incluyen óxido hidroso de hafnio, pentóxido hidroso de vanadio, dióxido hidroso de titanio, óxido hidroso de niobio y óxido hidroso de tántalo (Reischle, documento US 5.354.915).

Mientras que estas reacciones son eficaces para la reducción de aldehídos, es sorprendente que los aditivos descritos en la reivindicación 1 sean eficaces para la separación de aldehídos a partir de poliésteres. Por ejemplo, en comparación con las elevadas concentraciones de reaccionantes necesarias para conseguir conversiones razonables en la fase líquida o de vapor, los aldehídos están presentes en poliésteres a concentraciones muy bajas, típicamente a niveles de 1-100 ppm. En contraposición a las elevadas cargas de catalizador requeridas para conseguir velocidades de reacción razonables en la fase líquida o de vapor, sólo bajas concentraciones del catalizador de transferencia de hidruros se pueden tolerar en un poliéster, ya que cargas de catalizador mayores que aproximadamente 0,25% en peso pueden afectar adversamente a otras propiedades del poliéster tal como la claridad. Además de ello, dado que la mayoría del acetaldehído presente en una pared lateral de un recipiente de poliéster se forma a través de la hidrólisis a temperatura ambiente de ésteres vinílicos y metil-dioxolano, el catalizador debe ser activo a la temperatura ambiente. Además, muchos de los catalizadores empleados para estas reacciones son desactivados por la presencia de la humedad, mientras que la humedad es un componente inevitable de los poliésteres bajo condiciones de uso normales. Finalmente, para que el catalizador sea activo a la temperatura ambiente, debe ser activo cuando el poliéster se encuentra en el estado sólido en donde las velocidades de difusión para los reaccionantes son muchos órdenes de magnitud inferiores a las de la fase líquida o gaseosa.

Sin embargo, como se observará en los ejemplos que se presentan más abajo, las reacciones de transferencia de hidruros descritas en la presente memoria descriptiva se producen en poliésteres a la temperatura ambiente, e incluso con cargas muy bajas de catalizador y a concentraciones muy bajas de aldehídos. El que la reacción sea tan eficaz bajo estas condiciones es tanto sorprendente como altamente útil, ya que proporciona un método eficaz para disminuir catalíticamente el contenido en aldehídos de poliésteres.

Mientras que no se desea estar ligado por ninguna teoría particular, se piensa que la reacción de transferencia de hidruros de la presente invención es mucho más eficaz que la que se esperaría debido a la naturaleza del catalizador. Los catalizadores eficaces para las reacciones de transferencia de hidruros de la presente invención son catalizadores heterogéneos; es decir, la acción catalítica de estos materiales se proporciona por parte de una superficie sólida en que la organización de los átomos en la superficie interna del material es crítica para la actividad catalítica. Por ejemplo, la mayoría de los catalizadores descritos como eficaces para la reacción de transferencia de hidruros en fase líquida o en fase de vapor son óxidos hidrosos de metales insolubles. Se piensa que funcionan incluso alcóxidos de aluminio, que podrían considerarse catalizadores solubles, ya que, bajo las condiciones de reacción en fase líquida empleadas, éstos están presentes en forma de complejos poliméricos (véase, por ejemplo, Whittaker, J., J. Am. Chem. Soc. 1969, 91, 394). En el campo de la catálisis heterogénea, se sabe que la actividad catalítica de una superficie puede verse adversamente afectada por la presencia de demasiado reaccionante o producto de reacción; es decir, la actividad del catalizador depende de la presencia de un número sustancial de sitios desocupados sobre la superficie del catalizador. En el procedimiento de la presente invención, la cantidad de aldehído presente es lo suficientemente baja de modo que la superficie del catalizador heterogénea no está totalmente ocupada por los reaccionantes o productos de reacción y, por consiguiente, la actividad catalítica exhibida por estos materiales es en el presente entorno mucho mayor que la previamente descrita, en donde se han empleado altos niveles de reaccionantes.

Moléculas donantes orgánicas adecuadas como agentes de transferencia de hidruros para uso en la presente invención pueden añadirse intencionadamente al poliéster, o pueden estar presentes de forma natural en el poliéster. Para aplicaciones de contacto con los alimentos, se prefiere que la molécula donante orgánica esté presente de forma natural en el poliéster. En particular, para la separación de acetaldehído se prefiere que la molécula donante orgánica sea acetaldehído y que la reacción que se produce sea la desproporción de acetaldehído en etanol, ácido acético y acetato de etilo. Como se observará en los ejemplos que figuran más abajo, ésta parece ser la reacción predominante que se produce en catalizadores con contenido en PET de la presente invención.

Así, a diferencia de métodos previos para secuestrar acetaldehído, que dependen de prevenir la migración de acetaldehído al ligarle a una molécula mayor, en la presente invención el acetaldehído se convierte catalíticamente en etanol, ácido acético y acetato de etilo. Estas moléculas son de un peso molecular similar al acetaldehído y, por consiguiente, son capaces de migrar desde el poliéster al interior del envase. Sin embargo, todas estas moléculas

poseen umbrales de sabor que son tanto como 1000 veces mayores que los del acetaldehído, por consiguiente, la migración de estos productos de reacción al interior del envase no plantea un problema para el sabor u olor. Además, todos estos compuestos se reconocen generalmente como seguros (GRAS) y frecuentemente se utilizan en calidad de aditivos directos a los alimentos; por lo tanto, no plantean un problema en relación con la seguridad de los alimentos. Finalmente, debido a que los catalizadores de la presente invención son materiales sólidos e insolubles, estos aditivos son ampliamente incapaces de ser extraídos de la matriz polímera y, por lo tanto, no tienen potencial para impactar directamente sobre el sabor de los productos.

Catalizadores específicos, eficaces para la reducción de aldehídos en poliéster, se pueden seleccionar de los catalizadores eficaces para catalizar las reacciones de Meerwein-Ponndorf-Verley, Oppenauer, Cannizzaro o Tishchenko en la fase líquida o de vapor. Esos catalizadores, por ejemplo, incluyen los óxidos hidrosos de magnesio, calcio, estroncio, bario, escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, zinc, aluminio, galio, indio, estaño, cadmio, niobio, zirconio, ytrio, hafnio, tántalo, lantano y las tierras raras. Dado que el método más eficaz para la incorporación de estos catalizadores en un poliéster requiere añadir el catalizador al polímero o a precursores de polímero fundido, catalizadores preferidos son los que son sustancialmente estables a la degradación hidrolítica a las temperaturas a las que estarán expuestos. Por este motivo, no se prefieren alcóxidos de aluminio como catalizadores para la reacción de la presente invención, ya que se descomponen sustancialmente en aluminatos monoméricos bajo las condiciones requeridas para procesar poliésteres de elevado peso molecular. De manera similar, no se prefieren los carboxilatos, carbonatos y alcóxidos de otros metales, ya que también se descompondrán fácilmente bajo las condiciones de reacción en especies monoméricas disueltas.

Catalizadores eficaces para la reducción de aldehídos en poliésteres necesitan también exhibir una estabilidad suficiente a la degradación térmica. Por este motivo, los óxidos hidrosos de aluminio son algo menos preferidos como catalizadores, ya que son más propensos a sufrir una deshidratación en óxido de aluminio bajo las condiciones encontradas en la masa fundida del poliéster. En contraposición, los óxidos hidrosos de zirconio, hafnio y tántalo no exhiben propensiones similares para la deshidratación y, por consiguiente, poseen una actividad sustancial, incluso después de exposición a las elevadas temperaturas encontradas en el poliéster fundido. Por lo tanto, estos óxidos hidrosos son catalizadores preferidos para la presente invención. De éstos, el óxido hidroso de zirconio es especialmente preferido debido a su bajo coste, fácil disponibilidad y alta actividad.

Catalizadores de la presente invención se pueden emplear en forma de materiales sencillos, o como mezclas físicas de dos o más materiales catalíticamente activos. Además, los catalizadores empleados pueden ser sustancias puras, o se pueden depositar sobre otros materiales. Por ejemplo, óxido hidroso de zirconio se puede utilizar tal cual, o se puede depositar sobre un soporte de sílice o alúmina. Opcionalmente, la actividad de los catalizadores se puede potenciar adicionalmente absorbiendo otros materiales sobre sus superficies. Así, la actividad de óxido hidroso de zirconio se puede potenciar adicionalmente absorbiendo los óxidos de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio, ytrio, lantano, cerio, neodimio, cobre, hierro o níquel sobre su superficie. Además, los óxidos hidrosos de metales se pueden deshidratar parcialmente para mejorar su actividad catalítica y/o se pueden estabilizar frente a una deshidratación ulterior cuando se añaden a un poliéster fundido. Para los fines de la presente descripción, se ha de entender que la expresión óxidos hidrosos de metales incluye óxidos hidrosos de metales parcialmente deshidratados.

Dado que los aditivos de la presente invención son catalizadores heterogéneos insolubles, la superficie específica, el radio de los poros y el tamaño de las partículas pueden influir sobre la eficacia del catalizador. En general, elevadas superficies específicas y radios de poros mayores se corresponderán con actividades específicas mayores; por lo tanto, puede preferirse un material que posee una elevada superficie específica y un radio de poro dado frente a un material con la misma composición química nominal que posee una superficie específica menor y el mismo radio de poro. Para los óxidos hidrosos de zirconio, el incremento de la temperatura de calcinación se correlaciona con una superficie específica menor pero con un mayor radio de poro; por este motivo, óxidos hidrosos de zirconio parcialmente deshidratados, calcinados a aproximadamente 300 °C, poseen una actividad mayor que los óxidos hidrosos de zirconio calcinados a temperaturas menores o superiores. Superficies específicas típicas para óxidos hidrosos de zirconio activos se encuentran en el intervalo de 200-500 m<sup>2</sup>/g, mientras que superficies específicas para óxidos de zirconio relativamente inactivos se encuentran en el intervalo de 2-5 m<sup>2</sup>/g. De manera similar, tamaños de partículas menores se correlacionan con una mayor actividad, dado que la trayectoria de difusión hacia el catalizador será menor. Esto es especialmente cierto a temperaturas por debajo de aproximadamente 80 °C, en donde la difusión de acetaldehído puede ser la etapa limitante de la velocidad para la reacción. Además, cuanto menor sea el tamaño de partícula, menos probable será que el catalizador afecte a la capacidad de procesamiento y claridad del poliéster y, por lo tanto, se prefieren materiales con un tamaño de partículas medio menor con relación al material de tamaño de partículas mayor de la misma composición química y superficie específica. En la presente invención, se obtiene una elevada actividad por parte de aditivos en los que el tamaño de partículas medio es de aproximadamente 15 micras, mientras que se obtiene una eficacia relativamente

menor por parte de aditivos en los que el tamaño de partículas medio es > 30 micras. No existe un límite inferior específico al tamaño de partículas preferido, excepto el dictaminado por el coste, disponibilidad y capacidad de procesamiento de los materiales.

5 Dado que los aditivos de la presente invención son catalíticos en su acción, la cantidad de aldehídos que se puede separar de poliésteres no depende de la cantidad del aditivo incorporado. Sin embargo, para un aditivo dado, cargas elevadas darán como resultado una más alta velocidad de la reacción del aldehído. Por lo tanto, relativamente se prefieren cargas elevadas frente a cargas bajas. El límite superior de la cantidad de aditivo a incorporar viene dictado por la tasa de separación de aldehído deseada y por el impacto de cargas elevadas sobre  
10 otros factores tales como el grado de neblina en partículas, la aptitud de procesamiento y el coste. Como se observará en los ejemplos, cargas de 100-1000 ppm son habitualmente suficientes para conseguir el efecto técnico deseado para la mayoría de las aplicaciones.

15 Las composiciones de los poliésteres descritos en la presente invención no son críticas y, esencialmente, se puede utilizar cualquier monómero o comonómero sin afectar adversamente al comportamiento de los aditivos en la reducción del contenido en aldehídos. Debido a su importancia económica, son especialmente importantes poliésteres basados en ácido tereftálico y etilenglicol.

20 El punto de adición de los aditivos de la presente invención es relativamente no importante, siempre que éstos se añadan antes de formar el artículo final. Sin embargo, es importante maximizar el grado de dispersión de los aditivos dentro de la matriz del poliéster. Por este motivo, se prefiere añadir estos catalizadores en los casos en los que pueda producirse una suficiente mezcladura en masa fundida. Para la mayoría de las aplicaciones, es suficiente añadir los catalizadores en forma de polvos o como dispersiones inmediatamente antes del proceso de moldeo por inyección. Sin embargo, es posible añadir los catalizadores antes o durante el proceso de  
25 polimerización en masa fundida. Se prefiere la adición de los catalizadores de la presente invención en una fase temprana en el proceso de polimerización cuando se desea la separación de aldehídos presentes como impurezas en los materiales brutos (tales como 4-CBA). La adición de estos catalizadores al final de la polimerización en masa fundida se prefiere cuando el objetivo consiste en disminuir el tiempo requerido para separar AA u otros aldehídos en el proceso de polimerización en estado sólido, o cuando el objetivo consiste en eliminar la necesidad de un  
30 proceso de polimerización en estado sólido en su conjunto.

El método de incorporación de los aditivos descritos en poliésteres no es crítico. Los aditivos se pueden dispersar en un soporte sólido o líquido y se pueden mezclar con los gránulos de poliéster inmediatamente antes del moldeo por inyección. Éstos se pueden también incorporar atomizando una suspensión del aditivo sobre los gránulos de polímero antes del secado. Éstos se pueden incorporar mediante inyección de una dispersión del aditivo en  
35 poliéster pre-fundido. También se pueden incorporar preparando una tanda patrón del aditivo con el poliéster, y mezclando luego los gránulos de la tanda patrón con los gránulos de polímero al nivel deseado antes del secado y del moldeo por inyección o extrusión. Además del uso de suspensiones o dispersiones, los aditivos de la presente invención se pueden incorporar en forma de polvos secos.

40 Dado que los aditivos de la presente invención son eficaces para reducir grandemente el contenido en acetaldehído de poliésteres en los casos en los que sean importantes bajos niveles de AA, estos aditivos son útiles para conseguir niveles muy bajos de AA para preforma y para bebidas en recipientes de poliéster. Sin embargo, los aditivos de la presente invención son también útiles para permitir la puesta en práctica de modos de producción de  
45 recipientes de poliéster que están ahora excluidos debido al problema del acetaldehído. Así, los aditivos de la presente invención pueden permitir el uso de catalizadores de polimerización en masa fundida de elevada actividad que hasta ahora habían sido evitados debido al problema del AA. También pueden permitir el uso de poliésteres de mayor punto de fusión que tienen propiedades físicas deseables, pero un contenido en AA concomitantemente superior debido a las altas temperaturas de procesamiento en masa fundida requeridas. También puede permitir  
50 una revisión del diseño del equipo de moldeo por inyección, dado que el control cuidadoso del AA puede ahora ser menos que un factor de diseño. Y, finalmente, pueden permitir totalmente nuevos métodos de fabricación de recipientes de poliéster tal como la conversión directa de masas fundidas de poliésteres en preformas sin una solidificación previa ni la separación de AA.

55 La invención se extiende a una composición de poliéster con una propiedad retenedora del sabor mejorada según se describe en la reivindicación 9.

La invención se extiende a un recipiente para productos alimenticios o de bebidas según se describe en la  
60 reivindicación 14.

**Ejemplos**

Los siguientes ejemplos ilustran el uso de los aditivos descritos para disminuir el contenido en aldehído de poliésteres. Los ejemplos se proporcionan para describir con mayor detalle la invención y no pretenden representar limitación alguna al alcance de la misma. En estos ejemplos, la eficacia de los aditivos para reducir el contenido en aldehído se determinó midiendo el contenido en AA de PET en presencia del aditivo, con relación al contenido en AA de PET idénticamente procesado, sin el aditivo. El contenido en AA se determinó tomando una porción representativa del poliéster procesado en masa fundida, moliéndolo para que atravesase un tamiz de malla 20 (850 micras) y desorbiendo el AA contenido de 0,1 gramos del poliéster molido mediante calentamiento al tiempo y temperatura especificados en un vial sellado de 20 mL. El AA desorbido en el espacio de cabeza del vial se analizó luego utilizando un equipo de cromatografía de gases con un detector de ionización a la llama. Los niveles de AA en bebidas se determinaron separando una parte alícuota de 5 gramos de la bebida, colocando la parte alícuota en un vial de 20 mL, añadiendo 2,5 gramos de cloruro de sodio y desorbiendo el AA contenido a 80 °C durante 30 minutos, seguido del análisis del AA desorbido en el espacio de cabeza del vial, utilizando un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización a la llama.

**Ejemplos 1-4**

En los siguientes ejemplos, gránulos de PET de una VI de 0,80, polimerizados en masa fundida y amorfos se secaron en una estufa de vacío a 80 °C durante 3 días. Después del secado, los gránulos tenían un contenido en humedad residual de < 50 ppm y un contenido en AA residual de 24 ppm. A 3 kilogramos de la resina secada se añadieron 3 gramos de aceite mineral y la cantidad indicada de óxido hidroso de zirconio. (El óxido hidroso de zirconio utilizado en los Ejemplos 2-4 tenía un tamaño medio de partículas de aproximadamente 15-20 micras). El aditivo se dispersó sobre los gránulos mediante volteo y luego los gránulos se moldearon por inyección en preformas de 27 gramos utilizando una prensa de cavidad unitaria Arburg. La temperatura del barril utilizado era 280 °C y el tiempo del ciclo era de 30 segundos. El contenido en AA de las preformas moldeadas se midió después del calentamiento de la preforma molida a 150 °C durante 30 minutos. Los resultados tabulados más abajo demuestran la eficacia del óxido hidroso de zirconio para reducir el contenido en AA de PET, incluso cuando el PET tenía inicialmente un contenido en AA muy elevado.

Ejemplo N°	ppm de óxido hidroso de zirconio	ppm de AA	% de disminución de AA
1	0	42,7	-
2	250	23,2	45,7
3	500	13,2	69,1
4	1000	8,5	80,0

Se examinaron las trazas de la cromatografía de gases de los Ejemplos 1-4. Para el Ejemplo 1, los únicos picos de la CG observados tenían los mismos tiempos de retención que acetaldehído y 2-metil-1,3-dioxolano. Para los Ejemplos 2-4, se observaron nuevos picos que no estaban presentes en el control, y el área de integración por CG de los nuevos picos aumentaba en proporción a la cantidad de óxido hidroso de zirconio añadido. El análisis por CG-EM de los gases desorbidos en el espacio de cabeza de los viales confirmó que se formaban etanol, ácido acético y acetato de etilo en las muestras de poliéster que contenían óxido hidroso de zirconio, pero no en el control. Este resultado demuestra que el óxido hidroso de zirconio disminuía el contenido en acetaldehído del poliéster, convirtiendo catalíticamente el acetaldehído en etanol, ácido acético y acetato de etilo más que secuestrando meramente el acetaldehído.

**Ejemplos 5-8**

Se evaluó el impacto del óxido hidroso de zirconio sobre el color del poliéster de los Ejemplos 1-4 moliendo las preformas para formar un polvo fino, y luego midiendo los índices de color L\*, a\* y b\* utilizando un colorímetro de Hunter.



Ejemplo N°	ppm de óxido hidroso de zirconio	L*	a*	b*
5	0	74,37	-2,41	5,70
6	250	75,55	-2,08	5,29
7	500	73,74	-2,03	5,16
8	1000	74,46	-1,94	4,81

Estos resultados demuestran que la presencia de óxido hidroso de zirconio mejora realmente el color de los poliésteres, en acusado contraste con aditivos reductores de acetaldehído previamente descritos que invariablemente provocaban un incremento en la magnitud de color (especialmente amarilleamiento que se refleja por valores incrementados de b\* para poliésteres que contienen los aditivos previamente descritos).

### Ejemplos 9-12

Se repitió el test del contenido en AA utilizando preformas molidas procedentes de los Ejemplos 1-4, excepto que las preformas molidas se mantuvieron a la temperatura ambiente (22-24 °C) durante el número de días indicado. Se tomaron muestras del espacio de cabeza del vial sin calentamiento; por lo tanto, el contenido en AA medido era una cantidad que se difundía a partir del polímero molido a temperatura ambiente. Los resultados tabulados más abajo demuestran que para el control, la cantidad de AA continúa aumentando con el tiempo, consistente con la hidrólisis continua de metil-dioxolano y ésteres vinílicos en el polímero molido. En contraposición, para el óxido hidroso de zirconio con contenido en resinas molidas, la cantidad inicial de AA liberada disminuye en proporción a la cantidad de óxido hidroso de zirconio añadido, y la velocidad de liberación a lo largo del tiempo es despreciable. Estos resultados son consistentes con el óxido hidroso de zirconio que consume catalíticamente acetaldehído a la temperatura ambiente.

Ejemplo N°	ppm de óxido hidroso de zirconio	ppm de AA (día 3)	ppm de AA (día 10)	ppm de AA (día 17)
9	0	7,94	9,05	11,36
10	250	4,28	4,73	4,56
11	500	2,24	2,89	2,93
12	1000	1,58	1,54	2,03

Se examinaron las trazas de cromatografía de gases los días 3, 10 y 17 para los Ejemplos 9-12. Para el Ejemplo 9, los únicos picos de CG observados durante los tres días tenían los mismos tiempos de retención que acetaldehído y 2-metil-1,3-dioxolano. Para los Ejemplos 10-12 se observó un nuevo pico con el mismo tiempo de retención que el etanol. El área de integración del nuevo pico aumentaba en proporción a la cantidad de óxido hidroso de zirconio añadido y con el tiempo. Este resultado demuestra que el óxido hidroso de zirconio incorporado en PET es catalíticamente activo para convertir acetaldehído en etanol a la temperatura ambiente.

### Ejemplos 13-16

Preformas procedentes de los Ejemplos 1-4 se moldearon por soplado en recipientes de 20 onzas (590 ml) utilizando condiciones de moldeo por soplado convencionales. Inmediatamente después del moldeo por soplado, las botellas se llenaron con agua carbonatada (que contenía 4 volúmenes de CO<sub>2</sub>) se cerraron con tapón y se almacenaron a la temperatura ambiente. Se separaron partes alícuotas a los intervalos de tiempo especificados en la tabla que figura a continuación y se analizaron en cuanto al contenido en AA de la bebida.

Ejemplo N°	ppm de óxido hidroso de zirconio	ppb de AA (día 7)	ppb de AA (día 14)	ppb de AA (día 28)	ppb de AA (día 84)
13	0	124,8	164,3	286,1	319,6
14	250	66,1	106,8	163	185,2
15	500	52,8	56,1	87,3	113,6
16	1000	39,6	42,1	60,0	41,1

Estos resultados demuestran que el uso del catalizador de la presente invención resulta también en niveles de AA para bebidas acusadamente menores. Esta observación es particularmente importante, ya que este resultado demuestra que catalizadores de la presente invención son activos a la temperatura ambiente, incluso en presencia de dióxido de carbono y agua.

**Ejemplos 17-22**

En los siguientes ejemplos, gránulos de PET con una VI de 0,84, polymerizados en estado sólido y cristalizados, se secaron durante una noche a 150 °C. Después del secado, los gránulos tenían un contenido en humedad residual de < 50 ppm y un contenido en AA residual de < 1 ppm. A 3 kilogramos de la resina secada se añadieron 3 gramos de aceite mineral y la cantidad indicada de óxido hidroso de metal. Todos los óxidos hidrosos de metal utilizados en los Ejemplos 18-22 tenían un tamaño medio de partículas de aproximadamente 1-2 micras. Los aditivos se dispersaron sobre los gránulos mediante volteo y luego los gránulos se moldearon por inyección en preformas de 27 gramos utilizando una prensa de cavidad unitaria Husky. La temperatura del barril utilizado era 270 °C y el tiempo del ciclo era de 30 segundos. El contenido en AA de las preformas moldeadas se midió después del calentamiento de la preforma molida a 150 °C durante 30 minutos. Los resultados tabulados más abajo demuestran la actividad de los óxidos hidrosos de otros metales para la reducción de acetaldehído en PET a través de una reacción de transferencia de hidruros.

Ejemplo N°	óxido hidroso de metal	ppm de óxido hidroso de metal	AA de preforma	% de disminución de AA
17	-	0	22,48	0
18	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·xH <sub>2</sub> O	500	16,64	26,0
19	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	500	17,60	21,7
20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	500	13,92	38,1
21	Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	500	22,23	< 1
22	ZrO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	500	8,29	63,1

**Ejemplo 23**

En el siguiente ejemplo, gránulos de PET con una VI de 0,84, polymerizados en estado sólido y cristalizados, se secaron durante una noche a 150 °C. Después del secado, los gránulos tenían un contenido en humedad residual de < 50 ppm y un contenido en AA residual de < 1 ppm. A 3 kilogramos de la resina secada, se añadieron 3 gramos de aceite mineral y la cantidad indicada de óxido hidroso de zirconio. Después, los gránulos se extrudieron en masa fundida a 280 °C, y el producto extrudido se enfrió bruscamente en un baño de agua y se machacó para formar gránulos. Los gránulos amorfos se cristalizaron a 160 °C durante dos horas y luego se sometieron a polimerización en estado sólido a 200 °C. El contenido en AA de los gránulos se midió antes de la cristalización, después de la cristalización y una vez una hora durante la polimerización en estado sólido. El contenido en AA de los gránulos con y sin óxido hidroso de zirconio añadido se tabulan en lo que sigue:

Etapa de procesamiento	Contenido en AA de PET control PET (ppm)	Contenido en AA de PET con 500 ppm de óxido hidroso de zirconio (ppm)
Gránulos amorfos	5,69	1,19
Gránulos cristalizados	2,05	0,24
1 hora en SSP	1,64	0,26
2 horas en SSP	1,37	0,19
3 horas en SSP	0,83	0,18
4 horas en SSP	0,53	0,28
5 horas en SSP	0,46	0,29
6 horas en SSP	0,37	0,33

Como se puede observar por este ejemplo, la adición de un catalizador de la presente invención a PET fundido reducía grandemente el contenido inicial en AA del polímero procesado en masa fundida. Además, se consiguieron reducciones adicionales en el contenido en AA del polímero hasta niveles menores que 0,4 ppm mucho más rápidamente y bajo condiciones mucho más suaves que las que eran posibles en ausencia del catalizador añadido.

**Ejemplos comparativos**

La importancia de la naturaleza estructural del catalizador de transferencia de hidruros se sometió a ensayo evaluando la eficacia de diferentes compuestos para reducir el contenido en AA de PET procesado en masa fundida.

**Ejemplos comparativos 1-13**

5 En los siguientes ejemplos comparativos, gránulos de PET con una VI de 0,84 polimerizados en estado sólido y cristalinos se secaron durante una noche en una estufa de vacío a 150 °C. Después del secado, los gránulos tenían un contenido en humedad residual de < 50 ppm y un contenido en AA residual de < 1 ppm. A 3 kilogramos de la resina secada se añadieron 3 gramos de aceite mineral y la cantidad indicada del compuesto de zirconio especificado. Los aditivos se dispersaron sobre gránulos mediante volteo y luego los gránulos se moldearon por inyección en preformas de 27 gramos utilizando una prensa de cavidad unitaria Husky. La temperatura del barril utilizado era 270 °C, y el tiempo del ciclo era de 30 segundos. El contenido en AA de las preformas moldeadas se midió después de calentar la preforma molida a 150 °C durante 30 minutos. Los resultados tabulados más abajo demuestran que compuestos de zirconio solubles tales como 2-etilhexanoato de zirconio, acetato de zirconio, benzoato de zirconio, carbonato de zirconio y tartrato de zirconio no son catalizadores eficaces para la reacción de transferencia de hidruros descrita en la presente invención.

Ejemplo Comparativo N°	Nombre del aditivo	ppm de aditivo	AA de preforma	% de disminución de AA
1	-	0	12,65	0
2	2-etilhexanoato de zirconio	100	11,78	6,9
3	"	250	39,07	-
4	"	500	44,84	-
5	"	1000	50,95	-
6	Acetato de zirconio	500	13,22	-
7	"	1000	11,58	8,4
8	Benzoato de zirconio	500	14,65	-
9	"	1000	10,96	13,3
10	Tartrato de zirconio	500	15,23	-
11	"	1000	13,62	-
12	Carbonato de zirconio	500	13,43	-
13	"	1000	13,84	-

15 Las trazas de CG para los Ejemplos Comparativos 1-13 se examinaron en cuanto a la presencia de picos con tiempos de retención correspondientes a etanol, ácido acético o acetato de etilo. En ningún caso se observaron estos picos.

**Ejemplos comparativos 14-16**

20 En los siguientes ejemplos comparativos, gránulos de PET con una VI de 0,84 polimerizados en estado sólido y cristalinos se secaron durante una noche en una estufa de vacío a 150 °C. Después del secado, los gránulos tenían un contenido en humedad residual de < 50 ppm y un contenido en AA residual de < 1 ppm. A 3 kilogramos de la resina secada se añadieron 3 gramos de aceite mineral y la cantidad indicada de isopropóxido de aluminio, un catalizador activo para la reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley en la fase líquida a baja temperatura, pero era de esperar que se descompusieran las especies de aluminato monoméricas bajo las condiciones de procesamiento en estado fundido empleadas para poliésteres. El aditivo se dispersó sobre los gránulos mediante volteo y luego los gránulos se fundieron y extrudieron. La temperatura del barril utilizado era 270 °C, con un tiempo de permanencia de 90 segundos. El contenido en AA del material extrudido se midió después de calentar el material extrudido molido a 150 °C durante 30 minutos. Los resultados tabulados más abajo demuestran que compuestos capaces de disolverse bajo las condiciones de procesamiento en masa fundida empleadas para los poliésteres no son catalizadores eficaces para la reacción de transferencia de hidruros descrita en la presente invención.

Ejemplo Comparativo N°	Nombre del aditivo	ppm de aditivo	AA de preforma	% de disminución de AA
14	-	0	3,74	0
15	Isopropóxido de aluminio	50	4,81	-
16	"	200	6,05	-

35

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Un método para disminuir un contenido en aldehído de un poliéster, que comprende incorporar en el poliéster 1 a 1000 ppm de un aditivo que es capaz de catalizar una reacción de transferencia de hidruros entre una molécula donante orgánica y dicho aldehído, en el que dicho aditivo se selecciona de óxido hidroso de zirconio, óxido hidroso de tántalo, óxido hidroso de estaño, óxido hidroso de aluminio y óxido hidroso de titanio.
- 2.- El método de la reivindicación 1, en el que el aditivo es un óxido hidroso de zirconio.
- 10 3.- El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el aditivo se incorpora en poliéster fundido.
- 4.- El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el poliéster es un homopolímero o copolímero de poli(tereftalato de etileno).
- 15 5.- El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el aditivo tiene un tamaño de partículas menor que 30 micras, preferiblemente menor que 5 micras.
- 6.- El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el poliéster se moldea para formar un recipiente.
- 20 7.- El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el aditivo tiene una superficie específica de aproximadamente 200 a 500 m<sup>2</sup>/g.
- 8.- El método de cualquier reivindicación precedente, en el que la molécula donante orgánica se añade al poliéster.
- 25 9.- Una composición de poliéster que tiene una propiedad retenedora del sabor mejorada, constituida por unidades de ácido dicarboxílico y unidades diol, y que incluye aditivos seleccionados de óxido hidroso de zirconio, óxido hidroso de tántalo, óxido hidroso de estaño, óxido hidroso de aluminio y óxido hidroso de titanio, estando dicho aditivo presente a una concentración entre aproximadamente 1 y 1000 ppm.
- 30 10.- Una composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el aditivo es un óxido hidroso de zirconio.
- 11.- Una composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el poliéster es un homopolímero o copolímero de poli(tereftalato de etileno).
- 35 12.- Una composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el aditivo tiene un tamaño de partículas menor que aproximadamente 30 micras, preferiblemente menor que aproximadamente 5 micras.
- 13.- Una composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el aditivo tiene una superficie específica de aproximadamente 200 a 500 m<sup>2</sup>/g.
- 40 14.- Un recipiente para productos alimenticios o bebidas, estando constituido el recipiente por un poliéster que incluye un aditivo, seleccionándose dicho aditivo de óxido hidroso de zirconio y óxido hidroso de tántalo, y estando presente a una concentración entre aproximadamente 1 y 1000 ppm.
- 45 15.- Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el aditivo es un óxido hidroso de zirconio.
- 16.- Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el poliéster es un homopolímero o copolímero de poli(tereftalato de etileno).
- 50 17.- Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el aditivo tiene un tamaño de partículas menor que aproximadamente 30 micras, preferiblemente menor que aproximadamente 5 micras.
- 18.- Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el aditivo tiene una superficie específica de aproximadamente 200 a 500 m<sup>2</sup>/g.