

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 989**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2010 PCT/GB2010/050227**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.08.2010 WO10094947**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2010 E 10704968 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2398853**

54 Título: **Método de reducir acetaldehído en poliéster, y poliésteres resultantes**

30 Prioridad:

20.02.2009 GB 0902941

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

10.03.2017

73 Titular/es:

**COLORMATRIX HOLDINGS, INC. (100.0%)
2711 Centerville Road Suite 400
Wilmington, DE 19808, US**

72 Inventor/es:

**CARMICHAEL, ADRIAN, JOHN;
ADAMSON, CAROLYN, DIANA y
BRANNON, PHILIP**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 604 989 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 de reducir acetaldehído en poliéster, y poliésteres resultantes

Esta invención se refiere a poliésteres y, en particular, aunque no exclusivamente, se refiere a poli(tereftalato de etileno) y aditivos para los mismos.

5 El poli(tereftalato de etileno) (PET) se utiliza a gran escala para la fabricación de envases de alimentos tales como botellas. Dichas botellas se utilizan ampliamente para el envasado de bebidas tales como bebidas carbonatadas no
alcohólicas, cerveza o agua mineral. La técnica comúnmente utilizada para fabricar botellas a partir de PET (es
10 decir, para convertir el PET en una forma predeterminada a partir de una etapa de materia prima) implica generalmente un procedimiento de dos etapas. En la primera etapa, gránulos del PET se moldean por inyección para producir una preforma. En la segunda etapa, la preforma se moldea por soplado hasta la forma deseada.

El punto de reblandecimiento del PET es alto. Así, una temperatura típica necesaria para el procesamiento de PET
está en la región de 260°C a 285°C. Un problema reconocido en la industria es que, bajo las elevadas temperaturas
y condiciones de cizallamiento necesarias para el moldeo por inyección para producir una preforma y para el moldeo
15 por soplado de la preforma para producir una botella, el PET tiende a degradarse, lo que resulta en la formación de acetaldehído. La presencia de acetaldehído en el material de la botella acabada no es deseable, particularmente cuando la botella vaya a utilizarse para productos para el consumo humano, porque el acetaldehído puede migrar desde las paredes del envase o botella a su contenido, tras lo cual afecta negativamente a las propiedades de sabor y aroma del producto comestible. Aunque la migración de acetaldehído de una botella de PET a una bebida carbonatada es indeseable, se puede tolerar a menudo una traza de acetaldehído, porque el sabor y el aroma de la
20 bebida no se ven habitualmente afectados notablemente. Sin embargo, la presencia de incluso pequeñas cantidades de acetaldehído en una bebida no carbonatada, tal como el agua mineral sin gas, tiende a impartir un sabor y un olor adversos más indeseables a la bebida.

El PET se fabrica típicamente mediante la reacción de policondensación de ácido tereftálico y etilenglicol como los
dos constituyentes principales. La reacción se lleva a cabo en dos etapas; la primera etapa es la esterificación de
25 ácido tereftálico en presencia de un exceso de etilenglicol. Esta reacción se lleva a cabo a temperatura elevada (200-280°C) bajo presión reducida para dar un éster de glicol como un producto intermedio y agua como un sub-producto. La segunda etapa es la policondensación del producto intermedio éster de glicol, de nuevo a presión reducida y a una temperatura típicamente de 290°C. En la mayoría de los casos un catalizador de metal, por ejemplo un óxido, acetato o alcóxido, se añade para fomentar la reacción. El exceso de glicol liberado durante este proceso
30 se separa por destilación y se reutiliza. La masa de polímero viscoso se extrude entonces en hebras, se enfría bruscamente con agua y se granula. Además de ser producido a partir de ácido tereftálico y etilenglicol, el PET puede ser producido por transesterificación de tereftalato de dimetilo y etilenglicol, y se pueden añadir comonomeros para modificar las propiedades del producto final.

Como un catalizador de polimerización de poliéster convencional utilizado en la policondensación de poliéster,
35 trióxido de antimonio se ha utilizado ampliamente. El trióxido de antimonio es un catalizador económico y altamente activo, pero cuando trióxido de antimonio se utiliza como un componente principal, es decir, cuando se utiliza en una cantidad tal que exhiba una velocidad práctica de la polimerización, precipita un metal de antimonio y esto causa problemas tales como una decoloración gris o la generación de partículas insolubles en poliéster. Por esta razón, se desea poliéster absolutamente libre de antimonio o la exclusión de antimonio como componente catalítico principal.

Como resultado de los problemas asociados con el uso de catalizadores a base de antimonio y también las
preocupaciones ambientales, otros sistemas de catalizadores están siendo desarrollados para el uso en la
40 fabricación de PET. Por ejemplo, el documento US2003/0045673 (cuyo contenido se incorpora en esta memoria como referencia) describe un catalizador de polimerización de poliéster que excluye un compuesto de antimonio o un compuesto de germanio como un componente catalítico principal, y en su lugar el documento describe un catalizador de polimerización de poliéster, que incluye aluminio y compuestos de los mismos.
45

Otros sistemas más recientes de catalizador se basan en titanio tal como se describe en el documento US2005/0153086.

A pesar de la tendencia a catalizadores basados en no antimonio como catalizadores basados en aluminio o titanio, el problema de la producción de acetaldehído durante el procesamiento representa todavía un problema importante. Si bien este problema puede abordarse mediante el uso de agentes depuradores de acetaldehído conocidos, es deseable reducir al mínimo los niveles de aditivos añadidos a PET, ya que los aditivos, en particular los altos niveles de aditivos, puede afectar a las propiedades ópticas del PET, por ejemplo, neblina, claridad y color, y el impacto en la capacidad de reciclaje de artículos de PET.

5

Es un objeto de la presente invención abordar los problemas descritos anteriormente.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para reducir la producción de acetaldehído en un poliéster, siendo el método como se describe en la reivindicación 1.

10 Sorprendentemente, se ha encontrado que el aditivo de fósforo y el agente depurador de acetaldehído son una combinación eficaz, reduciendo el acetaldehído la capacidad de que la combinación sea mayor que la de los componentes individuales y/o que, en el uso de la combinación, la cantidad total de aditivo utilizada para reducir los niveles de acetaldehído puede reducirse, reduciendo con ello efectos perjudiciales sobre las propiedades ópticas del poliéster.

15 Una referencia en esta memoria a "ppm" se refiere a "partes por millón" en peso.

Métodos para la medición del acetaldehído en preformas de poli(tereftalato de etileno) moldeado por inyección industrialmente han sido descritos por FI Villian et al., Journal of Polymer Science, Vol. 52, 55-60 (1994).

20 La etapa (c) puede llevarse a cabo con el poliéster en un estado fundido. Preferiblemente, dicho agente depurador de acetaldehído y dicho aditivo de fósforo se añaden a poliéster sólido, adecuadamente a una temperatura por debajo del punto de fusión del poliéster, de modo que el poliéster no se encuentra en un estado fluido y/o fundido.

25 Antes de la etapa (c), dicho poliéster se selecciona preferentemente, de forma adecuada cuando se encuentra en un estado sólido como se ha dicho antes. Dicho poliéster seleccionado está adecuadamente presente sustancialmente en ausencia de monómeros utilizados en la preparación del poliéster. Dicho poliéster seleccionado está, preferiblemente, en un estado en el que se aísla a partir de una mezcla de reacción en la que puede haber sido formado. Preferiblemente, es un poliéster aislado. El método puede incluir la etapa de secar el poliéster antes de la etapa (c). Dicho poliéster seleccionado está preferiblemente en forma de partículas, por ejemplo en forma de nódulos o gránulos.

30 En la etapa (c), el poliéster se puede poner en contacto con al menos 10 ppm, preferiblemente al menos 20 ppm, más preferiblemente al menos 35 ppm, especialmente al menos 50 ppm de agente depurador de acetaldehído por parte de poliéster. El nivel de agente depurador en contacto con poliéster puede ser inferior a 600 ppm, preferiblemente menor que 400 ppm, más preferiblemente menor que 300 ppm por parte de poliéster.

En la etapa (c), el poliéster se puede poner en contacto con al menos 20 ppm, especialmente al menos 25 ppm de aditivo de fósforo por parte de poliéster. El nivel de aditivo de fósforo puede ser menor que 250 ppm, preferiblemente menor que 200 ppm, más preferiblemente menor que 150 ppm, especialmente menor que 100 ppm.

35 La relación de las ppm de dicho agente depurador de acetaldehído seleccionado a las ppm de dicho aditivo de fósforo seleccionado puede estar en el intervalo de 0,5 a 10, preferiblemente está en el intervalo de 1 a 5, más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 5, y especialmente está en el intervalo de 1,5 a 3.

40 Cuando el agente depurador de acetaldehído es un polímero (p. ej., tal como se describe en el documento US5340884) velocidades de adición en ppm más altas (p. ej., hasta 10000 ppm o incluso hasta 20.000 ppm) pueden ser necesarias para dar la reducción de acetaldehído deseada. En este caso, la relación de las ppm de dicho agente depurador de acetaldehído seleccionado a las ppm de dicho aditivo de fósforo seleccionado puede estar en el intervalo de 50 a 1000, está preferiblemente en el intervalo de 100 a 750 y más preferiblemente está en el intervalo de 200 a 500.

45 En los casos en los que el método utiliza más de un tipo de aditivo de fósforo, cada uno de los aditivos puede estar presente a los niveles arriba descritos. Preferiblemente, sin embargo, la suma de la cantidad de aditivos de fósforo

está dentro de los intervalos establecidos para dicho aditivo arriba descrito. Preferiblemente, el método utiliza un solo tipo de aditivo de fósforo.

5 Cuando el método utiliza más de un tipo de agente depurador de acetaldehído, cada uno de los agentes depuradores puede estar presente a los niveles arriba descritos. Preferiblemente, sin embargo, la suma de la cantidad de agente depurador de acetaldehído está dentro de los intervalos establecidos para dicho aditivo arriba descrito. Preferiblemente, el método utiliza un solo tipo de agente depurador de acetaldehído.

10 La relación de la suma de las ppm de todos los agentes depuradores de acetaldehído añadidos en la etapa (c) a la relación de la suma de las ppm de todos los aditivos de fósforo añadidos en la etapa (c) puede estar en el intervalo de 0,5 a 25, adecuadamente está en el intervalo de 0,5 a 10, preferiblemente está en el intervalo de 1 a 5, más preferiblemente está en el intervalo de 1,5 a 5, y especialmente está en el intervalo de 1,5 a 3.

15 Una mezcla que comprende dicho agente depurador de acetaldehído y dicho aditivo de fósforo se selecciona preferiblemente antes de la etapa (c), y la mezcla se pone en contacto adecuadamente con el poliéster en la etapa (c), en donde dicha mezcla incluye preferiblemente un soporte líquido orgánico compatible con el poliéster. Un soporte de este tipo debe ser compatible con el poliéster y con los otros componentes. Soportes típicos incluyen hidrocarburos, mezclas de hidrocarburos, alcoholes, ésteres, poliéteres y mezclas de dos o más de los mismos.

Preferiblemente, el soporte líquido orgánico compatible con el poliéster es un vehículo a base de aceite. Ejemplos de tales vehículos son los materiales vendidos como Clearslip™ 2 y Clearslip™ 3 por ColorMatrix Europe Ltd, de Units 9-11 Unity Grove, Knowsley Business Park, Merseyside, L34 9GT.

20 La suma del % en peso de agente o agentes depuradores de acetaldehído y aditivo o aditivos de fósforo en dicha mezcla puede ser menor que 60% % en peso, preferiblemente menor que 50% en peso. Dicha suma puede estar en el intervalo 10-50% en peso.

Restos de amina preferidos son restos de amina primaria y secundaria. Especialmente preferidos son los agentes depuradores que incluyen un resto -NH₂.

25 En una realización preferida, dicho agente depurador de acetaldehído incluye -NH₂, -CONH₂ y un resto fenilo sustituido. En este caso, se prefiere que tanto el resto amina como el resto amida estén unidos directamente al resto fenilo. Preferiblemente, el resto amina y el resto amida están unidos en posición orto entre sí.

Ejemplos de agentes depuradores preferidos incluyen 1,2-bis(2-aminobenzamidoil)etano; 1,2-bis(2-aminobenzamidoil)propano; 1,3-bis(2-aminobenzamidoil)propano; 1,3-bis(2-aminobenzamidoil)pentano; 1,5-bis(2-aminobenzamidoil)hexano; 1,6-bis(2-aminobenzamidoil)hexano; y 1,2-bis(2-aminobenzamidoil)ciclohexano.

30 Un agente depurador especialmente preferido de dicha clase es 1,6-bis(2-aminobenzamidoil)hexano.

Otro agente depurador de acetaldehído adecuado para uso en la presente invención es antranilamida.

35 Dicho aditivo de fósforo puede comprender un átomo de fósforo en el estado trivalente o pentavalente. Dicho aditivo de fósforo se puede obtener a partir de compuestos de fósforo de carácter ácido o sus derivados de éster. El aditivo de fósforo se puede obtener a partir de compuestos que comprenden ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfóricos, derivados de ácido fosfónico, y cada una de sus sales de carácter ácido y ésteres de carácter ácido y derivados. El aditivo de fósforo puede comprender tri-ésteres de fosfato oligoméricos, fosfato de (tris)etilenglicol, tri-ésteres de ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol o mezclas de cada uno.

Aditivos de fósforo preferidos pueden seleccionarse de ácido fosfórico, ácido fosforoso y sus derivados; y sales de hipofosfito. Se prefiere especialmente el ácido fosfórico.

40 Dicho poliéster puede comprender cualquier calidad adecuada para la fabricación de un artículo por cualquier medio.

Dicho poliéster es preferiblemente un poli(tereftalato de etileno), término que, en el contexto de la presente memoria descriptiva, pretende abarcar co-poli(tereftalatos de etileno). Co-poli(tereftalatos de etileno) de poli(tereftalato de etileno) pueden contener unidades repetitivas de al menos 85% en moles de ácido tereftálico y al menos 85% en

moles de etilenglicol. Ácidos dicarboxílicos que pueden incluirse junto con el ácido tereftálico están ejemplificados por ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico y ácido sebáico. Otros dioles que pueden incorporarse en los co-poli(tereftalatos de etileno), además de etilenglicol, incluyen dietilenglicol, trietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano 1,5-diol, hexano-1,6-diol, 3-metilpentano-2,4-diol, 2-metilpentano-1,4-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, hexano-1,3-diol, 1,4-di(hidroxi-etoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxi-etoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano. En una realización preferida, dicho poli(tereftalato de etileno) tiene menos de 10% en moles, más preferiblemente menos de 6% en moles, especialmente menos de 2% en moles de sustitución de comonomero. Preferiblemente, dicho co-poli(tereftalato de etileno) no comprende co-poli(tereftalato de etileno); de manera adecuada comprende sustancialmente un homopolímero producido por esterificación o transesterificación de ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo y etilenglicol para producir tereftalato de bis(2-hidroxi-etilo) que después se somete a policondensación a altas temperaturas en vacío, en presencia de un catalizador.

15 Tal como se utiliza en esta memoria, el término "IV" se refiere a la viscosidad inherente del polímero tal como se determina en una disolución de 0,5 g de polímero disuelto en 100 ml de una mezcla de fenol (60% en volumen) y tetracloroetano (40% en volumen).

El IV del poliéster en el momento de contacto con dicho agente depurador de acetaldehído y dicho aditivo de fósforo es preferiblemente mayor que 0,65 dL/g.

20 El poliéster puede ser adaptado específicamente para su uso en el moldeo por extrusión y soplado (EBM). Tales adaptaciones son conocidas por los expertos en la técnica e incluyen el aumento de la cantidad de comonomeros, alterando la IV y la estructura.

Adecuadamente, dicho poliéster no se prepara utilizando un catalizador a base de antimonio. Por lo tanto, dicho poliéster incluye adecuadamente menos de aproximadamente 100 ppm de restos de antimonio, típicamente menos de aproximadamente 75 ppm de restos de antimonio, y más típicamente menos de aproximadamente 50 ppm de restos de antimonio. Preferiblemente, el poliéster incluye menos de 25 ppm de restos de antimonio y más preferiblemente menos de aproximadamente 10 ppm de restos de antimonio. En muchos casos, el poliéster puede estar esencialmente libre de restos de antimonio.

30 Adecuadamente, dicho poliéster no se prepara utilizando un catalizador a base de germanio. Por lo tanto, dicho poliéster incluye adecuadamente menos de aproximadamente 100 ppm de restos de germanio, típicamente menos de aproximadamente 75 ppm de restos de germanio, y más típicamente menos de aproximadamente 50 ppm de restos de germanio. Preferiblemente, el poliéster incluye menos de 25 ppm de restos de germanio y más preferiblemente menos de aproximadamente 10 ppm de restos de germanio. En muchos casos, el poliéster puede estar esencialmente libre de restos de germanio.

35 Dicho poliéster se puede preparar utilizando un catalizador a base de titanio o a base de aluminio. Como resultado, el poliéster puede incluir restos de titanio o de aluminio residuales.

40 El poliéster puede incluir al menos 2 ppm, o al menos 5 ppm de restos de titanio. El poliéster puede incluir entre aproximadamente 2 ppm y 50 ppm de restos de titanio. Preferiblemente, el poliéster incluye menos de 25 ppm de restos de titanio (p. ej., entre aproximadamente 2 y 20 ppm). Más preferiblemente, el poliéster incluye al menos aproximadamente 5 ppm de restos de titanio o menos de aproximadamente 15 ppm de restos de titanio.

45 El poliéster puede incluir al menos 2 ppm, o al menos 5 ppm de restos de aluminio. El poliéster puede incluir menos de 150 ppm o menos de 100 ppm de restos de aluminio. El poliéster puede incluir entre aproximadamente 2 ppm y 50 ppm de restos de aluminio. Preferiblemente, el poliéster incluye menos de 25 ppm de restos de aluminio (p. ej., entre aproximadamente 2 y 20 ppm). Más preferiblemente, el poliéster incluye al menos aproximadamente 5 ppm de restos de aluminio o menos de aproximadamente 15 ppm de restos de aluminio.

El catalizador de titanio utilizado en la preparación del poliéster puede ser típicamente un titanato tal como bis(acetil-acetonato) de diisopropóxido de titanio o titanato de tetrabutilo tal como se describe en el documento US2005/0153086 y las solicitudes de patentes mencionadas en el mismo.

Catalizadores a base de aluminio para la preparación de poliéster se pueden seleccionar no sólo de aluminio metal, sino también de compuestos de aluminio conocidos.

5 Específicamente, los compuestos de aluminio incluyen carboxilatos tales como formiato de aluminio, acetato de aluminio, acetato de aluminio de carácter básico, propionato de aluminio, oxalato de aluminio, acrilato de aluminio, laurato de aluminio, estearato de aluminio, benzoato de aluminio, tricloroacetato de aluminio, lactato de aluminio, citrato de aluminio y salicilato de aluminio, sales de ácidos inorgánicos tales como cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio, cloruro de hidróxido de aluminio, carbonato de aluminio, fosfato de aluminio y fosfonato de aluminio, alcóxidos de aluminio tales como metóxido de aluminio, etóxido de aluminio, n-propóxido de aluminio, iso-propóxido de aluminio, n-butóxido de aluminio y t-butóxido de aluminio, compuestos de quelato de aluminio tales como acetilacetato de aluminio, acetilacetato de aluminio, etil-acetoacetato de aluminio, etilacetoacetato di-iso-propóxido de aluminio, compuestos de aluminio orgánicos tales como trimetil-aluminio y trietil-aluminio, e hidrolizados parciales de los mismos y óxidos de aluminio. Entre estos, son preferibles los carboxilatos, sales de ácidos inorgánicos y compuestos de quelato, entre las cuales son particularmente preferibles acetato de aluminio, cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio, cloruro de hidróxido de aluminio y acetilacetato de aluminio.

15 En una realización, el poliéster, en especial poli(tereftalato de etileno), se prepara utilizando un catalizador a base de aluminio y, por lo tanto, adecuadamente incluye aluminio residual.

20 En una realización preferida, dicho poliéster comprende lo siguiente después de la etapa (c): poli(tereftalato de etileno) que tiene menos de 25 ppm de restos de antimonio, menos de 25 ppm de restos de germanio, al menos 5 ppm de un residuo catalítico seleccionado de un catalizador a base de titanio o a base de aluminio, un agente depurador de acetaldehído que comprende antranilamida y un aditivo de fósforo seleccionado entre ácido fosfórico, ácido fosforoso y sus derivados; y sales de hipofosfito. En dicha forma de realización preferida, de 5 a 500 ppm (de manera adecuada 10 a 400 ppm, preferiblemente 20 a 300 ppm) de antranilamida y 5 a 500 ppm (de manera adecuada de 5 a 200 ppm, preferiblemente de 10 a 200 ppm, más preferiblemente de 15 a 150 ppm) de aditivo de fósforo se pone en contacto con dicho poli(tereftalato de etileno) en la etapa (c) del método y tales aditivos están presentes adecuadamente en el poliéster después de la etapa (c).

30 Un artículo conformado puede estar hecho de dicho poliéster. Dicho artículo conformado puede estar definido por cualquier procedimiento conocido en la técnica. Por ejemplo, el moldeo por inyección se puede utilizar para formar preformas utilizadas para soplar botellas, recipientes de comida/bebida, bandejas, u otras formas deseables. También, las masas fundidas de polímero pueden ser utilizadas en operaciones de moldeo por soplado y extrusión para proporcionar botellas, recipientes de alimentos, y similares. La masa fundida de polímero puede ser alimentada de manera similar a una extrusor para producir películas, láminas, perfiles, tuberías y similares.

Preferiblemente, dicho artículo conformado comprende un recipiente o preforma para un recipiente. Más preferiblemente, dicho artículo conformado comprende una preforma, por ejemplo para una botella, tal como una botella de bebidas.

35 De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona una formulación tal como se describe en la reivindicación 9.

40 La suma del % en peso de agente o agentes depuradores de acetaldehído y aditivo o aditivos de fósforo en dicha formulación puede ser menor que 60% %en peso, preferiblemente menor que 50% en peso. Dicha suma puede ser al menos 3% en peso, preferiblemente al menos 5% en peso, más preferiblemente al menos 7% en peso. Dicha suma puede estar en el intervalo de 10-50% en peso.

A continuación se describirán, a modo de ejemplo, formas de realización específicas de la invención.

Ejemplo 1 - Preparación de aditivos

Antranilamida se preparó como una dispersión al 41% de antranilamida en un soporte. La dispersión está disponible de Colormatrix Europe bajo el código de producto 280-6015-10 o se puede hacer por técnicas estándares.

45 Aditivos de fósforo se utilizaron en forma sólida o dispersados en un soporte inerte.

Ejemplo 2 - Procedimiento general para la preparación de preformas

Resinas de PET catalizadas por aluminio y titanio seleccionadas se secaron antes de su uso utilizando secadores Con-Air (marca registrada) durante al menos cuatro horas a 160°C.

5 Antes del moldeo por inyección, cualquier aditivo de antranilamida (en forma de una dispersión) y fósforo (en forma de un sólido o en forma de una dispersión) se añadió a gránulos de PET seco caliente y se mezcló en tambor para asegurar una buena dispersión de los aditivos

Las preformas de botellas se produjeron en una máquina de moldeo por inyección Husky GL 160 que estaba equipada con una herramienta de preforma de 35g, 1 litro. La máquina se hizo funcionar en condiciones de funcionamiento estándares como las retenidas en la memoria de la máquina.

10 Ejemplo 3 - Procedimiento general para determinar el contenido de acetaldehído de muestras de preformas

15 El contenido de acetaldehído de las muestras se determinó en muestras de preformas que habían sido crio-molidas a menos de 1 mm. El nivel de acetaldehído se determinó utilizando un cromatógrafo de gases Agilent 6890N con un cambiador de muestras en el espacio de cabeza y un detector FID. Las reducciones de acetaldehído se calcularon sobre la base de porcentaje de reducción observada en los niveles de acetaldehído de una preforma con aditivos, con la de sin aditivos.

Las mediciones del color se realizaron sobre muestras de preformas utilizando un espectrofotómetro Minolta CM-3700d en el modo de transmisión cargado con una fuente de luz D65/10°.

Resultados

20 La Tabla 1 muestra las reducciones de acetaldehído para antranilamida y combinaciones de antranilamida/ ácido fósforo cuando se utilizan con un PET catalizado por aluminio. Los resultados demuestran que la combinación de antranilamida con ácido fosforoso permite una reducción sustancial en la cantidad de antranilamida para un nivel dado de reducción de acetaldehído. En la tabla 1, la entrada 3 tiene una mayor reducción de acetaldehído que la entrada de 4, a pesar de que tiene una concentración mucho más baja de antranilamida. Esto reduce la cantidad de aditivo añadido al polímero, mejorando de este modo la estética del artículo final. Además, la antranilamida es propensa a la sublimación y los depósitos en la maquinaria de moldeo. Esto requiere un tiempo de parada para la limpieza, por lo que una vez más se desea cualquier cosa que pueda mantener un nivel deseado de reducción de acetaldehído al tiempo que se reduce el nivel de antranilamida.

Tabla 1

Entrada	Carga de antranilamida (ppm)	Ácido fosforoso (ppm)	Reducción de AA (%)
1	-	-	-
2	100	0	47
3	100	50	69
4	250	0	58
5	250	50	71

30 La Tabla 2 muestra las reducciones de acetaldehído para antranilamida y combinaciones de antranilamida/ácido fosfórico cuando se utiliza con PET catalizado por titanio. Los resultados demuestran que la adición de la combinación de antranilamida y compuestos que contienen fósforo a la resina durante el proceso de moldeo da reducciones sustanciales de acetaldehído.

35 Los resultados demuestran que la combinación de antranilamida con ácido fosfórico permite una reducción sustancial en la cantidad de antranilamida para un nivel dado de reducción de acetaldehído. En la tabla 2, la entrada 3 tiene una mayor reducción de acetaldehído que la entrada 6, a pesar de que tiene una concentración mucho más baja de antranilamida (cinco veces más). Esto reduce la cantidad de aditivo añadido al polímero, mejorando de este modo la estética del artículo final.

ES 2 604 989 T3

Tabla 2

Entrada	Carga de antranilamida (ppm)	Ácido fosfórico (ppm)	Reducción de AA (%)
1	-	-	-
2	100	0	11
3	100	50	56
4	250	0	24
5	250	50	61
6	500	0	46
7	500	50	68

REIVINDICACIONES

1. Un método de reducir la producción de acetaldehído en un poliéster, comprendiendo el método:
 - (a) seleccionar un agente depurador de acetaldehído que incluye un resto amina, un resto amida y un resto fenilo sustituido;
 - 5 (b) seleccionar un aditivo de fósforo, que es un aditivo que comprende un resto de fósforo; y
 - (c) poner el contacto el poliéster que tiene una IV mayor que 0,5 dL/g (determinada de acuerdo con el método de la descripción) con dicho agente depurador de acetaldehído y con dicho aditivo de fósforo, en el que:
 - (i) en la etapa (c), el poliéster se pone en contacto con al menos 5 ppm y menos de 1000 ppm de agente depurador de acetaldehído por parte de poliéster, y se pone en contacto con al menos 15 ppm y menos de 500 ppm de aditivo de fósforo por parte de poliéster; y/o
 - 10 (ii) la relación de las ppm de dicho agente depurador de acetaldehído seleccionado a las ppm de dicho aditivo de fósforo seleccionado está en el intervalo de 0,5 a 25; y/o
 - (iii) la relación de las ppm de dicho agente depurador de acetaldehído a las ppm de dicho aditivo de fósforo está en el intervalo de 1 a 5000; y/o
 - 15 (iv) una mezcla que comprende dicho agente depurador de acetaldehído, dicho aditivo de fósforo y un soporte líquido orgánico compatible con el poliéster se selecciona antes de la etapa (c), y la mezcla se pone en contacto con el poliéster en la etapa (c).

2. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho agente depurador de acetaldehído se selecciona de 1,2-bis(2-aminobenzamidoil)etano; 1,2-bis(2-aminobenzamidoil)propano; 1,3-bis(2-aminobenzamidoil)propano; 1,3-bis(2-aminobenzamidoil)pentano; 1,5-bis(2-aminobenzamidoil)hexano; 1,6-bis(2-aminobenzamidoil)hexano; y 1,2-bis(2-aminobenzamidoil)ciclohexano.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho aditivo de fósforo se selecciona de compuestos que comprenden ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfónicos, derivados de ácido fosfórico, y cada una de sus sales de carácter ácido y ésteres y derivados de carácter ácido, y se selecciona de tri-ésteres de fosfato oligoméricos, fosfato de (tris)etilenglicol, tri-ésteres de ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol o mezclas de cada uno de ellos.

4. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho aditivo fosforoso se selecciona de ácido fosfórico, ácido fosforoso y sus derivados, y sales de hipofosfito.

5. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho aditivo de fósforo es ácido fosfórico.

6. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que:
 - (i) dicho poliéster incluye menos de 100 ppm de restos de antimonio y menos de 100 ppm de restos de germanio; y/o
 - 35 (ii) dicho poliéster se prepara utilizando un catalizador basado en titanio o basado en aluminio; y/o
 - (iii) dicho poliéster incluye al menos 2 ppm de restos de titanio y menos de 25 ppm de restos de titanio; y/o
 - (iv) dicho poliéster incluye al menos 2 ppm de restos de aluminio; y menos de 150 ppm de restos de aluminio.

7. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho agente depurador de acetaldehído comprende antranilamida.

8. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho poliéster comprende lo siguiente después de la etapa (c): poli(tereftalato de etileno) que tiene menos de 25 ppm de restos de antimonio, menos de 25 ppm de restos de germanio, al menos 5 ppm de un residuo catalítico seleccionado de un catalizador basado en titanio o basado en aluminio, un agente depurador de acetaldehído que comprende antranilamida y un aditivo de fósforo seleccionado de ácido fosfórico, ácido fosforoso y sus derivados, y sales de hipofosfito.

9. Una formulación que comprende un aditivo de fósforo y un agente depurador de acetaldehído, que incluye un resto amino, un resto amida y un resto fenilo sustituido, en donde tanto el resto amina como el resto amida están

unidos directamente al resto fenilo, en donde la suma de % en peso de agente o agentes depuradores de acetaldehído y aditivo o aditivos de fósforo en dicha formulación es de al menos 3% en peso.

5 10. Una formulación de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la suma del % en peso de agente o agentes depuradores de acetaldehído y aditivo o aditivos de fósforo en dicha formulación es menor que 60% % en peso, en donde dicho agente depurador de acetaldehído es antranilamida y dicho aditivo de fósforo es ácido fosfórico.

11. Uso de un agente depurador de acetaldehído y de un aditivo de fósforo para reducir la producción de acetaldehído en un poliéster que es un poli(tereftalato de etileno), en donde dicho agente depurador de acetaldehído incluye un resto amina, un resto amida y un resto fenilo sustituido, y dicho aditivo de fósforo comprende un resto de fósforo.

10