

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 836 437**

51 Int. Cl.:

C08K 5/16

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2016 PCT/IB2016/054999**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.03.2017 WO17033117**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2016 E 16760194 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2020 EP 3337849**

54 Título: **Método para disminuir el contenido de aldehído en un material polimérico**

30 Prioridad:

21.08.2015 GB 201514937

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

25.06.2021

73 Titular/es:

**COLORMATRIX HOLDINGS, INC. (100.0%)
Corporation Trust Center, 1209 Orange Street
Wilmington DE 19801, US**

72 Inventor/es:

**CARMICHAEL, ADRIAN;
OVEREND, ANDREW;
JACKSON, MATTHEW y
TATTUM, STEVEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 836 437 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 de aldehído en un material polimérico

Esta invención se refiere a materiales poliméricos y, en particular, aunque no exclusivamente, se refiere a poliéster, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) y aditivos del mismo.

El poli(tereftalato de etileno) (PET) se usa a gran escala para la fabricación de envases de alimentos como botellas. Dichas botellas se utilizan extensamente para envasar bebidas, como bebidas gaseosas sin alcohol, cerveza o agua mineral. La técnica usada comúnmente para fabricar botellas de PET (es decir, para convertir el PET en una conformación predeterminada a partir de una fase de material prima) generalmente implica un procedimiento en dos fases. En la primera fase, los gránulos del PET se moldean por inyección para hacer una preforma. En la segunda fase, la preforma se moldea por soplado a la conformación deseada.

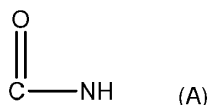
El punto de reblandecimiento del PET es alto. Así, una temperatura típica necesaria para el tratamiento del PET es del orden de 260 °C a 285 °C. Un problema reconocido en la industria es que, a altas temperaturas y en las condiciones de cizallamiento necesarias para moldear por inyección para hacer una preforma y para moldear por soplado de la preforma para hacer una botella, el PET tiende a degradarse, dando como resultado la formación de acetaldehído. La presencia de acetaldehído en el material de la botella acabada es indeseable, en particular cuando la botella se tiene que usar para productos para consumo humano, debido a que el acetaldehído puede migrar desde las paredes del envase o la botella al contenido, tras lo cual afecta perjudicialmente a las propiedades de sabor y fragancia del producto comestible. Aunque la migración de acetaldehído de la botella de PET a una bebida gaseosa es indeseable, a menudo pueden tolerarse trazas de acetaldehído debido a que el sabor y la fragancia de la bebida normalmente no se ven afectados de manera apreciable. Sin embargo, la presencia de cantidades incluso mínimas de acetaldehído en una bebida no gaseosa, como agua mineral sin gas, tiende a impartir un sabor y un olor perjudiciales a la bebida muy indeseables.

Es conocido añadir eliminadores de acetaldehído al PET previamente al tratamiento de la masa fundida, o durante dicho tratamiento, para eliminar el acetaldehído que puede producirse por degradación del PET. Sin embargo, hay varios requisitos competidores asociados a la selección y al uso de eliminadores de acetaldehído. Por ejemplo, se requiere que el peso del eliminador de acetaldehído incorporado en el PET sea suficientemente alto para eliminar una cantidad alta de acetaldehído. Sin embargo, niveles mayores de aditivos incorporados al PET pueden ser perjudiciales para las propiedades ópticas del PET. Por ejemplo, niveles altos de aditivos pueden afectar perjudicialmente a L^* (es decir, reducen L^*) o la turbidez (es decir, aumentan la turbidez) lo que es indeseable, en particular cuando se usa el PET para botellas de agua mineral donde la estética es particularmente importante. Adicionalmente, es importante que un eliminador de acetaldehído no migre él mismo de manera significativa del PET, puesto que este puede entrar indeseablemente en la bebida contenida en una botella hecha de PET.

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

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para disminuir el contenido de aldehído en un material polimérico, comprendiendo el método la etapa de poner en contacto el material polimérico con un compuesto (A) que incluye:

(I) un primer fragmento que comprende un resto

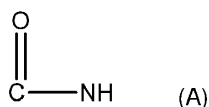


y un resto



en donde el átomo de carbono del resto (A) y el átomo de nitrógeno del resto (B) están separados por al menos uno y no más de dos átomos;

(II) un segundo fragmento que comprende un resto

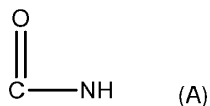


y un resto



en donde el átomo de carbono del resto (A) y el átomo de nitrógeno del resto (B) están separados por al menos uno y no más de dos átomos; y

(III) un tercer fragmento que comprende un resto



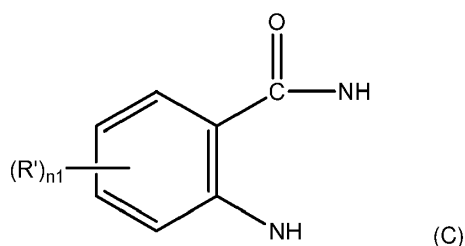
5 y un resto

NH (B).

Se ha encontrado que los compuestos (A) preferidos presentan un compromiso ventajoso a la hora de proporcionar altos niveles de eliminadores de acetaldehído a tasas adicionales aceptables en PET, si bien no afectando de manera significativa a las propiedades ópticas (por ejemplo, L^* y la turbidez) y presentando un nivel bajo de migración del PET.

- 10 En dicho primer fragmento, el átomo de carbono del resto (A) y el átomo de nitrógeno del resto (B) están separados por al menos uno y no más de dos átomos de carbono. Uno o los dos átomos de carbono mencionados que separan los restos (A) y (B) son preferiblemente insaturados. El átomo de carbono del resto (A) y el átomo de nitrógeno del resto (B) están separados preferiblemente por dos átomos que son preferiblemente átomos de carbono y son preferiblemente los dos átomos de carbono insaturados. El átomo de carbono del resto (A) y el átomo de nitrógeno del resto (B) están unidos preferiblemente a un resto aromático, por ejemplo, un resto benceno. El resto (B) está unido preferiblemente a un átomo de carbono del resto benceno que está en posición orto con respecto al átomo de carbono al que se une el resto (A).
- 15

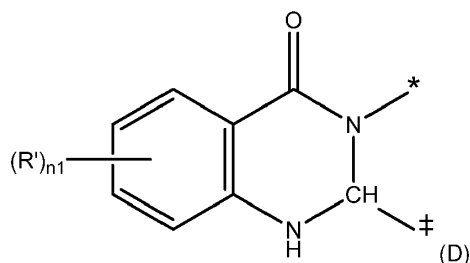
Dicho primer fragmento puede comprender un resto:



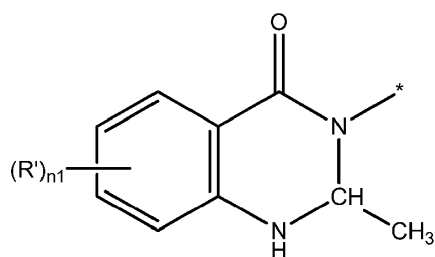
- 20 en donde R' representa un sustituyente y n_1 es de 0 a 4, por ejemplo, de 0 a 1 y, preferiblemente, n_1 es 0. R' puede ser un grupo alquilo opcionalmente sustituido, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, por ejemplo, C_{1-10} . R' puede estar dispuesto de manera que se mejore la compatibilidad del compuesto (A) en el material polimérico con el que está en contacto en el método, por ejemplo, en virtud de R' que incluye grupos funcionales relevantes para mejorar la compatibilidad. Alternativa y/o adicionalmente, R' puede disponerse de modo que aumente la masa del compuesto (A).
- 25

El resto (B) es preferiblemente NH_2 y/o el resto NH unido al resto benceno es preferiblemente NH_2 .

El resto (C) es convenientemente capaz de reaccionar con aldehído en una reacción de condensación para producir un resto



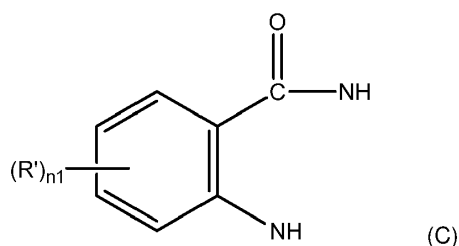
- 30 en donde el enlace con * representa la unión del resto (D) a otra parte del compuesto (A) y el enlace con $\pm$ representa una parte del aldehído que reacciona con el resto (C). Cuando se reduce el nivel de acetaldehído en el método, el compuesto (D) puede ser de fórmula:



Así, en virtud de la reacción, el aldehído (por ejemplo, acetaldehído) se elimina y su residuo llega a unirse mediante enlaces covalentes al compuesto (A).

- 5 En dicho segundo fragmento, el átomo de carbono del resto (A) y el átomo de nitrógeno del resto (B) están separados por al menos uno y no más de dos átomos de carbono. Uno o los dos átomos de carbono mencionados que separan los restos (A) y (B) son preferiblemente insaturados. El átomo de carbono del resto (A) y el átomo de nitrógeno del resto (B) están separados preferiblemente por dos átomos que son preferiblemente átomos de carbono y son preferiblemente los dos átomos de carbono insaturados. El átomo de carbono del resto (A) y el átomo de nitrógeno del resto (B) están unidos preferiblemente a un resto aromático, por ejemplo, un resto benceno. El resto (B) está unido
- 10 preferiblemente a un átomo de carbono del resto benceno que está en posición orto respecto al átomo de carbono al que se une el resto (A).

Dicho segundo fragmento puede comprender un resto:

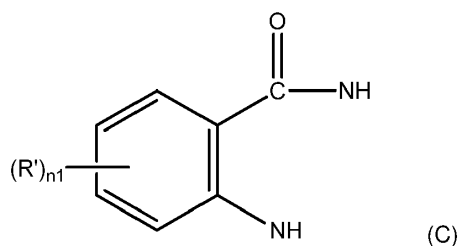


- 15 en donde R' representa un sustituyente y n1 es de 0 a 4, por ejemplo, de 0 a 1 y, preferiblemente, n1 es 0. R' puede ser un grupo alquilo opcionalmente sustituido, por ejemplo, un grupo alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, por ejemplo, C₁₋₁₀. R' puede disponerse de modo que mejore la compatibilidad del compuesto (A) en el material polimérico con el que está en contacto en el método, por ejemplo, en virtud de R' incluyendo grupos funcionales relevantes para mejorar la compatibilidad. Alternativa y/o adicionalmente, R' puede disponerse de modo que aumente la masa del compuesto (A).

- 20 El resto (B) de dicho segundo fragmento es preferiblemente NH₂ y/o el resto NH unido al resto benceno es preferiblemente NH₂.

- 25 En dicho tercer fragmento, el átomo de carbono del resto (A) y el átomo de nitrógeno del resto (B) están separados por al menos uno y no más de dos átomos de carbono. Uno o los dos átomos de carbono mencionados que separan los restos (A) y (B) son preferiblemente insaturados. El átomo de carbono del resto (A) y el átomo de nitrógeno del resto (B) están preferiblemente separados por dos átomos que son preferiblemente átomos de carbono y son preferiblemente los dos átomos de carbono insaturados. El átomo de carbono del resto (A) y el átomo de nitrógeno del resto (B) están preferiblemente unidos a un resto aromático, por ejemplo, un resto benceno. El resto (B) está unido preferiblemente a un átomo de carbono del resto benceno que está en posición orto con respecto al átomo de carbono al que se une el resto (A).

- 30 Dicho tercer fragmento puede comprender un resto:



en donde R' representa un sustituyente y n1 es de 0 a 4, por ejemplo, de 0 a 1 y, preferiblemente, n1 es 0. R' puede ser un grupo alquilo opcionalmente sustituido, por ejemplo, un grupo alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, por ejemplo, C₁₋₁₀. R' puede estar dispuesto de modo que mejore la compatibilidad del compuesto (A) en el material polimérico con

el que está en contacto en el método, por ejemplo, en virtud de R' que incluye grupos funcionales relevantes para mejorar la compatibilidad. Alternativa y/o adicionalmente, R' puede estar dispuesto de modo que aumente la masa del compuesto (A). El resto (B) de dicho tercer fragmento es preferiblemente NH₂ y/o el resto NH unido al resto benceno es preferiblemente NH₂.

- 5 Cuando el compuesto (A) no es un polímero y puede tener un peso molecular de al menos 400 dalton, preferiblemente al menos 500 dalton, más preferiblemente al menos 600 dalton, especialmente al menos 700 dalton; o cuando el compuesto (A) es un polímero puede tener un peso molecular promedio numérico (Mn) determinado por GPC de al menos 450 dalton, preferiblemente al menos 500 dalton, más preferiblemente al menos 600 dalton.

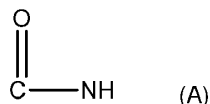
- 10 Dicho compuesto (A) puede ser un sólido o un líquido a 25 °C. Dicho compuesto (A) es preferiblemente tal que es un fluido no gaseoso (por ejemplo, un líquido) cuando a la temperatura a la que funde el material polimérico. Es preferiblemente un líquido a 250 °C.

- 15 Dicho primer fragmento, dicho segundo fragmento y dicho tercer fragmento están preferiblemente unidos a un fragmento principal del compuesto (A), convenientemente mediante los átomos de nitrógeno del resto CO.NH de los respectivos restos (A) de dicho primer fragmento, dicho segundo fragmento y dicho tercer fragmento. En una realización preferida, dicho compuesto (A) consiste esencialmente en dicho primer fragmento, dicho segundo fragmento, dicho tercer fragmento y dicho fragmento principal.

- 20 Dicho fragmento principal puede tener un peso molecular (o un peso molecular promedio numérico (Mn) determinado por GPC cuando el fragmento principal es polimérico) mayor que el peso molecular de dicho primer fragmento. La suma de los pesos moleculares del primer, el segundo y el tercer fragmentos puede ser menor que el peso molecular (o peso molecular promedio numérico (Mn) determinado por GPC cuando el fragmento principal es polimérico) de dicho fragmento principal. Dicho fragmento principal puede tener un peso molecular de al menos 400 dalton (o un peso molecular promedio numérico (Mn) determinado por GPC cuando el fragmento principal es polimérico de al menos 400 dalton). El fragmento principal puede tener un peso molecular (o Mn) menor que 10 000 dalton, por ejemplo, menor que 7000 dalton.

- 25 Dicho fragmento principal puede incluir solo átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno y, opcionalmente, átomos de nitrógeno.

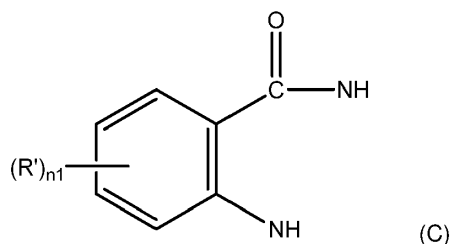
El fragmento principal puede incluir uno o más fragmentos adicionales que comprenden un resto



y un resto

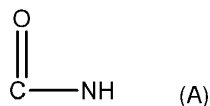
- 30 $\text{NH} \quad (\text{B})$

como se describió anteriormente para dicho primer fragmento. Por ejemplo, el fragmento principal puede incluir uno o más fragmentos adicionales que incluyen un resto:



- 35 en donde R' y n1 son como se describió anteriormente. El resto (B) es preferiblemente NH₂ y/o el resto NH unido al resto benceno es preferiblemente NH₂.

- 40 Preferiblemente, dicho fragmento principal no incluye sustancialmente restos amino primarios (-NH₂), excepto restos amino primarios que estén separados de un resto carbonilo (C=O) por al menos uno y no más de dos átomos. Así, preferiblemente, los restos amino primarios solos en dicho fragmento principal (y preferiblemente en dicho compuesto (A)) son restos amino primarios en fragmentos (por ejemplo, de dicho primer, segundo, tercer fragmentos o fragmentos adicionales) que comprendan un resto



y un resto

NH (B)

- 5 en donde los átomos de carbono del resto (A) y el átomo de nitrógeno del resto (B) están separados por al menos uno y no más de dos átomos. Proporcionando solo restos amino primarios como se describe, la formación de bases de Schiff coloreadas en la reacción de acetaldehído con el compuesto (A) puede evitarse. Por consiguiente, en el método, la formación de color en el poliéster durante la eliminación de acetaldehído puede minimizarse.

Opcionalmente, dicho fragmento principal (y/o dicho compuesto (A)) puede incluir uno o más restos amino secundarios o terciarios; o puede incluir uno o más átomos de nitrógeno aromáticos.

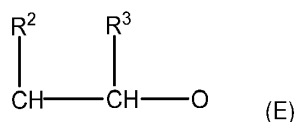
- 10 Excepto para cualquier resto aromático de átomos de carbono y carbonilo, dicho fragmento principal (y/o dicho compuesto (A)) preferiblemente no incluye ningún átomo de carbono insaturado.

Dicho fragmento principal (y/o dicho compuesto (A)) preferiblemente no incluye ningún grupo alqueno o alquino.

Dicho fragmento principal (y/o dicho compuesto (A)) preferiblemente no incluye ningún átomo de azufre ni grupos que contengan azufre.

- 15 Dicho fragmento principal (y/o dicho compuesto (A)) preferiblemente no incluye ningún átomo de halógeno ni grupos que contengan halógeno.

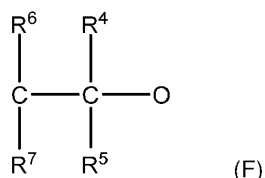
Dicho fragmento principal (y/o dicho compuesto (A)) preferiblemente incluye un resto:



- 20 en donde R^2 y R^3 representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, preferiblemente no sustituido. Un grupo alquilo puede ser un grupo alquilo C_{1-4} , preferiblemente un grupo alquilo C_{1-2} . R^2 y R^3 preferiblemente representan de manera independiente un átomo de hidrógeno o un alquilo C_{1-2} , preferiblemente un grupo metilo. Más preferiblemente, R^2 y R^3 representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Preferiblemente, uno de R^2 y R^3 representa un átomo de hidrógeno y el otro representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Dicho compuesto (A) puede incluir al menos 2 o al menos 4 restos (E). Puede incluir menos de 20 o menos de 10 restos (E).

- 25 En una realización preferida, dicho fragmento principal puede consistir en átomos de carbono y de hidrógeno y otro (y solo otro) tipo de átomo seleccionado entre átomos de oxígeno y átomos de nitrógeno. Por ejemplo, el fragmento principal puede incluir solo tres tipos de átomos: átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno o átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno. En dicha realización preferida, dicho fragmento principal es preferiblemente saturado. En dicha realización preferida, dicho fragmento principal no incluye ninguna aromaticidad. En dicha realización preferida, dicho fragmento principal incluye una multiplicidad de restos de la fórmula $-\text{CH}_2\text{CHR}^{50}-$ donde R^{50} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-4} , preferiblemente C_{1-2} , grupo alquilo que es preferiblemente no sustituido.

- 30 En una primera realización, dicho fragmento principal puede incluir átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno solo. Dicho fragmento principal puede ser saturado. Los átomos de oxígeno pueden presentarse como restos éter. Preferiblemente, en dicho fragmento principal, los átomos de oxígeno no están solo presentes como restos éter. Los átomos de carbono y de hidrógeno pueden estar presentes como restos hidrocarbonados saturados. Dicho fragmento principal puede incluir un resto:

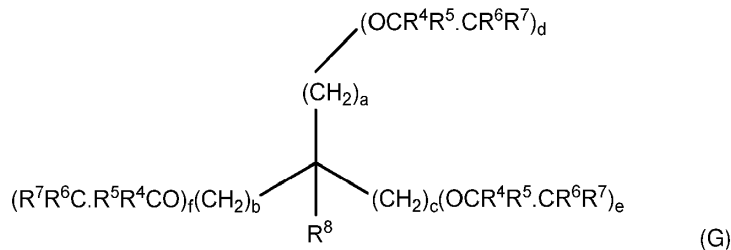


- 40 en donde R^4 , R^5 , R^6 y R^7 representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, preferiblemente no sustituido. Un grupo alquilo puede ser un grupo alquilo C_{1-4} , preferiblemente un grupo alquilo C_{1-2} . Dicho resto (F) puede incluir de 2 a 10, preferiblemente de 2 a 6, más preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono en total. Preferiblemente, R^5 y R^7 representan átomos de hidrógeno. Preferiblemente, uno de R^4 y R^6 representa un átomo de hidrógeno; el otro de R^4 y R^6 puede representar un grupo alquilo C_{1-4} , por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-2} , no sustituido, especialmente un grupo metilo.

Dicho resto (F) puede representar una unidad de repetición del fragmento principal y/o del compuesto (A).

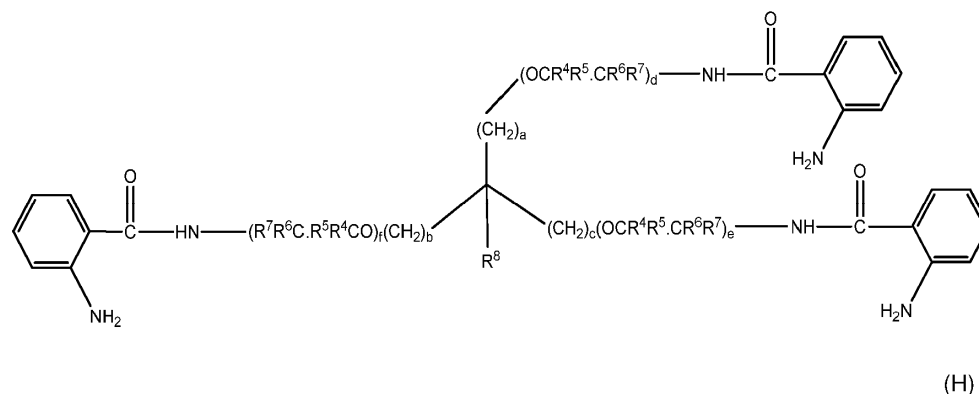
Un fragmento principal que incluye el resto (F) puede incluir, de promedio, al menos 4 o al menos 5 (y preferiblemente menos de 20 o menos de 10) restos de la fórmula (F) en donde, preferiblemente, al menos 4 o al menos 5 restos de la fórmula (F) son idénticos.

En dicha primera realización, dicho primer fragmento puede ser de fórmula:



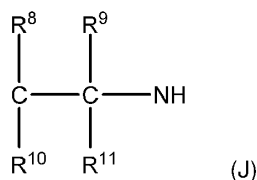
en donde R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son como se describió anteriormente; a , b y c representan independientemente 0 o 1 (pero preferiblemente representan 1); y R^8 representa un grupo alquilo opcionalmente sustituido (preferiblemente no sustituido), convenientemente un grupo alquilo C_{1-6} , preferiblemente uno C_{1-4} , especialmente uno C_{1-2} , no sustituido. d , e y f representan convenientemente números enteros, en donde, de promedio, la suma de d , e y f en el resto (G) está entre 3 y 20, por ejemplo entre 3 y 10. En el resto (G), los respectivos átomos de carbono que soportan los grupos R^6/R^7 están unidos convenientemente a los respectivos primer, segundo y tercer fragmentos mediante los átomos de nitrógeno de los restos CO.NH de dichos fragmentos, por ejemplo, los fragmentos (C).

Jeffamine y Eipkure, descritos de ahora en adelante, son ejemplos de aminas que pueden hacerse reaccionar para producir un compuesto (A) que incluya un fragmento principal (G) como se describe. Así, en la primera realización, el compuesto (A) puede ser de fórmula general:



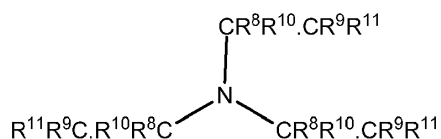
en donde R^4 , R^5 , R^6 y R^7 , d , e , f , a , b , c son como se describe.

En una segunda realización, dicho fragmento principal puede incluir átomos seleccionados entre átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno solo. Dicho fragmento principal puede incluir un resto:



en donde R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, preferiblemente no sustituido. Un grupo alquilo puede ser un grupo alquilo C_{1-4} , preferiblemente un grupo alquilo C_{1-2} . Preferiblemente, R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-2} . Más preferiblemente, R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} representan cada uno un átomo de hidrógeno. Dicho fragmento principal puede incluir al menos tres restos de la fórmula (J) que son preferiblemente idénticos.

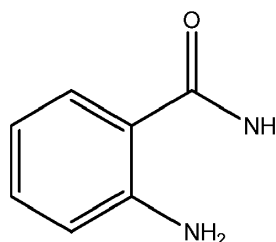
Dicho fragmento principal de la segunda realización puede incluir un átomo de nitrógeno terciario. Dicho fragmento principal puede incluir un resto:



(K)

en donde R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} son como se describe. Preferiblemente, cada uno de R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} representa un grupo metilo o átomo de hidrógeno y, más preferiblemente, cada uno representa un átomo de hidrógeno.

5 Preferiblemente, en el resto (K), al menos un átomo de carbono de un resto CR^9R^{11} está unido a un respectivo resto NH adyacente al resto carbonilo en un resto respectivo como sigue:



(L).

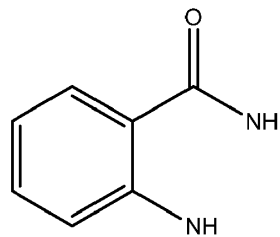
10 Otros átomos de carbono de los restos CR^9R^{11} pueden estar unidos a restos NH que pueden estar unidos a otro u otros restos de la fórmula (K) mediante el átomo de carbono de un resto CR^9R^{11} . En una realización, cada átomo de carbono de un resto CR^9R^{11} puede estar unido a un respectivo resto NH adyacente al resto carbonilo en un respectivo resto de fórmula (L).

PEI-ED y tris(2-aminoetilen)amina son ejemplos de aminas que pueden reaccionar para producir un compuesto (A) que incluya un fragmento principal que incluya el resto (K) como se describe.

15 En una tercera realización, el fragmento principal puede incluir átomos de carbono, hidrógeno y, opcionalmente, nitrógeno solo. Dicho fragmento principal puede ser insaturado. Dicho fragmento principal puede ser aromático. Dicho fragmento principal puede incluir un resto Ar' en donde Ar' representa un resto que contiene grupo aromático. El resto Ar' puede incluir uno o más anillos aromáticos que pueden incluir átomos de carbono y átomos de hidrógeno solo o pueden incluir uno o más heteroátomos, por ejemplo, átomos de nitrógeno. En la tercera realización, dicho primer fragmento, dicho segundo fragmento y dicho tercer fragmento pueden estar unidos directamente a un resto Ar' , por ejemplo, en las posiciones orto, meta y para de Ar' , cuando el fragmento principal consiste en un anillo aromático de seis miembros solo.

Las 246T y 135TB descritas de ahora en adelante son ejemplos de aminas que pueden reaccionar para producir un compuesto (A) que incluye un fragmento principal de la fórmula Ar' como se describe.

Como alternativa al primer fragmento que comprende un resto (C) como se describe, dicho compuesto (A) puede incluir primer, segundo y tercer fragmentos que comprendan un resto



(AA)

25 en donde un resto L^2 ligante se dispone entre dicho primer, segundo y tercer fragmentos al que dicho primer, segundo y tercer fragmentos se unen en posiciones separadas. El resto de ligadura está preferiblemente unido al resto benceno.

El resto L^2 solo puede incluir átomos seleccionados entre átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno.

El resto L^2 preferiblemente no incluye ningún átomo de carbono insaturado.

30 El resto L^2 preferiblemente no incluye ningún átomo de azufre o grupo que contenga azufre.

El resto L^2 preferiblemente no incluye ningún átomo de halógeno o grupo que contenga halógeno.

El resto L² puede incluir un resto de fórmula (E) o un resto de fórmula (J). En el resto L², los restos de la fórmula (E), si se incluyen, pueden ser unidades repetidas.

- 5 El material polimérico puesto en contacto en el método puede ser cualquier material polimérico que pueda incorporar un aldehído que se necesita eliminar o de otro modo disminuir. Puede comprender un poliéster (especialmente un poli(tereftalato de etileno)), un poliuretano o una poliolefina. Preferiblemente, comprende un poliéster (especialmente un poli(tereftalato de etileno)).

Una referencia en la presente memoria a «ppm» se refiere a «partes por millón» en peso.

Los métodos para medir el acetaldehído en las preformas de poli(tereftalato de etileno) moldeadas industrialmente por inyección han sido descritos por F. I. Villian et al., *Journal of Polymer Science*, vol. 52, 55-60 (1994).

- 10 Dicha etapa de puesta en contacto puede llevarse a cabo con el material polimérico en un estado fundido. Alternativamente, dicho compuesto (A) puede añadirse a un material polimérico sólido, convenientemente a una temperatura por debajo del punto de fusión del material polimérico de manera que el material polimérico no esté en un estado fluido y/o fundido. En una realización, menos preferida, puede añadirse compuesto (A) a monómeros, oligómeros o prepolímeros implicados en la preparación de dicho material polimérico.

- 15 Previamente a dicha etapa de contacto, dicho material polimérico se selecciona preferiblemente, de manera conveniente en un estado sólido ya mencionado. Dicho material polimérico seleccionado está presente convenientemente de manera sustancial en ausencia de monómeros usados en la preparación del material polimérico. Dicho material polimérico seleccionado está preferiblemente en un estado en que se aísla de una mezcla de reacción en que puede haberse formado. Preferiblemente, es un material polimérico aislado. El método puede incluir la etapa
20 de secar el material polimérico previamente a dicha etapa de puesta en contacto. Dicho material polimérico seleccionado está preferiblemente en forma de partículas, por ejemplo, en forma de bolitas o gránulos.

- En dicha etapa de puesta en contacto, puede ponerse en contacto el material polimérico con al menos 50 ppm, convenientemente al menos 250 ppm, preferiblemente al menos 500 ppm, más preferiblemente al menos 1000 ppm, especialmente al menos 1500 ppm del compuesto (A) por parte de material polimérico. El nivel de compuesto (A) en
25 contacto con material polimérico puede ser menor que 5000 ppm, convenientemente menor que 2500 ppm.

En una realización preferida en donde cada uno de dichos primer, segundo y tercer fragmentos comprenden un resto de fórmula (C), las ppm totales (basado en el peso de dicho material polimérico) de restos de la fórmula (C) en contacto con dicho material polimérico es convenientemente al menos 100 ppm, preferiblemente 200 ppm, más preferiblemente al menos 450 ppm. Puede ser menor que 2000 ppm o menor que 1000 ppm.

- 30 Dicho compuesto (A) puede asociarse, por ejemplo, mezclarse, con un portador líquido orgánico, que sea compatible con dicho material polimérico. Portadores típicos incluyen hidrocarburos, mezclas de hidrocarburos, alcoholes, ésteres, poliéteres y mezclas de dos o más de estos.

- Un portador líquido orgánico compatible con material polimérico (especialmente en donde dicho material polimérico es un poliéster) puede ser un vehículo a base de aceite. Los ejemplos de dichos vehículos son los materiales vendidos como Clearslip™ 2 y Clearslip™ 3 por ColorMatrix Europe Ltd, de Units 9-11 Unity Grove, Knowsley Business Park,
35 Merseyside, L34 9GT.

El porcentaje en peso del compuesto (A) en dicha mezcla puede ser menor que el 60 % en peso, preferiblemente menor que el 50 % en peso. El porcentaje en peso puede ser entre el 10-50 % en peso.

- 40 Cuando dicho material polimérico es un poliéster, como se prefiere, dicho poliéster es preferiblemente un poli(tereftalato de etileno), termino que, en el contexto de la presente memoria descriptiva, incluye copoli(tereftalatos de etileno). Los copoli(tereftalatos de etileno) de poli(tereftalato de etileno) pueden contener unidades repetitivas de al menos el 85 % en moles de ácido tereftálico y al menos el 85 % en moles de etilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos que pueden incluirse, junto con el ácido tereftálico, se ejemplifican por ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido
45 succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico y ácido sebáico. Otros dioles que pueden incorporarse en los copoli(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(hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano. En una realización preferida, dicho poli(tereftalato de etileno) tiene una sustitución de comonómero menor que el 10 % en moles, más preferiblemente menor que el 6 % en moles, especialmente menor que el 2 % en moles. Preferiblemente, dicho copoli(tereftalato de etileno) no comprende copoli(tereftalato de etileno); convenientemente comprende de manera sustancial un homopolímero producido por esterificación o transesterificación de ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo y etilenglicol para producir tereftalato de bis(2-hidroxietilo) que se somete después a policondensación a temperaturas elevadas a vacío en
55 presencia de un catalizador.

Como se usa en la presente memoria, el término «IV» se refiere a la viscosidad inherente del material polimérico. Puede determinarse 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).

5 Cuando dicho material polimérico es un poliéster, la IV del poliéster en el momento del contacto con dicho compuesto (A) es preferiblemente mayor que 0.5 dl/g, más preferiblemente mayor que 0.65 dl/g.

Cuando dicho material polimérico es un poliéster, el poliéster puede adaptarse específicamente para uso en moldeo por soplado y extrusión (EBM, por sus siglas en inglés). Tales adaptaciones son conocidas para los expertos en la técnica e incluyen aumentar la cantidad de comonomeros, modificando la IV y la estructura.

10 La invención se extiende a un método para fabricar un artículo, por ejemplo, un artículo conformado, a partir de un material polimérico, comprendiendo el método:

- (a) seleccionar un compuesto (A) como se describe;
- (b) poner en contacto el material polimérico con dicho compuesto (A) y
- (c) conformar dicho material polimérico en un artículo, por ejemplo, un artículo conformado.

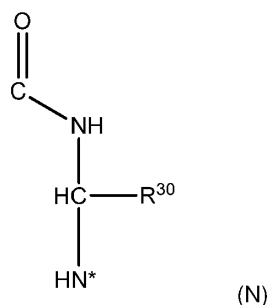
15 Preferiblemente, la etapa (b) se lleva a cabo con el material polimérico en un estado no fluido, por ejemplo, fundido. Después, en la etapa (c), el material polimérico se trata fundido convenientemente para definir dicho artículo.

Dicho artículo puede definirse por cualquier procedimiento conocido en la técnica. Por ejemplo, debe usarse moldeo por inyección para formar preformas usadas para botellas sopladas, recipientes para alimentos o bebidas, bandejas u otras conformaciones deseables. También, las masas fundidas de polímero pueden usarse en operaciones de moldeo por soplado y extrusión para proporcionar botellas, recipientes de alimentos y similares. La masa fundida de polímero puede alimentarse de manera similar a una extrusora para producir películas, láminas, perfiles, tuberías y similares.

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

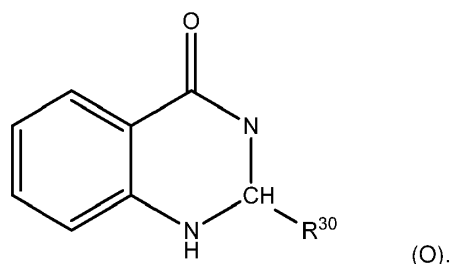
25 Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona un material polimérico, por ejemplo, poliéster, con un nivel reducido de aldehído, por ejemplo, acetaldehído, incorporando dicho material polimérico, por ejemplo, poliéster, un producto de una reacción entre compuesto (A) y aldehído, por ejemplo, acetaldehído.

Un producto de una reacción entre compuesto (A) y aldehído, por ejemplo, acetaldehído, convenientemente incluye un fragmento derivado del primer fragmento como sigue:



30 en donde el átomo de carbono del resto carbonilo y el átomo de nitrógeno marcado con asterisco, (*), están separados por al menos uno y no más de dos átomos, como se describe para dicho primer fragmento y R^{30} se refiere a un residuo del aldehído y es convenientemente un grupo metilo cuando dicho aldehído es acetaldehído.

Un producto de dicha reacción incluye preferiblemente un resto:

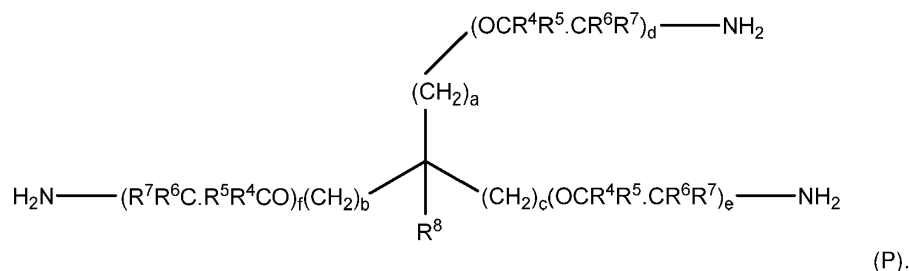


El átomo de nitrógeno adyacente al grupo carbonilo se une convenientemente a un fragmento principal como se describe según el primer aspecto.

Dichos segundo y tercer fragmentos del compuesto (A) pueden reaccionar con aldehído, por ejemplo, acetaldehído, para producir un derivado como se describe para dicho primer fragmento y/o puede unirse al fragmento principal como se describe.

Ejemplos preferidos del compuesto (A) pueden prepararse por selección de anhídrido isatoico y haciéndolo reaccionar con un compuesto (B) que tiene al menos tres grupos amino primarios. El compuesto (B) puede incluir tres grupos amino primarios unidos a tres enlaces libres de los fragmentos principales descritos según el primer aspecto.

En la primera realización del primer aspecto, el compuesto (B) puede ser de fórmula:



En una segunda realización del primer aspecto, el compuesto (B) puede incluir un resto (K) y adicionalmente al menos tres grupos -NH₂ que pueden ser componentes de grupos aminoalquilo que estén unidos a un resto (K) directamente o mediante átomos o grupos de ligadura.

En la tercera realización del primer aspecto, el compuesto (B) puede incluir un resto Ar' junto con tres grupos -NH₂.

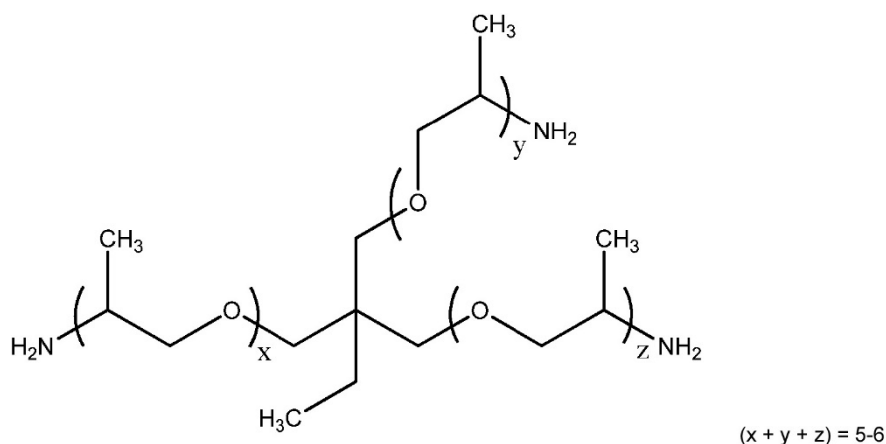
Los ejemplos del compuesto (A) que incluyen primer, segundo y tercer fragmentos que comprenden los restos (AA) con un resto L² de ligadura dispuesto entre dichos primer, segundo y tercer fragmentos pueden prepararse por selección de un compuesto que comprenda el resto (AA) que incluya un grupo funcional (por ejemplo, COOH) en el resto benceno que puede reaccionar con un grupo funcional (por ejemplo, OH) en un precursor del resto L² de ligadura. El precursor puede ser un alcohol polihídrico. Alternativamente, un anhídrido isatoico relevante puede ser seleccionado y tratado para funcionar en el resto benceno (por ejemplo, puede soportar un grupo funcional en el resto benceno) para incorporar el resto L² de ligadura y un anillo abierto para producir el primer, el segundo y el tercer fragmentos.

Así, la invención se extiende a un método para preparar un compuesto (A), comprendiendo el método hacer reaccionar al ácido isatoico con un compuesto (B) como se describe. Preferiblemente, en la reacción, el número de moles de ácido isatoico es mayor o igual que el número de moles de amina primaria en dicho compuesto (B). Así, en el método, preferiblemente, están funcionalizados sustancialmente todos los grupos amino primarios en el compuesto (B), convenientemente de manera que se incorporen a grupos amido en el compuesto (A).

Ahora se describirán realizaciones específicas de la invención como ejemplo.

Los siguientes materiales se refieren de ahora en adelante:

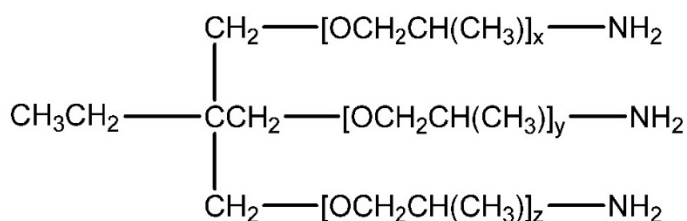
La polieteramina T-403 de JEFFAMINE (marca registrada) de la estructura general mostrada continuación:



El material es una amina primaria trifuncional que tiene peso molecular de aproximadamente 440 Da, cuando se mide mediante GPC. Sus grupos amino se localizan en átomos de carbono secundarios en los extremos de cadenas de poliéter alifáticas.

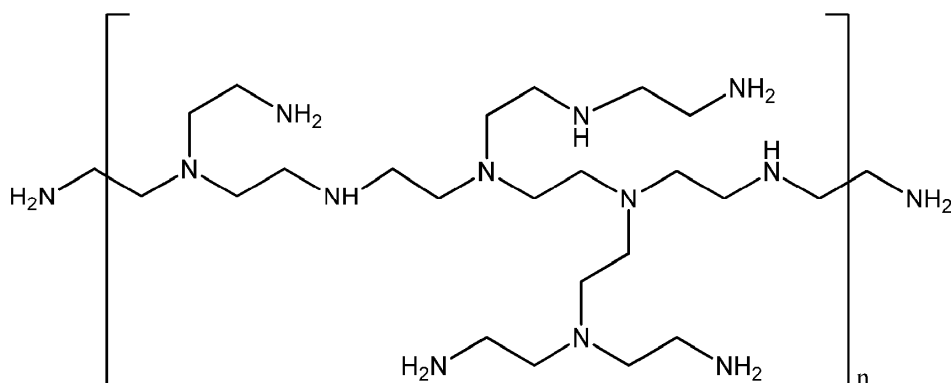
Otras JEFFAMINE incluyen las vendidas con las referencias T-3000 y T-5000.

- 5 EPIKURE (marca registrada) 3233 - una polioxipropilentríamina no modificada que tiene un alto contenido en amina primaria. Tiene la estructura química ideal siguiente:



$$(x + y + z) = \text{aprox. } 5.3$$

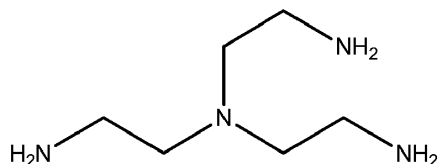
- 10 Polietilenimina, etilendiamina ramificada (en la presente memoria PEI-ED ramificada). Un ejemplo (número CA 25987-06-8), disponible de Sigma-Aldrich, es un líquido que tiene un Mw promedio de aproximadamente 800 por LS y un Mn promedio de aproximadamente 600 por GPC. La estructura química es como sigue:



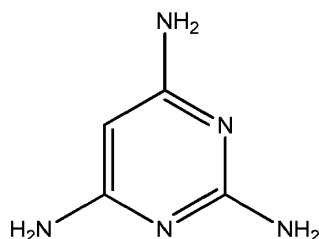
Otro ejemplo, disponible de Sigma-Aldrich (número CAS 9002-98-6), tiene un Mn promedio de aproximadamente 1200 por GPC y un Mw aproximado de 1300 por LS.

- 15 Otros ejemplos de polietileniminas pueden incluir la sustitución de algunos de los átomos de hidrógeno de restos $-\text{CH}_2$ con grupos alquilo (p. ej., metilo).

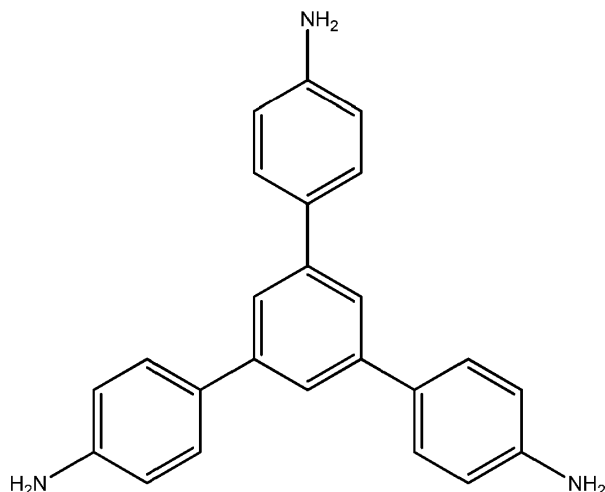
Tris(2-aminoetil)amina, obtenible de Sigma-Aldrich. Tiene un punto de ebullición de 114 °C y una estructura



2,4,6-triaminopirimidina (en la presente memoria 246T), que tiene la estructura



1,3,5-Tris(4-aminofenil)benceno (en la presente memoria 135T) que tiene la estructura

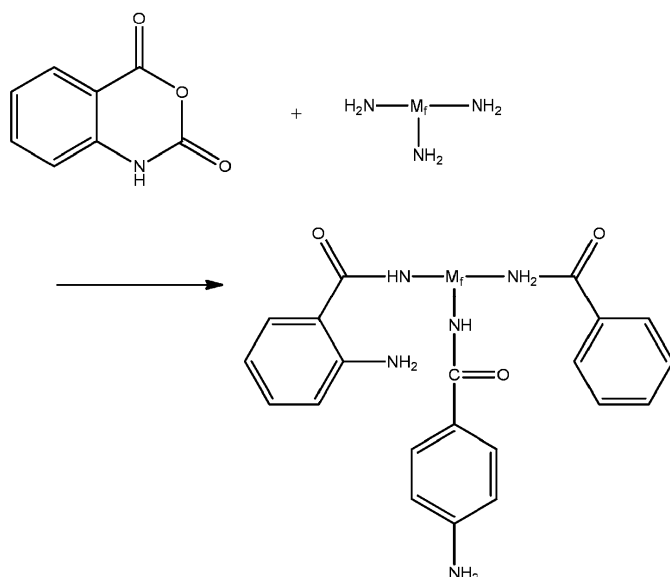


C93 PET - se refiere a un PET grado botella extensamente usado de Vordian.

- 5 En términos generales, un eliminador de acetaldehído se pone en contacto, y se mezcla, con un poliéster, especialmente PET, y la combinación (junto con cualquier otro aditivo) se moldea por inyección para producir una preforma de recipiente. Las preformas son conocidas. Convenientemente, tienen un cuerpo de tipo tubo de ensayo y un cuello roscado adyacente a un extremo abierto, habiendo una tapa con lengüeta asociada al cuello. Las preformas se disponen para ser moldeadas por soplado para conformar un recipiente, por ejemplo, un recipiente para bebidas que pueda cerrarse mediante una tapa que esté engranada a un cuello roscado de manera que se pueda liberar.
- 10 Los eliminadores de acetaldehído descritos pueden ser sólidos o líquidos. Cuando son sólidos, pueden proporcionarse como dispersiones en un portador, por ejemplo, un aceite mineral u otro portador que sea compatible con el poliéster en que se tiene que mezclar el eliminador. Cuando son líquidos, el líquido puede usarse directamente o puede diluirse mediante un portador como se ha mencionado. En alguna realización, un portador para un eliminador de acetaldehído puede ser sólido a 25 °C.
- 15 Los eliminadores de acetaldehído pueden prepararse según el procedimiento general del ejemplo 1. Las preformas de botella que incorporan eliminadores de acetaldehído pueden producirse como se describe en el ejemplo 2. El contenido de acetaldehído de las preformas puede determinarse como se describe en el ejemplo 3.

Ejemplo 1. Procedimiento general para la preparación de eliminadores de acetaldehído

- 20 Los compuestos que tienen al menos tres grupos amino primarios, por ejemplo, los compuestos específicos detallados anteriormente, pueden hacerse reaccionar con anhídrido isatoico según el esquema de reacción a continuación (donde Mf representa un «fragmento principal»)



La cantidad de anhídrido isatoico se selecciona para derivar todos los grupos funcionales amino primario del compuesto que contiene amina.

Ejemplo 2. Procedimiento general para la preparación de preformas

5 La resina de PET se seca previamente al uso usando secadores Con-Air (marca registrada) durante al menos cuatro horas a 160 °C.

Previamente al moldeo por inyección, se añade eliminador de acetaldehído como dispersión, mezcla o líquido a bolitas de PET secas y calientes y se mezclan en tambor para asegurar una buena dispersión del eliminador.

Las preformas de botella pueden producirse usando una máquina de moldeo por inyección provista de una herramienta de preforma apropiada.

10 Ejemplo 3. Procedimiento general para la determinación del contenido de acetaldehído de muestras de preformas

El contenido de acetaldehído de las muestras se determina en muestras de preformas que han sido criomolidas a menos de 1 mm. El nivel de acetaldehído se determina usando un cromatógrafo de gases Agilent 6890N con un cambiador de muestras con espacio libre superior y detector FID. Las reducciones de acetaldehído se calculan sobre la base de reducción en porcentaje observada en los niveles de acetaldehído de una preforma con aditivos, comparado con aquella sin aditivos.

Ejemplo 4. Procedimiento para medir propiedades ópticas

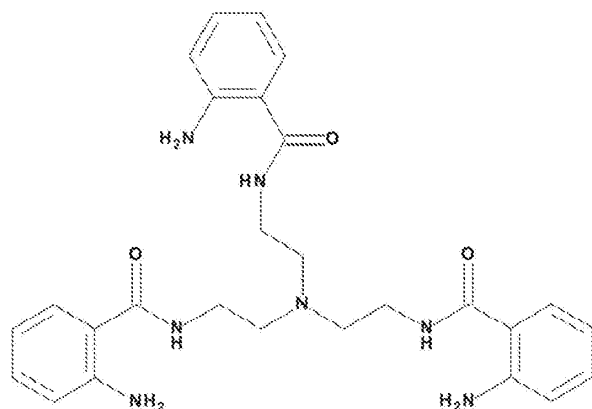
20 Se hicieron placas hechas de una manera similar a la descrita en el ejemplo 2 y controles relevantes y se evaluaron las propiedades ópticas (es decir, la turbidez y L*) usando un espectrofotómetro Minolta CM-3700d en modo transmisión provisto de una fuente de luz D65/10°.

Ejemplo 5. Procedimiento para determinar la migración de eliminador de acetaldehído de PET

25 Se llenaron con agua botellas sopladas a partir de preformas incorporando eliminadores de acetaldehído seleccionados junto con controles relevantes y se pusieron en un horno a 60 °C durante tiempos predeterminados. A diversos tiempos, se muestreó el agua usando HPLC para determinar el nivel (si hay) de migración de eliminadores de acetaldehído en el agua.

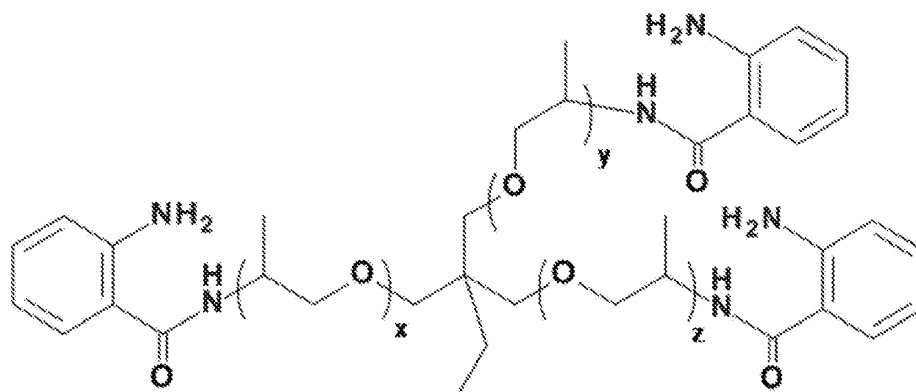
Ejemplo 6. Preparación de eliminador de acetaldehído usando tris(2-aminoetil)amina

El procedimiento general descrito en el ejemplo 1 se usó con tris(2-aminoetil)amina para producir el compuesto a continuación:



30 Ejemplo 7. Preparación de eliminador de acetaldehído usando JEFFAMINE (marca registrada) T-403.

El procedimiento general descrito en el ejemplo 1 se usó con JEFFAMINE T-403 para producir el compuesto a continuación:



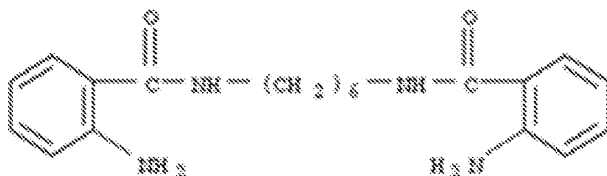
Ejemplo 8 (comparativo), ejemplo 9 (comparativo) y ejemplo 10 (comparativo)

Se usaron otros compuestos como sigue:

Ejemplo 8. Antranilamida

5

Ejemplo 9.



Ejemplo 10. Grivory™ HB - una poliamida comercialmente disponible usada como aditivo en botellas PET.

Ejemplo 11. Valoración de la capacidad de eliminación de acetaldehído de materiales seleccionados

10 Usando el procedimiento general descrito en el ejemplo 3, se valoraron los compuestos descritos en los ejemplos seleccionados y los resultados se proporcionan a continuación.

Los resultados que se refieren a la capacidad de eliminación de acetaldehído del eliminador de acetaldehído del ejemplo 8 son como sigue:

Descripción	Concentración eliminador acetaldehído (ppm)	de de Concentración promedio acetaldehído (ppm)	% de reducción de aldehído comparado con el control
Control	0	14.44	No aplicable
Con eliminador de acetaldehído del ejemplo 8	250	7.38	49
Con eliminador de acetaldehído del ejemplo 8	500	3.41	76
Con eliminador de acetaldehído del ejemplo 8	1500	0.24	98

15 Los resultados que se refieren a la capacidad de eliminación de acetaldehído del eliminador de acetaldehído del ejemplo 9 son como sigue:

Descripción	Concentración eliminador de acetaldéhid (ppm)	Concentración promedio de acetaldéhid (ppm)	% de reducción de aldehído comparado con el control
Control	0	11.74	No aplicable
Con eliminador de acetaldéhid del ejemplo 9	250	5.52	53
Con eliminador de acetaldéhid del ejemplo 9	500	2.98	75
Con eliminador de acetaldéhid del ejemplo 9	1500	1.26	89

Los resultados que se refieren a la capacidad de eliminación de acetaldéhid del eliminador de acetaldéhid del ejemplo 6 son como sigue:

Descripción	Concentración eliminador de acetaldéhid (ppm)	Concentración promedio de acetaldéhid (ppm)	% de reducción de aldehído comparado con el control
Control	0	8.78	No aplicable
Con eliminador de acetaldéhid del ejemplo 6	250	3.86	56
Con eliminador de acetaldéhid del ejemplo 6	500	2.45	72
Con eliminador de acetaldéhid del ejemplo 6	1500	0.88	90

- 5 Los resultados que se refieren a la capacidad de eliminación de acetaldéhid del eliminador de acetaldéhid del ejemplo 7 son como sigue:

Descripción	Concentración eliminador de acetaldéhid (ppm)	Concentración promedio de acetaldéhid (ppm)	% de reducción de aldehído comparado con el control
Control	0	9.53	No aplicable
Con eliminador de acetaldéhid del ejemplo 7	250	6.20	35
Con eliminador de acetaldéhid del ejemplo 7	500	4.85	49
Con eliminador de acetaldéhid del ejemplo 7	1500	2.76	71

Se debería apreciar a partir de los resultados que la reducción de acetaldehído conseguida usando los eliminadores de los ejemplos 6 y 7 es comparable a la de los eliminadores comercialmente disponibles de los ejemplos 8 y 9. Sin embargo, se encontró que el uso de los eliminadores de los ejemplos 6 y 7 era ventajoso por otras razones analizadas en la presente memoria.

5 Ejemplo 12. Comparación de las propiedades ópticas de placas que incorporan eliminadores de acetaldehído seleccionados

Usando el procedimiento general descrito en el ejemplo 4, se compararon compuestos como se describe en los ejemplos seleccionados.

10 En primer lugar, se llevó a cabo una comparación entre las propiedades ópticas de PET virgen (C93 PET), la poliamida del ejemplo 10 y el derivado de antranilamida del ejemplo 9 y los resultados se proporcionan a continuación.

Ejemplo n.º de aditivo usado	Tasa de adición de aditivo	L* de moldeo	Turbidez de moldeo, %
Sin aditivo (PET virgen)	-	89.46	1.99
Ejemplo 10	0.3 % en peso	89.02	4.45
Ejemplo 9	0.1 % en peso	88.51	2.23

15 Obsérvese que el 0.3 % en peso del material del ejemplo 10 se usó puesto que el material es sustancialmente menos activo (en peso para base en peso) comparado con el material del ejemplo 9. Se seleccionaron cantidades de aditivos para proporcionar niveles similares de reducción de acetaldehído.

La comparación ilustra cómo un material de alto peso molecular (ejemplo 10) tiende a producir una turbidez significativamente mayor que la de un material de peso molecular inferior. Se apreciará que los niveles altos de la turbidez son indeseables.

20 En segundo lugar, se llevó a cabo una comparación entre las propiedades ópticas de las preformas incorporando los eliminadores de acetaldehído de los ejemplos 6, 7 y los ejemplos comparativos 8 y 9 (usando el procedimiento descrito en general en el ejemplo 4 aplicado a preformas) con diversas cargas. Entre cada eliminador diferente de acetaldehído, se valoró un nuevo control para fines de calibración. Los resultados se proporcionan en la tabla a continuación.

Descripción	Concentración de eliminador de acetaldehído (ppm)	L*(D65)	Turbidez
Control 1	-	85.812	45.496
Con eliminador de acetaldehído del ejemplo 8	250	85.812	46.142
Con eliminador de acetaldehído del ejemplo 8	500	85.764	45.878
Con eliminador de acetaldehído del ejemplo 8	1500	85.142	45.656
Control 2	-	85.980	45.422
Con eliminador de acetaldehído del ejemplo 9	250	85.818	46.568
Con eliminador de acetaldehído del ejemplo 9	500	85.450	46.332

Descripción	Concentración de eliminador de acetaldehído (ppm)	L*(D65)	Turbidez
Con eliminador de acetaldehído del ejemplo 9	1500	85.424	45.888
Control 3	-	86.104	44.99
Con eliminador de acetaldehído del ejemplo 6	250	85.206	45.162
Con eliminador de acetaldehído del ejemplo 6	500	85.200	45.818
Con eliminador de acetaldehído del ejemplo 6	1500	84.734	45.766
Control 4	-	86.092	46.304
Con eliminador de acetaldehído del ejemplo 7	250	85.584	45.772
Con eliminador de acetaldehído del ejemplo 7	500	85.068	45.76
Con eliminador de acetaldehído del ejemplo 7	1500	84.344	46.034

Los resultados demuestran que los eliminadores de acetaldehído de los ejemplos 6 y 7 presentan sorprendentemente poco efecto sobre las propiedades ópticas de las botellas, a pesar de sus pesos moleculares significativamente mayores en comparación con el de los eliminadores de los ejemplos 8 y 9. Este resultado es contrario a las expectativas como se ilustra, por ejemplo, por el efecto sobre las propiedades ópticas cuando el material del ejemplo 10 de alto peso molecular se incorpora al PET.

Ejemplo 13. Comparación de la migración de eliminadores de acetaldehído seleccionados de preformas

Usando el procedimiento general descrito en el ejemplo 5, se compararon los compuestos como se describe en los ejemplos seleccionados durante periodos de tiempo predeterminados. Para cada eliminador, se produjeron y se valoraron múltiples botellas.

En las siguientes tablas se detallan los resultados:

Agua de grado HPLC en botellas de 330 ml a 60 °C del eliminador 1500 ppm del eliminador del ejemplo 8			
Inyección en botella	ppm del eliminador del ejemplo 8 al cabo de 10 días	ppm del eliminador del ejemplo 8 al cabo de 30 días	
1-1	0.48	0.68	
1-2	0.47	0.69	
2-1	0.42	0.65	
2-2	0.40	0.68	
3-1	0.40	0.70	

Agua de grado HPLC en botellas de 330 ml a 60 °C del eliminador 1500 ppm del eliminador del ejemplo 8			
Inyección botella	en	ppm del eliminador del ejemplo 8 al cabo de 10 días	ppm del eliminador del ejemplo 8 al cabo de 30 días
3-2		0.41	0.72
4-1		0.40	0.64
4-2		0.41	0.65
5-1		0.41	0.71
5-2		0.39	0.68

Agua de grado HPLC en botellas de 330 ml a 60 °C 1500 ppm del eliminador del ejemplo 9			
Inyección botella	en	ppm del eliminador del ejemplo 9 al cabo de 10 días	ppm del eliminador del ejemplo 9 al cabo de 30 días
1-1		ND	<0.24
1-2		ND	<0.24
2-1		ND	<0.24
2-2		ND	<0.24
3-1		ND	<0.24
3-2		ND	<0.24
4-1		ND	<0.24
4-2		ND	<0.24
5-1		ND	<0.24
5-2		ND	<0.24

Obsérvese que cuando se indican las ppm de eliminador que son <0.24 ppm, esto significa que se observó un pico para la molécula. El límite de detección inferior es 0.1 ppm, pero para cuantificar la cantidad se requiere que sea mayor que 0.24 ppm.

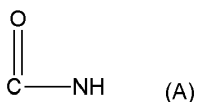
En el caso de los eliminadores de acetaldehído de los ejemplos 6 y 7, no se observó eliminador por HPLC en el agua tras más de 60 días, si bien en los eliminadores de los ejemplos 8 y 9 se detectó que mostraban el nivel de migración de los eliminadores de los ejemplos 8 y 9 mayor que para los eliminadores de los ejemplos 6 y 7.

Así, se apreciará que los eliminadores de acetaldehído de los ejemplos 6 y 7 proporcionan altos niveles de eliminación de acetaldehído a tasas adicionales aceptables en el PET, si bien no afectando significativamente a las propiedades ópticas (por ejemplo, L* y turbidez) y presentan un nivel bajo de migración del PET. Además, los eliminadores de los ejemplos 6 y 7 son de volatilidad relativamente baja y presentan una volatilidad relativamente baja durante el tratamiento.

REIVINDICACIONES

1. Un método para disminuir el contenido de aldehído en un material polimérico, comprendiendo el método la etapa de poner en contacto el material polimérico con un compuesto (A) que incluye:

(I) un primer fragmento que comprende un resto

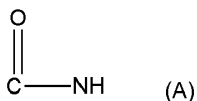


y un resto



en donde el átomo de carbono del resto (A) y el átomo de nitrógeno del resto (B) están separados por al menos uno y no más de dos átomos;

(II) un segundo fragmento que comprende un resto

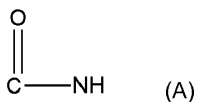


y un resto



en donde el átomo de carbono del resto (A) y el átomo de nitrógeno del resto (B) están separados por al menos uno y no más de dos átomos y

(III) un tercer fragmento que comprende un resto

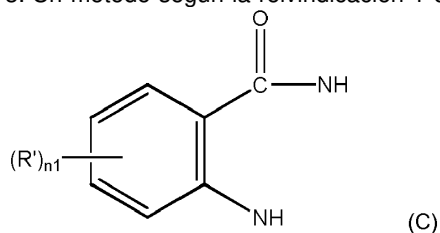


y un resto



2. Un método según la reivindicación 1, en donde el átomo de carbono del resto (A) y el átomo de nitrógeno del resto (B) están separados por dos átomos que son los dos átomos de carbono insaturados.

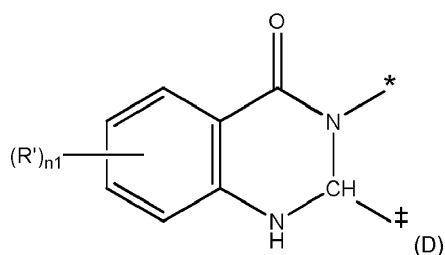
3. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicho primer fragmento comprende un resto:



en donde R' representa un sustituyente y n1 es de 0 a 4, y, preferiblemente, n1 es 0.

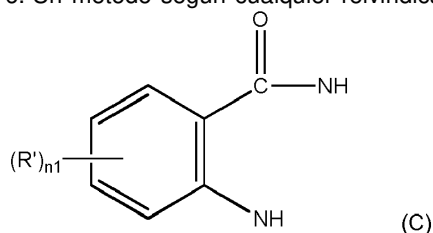
4. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde el resto (B) es NH₂ y/o el resto NH unido al resto benceno es NH₂.

5. Un método según la reivindicación 4, en donde el resto (C) puede reaccionar con aldehído en una reacción de condensación para producir un resto



en donde el enlace con * representa la unión del resto (D) a otra parte del compuesto (A) y el enlace con ± representa una parte del aldehído que reacciona con el resto (C).

6. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde dicho segundo fragmento comprende un resto:

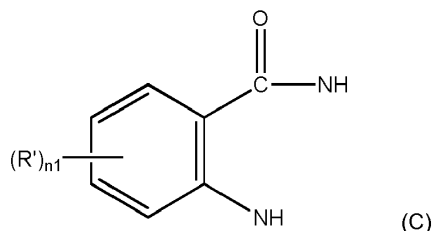


5

en donde R' representa un sustituyente y n1 es de 0 a 4 y, preferiblemente, n1 es 0; y

en donde el resto (B) de dicho segundo fragmento es NH₂ y/o el resto NH unido al resto benceno es NH₂; y/o

en donde dicho tercer fragmento comprende un resto:



10 en donde R' representa un sustituyente y n1 es de 0 a 4 y, preferiblemente, n1 es 0; y

en donde el resto (B) de dicho tercer fragmento es NH₂ y/o el resto NH unido al resto benceno es NH₂.

7. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde dicho compuesto (A) es un líquido a 250 °C.

15 8. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde dicho primer fragmento, dicho segundo fragmento y dicho tercer fragmento se unen a un fragmento principal del compuesto (A) mediante los átomos de nitrógeno del resto CO.NH de respectivos restos (A) de dicho primer fragmento, dicho segundo fragmento y dicho tercer fragmento.

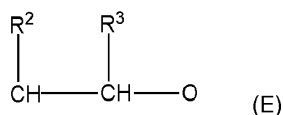
9. Un método según la reivindicación 8, en donde dicho fragmento principal tiene un peso molecular (o un peso molecular promedio numérico (Mn) determinado por GPC cuando el fragmento principal es polimérico) mayor que el peso molecular de dicho primer fragmento; y/o

20 en donde dicho fragmento principal consiste en átomos de carbono y de hidrógeno y solo otro tipo de átomo que se seleccione de átomos de oxígeno y de nitrógeno; y/o

en donde dicho fragmento principal es saturado; y/o

en donde dicho fragmento principal no incluye sustancialmente restos amino primarios, excepto restos amino primarios que estén separados de un resto carbonilo por al menos uno y no más de dos átomos.

10. Un método según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en donde dicho fragmento principal incluye un resto:

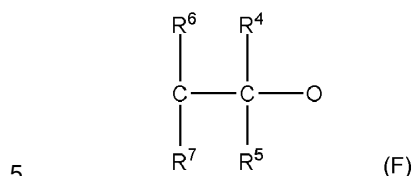


25

en donde R^2 y R^3 representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido y preferiblemente no sustituido.

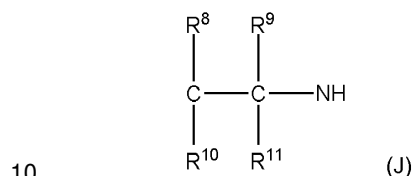
11. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde:

dicho fragmento principal incluye un resto:

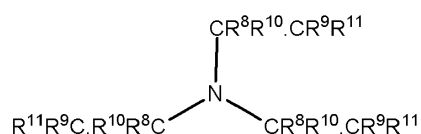


en donde R^4 , R^5 , R^6 y R^7 representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, preferiblemente no sustituido; y/o

en donde dicho fragmento principal incluye átomos seleccionados de átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno solo e incluye un resto:

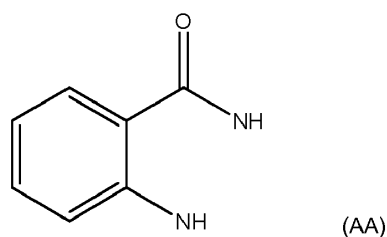


en donde R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, preferiblemente no sustituido; en donde, opcionalmente, dicho fragmento principal incluye un resto:



(K).

15 12. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde el compuesto (A) incluye primer, segundo y tercer fragmentos que comprenden un resto:



20 en donde un resto L^2 de ligadura se dispone entre dichos primer, segundo y tercer fragmentos a que dichos primer, segundo y tercer fragmentos están unidos en posiciones separadas, en donde el resto de ligadura está unido a los restos benceno del resto (AA).

13. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde:

dicho material polimérico puesto en contacto en el método se selecciona de un poliéster (especialmente un poli(tereftalato de etileno)), un poliuretano y una poliolefina; y/o

25 en dicha etapa de puesta en contacto, las ppm totales de restos de la fórmula (C) en contacto con dicho material polimérico son al menos 200 ppm, basado en el peso de dicho material polimérico; y/o

dicho compuesto (A) se asocia con un portador líquido orgánico que es compatible con dicho material polimérico;

en donde, opcionalmente, el porcentaje en peso del compuesto (A) en dicha mezcla es menor que el 60 % en peso.

14. Un método para preparar un artículo a partir de un material polimérico, comprendiendo el método:

(a) seleccionar un compuesto (A) según cualquier reivindicación precedente;

(b) poner en contacto el material polimérico con dicho compuesto (A) y

5 (c) conformar dicho material polimérico en un artículo, por ejemplo, un artículo conformado, que es preferiblemente un recipiente o una preforma para un recipiente.

15. Un material polimérico, por ejemplo, poliéster, que tiene un nivel reducido de aldehído, por ejemplo, acetaldehído, incorporándose dicho material polimérico, por ejemplo, poliéster, un producto de una reacción entre compuesto (A) y aldehído, por ejemplo, acetaldehído.