



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 04 568 T2** 2006.08.24

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 492 842 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 04 568.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/09183**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 721 459.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/082967**

(86) PCT-Anmeldetag: **26.03.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **09.10.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.01.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **12.04.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 5/3462** (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

368432 P	28.03.2002	US
435171 P	20.12.2002	US

(73) Patentinhaber:

Equipolymers GmbH, 06258 Schkopau, DE

(74) Vertreter:

Weickmann & Weickmann, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:

**WIEGNER, Jens-Peter, 06130 Halle, DE;
VOERCKEL, Volkmar, 06217 Merseburg, DE;
STAEUBUR, Hans, 8832 Wollerau, CH**

(54) Bezeichnung: **VERBINDUNGEN ZUR REDUZIERUNG DES ACETALDEHYDGEHALTS VON POLYETHYLENTE-
REPHTHALAT, IHRE VERWENDUNG UND DARAUS ERHALTENE PRODUKTE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Bereich der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft Polyestermaterialien, wie etwa Polyethylterephthalat (PET) und Produkte, wie etwa Flaschen, Behälter, Filme und Folien, die daraus hergestellt sind. Die Erfindung umfasst die Verwendung bestimmter „Enaminone“, einschließlich einer bevorzugten Klasse heterocyclischer Verbindungen, die während des Schmelzverarbeitens solcher Polyestermaterialien vorliegen, um den Gehalt von Acetaldehyd (AA) zu verringern.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Polyester, insbesondere Polyethylterephthalat (PET) werden üblicherweise in Lebensmittel- und Getränkebehältnissen, Filmen und Folien verwendet. Diese Materialien werden einer wesentlichen thermischen und oxidativen Belastung ausgesetzt während der Schmelzbearbeitung (z.B. Spritzgießen, Blasformen, Extrusion usw.), was üblicherweise zur Bildung nicht wünschenswerter Abbauprodukte führt, einschließlich Acetaldehyd (AA). Diese Abbauprodukte können von dem resultierenden Polyesterprodukt migrieren und den Geschmack von Nahrungsmitteln und Getränken beeinträchtigen. Zum Beispiel können selbst Spuren Mengen (in der Größenordnung von 10 µg/l) AA den Geschmack von Mineralwasser beeinträchtigen.

[0003] Mehrere Mittel zum Verringern des AA-Gehalts von schmelzverarbeiteten Polyestern sind in der Technik bekannt. Drei bevorzugte Techniken umfassen: die Verwendung von Oxidationsstabilisierungsmitteln, die Verringerung des Vinylestergehalts während der sogenannten „Festzustandspolymerisation“ und die Verwendung von AA-„Abfängern“. Der Ausdruck „Abfänger“ betrifft Substanzen oder Verbindungen, die chemisch an AA binden oder mit AA reagieren, um unschädliche Reaktionsprodukte zu bilden. Beispiele solcher Abfänger umfassen Polyamide auf einer Xylylenbasis (siehe zum Beispiel JP 62 181 336; JP 62 050 328; US 5,258,233). Die Verwendung kommerziell erhältlicher Polyamide, wie etwa Nylon (EP 714 832; WO 97/01427; US 4,837,115; US 5,340,884) ist ebenfalls beschrieben. Ein spezielles Polyamid auf einer Terephthalsäurebasis, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan und Bis-(aminomethyl)-cyclohexan, ist beschrieben durch das Patent WO 97/28218. Zusätzliche Abfänger sind in dem US Patent Nr. 6,274,212 beschrieben. Die organischen Verbindungen, die verwendet werden, sind z.B. aromatische disubstituierte Amine (Anthranilsäureamid, 1,8-Diaminonaphthalin und 3,4-Diaminobenzoesäure). Unglücklicherweise neigen diese bekannten Abfänger dazu, zu einer Verfärbung (Gelbwerden) des Polyesterendprodukts zu führen.

[0004] Polyole (mehrwertige Alkohole, die typischerweise die Formel $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ aufweisen, worin n 2, 3, 4 oder 5 ist), wie etwa Pentaerythritol und Zuckeralkohole, sind zusätzliche Beispiele bekannter Aldehydabfänger. Diese Substanzen sind farblos und haben daher keinen oder nur einen geringen negativen Einfluss auf den Farbindex (siehe z.B. WO 00/66659, WO 01/00724). Jedoch ist es mit diesen Substanzen nicht möglich, den Acetaldehydgehalt in dem Endprodukt um mehr als 60 % zu verringern.

[0005] Ein Gegenstand der Erfindung ist die Bereitstellung von AA-Abfängern, die wirkungsvoll den Acetaldehydgehalt von schmelzverarbeiteten Polyestern und den resultierenden Produkten (z.B. Behälter, Flaschen usw.), die daraus hergestellt werden, verringern. Darüber hinaus sollten solche AA-Abfänger physiologisch sicher sein für Nahrungsmittelanwendungen, kosteneffektiv und ausreichend stabil (thermisch stabil und oxidationsstabil) unter Polyesterschmelzverarbeitungsbedingungen sein. Darüber hinaus sollten solche Abfänger nicht negativ Schmelzverarbeitungsparameter des Polyesters beeinflussen, d.h. die Abfänger sollten eine Löslichkeit und Schmelztemperatur aufweisen, die kompatibel ist mit den Schmelzverarbeitungsbedingungen, die in Verbindung mit dem Polyester verwendet werden. In vielen Anwendungen sollten die Abfänger verringerte Verfärbung oder „Gelbfärbung“ des Endprodukts zeigen.

Zusammenfassung der Erfindung

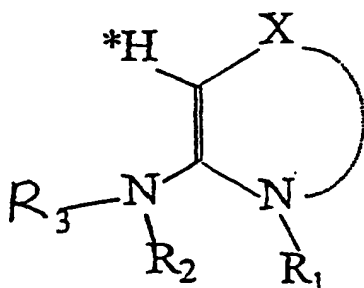
[0006] Die vorliegende Erfindung umfasst bestimmte „Enaminone“, einschließlich, ohne darauf begrenzt zu sein, eine bevorzugte Klasse heterocyclischer Verbindungen, welche während der Schmelzverarbeitung von Polyestermaterial vorliegen, um den Gehalt von Acetaldehyd (AA) zu verringern. Die Erfindung umfasst weiterhin Polyesterzusammensetzungen, die die vorliegenden Verbindungen (hier nachfolgend als „Abfänger“ bezeichnet) umfassen, z.B. Masterbatch-Zusammensetzungen, als auch in Produkten, wie etwa Flaschen, Behältern, Filmen und Folien, die daraus hergestellt sind. Die Erfindung umfasst auch Verfahren zum Verringern des AA-Gehalts von Polyester in Polyesterzusammensetzungen und daraus hergestellten Produkten.

[0007] Viele Spezies der vorliegenden Klasse von Abfängern weisen ausgezeichnete Löslichkeit in PET auf und sind stabil (d.h. beständig gegenüber thermischem und oxidativem Abbau) unter üblichen Schmelzverarbeitungsbedingungen stabil, und als solche beeinflussen sie die Polyesterverarbeitungsparameter nicht negativ. Bevorzugte Spezies sind kommerziell erhältlich oder sind relativ leicht herzustellen und sind vorab für lebensmittelbezogene Anwendungen genehmigt. Schließlich sind bevorzugte Spezies (im Besonderen bei Kombination mit den vorgenannten Polyolen) sehr wirkungsvoll beim Einfangen von AA und weisen eine verringerte Tendenz auf das Endprodukt zu verfärben.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Klasse von Abfängern, basierend auf „Enaminonen“ und damit verwandten Strukturen, wie durch die Formel 1 dargestellt:

Formel 1



worin:

X eine elektronenziehende Gruppe ist, ausgewählt aus: Carboxylgruppen (Keton, Aldehyd, Ester, Säure, Amid); Nitro, Nitril, Sulfon; und einer Gruppe, einschließlich einer beliebigen aus den oben genannten Gruppen zusammen mit Atomen, die erforderlich ist, um einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring zu bilden (d.h. worin solche Atome ausgewählt sind aus Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, jedoch vorzugsweise Kohlenstoff und Stickstoff), wie über die gepunktete Linie von Formel 1 angedeutet. X ist vorzugsweise eine Gruppe, die zwei Atome enthält (ausgewählt aus Kohlenstoff und Stickstoff), um einen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring zu bilden, der substituiert sein kann mit Gruppen, wie etwa Carboxylgruppen, ausgewählt aus Keton, Ester, Säure und Amid oder einem Amin. Eine solche heterocyclische Ringstruktur liefert den Abfänger mit größerer thermischer Stabilität und ist daher bevorzugt. Solche Ringverbindungen haben hohe thermische Stabilität, mit Schmelzpunkten von ungefähr 200 bis 350 °C, jedoch bevorzugter 240 bis 300 °C. Es wird einzuschätzen sein, dass in den Fällen, worin X nicht den betreffenden Ring bildet, der Stickstoff, der an R1 gebunden ist, eine zusätzliche Konstituentengruppe umfassen wird. Wenngleich es nicht in Formel 1 gezeigt ist, ist eine solche Gruppe (z.B. R1') an den Stickstoff gebunden und ist ausgewählt aus den gleichen Gruppen wie für R1 unten definiert (jedoch unter Ausschluss der Möglichkeit einer Doppelbindung innerhalb einer Ringstruktur).

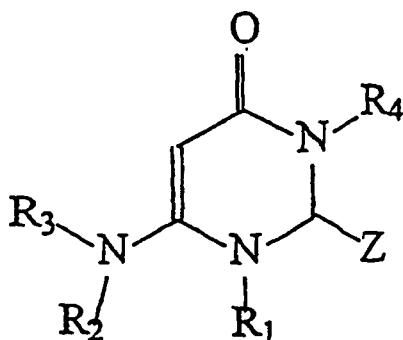
[0009] R1 ist Wasserstoff, eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, oder in Fällen, worin X einen Ring bildet, wie mit der gepunkteten Linie in Formel 1 gezeigt, kann R1 eine Doppelbindung als Teil eines Rings sein (z.B. wie im Falle von 6-Aminoisocytosin) oder kann ein Wasserstoff oder eine aliphatische Gruppe mit von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sein, die substituiert oder unsubstituiert sein kann (z.B. wie im Falle von 6-Aminouracil, worin R1 Wasserstoff ist). Bevorzugte aliphatische Gruppen umfassen Alken, Alkin und Alkylgruppen (wie etwa Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexylgruppen). Besonders bevorzugte Gruppen umfassen Wasserstoff, Methyl und eine Doppelbindung mit einem Nachbaratom in einem Ring, wie in zahlreichen Beispielen unten gezeigt.

[0010] R2 und R3 können gleich oder verschieden sein und sind ausgewählt aus: Wasserstoff, einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, oder R2 und R3 können gemeinsam eine Ringstruktur bilden, wie etwa einen 5- oder 6-gliedrigen Ring. Bevorzugte aliphatische Gruppen umfassen Alken- und Alkylgruppen (wie etwa Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexylgruppen). R2 und R3 sind vorzugsweise Wasserstoff oder Methylgruppen.

[0011] Ohne sich an eine bestimmte Theorie zu binden, wird angenommen, dass die Struktur, die von Formel 1 dargestellt wird, den gekennzeichneten Wasserstoff (*H) mit einer bevorzugten Acidität oder „Reaktivität“ mit AA liefert.

[0012] Eine besonders bevorzugte Subklasse von Abfängern umfasst einen 6-gliedrigen Ring, der 2 Stickstoffatome enthält, die in meta-Positionen lokalisiert sind, wie in Formel 2 gezeigt.

Formel 2

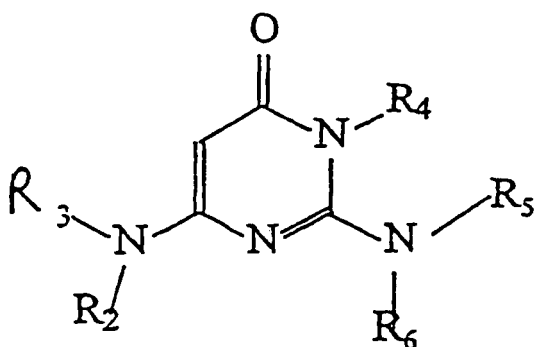


worin:

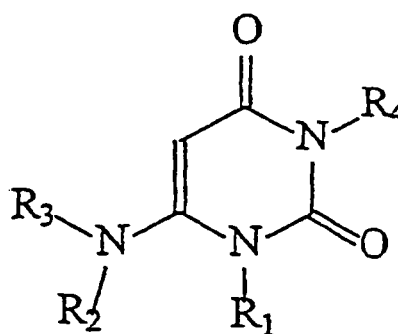
R4 Wasserstoff, eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, die substituiert oder unsubstituiert sein kann. Bevorzugte aliphatische Gruppen umfassen Alken-, Alkin- und Alkylgruppen (wie etwa Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexylgruppen). Besonders bevorzugte Gruppen umfassen Wasserstoff und Methyl;

Z ist ausgewählt aus den folgenden Gruppen: einer Amingruppe und einem doppelt gebundenen Carbonylsauerstoff, wie in Formel 3 bzw. 4 gezeigt. (Unter Bezugnahme auf Formel 2 wird es durch den Fachmann in der Technik einzuschätzen sein, dass R1 eine Doppelbindung innerhalb des Rings sein wird, wenn Z eine Amingruppe ist – wie in Formel 3 gezeigt).

Formel 3



Formel 4

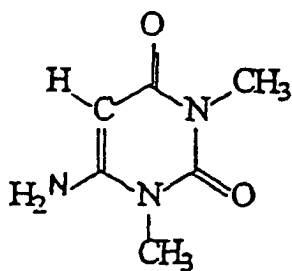


worin:

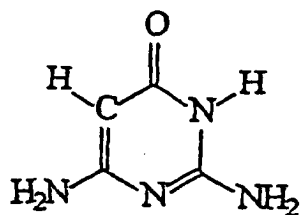
R5 und R6 gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus: Wasserstoff, einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, oder R5 und R6 zusammen eine Ringstruktur bilden können, wie etwa einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring. Bevorzugte aliphatische Gruppen umfassen Alken-, Alkin- und Alkylgruppen (wie etwa Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexylgruppen). R5 und R6 sind vorzugsweise Wasserstoff oder Methylgruppen.

[0013] Aminopyrimidindione (Aminouracile) und Aminpyrimidinone erwiesen sich als besonders wirkungsvoll, wobei Aminopyrimidindione besonders wirkungsvoll sind beim Verringern des Gehalts von Acetaldehyd in dem schmelzverarbeiteten Polyester. Aufgrund ihrer Struktur können diese Verbindungen nicht die Verbindungen bilden, die im US Patent Nr. 6,274,212 beschrieben sind.

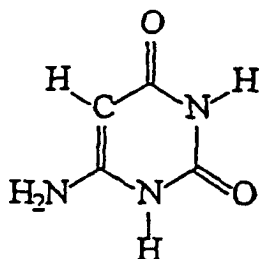
[0014] Die folgenden Verbindungen erwiesen sich als besonders geeignet, ohne die Verwendung gemäß der Erfindung auf diese Verbindungen durch ihre Nennung zu begrenzen:



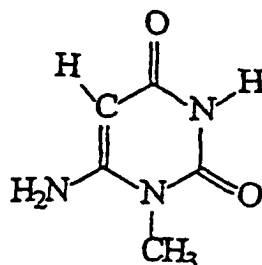
6-Amino-1,3-dimethyluracil (DMU)



6-Aminoisocytosin



6-Aminouracil



6-Amino-1-methyluracil

[0015] Schmelzverarbeitung (z.B. Extrusion) von Polyesterzusammensetzungen findet typischerweise statt bei Temperaturen zwischen 230 und 300 °C, jedoch häufiger bei von 250 bis 290 °C, bei Verweilzeiten von 30 bis 120 Sekunden. Die ideale Menge Abfänger, die verwendet wird, in einer „Polyesterzusammensetzung“ hängt von der spezifischen Art des verwendeten Abfängers (oder einer Kombination von Abfängern, die zusammen verwendet werden), dem spezifischen Typ und der Qualität des verwendeten Polyesters, den spezifischen verwendeten Schmelzverarbeitungsbedingungen und der Endprodukthanwendung ab. Jedoch sind bevorzugte Konzentrationsbereiche des vorliegenden Abfängers, die in dem Polyester, der schmelzverarbeitet wird, vorliegen, typischerweise von 50 bis 5000 ppm (Teile pro Million bezüglich des gesamten Polyesters), vorzugsweise von 100 bis 2000 ppm. Bei Verwendung in einer Masterbatch bzw. Vormischung aus Polyester und Abfänger, nimmt der Abfänger vorzugsweise Mengen von 1 bis 20 Gewichtsprozent (Gew.-%) (vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-%) der Zusammensetzung, basierend auf dem Gesamtgewicht des Polyesters und Abfängers, ein.

[0016] Wie früher angegeben, können die vorliegenden Abfänger in Kombination verwendet werden mit bekannten Acetaldehydabfängern, wie etwa denjenigen, die im US Patent Nr. 6,274,212 beschrieben sind und/oder Polyolen, vorzugsweise Mannitol, Sorbitol oder Xylitol. Bei Verwendung in Kombinationen mit Polyolen ist die Konzentration des betreffenden Abfängers, vorzugsweise von 50 bis 2000 ppm, bevorzugter 300 bis 1000 ppm der Polyesterzusammensetzung (die schmelzverarbeitet wird) und die Konzentration von Polyol ist vorzugsweise von 100 bis 1000 ppm, jedoch bevorzugter von 300 bis 500 ppm (worin ppm Teile des Abfängers oder Polyols pro Million Teile Polyester ist). Auf andere Art ausgedrückt heißt das, dass die Gesamtmenge Abfänger, einschließlich des Polyols, von 50 bis 5000 ppm ist, wobei das Verhältnis des betreffenden Abfängers zum Polyol typischerweise von 5:1 bis 1:5, jedoch häufiger 2:1 oder 1:1 ist.

[0017] Die vorliegenden Abfänger (zusammen mit der Kombination beliebiger bekannter Abfänger) kann auf einer Vielzahl von Wegen in die Schmelzverarbeitung eingebracht oder eingeführt werden. Zum Beispiel können die Abfänger in pulverförmiger oder granulärer Form oder in einem flüssigen Träger oder einer Aufschlämmung dispergiert werden und gemischt werden mit den Polyesterpellets unmittelbar vor der Schmelzverarbeitung, oder in reiner Form zugegeben werden während der Extrusion oder eingebracht werden durch Sprühen einer Aufschlämmung oder eines flüssigen Gemischs des Abfängers auf die Pellets vor dem Trocknen oder durch Einbringen einer Schmelze oder Suspension der Abfänger in vorgeschmolzenem Polyester oder eingebracht werden als Mikrokügelchen (d.h. Mikroperlen) oder als Masterbatch, z.B. durch Herstellen einer Masterbatch aus dem Abfänger und PET und dann Mischen der Masterbatch-Pellets mit PET-Pellets in dem gewünschten Grad vor dem Trocknen und der Schmelzverarbeitung. Es ist ebenfalls möglich, niederschmelzende Materialien, wie etwa Polybutylenterephthalat als Trägermaterial für die Masterbatch zu verwenden, um eine bessere Homogenisierung zu erreichen.

Beispiele

[0018] Die Erfindung wird weiter durch die nachfolgenden Beispiele erklärt.

[0019] PET wurde schmelzverarbeitet auf einer Injektionsspritzgussmaschine des Typs ES 200-50 von der Engel Co., ausgestattet mit einer Schnecke mit 30 mm Durchmesser und einem L/D-Verhältnis von 20. Zu verarbeitende PET-Pellets wurden getrocknet und in den Ausgabetrichter der Spritzgussvorrichtung unter Stickstoff gegeben, zusammen mit dem Abfänger in einer Form oder der Masterbatch, wie unten angegeben. Das Gemisch wurde bei Temperaturen zwischen 270 °C und 300 °C verarbeitet (geschmolzen und homogenisiert). Die resultierende Schmelze wurde unter Druck in die gekühlte Form gespritzt.

Verarbeitungsparameter:

Trocknung:

Ausstattung: Umlufttrocknungskammer UT20 von der Heraeus Co
Temperatur und Dauer: 120 °C für 12 Stunden oder 160 °C für 6 Stunden

Injektionsgießen:

Vorrichtung: ES 200-50, Engel Co.
Zylindertemperaturen: 277/277/277/277 °C
Schneckengeschwindigkeit: 42 UpM
Kühlzeit: 10 Sekunden
Haltedruck: 10 Sekunden
Schmelzeverweilzeit: 2,5 Minuten

[0020] Die Acetaldehydbestimmung für die extrudierten Materialien, die oben beschrieben sind, wurde wie folgt durchgeführt: die verschiedenen Materialien wurden zuerst in der Gegenwart von flüssigem Stickstoff in einer Zentrifugalmühle (ZM 1) der Retsch Co. mit einem 1 mm Sieb gemahlen. Ungefähr 0,1 bis 0,3 Gramm des gemahlenen Materials wurden unmittelbar in einer 22 ml-Probeflasche angeordnet und verschlossen mit einem Polytetrafluorethylen-Verschluss. Die Probeflaschen wurden Temperatur-konditioniert für 90 Minuten bei 150 °C in einem Headspace-Ofen (Headspace Autosampler HS-XL von Perkin Elmer) und durch GC mit einem externen Standard analysiert (GC Autosystem XL, Perkin Elmer). Die Kalibrierungskurve wurde erzeugt durch komplette Verdampfung wässriger Lösungen mit verschiedenen Acetaldehydgehalten. Die Instrumentenparameter für die Acetaldehydbestimmung sind wie folgt:

Headspace Autosampler-Bedingungen:

Ofentemperatur:	150 °C
Nadeltemperatur:	160 °C
Transfertemperatur	170 °C
Verweilzeit:	90 Minuten

Gaschromatographiebedingungen:

Säule:	1,8 m × 1/8" Edelstahl
Befüllung:	Porapack Q, 80/100 Mesh
Trärgas:	Stickstoff, 30 ml/min
Brennstoffgas:	Wasserstoff
Luft:	synthetische Luft
Säulentemperatur:	140 °C
Detektortemperatur:	220 °C

[0021] Die Extrusion von Polyestern, insbesondere wenn NH- und/oder OH-funktionelle Gruppen vorliegen, ist immer begleitet von einem Abbau des Molekulargewichts des Polyesters. Daher war es erforderlich, das Molekulargewicht des Polyesters nach nur Extrusion zu bestimmen, da ein zu heftiger Abbau die Möglichkeiten der Verwendung der Endprodukte begrenzt, die aus dem Polyester hergestellt werden. Die innere Viskosität (IV) des extrudierten Polyesters wurde aus diesem Grund bestimmt. Die Bestimmung der IV des PET wird durchgeführt durch Messen der Lösungsviskosität in Ubbelode-Viskosimetern. Polymerlösungen mit einer Konzentration von 0,5 g/dl in einem 1:1-Gemisch aus Phenol und 1,2-Dichlorbenzol werden verwendet.

Beispiel 1 (Zugabe von Abfängern als reine Komponente vor der Extrusion)

[0022] Die Tabelle 1A und B zeigt den AA-Gehalt von extrudiertem PET-Material als eine Funktion des verwendeten Abfängers.

Tabelle 1A

Test Nr.	verwendeter Abfänger	zugegeben (ppm)	AA-Gehalt (ppm)	AA %	Innere Viskosität (dl/g)
0 Vergl.-Bsp.		-	11,1	100	0,772
1	6-Amino-1H-pyrimidin-2,4-dion (6-Aminouracil)	500	4,9	44,1	0,748
2 Vergl.-Bsp.	2-Amino-6-methylpyrimidin-4-on	500	7,6	68,5	0,722
3 Vergl.-Bsp.	2,4-(1H,3H)-pyrimidindion	500	7,6	68,5	0,765
4 Vergl.-Bsp.	Guanin	500	9,1	82,0	0,768
5 Vergl.-Bsp.	Harnsäure	500	7,5	67,6	0,773

Tabelle 1B

Test Nr.	verwendeter Abfänger	zugegeben (ppm)	AA-Gehalt (ppm)	AA %	Innere Viskosität (dl/g)
0 Vergl.-Bsp.	-	-	11,1	100	0,772
1	6-Aminoisocytosin	500	2,6	23,4	0,748
2	6-Amino-1-methylpyrimidin-2,4-dion	500	5,4	48,6	0,75
3	6-Amino-1,3-dimethylpyrimidin-2,4-dion (6-Amino-1,3-dimethyluracil)	500	4,3	38,7	0,766

[0023] Tabelle 2A, 2B und 2C liefern eine Übersicht der Abhängigkeit des Acetaldehydgehalts von Konzentrationen verschiedener Abfänger.

Tabelle 2A

Test Nr.	Verwendeter Abfänger	Zugegeben ppm	AA-Gehalt ppm	AA %	Innere Viskosität (dl/g)
0 Vergl.-Bsp.	-	-	11,1	100	0,772
1	6-Amino-1H-pyrimidin-2,4-dion	350	6,7	60,4	0,753
2	6-Amino-1H-pyrimidin-2,4-dion	750	4,3	38,7	0,739
3	6-Amino-1H-pyrimidin-2,4-dion	1.500	2,6	23,4	0,720

Tabelle 2B

Test Nr.	Verwendeter Abfänger	Zugegeben ppm	AA-Gehalt ppm	AA %	Innere Viskosität (dl/g)
0 Vergl.-Bsp.	-	-	11,1	100	0,792
1	6-Amino-1,3-dimethylpyrimidin-2,4-dion	300	5,2	46,8	0,785
2	6-Amino-1,3-dimethylpyrimidin-2,4-dion	500	4,3	38,7	0,780
3	6-Amino-1,3-dimethylpyrimidin-2,4-dion	750	2,9	26,1	0,776
4	6-Amino-1,3-dimethylpyrimidin-2,4-dion	1000	1,8	16,2	0,777

Tabelle 2C

Test Nr.	verwendeter Abfänger	Zugegeben ppm	AA-Gehalt ppm	AA %	Innere Viskosität (dl/g)
0 Vergl.-Bsp,	-	-	11,1	100	0,749
1	6-Amino-1-methylpyrimidin-2,4-dion	500	5,4	48,6	0,74
2	6-Amino-1-methylpyrimidin-2,4-dion	750	3,7	33,3	0,731
3	6-Amino-1-methylpyrimidin-2,4-dion	1000	2,6	23,4	0,731

Beispiel 2 (Kombination von Abfängern als Masterbatch)

[0024] Polyole können mit den Abfängern der vorliegenden Erfindung kombiniert werden, um Verfärbung zu verringern. Das heißt, ein Teil des Abfängers der vorliegenden Erfindung kann ersetzt werden durch das Polyol, wobei ein hoher Grad der AA-Einfangwirkung beibehalten wird. Jedoch aufgrund von Einschränkungen, die mit Polyolen verbunden sind, ist eine Verringerung des AA-Gehalts um mehr als 60 % nicht möglich ohne die Zugabe des vorliegenden Abfängers.

[0025] Tabelle 3 zeigt eine wesentliche Abnahme des AA-Gehalts von extrudierten PET-Materialien, wenn die vorliegenden Abfänger der Erfindung in Kombination mit Mannitol als eine Masterbatch zugegeben werden.

Tabelle 3

Test Nr.	Abfänger	Konzentration Aminouracil/Mannitol ppm	Innere Viskosität dl/g	AA ppm	AA %
0		-	0,772	11,1	100
1 Vergl.- Bsp.	Mannitol	0/400	0,742	5,5	50
2 Vergl.- Bsp.	Mannitol	0/3000	0,661	5,2	46,8
3	6-Aminouracil	500	0,748	4,9	44,1
4	6-Aminouracil/Mannitol	300/400	0,728	4,4	39,6
5	6-Aminouracil/Mannitol	500/400	0,72	3,4	30,6
6	6-Aminouracil/Mannitol	1000/400	0,713	2,3	20,7
7 Vergl.- Bsp.	Guanin/Mannitol	500/400	0,743	4,8	43,2

Beispiel 3 (Zugabe von Abfänger in Kombination mit Polyol als Masterbatch)

[0026] Mannitol, gemahlenes Natriumcarbonat und 6-Aminouracil wurden für 2 bis 10 Minuten in einem Mischer (Diosna V 160 oder Mixette) gemischt. Aufgrund der Rotationsrichtung sind ein gezwungener Transport und ein enges Verweilspektrum gegeben. Das Dosieren des 6-Aminouracil/Mannitol/Natriumcarbonat-Gemischs findet zusammen mit PET durch eine Stickstoff-gespülte Schneckendosiervorrichtung mit einer Rotationsgeschwindigkeitssteuerung statt. Ab Konzentrationen > 10 % des Additivgemischs war kein gleichmäßiges, homogenes Mischen in dem hier verwendeten Doppelschneckenknetzer mehr möglich.

Eingestellte Verarbeitungsparameter:

Zylindertemperatur: 260 °C/265 °C/265 °C

Schneckenrotationsrate: 60 UpM

Schneckendosierrotationsrate: 4–6 UpM

Durchsatz: 3 kg/h

[0027] Die Herstellung der Masterbatch wurde durchgeführt auf dem DSK 42/6 der BRABENDER Co., einem internen Gegenrotationsdoppelschneckenknetzer. Der Schneckendurchmesser war 43 mm und die Behandlungslänge war 6D. Die Trocknung von PET findet in einer Umlufttrocknungskammer der Binder Co in einer Stickstoffatmosphäre statt, die folgenden Bedingungen unterliegt.

Trocknungstemperatur: 160 °C

Trocknungsdauer: 6 Stunden

[0028] Die Daten von Tabelle 4 zeigen, dass die Zugabe von Mannitol/6-Aminouracil-Masterbatch wesentlich den AA-Gehalt des extrudierten Materials verringert.

Tabelle 4

Test Nr.	Chargenverarbeitung	Gew.-% Mannitol/6-Aminouracil in der Masterbatch	Konzentration Mannitol/6-Aminouracil in dem extrudierten Produkt, ppm	AA ppm
1	-	0	0	11,1
2	DSK 42/6	3/6	333/666	3,1
3	DSK 42/6	3/6	500/1000	2,2
4	DSK 42/6	4/4	500/500	3,5
5	DSK 42/6	4/4	750/750	2,6

Beispiel 4 (Zugabe von Abfänger als Masterbatch)

[0029] Das 6-Amino-1,3-dimethyluracil wurde zusammen mit dem PET über eine Schneckendosiervorrichtung mit einer Rotationsgeschwindigkeitssteuerung zudosiert, welche mit Stickstoff gespült war. Alle Verarbeitungsbedingungen waren die gleichen wie die in Beispiel 3 angegebenen.

Tabelle 5

Test Nr.	Chargenverarbeitung	Gew.-% 6-Amino-1,3-dimethylpyrimidin-2,4-dion in der Masterbatch	Konzentration von 6-Amino-1,3-dimethylpyrimidin-2,4-dion in dem extrudierten Produkt (ppm)	AA (ppm)
1	-	0	0	11,1
2	DKS 42/6	5	500	2,7
3	DSK 42/6	5	1000	1,4

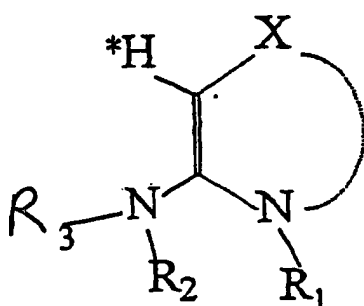
[0030] Die Daten von Tabelle 5 zeigen, dass durch Zugabe von 6-Amino-1,3-dimethylpyrimidin-2,4-dion-enthaltendem PET zu Polyester zum Prozess es möglich ist, den AA-Gehalt in dem extrudierten Polyesterprodukt wesentlich zu verringern.

[0031] Die gemäß der Erfindung hergestellten Polyesterprodukte, im Besonderen Polyethylenterephthalt, sind besonders geeignet zur Herstellung von Verpackungsmaterialien, wie etwa Flaschen zum Befüllen mit Mineralwasser, niedergezogenen Filmen oder Folien, da ihr extrem geringer Gehalt an Acetaldehyd einen damit verbundenen Geschmack oder Geruch ausschließt.

Patentansprüche

1. Polyesterzusammensetzung, umfassend Polyester und eine Abfängerverbindung, dargestellt durch die Formel 1:

Formel 1



worin:

X eine Gruppe ist, ausgewählt aus:

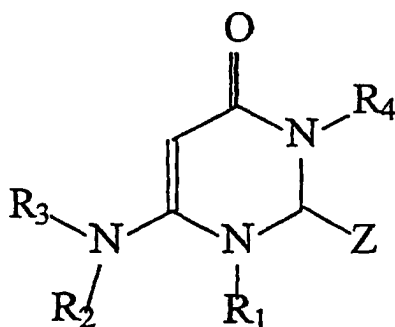
- 1) Carboxylgruppen, ausgewählt aus: Keton, Ester, Säure und Amid,
 - 2) Aldehyd, Nitro, Nitril und Sulfon; und
 - 3) einer Gruppe von Atomen, die erforderlich ist, um einen Ring zu vervollständigen, worin die Atome ausgewählt sind aus: Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, die substituiert sind mit einer oder mehreren Gruppen, ausgewählt aus: einer Amingruppe oder einer Gruppe, ausgewählt aus obigem 1);
- R1 ausgewählt ist aus: Wasserstoff, einer aliphatischen Gruppe, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, und einer Doppelbindung in einem Ring; und
- R2 und R3 gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus: Wasserstoff, einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und worin R2 und R3 zusammen einen Ring bilden.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin X eine Gruppe von Atomen ist, die erforderlich ist, um einen heterocyclischen 6-gliedrigen Ring zu bilden, R2 und R3 ausgewählt sind aus Wasserstoff und Methyl und R1 ausgewählt ist aus: Wasserstoff, Methyl und einer Doppelbindung in dem Ring.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Polyester PET umfasst.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Abfängerverbindung ein 6-gliedriger heterocyclischer Ring ist, dargestellt durch die Formel 2:

Formel 2



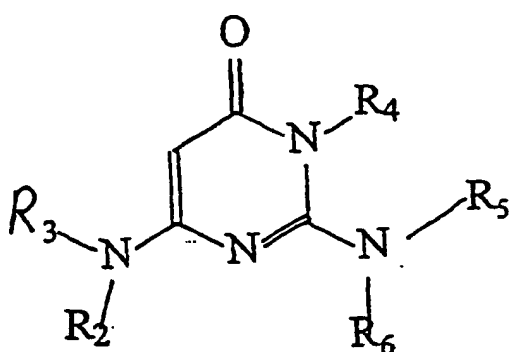
worin:

- Z ausgewählt ist aus einem doppelt gebundenen Carbonylsauerstoff und einer Amingruppe,
- R1 ausgewählt ist aus: Wasserstoff, einer aliphatischen Gruppe, die von 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, und einer Doppelbindung im Ring; wobei jedoch R1 eine Doppelbindung im Ring ist wenn Z eine Amingruppe ist; und
- R4 ausgewählt ist aus: Wasserstoff und einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, worin R2, R3 und R4 gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus Wasserstoff oder Methylgruppen, und R1 ausgewählt ist aus Wasserstoff, einer Methylgruppe oder einer Doppelbindung im Ring.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 4, worin die Abfängerverbindung ein 6-gliedriger heterocyclischer Ring ist, dargestellt durch die Formel 3:

Formel 3

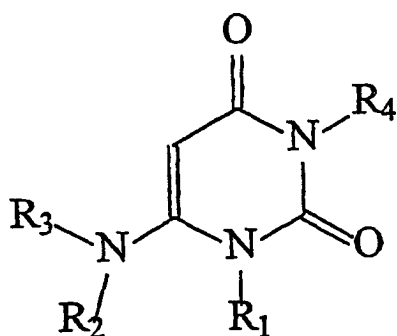


worin R5 und R6 gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus Wasserstoff, einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und R5 und R6 gemeinsam einen Ring bilden; und R4 ausgewählt ist aus: Wasserstoff und einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin R2, R3, R4, R5 und R6 gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus Wasserstoff und Methylgruppen.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 4, worin die Abfängerverbindung ein 6-gledriger heterocyclischer Ring ist, dargestellt durch die Formel 4:

Formel 4



worin:

R4 ausgewählt ist aus: Wasserstoff und einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, worin R1, R2, R3 und R4 gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus Wasserstoff und Methylgruppen.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Abfängerverbindung ausgewählt ist aus mindestens einem von: 6-Aminouracil, 6-Amino-1-Methyluracil, 6-Amino-1,3-dimethyluracil und 6-Aminoisocytosin.

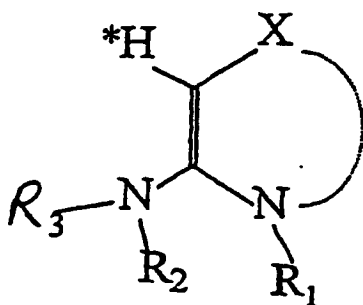
11. Zusammensetzung nach Anspruch 4, weiterhin umfassend eine Polyolverbindung.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, worin die Polyolverbindung ausgewählt ist aus mindestens einer von: Mannitol, Sorbitol und Xylitol.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 4, umfassend von 50 bis 5000 Teile der Abfängerverbindung pro Million Teile PET.

14. Produkt, hergestellt aus einer Polyesterzusammensetzung, umfassend Polyester und eine Abfängerverbindung, dargestellt durch die Formel 1:

Formel 1



worin:

X eine Gruppe ist, ausgewählt aus:

4) Carboxylgruppen, ausgewählt aus: Keton, Ester, Säure und Amid,

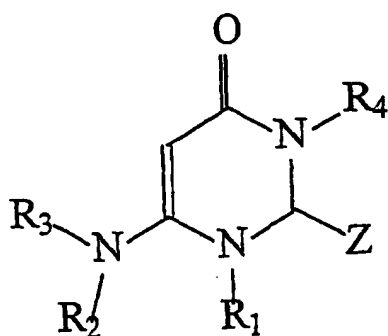
5) Aldehyd, Nitro, Nitril und Sulfon; und

6) einer Gruppe von Atomen, die erforderlich ist, um einen Ring zu vervollständigen, worin die Atome ausge-

wählt sind aus: Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, die substituiert sind mit einer oder mehreren Gruppen, ausgewählt aus: einer Amingruppe oder einer Gruppe, ausgewählt aus obigem 1);
 R1 ausgewählt ist aus: Wasserstoff, einer aliphatischen Gruppe, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, und einer Doppelbindung in einem Ring; und
 R2 und R3 gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus: Wasserstoff, einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und worin R2 und R3 zusammen einen Ring bilden.

15. Produkt nach Anspruch 14, worin das Produkt eine PET-Flasche ist worin die Abfänger Verbindung dargestellt ist durch die Formel 2:

Formel 2



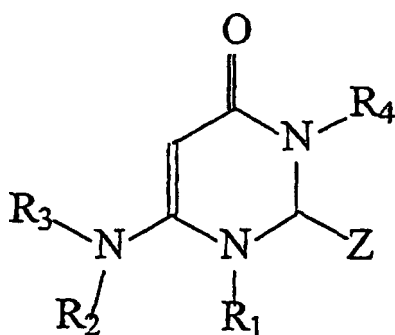
worin:

Z ausgewählt ist aus einem doppelt gebundenen Carbonylsauerstoff und einer Amingruppe,
 R4 ausgewählt ist aus: Wasserstoff und einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und
 R1 ausgewählt ist aus: Wasserstoff, einer aliphatischen Gruppe, die von 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, und einer Doppelbindung im Ring; wobei jedoch R1 eine Doppelbindung im Ring ist wenn Z eine Amingruppe ist.

16. Produkt nach Anspruch 15, worin die Abfänger Verbindung ausgewählt ist aus mindestens einem von: 6-Aminouracil, 6-Amino-1-Methyluracil, 6-Amino-1,3-dimethyluracil und 6-Aminoisocytosin.

17. Verfahren zum Herstellen eines Polyesterprodukts durch Vereinigen von Polyester und einer Abfänger Verbindung und Schmelzverarbeiten der resultierenden Zusammensetzung, worin die Abfänger Verbindung dargestellt wird durch die Formel 2:

Formel 2



worin:

Z ausgewählt ist aus einem doppelt gebundenen Carbonylsauerstoff und einer Amingruppe,
 R4 ausgewählt ist aus: Wasserstoff und einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und
 R1 ausgewählt ist aus: Wasserstoff, einer aliphatischen Gruppe, die von 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, und einer Doppelbindung im Ring; wobei jedoch R1 eine Doppelbindung im Ring ist wenn Z eine Amingruppe ist.

18. Verbindung nach Anspruch 17, worin die Abfänger Verbindung ausgewählt ist aus mindestens einem

DE 603 04 568 T2 2006.08.24

von: 6-Aminouracil, 6-Amino-1-Methyluracil, 6-Amino-1,3-dimethyluracil und 6-Aminoisocytosin.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen