



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 697**

51 Int. Cl.:
C08K 5/00 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02732499 .5**
86 Fecha de presentación : **19.03.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1373395**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un poliéster estabilizado.**

30 Prioridad: **28.03.2001 EP 01810316**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

73 Titular/es: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**
Klybeckstrasse 141
4057 Basel, CH

72 Inventor/es: **Simon, Dirk;**
Lazzari, Dario;
Andrews, Stephen, Mark y
Herbst, Heinz

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

Procedimiento para la preparación de un poliéster estabilizado.

5 El presente invento describe un procedimiento para la preparación de un poliéster estabilizado que es bajo en la generación de aldehídos que comprende hacer reaccionar uno o más diácidos con uno o más dioles en un proceso de esterificación y/o uno o más diésteres con uno o más dioles en un proceso de transesterificación en presencia de una cantidad efectiva de un estabilizador elegido del grupo constituido por (a) un alcohol polihídrico; (b) un ácido fosfínico; (c) una amina estéricamente impedida; o (d) una poli(acrilamida). Estos poliésteres, por ejemplo PET, cuando se componen mediante extrusión exhiben un contenido de acetaldehído residual inferior del de PET solo cuando se trata de modo similar. El invento se refiere a cualquier poliéster utilizado en la fabricación de botellas o contenedores que a su vez se utilizan para guardar materiales de consumo, especialmente alimentos, productos farmacéuticos, bebidas y mas especialmente agua.

15 Un bajo contenido de contaminantes (por ejemplo aldehídos) en botellas de poliéster para agua es beneficioso para un sabor o aroma mejorado en agua embotellada u otras bebidas embotelladas en dichos contenedores. La reducción en la cantidad de acetaldehído en polietileno tereftalato (PET) es altamente beneficioso a este respecto. Se conoce el acetaldehído como un producto de descomposición de poliésteres tal como PET. El acetaldehído imparte un sabor o aroma indeseable al agua embotellada almacenada en botellas de polietileno tereftalato. Ha sido un objetivo desde hace tiempo de la industria el reducir el nivel de acetaldehído que migra de las paredes de botellas de PET en el agua u otra bebida envasado en estas. Se ha realizado una serie de cambios de ingeniería o diseño en las extrusoras, máquinas de moldeo por inyección para preformas y maquinaria de fabricación de botellas para minimizar la formación de acetaldehído cuando se procesa PET. La modificación de la propia composición de PET se ha llevado a cabo para reducir su punto de fusión o su viscosidad en fusión con el fin de permitir un daño menos severo térmico o mecánico cuando se procesa PET para formar preformas o botellas.

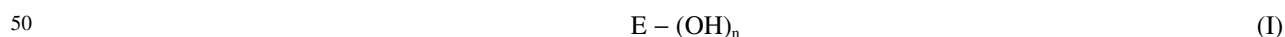
La patente U.S. 5.235.027 ilustra la preparación de un copolietileno tereftalato para procesar mediante moldeo soplado por extrusión con un contenido bajo de acetaldehído en presencia de un tri- o tetrahidroxialcano.

30 La WO-A-00/73379 describe un procedimiento para la preparación de un poliéster estabilizado que es bajo en la generación de aldehídos haciendo reaccionar uno o más diácidos con uno o más dioles en un proceso de esterificación y/o uno o más diésteres con uno o más dioles en un proceso de transesterificación, y la adición de un estabilizador conteniendo fósforo a un poliéster entre el final de la fase en fusión y antes de subsiguiente fusión secundaria del poliéster en el procesamiento hasta el artículo final tal como una botella, caracterizado porque el estabilizador comprende uno o más tri(fenil)fosfitos, en donde cada grupo fenilo contiene, independientemente, por lo menos uno sustituido en posición orto y, mezclado opcionalmente con uno o más antioxidantes fenólicos.

35 Estos procedimientos conocidos para la preparación de poliésteres no satisfacen en cada aspecto las altas exigencias que se requieren de un poliéster para que reúna, especialmente con respecto al contenido de aldehído del poliéster después de extrusión hasta un artículo de uso final como una botella para agua mineral, propiedades de color y transparencia. Como resultado sigue existiendo necesidad de un proceso mejorado para la preparación de poliésteres.

45 El presente invento se refiere por tanto a un procedimiento para la preparación de un poliéster estabilizado que es bajo en la generación de aldehídos que comprende hacer reaccionar uno o más diácidos con uno o más dioles en un proceso de esterificación, y/o uno o más diésteres con uno o más dioles en un proceso de transesterificación en presencia de una cantidad efectiva de un estabilizador elegido del grupo constituido por

a) un alcohol polihídrico de la fórmula I

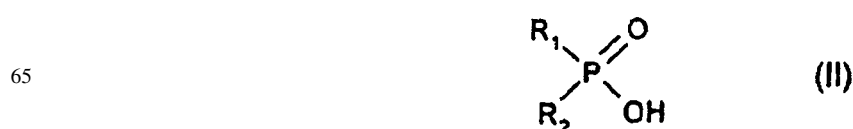


en donde

55 n es 3 a 4000, y

E es una fracción de mono-, di- o poli-sucrosa alifática, cicloalifática, aromática; con la condición de que, si n es 3 o 4 y E es una fracción alifática, entonces está presente, adicionalmente, por lo menos, un éster o monoéster hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido;

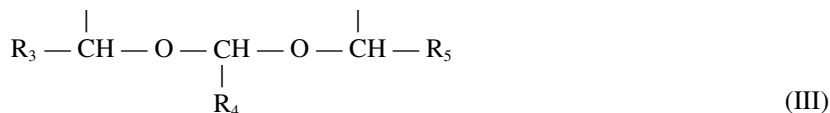
60 b) un compuesto de la fórmula II



en donde

R₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, fenilo o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄ bifenilo, naftilo, -CH₂-O-alquilo C₁-C₂₀ o -CH₂-S-alquilo C₁-C₂₀,

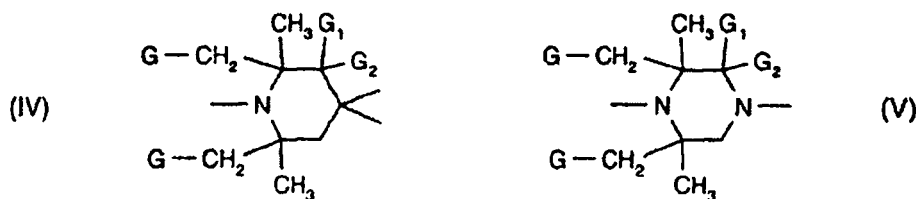
R₂ es alquilo C₁-C₂₀, fenilo o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄; bifenilo, naftilo, -CH₂-O-alquilo C₁-C₂₀ o -CH₂-S-alquilo C₁-C₂₀, o R₁ y R₂ juntos son un radical de la fórmula III



en donde

R₃, R₄ y R₅ independientemente uno de otro son alquilo C₁-C₂₀, o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄,

c) una amina estéricamente impedida que comprende por lo menos un radical de la fórmula IV o V

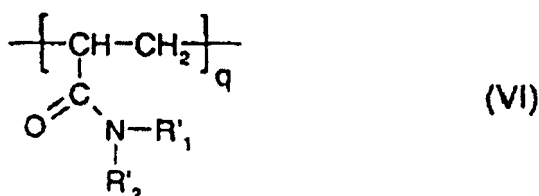


en donde

G es hidrógeno o metilo, y

G₁ y G₂ son hidrógeno, metilo o conjuntamente son oxígeno, y

d) una poliacrilamida de la fórmula VI

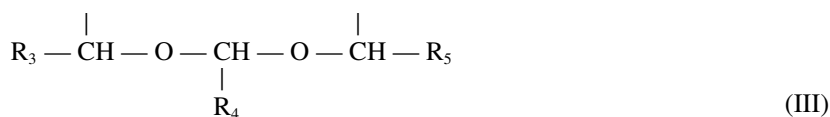


en donde

R'₁ y R'₂ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, fenilo o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄; bifenilo, naftilo, -CH₂-O-alquilo C₁-C₂₀ o -CH₂-S-alquilo C₁-C₂₀,

R₂ es alquilo C₁-C₂₀, fenilo o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄; bifenilo, naftilo, -CH₂-O-alquilo C₁-C₂₀ o -CH₂-S-alquilo C₁-C₂₀, o

R'₁ y R'₂ juntos son un radical de la fórmula III



R'₁ y R'₂ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de imdiazolilo, pirrolilo, pirrolidono, piperidinilo o piperacinilo no sustituido o sustituido por alquilo C₁-C₄; y

q es 5 a 300000; o

un copolímero de poliacrilamida en donde el comonomero es un ácido acrílico, una sal de ácido acrílico o un éster acrílico.

Es de interés un procedimiento que comprende los componentes (a), (b), (c) o (d) con la condición de que el comonomero en el componente (d) es ácido acrílico o un éster acrílico.

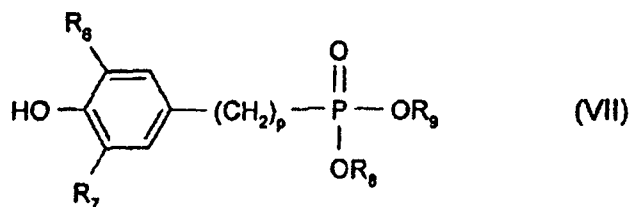
Es también de interés un procedimiento que comprende en adición a los componentes (a), (b), (c) o (d) con la condición de que el comonomero en el componente (d) es ácido acrílico o un éster acrílico.

También es de interés un procedimiento que comprende en adición a los componentes (a), (b), (c) o (d) por lo menos un éster o monoéster hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido (f).

Es de especial interés un procedimiento que comprende todos los componentes (a), (b), (c), (d) y (f) en cualquier combinación, por ejemplo (a)(b); (a)(c) (a) (d);(a)(f); (b)(c);(b)(d);(b)(f);(c)(d);(c)(f);(d)(f);(a)(b)(c);(a)(b)(d); (a)(b)(f);(b)(f); (b)(c)(d); (b)(c)(f); (c)(d)(f); (a)(c)(d) o (a)(b)(c)(d).

Los componentes (a), (b), (c) o (d) y opcionalmente el éster o monoéster hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido se utilizan, por ejemplo, en una cantidad de 0,005 a 1% en peso total de los reactivos, de preferencia en una cantidad de 0,01 a 0,30% en el peso total de los reactivos.

Un éster o monoéster hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido preferido es un compuesto de la fórmula VII



en donde

R₆ es isopropilo, ter-butilo, ciclohexilo o ciclohexilo que está sustituido por 1-3 grupos de alquilo C₁-C₄,

R₇ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, ciclohexilo o ciclohexilo que está sustituido por 1-3 grupos de alquilo C₁-C₄,

R₈ es alquilo C₁-C₄, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido por alquilo C₁-C₄,

R₉ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido por alquilo C₁-C₄, o es

$$\frac{M^{r+}}{r};$$

M^{r+} es un catión metálico r-valente,

p es 1, 2, 3, 4, 5 o 6 y

r es 1, 2 o 3.

Los sustituyentes alquilo C₁-C₄ son radicales tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, estearilo o isómeros ramificados correspondientes; se prefieren radicales de alquilo C₁-C₄.

Fenilo o naftilo no sustituido o sustituido por alquilo C₁-C₄, que contiene, de preferencia, 1 a 3, en particular 1 o 2 grupos alquilo es, por ejemplo, o-, m- o p-metilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 2-metil-6-etilfenilo, 4-ter-butilfenilo, 2-etilfenilo, 2,6-dietilfenilo, 1-metilnaftilo, 2-metilnaftilo, 4-metilnaftilo, 1,6-dimetilnaftilo o 4-ter-butilnaftilo.

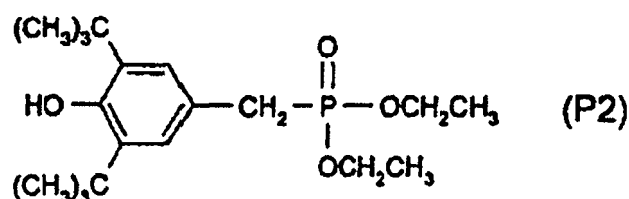
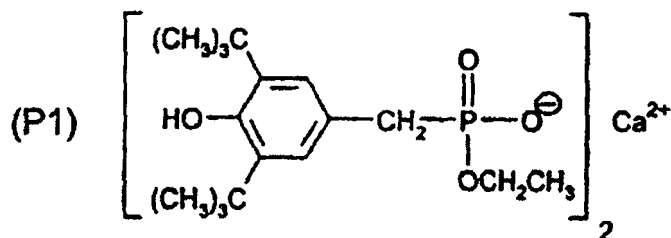
Ciclohexilo sustituido por alquilo C₁-C₄, que contiene de preferencia 1 a 3, en particular 1 o 2, radicales alquilo ramificados o no ramificados, es, por ejemplo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, trimetilciclohexilo o ter-butilciclohexilo.

Un catión metálico monovalente, divalente o trivalente es, de preferencia, un catión de metal alcalino, catión de metal alcalinotérreo, catión de metal pesado o catión de aluminio, por ejemplo Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Ba⁺⁺, Zn⁺⁺ o Al⁺⁺⁺. Se da particular preferencia a Ca⁺⁺.

Los compuestos preferidos de fórmula VII son aquellos que contienen por lo menos un grupo ter-butilo como R₆ o R₇. Se da muy particular preferencia a compuestos de la fórmula V II en donde R₆ y R₇ son simultáneamente ter-butilo.

p es de preferencia 1 o 2, muy particularmente de preferencia 1.

Ester o monoéster hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido muy particularmente preferido son los compuestos de la fórmula P1 y P2.



El compuesto de la fórmula P1 se encuentra en el comercio como Irganox 1425 (RTM) y el de fórmula P2 se encuentra en el comercio como Irganox 1222 (RTM) ambos de Ciba Specialty Chemicals Inc.

Diácidos preferidos se eligen del grupo constituido por ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos con 8 a 12 átomos de carbono, y sus mezclas.

Se prefiere especialmente el ácido tereftálico y el ácido 2,6-naftalen dicarboxílico. Dioles preferidos son los compuestos de la fórmula VIII



en donde R es una fracción alifática, cicloalifática o aromática con 2 a 18 átomos de carbono.

De estos dioles se prefiere por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propan-1,3-diol, propan-1,2-diol, butan-1,4-diol, pentan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, 1,4-ciclohexandimetanol, 3-metilpentan-2,4-diol, 2-metilpentan-1,4-diol, 2,2-dietilpropan-1,3-diol, 1,4-di-(hidroxietoxi)benceno, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxil, 1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxipropoxi-fenil)-etanol y sus mezclas.

Mas preferentemente el diol es etilenglicol o 1,4-ciclohexandimetanol.

En lugar de, o en adición a los diácidos antes citados, pueden utilizarse varios diésteres. Por ejemplo pueden utilizarse diésteres que corresponden respecto a su fracción ácida a los diácidos antes citados. Por consiguiente los diésteres apropiados incluyen también el tio alifático y el aromático. Diésteres muy apropiados son, por ejemplo, los alquil ésteres C₁-C₄ de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico o ácido naftalen dicarboxílico.

De preferencia los procesos de esterificación y transesterificación se llevan a cabo en presencia de un catalizador.

Catalizadores de interés para el proceso de esterificación son, por ejemplo, compuestos de antimonio o germanio, por ejemplo óxido de antimonio(III) (Sb₂O₃) o dióxido de germanio (GeO₂). Son también de interés catalizadores de titanio como se describe, por ejemplo, en DE-A-19 513 056 o catalizadores a base de titanio en combinación con cobalto y compuestos a base de fósforo como se describe, por ejemplo en DE-A-19 518 943.

Catalizadores de interés para el proceso de transesterificación son, por ejemplo, compuestos de titanio, por ejemplo butóxido de titanio(IV).

ES 2 269 697 T3

Los catalizadores se utilizan, de preferencia, en la preparación de poliésteres en una cantidad de 0,005 a 0,035% en peso de la cantidad total de reactivos.

Los poliésteres pueden producirse en un proceso de partidas convencional, en donde el producto de la transesterificación o esterificación se forma en un recipiente y luego se transfiere a un segundo recipiente para polimerización. Se agita el segundo recipiente y se prosigue la reacción de polimerización hasta que la potencia utilizada por el agitador alcanza un nivel que indica que la fusión de poliéster ha obtenido la viscosidad intrínseca deseada y por consiguiente el peso molecular deseado. Por ejemplo, en la preparación de polietileno tereftalato (PET), la esterificación o transesterificación se conduce típicamente a una temperatura elevada entre, por ejemplo, 200 y 350°C para producir un poliéster con una viscosidad intrínseca de 0,3 a 0,8 dl/g, comunmente alrededor de 0,6 a 0,75 dl/g (determinado mediante ASTM D-4603-86 a 30°C en una mezcla de 60% en peso de fenol y 40% en peso de tetracloroetano).

Alternativamente estas etapas pueden llevarse a cabo también en un proceso continuo. Por ejemplo el procedimiento continuo descrito en WO-A-97/44376 se conduce combinando el diol con el diácido o diéster a una temperatura de alrededor de 240 a 290°C y a una presión de alrededor de 30 a 600 kPa durante alrededor de 1 a 5 horas para dar oligómeros de bajo peso molecular y agua. En general se utiliza una alimentación continua de reactivos utilizando un ratio molar de diol a diácido o diéster de alrededor de 1,06 a 1,6. El agua o alcohol así producido se separa a medida que prosigue la reacción.

En la segunda etapa del procedimiento continuo, que es una etapa de policondensación generalmente conducida en una serie de 2 o mas recipientes, se agitan los oligómeros a una temperatura de alrededor de 240 a 305°C durante alrededor de 1 a 4 horas en presencia de un catalizador de polimerización para formar la fusión de poliéster.

Típicamente la reacción de policondensación se inicia en un primer recipiente operado a una gama de presión de alrededor de 0 a 10 kPa. El diol producido en la policondensación se separa de la fusión de poliéster utilizando un vacío aplicado. La fusión de poliéster se agita típicamente para permitir que el diol escape de la fusión de poliéster.

A medida que la fusión de poliéster se alimenta en recipientes sucesivos aumenta el peso molecular y por tanto la viscosidad intrínseca de la fusión de poliéster. La temperatura de cada recipiente aumenta generalmente y la presión decrece para permitir mayor polimerización en cada recipiente sucesivo. El recipiente final se opera generalmente a una presión entre alrededor de 0 y 5,5 kPa. Cada recipiente de polimerización comunica con un recipiente flash. El tiempo de retención en los recipientes de polimerización y la relación de alimentación de los reactivos en el proceso en continuo se determina en parte basado en el peso molecular objetivo del poliéster.

El catalizador de polimerización utilizado en el proceso continuo se adiciona generalmente antes de, al inicio de, o durante la etapa de polimerización.

Cuando el proceso de polimerización se completa el poliéster resultante, que está todavía en forma de una fusión, se filtra generalmente y se extruye y pelletiza típicamente antes de proceder a su elaboración final para formar artículos de poliéster específicos o moldearse por inyección en una preforma o recubrimiento en un producto tal como una botella. Estas etapas se denominan también típicamente como “proceso de poliéster” pero se refieren evidentemente a una elaboración posterior del poliéster acabado en vez de a las etapas de procesamiento químicas utilizadas para formar el poliéster en primer lugar.

Por ejemplo, la fusión de poliéster puede extruirse para formar láminas, filamentos, pellas, fragmentos o particulares similares de poliéster (llamado etapa de extrusión primaria). De preferencia la fusión de poliéster se extruye poco después o inmediatamente que sale de la etapa de policondensación, después de lo cual se enfría, por ejemplo en una artesa de agua o unidad de enfriamiento alternativa. La formación de pellas o fragmentos es particularmente conveniente para fines de almacenamiento, transporte y manipulación.

Las pellas o fragmentos pueden someterse a polimerización en estado sólido (SSP), por ejemplo, para elevar la viscosidad intrínseca hasta 0,7-1,2 dl/g, de preferencia a alrededor de 0,83 dl/g.

Con el fin de producir los artículos de poliéster finales, en forma de botellas, filamentos, láminas, artículos moldeados y similares, las pellas o fragmentos se vuelven a fundir y se reextruyen o moldean por inyección. Las condiciones de extrusión y moldeo por inyección son convencionales. Por ejemplo el poliéster puede extruirse a una temperatura en la gama de 240 a 315°C.

Un alcohol polihídrico preferido de la fórmula I es, por ejemplo almidón, celulosa, un azúcar o un alcohol de azúcar, especialmente celulosa o almidón.

Un alcohol polihídrico especialmente preferido de la fórmula I es poli(etileno-co-vinil alcohol), poli(estireno-co-alil alcohol), sorbitol, isomalt, xilitol, sucrosa, dibutiléster de ácido mónico, di(fenil-1-etil)éster de ácido mónico, pentaeritritol, maltosa, maltritol, hidrato de maltopentaosa, maltoheptaosa, maltotetraosa, monohidrato de maltulosa, D,L-glucosa, dextrosa, D-manitol, trimetilol propano, trietilol propano o glicerol.

Los compuestos preferidos de la fórmula II son aquellos en donde

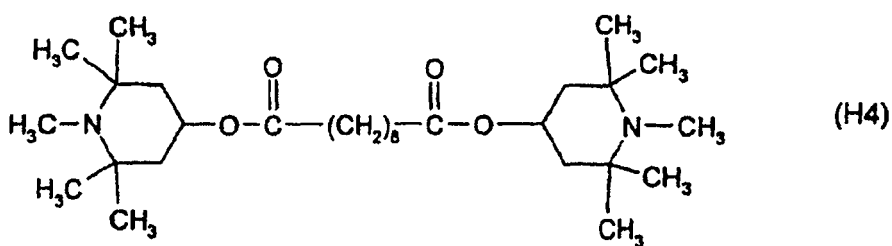
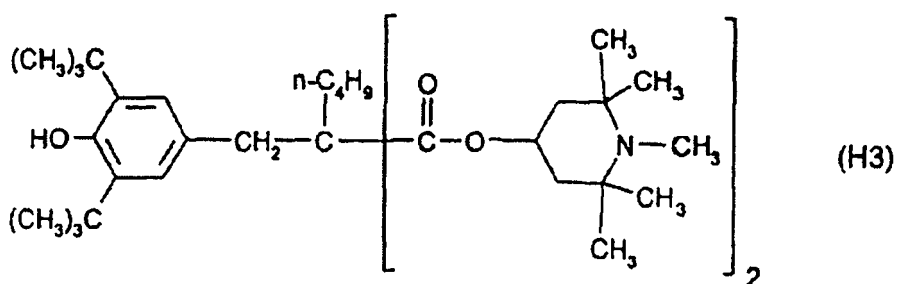
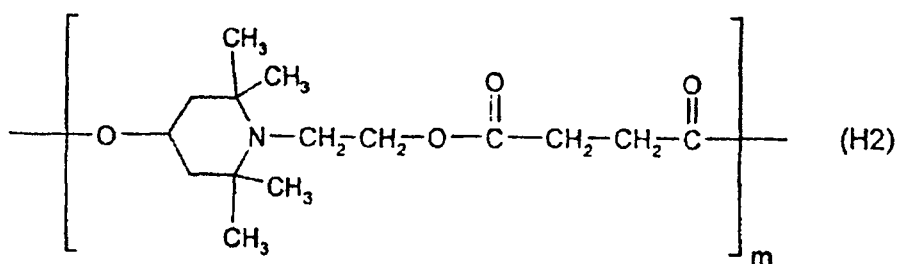
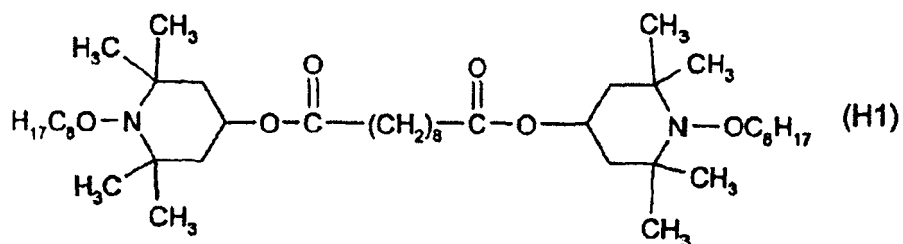
R_1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , fenilo, bifenilo, naftilo, $-CH_2-O$ -alquilo C_1-C_{12} o $-CH_2-S$ -alquilo C_1-C_{12} y

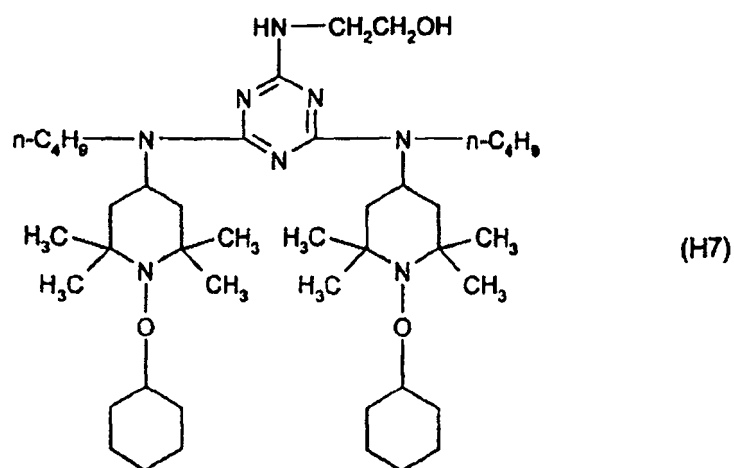
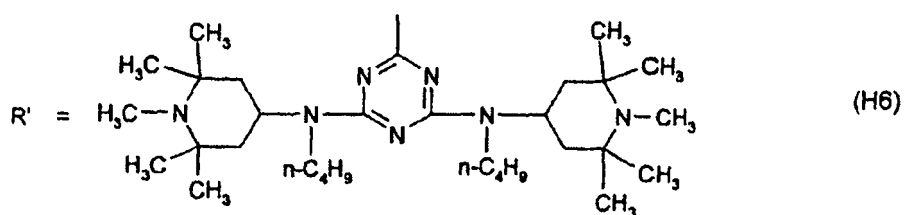
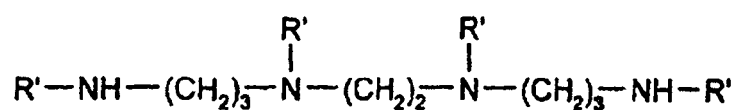
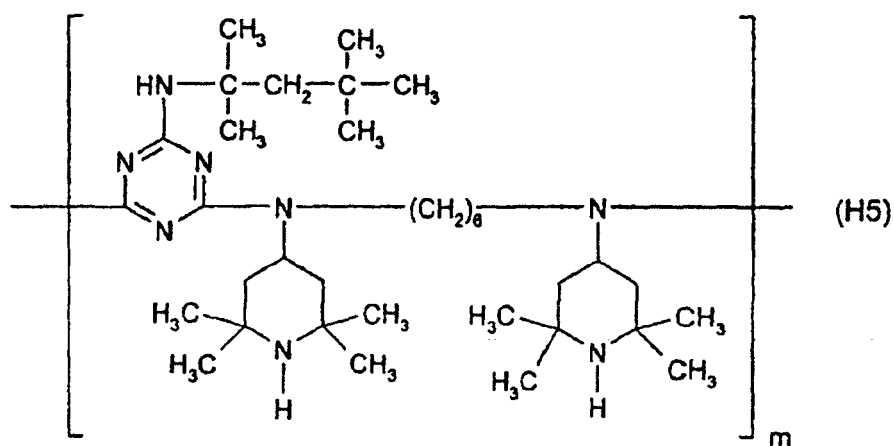
R_2 es alquilo C_1-C_{12} , fenilo, bifenilo, naftilo, $-CH_2-O$ -alquilo C_1-C_{12} o $-CH_2-S$ -alquilo C_1-C_{12} .

Son de especial interés los compuestos de la fórmula II en donde R_1 y R_2 son alquilo C_4-C_{12} .

Los radicales preferidos R'_1 y R'_2 son idénticos a los radicales preferidos R_1 y R_2 .

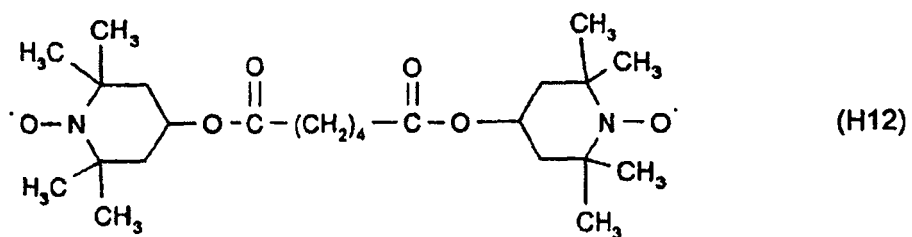
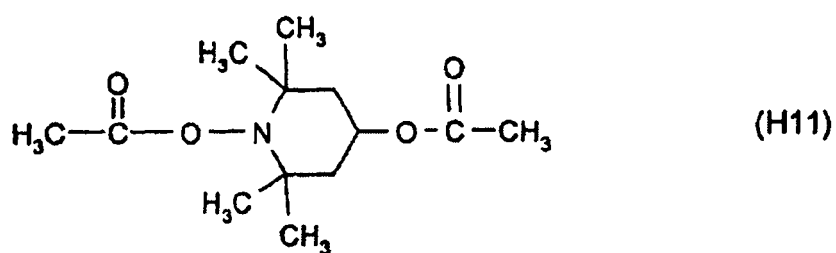
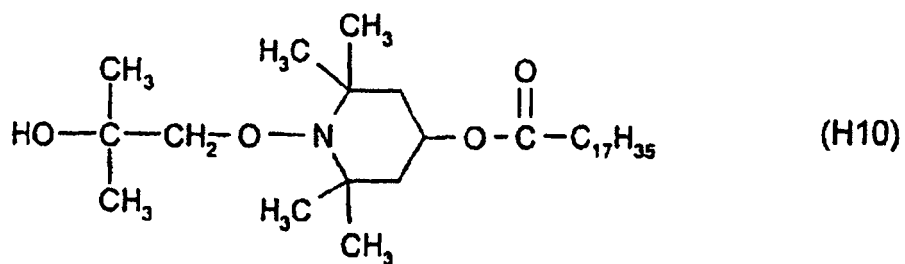
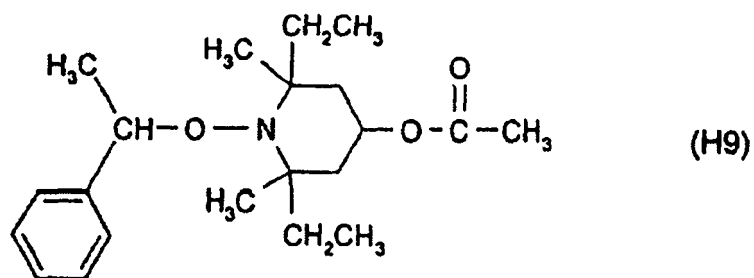
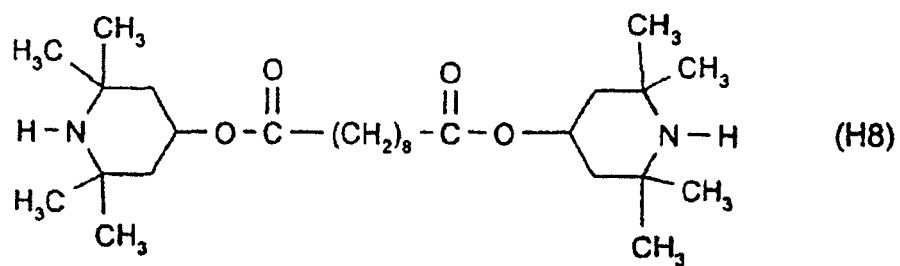
Un componente especialmente preferido (c) es, por ejemplo, un compuesto de la fórmula H1, H2, H3, H4, H5, H6, H7, H8, H9, H10, H11, H12, H13, H14 o H15.

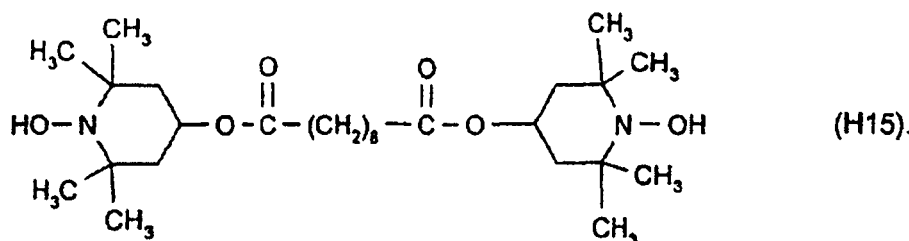
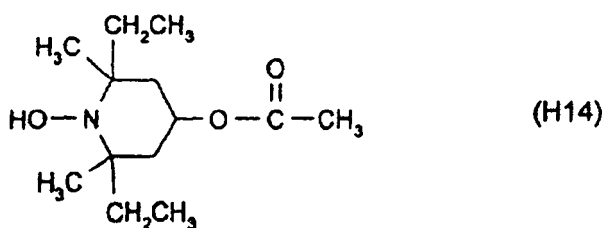
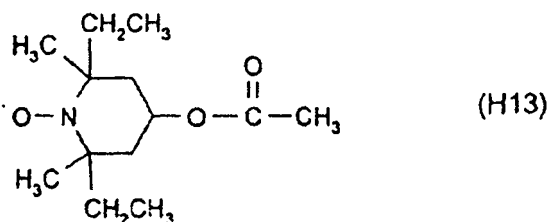




en donde

m es un número comprendido entre 2 y 200,





De especial interés es un procedimiento para la preparación de un poliéster estabilizado que es bajo en la generación de aldehídos en donde el diácido es ácido tereftálico o ácido isoftálico; el diéster es un alquil éster C₁-C₄ de ácido tereftálico o ácido isoftálico; el diol es etilenglicol; el componente (a) es poli(etilen-co-vinil alcohol), poli(estireno-co-alil alcohol), maltitol, isomalt, sorbitol, xilitol, sucrosa, dibutiléster de ácido mónico, di(fenil-1-etil)éster de ácido mónico, pentaeritritol o dipentaeritritol; el componente (b) es ácido di-iso-octil-fosfínico; el componente (c) es un compuesto de la fórmula H1, H2, H3, H4, H5, H6, H7, H8, H9, H10, H11, H12, H13, H14 o H15; y el componente (d) es poliacrilanilida, un polímero acrílico aniónico o un copolímero de acrilamida catiónico.

Una modalidad preferida del presente invento es el empleo de un estabilizador seleccionado del grupo constituido por los componentes (a), (b), (c) o (d) para la reducción de aldehídos en poliésteres durante la preparación de poliésteres que comprende hacer reaccionar uno o mas diácidos con uno o mas dioles en un proceso de esterificación, y/o uno o mas diésteres con uno o mas dioles en un proceso de transesterificación.

Los ejemplos que siguen tienen únicamente fines ilustrativos y no deben considerarse en modo alguno limitativos del alcance del presente invento.

Procedimientos analíticos

Viscosidad intrínseca (I.V.): Se disuelve 1 g de polímero en 100 g de una mezcla 1:1 de fenol y diclorobenceno. La viscosidad de esta solución se mide a 30°C en un viscosímetro Ubelode y se recalcula a la viscosidad intrínseca.

Análisis de acetaldehído: La concentración de acetaldehído en PET se determina cuantitativamente utilizando un método GC-MS de desorción térmica adaptado a partir de B.Nijassen *et al.*, Packaging Technology and Science, 9, 175 (1996); S. Yong Lee, SPE ANTEC 1997, págs. 857-861; y M. Ding *et al.*, J. Chromatographic Science, 18, 242 (1980), A continuación se expone un ejemplo general:

Las muestras PET se analizan, en duplicado, pesando 250 mg de pellas de PET en polvo (pulverizado criogénicamente) en un vial con espacio en cabeza sellado por roblozado de 5 m. El vial de muestra se calienta a 120°C durante una hora en un analizador de espacio de cabeza estático Tecmar modelo 5000. El gas del espacio de cabeza (5 cc) se transfiere luego vía un conducto de transferencia calentado a un sistema GC-MS Fisons MD-800 para detección SIR del acetaldehído. El acetaldehído se detecta controlando sus iones fragmentarios de 29 y 44 m/e. Se controla también la corriente de iones total (TIC) "Total ion Current" del GC-MS en la región de tiempo de retención de 4-8 minutos. La presencia de acetaldehído en las muestras se confirma mediante tres detectores diferentes. Con el empleo de un valor de acetaldehído conocido para PET, se compara la ración de áreas pico de la resina PET conocida y para las re-

ES 2 269 697 T3

sinas de PET experimentales y puede obtenerse la cantidad de acetaldehído en el PET experimental. Alternativamente puede utilizarse un estándar que se encuentra en el comercio de acetaldehído en agua (aproximadamente 1 ppm) para establecer el calibrado del GC-MS.

5 Ejemplo 1

Preparación de polietilen tereftalato

10 Se mezcla 1621,3 g de etilenglicol, 3338,5 g de ácido tereftálico, 66,8 g de ácido isoftálico, 1,36 g de trióxido de antimonio dentro de un contenedor de metal con un estabilizador en una cantidad como se indica en la Tabla 1. Se transfiere la mezcla a un reactor de 10 litros (acero inoxidable) equipado con agitador, unidad de reflujo y una matriz de salida en el fondo del reactor. El reactor se somete a presión con nitrógeno hasta 6 bars. La mezcla de monómero se calienta desde la temperatura ambiente hasta 250°C dentro de 30 minutos. Se separa por destilación durante 3 horas y media una mezcla de agua/etilenglicol.

15 La temperatura se aumenta consecutivamente hasta 280°C. Dentro de las 5 horas siguientes se reduce la presión continuamente para separar por destilación adicionalmente agua y etilenglicol. Luego se extruye el producto de poliéster a través de la matriz del fondo, se enfría hasta temperatura ambiente en un baño de agua y se pelletiza para dar gránulos de polietilen tereftalato (PET) claros. A partir de estos gránulos se midió el contenido de acetaldehído en 20 ppm “método de corriente de iones total” (TIC) y la viscosidad intrínseca (V.I.) en dl/g. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

25

(Tabla pasa a página siguiente)

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 269 697 T3

TABLA I

Ej.	Estabilizador (% en peso)	Contenido de acetaldehído en pp después de policondensación	V.I. [dl/g]	Contenido de acetaldehído en pp des- pués de extrusión
1a ^{a)}	ninguno	170	0,75	5,0
1b ^{b)}	0,20% comp. 101 ^c	40	0,50	1,6
1c ^{b)}	0,09% comp. 101 ^c	76	0,68	
1d ^{b)}	0,05% comp. 101 ^c	62	0,65	2,8
1e ^{b)}	0,10% comp. 102 ^d	72	0,73	
1f ^{b)}	0,10% comp. 103 ^e	49	0,70	
1g ^{b)}	0,10% comp. 104 ^f	58	0,57	
1h ^{b)}	0,10% comp. 101 ^g	82	0,70	
1i ^{b)}	0,10% comp. 106 ^h	94	0,68	
1j ^{b)}	0,10% comp. 107 ⁱ	78	0,64	
1k ^{b)}	0,10% comp. 108 ^j	62	0,72	
1l ^{b)}	0,10% comp. 109 ^k	78	0,64	3,9
1m ^{b)}	0,10% comp. 101 ^l 0,25% comp. 111 ^m	97	0,69	
1n ^{b)}	0,10% comp. 112 ⁿ	99	0,70	
1o ^{b)}	0,05% comp. 113 ^o	58	0,68	2,3
1p ^{b)}	0,05% comp. 114 ^p	57	0,69	
1q ^{b)}	0,10% comp. 115 ^q	52	0,71	3,8
1r ^{b)}	0,10% comp. 116 ^r	56	0,30	
1s ^{b)}	0,05% comp. 117 ^s	53	0,67	
1t ^{b)}	0,05% comp. 118 ^t	78	0,70	

ES 2 269 697 T3

1u ^{b)}	0,10% comp. 119 ^u	41	0,59	
1v ^{b)}	0,10% comp. 120 ^v	29	0,48	
1w ^{b)}	0,10% comp. 121 ^w	46	0,62	
1x ^{b)}	0,10% comp. 122 ^x	37	0,65	
1y ^{b)}	0,10% comp. 123 ^y	54	0,62	
1z ^{b)}	0,10% comp. 124 ^z	71	0,65	
1aa ^{b)}	0,10% comp. 125 ^{aa}	34	0,52	
1ab ^{b)}	0,10% comp. 126 ^{ab}	72	0,69	
1ac ^{b)}	0,10% comp. 127 ^{ac}	52	0,58	
1ad ^{b)}	0,10% comp. 128 ^{ad}	36	0,61	

a) Ejemplo para comparación

b) Ejemplo de conformidad con el invento.

c) El compuesto 101 es poli(etilen-co-vinil alcohol) [63% molar de alcohol vínlico, 27% molar de etileno, ratio de flujo en fusión (210°C/2,16 kg) de 3,9 g/10 minutos].

d) El compuesto 102 es poli(estiren-co-alil alcohol) [60% en moles de estireno, 40% en moles de alil alcohol, peso molecular 2000 g/mol]

e) El compuesto 103 es maltitol.

f) El compuesto 104 es isomalt [una mezcla de 43% de O- α -D-glucopiranosil-D-sorbitol (GPS) y 57% de O- α -D-glucopiranosil-D-manitol-dihidrato (GPM).

g) El compuesto 105 es sorbitol.

h) El compuesto 106 es xilitol.

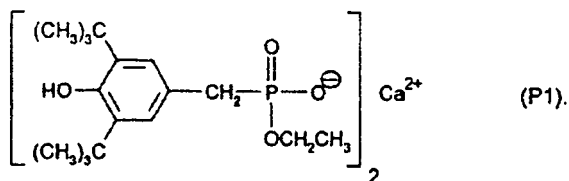
i) El compuesto 107 es sucrosa.

j) El compuesto 108 es dibutiléster de ácido mucico) El compuesto 109 es di(fenil-1-etil)éster de ácido mícico.

k) El compuesto 109 es di(fenil-2-ét)éster de ácido mícico.

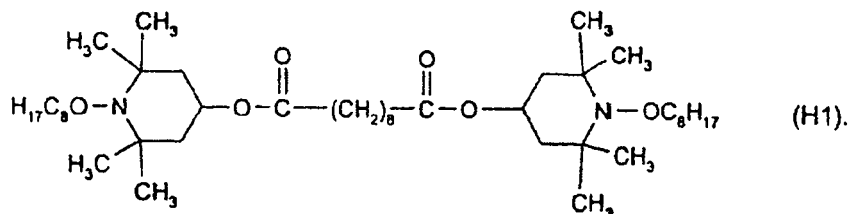
l) El compuesto 110 es pentaeritritol

m) El compuesto 111 es bis(etil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilfosfonato) cálcico de fórmula P-1

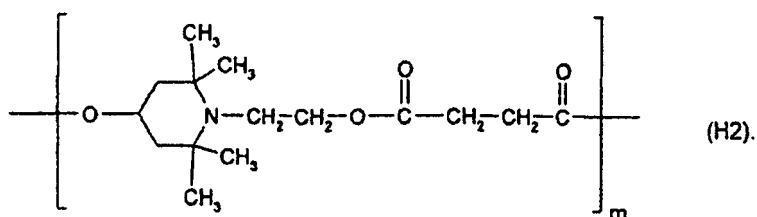


n) el compuesto 112 es ácido di-iso-octil-fosfínico.

o) El compuesto 113 es Tinuvin 123 (RTM (Ciba Specialty Chemicals Inc.) de la fórmula H1



p) El compuesto 114 es Tinuvin 622 (RTM) (Ciba Specialty Chemicals Inc.) de la fórmula H2

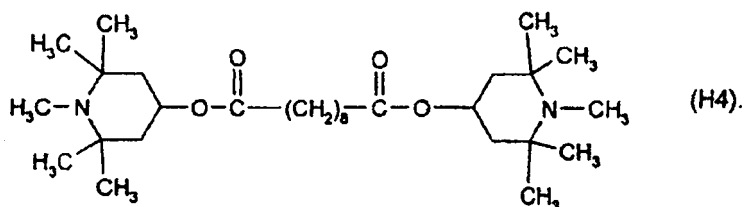


en donde m es un número de la gama de 2 a 200.

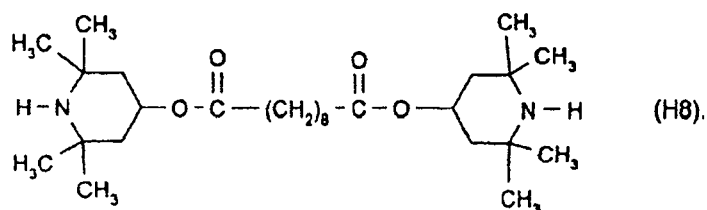
q) El compuesto 115 es poliacrilanilida con un número de peso molecular medio Mn: 10600 g/mol; peso molecular medio ponderal Mw: 45000 g/mol medido mediante GPC, eluente y disolvente es tetrahidrofurano; el estándar interno es ciclohexano.

r) El compuesto 116 es dipentaeritritol.

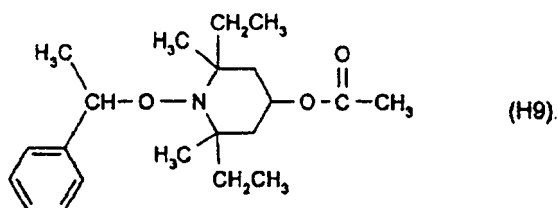
s) El compuesto 117 es Tinuvin 765 (RTM)(Ciba Specialty Chemicals Inc.) de la fórmula H4



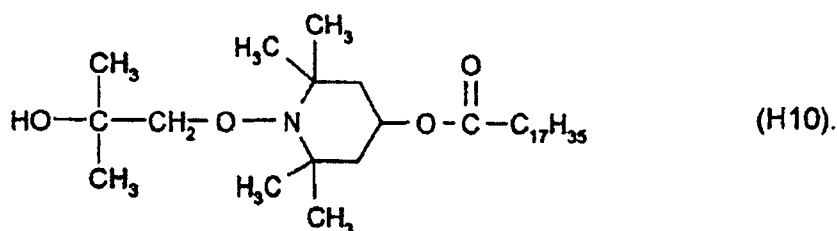
t) El compuesto 118 es Tinuvin 770 (Ciba Specialty Chemicals Inc.) de la fórmula H8



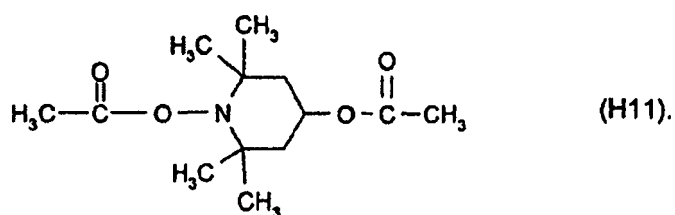
u) El compuesto 119 es un compuesto de la fórmula H9



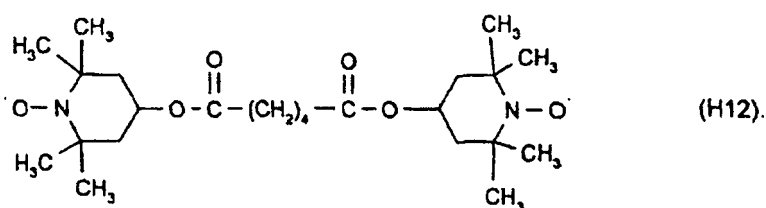
v) El compuesto 120 es un compuesto de la fórmula H10



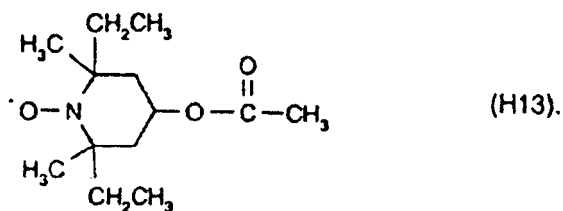
w) El compuesto 121 es un compuesto de la fórmula H11



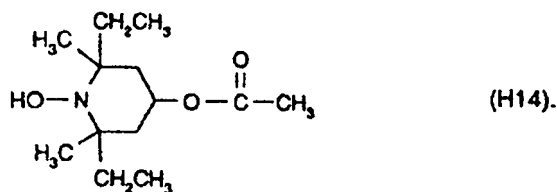
x) El compuesto 122 es un compuesto de la fórmula H12



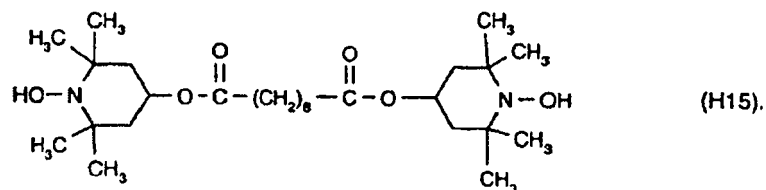
y) El compuesto 123 es un compuesto de la fórmula H13



z) El compuesto 124 es un compuesto de la fórmula H14



aa) El compuesto 125 es un compuesto de la fórmula H15



ES 2 269 697 T3

ab) El compuesto 126 es Magnafloc 611 (RTM) (Ciba Specialty Chemicals Inc.), un polímero acrílico aniónico, vendido como floculante.

5 ac) El compuesto 127 es Zetag (RTM) (Ciba Specialty Chemicals Inc.), un copolímero de acrilamida catiónico, vendido como floculante de aguas residuales y lodo industrial.

ad) El compuesto 128 es Magnafloc 139 (RTM) (Ciba Specialty Chemicals Inc.), un polímero acrílico aniónico débil con bajo peso molecular, vendido como floculante.

10 La policondensación en la fusión como se ha descrito antes es seguida de una policondensación de estado sólido (SSP) para aumentar adicionalmente el peso molecular controlando la viscosidad intrínseca. además este proceso disminuye el contenido de acetaldehído.

15 La descripción que sigue ilustra el proceso técnico general: 2,5 kg de polietileno tereftalato de conformidad con los ejemplos 1a se dispone a temperatura ambiente en un secador de volteo de vacío. Durante el volteo continuo del polietileno tereftalato bajo un vacío de 0,06 mbar se sigue el protocolo de temperatura siguiente: a) 1 hora a 120°C, b) 1 hora a 160°C, c) 1 hora a 190°C y d) 5 horas a 220°C. El producto obtenido reveló un valor de viscosidad intrínseca de 0,82 dl/g y un contenido de acetaldehído de 0,85 ppm. Adicionalmente todas las muestras de polietileno tereftalato de conformidad con los ejemplos 1b-1q se trataron de modo similar bajo condición de policondensación en estado sólido. El valor de viscosidad intrínseca objetivo de 0,80 +/- 0,02 se obtiene ajustando las condiciones de procesamiento de policondensación en estado sólido como por ejemplo tiempo y temperatura. El contenido de acetaldehído después de policondensación en estado sólido de los ejemplos 1b-1q resulta ser inferior a 1 ppm en todas las muestras.

25 Los ejemplos 1a, 1b, 1d, 1l, 1o, y 1q, que se trataron bajo condición de policondensación en estado sólido se extruyeron en fusión adicionalmente en una extrusora de doble tornillo interengranado, cogiratorios, de 18 mm Leistritz a una gama de temperatura de 280-284°C. A partir de estas muestras de polietileno tereftalato extruidas se mide el contenido de acetaldehído. Los resultados que se resumen en la última columna de la Tabla 1 revelan claramente que una reducción significativa de la reconstrucción de acetaldehído durante la extrusión se observa en los ejemplos 1b, 1d, 1l, 1o y 1q de conformidad con el invento que contienen un estabilizador en comparación con el ejemplo 1a que no
30 contiene estabilizador.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un poliéster estabilizado que es bajo en la generación de aldehídos que comprende hacer reaccionar uno o más diácidos con uno o más dioles en un proceso de esterificación, y/o uno o más diésteres con uno o más dioles en un proceso de transesterificación en presencia de una cantidad efectiva de un estabilizador elegido del grupo constituido por

a) un alcohol polihídrico de la fórmula I

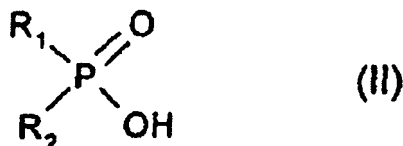


en donde

n es 3 a 4000, y

E es una fracción de mono-, di- o poli-sucrosa alifática, cicloalifática, aromática; con la condición de que, si n es 3 o 4 y E es una fracción alifática, entonces está presente, adicionalmente, por lo menos, un éster o monoéster hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido;

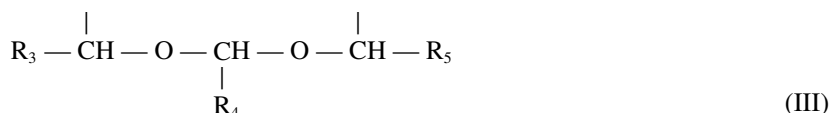
b) un compuesto de la fórmula II



en donde

R₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, fenilo o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄ bifenilo, naftilo, -CH₂-O-alquilo C₁-C₂₀ o -CH₂-S-alquilo C₁-C₂₀,

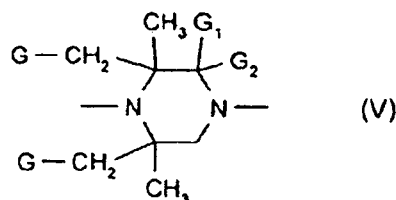
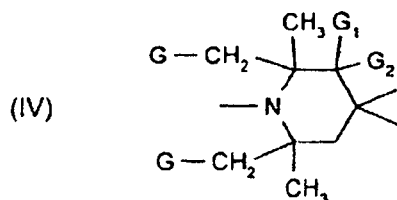
R₂ es alquilo C₁-C₂₀, fenilo o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄; bifenilo, naftilo, -CH₂-O-alquilo C₁-C₂₀ o -CH₂-S-alquilo C₁-C₂₀, o R₁ y R₂ juntos son un radical de la fórmula III



en donde

R₃, R₄ y R₅ independientemente uno de otro son alquilo C₁-C₂₀, o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄,

c) una amina estéricamente impedida que comprende por lo menos un radical de la fórmula IV o V

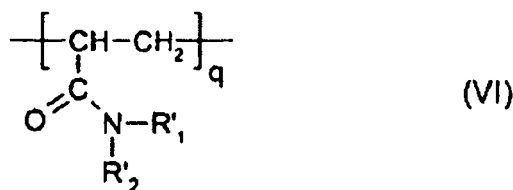


en donde

G es hidrógeno o metilo, y

G₁ y G₂ son hidrógeno, metilo o conjuntamente son oxígeno, y

d) una poliacrilamida de la fórmula VI

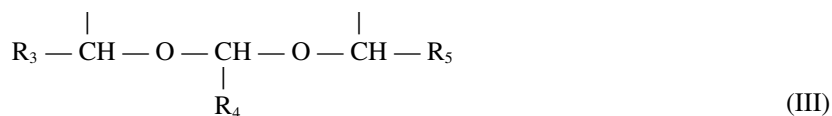


en donde

R'_1 y R'_2 son independientemente hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, fenilo o fenilo sustituido por alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; bifenilo, naftilo, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ o $-\text{CH}_2\text{-S-}$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$,

R_2 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, fenilo o fenilo sustituido por alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; bifenilo, naftilo, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ o $-\text{CH}_2\text{-S-}$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, o

R'_1 y R'_2 juntos son un radical de la fórmula III



R'_1 y R'_2 junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de imidiazolilo, pirrolilo, pirrolidono, piperidinilo o piperacino no sustituido o sustituido por alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; y

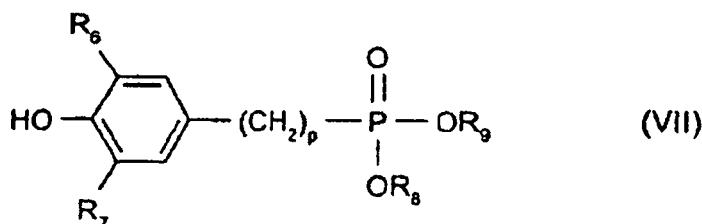
q es 5 a 300000; o

un copolímero de poliacrilamida en donde el comonomero es un ácido acrílico, una sal de ácido acrílico o un éster acrílico.

2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, que comprende los componentes (a), (b), (c) o (d) con la condición de que el comonomero en el componente (d) es ácido acrílico o un éster acrílico.

3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, que comprende en adición los componentes (a), (b), (c) o (d) por lo menos un éster o monoéster hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido.

4. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, en donde el éster o monoéster hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido es un compuesto de la fórmula VII)



en donde

R_6 es isopropilo, ter-butilo, ciclohexilo o ciclohexilo que está sustituido por 1-3 grupos de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,

R_7 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, ciclohexilo o ciclohexilo que está sustituido por 1-3 grupos de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,

R_8 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido por alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,

R_9 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido por alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, o es

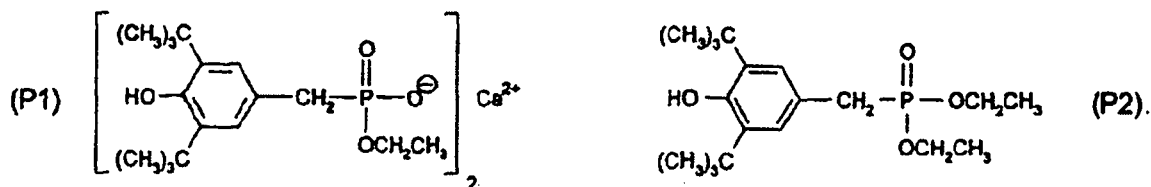


M^{r+} es un catión metálico r-valente,

p es 1, 2, 3, 4, 5 o 6 y

r es 1, 2 o 3.

5. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, en donde el éster o monoéster hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido es un compuesto de la fórmula P1 o P2



6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el diácido se elige del grupo constituido por ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos con 8 a 12 átomos de carbono, y sus mezclas.

7. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el diácido es ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácido naftalen dicarboxílico, ácido ciclohexan dicarboxílico, ácido ciclohexandiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico y sus mezclas.

8. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el diácido es ácido tereftálico o ácido 2,6-naftalen dicarboxílico.

9. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el diol es un compuesto de la fórmula VIII



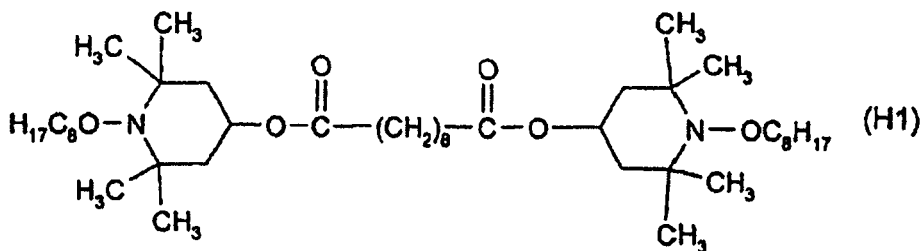
en donde R es una fracción alifática, cicloalifática o aromática de 2 a 18 átomos de carbono.

10. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el diol es etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propan-1,3-diol, propan-1,2-diol, butan-1,4-diol, pentan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, 1,4-ciclohexandimetanol, 3-metilpentan-2,4-diol, 2-metilpentan-1,4-diol, 2,2-dietilpropan-1,3-diol, 1,4-di-(hidroxietoxi)benceno, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxipropoxi-fenil)-etanol y sus mezclas.

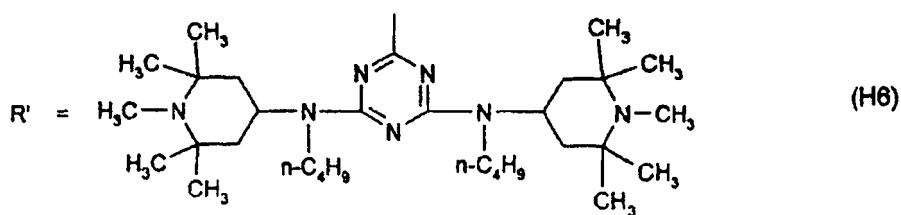
11. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el componente (a) es poli(etilen-co-vinil alcohol), poli(estiren-co-alil alcohol), sorbitol, isomalt, xilitol, sucrosa, dibutiléster de ácido mónico, di(fenil-1-etil)éster de ácido mónico, pentaeritritol, maltosa, maltritol, hidrato de maltopentaosa, maltoheptaosa, maltotetraosa, monohidrato de maltulosa, D,L-glucosa, dextrosa, D-manitol, trimetilol propano, trietilol propano o glicerol.

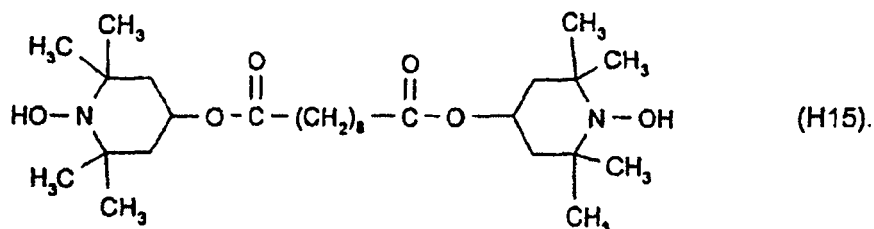
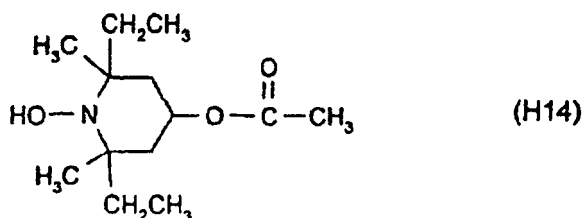
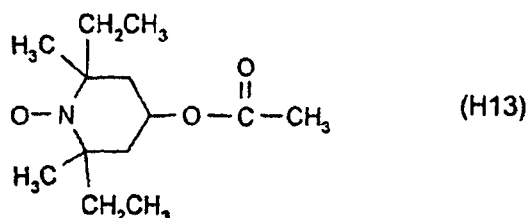
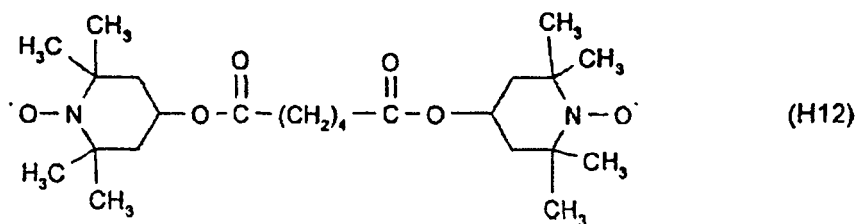
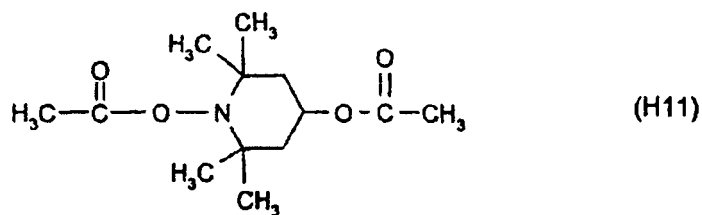
12. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el componente R_1 y R_2 son alquilo C_4 - C_{12} .

13. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el componente (c) es un compuesto de la fórmula H1, H2, H3, H4, H5, H6, H7, H8, H9, H10, H11; H12; H13, H14 o H15









14. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el diácido es ácido tereftálico o ácido isoftálico; el diéster es un alquil éster C_1-C_4 de ácido tereftálico o ácido isoftálico; el diol es etilenglicol; el componente (a) es poli(etilen-co-vinil alcohol), poli(estiren-co-alil alcohol), maltitol, isomalt, sorbitol, xilitol, sucrosa, dibutiléster de ácido mónico, di(fenil-1-etil)éster de ácido mónico, pentaeritritol o dipentaeritritol; el componente (b) es ácido di-iso-octil-fosfínico; el componente (c) es un compuesto de la fórmula H1, H2, H3, H4, H5, H6, H7, H8, H9, H10, H11, H12, H13, H14 o H15; y el componente (d) es poliacrilanilida, un polímero acrílico aniónico o un copolímero de acrilamida catiónico.

15. Empleo de un estabilizador seleccionado del grupo constituido por los componentes (a), (b), (c) o (d), de conformidad con la reivindicación 1, para la reducción de la generación de aldehídos en poliésteres durante la preparación de poliésteres que comprende hacer reaccionar uno o mas diácidos con uno o mas dioles en un proceso de esterificación, y/o uno o mas diésteres con uno o mas dioles en un proceso de transesterificación en presencia de una cantidad efectiva de un estabilizador de esta índole.