



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 706**

51 Int. Cl.:

B65D 39/00 (2006.01)

B65D 41/00 (2006.01)

B65D 81/26 (2006.01)

B65D 81/28 (2006.01)

B65D 23/02 (2006.01)

B65D 25/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04000992 .0**

86 Fecha de presentación : **19.01.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1442993**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.08.2004**

54

Título: **Eliminación de acetaldehído por adición de secuestrantes activos a cierres de botella.**

30

Prioridad: **29.01.2003 US 353411**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

73

Titular/es: **EASTMAN CHEMICAL COMPANY**
100 North Eastman Road
Kingsport, Tennessee 37660-5075, US

72

Inventor/es: **Howell, Earl Edmonson, Jr. y**
Ponasik, James Allen, Jr.

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 271 706 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

Eliminación de acetaldehído por adición de secuestrantes activos a cierres de botella.

5 1. Campo de la invención

La invención se refiere a composiciones que contienen secuestrantes de acetaldehído en envases de poli(tereftalato de etileno), más particularmente a cierres de envases de poli(tereftalato de etileno) que contienen secuestrantes de acetaldehído.

10 2. Antecedentes de la invención

El mercado de contenedores de poliéster para agua sin gas y carbonatada ha experimentado un crecimiento excepcional durante los últimos años. El material cada vez más escogido por estos mercados es poli(tereftalato de etileno) (PET), que combina excelentes propiedades mecánicas y ópticas. Infelizmente, el PET contiene una concentración mensurable de acetaldehído residual (AA), que se produce por degradación térmica del polímero durante la síntesis y procesado. Cuando se funden poliésteres que contienen etilenglicol como uno de los materiales de partida, tiene lugar una reacción de descomposición en la que se produce acetaldehído (AA). La cantidad de acetaldehído formada es función de la temperatura y del tiempo que el polímero se mantiene en el fundido, del catalizador de polimerización y de los estabilizantes usados en el proceso de fabricación, del peso molecular del polímero, de la concentración de grupos terminales del polímero, del proceso usado para formar el envase acabado y de las variables de ese proceso, tales como temperatura, velocidad de corte, tiempo de residencia, etc. Una parte del AA producido permanece en el polímero desactivado/envase y puede migrar desde y a través de la pared del contenedor y penetrar en el contenido del envase. Aunque el AA es un saborizante de ocurrencia natural que se usa en cierto número de alimentos y bebidas, los consumidores pueden hallar que en algunos alimentos y bebidas su sabor es indeseable.

Por ejemplo, el sabor afrutado que el AA puede transmitir puede considerarse indeseable en un agua embotellada de la que el consumidor espera un sabor "limpio". El umbral de sabor para AA se encuentra en el intervalo de 10 a 20 partes por mil millones, requiriéndose concentraciones de AA efectivas en las botellas de 1 a 2 partes por millón. Con el tiempo, el AA residual lixivia en el agua, transmitiendo al producto un sabor y olor indeseables. No es sorprendente, por tanto, que se hayan desarrollado una cantidad considerable de estudios para producir PET con bajas concentraciones de AA.

Los intentos de controlar la generación de AA en los envases PET se han centrado en las modificaciones del proceso de fabricación que ejercen impacto en la polimerización en fase fundida del poli(tereftalato de etileno) o en la etapa de moldeo por inyección para la fabricación de preformas adecuadas para moldeo por soplado o termoformado, en la modificación de la estructura de la cadena polimérica del poliéster, o en la modificación de la composición a través de la adición a la composición del poliéster de una variedad de aditivos secuestrantes de AA mediante la mezcla de un aditivo secuestrante con la resina en el fundido o mediante pellets/ mezcla de pellets durante el moldeo por inyección, para secuestrar el AA del polímero antes de que pueda migrar al producto.

Estos intentos han conseguido cierto grado de éxito, si bien persisten problemas con una cierta generación de AA. Por ejemplo, a pesar de formular una estructura de cadena polimérica de poliéster que genera poco AA en fase fundida y de la adición de secuestrantes de AA adecuados en la etapa de polimerización en fase fundida o en la fase de moldeo por inyección, y del uso de controles de los procesos en la etapa de polimerización en fase fundida adaptados para minimizar la generación de AA, las condiciones del proceso mejor adaptado para reducir el tiempo del ciclo para la fabricación de preformas puede también llevar a la formación de pequeñas cantidades de acetaldehído adicional, de manera que cantidades residuales de acetaldehído pueden no ser secuestradas por la adición de secuestrantes al polímero. El acetaldehído adicional formado y el acetaldehído residual de las paredes del contenedor pueden, con el tiempo, migrar del polímero hacia el espacio para vapores situado encima del contenido introducido en el envase. Pequeñas cantidades de acetaldehído en el espacio para vapores, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 250 partes por mil millones, pueden afectar al sabor de algunas bebidas, agua incluida. Los niveles de aditivos secuestrantes de AA en la resina para envases pueden no ser suficientes para eliminar de modo efectivo todo el acetaldehído de la resina, lo que da como resultado que pequeñas cantidades de acetaldehído migran al espacio para vapores del contenedor y, con el tiempo, a su contenido.

Así, permanece la necesidad de reducir adicionalmente el nivel de acetaldehído en el envase. Dado que con respecto al acetaldehído que migra en el envase se establecerá una distribución de concentraciones de equilibrio entre el AA del contenido del envase y el AA contenido en el espacio para vapores situado encima del líquido, secuestrar el acetaldehído del espacio para vapores ofrece la oportunidad de remover el acetaldehído del contenedor después de la fabricación del envase y su subsiguiente llenado. Secuestrar el acetaldehído del espacio para vapores del contenedor tendrá como resultado inmediato el reequilibrio de la concentración de aldehído entre el AA del contenido del envase y el AA contenido en el espacio para vapores del contenedor. De esta manera, prácticamente todo el acetaldehído que migra de las paredes del contenedor al espacio para vapores del envase o a su contenido se puede en consecuencia remover.

3. Breve compendio de la invención

Los autores han descubierto que la generación de AA de resinas PET puede controlarse no sólo mediante modificaciones del proceso en las fases de fundido y de moldeado por inyección y mediante la adición de aditivos secuestrantes de AA al polímero en última instancia durante la formación del envase, sino que además, la concentración de acetaldehído en el envase puede controlarse por medio de la reducción de los niveles de AA en el espacio para vapores del envase formado, a medida que el AA migra de las paredes del contenedor PET.

En consecuencia, se proporciona un cierre a rosca para contenedores fabricados en poli(tereftalato de etileno) para albergar fluidos, de manera que dicho cierre comprende un polímero y un secuestrante de acetaldehído efectivo para reaccionar con acetaldehído en condiciones de sistema cerrado. Condiciones de sistema cerrado son condiciones efectivas para cerrar herméticamente el cierre en el cuerpo del contenedor.

Se proporciona también un envase de poli(tereftalato de etileno) que comprende un contenedor para fluidos fabricado en poli(tereftalato de etileno) y un cierre a rosca, de manera que dicho cierre comprende un polímero y un compuesto efectivo para reaccionar con acetaldehído en condiciones de sistema cerrado, en una cantidad que va de 25 ppm a 10% en peso.

Se proporciona también un cierre para un contenedor de poli(tereftalato de etileno), de manera que dicho cierre comprende un forro que posee una superficie para vapores dispuesta en contacto directo con el espacio para vapores situado encima del fluido del contenedor, de manera que dicho forro comprende un compuesto efectivo para reaccionar con acetaldehído, en condiciones de sistema cerrado, que comprende una polioxialquilenamina; una poliamidoamina; una poliamida; una poliésteramida; ácido antranílico; antranilamida; salicilamida; salicilanilida; o-fenilendiamina; ácido 3,4-diaminobenzoico; o-mercaptobenzamida; ácido 4,5-dihidroxi-2,7-naftalenodisulfónico; biuret; 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol; anilina; 1-amino-2-indol; un tiol que contiene un átomo de hidrógeno azufre activo; carbono activado; alúmina; sílice; sílice funcionalizada por aminas; talco; zeolitas; o una especie orgánica polifuncional que contiene simultáneamente un grupo amina primaria, secundaria o terciaria y un grupo ácido carboxílico, fenólico, amida, éster o tiol, de manera que al menos uno de dichos grupos es capaz de reaccionar con la estructura de la cadena del polímero y que uno de dichos grupos es capaz de reaccionar con acetaldehído.

Adicionalmente, se proporciona un envase que comprende una botella de poli(tereftalato de etileno) que contiene un fluido, un cierre, y un espacio para vapores situado en contacto con el cierre y encima del fluido, de manera que dicho cierre comprende un compuesto efectivo para reaccionar con acetaldehído en condiciones de sistema cerrado.

Se proporciona también un envase que comprende una botella de poli(tereftalato de etileno) que contiene un fluido, un espacio para vapores situado encima del fluido, un cierre que posee una superficie interna situada de cara al espacio para vapores y un forro dispuesto sobre la superficie interna del cierre, de manera que dicho forro comprende un compuesto efectivo para reaccionar con acetaldehído en condiciones de sistema cerrado.

La invención comprende también un proceso para reducir los niveles de acetaldehído en el espacio para vapores localizado entre el cierre y el contenido del contenedor fabricado en poli(tereftalato de etileno), que comprende cerrar herméticamente el contenedor de poli(tereftalato de etileno) con un cierre que comprende un compuesto efectivo para reaccionar con el acetaldehído situado en el espacio para vapores.

En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un cierre que comprende un polímero y un secuestrante de acetaldehído que comprende compuestos de tipo poliamina, poliamida o poliamidoamina que poseen un hidrógeno amínico activo, compuestos que poseen un hidrógeno azufre activo, compuestos que poseen un hidrógeno hidroxílico activo, carbono, sílice, alúmina, zeolitas o talco. Se proporciona también un forro que comprende estos materiales y botellas que contienen un fluido, un espacio para vapores situado encima del fluido y un cierre que comprende estos compuestos en la parte interna del polímero del cierre en plástico, como un revestimiento o como un forro.

4. Descripción detallada de la invención

En esta invención se detalla un método firme para secuestrar aldehídos, tales como acetaldehído, del espacio para vapores de envases de alimentos o bebidas mediante el uso de un proceso que es independiente de la población de grupos terminales de la resina y de las condiciones del procesamiento usado en la fabricación del cuerpo principal del envase, y que no ejerce impacto sobre el aspecto o la eficacia del contenedor de poliéster.

La mayoría de las soluciones de envases de poliéster incluyen dos componentes principales: el cuerpo del contenedor, susceptible de ser cerrado herméticamente, y un cierre o tapón. Normalmente, el cierre se fabrica en un polímero que no es PET, si bien ello no es necesario en todos los casos. Generalmente, la composición del cierre es un polímero termoplástico que se selecciona entre polietileno, polipropileno, polímeros poli(cloruro de vinilo), copolímeros de etileno y éster vinílico, tales como poli(etileno acetato de vinilo) ("EVA"), etileno alcohol vinílico, polímeros y copolímeros de poliésteres, en particular poli(tereftalato de etileno), y homopolímeros y copolímeros de olefinas, poliuretano, policarbonatos, poliácridatos, poliéteres, policetonas, poliariatos, etc. La mayoría de los cierres son tapones de plástico a rosca, siendo la mayoría de ellos moldeados por inyección. El cierre debe ser capaz de proporcionar un contacto de cierre hermético con el cuerpo del contenedor, con objeto de impedir el escape del vapor situado en la

ES 2 271 706 T3

parte superior del mismo. Proporcionar un envase herméticamente cerrado es especialmente importante para preservar la carbonatación y para mantener las condiciones higiénicas del contenido.

El contenedor se puede proporcionar en forma de artículos de formas diferentes. Entre los contenedores adecuados se incluyen contenedores de plástico rígido, tales como contenedores de zumos, contenedores de refrescos carbonatados, botellas de agua y cualquier otro tipo de contenedor para fluidos; recipientes termoformados de cierre hermético; y bolsas herméticas flexibles. La forma del envase y la naturaleza del material de envasado no están limitadas, de modo que el material usado en el cuerpo del contenedor puede ser un tipo de plástico que genera o permite la migración de un aldehído hacia fuera del plástico, y el envase está adaptado para cerrarse herméticamente con un cierre.

Preferiblemente, el contenedor comprende un poliéster, y más preferiblemente una composición de poli(tereftalato de etileno) (PET) o una composición de poli(naftalato de etileno) (PEN). También pueden usarse copoliésteres y mezclas de PET y PEN. Pueden usarse también contenedores multicapa que comprenden al menos una capa de PET.

En general, se conocen en la técnica los poliésteres adecuados, que se pueden formar a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos, ésteres de ácidos dicarboxílicos, anhídridos de ésteres dicarboxílicos, glicoles y mezclas de los anteriores. Los poliésteres parcialmente aromáticos adecuados se forman a partir de unidades repetidas que comprenden ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido isoftálico, isoftalato de dimetilo, 2,6-naftalendicarboxilato de dimetilo, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido 1,2-, 1,3- y 1,4-fenilendioxiacético, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, 1,4-butanodiol y mezclas de los anteriores. Según se usa en este documento, la terminología "unidades repetidas de ácido dicarboxílico" incluye unidades repetidas procedentes de ésteres y anhídridos de dichos ácidos dicarboxílicos.

Los poliésteres preferidos comprenden unidades repetidas que comprenden ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido isoftálico, isoftalato de dimetilo, 2,6-naftalendicarboxilato de dimetilo y mezclas de los anteriores. Más preferiblemente, los poliésteres usados en el cuerpo del contenedor comprenden al menos aproximadamente 50 mol%, más preferiblemente al menos aproximadamente 70 mol% y todavía más preferiblemente al menos aproximadamente 85 mol% de ácido tereftálico en el componente ácido dicarboxílico. En la forma de realización más preferida, los poliésteres PET comprenden al menos aproximadamente 90 mol% de ácido tereftálico o de tereftalato de dimetilo y al menos aproximadamente 90 mol% de restos de etilenglicol.

El componente ácido dicarboxílico del poliéster puede opcionalmente modificarse con hasta aproximadamente 50 moles por ciento de uno o más ácidos dicarboxílicos diferentes del ácido tereftálico o equivalentes sintéticos adecuados, tales como tereftalato de dimetilo. Tales ácidos dicarboxílicos adicionales incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que poseen preferiblemente de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que poseen preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que poseen preferiblemente de 8 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos a ser incluidos junto con el ácido tereftálico son: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalendicarboxílico (incluido el isómero 2,6-, aunque no limitado al mismo), ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico y análogos. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos a ser incluidos junto con el ácido 2,6-naftalendicarboxílico son ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, otros isómeros del ácido naftalendicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico y análogos. Los poliésteres pueden prepararse a partir de dos o más de los ácidos dicarboxílicos anteriores.

Debe quedar entendido que el uso de los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres y cloruros de ácido de estos ácidos está incluido en la terminología "ácido dicarboxílico".

Además, el componente poliéster puede opcionalmente modificarse con hasta aproximadamente 15 moles por ciento de uno o más dioles diferentes del etilenglicol. Tales dioles adicionales incluyen dioles cicloalifáticos que poseen preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono o dioles alifáticos que poseen preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de tales dioles a ser incluidos junto con el etilenglicol son: dietilenglicol, trietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, 3-metil-pentano-2,4-diol, 2-metil-pentano-1,4-diol, 2,2,4-trimetil-pentano-1,3-diol, 2-etil-hexano-1,3-diol, 2,2,-dietil-propano-1,3-diol, 1,3-hexanodiol, 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxi-ciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano. Los poliésteres pueden prepararse a partir de dos o más de los dioles anteriores.

La resina de poli(tereftalato de etileno) puede también contener pequeñas cantidades de comonomeros trifuncionales o tetrafuncionales, tales como anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico, pentaeritritol y otros poliácidos o polioles formadores de poliésteres generalmente conocidos en la técnica.

Los poliésteres basados en poli(tereftalato de etileno) de la presente invención se pueden preparar mediante procedimientos de policondensación convencionales, muy conocidos en la técnica. Tales procesos incluyen la condensación directa del ácido(s) dicarboxílico(s) con el diol(es) o un intercambio de éster mediante el uso de un dicarboxilato de dialquilo. Por ejemplo, un tereftalato de dialquilo, tal como el tereftalato de dimetilo, es un éster que se intercambia con un diol(es) a elevada temperatura en presencia de un catalizador. Los poliésteres pueden someterse también a mé-

ES 2 271 706 T3

todos de polimerización en estado sólido. Los poliésteres PEN pueden prepararse también mediante procedimientos de policondensación conocidos.

5 Los poliésteres útiles como polímero para la fabricación del cuerpo del contenedor poseen una viscosidad a baja temperatura (ltV) de aproximadamente 0,55 a aproximadamente 1,5 dL/g, preferiblemente de 0,65 a aproximadamente 1,1 dL/g, cuando se mide en una disolución del polímero disuelto en una mezcla que comprende 60% en peso de fenol y 40% en peso de 1,1,2,2-tetracloroetano.

10 El secuestrante de acetaldehído se puede mezclar con el material del cierre del contenedor, se puede incorporar al material del forro, se puede depositar como revestimiento sobre la superficie interna del cierre o se puede laminar sobre la superficie interna del cierre situándolo de cara al espacio para vapores. Si se desea, el secuestrante puede también colocarse entre la tapa y el forro como una capa diferenciada. En el caso en que la capa de secuestrante está dispuesta entre la superficie interna y el forro del cierre, el forro debe en este caso ser permeable al acetaldehído o a cualquier otra especie de aldehído a ser secuestrada. Por lo demás, no hay restricciones sobre la naturaleza del material
15 usado para el forro.

El forro se usa normalmente para proporcionar un cierre hermético al cuerpo del contenedor, impidiendo el intercambio de gases a y desde el contenido del envase. Muchos forros son auto-soldables mediante la aplicación de calor a bajas temperaturas. El forro puede contener también aditivos antibloqueo y antiempañado, así como secuestrantes de oxígeno. Pueden usarse como forro una amplia variedad de materiales. Los ejemplos de polímeros útiles para forros se pueden seleccionar de entre los materiales adecuados usados para fabricar el cierre, es decir, polímeros termoplásticos, tales como etileno acetato de vinilo (EVA) con una razón en peso acetato de vinilo/etileno de 5-20%:1%, PVC, poliuretano, PET y poliolefinas, tales como polietilenos, incluidos LDPE, ramificados o no ramificados, que poseen una gama de densidades que se extiende desde aproximadamente 0,915-0,925, LLDPE que poseen una gama de densidades que se extiende de 0,920 a 0,924, y polietilenos de muy baja densidad, que poseen densidades por debajo de 0,910, cuando se desea hermeticidad, o bien HDPE que poseen una gama de densidades que se extiende de aproximadamente 0,94 a 0,96 g/cc, cuando la hermeticidad no es un parámetro de importancia crítica; homopolímeros de polipropileno o copolímeros de polipropileno con etileno que poseen un contenido en etileno de 3-10% en peso; acrilatos y polímeros de metacrilato de compuestos tales como etileno ácido (met)acrílico, etileno ácido acrílico, etileno acrilato de n-butilo y las sales de los anteriores. Se prefiere usar un material polimérico que no genere acetaldehído con el tiempo, con objeto de minimizar la cantidad de secuestrante necesaria contenida en el forro o en el cierre.

En una forma de realización, se proporciona un forro en contacto con el cierre para un envase de poli(tereftalato de etileno). Una superficie del forro está en contacto con la superficie interna del cierre, mientras que la otra superficie del forro, la superficie para vapores, está dispuesta de cara al espacio para vapores situado encima del fluido contenido en el contenedor. El material del forro que contiene el compuesto secuestrante tiene su superficie para vapores en contacto directo con el espacio para vapores, lo que significa que en esta forma de realización el acetaldehído no necesita penetrar hasta una capa intermedia para entrar en contacto con el forro que contiene el secuestrante, ya que el forro está en contacto directamente con el espacio para vapores sin la presencia de una capa de un polímero u otra barrera dispuesta entre el espacio para vapores y el forro.
40

En esta forma de realización, el secuestrante se incorpora al polímero del forro o forma un revestimiento sobre el polímero del forro, siendo preferiblemente incorporado al polímero del forro. La presencia del secuestrante en el forro puede darse por mezcla del secuestrante con el polímero del forro, pre-reacción del secuestrante con el polímero del forro, o co-polimerización del secuestrante con el polímero del forro durante la polimerización del polímero del forro, de manera que el secuestrante reacciona con la estructura de la cadena del polímero o se inserta en la estructura de la cadena polimérica del forro. En esta forma de realización, el secuestrante reacciona con el acetaldehído contenido en el espacio para vapores en condiciones de sistema cerrado. Condiciones de sistema cerrado son condiciones efectivas para cerrar herméticamente el cierre en el cuerpo del contenedor.
50

El envase preferido es una botella, en particular, una botella de poli(tereftalato de etileno) que contiene un fluido, tal como agua.

En este documento se proporciona un proceso para reducir los niveles de acetaldehído en el espacio para vapores localizado entre un cierre herméticamente cerrado de un contenedor de poli(tereftalato de etileno) y el contenido introducido en el contenedor de poli(tereftalato de etileno), que comprende la puesta en contacto de a) un vapor que comprende acetaldehído situado en el espacio para vapores con b) un cierre que comprende un compuesto efectivo para secuestrar acetaldehído y que secuestra continuamente acetaldehído del vapor a una temperatura menor que 50°C, preferiblemente menor que 40°C. El proceso de la invención puede usarse para secuestrar acetaldehído a una temperatura de 25°C o menor e incluso de 15°C o menor. Los valores de temperatura se miden a la temperatura a la que se somete, durante al menos 0,5 horas, el espacio para vapores, que es aproximadamente el tiempo necesario para equilibrar la temperatura del contenido del envase con el entorno ambiental. Puesto que los valores de temperatura se miden mediante la temperatura aplicada, los valores de temperatura son independientes de la presión generada en el interior del envase herméticamente cerrado. Por cierre herméticamente cerrado se quiere significar el cierre hermético convencional aplicado al envase para su distribución en el mercado en el que se vende el envase.
65

Este proceso es diferente de los esquemas secuestrantes convencionales, en los que se intenta capturar el acetaldehído, a través de una interacción líquido/gas, en el fundido polimérico durante el proceso de fabricación en la fase

ES 2 271 706 T3

fundida o durante el moldeado mediante soplado por inyección. En este caso, el compuesto secuestrante opera para secuestrar el acetaldehído a través de una interacción sólido/gas, en la que el secuestrante opera en fase sólida para secuestrar acetaldehído de una fase gaseosa. Además, a diferencia de los esquemas secuestrantes convencionales, que capturan el acetaldehído a las elevadas temperaturas del fundido, por ejemplo, mayores que 200°C, el proceso de la invención proporciona la captura de acetaldehído a temperaturas más bajas. Dado que muchas bebidas se refrigeran, el proceso tiene la ventaja de secuestrar en un amplio intervalo de las temperaturas más bajas, incluso por debajo de las temperaturas por encima de las temperaturas de congelación de los contenidos envasados. Finalmente, el proceso de la invención proporciona la captura continua del acetaldehído. Así, la captura continúa durante tanto tiempo como el tiempo durante el cual cantidades significativas de acetaldehído migran al espacio para vapores del contenedor o hasta el momento en que el cierre no se encuentra herméticamente cerrado. El acetaldehído migrará continuamente de la fase líquida al espacio para vapores porque a medida que el acetaldehído es capturado por el secuestrante se difundirá más acetaldehído al espacio para vapores, proporcionando así un proceso continuo para secuestrar acetaldehído en vez de un secuestrante momentáneo como los ensayados en las aplicaciones en el fundido.

En una forma de realización alternativa, se proporciona un envase de poli(tereftalato de etileno), un cierre y un espacio para vapores por encima del fluido y en contacto con el cierre, en el que el mismo cierre contiene un compuesto efectivo para reaccionar con acetaldehído en condiciones de sistema cerrado. En esta forma de realización no es necesario forro, incorporándose el secuestrante directamente en el mismo cierre.

El proceso para incorporar el secuestrante al cierre o al forro puede ser cualquier proceso convencional conocido para combinar dos o más compuestos o polímeros. Los procesos típicos incluyen mezclar en seco los pellets en una extrusora o máquina moldeadora por inyección mediante la adición del secuestrante puro, o bien como un concentrado, o bien en un vehículo, para alimentar la masa de polímero localizado en la extrusora. Alternativamente, se puede añadir el secuestrante puro, como un concentrado o en un vehículo al recipiente de reacción adecuado usado para fabricar el cierre o la resina del forro. Si se desea, se puede depositar el secuestrante sobre un soporte, tal como sílice o zeolita, que se mezcla a continuación con el fundido polimérico usado para fabricar el cierre o el forro.

La invención comprende también un proceso para reducir los niveles de acetaldehído en el espacio para vapores localizado entre un cierre y un contenido introducido en un contenedor de poli(tereftalato de etileno), que comprende cerrar herméticamente el contenedor de poli(tereftalato de etileno) con un cierre que contiene un compuesto efectivo para reaccionar con el acetaldehído localizado en el espacio para vapores. El secuestrante se puede mezclar con el material polimérico o se puede copolimerizar, hacer reaccionar con, o insertar en la estructura de la cadena del polímero.

Además de secuestrar acetaldehído, muchos secuestrantes son capaces de secuestrar otros aldehídos o cetonas, hecho que podría ser útil en otras aplicaciones. Ejemplos no limitantes de otros aldehídos y cetonas incluyen formaldehído, propionaldehído, acroleína, butiraldehído, benzaldehído, acetona, ciclopentanona y análogos.

Los materiales secuestrantes adecuados incluyen polioxialquilen aminas, poliamidoaminas, poliamidas, poliésteramidas, ácido antranílico, antranilamida, salicilamida, salicilanilida, o-fenilendiamina, ácido 3,4-diaminobenzoico, o-mercaptobenzamida, ácido 4,5-dihidroxi-2,7-naftalenodisulfónico, biuret, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, anilina, 1-amino-2-indol, tioles que contienen un átomo de hidrógeno azufre activo, carbono activado, alúmina, sílice, sílice funcionalizada con grupos amina, talco, zeolitas, especies orgánicas polifuncionales que contiene simultáneamente un grupo amina primaria, secundaria o terciaria y grupos ácido carboxílico, fenólico, amida, éster o tiol, cada uno de los cuales es capaz de reaccionar con la estructura de la cadena del material del forro o del material del cierre, o de reaccionar con acetaldehído.

Las polioxialquilen poliaminas incluyen diaminas y triaminas, que pueden opcionalmente funcionalizarse con grupos hidroxilo y aminoalcohol, que poseen un peso molecular medio comprendido en el intervalo de 400 a 6000, preferiblemente de 1.000 a 3.000. Los ejemplos incluyen polioxietilen diamina, polímeros que contienen grupos amino, tales como poliéteres terminados en grupos amino, por ejemplo, poli(etilenglicol) y/o poli(propilenglicol) aminoetil-eterificados o aminopropil-eterificados, y las polioxialquilen poliaminas conocidas como aminas Jeffamine®.

Ejemplos de poliamidas adecuadas incluyen aquéllas que poseen un peso molecular adecuado para formar filmes y una lt.V de 0,4 dL/g o mayor. Estas poliamidas adecuadas incluyen poli(*m*-xililen adipamida), poli(hexametilen adipamida), policaprolactama, poli(hexametilen isoftalamida) y poli(hexametilen isoftalamida-co-tereftalamida). Adicionalmente, pueden usarse poliamidas formadas a partir de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, *meta*- o *para*-xililen diamina, 1,3- ó 1,4-ciclohexano(bis)metilamina, diácidos alifáticos con 6 a 12 átomos de carbono, aminoácidos alifáticos o lactamas con 6 a 12 átomos de carbono, diaminas alifáticas con 4 a 12 átomos de carbono y otros diácidos y diaminas generalmente conocidos que forman poliamidas. Las poliamidas pueden contener también pequeñas cantidades de comonomeros trifuncionales o tetrafuncionales, tales como anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico u otras poliamidas que forman poliácidos y poliaminas conocidas en la técnica.

Las poliamidas alifáticas de bajo peso molecular preferidas incluyen policapramida (nilón 6), ácido poli- ω -aminoheptanoico (nilón 7), ácido poli- ω -aminononanoico (nilón 9), poliundecano-amida (nilón 11), poliauril-lactama (nilón 12), polietilen-adipamida (nilón 2,6), politetrametilen-adipamida (nilón 4,6), polihexametilen-adipamida (nilón 6,6), polihexametilen-sebacamida (nilón 6,10), polihexametilen-dodecamida (nilón 6,12), polioctametilen-adipamida

ES 2 271 706 T3

(nilón 8,6), polidecametilen-adipamida (nilón 10,6), polidodecametilen-adipamida (nilón 12,6) y polidodecametilen-sebacamida (nilón 12,8).

5 Las poliamidas preferidas son poliamidas parcialmente aromáticas de bajo peso molecular que poseen un peso molecular medio menor que 15.000, más preferiblemente menor que 13.000 y todavía más preferiblemente menor que 11.000, poliamidas alifáticas de bajo peso molecular que poseen un peso molecular medio menor que 7.000 y combinaciones de las anteriores. Por “poliamida parcialmente aromática” se quiere significar que el enlace amida de la poliamida parcialmente aromática contiene al menos un anillo aromático y una especie no aromática. Las poliamidas parcialmente aromáticas poseen una lt.V menor que 0,85 dL/g. Preferiblemente, la lt.V de las poliamidas parcialmente aromáticas es menor que 0,75 dL/g y el peso molecular medio es menor que 13.000. Las poliamidas alifáticas poseen una lt.V menor que 1,15 dL/g. Preferiblemente, la lt.V de las poliamidas alifáticas es menor que 0,85 dL/g y el peso molecular medio es menor que 6.000. La poliamida de mayor preferencia es la poli(*m*-xililen adipamida), que posee una viscosidad inherente en fenol/tetracloroetano 60/40 de 0,2 a 0,4 dL/g.

15 Las poliamidas de bajo peso molecular se preparan generalmente por polimerización en fase fundida a partir de un complejo diácido-diamina que se puede preparar bien *in situ* o bien en una etapa aparte. En cualquiera de los métodos se usan el diácido y la diamina como materiales de partida. Alternativamente, puede usarse una forma éster del diácido, preferiblemente el éster dimetílico. Si se usa el éster, la reacción se debe llevar a cabo a una temperatura relativamente baja, generalmente 80° a 120°C, hasta convertir el éster en amida. La mezcla se calienta seguidamente a la temperatura de polimerización. En el caso de la policaprolactama, puede usarse bien caprolactama o bien ácido 6-aminocaproico como material de partida y la polimerización se puede catalizar mediante la adición de ácido adípico/sal de hexametilen diamina, obteniéndose un copolímero nilón 6/66. En los casos en los que se usa el complejo diácido-diamina, la mezcla se calienta hasta fusión y se agita hasta alcanzarse el equilibrado.

25 El peso molecular se controla mediante la proporción diácido-diamina. Un exceso de diamina produce una concentración mayor de grupos amino terminales. Si el complejo diácido-diamina se prepara en una etapa aparte, se añade exceso de diamina antes de la polimerización. La polimerización se puede llevar a cabo bien a presión atmosférica o bien a presiones elevadas.

30 De entre las poliamidas parcialmente aromáticas de bajo peso molecular, las preferidas incluyen: poli(*m*-xililen adipamida), poli(hexametilen isoftalamida), poli(hexametilen adipamida-co-isoftalamida), poli(hexametilen adipamida-co-tereftalamida) y poli(hexametilen isoftalamida-co-tereftalamida). La poliamida parcialmente aromática de bajo peso molecular de mayor preferencia es la poli(*m*-xililen adipamida) que posee un peso molecular medio de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 7.000 y una viscosidad inherente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,6 dL/g.

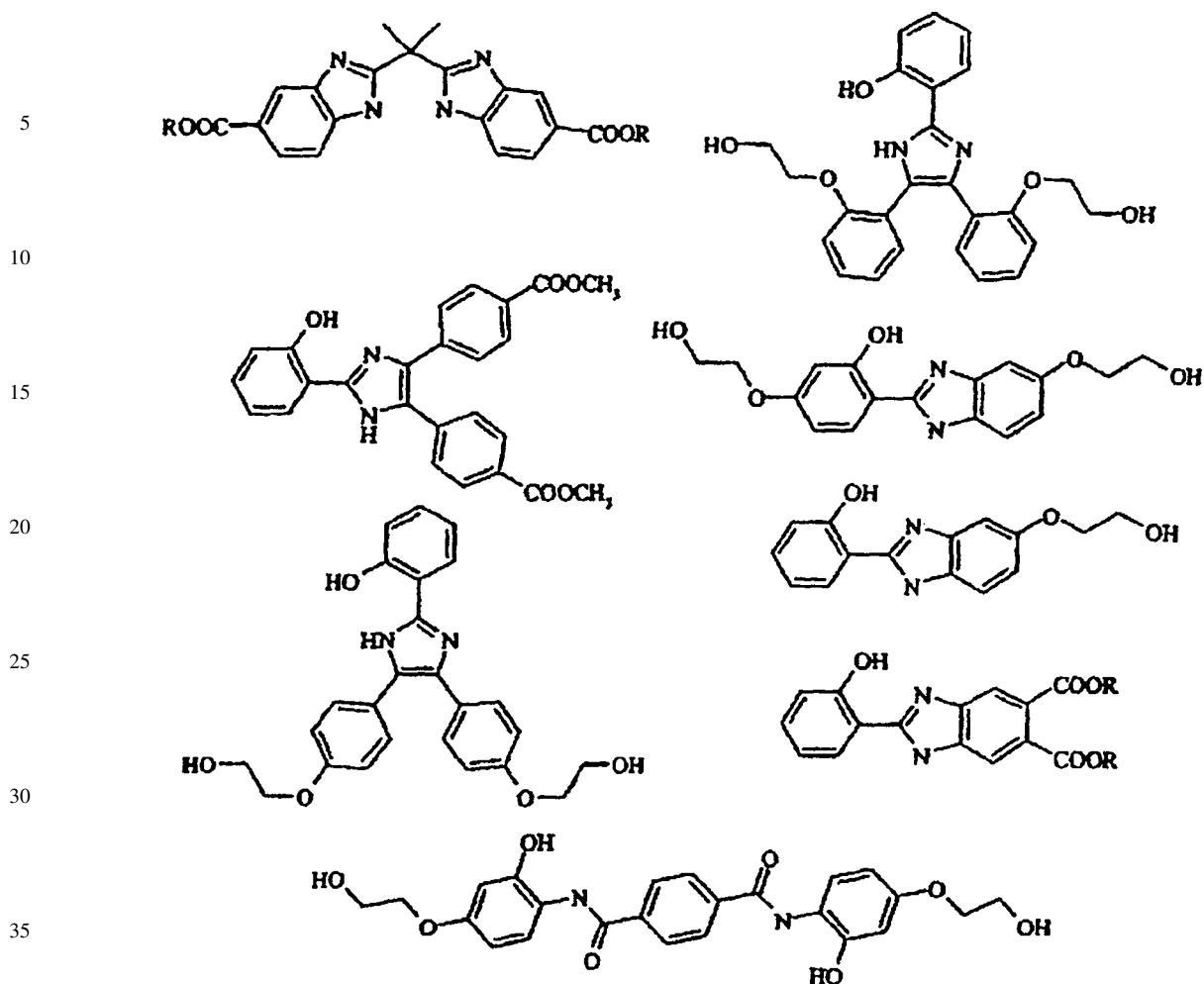
35 Las poliamidas alifáticas de bajo peso molecular preferidas incluyen poli(hexametilen adipamida) y poli(caprolactama). La poliamida alifática de bajo peso molecular de mayor preferencia es la poli(hexametilen adipamida) que posee un peso molecular medio de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 6.000 y una viscosidad inherente de 0,4 a 0,9 dL/g. Las poliamidas parcialmente aromáticas de bajo peso molecular se prefieren sobre las poliamidas alifáticas en los casos en que limpidez y dispersabilidad son cruciales.

45 En otra forma de realización, la presente invención proporciona un secuestrante de acetaldehído que contiene una funcionalidad capaz de reaccionar con la estructura de la cadena del polímero para proporcionar un secuestrante unido mediante enlace covalente. Este secuestrante debe ser mono o difuncional para proporcionar, respectivamente, un grupo terminal no reactivo o un monómero. Ejemplos de grupos funcionales usados para hacer reaccionar el secuestrante con la cadena del polímero incluyen hidroxilo, éster, amida, amina o cualquier otro grupo capaz de reaccionar con el polímero seleccionado y que tiene al menos un grupo no enlazado capaz de reaccionar con acetaldehído. En las siguientes fórmulas representativas se muestran los ejemplos preferidos de secuestrantes capaces de reaccionar con la estructura de la cadena del polímero:

55

60

65



en las que R es independientemente H, alquilo, arilo, alquilo sustituido o heteroarilo.

La concentración de secuestrante seleccionada se debe basar en la cantidad prevista de aldehído presente en el espacio para vapores del contenedor y generada por las paredes del contenedor. Generalmente, la concentración mínima seleccionada de secuestrante debe ser ligeramente mayor que un mol de secuestrante por mol de acetaldehído. Pueden requerirse concentraciones mayores en los casos en que se consideran factores tales como mezcla del secuestrante en un soporte, difusión del acetaldehído a través del soporte y velocidad deseada de acción del secuestrante.

Las cantidades típicas de secuestrante se inician en 25 ppm, siendo más preferidas de al menos 50 ppm, con respecto al peso del polímero usado para fabricar bien el cierre o bien el forro, en función de dónde se va a incorporar el secuestrante. Normalmente, son necesarias no más que 2000 ppm y en muchos casos no más que 500 ppm de secuestrante para atrapar de manera efectiva el acetaldehído generado a partir de la pequeña cantidad residual que migra de las paredes del contenedor al espacio para vapores. Así, en una forma de realización alternativa de la invención, se proporciona un cierre para un contenedor de poli(tereftalato de etileno), de manera que dicho cierre comprende un polímero y un compuesto efectivo para reaccionar con acetaldehído en condiciones de sistema cerrado en una cantidad comprendida en el intervalo de 25 ppm a 2000 ppm, preferiblemente de 50 a 500 ppm. Se proporciona también un envase de poli(tereftalato de etileno) que comprende un contenedor de poli(tereftalato de etileno) y un cierre, de manera que dicho cierre comprende un polímero y un compuesto efectivo para reaccionar con acetaldehído en condiciones de sistema cerrado en una cantidad comprendida en el intervalo de 25 ppm a 2000 ppm, preferiblemente de 50 a 500 ppm.

Si bien no son necesarias más que 2000 ppm de secuestrante para reducir efectivamente la cantidad de acetaldehído a niveles aceptables en el espacio para vapores, puede usarse una cantidad mayor si el poli(tereftalato de etileno) es de una calidad particularmente baja o si no se ha añadido secuestrante al polímero del contenedor para reducir tanto como es posible la concentración de acetaldehído en el interior del polímero mismo o, más comúnmente, si el material del forro o el material del cierre generan ellos mismos acetaldehído. Por ejemplo, muchos forros usados como barreras de oxígeno generan aldehídos, tales como acetaldehído. Mientras que en la forma de realización anteriormente descrita se contempla el uso de forros o materiales para cierres que no generan cantidades apreciables de acetaldehído, requiriéndose, por tanto, sólo pequeñas cantidades de secuestrante para reducir la concentración de acetaldehído en el espacio para vapores, en otra forma de realización se proporciona también un forro o cierre que contiene un secuestrante en

ES 2 271 706 T3

una cantidad tan elevada como 50% en peso, si bien comúnmente no mayor que aproximadamente 10% en peso y, en muchos casos, no mayor que aproximadamente 5% en peso, con respecto al peso del polímero del cierre o del polímero del forro, especialmente en aplicaciones que requieren el uso de compuestos o polímeros que actúan como barreras de oxígeno y que generan o contribuyen a la generación de acetaldehído.

Pueden añadirse muchos otros ingredientes a las composiciones de la invención, con objeto de realzar las propiedades de eficacia de las mezclas. Por ejemplo, pueden aquí incluirse modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes antideposición, estabilizantes, antioxidantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivadores de metales, colorantes, estabilizadores fosfato, rellenos y análogos. Se conocen bien en la técnica todos estos aditivos y el uso de los mismos, no requiriéndose discusiones extensas. En consecuencia, sólo se aludirá a un número limitado, entendiéndose que cualquiera de estos compuestos puede usarse mientras que no entorpezca a la presente invención el cumplimiento de sus objetivos.

Entre los aditivos deseables se incluyen también modificadores de impacto y antioxidantes. Ejemplos de modificadores de impacto comercialmente disponibles, ampliamente conocidos en la técnica y útiles en esta invención incluyen terpolímeros etileno/propileno, copolímeros de bloque basados en estireno y varios modificadores de impacto del tipo núcleo acrílico/coraza. Los modificadores de impacto pueden usarse en cantidades convencionales de 0,1 a 25 por ciento en peso de la composición global, preferiblemente en cantidades de 0,1 a 10 por ciento en peso de la composición. Ejemplos de antioxidantes típicos comercialmente disponibles útiles en esta invención incluyen, si bien no se limitan a, fenoles estéricamente impedidos, fosfitos, difosfitos, polifosfitos y mezclas de los anteriores. Pueden incluirse también combinaciones de compuestos fosfito alifáticos y aromáticos.

La invención se ilustra adicionalmente a través de la consideración de los ejemplos siguientes, que se pretende sean modelo de la invención. Todas las partes y porcentajes de los ejemplos se dan con respecto a peso, a no ser que se establezca lo contrario.

Ejemplos

La viscosidad inherente (I.V.) de los PET se midió a la temperatura de 25°C usando 0,50 gramos de polímero por 100 mL de un disolvente consistente en 60% en peso de fenol y 40% en peso de tetracloroetano.

Los pesos moleculares medios de las poliamidas se determinaron por ebulloimetría con el uso de hexafluoroisopropanol.

Ejemplo 1

Ensayo para Identificar Secuestrantes de Acetaldehído Activos

Se ensayaron varios compuestos para determinar su actividad secuestrante potencial hacia acetaldehído, mediante el seguimiento del siguiente protocolo.

Se secó durante 8 horas a una temperatura de 60°C y 29 pulgadas (736,6 mm) de mercurio de vacío un PET de 0,72 dL/g de viscosidad inherente, medida en una disolución de 60% de fenol/40% de 1,1,2,2-tetracloroetano (fabricada por Eastman Chemical Company). A continuación, se extruyó el polímero seco mediante el uso de una extrusora de tornillos gemelos DACA 1/4". La temperatura de extrusión se mantuvo a 300°C y el tiempo de recirculación en la extrusora fue de tres minutos. El extrudido se recogió en un vaso dewar con nitrógeno líquido. El extrudido frío se trituró a continuación en un molino Wiley para producir un granulado grueso. Se tamizó el material molido y se recogió el material que pasó a través de un tamiz de 8-mesh pero fue retenido en un tamiz de 16-mesh. Se colocaron dos gramos del PET tamizado en una serie de viales de espacio de cabeza (headspace) de 20 mL (Drachrom, número de catálogo DC-3120) que contenían una cantidad previamente medida del secuestrante de acetaldehído, que se ensayó en la cantidad establecida en la Tabla 1. El vial se tapó inmediatamente con un tapón septo estándar (Drachrom Part nº DC-3127CAP) y se colocó en el carrusel alimentador de muestras de un muestreador de espacio de cabeza Hewlett Packard modelo 7694 conectado a su vez a un cromatógrafo de gases Hewlett Packard Model 6890. Se programó el equipo para ejecutar una variación del ensayo de generación estándar French National Acetaldehyde. En el método utilizado, los viales de las muestras se calentaron a una temperatura de 150°C durante sesenta minutos, con objeto de llevar el AA de cada muestra al espacio de cabeza de los viales. Seguidamente, se tomó una muestra de vapor y se inyectó en la cámara de muestras del equipo, que se mantuvo a la temperatura de 160°C. Se usó helio como gas transportador.

Cada muestra se replicó al menos una vez. Entre los viales de muestras que contenían los diferentes secuestrantes potenciales se intercalaron una serie de muestras de control que contenían sólo PET.

Los resultados típicos se muestran a continuación en la Tabla 1.

ES 2 271 706 T3

TABLA 1

Aditivo	Carga (Peso de aditivo/10 ⁶ g de PET, ppm)	Niveles de Acetaldehído (g AA/10 ⁶ g Muestra, ppm)	% Reducción frente al Grupo de Con- trol
Resultado medio de 5 muestras de control	0	5,1	---
Antranilamida	5000	1,3	74,23
Antranilamida	23000	0,1	98,03
Ácido 4- Aminobenzoico	9500	3,6	28,40
Ácido 4- Aminobenzoico	24000	3,7	27,81
Carbono Activado	6000	1,6	69,51
Carbono Activado	18000	0,3	94,69
Ácido Antranílico	9900	0,9	82,89
Ácido Antranílico	24000	0,5	89,77
Ácido Aspártico	27000	5,12	0,00
Ácido Aspártico	11000	5,14	0,00

Ejemplo 2

Captura a partir de Filme de Polietileno

Se añadieron diez gramos de pellets de carbono activado a noventa gramos de polietileno con una I.V. de aproximadamente 0,935 y se mezclaron mediante volteo o agitación de la mezcla. El material resultante mezclado se fundió a una temperatura de 135°C o superior en una extrusora de tornillo equipada con un colorante de filme. El filme resultante, que puede ser de cualquier espesor adecuado, se cortó seguidamente en discos de un tamaño adecuado para ajustarse a un vial de CG (cromatógrafo de gases) estándar con acetaldehído en el espacio de cabeza. El vial se relleno con 1 mL de una disolución estándar con una concentración de 1000 g de acetaldehído por 1.000.000 de g de agua y se dejó asentar en reposo a temperatura ambiente durante siete días. Al cabo de siete días, se tomó una muestra del espacio para vapores situado encima del líquido vía una jeringa para muestras gaseosas. Se retiraron aproximadamente 5 mL de gas y se inyectaron en una cámara de muestras de 1 mL de un CG. El equipo CG usado fue un cromatógrafo de gases Alligent modelo 5890A provisto de una válvula de muestreo de gases. La columna del equipo fue una columna Chrompack Poraplot Q. La detección se efectuó con un detector de ionización de llama. La temperatura del horno del equipo se mantuvo a 145°C. Después de la inyección de la muestra, la temperatura se mantuvo a 145°C durante cinco minutos y seguidamente se elevó a una velocidad de 10°C/minuto hasta que se alcanzó una temperatura final de 210°C.

Además de los discos de polietileno con diferentes secuestrantes, se prepararon también varias muestras de "control" mediante la inserción de un disco preparado a partir de polietileno extrudido sin contener aditivo.

En la Tabla 2, que se muestra a continuación, se ilustran los efectos secuestrantes relativos de varios de los compuestos:

ES 2 271 706 T3

TABLA 2

Compuesto	Carga (% en Peso de Aditivo en Polietileno)	Concentración de AA en el Espacio de Cabeza (g AA/10 ⁶ g polímero, ppm) después de 7 Días a Temperatura Ambiente
Blanco	0	111
Carbono	0,2% en peso	19
Antranilamida	2,7% en peso	6
Ácido Antranílico	2,8% en peso	2
Carbono Activado	4,2% en peso	0

REIVINDICACIONES

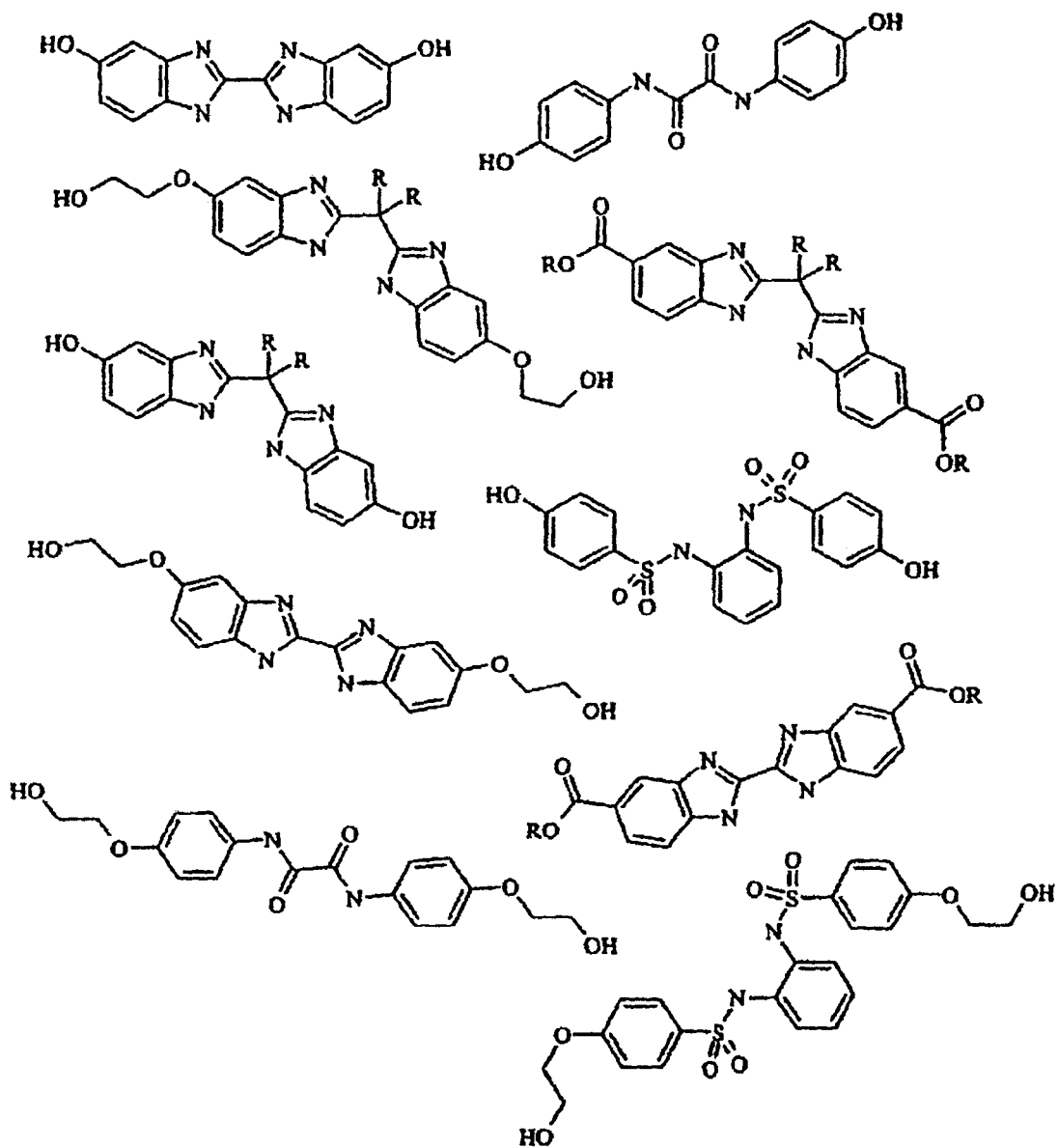
- 5 1. Un cierre para un contenedor de poli(tereftalato de etileno), de manera que dicho cierre comprende un forro, de manera que dicho forro comprende un compuesto secuestrante efectivo para capturar o reaccionar con acetaldehído, en condiciones de sistema cerrado, que comprende una polioxialquilenamina; una poliamidoamina; una poliamida; una poliésteramida; ácido antranílico; antranilamida; salicilamida; salicilanilida; o-fenilendiamina; ácido 4-aminobenzoico; ácido 3,4-diaminobenzoico; o-mercaptobenzamida; ácido 4,5-dihidroxi-2,7-naftalenodisulfónico; biuret; 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol; anilina; 1-amino-2-indol; un tiol que contiene un átomo de hidrógeno azufre activo; carbono
10 activado; alúmina; sílice; sílice funcionalizada por aminas; talco; zeolitas; o una especie orgánica polifuncional que contiene simultáneamente un grupo amina primaria, secundaria o terciaria y un grupo ácido carboxílico, fenólico, amida, éster o tiol, de manera que al menos uno de dichos grupos es capaz de reaccionar con la estructura de la cadena del polímero y que uno de dichos grupos es capaz de reaccionar con acetaldehído.
- 15 2. El cierre de la reivindicación 1, en el que el cierre comprende un compuesto secuestrante en una cantidad comprendida en el intervalo de 25 ppm a 10% en peso con respecto al peso del forro.
- 20 3. El cierre de la reivindicación 2, en el que el cierre comprende un compuesto secuestrante en una cantidad comprendida en el intervalo de 50 ppm a 5% en peso.
4. El cierre de la reivindicación 3, en el que el cierre comprende un compuesto secuestrante en una cantidad comprendida en el intervalo de 50 ppm a 2000 ppm.
- 25 5. El cierre de la reivindicación 1, en el que el cierre comprende una poliamidoamina, una poliamida o una poliésteramida.
6. El cierre de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el secuestrante comprende una poliamida parcialmente aromática que posee un peso molecular medio menor que 13.000, una poliamida alifática que posee un peso molecular medio menor que 7.000 ó una combinación de las anteriores, teniendo cada una de ellas un peso molecular
30 adecuado para la formación de filmes y una lt.V de 0,4 dL/g o mayor.
7. El cierre de la reivindicación 6, en el que la poliamida parcialmente aromática posee una lt.V menor que 0,85 dL/g y la poliamida alifática posee una lt.V menor que 1,15 dL/g.
- 35 8. El cierre de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la poliamida comprende poli(*m*-xililen adipamida), poli(hexametilen adipamida), poli(hexametilen isoftalamida), poli(hexametilen isoftalamida-co-tereftalamida), policapramida (nilón 6), ácido poli- ω -aminoheptanoico (nilón 7), ácido poli- ω -aminononanoico (nilón 9), poliundecano-amida (nilón 11), polilauril-lactama (nilón 12), polietilen-adipamida (nilón 2,6), politetrametilen-adipamida (nilón 4,6), polihexametilen-adipamida (nilón 6,6), polihexametilen-sebacamida (nilón 6,10), polihexametilen-dodecamida
40 (nilón 6,12), polioctametilen-adipamida (nilón 8,6), polidecametilen-adipamida (nilón 10,6), polidodecametilen-adipamida (nilón 12,6) ó polidodecametilen-sebacamida (nilón 12,8).
9. El cierre de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto secuestrante comprende ácido antranílico, antranilamida, salicilamida, salicilanilida, ácido 4-aminobenzoico, ácido 3,4-diaminobenzoico ó carbono
45 activado.
10. El cierre de la reivindicación 1, en el que el compuesto secuestrante comprende al menos uno de los compuestos representados por las fórmulas siguientes:

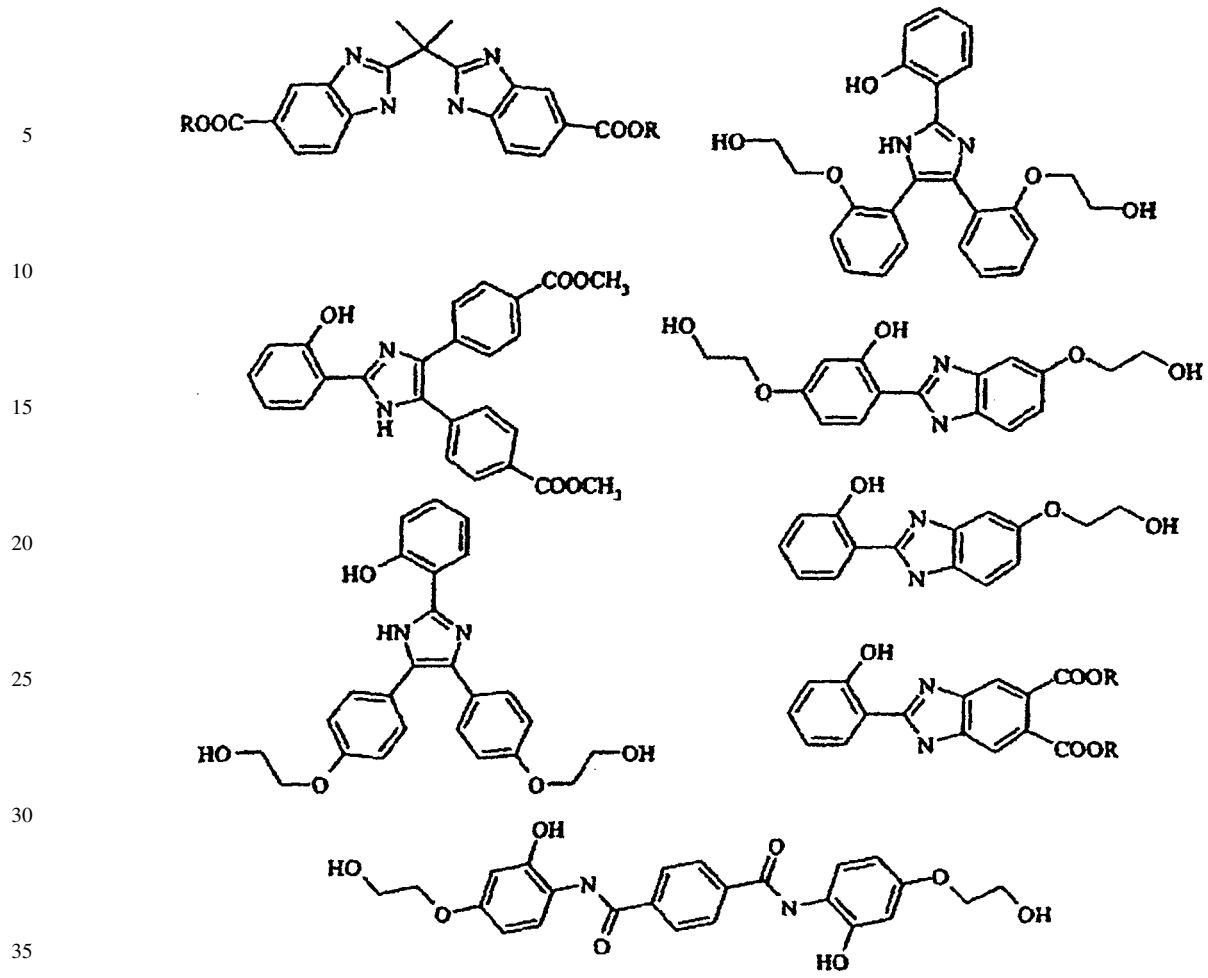
50

55

60

65





en las que R es independientemente un grupo H, alquilo, arilo, alquilo sustituido o heteroalilo.

11. El cierre de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el forro comprende un polímero termoplástico que comprende etileno acetato de vinilo (EVA), poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poli(tereftalato de etileno), una poliolefina o un compuesto del tipo meta(acrilato).

12. El cierre de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el cierre comprende un tapón a rosca.

13. Un cierre a rosca para una botella de poli(tereftalato de etileno), de manera que dicho cierre comprende un polímero y un compuesto secuestrante efectivo para capturar o reaccionar con acetaldehído en condiciones de sistema cerrado.

14. El cierre de la reivindicación 13, en el que el cierre comprende un compuesto secuestrante en una cantidad comprendida en el intervalo de 50 ppm a 2000 ppm.

15. Un cierre a rosca que posee una superficie interna y un forro dispuesto en contacto directo con la superficie interna, de manera que dicho forro comprende un polímero y un compuesto efectivo para capturar o reaccionar con acetaldehído en condiciones de sistema cerrado.

16. El cierre de la reivindicación 15, en el que el cierre comprende un compuesto secuestrante en una cantidad comprendida en el intervalo de 50 ppm a 2000 ppm.

17. Un envase que comprende un cierre y una botella de poli(tereftalato de etileno) que contiene un fluido y un espacio para vapores que se encuentra en contacto con el cierre y por encima del fluido, de manera que dicho cierre comprende un compuesto efectivo para capturar o reaccionar con acetaldehído en condiciones de sistema cerrado.

18. El envase de la reivindicación 17, en el que el fluido es agua sin gas o agua carbonatada.

19. El envase de la reivindicación 17 ó 18 que comprende un cierre según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la cantidad de secuestrante se encuentra en el intervalo de 50 ppm a 2000 ppm con respecto al peso del polímero del cierre.

ES 2 271 706 T3

20. Un envase que comprende un cierre y una botella de poli(tereftalato de etileno) que contiene un fluido y un espacio para vapores que se encuentra encima del fluido, de manera que dicho cierre comprende un forro que posee una superficie para vapores dispuesta en contacto directo con el espacio para vapores, de manera que dicho forro comprende un polímero y un compuesto efectivo para capturar o reaccionar con acetaldehído en condiciones de sistema cerrado.

21. El envase de la reivindicación 20, en el que el fluido es agua o agua carbonatada.

22. El envase de la reivindicación 20, en el que el compuesto secuestrante se mezcla con el polímero y el cierre es un tapón a rosca.

23. El envase de cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, que comprende un cierre según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

24. Un proceso para reducir los niveles de acetaldehído en el espacio para vapores localizado entre un cierre a rosca y un contenido introducido dentro de un contenedor de poli(tereftalato de etileno), que comprende cerrar herméticamente el contenedor de poli(tereftalato de etileno) con un cierre que comprende, bien un compuesto secuestrante efectivo para capturar o reaccionar con el acetaldehído situado en el espacio para vapores, o bien, que comprende un forro en contacto directo con el cierre y que comprende un compuesto secuestrante efectivo para capturar o reaccionar con el acetaldehído situado en el espacio para vapores.

25. El proceso de la reivindicación 24, en el que el contenedor es una botella.

26. El proceso de la reivindicación 24, en el que el compuesto secuestrante se mezcla con el cierre o con el forro.

27. Un proceso para reducir los niveles de acetaldehído en el espacio para vapores localizado entre un cierre, que mantiene herméticamente cerrado un contenedor de poli(tereftalato de etileno), y el contenido introducido en el contenedor de poli(tereftalato de etileno), que comprende la puesta en contacto de a) un vapor que comprende acetaldehído situado en el espacio para vapores con b) un cierre que comprende un compuesto efectivo para secuestrar acetaldehído y que secuestra continuamente acetaldehído del vapor a una temperatura menor que 50°C.

28. El proceso de la reivindicación 27, en el que la temperatura es menor que 40°C.