



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 907**

51 Int. Cl.:  
**C08L 67/02** (2006.01)  
**C08L 77/00** (2006.01)  
**C08K 3/00** (2006.01)  
**B32B 27/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07107460 .3**  
96 Fecha de presentación : **31.10.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1852467**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.11.2007**

54 Título: **Productos de envasado de múltiples capas.**

30 Prioridad: **08.11.2000 US 246834 P**  
**06.03.2001 US 273610 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.05.2011**

73 Titular/es: **VALSPAR SOURCING, Inc.**  
**901 3rd Avenue South, P.O. Box 1461**  
**Minneapolis, Minnesota 55440-1461, US**

72 Inventor/es: **Share, Paul E. y**  
**Pillage, Keith R.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 357 907 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

Productos de envasado de múltiples capas

5 En la industria del envasado existe un cambio progresivo hacia el uso de envases de material plástico. Esto se refiere tanto a los envases de bebidas, incluyendo bebidas carbonatadas, como a los envases de alimentos. En la técnica existe un deseo expreso, por lo que concierne a los alimentos, de poder emplear también los envases de material plástico para el almacenamiento de alimentos en conserva. En todos estos campos de aplicación, las insuficientes propiedades de barrera del material plástico y en particular su insuficiente capacidad de impedir el paso de gases, por ejemplo oxígeno y CO<sub>2</sub>, y de líquidos evaporados, tales como vapor de agua, etc., implican que serán demasiado cortas la duración  
10 útil de almacenaje y la durabilidad de los productos almacenados en los envases.

15 En la técnica se han propuesto diversas soluciones para resolver el problema anterior, pero las técnicas propuestas no han cumplido determinados requisitos de coste, en combinación con las propiedades de barrera, con el fin de que los envases de material plástico puedan emplearse satisfactoriamente en los sectores antes indicados. Los ejemplos de las soluciones propuestas en la técnica incluyen:

- materiales laminares en los que se combinan entre sí dos o más capas de material plástico y en los que el material de cada capa posee propiedades que reducen, por ejemplo, la penetración de los gases, la penetración de la luz o la penetración de la humedad;
- 20 • construcciones en las que, por ejemplo, un metal tal como aluminio se encapsula entre los materiales plásticos o forma, por ejemplo, la superficie interna del envase; y
- construcciones en las que se aplica interiormente, o en capas entre el material plástico, un material de barrera no metálico.

25 En la técnica también se conocen también soluciones en las que se mezclan materiales plásticos de tipos diferentes y después se moldean para formar envases. En este caso, por ejemplo, ya es conocido producir envases de material de plástico cuyo material plástico consiste en una mezcla de PET y poliamida. Véanse, por ejemplo, las patentes norteamericanas n.<sup>os</sup> 5.034.252, 5.281.360, 5.641.825 y 5.759.653. Lamentablemente, estos intentos han arrojado resultados insatisfactorios comercialmente.

30 Tras lo anterior se comprenderá que en la técnica se necesitan mejores envases de plástico que tengan aún mejores propiedades de barrera frente a gases tales como el oxígeno y el CO<sub>2</sub>. En la presente memoria se describen y reivindican tales envases y los materiales y métodos para preparar los mismos.

35 La presente invención se refiere a un producto de envasado de múltiples capas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

40 Las composiciones descritas en la solicitud son útiles como una capa de barrera en productos de envasado. Las composiciones comprenden generalmente una mezcla de (i) una resina de poliéster, preferiblemente una resina de poliéster aromática, tal como tereftalato de polietileno (PET) y (ii) un material poliamídico (por ejemplo, MXD6). La mezcla comprende además (iii) un material captor de oxígeno.

La presente invención se refiere también a envases (por ejemplo, envases formados por expansión de preformas) que tienen una parte de múltiples capas de formación del cuerpo, que incluye: una capa central, que comprende la mezcla antes mencionada; y capas interna y externa de una composición de polímero conformable. La presente solicitud describe también métodos de hacer tales envases.

45 La figura 1 es una vista en sección transversal de una preforma de tres capas, según esta invención;

La figura 2 es una vista en sección transversal de una preforma de cinco capas, según esta invención;

La figura 3 es una vista del alzado de un envase de tres capas de llenado en caliente, según esta invención;

50 La figura 4 es una vista fragmentaria ampliada y en sección, tomada a través de la pared lateral del envase de la figura 3, que muestra las tres capas;

La figura 5 una vista del alzado de un envase de cinco capas para salsa Ketchup, según esta invención; y

La figura 6 es una vista fragmentaria ampliada y en sección, tomada a través de la pared lateral del

envase de la figura 5, que muestra las cinco capas.

5 Las composiciones descritas en la presente solicitud son útiles como una capa de barrera en productos de envasado. Las composiciones comprenden generalmente una mezcla de (i) una resina de poliéster, preferiblemente una resina de poliéster aromática, tal como tereftalato de polietileno (PET) y (ii) un material poliamídico. La mezcla comprende además (iii) un material captor del oxígeno.

La mezcla comprende, adecuadamente, un poliéster conformable. Los poliésteres conformables adecuados para usarlos en la presente invención incluyen PET (por ejemplo, PET primario de calidad para botellas, PET de posconsumo (PC-PET), etc.), copolímero de dimetanolciclohexano-PET (PETG), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(tereftalato de butileno) (PBT), etc.

10 Son convenientes y están disponibles comercialmente los poliésteres del ácido ftálico basados en el ácido tereftálico o el ácido isoftálico. Los compuestos hidroxilos adecuados para estos polímeros incluyen típicamente etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol y 1,4-di-(hidroximetil)ciclohexano.

15 Los poliésteres adecuados para usarlos en la presente invención tienen, típicamente, una viscosidad intrínseca comprendida en el intervalo de 0,6 a 1,2 y más particularmente de 0,7 a 1,0 (para una mezcla 60/40 de disolvente de fenol/tetra-cloroetano). Para el PET un valor de 0,6 de viscosidad intrínseca corresponde aproximadamente a la viscosidad de un peso molecular medio de 36.000 y un valor de 1,2 de viscosidad intrínseca a la viscosidad de un peso molecular medio de 103.000.

20 En general, los poliésteres adecuados pueden incluir enlaces entre polímeros, cadenas laterales y grupos terminales no relacionados con los precursores esenciales de los poliésteres simples especificados anteriormente.

La mezcla también comprende, adecuadamente, un material poliamídico. Pueden usarse tanto poliamidas aromáticas como alifáticas. También pueden usarse copolímeros de poliamidas y otros polímeros.

25 Un polímero formado por la polimerización de meta-xililendiamina ( $H_2NCH_2-m-C_6H_4-CH_2NH_2$ ) con ácido adípico ( $HO_2C(CH_2)_4CO_2H$ ), por ejemplo un producto fabricado y vendido por Mitsubishi Chemicals, Japón, bajo la denominación MXD-6 (por ejemplo, grados 6001 y 6007), es una poliamida aromática preferida.

30 Otras poliamidas adecuadas incluyen, por ejemplo, nailon (por ejemplo, nailon-6,6), GRIVORY (por ejemplo, GRIVORY G16, G21, que son copoliamidas que tienen unidades alifáticas lineales y componentes similares a anillos aromáticos, comercializadas por EMS-Chemie Inc.) y VERSAMID (una poliamida alifática usada típicamente como resina de tintas y comercializada por Cognis Corporation).

La proporción de poliamida con relación al poliéster puede variarse, teniendo en cuenta sobre todo el uso al que vaya destinado el envase.

35 En una realización, la composición utilizada en la presente solicitud comprende una mezcla de un material de tereftalato de polietileno y un material poliamídico, en donde la mezcla comprende preferiblemente menos del 70% en peso de material de tereftalato de polietileno. Para esta realización, la mezcla comprende más preferiblemente entre el 10 y el 70% en peso de material de tereftalato de polietileno y, lo más preferiblemente, entre 20 y 60% en peso de material de tereftalato de polietileno.  
40 Asimismo, para esta realización, la mezcla comprende preferiblemente entre el 30 y el 60% en peso de material poliamídico y, lo más preferiblemente, entre 40 y 55% en peso de material poliamídico.

45 En otra realización, la composición utilizada en la presente solicitud comprende una mezcla de poliéster y una poliamida en donde la mezcla comprende preferiblemente más del 40% en peso de material poliamídico. Para esta realización, la mezcla comprende preferiblemente más del 30% en peso de poliéster, más preferiblemente entre el 40 y el 70% en peso de poliéster y, lo más preferiblemente, entre el 45 y el 70% en peso de poliéster. Asimismo, para esta realización, la mezcla comprende preferiblemente entre el 40 y el 55% en peso de material poliamídico.

50 La mezcla también comprende un material captor del oxígeno. Sin querer ceñirse a la teoría, se cree que los materiales adecuados captadores del oxígeno forman complejos metálicos activos que tienen capacidad de ligarse con el oxígeno. De esta manera, se cree que el material captor del oxígeno puede dotar a la composición de mejores propiedades de barrera frente al oxígeno.

55 Se cree que una gran diversidad de compuestos metálicos y orgánicos proporciona eficazmente el efecto captor del oxígeno, y el compuesto apropiado puede seleccionarse basándose en su coste y en su compatibilidad con los polímeros de la mezcla. Una realización preferida es un metal de transición o un complejo de metales seleccionados entre las series de transición primera, segunda y tercera de la tabla periódica, tales como hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. En otra realización preferida el compuesto metálico comprende cobre, manganeso o cinc. Los materiales

- 5 captadores del oxígeno adecuados para usarlos en esta invención incluyen: polvo de aluminio; carburo de aluminio; cloruro de aluminio; polvo de cobalto; óxido de cobalto; cloruro de cobalto; polvo de antimonio; óxido de antimonio; triacetato de antimonio; cloruro de antimonio III; cloruro de antimonio V; hierro; hierro electrolítico; óxido de hierro; platino; platino sobre alúmina; paladio; paladio sobre alúmina; rutenio; rodio; cobre; óxido de cobre; níquel, y nanopartículas metálicas mezcladas (por ejemplo, nanopartículas de óxidos de hierro y cobalto). Las nanopartículas adecuadas tienen un tamaño medio de partícula de menos de unos 200 nm, preferentemente de menos de unos 100 nm, y más preferentemente comprendido entre 5 y 50 nm.
- 10 Sin querer ceñirse a la teoría, actualmente se cree que una posible ventaja que pueden tener las nanopartículas metálicas mezcladas es que la ferrita de cobalto experimenta una transferencia interna de carga, del cobalto al hierro, bajo la iluminación de una lámpara halógena de tungsteno. Como parte del proceso de soplado de botellas comerciales, las preformas a veces son calentadas bajo irradiación directa de lámparas halógenas de cuarzo. Aunque los captadores del tipo de la ferrita de cobalto pueden absorber oxígeno tras su formación con la poliamida, se espera que la actividad captora aumente
- 15 substancialmente como consecuencia de la intensa iluminación durante la formación de la botella. Además, las nanopartículas de ferrita de cobalto se preparan en forma de material nanocristalino. Se supone que la escala nanométrica de las partículas puede hacerlas adecuadas para usarlas en envases incoloros, ópticamente transparentes, y que su estructura cristalina puede proporcionar mayor actividad que las sales de disolución de los propios iones.
- 20 Un experto en la técnica puede determinar sin mucha dificultad la concentración que es adecuada en cada mezcla, pero en general estará comprendida en el intervalo de 50 a 10.000 ppm (partes por millón) en peso, y más preferentemente de 50 a 1.000 ppm. El límite superior viene dictado por factores tales como la economía, la toxicidad, la claridad y el color.
- 25 Existen muchas construcciones posibles de preformas y envases de múltiples capas, cada una de las cuales puede adaptarse para un producto y/o proceso de fabricación particular. Se proporcionarán algunos ejemplos representativos.
- Una construcción adecuada de tres capas comprende una capa de barrera central dispuesta entre capas interna y externa. Por ejemplo, la construcción de tres capas de la pared lateral puede comprender capas interna y externa de PET (por ejemplo, PET primario, substancialmente); y una
- 30 capa central que incluya una mezcla de (i) uno o más poliésteres (por ejemplo, PET, PC-PET, PETG, PEN, PBT), (ii) una o más poliamidas (por ejemplo, MXD-6), y (iii) opcionalmente, uno o más materiales captadores del oxígeno (por ejemplo, cobalto).
- Una estructura adecuada de cinco capas puede tener capas intermedias interna y externa, relativamente delgadas, que aporten buenas propiedades de barrera frente al oxígeno, sin pérdida de
- 35 claridad. Las capas de PET interna y externa, relativamente más gruesas, proporcionarían la resistencia y claridad necesarias. Una fina capa central, según se ha descrito anteriormente, proporciona el necesario efecto barrera, a un precio competitivo y con activación acelerada. Las capas intermedias interna y externa adecuadas para esta realización pueden comprender capas de barrera frente al oxígeno, tales como EVOH, PEN, poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), nailon 6, MXD-6, LCP (polímero de cristal líquido - *liquid crystal polymer*), nailon amorfo, poliacrilonitrilo (PAN), estireno acrilonitrilo (SAN), y captadores activos tales como AMOSORB, de BP/AMOCO.
- 40 Una estructura alternativa de cinco capas puede tener capas de PET interna y externa, capas intermedias de PC-PET interna y externa, y una fina capa central según se ha descrito anteriormente. La ventaja de esta realización es que el PC-PET puede encapsularse eficazmente en la botella y que no entre en contacto directo ni con el producto, ni con el usuario.
- 45 En las realizaciones preferidas, la capa central tiene un espesor de entre alrededor de 1 y 10, más preferiblemente entre alrededor de 2 y 8 y, lo más preferiblemente, entre alrededor del 3 y el 6 por ciento del espesor de pared total.
- 50 El envase de la presente invención puede usarse para proporcionar buenas propiedades de barrera frente a los gases (por ejemplo, oxígeno y/o CO<sub>2</sub>) a productos tales como refrescos carbonatados. Es útil particularmente para envasar productos tales como la cerveza, porque la cerveza pierde rápidamente su sabor debido a la migración del oxígeno hacia el interior de la botella. Esto es cierto también para productos tales como los productos cítricos, los productos basados en tomate, y la carne envasada asépticamente.
- 55 En realizaciones preferidas, las mezclas de la presente invención presentan menos del 15% de pérdida de CO<sub>2</sub> durante un período de 7,5 semanas, cuando se forman botellas de bebida de diez onzas (295 ml) constituidas por tres capas (PET-Mezcla-PET) con un espesor total de pared de 0,051 cm y una capa central del 5% del espesor total de la pared y cuando se ensayan según se describe en los Ejemplos 1 a 3. Más preferentemente, la pérdida de CO<sub>2</sub> durante ese mismo período es menor del
- 60 12% y aún más preferentemente es menor del 10%.

En realizaciones preferidas, las mezclas de la presente invención presentan menos de 0,02 cm<sup>3</sup>/envase/día de transmisión de O<sub>2</sub> cuando se forman botellas de bebida de diez onzas (295 ml) constituidas por tres capas (PET-Mezcla-PET) con un espesor total de pared de 0,051 cm y una capa central del 5% del espesor total de la pared y cuando se ensayan según se describe en los Ejemplos 1 a 3. Más preferentemente, la transmisión de O<sub>2</sub> durante ese mismo período es menor de 0,01 cm<sup>3</sup>/envase/día y aún más preferentemente es menor de 0,005 cm<sup>3</sup>/envase/día.

Las **figuras 1 y 2** muestran dos estructuras alternativas de preformas de múltiples capas, y las **figuras 3 a 6** muestran dos estructuras alternativas de envases, útiles en la presente invención.

La **figura 1** muestra una preforma **70** de tres capas, substancialmente amorfa y transparente, que tiene un extremo superior abierto **71** con una terminación de cuello que incluye roscas exteriores **72** y un ala cilíndrica **73**. Debajo del ala del cuello hay una parte de cuerpo **74**, substancialmente cilíndrica, que acaba en un extremo inferior cerrado semiesférico **75**.

La construcción de tres capas de la pared lateral incluye una capa externa **76**, una capa central **77** y una capa interna **78**. A modo de ejemplo, las capas (**78** y **76**) interna y externa (exterior) pueden ser de PET primario de calidad para botellas, mientras que la capa central **77** comprende la composición de la mezcla de esta invención. En una parte inferior de formación de la base de la preforma puede formarse, opcionalmente, una estructura de cinco capas mediante una última descarga de PET primario que vacíe la boquilla de inyección de la composición de la mezcla (de modo que se llene con PET primario para la preparación de la preforma siguiente). La última descarga **79** de PET primario forma una estructura de cinco capas alrededor del bebedero, y en este caso el PET primario se extiende por el exterior de la preforma en la zona del bebedero. Las dimensiones y los espesores de las paredes de la preforma mostrados en la **figura 1** no están a escala. Puede usarse cualquier número de construcciones diferentes de preformas.

Las **figuras 3 y 4** muestran un envase de tres capas representativo que puede moldearse por soplado a partir de una preforma similar a la mostrada en la **figura 1**. El envase **110** incluye un extremo superior abierto **111**, una pared lateral **112** substancialmente cilíndrica, y un extremo inferior cerrado **113**. El envase incluye la misma terminación de cuello **114** y ala **115** de la preforma que no se expanden durante el moldeo por soplado. La pared lateral incluye una parte expandida de hombro **116** que aumenta de diámetro respecto a una parte de panel cilíndrica **117**, la cual incluye una pluralidad de paneles de vacío **118** alargados verticalmente y dispuestos simétricamente. Los paneles de vacío se diseñan de modo que se desplacen hacia dentro para atenuar el vacío que se produce durante el enfriamiento del producto contenido en el envase cerrado herméticamente. De nuevo, esta construcción de envase sólo se da a modo de ejemplo y la invención no se limita a ninguna estructura particular de envase. La **figura 4** muestra la construcción de tres capas de la pared lateral que incluye una capa interna **120**, una capa central **121** y una capa externa **122**. A modo de ejemplo, las capas interna y externa (**120** y **122**) pueden ser de PET primario de calidad para botellas, mientras que la capa central **121** se hace de la composición de la mezcla de esta invención.

La **figura 2** muestra una preforma alternativa **90** de cinco capas. De nuevo, la preforma incluye un extremo superior abierto **91**, una terminación de cuello con roscas **92** y ala **93**, y una parte de formación del cuerpo **94** con un extremo inferior cerrado **95**. La construcción de cinco capas de la pared lateral incluye una capa externa **96**, una primera capa intermedia **97**, una capa central **98**, una segunda capa intermedia **99** y una capa interna **100**, dispuestas en orden consecutivo. A modo de ejemplo, las capas interna y externa **96** y **100** pueden ser de PET primario de calidad para botellas, mientras que las capas intermedias **97** y **99** son de un material de PC-PET o de un buen material de barrera frente al oxígeno, tal como EVOH, y la capa central **98** se hace de la composición de la mezcla de esta invención. De nuevo, en la base puede haber opcionalmente una última descarga de PET primario **101** que vacíe la boquilla.

Las **figuras 5 y 6** muestran un envase representativo de salsa Ketchup, que puede moldearse por soplado a partir de una preforma de cinco capas similar a la de la **figura 2**. De nuevo, los detalles de la construcción de la preforma y del envase no son críticos y pueden precisarse variaciones en la construcción de la preforma para moldear por soplado el envase de la **figura 5**. El envase de salsa Ketchup **130** incluye un extremo superior abierto **131**, una terminación de cuello **132** con ala de cuello **133**, una parte de hombro **134** que aumenta de diámetro, y una parte de panel **135** que conecta con una base **136**. Como se muestra en la **figura 6**, la construcción de cinco capas de la pared lateral incluye una capa interna **137**, una primera capa intermedia **138**, una capa central **139**, una segunda capa intermedia **140** y una capa externa **141**. A modo de ejemplo, las capas interna y externa **137** y **141** pueden ser de PET primario de calidad para botellas, la capa central puede ser de la composición de la mezcla de la presente invención, y las capas intermedias **138** y **140** pueden ser de un material de PC-PET o de un buen material de barrera frente al oxígeno, tal como EVOH.

Para hacer los envases de la presente invención se han puesto en práctica varios métodos diferentes.

En un método se prepara un envase de múltiples capas: (i) disponiendo un material de la mezcla de la

capa central de la presente invención; (ii) disponiendo un material de las capas interna y externa de un polímero conformable adecuado; (iii) coinyectando el material de la mezcla de la capa central y los materiales de las capas interna y externa para conformar una preforma de múltiples capas; y (iv) calentando y expandiendo la preforma para formar el envase.

- 5 En un método alternativo se prepara un envase de múltiples capas: (i) disponiendo un material de la mezcla de la capa central de la presente invención; (ii) disponiendo un material de las capas interna y externa de un polímero conformable adecuado; (iii) extruyendo un tubo parísón de múltiples capas que tenga las capas interna y externa de un polímero conformable adecuado y un material de la mezcla de la capa central de la presente invención; (iv) afianzando el tubo parísón en un molde de cavidad acanalada; (v) soplando el parísón contra la cavidad; y (vi) recortando el envase moldeado.
- 10

Los ejemplos siguientes se ofrecen para facilitar la comprensión de la presente invención y no están elaborados de modo que limiten el alcance de la misma. A no ser que se indique lo contrario, todos los componentes y porcentajes se dan en peso.

A continuación, se resumen las realizaciones específicas de la presente solicitud:

- 15 1. Una composición utilizada según la presente solicitud, que comprende una mezcla de:
- un material de tereftalato de polietileno; y
- más del 40% en peso de un material poliamídico, en donde la mezcla comprende menos del 70% en peso de material de tereftalato de polietileno y 50-10000 ppm en peso de un material captor de oxígeno.
- 20 2. La composición del punto 1, en la que la composición comprende entre 40 y 55% en peso de material poliamídico.
3. La composición del punto 1, en la que la composición comprende entre 10 y 70% en peso de PET.
4. La composición del punto 1, en la que la composición comprende entre 20 y 60% en peso de PET.
- 25 5. La composición del punto 1, en la que el material captor de oxígeno forma complejos de metal activo que tienen capacidad de ligarse con oxígeno para conferir a la composición mejores propiedades de barrera frente al oxígeno.
6. La composición del punto 1, en la que el material captor de oxígeno comprende cobalto.
7. La composición del punto 1, en la que el material captor de oxígeno comprende nanopartículas metálicas mezcladas.
- 30 8. La composición del punto 1, que comprende además PEN.
9. Una composición utilizada según la presente solicitud, que comprende una mezcla de:
- un poliéster; y
- una poliamida, en la que la mezcla comprende más del 40% en peso de material poliamídico y 50-10000 ppm en peso de un material captor de oxígeno.
- 35 10. La composición del punto 9, en la que la mezcla comprende más del 30% en peso del poliéster.
11. La composición del punto 9, en la que la mezcla comprende entre 40 y 70% en peso del poliéster.
12. La composición del punto 9, en la que la mezcla comprende entre 45 y 70% en peso del poliéster.
13. La composición del punto 9, en la que la mezcla comprende entre 40 y 55% en peso del material de poliamida.
- 40 14. La composición del punto 9, en la que el material captor de oxígeno forma complejos de metal activo que tienen capacidad para ligarse con oxígeno para conferir a la composición mejores propiedades de barrera frente al oxígeno.
15. La composición del punto 9, en la que el material captor de oxígeno comprende cobalto.
- 45 16. La composición del punto 9, en la que el material captor de oxígeno comprende nanopartículas metálicas mezcladas.
17. La composición del punto 9, en la que la mezcla presenta menos del 15% de pérdida de CO<sub>2</sub> durante un período de 7,5 semanas, cuando se forman botellas de bebida de 295 ml constituidas por tres capas (PET-Mezcla-PET) con un espesor total de pared de 0,051 cm y una capa central del 5%

- del espesor total de la pared.
18. La composición del punto 9, en la que la mezcla presenta menos de 0,02 cm<sup>3</sup>/envase/día de transmisión de O<sub>2</sub> cuando se forman botellas de bebida de 295 ml constituidas por tres capas (PET-Mezcla-PET) con un espesor total de pared de 0,051 cm y una capa central del 5% del espesor total de la pared.
19. Una preforma para la expansión en un cuerpo de envase de plástico hueco, teniendo la preforma una porción de formación de cuerpo de múltiples capas, que incluye:
- una capa central que comprende la composición del punto 1; y
  - unas capas interior y exterior de una composición de polímero conformable.
20. La preforma del punto 19, en la que la composición de polímero conformable comprende tereftalato de polietileno.
21. La preforma del punto 19, en la que la preforma se ha expandido hacia un cuerpo de envase de plástico hueco.
22. La preforma expandida del punto 21, en la que la capa central tiene un espesor medio de entre 1 y 10 por ciento del espesor total del cuerpo.
23. Una preforma para la expansión en un cuerpo de envase de plástico hueco, teniendo la preforma una parte de múltiples capas de formación del cuerpo, que incluye:
- una capa central, que comprende la composición del punto 9; y
  - capas interior y exterior de una composición de polímero conformable.
24. La preforma del punto 23, en la que la composición de polímero conformable comprende tereftalato de polietileno.
25. La preforma del punto 24, en la que la preforma se ha expandido en un cuerpo de envase de plástico hueco.
26. La preforma expandida del punto 25, en la que la capa central tiene un espesor medio de entre 1 y 10 por ciento del espesor total del cuerpo.
27. Un envase que tiene un cuerpo de múltiples capas de plástico hueco, que incluye:
- una capa central que comprende la composición del punto 1; y
  - capas interior y exterior de un polímero conformable.
28. El envase del punto 27, en el que la capa central tiene un espesor de entre alrededor de 2 y 8 por ciento del espesor de pared total.
29. El envase del punto 28, en el que las capas interior y exterior comprenden PET primario y que comprende además capas intermedias interior y exterior de un polímero seleccionado del grupo que comprende EVOH, PEN, PVDC, nailon 6, MXD-6, LCP, nailon amorfo, PAN, SAN y AMOSORB y PC-PET.
30. Un envase que tiene un cuerpo de múltiples capas de plástico hueco, que incluye:
- una capa central que comprende la composición del punto 9; y
  - capas interior y exterior de un polímero conformable.
31. El envase del punto 30, en el que la capa central tiene un espesor de entre alrededor de 2 y 8 por ciento del espesor de pared total.
32. El envase del punto 31, en el que las capas interior y exterior comprenden PET primario y que comprende además capas intermedias interior y exterior de un polímero seleccionado del grupo que comprende EVOH, PEN, PVDC, nailon 6, MXD-6, LCP, nailon amorfo, PAN, SAN y AMOSORB y PC-PET.
33. Un método utilizado según la presente solicitud para producir un envase con una pared de múltiples capas, que comprende los pasos:
- proporcionar un material de mezcla de capa central del punto 1;

proporcionar un material de capa interior y exterior de un polímero conformable;  
 coinyectar el material de mezcla de capa central y los materiales de capa interior y exterior para formar una preforma de múltiples capas; y  
 expandir la preforma para configurar un envase.

5 34. Un método utilizado según la presente solicitud para producir un envase que tiene una pared de múltiples capas, que comprende los pasos de:

proporcionar un material de mezcla de capa central del punto 1;

proporcionar un material de capa interior y exterior de un polímero conformable;

10 extruir un tubo parísón de múltiples capas que tiene capas interior y exterior de un polímero conformable y un material de mezcla de capa central del punto 1;

sujetar el tubo parísón en un molde de cavidad hueca;

soplar el parísón contra la cavidad; y

recortar el envase moldeado.

**EJEMPLOS**

15 **Ejemplos 1 y Ejemplos de Referencia 2 y 3**

Los ejemplos 1 y los ejemplos de referencia 2 y 3 ilustran las propiedades de barrera de varios envases de múltiples capas. Las preformas de envases de refrescos carbonatados (CSD – *carbonated soft drinks*) de diez onzas (295 ml) se coinyectaron en una prensa Arburg provista de una unidad Kortec de coinyección y se moldearon por soplado de extensión en una unidad Sidel de moldeo por soplado.

20

Para la capa central de las preformas se utilizaron los materiales indicados en la Tabla 1 mezclándolos a 275-280 °C y 100 rpm en un extrusor de doble tornillo, del modelo ZSK-25 fabricado por Werner and Pfleiderer Corporation, y se granularon bajo refrigeración por aire. Para cada fórmula se mezclaron de 4,5 a 6,8 kg de resina, aproximadamente. Antes de su utilización, los materiales a usar de PET, PEN y MXD6 se secaron a 121°C en un desecador Conair.

25

Se inyectaron y se moldearon por soplado de extensión entre veinte y cincuenta preformas. Cada preforma tenía una capa central de la composición descrita en la Tabla 1 y unas capas de PET interna y externa. El espesor de la capa central era aproximadamente el 5% del espesor total de la pared del envase que era de 0,051 cm.

30 Se incluyeron los ejemplos C1 y C2 a efectos de comparación.

<b>Tabla 1</b>				
<b>Composición de materiales</b>				
<b>Ejemplo</b>	<b>PET<sup>1</sup></b>	<b>MXD6<sup>2</sup></b>	<b>PEN<sup>3</sup></b>	<b>Cobalto<sup>4</sup></b>
	<b>% en peso</b>	<b>% en peso</b>	<b>% en peso</b>	<b>% en peso</b>
1	46,00	53,95		0,05
<b>Referencia 2</b>	46,00	54,00		
<b>Referencia 3</b>	50,00	25,00	25,00	
C1	100,00			
C2		100,00		

<sup>1</sup> Se usó Eastapak 9663 PET suministrado por Eastman Chemical.

<sup>2</sup> Se usó MLXD6 Grado 6007 suministrado por Mitsubishi Gas Corporation.

<sup>3</sup> Se usó Hypertuf 92004 PEN suministrado por Shell Chemical.

<sup>4</sup> Se usó Neodecanoato de Cobalto suministrado por OMG Americas.

5 Las mediciones de la transmisión de CO<sub>2</sub> se realizaron en un sistema de medición de la presión controlado por ordenador. Las botellas se roscaron en un distribuidor de gas y se cargaron con 4 atmósferas de gas CO<sub>2</sub> y se mantuvieron a temperatura y humedad ambiente durante el período de 7½ semanas. Cada botella de ensayo se monitorizó con un transductor independiente de presión y se midió y registró periódicamente la presión mediante un programa automático de adquisición de datos.

Las mediciones de la transmisión de O<sub>2</sub> se realizaron en un equipo Mocon Oxtran 2/20 Modelo ML y SM, que se adaptó para usarlo con botellas de 10 onzas (295 ml), y se llevaron a cabo a temperatura y humedad ambientes. Las botellas se acondicionaron durante 24 a 48 horas antes de cada medición.

<b>Tabla 2</b>		
<b>Permeabilidad – envases de 295 ml</b>		
<b>Ejemplo</b>	<b>Pérdida de CO<sub>2</sub> en %</b>	<b>Transmisión de O<sub>2</sub> (cm<sup>3</sup>/envase/día)</b>
1	No ensayado	0,0021
Referencia 2	7,7	0,0096
Referencia 3	11,1	0,0168
C1	24,7	0,0296
C2	7,0	0,0085

10

Las velocidades de transmisión de O<sub>2</sub> determinadas para los ejemplos 1 y el ejemplo de referencia 2 fueron idénticas inmediatamente después de producidas las botellas. Después de unos 30 días a temperatura y humedad ambientes, el efecto captor del Ejemplo 1 redujo la velocidad de transmisión de O<sub>2</sub> al nivel mínimo de sensibilidad del sistema Mocon ML.

15 Como es evidente a partir de los datos de la Tabla 2, las mezclas mostraron una característica de barrera tanto frente al O<sub>2</sub> como frente al CO<sub>2</sub> que fue significativamente mayor de lo que se hubiera esperado basándose en la proporción de MXD6 exclusivamente. En el caso del Ejemplo 1, la permeabilidad respecto al O<sub>2</sub> difiere de la del material barrera puro en un 13 por ciento, mientras que la proporción de MXD6 difiere aproximadamente en un factor 2.

20 **Ejemplos 4 a 6**

Los Ejemplos 4 a 6 ilustran otras mezclas que se cree que son adecuadas para usarlas en las preformas y los envases de la presente invención.

<b>Tabla 3</b>				
<b>Composición de materiales</b>				
<b>Muestra</b>	<b>PET<sup>1</sup> % en peso</b>	<b>MXD6 - 6001<sup>2</sup> % en peso</b>	<b>MXD6 – 6007<sup>3</sup> % en peso</b>	<b>HDPE<sup>4</sup> % en peso</b>
Referencia 4	65	15		20
Referencia 5	60		30	10
Referencia 6	60	30		10

<sup>1</sup> Se usó Eastapak 9663 PET suministrado por Eastman Chemical.

25

<sup>2</sup> Se usó MXD6 Grado 6001 suministrado por Mitsubishi Gas Corporation.

<sup>3</sup> Se usó MXD6 Grado 6007 suministrado por Mitsubishi Gas Corporation.

<sup>4</sup> Se usó Exxon Escoreno HDPE suministrado por Exxon.

**Ejemplo de referencia 7**

Preparación de las Nanopartículas de Ferrita de Cobalto

5 Se preparó una solución de 5,40 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 2,38 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 200 ml de HPLC grado  $\text{H}_2\text{O}$  y se añadió, gota a gota durante un período de 5 minutos, a una disolución agitada de 8,0 g de NaOH en HPLC grado  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente. La disolución y el precipitado marrón resultante se cubrieron con un vidrio de observación y se calentaron hasta su ebullición durante una hora. Se enfrió la solución a temperatura ambiente, se vertió la solución sobrenadante del precipitado marrón y se lavó una vez con agua el precipitado. Se recoció la ferrita de cobalto a 250 °C en un horno durante 24 horas y el sólido negro resultante se trituró en un mortero hasta formar un polvo fino.

10 **Ejemplo de referencia 8**

15 Se mezclaron vigorosamente 3,78 g de ferrita de cobalto con 5,4 kg de Eastapak 9663 PET de Eastman que se habían secado previamente en un desecador Conair. A esta mezcla se añadieron 2,72 kg de MXD6 6001 de Mitsubishi y 0,9 kg de Escoreno 6704 HDPE de Exxon. La mezcla se fundió, combinó y granuló en un extrusor de doble tornillo, de Werner and Pfleiderer, a 275 °C con una velocidad aproximada de 13,6 kg/hora. El material resultante se almacenó bajo nitrógeno.

**REIVINDICACIONES**

1. Producto de envasado de múltiples capas que comprende una capa de barrera que consta de una composición que comprende una mezcla de:
  - (i) una resina de poliéster
  - 5 (ii) más del 40% en peso de material de poliamida, y
  - (iii) 50-1000 ppm en peso de un material captor de oxígeno.
2. Producto de envasado de múltiples capas según la reivindicación 1, en el que la resina de poliéster es un material de tereftalato de polietileno; y en el que la mezcla comprende menos del 60% en peso de material de tereftalato de polietileno.
- 10 3. Producto de envasado de múltiples capas según la reivindicación 2, en el que la composición comprende entre 40 a 55% en peso de material poliamídico.
4. Producto de envasado de múltiples capas según la reivindicación 1 o 2, en el que el material de poliamida es MXD6.
- 15 5. Producto de envasado de múltiples capas según la reivindicación 2, en el que la composición comprende entre 10 y menos del 60% en peso de PET.
6. Producto de envasado de múltiples capas según la reivindicación 2, en el que la composición comprende entre 20 y menos de 60% en peso de PET.
7. Producto de envasado de múltiples capas según la reivindicación 1, en el que el material captor de oxígeno forma complejos de metal activo que tienen la capacidad de ligarse con oxígeno para conferir a la composición mejores propiedades de barrera frente al oxígeno.
- 20 8. Producto de envasado de múltiples capas según la reivindicación 1, en el que el material captor de oxígeno comprende cobalto.
9. Producto de envasado de múltiples capas según la reivindicación 1, en el que el material captor de oxígeno comprende nanopartículas de metal mezcladas.
- 25 10. Producto de envasado de múltiples capas según la reivindicación 2, que comprende además PEN.
11. Producto de envasado de múltiples capas según la reivindicación 1, en el que la mezcla comprende más del 30% en peso del poliéster.
12. Producto de envasado de múltiples capas según la reivindicación 1, en el que la mezcla presenta menos del 15% de pérdida de CO<sub>2</sub> durante un período de 7,5 semanas cuando se forman botellas de bebida de 295 ml constituidas por tres capas (PET-Mezcla-PET) con un espesor total de pared de 0,051 cm y una capa central del 5% del espesor total de la pared.
- 30 13. Producto de envasado de múltiples capas según la reivindicación 1, en el que la mezcla presenta menos de 0,02 cm<sup>3</sup>/envase/día de transmisión de O<sub>2</sub> cuando se forman botellas de bebida de 295 ml constituidas por tres capas (PET-Mezcla-PET) con un espesor total de pared de 0,051 cm y una capa central del 5% del espesor total de la pared.
- 35

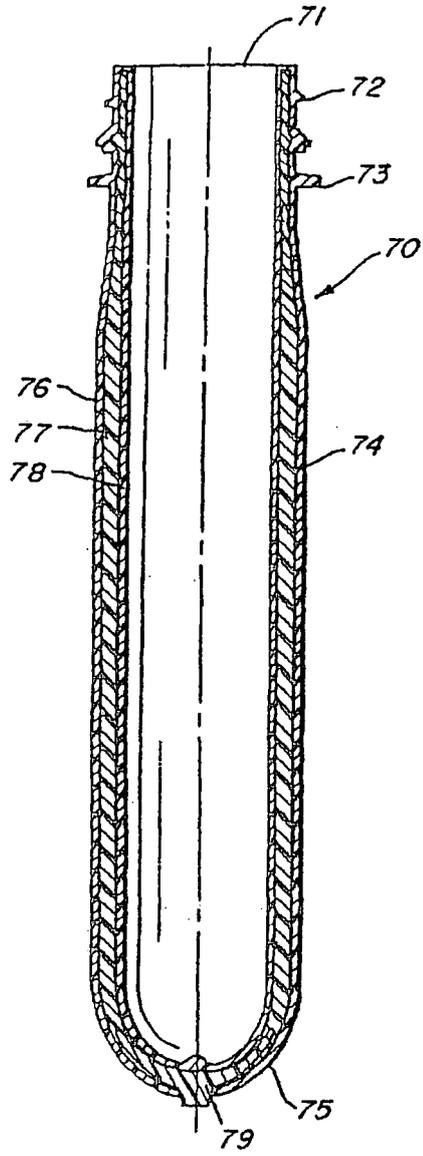


Fig. 1

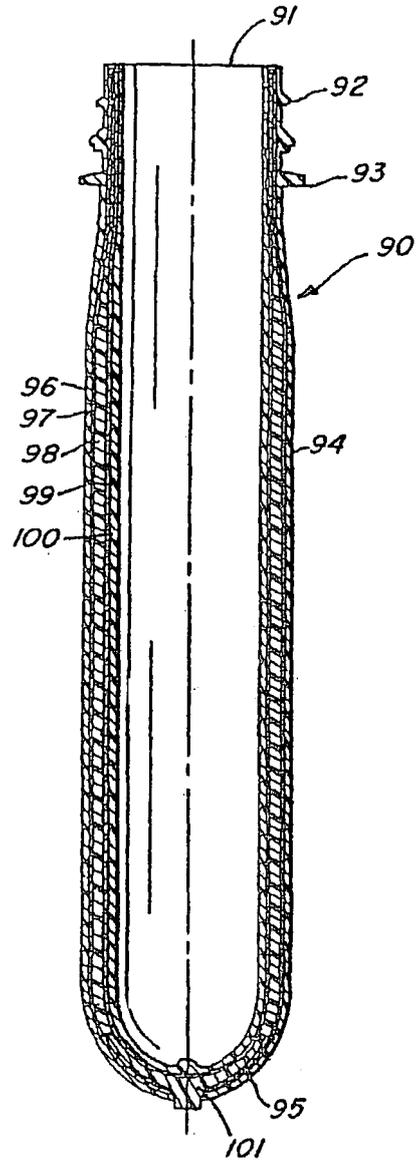


Fig. 2

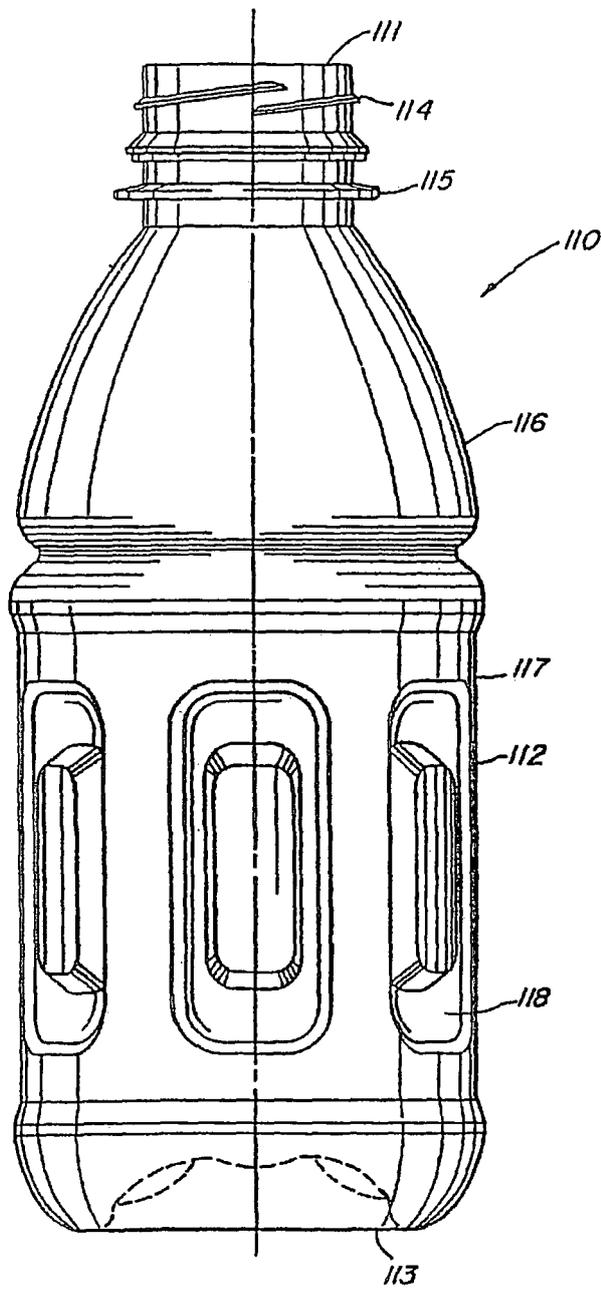


Fig. 3

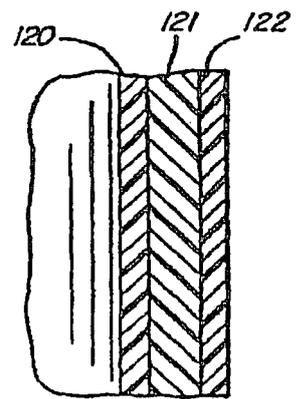


Fig. 4

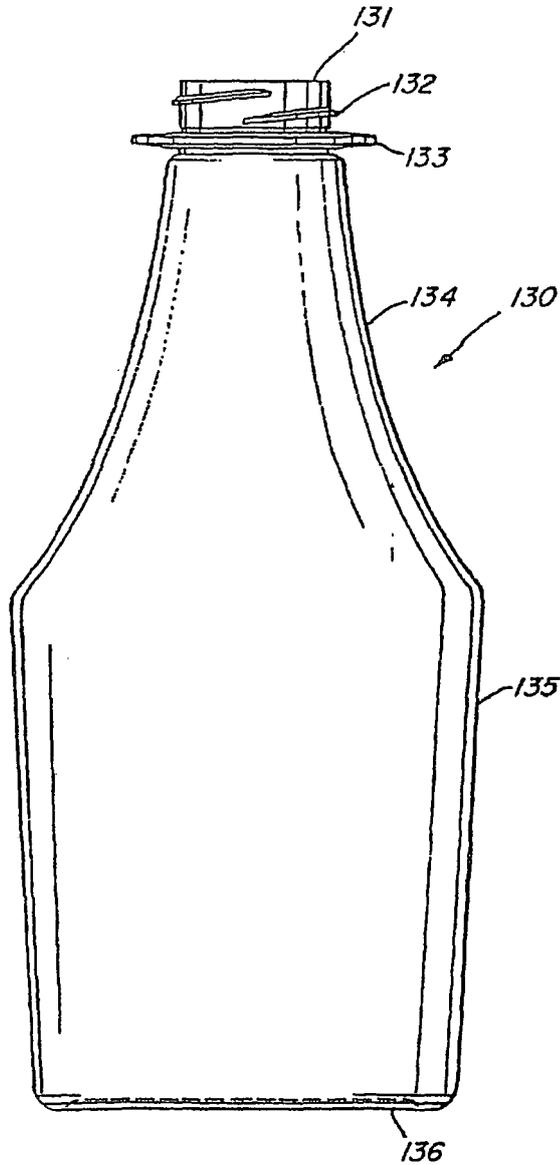


Fig. 5

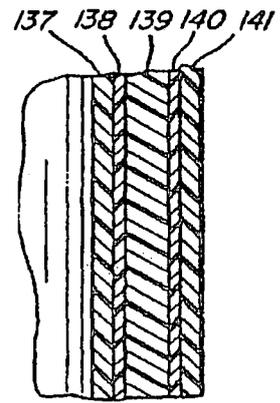


Fig. 6