



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 917**

51 Int. Cl.:
C08K 3/22 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08013526 .2**
96 Fecha de presentación : **28.07.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2151472**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.02.2010**

54 Título: **Composición de resina para envases para alimentos.**

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: **Sociedad Anónima Minera
Catalano-Aragonesa (SAMCA)
Independencia, 21 - 3º
50001 Zaragoza, ES**

72 Inventor/es: **Leza Roa, Fortun;
Bergegal Lapresta, Luisa;
Sánchez de Andrés, Alberto y
Caballero López, Miguel Ángel**

74 Agente: **Azagra Sáez, María Pilar**

ES 2 357 917 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

Composición de resina para envases para alimentos.

Antecedentes técnicos

5 Los requisitos que se exigen a los envases para alimentos son cada vez mayores. Por ejemplo, la sensibilización de los consumidores sobre aspectos relacionados con la salud está creciendo significativamente. Así pues, estos aspectos de salud han de considerarse cuidadosamente a la hora de elegir los materiales a utilizar en los envases para alimentos, además de tener en cuenta los distintos requisitos nacionales. Asimismo, con frecuencia se precisa que el envase sea hermético para evitar, por ejemplo, la rápida oxidación del alimento envasado o la pérdida de gas en el caso de bebidas carbonatadas.

10 Además, en lo que respecta, por ejemplo, a los productos lácteos, es necesario proteger el alimento de los efectos negativos de la radiación luminosa visible y de la de la región ultravioleta (UV) respectivamente. Especialmente crítica es la luz visible con una longitud de onda por debajo de 550nm, que favorece la fotooxidación de vitaminas como la riboflavina o de aminoácidos como la metionina y afecta negativamente al sabor de los productos lácteos. Cuando se utilizan resinas para el envasado de alimentos, una medida habitual para conseguir una mayor protección frente a la luz reside en la adición a la resina de agentes reflectantes y/o absorbentes de la luz, por ejemplo pigmentos inorgánicos. Uno de los pigmentos inorgánicos útil a este respecto es el óxido de titanio, como se desprende de WO 03/064267 A2, WO 01/55261 A2, JP 04173134 A, US 4,051,265 A, WO 03/076277 y EP 1 737 755 B1. En estos documentos se describe la fabricación de envases de poliéster monocapa en los que se emplea óxido de titanio como carga mineral opacificante por efecto reflectante para reducir el factor de transmisión de la luz del artículo producido.

15 Aparte del óxido de titanio, se añaden también de manera general otros pigmentos. Por ejemplo, en JP 04114057 A se describe una composición de poliéster que es útil para botellas moldeadas por soplado y que contiene un pigmento reflectante de la luz como el blanco de titanio, un agente absorbente de la luz como el negro de carbón y un corrector de color como el óxido de hierro(Fe₂O₂). Esta combinación de pigmentos tiene como finalidad conseguir unas propiedades de protección frente a la luz aceptables.

20 Estas propiedades de protección frente a la luz de las composiciones de resina a utilizar en los envases para alimentos admiten mejoras, especialmente en cuanto a conseguir unas buenas propiedades de protección dentro de toda la región de luz visible y de las regiones de radiación UV.

25 Además de esto, el color de los envases es también algo a tener en cuenta, puesto que varios de los ingredientes que normalmente se emplean para modificar las propiedades de protección frente a la luz tienden a oscurecer el material del envase y en ocasiones se forman manchas negras en la matriz polimérica. Este oscurecimiento representa una desventaja estética. Así pues, se busca mejorar la blancura de los materiales empleados.

30 Además, hay también una demanda de una mayor compatibilidad entre los pigmentos reflectantes/absorbentes de la luz utilizados y la matriz de la resina. Esto se debe a que no sólo las características de transmisión, sino también las propiedades mecánicas y químicas de la matriz de la resina se ven afectadas, y en ocasiones degradadas, por los pigmentos.

35 Aparte del aspecto de conseguir suficiente protección frente a la luz, las propiedades del producto final y los aspectos de fabricación también son importantes en los envases alimentarios. Así pues, debe conseguirse un equilibrio adecuado entre rigidez y flexibilidad, unas buenas propiedades de manipulación de las materias primas empleadas, una correcta procesabilidad que permita una rápida y comparativamente económica producción en serie, etc.

40 Por lo tanto, es objeto de la presente invención presentar una composición de resina que pueda utilizarse en la producción de envases para alimentos y con la que se obtengan mejores características de absorción y reflexión de la luz para todas las regiones de longitud de onda pertinentes. Además, a la vez se deberá mejorar el equilibrio entre rigidez y flexibilidad, las propiedades de manipulación y la procesabilidad de esta composición de resina. También constituye otro objeto de la presente invención mejorar el color de la composición de resina.

Resumen

45 Con el fin de conseguir el objeto indicado, la presente invención presenta una composición de resina que contiene polietileno tereftalato, óxido de titanio y óxido de hierro, en la que la ratio de los pesos del óxido de titanio y del óxido de hierro está en el rango de 150 a 250.

50 En una realización preferente, el contenido de óxido de titanio es del 2 al 11% en peso, sobre el peso total de la composición. Un contenido preferente de óxido de hierro será un 0,01 a un 0,07 % en peso, sobre el peso total de la composición.

Es preferible, además, que el óxido de hierro sea Fe₃O₄.

55 Según otra realización preferente, la composición de resina tiene forma granular.

Como ventaja, la composición de resina de la presente invención se obtiene por un proceso de polimerización.

La presente invención contempla también una preforma de un envase para alimentos, preferiblemente una botella, que tiene la composición de resina de la presente invención.

5 Con la resina correspondiente a la presente invención pueden obtenerse botellas, preferiblemente botellas monocapa u otros envases.

El uso de un envase que contiene la composición de resina de la presente invención para el envasado de productos sensibles a la luz es especialmente ventajoso para alimentos, especialmente para leche o productos lácteos.

10 Así pues, puede obtenerse una botella formada por la composición de resina mencionada anteriormente, que presente, con un espesor de pared de 0,22 mm a 0,35 mm y a una longitud de onda de 550 nm, un factor de transmisión $\leq 0.5\%$ de la luz irradiada, medida en esfera integrada.

El proceso para fabricar una composición de resina que contiene polietileno tereftalato, óxido de titanio y óxido de hierro comprende los siguientes pasos:

- i) esterificación del ácido tereftálico y el etilenglicol;
- ii) adición de óxido de titanio y de óxido de hierro;
- 15 iii) polimerización de la mezcla de reacción resultante;
- iv) peletización de la mezcla de reacción polimerizada; y
- v) aumento del peso molecular de la resina resultante en un proceso posterior de policondensación en estado sólido (SSP).

Breve descripción de los dibujos

20 La figura 1 muestra una comparación de los coeficientes de transmitancia de cuatro composiciones de resina diferentes con una concentración de óxido de titanio constante y una concentración cada vez mayor de óxido de hierro.

La figura 2 muestra valores de transmitancia para distintas concentraciones de pigmentos y para una ratio entre pesos de los pigmentos $TiO_2 / Fe_3O_4 = 225$ constante, en un rango de longitud de onda de 400 a 700 nm.

25 La figura 3 compara la transmitancia a 550 nm de dos grupos distintos de tipos de muestras, uno con sólo óxido de titanio en distintas concentraciones y otro con una combinación de óxido de titanio y óxido de hierro con una ratio de pesos $TiO_2 / \text{óxido de hierro} = 225$ a distintos contenidos absolutos de pigmentos.

30 La figura 4 compara la transmitancia de dos muestras, una con sólo óxido de titanio (7% por peso) y otra con una combinación de óxido de titanio (4% por peso) y de óxido de hierro, en un rango de longitudes de onda de 400 a 700 nm.

La figura 5 compara la transmitancia de dos muestras, una muestra teórica con sólo óxido de titanio (utilizando la ecuación de la figura 3) y otra con una combinación de óxido de titanio y óxido de hierro en un rango de longitudes de onda de 400 a 700 nm.

35 La figura 6 muestra el flujo de trabajo de un proceso de producción de la composición de resina de la presente invención.

La figura 7 describe la producción de una suspensión de óxido de titanio en etilenglicol.

La figura 8 describe la producción de una suspensión de óxido de hierro en etilenglicol.

Descripción de las realizaciones preferentes

40 Tal como se ha mencionado anteriormente, la presente invención hace referencia a una composición de resina que está formada por polietileno tereftalato, óxido de titanio y óxido de hierro, con una ratio de pesos óxido de titanio-óxido de hierro de 150 a 250.

45 Aparte de las ventajas concretas de las distintas características y combinaciones de características de la composición de la presente invención, que se discutirán en detalle más adelante, ha de mencionarse que en la composición indicada anteriormente se observa una dispersibilidad mejorada de los pigmentos y posibles aditivos, sin que se observe aglomeración o aglutinación en la suspensión.

50 La matriz de la composición de resina está formada básicamente por polietileno tereftalato (PET). Ello responde a que el PET puede ser fácilmente conformado a la forma deseada mediante técnicas de moldeado como moldeado por inyección, soplado de preforma, soplado por inyección, moldeado por compresión, soplado por extrusión, etc., ofreciendo así una procesabilidad superior. Los envases resultantes logran también el equilibrio adecuado entre rigidez y flexibilidad.

Al mismo tiempo, el PET permite la incorporación de pigmentos de óxido de titanio y pigmentos de óxido de hierro en las cantidades y proporciones deseadas, por lo que se obtiene una dispersión mejorada de estos pigmentos en la matriz polimérica, lo que conlleva lograr unas propiedades de transmisión de la luz homogéneas.

Así pues, la presente invención utiliza una composición de resina que contiene PET. Para modificar las propiedades químicas y mecánicas de los artículos fabricados con esta composición pueden añadirse como co-polímeros otros polímeros. Además, el PET empleado puede modificarse químicamente.

No obstante, dado lo bien que se compagina con los pigmentos utilizados, será preferiblemente PET el principal ingrediente de la composición de resina. Es decir, el contenido de PET en la composición será preferiblemente un 88 % en peso o superior, incluso más preferiblemente, de un 90 % en peso o superior. Dependiendo de la cantidad de pigmentos añadidos, el límite superior para el contenido de PET puede ser un 95 % en peso o más. No obstante, también son posibles unos límites superiores de PET más altos o más bajos, siempre que se cumpla la ratio de los pesos de los pigmentos de la invención.

En la presente invención se usa óxido de titanio, preferiblemente TiO_2 en forma de cristales de anatasa o rutilo, como uno de los pigmentos, concretamente como agente reflectante de la luz. Se usa óxido de titanio porque la blancura de los envases hechos con la composición de resina puede controlarse muy fácilmente con este pigmento. Además, el óxido de titanio tiene unas propiedades de barrera elevadas a longitudes de onda cortas (inferiores a 380 nm), excelentes propiedades reflectantes y es inocuo para aplicaciones alimentarias. Además, el óxido de titanio es altamente dispersable en la matriz de la resina de PET y no interfiere en los procesos de polimerización.

Además, el óxido de titanio actúa cooperando con el segundo pigmento, el óxido de hierro. Esto es porque la dispersión de la luz, al irradiarse luz sobre las partículas de óxido de titanio, puede aprovecharse para conseguir efectos de sinergia cuando se usan en combinación partículas que absorben la luz, convenientemente dispersas en la matriz polimérica.

Como segundo pigmento se ha utilizado óxido de hierro, que se ha escogido de entre varios posibles agentes absorbentes (con frecuencia se han utilizado C activo o negro de carbón) por las razones siguientes: permite conseguir las coordenadas cromáticas adecuadas en un espacio de color tridimensional (escala Cie- $L^*a^*b^*$) mejor que C, que oscurece el resultado final. Además, mantiene una capacidad de absorción luminosa específica muy elevada en la longitud de onda crítica de 550 nm. Ensayos realizados utilizando como agentes absorbentes derivados de C han demostrado capacidades de absorción adecuadas, pero también puntos negros por aglomeración. Existe un riesgo significativo de degradación del color L^* (coordenada cromática que denota el blanco) y del b^* (coordenada cromática que denota el amarillo) si se altera ligeramente la concentración final de C.

Estos inconvenientes de los agentes absorbentes a base de C se solventan mediante el uso combinado de óxido de hierro además de óxido de titanio. Generalmente pueden emplearse el óxido de Fe^{III} (Fe_2O_3) y el óxido mixto de $Fe^{II}Fe^{III}$ anhidros.

No obstante, se ha comprobado que el Fe_3O_4 , como mineral conocido también como magnetita, muestra una tendencia mucho menor a aglomerarse, por lo que resulta en una mejor dispersión del pigmento absorbente en la matriz. Tal como se ha mencionado anteriormente, un grado elevado de dispersión del pigmento absorbente produce un efecto de sinergia cuando se utiliza óxido de titanio como pigmento reflectante. Además, el Fe_3O_4 absorbe más luz en el espectro de luz visible que otros pigmentos de óxido de hierro. Además, el Fe_3O_4 se dispersa mejor en la matriz de la resina que, por ejemplo, el negro de carbón y además no forma aglomerados durante el proceso de polimerización, mientras que el negro de carbón muestra una tendencia importante a aglomerarse. Aparte de esto, en el contexto del uso de la presente composición para envases alimentarios, se prefiere el tono ligeramente amarillento achacable al Fe_3O_4 al tono ligeramente azulado que resulta del negro de carbón. La Tabla 1 siguiente compara muestras (botellas reales) con dos combinaciones de pigmentos distintas (óxido de titanio/negro de carbón frente a óxido de titanio/óxido de hierro). La transmitancia a 550 nm ha sido medida en botellas con un grosor de pared de 0,25 mm.

Tabla 1

	TiO_2 (% p.)	Negro de carbón (ppm)	Fe_3O_4 (ppm)	T_{550nm} (%)	Color $L^* / a^* / b^*$
A1	9		400	0,08	88,8 / -0,5 / 1,5
C1	9	120		0,08	88,7 / -1,1 / -0,2

Como puede verse en la Tabla 1, para una barrera frente a la luz y un valor de L^* comparables, el Fe_3O_4 tiene solo un ligero tono amarillento, mientras que el negro de carbón da una apariencia azulada, tal como se deduce del valor más bajo de b^* (se prefiere el tono amarillento que corresponde a un valor positivo de la coordenada b^*).

Teniendo en cuenta lo que antecede, el pigmento absorbente de preferencia según la presente invención es Fe_3O_4 .

Otra razón añadida para preferir el uso de Fe_3O_4 es su elevada absorción de luz en la región IR, que es superior a la de los otros óxidos de hierro. Las máquinas de soplado típicas emplean radiación IR para calentar las preformas antes del soplado. Las preformas mencionadas en esta especificación ofrecen la ventaja de poder ser calentadas y sopladas en un horno en el que son irradiadas con luz IR. Si el pigmento de óxido de hierro de la composición de resina es Fe_3O_4 , el tiempo de calentamiento en el horno puede reducirse, mejorando así la capacidad del proceso de fabricación y reduciendo el consumo de energía. Se ha observado también que la distribución de calor en una preforma calentada mediante IR es más uniforme cuando se emplea Fe_3O_4 , lo que puede resultar en que el proceso de soplado sea más uniforme y en unas mejores características de producto.

Para garantizar que se consiguen las propiedades de bloqueo de la luz de los materiales de envasado realizados con la composición objeto de esta invención, además de una mayor blancura de los mismos, la ratio de pesos de al menos dos pigmentos utilizados en la composición según la invención, es decir, la ratio de pesos óxido de titanio/óxido de hierro estará en el rango de 150 a 250.

Dentro del rango definido, los efectos ventajosos de la presente invención se consiguen, entre otras, por las siguientes razones. En primer lugar, el óxido de titanio es un pigmento blanco reflectante. Tanto la barrera frente a la luz de la composición y de los artículos fabricados con la misma, en especial la preforma y botellas mencionadas anteriormente, aumentan al aumentar el contenido de óxido de titanio. En el caso de los envases a fabricar con la composición de resina objeto de la invención, un elevado grado de blancura es deseable por razones estéticas. Por otra parte, el óxido de titanio es comparativamente caro y un elevado contenido del mismo podría resultar en una procesabilidad peor, por ejemplo en el proceso de inyección y soplado.

En segundo lugar, el óxido de hierro es un pigmento absorbente negro, por lo que un mayor contenido de este pigmento supone una barrera a la luz más fuerte, pero también incrementa el oscurecimiento de la composición o de los envases fabricados con la misma (preforma, botellas, etc.). El oscurecimiento es menos deseable por las razones ya expuestas.

En principio, la adición de óxido de hierro permite reducir el porcentaje en peso del óxido de titanio a la vez que se mantiene el mismo comportamiento de barrera frente a la luz. Sin embargo, una adición elevada de óxido de hierro reduciría la blancura de la composición por debajo del nivel aceptable. En la práctica, la composición y los artículos fabricados con la misma tienen preferiblemente un valor de $L^* \geq 88$ y un valor de $b^* > 0$.

Sorprendentemente se ha comprobado que para una composición de resina que contiene PET, puede lograrse simultáneamente la optimización del comportamiento de barrera frente a la luz y de la blancura de la composición así como de la procesabilidad y de los costes, con una ratio de pesos óxido de titanio/óxido de hierro en el rango de 150 a 250.

La Tabla 2 siguiente muestra los resultados de los índices de transmisión a una longitud de onda de 550 nm y las coordenadas en el espacio de color tridimensional de cuatro envases fabricados (grosor de pared de las botellas = 0,25 mm):

Tabla 2

	TiO ₂ (% p.)	Fe ₃ O ₄ (ppm)	T _{550nm} (%)	Color L* / a* / b*
C2	9	0	2,6	94,5 / -1,3 / 3,7
C3	9	200	1,13	92,0 / -1,0 / 2,8
A1	9	400	0,08	88,8 / -0,5 / 1,5
C4	9	700	0,06	86,5 / -0,4 / 0,4

La Tabla 2 muestra las propiedades de barrera frente a la luz y los colores de botellas con distintas cantidades de óxido de hierro. Es evidente que las propiedades de barrera mejoran con el incremento del contenido de óxido de hierro, mientras que con un contenido de óxido de hierro bajo, las propiedades de transmisión no son satisfactorias. El color también se ve afectado, así, el valor de L* (blancura) desciende cuando aumenta el contenido de óxido de hierro. Un aumento del nivel de óxido de hierro de 400 a 700 ppm no produce una mejora destacable en las propiedades de barrera a la luz pero produce un descenso no deseable del valor de L*, por debajo del valor aceptable de 88. De hecho, la muestra con la ratio de pesos de los pigmentos reivindicada en esta invención (muestra A1) arroja el mejor equilibrio entre las propiedades de barrera frente a la luz y color.

Los resultados para la longitud de onda de 550 nm pueden generalizarse a la totalidad del espectro de longitudes de onda de unos 400 nm a 700 nm, según se deduce de las mediciones mostradas en la figura 1.

La ratio de pesos mencionada preferiblemente estará en el rango de 155 a 245, más preferiblemente en el rango de 160 a 240, y aún más preferiblemente en el rango de 165 a 235, donde el efecto alcanzado aumenta en consecuencia. Resultados aún mejores se obtienen con la ratio de pesos más preferible de 170 a 230. La ratio de pesos preferida entre todas está en el rango de 220 a 228.

- 5 La Tabla 3 siguiente compara las propiedades de barrera a la luz y color de otras dos botellas (grosor de pared = 0,25 mm) con diferentes concentraciones de óxido de titanio y de óxido de hierro respectivamente, pero en las que se mantiene la misma ratio de pesos óxido de titanio/óxido de hierro de 225:

Tabla 3

	TiO ₂ (% p.)	Fe ₃ O ₄ (ppm)	T _{550nm} (%)	Color L* / a* / b*
A1	9	400	0,08	88,8 / -0,5 / 1,5
C5	4	178	2,33	88,8 / -0,5 / 1,8

- 10 La reducción de las concentraciones de los dos pigmentos tiene como resultado un cierto debilitamiento de la barrera frente a la luz pero no hay cambio de color. Esto viene a demostrar que manteniendo la ratio de los dos pigmentos constantemente dentro del rango definido en la presente invención se pueden producir botellas aceptables con la barrera más alta posible y con la mínima cantidad de óxido de titanio. Este ejemplo demuestra claramente el ventajoso equilibrio de propiedades conseguido con la ratio de pesos de los pigmentos propugnada por la invención.

15 Los resultados anteriores son refrendados por los datos mostrados en las figuras 2 y 3. En la figura 2 se muestra el efecto de la adición de óxido de hierro al óxido de titanio en un rango de longitudes de onda de 400 a 700 nm, para una ratio de pesos constante de 225/1. Además, la figura 3 muestra la transmitancia a 550 nm frente a la concentración TiO₂ para un grupo de muestras (botellas) con únicamente dióxido de titanio como pigmento (rombos) y para un grupo de muestras que contienen TiO₂ y Fe₃O₄ (círculos). Los puntos obtenidos experimentalmente son ajustados mediante una "línea de tendencia" exponencial que se calcula según la ecuación que se muestra en la figura 3. En esta ecuación, "y" representa la transmitancia a 550 nm, "x" representa la concentración de TiO₂ y R2 es un coeficiente de correlación que muestra el grado de ajuste de la línea a los puntos experimentales. A la longitud de onda escogida de 550 nm, el uso combinado de óxido de hierro además de óxido de titanio, de nuevo con una ratio de pesos de 225/1, conduce a un drástico descenso de la transmitancia, ya a concentraciones bastante bajas de óxido de titanio.

20 Como ya se ha explicado, la optimización de las diferentes propiedades de la composición de resina objeto de la invención básicamente puede realizarse independientemente del contenido absoluto de óxido de titanio y óxido de hierro, respectivamente. No obstante, por motivos económicos y para ofrecer una procesabilidad mejorada, normalmente se prefieren los contenidos bajos. Debido al efecto sinérgico que desemboca en unas mejores propiedades de bloqueo de la luz y de un color equilibrado que se consigue con la combinación de óxido de titanio y óxido de hierro en la ratio de pesos de la invención, es posible emplear cantidades bastante pequeñas de estos dos pigmentos, consiguiendo a la vez propiedades superiores de protección frente a la luz, por lo que los costes pueden reducirse aún más. Esto puede verse, por ejemplo, en los gráficos de la figura 4. Con la adición de apenas 180 ppm de óxido de hierro, que da una ratio de pesos de los dos pigmentos de alrededor de 222, se puede ahorrar aproximadamente un 43% del óxido de titanio, y a la vez mantener los mismos resultados en cuanto a transmitancia en la región de longitudes de onda de 400 a 700 nm.

25 Además de unas propiedades de protección frente a la luz significativamente mejoradas, se observa también una mayor compatibilidad entre los pigmentos usados y la matriz de la resina cuando el óxido de titanio y el óxido de hierro están presentes en la ratio indicada arriba.

30 Aunque el contenido absoluto de los dos pigmentos esenciales no es crítico, se consiguen mejores resultados ya a concentraciones comparativamente más bajas de dichos pigmentos. Para conseguir una reflexión de la luz suficiente, el contenido de óxido de titanio es preferiblemente ≥ 2 % en peso. La incorporación de una cantidad muy grande de este pigmento podría deteriorar las propiedades mecánicas de la composición de resina y podría resultar en una compatibilidad menor con la matriz de la resina. Así pues, como límite superior, el contenido de óxido de titanio será preferiblemente ≤ 11 % en peso.

35 Del mismo modo, se consiguen unas propiedades de absorción adecuadas ya con unos contenidos de óxido de hierro muy bajos, ≥ 0.01 % en peso, gracias a la interacción con el pigmento de óxido de titanio. Cantidades muy grandes de óxido de hierro pueden dar lugar a una disminución de la blancura, de modo que el contenido de óxido de hierro preferiblemente no será superior a 0,07 % en peso, es decir será preferiblemente $\leq 0,07$ % en peso.

40 Se deben mencionar como dos realizaciones concretas, la combinación de 9 % en peso de óxido de titanio y 0,040 a 0,045 % en peso de óxido de hierro, más concretamente 9 % en peso de óxido de titanio con 0,040 % en peso de

óxido de hierro y la combinación de 3,9 % en peso de óxido de titanio y 0,0185 % en peso de óxido de hierro, con PET como componente del resto de las respectivas composiciones. En ambos casos se prefiere el uso de TiO_2 en combinación con Fe_3O_4 . Para el caso de 9 % en peso de óxido de titanio y un 0,040 % en peso (400 ppm) de óxido de hierro, la figura 5 demuestra que con las cantidades muy pequeñas de óxido de hierro empleadas en adición al óxido de titanio manteniendo una ratio de los pesos de 225, se obtienen los mismos resultados en cuanto a características de transmisión que se obtendrían con una muestra que contuviera más del triple de óxido de titanio (como no se disponía de una muestra real con un 28 % en peso de TiO_2 , se calculó una curva teórica para dicha muestra utilizando la ecuación de la figura 3).

Además, gracias al efecto beneficioso derivado de la incorporación de Fe_3O_4 , la composición objeto de la presente invención está sustancialmente libre de carbón activo, negro de carbón o de carbón en cualquier otra forma.

Como ya se ha apuntado, con frecuencia se requieren unas buenas propiedades de protección frente a la luz para proteger los alimentos envasados del deterioro provocado por la luz. Por lo tanto, es preferible que la pared de los envases fabricados con la composición de resina de la presente invención, por ejemplo mediante técnica de soplado, presenten - con un grosor de pared de 0,29 mm y a una longitud de onda de 550 nm - un factor de transmisión de $\leq 0,5$ % de la luz irradiada (medida en el modo de la esfera integrada). Más preferiblemente, el factor de transmisión será $\leq 0,4$ %, y aún más preferible $\leq 0,3$ %, siendo el valor preferente $\leq 0,2$ %.

Los ejemplos de preferencia de envases fabricados con la composición de resina de la presente invención serían botellas, latas, barriles, sacos y cajas, así como las preformas de los mismos. De entre ellos, las botellas son los envases de preferencia, especialmente las botellas monocapa, y sus preformas.

Los envases pueden utilizarse con muchas ventajas para el envasado de alimentos sensibles a la luz, especialmente alimentos e incluyendo bebidas. Así pues, el empleo de un envase que contenga la composición de resina de la presente invención para envasar alimentos sensibles a la luz, especialmente alimentos y bebidas como productos lácteos, presenta muchas ventajas.

Se han llevado a cabo algunas experiencias que confirman este buen comportamiento. En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos con dos envases distintos (1,5 litros): A) una botella monocapa, 45 gramos, 0,29 mm de grosor de pared, con un 9 % de TiO_2 y B) una botella monocapa, 45 gramos, 0,29 mm de grosor de pared, basada en la presente invención, con 9 % de TiO_2 más 400 ppm de Fe_3O_4 . En estos experimentos, las botellas de las composiciones mencionadas se llenaron con leche UHT desnatada y después se almacenaron bajo condiciones ambientales forzadas, cámara climática a 25 °C y 800 Lux de una lámpara fluorescente de luz blanca fría (OSRAM L18W10). Se llevaron a cabo análisis sensoriales y químicos en distintos momentos durante el periodo de almacenamiento. Las pruebas sensoriales fueron realizadas por un panel de expertos en productos lácteos que valoró la calidad de la leche de 0 (mala calidad) a 10 (la mejor calidad). Además, se realizaron algunos análisis para la vitamina B2 (Riboflavina):

Tabla 4

	Composición	T 550nm	Prueba sensorial (5 semanas)	Riboflavina (inicial)	Riboflavina (2 semanas)	Riboflavina (5 semanas)
Bot A	9 % TiO_2	2,4 %	5	1500 ppm	1131 ppm	662 ppm
Bot B	9 % TiO_2 +400 ppm Fe	0,18 %	8	1500 ppm	1446 ppm	1286 ppm

Tanto los resultados sensoriales como los analíticos muestran un comportamiento mucho mejor de las botellas B. La barrera frente a la luz que presenta esta botella (transmitancia a 550 nm = 0,18%) protege de manera eficaz las propiedades organolépticas y nutricionales de la leche UHT.

Un proceso constituido por los siguientes pasos da lugar a una composición de resina que puede después procesarse con facilidad para crear una preforma de un envase para alimentos, de alta calidad, y eventualmente, el envase propiamente dicho, preferentemente una botella:

- esterificación del ácido tereftálico y del etilenglicol;
- adición de óxido de titanio y óxido de hierro;
- polimerización de la mezcla de reacción resultante;
- peletización de la mezcla de reacción polimerizada; y
- aumento del peso molecular de la resina resultante en un proceso SSP.

A continuación se describe un ejemplo concreto del proceso para la preparación de una composición de resina según la presente invención, con referencia a la figura 6.

En un primer paso se procede a introducir ácido tereftálico (PTA) y etilenglicol (EG) en un reactor continuo para su esterificación. En este paso, la temperatura de reacción típicamente se establece entre 250 y 260 °C. La reacción puede llevarse a cabo a la presión atmosférica. Mediante una columna de destilación, se elimina el agua generada del sistema de reacción.

En un segundo paso, la mezcla de ésteres producida en el primer paso es alimentada a un reactor de carga discontinua para someterla a una pre-polimerización. A este reactor de carga discontinua se añade una suspensión de óxido de titanio en etilenglicol, una suspensión de óxido de hierro en etilenglicol y un catalizador. Más adelante se explicará la preparación de las dos suspensiones. La temperatura de reacción de este segundo paso es, normalmente, ligeramente superior a la del primer paso, es decir, entre 260 y 270 °C, mientras que puede seguir manteniéndose la presión atmosférica.

Supone un ventaja añadir los pigmentos, especialmente el óxido de titanio, en esta etapa, a una mezcla todavía no polimerizada (normalmente en esta etapa hay el denominado grado de polimerización 4) porque la viscosidad de la mezcla es todavía muy baja comparada con la que se alcanza al final del proceso de policondensación. Esto facilita la dispersión de los pigmentos en la mezcla, principalmente la masa, más grande, de óxido de titanio, y se evita la formación de aglomerados. Así pues, con esto se consigue una optimización de la dispersión de los pigmentos.

En una realización alternativa, la suspensión de óxido de titanio en etilenglicol y/o la suspensión de óxido de hierro en etilenglicol junto con un catalizador opcional se añaden ya en el primer paso al reactor continuo para la esterificación, puesto que la viscosidad de la mezcla es casi igual de baja en esta etapa y ofrece también una dispersibilidad mejorada de los pigmentos. No obstante, en el primer paso está presente el ácido tereftálico, por lo que el medio es ácido. Esta acidez favorece la agregación de las partículas de óxido de titanio principalmente, por lo que se prefiere añadir las suspensiones en el segundo paso, tal como se ha descrito arriba.

En un tercer paso, la mezcla de reacción obtenida en el segundo paso es introducida a otro reactor de carga discontinua donde se lleva a cabo una polimerización. En este momento resulta conveniente incrementar ligeramente la temperatura de la reacción, por ejemplo hasta un valor de 285 a 290 °C. Preferentemente, la reacción continúa en este paso a una presión menor, por lo que puede emplearse un vacío del orden de 1 Torr (133 Pa).

En un cuarto paso, la sustancia polimerizada resultante es peletizada en un sistema de peletización. Mediante la peletización se obtienen escamas amorfas de la composición de resina, que tienen una viscosidad intrínseca (VI) de unos 0,60 dl/g.

En un quinto paso, se aumenta el peso molecular de la resina polimerizada mediante un proceso de policondensación en estado sólido (SSP). Este paso del proceso típicamente da como resultado un producto final con una viscosidad intrínseca de alrededor de 0,80 dl/g. Los parámetros típicos del proceso son una temperatura de 215 a 220° C y presión atmosférica.

El proceso de polimerización da como resultado un excelente comportamiento de la composición de resina, añadiendo ventajas complementarias con respecto a otras alternativas de incorporación, como por ejemplo el empleo de mezclas o la técnica de mezclas madre. Así pues, es posible incorporar grandes cantidades de pigmentos (por ejemplo, el mencionado 9% de óxido de titanio sería una concentración inusualmente elevada para la adición con la técnica de mezcla madre) con homogeneidad y un elevado grado de dispersión, garantizando a la vez la integridad de las cadenas moleculares.

Otras ventajas del proceso descrito con respecto a la técnica de las mezclas madre son un menor coste económico y una mejor calidad de producto. Concretamente, para producir una mezcla madre se funde un polímero de PET en una extrusora de husillo doble, donde se añadirá el pigmento. A continuación, el fundido resultante es extruido y cortado para formar la mezcla madre. Cuando se fabrica una preforma por inyección, la mezcla madre vuelve a fundirse en la máquina de moldeo por inyección. Por el contrario, cuando se fabrica una preforma a partir de una resina obtenida por un proceso de polimerización, sólo es necesaria una fusión, la que se produce en la máquina de moldeo por inyección. Esto implica que no es necesario equipo extra como secadores auxiliares y dosificadores que sí son necesarios en la técnica de mezclas madre.

Por lo que respecta a la calidad, la distribución de los pigmentos en un envase, por ejemplo una botella, fabricada por el proceso de polimerización, y la dispersión del óxido de titanio son superiores a las de un envase obtenido a partir de una mezcla madre. La concentración de los pigmentos tanto en la preforma como en el envase final, es muy precisa gracias a su control durante la polimerización. Contrariamente, cuando se utiliza una mezcla madre en un proceso de inyección, la concentración de pigmentos presente es muy elevada en la mezcla madre (típicamente un 50 – 70 %) y estos se mezclan con el PET en el husillo de la máquina de moldeo por inyección para obtener la concentración necesaria. La mezcla resultante no es perfectamente homogénea y en ocasiones se aprecian variaciones en la concentración de pigmentos de las preformas producidas en un ciclo de trabajo (es decir, 48; 72; 96, hasta 144 piezas). Además, la distribución no uniforme de la mezcla madre en la mezcla polimérica se traduce en una fuerte tendencia del producto final, especialmente las botellas finales, a la delaminación.

- Mientras que la concentración de pigmentos en las preformas realizadas mediante un proceso de polimerización es exacta en un proceso continuo, las pequeñas fluctuaciones en la unidad de dosificación en un proceso con mezcla madre dan lugar a diferencias apreciables en la concentración de los pigmentos de la preforma a lo largo del tiempo. Después, en el paso siguiente de soplado, es difícil controlar dicho paso porque la calidad de la preforma varía.
- 5 Además, si debe garantizarse un determinado nivel de pigmentos en el envase final, será necesario sobrealimentar la mezcla madre para asegurarse de que no se produzcan preformas con menos pigmentos de los exigidos.
- Asimismo, las propiedades mecánicas de los envases finales se ven afectadas por la viscosidad intrínseca del polímero. Con el proceso de polimerización de la presente invención, la viscosidad se fija finalmente en un valor de alrededor de 0,80 dl/g. En la inyección procedente de una mezcla madre, una resina estándar con una viscosidad típicamente de 0,80 dl/g es mezclada con una mezcla madre cuya viscosidad típicamente está por debajo de 0,60 dl/g. La viscosidad intrínseca de la preforma y del envase final se reducen, pues, afectando negativamente a las propiedades mecánicas. (Figura. 9)
- 10
- Por las ventajas descritas, una preforma realizada según la presente invención es obtenida mediante inyección de una resina obtenida por un proceso de polimerización, esto es, la polimerización descrita anteriormente.
- 15 Además, como puede verse en el flujo de trabajo del proceso de producción descrito, una de las características de este proceso es la incorporación de todos los agentes de barrera necesarios (pigmentos) ya en las fases iniciales del proceso de polimerización.
- La incorporación del Ti y del Fe se lleva a cabo añadiendo suspensiones independientes de estos elementos en etilenglicol, en la fase de esterificación del proceso. La preparación de las suspensiones se ilustra en las figuras 7 y 8 respectivamente. En ambos casos, el óxido metálico y el etilenglicol son mezclados. A continuación se lleva a cabo un primer tratamiento dispersante en el que se obtienen suspensiones de los óxidos metálicos con un tamaño de partícula de alrededor de 5 μm (en el caso del óxido de titanio) y de alrededor de 10 μm (en el caso del óxido de hierro).
- 20
- Para conseguir un uso eficiente de los correspondientes pigmentos y para evitar atascos en los filtros así como para evitar aglomerados que podrían afectar negativamente la apariencia final, la procesabilidad y la capacidad funcional de los envases, es preferible realizar un paso posterior de molturación en el que se reduce el tamaño de partícula de los pigmentos hasta aproximadamente 3 μm y más preferiblemente, hasta un tamaño inferior a 3 μm , e incluso más preferiblemente, hasta un tamaño inferior a 1 μm .
- 25

REIVINDICACIONES

- 1.- Composición de resina que contiene polietileno tereftalato, óxido de titanio y óxido de hierro, caracterizada porque la ratio de pesos del mencionado óxido de titanio y del mencionado óxido de hierro está en el rango de 150 a 250.
- 5 2.- Composición de resina según la reivindicación 1, en la que el contenido del mencionado óxido de titanio es de un 2 a un 11 % en peso, sobre el peso total de la composición.
- 3.- Composición de resina según las reivindicaciones 1 o 2, en la que el contenido del mencionado óxido de hierro es de un 0,01 a un 0,07 % en peso, sobre el peso total de la composición.
- 4.- Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el mencionado óxido de hierro es Fe_3O_4 .
- 10 5.- Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicha composición de resina es granular.
- 6.- Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que puede obtenerse por polimerización.

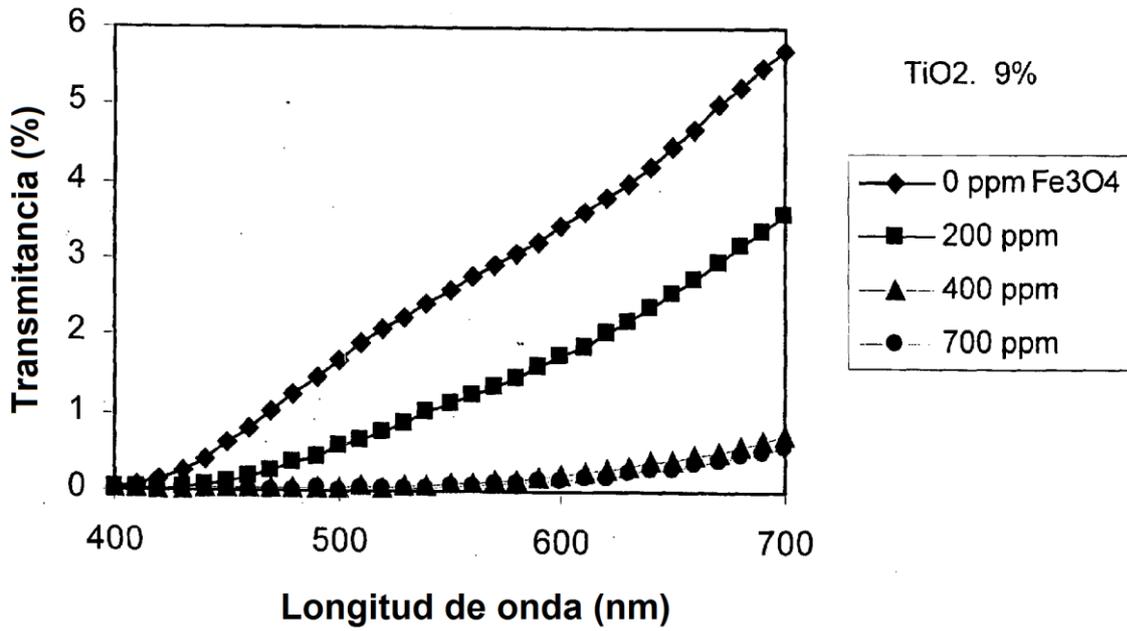


Fig. 1

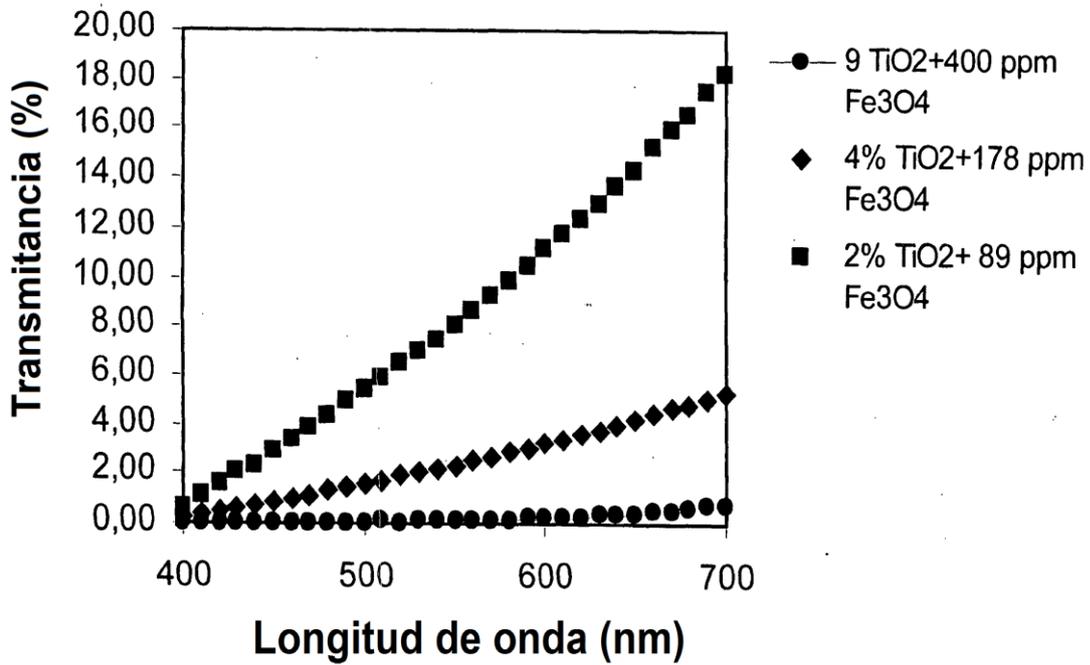


Fig. 2

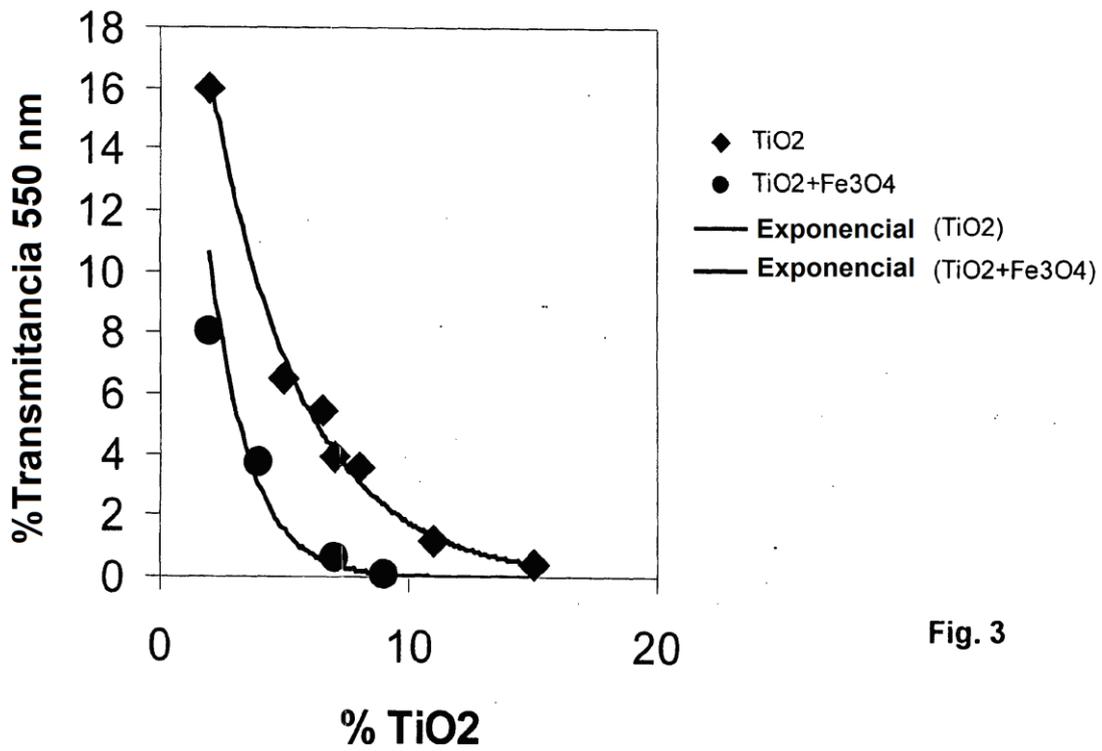


Fig. 3

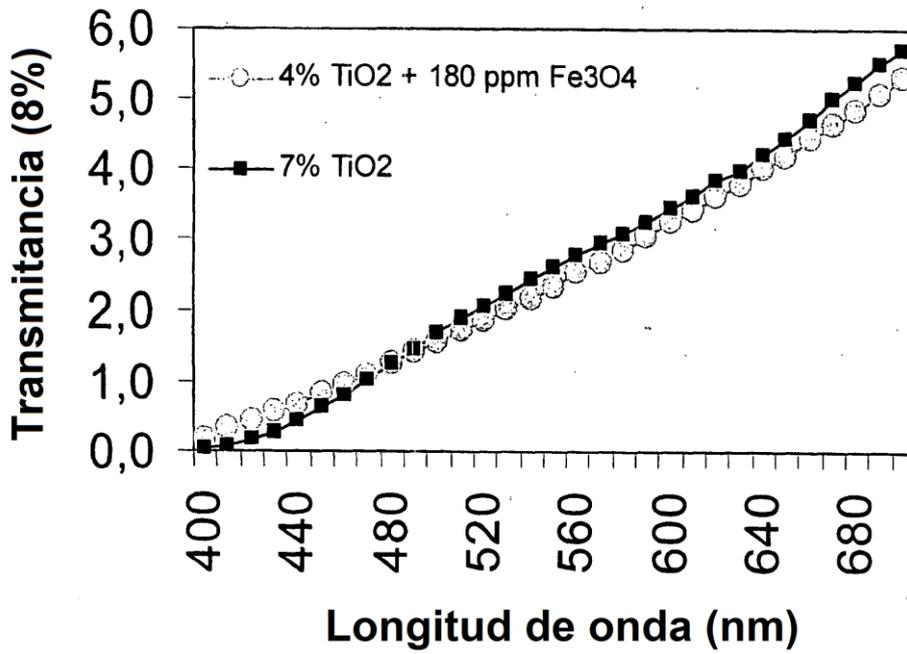


Fig. 4

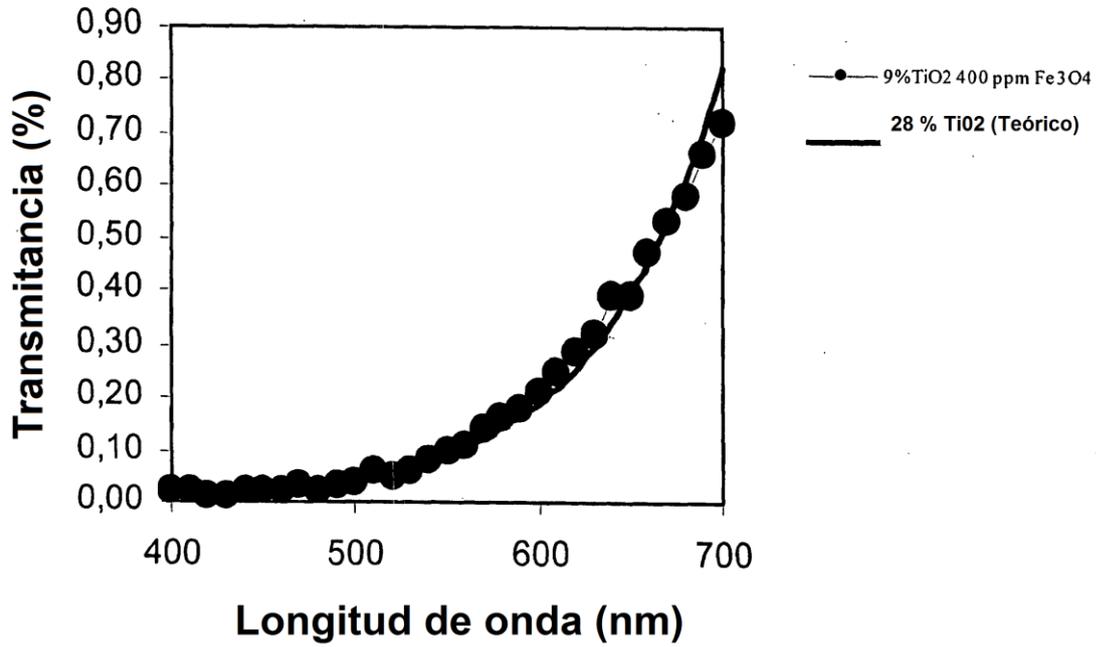


Fig. 5

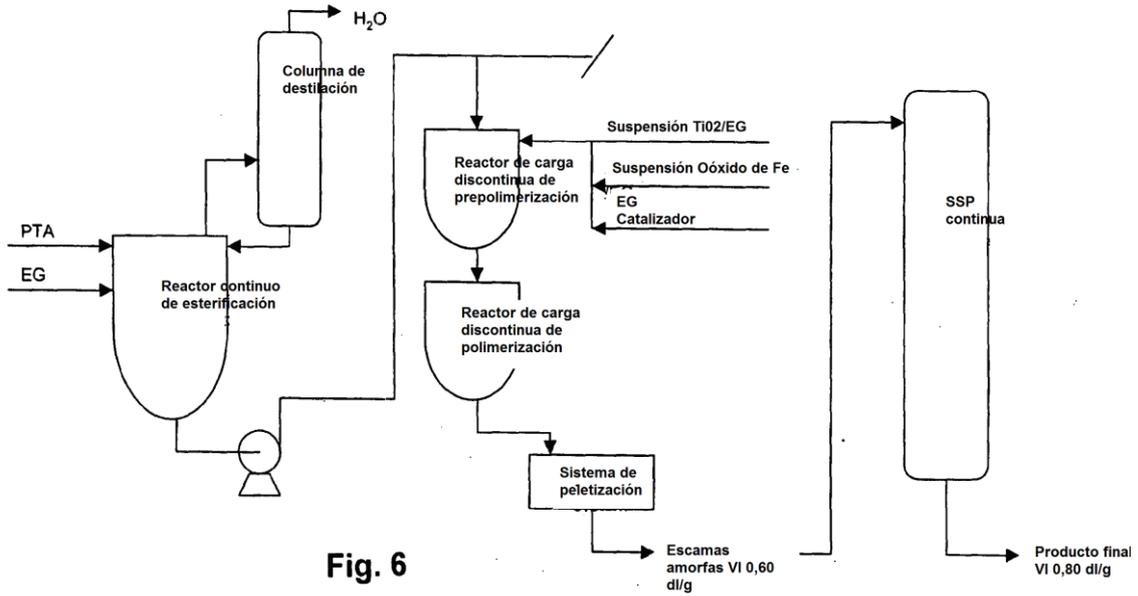


Fig. 6

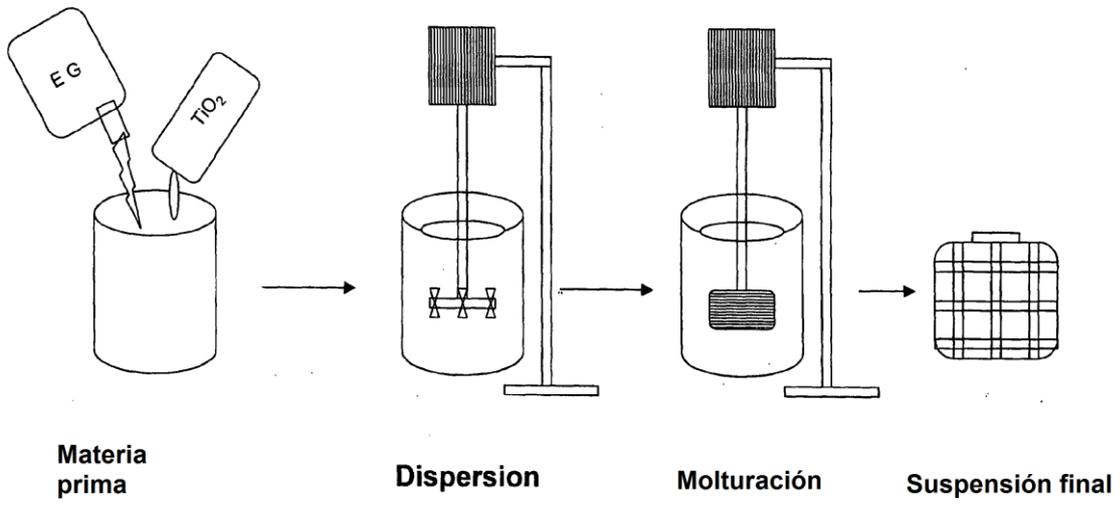


Fig. 7

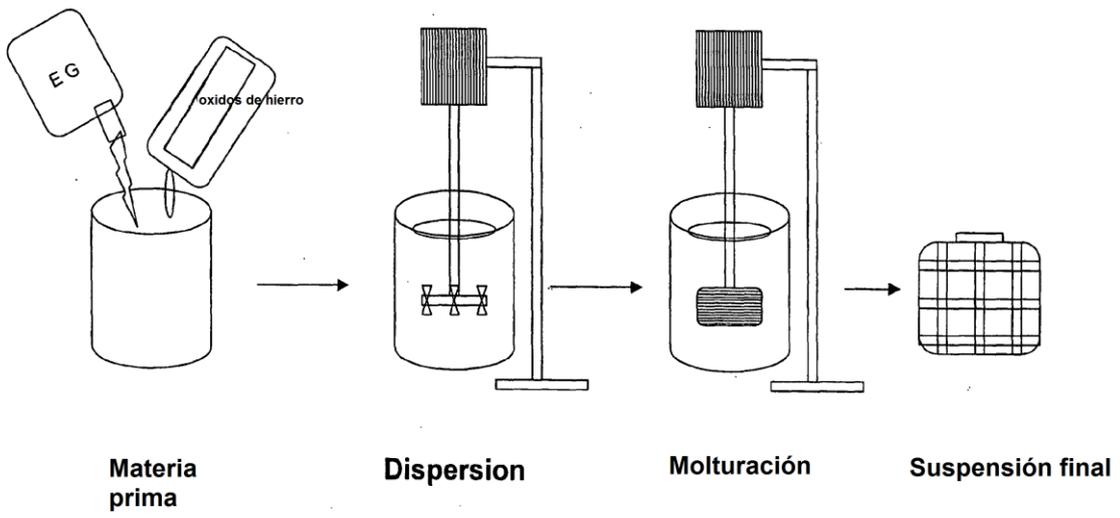


Fig. 8