

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 040**

51 Int. Cl.:

B65D 1/02 (2006.01)
B65D 77/00 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01)
C08K 3/20 (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2008 E 08021795 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **23.06.2010 EP 2199227**

54 Título: **Material polimérico para fabricar un artículo de envasado que tiene propiedades de barrera al oxígeno y propiedades de baja transmisión de luz**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.01.2013

73 Titular/es:

**LA SEDA DE BARCELONA S.A. (100.0%)
AVDA REMOLAR Nº 2
08820 EL PRAT DE LLOBREGAT, BARCELONA,
ES**

72 Inventor/es:

**KRIKOR, HILDE;
TARRAGO, SILVIA y
JANSEN, COR**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 394 040 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

Material polimérico para fabricar un artículo de envasado que tiene propiedades de barrera al oxígeno y propiedades de baja transmisión de luz.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere al campo del envasado en plástico, y más especialmente al campo del envasado en plástico para almacenar productos sensibles a la luz y sensibles al oxígeno, como por ejemplo productos lácteos o productos nutricionales. Un objeto principal de la invención es un nuevo material polimérico para hacer un artículo para fabricar envases que exhiba a la vez propiedades de barrera frente al oxígeno y una alta opacidad.

Técnica anterior

- 10 Resinas de poliésteres aromáticos, y en particular el poli(tereftalato de etileno) (PET), se usan ampliamente en la industria del envasado para hacer diversos artículos para fabricar envases. El término "artículo para fabricar envases" aquí usado se refiere a cualquier artículo que se use para almacenar cualquier producto o material, y especialmente (pero no únicamente) alimentos o bebidas. Por ejemplo, un artículo para fabricar envases puede ser un recipiente rígido y hueco, como por ejemplo una botella, jarra o similares, un recipiente flexible de plástico, una película o una lámina para un envase.

- 15 El PET es un polímero ampliamente usado para hacer artículos para fabricar envases transparentes. En particular el PET se usa en la industria del envasado para hacer recipientes transparentes biaxialmente estirados que tienen buenas propiedades mecánicas (carga alta, presión de rotura) y buenas cualidades térmicas. Los artículos para fabricar envases hechos solo de PET no son, sin embargo, adecuados para almacenar productos que sean sensibles a las radiaciones ultravioletas y/o a las radiaciones de luz visible (es decir, que se puedan alterar o degradar por las radiaciones de luz y/o por la oxidación inducida por la luz), tal como, por ejemplo, productos lácteos en la industria de la alimentación. Tales productos sensibles a la luz necesitan ser almacenados en artículos para fabricar envases opacos que tengan baja transmisión a longitudes de onda de hasta 800 nm, y más especialmente para radiaciones de luz entre 400 nm y 800 nm.

- 20 El PET, en muchas aplicaciones, carece de suficientes propiedades para actuar como barrera frente a los gases. En particular, debido a su permeabilidad al oxígeno, el PET solo no es apropiado para envasar productos alimenticios y bebidas sensibles al oxígeno, tales como la cerveza, jugos de frutas, algunos refrescos carbonatados, almacenados en recipientes de PET, durante largos tiempos de almacenamiento.

- 25 Una primera solución para hacer artículos para fabricar envases con baja transmisión de la luz consiste en usar una composición de poliéster aromático y, por ejemplo, una resina de PET, mezcladas con una cantidad suficiente de agentes opacificantes tales como, por ejemplo, dióxido de titanio (TiO₂). El uso de una elevada cantidad de agentes opacificantes, tales como el TiO₂, da buen resultado en términos de opacidad, pero es extremadamente costoso debido al alto precio del TiO₂.

- 30 Otra solución para hacer artículos para fabricar envases realmente opacos consiste en hacer artículos multicapas para fabricar envases que incluyan una capa negra. Esta solución es eficaz en términos de opacidad al UV (longitudes de onda de hasta 400 nm) y a la luz visible (longitudes de onda que oscilan entre 400 nm y 700 nm) y se usa comúnmente, por ejemplo, en la industria alimentaria para almacenar productos lácteos tales como leche UHT. Esta solución es, sin embargo, más costosa que una solución monocapa.

- 35 Otra solución para hacer una composición de poliéster aromático que se pueda usar para hacer artículos para fabricar envases opacos y monocapa está descrita en la solicitud PCT WO 2006/125549 a Amcor Limited. Esta composición polimérica comprende una resina de poliéster y, en particular, un homo- o copolímero de PET, y partículas micrométricas de sílice dispersas en la resina de poliéster. Semejante composición de poliéster aromático que comprende partículas micrométricas de sílice se pueden usar ventajosamente para fabricar envases y, en particular, recipientes moldeados por inyección con soplado y estiramiento, que exhiben propiedades de baja transmisión de la luz a longitudes de onda de hasta 800 nm, y más especialmente para radiaciones de luz visible entre 400 nm y 800 nm. Las propiedades de barrera frente a los gases de tales envases y más específicamente las propiedades de barrera frente al O₂ no son, sin embargo, suficientes para muchas aplicaciones en las que se necesita que sean almacenados productos sensibles al oxígeno.

- 40 Con el fin de mejorar las propiedades de barrera frente a los gases de los artículos para fabricar envases, en particular propiedades de barrera frente al oxígeno y/o al dióxido de carbono, es ahora común usar artículos multicapas para fabricar envases y, en particular, recipientes multicapas que incluyen al menos una capa barrera. Por ejemplo, en el campo del envasado en botellas, una estructura típica y común de pared multicapas para un recipiente rígido hueco es una pared de tres capas: dos capas, interna y externa, hechas de PET, y una capa intermedia, barrera frente a los gases, intercalada entre las dos capas de PET.

- 45 Un primer tipo conocido de capa barrera está hecha de, o comprende, polímeros que tienen excelentes propiedades de barrera frente a los gases y, en particular, que exhiben baja permeabilidad al O₂ y/o al CO₂, y que en general se

la denomina "capa barrera pasiva". Entre los polímeros usados para hacer las capas barrera pasivas, se usan comúnmente homo- y copolímeros de poliamidas. Entre estas poliamidas se usan, preferiblemente, las denominadas "MXD6" o "naílon MXD6" (material de poliamida específica, fabricada por Mitsubishi Gas Chemical Company, Japón), es decir una poli(m-xililenoamidamida) producida por la policondensación de un componente diamínico, compuesto principalmente de m-xilileno diamina y un componente ácido dicarboxílico compuesto principalmente de ácido adípico.

La Patente de EE.UU. 4.501.781, asignada a Yoshino Kogyosho Co. Ltd., describe un recipiente multicapas que tiene, por ejemplo, una estructura de tres capas: una capa interna y una capa externa, hechas de PET; y una capa intermedia barrera pasiva que está hecha de una mezcla de PET y una poliamida que contiene el grupo xilileno (preferiblemente MXD6). La proporción de la poliamida que contiene el grupo xilileno en la mezcla está en un intervalo del 5% en peso al 50% en peso, y preferiblemente en el intervalo del 10% en peso al 30% en peso.

Un segundo tipo conocido de capa barrera, que se ha desarrollado más recientemente, está hecha de, o comprende, una composición polimérica que tiene propiedades eliminadoras del oxígeno, y que en general se la denomina "capa barrera activa". Hablando de forma general, una capa barrera activa reacciona con el oxígeno y "captura" el oxígeno cuando el oxígeno penetra en la capa. Por eso, esta capa barrera activa se "consume" con el uso.

En particular, en la solicitud de Patente Europea EP-A-0301719, o en la solicitud de Patente Europea EP-A-0507207, se describen ejemplos de composiciones poliméricas usadas para hacer la capa barrera activa. Dichas composiciones poliméricas generalmente comprenden un polímero oxidable y un catalizador de metal de transición. En el documento EP-A-0301719, los polímeros oxidables preferidos son poliamidas, y especialmente MXD6. En el documento EP-A-0507207, un polímero oxidable preferido es el polibutadieno. En ambos casos, los catalizadores de metales de transición preferidos son sales de metales de transición, y en particular estearato de cobalto. Otras sales de metales conocidas usadas para hacer tal composición son las rodio, manganeso, cobre y hierro.

La solicitud PCT WO 2005/014410 a Amcor Limited, describe también un material polimérico para hacer un artículo para fabricar envases que tiene una pared con ambas propiedades de eliminación del oxígeno y baja turbidez, comprendiendo dicho material una poliamida, un catalizador de metal de transición, y un copolímero de poli(tereftalato de etileno) y poli(isoftalato de etileno), que tiene un contenido de ácido isoftálico purificado (IPA) de al menos el 5% en moles y/o un copolímero de poli(tereftalato de etileno) y 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM) que tiene un contenido de CHDM de al menos el 5% en moles.

Con artículos para fabricar envases multicapas que tienen al menos una capa barrera frente a los gases, que comprende una poliamida (por ejemplo, MXD6) y un poliéster (por ejemplo, PET), se pueden conseguir muy buenos resultados en términos de tiempo de almacenamiento de los productos envasados. Más especialmente, cuando la capa barrera comprende una poliamida (por ejemplo, MXD6), un poliéster (por ejemplo, PET), y un catalizador tal como una sal de cobalto, el artículo para fabricar envases multicapas se puede usar para almacenar productos sensibles al oxígeno, tal como cerveza, jugos de frutas, o similares. El tiempo de almacenamiento del producto envasado depende ampliamente de la cantidad de poliamida que hay en el artículo para fabricar envases y del espesor de la capa barrera.

En cambio, estos materiales poliméricos de la técnica anterior, que comprende una poliamida (por ejemplo, MXD6), un poliéster (por ejemplo, PET, PETG, ...), y un catalizador tal como una sal de cobalto, no son adecuados para fabricar envases para almacenar productos sensibles a la luz, especialmente un producto que sea sensible a las radiaciones UV y/o a las radiaciones de luz visible.

La solicitud PCT WO 03/064267 describe un material polimérico que tiene propiedades de barrera frente al oxígeno y características de baja transmisión de la luz, comprendiendo dicho material, (A) un poliéster, (B) partículas minerales, (C) una poliamida, y (D) al menos un catalizador de metal de transición.

Objeto de la invención

Un objeto general, y principal, de la invención es proponer un nuevo material polimérico que se pueda usar para hacer un artículo para fabricar envases que exhiba a la vez propiedades de barrera frente al oxígeno y propiedades de baja transmisión de la luz.

Preferiblemente, este nuevo material polimérico también es adecuado para ser tratado mediante tecnologías de ISBM (del inglés; Injection Stretch Blow Moulding) (moldeo por inyección soplado y con estiramiento).

Resumen de la invención

Un primer objeto de la invención es, por eso, el material polimérico de la reivindicación 1.

El término "partículas minerales", usado en esta memoria descriptiva, significa algunas partículas minerales inertes. Las partículas minerales se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo: sílice, calcita, barita, talco, dolomita, montmorillonita, arcilla o sus combinaciones.

Las partículas minerales preferidas para llevar a la práctica la invención son, sin embargo, partículas de sílice. El término "partículas de sílice" usado en esta memoria descriptiva significa cualquier partícula que tenga un contenido de sílice de al menos el 50% en peso.

5 Para llevar a cabo la invención, se puede usar cualquier partícula de sílice que tenga al menos el 50% en peso de SiO₂. Entre las partículas de sílice preferidas, se puede usar cristobalita o cuarzo.

Preferiblemente, se usarán partículas de sílice de alta pureza, en particular partículas de sílice que comprendan al menos el 90% en peso de SiO₂, más preferiblemente al menos el 95% de SiO₂, e incluso más preferiblemente al menos el 99% en peso de SiO₂.

10 Las partículas de sílice son partículas micrométricas. El término "partículas micrométricas", usado en esta memoria descriptiva, significa partículas que tiene un tamaño de partícula de al menos 1 µm.

El término "tamaño de partícula", usado en esta memoria descriptiva, significa el diámetro de las partículas medido por cualquier método estándar de difracción láser y, por ejemplo, el método estándar de difracción láser con un equipo Malvern. El método de difracción láser es bien conocido en la técnica anterior y se usa comúnmente para medir la distribución del tamaño de partículas. Hay que recordar que con un método de difracción láser, tal como el método de difracción Malvern, se mide realmente el volumen de las partículas, y los diámetros de las partículas se calculan a partir del volumen medido de las partículas, pero con la suposición de que las partículas son esféricas. Por consiguiente, el diámetro de la partícula se mide a partir de un volumen equivalente de la esfera igual al volumen medido de la partícula.

20 Preferiblemente, las partículas minerales inertes son partículas micrométricas que tienen un tamaño entre 1 µm y 20 µm, y/o un tamaño medio de 3 µm.

Dentro del alcance de la invención, el "poliéster" puede estar compuesto por un único polímero (el poliéster), o por un copolímero, o por una mezcla de polímeros, en la que al menos un componente es un poliéster o un copoliéster. Otros polímeros, como por ejemplo el PE, se pueden mezclar con el poliéster.

25 Las resinas de poliéster que son adecuadas para llevar a cabo la invención son los que se obtienen generalmente mediante policondensación de dioles y ácidos dicarboxílicos o sus ésteres.

Entre los dioles adecuados para llevar a cabo la invención, se pueden mencionar: etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,5-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, o sus mezclas.

Entre los ácidos dicarboxílicos adecuados para llevar a cabo la invención, se pueden mencionar: ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido 2,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,3-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido metil-tereftálico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido 2,2'-difenildicarboxílico, ácido 4,4'-difeniléterdicarboxílico, ácido 4,4'-difenilmetanodicarboxílico, ácido 4,4'-difenilsulfonodicarboxílico, ácido 4,4'-difenilisopropilidenodicarboxílico, ácido sulfo-5-isoftálico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido dímero, ácido fumárico, y todos los diácidos alifáticos, ácido ciclohexanodicarboxílico. Los ácidos dicarboxílicos se pueden introducir en el medio de policondensación en una forma esterificada, por ejemplo vía metoxi o vía etoxi.

40 Los poliésteres preferidos para llevar a cabo la invención son poli(tereftalato de etileno) (PET), sus homo- y copolímeros, y sus mezclas.

Habitualmente, la cantidad de poliéster (A) es, preferiblemente, al menos el 50% en peso del peso total del material y, preferiblemente, al menos el 60% en peso. Sin embargo, se puede prever una cantidad inferior de poliéster para llevar a la práctica la invención.

45 Las poliamidas que son adecuadas para hacer la composición de la invención pueden ser cualquier homo- o copolímero de poliamida (poliamida aromática o alifática). Son poliamidas particularmente interesantes las que contienen grupos de la fórmula -arileno-CH₂-NH-CO-, convenientemente en unidades -NH-CH₂-arileno-CH₂-NH-CO-alquilenocó-. Los grupos arileno especialmente adecuados son los grupos fenileno, en particular los grupos m-fenileno, que pueden estar sustituidos con alquilo y/o condensados con otros anillos aromáticos sustituidos con alquilo o no sustituidos. Los grupos alquilenos y los alquilo pueden tener, convenientemente, de 1 a 10 átomos de carbono, y pueden ser de cadena lineal o ramificada. Son grupos alquilenos especialmente adecuados los grupos n-butileno. Más particularmente, entre las poliamidas que se pueden usar para hacer la barrera frente a los gases del artículo preformado o recipiente de la invención, el denominado MXD6 es el más adecuado debido a las propiedades de esta poliamida de alta barrera frente a los gases.

50 También se pueden usar poliamidas completamente alifáticas, especialmente las que comprenden unidades

$-\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{NH}-$ o $-(\text{CH}_2)_p\text{CONH}-$, siendo (n, m, y p, números enteros normalmente iguales a 4, 5, ó 6).

En una variante preferida, con el fin de obtener propiedades de barrera frente al O_2 suficientemente altas, la cantidad de poliamida (C) es, preferiblemente, no inferior al 2% en peso, e incluso más preferiblemente no inferior al 5% en peso, del peso total del material.

- 5 Para llevar a la práctica la invención, el catalizador de metal de transición se puede seleccionar del grupo: compuesto de cobalto, compuesto de rodio, compuesto de cobre, compuesto de hierro.

El candidato preferido es, sin embargo, una sal de cobalto, y más preferiblemente estearato de cobalto.

La cantidad de catalizador de metal de transición será suficiente para conferir propiedades eliminadoras del oxígeno del material polimérico.

- 10 Los inventores han descubierto también que la cantidad de partículas minerales tiene un fuerte impacto, no sólo sobre las propiedades de transmisión de la luz, sino también, y sorprendentemente, sobre las propiedades de barrera frente al O_2 . En particular, cantidades más altas de partículas minerales aumentan la permeabilidad al oxígeno.

- 15 Con el fin de conseguir buenas propiedades de barrera frente al O_2 , la cantidad de partículas minerales en el material polimérico es de no más del 26%, en peso, del peso total del material, e incluso más preferiblemente menos del 25% en peso

Además, con el fin de obtener una alta opacidad en el intervalo de longitudes de onda del UV y del visible, la cantidad de partículas minerales es no inferior al 20%, en peso, del peso total del material, e incluso más preferiblemente no menos de 22% en peso.

- 20 En algunas variantes de la invención, el material puede comprender además una cantidad baja de agente colorante, seleccionado para bloquear radiaciones de longitudes de onda predefinidas. En particular, se puede usar una baja cantidad de TiO_2 , como agente colorante, con el fin de obtener una alta opacidad a las radiaciones UV y a la luz visible, incluso cuando el material polimérico comprende una baja cantidad de partículas minerales. En una variante preferida de la invención, la cantidad de TiO_2 es, preferiblemente, superior al 3% en peso y no superior al 5% en peso del peso total del material. El TiO_2 no es el único agente colorante (u opacificante) que se puede usar dentro del alcance de la invención. Más generalmente, el agente colorante se puede seleccionar del grupo: TiO_2 , colorantes (azul, verde, ámbar,...), negro de carbono.

- 25 Será fácilmente evidente para un experto en la técnica, que el material polimérico de la invención puede comprender además otros aditivos tales como, por ejemplo, lubricantes para mejorar la capacidad de tratamiento del material, o agentes que facilitan la compatibilidad para mejorar la mezcla de la poliamida y el poliéster en la fase fundida, estabilizantes frente a la radiación UV,....

- 30 En las reivindicaciones se mencionan otras características técnicas opcionales y adicionales para el material polimérico de la invención.

- 35 Un objeto más de la invención es un artículo para fabricar envases, hecho del material polimérico anteriormente mencionado. El término "artículo para fabricar envases" usado en la presente memoria descriptiva significa un artículo que se usa para almacenar cualquier producto o material, y especialmente (pero no únicamente) alimentos o bebidas.

El artículo para fabricar envases se selecciona más preferiblemente del grupo: producto preformado, recipiente rígido, recipiente flexible, película, lámina.

- 40 El artículo para fabricar envases puede ser, de forma beneficiosa, un artículo monocapa. Dentro del alcance de la invención, sin embargo, se pueden prever artículos multicapas para fabricar envases, estando en ese caso al menos una de las capas hecha del material polimérico de la invención.

En una realización preferida, el artículo para fabricar envases es un recipiente biaxialmente estirado, y más concretamente es un recipiente moldeado por inyección con soplado y estiramiento.

- 45 Cuando el artículo para fabricar envases comprende una pared estirada, la relación de estiramiento de esta pared puede tener un fuerte impacto sobre las propiedades de barrera frente al O_2 de la pared. Más concretamente, los inventores descubrieron que las relaciones de estiramiento más altas aumentan la permeabilidad del material hacia el oxígeno.

- 50 En una variante preferida de la invención, el artículo para fabricar envases comprende una pared estirada, y el estiramiento de la pared es suficientemente bajo con el fin de tener una transmisión de la luz a través de la pared que sea inferior al 1%, a 550 nm, e inferior al 2,5%, a 800 nm.

En una realización preferida, el artículo para fabricar envases se caracterizará por una admisión de O_2 disuelto que es inferior a 1 ppm, e incluso más preferiblemente inferior a 0,5 ppm, después de un periodo de almacenamiento de

al menos 180 días. Como se explicó anteriormente a grandes rasgos, la cantidad de partículas minerales tiene sorprendentemente un fuerte impacto sobre las propiedades de barrera frente al O₂. En particular, una cantidad más alta de partículas minerales aumenta la permeabilidad al oxígeno. Para hacer un artículo para fabricar envases, caracterizado por tener una admisión del oxígeno disuelto que es inferior a 1 ppm, e incluso más preferiblemente inferior a 0,5 ppm, después de un periodo de almacenamiento de al menos 180 días, se tiene que ajustar la cantidad de partículas minerales y, en particular, tiene que ser suficientemente baja con el fin de evitar un deterioro perjudicial de las propiedades de barrera frente al O₂ de la pared del envase.

La invención se refiere finalmente al uso del anteriormente mencionado artículo de la invención para fabricar envases para almacenar un producto que sea sensible a las radiaciones UV y/o a las radiaciones de la luz visible.

10 Breve descripción de los dibujos

Otras características y ventajas de la invención aparecerán más claramente con la lectura de la siguiente descripción detallada, que está hecha a modo de ejemplo no exhaustivo ni limitador, y con referencia a los dibujos que la acompañan, en los que:

- La Figura 1 es un dibujo esquemático de un producto preformado monocapa,
- 15 - La Figura 2 es un dibujo esquemático de una botella monocapa obtenida por moldeo con soplado y estiramiento del producto preformado de la Figura 1,
- Las Figuras 3 a 11 muestran los espectros de transmisión de luz de diferentes botellas monocapa (B1 a B9) entre 250 nm y 800 nm,
- 20 - La Figura 12 es una representación gráfica con curvas de la admisión del O₂ disuelto ("ensayo con un analizador Orbisphere") para diferentes botellas monocapa B1 a B5,
- La Figura 13 es una representación gráfica con curvas de la admisión del O₂ disuelto ("ensayo con un analizador Orbisphere") para diferentes botellas monocapa B1, B3, B6, y B9.

Descripción detallada de la invención

La siguiente descripción detallada está enfocada a la elaboración de varios ejemplos de recipientes biaxialmente estirados, usando la bien conocida técnica de moldeo por inyección con soplado y estiramiento. No obstante, se debe subrayar que el alcance de la invención no está limitado a este tipo concreto de artículos para fabricar envases, sino que se puede extender a cualquier artículo para fabricar envases. Por ejemplo, la invención se puede llevar también a la práctica elaborando un artículo para fabricar envases (flexible o rígido) usando las técnicas de moldeo por soplado y extrusión o por termoconformado. También se puede usar la invención para elaborar películas o láminas flexibles. El artículo de la invención para fabricar envases puede tener una estructura monocapa o una estructura multicapa.

Resultados experimentales

Preparación del material polimérico

Se han preparado y tratado diferentes materiales poliméricos usando la bien conocida técnica de moldeo por inyección con soplado y estiramiento, con el fin de hacer botellas monocapa estiradas biaxialmente.

Todos estos materiales poliméricos se ha obtenido mezclando en seco tres cargas (a), (b) y (c) de materiales.

Carga (a)

En un paso de composición se prepara un compuesto de poliéster/sílice/TiO₂.

40 Este compuesto se hace con 46,1% en peso de glóbulos (A1) de PET, 46,1% en peso de partículas (B) micrométricas de sílice, y 7,8% en peso de TiO₂ (E). Más concretamente los glóbulos (A1) de PET son los comercializados bajo la referencia "9921 P" por la empresa denominada VORIDIAN.

Las partículas (B) de sílice están hechas de cristobalita. La cristobalita es sílice de alta pureza que tiene una estrecha distribución del tamaño de partícula.

45 En concreto, las partículas (B) de cristobalita son, por ejemplo, las comercializadas bajo la referencia Sibelite® M 6000 por la empresa denominada SIBELCO. La composición de las partículas de Sibelite® se da en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición de la Sibelite® M 6000

SiO ₂	99,5%
Fe ₂ O ₃	0,03%
Al ₂ O ₃	0,20%
TiO ₂	0,02%
K ₂ O	0,05%
CaO	0,01%

Las partículas de Sibelite® son sustancialmente esféricas y tienen una densidad de alrededor de 2,35 kg/dm³. Los principales datos granulométricos de las partículas de Sibelite® M 6000 se dan en la Tabla 2.

5 Tabla 2; Distribución de los tamaños de partícula - Sibelite® M 6000

Tamaños de partícula (µm)	Distribución de tamaños
>20	Ninguna
>15	1%
>10	3%
>5	24%
>2	67%
>1	89%

Se midieron los tamaños de partícula de la Tabla 2 usando el método estándar Malvern de difracción láser, llevado a cabo con un analizador "MASTERSIZER S" de GOFFYN MAYVIS. En la Tabla 2, la distribución de tamaños de partícula (segunda columna) está expresado en porcentaje en volumen.

10 Haciendo referencia a la Tabla 2, el 2,89% de las partículas de Sibelite® M 6000 tienen un tamaño superior a 1 µm; el 67% de las partículas de Sibelite® M 6000 tienen un tamaño superior a 2 µm; el 24% de las partículas de Sibelite® M 6000 tienen un tamaño superior a 5 µm; el 3% de las partículas de Sibelite® M 6000 tienen un tamaño superior a 10 µm; el 3% de las partículas de Sibelite® M 6000 tienen un tamaño superior a 15 µm.

Además, el tamaño de partícula medio de la Sibelite® M 6000 es de alrededor de 3 µm.

15 El paso de composición para elaborar el compuesto (A1/B/E) de la carga (a) se realiza con un co-extrusor como sigue.

Se seca primero el PET (A1) a 160°C, durante 6 horas, bajo aire seco que tiene un punto de rocío de -60°C. El contenido de humedad residual es de aproximadamente 42 ppm.

20 Se dosifica gravimétricamente el 46,1% en peso de PET (A1) seco en la boca del co-extrusor. El co-extrusor es un extrusor Berstorff Compex de doble tornillo, co-rotativo, y de bajo esfuerzo cortante.

Se añade la cristobalita (B) (46,1%, en peso, del peso total) y TiO₂ (E) (7,8%, en peso, del peso total) al material PET (A1) fundido, en el co-extrusor a través de alimentador lateral.

La temperatura de las zonas del extrusor se da en la Tabla 3:

25

Tabla 3: Extrusor – Perfil de temperaturas

Zonas	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11	Z12
Temperatura (°C)	80	300	300	290	280	270	260	250	250	250	250	260

5 El alimentador lateral (para añadir la cristobalita y el TiO₂ en el extrusor) está conectado en la quinta zona (Z5) del extrusor. La velocidad de rotación del tornillo del extrusor se estabiliza a 180 rpm, y la producción de material es de aproximadamente 350 kg/hora.

En el compuesto (A1/B/E), las partículas micrométricas de cristobalita inerte están, por eso, dispersas en la matriz de poliéster formada por la resina de poliéster.

Se conforma previamente al paso de composición con el fin de obtener un compuesto (A1/B/E) hecho de: (A1) 46,1%, en peso, de PET; (B) 46,1%, en peso, de sílice; y (E) 7,8%, en peso, de TiO₂.

10 El compuesto fundido se extruye en forma de cordones y se enfría en un baño de agua fría (50°C). Luego se cortan glóbulos usando una cortadora Rieter. Las dimensiones de los glóbulos se ajustan para que sean similares a las dimensiones de los glóbulos de la carga (b).

Carga (b)

15 La carga (b) está hecha de glóbulos (A2) de PET virgen, de calidad estándar, comercializados por VORIDIAN bajo la referencia "9921 W". La principal dimensión de los glóbulos está entre 2 mm y 10 mm.

Carga (c)

20 La carga (c) está hecha de glóbulos (C) de poliamida que están recubiertos con un catalizador (D) de metal de transición. Los glóbulos (C) de poliamida son glóbulos con un tamaño medio de partícula entre 2 mm y 10 mm, y están hechos de MDX6, calidad 6007, comercializado por Mitsubishi Gas Chemical. El catalizador (D) de metal de transición está constituido por estearato de cobalto comercializado por SHEPHERED bajo la referencia comercial "STECO 090HV".

En la carga (c), la cantidad de glóbulos (C) de poliamida es del 98,5% en peso, y la cantidad de catalizador (D) de metal de transición es del 1,5% en peso.

Preparación de las mezclas secas N°1 a N° 4

25 Las cargas (a), (b), y (c) de glóbulos, anteriormente mencionadas, se almacenan por separado en diferentes equipos secos y son introducidas por separado en un dispositivo de mezcla usando equipos de dosificación. El dispositivo de mezcla comprende paletas internas giratorias, y se usa para mezclar en seco las cargas (a), (b), y (c) de glóbulos, a temperatura ambiente.

30 Se prepararon diferentes mezclas secas, N° 1 a N° 4, que se caracterizan por diferentes relaciones en peso de las cargas (a), (b), y (c) y se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4: Mezclas secas N° 1 a N° 4

N°	Carga (a) (a)/[(a)+(b)+(c)] % en peso	Carga (b) (b)/[(a)+(b)+(c)] % en peso	Carga (c) (c)/[(a)+(b)+(c)] % en peso	(A1+A2) PET % en peso	(B) Sílice % en peso	(C) MXD6 % en peso	(D) Estearato de Co % en peso	(E) TiO ₂ % en peso
1	39	55	6	72,979	17,979	5,91	0,09	3,042
2	41	53	6	71,901	18,901	5,91	0,09	3,198
3	44	50	6	70,284	20,284	5,91	0,09	3,432
4	47	47	6	68,667	20,667	5,91	0,09	3,666

Carga (a): 46,1%, en peso, de PET (A1) + 46,1%, en peso, de partículas de sílice (B) + 7,8%, en peso, de TiO₂ (E)

Carga (b): 100% , peso, de PET (A2)

ES 2 394 040 T3

Carga (c): 98,5% de MXD6 (C) + 1,5% en peso de estearato de cobalto (D)

Estas mezclas, N° 1 a N° 4, se secaron a aire durante 6 horas a 160°C (punto de rocío de -51°C) antes de tratar la mezcla fundida.

Elaboración de botellas

- 5 Se han elaborado diferentes ejemplos de botellas monocapa a partir de mezclas secas N° 1 a N° 4. Las principales características técnicas de estos ejemplos están resumidas en la Tabla 5 (Botellas B1 a B9).

Tabla 5: Botellas monocapa B1 a B9

Referencia de la botella	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
Referencia del preformado	427A	427B	427C	427D	427G'	088D	088E	088F	088G
Peso del preformado (g)	17,5	19	17,5	19	13,5	17,5	17,5	17,5	17,5
Volumen de la botella (ml)	250	250	330	330	220	330	330	330	250
Relación de estiramiento axial (ASR)	2,11	2,07	2,64	2,60	2,37	2,64	2,64	2,64	2,11
Relación de estiramiento axial (RSR)	3,45	3,25	3,74	3,52	3,60	3,74	3,74	3,74	3,45
Relación de estiramiento total (TSR)	7,29	6,74	9,90	9,15	8,56	9,90	9,90	9,90	7,29
Composición de la resina	N° 4	N° 4	N° 4	N° 4	N° 4	N° 3	N° 2	N° 1	N° 3

Paso de inyección

- 10 En un primer paso, y para cada ejemplo de botella, se inyectó en moldes una mezcla seca correspondiente a una de las composiciones N° 1 a N° 4 (véase la Tabla 5), con el fin de formar productos preformados monocapa de una manera estándar (paso de moldeo por inyección). Este paso de inyección de los productos preformados se realizó en una máquina de inyección Husky LX 160 que tiene un molde de inyección de dos cavidades.

- 15 Haciendo referencia a la figura 1, dichos productos preformados 1 tienen la siguiente estructura general bien conocida:

- un cuerpo 2 tubular principal que comprende una pared 2a sustancialmente cilíndrica, y cerrada por un fondo extremo 3 sustancialmente semiesférico;
- una porción 4 de cuello que incluye un collar 5, y una boca abierta en el extremo.

Paso de moldeo por soplado y estiramiento

- 20 En el segundo paso, los productos preformados se calentaron de una manera estándar mediante radiaciones infrarrojas y fueron moldeados por soplado, y estirados biaxialmente, en una máquina de moldeo por soplado y estiramiento Sidel (SBO2/3®), con el fin de hacer botellas monocapa, moldeadas por soplado y estiramiento, de diferentes volúmenes (Tabla 5), como la mostrada en la Figura 2.

- 25 En la Tabla 5 se dan los valores de la relación de estiramiento axial (ASR), relación de estiramiento radial (RSR) y la relación del estiramiento total, para las botellas B1 a B5.

- ASR (relación de estiramiento axial) está definida, de una manera estándar, por la fórmula:

$$ASR = \frac{L}{l}$$

- 30 en la que: (L) es la longitud desarrollada de la botella y (l) es la longitud desarrollada de la fibra neutra del producto preformado.

- RSR (relación de estiramiento radial) está definida, de una manera estándar, por la fórmula:

$$RSR = \frac{D}{d}$$

5 en la que (D) es el diámetro exterior máximo de la botella y (d) es el diámetro de la fibra neutra del producto preformado.

- TSR (relación de estiramiento radial) está definida, de una manera estándar, por la fórmula:

$$TSR = ASR \times RSR$$

Los ajustes de la máquina Sidel fueron los mismos para todas las botellas, y está resumidos en la Tabla 6.

Tabla 6: ajustes de la máquina de soplado

Potencia calorífica general	79%
Zona 1	80%
Zona 2	65%
Zona 3	25%
Zona 4	10%
Zona 5	10%
Zona 6	65%
Zona 7	30%
Producción	1100 botellas/molde-hora
Presión de presoplado	1000 kPa
Presión de soplado	3800 kPa
Temperatura del molde de soplado	10°C
Diámetro de la varilla de estiramiento	14 mm

10 Se ha explicado, a grandes rasgos, que se usó una técnica de moldeo por inyección con soplado y estiramiento, en dos etapas, para elaborar todas las botellas. Según esta técnica, los productos preformados son calentados, por ejemplo, mediante radiaciones infrarrojas antes de su introducción en el molde de soplado. En otras variantes de la invención, un experto en la técnica puede usar también una técnica de moldeo por inyección con soplado y estiramiento en una sola etapa (es decir, sin un paso de recalentamiento de los productos conformados antes del paso de soplado).

Ensayos sobre las botellas

Se han realizado varios ensayos sobre las botellas con el fin de medir:

- el contenido de cenizas residuales
- 20 - los espectros de transmisión de luz entre 250 nm y 800 nm
- las propiedades de barrera frente al oxígeno.

Contenido de cenizas residuales

25 Se quemaron las botellas a 700°C y se midió el peso del contenido de cenizas residuales después de la calcinación. Este contenido de cenizas después de la calcinación a 700°C caracteriza el porcentaje en peso real de sílice (sobre el peso total de la botella). Los resultados de este ensayo para cada botella B1 a B9 están resumidos en la Tabla 7.

Tabla 7: Contenido de cenizas

Referencia de la botella									
Referencia del producto preformado	427A	427B	427C	427D	427G'	088D	088E	088F	088G
Composición N°	4	4	4	4	4	3	2	1	3
Contenido de cenizas (% en peso)	25,5	25,7		25,7	25,3	24,1	22	20,7	

Espesor de pared (WTb) y transmisión de luz

5 Para las medidas de transmisión de la luz, se cortó una pequeña muestra de forma cuadrada (de aproximadamente 1,5 cm x 1,5 cm) en la pared (2ª) estirada de la botella en diferentes posiciones, referidas como “posición 1”, “posición 2”, y “posición 3” en la Figura 2. El espesor de pared (WTb) de la muestra se midió con un dispositivo medidor de espesores Magna-Mike CTR008, equipado con una sonda CTR0133, y se midieron los espectros de transmisión de luz dentro del intervalo de longitudes de onda de 250 nm a 800 nm, con el siguiente equipo.

- Espectrofotómetro Shimadzu UV-2401PC(CTR0212) de doble haz
- 10 - Montaje de esfera integradora ISR-240A (Esfera integradora: diámetro interno de 60 mm con revestimiento de BaSO₄ – Detector: Photomultiplier R-446U).

15 Los espectros de transmisión de luz para cada botella B1 a B9 se muestran en las 3 a 11. Haciendo referencia, por ejemplo, a la Figura 3, las líneas rectas horizontales con las referencias “Spec 800 nm” y “Spec 550 nm” definen valores máximos preferidos de la transmisión de la luz, respectivamente a 800 nm y 550 nm; la curva con la referencia B1/2 es el espectro de transmisión de luz de la botella B1 medida en la “posición 2”; la curva con la referencia B1/3 es el espectro de transmisión de luz de la botella B1 medida en la “posición 3”. Se ha usado el mismo tipo de referencias para las curvas de las Figuras 4 a 11.

Propiedades de barrera frente al oxígeno

20 Las propiedades de barrera frente al oxígeno, y más especialmente las propiedades de eliminación del oxígeno de las botellas B1 a B6, y B9, se han medido según un método de ensayo denominado “Ensayo Orbisphere”. Los resultados se muestran en las representaciones gráficas de las Figuras 12 y 13.

“Ensayo Orbisphere”

25 Se llenan las botellas, hasta el borde, con agua a la que se le ha quitado el aire – menos de 150 ppb de O₂ – y se cierran con papel de aluminio sellado por inducción. Luego se almacenan a temperatura constante de 22°C ± 0,5°C. El O₂ disuelto en el agua se mide cada 2 semanas usando el método Orbisphere. El principio general del sistema Orbisphere se basa en la ley del equilibrio entre el gas presente en el líquido y la fase gaseosa. El equipo usado es un sensor de oxígeno de la serie 311 XX, con una membrana modelo 2958 A. El microprocesador Orbisphere para la medida del O₂ es el modelo 2640.

30 Las botellas son primero agitadas durante 3 minutos, luego el revestimiento es perforado por la aguja del perforador del Orbisphere; el agua que se va a analizar es empujada por el gas inerte – nitrógeno – hacia el sensor de oxígeno que contiene la membrana. La concentración de O₂ es calculada luego automáticamente y mostrada en la pantalla.

La cantidad de O₂ disuelto en el interior de las diferentes botellas se mide con una frecuencia predeterminada (por ejemplo, cada dos semanas), con el fin de seguir la evolución del oxígeno disuelto.

Resultados – Figuras 3 a 13

Transmisión de la luz – Figuras 3 a 11

35 Los espectros de transmisión de luz de las Figuras 3 a 7 muestran que las botellas B1 a B5, que están hechas de la misma composición N° 4, exhiben propiedades de muy baja transmisión de la luz hasta 80 nm. En particular, la transmisión de la luz es inferior al 1% a 550 nm, e inferior al 2,5% a 800 nm, y estas botellas se pueden usar, por eso, para almacenar productos que son sensibles a las radiaciones UV y a las radiaciones de la luz visible hasta 800 nm, tales como por ejemplo los productos lácteos (leche,...), alimentos para bebés, salsas a base de soja, productos nutricionales o medicinales.

45 Los espectros de transmisión de luz de las Figuras 8 a 11, muestran que la cantidad de partículas de sílice tiene un impacto sobre las propiedades de transmisión de luz. Con cantidades más altas de partículas de sílice (Figuras 8 y 11), la transmisión de luz, para longitudes de onda de hasta 80 nm, es inferior que con cantidades más bajas de partículas de sílice (Figuras 9 y 10). En particular, las botellas B6 y B9, hechas de la composición N° 3, exhiben todavía propiedades de muy baja transmisión de luz hasta 800 nm. En particular, la transmisión de luz de las botellas B6 y B9 es todavía inferior al 1% a 550 nm, e inferior al 2,5% a 800 nm, y estas botellas se pueden usar, por

eso, para almacenar productos que son sensibles a las radiaciones UV y a las radiaciones de la luz visible hasta 800 nm. En cambio, para las botellas B7 y B8, la transmisión de luz a 800 nm es superior al 2,5%, y estas botellas no se ajustan a las especies estándar del mercado para almacenar productos sensibles a la luz, tales como por ejemplo los productos lácteos.

- 5 En una realización preferida de la invención, la cantidad de partículas minerales en la composición polimérica será, preferiblemente, suficientemente alta, con el fin de obtener una botella que tenga una transmisión de la luz a través de la pared 2ª que sea inferior al 1% a 550 nm, e inferior al 2,5% a 800 nm.

Propiedades de barrera frente al O₂ – Figuras 12 y 13

- 10 Haciendo referencia a la Figura 12, todas las botellas B1 a B5 están hechas de la misma composición N° 4, pero exhiben diferentes relaciones de estiramiento. Las botellas B1, B2 y B5, que tienen una relación de estiramiento total (TSR) de no más de 9, exhiben unas muy buenas propiedades de barrera frente al O₂ y muy buenas propiedades de eliminación del O₂. En particular, la admisión de O₂ disuelto de las botellas B1, B2 y B5 es siempre inferior a 1 ppm después de 180 días, y más concretamente inferior a 0,5 ppm después de 180 días. En la práctica, estas botellas están en la realidad caracterizadas por una admisión de O₂ disuelto inferior a 1 ppm/año. En cambio, las botellas B3 y B4, con una relación de estiramiento total (TSR) superior a 9, exhiben muy pobres propiedades de barrera frente al O₂ y muy pobres propiedades de eliminación del O₂ y, en particular, están caracterizadas por una admisión del O₂ disuelto superior a 1 ppm después de 15 días

Estos resultados demuestran que la relación de estiramiento tiene un impacto sobre las propiedades de barrera frente al O₂. Altas relaciones de estiramiento deterioran las propiedades de barrera de las botellas frente al oxígeno.

- 20 En una realización preferida de la invención, las relaciones de estiramiento de la botella serán, preferiblemente, suficientemente bajas con el fin de obtener una botella caracterizada por una admisión del O₂ disuelto inferior a 1 ppm, después de al menos 180 días.

- 25 Haciendo referencia a la Figura 13, las botellas B1, B6 y B9, exhiben muy buenas propiedades de barrera frente al O₂, y más concretamente muy buenas propiedades de eliminación del O₂. En particular, la admisión de O₂ disuelto de las Botellas B1, B2 y B9, es siempre inferior a 1 ppm después de 240 días. Más especialmente, las botellas B6 y B9, hechas de la composición N° 3, es decir una composición que tiene una cantidad inferior de partículas de sílice que la composición N° 4 de las botellas B1 y B3, exhiben las mejores propiedades de barrera frente al O₂. En particular, si comparamos las botellas B6 y B3, que tienen las mismas relaciones de estiramiento total superiores a 9, las propiedades de barrera frente al O₂ de las botellas B6, con inferior cantidad de partículas de sílice, son muy buenas y, en cambio, las propiedades de barrera frente al O₂ de las botellas B3, con superior cantidad de partículas de sílice, son pobres.

Estos resultados demuestran que la cantidad de partículas de sílice en la composición polimérica de la botella tiene, sorprendentemente, un impacto muy fuerte sobre las propiedades de barrera frente al O₂. Una cantidad elevada de partículas de sílice deteriora las propiedades las botellas de barrera frente al oxígeno.

- 35 Basándose en este descubrimiento, en una realización preferida de la invención, se ajustará la cantidad de partículas minerales en la composición polimérica con el fin de que sea suficientemente baja para obtener una botella caracterizada por una admisión del O₂ disuelto inferior a 1 ppm, después de al menos 180 días.

- 40 Los resultados experimentales muestran que una buena solución para obtener un artículo de envasado que tenga a la vez altas propiedades de barrera frente al oxígeno y características de baja transmisión de la luz hasta 800 nm, es poner en la práctica, preferiblemente, una cantidad de partículas minerales que, preferiblemente, sea de no más del 26%, en peso, del peso total del material polimérico, e incluso más preferiblemente de menos del 25%, en peso, del peso total del material polimérico, y que sea, preferiblemente, de no menos del 20%, en peso, del peso total del material polimérico, e incluso más preferiblemente de no menos del 22%, en peso, del peso total del material polimérico. La invención no está, sin embargo, limitada a este intervalo de porcentajes en particular.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un material polimérico que tiene propiedades de barrera frente al oxígeno y características de baja transmisión de la luz, comprendiendo dicho material (A) un poliéster, (B) partículas minerales micrométricas, (C) una poliamida, y (D) al menos un catalizador de un metal de transición, y en el que la cantidad de partículas minerales micrométricas no es inferior al 20%, en peso, del peso total del material, y no es superior al 26%, en peso, del peso total del material.
2. El material de la reivindicación 1, en el que la cantidad de partículas minerales es inferior al 25%, en peso, del peso total del material.
- 10 3. El material de la reivindicación 1 ó 2, en el que la cantidad de partículas minerales no es inferior al 22%, en peso, del peso total del material.
4. El material de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las partículas micrométricas tienen un tamaño entre 1 μm y 20 μm .
- 15 5. El material de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las partículas micrométricas tienen un tamaño medio de 3 μm .
6. El material de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las partículas minerales comprenden partículas de sílice.
7. El material de la reivindicación 6, en el que las partículas de sílice contienen al menos 90% en peso de SiO_2 , preferiblemente al menos 95% en peso de SiO_2 , y más preferiblemente al menos 99% en peso de SiO_2 .
- 20 8. El material de la reivindicación 6 ó 7, en el que las partículas de sílice comprenden partículas de cristobalita y/o partículas de cuarzo.
9. El material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la cantidad de poliamida (C) es no inferior al 2%, en peso, del material y, más preferiblemente, no inferior al 5%, en peso, del peso del material.
- 25 10. El material de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la poliamida es una poliamida que contiene un grupo xileno.
11. El material de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la cantidad de poliéster (A) es de al menos el 50%, en peso, del peso total del material y, preferiblemente, al menos el 60% en peso.
12. El material de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el poliéster (A) comprende un homopolímero de PET.
- 30 13. El material de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el catalizador (D) de metal de transición se selecciona del grupo: compuesto de cobalto, compuesto de rodio, compuesto de cobre, compuesto de hierro.
14. El material de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el catalizador (D) de metal de transición es una sal de cobalto, y más preferiblemente estearato de cobalto.
15. El material de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende además un agente colorante.
- 35 16. El material de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende además TiO_2 .
17. El material de la reivindicación 16, en el que la cantidad de TiO_2 es superior al 3%, en peso, del peso total del material.
- 40 18. El material de la reivindicación 16 ó 17, en el que la cantidad de TiO_2 es no superior al 5%, en peso, del peso total del material.
19. El material de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, que es adecuado para ser inyectado y moldeado por soplado y estiramiento con el fin de formar recipientes rígidos huecos.
20. Un artículo para el envasado hecho del material de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.
21. El artículo para el envasado, de la reivindicación 20, y que consiste en un artículo monocapa.
- 45 22. El artículo para el envasado, de la reivindicación 20 ó 21, seleccionado del grupo: performado, recipiente rígido, recipiente flexible, película, lámina.

23. El artículo para el envasado, de la reivindicación 20 ó 21, consistente en un recipiente estirado biaxialmente, y más concretamente un recipiente moldeado por inyección con soplado y estiramiento.
24. El artículo para el envasado, de una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, que comprende una pared (2'a) y que tiene una transmisión de la luz a través de la pared (2'a) que es inferior al 2,5%, a 800 nm.
- 5 25. El artículo para el envasado, de una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24, que comprende una pared (2'a) y que tiene una transmisión de la luz a través de la pared (2'a) que es inferior al 1%, a 550 nm.
26. El artículo para el envasado, de una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, caracterizado por una admisión del O₂ disuelto que es inferior a 1 ppm, después de un periodo de almacenamiento de al menos 180 días.
- 10 27. El artículo para el envasado, de una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, caracterizado por una admisión del O₂ disuelto que es inferior a 0,5 ppm, después de un periodo de almacenamiento de al menos 180 días.
28. El artículo para el envasado, de una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 27, que comprende una pared (2'a) estirada y en el que el estiramiento de la pared (2'a) es suficientemente bajo con el fin de obtener una admisión de O₂ disuelto que es inferior a 1 ppm, después de un periodo de almacenamiento de al menos 180 días, y más preferiblemente inferior a 0,5 ppm, después de un periodo de almacenamiento de al menos 180 días.
- 15 29. El artículo para el envasado, de una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 28, que consiste en un recipiente estirado biaxialmente que se caracteriza por una relación de estiramiento total (TSR) de no más de 9.
30. El uso del artículo para el envasado, de una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 29 para almacenar un producto que es sensible a las radiaciones UV y/o a las radiaciones de la luz visible.

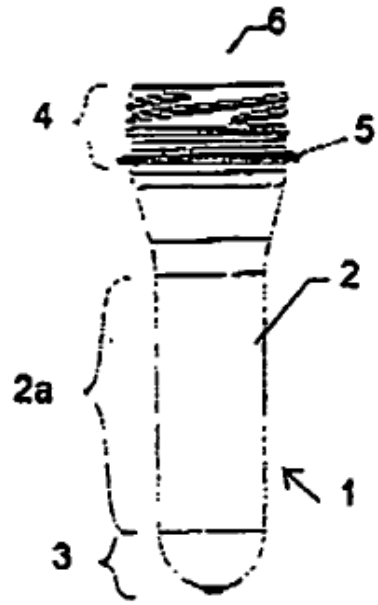


FIG.1

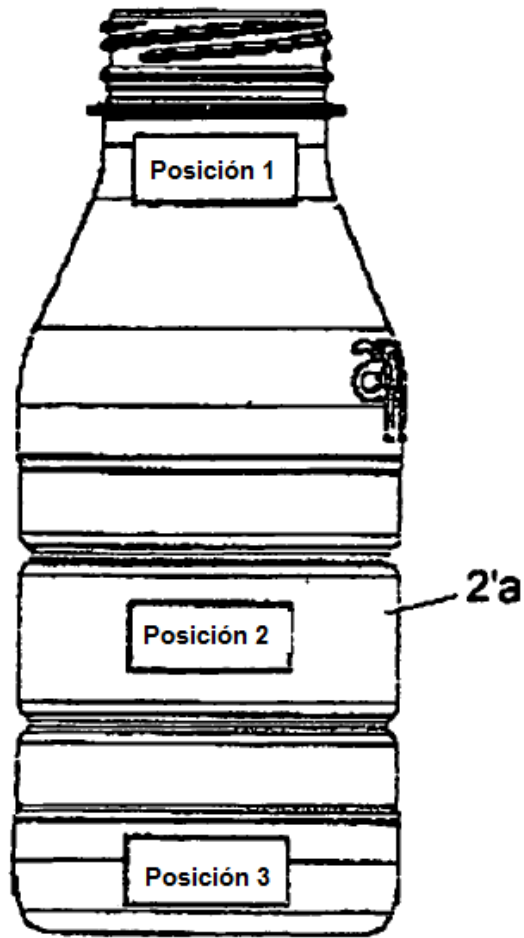


FIG.2

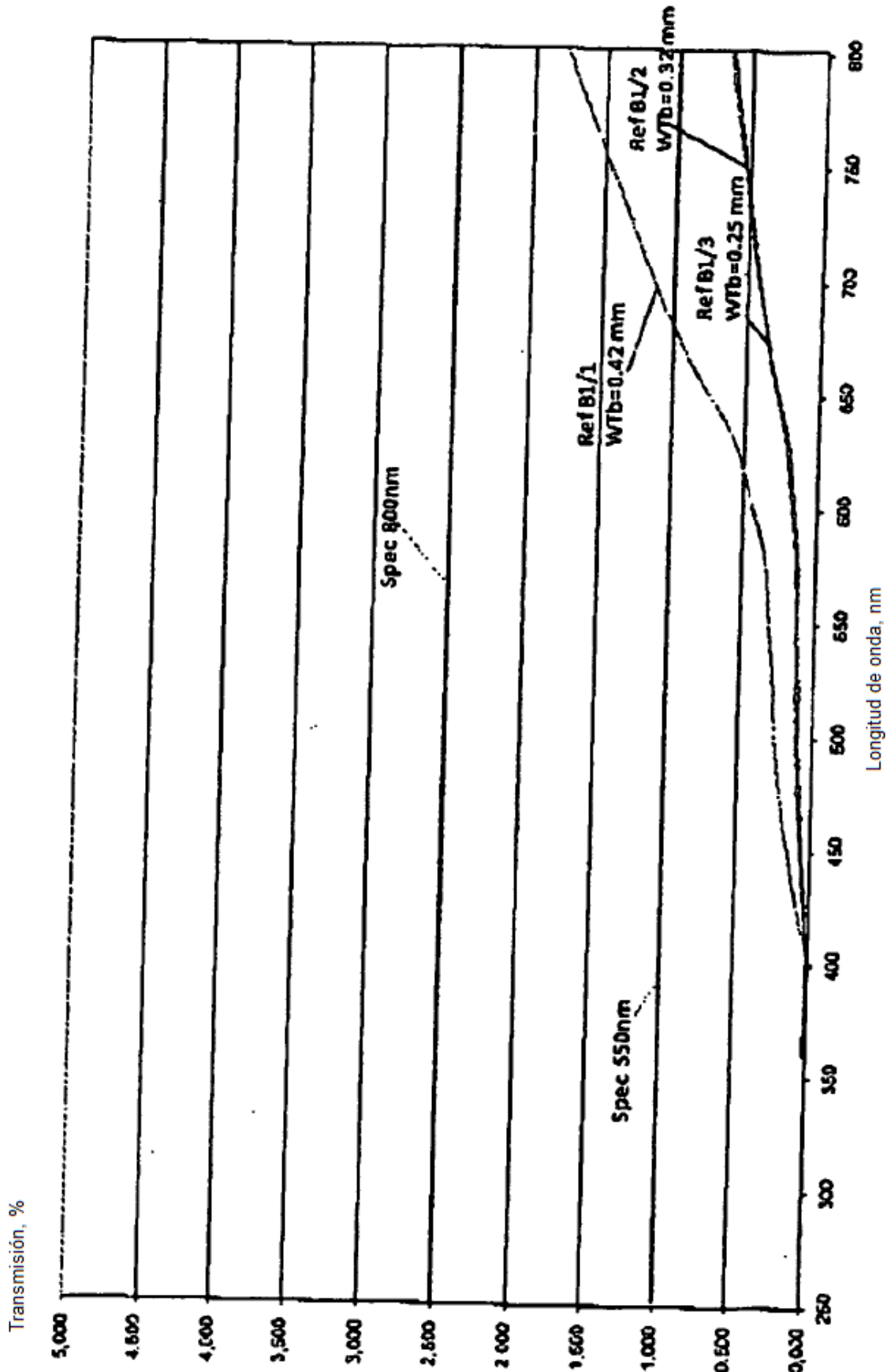


FIG.3

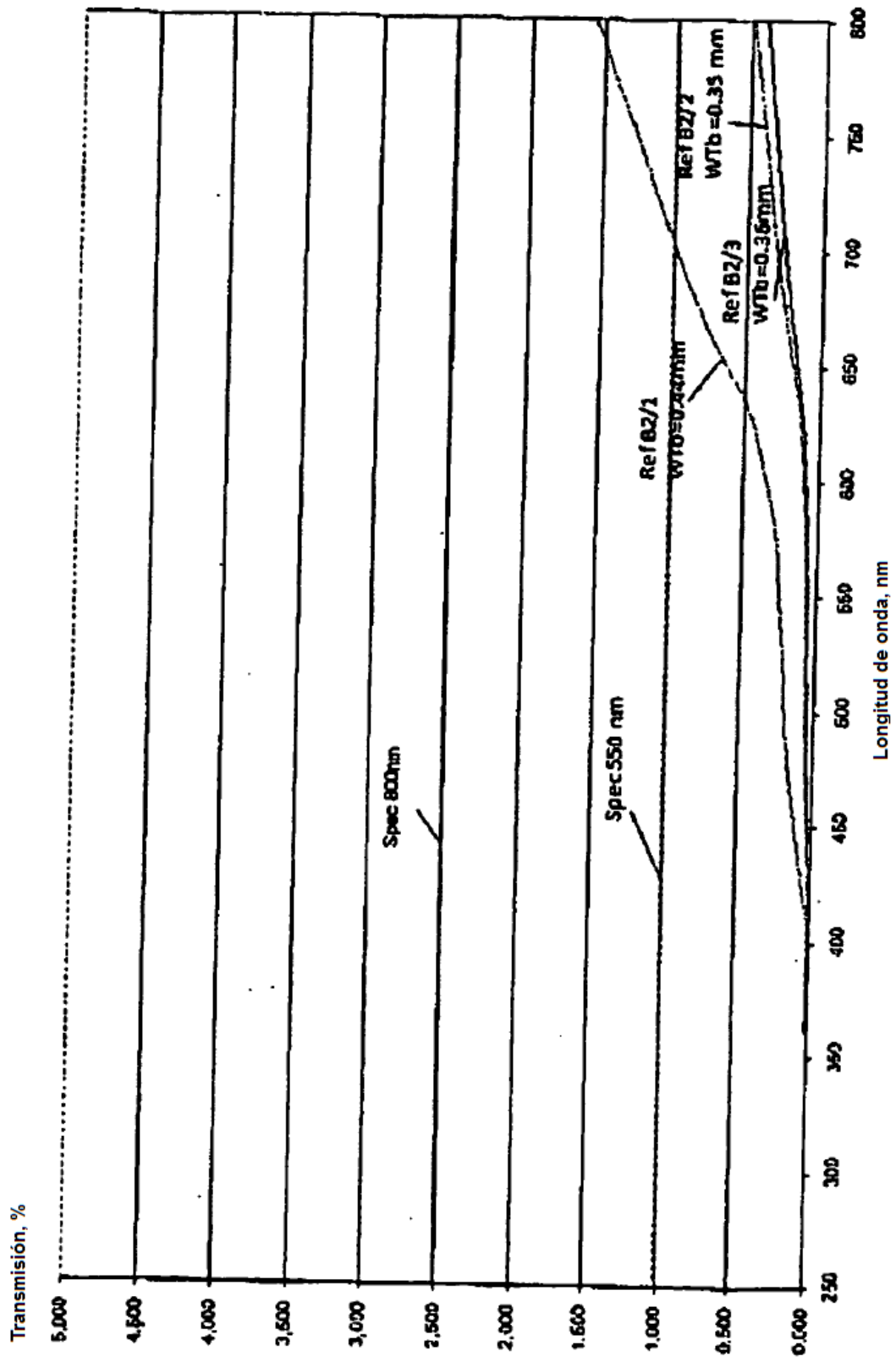


FIG.4

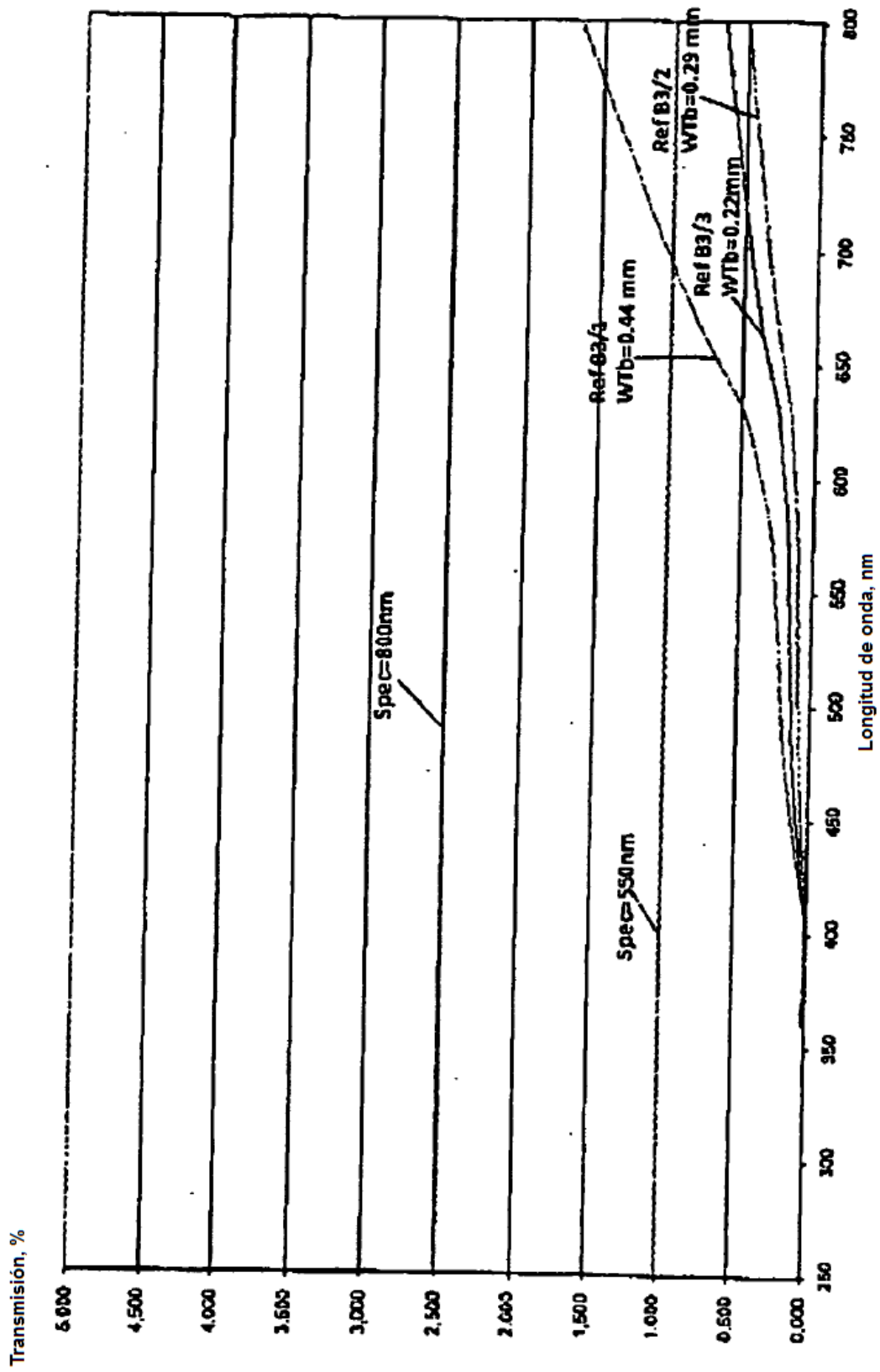


FIG.5

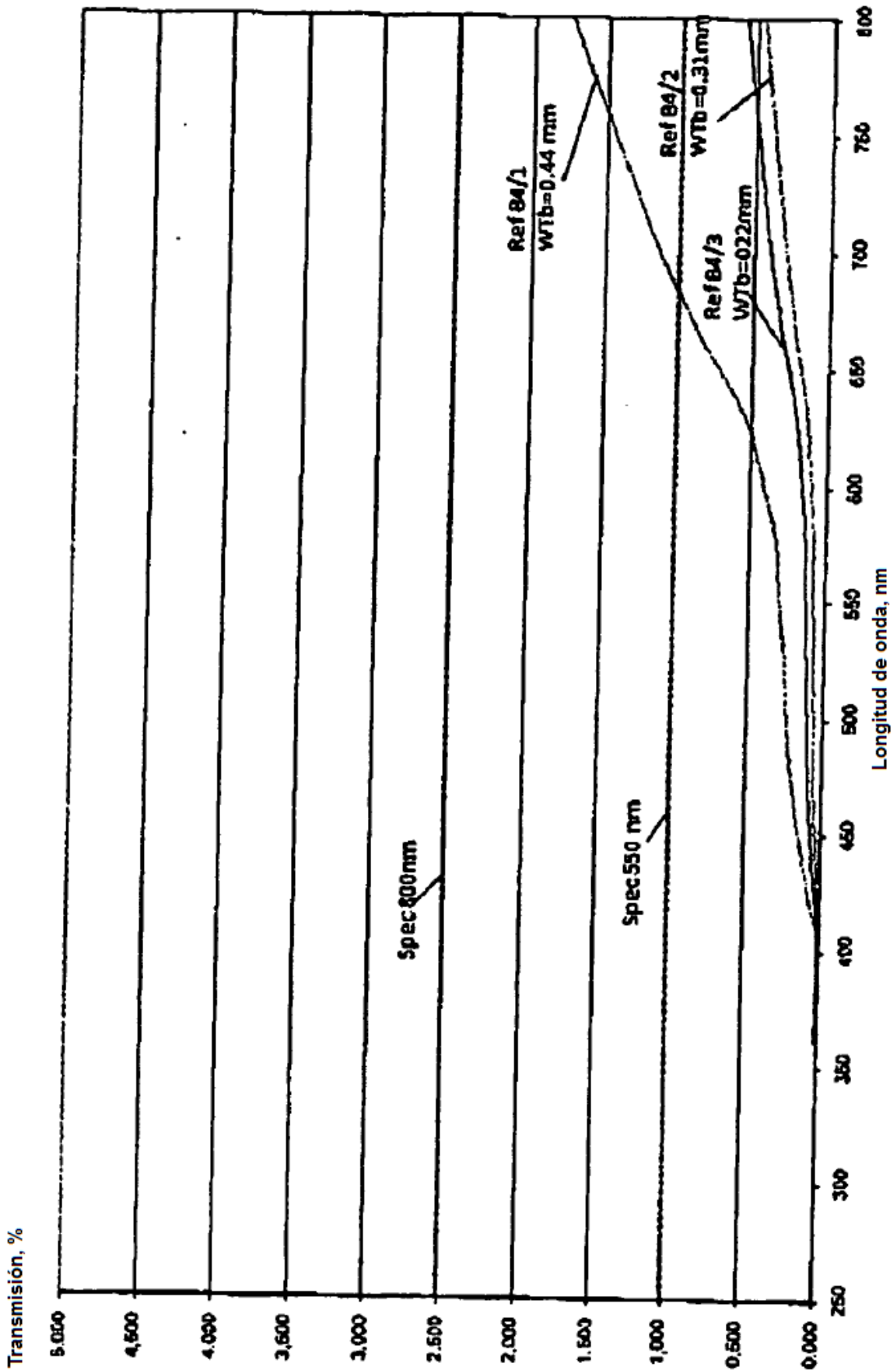


FIG.6

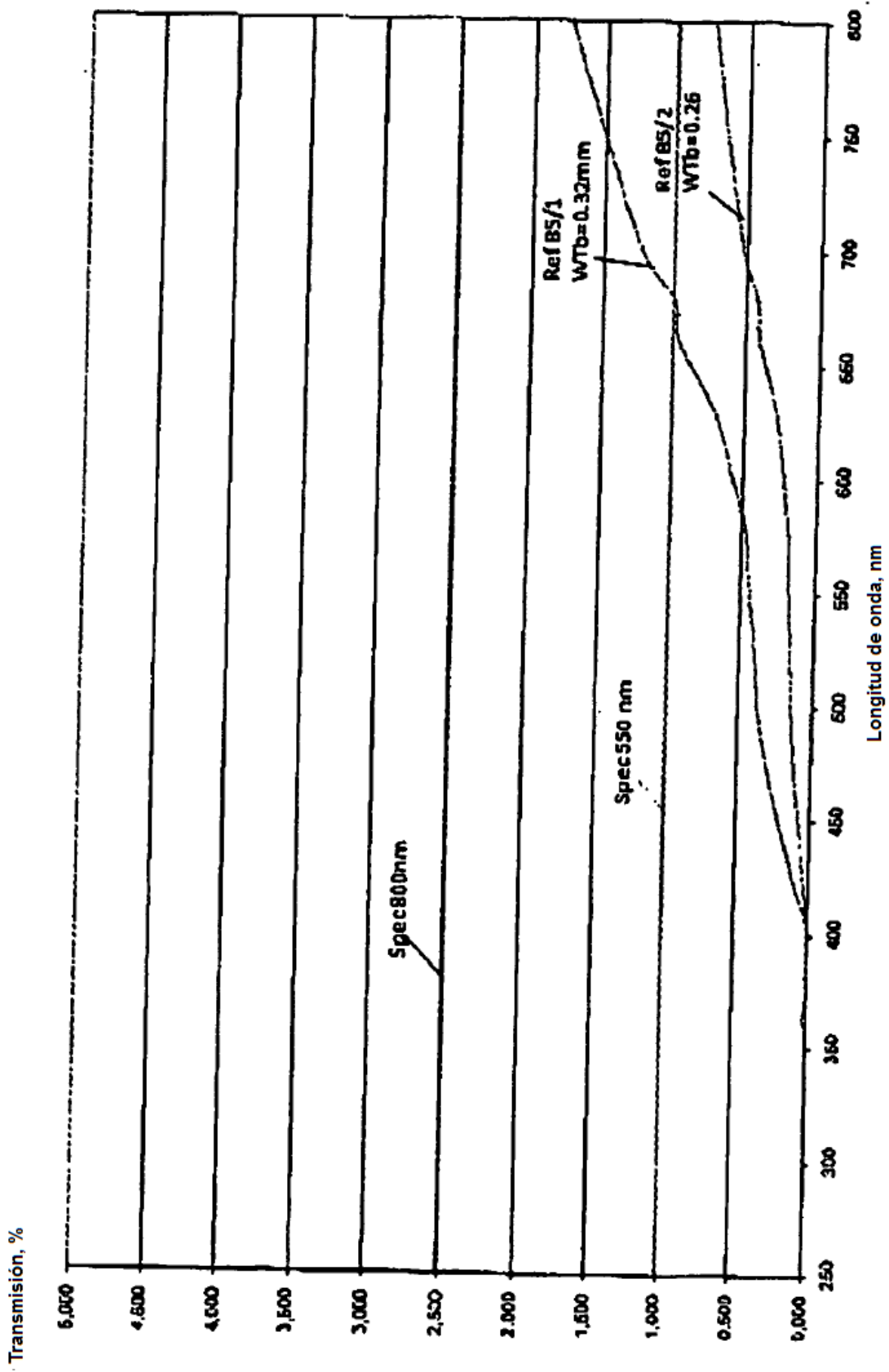


FIG.7

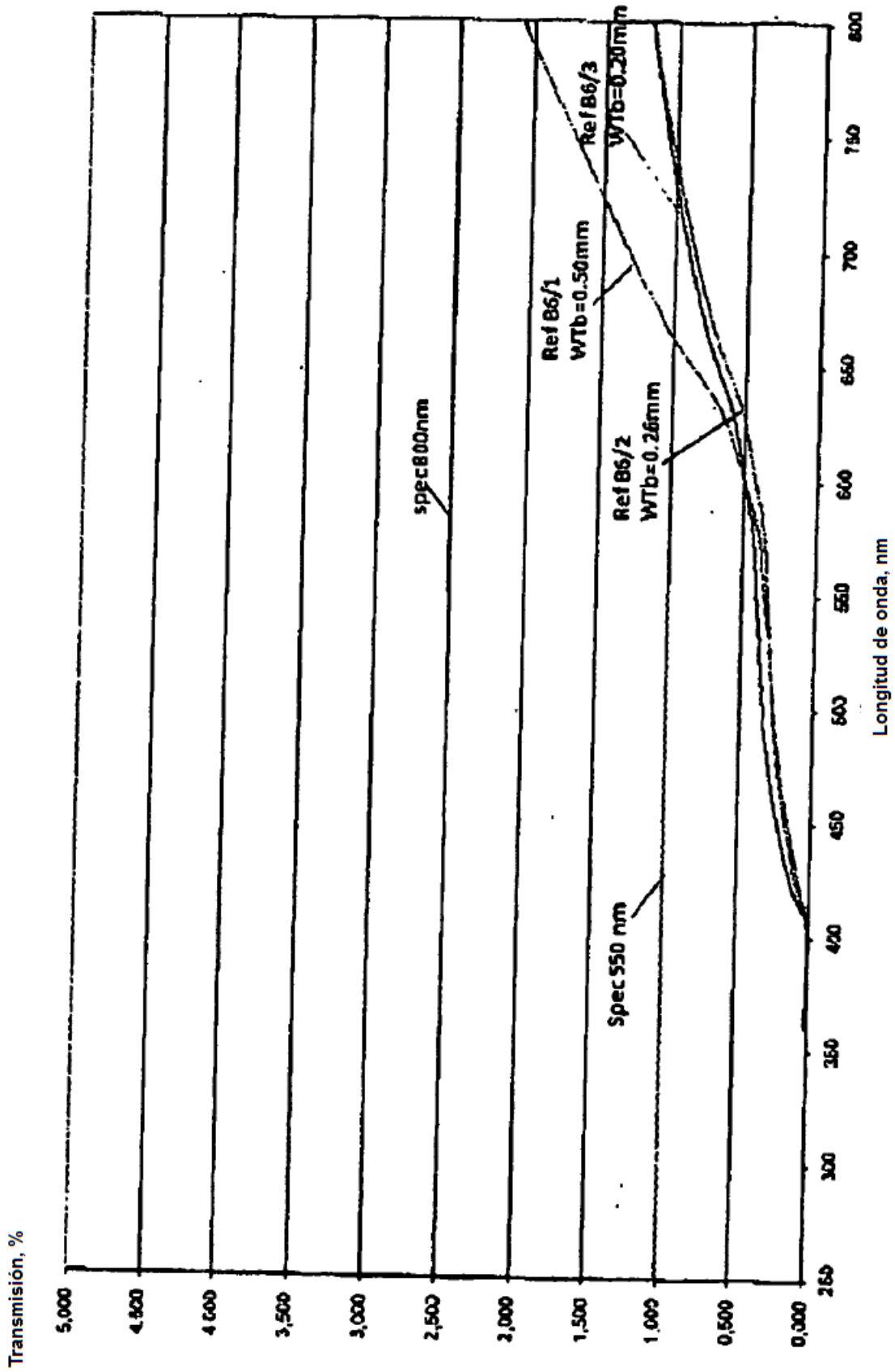


FIG.8

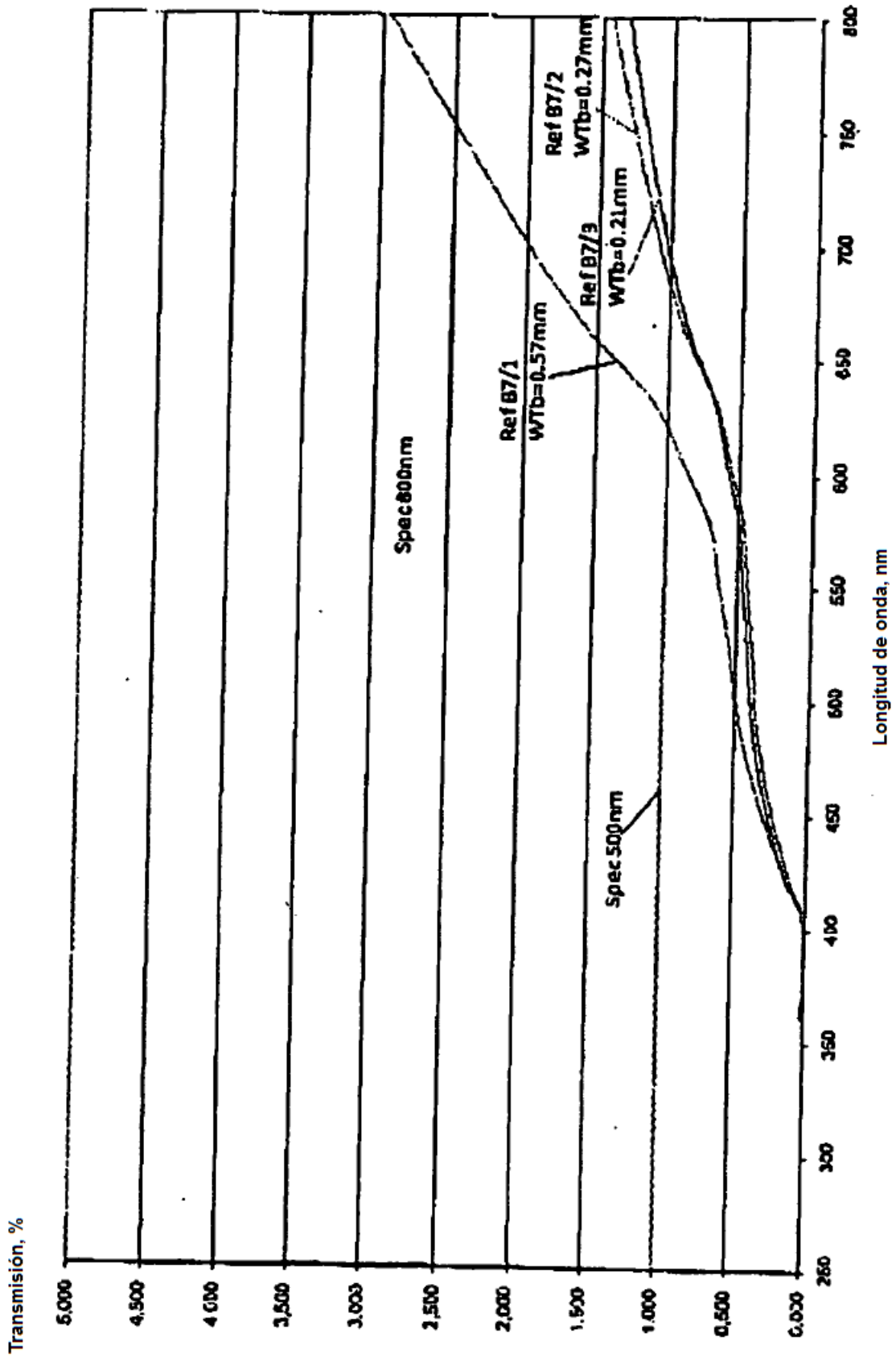


FIG.9

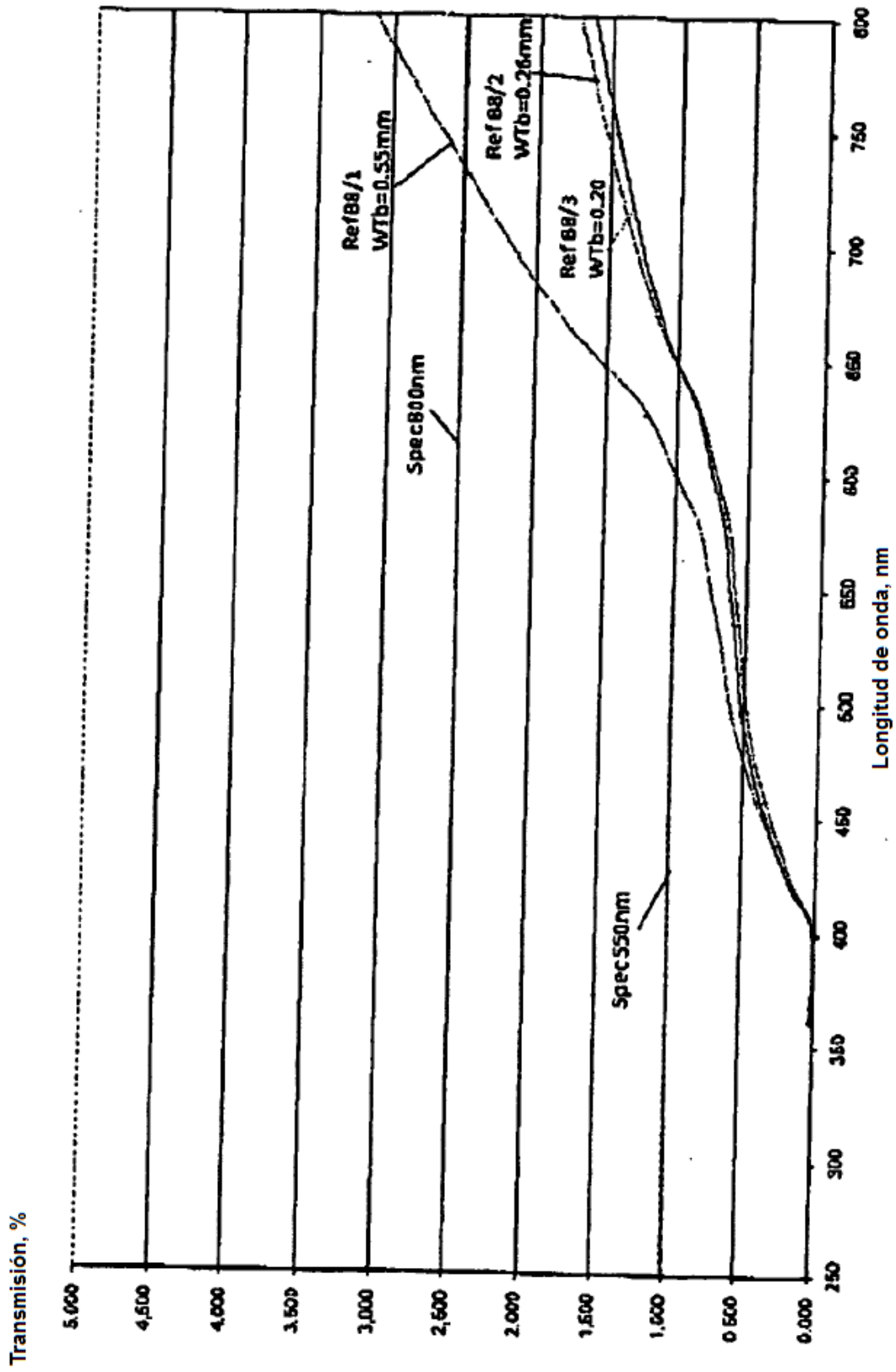


FIG.10

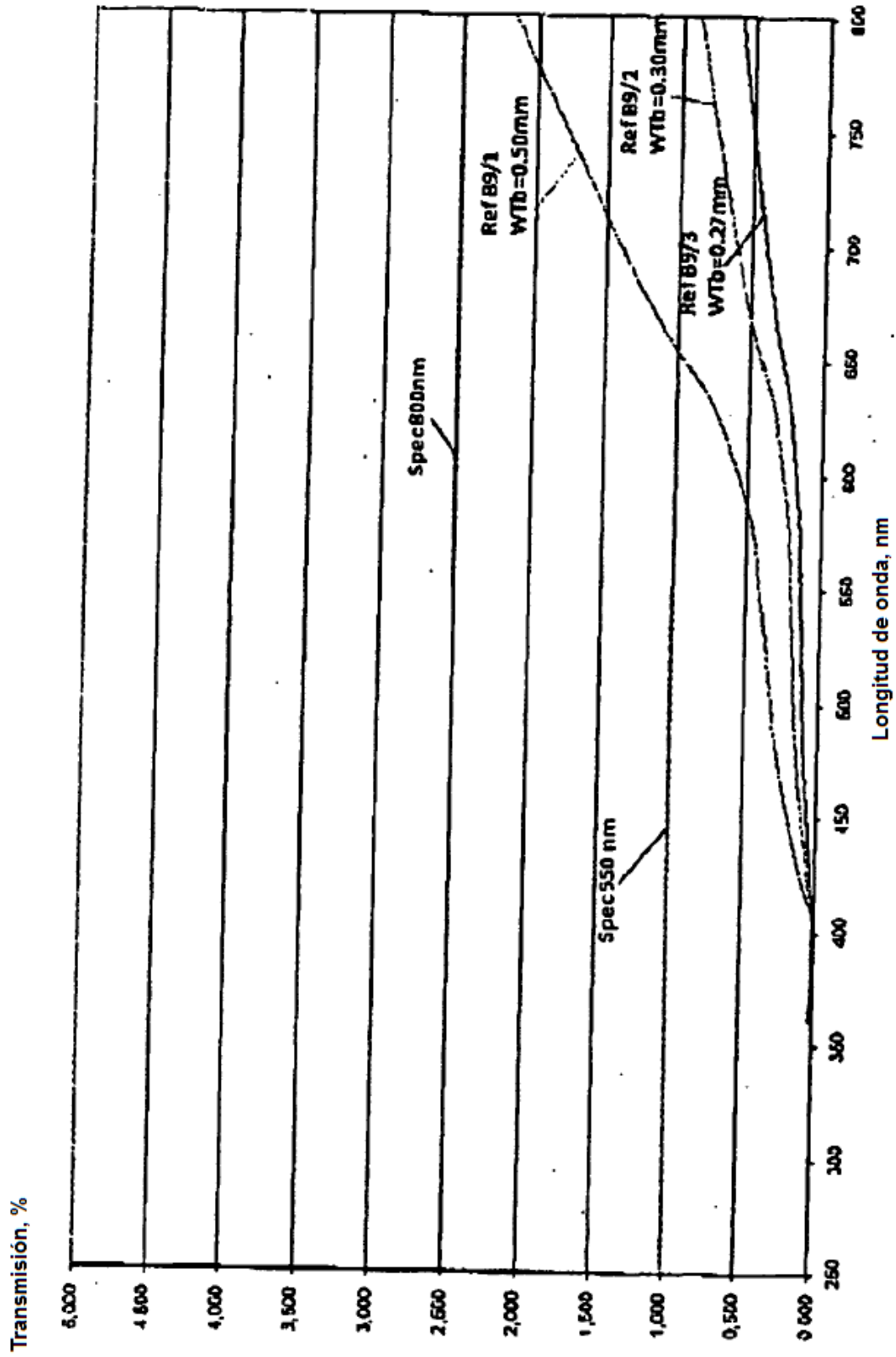


FIG.11

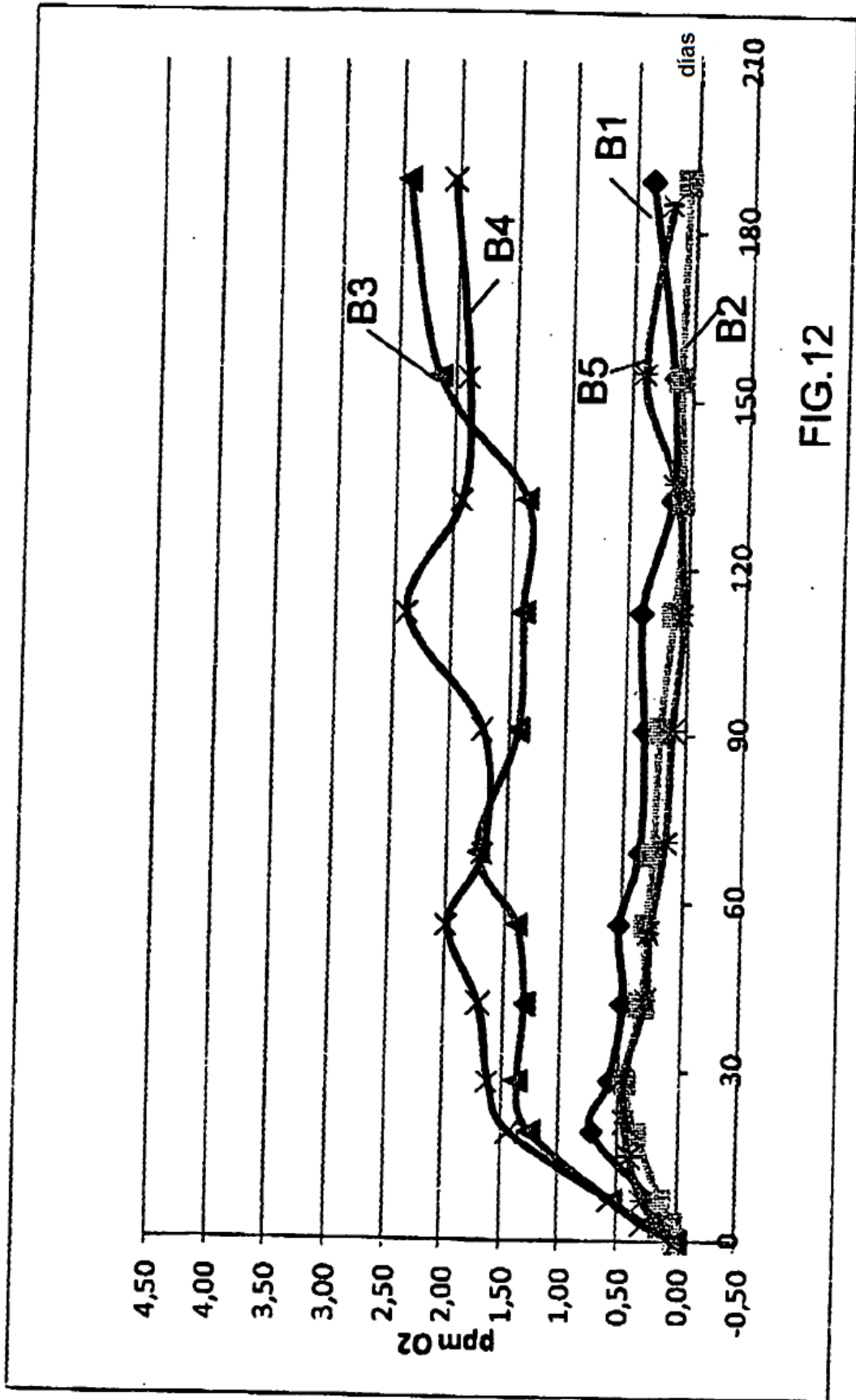


FIG.12

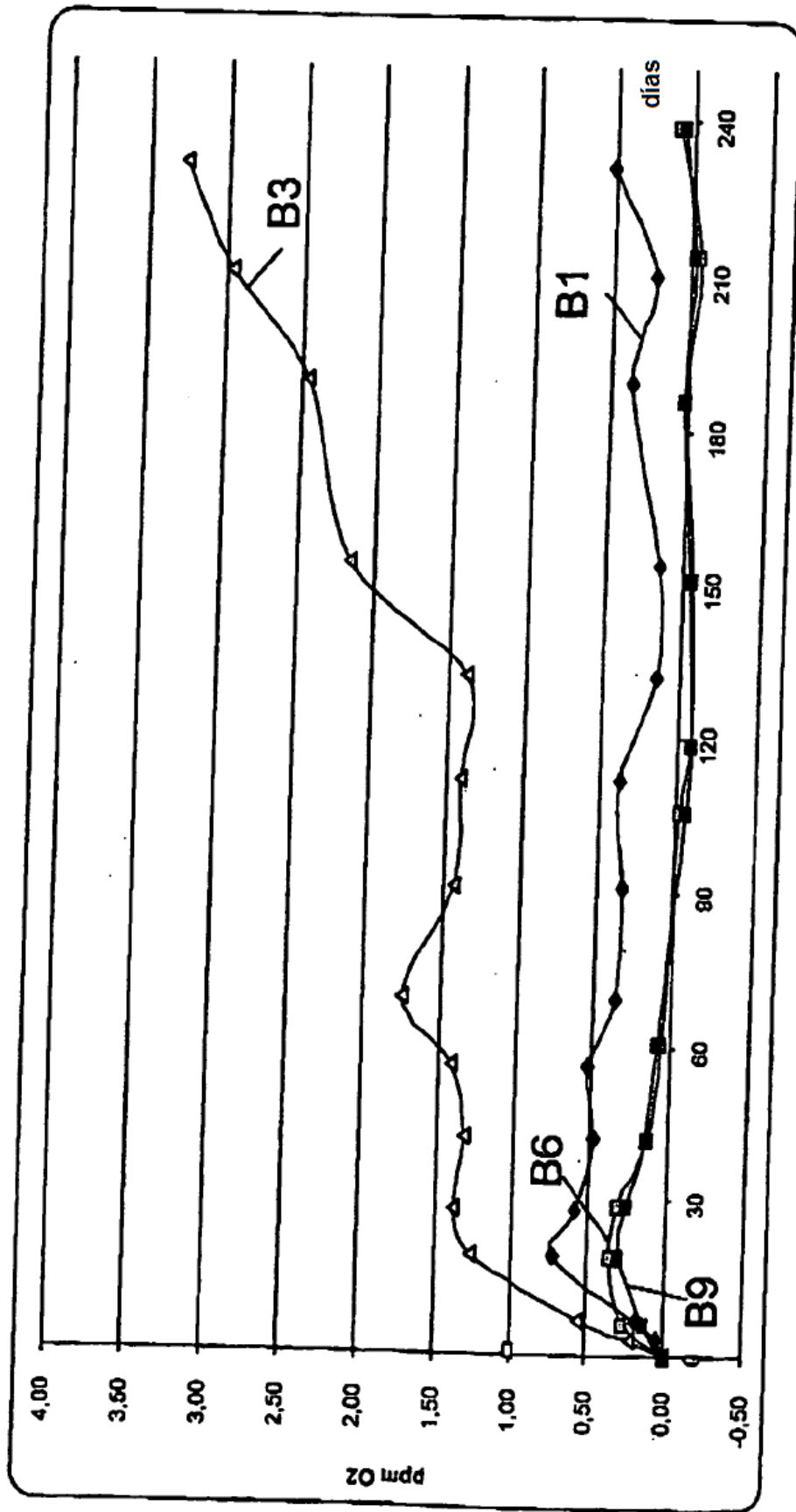


FIG.13