



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 447 817

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2006.01) B65D 23/08 (2006.01) B65D 1/02 (2006.01) B29C 49/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 15.09.2010 E 10176771 (3)
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 15.01.2014 EP 2431409

(54) Título: Recipientes de plástico con barrera de oxígeno

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 13.03.2014

73) Titular/es:

KURARAY EUROPE GMBH (50.0%) Phillip-Reis-Strasse 4 65795 Hattersheim, DE y CONTAINER CORPORATION OF CANADA (50.0%)

(72) Inventor/es:

GOTTLIEB, NORMAN JAMES y FUSS, ROBERT W., DR.

(74) Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

S 2 447 817 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

Recipientes de plástico con barrera de oxígeno

5 Esta invención se relaciona con contenedores plásticos que tienen un revestimiento de barrera resistente al rayado y la humedad contra el oxígeno o dióxido de carbono y, en particular, a un proceso para fabricar tales contenedores

Antecedentes de la invención

- 10 Los recipientes de plástico para alimentos y bebidas se conocen desde hace tiempo y se producen principalmente de tereftalato de polietileno (PET), polipropileno (PP) o polietileno (PE) en procesos de moldeo por soplado extensible.
- También se conoce la aplicación de un revestimiento de barrera en dichos recipientes con el fin de reducir la permeabilidad de los gases, especialmente el oxígeno o dióxido de carbono hacia dentro o fuera del recipiente, mejorando de esta manera la vida en estante de los productos envasados.
 - En este respecto US 5419967 describe el uso de una mezcla de alcohol polivinílico (PVA) con polimetacrilato como material de barrera para sustratos de PET. El material de la barrera se somete a la co-extrusión sobre una película o lámina del sustrato para formar un material compuesto multi-capa.
- Un proceso similar se conoce de EP 0023701 (US 5258230) donde una película que consiste en PVA plastificado se reviste con acetal-polivinilo para producir un revestimiento insoluble en agua que tiene una alta resistencia a la penetración de oxígeno. Se pretende que las películas de PVA recubiertas se usen como material de embalaje para alimentos, artículos cosméticos o dispositivos médicos. El plastificante de la capa de PVA preferentemente migrará hacia dentro de la capa de acetal polivinilo, lo que resulta en un revestimiento mecánico superior de la parte inferior.
- Además, de DE 10153210 y DE 10207592 A1 se conoce el uso de alcohol polivinílico como barrera al gas en botellas de PET con una capa superior adicional que comprende polivinil butiral para mejorar la resistencia al agua del revestimiento de barrera. Tales recubrimientos multicapas muestran un buen rendimiento de barrera contra el oxígeno y el dióxido de carbono, resistencia al rayado y son reciclables después de destruir mecánicamente la capa superior debido a la solubilidad en agua del revestimiento de barrera.
- La mayoría de las botellas plásticas, por ejemplo, las que se usan en bebidas suaves, se producen por moldeo por soplado extensible por inyección de las llamadas preformas. En tales procesos de soplado, la preforma se expande más de 10 veces respecto al volumen original, lo que resulta en un disminución significativa del espesor de cualquier revestimiento en capas sobre la superficie de la preforma. Para prevenir la degradación o rajadura del revestimiento de barrera durante el proceso de soplado extensible, la técnica anterior sugiere el uso de polímeros constituidos por varias películas para el revestimiento superior.
- Al respecto, GB 2337470 A1 describe un método para revestir una preforma de PET para botellas con un revestimiento de barrera basado en PVA y la protección de la preforma revestida con barrera mediante la aplicación de un segundo material polimérico. Se sugiere como un segundo material polimérico, un poliéster como el PET y policarbonatos. Esta publicación describe, además, tratamientos químicos o físicos previos de la superficie del sustrato antes de la aplicación del revestimiento de barrera. GB 2337470 describe el tratamiento químico previo para la reacción de una preforma calentada con un adhesivo, tal como la metoxi-metil-metilolmelamina (Cymel) o un adhesivo en base a un poliéster. La adhesión del revestimiento de barrera puede aumentarse adicionalmente por un tratamiento físico previo, tal como tratamiento con llama o descarga de corona.
- El revestimiento protector aplicado sobre el revestimiento de barrera descrito en GB 2337470 se realiza especialmente a la medida para sobrevivir el proceso de moldeo por soplado de las preformas revestidas. Dado que el alcohol polivinílico es más bien un polímero hidrófilo y el PET más bien higroscópico, el revestimiento superior como se sugiere en esta publicación es mecánicamente y químicamente inestable y se separará en láminas bajo condiciones de humedad. Una vez que el revestimiento superior sea permeable al agua, el revestimiento de barrera soluble al agua se disolverá, eliminando así toda la barrera. GB 2337470 sugiere como solvente para el PVA la mezcla agua/isopropanol/ácido metanoico y para el revestimiento superior con PET, el acetato de etilo. Ambos sistemas solventes no son aceptables debido a restricciones ambientales. Por lo tanto, el proceso tal como se describe en GB 233740 no es aplicable para el revestimiento de botellas de tamaño industrial.
- Una técnica similar se describe en WO 2004/089624, donde los contenedores para alimentos o productos fabricados con PET o poliolefinas se revisten primero con una combinación de al menos dos polímeros, que incluyen PVA, poliaminas,

poliviniliminas, ácidos poliacrílicos, etc. y posteriormente con un revestimiento protector de poliuretanos, PVC o poliacrilatos. Opcionalmente y antes del revestimiento de barrera, se puede tratar previamente el sustrato por plasma, llama, con cloro, flúor o grabado químico. El revestimiento superior de alcohol polivinílico como un polímero relativamente polar como el propuesto por esta publicación, resulta en capas inestables mecánica y químicamente.

Objeto de la invención

5

10

15

30

35

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un revestimiento para sustratos poliméricos que reduzca la permeabilidad a los gases del sustrato, con una buena adherencia al sustrato y que sea mecánicamente flexible como para permitir un proceso de conformación posterior del sustrato sin resultar en defectos del revestimiento.

La presente invención se refiere a un proceso para reducir la permeabilidad al gas de un material de plástico mediante la aplicación de un revestimiento de barrera en el material de plástico que comprende las etapas: a) tratamiento previo de al menos una parte del material plástico por oxifluoración; b) aplicar al menos una capa de revestimiento de alcohol polivinílico en la superficie pretratada y c) aplicar al menos una capa de revestimiento superior de acetal-polivinilo en la capa de alcohol polivinílico.

El alcohol polivinílico reduce significativamente la permeabilidad a los gases (especialmente O₂ y CO₂) del sustrato , mejorando de este modo la vida útil de los alimentos envasados, bebidas no alcohólicas o cerveza. El uso de revestimiento que consiste sólo en PVA es limitado debido a su sensibilidad a la humedad. Los acetal-polivinilos son especialmente adecuados como revestimiento superior para la capa de PVA, ya que ambos polímeros tienen una cadena principal polimérica similar y son compatibles en una amplio intervalo de mezclas.

La activación del material plástico garantiza que las capas de acetal-polivinilo y de alcohol polivinílico adicionadas subsiguientemente se adhieran al sustrato, obteniéndose así un compuesto mecánicamente estable que puede ser estirado-soplado sin rajaduras o separación en láminas.

El material de plástico se trata previamente o se activa por oxifluoración preferentemente de al menos una parte de la superficie del material plástico. La figura 1 muestra una preforma típica para una botella tratada con corona, haz electrónico o plasma.

Preferentemente, el tratamiento previo o la activación de al menos una parte de la superficie del material plástico resulta en un aumento de la energía superficial de esta parte del material plástico de al menos 25%, más preferentemente de al menos 50%, en base a la energía de superficie antes del tratamiento.

El PET sin tratar muestra una energía superficial de 30-45 mJ/m². En consecuencia, si el material plástico consiste de PET, la energía superficial después del tratamiento previo debe ser al menos 50 mJ/m², preferentemente al menos 55 mJ/m² y especialmente al menos 60 mJ/m², el intervalo superior es 150 mJ/m².

40 El PP sin tratar tiene una energía superficial de 25-35 mJ/m². En consecuencia, si el material plástico consiste de PP, la energía superficial después del tratamiento previo debe ser al menos 45 mJ/m², preferentemente al menos 50 mJ/m² y especialmente al menos 55 mJ/m², el intervalo superior es 150 mJ/m². La energía superficial se mide de acuerdo con el manual de Accu Dyne Test™ Marker Pens.

La oxifluoración se describe en detalle, por ejemplo, en W02004/089624 o US 5,900,321. El tratamiento previo por oxifluoración de acuerdo con esta invención puede llevarse a cabo mediante la exposición de al menos una parte de la superficie del material plástico a una mezcla de gas que contiene flúor que contiene 0.01% a 5% en volumen de flúor y opcionalmente gases inertes como nitrógeno o aire, o una especie reactiva adicional tal como cloro u oxígeno. La oxifluoración para esta invención puede tener lugar a una presión de 10 - 10000 kPa, preferentemente 100 - 5000 kPa a una temperatura de 10 − 90 ℃ con un tiempo de exposición de 1 a 60 minutos. La Fig. 2 muestra una preforma de una botella tratada previamente, por ejemplo, después de la oxifluoración. "f" en la Fig. 2 corresponde a los sitios tratados previamente / oxifluorados en la preforma. La preforma puede tratarse previamente por el lado interior (es decir, el lado del contenedor que estará en contacto con los productos empacados) y/o en el lado exterior. Preferentemente, la preforma se trata previamente sólo en su lado exterior.

Después del tratamiento previo, el material plástico se recubre con alcohol polivinílico como revestimiento de barrera. Preferentemente, el alcohol polivinílico tiene un grado de saponificación/hidrólisis de al menos 90%, preferentemente de al menos 98% La capa de PVA no contiene un plastificante excepto algunos restos de humedad provenientes del proceso de revestimiento.

60

ES 2 447 817 T3

La capa de revestimiento puede tener un espesor de 0,01 a 5 pm. Preferentemente, el alcohol polivinílico se aplica como solución acuosa, por ejemplo, por revestimiento por inmersión, flujo o rociado. La concentración de la solución de revestimiento es preferentemente entre 5 y 25% en peso. La Fig. 3 muestra el revestimiento de una preforma activada por inmersión en una solución acuosa de alcohol polivinílico.

5

El material de revestimiento superfluo puede eliminarse por centrifugado del material plástico. El revestimiento se seca a temperatura ambiente durante 4-8 horas (durante la noche) o a temperatura elevada en un horno con temperaturas entre 30 y 60 °C durante 0,5 a 2 horas. Con la ayuda de una máquina adecuada como transportadores con calentadores, se logra un secado/curado rápido en 15-30 seg.

10

El material plástico con revestimiento de barrera se seca para eliminar esencialmente toda el agua a temperatura ambiente de 10 a 90 $^{\circ}$ C, preferentemente 10 - 50 $^{\circ}$ C, opcional mente a presión reducida y después se somete al revestimiento de la capa superior.

Para el revestimiento protector, se usa acetal-polivinilo como el producto de reacción de alcohol polivinílico con uno o más aldehídos. Los acetal-polivinilos adecuados se seleccionan del grupo que consiste de polivinil butiral, acetil-co-polivinil butiral y polivinil butiral reticulado. El grado de acetalización de los acetal polivinilos debe estar entre 70 y 90% mol, el contenido de alcohol polivinílico entre 8 y 30% mol.

20 El acetal polivinilo se aplica en la capa de alcohol polivinílico como solución en un solvente orgánico, por ejemplo, como solución en metil etil cetona (MEK), metanol, acetona o etanol, por ejemplo, por revestimiento por inmersión o rociado. El acetal polivinilo puede tener un espesor de 0,01 a 5 μm. La Fig. 4 muestra el revestimiento de una preforma con un revestimiento de barrera de alcohol polivinílico (a) por inmersión en una solución de acetal polivinilo.

25 La concentración de la solución de revestimiento está preferentemente entre 5 y 25% en peso.

El material de revestimiento superfluo puede eliminarse por centrifugado del material plástico. El revestimiento se seca a temperatura ambiente durante 4-8 horas (durante la noche) o a temperatura elevada en un horno con temperaturas entre 30 y 60 °C durante 0,5 a 2 horas. Con la ayuda de una maquinaria adecuada como transportadores con calentadores, puede obtenerse un secado/curado rápido en 15-30 seg.

30

La Fig. 5 muestra una secuencia de flujo de una línea de revestimiento de preforma, en donde las dos etapas de revestimiento se realizan por inmersión de la preforma tratada previamente en soluciones de alcohol polivinílico y acetal polivinílico con las estaciones de secado posteriores. Las preformas se transfieren entre el revestimiento y la estación de secado a través de estaciones de transferencia con una maquinaria adecuada.

35

Es posible incorporar tintes o pigmentos en el revestimiento de barrera y/o revestimiento superior protector. Los pigmentos adecuados son, por ejemplo, SiO₂, Al₂O₃, o TiO₂, como tintes pueden usarse los tintes tipo "Rhenol" de Clariant. La concentración de tintes o pigmentos en cada capa puede estar en el intervalo de 0.01 % en peso, en base al polímero.

40

Después del revestimiento y secado, de conformidad con las etapas a, b y c), el material plástico puede conformarse finalmente dentro de un contenedor mediante un proceso de soplado-conformado, un proceso de soplado como el soplado extensible o el moldeo por soplado extensible por inyección.

45 EI

El material plástico a recubrir con el proceso de la invención puede comprender o consistir en polímeros seleccionados del grupo de PET, PP, PE (polietileno) y COC (copolímero de olefina cíclica).

50

El material plástico puede tener cualquier forma bi- o tridimensional como película o un recipiente o una parte de un recipiente. El revestimiento puede aplicarse además sobre un cuerpo primariamente conformado (preforma) que se conforma después en el contenedor. "Preforma" como se usa en esta solicitud no se limita a cualquier cuerpo conformado, especialmente no a preformas de una botella y puede caracterizar cualquier cuerpo primariamente conformado que se usa para producir el contenedor final mediante otro proceso de conformado. La Fig. 1 muestra una preforma típica de una botella.

botel

Aún otro objeto de la invención es un proceso para fabricar un contenedor al someter una preforma del contenedor a un proceso que comprende las etapas a, b y c) de revestimiento ya descritas y la conformación posterior de la preforma a la forma final del contenedor. Preferiblemente, el conformado de la preforma se realiza mediante un proceso de soplado extensible o el moldeo por soplado extensible por inyección.

Un proceso de soplado extensible para la invención se muestra a modo de ejemplo en la Fig. 6. En la etapa a, la preforma se calienta primero y después se transfiera al molde (b). Después del estiramiento por la fuerza s y el pre-soplado (etapa c), finalmente se soplan la botellas en la etapa d. La Figura 7 muestra una preforma revestida de acuerdo con la invención (a) que puede estirarse sin dañar el revestimiento (b). La preforma estirada de la fig. 7 se puede convertir en una preforma revestida por pre-soplado extensible como se muestra en la Fig 8a, que finalmente se infla (sopla) en una botella revestida (Fig. 8b)

El revestimiento en conformidad con la invención puede aplicarse al exterior o interior o a ambos lados del contenedor.

- Los contenedores revestidos por el proceso de la invención puede usarse para alimentos, o bebidas, medicamentos, especies, café, té o productos químicos. El contenedor puede tener la forma seleccionada del grupo que consiste en cápsulas, paquetes de ampollas, sobrecitos, sobres, latas baratas, botellas y jarras.
- La ventaja del proceso de acuerdo con la invención es que el revestimiento es lo suficientemente flexible como para sobrevivir a un proceso de soplado extensible, sin embargo, mecánicamente y químicamente lo suficientemente estable como para proteger los productos envasados. La Fig. 9 muestra una comparación de una preforma y una botella tratada por plasma y revestimiento. Las formas de las preformas no obstructivas y lisas permiten un buen acceso para el tratamiento de la superficie y un revestimiento uniforme (Fig. 9a). Las ranuras laterales de los botellas, el fondo curvado hacia dentro y los paneles laterales son áreas difíciles de alcanzar para el tratamiento de la superficie por plasma, son fácilmente fundibles y como resultado el revestimiento tiene una distribución no uniforme con acumulaciones en las ranuras y en las esquinas de los paneles (Fig. 9b).

EJEMPLOS

5

30

50

55

25 Revestimiento de contenedores de polipropileno

Un recipiente de gas de tratamiento presurizado se preparó primero haciendo un vacío fuerte (< 1 torr) sobre un cilindro de acero limpio y seco que se habían pasivado para el servicio de flúor. A este se añade un 20% (en volumen) de F2 en nitrógeno hasta alcanzar una presión de 1061 kPa (154 psi). Después, el aire comprimido libre de aceite, seco, se adicionó hasta que el recipiente alcanzó una presión manométrica de 3,4 MPa (500 psi). El cilindro se colocó horizontalmente sobre un dispositivo de rodillo y se hizo rodar por 48 horas para mezclar los gases hasta la homogeneidad.

- La fluorooxidación se realizó en forma de lotes en un recipiente de acero con un volumen interno de 561 (2 pie³). Los contenedores de polipropileno se colocaron sobre un estante de alambre en el recipiente de tratamiento a temperatura ambiente, y la compuerta del recipiente se cerró y selló. Mediante el uso de una bomba de vacío, se evacuó el aire del recipiente de tratamiento hasta alcanzar una presión de 5 torr. El gas de tratamiento presurizado descrito anteriormente se admitió hasta alcanzar una presión absoluta de 760 torr.
- Los contenedores de polipropileno se dejaron en el reactor con la mezcla de gas de flúor por 20 minutos. Los gases en el reactor después se eliminaron por una bomba de vacío que los extrajo a través de un depurador cáustico. El reactor evacuado se llenó con aire seco, libre de aceite, hasta 765 torr y después se evacuó a 5 torr. Esta etapa de purga se realizó diez veces. El reactor se llenó nuevamente con aire seco y limpio, la compuerta se abrió, y se eliminaron los contenedores de polipropileno tratado.
- 45 La energía superficial de los contenedores de polipropileno antes de la fluorooxidización era de 30 34 mJ/m², después del tratamiento previo se encontró que la energía superficial era de 52 56 mJ/m² (dinas/cm). La energía superficial se determina con el Accu Dyne Test™ Marker Pens.

Revestimiento de recipientes de tereftalato de polietileno (PET)

Un recipiente de gas de tratamiento presurizado se preparó primero haciendo un fuerte vacío (< 1 torr) sobre un cilindro de acero limpio y seco que se pasivó para servicio de flúor. A este se añade un 20% (en volumen) de F₂ en nitrógeno hasta alcanzar una presión de 703 kPa (103 psi). Después de seco, se adiciona el aire libre de aceite hasta alcanzar una presión de 3,4 MPa (500 psi). Después el cilindro se colocó horizontalmente sobre un dispositivo de rodillos y se hizo rodar por 48 horas para mezclar los gases hasta la homogeneidad. La fluorooxidación se realizó en forma de lote en un recipiente de acero con un volumen interno de 561 (2 pie³).

Los contenedores PET se colocaron sobre un estante de alambre con el recipiente de tratamiento a temperatura ambiente. La compuerta del recipiente se cierra y sella. Mediante el uso de una bomba de vacío, el aire del recipiente de tratamiento

ES 2 447 817 T3

se evacuó hasta alcanzar una presión de 5 torr. El gas de tratamiento presurizado descrito anteriormente es admitido en el recipiente de reacción hasta alcanzar una presión de 765 torr.

Los contenedores PET se dejaron en el reactor con la mezcla de gases de flúor por 15 minutos.

Los gases en el reactor se eliminaron con una bomba de vacío que los extrajo a través de un depurador cáustico. El reactor evacuado se llenó con aire seco libre de aceite hasta 760 torr y después se evacuó hasta 5 torr. Esta etapa de purga se realizó diez veces. El reactor se llenó nuevamente con aire seco y limpio, la compuerta se abrió y los contenedores PET tratados se eliminaron.

La energía superficial de los contenedores PET antes de la fluorooxidación fue de 36 - 40 mJ/m², después del tratamiento previo se encontró que la energía superficial era 56 - 60 mJ/m² (dinas/cm). La energía superficial se determinó con Accu Dyne Test™ Marker Pens.

15 Revestimiento

5

10

45

La preformas para las botellas de 500 ml de PP y PET se trataron previamente como se describió.

- Se preparó una solución acuosa de 10 % en peso de MOWIOL 28-99 (PVA con un grado de saponificación del 99%) de Kuraray Europe GmbH y las preformas tratadas previamente se revistieron por inmersión en la solución. El exceso del líquido de revestimiento se eliminó por centrifugación y las preformas revestidas se dejaron secar toda la noche a temperatura ambiente.
- Después se preparó una solución etanólica al 10 % en peso de MOWITAL SB 30HH como polivinil butiral (PVB) con un contenido de PVOH de 18-21 mol% y un contenido de acetato de polivinilo de 1-4 mol% (Kuraray Europe GmbH) y se usó en el revestimiento por inmersión en la solución de las preformas ya revestidas con PVA, como se describió. El exceso de líquido de revestimiento se retira por centrifugación y las preformas revestidas se deja secar al aire durante toda la noche a temperatura ambiente.
- 30 Las preformas así revestidas se soplaron en una máquina de moldeo por soplado extensible usada para soplar las preformas no revestidas de los materiales de sustrato respectivos con sustancialmente los mismos parámetros que para el proceso de conformado tanta para PP o PET.
- La tabla siguiente muestra los resultados de la permeabilidad del oxígeno de las botellas revestidas de acuerdo con la invención en comparación con las botellas no revestidas, determinado con el equipo de prueba MoCon.

Material	Revestido	No revestido
PP (botella de 360ml)	0,0025 cc/pkg/día	0,1 cc/pkg/día
PET (botella de 250ml)	0,00078 cc/pkg/día	0,022 cc/pkg/día

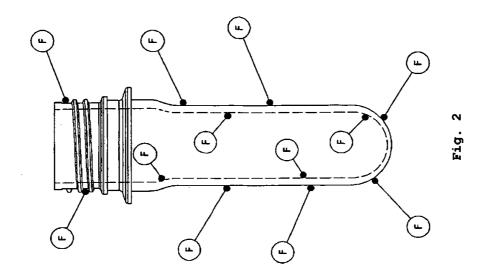
"cc/pkg/día" corresponde a la pérdida de gas en centímetros cúbicos por día por paquete. Como se puede ver de la tabla, la permeabilidad del oxígeno de las botellas revestidas puede reducirse hasta 5,5% y para las botellas revestidas con PET hasta 8,6% de los valores respectivos de las botellas no revestidas.

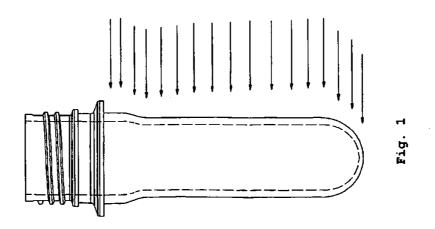
Las botellas y el revestimiento fueron mecánicamente estables ante un uso normal (por ejemplo, rayado con uña) y la humedad (por ejemplo, sacar una botella llena de agua del refrigerador). Si la preforma no se trata previamente pero se reviste como se describió, la permeabilidad del oxígeno resulta ser menor debido a los huequitos y/o rajaduras que ocurren en el revestimiento después del soplado. Además, el revestimiento puede retirarse mediante el rayado con la uña y después se hace sensible a la humedad.

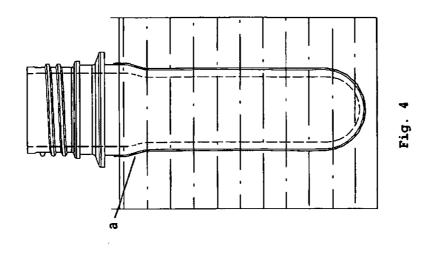
REIVINDICACIONES

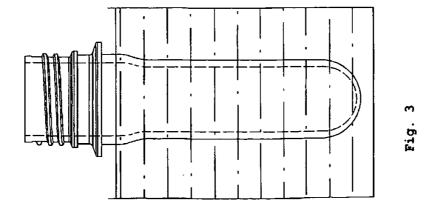
- 1. Proceso para reducir la permeabilidad a los gases de un material plástico mediante la aplicación de un revestimiento de barrera sobre el material plástico que comprende las etapas: a) tratamiento previo de al menos una parte del material plástico por oxifluoración; b) aplicación de la menos una capa de revestimiento de alcohol polivinílico sobre la superficie tratada previamente y c) aplicación de al menos una capa de revestimiento superior de acetal-polivinilo sobre la capa de alcohol polivinílico.
- 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizada porque la energía superficial del material plástico aumenta después del tratamiento previo en al menos 10%.
 - 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el alcohol polivinílico se aplica como solución acuosa.
- 4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la capa de revestimiento de alcohol polivinílico se aplica como solución acuosa y se seca a 10 90 ℃.

- 5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el alcohol polivinílico tiene un grado de saponificación de al menos 90%.
 - **6.** Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el acetal-polivinilo se selecciona del grupo que consiste de polivinil butiral, acetil-co-polivinil butiral y polivinil butiral reticulado.
- 7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el acetal-polivinilo se aplica sobre la capa de alcohol polivinílico como solución en un solvente orgánico.
 - **8.** Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** después de las etapas a, b y c) el material plástico recubierto se forma en un proceso de conformación por soplado.
- **9.** Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el material plástico comprende PET, PP, PE o COC.
- Proceso para fabricar un recipiente o una parte del mismo al someter una preforma de dicho recipiente a un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y posteriormente conformar la preforma en la forma final del recipiente.
 - **11.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** la conformación de la preforma se realiza por soplado extensible o moldeo por soplado extensible por inyección.
- 40 12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque el revestimiento se aplica por fuera del recipiente.
- Proceso de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque el revestimiento se aplica dentro del recipiente.









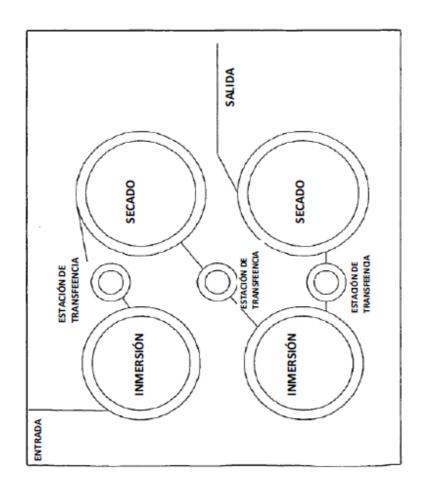
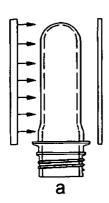
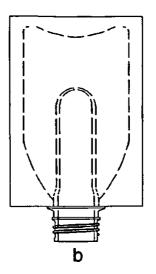
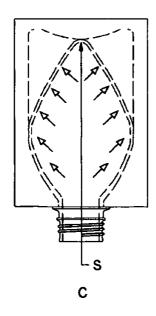


Fig. 5







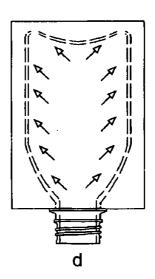
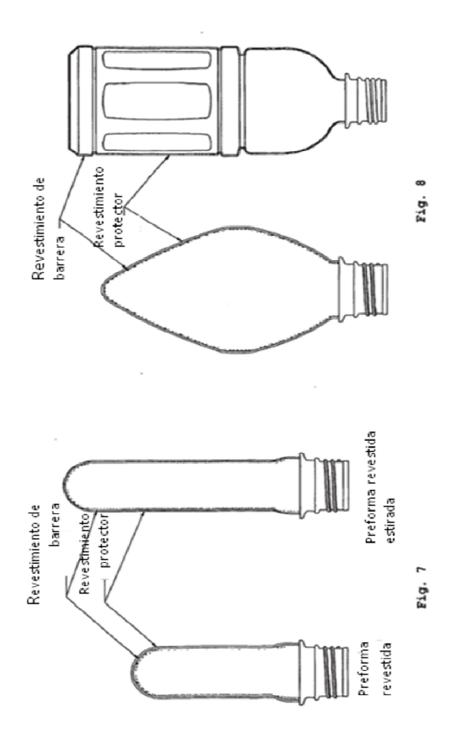
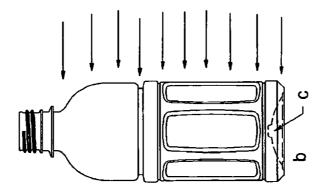


Fig. 6







ig. 9