

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 646**

51 Int. Cl.:

C08K 3/36 (2006.01)

B65D 65/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2005** **E 10154800 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015** **EP 2186853**

54 Título: **Un artículo para envasado fabricado a partir de una composición de poliéster que comprende partículas de sílice**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.06.2015

73 Titular/es:

LA SEDA DE BARCELONA S.A. (100.0%)
Avda. Remolar, 2
08820 El Prat de Llobregat, Barcelona, ES

72 Inventor/es:

DEGROOTE, LAURENT

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 537 646 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

Un artículo para envasado fabricado a partir de una composición de poliéster que comprende partículas de sílice

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un artículo para envasado fabricado a partir de una composición basada en poliéster y, más preferentemente, a artículos para envasado moldeados, tales como recipientes o botellas. La composición basada en poliéster comprende partículas de sílice. En particular, los artículos para envasado de la
10 invención exhiben una alta opacidad, especialmente a longitudes de onda de al menos de 400 nm a 500 nm.

Técnica anterior

Las resinas de poliésteres aromáticos, y en particular de poli(tereftalato de etilenglicol) (PET), son ampliamente
15 usadas en la industria del envasado para fabricar varios artículos para envasado. La expresión "artículo para envasado" usada en la presente memoria se refiere a cualquier artículo que se use para almacenar cualquier producto o material, y especialmente (pero no sólo) alimentos o bebidas. Por ejemplo, un artículo para envasado puede ser un recipiente hueco o rígido, tal como una botella, tarro o semejante, un recipiente de plástico flexible, una película o una lámina para un envase.

El PET es un polímero ampliamente usado para fabricar artículos para envasado transparentes. En particular, el PET se usa en la industria del envasado para fabricar recipientes transparentes biaxialmente orientados que tienen buenas propiedades mecánicas (carga superior, presión de rotura) y buen comportamiento térmico. Sin embargo, los artículos para envasado fabricados solo de PET no son adecuados para almacenar productos que son sensibles a
20 las radiaciones ultravioleta y/o de la luz visible (es decir, que pueden ser alterados o degradados por las radiaciones de luz y/o por oxidación inducida por la luz), tales como por ejemplo los productos lácteos en la industria alimentaria. Tales productos sensibles a la luz necesitan ser almacenados en artículos para envasado opacos que tengan una baja transmisión a longitudes de onda de hasta 700 nm, y más especialmente para radiaciones de la luz visible entre 400 nm y 550 nm.

Una primera solución para fabricar artículos para envasado con baja transmisión de luz consiste en usar una composición de un poliéster aromático y, por ejemplo, una resina PET, mezclada con una cantidad suficiente de agentes opacificantes tales como por ejemplo dióxido de titanio (TiO₂). El uso de agentes opacificantes tales como TiO₂ da buen resultado en términos de opacidad, pero es extremadamente costoso debido al alto precio del TiO₂.
30

Una segunda solución para fabricar artículos para envasado verdaderamente opacos consiste en fabricar artículos para envasado de múltiples capas que incluyen una capa negra. Esta solución es eficiente en términos de opacidad a la radiación UV (longitudes de onda de hasta 400 nm) y a la luz visible (longitudes de onda que varían de 400 nm a 700 nm) y normalmente se usa, por ejemplo, en la industria alimentaria para almacenar productos lácteos tales como leche UHT. Sin embargo, esta solución es más costosa que una solución monocapa.
40

Así, hay una necesidad en la industria del envasado de tener una composición de un poliéster aromático que pueda usarse para fabricar artículos para envasado de bajo coste y en particular artículos para envasado opacos monocapa, con una baja transmisión de la luz hasta 700 nm, y más especialmente entre 400 nm y 500 nm, así como con altas propiedades mecánicas, térmicas y de barrera a los gases.
45

Objetivos de la invención

Un objetivo de la invención es proponer un nuevo artículo para envasado fabricado a partir de una composición basada en poliéster que es opaco, y en particular que tiene características de transmisión muy bajas al menos de 400 nm a 550 nm.
50

Sumario de la invención

Este objetivo se consigue mediante el artículo para envasado de la reivindicación 1.
55

Preferentemente, la concentración de sílice micrométrica es al menos un 2 % en peso y se prefieren incluso concentraciones mayores.

La expresión "partículas de sílice micrométricas" usada en la presente memoria significa partículas que tienen un tamaño de partícula de al menos 1 µm.
60

La expresión "tamaño de partícula" usada en la presente invención quiere decir el diámetro de las partículas medido mediante cualquier método estándar de difracción láser y, por ejemplo, el método estándar de difracción láser de Malvern. El método de difracción láser es bien conocido en la técnica anterior y normalmente se usa para medir la distribución de tamaño de las partículas. Ha de recordarse que con un método de difracción láser tal como el método
65

de difracción de 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. Consecuentemente, el diámetro de la partícula se calcula a partir de un volumen equivalente de una esfera igual al volumen medido de la partícula.

5 La expresión "partículas de sílice" usada en la presente memoria quiere decir cualquier partícula que tenga un contenido de sílice de al menos 50 % en peso.

10 Dentro del alcance de la invención, la "resina de poliéster" puede estar constituida por un único polímero (el poliéster), o por un copoliéster, o por una mezcla de polímeros en la que al menos un componente es un poliéster o un copoliéster.

15 Siguiendo con la invención, la dispersión en la resina de poliéster de partículas de sílice micrométricas en una cantidad suficiente mejora drásticamente y sorprendentemente las propiedades ópticas del artículo para envasado fabricado de la composición de polímero. En particular, puede lograrse una baja transmisión a longitudes de onda de hasta 700 nm, y más especialmente entre 400 nm y 550 nm, a un bajo coste de producción. Además, también se incrementan sorprendentemente la estabilidad térmica, las propiedades mecánicas y las propiedades de barrera a los gases del artículo para envasado.

20 Las resinas de poliésteres que son adecuadas para llevar a cabo la invención son aquellas en general obtenidas por medio de la policondensación de diales y ácidos carboxílicos o sus ésteres.

25 Entre los diales 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, 1,5,3-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,5-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, o sus mezclas.

30 Entre los ácidos dicarboxílicos adecuados para llevar a cabo la invención pueden mencionarse: ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido 2,5-naftaleno carboxílico, ácido 2,6-naftaleno carboxílico, ácido 1,3-naftaleno carboxílico, ácido 2,7-naftaleno carboxílico, ácido metiltereftálico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, 2,2'-difenildicarboxílico, ácido 4,4'-difeniléter-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenilmetano-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenilsulfona-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenilisopropilideno-dicarboxílico, ácido sulfo-5-isoftálico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido dímero, ácido maleico, ácido fumárico, y todos los diácidos alifáticos, ácido ciclohexanodicarboxílico. Los ácidos dicarboxílicos pueden introducirse en el medio de policondensación en forma esterificada, por ejemplo vía metoxi o vía etoxi.

35 Los poliésteres preferidos para llevar a cabo la invención son poli(tereftalato de etilenglicol) (PET), sus homo o copolímeros, y sus mezclas.

40 La composición de poliéster/sílice para fabricar el artículo para envasado de la invención puede prepararse por varios métodos, incluyendo sobre todo métodos de mezclado. En los métodos de mezclado, las partículas de sílice inertes pueden dispersarse y mezclarse en la resina de poliéster fundida, por ejemplo usando una extrusora (extrusora de único o doble husillo). La mezcla también puede usarse como una mezcla madre y mezclarse con otra resina, preferiblemente una resina de poliéster. En otro método, las partículas de sílice también pueden introducirse en el medio de reacción del poliéster, preferiblemente antes de que comience la polimerización, llevándose a cabo dicha polimerización en presencia de las partículas de sílice.

50 La composición de poliéster/sílice para fabricar el artículo para envasado de la invención puede usarse para fabricar varias clases de artículos para envasado, y sobre todo recipientes rígidos o flexibles, o películas o láminas.

55 La composición de poliéster/sílice para fabricar el artículo para envasado de la invención es más especial y particularmente adecuada para fabricar artículos para envasado monocapa. Sin embargo, la composición de poliéster/sílice de la invención también puede usarse para fabricar un artículo para envasado de múltiples capas, en el que al menos una de las capas está fabricada a partir de la composición de la invención.

60 Para llevar a cabo la invención pueden usarse cualquiera de las partículas de sílice micrométricas que al menos tienen 50 % en peso de SiO₂. Entre las partículas de sílice preferidas pueden usarse cristobalita o cuarzo.

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

Las composiciones de polímeros para fabricar el artículo para envasado de la invención han sido más particularmente usadas para fabricar recipientes biaxialmente estirados (tarros, botellas o similares), en particular usando técnicas de moldeo de inyección-estirado-soplado bien conocidas (una o dos etapas). Tiene que subrayarse que, sorprendentemente y contra todas las expectativas, cuando se lleva a cabo la invención la introducción de las

partículas de sílice micrométricas en la resina de poliéster no deteriora la procesabilidad de la resina de poliéster durante la etapa de inyección (es decir, la etapa de fabricación de la preforma inyectando la composición de polímero en un molde).

5 Por el contrario, la composición de polímero para fabricar el artículo para envasado de la invención es sorprendentemente más fácil de inyectar que una resina PET grado estándar. Implica que con la composición de polímero de la invención pueden inyectarse más fácilmente preformas muy finas (típicamente preformas que tienen un espesor de pared menor que 2,5 mm). En comparación, con una resina PET grado estándar es muy difícil inyectar preformas muy finas porque el enfriamiento de la resina durante la etapa de inyección es demasiado rápido.

10 Con la composición de polímero para fabricar el artículo para envasado de la invención el soplado de las preformas es más difícil (en comparación con el uso de, por ejemplo, una resina PET grado estándar) y esta dificultad aumenta con la concentración de partículas de sílice en la composición, lo cual a su vez conduce a realizar preferiblemente (pero no necesariamente) la etapa de soplado con relaciones de estirado muy bajas y/o con preformas finas.

15 Otras características adicionales y opcionales de la invención se mencionan en las reivindicaciones.

Descripción corta de los dibujos

20 Otras características y ventajas de la invención aparecerán más claramente tras la lectura de la siguiente descripción detallada la cual se hace a modo de ejemplo no limitante y no exhaustivo, y con referencia a los dibujos que la acompañan, en los que:

- La figura 1 es un dibujo esquemático de una preforma monocapa,
- 25 - La figura 2 es un dibujo esquemático de un recipiente monocapa de pequeño tamaño obtenido por moldeo de estirado-soplado de la preforma de la figura 1,
- La figura 3 muestra el espectro de transmisión de luz de los recipientes fabricados de diferentes composiciones de polímero de la invención (gráficos 2 a 8) y de un recipiente fabricado esencialmente de PET (gráfico 1),
- La figura 4 muestra el espectro de transmisión de luz de cinco recipientes diferentes de la técnica anterior, y
- 30 - La figura 5 muestra el espectro de transmisión de luz de una botella de 200 ml de la invención.

Descripción detallada de la invención

35 La siguiente descripción detallada está centrada en el uso específico de varios ejemplos de composiciones de poliéster/sílice de la invención para fabricar recipientes biaxialmente estirados (de aquí en adelante descritos y denominados ejemplos nº 2 a nº 8, y comparados sobre todo con un recipiente estándar denominado ejemplo nº 1) usando la técnica bien conocida de moldeo por inyección-soplado. No obstante, tiene que destacarse que el alcance de la invención no está limitado ni a ese uso específico ni a las composiciones de poliéster/sílice específicas de los ejemplos nº 2 a nº 8.

40 Las composiciones de poliéster/sílice para fabricar el artículo para envasado de la invención pueden usarse ventajosamente y más generalmente para fabricar cualquier clase de artículos para envasado, y más especialmente artículos para envasado opacos.

45 Por ejemplo, puede usarse la composición de polímero para fabricar un artículo para envasado (flexible o rígido) por cualquier otra técnica conocida, y, por ejemplo, usando la técnica de moldeo por extrusión-soplado. Puede usarse la invención para fabricar películas flexibles o láminas. El artículo para envasado de la invención puede tener una estructura monocapa o una de múltiples capas en la que al menos una de las capas está fabricada a partir de dicha composición de poliéster.

50 **Ejemplos nº 1 a nº 8**

Preparación de la composición

55 Se prepara una mezcla de poliéster/sílice (A1/B) en una primera etapa de mezclado. En una segunda etapa, dicha mezcla de poliéster/sílice (A1/B) se mezcla como una mezcla madre con una segunda resina de poliéster (A2).

Etapas de mezclado: mezclas de poliéster/sílice (A1/B)

60 Dicha mezcla se hace con 55 % en peso de pelets de PET (A1) y 45 % en peso de partículas de sílice micrométricas (B).

Más particularmente, los pelets de PET (A1) son los comercializados con la referencia 9921 P por la empresa VORIDIAN.

65

ES 2 537 646 T3

Las partículas de sílice (B) se fabrican de cristobalita. La cristobalita es sílice de alta pureza que tiene una estrecha distribución de tamaños de partícula.

5 En particular, las partículas de cristobalita son, por ejemplo, las comercializadas con la referencia Sibelite® M 6000 por la empresa SIBELCO.

La composición de las partículas de Sibelite® M 6000 se da en la tabla 1 siguiente.

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 %

10 Las partículas de Sibelite® M 6000 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.

Tabla 2: Distribución de 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 %

15 Los tamaños de partícula de la tabla 2 se midieron usando el método de difracción láser de Malvern realizado con un analizador "MASTERSIZER S" de GOFFYN MEYVIS. En la tabla 2, la distribución de tamaños (segunda columna) se expresa en porcentaje en volumen.

20 Según la tabla 2, el 89 % de las partículas de Sibelite® M 6000 tienen un tamaño mayor que 1 µm; el 67 % de las partículas de Sibelite® M 6000 tienen un tamaño mayor que 2 µm; el 24 % de las partículas de Sibelite® M 6000 tienen un tamaño mayor que 5 µm; el 3 % de las partículas de Sibelite® M 6000 tienen un tamaño mayor que 10 µm; y el 1 % de las partículas de Sibelite® M 6000 tienen un tamaño mayor que 15 µm.

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

La etapa de mezclado se realiza en una coextrusora como sigue.

30 En primer lugar, se seca el PET a 160 °C durante 6 horas con aire seco que tenga un punto de rocío de -60 °C. El contenido de humedad residual es aproximadamente 42 ppm.

55 % en peso de PET secado se dosifica gravimétricamente por la embocadura de una coextrusora. La coextrusora es una extrusora corrotante de doble husillo y baja cizalla Berstorff Compex.

35 La cristobalita (45 % en peso del peso total) se añade en el material PET fundido en la coextrusora vía un dispositivo de alimentación lateral.

Las temperaturas de las zonas de la extrusora se dan en la tabla 3.

40

Tabla 3. Perfil de temperaturas en la extrusora

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

El dispositivo de alimentación lateral (para añadir la cristobalita a la extrusora) está conectado con la quinta zona de la extrusora (Z5). La velocidad rotacional del husillo de la extrusora se posiciona en 180 rpm y la producción de material es aproximadamente 350 kg/hora.

En la mezcla, las partículas micrométricas inertes de cristobalita (B) son así dispersadas en la matriz de poliéster formada por la resina de poliéster A1.

La mezcla fundida es extruida en fibras y enfriada en una baño de agua fría (50 °C). A continuación, los peletes se cortan usando una cortadora Reiter. La dimensión de los pelets se ajusta para que sea similar a la de los pelets de resina de poliéster A1.

Etapa de mezclado- material final (A1/A2/B)- ejemplos nº 1 a nº 8

Los pelets PET (A2) y la mezcla (A1/B) anteriormente dicha se mezclan en seco en diferentes porcentajes que se suman en la tabla 4 siguiente.

Tabla 4: Ejemplos nº 1 a nº 8

Ejemplo nº	1	2	3	4	5	6	7	8
Mezcla (A1/B) - % en peso	0	5	10	20	40	60	80	100

En todos los ejemplos nº 1 a nº 8, los pelets de PET (A2) son pelets de PET vírgenes de grado estándar comercializado por VORIDIAN con la referencia "9921 w".

El ejemplo nº 1 es un ejemplo de referencia usado para comparar con las composiciones de poliéster/sílice de los ejemplos nº 2 a 8. Los ejemplos 5 a 8 son artículos para envasado de acuerdo con la invención.

La mezcla se seca entonces con aire durante 6 horas a 160 °C (punto de rocío de 51 °C) antes de procesarla en estado fundido.

Etapa de inyección

La mezcla (A1/A2/B) se inyecta de una manera estándar con el fin de fabricar las preformas monocapa 1 de la figura 1. Dichas preformas 1 tienen la siguiente estructura general bien conocida:

- un cuerpo 2 tubular principal cerrado en el fondo por un extremo 3 sustancialmente hemisférico;
- una porción 4 de cuello que incluye un collar 5, y una boca terminal 6 abierta.

La etapa de inyección de las preformas se realiza en una máquina de inyección Husky LX 160 que tiene un molde de inyección de dos cavidades.

En todos los ejemplos nº 1 a nº 8 durante el proceso de inyección se añadió 1,5 % de una mezcla madre blanca que contenía 60 % de TiO₂.

Las dimensiones de las preformas son las mismas para todos los ejemplos nº 1 a nº 8 y se suman en la tabla 5.

Tabla 5: Ejemplos de dimensiones de las preformas

wt (mm)	2,1
d (mm)	20
l (mm)	72,5

En la tabla 5:

- wt es el espesor de la pared de la preforma (medido en la parte 2 del cuerpo tubular principal);
- d es el diámetro medio de la preforma;
- l es la longitud desarrollada de la preforma.

Debido a las diferencias de densidad del material inyectado, en los ejemplos nº 1 a nº 8, el peso de las preformas es creciente. Para cada ejemplo nº 1 a nº 8, el peso de las preformas se sumaria en la tabla 6.

Tabla 6: Peso de la preforma- ejemplos nº 1 a nº 8

Ejemplo nº	1	2	3	4	5	6	7	8
Mezcla (A1/B), % en peso	0	5	10	20	40	60	80	100
Peso de la preforma (g)	11,1	12	12,2	12,3	12,8	13,3	13,6	14,6

5 Las condiciones del proceso de inyección fueron las mismas para todos los ejemplos nº 1 a nº 8. La temperatura del cuerpo cilíndrico estuvo entre 275 °C y 290 °C en cada zona de calentamiento de la máquina de inyección. El tiempo del ciclo fue aproximadamente 11,2 segundos.

La presión de inyección y el tiempo de inyección para cada ejemplo nº 1 a nº 8 se dan en la tabla 7.

10

Tabla 7:

Ejemplo nº	1	2	3	4	5	6	7	8
Mezcla (A1/B), % en peso	0	5	10	20	40	60	80	100
Presión de inyección (bar)	27,11	26,82	26,14	25,3	25,76	24,15	24,22	24,99
Tiempo de inyección (segundos)	1,17	1,11	1,09	1,06	1,1	11,07	1,02	1,07

15 La adición de partículas de sílice en la resina PET aumenta a propósito la conductividad térmica de la composición. Un experto en la técnica hubiera así esperado un enfriamiento más rápido de la composición de los ejemplos nº 2 a nº 8 en comparación con la composición del ejemplo nº 1 (sin partículas de sílice) durante la etapa de inyección, dando lugar a un mayor tiempo de inyección y una mayor presión. Sorprendentemente, durante el proceso de inyección, la presión de inyección y el tiempo de inyección de las composiciones de los ejemplos nº 2 a nº 8 son menores que las obtenidas con la composición del ejemplo nº 1. Contra todas las expectativas, las composiciones nº 2 a nº 8 son así más fáciles de inyectar, lo cual a su vez permite sobre todo diseñar e inyectar preformas más delgadas que son más fáciles de soplar.

15

20

Etapas de moldeo por soplado

25 Las preformas de los ejemplos nº 1 a nº 8 son estiradas biaxialmente y moldeadas por soplado con el fin de fabricar recipientes de pequeño tamaño semejantes al mostrado en la figura 2. El volumen de los recipientes de cada ejemplo es aproximadamente 110 ml. Las relaciones de estirado son las mismas para cada ejemplo nº 1 a nº 8 y se dan en la tabla 8.

25

Tabla 8: relaciones de estirado- ejemplos nº 1 a nº 8

Sa	1,5
Sr	2,5
S	3,75

30

En la tabla 8:

- Sa es la relación de estirado axial y se define de una manera estándar mediante la fórmula:

35

$$Sa = L/l$$

en la que: (L) es la longitud desarrollada del recipiente y (l) es la longitud desarrollada de la fibra neutral de la preforma.

- Sr es la relación de estirado radial y se define de una manera estándar mediante la fórmula:

40

$$Sr = D/d$$

en la que (D) es el diámetro externo máximo del recipiente y (d) es el diámetro de la fibra neutral de la preforma.

45 - S es la relación de estirado global y se define de una manera estándar mediante la fórmula:

$$S = S_a \times S_r$$

La etapa de moldeo por soplado se realiza en una máquina de moldeo por estirado-soplado Sidel (SB02/3®). Las regulaciones de la máquina Sidel fueron las mismas para los ejemplos nº 1 a nº 8 y se suman en la tabla 9.

5

Tabla 9: Regulaciones de la máquina de soplado

Potencia general de calentamiento	60 %
Zona 1	55 %
Zona 2	55 %
Zona 3	65 %
Zona 5	85 %
Producción	100 botellas/molde.hora
Presión de presoplado	10,5 bar
Presión de soplado	20 bar
Temperatura de moldeo por soplado	10 °C
Diámetro de la varilla estirada	10 mm

Para todos los ejemplos nº 1 a nº 8 se usó una técnica de moldeo por inyección-estirado-soplado de dos etapas. Según esta técnica, las preformas se recalentaron mediante, por ejemplo, radiaciones infrarrojas antes de su introducción en el molde de soplado. En otras variantes de la invención, un experto en la técnica también puede usar una técnica de moldeo por inyección-estirado-soplado de una etapa (es decir, sin una etapa de recalentamiento de las preformas antes de la etapa 1 de soplado).

10

Ensayos con los recipientes

15

Se han realizado varios ensayos con los recipientes.

Contenido de cenizas

20

Los recipientes de los ejemplos nº 1 a nº 8 se quemaron a 450 °C y se midió el contenido de cenizas después de la calcinación. Los resultados se suman en la tabla 10.

Tabla 10: Contenido de cenizas

Ejemplo nº	1	2	3	4	5	6	7	8
Mezcla (A1/B),% en peso	0	5	10	20	40	60	80	100
Peso de la preforma (g)	11,1	12	12,2	12,3	12,8	13,3	13,6	14,6
Contenido de cenizas (% en peso)	0,8	3,2	6,3	9,7	15,6	24,5	32,1	45,1

25

En los ejemplos nº 2 a nº 8, el contenido de cenizas corresponde al porcentaje en peso real de sílice (respecto al peso total del recipiente).

Transmisión de la luz

30

El espectro de transmisión de la luz (entre 250 nm y 2500 nm) se midió a través de la pared de los recipientes para cada ejemplo nº 1 a nº 8. 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) de la pared de los recipientes. El espesor de la muestra se midió y se midió el espectro de transmisión de la luz de 250 nm a 2500 nm con un espectrofotómetro Shimadzu 24011/2501.

35

Los resultados de transmisión de la luz entre 300 nm y 750 nm se representan en los gráficos de la figura 3. Los resultados de espesor y transmisión de la luz para algunas longitudes de onda particulares también se dan en la tabla 11.

Tabla 11:

Ejemplo nº	Contenido mineral (% en peso)	Espesor (mm)	Transmisión a					
			400 nm	500 nm	550 nm	600 nm	700 nm	1000 nm
1	0,8	570	1,45	9,56	10,5	11,72	14,95	21,54
2	3,2	550	1,11	9,48	10,51	11,91	15,55	22,8
3	6,3	680	1,02	8,78	9,78	11, 11	14,49	21,34
4	9,7	610	0,93	7,68	8,62	9,79	12,76	18,94
5	15,5	950	0,32	4,13	4,82	5,66	7,82	12,22
6	24,5	740	0,11	1,87	2,23	2,55	3,78	5,91
7	32,1	690	0,08	1,52	1,85	2,35	3,43	5,32
8	45,1	870	0	0,01	0,02	0,03	0,06	0,15

Los resultados de transmisión de la luz muestran que para todos los ejemplos nº 2 a nº 8, en las longitudes de onda UV (menos que 400 nm), las radiaciones de luz son esencialmente detenidas por la pared del recipiente. Para las longitudes de onda que varían de 400 nm a 700 nm (luz visible), el porcentaje de transmisión de la luz decrece cuando la concentración de las partículas de sílice en el recipiente crece.

Para comparar con los anteriores resultados, la figura 4 muestra los gráficos de los espectros de transmisión de luz de un recipiente de 1 litro (peso 32 g) fabricado de cinco materiales usuales diferentes (A, B, C, D y E):

- A: PET transparente
- B: PET transparente con agente bloqueante UV
- C: PET y 3 % en peso de TiO₂
- D: PET y 4,8 % en peso de TiO₂ y agente colorante marrón
- E: Recipiente de tres capas (PET blanco/PET negro/PET blanco).

Ha de subrayarse que con el mismo recipiente (1 L - 32 g) y con una concentración de TiO₂ mayor que 4,8 % en peso, el espectro de transmisión de la luz del recipiente no mejora significativamente cuando se compara con el espectro de transmisión de la luz del recipiente fabricado de material D. Dicho espectro de transmisión de la luz del recipiente (1 L - 32 g) fabricado de material D puede así considerarse como un límite para este recipiente.

Además, en el ejemplo D, se ha añadido un agente colorante marrón. Este agente colorante permite disminuir a propósito la transmisión de la luz a través de la pared del envase para las longitudes de onda que varían entre 400 nm y 550 nm; la pendiente de la curva D a 400 nm (figura 3) es menor que la pendiente a 400 nm de la curva C. Pero, este agente colorante marrón deteriora drásticamente la blancura del recipiente.

La comparación de las figuras 3 y 4 muestra que la dispersión en la resina PET de partículas de sílice micrométricas mejora fuertemente las prestaciones ópticas de los recipientes, y permite fabricar recipientes que exhiben prestaciones ópticas muy buenas sobre todo en las longitudes de onda UV y visible. Las prestaciones ópticas pueden incluso ser mejores que las obtenidas con una alta concentración de TiO₂. Más particularmente, con una alta concentración de sílice (véase el ejemplo nº 8 - 45,1 % en peso de partículas de sílice), las radiaciones de luz visible (> 400 nm) son sorprendentemente casi completamente detenidas por la pared del recipiente. Con una alta concentración de partículas de sílice micrométricas, el espectro de transmisión de la luz es mucho mejor que el espectro de transmisión de la luz que podría conseguirse con el uso de un agente opacificante solo tal como TiO₂, y es próximo a los resultados que se obtienen con una recipiente de múltiples capas que comprenden una capa negra interna normal.

Más especialmente, con referencia a los gráficos de los espectros de transmisión de la luz de la figura 3, para longitudes de onda entre 4400 nm y 550 nm, la transmisión de la luz disminuye ventajosamente cuando la concentración de partículas de sílice aumenta. Con referencia más especialmente a los gráficos de los espectros de transmisión de la luz de los ejemplos nº 5 a nº 8, la pendiente a 400 nm de la transmisión de luz es sorprendente y drásticamente disminuida (figura 3/ejemplo nº 5 - ángulo a1; ejemplos nº 6 y 7 ángulo a2 - ejemplo nº 8 - ángulo a 400 nm alrededor de cero). Como se muestra por los resultados de la figura 3 y la tabla 11, para todos los ejemplos nº 1 a nº 8, la transmisión de la luz a 400 nm es alrededor de 0 %, pero para el ejemplo nº 1 (TiO₂ solo), la transmisión de la luz a 450 nm es alrededor de 8 %. En comparación, para los ejemplos nº 5 a nº 8, la transmisión de la luz es ventajosamente menos que 5 % para longitudes de onda de hasta 550 nm.

Los recipientes de la invención son así adecuados para almacenar productos que son sensibles a las radiaciones de la luz visible y UV (es decir, que pueden alterarse o degradarse por las radiaciones de la luz visible y UV o por oxidación inducida por radiaciones de luz visible y UV), tales como por ejemplo los productos lácteos, y en particular bebidas lácteas UHT o semejantes.

5 Cuando a la resina PET se añaden TiO₂ y un agente colorante marrón (ejemplo D de la figura 4), también es posible disminuir la pendiente del espectro de transmisión de la luz a 400 nm, pero el color de la botella no es ya blanco, lo cual no es aceptable para la mayoría de las aplicaciones alimentarias, especialmente en la industria láctea.

10 La figura 5 muestra el gráfico del espectro de transmisión de la luz (de 200 nm a 700 nm) de una botella de 200 ml que tiene un espesor de alrededor de 450 μm y fabricada de resina PET (grado estándar comercializado por VORIDIAN con la referencia "9921 w") que contiene 20 % en peso de partículas de sílice micrométricas (partículas de Sibelite® M6000). Este ejemplo adicional muestra además una alta mejora de las propiedades ópticas de la botella (la transmisión a longitudes de onda de hasta 700 nm es menor que 2 %, y la pendiente a 400 nm del espectro de transmisión de la luz es muy baja, siendo la transmisión a 550 nm menor que 1 %).

Ensayo de carga superior

20 El objetivo del ensayo es determinar la carga vertical que un recipiente puede soportar antes de deformarse. El recipiente vacío bajo ensayo se centra y posiciona de pie en la máquina de ensayo. El plato de carga se mueve en sentido descendente con una velocidad de 50 mm/min en contacto con el recipiente acabado y se aumenta progresivamente la presión hasta que el recipiente comienza a deformarse. A la primera deformación del recipiente, el plato de carga retorna a su posición inicial. El valor de la carga superior se obtiene leyendo el valor de la carga (kg) en la máquina de ensayo TOPLOAD (máquina de ensayo TOPLOAD INSTRON 1011). Los resultados de carga superior obtenidos para cada ejemplo nº 1 a nº 8 se dan en la tabla 12.

Tabla 12: Resultados de carga superior

Ejemplo nº	1	2	3	4	5	6	7	8
Contenido mineral (% en peso)	0,8	3,2	6,3	9,7	15,6	24,5	32,1	45,1
Carga máxima (kg)	34,2	74	78,1	55,7	64	54,9	51	41,3

30 Estos resultados muestran que se mejora la carga superior de los recipientes de la invención (ejemplos nº 2 a nº 8) en comparación con la carga superior del recipiente de referencia fabricado sólo de PET (ejemplo nº 1).

Velocidad de transmisión del vapor de agua (WVTR) a 22 °C y HR 50 %

35 Se midió la velocidad de transmisión del vapor de agua (WVTR) a 22 °C y HR (humedad relativa) 50 % de los recipientes de los ejemplos nº 1 a nº 8 según el método estándar ASTM E 96. Los resultados del ensayo se dan en la tabla 13.

Tabla 13: WVTR a 22 °C/HR 50 %

Ejemplo nº	1	2	3	4	5	6	7	8
Contenido mineral (% en peso)	0,8	3,2	6,3	9,7	15,6	24,5	32,1	45,1
Pérdida de agua/día (mg)	7,37	7,57	7,21	6,81	6,15	5,26	4,92	6,93

40 Estos resultados muestran que la WVTR de los recipientes de la invención mejora (ejemplos nº 3 a nº 8) en comparación con la WVTR del recipiente de referencia fabricado de PET (ejemplo nº 1).

Ensayo de ingreso de O₂

45 El objetivo del ensayo es determinar la velocidad de transmisión de O₂ gaseoso del recipiente, es decir, la cantidad de oxígeno gaseoso que pasa a través de la superficie del envase por unidad de tiempo.

El aparato de ensayo es: Calibrated Oxygen Transmission Analysis System MOCOM 2/20.

50 El gas portador es: mezcla de 97,5 % de N₂ y 2,5 % de H₂ (mínimo de 100 ppm de O₂).

El método de ensayo se deriva de la norma ASTM 03895 (velocidad de transmisión de oxígeno gaseoso a través de una película y lámina de plástico usando un sensor voltamétrico) y la ASTM F 1307 (velocidad de transmisión de oxígeno a través de envases secos usando un sensor voltamétrico).

ES 2 537 646 T3

Se sella el extremo del recipiente vacío bajo ensayo en una placa metálica del aparato de ensayo usando un adhesivo epoxídico, y con el fin de tener un cierre hermético entre el extremo del recipiente y la placa (tiempo de espera para dejar que se seque el adhesivo epoxídico alrededor de 2 horas).

5 En primer lugar, se acondiciona el recipiente bajo ensayo para retirar todo el oxígeno del interior del recipiente y para aclimatarlo a las condiciones del ensayo. Esto se realiza purgando el recipiente con una corriente de gas portador (flujo de gas de 10 ml/min) que transporta la mayor parte del oxígeno fuera del recipiente a través de agujeros en la placa metálica. El exterior del recipiente se expone a una concentración conocida de aire (= 20,9 % de O₂) y el O₂ migrará a través de la pared del recipiente hasta el interior del recipiente.

10 Después del periodo de acondicionamiento, la corriente de gas portador con el oxígeno migrado (mismo flujo que en el acondicionamiento) se transporta a un detector voltamétrico que produce una corriente eléctrica cuya magnitud es proporcional a la cantidad de oxígeno que fluye al detector por unidad de tiempo (velocidad de transmisión de oxígeno en cm³/recipiente/día). Las velocidades de transmisión se miden durante un cierto periodo y el ordenador determinará cuando el recipiente bajo ensayo ha llegado al equilibrio comparando los resultados del ensayo en un tiempo fijado. Esto se denomina ensayo de convergencia y las horas de convergencia se fijan en 10. Esto quiere decir que el ordenador compara los resultados del ensayo de 10 horas antes y examina las diferencias. Se alcanza el equilibrio cuando la velocidad de transmisión varía entre exámenes individuales en menos que 1 %.

20 La cantidad de oxígeno (Z) que pasa a través de la pared del recipiente y medida en ppm de O₂/año se obtiene por la siguiente fórmula de conversión:

$$Z(\text{ppm de O}_2/\text{año}) = [32 \cdot X / 22,4 \cdot Y] \cdot 1000 \cdot 365$$

25 en la que:

X es la velocidad de transmisión de oxígeno en cm³/recipiente/día (medida mediante el aparato de ensayo MOCOM), e

Y es el volumen lleno hasta el borde del recipiente ensayado en ml.

30 La permeabilidad al O₂ de los recipientes de los ejemplos nº 1 a nº 7 se midió según el procedimiento anteriormente dicho. Los resultados de cada ejemplo nº 1 a nº 7 se dan en la tabla 14.

Tabla 14: Resultados de permeabilidad al O₂ a 22 °C (Mocon)

Ejemplo nº	1	2	3	4	5	6	7
Contenido Mineral (% en peso)	0,8	3,2	6,3	9,7	15,6	24,5	32,1
Ingreso de O ₂ (ppm/año)	59,81	67,89	60,62	63,56	51,52	50,68	43,27

35 Estos resultados muestran que la permeabilidad al O₂ de los recipientes de la invención no es dañada por la adición de partículas de sílice, y es incluso menor (ejemplos nº 3 a nº 7) que la permeabilidad al O₂ del recipiente de referencia fabricado de PET (ejemplo nº 1).

40 Propiedades térmicas

La estabilidad térmica de los recipientes de los ejemplos nº 1 a nº 8 se ha ensayado según el siguiente procedimiento.

45 El recipiente se llena con 100 ml de un líquido (agua para el ensayo de temperatura por debajo de 100 °C y aceite para el ensayo de temperatura por encima de 100 °C). Los recipientes no se cierran. El recipiente lleno y abierto se calienta entonces en un horno de microondas a diferentes temperaturas de calentamiento. Para cada temperatura de calentamiento se mide el encogimiento de volumen del recipiente.

50 Los resultados de la estabilidad térmica (en términos de % de pérdida de volumen) se dan en la tabla 15.

Tabla 15: Resultados de estabilidad térmica
TEMPERATURA DEL ACEITE O DEL AGUA (°C)

Ej. nº	64	69	81	86	90	96	102	108	117
1	0,9	11,6	33,1	X	X	X	X	X	X
2	0,3	0,4	21,4	X	X	X	X	X	X

ES 2 537 646 T3

TEMPERATURA DEL ACEITE O DEL AGUA (°C)									
Ej. n°	64	69	81	86	90	96	102	108	117
3	0,4	2	18,2	X	X	X	X	X	X
4	0,2	0,7	13,2	17,2	X	X	X	X	X
5	0,1	1	6,8	12,2	12,5	X	X	X	X
6	0,5	1	5,2	7,7	8,5	9,5	9	10,3	12
7	0,9	0,9	1,3	7,9	8,8	8,8	10,2	8,9	12,1
8	0,6	0,9	4,5	8	8,3	8,25	8	9	10,4
X: pérdida de estabilidad (excesivo encogimiento)									

Puede observarse una mejora de la estabilidad térmica de los recipientes de la invención, en particular a alta temperatura (> 80 °C) y con mayor contenido de sílice.

- 5 La estabilidad térmica de los recipientes puede desde luego aumentarse más usando el bien conocido procedimiento termoconformado.

Concentración de sílice/espesor de la preforma/relación de estirado

- 10 Con respecto a las prestaciones de los recipientes y en particular el espectro de transmisión de luz, la carga superior, la estabilidad térmica y las propiedades de barrera al O₂ y al vapor de agua, se obtienen mayores prestaciones cuando se aumenta en el recipiente la concentración de las partículas de sílice micrométricas.

- 15 Debe sin embargo subrayarse que hay una relación entre tres parámetros, a saber: concentración de sílice, espesor de la preforma y relación de estirado.

- 20 A alta concentración, las partículas de sílice hacen que las preformas sean más difíciles de estirar. Por ejemplo, se ha ensayado que una concentración de sílice de 20 % en peso, las preformas que tienen un espesor de pared (wt) de 4 mm fueron difíciles de soplar en recipientes con una relación de estirado global (S) alrededor de 10. También se ha ensayado que con una concentración de sílice de 32 % en peso, las preformas que tienen un espesor de pared (wt) de 2,9 mm fueron difíciles de soplar en recipientes con una relación de estirado global (S) alrededor de 10.

- 25 La resina de poliéster que contiene partículas de sílice es sin embargo sorprendentemente más fácil de inyectar que la resina de poliéster sola. Con la composición de poliéster/sílice que se usa para fabricar un artículo para envasado de la invención es así ventajosamente posible diseñar preformas más delgadas, las cuales son más fáciles de moldear en recipientes por estirado-soplado. Por ejemplo, se han inyectado y moldeado por estirado-soplado en botellas con éxito con una relación de estirado global de aproximadamente 3,75 preformas que tienen un espesor de pared de 1,8 mm y están fabricadas de una resina de PET (grado estándar) que contiene 60 % en peso de partículas de sílice micrométricas (partículas Sibelite® M6000).

- 30 En conclusión, cuando se practica la invención es preferible usar una alta concentración de partículas micrométricas de sílice en la composición de poliéster, porque todas las propiedades principales requeridas para el artículo para envasado (baja transmisión a longitudes de onda de hasta 700 nm, y especialmente a longitudes de onda entre 400 nm y 550 nm, estabilidad térmica, propiedades de barrera a los gases, propiedades mecánicas, en particular carga superior) son incrementadas y se disminuye el coste de producción de la composición de polímero. Con una alta concentración de partículas micrométricas de sílice, las preformas son más difíciles de moldear por estirado-soplado. Por lo tanto, con una alta concentración de partículas micrométricas de sílice es más preferible (pero no obligatorio) usar una baja relación de estirado y/o preformas más delgadas; típicamente, la relación de estirado global de las preformas será por ejemplo preferiblemente menor que 9, más preferiblemente menor que 5, e incluso más preferiblemente menor que 4, y/o el espesor de la pared de la preforma será muy preferiblemente menor que 3 mm, más preferiblemente menor que 2,5 mm, e incluso más preferiblemente menor que 2 mm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un artículo para envasado fabricado a partir de una composición polimérica que comprende (A) una resina de poliéster y (B) partículas de sílice micrométrica dispersadas en la resina de poliéster, y en el que el espesor de la pared del artículo para envasado y la concentración de partículas de sílice micrométrica en la composición se seleccionan para obtener una transmisión de luz a través de la pared del artículo para envasado que es menor del 5 % a longitudes de onda que varían al menos de 400 nm a 550 nm, y en el que la concentración de la partícula de sílice micrométrica es al menos el 10 % en peso.
- 10 2. El artículo para envasado de la reivindicación 1 en el que la resina de poliéster comprende un homo o copolímero de PET.
- 15 3. El artículo para envasado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en el que las partículas de sílice comprenden partículas de cristobalita y/o partículas de cuarzo.
- 20 4. El artículo para envasado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que consiste en un recipiente biaxialmente estirado.
- 25 5. El artículo para envasado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el espesor de la pared del artículo para envasado y la concentración de partículas de sílice micrométrica en la composición se seleccionan para obtener una transmisión de luz a través de la pared del artículo para envasado que es menor del 5 % a longitudes de onda que varían al menos de 300 nm a 700 nm.
- 30 6. El artículo para envasado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que es un artículo monocapa.
- 35 7. El artículo para envasado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el artículo para envasado es un artículo moldeado rígido.
- 40 8. El artículo para envasado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el artículo para envasado es un recipiente biaxialmente estirado, y preferentemente un recipiente moldeado por inyección-soplado estirado.
- 45 9. El artículo para envasado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el artículo para envasado se selecciona del grupo: recipiente rígido, recipiente flexible, película, lámina.
- 50 10. El artículo para envasado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la concentración de la partícula de sílice micrométrica es al menos un 20 % en peso.
- 55 11. El artículo para envasado de la reivindicación 10, en el que la concentración de la partícula de sílice micrométrica es al menos un 30 % en peso.
- 60 12. El artículo para envasado de la reivindicación 11, en el que la concentración de la partícula de sílice micrométrica es al menos un 40 % en peso.
- 65 13. El artículo para envasado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el espesor de la pared del artículo para envasado y la concentración de partículas de sílice micrométrica en la composición se seleccionan para obtener una transmisión de luz a través de la pared del artículo para envasado que es menor del 2 % a longitudes de onda que varían al menos de 400 nm a 550 nm.
14. El artículo para envasado de la reivindicación 13 en el que el espesor de la pared del artículo para envasado y la concentración de partículas de sílice micrométrica en la composición se seleccionan para obtener una transmisión de luz a través de la pared del artículo para envasado que es menor del 2 % a longitudes de onda que varían al menos de 300 nm a 700 nm.
15. El artículo para envasado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el espesor de la pared del artículo para envasado y la concentración de partículas de sílice micrométrica en la composición se seleccionan para obtener una transmisión de luz a través de la pared del artículo para envasado que es menor del 1 % a longitudes de onda que varían al menos de 400 nm a 550 nm.
16. El artículo para envasado de la reivindicación 15, en el que el espesor de la pared del artículo para envasado y la concentración de partículas de sílice micrométrica en la composición se seleccionan para obtener una transmisión de luz a través de la pared del artículo para envasado que es menor del 1 % a longitudes de onda que varían al menos de 300 nm a 700 nm.
17. El artículo para envasado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el espesor de la pared del artículo para envasado y la concentración de partículas de sílice micrométrica en la composición se seleccionan para

obtener una transmisión de luz a través de la pared del artículo para envasado que es menor del 0,5 % a longitudes de onda que varían al menos de 400 nm a 550 nm.

5 18. El artículo para envasado de la reivindicación 17 en el que el espesor de la pared del artículo para envasado y la concentración de partículas de sílice micrométrica en la composición se seleccionan para obtener una transmisión de luz a través de la pared del artículo para envasado que es menor del 0,5 % a longitudes de onda que varían al menos de 300 nm a 700 nm.

10 19. El uso del artículo para envasado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 para almacenar un producto que es sensible a radiaciones UV y/o radiaciones de luz visible, y en particular para almacenar un producto lácteo.

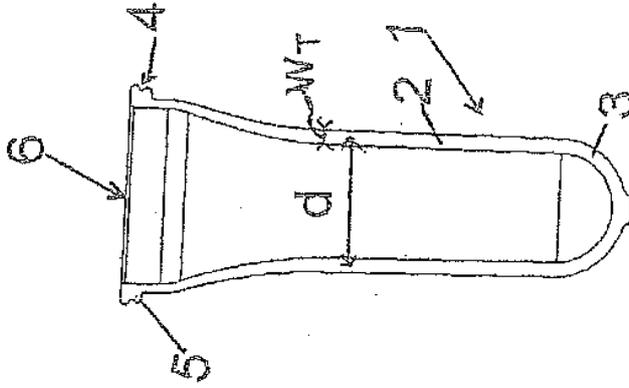


FIG.1

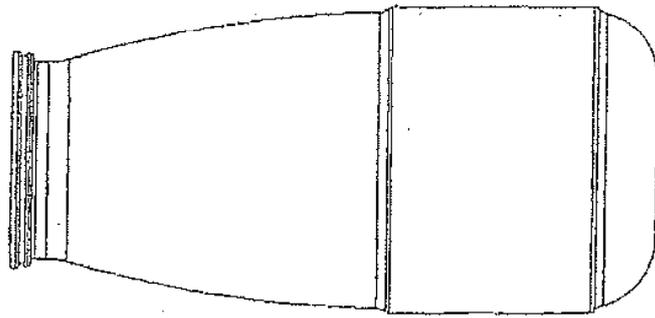
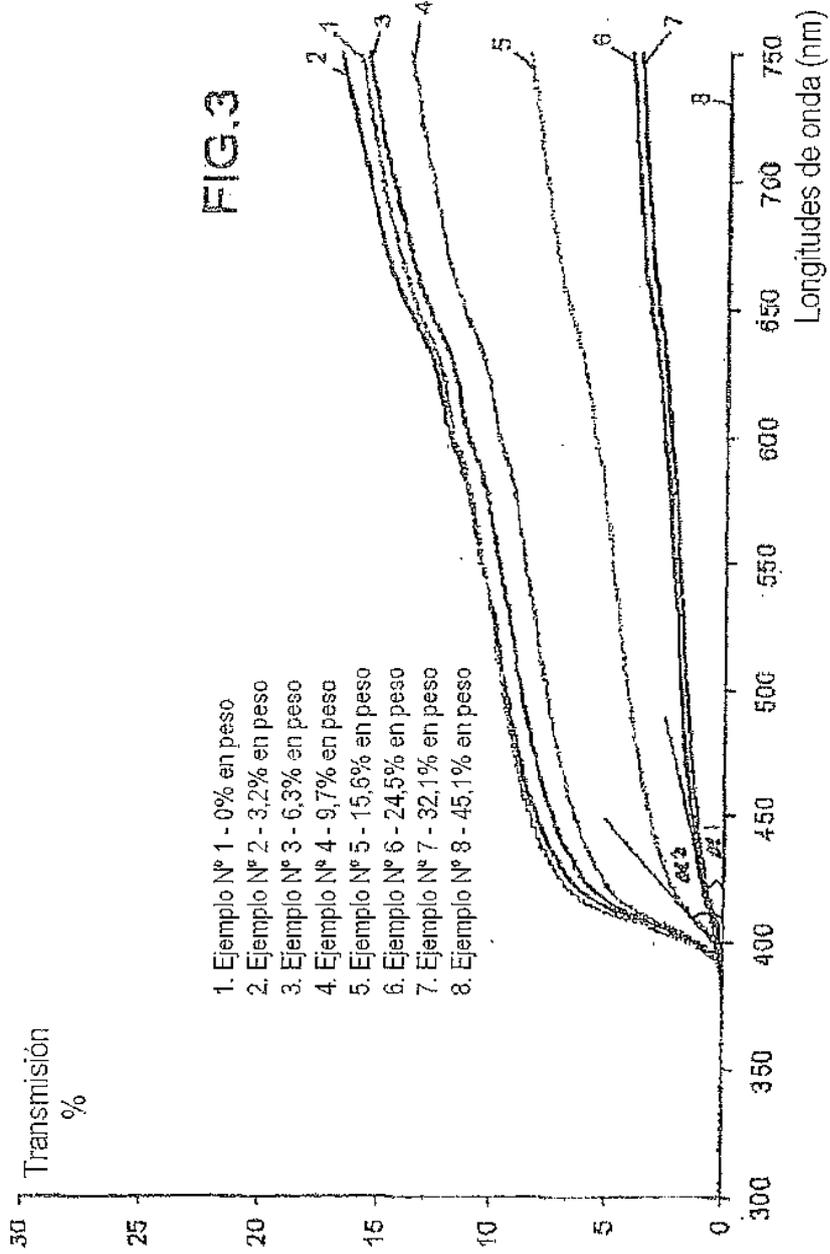


FIG.2



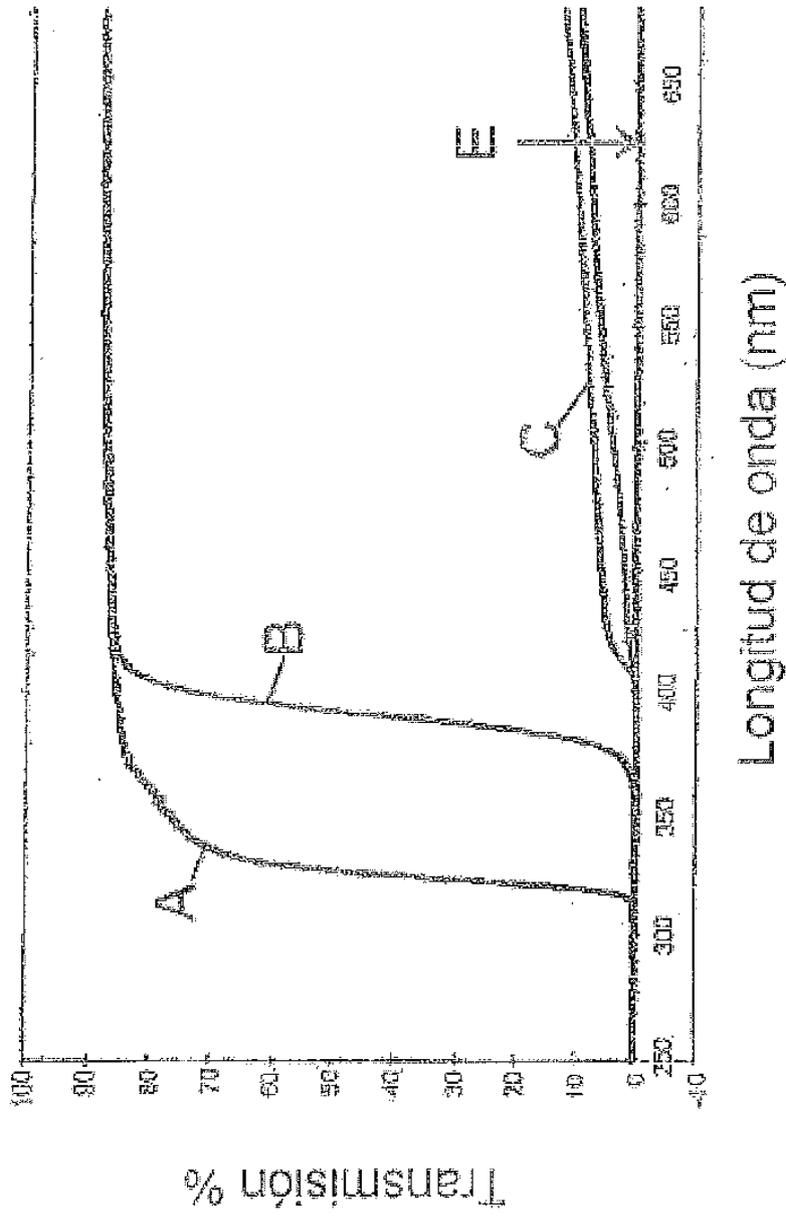


FIG.4

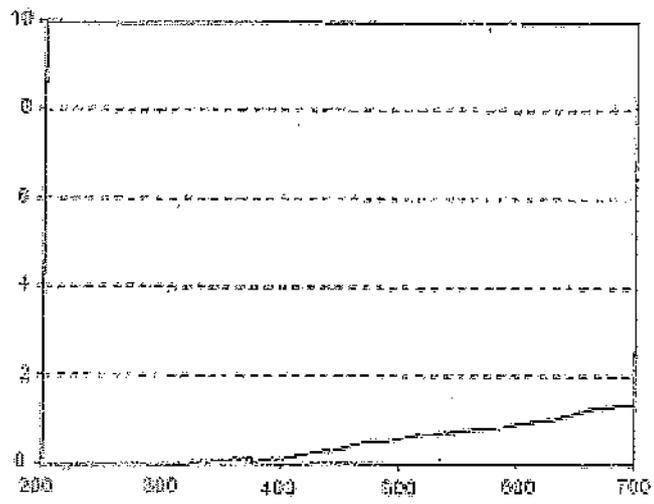


FIG. 5