

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 058**

51 Int. Cl.:

B29K 67/00	(2006.01)	C08J 5/18	(2006.01)
B65D 1/02	(2006.01)		
B65D 81/26	(2006.01)		
B32B 1/02	(2006.01)		
B32B 27/34	(2006.01)		
B32B 27/36	(2006.01)		
B29C 49/08	(2006.01)		
B29C 49/22	(2006.01)		
C08L 67/02	(2006.01)		
C08K 5/098	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2004 E 04763444 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 1651526**

54 Título: **Recipiente biaxialmente estirado y de múltiples capas, el cual tiene propiedades de barrera de gas y una alta transparencia**

30 Prioridad:

05.08.2003 EP 03017845

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

06.05.2016

73 Titular/es:

**AMCOR LIMITED (100.0%)
109 BURWOOD ROAD
HAWTHORN, VIC 3122, AU**

72 Inventor/es:

DEGROOTE, LAURENT

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 569 058 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

Recipiente biaxialmente estirado y de múltiples capas, el cual tiene propiedades de barrera de gas y una alta transparencia.

5

Sector de la invención

La presente invención se refiere a recipientes biaxialmente estirados y de múltiples capas, los cuales tienen una alta transparencia y barrera de gas, de una forma especial, propiedades de barrera de oxígeno. Los recipientes de la invención, pueden utilizarse, de una forma ventajosa, para el envasado de productos sensibles al oxígeno, de una forma particular, productos alimenticios y bebidas.

10

Arte anterior de la técnica

Las resinas termoplásticas a base de poliéster, se utilizan ampliamente en la industria del embalaje, para la fabricación de diversos tipos de recipientes huecos y rígidos de plástico (tal como las botellas y por estilo). De una forma particular, tales tipos de recipientes, se obtienen procediendo a inyectar preformas y, a continuación, estirando biaxialmente las citadas preformas, en un molde, de una forma particular, mediante la utilización de técnicas de moldeo de estirado – soplado, las cuales se conocen bien. Tales tipos de procedimientos de fabricación de recipientes de plásticos biaxialmente estirados, puede consistir en un procedimiento de etapa individual, o en un procedimiento de dos etapas.

15

20

De una forma más especial, un resina termoplástica, la cual se utiliza ampliamente, es la consistente en el tereftalato de polietileno (PET – [de sus siglas, en idioma inglés, correspondientes a polyethylene terephthalate] -). Este material, tiene un gran número de propiedades valiosas para el envase, pero éste carece unas propiedades suficientes de barrera de gas, para muchas aplicaciones. De una forma particular, debido a su permeabilidad al oxígeno, el PET solo, no es apropiado para envasar productos alimenticios y bebidas, los cuales sean sensibles al oxígeno tales como los productos consistentes en la cerveza, los zumos de frutas, algunas bebidas carbonatadas de refresco, etc. El PET, también permeable, así mismo, al dióxido de carbono, lo cual, as su vez, conduce a un corto tiempo de vida de conservación para los productos carbonatados, tales como los consistentes en bebidas refrescantes carbonatadas, almacenadas en recipientes de PET.

25

30

Con objeto de mejorar las propiedades de barrera de gas de los productos de envasado, de una forma particular, en cuanto a lo referente a las propiedades de barrera contra el oxígeno y / o el dióxido de carbono, es usual, en la actualidad, el hecho de utilizar productos de envasado de capas múltiples, y de una forma particular, recipientes de capas múltiples, los cuales incluyan por lo menos una capa de barrera. Así, por ejemplo, en sector del envasado de botellas, una estructura típica y común de múltiples capas, para un recipiente rígido y hueco, es la consistente en una pared de tres capas: dos capas internas y externas, fabricadas a base de PET, y una capa intermedia, de barrera de gas, emparedada, a modo de “sándwich”, entre las dos capas de PET en cuestión.

35

40

Un primer tipo conocido de capa de barrera, se encuentra compuesta, o comprende, polímeros los cuales tienen unas excelentes propiedades de barrera de gas, de una forma particular, barreras contra el O₂ y / o el CO₂, y a ésta se le hace referencia, de una forma general, como “capa de barrera, pasiva”. De entre los polímeros utilizados para fabricar las capas de barrera pasivas, se utilizan, de una forma común, los homo- ó copolímeros de poliamidas. De entre estas poliamidas, se utilizan, de una forma preferible, las poliamidas denominadas “MXD6” ó nylon “MXD6” (material de poliamida, específico, fabricado por parte de la firma Mitsubishi Gas Chemical Company, Japón), a saber, una poli(m-xililendipamida), producida mediante la policondensación de un componente de diamina, el cual se encuentra compuesto, principalmente, de m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico, el cual se encuentra compuesto, principalmente, por ácido adípico.

45

50

La patente estadounidense U S 4. 501. 781, asignada a la firma Yoshino Kogyosho Co. Ltd., da a conocer un recipiente de múltiples capas, el cual, tiene, por ejemplo, una estructura de tres capas: una capa interna y una capa externa, fabricadas a base de PET; un capa intermedia de barrera, pasiva, la cual se encuentra fabricada a base de una mezcla de PET y de una poliamida la cual contiene grupos xileno (de una forma preferible, la MXD6). El factor de relación o cociente de la poliamida la cual contiene grupos xileno, en la mezcla, es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes, los cuales van desde un porcentaje del 5 %, en peso, hasta un porcentaje del 50 %, en peso, siendo dicho factor de relación o cociente, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes, los cuales van desde un porcentaje del 10 %, en peso, hasta un porcentaje del 30 %, en peso.

55

60

Un segundo tipo conocido de capa de barrera, el cual se ha sido desarrollado en un tiempo más reciente, se encuentra fabricado a base de, ó este comprende, un composición polimérica, la cual tiene propiedades secuestrantes del oxígeno y a ésta se le hace referencia, de una forma generalizada, como “capa de barrera, activa”. Así de este modo, y hablando de una forma general, una barrera activa, reacciona con el oxígeno y “captura” al oxígeno, cuando el oxígeno penetra en el interior de la capa. Tal tipo de capa de barrera, activa, “se consume” así, de este modo, de una forma progresiva, en el uso.

65

Los ejemplos de composiciones polimérica utilizadas para la fabricación de la capa de barrea, activa, se encuentran descritos, de una forma notable, en el documento de solicitud de patente europea EP – A - 0 301 719, ó en el documento de solicitud de patente europea EP – A – 0 507 207. Las citadas composiciones poliméricas, comprende, de una forma general, un polímero susceptible de poderse oxidar, y catalizador de metal de transición. En el documento de solicitud de patente europea, EP – A - 0 301 719, los polímeros susceptibles de poderse oxidar en cuestión, son poliamidas y, de una forma especial, la MXD6. En el documento de solicitud de patente europea EP – A – 0 507 207, un polímero susceptible de poderse oxidar, preferido, es el consistente en el polibutadieno. En ambos casos, los catalizadores de metales de transición, los cuales se prefieren, son las sales de metales de transición, y de una forma particular, el estearato de cobalto. Otras sales de metales conocidos, y las cuales se utilizan para la elaboración de la citada composición son, por ejemplo, las consistentes en las sales de rodio, de manganeso, de cobre, de hierro.

Mediante los recipientes de múltiples capas, los cuales tienen por lo menos una capa de barrera de gas, la cual comprende una poliamida (tal como, por ejemplo, la consistente en la MXD6), y un poliéster (tal como, por ejemplo, el consistente en el PET), pueden obtenerse unos resultados muy buenos, en términos de tiempo de vida de conservación de los productos envasados. De una forma más especial, cuando la capa de barrera comprende una poliamida (tal como, por ejemplo, la poliamida consistente en la MXD6), poliéster (tal como, por ejemplo, el poliéster consistente en el PET), y un catalizador, tal como el consistente en una sal de cobalto, el recipiente de múltiples capas en cuestión, puede utilizarse para el almacenaje de productos sensibles al oxígeno, tales como los consistentes en la cerveza, los zumos de frutas, y por el estilo. El tiempo de vida de conservación del producto envasado, depende, de una forma muy amplia, de la cantidad de poliamida en el recipiente, y del espesor de la capa de barrera.

La patente estadounidense U S 5. 281. 260, asignada a la firma American National Can Company, enseña así mismo, también, el hecho consistente en que, la propiedad de barrera de gas del poliéster, se mejora mediante el mezclado de poliéster con la poliamida que contiene grupos xileno, y un catalizador de metal de transición. Las formas preferidas de presentación, incluyen a las mezclas de PET / MXD6 / Cobalto. La patente estadounidense U S 5. 281. 260 en cuestión, da a conocer, de una forma adicional, el hecho consistente en que, una alta orientación de la citada mezcla, mejoraría así mismo, también, las propiedades de barrera. La explicación que facilita la citada patente, es la consistente en el hecho de que, la alta orientación de la mezcla, incrementaría las áreas de superficie y el interfaz entre el PET y la MXD6, de tal forma que exista un mayor número de sitios, en los cuales tiene lugar una reacción o una absorción del oxígeno.

Por el contrario, un inconveniente mayor del uso de una mezcla de: poliamida / poliéster, y de una forma particular, de una mezcla de: poliamida con contenido en grupos xileno (tal como la consistente en la MXD6) / PET, para la fabricación de la capa de barrera, en un recipiente de múltiples capas moldeado mediante estiramiento y soplado, es el consistente en una opacidad o turbidez (neblina) en la capa de barrera, debido a la alta orientación biaxial de la capa en cuestión.

El problema en cuestión de la formación de una opacidad o turbidez (neblina), acontece, y éste es a menudo visible para los ojos, en el caso de una capa de poliamida / poliéster / la cual tenga un “alto” contenido de poliamida, es decir, para una cantidad de poliamida de por lo menos un porcentaje del 3 %, en peso, en la capa, siendo el peor de los casos, en términos de formación de opacidad o turbidez, una mezcla correspondiente a unos porcentajes de 50 % 50, en la capa.

En el caso de una capa de barrera de gas de un recipiente de múltiples capas, la poliamida que tiene las propiedades de barrera, se encuentra localizada únicamente en la capa de barrera de la pared de múltiples capas del recipiente, y la concentración de la poliamida, en la barrera, es “alta” (en comparación con una mezcla utilizada para fabricar un recipiente de múltiples capas), y ésta es siempre mayor de un porcentaje del 3 %, en peso, con objeto de lograr las propiedades de barrera de gas, lo cual, as su vez, conduce a problemas en la formación de opacidad o turbidez.

La citada formación de opacidad o turbidez, en la pared del recipiente, es obviamente perjudicial para la totalidad de la aplicación, en donde, es importante tener un recipiente transparente, - a saber, un recipiente cuya pared no tenga ninguna pigmentación blanquecina, opacidad o turbidez, la cual sea visible a los ojos, con objeto de disponer de una mejor apariencia del producto envasado.

Dicho problema técnico de la formación de opacidad o turbidez de la mezcla de poliamida / poliéster altamente orientada, se ha identificado, por ejemplo, en la patente estadounidense U S 6. 239. 210, asignada a la firma Pechiney Emballage Flexible Europe. De una forma particular, la patente estadounidense U S 6. 239. 210, enseña el hecho de que, la pérdida de claridad, se debe a un cambio en el índice de refracción de los materiales. La solución técnica la cual se recomienda en la patente estadounidense U S 6. 239. 210, con objeto de reducir la opacidad o turbidez, es el consistente en limitar el grado de orientación de la mezcla. De una forma más especial, en el sector de la fabricación de recipientes rígidos de múltiples capas, la patente estadounidense U S 6. 239. 210, enseña el hecho de seleccionar la procedimiento de moldeo mediante extrusión y soplado, con objeto de lograr el reducido grado de orientación requerido, en lugar de proceso de moldeo mediante inyección, estirado y soplado, el cual

implica unos grados más altos de orientación del polímero, y que conduce a la formación de opacidad o turbidez, en la mezcla de poliamida / PET.

Objetivos de la invención

Un objetivo general y principal de la presente invención, es el obtener un recipiente biaxialmente estirado, de una forma especial, un recipiente moldeado mediante inyección, estirado y soplado, el cual tenga una estructura de pared de múltiples capas, con por lo menos una capa de barrera de gas, y el cual exhiba una reducida opacidad o turbidez.

Un objetivo adicional de la presente obtención, es el de obtener un recipiente biaxialmente estirado, el cual tenga una estructura de pared de múltiples capas, con por lo menos una capa de barrera de gas, la cual comprende una poliamida, teniendo, el citado recipiente de múltiples capas, unas propiedades de barrera de gas, las cuales son similares o mayores, pero exhibiendo una opacidad o turbidez, la cual es inferior que la correspondiente al mismo recipiente de múltiples capas, con por lo menos una capa de barrera de gas, fabricada a base una mezcla de poliamida / PET.

Resumen de la invención

Estos objetivos, se logran mediante la preforma de múltiples capas o recipiente de múltiples capas de la reivindicación 1.

La presente invención, consiste, de una forma esencial, en el uso, - para fabricar la capa de barrera de gas de la preforma o recipiente de múltiples capas -, de una poliamida, en combinación con un copolímero modificado de PET, el cual tiene una reducida velocidad de cristalización, a saber, un copolímero a un x % PETI y / o un copolímero a un y % PETG, en donde, x e y, son por lo menos igual a 5.

El término x % PETI, tal y como éste se utiliza aquí, en este documento de solicitud de patente, significa una resina de copolímero, de tereftalato de polietileno e isoftalato de polietileno, la cual tiene un contenido de ácido isoftálico purificado (IPA) de x moles %. Un contenido de ácido isoftálico purificado (IPA) de x moles %, significa el hecho de que, durante el proceso de preparación del copolímero, mediante polimerización, de un glicol o de un éter de glicol (tal como, por ejemplo, el etilenglicol), con ambos, el ácido tereftálico y el ácido isoftálico, x moles por ciento del ácido isoftálico, han reaccionado con el etilenglicol.

El término y % PTEG, tal y como éste se utiliza aquí, en este documento de solicitud de patente, significa una resina de copolímero, de tereftalato de polietileno y 1,4-ciclohexandimetanol, (CHDM), la cual tiene un contenido de CHDM, de y moles %. Un contenido de 1,4-ciclohexandimetanol (CHDM) de y moles %, significa el hecho de que, durante el proceso de preparación del copolímero, mediante polimerización, de un glicol o de un éter de glicol (tal como, por ejemplo, el etilenglicol), con el ácido tereftálico, y moles por ciento del 1,4-ciclohexandimetanol (CHDM), han reaccionado con el ácido tereftálico.

En una forma preferida de presentación, en concordancia con la presente invención, x e y, son por lo menos igual a 20, y de una forma preferible, por lo menos igual a 30.

Las poliamidas las cuales son apropiadas para la fabricación de la barrera de gas de la preforma o recipiente de la presente invención, pueden ser cualesquiera homo- o copolímero de poliamida (poliamida aromática o alifática). Las poliamidas las cuales son particularmente interesantes, son aquéllas las cuales contienen grupos de la fórmula - arilen-CH₂-NH-CO-, de una forma conveniente, en unidades -NH-CH₂-arilen-CH₂-NH-CO-alkileno-CO-. Son especialmente apropiados, como grupos arileno, los grupos fenileno, de una particular, los grupos m-fenileno, los cuales pueden encontrarse sustituidos por alquilo y / o condensados con otros anillos aromáticos, insustituidos o sustituidos por alquilo. Los grupos alquileno y alquilo, pueden tener, de una forma conveniente, de 1 a 10 átomos de carbono, y éstos pueden ser de cadena lineal o de cadena ramificada. Los grupos alquileno, los cuales son apropiados, de una forma especial, son los grupos n-butileno. De una forma más particular, de entre las poliamidas las cuales pueden utilizarse para realizar la barrera de gas de la preforma o recipiente de la presente invención, el así denominada MXD6, es la poliamida más apropiada, debido a las altas propiedades de barrera de gas de esta poliamida.

Las poliamidas completamente alifáticas, pueden también utilizarse, de una forma especial, aquellas poliamidas las cuales contienen unidades -CO(CH₂)_nCONH(CH₂)_mNH- ó unidades -(CH₂)_pCONH (siendo, n, m, y p, números enteros, de una forma usual iguales a 4, 5 ó 6).

De una forma preferible, las poliamidas las cuales se utilizan para la realización de la barrera de gas de la preforma o recipiente de la presente invención, son poliamidas de alto peso molecular, y las cuales tienen, de una forma particular, un peso molecular medio, numérico, el cual es mayor de 10.000 y teniendo, de una forma más especial, un peso molecular medio, numérico, mayor de 15.000.

Dentro del ámbito de la presente invención, la capa de barrera de gas, se produce a partir de una mezcla, la cual comprende una poliamida, y un copolímero a un x % PETI y / o un copolímero a un y % PETG, en donde, x e y, son por lo menos igual a 5.

5 De una forma más particular, en una variante de la presente invención, el poliéster el cual se utiliza en la capa de barrera, se encuentra compuesto, de una forma esencial de un copolímero a un x % PETI y un copolímero a un y % PETG, en donde, x e y, son por lo menos igual a 5. En otra variante, en concordancia con la presente invención, el poliéster, puede ser una mezcla, la cual comprende un homo- ó copolímero de PET y un copolímero a un y % PETG, en donde, y, es por lo menos igual a 5.

10 El término "PET", tal y como éste se utiliza aquí, en este documento de solicitud de patente, significa, de una forma adicional a poliéster específico, consistente en el "tereftalato de polietileno", cualesquiera poliésteres los cuales sean similares, derivados de la reacción del ácido tereftálico con un glicol o con un éter de glicol, o a partir de la reacción de un diéster del ácido tereftálico, no polimérico, tal como, por ejemplo, el tereftalato de dimetilo y los diésteres que sean similares, con un glicol o un éter de glicol. Los ejemplos de tales tipos de glicoles y de éteres de glicol, incluyen al ciclohexandimetanol y a los diéteres de éste, al etilenglicol y a los diéteres de éste, al etilenglicol y a los diéteres de éste, al dietilenglicol y a los diéteres de éste, al propilenglicol y a los diéteres de éste, al 1,3-propanodiol a los diésteres de éste, a los butanodíoles y a los diéteres de éstos, a los pentanodíoles y a los diéteres de éstos.

20 Descripción resumida de los dibujos

Otras característica y ventajas de las presente invención, resultarán más evidentes, a raíz de la lectura de la descripción detallada de la presente invención, descripción ésta, la cual se realiza a título de ejemplo no exhaustivo y no limitativo, y con referencia a los dibujos que se acompañan, en los cuales:

25 - La figura 1, es un dibujo esquemático de una preforma de múltiples capas, la cual tiene una pared de tres capas, y
 - La figura 2, es un dibujo esquemático de una botella de múltiples capas, la cual se ha obtenido mediante el moldeo por estirado y soplado de la preforma de la figura 1.

30 - La figura 3, muestra el índice de refracción versus, factor de relación planar para la MXD6 y el PET, medido en películas fabricadas mediante proceso de fusión, y en películas fabricadas mediante proceso de estirado.

Descripción detallada de la invención

35 Preforma de múltiples capas (Figura 1)

La figura 1, muestra un ejemplo no limitativo de una preforma de múltiples capas, 1, la cual tiene la bien conocida forma general la cual se describe a continuación:

40 - Un cuerpo principal tubular, 2, el cual se encuentra cerrado por un extremo a modo de fondo, 3, de forma substancialmente hemisférica.

- una porción a modo de cuello 4, la cual incluye un collarín 5, un fileteado de roscado 6, y un extremo abierto, a modo de boca, 7.

45 Tal y como se encuentra representado en la vista ampliada de la figura 1, el cuerpo tubular 2 (y así mismo, también, el extremo del fondo, 3), se encuentra fabricado a base de una pared de tres capas: una capa exterior L_{OUT} y una capa interna, L_{IN} , fabricadas a base de un material termoplástico de bajo coste, A, y una capa fina intermedia L_B , la cual se encuentra emparedada, a modo de "sándwich", entre las dos capas L_{OUT} y L_{IN} , y la cual está fabricada a base de un segundo material termoplástico, B, el cual tiene propiedades de barrera de gas.

50 La porción a modo de cuello, 4, de la preforma, es del tipo monocapa (de una sola capa), y ésta está fabricada, por ejemplo, a ase del primer material termoplástico A. La citada preforma 1, está fabricada, según una forma estándar, mediante coinyección (según una forma simultánea y / o secuencial) de los dos materiales termoplástico A y B, en un molde apropiado.

Botella de múltiples capas, moldeada mediante proceso de estirado y soplado (Figura 2)

60 La preforma 1, es un producto intermediario, el cual se ha transformado, en una etapa adicional, para su conversión en un recipiente final, hueco y rígido (tal como, por ejemplo, una botella 1', la cual se encuentra representada en la figura 2), mediante un proceso de estirado biaxial (es decir, radialmente y longitudinalmente), en un molde, el cuerpo tubular 2 y el extremo a modo de fondo, 3, de la del fondo, de la preforma, mediante, por ejemplo, la técnica de moldeo por estirado y soplado, la cual se conoce bien, en el arte especializado de la técnica. Durante la ejecución de este proceso, la porción a modo de cuello, 4, de la preformma 1, no se somete a estirado, y permanece no cargado.

65

La etapa de moldeo por inyección y la etapa de moldeo mediante estirado y soplado, pueden llevarse a cabo en dos fases separadas, mediante un recalentamiento de la preforma, o bien, éste puede llevarse a cabo, en línea, como un proceso de una sola etapa.

5 La presente invención, se entenderá ahora, de una forma mejor, a la luz de los ejemplos n^{os} 1 a 15, los cuales se facilitan abajo, a continuación, referentes a una preforma de tres capas y a una botella moldeada mediante estirado por soplado, correspondiente a la presente invención. La totalidad de los ejemplos los cuales se presentan abajo, a continuación, se refieren a un producto de tres capas (es decir, a una preforma o a una botella), pero debe enfatizarse el hecho consistente en que, la presente invención, puede aplicarse, de una forma general, para la fabricación de cualquier tipo de preforma de múltiples capas, o un recipiente biaxialmente estirado, de múltiples capas, los cuales tengan por lo menos una barrera de gas.

Ejemplos n^{os} 1 - 15

15 En cada uno de los ejemplos n^{os} 1 a 15, se procede a describir preformas de tres capas, tal como la preforma la cual se encuentra representada en la figura 1, las cuales se encuentran fabricadas a base de dos materiales, A y B, en donde, los ejemplos n^o 1 y n^o 2, se encuentran fuera del ámbito de las reivindicaciones.

Material A

20 En la totalidad de los ejemplos, el material A (las capas interior y exterior, L_{IN} y L_{OUT} de la preforma), es una mezcla de homopolímero de PET (grado estándar: menos de un porcentaje del 3 %, en peso, de ácido isoftálico purificado), el cual se encuentra comercialmente disponible en el mercado, mediante la referencia 9921W, de la firma VORIDIAN, y el cual tiene una viscosidad intrínseca de 0,82 +/- 0,02.

Material B

30 En la totalidad de los ejemplos, el material A (capa de barrera de gas, L_B), es un mezcla seca, fabricada a base de un porcentaje del 80 %, en peso, de un componente B1, un porcentaje del 19,62 %, en peso, de MXD6, y un porcentaje del 0,38 %, en peso, de estearato de cobalto. El componente B1, es diferente para cada uno de los ejemplos, y éste se especifica en la Tabla 1, la cual se facilita abajo, a continuación.

Tabla 1: Material B – Mezcla

Ejemplo N° #	MATERIAL B - MEZCLA			
	Componente B 1		MXD6 ⁽¹⁾	Cobalto ⁽²⁾
1	40 % PETI ⁽³⁾ – 80 % en peso		19,62 %, en peso	0,38 %, en peso
2	8 % PETI ⁽⁴⁾ – 80 % en peso		19,62 %, en peso	0,38 %, en peso
3	8 % PETI ⁽⁴⁾ 70 % en peso	32 % PETG ⁽⁵⁾ 10 %, en peso	19,62 %, en peso	0,38 %, en peso
4	8 % PETI ⁽⁴⁾ 60 % en peso	32 % PETG ⁽⁵⁾ 20 %, en peso	19,62 %, en peso	0,38 %, en peso
5	8 % PETI ⁽⁴⁾ 50 % en peso	32 % PETG ⁽⁵⁾ 30 %, en peso	19,62 %, en peso	0,38 %, en peso
6	8 % PETI ⁽⁴⁾ 40 % en peso	32 % PETG ⁽⁵⁾ 40 %, en peso	19,62 %, en peso	0,38 %, en peso
7	8 % PETI ⁽⁴⁾ 30 % en peso	32 % PETG ⁽⁵⁾ 50 %, en peso	19,62 %, en peso	0,38 %, en peso

Continuación Tabla 1

Ejemplo N° #	MATERIAL B - MEZCLA			
	Componente B 1		MXD6 ⁽¹⁾	Cobalto ⁽²⁾
8	8 % PETI ⁽⁴⁾	32 % PETG ⁽⁵⁾	19,62 %, en peso	0,38 %, en peso

ES 2 569 058 T3

	20 % en peso	60 %, en peso		
9	6% PETG ⁽⁶⁾ – 80 % en peso		19,62 %, en peso	0,38 %, en peso
10	6% PETG ⁽⁶⁾ 70 % en peso	32 % PETG ⁽⁵⁾ 10 %, en peso	19,62 %, en peso	0,38 %, en peso
11	6% PETG ⁽⁶⁾ 60 % en peso	32 % PETG ⁽⁵⁾ 20 %, en peso	19,62 %, en peso	0,38 %, en peso
12	6% PETG ⁽⁶⁾ 50 % en peso	32 % PETG ⁽⁵⁾ 30 %, en peso	19,62 %, en peso	0,38 %, en peso
13	6% PETG ⁽⁶⁾ 40 % en peso	32 % PETG ⁽⁵⁾ 40 %, en peso	19,62 %, en peso	0,38 %, en peso
14	6% PETG ⁽⁶⁾ 30 % en peso	32 % PETG ⁽⁵⁾ 50 %, en peso	19,62 %, en peso	0,38 %, en peso
15	6% PETG ⁽⁶⁾ 20 % en peso	32 % PETG ⁽⁵⁾ 60 %, en peso	19,62 %, en peso	0,38 %, en peso

(1) MXD6, grado 6007 (de la firma MITSUBISHI GAS CHEMICALS) / gránulos

(2) Estearato de cobalto, comercializado bajo la referencia de STEACO 9,5, por parte de la firma SHEPERD CHEMICAL COMPANY / materia en polvo

5 (3) MITSUI B Resin B-050, comercializada por parte de la firma MITSUI CHEMICALS, y que tiene la viscosidad intrínseca de 0,85 / gránulos

(4) Resina comercializada por parte de la firma DUPONT SABANCI POLYESTER EUROPE, bajo la referencia de OPTRA H, y la cual tiene una viscosidad intrínseca de 0,84 / gránulos

10 (5) Resina comercializada por parte de la firma SK CHEMICALS, bajo la referencia de Skigreen S 2008, y la cual tiene una viscosidad intrínseca de 0,8 / gránulos

(6) Resina comercializada por parte de la firma VORIDAN, bajo la referencia de PJ003, y la cual tiene una viscosidad intrínseca de 0,83 / gránulos.

Preparación del material A y B

15 En primer lugar, se procede a secar los gránulos de PET (material A), a una temperatura de 180 °C, durante un transcurso de tiempo de cuatro horas. Los gránulos de MXD6, se secan, por separado, a una temperatura de 80 °C, durante un transcurso de tiempo de cuatro horas, y los gránulos del componente B 1, se secan, a una temperatura moderada (de alrededor de 40 °C, por encima de la temperatura Tg (Tg = temperatura de transición vítrea).

20 Se procede a preparar una mezcla secada (material B), mezclando, de una forma mecánica, en un tambor volteador, gránulos secos de componente B 1 (en un porcentaje del 80 %, en peso) y MXD6 (en un porcentaje del 19,62 %), y mediante la adición de estearato de cobalto (en un porcentaje del 0,38 %, en peso), en forma de una materia en polvo, con objeto de recubrir los gránulos, con estearato de cobalto. La mezcla, se mantiene, a una temperatura de 25 85 °C, bajo la acción de aire seco, antes de la co-inyección.

Etapa de inyección

30 La citada mezcla (material B), se coinyecta de una forma estándar, en un molde con el material A, con objeto de realizar una preforma de tres capas, 1.

La etapa de co-inyección, para fabricar la preforma, es la misma para cada uno de los ejemplos n^{os} 1 a 15.

35 La etapa de co-inyección, se lleva a cabo en una máquina de co-inyección del tipo Battenfeld 1000. La máquina de co-inyección en cuestión, se encuentra equipada con los siguientes dispositivos:

- un husillo helicoidal principal (para inyectar el material A), con un diámetro de 35 mm y un factor de relación o cociente L / D, correspondiente a un valor de 25 / 1.

40 - un segundo husillo helicoidal (para inyectar el material B), con un diámetro de 25 mm y un factor de relación o cociente L / D, correspondiente a un valor de 25 / 1.

ES 2 569 058 T3

La máquina del tipo Battenfeld, tiene 3 bandas de calentamiento, la cuales forman tres zonas de calentamiento. Como líquido de refrigeración, se utiliza agua, con una temperatura de entrada < 10 °C, y una temperatura de salida < 15 °C.

- 5 El peso y las dimensiones de las preformas, son los mismos, para la totalidad de los ejemplos, y estos parámetros, se encuentran recopilados en la Tabla 2.

Tabla 2: Ejemplo de los pesos y de las dimensiones

Peso (g)	26
wt (mm)	3,92
W _{LB} (mm)	0,43
D (mm)	18,14
l (mm)	75,36

- 10 Con referencia a la figura 1, las dimensiones de la preforma, las cuales se mencionan en la Tabla 2, se definen de la forma la cual se describe abajo, a continuación:

- 15 - wt, es el espesor de pared de múltiples capas de la preforma;
 - W_{LB}, es el espesor medio de la capa de barrera de gas, en la preforma;
 - d, es diámetro medio de la preforma;
 - l, es la longitud desarrollada de la preforma, y ésta se determina mediante la fórmula

20
$$l = \frac{D_i + D_o}{2}$$

- 25 en donde, D_i, es la longitud de la línea interna (esbozada mediante una línea en negrita, en la figura 1), y D_o, es la longitud de la línea externa (esbozada mediante un línea en negrita, en la figura 1).

Etapa de moldeo por soplado

- 30 Las preformas, se estiran biaxialmente y se moldean por soplado, de una forma estándar (etapa de moldeo por soplado). La etapa de moldeo por soplado, es la misma, para cada uno de los ejemplos.

- 35 De una forma particular, las preformas, se estiran biaxialmente y se moldean por soplado, en una máquina de moldeo por soplado y estiramiento, del tipo "Sidel stretch blow moulding machine (SB O/2[®])", de tal forma que se obtenga la botella de tres capas 1' de la figura 1, la cual tenga un volumen de llenado de 0,5 l. En la figura 2, la línea recta, a la cual se le hace referencia como "FL", define el límite superior del volumen de llenado de la botella.

- Las dimensiones de la botella, son las mismas, para cada uno de los ejemplos. Como un ejemplo no limitativo, las dimensiones principales de las botellas, se encuentran resumidas en la Tabla 3.

Tabla 3: Dimensiones de la botella

40

	Botella
D (mm)	70 mm
L (mm)	208,5

Continuación Tabla 3

	Botella
WT (mm)	0,39
W _{LB} (mm)	0,04

SR _H	3,86
SR _L	2,77
SR	10,69

En la Tabla 3:

- La dimensión (D), es diámetro global máximo de la botella;
- 5 - La dimensión (L), es la longitud desarrollada de las superficie la botella, desde el lado inferior del anillo del cuello, y hasta el extremo del fondo de la botella (esbozada mediante una línea en negrita, en la figura);
- La dimensión (WT), es el espesor de pared medio de la botella;
- La dimensión (W_{LB}), es el espesor medio de la capa de barrera de gas (L_B), en la botella;
- SR_H, es el factor de relación o cociente del estiramiento del aro, y éste viene definido por:

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

- 15 - SR_L, es el factor de relación o cociente de estiramiento longitudinal, y éste viene definido por:

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

- 20 - SR, es el factor de relación o cociente planar, y éste viene definido por:

$$SR = SR_L \times SR_H$$

25 Tets de ensayo comparativo de las botellas

Se procedió a llevar a cabo diversos tests de ensayo, en las botellas correspondientes a los ejemplos nº 1 a nº 15, con objeto de medir los parámetros los cuales se citan a continuación: la opacidad o turbidez, el rendimiento de de la secuestración, el rendimiento mecánico (carga superior).

30 A título de comparación, se procedió a llevar a cabo el mismo test de ensayo, sobre las botellas, en concordancia con los ejemplos nº 16 y 17, de la forma la cual se describe abajo, a continuación.

35 Ejemplo nº 16 (perteneciente al arte anterior de la técnica)

Se trata de una botella de PET de capa única (monocapa) moldeado mediante proceso de inyección mediante soplado y estiramiento, el cual tiene las mismas dimensiones (excepto en cuanto a lo referente al hecho consistente en que, la botella en cuestión, es del tipo de capa única o monocapa), y el mismo peso, que los correspondientes a las botellas de los ejemplos nº 1 a 15. La resina de PET, es la misma que la correspondiente a la que se ha utilizado para el material A, en los ejemplos nº 1 a 15. Las botella del test de ensayo, correspondientes al ejemplo nº 16, exhiben una buena claridad, pero éstas tienen unas pobres propiedades de secuestración.

Ejemplo nº 17

45 Se trata de una botella, la cual tiene el mismo peso y las mismas dimensiones que las correspondientes a los ejemplos nº 1 a 15. Las botellas en cuestión, se obtienen de una forma estándar, procediendo a coinyectar el mismo material A (es decir, la resina de PET, la cual se ha utilizado en los ejemplos nº 1 a 15), con objeto de elaborar las capas exterior e interior L_{IN} y L_{OUT} de la de la preforma, con el material B (capa interna de barrera de gas).

50 El material B', es una mezcla seca de:

- un porcentaje del 80 %, en peso, de homopolímero de PET (Grado estándar: menos de un porcentaje del 3 %, en peso, del ácido isoftálico purificado), comercializado bajo la referencia 9921W, por parte de la firma VORIDIAN, y el cual tiene una viscosidad intrínseca de 0,82 +/- 0,02 (gránulos);
- 55 - un porcentaje del 19,62 %, en peso, de MXD6 del grado 6007 (de la firma MITSUBITSHI GAS CHEMICALS)(gránulos) y,
- un porcentaje del 0,38 %, en peso, de estearato de cobalto, comercializado bajo la referencia de STEACO 9,5, de la firma SHEPHERD CHEMICAL COMPANY (en forma de una materia en polvo).

Las botellas del test de ensayo, correspondientes al ejemplo nº 17, exhiben una altas propiedades de secuestración, pero, a su vez, no obstante, éstas exhiben una opacidad o turbidez, la cual es visible para el ojo, y éstas no logran el objetivo de la presente invención, en cuanto a lo referente a los términos del nivel de opacidad o turbidez.

5 Métodos de ensayo

Medición de la opacidad

10 Se procede a mediar la opacidad o turbidez, mediante la utilización de un espectrofotómetro (del tipo Minolta® CM – 37000d), en la porción de la pared recta de la botella, y mediante la utilización de un método estándar, según la norma ASTM D 1003.

Test de ensayo de secuestración

15 El objetivo del test de ensayo de secuestración del O₂, es el de controlar si la capa activa en la pared de recipiente, está evitando, de una forma efectiva, el ingreso de O₂.

20 Las botellas en cuestión, se llenan, hasta el borde, con agua desaireada – a saber, con un contenido de O₂, el cual es inferior a 150 ppb -, y éstas se cierran, con un folio de aluminio sellado de una forma estanca, mediante inducción. A continuación, éstos se almacenan a una temperatura constante, correspondiente a un nivel de 22 °C +/- 0,5 °C. El O₂ disuelto en el agua, se mide cada 2 semanas, mediante la utilización de un método del tipo "Orbisphere". El principio general del sistema de Orbisphere, se basa en el bajo equilibrio entre el gas presente en el líquido, y la fase de gas. El equipo utilizado, es un sensor de oxígeno de la serie 311 CC, con una modelo de membrana 2958 A. El microprocesador Orbisphere, para la medición del CO₂, es el modelo 2640.

25 Se procede, en primer lugar, a agitar la botellas, durante un transcurso de tiempo de 3 minutos y, a continuación, se procede a perforar el forro de revestimiento, mediante una aguja del perforador del aparato Orbisphere; A continuación, se procede a empujar el agua a analizar, mediante la utilización de un gas inerte, – nitrógeno -, hacia el sensor de oxígeno, el cual contiene la membrana. Se procede, a continuación, a calcular de una forma automática la concentración de O₂, y ésta se expone en la pantalla.

30 La mediciones las cuales se realizan mensualmente, permiten el efectuar un seguimiento de control de la evolución del O₂ disuelto en el interior de los diferentes recipientes producidos.

35 Tese de ensayo de la carga superior

El objetivo de este test de ensayo, es el de determinar la carga vertical la cual puede resistir la botella, antes de su deformación.

40 El aparato de ensayo el cual se utiliza para el test de ensayo en cuestión, es el consistente en un comprobador a modo de téster del tipo "TOPLOAD tester INSTRON 1011".

La botella vacía, a someter a test de ensayo, se centra y se posiciona, en una posición vertical, en el comprobador a modo de téster.

45 La placa de carga, se mueve hacia abajo, con una velocidad de 50 mm / minuto, para ponerse en contacto con el extremo de la botella, y se procede a incrementar la presión, de una forma progresiva, hasta que la botella empieza a deformarse. En la primera deformación de la botella (= pico 1), la placa de carga, retorna a su posición inicial. El valor de carga superior, se obtiene mediante la lectura del valor de carga (kg) sobre el comprobador a modo de téster del tipo TOPLOAD.

50 Resultados del test de ensayo

Carga superior

55 La totalidad de las botellas de los ejemplos nº 1 a 17, exhiben una propiedades mecánicas muy buenas y comparables, siendo, la carga superior, en cada caso, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes los cuales se encuentran situados entre los 31 kg y los 34 Kg.

60 Secuestración

65 La totalidad de las botellas de los ejemplos nº 1 a nº 15, exhiben unas altas propiedades de secuestración, la cuales son comparables a las propiedades de secuestración correspondientes al ejemplo 17. De una forma particular, después de un transcurso de tiempo de seis meses, las botellas de los ejemplos nº 1 a nº 15, se encontraban todavía secuestrando O₂, a saber, la cantidad residual de oxígeno disuelto en el agua, almacenada durante un transcurso de tiempo de 6 meses, en estas botellas, era inferior que la correspondiente al nivel de partida de del O₂

disuelto justo después del llenado (menos de 120 ppb). A título comparativo, las botellas del ejemplo nº 16, no exhibían propiedades de secuestro. Después de un transcurso de tiempo de únicamente dos meses, el oxígeno disuelto en el agua, era el correspondiente a un valor de 5,7 ppm.

5 Nivel de opacidad

Los resultados de los tests de ensayo del nivel de opacidad o turbidez, se encuentran recopilados en la Tabla 4, la cual se facilita abajo, a continuación.

10 Tabla 4: Resultados experimentales – Nivel de opacidad

Ejemplo Nº #	Material de la barrera de gas (B)	% en peso	Opacidad %
1	40 % PETI / MXSD6 + Co	80 / 20	2,47
2	8 % PETI / MXSD6 + Co	80 / 20	5,32
3	8 % PETI / 32 % PETG / MXD6 + Co	70 / 10 / 20	3,74
4	8 % PETI / 32 % PETG / MXD6 + Co	60 / 20 / 20	3,56
5	8 % PETI / 32 % PETG / MXD6 + Co	50 / 30 / 20	2,35
6	8 % PETI / 32 % PETG / MXD6 + Co	40 / 40 / 20	2,39
7	8 % PETI / 32 % PETG / MXD6 + Co	30 / 50 / 20	1,51
8	8 % PETI / 32 % PETG / MXD6 + Co	20 / 60 / 20	1,81
9	6 % PETG / MXSD6 + Co	80 / 20	5,9
10	6 % PETG / 32 % PETG / MXD6 + Co	70 / 10 / 20	4,62
11	6 % PETG / 32 % PETG / MXD6 + Co	60 / 20 / 20	4,37
12	6 % PETG / 32 % PETG / MXD6 + Co	50 / 30 / 20	2,93
13	6 % PETG / 32 % PETG / MXD6 + Co	40 / 40 / 20	2,66
14	6 % PETG / 32 % PETG / MXD6 + Co	30 / 50 / 20	1,96
15	6 % PETG / 32 % PETG / MXD6 + Co	20 / 60 / 20	1,84
16	PET (Monocapa) - ejemplo comparativo	100	2,2
17	PET / MXD6 + Co - ejemplo comparativo	80 / 20	7,12

Los ejemplos nº 1 a nº 17, en la Tabla 4, corresponden a los ejemplos nº 1 a nº 17 en la Tabla 1. En la Tabla 4, el porcentaje en peso de la MXD6, se añaden al porcentaje en peso del estearato de cobalto (Co). Así, por ejemplo, el ejemplo 1, en la Tabla 4, debe leerse del siguiente modo: la mezcla, está compuesta por una cantidad de PETI, correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes, los cuales van desde un 40 %, en peso, hasta un 80 %, en peso, y una mezcla de MXD6 y estearato de cobalto, correspondiente a un porcentaje del 20 %, en peso (el cual corresponde al ejemplo nº 1 en la Tabla 1, en donde, las cantidades específicas de MXD6 y de estearato de cobalto, se encuentran detalladas (as saber, un porcentaje del 19,62 % de MXD6 + un porcentaje del 0,38 %, en peso, de estearato de cobalto = un porcentaje del 20 %, en peso). Y así, por ejemplo, en el ejemplo 3, en la Tabla 4, debe leerse del siguiente modo: la mezcla, está compuesta por una cantidad de PETI, correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes, los cuales van desde un 8 %, en peso, hasta un 70 %, en peso, una cantidad de PETG, correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes, los cuales van desde un 32%, en peso, hasta un 10 %, en peso, y una mezcla de MXD6 y estearato de cobalto, correspondiente a un porcentaje del 20 %, en peso (el cual corresponde al ejemplo nº 3 en la Tabla 1, en donde, las cantidades específicas de MXD6 y de estearato de cobalto, se encuentran detalladas (as saber, un porcentaje del 19,62 % de MXD6 + un porcentaje del 0,38 %, en peso, de estearato de cobalto = un porcentaje del 20 %, en peso).

Los resultados anteriormente descritos anteriormente, arriba, en la tabla 4, demuestran el hecho de que, el nivel de opacidad, se encuentra implementado en los ejemplos nº 1 a nº 15, en comparación con el nivel de opacidad o turbidez para las botellas del ejemplo nº 17. De una forma adicional, el nivel de opacidad o turbidez, decrece, cuando se incrementa el porcentaje en moles (x) del ácido isoftálico, para el copoliéster de PETI, y / o se incrementa el porcentaje en moles (y) del CHDM, para el copoliéster de PETG, y / o cuando se incrementa la cantidad (en % en peso) del y % PETI y / o se incrementa la cantidad del x % PETI, en la capa de barrera.

De una forma particular, y en cuanto a lo referente a los ejemplos nº 5, nº 6, nº 7, nº 8, nº 9, nº 12, nº 13, nº 14 y nº 15, se consiguen unos niveles de opacidad o turbidez los cuales son muy bajo (los cuales son comparables a los de la botella de una sola capa (monocapa) del ejemplo nº 15, e incluso con un nivel más bajo de opacidad o turbidez, en el caso de los ejemplos nº 7, nº 8, nº 14 y nº 15).

De una forma adicional, las botellas de los ejemplos nº 1 a nº 15, exhiben unas propiedades de adherencia, para las capas, las cuales son más altas (en comparación con las de las botellas del ejemplo nº 17), y de una forma particular, es muy difícil el proceder a deslaminar a mano, las capas de las botellas.

De una forma más particular, los mejores resultados – de una forma particular, en términos del nivel de opacidad o turbidez – se obtienen cuando la preforma o recipiente de la invención, tienen las siguientes características:

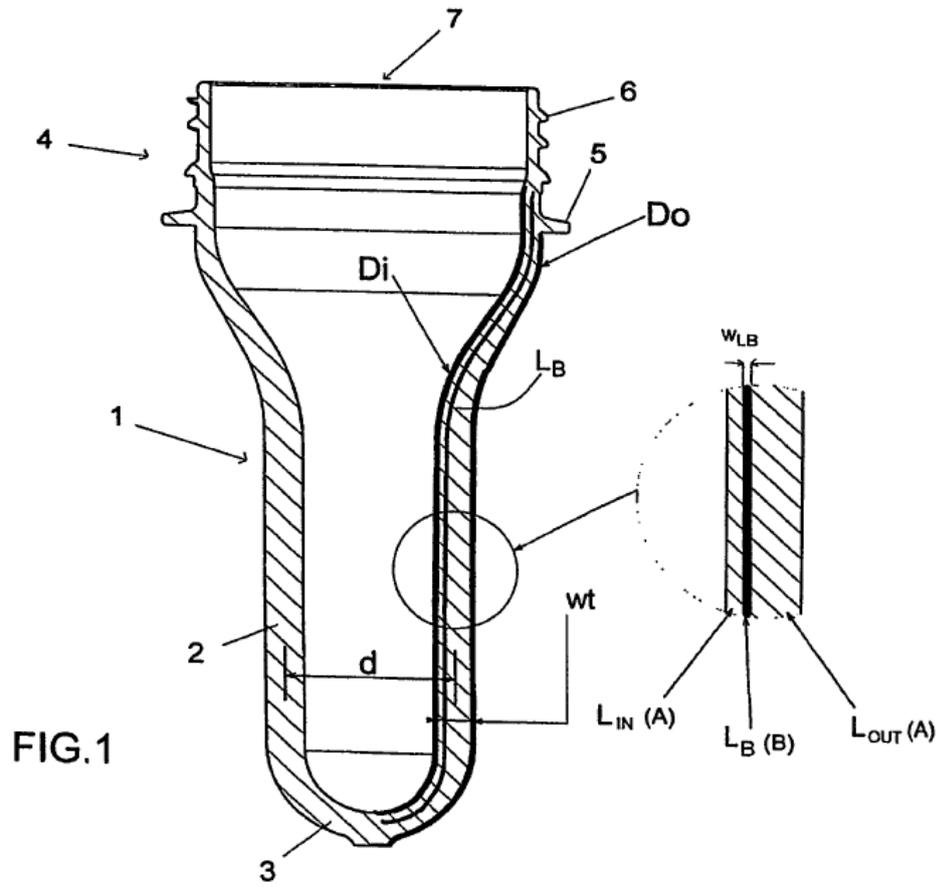
- 5 - el poliéster, en la capa de barrera, comprende un copolímero de a un x % PETI, y un copolímero a un y % PETG, siendo, x e y, por lo menos igual a 5; de una forma más preferible, en aquél caso, en donde, x es igual a 5, y de una forma preferible, por lo menos igual a 8, e y, es por lo menos igual a 20, y de una forma preferible, por lo menos igual a 30; de una forma preferible, la cantidad de y % PETG, en la capa de barrera, es mayor que la cantidad de x % PETI; ,
- y / o
- 10 - la capa de barrera de gas (L_B), comprende una cantidad de x % PTI, correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes, los cuales van desde un 0 % en peso, hasta un 80 %, en peso, y una cantidad de y % PTI, correspondiente a un porcentaje que va hasta un 80 %, en peso, siendo, la cantidad de x % PETI y de y % PETG, por lo menos igual a un porcentaje de por lo menos de un 80 %, en peso;
- 15 y / o
- 20 - la cantidad de copolímero al x % PETI y / de copolímero al y % PETG, en la capa de barrera (L_B), es la correspondiente a un porcentaje de por lo menos un 10 %, en peso, siendo dicha cantidad, de una forma preferible, la correspondiente a un porcentaje de por lo menos un 50 %, en peso, y de una forma más preferible, de por lo menos un 80 %, en peso;
- 25 y / o
- x ó y, es por lo menos igual a 20, y de una forma preferible, por lo menos igual a 30.
- 25 En cuanto a lo referente a las propiedades de barrera, la cantidad de poliamida (MXD6, ó por el estilo), en la capa de barrera L_B es, de una forma preferible, la correspondiente a un porcentaje de por lo menos un 3 %, en peso (del peso total de la capa de barrera), y de una forma más preferible, la correspondiente a un porcentaje de por lo menos un 10 %, en peso.
- 30 La presente invención, es especialmente apropiada (aunque no únicamente), para la fabricación de botellas moldeadas mediante proceso de inyección y estiramiento mediante soplado, el cual tenga unos altos factores de relación o cocientes de estirado, a saber, que tenga una factores de relación o cocientes de estiramiento longitudinal (SR_L), correspondientes a un valor de 2,5 y / o un factor de relación o cociente del estiramiento del aro (SR_H), el cual sea mayor de 3, y un factor de relación o cociente de estiramiento planar (SR), el cual sea mayor de 10.
- 35 La mejora de la opacidad o turbidez, la cual se obtiene cuando se practica la presente invención, puede explicarse, "a posteriori", de la siguiente forma:
- 40 La opacidad o turbidez, en la botella del ejemplo nº 17, se generaría, principalmente, durante el estiramiento biaxial de la preforma, debido a la diferencia entre el índice de refracción del PET orientado, y el índice de refracción de la MXD6 orientada.
- 45 La figura 3, muestra el índice de refracción, versus factor de relación o cociente planar, para películas coladas mediante fusión, y las películas fabricadas estiradas, fabricadas a base de MXD6, y para las películas coladas mediante fusión o las películas estiradas, fabricadas a base de PET. Puede derivarse el hecho, a partir de la figura 3, consistente en que, el índice de refracción del PET no orientado, es substancialmente igual que el correspondiente al índice de refracción de la MXD6 no estirada, pero que, el índice de refracción del PET, se incrementa de una forma rápida, cuando se procede a estirar el PET, mientras que, el índice de refracción de la MXD6, permanece substancialmente constante. Puede así de este modo derivarse, a partir de estos gráficos, de la
- 50 figura 3, el hecho de que, en la preforma, los índices de refracción de la MXD6 y del PET, son substancialmente los mismos, pero, sin embargo, no obstante, una vez que la preforma se ha sometido a proceso de estirado, el índice de refracción del PET, se convierte en mucho más importante que el índice de refracción de la MXD6, en la capa intermedia de barrera de gas de la botella en cuestión. Esta importante diferencia ente los índices de refracción de los dos materiales, en la capa de barrera, explicaría la formación de opacidad o turbidez en la botella, cuando se
- 55 está estirando la preforma.
- 60 En los ejemplos nº 1 a nº 15, el uso de un copoliéster a un x % PETI y / o a un y % PETG (en donde, x, y > 5), en la capa de barrera, proporciona principalmente la ventaja la cual se expone a continuación. El copoliéster a un x % PETI y / o a un y % PETG, en la capa de barrera intermedia de la preforma, tiene substancialmente el mismo índice de refracción (IR1), que el índice de refracción de la MXD6, y puesto que, el copoliéster a un x % PETI y / o a un y % PETG, exhibe una reducida velocidad de cristalización, la cristalinidad del citado copolímero, en la capa de intermedia de la botella (después de haber procedido al proceso estirado), es todavía bajo, y excitado índice de refracción (IR1), no se no se modifica de una forma esencial, cuando es está estirando la preforma; en el extremo de la botella, el índice de refracción (IR2) del la MXD6 orientada y el índice de refracción (IR1) del copolímero a x %
- 65 PETI, ó y % PETG2, son "substancialmente los mismos". Así, de este modo, la pared de la botella, es transparente, y exhibe una reducida opacidad o turbidez.

- 5 En el ámbito de la presente invención, los términos “substancialmente iguales”, para los dos índices de refracción, (IR1) e (IR2), significa el hecho de que, la diferencia entre (IR1) e (IR2), son los suficientemente reducidos, como para la evitar la formación de opacidad o turbidez la cual sea visible por parte de los ojos, durante el proceso de estirado. El rango de la extensión, para esta diferencia, depende, de una forma notable, del espesor de la capa; cuanto más grande es el espesor de la capa, más pequeña debe ser la diferencia, con objeto de evitar la formación de una opacidad o turbidez, la cual sea visible por parte de los ojos. Como un ejemplo de lo anteriormente expuesto, para una capa de barrera, la cual tenga un espesor de 40 μm , es preferible el hecho consistente en que, la diferencia ente los índices de refracción (IR1) e (IR2), sea menor de un valor de 0,04 y, de una forma preferible, inferior a un valor de 0,02, con objeto de evitar la formación de opacidad o turbidez.
- 10 En lugar de un copolímero a un x % PETI y un copolímero a un y % PETG (en donde, x, y > 5), puede también procederse a utilizar una mezcla, en la capa de barrera de gas: un homo- ó copolímero PET, y x % PETI e y % PETG.
- 15 La capa de barrera de gas, en los ejemplos nº 1 a nº 15, es una capa activa, la cual exhibe unas altas propiedades de secuestación del oxígeno. Para la obtención de una barrera activa, en el material de la barrera de gas (B), una persona experta en el arte especializado de la técnica, podrá sustituir, de una forma consciente, el estearato de cobalto, por otro catalizador de metal de transición, en una cantidad suficiente, con objeto de que, la MXD6, secuestre el oxígeno, y de una forma particular, una sal de metal, tal como la consistente en el octoato de cobalto,
- 20 un compuesto de rodio, un compuesto de cobre, o un compuesto de hierro.
- 25 En el ámbito de la presente invención, las capas interior y exterior (L_{OUT} y L_{IN}), no se encuentran necesariamente fabricadas a base de PET, y éstas pueden fabricarse a base de cualquier material termoplástico, para proporcionar las propiedades mecánicas requeridas, a las botellas, si bien, no obstante, el uso de un homo- ó copolímero PET, es el que se prefiere, debido a razones de coste.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Preforma de múltiples capas (1) o recipiente de múltiples capas (1'), obtenidos mediante un estiramiento biaxial de una preforma, comprendiendo, los citados preforma de múltiples capas o contenedor de múltiples capas, por lo menos una capa de barrera de gas (L_B), comprendiendo, la citada barrera de gas (L_B), una poliamida y un poliéster, en donde, el poliéster, comprende un copolímero a un y % PETG, siendo, y, por lo menos igual a 5, y en donde, la cantidad de poliamida, en la barrera de gas (L_B), es por lo menos de un porcentaje el 10 %, en peso.
- 10 2.- Preforma o recipiente de la reivindicación 1, en donde, el poliéster, comprende un copolímero a un x % PETI, siendo, x, por lo menos igual a 5.
- 3.- Preforma o recipiente de la reivindicación 1 ó 2, en donde, el poliéster, comprende un copolímero a un x % PETI y un copolímero a un y % PETG, siendo, x e y, por lo menos igual a 5.
- 15 4.- Preforma o recipiente de la reivindicación 3. en donde, x, es por lo menos igual a 5, y de una forma preferible, por lo menos igual a 8 e, y, es por lo menos igual a 20, y de una forma preferible, por lo menos igual a 30.
- 20 5.- Preforma o recipiente, según la reivindicación 3 ó 4, en donde, la cantidad de y % PETG, en la capa de barrera, es mayor que la cantidad de x % PETI.
- 6.- Preforma o recipiente, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde, el poliéster, está producido a base de un copolímero a un y % PETG.
- 25 7.- Preforma o recipiente, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde, el poliéster, está producido a base de un copolímero a un x % PETI y de un copolímero a un y % PETG.
- 8.- Preforma o recipiente, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde, la barrera de gas (L_B), está producida a base de una mezcla, la cual comprende poliamida y un copolímero a un y % PETG.
- 30 9.- Preforma o recipiente, según la reivindicación 8, en donde, la citada mezcla, comprende así mismo, también, un copolímero a un x % PETI.
- 35 10.- Preforma o recipiente, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde, la capa de barrera de gas (L_B), comprende un porcentaje no superior a un 80 %, en peso, de y % PETG, y de una forma opcional, un porcentaje no superior a un 80 %, en peso, de x % PETI, siendo la cantidad de y % PETG y de una forma opcional, de x % PETI, por lo menos igual a un porcentaje del 80 %, en peso.
- 40 11.- Preforma o recipiente, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde, la poliamida, es una poliamida, la cual contiene un grupo xileno.
- 45 12.- Preforma o recipiente, según la reivindicación 11, en donde, la poliamida, es la MXD6.
- 13.- Preforma o recipiente, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde, la cantidad de copolímero a un y % PETG, en la capa de barrera (L_B), es de un porcentaje de por lo menos un 10 %, en peso, de una forma preferible, de un porcentaje de por los menos un 50 %, en peso, y de una forma más preferible, de un porcentaje de por lo menos un 80 %, en peso. .
- 50 14.- Preforma o recipiente, según la reivindicación 13, en donde, la cantidad de copolímero a un x % PETI, en la capa de barrera (L_B), es de un porcentaje de por lo menos un 10 %, en peso, de una forma preferible, de un porcentaje de por los menos un 50 %, en peso, y de una forma más preferible, de un porcentaje de por lo menos un 80 %, en peso.
- 55 15.- Preforma o recipiente, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde, y, es por lo menos igual a 20, y de una forma preferible, por lo menos igual a 30.
- 60 16.- Preforma o recipiente, según la reivindicación 15, en donde, x, es por lo menos igual a 20, y de una forma preferible, por lo menos igual a 30.
- 17.- Preforma o recipiente, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde, la capa de barrera de gas (L_B), exhibe propiedades de secuestro del oxígeno.
- 65 18.- Preforma o recipiente, según la reivindicación 17, en donde, la capa de barrera de gas (L_B), comprende un catalizador de un metal de transición.
- 19.- Preforma o recipiente, según la reivindicación 18, en donde, el catalizador de metal de transición, se selecciona de entre el grupo: compuesto de cobalto, compuesto de rodio, compuesto de cobre, compuesto de hierro.

- 20.- Preforma o recipiente, según la reivindicación 19, en donde, el catalizador de metal de transición, es una sal de cobalto.
- 5 21.- Preforma o recipiente, según la reivindicación 20, en donde, la sal de cobalto, es el estearato de cobalto.
- 22.- Preforma o recipiente, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, y el cual comprende por lo menos tres capas: la citada capa de barrera de gas (L_B), encontrándose emparedada, a modo de "sándwich", entre dos capas de no barrera (L_{IN}), (L_{OUT}).
- 10 23.- Preforma o recipiente, según la reivindicación 22, en donde, las dos capas de no barrera (L_{IN}), (L_{OUT}), están producidas a base de un homo- ó copolímero de PET.
- 24.- Recipiente, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, el cual tiene un nivel de opacidad de menos de un porcentaje del 5 %, de un forma preferible, de menos de un porcentaje del 3 %, y de una forma más preferible, de menos de porcentaje del 2 %.
- 15 25.- Procedimiento para la fabricación de recipiente, el cual tiene unas propiedades de barrera de gas, caracterizado por el hecho de que, se procede a estirar, biaxialmente, en un molde, una preforma de múltiples capas, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23.
- 20 26.- Procedimiento, según la reivindicación 25, en donde, la preforma, se estira biaxialmente, con un factor de relación longitudinal (SR_1), el cual es mayor de 2,5 y / o con un factor de relación del estiramiento del aro (SR_{11}), el cual es mayor de 3, y / o con un factor de relación de estiramiento planar (SR), el cual es mayor de 10.



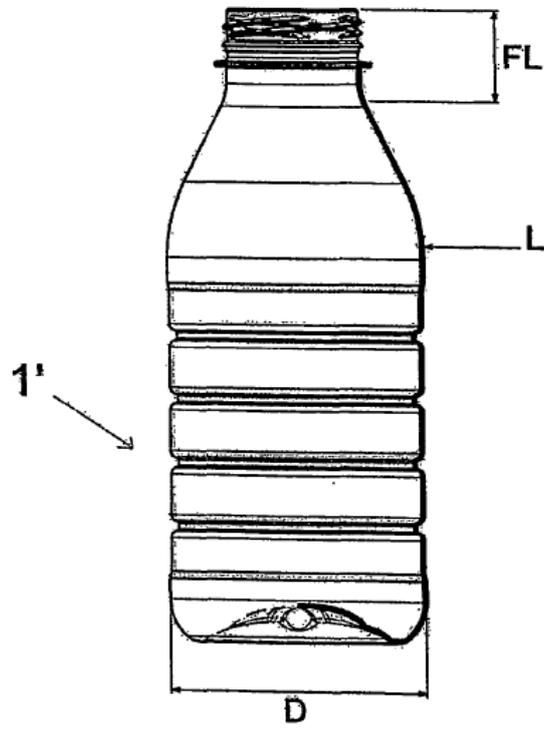


FIG. 2

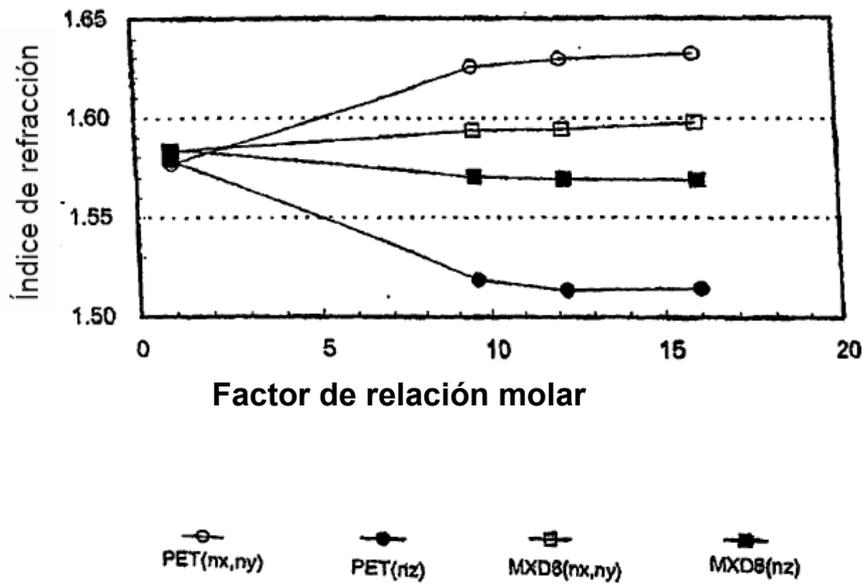


FIG. 3