

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 121**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/36** (2006.01)

**B65D 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2012** **E 12713915 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016** **EP 2688745**

54 Título: **Película de múltiples capas hecha de material termoplástico reciclable y recipiente que comprende dicha película**

30 Prioridad:

**22.03.2011 IT MI20110452**

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

**06.06.2016**

73 Titular/es:

**PLASTIC RELIFE SRL (100.0%)  
Via Comunale Calzatora 92  
03012 Anagni (FR), IT**

72 Inventor/es:

**SEVERINI, TONINO**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**ES 2 573 121 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

Película de múltiples capas hecha de material termoplástico reciclable y recipiente que comprende dicha película

5 La presente invención se refiere a una película de múltiples capas hecha de material termoplástico reciclable, a un recipiente que comprende dicha película y a un envase formado por dicho recipiente y una película superior, o cubierta. Más específicamente, la invención se refiere a una película de múltiples capas, al recipiente producido con dicha película y a un envase que lo comprende, cada uno dotado de características de transparencia y barrera frente al oxígeno apropiadas para su uso ventajoso en la conservación de productos alimenticios, y siendo además  
10 reciclables en su totalidad tras su uso.

La invención se refiere también a un procedimiento para fabricar una película de múltiples capas a partir de envases reciclados del mismo material, y/o a partir de residuos o desechos originados durante el procedimiento de fabricación de recipientes y envases a partir de materiales vírgenes.

15 El mercado de los alimentos para el comercio al por menor a gran escala (cadenas de supermercados y similares) requiere materiales de envasado cada vez más sofisticados, especialmente para aumentar la capacidad de almacenamiento de los alimentos y la calidad estética de los envases, por ejemplo en cuanto a la transparencia del recipiente. Uno de los requisitos técnicos del mercado de distribución de alimentos es que los envases consistan en una bandeja, o recipiente, y una película superior o cubierta que ofrezcan una resistencia suficiente frente a la  
20 entrada de oxígeno al interior de la bandeja para conservar la calidad y el sabor del producto contenido hasta la fecha de caducidad indicada en el envase. Este parámetro se define como vida útil de almacenamiento.

Un envase conocido usado comúnmente en el mercado, ilustrado esquemáticamente en la figura 1, consiste en un recipiente 10 de múltiples capas que tiene un grosor total de 330 micrómetros, que comprende una base 11 de PET (de una o tres capas) que tiene un grosor de 280 micrómetros, sobre el que se aplica una película de laminación de tres capas de PE/EVOH/PE, que tiene un grosor global de 50 micrómetros (22 micrómetros + 6 micrómetros + 22 micrómetros). En algunos casos, la película de laminación de 50 micrómetros de PE/EVOH/PE se reemplaza por una película de PE/PA/PE (21 micrómetros + 8 micrómetros + 21 micrómetros), donde PA es una poliamida.

30 Otros envases presentan un recubrimiento con una base inorgánica (por ejemplo óxidos de silicio) depositada sobre la base de PET por medio de procesos con plasma y/o mediante disolvente, o con una base orgánica (PVDC) depositada sobre la base de PET por medio de procesos de barnizado con disolventes, para proporcionar propiedades de barrera adecuadas que no se garantizan mediante el PET.

35 En estos envases conocidos, la película superior (en la figura 1 la cubierta 15 del recipiente 10) tiene un grosor total de aproximadamente 50 micrómetros, y es del tipo de tres capas de PE/EVOH/PE (22 micrómetros + 6 micrómetros + 22 micrómetros). En algunos casos, la película superior de 50 micrómetros en PE/EVOH/PE puede reemplazarse por una película de cinco capas del tipo de PE/Ad/PA/Ad/PE (18 micrómetros + 3 micrómetros + 8 micrómetros + 3 micrómetros + 18 micrómetros), donde Ad representa una capa de adhesivo.

40 Resulta evidente a partir del examen de las estructuras mencionadas anteriormente, que tanto para el recipiente como para la película superior o cubierta, la barrera frente al oxígeno se obtiene de la fracción polimérica EVOH o PA, de la que se conoce que es altamente eficaz en el bloqueo de la entrada de oxígeno en el interior del envase con el fin de mejorar la conservación del producto alimenticio contenido. También resulta claro que la estructura de los dos componentes del envase, es decir el recipiente y la cubierta, es tal que el envase se cierra por medio del contacto entre las capas de PE, que son PE termosellado sobre PE con el fin de garantizar un buen cierre y sellado.

45 Aunque es eficaz, el envase conocido descrito anteriormente tiene numerosos inconvenientes.

50 En lo que respecta al recipiente, la película de laminación de tres capas de PE/EVOH/PE (o de cinco capas de PE/Ad/PA/Ad/PE) puede exfoliarse de la base de PET si se usa el proceso de laminación en caliente, y en cualquier caso el riesgo de exfoliación es un problema. Alternativamente pueden usarse procesos de unión con adhesivos, pero estos aumentan el número de componentes de formulación del recipiente y a menudo requieren el uso de disolventes químicos para la deposición del adhesivo.

55 Además, el envase no es perfectamente transparente debido a la presencia de PE, EVOH y PA y cualquier adhesivo.

60 Sin embargo, las principales desventajas del envase se refieren a aspectos medioambientales y de gestión de residuos durante la producción de los envases. Dichas desventajas surgen principalmente del hecho de que los envases comprenden diferentes plásticos, es decir son envases producidos usando el enfoque de múltiples materiales (PET; PE, EVOH y/o PA con adhesivos relativos, más cualquier otro componente o aditivo). La naturaleza de múltiples materiales del envase limita gravemente (o incluso hace prácticamente imposible) un reciclaje eficaz y barato tanto del residuo de producción como del propio envase al final de su vida, debido a la presencia de plásticos que son incompatibles entre sí. Con el término "reciclaje" quiere decirse la posibilidad de reutilización real del  
65

material, por ejemplo mediante fusión y posterior moldeo para dar un nuevo producto, habitualmente un nuevo recipiente y/o película superior que puede reutilizarse en la misma aplicación. Este tipo de reciclaje mantiene el valor del material sustancialmente inalterado. Por el contrario, un reciclaje en el que el material se usa para una aplicación "más pobre" que la aplicación original reduce significativamente el valor del material.

5

Las limitaciones con respecto al reciclaje de envases de múltiples materiales se comentan a continuación.

En el caso del envase conocido descrito anteriormente, la aplicación de una película de laminación de tres capas sobre la base de PET del recipiente ofrece propiedades de barrera frente al oxígeno satisfactorias, pero se sabe que las características químicas/físicas del EVOH (punto de fusión, estabilidad térmica, índice de refracción, etc.) son tales que el EVOH no puede tratarse en el procedimiento de producción a las mismas temperaturas de extrusión que el PET (280-290°C), ya que esto provoca fenómenos de degradación térmica, decoloración y formación de la picadura carbonácea negra debido a la temperatura excesivamente alta a la que se expone la fracción polimérica de EVOH. Además, dicho fenómeno, combinado con la presencia del PE no miscible con el PET, tiende a crear una turbidez considerable en la lámina final.

10

15

El uso de películas que contienen poliamidas (PA), por otro lado, conlleva el fenómeno ampliamente conocido en la bibliografía de la decoloración de las poliamidas cuando se tratan a temperaturas por encima de los 250°C, y la inmiscibilidad de las PA con el PET. Además, una propiedades de barrera frente al oxígeno adecuadas requieren el uso de cantidades relativamente altas de PA, de hasta aproximadamente el 5-8% del total del recipiente. Por tanto, en la fase de reciclaje, la retención de la viscosidad del material es generalmente buena, pero también se produce un fuerte amarilleamiento de la fracción de PA, lo que empeora significativamente la calidad óptica del producto resultante, en cuanto a tanto color como turbidez. Un sobrecalentamiento excesivo de la fracción de poliamida también puede conducir a la fragilización de la lámina.

20

25

El uso de recubrimientos de base inorgánica depositados sobre la base de PET, aunque tiene un rendimiento de barrera alto en teoría, tiene desventajas relativas a las bajas propiedades de barrera reales, ya que dichos recubrimientos inorgánicos son muy frágiles (crean una película de material vítreo). Esto significa que las tensiones estáticas y dinámicas a las que se someten los materiales durante el procesamiento tienden a crear "grietas" en la capa de recubrimiento, puntos de activación con una escasa barrera frente al oxígeno, que no garantizan el rendimiento requerido en todas las condiciones de funcionamiento.

30

El uso de recubrimientos de base orgánica (PVDC) depositados sobre la base de PET tiene desventajas asociadas con la presencia de compuestos clorados, que no están bien aceptados en el mercado y son difíciles de reciclar en general, particularmente junto con el PET.

35

En lo que respecta a la película superior o cubierta, está hecha de material polimérico diferente del PET y por tanto conlleva las desventajas de compatibilidad descritas anteriormente.

40

45

También debe recordarse que el procedimiento de producción implicado en la conformación del recipiente en diversas formas y tamaños, tales como paquetes, bandejas y cajas de forma aproximadamente cilíndrica o aproximadamente paralelepípedica, y cubiertas relacionadas, produce cantidades considerables de residuos, que sería deseable reciclar en la misma aplicación, pero que por los motivos explicados anteriormente no son reutilizables. Naturalmente, eso es aún más aplicable al reciclaje y la reutilización del envase al final de su vida.

Por tanto, es posible reciclar y reutilizar dichos objetos de múltiples materiales solo para aplicaciones poco sofisticadas o en cualquier caso aplicaciones menos sofisticadas que la aplicación primaria, en la que no se requieren propiedades de transparencia, calidad estética y tecnológicas tales como barrera frente al oxígeno, por ejemplo sillas de jardín, mesas y otros objetos obtenidos mediante moldeo por inyección. Por lo demás, dichos materiales se desechan en incineradoras de residuos, dando como resultado el despilfarro de material de partida y un alto impacto medioambiental.

50

El documento US 6.455.620 B1 describe artículos que tienen propiedades de barrera frente al oxígeno mejoradas destinados al envasado de productos alimenticios. En particular, dichos artículos contienen materiales que pueden capturar el oxígeno (eliminadores), específicamente por medio de una acción de iniciación de exposición a los rayos UV, para impedir la penetración del oxígeno en los materiales y el contacto consecuente con el producto alimenticio. Los materiales que pueden capturar oxígeno son poliéteres, un catalizador de oxidación y un fotoiniciador que promueve la activación de la catálisis por medio de exposición del producto a los rayos UV. El ejemplo 34 de la patente describe la preparación de una película de 5 capas que comprende una capa eliminadora de oxígeno que consiste en una mezcla de PET, un copolímero de poliéster-poliéter, un fotoiniciador y un catalizador de oxidación que consiste en un compuesto de cobalto orgánico. La película que forma la capa eliminadora contiene 500 ppm de Co y no está orientada. Está unida por medio de capas de adhesivo a una película de PET biorientada (Mylar®). La película de múltiples capas final consiste en lo siguiente: Mylar®/adhesivo/película eliminadora/adhesivo/ Mylar®. La capa central representa 2/14 del grosor total, por tanto el contenido final de Co en la película de múltiples capas es de 500/7, es decir 71,5 ppm. El resto de la película de múltiples capas consiste en 6/14 de película de PET biorientada y 6/14 adicionales de capas de adhesivo. Por tanto hay un número considerable de capas de adhesivo

55

60

65

que hacen que el producto sea difícil de reciclar y turbio. Además, la película de múltiples capas se produce por medio de un proceso de laminación a presión aguas abajo del proceso de extrusión, lo que lo hace desventajoso en términos de producción.

5 El documento WO 2005/023530 A1 describe un método para producir botellas de PE de una sola capa orientada con un alto efecto de barrera y una alta transparencia. El material que forma la única capa es una mezcla de PET, poliamida (MXD6), sal de cobalto y compatibilizador iónico, consistiendo el último en un copoliéster que contiene un grupo sulfonado salificado con un metal. La mezcla comprende del 1 al 10% en peso de poliamida, del 0,1 al 2 % en moles de compatibilizador iónico y de 20 a 500 ppm de cobalto. No se describen artículos de múltiples capas o no orientados (amorfo). Los datos de transmisión de oxígeno facilitados en los diversos ejemplos ilustrados se refieren solo a una película orientada, que se sabe que ofrece propiedades de barrera mucho mejores que las de películas no orientadas que tienen la misma composición.

15 El documento US 2003/0134966 A1 describe composiciones de barrera y artículos hechos a partir de las mismas, incluyendo combinaciones de PET/octoato de cobalto/poliamida MXD6. Tal tipo de combinación no produce un buen material cuando se recicla en una cantidad por encima del 5% debido a la presencia de la poliamida.

20 El documento US 5.077.111 describe una preforma de plástico de múltiples capas reciclable y un recipiente soplado a partir de la misma, incluyendo una combinación de o bien PET/MXD-nylon o PET/MXD-6 nylon/Co. Son aplicables los mismos comentarios que para el documento US 2003/0134966 A1 anterior.

25 El documento WO 2009/0302560 A1 describe una composición eliminadora de oxígeno para la producción de un artículo con poca turbidez que comprende un poliéster, un copoliéster-éter y un catalizador de oxidación tal como una sal de cobalto. También se describe un artículo orientado de una sola capa, tal como la pared de una botella. Las formulaciones descritas contienen 100 ppm de cobalto y diferentes concentraciones de poliéster. No se describen artículos de múltiples capas o no orientados. En lo que respecta a los datos de barrera frente al oxígeno, el valor de permeabilidad al oxígeno mínimo se facilita en el ejemplo 6 con el 1% en peso de copoliéster-éter tipo D. La permeabilidad hallada es de 0,03 cc/cm/(m<sup>2</sup>.día.atm) en un artículo orientado tal como una botella que tiene un grosor de 0,25 mm. Este valor de 0,03 se refiere a un grosor de 1 cm. Una película que tiene la misma composición, pero con un grosor 200 veces menor, es decir 50 micrómetros, mostraría una permeabilidad al oxígeno 200 veces mayor, es decir 0,03 x 200= 6. La descripción también menciona el uso de artículos termoconformados tales como bandejas o vasos para productos alimenticios. Se sabe que la permeabilidad al oxígeno de dichos artículos no orientados es 4-5 veces mayor que la de artículos orientados correspondientes, al mismo grosor.

35 Por tanto, el estado de la técnica ilustrado anteriormente no soluciona, o soluciona de manera no satisfactoria, el problema de la obtención de una película no orientada hecha de material termoplástico para la producción de un recipiente que puede reciclarse completamente en la misma aplicación, tiene el mínimo contenido posible de elementos metálicos tales como cobalto u otros metales y al mismo tiempo ofrece una barrera frente al oxígeno adecuada, haciéndola por tanto adecuada para la conservación de alimentos.

40 Por tanto, sería deseable tener recipientes y envases, especialmente para productos alimenticios, que combinen las propiedades tecnológicas requeridas (buena barrera frente al oxígeno, buena transparencia, bajo contenido en metales) con la posibilidad de reciclar el material en la misma aplicación, es decir sin pérdida de valor en las aplicaciones posteriores a la aplicación primaria, en cuanto tanto al residuo de producción como a los propios envases al final de su vida.

50 Por tanto, un aspecto de la invención se refiere a una película de múltiples capas hecha de material termoplástico reciclable que comprende al menos tres capas, caracterizada porque al menos una capa (A) de dichas tres capas consiste esencialmente en PET amorfo no orientado y está combinada con al menos una capa (B) de barrera que comprende PET amorfo no orientado, una sal de un metal de transición y un poliéster-éter oxidable, en la que:

- i) dicha capa (A) de PET amorfo no orientado forma cada una de las capas exteriores de dicha película de tres capas y la capa central consiste en dicha capa (B) de barrera (estructura A/B/A); o
- 55 ii) dicha capa (A) de PET amorfo no orientado forma la capa central de dicha película de tres capas y cada una de las capas exteriores consiste en dicha capa B de barrera (estructura B/A/B);

60 siendo la razón en peso entre dicha capa central y la suma de dichas capas exteriores > 1, comprendiendo dicha película de múltiples capas al menos el 95% en peso de PET amorfo no orientado y teniendo una permeabilidad al oxígeno (tasa de transmisión de oxígeno "OTR") por debajo de los 10 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm.

65 Preferiblemente la capa (B) de barrera no contiene poliamidas. Además, la película de múltiples capas de la invención no contiene adhesivos o capas de adhesión, uniéndose las capas individuales térmicamente una a otra durante el procedimiento de fabricación.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un recipiente que comprende una película de múltiples capas tal

como se definió anteriormente.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un envase que consiste en dicho recipiente y una película superior, o cubierta, termosellable sobre el recipiente.

En la presente descripción, el término "PET" indica tanto el poliéster homopolimérico obtenido mediante la policondensación de ácido tereftálico y etilenglicol, y el copoliéster que puede contener hasta el 20% en moles de unidades que se derivan de otros ácido aromáticos tales como ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico y/o dioles tales como 1,4-butanodiol y ciclohexanodimetanol.

El poliéster usado puede ser o bien PET virgen o PET reciclado, y tiene una viscosidad intrínseca superior a 0,55 dl/g. El PET virgen tiene habitualmente una viscosidad intrínseca superior a 0,76 dl/g, mientras que el PET reciclado tiene habitualmente una viscosidad intrínseca por debajo de 0,76 dl/g, debido a la degradación parcial provocada por el procedimiento de reciclaje. Valores de viscosidad intrínseca típicos para el PET usado comercialmente son 0,78 dl/g para el PET virgen y 0,72 dl/g para el PET reciclado. La fracción de PET procedente del proceso de extrusión primaria usada como parte de reciclaje puede tener una VI de entre 0,57 y 0,67 dl/g.

Preferiblemente el PET reciclado se incluye en la capa central de la película de múltiples capas.

El término "película de múltiples capas" o "película de tres capas" indica el producto semiacabado que consiste en la lámina (preforma) obtenida habitualmente por medio de coextrusión de las películas que forman cada capa seguido por unión por calor de las mismas. Por tanto, en la presente descripción los términos "película de múltiples capas" o "lámina" se usan de manera intercambiable. La lámina así obtenida no ha experimentado ningún proceso de orientación preferencial y por tanto no está orientada.

La lámina se transforma entonces en un artículo acabado tal como un recipiente por medio de procedimientos conocidos que no inducen orientación, habitualmente por medio de termoconformación. El término "recipiente" indica cualquier artículo que tiene una abertura para la introducción de un producto, en particular un producto alimenticio. Por tanto, ejemplos de recipientes son bandejas, paquetes, cajas, boles, vasos y similares.

El recipiente descrito anteriormente se usa principalmente como componente de un envase, cuyo otro componente es una película superior que va a aplicarse sobre la abertura del recipiente, para impedir el flujo de salida del producto y garantizar su conservación. La película superior puede ser flexible o puede conformarse como una cubierta rígida o semirrígida. Según un aspecto de la invención, la película superior es termosellable sobre el recipiente.

La película de múltiples capas según la invención consiste en al menos el 95% en peso de PET, un material termoplástico totalmente reciclable mediante fusión y conformación de un nuevo artículo por medio de los procedimientos de fabricación usados normalmente para plásticos.

La película de múltiples capas consiste preferiblemente en tres capas obtenidas mediante coextrusión y posterior unión.

En la realización en la que la película de múltiples capas es una película de tres capas, comprende una capa central en un porcentaje en peso preponderante y dos capas exteriores en un porcentaje en peso reducido con respecto a la capa central, es decir la razón en peso entre la capa central y la suma de las capas exteriores es  $> 1$ . La capa central forma preferiblemente al menos el 70% en peso de la película de tres capas, más preferiblemente al menos el 85% en peso de la película de tres capas global.

Preferiblemente, las dos capas exteriores tienen la misma composición y la misma incidencia en porcentaje sobre la película total. Dado que la diferencia en la densidad entre el material que forma la capa central y el material que forma las capas exteriores es insignificante, las películas exteriores pueden considerarse de grosor sustancialmente idéntico, por tanto la película muestra una sección transversal simétrica en cuanto a tanto estructura como composición.

Según una realización adicional, las dos capas exteriores tienen una composición diferente y posiblemente una incidencia en porcentaje diferente sobre la película total.

Según una primera realización, la película de tres capas tiene una estructura de tipo A/B/A, en la que A es la película que forma cada una de las capas exteriores y consiste esencialmente en PET amorfo no orientado, mientras que B forma la capa central que garantiza una barrera frente al oxígeno adecuada y comprende PET amorfo no orientado, un catalizador de oxidación que comprende una sal de un metal de transición y un poliéster-éter oxidable.

Según una segunda realización, la película de tres capas tiene una estructura de tipo B/A/B, en la que A es la película que consiste esencialmente en PET amorfo no orientado, mientras que la película B de barrera forma cada una de las capas exteriores y comprende PET amorfo no orientado, una sal de un metal de transición y un poliéster-

éter oxidable.

Debido a su composición, la capa B de barrera puede garantizar una barrera elevada al paso del oxígeno y mantener una transparencia adecuada.

5 El poliéster-éter de la capa B comprende al menos un segmento de poliéter que comprende poli(tetrametileno-co-éter de alquileo), en el que el grupo alquileo puede ser de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, por ejemplo poli(tetrametileno-co-éter de etileno). El peso molecular del segmento de poliéter puede variar desde aproximadamente 200 g/mol hasta aproximadamente 5000 g/mol, por ejemplo desde aproximadamente 1000 g/mol hasta aproximadamente 3000 g/mol. El porcentaje molar de óxido de alquileo en el segmento de poliéter puede ser de aproximadamente el 10% en moles a aproximadamente el 90% en moles, por ejemplo de aproximadamente el 25% en moles a aproximadamente el 75% en moles o de aproximadamente el 40% en moles a aproximadamente el 60% en moles. Para su uso en la preparación del copoliéster-éter, el grupo terminal del segmento de poliéter es hidroxilo, por ejemplo es un poli(tetrametileno-co-óxido de alquileo)glicol, que puede ser por ejemplo poli(tetrametileno-co-óxido de etileno)glicol o poli(tetrametileno-co-óxido de propileno)glicol.

20 Pueden usarse otros poli(óxido de alquileo)glicoles en combinación con los poli(tetrametileno-co-óxido de alquileo)glicoles descritos anteriormente, por ejemplo poli(óxido de etileno)glicol, poli(óxido de trimetileno)glicol, poli(óxido de tetrametileno)glicol, poli(óxido de pentametileno)glicol, poli(óxido de hexametileno)glicol, poli(óxido de heptametileno)glicol, poli(óxido de octametileno)glicol o poli(óxido de alquileo)glicoles derivados de monómeros de éteres cíclicos, por ejemplo derivados de 2,3-dihidrofurano.

25 Los copoliéster-éteres pueden contener el segmento de poliéter en el intervalo de desde aproximadamente el 15% en peso hasta el 95% en peso del copoliéster-éter, por ejemplo de aproximadamente el 25% en peso a aproximadamente el 75% en peso o de aproximadamente el 30% en peso a aproximadamente el 70% en peso del copoliéster-éter, usando etilenglicol, butanodiol o propanodiol como otro glicol. El ácido dicarboxílico puede ser ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo. Pueden añadirse antioxidantes y fotoiniciadores en polimerización para controlar la iniciación de la eliminación de oxígeno. Copoliésteres-éteres tal como se definieron anteriormente se comercializan, por ejemplo, por Eastman Chemical Company con el nombre ECDEL 9967.

30 La cantidad total del copoliéster-éter en la composición final se elige para garantizar las propiedades de eliminación de oxígeno deseadas del artículo formado mediante la composición. Las cantidades de copoliéster-éter pueden variar desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta aproximadamente el 10% en peso de la composición total, preferiblemente desde aproximadamente el 0,5% en peso hasta aproximadamente el 8,0% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 0,8% en peso hasta aproximadamente el 5,0% en peso de la composición total. El copoliéster-éter puede mezclarse físicamente con el poliéster. Alternativamente, el poli(tetrametileno-co-óxido de alquileo)glicol y el otro poli(óxido de alquileo)glicol pueden copolimerizarse con el poliéster.

40 El poliéster-éter de la capa B está presente en la en una cantidad de entre el 0,3% y el 25% en peso de la composición total de la capa B, preferiblemente entre el 0,5% y el 22% en peso, más preferiblemente entre el 0,7 y el 20% en peso de la composición total de la capa B.

45 La sal del metal de transición es un catalizador de oxidación que activa y/o promueve la oxidación del copoliéster-éter, para producir una barrera activa frente al paso de oxígeno por medio de eliminación de oxígeno.

50 El metal de transición puede estar en forma de sal y se elige de una primera, segunda o tercera serie de la tabla periódica. Metales de transición adecuados son cobalto, cobre, rodio, rutenio, paladio, tungsteno, osmio, cadmio, plata, tántalo, hafnio, vanadio, titanio, cromo, níquel, zinc, manganeso o sus mezclas. Los contraiones adecuados para el metal incluyen, sin limitación, carboxilatos, tales como neodecanoatos, octanoatos, estearatos, acetatos, naftalatos, lactatos, maleatos, acetilacetatos, linoleatos, oleatos, palmitatos o 2-etilhexanoatos, óxidos, boratos, carbonatos, cloruros, dióxidos, hidróxidos, nitratos, fosfatos, sulfatos, silicatos o sus mezclas. Por ejemplo, estearato de cobalto y acetato de cobalto son catalizadores de oxidación que pueden usarse en la presente invención.

55 El catalizador de oxidación puede añadirse durante la polimerización o mediante la preparación de una mezcla madre con el polímero oxidable o con el PET incluido en la capa B. Se prefiere el último modo de adición del catalizador.

60 La cantidad de sal de metal de transición como catalizador de oxidación en la capa B de barrera oscila entre 5 y 100 ppm, preferiblemente entre 10 y 30 ppm, más preferiblemente entre 12 y 20 ppm.

65 Las composiciones poliméricas de la capa A o B pueden comprender además aditivos elegidos de los estabilizadores térmicos y UV, agentes antibloqueantes, antioxidantes, agentes antiestáticos, cargas y otros conocidos por los expertos en la técnica. Los aditivos pueden añadirse en los procesos de polimerización o en las fases de transformación posteriores.

La película B, tanto en la realización en la que forma la capa central de la película de múltiples capas y en la realización en la que forma las capas exteriores, comprende una cantidad de PET amorfo no orientado superior al 60% en peso de la composición total de la capa B, preferiblemente superior al 70% en peso, más preferiblemente superior al 80% en peso de la composición total de la capa B.

5 En cualquier caso, tal como se ha comentado anteriormente, en su totalidad, la película de tres capas según la invención comprende al menos el 95% en peso de PET no orientado y tiene una permeabilidad al oxígeno (tasa de transmisión de oxígeno "OTR") por debajo de 10 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm, preferiblemente por debajo de 7 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm, más preferiblemente por debajo de 5 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm, lo más preferiblemente por debajo de 3 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm.

10 En su totalidad, la película de tres capas según la invención tiene un nivel de turbidez por debajo del 10%, preferiblemente por debajo del 8%, incluso más preferiblemente por debajo del 5%.

15 El recipiente producido mediante la película de múltiples capas descrita anteriormente puede combinarse con una película superior o cubierta, formando así un envase cerrado adecuado para la conservación de productos alimenticios.

20 En el envase cerrado según la invención, la película superior también es una película de múltiples capas dotada de una buena barrera frente al oxígeno. En dicho caso, la capa de la cubierta que se aplicará sobre el recipiente está hecha de PET con características de barrera frente al oxígeno adecuadas, de modo que el contacto entre el recipiente y la cubierta se consigue por medio de una superficie del mismo material (PET sobre PET) y la fijación por calor se obtiene fácilmente gracias al mismo punto de fusión del material.

25 Según una realización, el envase comprende un recipiente según la invención tal como se definió anteriormente y una película superior de tipo conocido, con la condición de que tenga buenas propiedades de barrera frente al oxígeno, un alto contenido en PET y una estructura en la que el lado que se conectará al recipiente está hecho de PET. Una película superior adecuada para este propósito es, por ejemplo, una película de cuatro capas de PET/PE/EVOH/PE, constituyendo la capa de PET la capa de contacto con el recipiente.

30 Una realización adicional de la invención se refiere a una película orientada de tres capas que tiene la misma estructura A/B/A o B/A/B que la película de tres capas descrita anteriormente en relación con el recipiente. Con respecto a la película de tres capas descrita anteriormente en relación con el recipiente, la película para su uso como película superior ha experimentado un proceso de orientación, dando lugar a una película orientada, en particular mono- o biorientada. Para la composición química de dicha película orientada, debe hacerse referencia a la descripción cualitativa y cuantitativa de las estructuras descritas anteriormente en relación con la película que forma el recipiente.

35 Por tanto, una realización de la invención también se refiere a un envase que comprende un recipiente tal como se describió anteriormente, al que se le aplica una película superior orientada que tiene la misma estructura A/B/A o B/A/B que la película de tres capas descrita anteriormente en relación con el recipiente. Un envase de este tipo se ilustra en la figura 3, en la que 10" indica el recipiente y 15" indica la película superior, que tienen ambos una estructura B/A/B.

40 Más específicamente, el envase según la invención comprende una cantidad de PET  $\geq 93\%$  y la película superior tiene una permeabilidad al oxígeno (tasa de transmisión de oxígeno "OTR") por debajo de 10 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm, preferiblemente por debajo de 7 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm, más preferiblemente por debajo de 5 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm, lo más preferiblemente por debajo de 3 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm.

45 Según un aspecto de la invención, la película de múltiples capas de la invención se produce mediante un procedimiento que usa como material de partida envases reciclados y/o residuos o desechos producidos en el procedimiento de fabricación de recipientes y envases a partir de materiales vírgenes. Esto permite reciclar envases usados en la misma aplicación que la de los envases originales, concretamente para producir de nuevo recipientes y envases para conservar alimentos. El procedimiento comprende las etapas siguientes:

- 55 a) moler el material de partida que comprende envases y/o artículos conformados que comprende películas de múltiples capas según la reivindicación 1;
- b) alimentar el material de partida molido sin ninguna etapa de secado a una línea de coextrusión para producir al menos una película de tres capas;
- 60 c) extruir el material desde una extrusora principal para formar la capa central de una película de múltiples capas y simultáneamente retirar el agua a través de orificios de ventilación en la extrusora, estando dichos orificios en comunicación con una bomba de vacío;
- 65 d) extruir materiales formando dos o más capas exteriores desde dos o más coextrusoras;

e) suministrar dichos materiales desde dicha extrusora principal y dicha coextrusora a un único cabezal de extrusión para formar una película de múltiples capas, en la que las capas individuales se unen térmicamente entre sí sin el uso de adhesivos o capas de adhesión;

5 f) enfriar dicha película de múltiples capas sin conferir ninguna orientación.

10 El procedimiento no requiere secar el material antes de extruirlo, ya que el agua se elimina directamente durante la etapa de extrusión. El secado preliminar se lleva a cabo normalmente con gránulos de PET no reciclado, pero demostró ser complejo con escamas o desechos obtenidos de moler o triturar recipientes o envases usados, además de ser caro. Por otro lado, debe eliminarse el agua sustancialmente porque de lo contrario pueden producirse reacciones de hidrólisis, lo que reduciría el peso molecular del polímero y la viscosidad intrínseca en un grado no deseado.

15 La extrusora principal puede comprender 3 ó 4 orificios de ventilación, dependiendo del tipo y del tamaño de la extrusora, distribuidos a lo largo de la longitud del husillo. El vacío creado mediante una bomba de vacío es de menos de 50 mbar, preferiblemente menos de 10 mbar.

20 La capa central es la capa producida usando PET reciclado, incluyendo PET que se deriva de la misma aplicación, concretamente recipientes o envases usados. La capa central supone más del 50% en peso del peso total de la película de múltiples capas, preferiblemente más del 70% en peso, más preferiblemente más del 80% en peso

### Breve descripción de los dibujos

25 Las siguientes figuras, proporcionadas a modo de ilustración, se adjuntan a la presente descripción:

- la figura 1 es una vista esquemática en despiece ordenado de un envase según la técnica conocida;

- las figuras 2 y 3 son vistas esquemáticas en despiece ordenado de envases según la invención.

30 A continuación se proporcionan algunos ejemplos no limitativos ilustrativos de la invención y algunos ejemplos comparativos.

### Ejemplos

#### 35 Métodos de medición

Las pruebas analíticas se realizaron según las siguientes normas:

40 - Viscosidad intrínseca: norma ASTM D 4603-86

- Medición de la turbidez: norma ASTM-D-1003

- Medición del color: según el sistema de determinación del color CIELAB

45 - Pruebas de barrera de OTR para la lámina y la película: norma DIN 53380 (todas medidas en el plazo de 7 días desde la producción de las hojas y las bandejas)

- Pruebas de barrera de OTR para el envase: norma ASTM F1307-2 (mediciones realizadas en el plazo de 7 días desde la producción de los envases)

#### 50 Equipos usados

Los equipos usados para realizar las pruebas de producción de láminas de PET descritas a continuación consistieron en:

55 - Extrusora principal: de doble husillo corrotante; diámetro de husillo 60 mm

- husillos de extrusora L/D 44, equipados con 2 orificios de desgasificación para la eliminación de humedad

60 - 5 dosificadores gravimétricos para los diversos componentes de la formulación

- 1 bomba de engranajes

65 - 1 cambiador de tamices con malla de filtración de 40 micrómetros

- 1 cabezal plano, anchura 600 mm, para la producción de tres capas (A/B/A o B/A/B con una razón en

porcentaje en peso de 5/90/5)

- 1 pila vertical de 3 rollos
- 5 - 1 desbobinadora para unir una película sobre la lámina
- extrusora lateral (Coex): de un solo husillo, diámetro 40 mm; husillo L/D 36; equipada con 1 orificio de desgasificación
- 10 - 1 molino para triturar las láminas de PET producidas

Ejemplo 1 (comparativo)

Producción de una lámina virgen de PET como referencia

15 Se produjo una lámina (preforma) que consistía en 3 capas, de las que la capa central es PET virgen que tiene una viscosidad intrínseca (VI) de 0,78 dl/g (resina INVISTA calidad 1101) y las dos capas exteriores están hechas del mismo material (estructura A/A/A). Se alimentó el material a las extrusoras sin secado preliminar. Esto se realizó durante el procedimiento de producción con la ayuda de las zonas de desgasificación dotadas de orificios de ventilación, que permiten la eliminación de la humedad presente en el PET garantizando una buena retención de la VI final. Las condiciones de funcionamiento usadas durante la prueba fueron:

25 Extrusora principal para la producción de la capa central: T1 260°C/T2 270°C/T3 280°C/T4 280°C/T5 280°C/T6 280°C/T7 280°C/T de la bomba 280°C/T del filtro 280°C/T de la boquilla 275°C/T de los rollos apilados 35°C/nivel de vacío residual en las zonas de desgasificación 1 y 2 respectivamente 35 y 20 mbar/caudal de polímero 200 kg/h/rpm del husillo 189.

30 Extrusora secundaria Coex para la producción de capas exteriores: T1 255°C/T2-T3-T4-T5-T6 280°C/nivel de vacío residual en la zona de desgasificación: 15 mbar/caudal de polímero 20 kg/h/rpm del husillo 23. La lámina final tenía las características facilitadas en la tabla 1.

Ejemplo 2 (comparativo)

Producción de una lámina con PET reciclado en la capa central

35 Se realizó el ejemplo 2 en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 1 pero usando para la producción de la capa central de la lámina escamas de PET del circuito de reciclaje (producto denominado PETALO comercializado por la empresa italiana DENTIS s.r.l., calidad A) que tenían una viscosidad intrínseca de 0,75 dl/g. La lámina final tiene las características facilitadas en la tabla 1.

Ejemplo 3 (comparativo)

Producción de una lámina de PET reciclado en la capa central que contiene el 40% en peso de lámina triturada del ejemplo 2

45 Se realizó el ejemplo 3 en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 1 pero usando para la producción de la capa central de la lámina una mezcla formada por el 60% en peso de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) que tenían una viscosidad intrínseca de 0,75 dl/g y el 40% en peso de escamas trituradas producidas en el ejemplo 2, que tenían una viscosidad intrínseca de 0,685 dl/g. La lámina final tiene las características facilitadas en la tabla 1.

Ejemplo 4 (comparativo)

Producción de una lámina laminada con película de PE/EVOH/PE con características de barrera

55 Se realizó el ejemplo 4 en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 1 pero usando para la producción de la capa central de la lámina una mezcla formada por el 60% en peso de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) que tenían una viscosidad intrínseca de 0,75 dl/g y el 40% en peso de escamas trituradas producidas en el ejemplo 2 que tenían una viscosidad intrínseca de 0,685 dl/g. La lámina se unió en una pila de rollos con una película de barrera de 50 micrómetros (tipo BF05HPL producida por ITP) que tenía las siguientes características: grosor 50 micrómetros; tres capas de PE/EVOH/PE de 22/8/22 micrómetros; OTR 1,9 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm.

65 La lámina final tiene las características facilitadas en la tabla 1.

Ejemplo 5 (comparativo)

Producción de una lámina laminada con película de PE/EVOH/PE con características de barrera que contiene el 40% de lámina triturada del ejemplo 4

5 Se realizó el ejemplo 5 en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 1 pero usando para la producción de la capa central de la lámina una mezcla formada por el 60% en peso de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) que tenían una viscosidad intrínseca de 0,75 dl/g y el 40% en peso de escamas trituradas producidas en el ejemplo 4 que tenían una viscosidad intrínseca de 0,645 dl/g. La lámina se unió en una pila de rollos con una película de barrera de 50 micrómetros (tipo BF05HPL producida por ITP).

10 La producción de esta lámina conllevó varios problemas de procesamiento debido a la presencia en la mezcla de lámina con características de barrera. Fue posible producir dicha lámina solo durante un periodo de tiempo muy breve suficiente para la producción de muestras para su análisis.

15 La lámina final tiene las características facilitadas en la tabla 1.

Ejemplo 6 (comparativo)

Producción de una lámina laminada con película de PE/EVOH/PE con características de barrera que contiene el 10% de lámina triturada del ejemplo 4

20 Se realizó el ejemplo 6 en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 1 pero usando para la producción de la capa central de la lámina una mezcla formada por el 90% en peso de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) que tenían una viscosidad intrínseca de 0,75 dl/g y el 10% en peso de escamas trituradas producidas durante el ejemplo 4 que tenían una viscosidad intrínseca de 0,645 dl/g. La lámina se unió en una pila de rollos con una película de barrera de 50 micrómetros (tipo BF05HPL producida por ITP).

25 Incluso cuando se redujo la cantidad de PET reciclado del ejemplo 4, la producción de la lámina conllevó varios problemas de procesamiento sustanciales. En realidad, aunque se mejoró el procedimiento de producción con respecto al del ejemplo 5, no fue posible producir dicha lámina de manera estable y con una buena calidad de la lámina final.

30 La lámina final tiene las características facilitadas en la tabla 1.

35 TABLA 1

Características de lámina de los ejemplos 1-6

Características/ Unidad de medición	EJEMPLO 1	EJEMPLO 2	EJEMPLO 3	EJEMPLO 4	EJEMPLO 5	EJEMPLO 6
Grosor de lámina (micrómetros)	330	330	330	330	330	330
VI (dl/g)	0,700	0,685	0,664	0,645	0,558	0,578
Color (L)	94,17	93,18	92,23	90,56	88,43	89,13
(a)	-0,67	-0,84	-0,32	-0,12	+4,22	+3,16
(b)	-2,72	-0,17	+1,74	+2,40	+5,12	+4,22
Turbidez (%)	1,9	2,0	2,3	9	19	17
OTR (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /24 h/atm)	13,2	13,2	13,1	2,4	no medida	no medida
Aspecto de la lámina	bueno	bueno	bueno	bueno	lechoso, con puntos negros	lechoso, con puntos negros
Material distinto de PET (PE/EVOH/PA) (%)	0	0	0	11,76	16,46	12,94

40 Ejemplo 7 (comparativo)

Producción de una lámina laminada con película de PE/PA/EVOH/PA/PE con características de barrera

45 Se realizó el ejemplo 7 en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 1 pero usando para la producción de la capa central de la lámina una mezcla formada por el 60% en peso de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) con viscosidad intrínseca de 0,75 dl/g y el 40% en peso de escamas trituradas producidas en el ejemplo 2 con viscosidad intrínseca de 0,685 dl/g. La lámina se unió en una pila de rollos

con una película de barrera de 50 micrómetros (tipo TKF03EP/5 producida por Buergolf GMBH) con las siguientes características: grosor 50 micrómetros; 7 capas de PE/PA/EVOH/PA/PE; OTR 3 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm.

La lámina final tiene las características facilitadas en la tabla 2.

EJEMPLO 8 (comparativo)

Producción de una lámina laminada con película de PE/PA/PE con características de barrera que contiene el 40% de lámina triturada del ejemplo 7

Se realizó el ejemplo 8 en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 1 pero usando para la producción de la capa central de la lámina una mezcla formada por el 60% en peso de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) con viscosidad intrínseca de 0,75 dl/g y el 40% en peso de escamas trituradas producidas en el ejemplo 7 con viscosidad intrínseca de 0,688 dl/g. La lámina se unió en una pila de rollos con una película de barrera de 50 micrómetros (FILM 2 tipo TKF03EP/5 producida por Buergolf GMBH).

La producción de la lámina conllevó varios problemas de procesamiento debido a la presencia en la mezcla de lámina con características de barrera. En realidad, fue posible producir dicha lámina solo durante un periodo de tiempo muy breve suficiente para la producción de muestras para su análisis.

La lámina final tiene las características facilitadas en la tabla 2.

EJEMPLO 9 (comparativo)

Producción de una lámina laminada con película de PE/PA/EVOH/PA/PE con características de barrera que contiene el 10% de lámina triturada del ejemplo 7

Se realizó el ejemplo 9 en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 1 pero usando para la producción de la capa central de la lámina una mezcla formada por el 60% en peso de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) con viscosidad intrínseca de 0,75 dl/g y el 40% en peso de escamas trituradas producidas en el ejemplo 7 con viscosidad intrínseca de 0,688 dl/g. La lámina se unió en una pila de rollos con una película de barrera de 50 micrómetros (FILM 2 tipo TKF03EP/5 producida por Buergolf GMBH).

La producción de la lámina conllevó varios problemas de procesamiento debido a la presencia en la mezcla de lámina con características de barrera (PA+EVOH). En realidad, fue posible producir dicha lámina solo durante un periodo de tiempo muy breve suficiente para la producción de muestras para su análisis.

La lámina final tiene las características facilitadas en la tabla 2.

TABLA 2

Características de lámina de los ejemplos 7-9

Características/ Unidad de medición	EJEMPLO 7	EJEMPLO 8	EJEMPLO 9
Grosor de lámina (micrómetros)	330	330	330
VI (dl/g)	0,688	0,528	0,562
Color	(L)		
	(a)		
	(b)		
Turbidez (%)	9,3	23,1	17,5
OTR cc/m <sup>2</sup> /24 h/atm	5,3	no medida	no medida
Aspecto de la lámina	bueno	lechoso, frágil	lechoso, frágil
% de material distinto de PET (PE/EVOH/PA)	11,76	16,46	12,94

EJEMPLO 9-A (comparativo)

Producción de una lámina con características de barrera que contiene PA MXD6 en masa

Se realizó el ejemplo 9-A en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 1 pero usando para la producción de la capa central de la lámina una mezcla formada por el 95% en peso de escamas de PET del circuito

de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) que tenían una viscosidad intrínseca de 0,75 dl/g y el 5% en peso de poliamida MXD6007 producida por Mitsubishi Chemical. La lámina se unió en una pila de rollos con una película no de barrera de 50 micrómetros (FILM 3 que consistía en PE solo) con características tales como para garantizar una buena adhesión entre la superficie de la lámina, tras su transformación en una bandeja, y la película superior.

5 La lámina final tiene las características facilitadas en la tabla 3.

EJEMPLO 9-B (comparativo)

10 Producción de una lámina con características de barrera que contiene PA MXD6 en masa a una concentración superior a la del ejemplo 9-A

15 Se realizó el ejemplo 9-B en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 1 pero usando para la producción de la capa central de la lámina una mezcla formada por el 90% en peso de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) que tenían una viscosidad intrínseca de 0,75 dl/g y el 10% en peso de poliamida MXD6007 producida por Mitsubishi Chemical. La lámina se unió en una pila de rollos con una película no de barrera de 50 micrómetros (FILM 3 que consistía en PE solo) con características tales como para garantizar una buena adhesión entre la superficie de la lámina, tras su transformación en una bandeja, y la película superior.

20 La lámina final tiene las características facilitadas en la tabla 3.

EJEMPLO 9-C (comparativo)

25 Producción de una lámina con características de barrera que contiene PA MXD6 en masa que contiene el 10% de lámina triturada del ejemplo 9-B

Se realizó el ejemplo 9-C en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 1 pero usando para la producción de la capa central de la lámina una mezcla formada por:

- 30 - el 81% en peso de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) que tenían una viscosidad intrínseca de 0,75 dl/g;
- el 9% en peso de poliamida MXD6007 de Mitsubishi Chemicals;
- 35 - el 10% de escamas trituradas producidas en el ejemplo 9-B, que tenían una viscosidad intrínseca de 0,612 dl/g.

La producción de la lámina conllevó varios problemas de procesamiento debido a la presencia en la mezcla de lámina con características de barrera. En realidad, fue posible producir dicha lámina solo durante un periodo de tiempo muy breve suficiente para la producción de muestras para su análisis.

La lámina final tiene las características facilitadas en la tabla 3.

TABLA 3

45 Características de lámina de los ejemplos 9A-9C

Características/ Unidad de medición	EJEMPLO 9A	EJEMPLO 9B	EJEMPLO 9C
Grosor de lámina (micrómetros)	330	330	330
VI (dl/g)	0,668	0,612	0,562
Color (L)	90,62	87,12	86,98
(a)	-0,23	+4,36	+6,11
(b)	+2,87	+6,28	+5,74
Turbidez (%)	10,3	16,7	17,5
OTR cc/m <sup>2</sup> /24 h/atm	5,3	2,6	no medida
Aspecto de la lámina	bueno	aceptable, lechoso, frágil	lechoso, frágil
% de material distinto de PET (PE/EVOH/PA)	16,76	21,46	22,60

Comentario de los datos comparativos experimentales

A partir de la interpretación de los resultados de la experimentación puede resumirse lo siguiente:

Ejemplos 1-2-3-4-5-6:

- 5 - Se obtuvieron láminas con alta transparencia (turbidez por debajo del 8%) pero con malas propiedades de barrera frente al oxígeno (OTR > 6 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm).
- 10 - Se obtuvieron láminas con alto rendimiento de barrera frente al oxígeno usando una película de laminación de barrera de PE/EVOH/PE, pero sacrificando considerablemente la transparencia (TURBIDEZ > 10%). Dicha película laminada sobre la lámina garantizaba una buena capacidad de sellado del paquete con las películas superiores de tres capas de PE/EVOH/PE tradicionales. Sin embargo, para obtener simultáneamente características de barrera frente al oxígeno y buena capacidad de sellado para proteger los alimentos contenidos en la bandeja, tuvo que usarse una película de 50 micrómetros con estructura de PE/EVOH/PE, que, con respecto al peso total del paquete que tenía un grosor de 330 micrómetros, representaba una fracción de aproximadamente el 11,8% de material no miscible con el PET.
- 15 - Las pruebas experimentales mostraron que era prácticamente imposible producir una nueva lámina con las características de permeabilidad y transparencia relativa como las del ejemplo 4 incluyendo en la mezcla una pequeña cantidad (10%) de material del mismo tipo con el fin de obtener un reciclaje moderado de la lámina.
- 20 - Las pruebas experimentales mostraron que era prácticamente imposible producir una nueva lámina con las características de permeabilidad y transparencia relativa como las del ejemplo 4 incluyendo en la mezcla una pequeña cantidad (10%) de material del mismo tipo con el fin de obtener un reciclaje moderado de la lámina.

Ejemplos 7-8-9

- 25 - Se obtuvo una lámina con alto rendimiento de barrera frente al oxígeno, pero sacrificando considerablemente la transparencia (TURBIDEZ > 10%), usando una película de laminación de barrera de PE/PA/EVOH/PA/PE. Dicha película laminada sobre la lámina garantizaba una buena capacidad de sellado del paquete con las películas superiores de tres capas de PE/EVOH/PE tradicionales. Sin embargo, para obtener simultáneamente características de barrera frente al oxígeno y buena capacidad de sellado para proteger el alimento contenido en la bandeja, tuvo que usarse una película de 50 micrómetros de PE/EVOH/PE, que, con respecto al peso del paquete para un grosor de 330 micrómetros representaba una fracción de aproximadamente el 11,8% de material no miscible con el PET.
- 30 - Las pruebas experimentales mostraron que era prácticamente imposible producir una nueva lámina con las características de permeabilidad y transparencia relativa como las del ejemplo 9 incluyendo en la mezcla una pequeña cantidad (10%) de material del mismo tipo con el fin de obtener un reciclaje moderado de la lámina.
- 35 - Las pruebas experimentales mostraron que era prácticamente imposible producir una nueva lámina con las características de permeabilidad y transparencia relativa como las del ejemplo 9 incluyendo en la mezcla una pequeña cantidad (10%) de material del mismo tipo con el fin de obtener un reciclaje moderado de la lámina.

Ejemplos 9A-9B-9C

- 40 - Se alcanzaron valores de barrera frente al oxígeno por debajo de OTR 5 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm solo usando cantidades de poliamida MXD6 por encima del 5% y si era posible de aproximadamente el 10%.
- 45 - En presencia de concentraciones de MXD6 (por encima del 5%) el nivel de turbidez de la lámina era demasiado alto y por tanto no practicable para la aplicación en cuestión.
- 50 - En presencia de concentraciones de MXD6 (por encima del 5%) el nivel de viscosidad intrínseca encontrado en la lámina era muy bajo y los valores mecánicos también eran muy bajos, con la presencia de fragilidad generalizada en la lámina.
- 55 - La calidad de la lámina se deterioró exponencialmente incluso cuando se usaron cantidades mínimas de material reciclado del mismo tipo.

Ejemplo 10

Producción de un polímero de “mezcla madre” que contiene una sal de cobalto (PET + Co)

Este ejemplo describe la producción de un gránulo a base de PET que contiene estearato de cobalto como sal de metal de transición. Se obtuvieron los gránulos mediante extrusión usando una extrusora de doble husillo corrotante a alta velocidad según los procedimientos descritos a continuación.

- 60 - Tipo de extrusora: contrarrotante, diámetro de husillo 40 mm; L/D 40.
- 65 - Condiciones de funcionamiento: T1 250°C/T2 270°C/T3-T6 280°C/T de la boquilla 300°C/temperatura del agua de enfriamiento 20°C/tipo de gránulos: cilíndricos, longitud 3 mm, diámetro 2 mm.

5 El PET usado era un polímero de calidad para botellas convencional con una VI de 0,80 dl/g (INVISTA calidad 1101). Se secó a 180°C durante 5 horas antes de extruirse. El estearato de cobalto (dodecanoato) estaba en forma de polvo y no requería ningún pretratamiento antes de la extrusión. Se dosificaron los dos componentes simultáneamente en la entrada de la extrusora por medio de dos dosificadores gravimétricos con un caudal total de 25 kg/h. Tras un mezclado intenso en la extrusora se enfrió el polímero y se cortó en gránulos.

10 La concentración final de cobalto en el gránulo extruido era de 100 ppm. El gránulo así producido se cristalizó en un ambiente de nitrógeno a una temperatura de 170°C durante 35 minutos y entonces se enfrió a la temperatura ambiental. La viscosidad intrínseca del material extruido era de 0,694 dl/g.

10 Ejemplo 11

Descripción del poliéster-poliéter usado para la capa

15 En los ejemplos se usó un poliéster-poliéter que contenía una fracción de poliéter-(poli-tetrametileno) equivalente al 25% en peso de la composición de poliéster-poliéter. La VI del polímero en cuestión era de 0,961 dl/g calidad ECDEL 9967 Eastman Chemical Company.

20 Ejemplo 12

Producción de una lámina de PET de tres capas A/B/A

25 Se produjo una lámina que consistía en 3 capas A/B<sub>1</sub>/A en una razón de porcentaje en peso de 5/90/5. Las capas "A" exteriores de la lámina consistían en PET virgen con una VI de 0,78 dl/g (resina INVISTA calidades 1101).

25 La capa (B<sub>1</sub>) central tiene la siguiente composición:

- el 85% de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) con una VI de 0,75 dl/g
- 30 - el 14% de "mezcla madre" que contiene una sal de cobalto (PET + Co) producida en el ejemplo 10 con una VI de 0,694 dl/g
- el 1% de poliéster-poliéter producido en el ejemplo 11, con una VI de 0,961 dl/g.

35 Dado que la capa B central contenía el 14% en peso de la mezcla madre que tenía un contenido en Co de 100 ppm, el contenido de sal de cobalto en la capa B central era por tanto de 14 ppm expresado como Co. El contenido de sal de cobalto en la película de tres capas A/B/A era de  $14 \times 0,9 = 12,6$  ppm expresado como Co.

40 Se alimentaron los materiales a las extrusoras sin secado preliminar, que se realizó durante el procedimiento de producción con la ayuda de las zonas de desgasificación que permitieron la eliminación de la humedad presente en el PET, garantizando así una buena retención de la VI final. Las condiciones de procesamiento usadas durante la prueba fueron:

- 45 - Extrusora principal para la producción de la capa "B1": T1 260°C/T2 270°C/T3 280°C/T4 280°C/T5 280°C/T6 280°C/T7 280°C/T de la bomba 280°C/T del filtro 280°C/T de la boquilla 275°C/T de los rollos apilados 35°C/nivel de vacío residual en las zonas de desgasificación 1 y 2 respectivamente 35 y 20 mbar/caudal de polímero 200 kg/h
- 50 - Extrusora secundaria Coex para la producción de la capa "A": T1 255°C/T2-T3-T4-T5-T6 280°C/nivel de vacío residual en la zona de desgasificación: 15 mbar/caudal de polímero 20 kg/h.

La lámina final tiene las características facilitadas en la tabla 4.

55 Ejemplo 13

Producción de una lámina de PET de tres capas B/A/B

Se produjo una lámina formada por 3 capas B/A/B en una razón de porcentaje en peso de 5/90/5.

60 Las capas exteriores "B" de la lámina consistían en una mezcla formada tal como sigue:

- el 91% de mezcla madre que contiene una sal de cobalto (PET + Co) producida en el ejemplo 10 con una VI de 0,694 dl/g;
- 65 - el 9% de poliéster-poliéter producido en el ejemplo 11 con una VI de 0,961 dl/g.

## ES 2 573 121 T3

La capa (A) central de la lámina consistía en el 100% de PET de escamas recicladas (DENTIS PETALO calidad 1) con una VI de 0,75 dl/g.

5 Dado que cada capa B exterior contenía el 91% en peso de la mezcla madre que tenía un contenido en Co de 100 ppm, el contenido de sal de cobalto en cada capa B exterior era por tanto de 91 ppm expresado como Co. El contenido de sal de cobalto en la película de tres capas B/A/B era de  $91 \times 0,10 = 9,1$  ppm expresado como Co.

10 Se alimentaron los materiales a las extrusoras sin secado preliminar, que se realizó durante el procedimiento de producción con la ayuda de las zonas de desgasificación que permitieron la eliminación de la humedad presente en el PET, garantizando una buena retención de la VI final. Las condiciones de procesamiento usadas durante la prueba fueron:

15 - Extrusora principal para la producción de la capa "A": T1 260°C/T2 270°C/T3 280°C/T4 280°C/T5 280°C/T6 280°C/T7 280°C/T de la bomba 280°C/T del filtro 280°C/T de la boquilla 275°C/T de los rollos apilados 35°C/nivel de vacío residual en las zonas de desgasificación 1 y 2 respectivamente 35 y 20 mbar/caudal de polímero 200 kg/h

20 - Extrusora secundaria Coex para la producción de la capa "B": T1 255°C/T2-T3-T4-T5-T6 280°C/nivel de vacío residual en la zona de desgasificación: 15 mbar/caudal de polímero 20 kg/h.

La lámina final tiene las características facilitadas en la tabla 4.

### Ejemplo 14

#### 25 Producción de una lámina de PET de tres capas A/B/A

El ejemplo es el mismo que el ejemplo 12 excepto porque la capa "B" central de la lámina estaba formada por una mezcla de productos tal como sigue:

- 30 - el 80% de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) con una VI de 0,75 dl/g;
- el 13% de mezcla madre que contiene una sal de cobalto (PET + Co) producida en el ejemplo 10 con una VI de 0,694 dl/g;
- 35 - el 2% de poliéster-poliéter producido en el ejemplo 11 con una VI de 0,961 dl/g.

Dado que la capa B central contenía el 13% en peso de la mezcla madre que tenía un contenido en Co de 100 ppm, el contenido de sal de cobalto en la capa B central era por tanto de 13 ppm expresado como Co. El contenido de sal de cobalto en la película de tres capas A/B/A era de  $13 \times 0,9 = 11,7$  ppm expresado como Co.

40 Los datos experimentales obtenidos del análisis de la lámina se facilitan en la tabla 4.

### Ejemplo 15

#### 45 Producción de una lámina de PET de tres capas B/A//B

El ejemplo es el mismo que el ejemplo 13 excepto porque la capa exterior de la lámina "B" consistía en una mezcla de productos tal como sigue:

- 50 - el 81% de mezcla madre que contiene una sal de cobalto (PET + Co) producida en el ejemplo 10 con una VI de 0,694 dl/g;
- el 18% de poliéster-poliéter producido en el ejemplo 11 con una VI de 0,961 dl/g.

55 La capa (A) central de la lámina estaba formada por el 100% de PET de escamas recicladas (DENTIS PETALO calidad 1) con una VI de 0,75 dl/g.

Los datos experimentales obtenidos del análisis de la lámina se facilitan en la tabla 4.

60 Dado que cada capa B exterior contenía el 81% en peso de la mezcla madre que tenía un contenido en Co de 100 ppm, el contenido de sal de cobalto en cada capa B exterior era por tanto de 81 ppm expresado como Co. El contenido de sal de cobalto en la película de tres capas B/A/B era de  $81 \times 0,10 = 8,1$  ppm expresado como Co.

### Ejemplo 16

#### 65 Producción de una lámina de PET de tres capas A/B/A que contiene producto reciclado

## ES 2 573 121 T3

Se realizó el ejemplo 16 en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 12 pero usando la siguiente mezcla para la producción de la capa (B) central de la lámina:

- 5 - el 45% de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) con una VI de 0,75 dl/g;
- el 40% de escamas del ejemplo 14;
- 10 - el 14% de mezcla madre que contiene una sal de cobalto (PET + Co) producida en el ejemplo 10 con una VI de 0,694 dl/g;
- el 1% de poliéster-poliéter producido en el ejemplo 11 con una VI de 0,961 dl/g.

15 Dado que la capa B central contenía el 14% en peso de la mezcla madre que tenía un contenido en Co de 100 ppm y el 40% en peso de escamas que tenían un contenido en Co de 11,7 ppm, el contenido de sal de cobalto en la capa B central era por tanto de  $14 + (11,7 \times 0,4) = 18,68$  ppm expresado como Co. El contenido de sal de cobalto en la película de tres capas A/B/A era de  $18,68 \times 0,9 = 16,8$  ppm expresado como Co.

20 La lámina final tenía las características facilitadas en la tabla 3.

### Ejemplo 17

#### Producción de una lámina de PET de tres capas A/B/A que contiene producto reciclado

25 Se realizó el ejemplo 17 en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 12 pero usando la siguiente mezcla para la producción de la capa (B) central de la lámina:

- el 45% de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) con una VI de 0,75 dl/g;
- 30 - el 40% de escamas del ejemplo 15;
- el 14% de mezcla madre que contiene una sal de cobalto (PET + Co) producida en el ejemplo 10 con una VI de 0,694 dl/g;
- 35 - el 1% de poliéster-poliéter producido en el ejemplo 11 con una VI de 0,961 dl/g.

40 Dado que la capa B central contenía el 14% en peso de la mezcla madre que tenía un contenido en Co de 100 ppm y el 40% en peso de escamas que tenía un contenido en Co de 8,1 ppm, el contenido de sal de cobalto en la capa B central era por tanto de  $14 + (8,1 \times 0,4) = 17,24$  ppm expresado como Co. El contenido de sal de cobalto en la película de tres capas A/B/A era de  $17,24 \times 0,9 = 15,5$  ppm expresado como Co.

La lámina final tenía las características facilitadas en la tabla 4.

### TABLA 4

45 Características de lámina de los ejemplos 12-17 (invención)

Características/ Unidad de medición	EJEMPLO 12	EJEMPLO 13	EJEMPLO 14	EJEMPLO 15	EJEMPLO 16	EJEMPLO 17
Estructura	A/B/A	B/A/B	A/B/A	B/A/B	A/B/A	A/B/A
Grosor de lámina (micrómetros)	330	330	330	330	330	330
VI (dl/g)	0,694	0,695	0,700	0,701	0,677	0,661
Color (L)	91,16	92,12	91,78	91,89	90,89	91,11
(a)	-0,48	-0,49	-0,55	-0,76	-0,68	-0,12
(b)	+1,10	+1,21	+1,12	+1,21	+1,42	+1,39
Turbidez (%)	2,1	2,0	1,9	2,0	2,3	2,2
OTR cc/m <sup>2</sup> /24 h/atm	2,8	2,6	2,0	1,90	1,88	1,90
Aspecto de la lámina	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno
Contenido de PET (% en peso)	99,1	98,2	98,2	96,4	99,1	99,1

## ES 2 573 121 T3

PET reciclado (% en peso)	85	90	80	90	77	81
% de material distinto de PET (PE/EVOH/PA)	0	0	0	0	0	0
Poliéster-éter (% en peso)	0,9	1,8	1,8	3,6	0,9	0,9
Contenido de Co total (ppm)	12,6	9,1	11,7	8,1	16,8	15,5

### Comentario de los datos comparativos experimentales

5 A partir de la interpretación los resultados de los experimentos descritos en los ejemplos 12-17 puede resumirse lo siguiente:

#### Ejemplos 12-13-14-15-16-17

- 10 - Se obtuvieron láminas con alta transparencia (turbidez por debajo del 8%) sin usar una película de laminación a base de PA y/o EVOH;
- Se obtuvieron láminas con alta transparencia y, al mismo tiempo, una alta barrera frente al oxígeno (OTR < 5 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm);
- 15 - Los ejemplos mostraron la eficacia de la capa "B" de barrera de oxígeno tanto como capa central de la lámina como cuando formaba las capas exteriores de la lámina.
- Los ejemplos mostraron resultados inesperados en lo que respecta a la capacidad de reciclaje. La lámina de tres capas contenía al menos el 77% en peso de PET reciclado. Además, en los ejemplos 16 y 17 fue posible reutilizar material de láminas hechas en el mismo procedimiento de producción en cantidades de hasta el 40%, produciendo así una lámina que tenía las mismas propiedades de barrera, transparencia y ópticas que las láminas originales (ejemplo 12).
- 20

#### Ejemplo 18 (comparativo)

- 25 Producción de un envase cerrado
- A partir de una lámina obtenida según el ejemplo 1, se produjo una bandeja por medio del procedimiento de termoconformación descrito a continuación:
- 30 Temperaturas superiores del horno de calentamiento: 140°C/200°C/220°C/235°C/240°C
- Temperaturas inferiores del horno de calentamiento: 140°C/200°C/220°C/235°C/240°C
- 35 Número de ciclos de moldeo: 18 ciclos/minuto
- Condiciones de molde de conformación: conformación asistida por vacío
- 40 Temperatura del molde: 30°C
- Dimensiones de la bandeja 18 cm x 24 cm x 2 cm de profundidad
- Peso de la bandeja: 16 g
- 45 Entonces se cerró la bandeja con una película superior tal como TER HB50 AF EZ PEEL producida por BEMIS con las siguientes características: 4 capas de PET/PE/EVOH/PE; grosor 35 micrómetros (que consistía en el 42,5% de PET y el 57,5% de PE+EVOH+ADHESIVO); peso de la película 40 g/m<sup>2</sup>; OTR 3 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm.
- 50 El peso de la película aplicada sobre la bandeja era de 1,70 g/m<sup>2</sup>.
- La adhesión entre la bandeja y la película superior era entre la capa exterior de PET de la bandeja y la capa modificada de PET de la película, produciendo así la adhesión de dos materiales del mismo tipo de poliéster.
- 55 Las condiciones de sellado eran: temperatura de sellado 160°C; tiempo de sellado 2 segundos; presión de sellado 1,56 atm.
- Se obtuvo así un envase cerrado formado por una bandeja de PET con OTR <13,2 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm y una película superior con OTR de 3 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm.

Los datos de rendimiento del envase se facilitan en la tabla 5.

Ejemplo 19

5 Producción de un envase cerrado con una película de múltiples capas según la invención

A partir de una lámina obtenida según el ejemplo 13, se produjo una bandeja por medio del procedimiento de termoconformación descrito a continuación:

10 Temperaturas superiores del horno de calentamiento: 140°C/200°C/220°C/235°C/240°C

Temperaturas inferiores del horno de calentamiento: 140°C/200°C/220°C/235°C/240°C

Número de ciclos de moldeo: 18 ciclos/minuto

15 Condiciones de molde de conformación: conformación asistida por vacío

Temperatura del molde: 30°C

20 Dimensiones de la bandeja 18 cm x 24 cm x 2 cm (profundidad)

Peso de la bandeja: 16 g

25 Entonces se cerró la bandeja con la misma película superior que el ejemplo 18, es decir una película tipo TER HB50 AF EZ PEEL producida por BEMIS que tenía las siguientes características: 4 capas de PET/PE/EVOH/PE; grosor 35 micrómetros (que consistía en el 42,5% de PET y el 57,5% de PE+EVOH+ADHESIVO); peso de la película 40 g/m<sup>2</sup>; OTR 3 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm.

30 El peso de la película superior aplicada sobre la bandeja era de 1,70 g/m<sup>2</sup>.

La adhesión entre la bandeja y la película superior es entre la capa exterior de PET de la bandeja y la capa modificada de PET de la película, produciendo así la adhesión de dos materiales del mismo tipo de poliéster.

35 Las condiciones de sellado eran: temperatura de sellado 160°C; tiempo de sellado 2 segundos; presión de sellado 1,56 atm.

40 Se obtuvo así un envase cerrado formado por una bandeja de PET con OTR <5 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm y una película superior con OTR de 3 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm que tenía una barrera frente al oxígeno óptima. La estructura del envase se ilustra esquemáticamente en la figura 2, en la que 10' indica la bandeja y 15' la película superior.

Los datos relativos se facilitan en la tabla 5.

EJEMPLO 20

45 Producción de un envase cerrado con una película de múltiples capas según la invención

La lámina producida según el ejemplo 13 con un grosor 430 micrómetros se sometió a termoconformación según la descripción en el ejemplo 18. Se selló la bandeja resultante con la misma película que en el ejemplo 18. Los datos para el envase en el ejemplo se facilitan en la tabla 5.

50 TABLA 5

Características del envase de los ejemplos 18-19-20

Características/ Unidad de medición	EJEMPLO 18	EJEMPLO 19	EJEMPLO 20
Peso de la bandeja (g)	16	16	20,85
Peso de la película superior (g)	1,6	1,6	1,6
Peso de material distinto de PET en la película superior (g)	0,98	0,98	0,98
Porcentaje de material distinto de PET en el envase (%)	5,51	5,51	4,36
OTR del envase Cc/envase-día	0,81	0,27	0,21
Aspecto del envase	bueno	bueno	bueno

TURBIDEZ %	2,9	2,9	3,1
------------	-----	-----	-----

Ejemplo 21

Producción de una lámina con material triturado a partir del envase del ejemplo 19

- 5 Se trituró el envase (bandeja + película superior) en el ejemplo 19.
- Se realizó el ejemplo 21 en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 12 pero usando para la producción de la capa central de la lámina (B1) una mezcla que consistía en:
- 10 - el 45% de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) con una VI de 0,75 dl/g;
- el 40% de escamas trituradas a partir del envase del ejemplo 19;
- 15 - el 14% de mezcla madre que contiene una sal de cobalto (PET + Co) producida en el ejemplo 10 con una VI de 0,694 dl/g;
- el 1% de poliéster-poliéter producido en el ejemplo 11 con una VI de 0,961 dl/g.
- 20 La lámina final tenía las características facilitadas en la tabla 6.

Ejemplo 22

Producción de una lámina con material triturado a partir del envase del ejemplo 20

- 25 Se trituró el envase (bandeja + película superior) del ejemplo 20.
- Se realizó el ejemplo 22 en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 12 pero usando para la producción de la capa central de la lámina (B1) una mezcla que consistía en:
- 30 - el 45% de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) con una VI de 0,75 dl/g;
- el 40% de escamas del envase del ejemplo 18;
- 35 - el 14% de mezcla madre que contiene una sal de cobalto (PET + Co) producida en el ejemplo 10 con una VI de 0,694 dl/g;
- el 1% de poliéster-poliéter producido en el ejemplo 11 con una VI de 0,961 dl/g.
- 40 La lámina final tenía las características facilitadas en la tabla 6.

TABLA 6

Características de lámina de los ejemplos 21-22

Características/ Unidad de medición	EJEMPLO 21	EJEMPLO 22
Grosor de lámina (micrómetros)	330	330
VI (dl/g)	0,662	0,673
Color (L)	90,88	91,13
(a)	-0,11	-0,29
(b)	+1,23	+1,04
Turbidez (%)	3,8	2,9
OTR cc/envase-día	2,2	2,1
Aspecto de la lámina	bueno	bueno
% de material distinto de PET (PE/EVOH/PA)	2,20	1,74

Comentario de los datos comparativos experimentales

## ES 2 573 121 T3

A partir de la interpretación de los resultados de los experimentos descritos en los ejemplos 18-22 puede resumirse lo siguiente:

### Ejemplos 18-19-20-21-22

- 5
- Fue posible obtener un envase que consistía en una bandeja y una película superior que tiene propiedades elevadas de barrera frente al oxígeno (OTR < 0,2 cc/envase-día), mientras mantiene una transparencia óptima de la bandeja (turbidez < 8%);

10

  - Fue posible obtener un envase cerrado mediante un sellado apropiado usando como materiales de contacto entre la bandeja y la película superior un poliéster o copoliéster con buenas características de capacidad de sellado;

15

  - Fue posible obtener un envase con un contenido de material distinto de PET por debajo del 5%, al mismo tiempo que tenía propiedades de barrera y transparencia adecuadas;
  - Las pruebas experimentales mostraron resultados inesperados en cuanto a la capacidad de reciclaje, ya que fue posible reutilizar cantidades de envase en el mismo procedimiento de producción de hasta el 40% (ejemplos 20 y 21), produciendo una lámina que tenía las mismas propiedades de calidad de barrera, transparencia y ópticas que las láminas originales (ejemplo 13).

20

### Ejemplo 23

#### Producción de una lámina con material triturado a partir del envase del ejemplo 14

- 25
- Las condiciones de funcionamiento fueron las mismas que las del ejemplo 12 pero para la producción de la capa central de la lámina (B) se usó la siguiente mezcla:
- 30

  - el 45% de escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad 1) con una VI de 0,75 dl/g;
  - el 40% de escamas del ejemplo 14;
  - el 14% de mezcla madre que contiene una sal de cobalto (PET + Co) producida en el ejemplo 10 con una VI de 0,694 dl/g;

35

  - el 1% de poliéster-poliéter producido en el ejemplo 11 con una VI de 0,961 dl/g.

La lámina final tenía las características facilitadas en la tabla 7.

#### TABLA 7

#### Características de lámina de los ejemplos 23

Características/ Unidad de medición	EJEMPLO 23
Grosor de lámina (micrómetros)	330
VI (dl/g)	0,657
Color (L)	90,87
(a)	0,22
(b)	+1,82
Turbidez (%)	2,0
OTR cc/m <sup>2</sup> /24 h/atm	2,4
Aspecto de la lámina	bueno
% de material distinto de PET (PE/EVOH/PA)	2,02

#### Ejemplo 24 (comparativo)

#### Producción de una película virgen de PET biorientada de tres capas mediante coextrusión para su uso como película superior de un recipiente

- 50
- Los equipos usados para realizar las pruebas de producción de lámina de PET descritas a continuación

comprendían:

- Extrusora principal: de un solo husillo; diámetro de husillo 60 mm
  - 5 - Husillos de extrusora L/D: 36
  - 5 dosificadores gravimétricos para los diversos componentes de la formulación
  - 1 bomba de engranajes
  - 10 - 1 cambiador de tamices con malla de filtración de 40 micrómetros
  - 1 cabezal plano de 400 mm para la producción de película de tres capas
  - 15 - 1 coquilla, diámetro 500 mm
  - 1 unidad de dirección de máquina MD
  - 1 horno de dirección transversal TD
  - 20 - Extrusora lateral (Coex): diámetro del único husillo 35 mm; husillo L/D 36;
  - 1 boquilla equipada con bloque de alimentación para coextrusión.
  - 25 - Se produjo una lámina formada por 3 capas (A/A/A) consistiendo la central en un PET virgen con una VI de 0,78 dl/g (resina INVISTA calidad 1101) y estando formadas las dos capas laterales por el mismo material. Se alimentó el material a las extrusoras tras secar a 160°C durante 6 horas. Las condiciones usadas durante la prueba fueron:
  - 30 - Extrusora principal para la producción de la capa central: T1 260°C/T2 280°C/T3 280°C/T4 280°C/T5 280°C/T6 280°C/T7 280°C/T de la bomba 2750°C/T del filtro 280°C/T de la boquilla 275°C/ T coquilla 25°DC; caudal de polímero 120 kg/h/rpm del husillo 98
  - Extrusora secundaria Coex para la producción de capas exteriores: T1 255°C/T2-T3-T4-T5-T6 283°C/caudal de polímero 12 kg/h/rpm del husillo 28
  - 35 - La velocidad de la coquilla era de 3 m/min
- Se calentó la colada tras la coquilla hasta una temperatura de 120°C.
- 40 La velocidad de la unidad de rodillo de estiramiento MD era de 9 m/minuto.
- Tras la unidad de estiramiento MD, se calentó la película hasta una temperatura de 125°C y se estiró en el horno de estiramiento TD 3,8 veces. Al final, se estabilizó térmicamente la película a 220°C durante 2 segundos.
- 45 La película tenía un grosor final de 36 micrómetros. Sus características se facilitan en la tabla 8.

#### Ejemplo 25 (comparativo)

- 50 Producción de una película de PET biorientada de tres capas mediante coextrusión que contenía PET reciclado en la capa central para su uso como película superior de un recipiente

Se realizó el ejemplo 25 en las mismas condiciones de funcionamiento que el ejemplo 24 pero usando para la producción de la capa central escamas de PET del circuito de reciclaje (PETALO DENTIS calidad A) con viscosidad intrínseca de 0,742 dl/g. La película final tenía las características facilitadas en la tabla 8.

#### Ejemplo 26

- 60 Producción de una película de PET orientada de tres capas A/B/A para su uso como película superior de un recipiente

Se produjo una película formada por 3 capas A/B/A en una razón de porcentaje en peso de de 5/90/5. Las capas "A" exteriores de la lámina consistían en PET virgen con una VI de 0,78 dl/g (resina INVISTA calidad 1101).

- 65 La capa (B) central tiene la siguiente composición:

- el 85% de escamas de PET virgen con una VI de 0,75 dl/g (resina INVISTA calidad 1101);
- el 14% de mezcla madre que contiene una sal de cobalto (PET + Co) producida en el ejemplo 10 con una VI de 0,694 dl/g;
- el 1% de poliéster-poliéter producido en el ejemplo 11 con una VI de 0,961 dl/g.

Se alimentaron los materiales a las respectivas extrusoras con secado preliminar a 160°C durante 6 horas. Las condiciones de procesamiento usadas durante la prueba son las mismas que las facilitadas en el ejemplo 24.

La película biorientada final tenía las características facilitadas en la tabla 8.

Ejemplo 27

Producción de una película de PET orientada de tres capas B/A/B para su uso como película superior de un recipiente

Se realizó el ejemplo 27 en las mismas condiciones que el ejemplo 24 pero usando una composición diferente de las 3 capas B/A/B, cuya razón siguió siendo del 5/90/5%. La capa A interna estaba formada por un PET virgen con una VI de 0,78 dl/g (resina INVISTA calidad 1101) mientras que las capas B exteriores consistían en una mezcla de productos, concretamente:

- el 25% de escamas de PET virgen con una VI de 0,75 dl/g (resina INVISTA calidad 1101);
- el 65% de mezcla madre que contiene una sal de cobalto (PET + Co) producido en el ejemplo 10 con una VI de 0,694 dl/g;
- el 10% de poliéster-poliéter producido en el ejemplo 11 con una VI de 0,961 dl/g.

Se alimentaron los materiales a las respectivas extrusoras con un secado preliminar a 160°C durante 6 horas. Las condiciones usadas durante la prueba fueron las mismas que las facilitadas en el ejemplo 24. La película biorientada final tenía las características facilitadas en la tabla 8.

TABLA 8

Características de película biorientada de los ejemplos 24-25-26-27

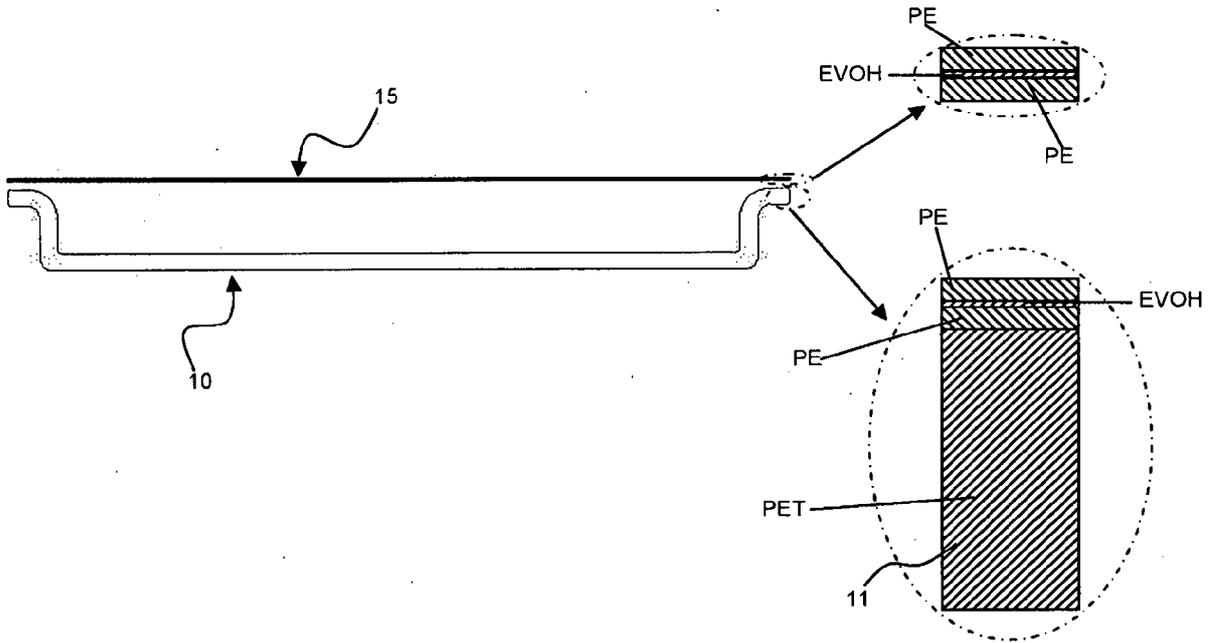
Características/ Unidad de medición	EJEMPLO 24	EJEMPLO 25	EJEMPLO 26	EJEMPLO 27
Grosor de película (micrómetros)	36	36	36	36
VI (dl/g)	0,712	0,700	0,693	0,698
Color (L)	94,17	92,98	92,66	91,62
(a)	-0,75	-0,98	-0,36	-0,33
(b)	-3,11	-2,02	-2,99	-2,87
Turbidez (%)	1,9	2,1	1,8	1,9
OTR (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /24 h/atm)	40	40	3,2	3,5
Aspecto de la lámina	bueno	bueno	bueno	bueno
Orientación de la película	3 x 3,8	3 x 3,8	3 x 3,8	3 x 3,8

Las características de la película orientada de tres capas según los ejemplos 26 y 27 garantizaron una buena barrera frente al oxígeno combinada con una baja turbidez y un buen aspecto general. Por tanto, la película que tenía un grosor de 36 micrómetros era adecuada para su uso como película superior de un recipiente según la invención, permitiendo la producción de un envase con un contenido de PET superior al 95% en peso.

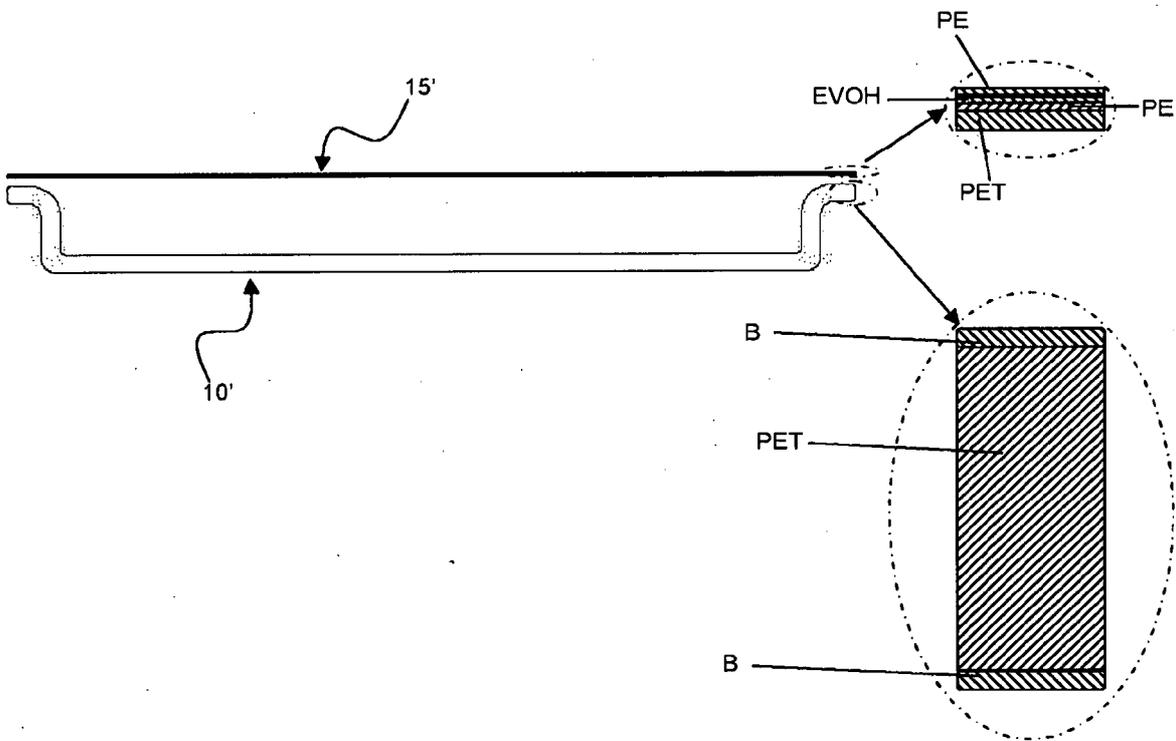
**REIVINDICACIONES**

1. Película de múltiples capas hecha de material termoplástico reciclable que comprende al menos tres capas, caracterizada porque al menos una capa (A) de dichas tres capas consiste esencialmente en PET amorfo no orientado y está combinada con al menos una capa (B) de barrera que comprende PET amorfo no orientado, una sal de un metal de transición y un poliéster-éter oxidable, en la que:
  - i) dicha capa (A) de PET amorfo no orientado forma cada una de las capas externas de dicha película de tres capas y la capa central está formada por dicha capa (B) de barrera (estructura A/B/A); o
  - ii) dicha capa (A) de PET amorfo no orientado forma la capa central de dicha película de tres capas y cada una de dichas capas externas está formada por dicha capa B de barrera (estructura B/A/B);
 siendo la razón en peso entre dicha capa central y la suma de dichas capas externas > 1, comprendiendo dicha película de múltiples capas al menos el 95% en peso de PET amorfo no orientado y teniendo una permeabilidad al oxígeno (tasa de transmisión de oxígeno "OTR") de menos de 5 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm.
2. Película de múltiples capas según la reivindicación 1, caracterizada porque dicha capa central es al menos el 70% en peso de la película de tres capas.
3. Película de múltiples capas según la reivindicación 1, caracterizada porque dicha capa central es al menos el 80% en peso de la película de tres capas total.
4. Película de múltiples capas según la reivindicación 1, caracterizada porque en dicha capa (B) de barrera dicho poliéster-éter está presente en una cantidad de desde el 0,3% hasta el 25% en peso de la composición total de la capa (B).
5. Película de múltiples capas según la reivindicación 4, caracterizada porque dicho poliéster-éter está presente en dicha capa (B) en una cantidad de desde el 0,5% hasta el 22% en peso de la composición total de la capa (B).
6. Película de múltiples capas según la reivindicación 4, caracterizada porque dicho poliéster-éter está presente en dicha capa (B) en una cantidad de desde el 0,7% hasta el 20% en peso de la composición total de la capa (B).
7. Película de múltiples capas hecha de material termoplástico reciclable que comprende al menos tres capas, caracterizada porque al menos una capa (A) de dichas tres capas consiste esencialmente en PET y al menos una de dichas tres capas consiste en una capa (B) de barrera que comprende PET, una sal de un metal de transición y un poliéster-éter oxidable, en la que:
  - i) dicha capa (A) de PET forma cada una de las capas externas de dicha película de tres capas y la capa central está formada por dicha capa (B) de barrera (estructura A/B/A); o
  - ii) dicha capa (A) de PET forma la capa central de dicha película de tres capas y cada una de dichas capas externas está formada por dicha capa B de barrera (estructura B/A/B);
 siendo la razón en peso entre dicha capa central y la suma de dichas capas externas > 1, comprendiendo dicha película de múltiples capas al menos el 95% en peso de PET, teniendo una permeabilidad al oxígeno (tasa de transmisión de oxígeno "OTR") de menos de 5 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm, teniendo una turbidez de menos de 10 y estando orientada.
8. Recipiente que comprende una película de múltiples capas según cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
9. Envase que comprende el recipiente según la reivindicación 8 y una película superior termosellable sobre dicho recipiente.
10. Envase según la reivindicación 9, caracterizado porque dicha película superior comprende una capa de PET en contacto con dicho recipiente.
11. Envase según la reivindicación 10, caracterizado porque la cantidad de PET es ≥ 93% en peso y dicha película superior tiene una permeabilidad al oxígeno (tasa de transmisión de oxígeno "OTR") de menos de 5 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm, lo más preferiblemente menos de 3 cc/m<sup>2</sup>/24 h/atm.
12. Envase según la reivindicación 11, caracterizado porque dicha película superior es una película de tres capas según la reivindicación 7.

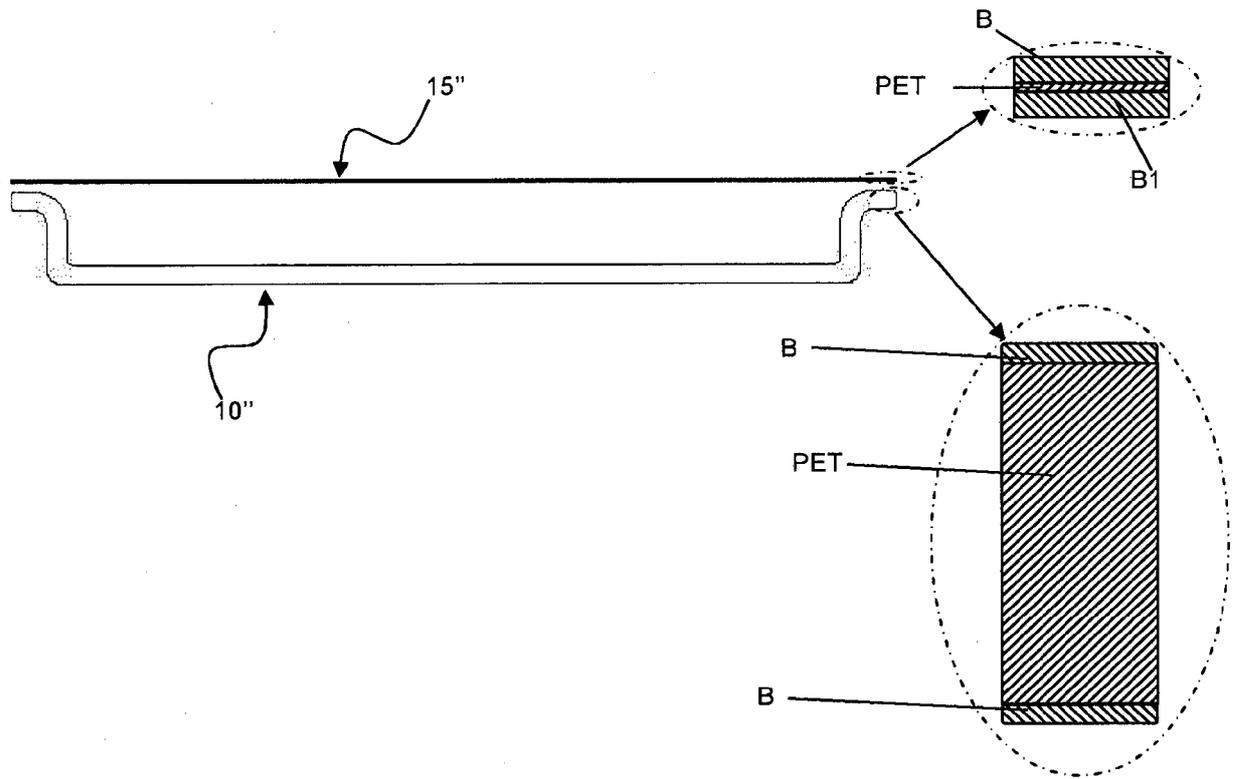
13. Procedimiento para producir una película de múltiples capas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:
- 5 a) moler un material de partida que comprende envases y/o artículos conformados que comprenden películas de múltiples capas según la reivindicación 1;
- b) alimentar el material de partida molido sin ninguna etapa de secado a una línea de coextrusión para producir al menos una película de tres capas;
- 10 c) extruir el material desde una extrusora principal para formar la capa central de una película de múltiples capas y simultáneamente retirar el agua a través de orificios de ventilación en la extrusora, estando dichos orificios en comunicación con una bomba de vacío;
- 15 d) extruir materiales formando dos o más capas exteriores desde dos o más coextrusoras;
- e) suministrar dichos materiales desde dicha extrusora principal y dicha coextrusora a un único cabezal de extrusión para formar una película de múltiples capas, en la que las capas individuales se unen térmicamente entre sí sin el uso de adhesivos o capas de adhesión;
- 20 f) enfriar dicha película de múltiples capas sin conferir ninguna orientación.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque dicho vacío en dichos orificios de ventilación de dicha extrusora principal es de menos de 50 mbar, preferiblemente menos de 10 mbar.
- 25



**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**