

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 358**

51 Int. Cl.:

**B29C 49/06** (2006.01)

**B65D 1/02** (2006.01)

**C08L 67/02** (2006.01)

**B29C 49/22** (2006.01)

**B29C 47/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2007 E 07719204 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2035209**

54 Título: **Preforma y recipiente para productos radiosensibles y método para su fabricación**

30 Prioridad:

**04.05.2006 BE 200600262**

**18.05.2006 BE 200600283**

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

**05.10.2016**

73 Titular/es:

**RESILUX (100.0%)  
DAMSTRAAT 4  
9230 WETTEREN, BE**

72 Inventor/es:

**DIERICK, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

**ESPIELL VOLART, Eduardo María**

**ES 2 585 358 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****PREFORMA Y RECIPIENTE PARA PRODUCTOS RADIOSENSIBLES Y MÉTODO PARA SU FABRICACIÓN**

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a recipientes para contener productos que son sensibles a la radiación, especialmente a la luz, esencialmente de la industria de la alimentación, más particularmente leche y demás productos lácteos, incluyendo nutrientes y productos lácteos enriquecidos o que contienen fruta.

La presente invención también se refiere a una preforma, que sirve como un producto semielaborado, para crear dichos recipientes, que consiste en al menos una capa base fabricada de un material de plástico primario, con una cierta cantidad de aditivos incorporados en el mismo.

15 Antecedentes de la invención

Los recipientes de plástico incluyendo botellas fabricadas de poliésteres y, en particular, polietilentereftalato (PET) se emplean cada vez más para el envasado de comida y bebidas. Los recipientes de PET se usaban originalmente para bebidas carbonatadas, tal como agua con gas. Desde entonces han ganado un considerable terreno en todas las áreas del sector de la alimentación, tal como las bebidas, incluyendo la leche.

El polietilentereftalato es un excelente material para el envasado de leche pasteurizada, que no se mantiene mucho tiempo y se distribuye y mantiene en frío, con un periodo de caducidad de 7-10 días. Sin embargo, la ausencia de una barrera contra la luz incorporada que se extienda por todo el recipiente impide enormemente el uso de formulaciones de plástico totalmente de PET para el envasado de leche esterilizada, a temperatura ultra elevada (UHT), de larga duración, que se mantiene durante 4-6 meses a temperatura normal.

Uno de los problemas con la leche y productos lácteos radica generalmente en su naturaleza inestable. El hecho es que pueden ser atacados por efectos externos indeseados que forman parte de las condiciones predominantes en los entornos. Sus propiedades de mantenimiento, por lo tanto, dependen en gran medida de la manera en la que se envasan.

Debido a la ausencia de protección contra la luz en las unidades de envasado existentes, la leche en las mismas experimenta foto-oxidación. Esto provoca sabores desagradables no deseados asociados con la acción de la luz. También se ataca fácilmente a la riboflavina (vitamina B2), y también lo son algunas de las otras vitaminas y nutrientes, que de manera similar experimentan foto-degradación ante la presencia de luz.

Se sabe bien que la leche se degrada por exposición a la luz visible y también a la invisible, principalmente en el intervalo de longitud de onda entre 200 y 550 nm. Por lo tanto debe protegerse a toda costa contra la luz dañina de tales longitudes de onda para garantizar que la calidad de la leche se conserva durante todo el periodo de caducidad planificado para la misma.

En el caso de productos que contienen nutrientes adicionales que son sensibles al oxígeno, la penetración de este último debe también reducirse tanto como sea posible para detener el deterioro de la calidad. Por lo tanto, deben desarrollarse envases para leche UHT para prevenir la penetración tanto de la luz visible como de la radiación UV. Por lo tanto, se han introducido envases de cartón multicapa con una barrera total contra la luz, así como papel de aluminio para evitar la penetración de oxígeno. Sin embargo, las cualidades de mantenimiento de los contenidos de estos envases después de su apertura dejan algo que desear, debido al cierre de estas unidades de envasado.

45 Técnica anterior

El documento japonés JP 55 117632 A de MITSUBISHI RAYON describe un recipiente de plástico con un cuello transparente y un cuerpo opaco, de modo que no todas sus partes tienen la misma opacidad, y la barrera contra la luz no está presente por todo el recipiente, es decir, no se extiende sobre la sección del cuello. Además, estos recipientes están concebidos solo para cosméticos.

El documento EP 0 273 681 A2 de MOBIL OIL CORP describe un proceso para preparar películas de polímero que se vuelven brillantes cuando se incorporan altos porcentajes de aditivos de hasta el 30 %, para garantizar la opacidad necesaria en el producto final, pero no tienen una forma tridimensional definitiva y en realidad no tienen tan siquiera una forma propia en absoluto. Además, la concentración de aditivos en las mismas es bastante alta. También se subraya en este punto que el aditivo debe tener una temperatura de transición vítrea  $T_g$  más alta y una temperatura de fusión  $T_m$  más alta que el polímero base usado como material primario, que es una precondition establecida para ser capaz de mantener la mezcla en el estado fundido. Por supuesto esto es una limitación significativa, ya que el material debe fundirse inevitablemente durante su procesado. Además, este documento no proporciona información sobre la especificidad conectada con la forma tridimensional bien definida del objeto concebido en este punto.

El documento US 4 410 482 A de SUBRAMANIAN PALLATHERI describe sin embargo botellas extruidas y sopladas preparadas con mezclas de polímeros, pero de nuevo se usan altos porcentajes, de hasta el 40 %, de aditivos, es decir, incluso más que en el caso descrito anteriormente.

El documento EP 0 974 438 A1 de TEIJIN Ltd describe sin embargo mezclas de polímeros, pero concebidas para recipientes transparentes, cuyas propiedades de barrera contra la luz parecen ser insatisfactorias, o al menos requieren de una considerable mejora.

El documento US2006/029822 A1 de BROWN divulga sin embargo una preforma de botella útil para el envasado de líquido tales como leche, otros productos lácteos y similares, con una estructura tal como (PET pigmentado) / ídem EVOH + TiO<sub>2</sub> + colorantes líquidos) / PET pigmentado.

El documento de Yoshino EP0055595 se refiere al uso de botellas de color y opacas que se producen añadiendo pigmentos de color, para proteger productos sensibles a la luz.

El documento US2005/252879 se refiere al uso de preformas que tienen una raya vertical transparente. Al igual que el último documento japonés, las preformas se hacen de color/color opaco usando material de resina de color. Igual que en el otro documento anterior, este documento no divulga cómo producir las preformas opacas mezclando PET con otro polímero claro a niveles bajos de adición.

En cuanto al documento US2005/170113 de P&G, divulga como producir una preforma con un área sin rellenar que se llena inyectando en otro molde. Se pueden poner diferentes colores en la preforma y botella, siempre que se inyecten desde 2 extrusoras. Este documento también da a conocer cómo lograr preformas de color mezclando pigmentos de color de acuerdo con lo anterior.

En cuanto al documento EP0273897 A2 de Monsanto, se observa que los recipientes son opacos, lo que se debe al hecho de que el PET se ha cristalizado en el proceso de soplado. El PET altamente cristalizado (citado al 55 %) se conoce bien en la bibliografía por ser opaco (bandejas de CPET horneables). Este documento también da a conocer que las preformas son turbias y no opacas debido a la mezcla de polímeros SMA/PET, comparadas con las botellas blancas producidas a partir de estas preformas. Esto es en su totalidad diferente de lo que se reivindica en la presente solicitud, que consiste en preformas opacas que se soplan en botellas opacas, sin pigmentos de color y con porcentajes de adición bajos. La última solicitud de patente también se dirige a un aumento de la rigidez para solicitudes de tipo aerosol, alta rigidez para solicitudes de tipo aerosol, resistencia a alta rigidez y alta temperatura, contrariamente a la presente solicitud.

Este documento, por lo tanto, describe recipientes presurizados de tipo aerosol creados a partir de preformas no opacas que consisten en mezclas de PET y aditivos del tipo de copolímero de estireno anhídrido maleico (SMA), aunque con una concentración todavía alta del último de hasta el 30 %. El objetivo de este aditivo es principalmente hacer que los recipientes de PET resultantes sean más rígidos, de modo que sean capaces de resistir razonablemente las altas presiones utilizadas en los recipientes de tipo aerosol previstos en este punto. Sin embargo, este documento no contribuye a resolver el problema actual sobre la mejora de las paredes de los envases para evitar la luz incidente, que en caso de recipientes corrientes se caracterizan por una forma adecuada en presiones atmosféricas normales de aproximadamente 1 atm. Este documento tampoco describe una preforma opaca.

En cuanto al documento EP0273897 A2 de Monsanto, este indica que los recipientes son opacos, lo que se debe al hecho de que el PET se ha cristalizado en el proceso de soplado. El PET altamente cristalizado (citado al 55 %) se conoce bien en la bibliografía por ser opaco (bandejas de CPET horneables). Este documento también da a conocer que las preformas son turbias y no opacas debido a la mezcla de polímeros SMA/PET, comparadas con las botellas blancas producidas a partir de estas preformas. Esto es en su totalidad diferente de lo que se reivindica en la presente solicitud que consiste en preformas opacas que se soplan en botellas opacas, sin pigmentos de color y con porcentajes de adición bajos. La última solicitud de patente también se dirige a un aumento de la rigidez para solicitudes de tipo aerosol, alta rigidez para solicitudes de tipo aerosol, resistencia a alta rigidez y alta temperatura, contrariamente a la presente solicitud.

Este documento, por lo tanto, describe recipientes presurizados de tipo aerosol formados a partir de preformas no opacas que consisten en mezclas de PET y aditivos del tipo de copolímero de estireno anhídrido maleico (SMA), aunque con una concentración todavía alta del último de hasta el 30 %. El objetivo de este aditivo es principalmente hacer que los recipientes de PET resultantes sean más rígidos, de modo que sean capaces de resistir razonablemente las altas presiones utilizadas en los recipientes de tipo aerosol previstos en este punto. Sin embargo, este documento no contribuye a resolver el problema actual sobre la mejora de las paredes de los envases para evitar la luz incidente, que en caso de recipientes corrientes se caracterizan por una forma adecuada en presiones atmosféricas normales de aproximadamente 1 atm. Este documento tampoco describe una preforma opaca.

En realidad, este documento EP-A2-0 273 897 da a conocer una fuerza aumentada, que se genera por medio de aditivos plásticos con una naturaleza y función bastante diferente y también en cantidades bastante diferentes en comparación con la presente solicitud.

Además, el documento EP-A-0 553 845 divulga un método para fabricar artículos de plástico, con una resina primaria y una resina secundaria incompatible con la primera resina, para lograr lustre y resistencia contra impactos. Da a conocer adicionalmente que en ciertas circunstancias el plástico puede obtenerse completamente opaco, pero entonces el resultado es un lustre que es de peor grado. Esto prueba que los aditivos de plástico no se incorporan para generar la opacidad.

Y finalmente, el documento US 2003/039779 A1 divulga un recipiente multicapa, una capa que consiste en una combinación de PET y poliamida, para conseguir una fuerza de laminación capa a capa y una barrera contra el gas. El documento JP 2004058565 divulga una preforma de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

#### Objetivo de la invención

El objetivo de la presente invención es resolver el problema que consiste en las propiedades de procesado mejoradas que permiten evitar los aditivos de color, incluyendo aditivos que son más adecuados en cuanto a su naturaleza.

#### Sumario de la invención

5

Por lo tanto, en la presente invención se propone una preforma como se define en la reivindicación 1, la reivindicación 6 y la reivindicación 12. Gracias a la preforma propuesta de acuerdo con la invención, puede obtenerse directamente un recipiente opaco, tal como una botella, que protege de manera segura su contenido de radiación externa, especialmente radiación electromagnética y más específicamente luz, ya sea natural o artificial o visible o ultravioleta. Se entenderá que los recipientes corrientes se suponen que tienen paredes rígidas o semirrígidas de una forma predeterminada y que no tienen que cumplir requisitos especiales como aquellos necesarios para altas presiones. Los recipientes propuestos de acuerdo con la invención se destinan para su uso a presiones normales. Por lo tanto, se proponen preformas opacas que sirven como productos intermedios semielaborados que pueden convertirse fácil y directamente en recipientes con propiedades eficientes de barrera contra la luz. En particular, el índice de refracción del material de base primario se modifica en este punto hasta tal punto que la radiación incidente prácticamente no sufre refracción. Como resultado, la bebida o comida mantenida en el recipiente se protege de la luz externa dañina en condiciones operativas normales en cuanto a presión, especialmente contra foto-oxidación y de la degradación posterior de los productos que suceden bajo la influencia de la foto-catálisis.

10

15

20

En una realización preferida de la presente invención, el plástico es PET. De hecho, esta elección de material tiene varias ventajas en las aplicaciones que son relevantes para la invención, incluyendo una gran flexibilidad para diseñar y dar forma al recipiente y una formación de la región de su cuello más fiable, que hace posible beber directamente de la botella sin ningún problema.

25

Los aditivos usados son sustancias poliméricas. Como resultado, pueden formarse recipientes con un efecto nacarado, que garantiza que una parte grande de la luz incidente automáticamente se refleja en su superficie. Además, las paredes del recipiente tienen una gran medida de refracción interna. Estos dos fenómenos -reflexión y refracción- juntos garantizan una barrera considerable a la penetración de luz, que es deseable en el caso de productos sensibles a la luz tal como la leche UHT. Esta última puede, por lo tanto, mantenerse de forma fiable durante periodos largos en condiciones normales, es decir, a temperatura ambiente y en presencia de luz, sin necesitar condiciones de almacenamiento especiales, tal como un lugar oscuro o frío. Por lo tanto, se logra una mejora significativa con respecto a las estructuras de PET existentes, ya que los primeros son particularmente adecuados para mantener los productos a una temperatura normal, que es especialmente ventajoso en el caso de recipientes usados para el envasado de leche UHT, que se mantienen a temperatura ambiente.

30

Otra ventaja es que el bien conocido pigmento blanco, que es más caro, puede reemplazarse por un porcentaje bajo de aditivos poliméricos más baratos, lo que reduce el coste.

35

Los aditivos son polímeros termoplásticos. De esta manera puede lograrse una excelente opacidad en la pared exterior de la preforma, y el material base, generalmente PET, tiene un valor  $T_g$  y  $T_m$  más alto que el aditivo mezclado con el mismo. Gracias a la invención, por lo tanto, se obtiene que se descartan los aditivos de color reemplazándolos por polímeros incompatibles, respectivamente partículas fragmentadas.

40

En particular, los aditivos son poliolefinas. La ventaja de estos es que este material es incompatible con el PET de material base primario, siendo sus índices de refracción muy diferentes de el del PET. Cuando dos polímeros con diferentes índices de refracción se mezclan juntos, producen una mezcla blanca.

Más particularmente, dicho aditivo es polipropileno (PP). De hecho, este material es fácil de dispersar, especialmente en PET, lo que le hace útil cuando la preforma se convierte en el recipiente.

45

La presente invención hace que sea posible obtener una opacidad satisfactoria en la pared externa mezclando los anteriores aditivos poliméricos termoplásticos al PET en una relación de 1:10 en términos de porcentaje de peso.

Lo extraordinario es que el cambio a blanco ya sucede con una cantidad muy pequeña de aditivo de hasta solo el 2 %, que es mucho menor que las cantidades usadas en la técnica anterior. Por otra parte, cuando los aditivos poliméricos están presentes en un porcentaje bastante alto, surgen problemas con la estructura en forma de posible delaminación debido a la incompatibilidad entre los componentes de la mezcla, de modo que es preferible usar porcentajes que no excedan el límite crítico del 10 % o incluso del 8 %, con lo que se mantienen las propiedades mecánicas satisfactorias de la mezcla y, al mismo tiempo, se garantiza un efecto de barrera satisfactorio.

50

En una realización especial de la invención, estos aditivos se introducen en polietilentereftalato en una cantidad de 3-9 %, y especialmente un 5-8 por ciento del peso, que además refuerza el efecto mencionado anteriormente. Una ventaja particularmente destacable en este punto es que es posible lograr recipientes de PET opacos cuyas paredes son blancas y opacas, es decir, tienen una alta densidad de color sin la adición de un pigmento blanco, siendo la densidad de color una medida de la opacidad.

55

Otra ventaja especial destacable obtenida de acuerdo con la invención añadiendo polipropileno es que mejora considerablemente la viscosidad intrínseca (IV) del material de preforma procesado en comparación con aquel convencional, de PET con carga mineral. La viscosidad intrínseca es una medida de la facilidad con la que la preforma puede procesarse en un dispositivo de estirado y soplado que la convierte en el recipiente final. Las preformas opacas con una cantidad bastante alta de pigmento tienen una viscosidad intrínseca significativamente más baja que las preformas corrientes, así que carecen de la fuerza necesaria en la forma fundida durante el proceso de soplado. Esto hace que sea más difícil estirar y soplar la preforma en una botella con las propiedades necesarias, especialmente la distribución del grosor de las paredes necesaria.

60

Por el contrario, las preformas con polipropileno añadido en vez de pigmentos añadidos tienen una alta viscosidad intrínseca y una alta fuerza en el estado fundido, así que son mucho más fáciles de procesar en máquinas de moldeo por soplado y estirado. El resultado directo de esto es que los recipientes con un peso mucho menor pueden fabricarse con aditivos poliméricos que con grandes cantidades de pigmentos de acuerdo con la técnica convencional anterior. Ya que la densidad de polipropileno es un 30 % más baja que la del PET, la mezcla PET-PP es más ligera y el peso de los recipientes también es menor. Así que tanto las preformas como los recipientes obtenidos de esta manera son mucho más ligeros que los convencionales.

Recientemente, se ha introducido una estructura de PET que consiste en una sola capa de una capa de PET blanca opaca pero con una cantidad bastante grande de pigmento, concretamente dióxido de titanio o sulfato de cinc. La desventaja de esta estructura es que es necesaria una carga de pigmento relativamente grande de hasta el 8 %, lo que es un inconveniente para el moldeo por inyección. Otro efecto no deseable sucede en el calentamiento de preformas y su soplado en recipientes. Además, la protección contra la luz lograda en este punto no es satisfactoria. Finalmente, existe un efecto adverso sobre el coste.

Algunas otras unidades de envasado de polietileno conocidas tienen una estructura de tres capas con un inserto de barrera contra la luz proporcionado por una capa de polietileno negro entre dos capas de polietileno blanco, una a cada lado de la misma. También se conoce una estructura de seis capas, que se forma colocando las siguientes capas una sobre la otra: una capa de polietileno blanco, una capa de polietileno negro, un adhesivo, una capa de copolímero de etileno - alcohol vinílico (EVOH), otra capa adhesiva y finalmente de nuevo una capa de polietileno negra, siendo el objetivo proporcionar una barrera tanto para luz como para oxígeno. También se conoce una estructura de PET de tres capas que consiste en una capa de PET negro entre dos capas de PET blanco. En una realización interesante de la invención, el aditivo polimérico se incorpora en una estructura multicapa de este tipo con una capa intermedia de PET negro. Gracias a esta medida, prácticamente toda luz transmitida puede evitarse. Así que la combinación de esta técnica de adición de polímero con una capa central de PET negro en una estructura multicapa tiene una cierta efectividad.

Sin embargo, la desventaja de especialmente las dos primeras estructuras y hasta cierto punto de la última de las estructuras anteriores es que la cantidad de pigmento blanco incorporado en la capa exterior debe ser bastante alta para evitar que el color negro de la capa intermedia brille a través de ella. El hecho es que esto podría provocar una variación del color de la superficie de la botella al gris, lo que dejaría un rastro visible en la pared externa que es visible por el consumidor. Este manchado no es muy deseable. Para evitar esto, los recipientes deben hacerse con una pared exterior blanca que sea lo suficientemente gruesa para ocultar la capa negra interna completamente para hacerla prácticamente invisible. Sin embargo, esto hace que las botellas sean relativamente pesadas y caras, así como difíciles de soplar, ya que debe usarse una cantidad del pigmento blanco bastante alta.

De acuerdo con una realización ventajosa de la presente invención, se propone, por lo tanto, una preforma con una estructura multicapa con una capa intermedia de PET blanco.

En otra realización de la invención, la preforma contiene una cierta cantidad de metal fragmentado en la mezcla anterior, especialmente en forma de polvo y preferentemente en la forma de partículas muy pequeñas con una alta dispersabilidad, de modo que el polvo de metal pueda distribuirse homogéneamente, siendo la cantidad especialmente usada de aproximadamente el 2 % y preferentemente no excediendo del 1 %. Una ventaja útil de esto es que los recipientes resultantes son considerablemente más reconocibles, debido a la presencia de metal en ellos. Esto hace más fácil clasificar los recipientes cuando se reciclan. Además, los recipientes también pueden codificarse de esta manera.

También es posible en este punto lograr un efecto especular particularmente extraordinario en el interior de la pared del recipiente. Esto aumenta el número de posibles aplicaciones para los recipientes con un efecto de barrera contra la luz para incluir tubos de pasta dentífrica y otros cosméticos y para comidas líquidas tales como mayonesa y salsa de tomate, teniendo entonces los recipientes una pared semirrígida, además de los recipientes con una pared rígida mencionados anteriormente.

De acuerdo con una realización extraordinaria adicional de la invención, la superficie de los recipientes de PET puede transformarse cambiando el aspecto nacarado a uno metalizado, especialmente un aspecto metálico plateado, incorporando adecuadamente aditivos durante el soplado de las preformas en recipientes. El aspecto metalizado de la superficie puede atribuirse a una incompatibilidad adicional entre los dos polímeros, lo que a su vez se debe al estirado del material en frío, que hace que la superficie nacarada adicionalmente se vuelva blanca, lo que hace que entonces el efecto nacarado desaparezca o se reduzca, creando un aspecto metálico como de espejo en el producto procesado.

La presente invención también se relaciona con un proceso para hacer recipientes opacos, incluyendo recipientes de poliéster multicapa, mediante preformas opacas por moldeo por inyección y mediante co-inyección, seguido por el soplado de las preformas a recipientes.

Esto implica la preparación de una composición inmiscible que es naturalmente blanca, es decir, blanca sin ningún pigmento. La inmiscibilidad se manifiesta en la orientación de la preforma cuando se sopla en un recipiente, ya que la superficie del material se cambia de tener un aspecto blanco a tener uno nacarado, al menos en las regiones donde la preforma se estira.

Los datos de transmitancia de la luz puede además mejorarse añadiendo una pequeña cantidad de colorantes a la mezcla de PET/PP, habitualmente de aproximadamente el 2-4 % en peso o aproximadamente el 5-8 % en peso, de acuerdo con si el recipiente tiene una estructura multicapa o de una sola capa, respectivamente. Esto da resultados que son directamente visibles a simple vista.

De acuerdo con una realización extraordinaria adicional de la invención, tanto el acabado nacarado como el metalizado

pueden colorearse cambiando el blanco base o bien añadiéndole pigmentos de PP de color o usando una capa intermedia de color en el caso de una estructura multicapa.

Otras características y propiedades de la preforma, el recipiente y el proceso surgirán de la siguiente descripción de algunas realizaciones de la invención, que se ilustran con la ayuda de los dibujos adjuntos.

5

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una sección transversal esquemática de una preforma, tomada a lo largo de su eje longitudinal de acuerdo con una primera realización de la invención.

10

La Figura 2 muestra una sección transversal esquemática de una preforma, también tomada a lo largo de su eje longitudinal de acuerdo con una segunda realización de la invención.

La Figura 3 representa a un alzado frontal de una primera realización de un recipiente de acuerdo con la invención.

La Figura 4 es un alzado frontal de una realización adicional de un recipiente de acuerdo con la invención.

15

Las Figuras 5 a 9 muestran un primer conjunto de gráficos basados en las mediciones de propiedades de barrera contra la luz y algunos parámetros relacionados.

Las Figuras 10 a 21 muestran un segundo conjunto de gráficos basados en las mediciones de propiedades de barrera contra la luz y algunos parámetros relacionados en el caso de preformas de una sola capa representadas en la Figura 2.

Las Figuras 22 a 24 muestran un tercer conjunto de gráficos basados en las mediciones de propiedades de barrera contra la luz y algunos parámetros relacionados en el caso de preformas multicapa representadas en la Figura 1.

20

#### Descripción

Esta invención en este punto se refiere generalmente a preformas y recipientes que son opacos y destinados para contener productos que son sensibles a la radiación y especialmente luz, tales como leche, productos lácteos, zumos de frutas y las denominadas bebidas funcionales con nutrientes, las cuales por lo tanto pueden protegerse de manera efectiva de la foto-oxidación y de la degradación de los contenidos basada en la foto-oxidación.

25

La Figura 1 muestra una preforma 10 con una pared 7 y un cuello 8 en sección transversal tomada a lo largo del eje longitudinal  $\ell$ . Esta es una estructura de tres capas que consiste en un material base que está compuesto de un plástico primario, que forma una capa externa 1 y una capa interna 3, con una capa intermedia 2 entre ellas, que consiste en un plástico secundario. El plástico primario es ventajosamente polietilentereftalato, y el plástico secundario también puede ser polietilentereftalato. La capa base primaria tiene un aspecto blanquecino y opaco, de tal manera que refleja una gran parte de la radiación incidente, especialmente luz cuando incide en la pared como se muestra por la flecha  $v_1$ . La capa externa 1 se hace opaca añadiendo un aditivo polimérico termoplástico 5 al PET en una cantidad de incluso solo desde el 1 % en peso hacia arriba, mostrado en este punto mediante cuadrículas. La capa externa 1 por lo tanto forma una barrera contra la luz efectiva, cuyo efecto de bloqueo de la luz puede aumentarse adicionalmente si se necesita mediante la capa intermedia 2 que está aguas abajo.

30

Dicho aditivo polimérico termoplástico 5 es preferentemente polipropileno. Puede mezclarse con PET en una cantidad del 1-10 % en peso, si es necesario del 5-8 % en peso.

35

En uno de los ejemplos, la capa intermedia 2 que contiene polipropileno puede ser completamente negra, de tal forma que cualquier rayo que pueda haber atravesado la capa externa 1 de la preforma es absorbido por la capa intermedia 2, que tiene una alta capacidad de absorción de radiación y actúa como un filtro de radiación aguas abajo con prácticamente una función total de bloqueo de radiación, de modo que prácticamente ningún rayo puede penetrar más allá de la capa intermedia 2, como resultado de lo cual el contenido del recipiente ya no es atacado por la radiación externa. Esto se indica esquemáticamente en la Figura 1 mediante las flechas  $v_1$  y  $v_2$ , respectivamente.

45

Esta realización es particularmente útil cuando la preforma tiene que soplarse en un recipiente y, especialmente, en una botella para leche UHT. En este caso, la capa intermedia 2 también actúa como una barrera contra gas, además de evitar la luz absorbiéndola, con lo que el oxígeno que penetra desde el exterior es, por lo tanto, también absorbido por la misma, de tal manera que la leche no es atacada por dichas partículas de oxígeno externas. Este efecto de barrera contra gas, por lo tanto, se combina en este punto con la acción de barrera contra la luz de las capas exterior e interior 1 y 3.

50

La ventaja general de una estructura multicapa es que sustancias externas no deseadas que pueden penetrar a través de la capa exterior 1 se bloquean finalmente mediante la capa intermedia 2, que actúa como una barrera de exclusión, que proporciona seguridad extra.

Para optimizar la estructura, la capa intermedia 2 puede cambiarse de negro a gris con la ayuda de polipropileno, o a otros colores que se soportan en gris, con la ayuda de polipropileno, para garantizar la misma exclusión de luz máxima.

55

La cantidad de aditivos 5 en la capa intermedia 2 puede aumentarse a niveles muy altos en comparación con la situación normal, ya que la capa intermedia, con por ejemplo aproximadamente solo el 10 % del grosor total, no afecta a las características mecánicas del recipiente y así no influye ni a los moldes soplados usados para las preformas, ni a su co-inyección. Estas características vienen principalmente de la capa interior 3 y la capa exterior 1, que juntas constituyen aproximadamente el 90 % de la estructura de tres capas 10.

60

Además, una pluralidad de otros aditivos colorantes y colorantes pueden incorporarse en la capa intermedia 2 más fácilmente que en las situaciones habituales con PET, ya que se pueden usar temperaturas de inyección más bajas para la capa intermedia que para la capa exterior 1 y la capa interior 3. Esto abre un abanico muy amplio de posibilidades para la incorporación de otro y/o más aditivos, particularmente en la capa intermedia, que no sería posible con

preformas con estructura de una sola capa.

Con un color más pálido para la capa intermedia, se necesita una cantidad más pequeña de aditivos colorantes en la capa exterior, que tiene una función de cobertura, ya que un color más pálido es más fácil de ocultar por una capa exterior blanca. Esto tiene un efecto bastante favorable reduciendo el coste y mejorando la facilidad para soplar la preforma 10. Por lo tanto es posible usar preformas opacas con una pared gruesa, que de otra forma no sería posible en condiciones normales.

Además, el color de la capa intermedia 2 y el color de la capa exterior 1 pueden combinarse y ajustarse entre sí si el color necesario de la superficie exterior no es blanco, tales como azul, rojo, dorado, amarillo o naranja, etc. Tales situaciones pueden surgir de los requisitos comerciales para el reconocimiento de dichos recipientes, en los que el PET es un buen material base ya que ofrece numerosas posibilidades a este respecto, incluyendo una gran variedad de diseños y formas para los recipientes. La combinación de color mencionada anteriormente puede utilizarse al máximo haciendo la capa exterior 1 transparente pero de color, de este modo proporcionando opciones adicionales usando cualquier posible combinación de color necesaria. Esto también mejora las propiedades de barrera contra la luz.

Los siguientes ejemplos ilustran las mejoras adicionales en las propiedades de barrera de la pared del recipiente, no solo contra la luz sino también contra el oxígeno. Puede incorporarse una barrera contra oxígeno adicionalmente mejorada, que va más allá del PET corriente, para el envasado de productos lácteos sensibles al oxígeno que contienen nutrientes básicos como tales como vitaminas, proteínas, carbohidratos, almidón, ácidos grasos esenciales, etc. Esto puede lograrse incorporando a la capa intermedia 2 materiales con propiedades de barrera mejorada, tales como plásticos de barrera alifáticos o aromáticos, nailon y poliésteres aromáticos tales como por ejemplo:

- 2,6-polietilennaftalato (PEN)
- ionómero de polietilentereftalato (PETI)
- polietilenimina (PEI)
- 2,6-dicarboxilato de politrimetilennaftaleno (PTN) y
- copolímero de polietilentereftalato - polietilennaftalato (PETN).

Como alternativa, el mismo objetivo también puede lograrse añadiendo un eliminador de oxígeno, tales como un poliéster oxidable o un nailon oxidable.

Esto puede lograrse aún mejor incorporando tanto un material con propiedades de barrera mejoradas como un eliminador de oxígeno, de modo que el interior del recipiente no solo está protegido de la luz sino también del oxígeno.

De esta manera, la incorporación de aditivos poliméricos en el material base de PET en combinación con el uso adicional de aditivos de color en ambas estructuras multicapa y de una sola capa pueden dar lugar a una gran variedad de efectos de color combinados que no solo garantizan las propiedades de barrera contra la luz deseable técnicamente sino también ofrece ventajas visuales que facilitan la identificación del producto.

Por otro lado, una estructura de una sola capa 40 es satisfactoria para algunas aplicaciones en el sector lácteo, especialmente para productos derivados de la leche, donde la acción de degradación del oxígeno es menos crítica.

Dicha estructura de una sola capa se muestra en la Figura 2. En estas aplicaciones puede usarse cualquier color y una botella de leche de una sola capa puede hacerse mediante la adición de los pigmentos de color y materiales colorantes necesarios.

La Figura 3 muestra la vista frontal de un recipiente de la botella tipo 20 obtenido estirando y soplando una preforma 10 o 40 del tipo mostrado en las Figuras 1 y 2. La pared externa 21 es visible y tiene un aspecto especial 22 indicado en este punto mediante un punteado ligero. Este efecto extraordinario es provocado por un aspecto nacarado 22 que la botella 20 presenta al consumidor, haciéndola no solo particularmente atractiva sino también más fácil de reconocer. El efecto nacarado se promueve mediante el estirado biaxial de la preforma, es decir, su estirado tanto en la dirección radial como en la longitudinal, y mediante el soplado de la preforma para formar el recipiente. Este efecto nacarado se logra de la delaminación que sucede en los materiales base primarios y aditivos poliméricos unidos mutuamente pero inmiscibles, en los que su inmiscibilidad es a su vez debida a su incompatibilidad mutua. Por lo tanto, es la elección con pleno conocimiento de materiales incompatibles como constituyentes de la mezcla de plásticos que crean los sorprendentes efectos nacarados.

Este efecto nacarado 22 no solo es una ventaja en la presentación del producto sino también sirve a un propósito técnico haciendo la superficie externa 21 resultante bastante reflectante. Por lo tanto, la superficie resultante ya tiene una de las tres propiedades fundamentales que caracterizan una barrera contra la luz, que son baja transmisividad, alta capacidad de absorción y alta reflectividad.

Lo que es ingenioso en este punto es que este efecto nacarado 22 produce un brillo blanco si se elige un polímero especial y se mezcla con el PET. Pueden obtenerse propiedades de barrera satisfactorias incluso sin la adición de ninguna materia colorante, en particular una blanca. Por lo tanto, el aspecto nacarado 22 pálido blanquecino puede aun así obtenerse estirando el plástico sin el uso de ninguna materia colorante.

Sin embargo, las propiedades de barrera pueden además promoverse mediante la adición de una pequeña cantidad de colorantes, habitualmente aproximadamente tan solo el 2-4 % en peso, o aproximadamente el 5-8 % en peso, de acuerdo con si el recipiente tiene una estructura multicapa o una de una sola capa. Esto es una ventaja considerable desde el punto de vista técnico, ya que la adición de colorantes provoca problemas cuando una preforma se sopla en una botella. Cuanto más pigmento contiene, más difícil es el proceso de soplado. El valor crítico situado por encima del 8 % para pigmentos de color es un valor límite por encima del cual el soplado de preformas en botellas se vuelve considerablemente difícil.

Se ha mostrado experimentalmente que la pared 21 puede reflejar hasta el 92 % de la luz incidente incluso sin el uso de colorantes, sino incorporando solo aditivos poliméricos, que es más que suficiente para un gran abanico de

aplicaciones, tales como botellas de funda, donde la funda impresa puede dibujarse con prácticamente cualquier diseño en un recipiente de este tipo. Esta es, por lo tanto, una característica fundamental que es propia del presente recipiente. Una ventaja adicional radica en el soplado más fácil de la preforma a un recipiente, debido a la posible ausencia de pigmentos de color, que solo hacen más difícil el soplado. Además, las propiedades mecánicas del material no se disminuyen en este punto como pasa inevitablemente cuando se añaden colorantes. Además, la estabilidad térmica de la preforma es mejor, por lo que el último se mantiene estable a temperaturas considerablemente más altas.

Además, la ausencia o al menos la muy reducida presencia de pigmentos, que son relativamente más pesados que los aditivos poliméricos, indican que el recipiente así formado es muy ligero, con una reducción de hasta el 20 % en peso más ligera, mientras conserva un índice de reflexión de más de 92, junto con la posibilidad de usar equipos de soplado habituales.

Sin embargo, no puede esperarse una mejora en las propiedades de barrera contra la luz para una estructura multicapa en comparación con una de una sola capa si no se incorporan colorantes a la misma. Así que el uso de una estructura multicapa solo es razonable si están presentes colorantes. En la ausencia de colorantes, será suficiente la estructura de una sola capa más barata. Para estructuras de este tipo, tal como la mostrada en la Figura 2, los pigmentos son, por lo tanto, usados en cantidades relativamente pequeñas, aunque sin exceder el valor límite crítico para el soplado.

Se forman termoplásticos aditivos poliméricos adicionales mediante aditivos de polietileno, en particular los denominados polietileno de alta densidad conocido como HDPE, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE) y polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE). Deben considerarse adicionalmente copolímeros de acetato de poliolefina, tales como metilo (EMA), etilo (EEA), acetato de vinilo (EVA), copolímeros de polietileno de alcohol vinílico (EVOH), poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), polietilentereftalato (PET), polietilenisofталato (PEI), polibutilentereftalato (PBT), polietilennaftalato (PEN), politrimetilennaftalato (PTN), politrimetilenoisofталato (PTI), politrimetilentereftalato (PTT), copolímeros de ácido ftálico, policarbonato (PC), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), poliamida 6 (PA6), poliamida 66 (PA 6,6).

La Figura 4 muestra una variante de la botella 30, donde las zonas sombreadas 31 más oscuras indican un aspecto metalizado 32 del recipiente.

Dicho efecto nacarado 22, respectivamente efecto metalizado 32, que se deben a la adición de un aditivo polimérico al plástico base primario, tienen la ventaja intrínseca para productos sensibles a la luz, tal como la leche UHT, que la superficie 21 o 31 del recipiente 20 y 30 que contienen la leche refleja una proporción sustancial de la luz incidente de manera natural. Además, la pared del recipiente tiene una gran cantidad de refracción interna. Estos dos fenómenos mutuamente combinados para reducir o incluso prevenir la penetración de la luz.

### Ejemplos

En una comparación típica, una botella multicapa de un litro con la estructura PET blanco - PET negro - PET blanco pesa 26 gramos cuando se forma con aditivos poliméricos de acuerdo con la invención y 32 gramos cuando se forma mediante la técnica tradicional usando una gran cantidad de pigmento, lo que indica un ahorro de aproximadamente el 25 % del material, es decir, una cantidad considerable.

### Experimentos

Dichas propiedades de barrera contra la luz y dichos tres parámetros - transmisión, absorción y reflexión - se determinaron experimentalmente por medio de un espectrofotómetro del tipo "datacolor" 650<sup>TM</sup> usado habitualmente para este propósito, y los datos obtenidos se usaron para construir los gráficos mostrados en las Figuras 5-9.

Los gráficos en las Figuras 5 y 6 muestran la transmisión de radiación que incide en el recipiente como una función de su longitud de onda  $\lambda$  en el caso de una estructura de una sola capa que contiene el 5 % de polipropileno en el primer caso (véase la Figura 5) y una estructura que contiene el 10 % de polipropileno en el segundo caso (véase la Figura 6). En el caso de la transmisión de luz, la Figura 5 muestra que se observa un efecto de bloqueo de la luz extremadamente fuerte cuando se añaden aditivos de polipropileno al PET como el plástico primario sin ningún aditivo de color o colorantes. En la Figura 6, que muestra la reflexión, se puede observar la alta reflectividad, causada por el aspecto nacarado de la superficie de la pared del contenedor tras estirar la preforma de PET/PP original a la misma.

Las Figuras 7 y 8 muestran de manera similar la transmisión y reflexión de estructuras multicapa formadas con la adición de un 10 % de aditivos de propileno y además con la adición en la cantidad de un 2 % de un colorante blanco en la capa exterior 1 y con un 2 % de un colorante negro en la capa intermedia 2. Ambas Figuras 7 y 8 indican el gran efecto en la transmisión que se genera por la incorporación de una capa negra como capa intermedia, garantizando la total exclusión de la luz. En cuanto a la reflectividad mostrada en la Figura 8, puede observarse el efecto de reflexión de la superficie externa nacarada de la pared, tal y como se indicó en el caso de la estructura de una capa representada en las Figuras 5 y 6, y en parte por la refracción interna de la luz.

Las mediciones que se efectúan en una botella de una sola capa indican que la luz transmitida se reduce a solo el 5 %, que es un resultado excelente comparado con el PET, que no se completa con aditivo de polipropileno y sin colorantes blancos, como se establece en lo sucesivo, especialmente en conexión con las Figuras 10-11.

Si el recipiente está formado solo del plástico primario PET, se puede observar que se transmite hasta aproximadamente el 90 % de la luz.

La Figura 11 se refiere al caso cuando se añade el 2 % de los aditivos en forma de polipropileno al material base primario. De este gráfico puede concluirse que incluso una cantidad tan moderada de aditivos de polipropileno provoca



una reducción significativa en la cantidad de luz que se permite a través.

Puede observarse en la Figura 12 que muestra la adición de polipropileno hasta el 5 % que los rayos de luz transmitidos a través de la pared del recipiente se limitan adicionalmente al 15 %.

5 Puede deducirse de la Figura 13 que una transmisión de luz se limita a tan solo el 5 % cuando se añade la misma cantidad adicional de aditivos de polipropileno del 5 % dando una cantidad total del 10 % de PP. Por lo tanto, llama la atención que la exclusión de la luz no es lineal con la adición de aditivos de polipropileno, sino que en su lugar disminuye relativamente más rápido. Por ejemplo, se podría afirmar cuando se comparan las Figuras 11 y 13 que cinco veces más aditivos corresponden a diez veces menos transmisión de luz. Una conclusión en este punto es entonces que añadir aditivos de polipropileno hasta el 10 % hace que la transmisión de luz disminuya un 95 %, que es, por lo tanto, un resultado bastante extraordinario.

10 Se expone en lo sucesivo en el presente documento un grupo de ensayos adicional mostrado en las Figuras 14 a 17. En este grupo un 5 % de aditivos de polipropileno se añaden respectivamente al material base primario de PET, con una adición adicional de colorantes blancos en una cantidad comprendida entre el 2 % y el 8 % respectivamente, con cada vez un aumento del 2 %, es decir, 4 y 6 % de blanco respectivamente. Los gráficos en la Figura 14 muestran que la adición de un 2 % de colorantes reduce la transmisión de rayos de luz a aproximadamente un 2 %, mientras que en la adición de colorantes que se dobla al 4 %, la transmisión de luz se reduce la mitad a aproximadamente un 1 % como se desprende de la Figura 15.

15 Multiplicando los colorantes tres veces hasta un 6 % provoca una reducción adicional de la luz a aproximadamente tan solo un 0,3 % como se muestra en la Figura 16.

20 La Figura 17 muestra la adición máxima de blanco de acuerdo con los ensayos presentes en la cantidad de un 8 % con una transmisión de luz reducida a aproximadamente tan solo un 0,15 % de la luz incidente.

25 Por lo tanto, de las cuatro series de ensayos precedentes puede deducirse que la adición adicional de colorantes blancos en un 2 % reduce la transmisión de luz desde un 15 % como se muestra en la Figura 12 a tan solo un 2 % como se muestra en la Figura 14. Con respecto a esto, una adición moderada de colorantes blancos es capaz de reducir la transmisión de luz a un nivel muy bajo de solo un 0,15 % de transmisión de luz.

De manera similar a la serie de ensayos precedente que se presentan en las Figuras 10 a 13, se puede afirmar de nuevo que la reducción de transmisión de luz no es lineal en función de la adición de colorantes ya que multiplicar los colorantes por cuatro de un 2 a un 8 % genera hasta aproximadamente 13 veces más transmisión de luz, que puede considerarse también como un resultado extraordinario.

30 Se expone en lo sucesivo en el presente documento una serie adicional más de cuatro ensayos representada en las Figuras 18 a 21. Estos ensayos tienen lugar en condiciones bastante similares, aunque doblando el porcentaje añadido de aditivos de polipropileno de un 5 a un 10 %.

35 La Figura 18 muestra un gráfico de transmitancia en % en función de la longitud de onda de la radiación incidente, en la que puede observarse que añadiendo un 2 % de colorantes con una adición doble de aditivos de polipropileno a un 10 %, transmite aproximadamente solo un 1 % de la radiación de luz incidente, es decir, la mitad de la transmitancia en condiciones similares, aunque con la adición de la mitad de aditivos de polipropileno al 5 %, como se muestra en la Figura 14.

40 Las Figuras 19 a 21 siguientes son representaciones similares con un 2 por ciento adicional de adición de colorantes cada vez. Con la primera duplicación de colorantes al 4 % representado en la Figura 19, solo hay aún un 0,4 % de transmisión de luz. Cuando se triplica la adición de colorante blanco a un 6 %, el gráfico representado en la Figura 20 muestra que la transmisión de luz se reduce aún más a la mitad hasta un 0,2 % de la radiación de luz incidente.

Finalmente, cuando se multiplica por cuatro la adición de colorante blanco a un 8 %, la transmisión de luz se reduce a solo un 0,1 % de la radiación incidente como se muestra en la Figura 21.

45 Una comparación de los resultados de los ensayos dentro de este grupo adicional de medidas representado por las Figuras 18 a 21 da a conocer de nuevo que la reducción de la transmisión de luz no es lineal con el aumento de colorantes, sino con cierto efecto de aceleración con una reducción amplificada de la transmisión de luz con respecto a la adición de aditivos colorantes.

50 En consecuencia, puede deducirse de la última serie de mediciones que los gráficos aparecen dos veces más bajos comprados con la serie de medidas anteriores con la mitad de aditivos de polímero, es decir, un 5 % de PP, incluyendo en presencia de colorante blanco, al añadir adicionalmente polipropileno como aditivo de polímero hasta el 10 %.

55 Por último, una última serie de mediciones se representa en las Figuras 22 a 24 mostrando gráficos análogos, cada vez con aditivos colorantes en la cantidad de un 8 %, la primera de las cuales en la Figura 22 en la ausencia de aditivos de polímero, que significa que solo con aditivos colorantes, mientras que las dos figuras posteriores representan gráficos cada vez con la adición de un 5 % de aditivos de polímero, es decir, un 5 % de polipropileno en la Figura 23, respectivamente un 10 % de polipropileno en la Figura 24.

La Figura 22 permite pasar a través la radiación de luz hasta aproximadamente un 1 %, mientras que la adición de tan solo un 5 % polipropileno transmite la radiación de luz hasta tan solo un 0,15 % de la radiación de luz incidente. Cuando se dobla el polipropileno a un 10 %, la transmisión de luz se limita a aproximadamente un 0,1 % como se muestra en la Figura 24.

60 Ambas últimas Figuras 23 y 24 se corresponden lógicamente con las Figuras 17 y 21 anteriores, respectivamente. De estas figuras puede deducirse que la adición de colorantes blancos sin aditivos de polímero pueden provocar hasta un 1 % de transmisión de luz en una longitud de onda de 550 nm, pero no menor. Solo la adición de polipropileno de aditivo de polímero puede devolver los gráficos a un nivel de hasta un 0,1 %, que es extremadamente bajo. Niveles de adiciones de colorante blanco más bajo con aditivos de polímero reproducen las mismas prestaciones que las

observadas en las Figuras 10 a 21.

Debe observarse en este punto que estas mediciones se efectuaron por medio de un espectrofotómetro que es un dispositivo reconocido mundialmente que proporciona resultados de mediciones extremadamente fiables, de modo que los ensayos expuestos anteriormente deberían considerarse como particularmente relevantes. Todos los ensayos mencionados anteriormente se efectuaron cada vez en la misma botella.

Además solo se midió la radiación de luz transmitida a través de la pared del recipiente, ya que solo esta cantidad de radiación es perjudicial para el producto que debe contenerse en el recipiente. Los resultados expuestos anteriormente deberían, además, relacionarse con respecto a valores de transmisión de radiación admisibles en el campo destinado. A la vista de los mismos, debería considerarse que cuando es leche el producto a contener, el valor de transmisión admisible máximo asciende al 0,3 %. En otras palabras, esto significa que para las preformas para leche la adición de colorantes es adecuada en la cantidad de un 6 % en el caso de que un 5 % de aditivos de polímero se añadan como se representa en la Figura 13. En el caso por ejemplo de que se añada un 10 % de aditivos de polímero, la cantidad de colorantes blancos puede reducirse a un porcentaje que se comprende entre el 4 y 6, por ejemplo aproximadamente un 5 % de colorantes blancos, como puede asumirse extrapolando los resultados de las mediciones de la Figura 19, respectivamente 20. Este es un resultado extraordinario en el sentido de que soplar una preforma se vuelve más difícil a medida que se añaden más aditivos colorantes. La dificultad de soplado se vuelve crítica, especialmente a partir de un 4 % de adición de colorantes blancos y más. Debe observarse en este punto que las prestaciones de la máquina de soplado descienden hasta un 20 % y más. Además, también se limita por la geometría de la preforma ya que el grosor de su pared será más pequeño de 4 mm, en incluso de hasta 3,5 mm.

Cuando además también se consideran los costes de los colorantes blancos tales como dióxido de titanio o óxido de cinc, la utilidad de una adición mínima de colorantes blancos se apreciará directamente. A este respecto, puede afirmarse que pueden lograrse resultados de transmisión muy favorables sin la adición de colorantes. Son un ejemplo de aplicaciones a este respecto un valor máximo de transmisión del 0,7 %, que no es suficiente para el filtrado de luz para algunas clases, en particular la leche UHT donde un 0,3 es la transmisión máxima.

Cuando se añade una cantidad de aditivos de colorante blanco reducida a la mitad del tipo UHT para la misma cantidad de aditivos de polímero de polipropileno añadidos, es decir, 5 %, se logra una transmisión de un 2 %.

Puede observarse adicionalmente que los colorantes tendrán un comportamiento más eficiente con respecto a la exclusión de luz en presencia de aditivos de polímero de polipropileno. Por lo tanto, puede afirmarse que los aditivos de polímero tienen un efecto sinérgico en los aditivos colorantes.

Puede observarse adicionalmente en la mayoría de los gráficos que presentan un perfil ascendente en función de la longitud de onda, con lo que puede afirmarse que cuanto más pequeña sea la longitud de onda de la radiación incidente, más fácil se bloqueará la radiación incidente por la pared del recipiente.

Es particularmente digno de mención que la estructura multicapa del recipiente de acuerdo con la invención también puede usarse con una capa intermedia 2 que es de manera similar blanca en vez de ser negra. La sustitución de la última por la primera de acuerdo con la invención es posible en este punto gracias a dicho efecto sinérgico de los aditivos poliméricos de tipo polipropileno y aditivos colorantes, garantizando un efecto adicional de bloqueo de la luz intrínseco que permite lograr este modo de bloqueo de la capa intermedia 2 sin la necesidad de una capa intermedia negra con su función característica de absorción de luz. Esto también tiene la ventaja excepcional de que debido a la invención, la capa intermedia negra ya no necesita ser cubierta por una capa externa blanca como en los tipos convencionales de preforma. Lograr este efecto bastante extraordinario solo es posible sometiendo la preforma inicial, es decir, el producto semielaborado a un estirado biaxial para obtener el recipiente como el producto final. Por lo tanto, es posible lograr la absorción de la radiación sin ninguna pigmentación, es decir, sin la adición de aditivos colorantes que son necesarios para obtener una capa intermedia negra absorbente, pero no para una capa intermedia blanca de bloqueo de luz. Puede obtenerse un efecto similar sin añadir aditivos colorantes o pigmentos, aunque sometiendo la preforma inicial a un estirado biaxial para formar el recipiente. Debido a este método de estirado biaxial, se logra una estructura cristalina en el polietilentereftalato, como resultado del cual el recipiente estirado biaxialmente se vuelve blanco.

Por lo tanto, ahora es posible producir un recipiente de color como una botella con tres capas o más generalmente una estructura multicapa, añadiendo un relativamente pequeño porcentaje de colorantes o pigmentos con una adecuada incorporación de aditivos poliméricos de acuerdo con la invención.

Debe mencionarse además que es más bien difícil cargar el PET. De hecho, incorporar aditivos como pigmentos y colorantes en el PET es relativamente difícil ya que la temperatura de procesamiento usado en este punto es alta, es decir, entre 250 a 300 °C, que no es deseable para pigmentos y colorantes. Además, la pigmentación del PET es mucho más cara que la de otros plásticos. A este respecto, existen pigmentos que permiten niveles de carga más altos, como por ejemplo el HCA<sup>®</sup> usado en los ensayos mencionados anteriormente. Puede obtenerse el mismo efecto de exclusión de luz, por lo tanto, en este punto pero a un coste más bajo. Sin embargo, debe usarse una estructura multicapa para reducir la transmisión a un mínimo absoluto, es decir, prácticamente a cero.

Debido a la invención, la radiación de luz se absorbe en vez de ser refractada y esto se logra tan solo usando aditivos poliméricos, es decir, con cargas muy pequeñas de pigmento o colorante o incluso sin ninguna en absoluto.

Para resumir, pueden formarse ventajosamente botellas multicapa con un peso más bajo y así a un coste más bajo. Otra ventaja es que el moldeo por inyección y proceso de soplado usado en este punto es equivalente como con estructuras de una sola capa de PET habituales, lo que no es posible con sistemas convencionales. Otra ventaja más de la presente invención es que la superficie de los recipientes tiene un aspecto nacarado. Este es un efecto particularmente extraordinario, que los consumidores encuentran muy atractivo.

Además, ninguna de las estructuras existentes mencionadas anteriormente puede garantizar un efecto de barrera contra el oxígeno adicional por encima de lo obtenido con los recipientes de PET convencionales, al menos para el envasado de productos que son sensibles tanto a la luz como al oxígeno. En lo referente a la misma, una ventaja adicional más de la invención es que puede incorporarse una barrera contra el oxígeno en las paredes del recipiente o preforma sustituyendo el polietilentereftalato en una o más de las capas por una barrera de poliéster que absorbe oxígeno.

5

**REIVINDICACIONES**

1. Preforma para un recipiente destinado a contener productos en su interior que son sensibles a la radiación, que consiste en al menos una capa base (1) fabricada de un material base de plástico primario, con una cierta cantidad de aditivos (5) incorporados en la misma (1), en la que dicha preforma (10, 20) es opaca prácticamente en toda su extensión, en la que se incorpora un porcentaje relativamente bajo de aditivos de plástico (5) para generar dicho aspecto opaco (22), a fin de proteger su espacio interno (9), que está delimitado por la misma contra la radiación externa ( $v_1$   $v_2$ ) en condiciones normales de presión, en la que dicho material de plástico primario es transparente, en la que dicho material de plástico primario es polietilentereftalato, en la que esta está compuesta de una mezcla de material base de PET con aditivos poliméricos termoplásticos en una relación de aditivos de 1 a 20 %, **caracterizada porque** dicha relación es 1-10 % en peso, **porque** los aditivos están fabricados de polipropileno o polietileno, **porque** la preforma tiene una estructura multicapa compuesta de una capa base (1), que está compuesta de un material de plástico primario y en la que se incorpora una capa de barrera contra la luz (2), que está compuesta de un material de plástico secundario, a través del cual se bloquea prácticamente toda la luz transmitida, y **porque** tiene una cierta cantidad de metal fragmentado en dicha mezcla, estando el metal en polvo en dicha mezcla y siendo dicha cantidad de hasta aproximadamente un 2 %.
2. Preforma de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** la densidad de aditivos es más baja que la de dicho material base primario.
3. Preforma de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** comprende una mezcla de dichos aditivos con polietilentereftalato en una cantidad de 3 a 9 % en peso.
4. Preforma de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la preforma tiene una capa intermedia (2) de color, o **por que** dicha estructura multicapa tiene una capa intermedia de PET negro, o **porque** dicha estructura multicapa tiene una capa intermedia de PET blanco.
5. Preforma de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** se incorpora una barrera contra gas en la pared de la preforma sustituyendo el PET en la capa intermedia (2) por un material de barrera con una absorción de gas asociada.
6. Método para fabricar un recipiente destinado a contener productos en su interior moldeando por inyección una preforma de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, seguido de soplado en un recipiente, con lo que la preforma se crea añadiendo un porcentaje bajo de aditivos poliméricos a un material de plástico primario, para proporcionar un aspecto opaco a la preforma, en la que dicha preforma opaca a continuación se moldea por soplado en un recipiente opaco, para proteger el contenido del mismo contra radiación externa, de modo que el índice de refracción de dicho material primario es influenciado de tal manera que dicha radiación sustancialmente no se refracta, y la preforma se crea añadiendo un porcentaje bajo de aditivos poliméricos a un material de plástico primario, para proporcionar un aspecto opaco a la preforma con un aspecto pálido, que se moldea por soplado hasta dicho recipiente opaco con un aspecto pálido similar.
7. Método de acuerdo con la reivindicación precedente, por el que la dicha preforma opaca se transforma en un recipiente soplándola, de tal manera que la pared del recipiente tenga un aspecto nacarado, en el que dicho efecto nacarado se logra incorporando dichos aditivos poliméricos con estirado de la preforma, en el que la superficie de la pared refleja naturalmente una parte sustancial de la luz incidente y en el que dicha superficie tiene un nivel alto de refracción interna.
8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 o 7, por el que los aditivos poliméricos termoplásticos se mezclan con PET en una relación de 1 a 10 % en peso, y/o en el que se añade un aditivo de polipropileno PP para mezclarse con el PET, en el que dicho material de PP se usa para estirar posteriormente la preforma.
9. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 u 8, por el que se añade una pequeña cantidad de colorantes a la mezcla PET/PP, hasta un nivel de aproximadamente un 8 % en peso, preferentemente un 5 %, por medio de lo cual se optimiza la transmitancia, particularmente en el que se añade una pequeña cantidad de colorantes para reforzar adicionalmente las propiedades de barrera.
10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, por el que se incorporan los aditivos adecuados antes del soplado de la preforma en un recipiente, con lo que la superficie del recipiente de PET se transforma cambiando el aspecto nacarado a uno metalizado con un aspecto metalizado plateado, en el que dichos acabados nacarado y metalizado se colorean cambiando la base blanca añadiendo una combinación de pigmentos y PP a la misma, y/o en el que los acabados nacarado y metalizado se colorean usando una estructura con una capa intermedia de color.

5

11. Método para producir recipientes de poliéster multicapa opacos, de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el moldeo por inyección de una preforma multicapa con co-inyección va seguido de soplado de la misma en un recipiente.
12. Recipiente producido a partir de una preforma de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** es un recipiente habitual destinado a condiciones operativas de presión normal.

FIG. 2

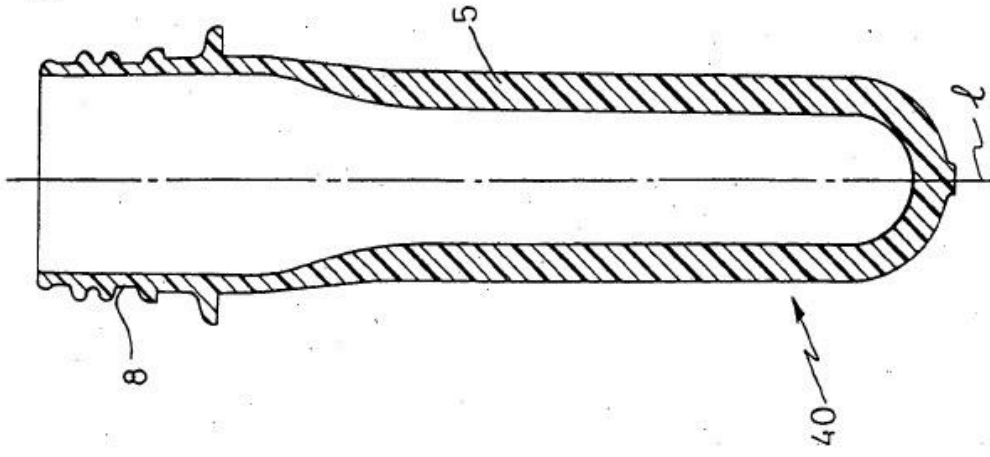
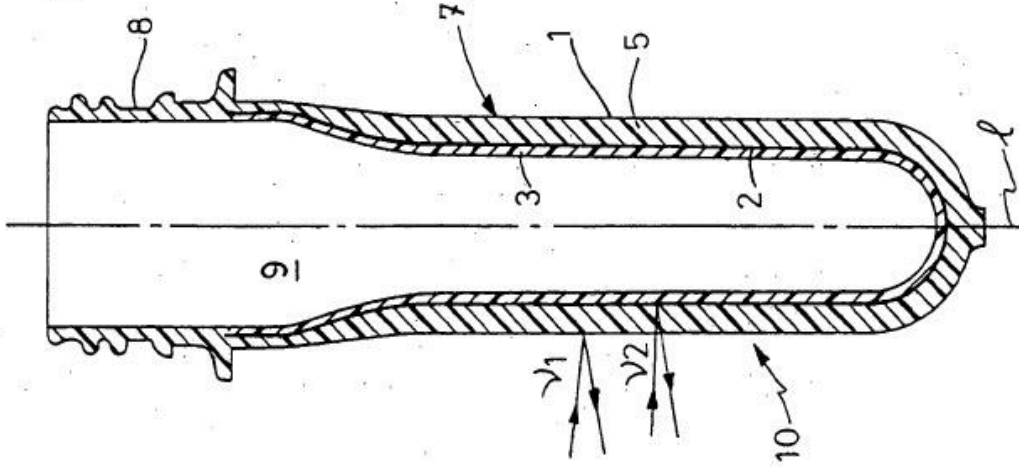
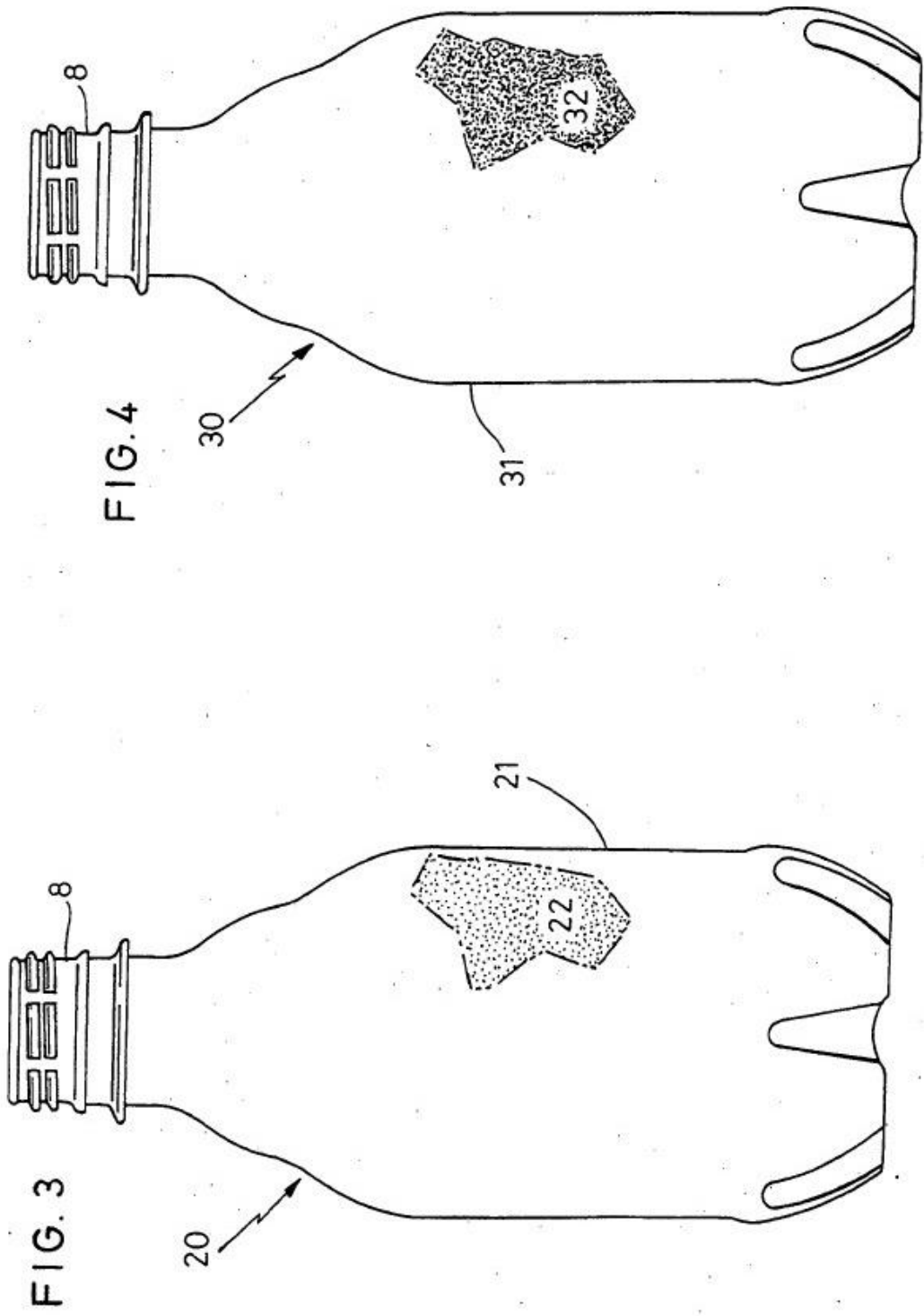


FIG. 1





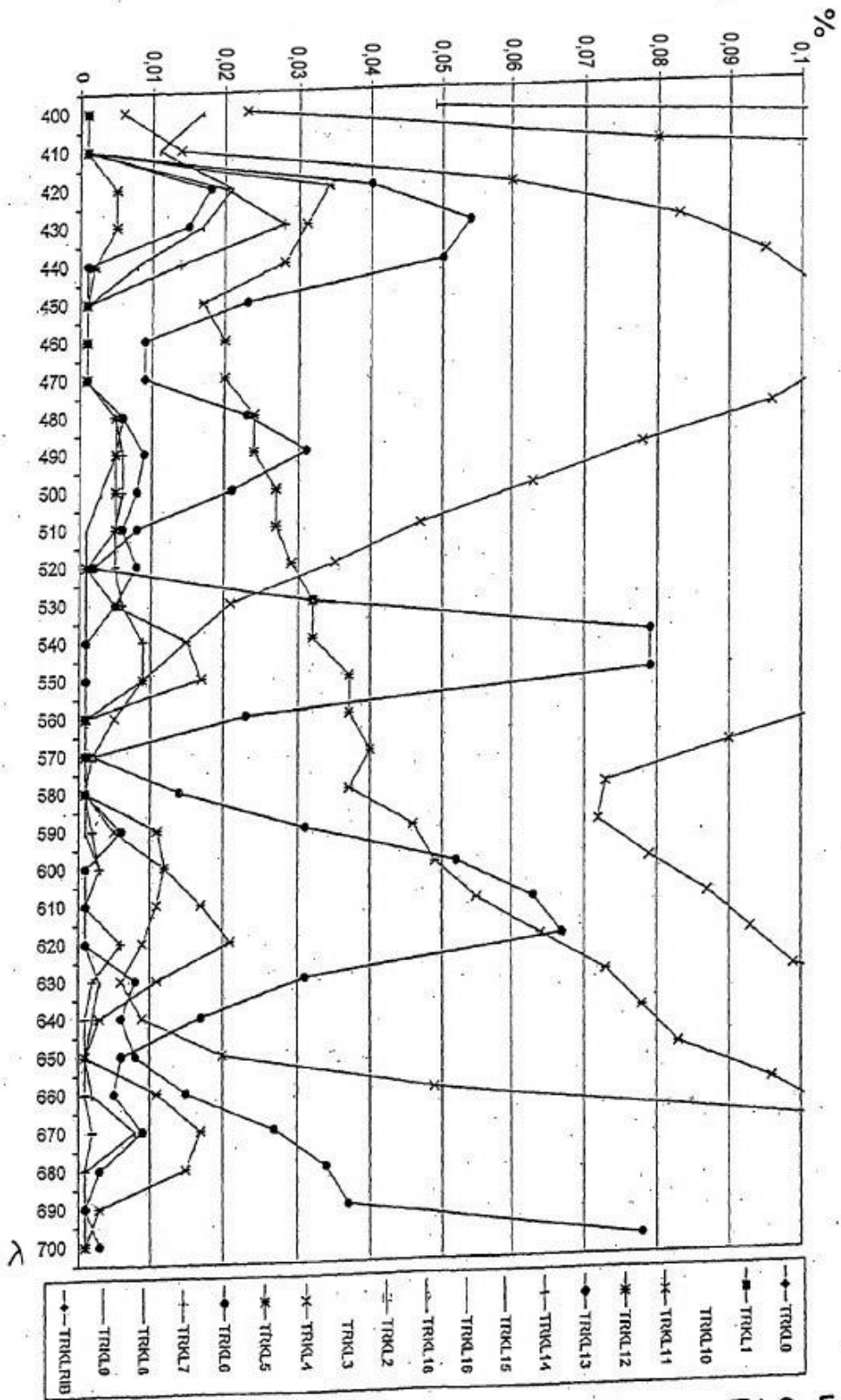


FIG 5



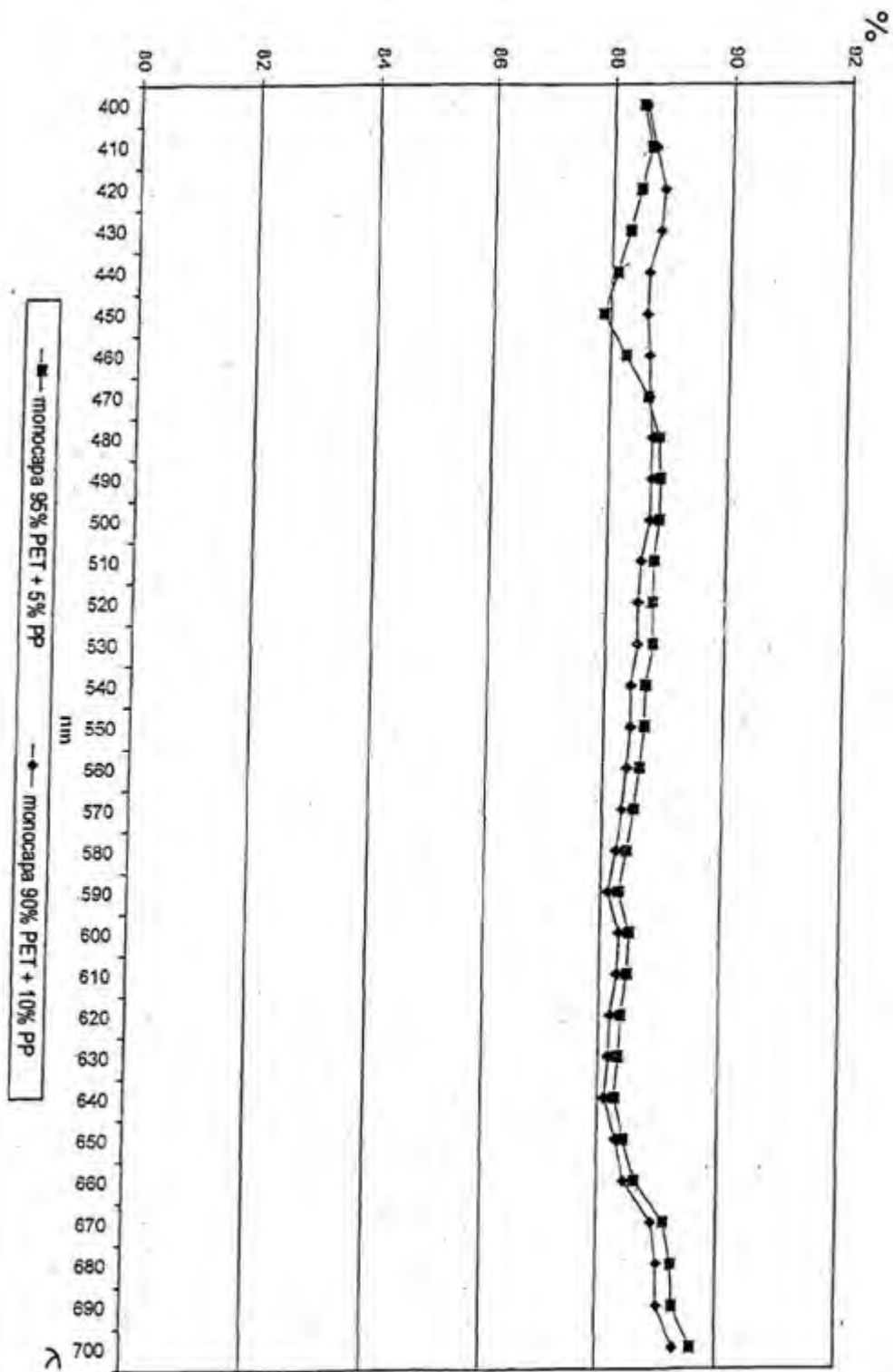


FIG. 6

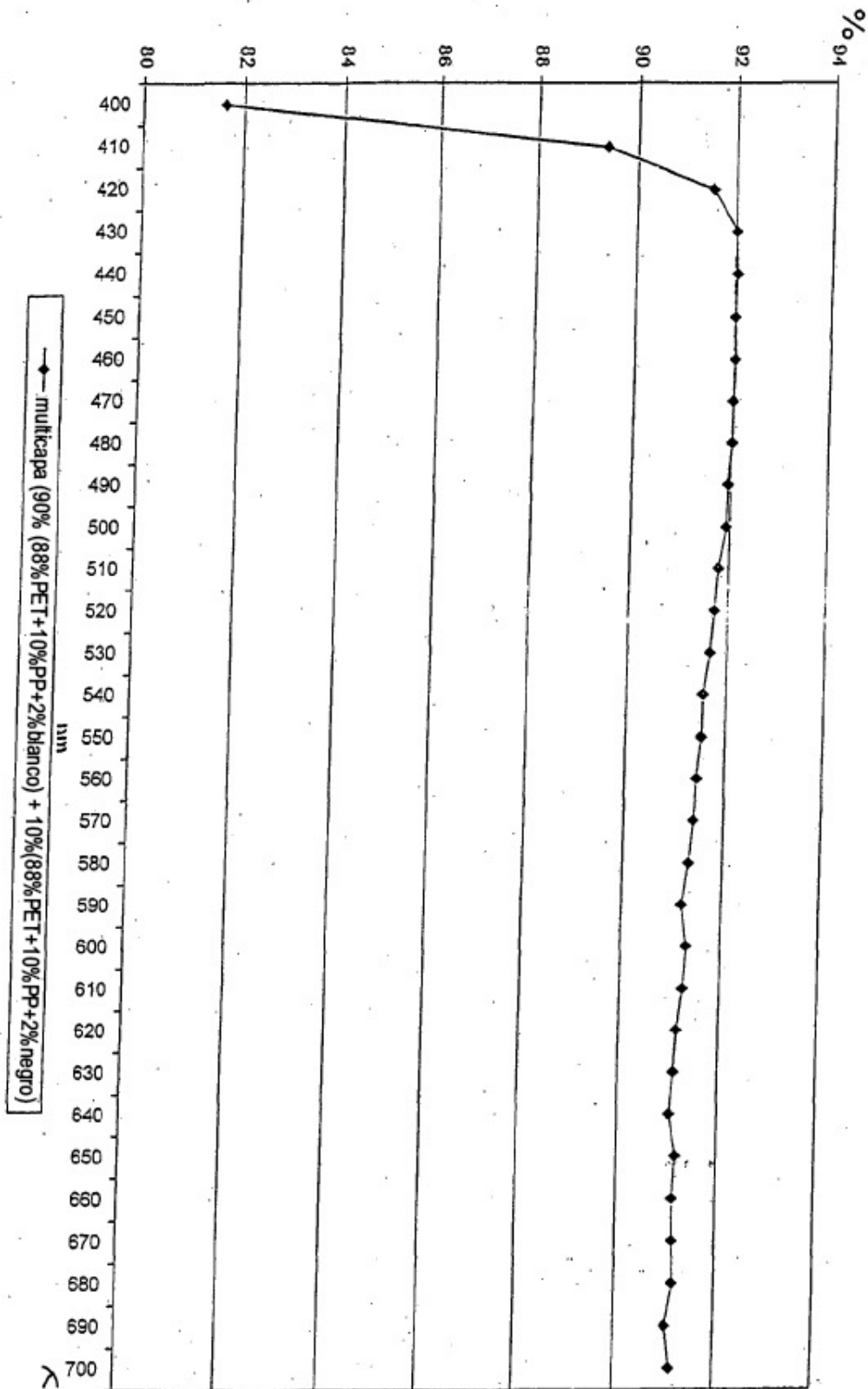


FIG. 7

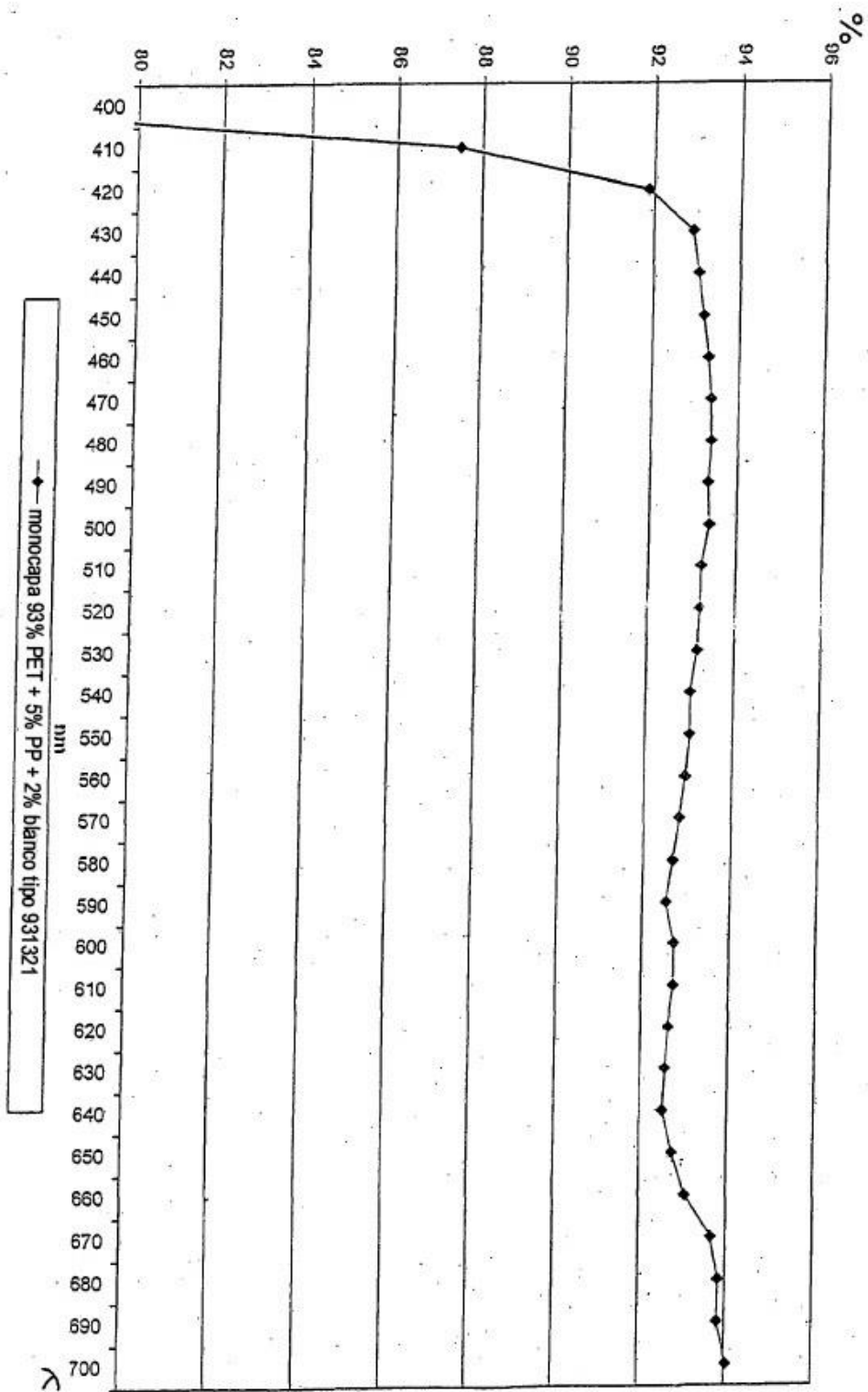


FIG. 8

FIG.9

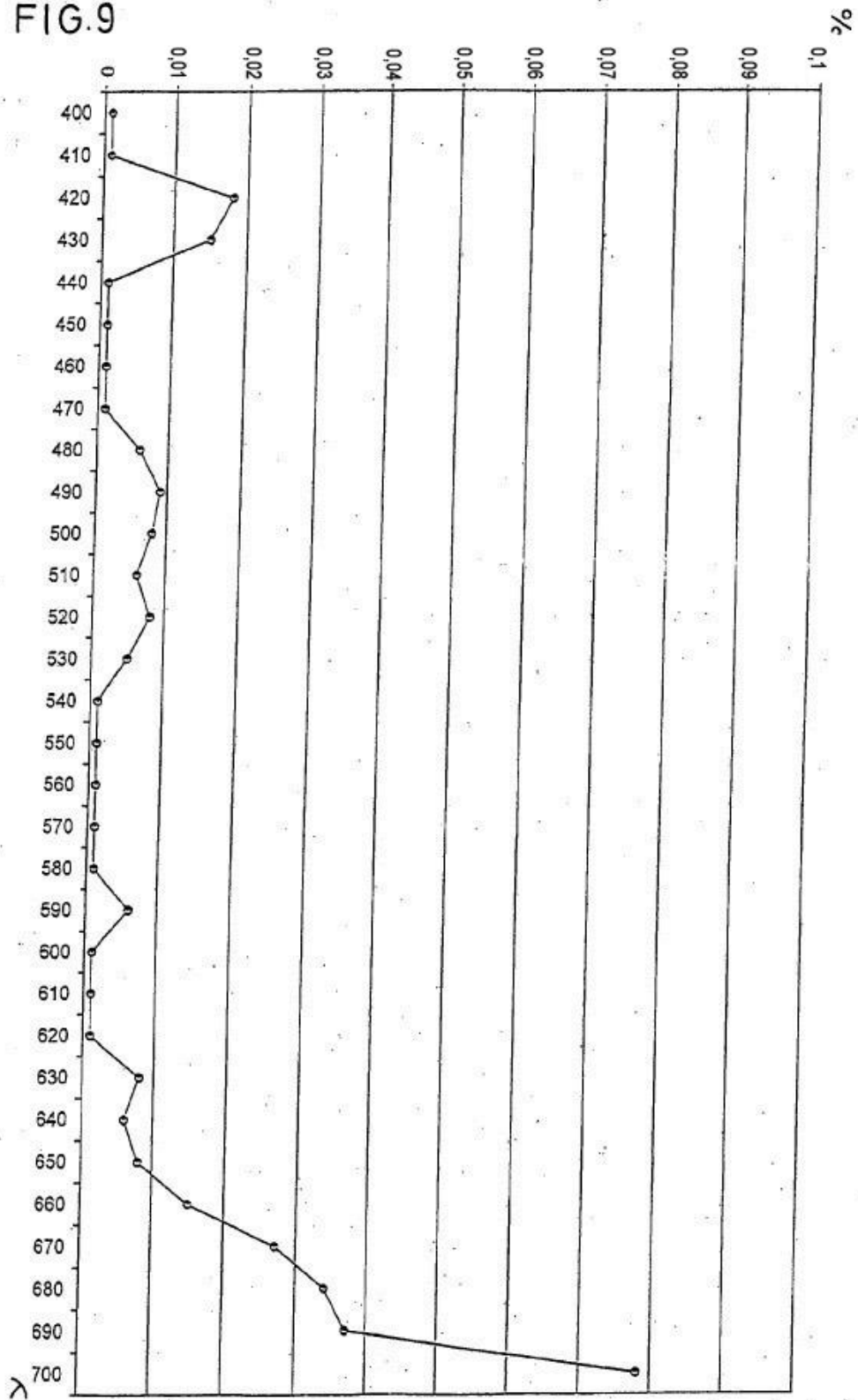
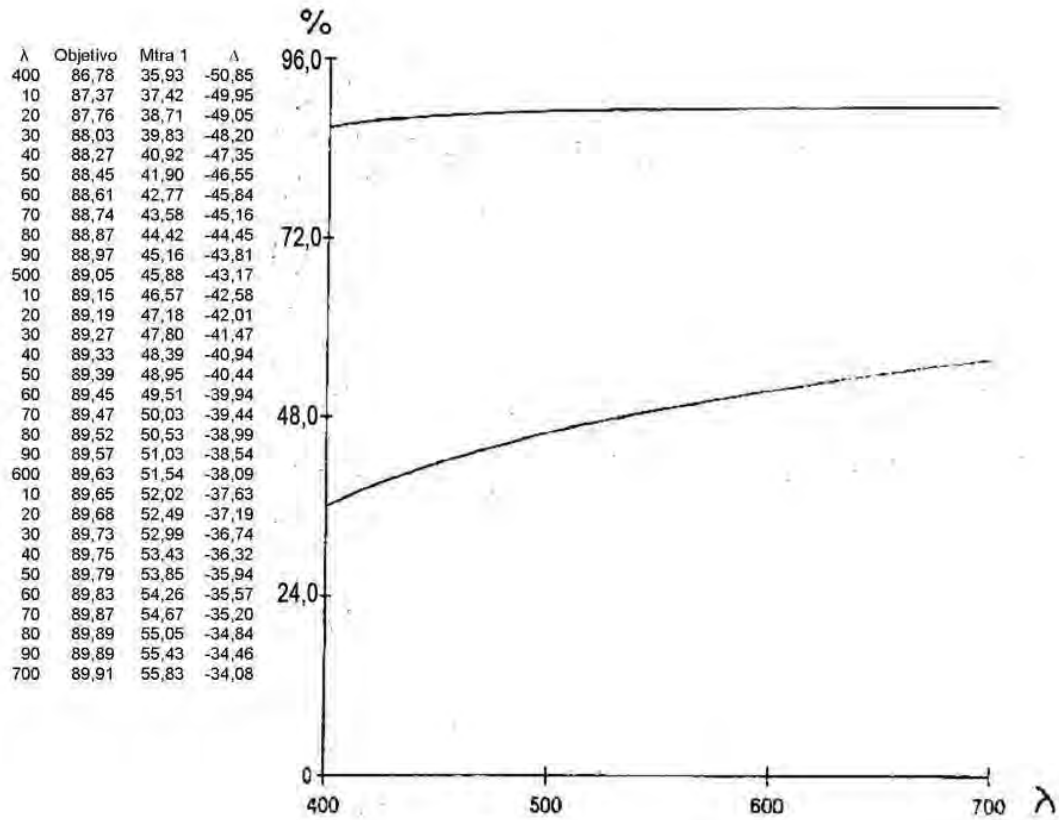
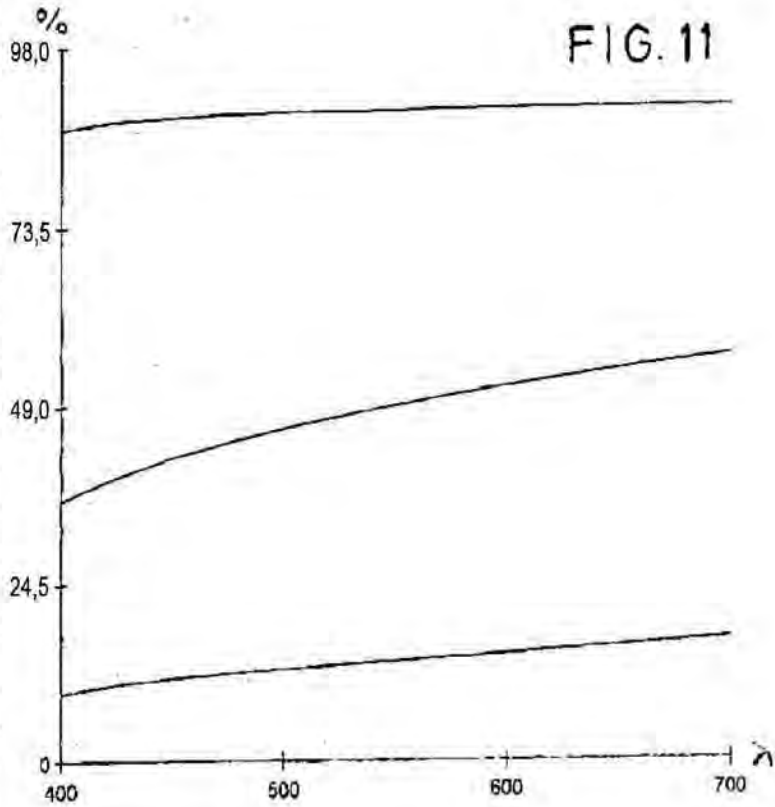


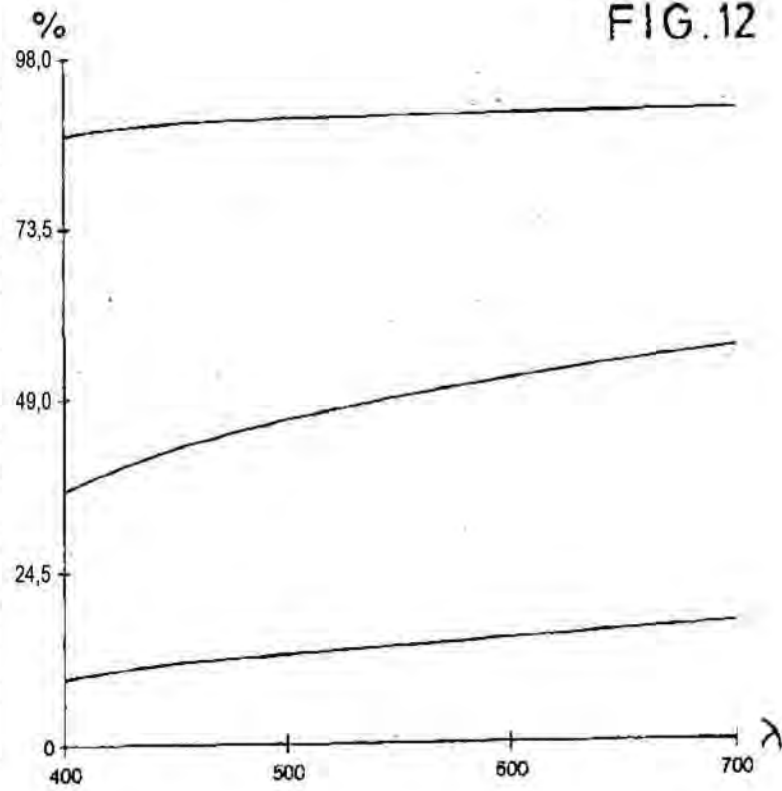
Fig. 10



$\lambda$	Objetivo	Mitra 1	$\Delta$
400	86,78	35,93	-50,85
10	87,37	37,42	-49,95
20	87,76	38,71	-49,05
30	88,03	39,83	-48,20
40	88,27	40,92	-47,35
50	88,45	41,90	-46,55
60	88,61	42,77	-45,84
70	88,74	43,58	-45,16
80	88,87	44,42	-44,45
90	88,97	45,16	-43,81
500	89,05	45,88	-43,17
10	89,15	46,57	-42,58
20	89,19	47,18	-42,01
30	89,27	47,80	-41,47
40	89,33	48,39	-40,94
50	89,39	48,95	-40,44
60	89,45	49,51	-39,94
70	89,47	50,03	-39,44
80	89,52	50,53	-38,99
90	89,57	51,03	-38,54
600	89,63	51,54	-38,09
10	89,65	52,02	-37,63
20	89,68	52,49	-37,19
30	89,73	52,99	-36,74
40	89,75	53,43	-36,32
50	89,79	53,85	-35,94
60	89,83	54,26	-35,57
70	89,87	54,67	-35,20
80	89,89	55,05	-34,84
90	89,89	55,43	-34,46
700	89,91	55,83	-34,08



$\lambda$	Objetivo	Mitra 2	$\Delta$
400	86,78	9,30	-77,48
10	87,37	9,92	-77,45
20	87,76	10,37	-77,39
30	88,03	10,74	-77,29
40	88,27	11,10	-77,17
50	88,45	11,40	-77,05
60	88,61	11,65	-76,96
70	88,74	11,88	-76,86
80	88,87	12,14	-76,73
90	88,97	12,39	-76,58
500	89,05	12,60	-76,45
10	89,15	12,82	-76,33
20	89,19	13,02	-76,17
30	89,27	13,23	-76,04
40	89,33	13,43	-75,90
50	89,39	13,62	-75,77
60	89,45	13,82	-75,63
70	89,47	14,01	-75,46
80	89,52	14,20	-75,32
90	89,57	14,40	-75,17
600	89,63	14,62	-75,01
10	89,65	14,82	-74,83
20	89,68	15,02	-74,66
30	89,73	15,24	-74,49
40	89,75	15,46	-74,29
50	89,79	15,68	-74,11
60	89,83	15,88	-73,95
70	89,87	16,09	-73,78
80	89,89	16,30	-73,59
90	89,89	16,49	-73,40
700	89,91	16,70	-73,21



$\lambda$	Objetivo	Mitra 3	$\Delta$
400	86,78	2,81	-83,97
10	87,37	3,17	-84,20
20	87,76	3,43	-84,33
30	88,03	3,62	-84,41
40	88,27	3,79	-84,48
50	88,45	3,92	-84,53
60	88,61	4,03	-84,58
70	88,74	4,11	-84,53
80	88,87	4,20	-84,67
90	88,97	4,30	-84,57
500	89,05	4,38	-84,67
10	89,15	4,45	-84,70
20	89,19	4,52	-84,67
30	89,27	4,60	-84,67
40	89,33	4,68	-84,65
50	89,39	4,75	-84,64
60	89,45	4,81	-84,64
70	89,47	4,88	-84,59
80	89,52	4,95	-84,57
90	89,57	5,03	-84,54
600	89,63	5,12	-84,51
10	89,65	5,20	-84,45
20	89,68	5,28	-84,40
30	89,73	5,38	-84,35
40	89,75	5,48	-84,27
50	89,79	5,57	-84,22
60	89,83	5,66	-84,17
70	89,87	5,75	-84,12
80	89,89	5,84	-84,05
90	89,89	5,92	-83,97
700	89,91	6,00	-83,91

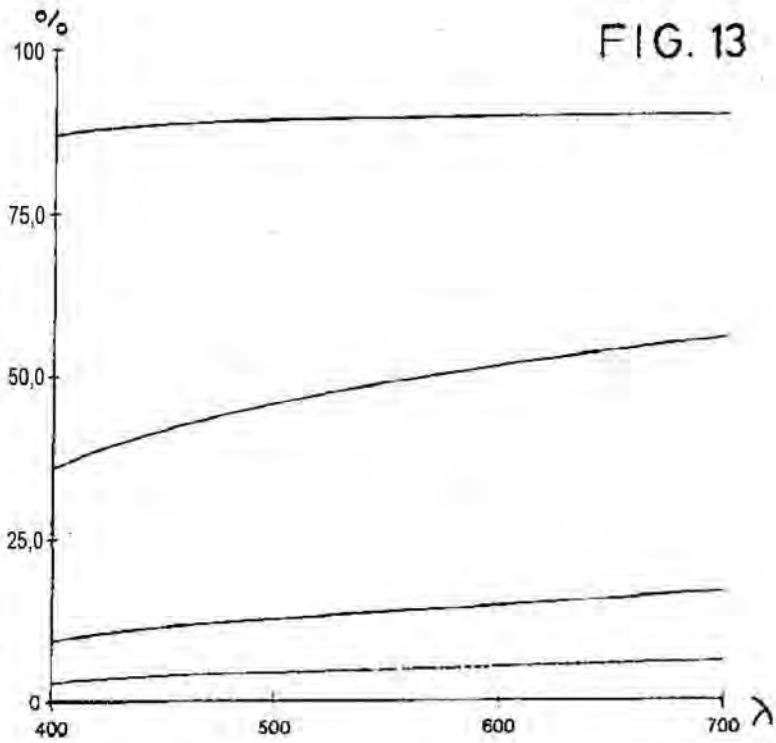


FIG. 13

$\lambda$	Objetivo	Mitra 1	$\Delta$
400	9,53	0,04	-9,49
10	10,15	0,27	-9,88
20	10,61	0,65	-9,96
30	10,99	0,90	-10,09
40	11,35	1,03	-10,32
50	11,65	1,14	-10,51
60	11,91	1,24	-10,67
70	12,14	1,31	-10,83
80	12,40	1,39	-11,01
90	12,66	1,47	-11,19
500	12,88	1,55	-11,33
10	13,11	1,62	-11,49
20	13,31	1,68	-11,63
30	13,52	1,76	-11,76
40	13,73	1,83	-11,90
50	13,93	1,90	-12,03
60	14,13	1,96	-12,17
70	14,33	2,04	-12,29
80	14,53	2,11	-12,42
90	14,73	2,19	-12,54
600	14,95	2,28	-12,67
10	15,16	2,37	-12,79
20	15,38	2,45	-12,93
30	15,61	2,54	-13,07
40	15,83	2,64	-13,19
50	16,05	2,74	-13,31
60	16,26	2,84	-13,42
70	16,47	2,95	-13,52
80	16,69	3,05	-13,64
90	16,89	3,15	-13,74
700	17,10	3,24	-13,86

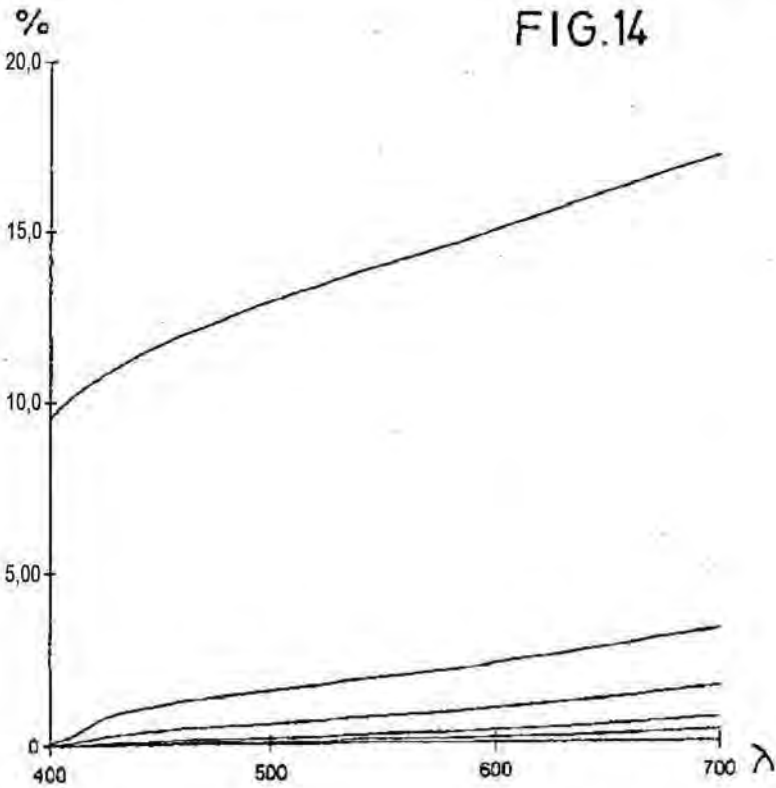
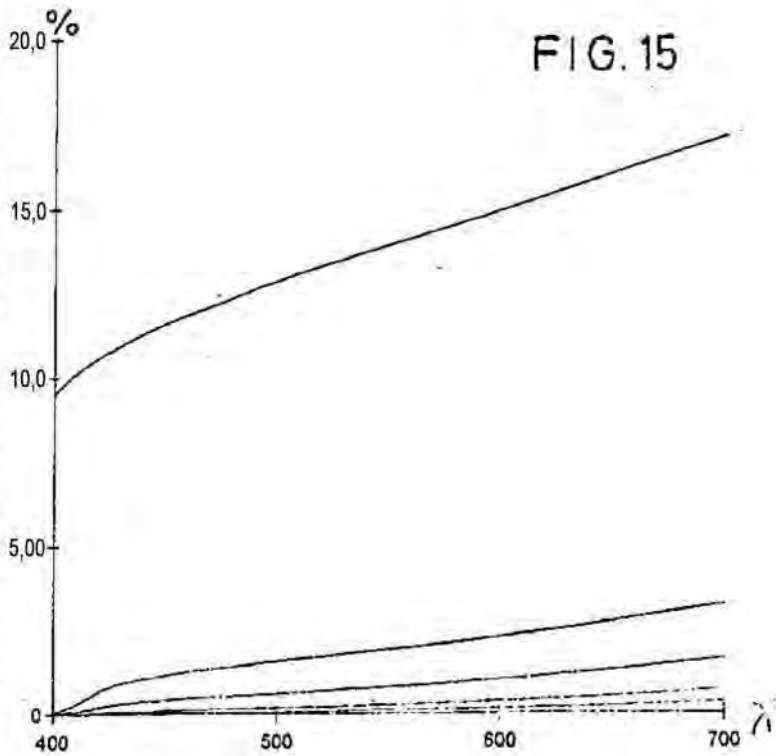
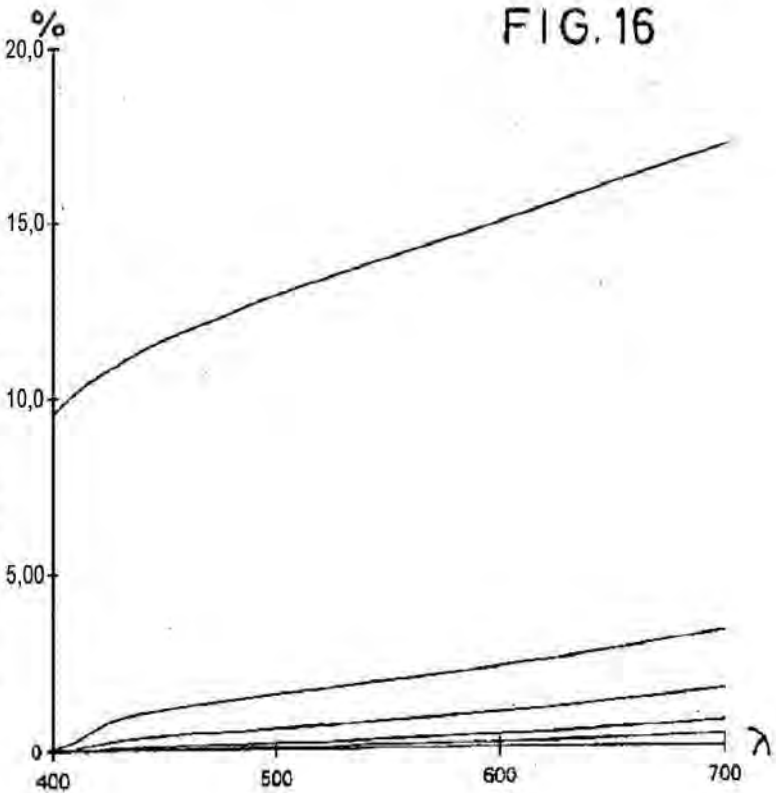


FIG. 14

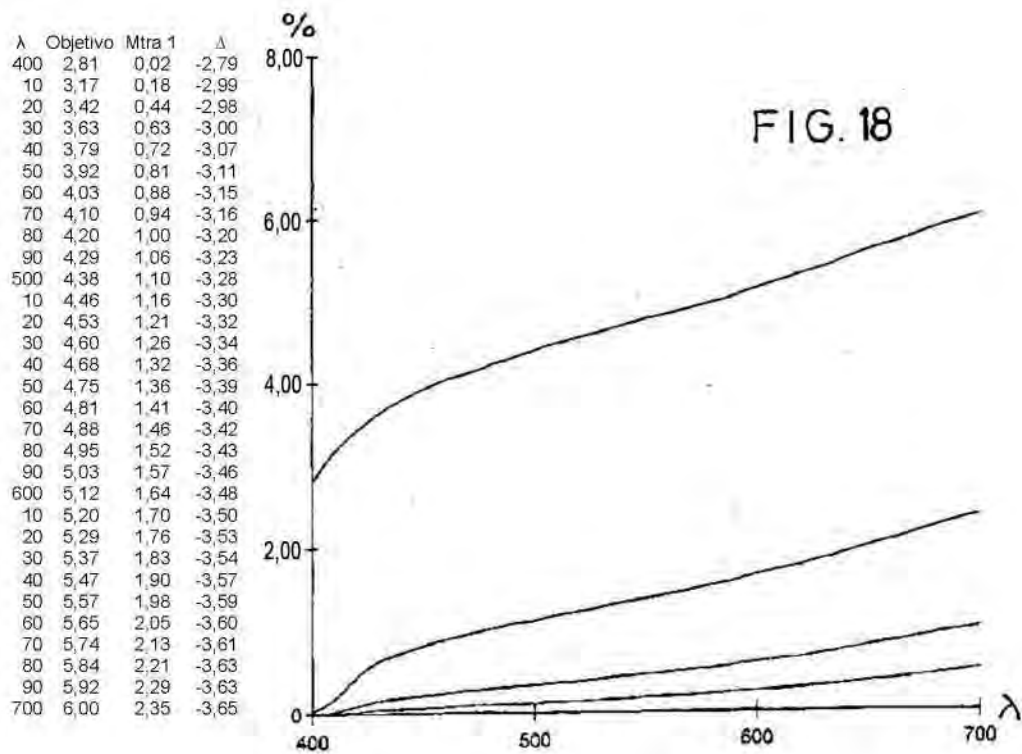
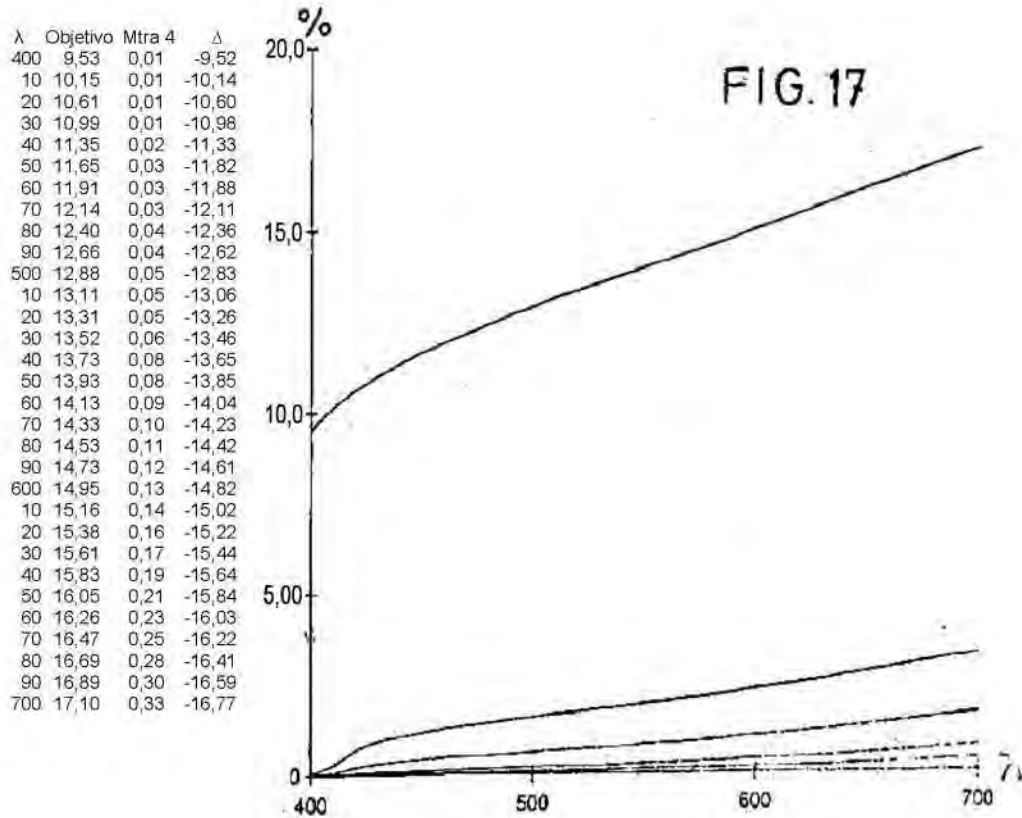
$\lambda$	Objetivo	Mtra 2	$\Delta$
400	9,53	0,01	-9,52
10	10,15	0,06	-10,09
20	10,61	0,18	-10,43
30	10,99	0,28	-10,71
40	11,35	0,34	-11,01
50	11,65	0,39	-11,26
60	11,91	0,44	-11,47
70	12,14	0,47	-11,67
80	12,40	0,50	-11,90
90	12,66	0,54	-12,12
500	12,88	0,58	-12,30
10	13,11	0,62	-12,49
20	13,31	0,65	-12,66
30	13,52	0,69	-12,83
40	13,73	0,73	-13,00
50	13,93	0,77	-13,16
60	14,13	0,81	-13,32
70	14,33	0,84	-13,49
80	14,53	0,89	-13,64
90	14,73	0,94	-13,79
600	14,95	0,99	-13,96
10	15,16	1,03	-14,13
20	15,38	1,09	-14,29
30	15,61	1,15	-14,46
40	15,83	1,21	-14,62
50	16,05	1,27	-14,78
60	16,26	1,33	-14,93
70	16,47	1,40	-15,07
80	16,69	1,47	-15,22
90	16,89	1,54	-15,35
700	17,10	1,61	-15,49

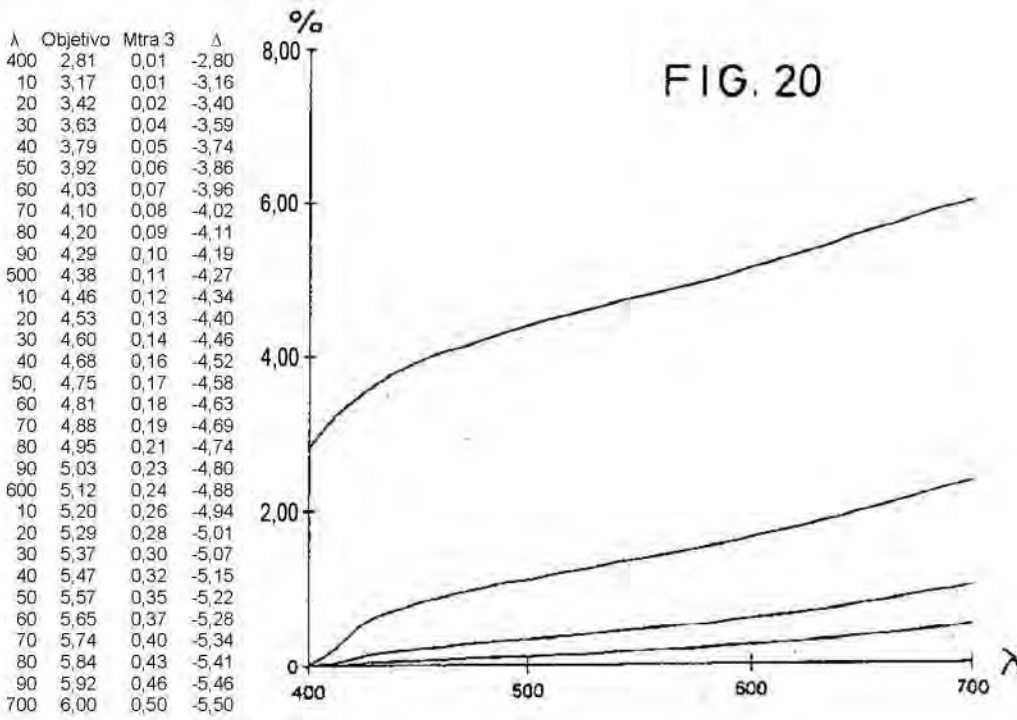
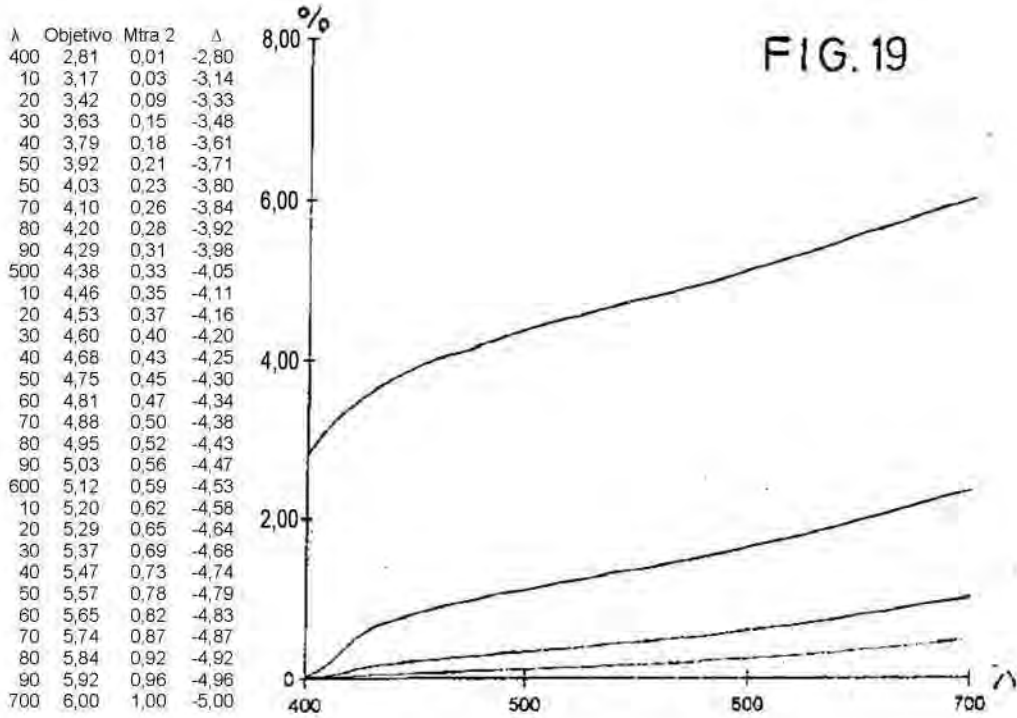


$\lambda$	Objetivo	Mtra 3	$\Delta$
400	9,53	0,01	-9,52
10	10,15	0,01	-10,14
20	10,61	0,03	-10,58
30	10,99	0,06	-10,93
40	11,35	0,07	-11,128
50	11,65	0,09	-11,56
60	11,91	0,10	-11,81
70	12,14	0,11	-12,03
80	12,40	0,12	-12,28
90	12,66	0,14	-12,52
500	12,88	0,16	-12,72
10	13,11	0,17	-12,94
20	13,31	0,18	-13,13
30	13,52	0,20	-13,32
40	13,73	0,22	-13,51
50	13,93	0,24	-13,69
60	14,13	0,26	-13,87
70	14,33	0,28	-14,05
80	14,53	0,30	-14,23
90	14,73	0,32	-14,41
600	14,95	0,35	-14,60
10	15,16	0,37	-14,79
20	15,38	0,40	-14,98
30	15,61	0,43	-15,18
40	15,83	0,46	-15,37
50	16,05	0,50	-15,55
60	16,26	0,53	-15,73
70	16,47	0,57	-15,90
80	16,69	0,61	-16,08
90	16,89	0,66	-16,23
700	17,10	0,70	-16,40









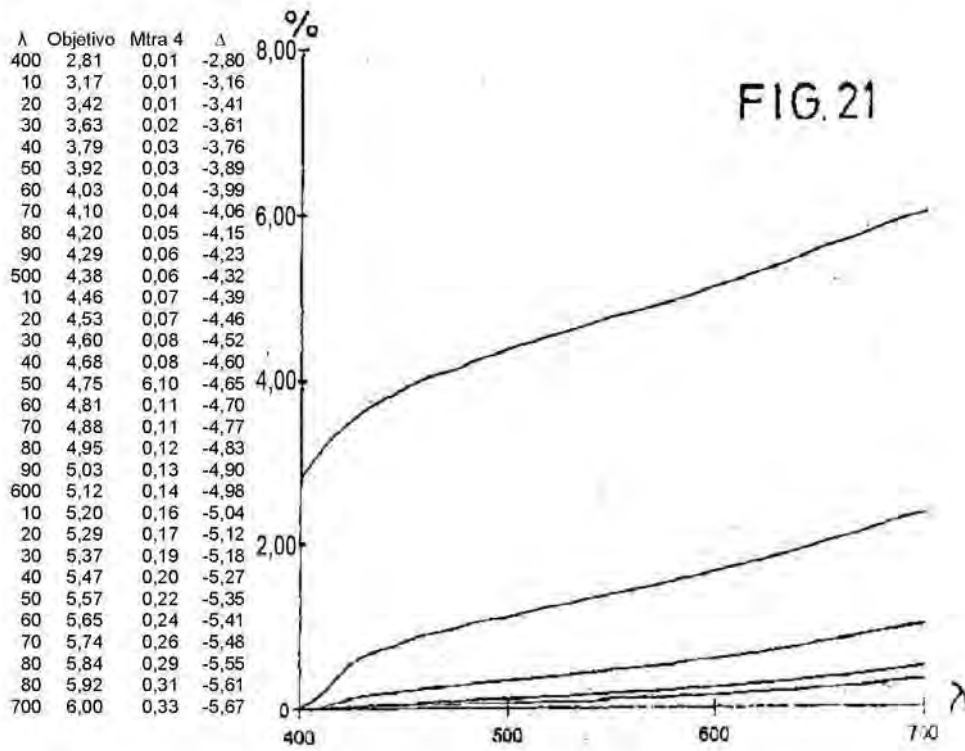


FIG. 21

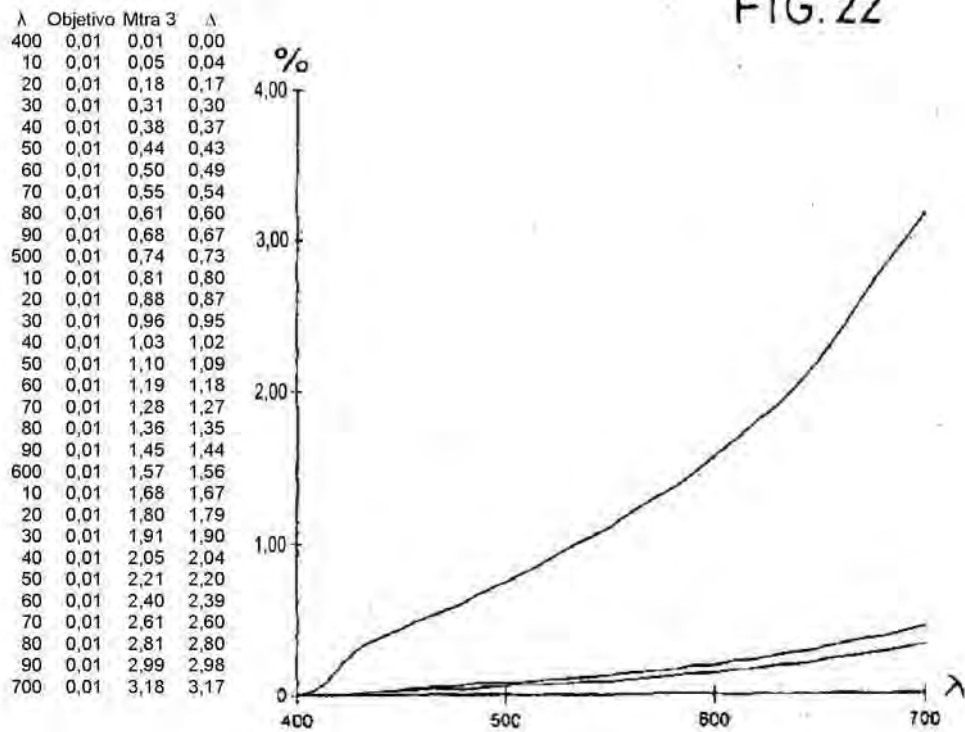


FIG. 22

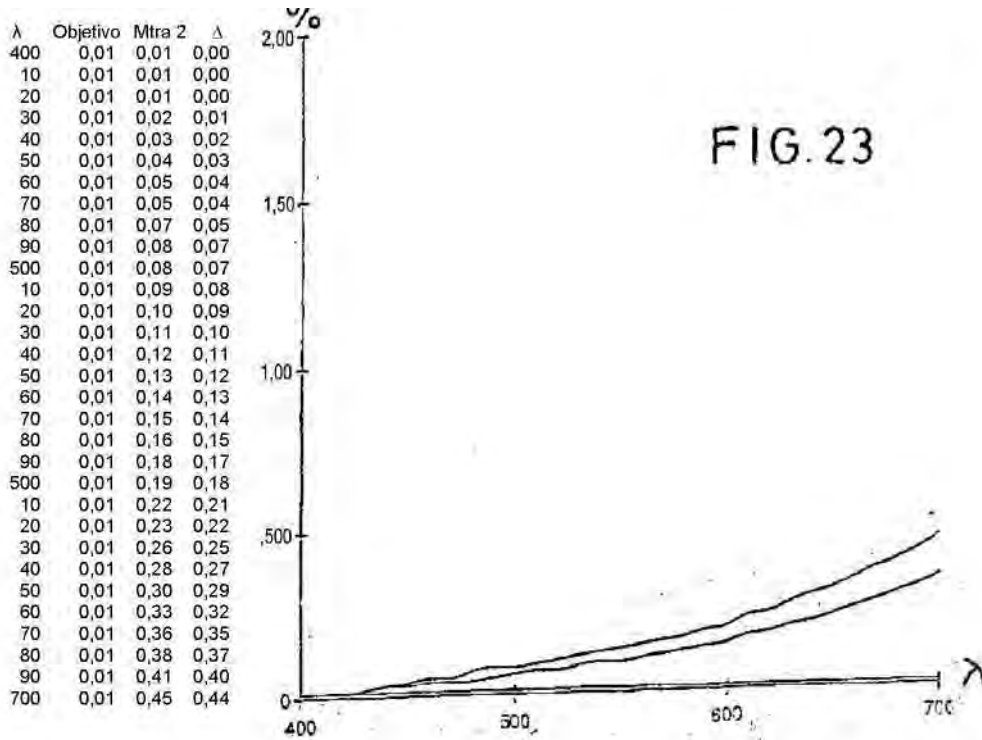


FIG. 23

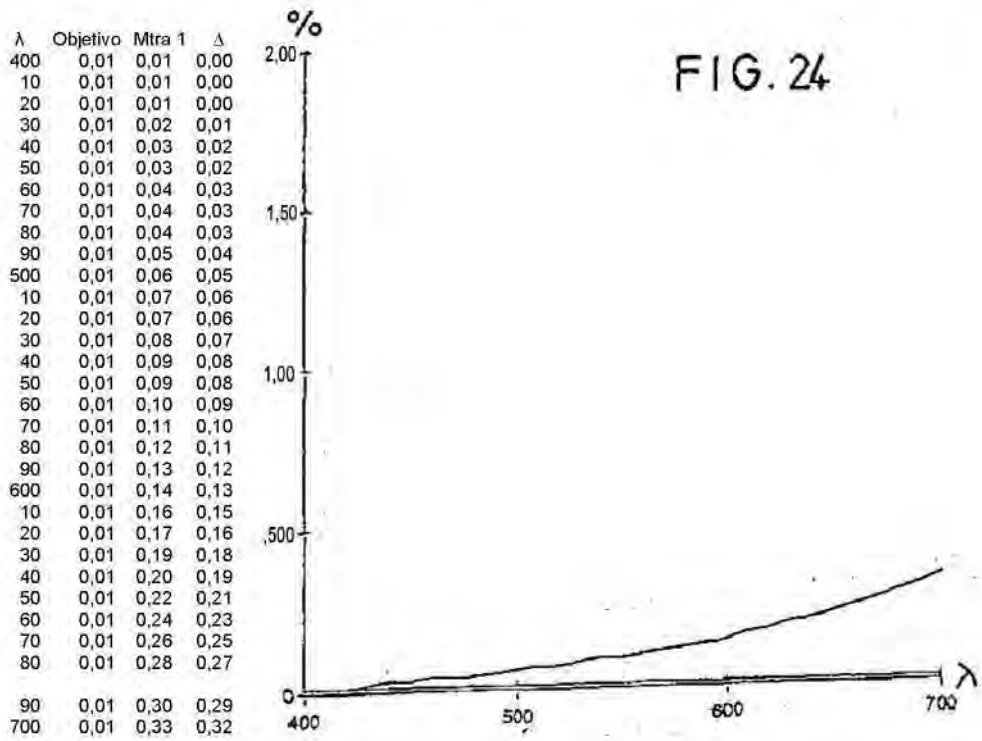


FIG. 24

**DOCUMENTOS INDICADOS EN LA DESCRIPCIÓN**

En la lista de documentos indicados por el solicitante se ha recogido exclusivamente para información del lector, y no es parte constituyente del documento de patente europeo. Ha sido recopilada con el mayor cuidado; sin embargo, la EPO no asume ninguna responsabilidad por posibles errores u omisiones.

**Documentos de patente indicados en la descripción**

- JP 55117632 A [0009]
- EP 0273681 A2 [0010]
- US 4410482 A [0011]
- EP 0974438 A1 [0012]
- US 2006029822 A1 [0013]
- EP 0055595 A [0014]
- US 2005252879 A [0015]
- US 2005170113 A [0016]
- EP 0273897 A2 [0017] [0019] [0021]
- EP 0553845 A [0022]
- US 2003039779 A1 [0023]
- JP 2004058565 B [0023]