

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 029**

51 Int. Cl.:

B29C 49/00 (2006.01)

B65D 23/10 (2006.01)

B65D 1/02 (2006.01)

C08G 63/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2012** **PCT/EP2012/066996**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014** **WO2014032730**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2012** **E 12753139 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016** **EP 2890544**

54 Título: **Botella, método de fabricación de la misma y uso de monómeros de FDCA y diol en dicha botella**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.06.2017

73 Titular/es:

**SOCIETE ANONYME DES EAUX MINERALES
D'EVIAN ET EN ABREGE "S.A.E.M.E" (100.0%)
11 avenue du Général Dupas
74500 Evian-les-Bains, FR**

72 Inventor/es:

**BOUFFAND, MARIE-BERNARD;
COLLOUD, ALAIN y
REUTENAUER, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 616 029 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

Botella, método de fabricación de la misma y uso de monómeros de FDCA y diol en dicha botella

5 **Sector de la técnica**

La invención se refiere a una botella, a un método de fabricación de la misma y a un uso de monómeros de FDCA y de diol en dicha botella.

10 **Estado de la técnica**

Las botellas de plástico comprenden improntas, tales como acanaladuras, estrías, elementos de sujeción, indicaciones u otros, por razones técnicas o visuales, por ejemplo, para proporcionar una resistencia mejorada. Correspondientes elementos de impronta están presentes en un molde utilizado durante un proceso de moldeo por soplado, implementado generalmente para la fabricación de la botella, para impartir las improntas a la envoltura de la botella.

El polietilentereftalato (PET) es un polímero utilizado generalmente para la fabricación de botellas, por lo general por el proceso de moldeo por soplado. Hay una demanda de polímeros a base de energías renovables, como por ejemplo que se pueden obtener de fuentes renovables de manera eficiente, para reemplazar el PET.

El furanoato de polietileno (PEF) es un polímero que puede ser al menos parcialmente obtenido de fuentes renovables. El documento WO 2010/077133 describe, por ejemplo, los procesos adecuados para la fabricación de un polímero PEF que tiene un resto de 2,5-furandicarboxilato dentro de la cadena principal del polímero. Este polímero se prepara por esterificación del resto de 2,5-furandicarboxilato [ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) o dimetil-2,5-furandicarboxilato (DMF)] y la condensación del éster con un glicol diol o polioli (etileno, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, poli (etilenglicol), poli (tetrahidrofurano), glicerol, pentaeritritol). Algunos de estos restos de ácido y alcohol se pueden obtener de materiales crudos de cultivos renovables.

Se ha dado a conocer que se han hecho algunas botellas de PEF. Sin embargo, dichas botellas se cree que son bastante básicas. Hay una necesidad de botellas avanzadas.

La invención tiene como objetivo hacer frente a al menos uno de los problemas y/o necesidades anteriores.

35 **Objeto de la invención**

La botella

A tal fin, de acuerdo con un primer aspecto, la invención propone una botella que comprende una envoltura que define una carcasa, dicha botella se moldea a partir de al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero de Ácido FuranDiCarboxílico (FDCA), preferiblemente un monómero Ácido 2,5-FuranDiCarboxílico (2,5-FDCA), y al menos un monómero de diol, preferiblemente monómero de monoetilenglicol (MEG), en el que la carcasa está provista de al menos una impronta.

El polímero termoplástico hecho de monómeros de FDCA y de diol, tales como furanoato polietileno (PEF), se ha encontrado, sorprendentemente, que permite una impresión mejorada en comparación con el PET. En particular, el polímero termoplástico de la invención mostró una mayor capacidad para seguir un perfil de un elemento de impresión de un molde haciendo por ello posible conseguir algunas de las características más pequeñas y más precisas impresas en la botella. Sin pretender estar ligado a ninguna teoría, se cree que debido a sus características de flujo y de regularidad, el PET limita el tipo de impresiones que pueden ser moldeadas, especialmente para impresiones de pequeñas dimensiones. En particular, no es posible tener un texto impreso en caracteres pequeños en botellas de PET. El PEF sorprendentemente se ocupa de esto.

55 En realizaciones, la invención puede comprender una o varias de las siguientes características:

- la impronta se selecciona del grupo que consiste en ejes nervados, acanaladuras, estrías, gofrados, patrones decorativos, elementos de agarre, indicaciones de marcas comerciales, indicaciones de producción, caracteres Braille y una combinación de los mismos,
- 60 – la impronta tiene dos bordes coplanarios y una porción intermedia entre los dos bordes, dicha porción intermedia que presenta un vértice desplazado con respecto a los dos bordes (hacia el interior de una impresión rebajada tal como una ranura, eje nervado o similares, y hacia el exterior por una impronta que sobresale tal como un nervio o similares), la impronta que presenta una anchura (w) medida entre los dos bordes y una altura máxima (h) medida entre los bordes y el vértice,
- 65 – la impronta comprende una ranura de la que el vértice se desplaza hacia dentro con respecto a los dos bordes,
- la anchura (w) y la altura máxima (h) son tales que la relación de la altura máxima a la anchura (h/w) es - en un

orden creciente de preferencia - mayor que o igual a 0,8; 1,0; 1,2; y preferiblemente comprendida entre 1,2 y 200; 1,2 y 50; 1,2 y 20,

- la envoltura está provista de al menos dos improntas adyacentes separadas entre sí a lo largo de un eje según un paso (Pi), el paso (Pi) y la altura máxima (h) de la impresión siendo tales que:

cuando la altura máxima es igual a 2 mm, a continuación, el paso es menor que o igual a 5 mm, preferiblemente 4 mm, más preferiblemente 3 mm, más preferiblemente de 2 mm, más preferiblemente de 1 mm,

cuando el paso es igual a 5 mm, la altura máxima es mayor que o igual a 2 mm, preferiblemente 3 mm, más preferentemente 4 mm, más preferiblemente 6 mm, más preferiblemente de 8 mm,

- la impronta tiene un perfil de impronta en un plano transversal a los bordes, el perfil de impronta comprendiendo una pluralidad de puntos cada uno teniendo un radio de curvatura (R_{c}^{PEF}), el radio de curvatura (R_{c}^{PEF}) en cada punto del perfil de impronta siendo inferior a 1 mm, preferiblemente inferior a 0,7 mm, más preferiblemente menor que 0,5 mm, más preferiblemente menor que 0,3 mm,
- la envoltura es cilíndrica a lo largo de un eje y comprende una pared lateral que se extiende a lo largo del eje, comprendiendo dicha al menos una impronta al menos una impronta circunferencial que se extiende al menos parcialmente alrededor del eje en la pared lateral,
- la envoltura comprende además un fondo que se extiende transversalmente con respecto al eje, la pared lateral extendiéndose desde el fondo a un extremo libre,
- dicha al menos una impronta comprende una impronta de cúpula que se extiende centralmente en el fondo, dicha impronta de cúpula presenta una concavidad orientada hacia el exterior,
- dicha al menos una impronta comprende al menos una impronta radial que se extiende radialmente con respecto al eje en el fondo,
- la envoltura tiene una superficie interna que delimita la carcasa y una superficie externa opuesta a la superficie interna, la impronta consistiendo en una deformación local de ambas superficies interna y externa de la envoltura entre dos porciones adyacentes de la envoltura, dicha deformación local siendo elegida entre una deformación en receso con respecto a las dos porciones adyacentes y una deformación en relieve con respecto a las dos porciones adyacentes,
- la impronta es diferente del fondo de pétalos de botellas de plástico moldeadas en particular para líquidos carbonatados,
- la botella se llena con un líquido, por ejemplo, una bebida o un líquido no alimentario, tal como un producto de cuidado del hogar o un producto de cuidado personal, preferiblemente una bebida,
- la botella, llena o vacía, está cerrada por un cierre, por ejemplo, una tapa.

El método para la fabricación de la botella

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención propone un método de fabricación de una botella como se ha definido anteriormente, que comprende las etapas de:

- proporcionar una preforma hecha de al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero de Ácido FuranDiCarboxílico (FDCA), preferiblemente monómero de Ácido 2,5-FuranDiCarboxílico (2,5-FDCA), y al menos un monómero de diol, preferiblemente monómero de monoetilenglicol (MEG),
- colocar la preforma en un molde que tiene una cavidad que comprende al menos un elemento de impresión,
- soplar la preforma en el molde para formar la botella que comprende una envoltura que define una carcasa y provista de al menos una impronta.

Se menciona que el método de acuerdo con la invención también puede comprender una etapa adicional de llenar la botella con un líquido, por ejemplo, una bebida o un líquido no alimentarios, tales como un producto de cuidado de casa o un producto de cuidado personal, preferiblemente una bebida. Se menciona que el método de acuerdo con la invención también puede comprender una etapa de cerrar la botella, lleno o vacío, con un cierre, por ejemplo, una tapa.

En particular, en la etapa de proporcionar una preforma, la preforma puede comprender un tubo hueco que se extiende a lo largo de un eje y que tiene un extremo inferior cerrado y un extremo superior abierto, la etapa de soplado de la preforma que comprende soplar la preforma a través del extremo superior abierto en una presión de soplado inferior o igual a 35 bares, preferiblemente 30 bares, más preferiblemente de 25 bares, más preferiblemente de 20 bares, más preferiblemente de 15 bares, más preferiblemente 10 bares.

La capacidad del polímero termoplástico de la invención para seguir el perfil del elemento de la impronta del molde adicional hace que sea posible bajar la presión de soplado necesaria en la etapa de moldeado por soplado.

De acuerdo con un tercer aspecto, la invención propone el uso de al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero de Ácido FuranDiCarboxílico (FDCA), preferiblemente monómero (2,5) de Ácido 2,5-FuranDiCarboxílico, y al menos un monómero de diol, preferiblemente monoetilenglicol (MEG) de monómero, en una

botella como se ha definido anteriormente.

La bebida que puede ser llenada en las botellas puede ser por ejemplo agua, por ejemplo, agua purificada, agua de manantial, agua mineral natural, opcionalmente con sabor, opcionalmente con gas. La bebida puede ser una bebida alcohólica, como cerveza. La bebida puede ser un refresco, por ejemplo, una bebida de cola, preferentemente con gas. La bebida puede ser un zumo de fruta, opcionalmente con gas. La bebida puede ser agua vitaminada o una bebida energética. La bebida puede ser un producto a base de leche tales como leche o productos fermentados lácteos potables, tales como yogur.

El polímero que constituye la botella: preparación de la estructura

El polímero comprende restos correspondientes a un monómero FDCA, preferiblemente 2,5-FDCA, y restos correspondientes a un monómero diol, preferiblemente un monoetilenglicol. El polímero se obtiene típicamente mediante la polimerización de monómeros que proporcionan tales restos en el polímero. A tal fin se pueden utilizar como monómeros FDCA, preferiblemente 2,5-FDCA o un diéster del mismo. Así, la polimerización puede ser una esterificación o una transesterificación, siendo ambas también denominadas como (poli) reacciones de condensación. Uno utiliza preferiblemente dimetil-2,5-furandicarboxilato (DMF) como un monómero.

El resto o monómero de 2,5-FDCA se pueden obtener a partir de un éster de 2,5-furandicarboxilato es un éster de un alcohol volátil o fenol o etilen glicol, que tiene preferiblemente un punto de menos de 150 °C de ebullición, que tiene más preferiblemente un punto de ebullición punto de menos de 100 °C, aún más preferiblemente diéster de metanol o etanol, más preferiblemente de metanol. 2,5-FDCA o DMF se consideran típicamente como obtenidos de fuentes renovables.

El 2,5-FDCA o éster del mismo puede utilizarse en combinación con uno o más de otros ácidos dicarboxílicos, ésteres o lactonas.

El monómero de diol puede ser un diol aromático, alifático o cicloalifático. Ejemplos de monómeros de diol y poliol adecuados por lo tanto incluyen etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,1,3,3-tetrametil, 1,4-bencenodimetanol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, poli (etilenglicol), poli (tetrahidrofurano), 2,5-di (hidroximetil) tetrahidrofurano, isosorbida, glicerol, 2,5-pentaeritritol, sorbitol, manitol, eritritol, treitol. Etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, poli (etilenglicol), poli (tetrahidrofurano), glicerol, y pentaeritritol, son dioles particularmente preferidos.

En la realización preferida, el diol es etilenglicol (monoetilenglicol - MEG), preferiblemente obtenido de fuentes renovables. Por ejemplo, el MEG obtenido de fuentes renovables se puede obtener a partir de etanol, que también se pueden preparar por fermentación de azúcares, (por ejemplo, glucosa, fructosa, xilosa) que se puede obtener a partir de cultivos o subproductos agrícolas, subproductos forestales o residuos sólidos urbanos por hidrólisis de almidón, celulosa o hemicelulosa. Alternativamente, el MEG obtenido de fuentes renovables se puede obtener a partir de glicerol, que en sí mismo puede ser obtenido como residuo de biodiesel.

El polímero termoplástico, que es la materia prima de la botella según la invención, también puede comprender otros monómeros de diácido, como el ácido dicarboxílico o ácido policarboxílico, para el ácido tereftálico ejemplo, ácido isoftálico, ácido ciclohexano dicarboxílico, ácido maleico, ácido succínico, ácido 1,3,5-bencentricarboxílico. Las lactonas también pueden ser utilizadas en combinación con el éster de 2,5-furandicarboxilato: pivalolactona, eppilon-caprolactona y lactidas (L, L; D, D; D, L). Incluso si no es la realización más preferida de la invención, el polímero puede ser no lineal, ramificado, gracias a la utilización de monómeros polifuncionales (más de 2 funciones ácido o hidroxilo por molécula), ya sean monómeros de ácido y/o hidroxílicos, por ejemplo, polioles aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos polifuncionales, o poliácidos.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el polímero es un material PEF usando 2,5-FDCA obtenido de fuentes renovables y monoetilenglicol obtenido de fuentes renovables. De hecho, el 2,5-FDCA proviene de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) que se produce a partir de glucosa o fructosa (obtenidas de fuentes renovables). El monoetilenglicol se puede obtener a partir de etanol, que también se pueden preparar por fermentación de azúcares, (por ejemplo, glucosa, fructosa, xilosa) que se puede obtener a partir de cultivos o subproductos agrícolas, subproductos de la silvicultura o residuos sólidos urbanos por hidrólisis de almidón, celulosa o hemicelulosa. Alternativamente, monoetilenglicol se puede obtener a partir de glicerol, que en sí mismo puede ser obtenido como residuo de biodiesel.

Esto se conoce como un PEF 100 % de base biológica u obtenido de fuentes renovables como la mayoría de los monómeros utilizados son considerados como obtenidos de fuentes renovables. Como algunos comonomeros y/o algunos aditivos, y/o algunas impurezas y/o algunos átomos no podrían ser obtenidos de fuentes renovables, la cantidad real de material obtenido de fuentes renovables puede ser menor que 100 %, por ejemplo, entre 75 % y 99 % en peso, preferiblemente de 85 a 95 %. El PEF se puede preparar de acuerdo con el estado público de la técnica en la fabricación del PEF, por ejemplo, como se describe en el documento WO 2010/077133. Las botellas pueden

ser hechas con un material tal como por ejemplo por procesos de moldeo de soplado por inyección (IBM), preferiblemente mediante procesos de moldeo por soplado y estiramiento e inyección (ISBM). Dicha botella puede tener propiedades similares anteriormente descritas públicamente con el FEM en 2,5-FDCA o monoetilenglicol no obtenido de fuentes renovables. Tales propiedades, incluyendo propiedades mecánicas se pueden mejorar en comparación con el PET.

El término "polímero", según la presente invención abarca homopolímeros y copolímeros, tales como copolímeros aleatorios o de bloque.

El polímero tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 10.000 Daltons (determinado por GPC en base a patrones de poliestireno). M_n del polímero está comprendido preferiblemente entre - en daltons y un orden creciente de preferencia - 10.000 y 100.000; 15.000 y 90.000; 20.000 y 80.000; 25.000 y 70.000; 28.000 y 60.000.

Según una característica notable de la invención, el índice de polidispersidad del polímero (PDI) = M_w/M_n (M_w = peso molecular medio ponderal), se define como sigue - en un orden creciente de preferencia -: $1 < PDI \leq 5$; $1,1 \leq PDI \leq 4$; $1,2 \leq PDI \leq 3$; $1,3 \leq PDI \leq 2,5$; $1,4 \leq PDI \leq 2,6$; $1,5 \leq PDI \leq 2,5$; $1,6 \leq PDI \leq 2,3$.

Generalmente, el método para preparar el polímero comprende las siguientes etapas: (trans) esterificación del éster dimetílico de 2,5-FDCA, del diglicerilester 2,5-FDCA; reacción de (poli) condensación en presencia de un catalizador a base de estaño (IV) y, posiblemente, una etapa de purificación. El proceso para la preparación de PEF puede comprender una etapa de polimerización de estado sólido (SSP).

Descripción de las figuras

Otros objetos y ventajas de la invención se desprenderán de la siguiente descripción de una realización particular de la invención dada como un ejemplo no limitativo, la descripción se hace en referencia a los dibujos adjuntos en los que:

- La figura 1 es una vista lateral de una botella que comprende una envoltura provista de ranuras de acuerdo con una realización de la invención,
- La figura 2 es una vista ampliada del detalle de referencia D en la figura 1 que representa de una de las ranuras de la botella,
- La figura 3 es una vista ampliada del detalle de referencia D en la figura 1 que representa una variante de una de las ranuras de la botella,
- La figura 4 es una vista inferior de la botella de la figura 1,
- La figura 5 es una vista lateral de una preforma utilizado en un proceso de moldeo por soplado para la fabricación de la botella de la figura 1,
- La figura 6 es una vista esquemática de un montaje experimental para obtener un perfil de ranura de una de las ranuras de la botella,
- Las figuras 7a, 7b y 7c son respectivas representaciones de los perfiles de las ranuras de las ranuras referenciadas como R1, R2 y R3 en la figura 1 obtenida por el montaje experimental de la figura 6, los perfiles de ranura que se superponen en perfiles de ranura de ranuras correspondientes de una botella de referencia idéntica a la botella de la figura 1, excepto que la botella de referencia está hecha de PET.

Descripción detallada de la invención

En las figuras, los mismos números de referencia se refieren a los mismos o elementos similares.

La figura 1 representa una botella 1 adecuada para contener por ejemplo un líquido tal como agua. La botella 1 es cilíndrica a lo largo de un eje A, de sección transversal circular, y comprende una envoltura 2. La envoltura 2 comprende un fondo 3 perpendicular al eje A, y una pared lateral 4 que se extiende desde el fondo 3 a lo largo del eje A. En un extremo libre, opuesto al fondo 3, la pared lateral 4 forma un cuello 5 que se estrecha hacia el eje A. El fondo 3 y la pared lateral 4 ambos tienen superficies internas que delimitan una carcasa, y las superficies externas opuestas a las superficies internas. En lo que sigue de la descripción, los términos "interior", "hacia el interior", "hacia dentro" y similares se refieren a un elemento situado cerca de o dirigido hacia la carcasa o el eje, y los términos "exterior", "hacia el exterior", "hacia fuera" y similares se refieren a un elemento situado aparte de o dirigido opuesto a la carcasa o al eje.

Como ejemplo no limitativo, la botella 1 puede tener una altura H medida a lo largo del eje A de 317,75 mm. La pared lateral 4 puede presentar un contorno curvado a lo largo del eje A que define una porción estrecha intermedia 1B, que puede tener una anchura máxima W_b medida perpendicularmente al eje A de 80 mm, entre dos porciones grandes 1A, 1C, que cada una puede tener una anchura máxima W_a de 89 mm. A primera 1A de las porciones grandes, cerca del fondo 3, puede tener una altura H_a de 148 mm y la porción estrecha intermedia 1B puede tener una altura H_b de 56 mm. El cuello 5 puede tener una porción troncocónica unida a una segunda 1C de las porciones grandes, aparte del fondo 3, y una parte cilíndrica. La parte cilíndrica del cuello 5 está provista de una rosca 6 en la

superficie externa para permitir que una tapa sea enroscada sobre el cuello 5 para el cierre de la botella 1.

Como puede verse en las figuras 1 a 4, la envoltura 2 está provista de improntas que consisten cada una en una deformación local de ambas superficies interna y externa de la envoltura 2 entre dos porciones adyacentes de la

En la realización ilustrada, las improntas comprenden una pluralidad de ranuras circunferenciales adyacentes 10a, 10b se extiende al menos parcialmente alrededor del eje A en la pared lateral 4. En particular, cada ranura circunferencial 10b de la porción estrecha intermedia 1B es anular y se extiende circunferencialmente sustancialmente en un plan perpendicular al eje A, mientras que cada ranura circunferencial 10a de las porciones grandes 1A, 1C es anular y ondula circunferencialmente con respecto a un plano perpendicular al eje A. Las ranuras circunferenciales 10a, 10b están dispuestas regularmente en cada porción de la pared lateral 4 según un paso P_i a lo largo del eje A. Dos ranuras circunferenciales adyacentes 10a de las porciones grandes 1A, 1C están por lo tanto separadas entre sí a una distancia medida a lo largo del eje A que corresponde a un primer paso P_{i1} . Dos ranuras circunferenciales adyacentes 10b de la porción estrecha intermedia 1B se separan entre sí a una distancia medida a lo largo del eje A que corresponde a un segundo paso P_{i2} .

En particular, como se puede ver en la figura 2, cada ranura circunferencial 10a, 10b consiste en una deformación local en receso con respecto a las dos partes adyacentes de la envoltura 2. Cada ranura circunferencial 10a, 10b tiene entonces dos bordes coplanares 11, es decir, dispuestos sustancialmente en un plano paralelo al eje A de la botella 1, y una porción intermedia 12 entre los dos bordes 11. La porción intermedia 12 de cada ranura presenta una curva de vértice 13 desplazada hacia el interior, es decir hacia el eje A, con respecto a los dos bordes 11. En una variante mostrada en la figura 3, el vértice 13 puede ser plano. Cada ranura circunferencial 10 presenta una anchura w medida entre los dos bordes 11 y una altura máxima h , medida entre los bordes 11 y el vértice 13.

Como ejemplo no limitativo, la anchura w y la altura máxima h puede ser tal que la relación h/w de la altura a la anchura máxima es - en un orden creciente de preferencia - mayor que o igual a 0,8; 1,0; 1,2; y preferiblemente comprendida entre 1,2 y 200; 1,2 y 50; 1,2 y 20.

Además, el paso de P_i y el h la altura máxima de la ranura circunferencial pueden ser tales que:

- cuando la altura máxima es igual a 2 mm, a continuación, el paso es menor que o igual a, en un orden creciente de preferencia, 5 mm, 4 mm, 3 mm, 2 mm o 1 mm,
- cuando el paso es igual a 5 mm, la altura máxima es mayor que o igual a, en un orden creciente de preferencia, 2 mm, 3 mm, 4 mm, 6 mm o 8 mm.

Como puede verse en la figura 4, en el fondo 3, las improntas también comprenden una impronta de cúpula central 15 y ranuras radiales 16 que se extienden radialmente con respecto al eje A. La impronta de cúpula 15 se extiende hacia dentro desde un borde anular hasta un vértice dispuesto en el eje A. La impronta de cúpula 15 presenta por lo tanto una concavidad orientada hacia afuera. En cuanto a las ranuras circunferenciales 10a, 10b, cada ranura radial 16 se curva hacia dentro desde dos bordes coplanarios.

Aunque la invención ha sido descrita con una botella cilíndrica que comprende varias ranuras como improntas, la invención no está limitada a ellas. En particular, la botella podría ser de cualquier otra forma adecuada, tal como cilíndrica, de sección transversal elíptica, poligonal o de otro tipo. Además, la envoltura podría estar provista de una o varias improntas consistentes en una deformación local en receso, como se describe anteriormente en relación con las ranuras, o en una deformación local en relieve, es decir, que sobresale, con respecto a las dos porciones adyacentes. En el último caso, la porción intermedia de dicha impronta presenta un vértice desplazado hacia el exterior, es decir, opuesto al eje A, con respecto a los dos bordes. Por lo tanto, la impresión podría ser de cualquier tipo, especialmente seleccionado del grupo que consiste en ejes nervados, acanaladuras, nervios, gofrados, patrones decorativos, elementos de agarre, indicaciones de improntas, indicaciones de producción, caracteres Braille y una combinación de los mismos.

La botella 1 puede ser moldeada, por ejemplo, por un proceso de moldeo por soplado, a partir de un material plástico elegido de acuerdo con el contenido con el que se pretende llenar la botella. En particular, el material plástico es preferiblemente al menos en parte obtenido de fuentes renovables y la botella se llena de un líquido, tal como agua u otra bebida, antes de que una tapa se enrosque y se selle en el cuello 5.

Según la invención, la botella antes descrita 1 está hecha de un polímero termoplástico de al menos un monómero de ácido FuranDiCarboxílico (FDCA) y al menos un monómero de diol. En particular, el polímero termoplástico es un PoliEtilenFuranoato (PEF), basado en 2,5-FDCA de base biológica y monoetilenglicol (MEG) de base biológica. La preparación del polímero y la fabricación de la botella se detallan a continuación en el siguiente ejemplo.

Ejemplo

Materiales

– 2, 5-furandicarboxílico ácido (2,5-FDCA) y dimetil-2,5-furandicarboxilato (DMF), por ejemplo preparados de acuerdo con el documento WO 2011/043660.

– MEG: MEG obtenido de fuentes renovables, tal como diol.

5 – PET (comparativo): PET w170 suministrado por Indorama, con las siguientes características:

– temperatura de transición vítrea, $T_g = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$,

– la temperatura de fusión, $T_f = 235\text{ }^{\circ}\text{C}$,

– densidad (amorfo), $d = 1,33$.

10 *Preparación del polímero de PEF*

Las polimerizaciones se llevan a cabo en un reactor discontinuo agitado 15 L. Dimetil 2,5-furandicarboxilato (5,0 kg; 27,17 moles), glicol bio-etileno (4,02 kg; 64,83 moles) y monohidrato de acetato de Ca (8,48 g; 10,4 mmol) se mezclan en atmósfera de nitrógeno en el reactor previamente secado, mientras se calienta a una temperatura de 130 °C cuando el metanol comienza a separarse por destilación. La temperatura se mantiene a aproximadamente 130 °C hasta que la mayor parte del metanol se separó por destilación. Posteriormente, la temperatura se eleva a 190 °C (temperatura de incandescencia) bajo corriente de nitrógeno durante 2 horas. Entonces el Sb glicolato (3,48 g Sb_2O_3) se añadió bajo agitación a 40 rpm disuelto en 200 ml de glicol bioetileno. La temperatura se aumentó a 210 °C mientras se aplica vacío lentamente. A 300 mbar la mayor parte del etilenglicol se elimina por destilación. Finalmente, el vacío se reduce tanto como sea posible, pero definitivamente por debajo de 1 mbar. La temperatura del manto se aumenta a 240 °C y el aumento de peso molecular se controló midiendo el par de torsión del agitador. El polímero que se obtiene a partir del reactor se muestra que tiene un M_n de 16.000 g/mol. Y un M_w/M_n de 2,5. La polimerización en estado sólido se lleva a cabo en una secadora de tambor. Durante las primeras 12 horas, la cristalización del polímero se lleva a cabo a 145 °C. Posteriormente, durante un período de 72 horas, la temperatura se elevó lentamente hasta por encima de 200 °C. Hay que tener cuidado de que las partículas de polímero no se peguen. Después de 72 horas, el polímero tiene:

– peso molecular promedio en número medido por GPC, $M_n = 30.000$,

– temperatura de transición vítrea, $T_g = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$,

– temperatura de fusión, $T_f = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$,

– densidad (amorfo), $d = 1,42$,

– índice de polidispersidad, $M_w/M_n \text{ PDI} = 2,1$.

Las mediciones de CPG se realizan en un sistema de Merck-Hitachi LaChrom HPLC equipado con dos columnas PLgel 10 mm (300 x 7,5 mm) MIXED-C. Cloroformo: 2-clorofenol mezcla de disolvente 7: 3 se utiliza como eluyente. El cálculo del peso molecular se basó en patrones de poliestireno y se llevó a cabo por el software de Cirrus™ PL DataStream. Los espectros y las absorbancias de UV-visible se registraron en un Helios (ThermoSpectronic = espectrofotómetro).

40 *Método de fabricación de la botella*

La botella de acuerdo con la invención se fabrica preferiblemente por un proceso de moldeado por soplado implementando un molde, tal como una máquina Sidel SBO 1, que tiene una cavidad que comprende uno o varios elementos de la impronta, y un dispositivo de soplado adaptado para suministrar a la cavidad con un fluido a una presión de soplado. Cada elemento de impronta tiene dos bordes coplanares y una porción intermedia, entre los dos bordes, conformada para formar la impronta deseada en la envoltura 2 de la botella 1. En particular, la porción intermedia de cada elemento de impronta tiene un vértice desplazado con respecto a los dos bordes. En la realización ilustrada, para la formación de ranuras en la envoltura 2 de las botellas 1, la porción intermedia está en relieve con respecto a los dos bordes y presenta un vértice, preferiblemente plano, desplazado hacia dentro (en lo que respecta a la cavidad, es decir, hacia un centro de eje de la cavidad) con respecto a los dos bordes. Por ejemplo, los elementos de impronta tienen una anchura $w = 2,5\text{ mm}$ entre los dos bordes coplanares y una altura $h = 6,5\text{ mm}$ entre los bordes y el vértice.

El proceso de moldeado por soplado implementa a preforma 20 de 30 g hecha del polímero termoplástico adecuado, tal como el PEF polímero termoplástico, cuya preparación se ha descrito anteriormente. Como puede verse en la figura 5, la preforma 20 comprende un tubo hueco 21 que se extiende a lo largo de un eje A0 y que tiene un extremo inferior cerrado 22 y un extremo superior abierto 23. Una porción superior 25 de la preforma 20 cerca del extremo superior abierto 23 está conformado como el cuello 5 de la botella 1. La parte restante del tubo 21 es cilíndrica de sección transversal circular con un diámetro sustancialmente igual al de la parte superior 25.

Como ejemplo no limitativo, la preforma 20 puede tener una altura H_p medida a lo largo del eje A0 de 121 mm y un diámetro interno que varía de 21 mm cerca del extremo inferior cerrado 22 a 25 mm cerca del extremo superior abierto 23.

Para la fabricación de las preformas 20 de 30 g del tipo descrito anteriormente, una muestra de 20 kg del PEF polímero termoplástico descrito anteriormente se utiliza en una máquina de moldeado por inyección Netstal 800 Elion. El asunto se calentó a 250 °C, con un tiempo de ciclo de 19,92 s. Las preformas de PEF 20 donde se calienta a una temperatura superficial de 120 °C. Después de que las preformas 20 se han colocado en el molde a una temperatura fría (10 °C - 13 °C), las preformas 20 se puede soplar a través de la inyección del fluido en la presión de soplado dentro de la preforma a través del extremo superior abierto 23. Gracias a la utilización del PEF polímero termoplástico, la presión de soplado se puede reducir a 35 bares o menos, y sobre todo, en un orden creciente de preferencia, a 30 bares, 25 bares, 20 bares, 15 bares o 10 bares. En particular, las preformas 20 se soplaron con una presión de soplado de 34 bares para botellas 1 del tipo descrito anteriormente, es decir un tipo de 1,5 L con un diseño típico de agua sin gas, presentando ranuras.

Preformas de una forma similar se hicieron con PET W170 de Indorama en un peso 30 g para la comparación con el PEF polímero termoplástico. La materia se calentó a 265 °C, con un tiempo de ciclo de 20,04 s. Las preformas de PET se calentaron a una temperatura superficial de 108 °C - 110 °C, colocada en el molde a temperatura fría (10 °C - 13 °C) y soplando, a una presión de soplado superior a 35 bares, al mismo tipo de botellas de 1,5 L con un diseño típico de agua sin gas, que presenta ranuras, en lo sucesivo, las botellas de referencia. Se logró una buena distribución del material en todos los casos.

Las botellas así producidas son idénticos a la botella 1 anteriormente descrita.

Pruebas y resultados

Con el fin de evaluar la sorprendente mejora de la capacidad de moldeado interpuesta por el PEF frente al PET, se llevan a cabo algunas pruebas.

Las ranuras de cada botella tienen cada una un perfil de impronta, aquí un perfil de ranura, en un plano transversal a los bordes, tal como un plano paralelo a un plano medio longitudinal que contiene el eje A. El perfil de ranura se compone de una pluralidad de puntos cada uno teniendo un radio de curvatura.

Se hace una comparación de perfiles de ranura de las ranuras de una botella de la prueba 1 moldeada a partir de PEF y de las ranuras de una botella de referencia moldeada a partir de PET. Como se explicó anteriormente, la botella de prueba de PEF 1 y la botella de referencia de PET han sido moldeadas por un mismo molde que tiene los mismos elementos de impronta. Por lo tanto, cada elemento de impresión puede formar ranuras correspondientes en la botella de prueba de PEF 1 y en la botella de referencia de PET.

Para la comparación, los perfiles de ranura y, especialmente, el radio de curvatura en cada punto de los perfiles de ranura, se miden de acuerdo con un protocolo descrito a continuación de aplicación de un montaje experimental 30 que se muestra en la figura 6.

En un primer momento, se obtienen proyecciones ampliadas de los perfiles de las ranuras de las correspondientes improntas de las botellas de prueba de PEF y de referencia de PET.

Como se muestra en la figura 6, estas proyecciones magnificadas se realizan utilizando un proyector de perfil 31 que es un dispositivo de una imagen de perfil ampliada de un área o característica de una pieza de trabajo que se proyecta sobre una pantalla 32. Aquí, el proyector de perfil 31 y la pantalla 32 se utilizaron para la medición de los perfiles de las ranuras de las botellas. Podrían, sin embargo, utilizarse para medir cualquier otra característica estructural y/u ornamental impresa en las botellas. Las mediciones se realizaron usando un Deltronic DH350.

Las improntas se dan a las botellas de prueba de PEF y de referencia de PET para diferenciarlas, y su orientación con respecto al molde está marcada. Las posiciones de las ranuras que se medirán son identificadas con precisión. En particular, en la realización ilustrada, las ranuras identificadas, en la figura 1, R1 (en la segunda porción grande 1C), R2 (en la porción intermedia 1B) y R3 (en la primera porción grande 1A) se miden para la botella de prueba de PEF 1 y la botella de referencia de PET.

Las botellas de prueba de PEF y de referencia de PET se cortan a lo largo de un plan conjunto transversal usando un cortador con una cuchilla orientada ortogonalmente con respecto a la envoltura y movida desde el exterior hacia el interior, para evitar la creación de cualquier defecto en la superficie externa que pueda alterar la calidad de la medición del perfil de la ranura. Una parte de las botellas de prueba de PEF y de referencia de PET correspondientes a un sector de aproximadamente 90° se retira para permitir la medición.

La medida del perfil de la ranura de cada ranura se realiza mediante una ampliación adecuada para que se muestre la ranura en toda la pantalla 32. Por ejemplo, el aumento es de al menos 10 veces.

La botella de prueba de PEF 1 se coloca sobre una mesa de medición y se comprueba su estabilidad. La botella de prueba de PEF 1 está orientada con respecto al proyector de perfiles 31 de forma que el plano que fue cortado es ortogonal a un haz de luz incidente emitida por el proyector de perfiles 31. La ranura R1 de la botella de prueba de

PEF 1 se mide por traslación vertical del objeto. Un enfoque de una imagen en la pantalla 32 representa el perfil de impronta ampliada de la ranura se garantiza R1. Cuando la imagen sea nítida, una lámina transparente se fija en la pantalla 32, y se mantiene en su lugar. La imagen proyectada en la pantalla 32 se dibuja a mano, y se identifica con precisión. Los perfiles de las ranuras ampliadas de las otras ranuras R2 y R3 de la botella de prueba de PEF 1 se dibujan sucesivamente de la misma manera.

Los perfiles de las ranuras ampliadas de las ranuras correspondientes R1, R2 y R3 de la botella de referencia de PET se extraen sucesivamente de la misma manera. También para el molde, se hace una medición similar realizada mediante el reflejo de una luz reflejada en el molde de inserción.

En segundo lugar, las imágenes de los perfiles de ranura ampliadas de las correspondientes ranuras de las botellas de prueba de PEF y de referencia de PET se superponen para la comparación de perfiles de ranura y la determinación de una calidad de la impresión. Especialmente:

- La figura 7a representa las imágenes superpuestas de los perfiles de ranura ampliadas de las correspondientes ranuras R1 de las botellas de prueba de PEF y de referencia de PET,
- La figura 7b representa las imágenes superpuestas de los perfiles de ranura ampliadas de las correspondientes ranuras R2 de las botellas de prueba de PEF y de referencia de PET,
- La figura 7c representa las imágenes superpuestas de los perfiles de las ranuras ampliadas de las correspondientes ranuras R3 de las botellas de prueba de PEF y de referencia de PET.

A partir de las imágenes superpuestas de cada ranura correspondiente, los pares de puntos correspondientes se pueden definir. Por ejemplo, cada par de puntos correspondientes comprenden un punto de la proyección ampliada de uno de los perfiles de ranura de la botella de prueba de PEF 1 y un punto de la proyección ampliada del perfil de la ranura correspondiente de la botella de referencia de PET dispuestos en una misma línea perpendicular al eje de las botellas.

Luego, para determinar la calidad de la impronta, se miden los radios de curvatura de cada par de puntos correspondientes de las proyecciones aumentadas de los perfiles de ranura. Por lo tanto, para cada par de puntos correspondientes, se miden el radio de curvatura Rc^{PEF} del perfil de ranura de la ranura de la botella de prueba de PEF 1 y el radio de curvatura Rc^{PET} del perfil de ranura de la ranura correspondiente de la botella de referencia de PET.

Como puede verse en las figuras 7a a 7c, el radio de curvatura Rc^{PEF} del perfil de la ranura de la botella de prueba de PEF 1 en cada punto es capaz de alcanzar valores más bajos que el radio de curvatura Rc^{PET} del punto del perfil de la ranura de la botella de referencia de PET correspondiente. Por ejemplo, el radio de curvatura Rc^{PEF} en cada punto del perfil de ranura de la botella de prueba de PEF 1 puede ser inferior a 1 mm, preferiblemente inferior a 0,7 mm, más preferiblemente menor que 0,5 mm, más preferiblemente menor que 0,3 mm.

Por lo tanto, el perfil de las ranuras nacidos por la botella de prueba de PEF puede seguir con precisión el contorno de los elementos de impronta del molde, mientras que la de la botella de referencia de PET sistemáticamente muestra una impronta menos exacta.

REIVINDICACIONES

1. Una botella (1) que comprende una envoltura (2) que define una carcasa, estando moldeada dicha botella a partir de al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero de Ácido FuranDiCarboxílico (FDCA), preferiblemente monómero de Ácido 2,5-FuranDiCarboxílico (2,5-FDCA), y al menos un monómero de diol, preferiblemente monómero de monoetilenglicol (MEG), en el que la envoltura está provista de al menos una impronta (10a, 10b, 15, 16).
2. Una botella (1) según la reivindicación 1, en la que la impronta se selecciona del grupo que consiste en ejes nervados, acanaladuras, estrías, gofrados, patrones decorativos, elementos de agarre, indicaciones de marcas comerciales, indicaciones de producción, caracteres Braille y una combinación de los mismos.
3. Una botella (1) según la reivindicación 1 o 2, en la que la impronta (10a, 10b) tiene dos bordes coplanares (11) y una porción intermedia (12) entre los dos bordes (11), presentando dicha porción intermedia (12) un vértice (13) desplazado con respecto a los dos bordes (11), presentando la impronta (10a, 10b) una anchura (w) medida entre los dos bordes (11) y una altura máxima (h) medida entre los bordes (11) y el vértice (13).
4. Una botella (1) según la reivindicación 3, en la que la impronta comprende una ranura (10a, 10b) de cuyo vértice (13) se desliza hacia dentro con respecto a los dos bordes (11).
5. Una botella según cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, en la que la anchura (w) y la altura máxima (h) son tales que la relación de la altura máxima a la anchura (h/w) es - en un orden creciente de preferencia - mayor que o igual a 0,8; 1,0; 1,2; y preferiblemente comprendida entre 1,2 y 200; 1,2 y 50; 1,2 y 20.
6. Una botella (1) según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que la envoltura (2) está provista de al menos dos improntas adyacentes (10a, 10b) separadas una de la otra a lo largo de un eje (A) según un paso (Pi), siendo el paso (Pi) y la altura máxima (h) de la impresión (10a, 10b) tales que:
 - cuando la altura máxima (h) es igual a 2 mm, entonces el paso (Pi) es menor que o igual a 5 mm, preferiblemente 4 mm, más preferiblemente 3 mm, más preferiblemente de 2 mm, más preferiblemente de 1 mm,
 - cuando el paso (Pi) es igual a 5 mm, entonces la altura máxima (h) es mayor que o igual a 2 mm, preferiblemente 3 mm, más preferentemente 4 mm, más preferiblemente 6 mm, más preferiblemente de 8 mm.
7. Una botella (1) según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en la que la impronta tiene un perfil de impronta en un plano transversal a los bordes (11), comprendiendo el perfil de impronta una pluralidad de puntos teniendo cada uno un radio de curvatura (Rc^{PEF}), siendo el radio de curvatura (Rc^{PEF}) en cada punto del perfil de impronta inferior a 1 mm, preferiblemente inferior a 0,7 mm, más preferiblemente menor que 0,5 mm, más preferiblemente menor que 0,3 mm.
8. Una botella (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la envoltura (2) es cilíndrica a lo largo de un eje (A) y comprende una pared lateral (4) que se extiende a lo largo del eje (A), comprendiendo dicha al menos una impronta al menos una impronta circunferencial (10a, 10b) que se extiende al menos parcialmente alrededor del eje en la pared lateral (4).
9. Una botella (1) según la reivindicación 8, en la que la envoltura (2) comprende además un fondo (3) que se extiende transversalmente con respecto al eje (A), extendiéndose la pared lateral (4) desde el fondo (3) a un extremo libre.
10. Una botella (1) según la reivindicación 9, en la que dicha al menos una impronta comprende una impronta de cúpula (15) que se extiende centralmente en el fondo (3), presentando dicha impronta de cúpula (15) una concavidad orientada hacia fuera.
11. Una botella (1) según la reivindicación 9 o 10, en la que dicha al menos una impronta comprende al menos una impronta radial (16) que se extiende radialmente con respecto al eje (A) en el fondo (3).
12. Una botella (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la envoltura (2) tiene una superficie interna que delimita la carcasa y una superficie opuesta externa a la superficie interna, consistiendo la impronta en una deformación local de ambas superficies interna y externa de la envoltura (2) entre dos porciones adyacentes de la envoltura, estando elegida dicha deformación local entre una deformación en hueco con respecto a las dos porciones adyacentes y una deformación en relieve con respecto a las dos porciones adyacentes.
13. Una botella (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, estando llena de un líquido, preferiblemente una bebida.
14. Un método de fabricación de una botella (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende las etapas de:

- 5 – proporcionar una preforma (20) hecha de al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero de Ácido FuranDiCarboxílico (FDCA), preferiblemente monómero de Ácido 2,5-FuranDiCarboxílico (2,5-FDCA), y al menos un monómero de diol, preferiblemente un monómero de monoetilenglicol glicol (MEG),

 – colocar la preforma (20) en un molde que tiene una cavidad que comprende al menos un elemento de impresión,

 – soplar la preforma (20) en el molde para formar la botella (1) que comprende una envoltura (2) que define una carcasa y provista de al menos una impronta (10a, 10b, 15, 16).
- 10 15. Un método según la reivindicación 14, en el que en la etapa de proporcionar una preforma (20), la preforma comprende un tubo hueco (21) que se extiende a lo largo de un eje (A0) y que tiene un extremo cerrado inferior (22) y un extremo superior abierto (23), comprendiendo la etapa de soplado de la preforma (20) soplar la preforma (20) a través del extremo superior abierto (23) a una presión de soplado inferior o igual a 35 bares, preferiblemente 30 bares, más preferiblemente de 25 bares, más preferiblemente 20 bares, más preferiblemente de 15 bares, más preferiblemente de 10 bares.
- 15 16. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 15, que comprende además una etapa de llenado de la botella con un líquido, preferiblemente una bebida.
- 20 17. El uso de al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero de Ácido FuranDiCarboxílico (FDCA), preferiblemente monómero de Ácido 2,5-FuranDiCarboxílico (2,5-FDCA), y al menos un monómero de diol, preferiblemente monómero de monoetilenglicol (MEG), en una botella de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.





