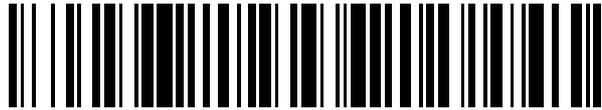


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 982**

51 Int. Cl.:

C08K 5/04	(2006.01)
C08L 67/02	(2006.01)
C08L 77/06	(2006.01)
C08L 77/10	(2006.01)
C08K 5/053	(2006.01)
C08K 5/092	(2006.01)
C08K 3/24	(2006.01)
B32B 1/02	(2006.01)
B32B 27/36	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2014 PCT/EP2014/070179**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2015 WO15040232**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2014 E 14776616 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 3049467**

54 Título: **Poliéster termoplástico que tienen propiedades mejoradas de barrera e impacto**

30 Prioridad:

23.09.2013 EP 13185529

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

22.02.2018

73 Titular/es:

**ANHEUSER-BUSCH INBEV S.A. (100.0%)
Grand-Place 1
1000 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**PEIRSMAN, DANIEL;
VALLES, VANESSA y
GODARA, AJAY**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 655 982 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

Poliéster termoplástico que tienen propiedades mejoradas de barrera e impacto

Campo técnico

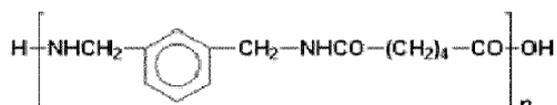
5 La presente invención se refiere a un material termoplástico de poliéster para embalaje y, en particular, para embalaje de alimentos y, más particularmente, para contenedores moldeados por soplado para bebidas. La composición de poliéster de la presente invención permite la producción económica de contenedores que tienen buenas propiedades de barrera para el gas y al mismo tiempo tienen propiedades mejoradas de impacto para un peso más bajo.

Antecedentes de la invención

10 Los poliésteres termoplásticos tales como el tereftalato de polietileno (PET), polietileno-naftalina (PEN), y mezclas de los mismos, han sido usados de manera extensa para aplicaciones de embalaje, en particular para embalaje de alimentos. Por ejemplo, PET se usa ampliamente para producir botellas y otros contenedores mediante moldeo por soplado de una preforma hasta adquirir su forma final.

15 Para preservación del alimento, la difusión de oxígeno desde la atmósfera a través de una o de varias capas del embalaje de poliéster termoplástico tiene que ralentizarse e incluso detenerse completamente para impedir que oxide al alimento contenido allí. De manera similar, para contenedores que contienen bebidas carbonatadas o nitrogenadas, tiene que ralentizarse la difusión de dióxido de carbono o nitrógeno desde el interior al exterior del contenedor, a través de las paredes del contenedor. Los polímeros en general tienen malas propiedades de barrera contra la difusión de gases como el oxígeno, el dióxido de carbono y el nitrógeno. Los poliésteres no son una excepción a esta regla y los aditivos tienen que integrarse a la composición de poliéster para mejorar las propiedades de barrera. Tales aditivos pueden ser pasivos, simplemente dificultando o bloqueando el pasaje de los gases, o pueden ser eliminadores activos que reaccionan con un gas tal como el oxígeno. Varias composiciones de poliéster que son particularmente adecuadas para embalaje de alimentos y contenedores moldeados por soplado con propiedades mejoradas de barrera han sido propuestos en la técnica anterior.

20 Un aditivo comúnmente usado es la poliamida, tal como se divulga en las publicaciones US20060052504, US20080161472, US20060105129, WO2001 10947, US20060106192. Una poliamida particularmente adecuada es MXD6 la cual representa una familia de poliamidas producidas mediante la policondensación de meta-xilileno diamina (MXDA) con ácido adípico ya sido descrita como ventajosa para mejorar propiedades de barrera al gas, según se ha divulgado, por ejemplo, en las publicaciones US20070260002, WO200662816, US20060226565, WO006125823, US20060199921. MXD6 es una resina de poliamida alifática que contiene grupos de meta-xilileno en la molécula, tal como se muestra a continuación:



35 Pueden agregarse sales de metal de transición, tales como las sales de cobalto, a la poliamida que contiene PET para catalizar y promover activamente la oxidación del polímero de poliamida, y de esta manera mejorar adicionalmente las características de barrera al oxígeno del paquete y, por lo tanto, actuando como un eliminador activo de oxígeno. El uso de las sales de cobalto junto con una poliamida se describen las referencias anteriores.

40 En la publicación EP1173508 se propone adicionar un aditivo que comprende de 3 a aproximadamente 8 grupos hidroxílicos para disminuir el nivel de acetaldehído en el polímero. Sin embargo, no se describe que tales aditivos afecten las propiedades de barrera al gas que tiene el polímero. Los comonomeros trifuncionales o tetrafuncionales tales como el anhídrido trimelítico, trimetilol propano, dianhídrido piromelítico, pentaeritritol y otros poliésteres que forman poliácidos o dioles son agentes ramificado desconocidos para poliésteres termoplásticos, tal como se discuten, por ejemplo, en las publicaciones US20120199515, US20070066719, y CA2694861. El negro de humo es un aditivo conocido para mejorar la velocidad de calentamiento de una preforma a la temperatura de moldeo por soplado (cf., por ejemplo, la publicación WO2008008813).

45 Con frecuencia la presencia de aditivos en un polímero base es perjudicial para las propiedades de tratamiento y las propiedades mecánicas de la composición final. Para contenedores moldeados por soplado que son adecuados para contener bebidas, la resistencia el impacto es muy importante puesto que durante el manejo (llenado, almacenamiento, transporte) pueden ocurrir caídas de tales botellas debido a manejos erróneos accidentales. Debido a esta caída en las propiedades mecánicas con frecuencia se usan cantidades mayores de polímero para engrosar las paredes de los contenedores, aumentando de esta manera de manera proporcionar el coste en las materias primas, pero también aumentando los problemas técnicos de producción asociados con el moldeo por inyección; las preformas con paredes más gruesas impactan negativamente en el tiempo del ciclo con tiempos de enfriado más largos que se requieren para solidificar las preformas, con una formación asociada de cristalinidad más alta. De esto se desprende que mejorar las propiedades de barrera a gas que tiene un poliéster termoplástico puede incrementar considerablemente los costes de

producción de un contenedor. La publicación US2008/0255280 divulga mezclas de polímeros que tienen un efecto eliminador de oxígeno, las cuales comprenden tereftalato de polietileno, poli(m-xilileno adipamida) (MXD-6), y concentrado de cobalto en diversas cantidades. Las mezclas de polímero fueron moldeadas por inyección en preformas y sopladas para obtener botellas. La publicación WO2004/101666 divulga composiciones de un lote maestro que comprenden pentaeritritol y/o dianhídrido piromelítico como un agente de ramificación y/o de acoplamiento de cadena dispersado en una matriz polimérica de un poliéster tal como tereftalato de polietileno modificado con glicol, en cuyo caso el poliéster tiene una temperatura de fusión durante el procesamiento de 250 °C o menos.

La elección de los materiales para las preformas y, en últimas, para el contenedor moldeado por soplado es muy delicada porque los materiales seleccionados tienen que cumplir los requisitos, a veces contradictorios, impuestos para las ventanas de procesamiento tanto de moldeo por inyección, para la producción de las preformas, como para el moldeo por soplado para la producción de los contenedores. Problemas tales como la viscosidad del material fundido, la cristalinidad, el peso molecular, la temperatura del material fundido, la temperatura de moldeo por soplado que tratarse muy cuidadosamente al seleccionar un material para el moldeo por soplado de contenedores termoplásticos. Tal como se muestra en la figura 1, moldear por soplado un contenedor a partir de una preforma termoplásticas procedimiento de etapas múltiples que comprende moldeo por inyección de una preforma, calentamiento de dicha preforma a una temperatura de moldeo por soplado y moldeo por soplado de la preforma calentada en una herramienta para formar un contenedor o botella.

Como un primer paso, se produce una preforma mediante moldeo por inyección o, en algunos casos, por extrusión. La preforma puede formarse de una sola capa o, por lo contrario, comprender varias capas. Las diversas capas pueden formarse mediante elementos separados de preforma que se insertan una dentro de otra para formar un montaje de preforma de capas múltiples. Un procedimiento alternativo consiste en inyectar de manera simultánea o secuencial capas sucesivas una encima de otra para producir una preforma integral.

Como un segundo paso, se calienta la preforma, generalmente en un horno de infrarrojo (IR) a una temperatura de moldeo por soplado que está comprendida entre T_g y la temperatura de fusión, T_m , del material o de los materiales de la preforma. Dependiendo de la geometría de la preforma (grosor) y del tiempo de residencia en el horno, es posible que la temperatura de la preforma no sea homogénea localmente, pero sí teóricamente. La temperatura de moldeo por soplado está comprendida entre T_g y T_m . Nuevamente, el grosor de pared de la preforma influye en el procedimiento de moldeo por soplado. Primero, se requiere una energía más alta para calentar una preforma de pared gruesa. Segundo, la presión requerida para soplar un contenedor a partir de una preforma se incrementa con el grosor de pared de la preforma. Tercero, es más probable que ocurran gradientes de temperatura con preformas de pared gruesa. Todos estos efectos pueden afectar considerablemente los costes de producción de los contenedores moldeados por soplado, producidos en masa.

Para moldeo por inyección es financieramente ventajoso disminuir la temperatura de inyección, $T_{inj.m}$, en combinación con presiones de inyección más bajas, $P_{inj.m}$, en términos de inversión en equipo y consumo de energía. Por otra parte, tales parámetros no deben optimizarse en detrimento del tiempo del ciclo que es un factor económico serio en la producción masiva de contenedores. Además, la proporción de longitud al espesor, L / T , de la cavidad de la herramienta para moldeo por inyección también es importante para la producción de las partes delgadas y, por lo tanto, de preformas más ligeras y, en últimas, de contenedores más ligeros. Las partes más gruesas pueden ser más fáciles de inyectar, pero duran más en enfriarse en la medida que se desarrolla una cristalinidad más alta en las secciones gruesas de una pieza y se requieren, por lo tanto, tiempos más largos de un ciclo. Las preformas con cristalinidad excesiva ya no pueden moldearse por soplado de manera apropiada. La respuesta obvia a todos los anteriores requerimientos es disminuir la viscosidad del material fundido, por ejemplo, disminuyendo el peso molecular del polímero termoplástico. Sin embargo, esto es perjudicial para

(a) las propiedades mecánicas del contenedor final, puesto que un polímero con un bajo peso molecular es débil en términos generales, y

(b) la cristalinidad de la preforma, puesto que las cadenas cortas son más móviles y tienden a cristalizarse más rápido.

Una preforma que tiene una cristalinidad alta puede ser difícil de moldear por soplado, puesto que la temperatura de moldeo por soplado se encuentra por debajo de la temperatura de fusión de la preforma termoplástica y los cristales no se estiran a la velocidad impuesta por el moldeo por soplado.

Para moldeo por soplado, financieramente también es deseable disminuir tanto la temperatura de moldeo por soplado, $T_{blow.m}$, para reducir la energía térmica suministrada por cada preforma, como la presión, $P_{blow.m}$, ya que los costes asociados con el suministro de aire alta presión a alta velocidad durante la operación de moldeo por soplado es totalmente consecuente. Esto es posible de lograr con secciones más delgadas que requieren menos tiempo para calentarse y menos energía para estirarse. El grosor de la pared, no obstante, es limitado por la presencia de ciertos aditivos y por los requisitos del moldeo por inyección los cuales incluyen el uso de polímeros de bajo peso molecular que se caracterizan por una viscosidad baja del material fundido y que se conocen por producir, no obstante, malas propiedades mecánicas.

- El coste de tales contenedores producidos masivamente con un desempeño alto tiene que ser bajo debido a sus aplicaciones principales como bienes de consumo, mientras que las propiedades de los mismos, tales como las propiedades de barrera al gas y presión de ruptura, tienen que optimizarse. La cuadratura del círculo se vuelve aún más compleja por los requisitos de procedimiento, algunas veces contradictorios, durante el moldeo por inyección de las reformas y el moldeo por soplado de los contenedores. Por lo tanto, se mantiene la necesidad en la técnica de composiciones termoplásticas de poliéster que sean particularmente adecuadas para embalaje de alimentos, que produzcan contenedores moldeados por soplado que tengan buenas propiedades de barrera, de modo concomitante, buenas propiedades mecánicas, que puedan producirse de manera económica. La presente invención propone una solución a tal necesidad.
- 5
- 10 **Resumen de la invención**
- La presente invención se define en las reivindicaciones independientes adjuntas. Las formas preferidas de realización se definen en las reivindicaciones dependientes. En particular, la presente invención se refiere a una composición de poliéster que es adecuada para el embalaje de alimentos y el envasado de bebidas y dicha composición de poliéster se obtiene mezclando:
- 15 (a) 90-97 % en peso, preferiblemente 91-94 % en peso de un poliéster termoplástico seleccionado de tereftalato de polietileno, polietileno-naftalina, y mezclas de los mismos,
- (b) 2-6 % en peso, preferiblemente 3.0-5.5 % en peso de poli-m-xilideno (MXD6),
- (c) 1 a 5000 ppm, preferiblemente 1000-3500 ppm de una sal de cobalto,
- (d) 0.1-1000 ppm, preferiblemente 20-500 ppm, más preferiblemente 50-300 ppm de etilenglicol, y
- 20 (e) 0.1-1000 ppm, preferiblemente 20-500 ppm, más preferiblemente 50-300 ppm de dianhídrido piromelítico (PMDA).
- En una forma preferida de realización, la composición de poliéster comprende además negro de humo en una cantidad comprendida entre 1 y 50 ppm, preferiblemente entre 5 y 40 ppm, más preferiblemente, entre 10 y 30 ppm. El negro de humo se usa para incrementar la velocidad de calentamiento de la preforma en un horno de infrarrojo antes del moldeo por soplado.
- 25 La composición de poliéster de la presente invención se caracteriza generalmente por una baja viscosidad. Por ejemplo, la viscosidad intrínseca puede estar comprendida entre 0.4 y 0.7 dl / g, preferiblemente entre 0.5 y 0.65 dl / g, medida de acuerdo con ASTM D4603. La viscosidad dinámica del material fundido puede ser inferior a 100 Pa.s cuando se mide a 265°C a una velocidad de cizallamiento de 1 rad / s entre dos placas paralelas giratorias.
- 30 La proporción en peso de etilenglicol a dianhídrido piromelítico (EG / PMDA) preferiblemente esta comprendida entre 0.05 a 2.0, más preferiblemente entre 0.08 y 1.5, del modo más preferible entre 0.2 y 1.3, para optimizar y autorregular el efecto combinado de ambos componentes.
- La presente invención también se refiere a preformas de una sola capa o de múltiples capas para moldear por soplado un contenedor y dichas preformas comprenden un cuerpo alargado que define un volumen interno y, en un extremo de dicho cuerpo alargado, una abertura que define una boca, caracterizadas porque al menos una capa de dicha preforma se hace a partir de una composición de poliéster al como se ha definido antes. Dicha preforma se produce preferiblemente mediante moldeo por inyección.
- 35
- La presente invención también se refiere a contenedores de una sola capa o de múltiples capas, moldeados por soplado, que comprenden al menos una capa hecha de una composición de poliéster tal como se ha definido antes y que se obtiene mediante moldeo por soplado de las preformas anteriores. Tales contenedores tienen buenas propiedades mecánicas. Por ejemplo, la presión de ruptura de un contenedor según la presente invención puede ser la misma o incluso superior a la presión de ruptura de un contenedor similar que está hecho de ciento por ciento en peso de PET (a). En términos de una presión específica de ruptura, relativa al peso del contenedor (g) y capacidad (l), es preferiblemente superior a 15,000 PA (0.15 bar) /g/l. Con una resistencia similar a la presión de ruptura, un contenedor según la presente invención puede tener fácilmente una permeabilidad al oxígeno inferior a 1% de la permeabilidad al oxígeno de un contenedor hecho 100% del PET (a).
- 40
- 45 La presente invención también se refiere a un procedimiento para producir una composición de poliéster tal como se ha definido antes, que comprende mezclar en un extrusor los siguientes componentes y formar pellas:
- (a) 90-97 % en peso, preferiblemente 91-94 % en peso de un poliéster termoplástico seleccionado de tereftalato de polietileno, polietileno-naftalina, y mezclas de los mismos,
- 50 (b) 2-6 % en peso, preferiblemente 3.0-5.5 % en peso de poli-m-xilideno (MXD6)
- (c) 1 a 5000 ppm, preferiblemente 1000-3500 ppm de una sal de cobalto,
- (d) 0.1-1000 ppm, preferiblemente 20-500 ppm, más preferiblemente 50-300 ppm de etilenglicol, y

(e) 0.1-1000 ppm, preferiblemente 20-500 ppm, más preferiblemente 50-300 ppm de dianhídrido piromelítico (PMDA).

que se caracteriza porque los componentes (c), (d), y (e) se mezclan para formar un lote maestro que se agrega al extrusor por separado del componente (a). MXD6 se mezcla también preferiblemente con los componentes (c) a (e) en dicho lote maestro. Las pellas producidas de esta manera pueden moldearse por inyección como tales para producir una preforma tal como se ha discutido antes. Dicha preforma puede calentarse a continuación en un horno de infrarrojo y moldearse por soplado para producir un contenedor según la presente invención.

Breve descripción de las figuras

Para un entendimiento más completo de la naturaleza de la presente invención se hace referencia a la siguiente descripción detallada, que se toma conjuntamente con los dibujos acompañantes en los cuales:

Figura 1: ilustra los diversos pasos de moldeo por soplado de un contenedor termoplástico según la presente invención.

Figura 2: muestra la viscosidad dinámica medida a una temperatura de 265°C mediante placas paralelas que giran a una velocidad de cizallamiento comprendida entre 0.1 y 1000 rad/s de una composición de barrera de la técnica anterior (= CEX1) y una composición según la presente invención (= INV).

Figura 3: muestra la presión aplicada durante la producción de (a) una preforma mediante moldeo por inyección, y (b) de una botella mediante moldeo por soplado.

Figura 4: muestra la permeabilidad al oxígeno de un PET puro (std PET), un PET de la técnica anterior con barrera al oxígeno (= CEX1), y una composición de PET según la presente invención (= INV) para una botella con una capacidad de 1.5 l y que pesa 40 g (= columnas blancas) y 35 g (= columnas sombreadas).

Figura 5: muestra la presión de ruptura de un PET puro (std PET), un PET de la técnica anterior con barrera al oxígeno (= CEX1), y una composición de PET según la presente invención (= INV) para una botella con una capacidad de 1.5 l y que pesa 40 g (= columnas blancas) y 35 g (= columnas sombreadas).

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una composición de poliéster termoplástico adecuada para el moldeo por soplado de un contenedor que se usa, por ejemplo, para contener alimentos y bebidas. Comprende principalmente (a) un poliéster, tal como tereftalato de polietileno (PET), polietileno-naftalina (PEN) y mezclas de los mismos. La composición de la presente invención comprende entre 90 y 97 % en peso de dicho poliéster, preferiblemente, entre 91 y 94 % en peso. El poliéster se mezcla con diversos aditivos. Primero, (b) MXD6 se presenta en una cantidad comprendida entre 2 y 6 % en peso, preferiblemente entre 3.0 y 5.5 % en peso, del modo más preferible entre 4.5 y 5.0 % en peso. MXD6 tiene preferiblemente una viscosidad relativa de 2.65 de acuerdo con ISO 307, que está comprendida entre 1.0 y 3.0, preferiblemente entre 2.0 y 2.8, más preferiblemente entre 2.5 y 2.7. Ejemplos de MXD6 adecuado son MXD6-S6007 y S6003 que se encuentran disponibles en Mitsubishi Corporation (MGC). MXD6 crea islas o dominios dentro del poliéster el cual mejora en gran medida propiedades de barrera al gas. Para mejorar aún más las propiedades de barrera a los gases, la composición comprende (c) una sal de cobalto en una cantidad comprendida entre 1 y 5000 ppm, preferiblemente entre 1000 y 3500 ppm, de la manera más preferible entre 2000 y 3200 ppm. Tal como se ha discutido antes, las sales de cobalto actúan como eliminadores activos de oxígeno. Ejemplos de sales de cobalto adecuadas comprenden estearato de cobalto, neo-deconoato de cobalto, u otro carboxilato de cobalto, acetato de cobalto, diacetato de cobalto y otras sales poliméricas de cobalto.

El quid de la presente invención es combinar con los componentes anteriores tanto etilenglicol (EG) y anhídrido piromelítico (PMDA). Ambos componentes pueden estar presentes individualmente en una cantidad comprendida entre 0.1 y 1000 ppm, preferiblemente entre 50 y 300 ppm. La proporción de contenidos de etilenglicol a dianhídrido piromelítico (EG / PMDA) puede estar comprendida entre 0.05 a 2.0, preferiblemente entre 0.08 y 1.5, más preferiblemente entre 0.2 y 1.3. Comúnmente se usa etilenglicol para la policondensación de PET, pero sólo rara vez como un aditivo a un PET completamente polimerizado como es el caso en la presente composición. De manera similar, se conoce PMDA como un agente de ramificación que se añade convenientemente durante la policondensación de PET, pero de modo más raro como un aditivo a un PET completamente polimerizado, como es el caso en la presente composición.

La figura 2 compara las viscosidades dinámicas de material fundido de una composición, listadas en la tabla 1 según la presente invención (= INV, cf. Línea sólida) y una composición a base de PET comercial (= CEX1, cf. Línea discontinua) puesta en el mercado por sus propiedades de barrera al gas y que comprende poliamida y una sal de cobalto. La viscosidad dinámica fue medida usando placas paralelas a una temperatura de 265°C y a una velocidad de cizallamiento que varían entre 1 y 1000 rad / s. Puede verse que la composición según la presente invención (línea sólida) tiene una viscosidad dinámica de material fundida del orden de 80 a 90 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 1 rad / s, la cuales sustancialmente más baja que la del ejemplo comparativo comercial que es del orden de 180-200 Pa.s a 1 rad / s. Tal diferencia en la viscosidad de material fundido se confirma por la viscosidad intrínseca de la composición de la presente invención, que está comprendida en el intervalo de 0.55-0.65 en comparación con una viscosidad intrínseca de CEX1 del orden de 0.78-0.80, para poder suponer con confianza que el peso molecular del PET

de la composición según la presente invención es más baja que aquella del PET en el ejemplo comparativo. La baja viscosidad de la composición según la presente invención no puede atribuirse al uso de un grado de PET que tiene un peso molecular particularmente bajo. En realidad, el grado de PET que se usa en la composición listada en la tabla 1 fue el PET estándar usado como referencia (cf. Tabla 1, columna izquierda) con una viscosidad intrínseca del orden de 0,82 dl / g. Sin desear adherirse a una teoría, se cree que después de calentar la composición, el etilenglicol favorece la alcoholisis de poliéster, lo cual reduce el peso molecular y, por lo tanto, la viscosidad tanto intrínseca como dinámica del material fundido.

La tabla 1 lista los componentes de la composición según la presente invención y compara una cantidad de parámetros de procedimiento y propiedades de los materiales entre un PET estándar (= std PET), el grado comercial de PET discutido antes (= CEX1) y una composición según la presente invención (= INV), que comprende el PET del PET estándar. Se producen dos preformas, una que pesa 35 g y una segunda que pesa 40 g para las mismas botellas de 1.5 l moldeadas por soplado de pesos correspondientes. Las proporciones L/T fueron de 44.35 para la preforma de 35 g y de 40.58 para la preformas de 40 g, lo que representa un incremento en la proporción de L/T de alrededor de 10% y una reducción significativa de peso de alrededor de 12.5%. Fueron medidas las presiones de moldeo por inyección en la cabeza del husillo. Las botellas de 1.5 l fueron moldeadas por soplado en el mismo molde a partir de preformas tanto de 35 g, como de 40 g, a las temperaturas y presiones de moldeo por soplado que se indican en la tabla 1. Las propiedades físicas incluyen velocidades de transmisión de oxígeno medidas en las botellas moldeadas por soplado, lo que muestra que el PET estándar, con una velocidad de transmisión de O₂ del orden de 100 ppb /día no puede contemplarse seriamente para usarse como una botella para almacenar una bebida sensible al oxígeno y, en lugar de este, tienen que usarse obligatoriamente las composiciones de PET con grados de barrera especial (cf. Figura 4). Nótese que la viscosidad intrínseca fue medida en pellas extrudidas. Finalmente, la presión de ruptura fue medida en las botellas moldeadas por soplado. La botella se despresuriza y tiene que resistir una presión dada durante al menos 60 segundos. La presión a la cual se rompe una botella después de 60 segundos es la presión de ruptura.

Tabla 1: Composición y propiedades de composiciones a base de PET según la técnica anterior y la presente invención

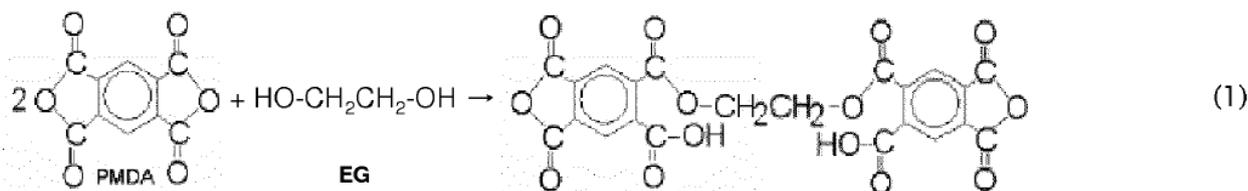
	std PET	CEX1	INV
PET (% en peso)	100	>0 ⁽¹⁾	93.5
MXD6 (% en peso)	0	>0 ⁽¹⁾	6
Estearato de Co (ppm)	0	>0 ⁽¹⁾	3000
Etilenglicol (ppm)	0	NA ⁽¹⁾	252
PMDA (ppm)	0	NA ⁽¹⁾	1000
Negro de humo (ppm)	0	NA ⁽¹⁾	28
Moldeo por inyección (Figura 3(a))			
T _{inj,m} (°C)	265	265	265
P _{inj,m} (bar), m = 35 g	39	35	14
L/T, m = 35 g	44.35	44.35	44.35
P _{inj,m} (bar), m = 40 g	32	29	14
L/T, m = 40 g	40.58	40.58	40.58
Tiempo de ciclo (s)	26-27	26-27	21-22
Moldeo por soplado: botella de 1.5 l (Figura 3(b))			
T _{inj,m} (°C)	100	100	90
P _{soplado,m} (bar)	30	30	23
Propiedades físicas (Figuras 2&4)			
Viscosidad intrínseca (dl / g) (pellas extrudidas)	0.82-0.86	0.78-0.80	0.55-0.65
Viscosidad dinámica de material fundido (Pa.s) a T=265°C y ω=1 rad/s	200-250	180-200	80-90

	std PET	CEX1	INV
O ₂ velocidad de transmisión (ppb/día) m = 35 g	121.5	0.1	0.2
O ₂ velocidad de transmisión (ppb/día) m = 40 g	93.5	0.1	0.7
Propiedades mecánicas (Figura 5)			
presión de ruptura (bar), m = 35 g	7.1	7.1	8.1
presión de ruptura (bar), m = 40 g	9.9	8.2	10.2
presión específica de ruptura (bar/g/l), m=35g / m= 40g	0.14/0.17	0.14/0.14	0.15/0.17
⁽¹⁾ La composición del producto comercial CEX1 no s conocida o no puede divulgarse			

5 La Figura 4 ilustra la velocidad de transmisión de oxígeno que se mide en diversas composiciones de PET usando un sistema de análisis de transmisión MOCON. Las botellas moldeadas por soplado fueron ensayadas de acuerdo con ASTM F1 307. PET estándar produce una velocidad de transmisión de O₂ inadmisibles del orden de 100 ppb / día (nótese que el eje de la ordenada se define mediante una escala logarítmica). No es sorprendente que el PET de barrera comercial (= CEX1) y la composición según la presente invención (= INV) tengan ambos una permeabilidad comercialmente aceptable al oxígeno, la cual es de dos o tres órdenes de magnitud inferior que aquella del PET estándar.

10 La viscosidad del material fundido de las composiciones según la presente invención es relativamente baja en comparación con las composiciones de poliéster de la técnica anterior y, preferiblemente, es inferior a 100 Pa.s cuando se mide a 265°C a una velocidad de cizallamiento de 1 rad / s entre dos placas paralelas giratorias. La viscosidad intrínseca que no es dependiente de la temperatura se encuentra comprendida preferiblemente entre 0.4 y 0.7 dl / g, preferiblemente entre 0.5 y 0.65 dl / g (de acuerdo con ASTM D4603)]. Tal como se discute en la parte introductoria, la baja viscosidad de material fundido es ventajosa desde un punto de vista procedimental puesto que se requieren presiones más bajas para moldear por inyección una preforma y pueden lograrse proporciones más altas de L/T. Con proporciones altas de L/T pueden inyectarse partes más delgadas y enfriarse más rápidamente, y por lo tanto pueden reducirse los tiempos de ciclo y la cantidad de materia prima usada. Los contenedores moldeados por soplado a partir de preformas de bajo peso molecular (tal como se sugiere por las viscosidades intrínsecas bajas que se miden en gránulos extrudidos) normalmente se considerarían indeseables debido a que tendrían propiedades mecánicas insuficientes tales como la resistencia a la ruptura. De manera sorprendente, las botellas que comprenden las composiciones de PET de la presente invención producen mejores propiedades mecánicas que el ejemplo comparativo comercial de la técnica anterior, CEX1, tal como puede apreciarse en la figura 5. La presión de ruptura de 1,020,000 Pa (10.2 bares) lograda por las botellas de 40 g según la presente invención es el valor más alto, y presión de ruptura de 810,000 Pa (8.1 bares) de una botella de 35 g según la presente invención es similar a la presión de ruptura de 820,000 Pa (8.2 bares) lograda por la botella de 40 g hecha con la composición comparativa comercial (CEX1). Una presión de ruptura específica puede definirse por peso unitario y volumen unitario del contenedor. La tabla 1 reporta la presión específica de ruptura de los tres tipos de contenedores ensayados, lo cual muestra que el contenedor hecho de un poliéster comercial de barrera para un gas (= CEX1) produce una bastante baja de 14,000 Pa (0.14 bar)/g/l, frente a 15,000 y 17,000 Pa (0.15 y 0.17 bar)/g/l obtenidas para un contenedor según la presente invención, incluso ligeramente superior que una medida en un contenedor de PET estándar de 14,000 y 17,000 Pa (0.14 y 0.17 bar)/g/l.

35 Sin desear adherirse a una teoría, se cree que estos valores de ensayo de ruptura totalmente contrarios a la lógica son el resultado de la acción de EG el cual reduce la longitud de cadena del polímero y PMDA que crea una red de ramificación densa y, por lo tanto, incrementa el límite elástico de los contenedores después del moldeo por soplado. El efecto combinado de etilenglicol en fomentar la alcoholólisis durante el moldeo por inyección y de PMDA incrementando la ramificación del polímero en el producto final permite una optimización de los parámetros tanto procedimentales como mecánicos. Sin embargo, tal efecto combinado no es una simple yuxtaposición de los efectos de cada uno de EG y PMDA. Ciertamente existe una auto-regulación entre los dos componentes que también pueden reaccionar conjuntamente para formar un éster según la siguiente supuesta reacción:



El equilibrio de la reacción anterior puede controlarse por los contenidos de PMDA y EG en la composición y la cinética de la reacción por la temperatura. Fue observado que pudo obtenerse un buen balance de los efectos asociados con EG y PMDA con una relación de contenidos de etilenglicol a dianhídrido piromelítico (EG / PMDA) comprendida entre 0.5 a 2.0, preferiblemente entre 0.8 y 1.5, más preferiblemente entre 1.0 y 1.3. Esto explica la reacción de autorregulación definida antes, en cuyo caso un exceso de EG y PMDA forma un éster, y por lo tanto se limitan tanto la alcoholisis como las reacciones de ramificación para producir una viscosidad baja óptima durante el moldeo por inyección de la preforma y propiedades mecánicas altas de los contenedores moldeados por soplado. Además, se cree que PMDA o, más probablemente el éster que resulta de la reacción de PMDA con EG controla y mantiene a bajo nivel la velocidad de cristalización del poliéster durante el enfriamiento de la preforma en la herramienta de moldeo por inyección y durante el calentamiento del horno infrarrojo antes del moldeo por soplado. Además, se cree que la densa red de ramificación creada por la combinación de EG y PMDA por toda la matriz inhibe la formación de dominios cristalinos perfectos, especialmente de nailon. Esto crearía una red dispersada de laminillas cristalinas que forman una interfase muy difusa entre el nailon y los polímeros de PET. Tal red difusa inusual proporciona una unión interfacial muy fuerte, probablemente por la interpenetración y el interbloqueo del nailon y las laminillas cristalinas de PET. Este mecanismo podría explicar las propiedades mecánicas superiores en combinación con las propiedades de barrera que se observaron en los contenedores según la presente invención, mientras que se proporciona una ventaja de procesamiento total. También se cree que cualquier componente actúa como plastificantes, lo cual facilita las operaciones tanto de moldeo por inyección como de moldeo por soplado.

Tal como se ilustra en la figura 1, las pellas (10c) hechas de una composición de poliéster de la presente invención pueden producirse agregándose por separado a extrusor y mezclando 90-97 % en peso de un poliéster termoplástico (10a) en forma de pellas, seleccionado de tereftalato de polietileno, polietileno naftalina, y mezclas de los mismos, con un lote maestro (10b) y el lote comprende:

- 0.1-1000 ppm de etilenglicol,
- 1-5000 ppm de una sal de cobalto, y
- 0.1-1000 ppm de dianhídrido piromelítico (PMDA),

en cuyo caso los % en peso se expresan en términos del peso total de la composición. MXD6 puede ser mezclada con el poliéster o incorporarse al lote maestro antes de la extrusión. También puede distribuirse tanto en el poliéster como en el lote maestro. La cantidad total de MXD6 se incorpora preferiblemente al lote maestro (10b).

El material extrudido es cortado en pellas (10c) en un cortador (11) y se recogen. Dichas pellas (10c) pueden insertarse como tales en un equipo de moldeo por inyección para moldeo por inyección de una preforma (1a) en una herramienta (21). Debido a la baja viscosidad de la composición de la presente invención, pueden producirse reformas con paredes delgadas y valores altos de L/T. Las preformas (1a) se calientan luego en un horno infrarrojo (IR) a una temperatura de moldeo por soplado y luego se transfieren a herramienta (31) en casas presurizado inyectado al interior de las preformas calentadas para moldearlas por soplado en la herramienta para formar un contenedor (1b) hueco de geometría deseada.

Como alternativa es posible mezclar el poliéster (10a) y el lote maestro (10b) directamente en la cámara de husillo de la máquina de moldeo por inyección, por lo cual se evitan los pasos de extrusión y de formación de pellas. Esta solución, a que atractiva a primera vista, debe tratarse con mucho cuidado puesto que el mezclado en una máquina de extrusión, en particular si está provista con dos husillos, es más eficiente que mezclar los componentes directamente en la cámara de husillo de una máquina de inyección y puede obtenerse una homogeneidad insuficiente. Además, evitar la etapa de extrusión elimina el primer ciclo térmico que experimenta la composición, durante el cual pueden ocurrir reacciones tales como alcoholisis, reacción (1) entre EG y PMDA, y algo de ramificación del poliéster. Si dicho primer ciclo térmico está ausente, las concentraciones de los diversos componentes y los perfiles de temperatura durante el moldeo por inyección y el moldeo por soplado pueden tener que modificarse ligeramente para producir una botella con propiedades óptimas.

Tal como se ha mencionado antes, el lote maestro (10b) también puede comprender parte o todo el MXD6 que puede estar presente en la composición final. El negro de humo también puede incorporarse al lote maestro. El negro de humo se usa para incrementar la velocidad de calentamiento de las preformas en un horno infrarrojo antes del moldeo por soplado. El negro de humo puede estar presente en una cantidad comprendida entre 1 y 50 ppm, preferiblemente entre

5 y 40 ppm, más preferiblemente, entre 10 y 30 ppm, en cuyo caso las cantidades de ppm se expresan en términos del peso total de la composición final que incluye PET.

- 5 Dependiendo del tipo de poliéster usado, la temperatura de la cámara de extrusor puede estar ventajosamente comprendida entre 255 y 300°C, preferiblemente entre 260 y 280°C cuando se usa PET, y entre 270 y 310°C cuando se usa PEN. De manera similar, la cámara de husillo de moldeo por inyección puede calentarse al mismo intervalo de temperatura que para la extrusión. Las temperaturas de moldeo por soplado, por otra parte, pueden estar comprendidas entre 100 y 120°C, cuando se usa PET, preferiblemente entre 85 y 100°C; o más preferiblemente entre 90 y 98°C, y entre 90 y 95°C cuando se usa PEN. (Nuevamente, pueden usarse temperaturas intermedias para mezclas de PET/PEN).
- 10 Las preformas producidas mediante moldeo por inyección pueden ser de una sola capa o, por lo contrario, comprender más de una capa, de manera típica dos capas. Las preformas de dos o más capas pueden producirse mediante moldeo por inyección de cada capa sucesivamente una encima de otra, directamente en la misma herramienta, para producir una preforma integral. Como alternativa, cada capa puede ser moldeada por inyección individualmente y ensamblarse después incorporándolas una a otra. En caso de una preforma de capas múltiples, una capa sólo puede ser hecha de la composición de la presente invención. Como alternativa, más de una capa y, posiblemente, todas las capas pueden ser hechas de una composición según la presente invención. La cantidad de capas hechas de una composición según la presente invención dependerá en gran medida de las propiedades deseadas finales de barrera al gas. El contenedor puede ser un contenedor con bolsa interior, en cuyo caso el líquido que va a dosificarse está contenido en una bolsa interior plegable, que está contenida dentro de un contenedor externo. Mediante inyección de un gas presurizado (habitualmente aire) en el espacio entre la bolsa interior y el contenedor exterior, la bolsa interior se comprime y se pliega, lo cual fuerza al líquido a salir del contenedor. El contenedor externo puede requerir propiedades de barrera para impedir el ingreso de aire al contenedor. La bolsa interior puede requerir propiedades de barrera para impedir que el dióxido de carbono salga de una bebida carbonatada y que el gas presurizado inyectado en el espacio entre el contenedor interno y externo entre a la bolsa y haga contacto con el líquido.
- 15 20 25 Combinando aditivos de barrera tradicionales tales como MXD6 y sales de cobalto con un sistema dual de autorregulación que comprende etilenglicol (EG) y dianhídrido piromelítico (PMDA), se obtiene una composición de poliéster que tiene las siguientes propiedades ventajosas:
- (a) buenas propiedades de barrera a gas (cf. Figura 4),
 - (b) baja viscosidad de material fundido durante el moldeo por inyección (cf. Figura 2), la cual permite
- 30 (i) bajas presiones de moldeo por inyección (cf. Figura 3(a)),
- (ii) piezas con altas proporciones de L/T que pueden producirse a baja presión, lo cual reduce el peso de la materia prima usada, así como también el tiempo de enfriamiento y cristalización de las preformas (cf. Figura 3(a)),
 - (c) buenas propiedades mecánicas tales como la presión de ruptura, incluso con contenedores moldeados por soplado a una temperatura y una presión más bajas (cf. Figuras 3(b) y 5).
- 35 40 45 Las buenas propiedades de barrera a gas y mecánicas que se obtienen con los contenedores producidos con tales condiciones económicas de procesamiento ($P_{inj.m}$ más baja, proporción de L / T más alta, $P_{soplado.m}$ y $T_{soplado.m}$ más bajas) constituyen un avance técnico y económico en el campo de contenedores para conservación de alimentos y bebidas. La baja viscosidad de material fundido del polímero después de moldeo por inyección (que normalmente se consideraría que produce propiedades mecánicas insuficientes) es ventajosa porque reduce el cizallamiento sobre el material durante el moldeo por inyección. Esto reduce por supuesto la velocidad de desgaste de las herramientas costosas, pero desde un punto de vista material también se cree que limitan la formación de subproductos no deseados, tales como acetaldehído. Todas las ventajas de la presente invención en resumen permiten que puedan lograrse reducciones de costes de producción sustanciales de los contenedores mientras se mantienen altos valores de las propiedades mecánicas y de barrera a gas.

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliéster adecuada para embalaje de alimento y de bebidas, y dicha composición de poliéster se obtiene mezclando:
- 5 (a) 90-97 % en peso de un poliéster termoplástico seleccionado de tereftalato de polietileno, polietileno naftalina, y mezclas de los mismos,
- (b) 2-6 % de poli-m-xilideno (MXD6)
- (c) 1-5000 ppm de una sal de cobalto,
- (d) 0.1-1000 ppm de etilenglicol (EG), y
- (e) 0.1-1000 ppm de dianhídrido piromelítico (PMDA).
- 10 2. Composición de poliéster según la reivindicación 1, la cual comprende además negro de humo en una cantidad comprendida entre 1 y 50 ppm, preferiblemente entre 5 y 40 ppm, más preferiblemente, entre 10 y 30 ppm.
3. Composición de poliéster según la reivindicación 1 o 2, que tiene una viscosidad intrínseca comprendida entre 0.4 y 0.7 dl/g, preferiblemente entre 0.5 y 0.65 dl/g medida según ASTM D4603.
- 15 4. Composición de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tienen una viscosidad dinámica de material fundido inferior a 100 Pa.s cuando se mide a 265°C, a una velocidad de cizallamiento de 1 rad/s entre dos placas paralelas giratorias.
5. Composición de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual la cantidad de uno o de varios de los compuestos (a) a (e) usados en la mezcla está comprendida en una cantidad de:
- 20 (a) 91-94 % en peso de un poliéster termoplástico seleccionado de tereftalato de polietileno, polietileno naftalina, y mezclas de los mismos,
- (b) 3.0-5.5 % en peso de poli-m-xilideno (MXD6)
- (c) 1000-3500 ppm de una sal de cobalto,
- (d) 50-300 ppm de etilenglicol (EG), y/o
- (e) 50-300 ppm de dianhídrido piromelítico (PMDA).
- 25 6. Composición de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual la proporción de contenidos de etilenglicol a contenidos de dianhídrido piromelítico (EG / PMDA) está comprendida entre 0.05 y 2.0, más preferiblemente entre 0.08 y 1.5, de la manera más preferible entre 0.2 y 1.3.
- 30 7. Preforma de una sola capa o de múltiples capas para moldear por soplado un contenedor y dicha preforma comprende un cuerpo alargado que define un volumen interno y, en un extremo de dicho cuerpo alargado, una abertura que define una boca, caracterizada porque al menos una capa de dicha preforma está hecha de una composición de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y dicha preforma se produce preferiblemente mediante moldeo por inyección.
- 35 8. Contenedor moldeado por soplado, de una sola capa o de capas múltiples, que comprende al menos una capa hecha de una composición de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y que se obtiene mediante moldeo por soplado de una preforma según la reivindicación 7.
9. Contenedor según la reivindicación 8 que tiene una presión de ruptura relativa al peso y la capacidad de dicho contenedor, la cual es mayor o igual a aquella de un contenedor hecho 100 % en peso del PET (a) y la cual es preferiblemente superior a 15,000 Pa (0.15 bar)/g/ l, en cuyo caso la presión de ruptura se determina tal como se describe en la descripción.
- 40 10. Contenedor según la reivindicación 9 o 10, que tiene una permeabilidad al oxígeno inferior a 1% de la permeabilidad al oxígeno de un contenedor hecho 100% en peso del PET (a).
11. Procedimiento para producir una composición de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende mezclar en un extrusor los siguientes componentes y formar pellas:
- 45 (a) 90-97 % en peso de un poliéster termoplástico seleccionado de tereftalato de polietileno, polietileno naftalina, y mezclas de los mismos,
- (b) 2-6 % en peso de poli-m-xilideno (MXD6);

(c) 0.1-1000 ppm de etilenglicol,

(d) 1-5000 ppm de una sal de cobalto, y

(e) 0.1-1000 ppm de dianhídrido piromelítico (PMDA),

5 caracterizado porque los componentes (c), (d), y (e) se mezclan para formar un lote maestro adicionado al extrusor por separado del componente (a).

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el cual MXD6 también se mezcla con los componentes (c) a (e) para formar un lote maestro.

13. Procedimiento según la reivindicación 11 o 12, en el cual la composición que se obtiene de esta manera se moldea por inyección para producir una preforma según la reivindicación 7.

10 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el cual la preforma que se obtiene de esta manera se moldea por soplado para producir un contenedor según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.

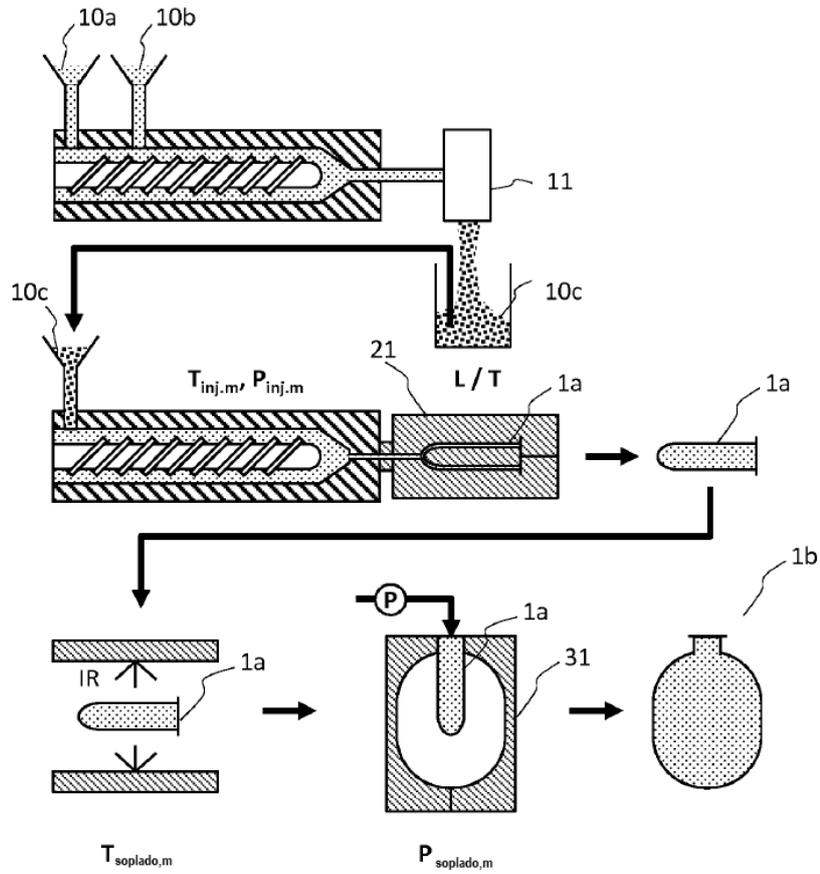


FIGURA 1

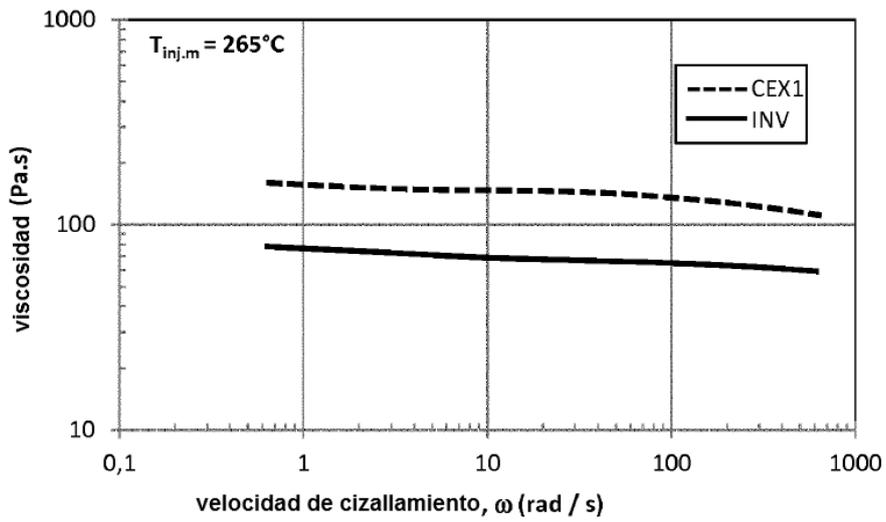


FIGURA 2

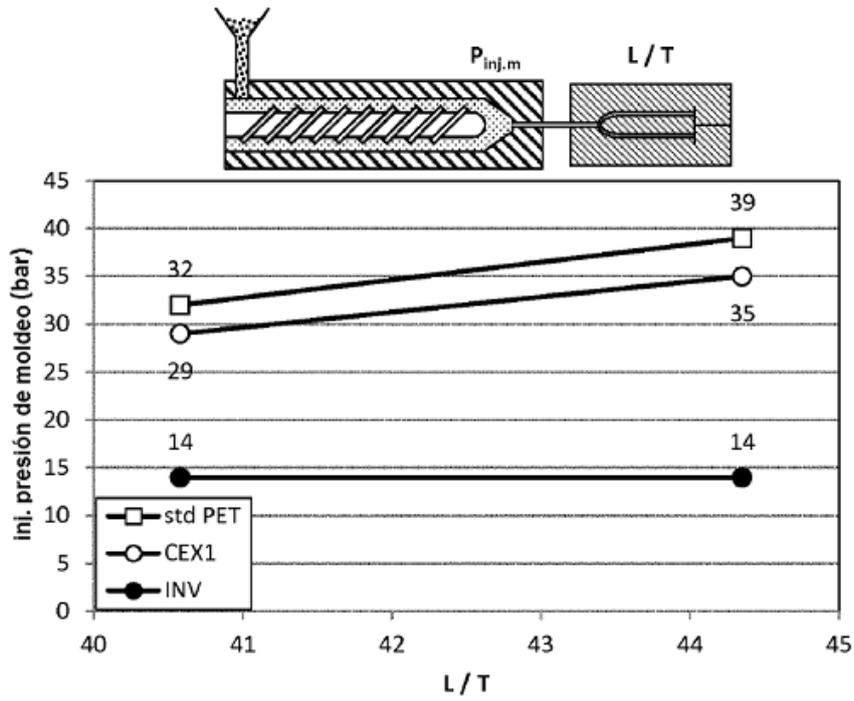


FIGURA 3 (a)

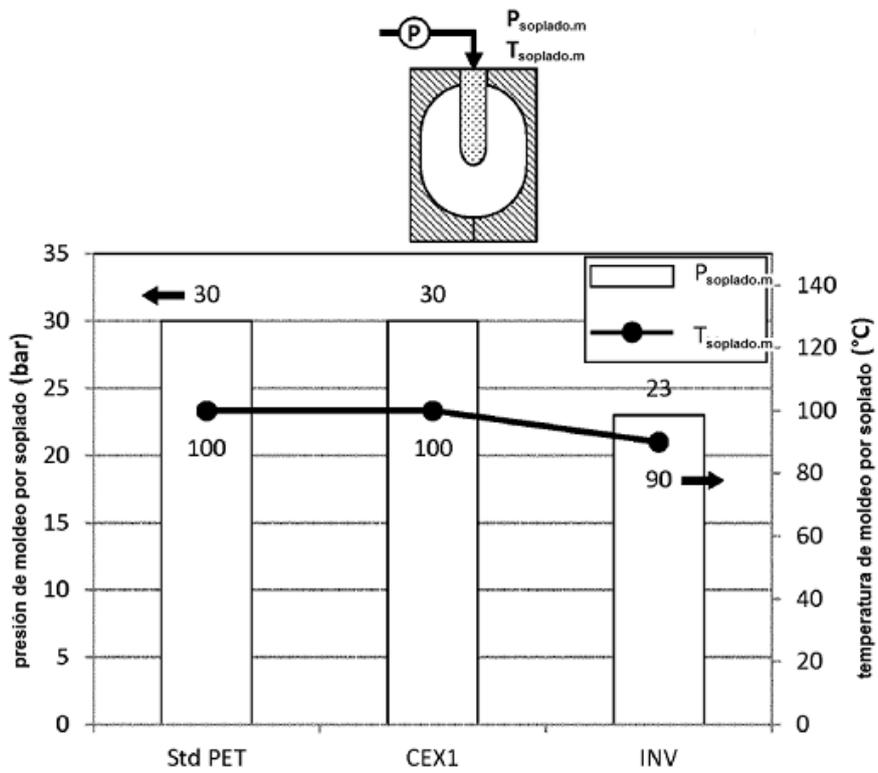


FIGURA 3 (b)

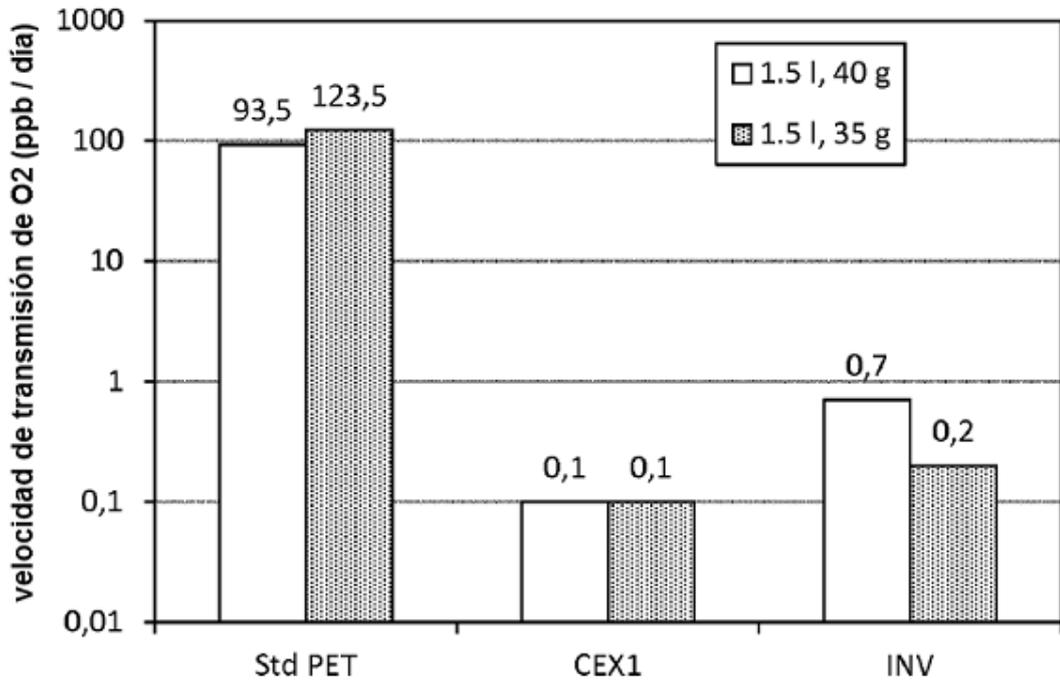


FIGURA 4

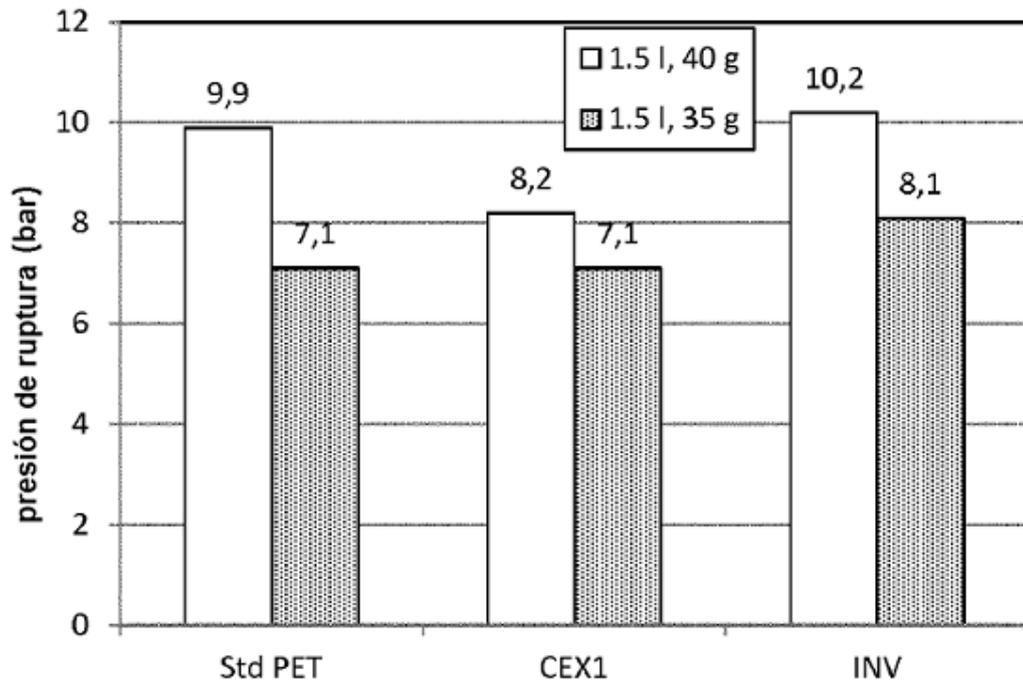


FIGURA 5