



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 275 735**

(51) Int. Cl.:
B29D 29/00 (2006.01)
B65D 1/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01973624 .8**
(86) Fecha de presentación : **26.09.2001**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1324876**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **09.07.2003**

(54) Título: **Contenedor de plástico con una superficie interior tratada al carbono para productos alimenticios no gasificados.**

(30) Prioridad: **06.10.2000 US 680688**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

(73) Titular/es: **PLASTIPAK PACKAGING, Inc.**
9135 General Court
Plymouth, Michigan 48170, US

(72) Inventor/es: **Slat, William, A. y**
Darr, Richard, C.

(74) Agente: **Arpe Fernández, Manuel**

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

Contenedor de plástico con una superficie interior tratada al carbono para productos alimenticios no gasificados.

Ámbito tecnológico

El presente invento se refiere a un contenedor moldeado preferiblemente para alimentos no gasificados.

Fundamento

Los contenedores de plástico de múltiples capas son utilizados habitualmente para envolver artículos que se enmarcan dentro de un amplio espectro de aplicaciones, incluyendo productos de comida y bebida, medicina, salud y belleza, y aquellos relacionados con el hogar. Los contenedores de plástico son especialmente conocidos por el hecho de ser fácilmente moldeables, por presentar precios competitivos, pesos ligeros, y por ser generalmente aptos para aplicaciones muy variadas. Los contenedores de múltiples capas presentan la ventaja de que en cada una de sus capas pueden ser utilizados diferentes materiales, en cuyo caso cada uno de estos materiales posee propiedades específicas para llevar a cabo las funciones deseadas.

Debido a que los contenedores de plástico pueden permitir que gases moleculares bajos, como el oxígeno y el dióxido de carbono, penetren lentamente a través de su configuración física, el uso de los contenedores de plástico resulta a veces menos deseado si se compara con contenedores fabricados de otros materiales menos permeables, como son el metal o el vidrio. En la mayoría de las aplicaciones el periodo de conservación antes de la venta del producto contenido está directamente relacionado con la capacidad del envoltorio para hacer frente de forma efectiva a una penetración molecular de este tipo. En el caso de bebidas no gasificadas, como zumos, el oxígeno de la atmósfera que rodea al contenedor puede penetrar gradualmente hacia dentro a través de las paredes de plástico del contenedor y deteriorar así el contenido. Un contenedor altamente poroso como el polietileno de alta densidad (HDPE) podría permitir entonces el deterioro rápido del sabor del contenido.

Con el fin de solucionar de algún modo las desventajas actuales, los fabricantes de los contenedores de plástico han utilizado diversas técnicas para reducir o eliminar la absorción y/o penetración de dichos gases. Algunas de las técnicas más habituales incluyen: incrementar parcialmente o completamente el grosor de las paredes del contenedor; incorporar una o más capas barrera dentro de la estructura de la pared; incluir materiales que atrapen el oxígeno o reaccionen con él dentro de las paredes del contenedor; y aplicar distintos recubrimientos sobre las superficies internas o externas del contenedor. En cualquier caso, un número de barreras convencionales y/o materiales secuestradores ("scavenger") no van a restringir de forma efectiva la penetración a través de una pared altamente porosa de un contenedor, especialmente a través de extensos periodos en el tiempo. Además, hay normalmente otras preocupaciones prácticas asociadas con técnicas más convencionales, como generalmente el aumento en los gastos del material y/o las ineficacias en la producción.

Un contenedor moldeado del tipo anteriormente mencionado se conoce de la EP 0 773 166 A1. La resina de polietileno es utilizada como material plástico para el contenedor.

En la actualidad, la utilización de plásticos ha llegado a ser un asunto social significativo. El reciclaje se ha convertido en una preocupación ambiental importante y en aumento, y varios gobiernos y autoridades reguladoras continúan haciendo frente a dicho asunto. En determinadas jurisdicciones, la legislación concerniente a la recolección, el retorno y la reutilización de contenedores de plástico ya ha sido considerada o promulgada. Es por ello, que en la industria existe la necesidad, siendo así un objetivo del presente invento, de proporcionar un contenedor de plástico que sea adecuado para contener bebidas no gasificadas, tales como zumos, y proporcionar un nivel aceptable de prestaciones cuando sea comparado con contenedores comerciales fabricados de materiales alternativos. Una necesidad adicional es la de encontrar un método para producir contenedores de este tipo en un elevado volumen de tasas comerciales utilizando el equipamiento convencional.

Es además de una necesidad un objetivo adicional del presente invento el proporcionar un contenedor que posea propiedades de barrera y que minimice o evite el alto coste de las inconveniencias que presentan los contenedores de múltiples capas convencionales.

Un objetivo adicional a mayores es el de realizar todo ello con unos costes razonables, en un proceso con viabilidad comercial y dando como resultado un producto eficiente.

Resumen del invento

Los objetivos y las ventajas se consiguen fácilmente de acuerdo con el presente invento conforme a la reivindicación 1.

Tras detectar los problemas y las preocupaciones asociadas con los contenedores plásticos de múltiples capas convencionales, y en particular con aquellos contenedores que contienen productos alimenticios no gasificados, especialmente bebidas, se presenta aquí de manera ventajosa un contenedor plástico que presenta propiedades mejoradas de barrera contra gases, y que está fabricado a base de polietileno de alta densidad (HDPE). Un contenedor construido conforme a los principios del presente invento proporciona varias ventajas sobre aquellos contenedores disponibles anteriormente. Dichas ventajas son producto generalmente del uso de un material tan atractivo como el HDPE y de un recubrimiento de carbono sobre la superficie interna del contenedor. El HDPE es un material particularmente deseable, especialmente para alimentos no gasificados, tales como bebidas, debido a sus ventajosas propiedades. Presenta, por ejemplo, una elevada resistencia y un bajo coste. Puede ser utilizado fácilmente con concentrados de color para proporcionarle a un producto un aspecto y un colorido más atractivo, el cual a su vez reducirá o eliminará los efectos nocivos de la luz ultravioleta. Además, podría ser utilizado de forma efectiva con una amplia gama de concentrados de color. Por otro lado, presenta un buen procesamiento y buenas propiedades en lo que respecta al encogimiento.

El HDPE es más como un cristal regular que como la maraña amorfa de cadenas de polímero en polietileno de baja densidad (LDPE). Además, el HDPE es más resistente y rígido que el LDPE. En cualquier caso, el HDPE no tiene generalmente propiedades de barrera y presenta tasas pobres de penetración del oxígeno. Es por ello que a pesar de la justificación eco-

nómica para el uso del HDPE, la utilización de dicho material no ha resultado demasiado práctica. El presente invento idea un camino efectivo y de bajo coste para superar la alta porosidad de este material.

Una ventaja significativa del presente invento es el hecho de que el contenedor incluye preferiblemente secuestradores de oxígeno, pudiendo presentar además una configuración de múltiples capas. Por otro lado, se puede fabricar el contenedor mejorado utilizando la tecnología de procesamiento convencional y los equipos de fabricación.

Un aspecto importante del presente invento son las propiedades barrera efectivas del presente contenedor, junto con los beneficios funcionales y comerciales, sin olvidar el hecho de poseer un contenedor que incluye el deseado HDPE. Además, la facilidad en el reciclaje posterior de un contenedor fabricado conforme a los principios del presente invento hace que la práctica del invento resulte extremadamente ventajosa. Es más, el presente invento proporciona la ventaja adicional de permitir a los fabricantes variar de forma controlada la posición del material y el grosor de la pared en cualquier lugar a lo largo de la longitud vertical de las superficies interiores y/o exteriores del contenedor.

Se proporciona aquí un contenedor, conforme a los principios del presente invento que es particularmente apropiado para el uso de productos alimenticios no gasificados, tales como bebidas, el cual podría estar moldeado por soplado o mediante extrusión, presentando una parte de pared superior, una parte de pared lateral intermedia colocada por debajo de la parte de pared superior, y una parte base colocada por debajo de la parte de pared lateral intermedia, estando la parte de base adaptada de tal modo que pueda apoyar el contenedor de forma dependiente o independiente. El contenedor incluye una primera capa moldeada que presenta una superficie interior y una superficie exterior realizadas a base de polietileno de alta densidad además de un recubrimiento de carbono realizado de forma adyacente, preferiblemente en la superficie interior de la primera capa, adherida a ésta, y sustancialmente co-extensivo con la primera capa. El grosor de la primera capa está ajustado de forma controlada a lo largo de su longitud vertical. En la primera capa se podría considerar también la incorporación de sustancias adicionales de barrera y/o sustancias secuestradoras de oxígeno, si así fuera deseado.

Conforme a los principios del presente invento, el contenedor podría incluir una segunda capa adyacente a la primera capa, en cuyo caso al menos una de las superficies interiores de la primera capa y la superficie exterior de la primera capa es adyacente a la segunda capa, con el fin de proporcionar un contenedor de múltiples capas que haya sido altamente mejorado.

El HDPE utilizado en el presente invento tiene una densidad de aproximadamente 0,940 gramos/cc.

El contenedor del presente invento es particularmente adecuado para su utilización con productos no gasificados como productos alimenticios, sin embargo, podría ser utilizado también para productos que incluyan ventajosamente la inyección en dicho lugar de gases tales como CO₂ o nitrógeno.

Más ventajas, características y detalles del presente invento pueden ser deducidos de la siguiente descripción de la mejor manera para realizar el presente invento, cuando es considerado de manera conjunta con las figuras acompañantes, en cuyo caso mediante

ilustración y ejemplo se presentan las encarnaciones del presente invento.

Breve descripción de las figuras

El presente invento será entendido más fácilmente si se consideran las figuras acompañantes; en cuyo caso:

Figura 1 es una vista en planta de un contenedor conforme a los principios del presente invento.

Figura 1A, 1B y 1C representan secciones transversales y vistas ampliadas de distintas partes del contenedor, en cuyo caso están ilustrados los grosores relativos de las capas que forman el contenedor.

Figura 2 es una vista en planta parcialmente abierta de un ejemplo de una preforma de múltiples capas.

Figura 3 es una vista en planta parcialmente abierta de otro ejemplo de una preforma de múltiples capas.

Figura 4 es una vista en planta de un contenedor conforme a los principios del presente invento.

Figuras 5, 6 y 7 representan secciones transversales y vistas aumentadas de distintas zonas del contenedor, en cuyo caso se muestran los grosores relativos de las capas que forman el contenedor.

Figura 8 es una vista en planta parcialmente abierta de un ejemplo de una preforma.

Figura 9 es una vista en planta parcialmente abierta de otro ejemplo de una preforma.

Descripción detallada de ejemplos de ejecución preferidos

Refiriéndonos ahora en detalle a las figuras, en cuyo caso los números de referencia y las letras se designan como elementos, vemos que en la figura 1 está representada una vista en planta de un contenedor 10, construido conforme a los principios del presente invento. El contenedor 10 incluye típicamente una parte de pared superior 12 que presenta una apertura 13; una parte de pared intermedia 14, colocada por debajo de la parte de pared superior 12; y una parte de base 16, colocada por debajo de la parte de pared intermedia 14, estando la parte de base adaptada con el fin de apoyar el contenedor 10 de forma dependiente, si se utiliza por ejemplo otro objeto como una copa de base (aquí no representada), o de forma independiente, cuando no se necesita por ejemplo ningún otro objeto para mantener el contenedor derecho por encima de una superficie generalmente llana. En un ejemplo de ejecución preferido, el contenedor 10 está apoyado por una base sin apoyo, formada por una depresión interna 18 como aquéllas que han sido representadas en la figura 1, aunque también pueden ser utilizadas otras configuraciones para la base.

Refiriéndose a las figuras 1A hasta 1C, las cuales muestran vistas aumentadas detalladas de las áreas 1A, 1B y 1C, respectivamente, de la Figura 1, el contenedor 10 incluye (a) una capa interior moldeada 20, teniendo una longitud vertical y una superficie interior 22; (b) una capa exterior moldeada 24; y (c) un eje vertical interior A. La superficie interior 22 de la capa moldeada interior 20 está recubierta, al menos parcialmente, por una capa fina o película de carbono 26. Debido a que no se requiere el encapsulado completo de la capa interior 20 por medio de la capa exterior 24, es preferible que la capa moldeada externa 24 sea sustancialmente co-extensiva con la capa interna 20 y que proporcione apoyo estructural a las paredes del contenedor 10.

La capa interna moldeada 20 está comprendida por un material termoplástico. Las siguientes resinas

podrían utilizarse como material plástico para la capa interna 20: resina de polietileno, resina de polipropileno, resina de poliestireno, resina de copolímero de cicloolefinas, resina de polietilen-tereftalato, resina de polietilen-naftalato, resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico, poli-4-metilpenteno-1, resina de polimetil metacrilato, resina de acrilonitrilo, resina de policloruro de vinilo, resina de policloruro de vinilideno, resina de acrilonitrilo estireno, resina de acrilonitrilo butadieno estireno, resina de poliamida, resina de poliamida-imida, resina de poliacetato, resina de policarbonato, resina de polibutilentereftalato, resina de ionómero, resina de polisulfona, resina de poli-tetrafluoroetileno y los parecidos. En el caso de que productos alimenticios están contenidos, la capa interna 20 preferiblemente está fabricado por polietilen-tereftalato (PET) virgen, polietilen-naftalato (PEN), y/o mezclas de polietilen-tereftalato, polietilen-naftalato. En cualquier caso también pueden ser utilizadas otras resinas termoplásticas, particularmente aquellas resinas aprobadas para entrar en contacto con productos alimenticios.

La capa externa moldeada 24 está formada por HDPE y proporciona la mayor volumen del contenedor.

En un ejemplo preferido de ejecución, la capa interna 20 posee un grosor de pared, medido a lo largo de su longitud vertical, que comprende un margen que va de 0,5 mil hasta 5 mil (0,0127 mm hasta 0,127 mm) y más preferiblemente de 1 hasta 2 mils (0,0254 mm hasta 0,0508 mm). Tal y como ha sido representado en las figuras 1 y 1A, 1B, y 1C el grosor de la capa interna podría variar a lo largo de la longitud vertical. De esta manera, diferentes secciones del contenedor 10 pueden tener un grosor controlado y variable a lo largo de la longitud vertical, proporcionando la utilización de material mejorado y aumentando la flexibilidad de diseños. Por ejemplo, el grosor de la capa interna 20 posicionado en la parte superior 12 (tal y como está indicado en la figura 1A) puede ser más estrecho que en la parte intermedia de la pared lateral 14 (tal y como ha sido indicado en la figura 1B). Asimismo, el grosor de la capa interna 20 de la parte de base 16 (tal y como está indicado en la figura 1C) puede ser mayor que el grosor de la misma capa en la parte intermedia de la pared lateral 14 (como está indicado en la figura 1B).

De acuerdo con un aspecto del presente invento, la capa interna comprende menos que el 0,60 en peso del peso total del contenedor 10, preferiblemente menos que el 0,30 del peso total del contenedor 10, y más preferiblemente menos que aproximadamente el 0,15 del peso total del contenedor 10. La capacidad del presente invento de utilizar una capa interna 20 excepcionalmente fina - en particular si se la compara con contenedores de múltiples capas convencionales - puede proporcionar ventajas económicas e incentivos significativos en el presente invento, ya que la mayor parte del contenedor es realizada a partir de un material tan barato como el HDPE.

Como ya ha sido mencionado anteriormente, la superficie interior 22 de la capa interior 20 está recubierta de una fina capa de carbono 26 que proporciona al contenedor 10 propiedades aumentadas de barrera. En un ejemplo preferido de ejecución el recubrimiento de carbono 26 está constituido por un carbono amorfo altamente hidrogenado dopado con nitrógeno. El grosor del recubrimiento de carbono 26 es

menor de aproximadamente 10 μm y el peso del recubrimiento es menor de aproximadamente 1/10.000 del peso total del contenedor. Una característica interesante del presente invento es que únicamente son necesarios unos 3 mg del recubrimiento de carbono 26 para tratar un contenedor de plástico de 500 cc. Además, a pesar de la notable finura del recubrimiento de carbono 26, la cantidad necesaria de protección de barrera es bastante significativa, y la protección ante la penetración de oxígeno y dióxido de carbono es favorable en el caso de que se compare con la protección encontrada en un bidón de metal y en las botellas de vidrio.

La capa externa 24 moldeada de HDPE comprende al menos aproximadamente el 0,40 del peso total del contenedor 10, pero su peso puede llegar a comprender más del 0,90 del peso total del contenedor 10, si así fuera deseado. En un ejemplo preferido de ejecución la capa externa 24 presenta una anchura de pared, medida a lo largo de su longitud vertical, que se encuentra dentro del rango de 6 a 23 mils (de 0,1524 mm a 0,5842 mm). Tal y como ha sido ilustrado en la figura 1 y en las figuras 1A, 1B y 1C, el grosor de la capa externa también puede variar separada e independientemente a lo largo de su longitud vertical. De esta manera, diferentes secciones del contenedor 10 (tomadas de forma perpendicular al eje central vertical A) pueden presentar diferentes grosores para la capa interna, diferentes grosores para la capa externa, y/o diferentes mediadas del grosor total, todo ello por diseño. Por ejemplo, el grosor de la capa externa 24 moldeada posicionada en la parte superior 12 (tal y como ha sido representado en la figura 1A) puede ser mucho más grueso que la parte intermedia de la pared lateral 14 (tal y como se muestra en la figura 1B). Asimismo, el grosor de la capa externa 24 en la parte de base 16 (tal y como se muestra en la figura 1C) puede presentar un grosor mayor que el grosor de la misma capa de la parte intermedia de la pared lateral 14 (tal y como se muestra en la figura 1B). Debido a que la capa externa 24 moldeada consiste de HDPE, un material más barato que no entra en contacto directo con el contenido del contenedor 10, se puede utilizar un material menos caro para formar numerosos componentes estructurales integrales para el contenedor, tales como la pestaña del cuello 30 y la rosca 32 representados en las figuras 1 y 1A.

Aunque habitualmente es innecesario y además puede complicar el proceso del reciclaje, sí que se podrían incluir en la capa interna 20 y/o la capa externa 24, en aplicaciones especiales, materiales de barrera adicional y/o materiales secuestradores de oxígeno (aquí no representados), dichos materiales son habitualmente conocidos en el mundo del arte. Ejemplos de algunos de estos materiales de barrera más frecuentemente utilizados serían el Sarán, los copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH), y los copolímeros de acrilonitrilo, tales como el Bares. El término saran es utilizado en su sentido comercial habitual para incluir polímeros constituidos de por ejemplo cloruro de vinilideno polimerizado y cloruro de vinilo o acrilato de metilo. Como ya es bien conocido podrían ser incluidos otros monómeros a mayores.

Los polímeros de cloruro de vinilideno son frecuentemente los utilizados más habitualmente, pero también son bien conocidos otros materiales de barrera de oxígeno. Entre los materiales secuestradores de oxígeno pueden ser considerados materiales

ya comercializados para dicho fin por varias compañías petrolíferas importantes y por fabricantes de resinas. Un ejemplo específico de un material de este tipo se encuentra comercializado bajo el nombre comercial AMOSORB y está disponible comercialmente por parte de la "Amoco Corporation".

Otra ventaja significativa del presente invento es su capacidad de proporcionar propiedades de barrera significativas, de incorporar un elevado contenido del material requerido HDPE, y de ser ventajoso para el reciclaje actual. La capa interna 20 y la capa externa 24 consisten ambas de material plástico y pueden ser fácilmente recicladas. A diferencia de otros diversos materiales de barrera frecuentemente utilizados en combinación con contenedores de múltiples capas, los cuales pueden ser separados con dificultad, el recubrimiento de carbono 26 del presente invento no tiene impacto para el reciclaje de los materiales de plástico de los cuales consiste el contenedor 10.

El presente invento tiene como ventaja adicional la de ser capaz de proporcionar un contenedor 10 con propiedades de barrera aumentadas, el cual puede ser utilizado para guardar productos alimenticios. Los contenedores de plástico poseen una superficie interior tratada con una película fina de carbono, aprobada para entrar en contacto con productos alimenticios por el "Technische National Onderzoek", organización para la normalización, acreditada por la Comunidad Económica Europea. La aprobación por parte del "United States Food and Drug Administration (USFDA)" se encuentra en proceso en este momento.

El contenedor 10 del presente invento podría ser fabricado por medio de cualquiera de las diversas técnicas de proceso ya conocidas, las cuales permiten la fabricación de un contenedor 10 moldeado de múltiples capas que presenta una capa interna 20 moldeada de plástico y una capa externa 24 relativamente gruesa y moldeada de plástico HDPE. El contenedor 10 podría estar preparado ventajosamente mediante el moldeado por extrusión o el moldeado por soplado. En una de sus ejecuciones, el contenedor 10 de múltiples capas está fabricado por medio de una operación de moldeado por soplado involucrando una preforma 34 de múltiples capas, tal y como la representada en rasgos generales en la figura 2. Aunque no es una característica requerida, la preforma 34 podría incluir una pestaña del cuello 30 (con propósitos de manejo) y roscas externas 32 (para asegurar el cierre), que corresponde a la misma característica mostrada en la figura 1. Después del moldeado por soplado del contenedor 10, tal y como ha sido representado en la figura 1, pero de manera previa a la operación del embotellado, la superficie interna 22 de la capa interna 20 del contenedor 10 es tratada con carbono tal y como será discutido más adelante.

En una primera ejecución, tal y como ha sido indicado en la figura 2, una preforma 34 o un contenedor final es producido por extrusión moldeando una capa interna 20', la cual posee una superficie interna 22', y del mismo moldeando por inyección una capa externa 24'. La capa interna 20' y la capa externa 24' de la preforma 34 corresponden a la capa interna 20 y a la capa externa 24 del contenedor 10. El procedimiento de extrusión de la capa interna 20' de la preforma permite a los productores producir una capa más fina que generalmente es posible utilizando el moldeado por inyección convencional o los procesos de co-inyección. Por ejemplo, la capa interna de una preforma 34

de múltiples capas moldeada mediante extrusión podría ser fabricada tan fina como de 15 a 20 mils (0,381 mm hasta 0,508 mm) o incluso menos. A la inversa es difícil, hasta incluso imposible, realizar una capa interna con un perfil del grosor comparable mediante moldeado de inyección. Además, un proceso de extrusión o co-extrusión permite a los productores variar fácilmente el grosor del material que fue extruido a lo largo de la longitud del extruido. Las variaciones en el grosor de la capa interna son deseables por diversas razones, entre las que se incluyen razones estéticas, la eficiencia del uso del agua y la reducción de los costes, así como los variables requerimientos de resistencia.

La capa externa 24' de la preforma 34 es fabricada a partir de HDPE y, de acuerdo con el presente invento, es sustancialmente más gruesa que la capa interna 20'. La capa externa 24' puede ser moldeada por inyección o moldeada por compresión o co-extruido encima de la capa interna 20'. Además, estos procesos de moldeado permiten la formación de una pestaña del cuello 30 y de roscas externas 32.

En una segunda ejecución representada en la figura 3 una preforma 34 de múltiples capas es producida al ser tratada por moldeado térmico una hoja fina de material plástico, moldeando la hoja en lo que va a ser la capa interna 20', y presentando una superficie interna 22' de la misma preforma 34. El proceso del termomoldeado permite la formación de la preforma 34 con una capa interna 20' muy fina. De hecho, son posibles grosores mínimos de la pared de 3 mil (0,0762 mm) o menores. Tal y como ocurre en el caso de una capa interna 20' extruida, una vez que la capa interna 20' de la preforma 34' está formada, la capa externa 24' de plástico reciclado puede ser moldeada por encima de la capa interna 20' por medio de inyección o compresión para proporcionar una preforma 34' de múltiples capas. La figura 3 es un ejemplo representativo de una preforma 34 formada con una capa interna 20' termomoldeada y una capa externa 24' de HDPE moldeada por inyección.

Un contenedor de múltiples capas puede ser soplado entonces utilizando operaciones convencionales de moldeado por soplado, o puede ser obtenido directamente un contenedor final co-extruido. Debido a que la preforma 34 va a ser estirada y estilizada durante el proceso subsiguiente de moldeado por soplado, el grosor de la preforma 34 en secciones correspondientes a secciones parecidas del contenedor soplado, va a ser intrínsecamente algo más grueso. De hecho, el grosor de varias secciones de la preforma 34 está típicamente designado para tomar en cuenta el volumen del estiramiento y de la expansión del aro necesaria para formar el perfil de grosor deseado para el contenedor final 10. Para más claridad, más adelante, los contenedores de múltiples capas que presentan capas internas y externas, respectivamente, y que no han sido tratados con carbono deberían ser distinguidos de los contenedores 10, en los cuales la superficie interna 22 sí que ha sido recubierta con carbono.

Después de que un contenedor con una capa interna 20 y una capa externa 24 ha sido producido, se forma un recubrimiento de carbono por encima de al menos una parte de la superficie interna 22 de la capa interna 20. El recubrimiento 26 no tiene que ser aplicado inmediatamente al contenedor, del mismo que, en general es más eficiente aplicar el recubrimiento 26 sin demora después de que el contenedor haya sido

soplado y se encuentre dentro de un rango de temperatura adecuado.

En un ejemplo preferido de ejecución, los contenedores de múltiples capas son retirados de una máquina convencional de moldeo rotatorio de alta velocidad y subsiguientemente transferidos, directa o indirectamente (por ejemplo, por medio de un paso intermedio de manipulación), a un aparato para la aplicación del recubrimiento de carbono 26 a los contenedores. En las aplicaciones de producción de alta velocidad, el aparato de recubrimiento de carbono va a ser también típicamente de tipo rotativo. Un ejemplo de un aparato de este tipo, el cual puede ser utilizado para aplicar el recubrimiento de carbono a la superficie interna 22 del contenedor 10 se encuentra ya disponible por "Sidel" de la ciudad de Le Havre, Francia, y está disponible comercialmente bajo el nombre comercial de "ACTIS".

A continuación se describe detalladamente un método para contenedores 10 de múltiples capas recubiertos de carbono. De acuerdo con un método preferido para el recubrimiento con carbono de la superficie interna 22 del contenedor 10, se proporciona un aparato convencional de recubrimiento de carbono o de tratamiento con carbono con una cinética rotativa y un eje central vertical. El aparato de recubrimiento de carbono gira generalmente sobre su eje central vertical en una primera dirección rotativa, por ejemplo en sentido contrario a las agujas del reloj, con una velocidad rotativa bastante elevada. Una máquina de moldeo por soplado, u otro mecanismo rotativo para transferir contenedores, ubicado generalmente en las proximidades de del aparato para el recubrimiento con carbono funciona como una fuente de contenedores para el subsiguiente tratamiento de recubrimiento con carbono. Para facilitar el traslado, la máquina rotativa para la transferencia de contenedores gira en dirección contraria a la dirección rotativa del aparato para el recubrimiento con carbono, por ejemplo en sentido contrario a las agujas del reloj, y los contenedores 10 de múltiples capas son mecánicamente cambiados de sitio desde el mecanismo de transferencia de contenedores al aparato para el recubrimiento con carbono. Aunque no es requerido para la práctica del presente invento, el contenedor 10 incluye preferiblemente una pestaña de cuello 30 u otros medios físicos para soportar al menos parcialmente el contenedor 10 durante el proceso mecánico de transferencia.

Como los contenedores 10 son trasladados desde el mecanismo de transferencia hasta el aparato de recubrimiento con carbono, los contenedores 10 están sujetos preferiblemente por la parte superior 12 en una orientación vertical con la apertura 13, mirando generalmente hacia arriba. Si así fuera deseado, también se podría generar un vacío, el cual puede ser usado para soportar o soportar parcialmente el contenedor 10. Durante el proceso de traslado, los contenedores 10 individuales son recibidos por un mecanismo de recepción que forma parte del aparato del recubrimiento con carbono. El mecanismo de recepción gira alrededor del eje central del aparato para el recubrimiento con carbono, agarra y asegura el contenedor, y cierra la apertura 13 de la parte superior 12 del contenedor, de manera bastante similar a una tapa. En el caso de que esté colocado correctamente por encima y de forma colindante a la apertura 13, el mecanismo de recepción produce un fuerte cierre, "hermético" incluso, por encima del contenedor.

El mecanismo de recepción incluye al menos dos aperturas colocadas por encima de la apertura 13 del contenedor que son utilizadas para la introducción y retirada de gases desde el interior del contenedor. Una primera apertura dentro del mecanismo de recepción está en comunicación con una fuente de vacío, en forma de bomba de vacío.

Después de que el mecanismo de recepción ha cerrado firmemente la apertura 13, el aire dentro del contenedor es expulsado a través de la primera apertura por medio de vacío. Es aquí preferible que el grado de vacío se encuentre dentro de los límites de aproximadamente 10^{-2} hasta 10^{-5} torr, para reducir el tiempo de descarga del vacío y ahorrar así la energía necesaria para ello. Con un grado de vacío por debajo de más de 10^{-2} torr aumentan las impurezas dentro del contenedor, por otro lado, con un grado de vacío más elevado, por debajo de 10^{-5} torr, el tiempo aumenta y es necesaria una gran cantidad de energía para eliminar todo el aire del contenedor.

Una vez que todo el aire del contenedor ha sido eliminado, el contenedor es subsiguientemente llenado o "cargado" con un gas crudo que va a ser utilizado en la formación del recubrimiento con carbono 26. La tasa de flujo del gas crudo se encuentra preferiblemente dentro de un límite que va desde aproximadamente 1 hasta 100 ml/min. La difusión del gas crudo dentro del contenedor es aumentada preferiblemente proporcionando una extensión, en forma de un tubo que posee un gran número de aperturas para soplar. De acuerdo con un ejemplo de ejecución, una extensión se introduce dentro del contenedor 10 a través de la segunda apertura algún tiempo después de que la apertura 13 haya sido cerrada y la extensión se prolonga en el interior entre aproximadamente 25,4 mm y 50,8 mm (1,0 in. - 2,0 in.) de la parte más baja del contenedor.

El gas crudo podría estar compuesto de hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos con contenido de oxígeno, hidrocarburos con contenido de nitrógeno, etc., en estado gaseoso o líquido a temperatura ambiente. Son preferibles el benceno, el tolueno, el o-xileno, el m-xileno, el p-xileno y el ciclohexano, presentando cada uno de ellos seis carbonos o más de seis carbonos. Los gases crudos pueden ser usados de forma individual, pero una mezcla de dos o más de dos de estos gases crudos podría ser también utilizada. Además, los gases crudos podrían ser utilizados en estado de disolución con gases inertes tales como argón y helio.

En algún momento, después de que el contenedor haya sido recibido por el mecanismo de recepción del aparato de recubrimiento con carbono, el contenedor es insertado dentro de un cilindro u otro espacio hueco proporcionado para acomodar el contenedor. En el ejemplo de ejecución preferido el aparato para el recubrimiento con carbono incluye numerosos cilindros huecos, los cuales giran en la misma dirección y sincronizados con el mecanismo receptor.

Además es preferible que el mecanismo receptor que retiene y cierra la apertura 13 del contenedor actúe también para cubrir el cilindro.

Después de que el gas crudo sea suministrado al interior del contenedor, se aplica, sobre el contenedor, energía que proviene de una fuente de energía eléctrica de alta frecuencia, en forma de un dispositivo que produce microondas. La aplicación de la energía eléctrica genera plasma y causa una ionización de excita-

ción molecular extrema y el recubrimiento de carbono 26 para que éste se forme sobre la superficie interna 22 del contenedor.

Aunque el método anteriormente mencionado ilustra un proceso para formar un recubrimiento de carbono 26 encima de la superficie interna 22 del contenedor, también pueden ser utilizados de manera exitosa otros métodos más convencionales. Por ejemplo, el contenedor de plástico podría ser insertado y acomodado dentro un electrodo externo y presentar un electrodo interno posicionado dentro del contenedor. Después de que el contenedor es evacuado y cargado con el gas crudo suministrado a través del electrodo interno, la energía eléctrica es suministrada desde la fuente eléctrica de alta frecuencia al electrodo externo. El suministro de energía eléctrica genera plasma entre el electrodo externo y el electrodo interno. Debido al hecho de que el electrodo interno tiene toma de tierra y el electrodo externo está aislado por el miembro aislante, se genera un auto-sesgo (self-bias) negativo en el electrodo externo, de tal modo que en la superficie interna del contenedor se forma una capa uniforme de carbono a lo largo del electrodo externo.

En cuanto se genera el plasma entre el electrodo externo y el electrodo interno, se acumulan electrones encima de la superficie interna del electrodo externo aislado para electrificar negativamente el electrodo externo, con el fin de generar un auto-sesgo negativo encima del electrodo externo. En el electrodo externo se produce una caída de voltaje debido a los electrones acumulados. En este momento, en el plasma existe dióxido de carbono como la fuente de carbono, y el gas de la fuente de carbono ionizado positivamente choca de manera selectiva con la superficie interna 22 del contenedor, la cual está situada a lo largo del electrodo externo, y de esta manera los carbonos que están situados próximos entre sí se unen formando de este modo una película dura de carbono compuesta de un recubrimiento extraordinariamente denso encima de la superficie interna 22 del contenedor.

El grosor y la uniformidad del recubrimiento de carbono 26 puede ser variado al ajustar la producción de la alta frecuencia; la presión del gas crudo en el interior del contenedor; la tasa de flujo con la que se carga con gas el contenedor; el período de tiempo durante el cual se genera el plasma; el auto-sesgo y el tipo de materiales crudos utilizados; y otras variables similares. No obstante, el grosor del recubrimiento de carbono 26 se encuentra preferiblemente dentro de un rango de 0,05 a 10 μm para obtener la supresión efectiva de la permeación y/o absorción del compuesto orgánico de bajo peso molecular y las propiedades aumentadas de barrera de gas, además de una adhesión excelente hacia el plástico, una buena durabilidad, y una adecuada transparencia.

La figura 4 muestra una vista elevada sobre otro ejemplo de ejecución de un contenedor 100, construido de acuerdo a los principios del presente invento. El contenedor 100 típicamente incluye una porción de pared superior 112, incluyendo una apertura 113; una porción intermedia 114, ubicada por debajo de la porción de pared superior 112; y una porción de base 116 ubicada por debajo de la porción intermedia de la pared 114. La porción de la base 116 está adaptada para soportar al contenedor 100 ya sea de manera dependiente, por ejemplo cuando se utiliza otro objeto como puede ser una copa de base (aquí no mostrada),

o bien de forma independiente, cuando por ejemplo no es necesario ningún otro objeto para mantener el contenedor de pie por encima de una superficie generalmente plana. En un ejemplo preferido de ejecución el contenedor 100 está soportado por una base sin apoyo formada por un hundimiento interno 118, tal y como está ilustrado en la figura 4.

En referencia a las figuras 5-7, las cuales representan vistas de detalles aumentadas de las áreas 100A, 100B y 100C, respectivamente a la figura 4, el contenedor 100 incluye una capa externa moldeada 120, con una longitud vertical, una superficie interna 122, una superficie externa 123, y un eje central vertical B. La superficie interna 122 de la capa externa moldeada 120 está recubierta al menos parcialmente con una capa fina o una película de carbono 124 como en los ejemplos de ejecución de las figuras 1-3. Aunque es preferible un encapsulado completo de la capa interna 120 por la capa de carbono 124, esto no sería necesario para aplicaciones particulares. Es preferible que la capa externa moldeada 120 sea sustancialmente co-extensiva con la capa de carbono 124 y proporcione apoyo estructural para el contenedor 100.

La capa externa moldeada 120 es de plástico, preferiblemente HDPE, aunque podría contener otros materiales tal y como ya ha sido descrito anteriormente. Si así fuera deseado, la capa externa moldeada podría ser de un material plástico 100% HDPE.

Es particularmente deseable que se mezclen con el HDPE pequeñas cantidades de un material de barrera y/o secuestradores o materiales reactivos, tal y como ha sido ya comentado con respecto a la figura 1. Por ejemplo, menos del 5% del peso de Sarán, de copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH) y de copolímeros de acrilonitrilo, tales como el Barex. Además, con el presente invento se pueden utilizar fácilmente materiales con una viscosidad intrínseca ultra baja (IV), por ejemplo, materiales con un IV menor de aproximadamente 0,6 o 0,55. Estos materiales son habitualmente blancos o de un color blanquecino. Una ventaja significativa del presente invento es la capacidad de procesar en-proceso chatarra de un modo sencillo y eficiente, incluso con los materiales mencionados.

La superficie interna 122 de la capa externa 120 está recubierta con una fina capa de carbono 124 que proporciona al contenedor 100 capacidades de barrera mejoradas. Los rasgos, las características, y la preparación del recubrimiento de carbono 124 han sido descritos anteriormente con respecto a la figura 1, lo cual se aplica también a las figuras 4-7.

La capa externa moldeada 120 posee un grosor de pared, tomado a lo largo de su longitud vertical, que se encuentra dentro del rango de 6 a 23 mils (de 0,1524 mm a 0,5842 mm). Tal y como ha sido ilustrado en las figuras 5-7, el grosor de la capa externa puede ser variado separada e independientemente a lo largo de su longitud vertical, como con la capa externa 24 de la figura 1. De la misma manera que la capa externa 24 de la figura 1, y debido a que la capa externa moldeada 120 consiste de un material más barato que es preferiblemente un plástico HDPE que no entra directamente en contacto con el contenido del contenedor 100, se puede utilizar un material menos costoso para formar la mayor parte del contenedor incluyendo varios de los elementos estructurales integrales del contenedor, como por ejemplo la pestaña del cuello 126 y las roscas externas 128 mostradas en la figura 4. El re-

cubrimiento de carbono proporciona protección para el contenido del contenedor.

De acuerdo con la invención, el recubrimiento interno con carbono puede ser variado fácilmente de tal manera que el grosor del mismo varía a lo largo de la longitud vertical del contenedor.

Los ejemplos de ejecución de las figuras 4-7 muestran las ventajas significativas del presente invento descritas con respecto a las figuras 1-3.

El contenedor de las figuras 4-7 podría ser formado a partir de cualquiera de las diversas técnicas de procesamiento, las cuales permiten la fabricación de un contenedor moldeado, de una sola capa o de múltiples capas tal y como ha sido descrito para la figura 1. En el caso de un ejemplo de ejecución, el contenedor 100 está formado mediante el moldeado por soplado u operación de moldeado por extrusión. El contenedor 130, tal y como aquél representado generalmente en la figura 8, podría ser el contenedor final moldeado por extrusión o bien una preforma. Aunque no es una característica requerida, podría estar prevista (por razones de manejo) una pestaña de cuello 132 así como las roscas externas 134 (para garantizar el cierre) que corresponden a la misma característica representada en la figura 4. Si se emplea el moldeado por soplado, la superficie interna 122 del contenedor es tratada con carbono tal y como ha sido descrito anteriormente después del moldeado por soplado del contenedor para formar el contenedor final 100 de un ejemplo de ejecución, representado en la figura 4, pero algo antes de la operación de embotellado.

En un ejemplo de ejecución representado en la figura 9, una preforma 140 que se convertirá en el contenedor, es producida por extrusión moldeando una preforma o un contenedor final 140 con un cuerpo 146 y una base 148, una pestaña de cuello 142, y las roscas externas 144. Un proceso de extrusión permite a los fabricantes variar fácilmente el grosor del material que ha sido extruido a lo largo de la longitud del extruido. Las variaciones en el grosor de la preforma son deseadas por diversas razones, entre las que se encuentran las razones estéticas, el uso eficiente de los materiales y la reducción de los costes, y los requerimientos variables de resistencia.

El contenedor o preforma 140 es producido en base al material plástico HDPE, lo cual representa una ventaja particular del presente invento, tal y como ya ha sido comentado anteriormente.

En un ejemplo de ejecución representado en la figura 8, una preforma o un contenedor final 130 es producido al termo-moldear una fina lámina de material plástico consiguiendo formar la lámina en la que se convertirá la preforma 130, moldeando por inyección o compresión dicha preforma 130. Es por ello que la preforma 130 de la figura 8 puede incluir una pestaña de cuello 132 y las roscas externas 134, la porción del cuerpo 136 que se convertirá en la porción del cuerpo del contenedor, y la porción de base 138 que se convertirá en la porción de base del contenedor.

El contenedor puede ser entonces soplado si así fuera deseado usando operaciones convencionales de moldeado por soplado tal y como ha sido descrito anteriormente.

Una vez que ha sido formado el contenedor final se forma, en al menos una porción de la superficie interna 122 del contenedor 120 y preferiblemente en toda la superficie interna, un recubrimiento de carbono

tal y como ha sido descrito anteriormente para la figura 1. El recubrimiento de carbono 124 no tiene que ser aplicado inmediatamente al contenedor, sin embargo es generalmente más efectivo aplicar el recubrimiento de carbono poco tiempo después de que el contenedor intermedio haya sido soplado y se encuentre dentro de un rango adecuado de temperatura.

El contenedor de la Figura 4 muestra una ventaja significativa a mayores del mostrado en la Figura 1. El contenedor base es un material mono-capa que puede ser procesado directamente por medio de técnicas convencionales. El barato material de base HDPE puede ser mezclado sin problemas con otros materiales y gracias al recubrimiento de carbono interno no entra en contacto con los contenidos del contenedor, quedando de este modo dichos contenidos bien protegidos. Las propiedades de barrera son directa y fácilmente conseguidas, y los contenidos del contenedor no están expuestos a sabores o aromas desagradables. Además, el contenedor del presente invento elimina la necesidad de un "liner" (forro) virgen o un "liner" barrera de separación. La pequeña cantidad del recubrimiento de carbono interno no afecta de manera negativa al reciclaje, y los materiales coloreados pueden ser usados sin problemas para proporcionar al contenedor el color deseado, por ejemplo, la capa externa puede ser fácilmente coloreada con el color comercial deseado.

El contenedor de la Figura 4 muestra ventajas significativas de un contenedor mono-capa con propiedades de ingeniería deseadas, tales como la resistencia barrera y el bajo coste. Es por ello que el procesamiento es significativamente más fácil que con los contenedores de múltiples capas ya que se trabaja con un material mono-capa sin que sea necesario el uso de "liners" y procesamientos complicados de co-inyección. Además, se puede mezclar el plástico reciclado con otros materiales para obtener sin problemas propiedades especiales mientras se mantiene todavía el uso deseado de plástico reciclado de bajo coste. Por ejemplo, se podría personalizar el producto con el fin de obtener las características deseadas usando mientras tanto material reciclado y material mono-capa.

El recubrimiento de carbono interno es simple y convenientemente aplicado y es bastante fino previniendo aún así la migración de sabores y olores desagradables a los contenidos del contenedor. Es particularmente deseado el uso de diversos colores para el plástico HDPE, como por ejemplo el color ámbar. Podría ser especialmente deseado usar un contenedor como el del presente invento con un color adaptado para productos de zumos. Como una alternativa adicional se podrían mezclar plástico resistente al calor u otros materiales con el HDPE para obtener características especialmente deseadas.

Aunque ya han sido descritos ciertos ejemplos preferidos de ejecución del presente invento, el invento no ha de ser limitado a las ilustraciones descritas y mostradas aquí, las cuales tienen como objetivo ilustrar simplemente el mejor modo de llevar a cabo el invento. Una persona con capacidades normales en la técnica realizará ciertas alternativas, modificaciones, y variaciones que vendrán con los principios de este invento y dichas alternativas, modificaciones, y variaciones se encuentran dentro del espíritu y el alcance de las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Contenedor moldeado (10, 100), el cual presenta una parte de pared superior (12, 112) con una apertura (13, 113), una parte de pared lateral intermedia (14, 114) colocada por debajo de la parte de pared superior (12, 112), y una parte base (16, 116) que está colocada por debajo de la parte de pared lateral intermedia (14, 114) y la cual está adaptada para soportar el contenedor (10, 110), en cuyo caso el contenedor abarca: una primera capa moldeada (24, 120), la cual presenta una superficie interior (122) y una superficie exterior (123) que está moldeada de polietileno altamente impermeable; un recubrimiento de carbono (26, 124) el cual está formado dentro de la primera capa (24, 120) siendo esencialmente co-extensivo con la primera capa (24, 120), en cuyo caso dicho recubrimiento de carbono (26, 124) presenta un grosor de menos de 10 micras aproximadamente, en cuyo caso el contenedor (10, 100) puede ser reciclado, **caracterizado** en que,

el recubrimiento de carbono (26, 124) presenta un grosor que varía a lo largo de la longitud vertical del contenedor, y el grosor del recubrimiento interior de carbono (26, 124) varía independientemente con respecto a la primera capa (24, 120).

2. Contenedor conforme a la reivindicación 1, en cuyo caso el recubrimiento de carbono (26, 124) está formado de manera adyacente a la superficie interior (12, 124) de la primera capa y colocado en la misma de forma adhesiva.

3. Contenedor conforme a la reivindicación 1, en cuyo caso el contenedor es realizado mediante extrusión y moldeado de soplo.

4. Contenedor conforme a la reivindicación 1, en cuyo caso la primera capa (24, 120) presenta un grosor de 6 a 23 mils (milésimas de pulgada) y el recubrimiento de carbono presenta un grosor de 0,05 a 10 Micras.

5. Contenedor conforme a la reivindicación 1, en cuyo caso el grosor de la primera capa (24, 120) varía de tal manera que la parte de pared lateral intermedia (14, 114) es más estrecha que la parte de pared superior (12, 112) y la parte de base (16, 116).

6. Contenedor conforme a la reivindicación 1, el cual contiene un material barrera que es añadido a la primera capa (24, 120).

7. Contenedor conforme a la reivindicación 1, en cuyo caso el carbono que está aplicado sobre la superficie interior del contenedor (10, 100), consiste de al menos un hidrocarburo gaseoso.

8. Contenedor conforme a la reivindicación 1, en cuyo caso el recubrimiento de carbono es amorfo.

9. Contenedor conforme a la reivindicación 1, en cuyo caso al menos una de las secciones superiores (12, 112) del contenedor abarca una brida de apoyo (30, 126) y la parte de base (16, 116) abarca un área dirigida al interior.

10. Contenedor conforme a la reivindicación 1, en cuyo caso la primera capa (24, 120) está teñida.

11. Contenedor conforme a la reivindicación 1 para bebidas no gasificadas.

12. Contenedor conforme a la reivindicación 1, en cuyo caso la primera capa (24, 120) contiene un material secuestrador de oxígeno.

13. Contenedor (10) conforme a la reivindicación 1, el cual abarca una segunda capa (20) adyacente a la primera capa (24), en cuyo caso la segunda capa (20) está colocada de forma adyacente a al menos una de las superficies interiores de la primera capa y de las superficies exteriores de la primera capa (24).

14. Contenedor conforme a la reivindicación 12, en cuyo caso la segunda capa está formada por un material plástico, el cual abarca una resina elegida del grupo consistente de resina de polietileno, resina de polipropileno, resina de poliestireno, resina de copolímero de cicloolefinas, resina de polietilen-tereftalato, resina de polietilen-naftalato, resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico, poli-4-metilpenteno-1, resina de polimetil metacrilato, resina de acrilonitrilo, resina de policloruro de vinilo, resina de policloruro de vinilideno, resina de acrilonitrilo estireno, resina de acrilonitrilo butadieno estireno, resina de poliamida, resina de poliamida-imida, resina de poliácetato, resina de policarbonato, resina de polibutilentereftalato, resina de ionómero, resina de polisulfona, resina de poli-tetrafluoroetileno y combinaciones de dos o varias resinas de este tipo.

15. Contenedor conforme a la reivindicación 13, en cuyo caso al menos una de las primeras capas (24) y la segunda capa (20) presentan un grosor que varía a lo largo de su longitud vertical.

16. Contenedor conforme a la reivindicación 13, en cuyo caso el grosor de la primera capa (24) y de la segunda capa (20) pueden ser variados de manera controlada uno con respecto al otro.

17. Contenedor conforme a la reivindicación 1, en cuyo caso el grosor del recubrimiento de carbono (26, 124) es menor de 10 pm y el peso del recubrimiento de carbono (26, 124) es menor de aproximadamente la 1/10.000 parte del peso total del contenedor (10, 100).

18. Contenedor conforme a la reivindicación 1, en cuyo caso el polietileno altamente impermeable presenta una densidad de más de aproximadamente 0,940 gramos/cc.

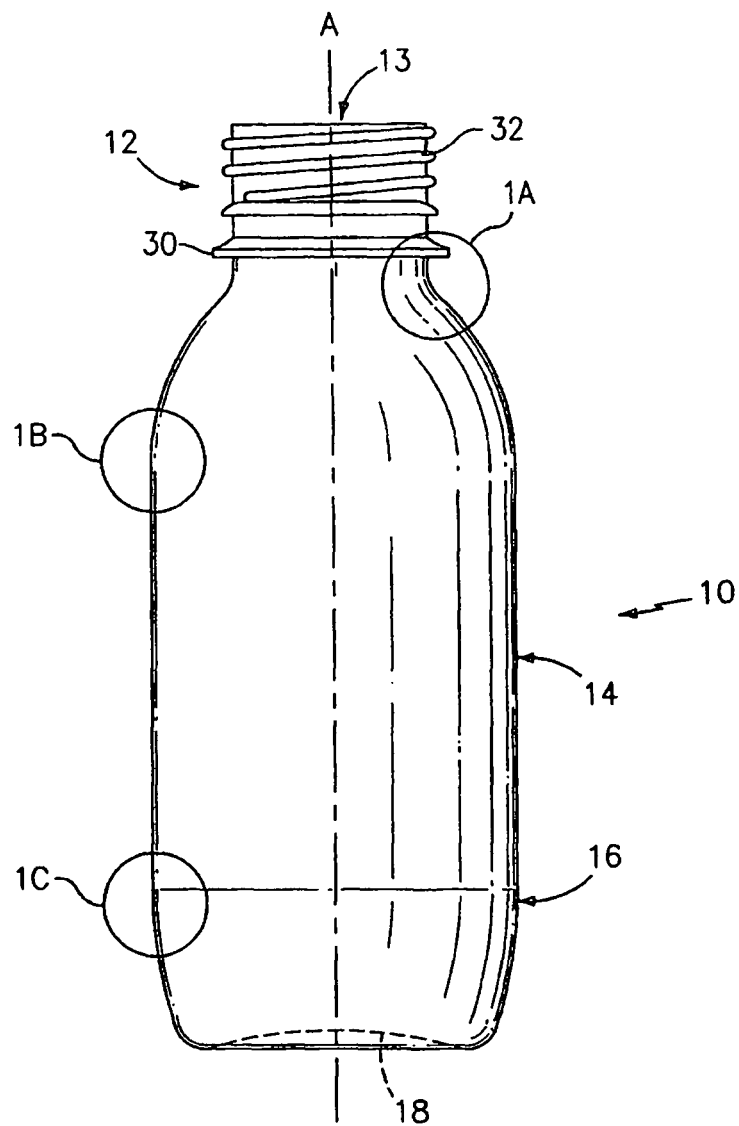


FIG. 1

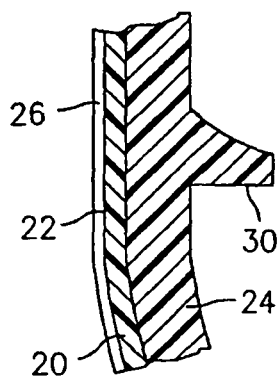


FIG. 1A

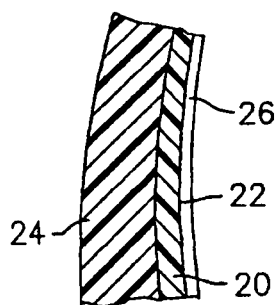


FIG. 1B

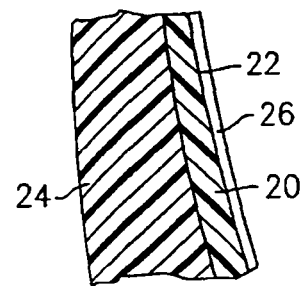


FIG. 1C

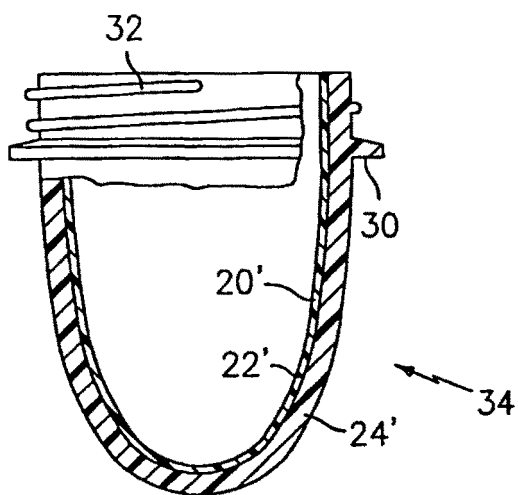


FIG. 3

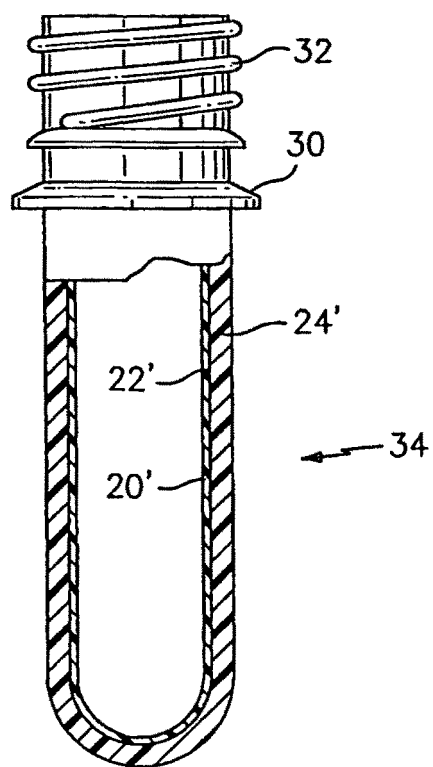


FIG. 2

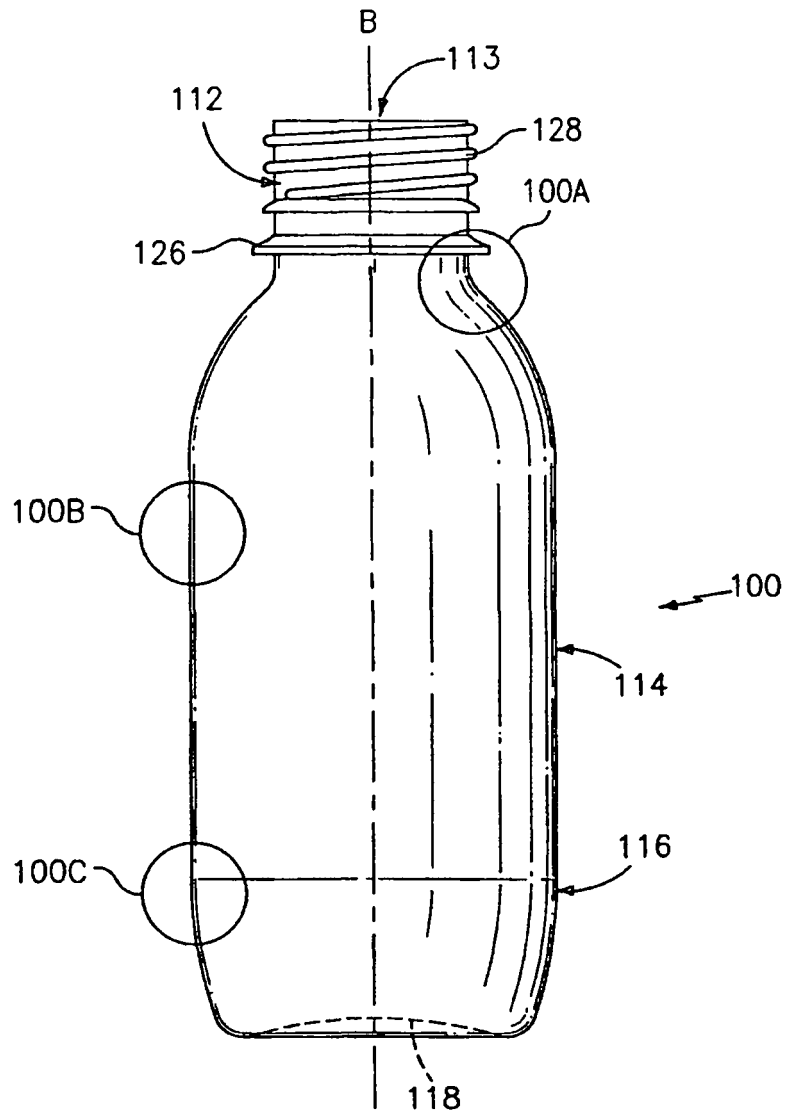


FIG. 4

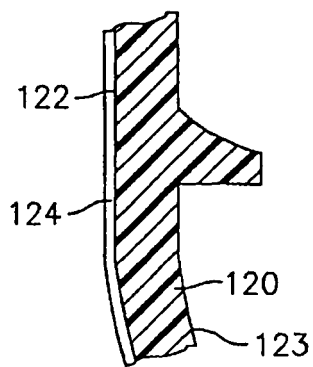


FIG. 5

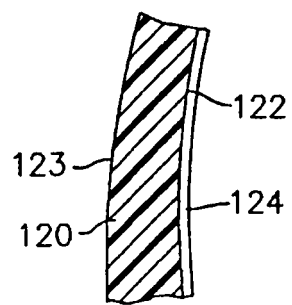


FIG. 6

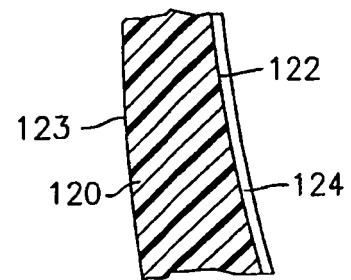


FIG. 7

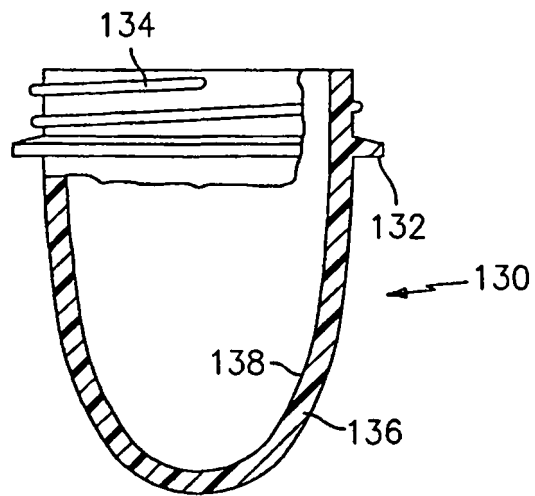


FIG. 8

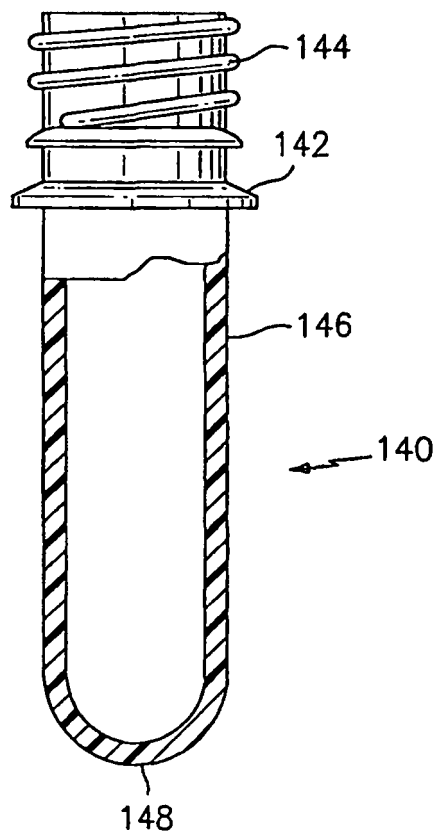


FIG. 9