

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 619**

51 Int. Cl.:

C08G 63/18 (2006.01)

B65D 23/10 (2006.01)

B65D 1/02 (2006.01)

B29C 49/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2012 PCT/EP2012/067000**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14032731**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2012 E 12756435 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **28.09.2022 EP 2890727**

54 Título: **Método de fabricación de una botella hecha de monómeros de FDCA y diol**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
24.02.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**POULAT, FRANÇOISE y
REUTENAUER, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 628 619 T5

DESCRIPCIÓN

Método de fabricación de una botella hecha de monómeros de FDCA y diol

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un método de fabricación de una botella hecha de monómeros de FDCA y diol.

10 **Antecedentes de la técnica y problemas técnicos**

Las botellas hechas de plástico generalmente se moldean mediante un proceso de moldeo por soplado.

15 El tereftalato de polietileno (PET) es un polímero generalmente utilizado para la fabricación de botellas. Existe una demanda de polímeros a base de productos renovables, por ejemplo que puedan obtenerse de fuentes biológicas de forma eficiente, para reemplazar el PET.

20 El furanoato de polietileno (PEF) es un polímero que puede obtenerse de fuentes biológicas al menos parcialmente. El documento WO 2010/077133 describe, por ejemplo, procesos apropiados para la fabricación de un polímero de PEF que tiene un resto de 2,5-furandicarboxilato dentro de la cadena principal del polímero. Este polímero se prepara por esterificación resto de 2,5-furandicarboxilato [ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) o 2,5-furandicarboxilato de dimetilo (DMF)] y condensación del éster con un diol o poliol (etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, poli(etilenglicol), poli(tetrahidrofurano), glicerol, pentaeritritol). Algunos de estos restos de ácido y alcohol pueden obtenerse a partir de materias primas de cultivos renovables.

25 Las botellas resultantes del proceso de moldeo por soplado conocido son sensibles al contenido caliente a una temperatura mayor o igual a 70 °C. De hecho, el llenado de dichas botellas con contenido caliente generalmente da como resultado la deformación permanente imposibilitando que las botellas se mantengan de pie.

30 La invención pretende abordar al menos uno de los problemas y/o necesidades anteriores.

Breve descripción de la invención*El método de fabricación de la botella*

35 Para dicho fin, la invención propone un método de fabricación de una botella hecha de al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero de ácido furandicarboxílico (FDCA), preferentemente monómero de ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5-FDCA) y al menos un monómero de diol, preferentemente monómero de monoetilenglicol (MEG), que comprende las etapas de:

- 40
- proporcionar una preforma hecha de al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero de FDCA y al menos un monómero de diol, comprendiendo dicha preforma un tubo hueco que se extiende a lo largo de un eje y que tiene un extremo inferior cerrado y un extremo superior abierto,
 - 45 – colocar la preforma en un molde que tiene una cavidad y un dispositivo de soplado adaptado para suministrar a la cavidad un fluido a una presión de soplado,
 - soplar la preforma a través del extremo superior abierto para formar la botella que comprende una envoltura que define una cubierta,

50 en el que, en la etapa de soplado de la preforma, el molde se calienta a una temperatura entre 65 °C y 85 °C.

55 Se ha descubierto sorprendentemente que el soplado del polímero termoplástico hecho de monómeros de FDCA y diol, tales como furanoato de polietileno (PEF), en un molde calentado permite a la botella soportar mejor las deformaciones cuando se llena con el contenido caliente. En particular, las botellas hechas con el método de la invención todavía podían estar de pie después de haber sido llenadas con el contenido caliente mientras que las botellas de PET sopladas ya sea en moldes fríos o calentados ya no podían estar de pie.

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

- 60
- la etapa de soplado de la preforma comprende mantener la botella en contacto con el molde durante un período de tiempo entre 0,5 s y 5,0 s, con preferencia entre 1 s y 3 s,
 - en la etapa de soplado de la preforma, la presión de soplado es inferior o igual a 35 bares, preferentemente 30 bares, más preferentemente 25 bares, más preferentemente 20 bares, más preferentemente 15 bares, más preferentemente 10 bares,
 - 65 – la cavidad del molde comprende al menos un elemento de marcado y la etapa de soplado de la preforma comprende proporcionar la envoltura con al menos una marca,

- la etapa de soplado de la preforma comprende la formación de la marca que tiene dos bordes coplanares y una porción intermedia entre los dos bordes, dicha porción intermedia presenta un vértice desplazado con respecto a los dos bordes,
- la etapa de soplado de la preforma comprende la formación de la envoltura que tiene una superficie interna que delimita la cubierta y una superficie externa opuesta a la superficie interna, comprendiendo la marca una deformación local ambas superficies interna y externa de la envoltura entre dos porciones adyacentes de la envoltura, eligiéndose dicha deformación local entre una deformación en hendidura con respecto a las dos porciones adyacentes y en relieve con respecto a las dos porciones adyacentes.

También se ha descubierto que el polímero termoplástico hecho de monómeros de FDCA y diol, tales como furanoato de polietileno (PEF), permite un marcado mejorado en comparación con el PET. En particular, el polímero termoplástico de la invención mostró una capacidad potenciada para seguir un perfil de un elemento de marcado de un molde haciendo de este modo posible conseguir algunas características más pequeñas y más precisas marcadas en la botella. Además, las marchas de la botella hecha con el método de la invención también mostraron una mejor resistencia a las deformaciones cuando la botella se llena con contenido caliente.

El método puede comprender adicionalmente una etapa de llenado de la botella con un contenido caliente, especialmente en una temperatura mayor o igual a 70 °C, preferentemente comprendida entre 75 °C y 100 °C, más preferentemente comprendida entre 81 °C y 98 °C, más preferentemente entre 83 °C y 92 °C, más preferentemente entre 83 °C y 88 °C y mucho más preferentemente entre 83 °C y 85 °C. En particular, en la etapa de llenado de la botella, la botella puede llenarse con un líquido a una temperatura caliente, especialmente a una temperatura mayor o igual a 70 °C, preferentemente comprendida entre 75 °C y 100 °C, más preferentemente comprendida entre 81 °C y 98 °C, más preferentemente entre 83 °C y 92 °C, más preferentemente entre 83 °C y 88 °C y mucho más preferentemente entre 83 °C y 85 °C.

El líquido con que puede llenarse las botellas puede ser, por ejemplo, agua o una bebida y, especialmente, una bebida que contenga azúcar, tal como un refresco, por ejemplo, una bebida de cola, preferentemente carbonatada, o un zumo de frutas, opcionalmente carbonatado y opcionalmente mezclado con agua en proporciones adecuadas. El líquido también puede ser una bebida vitaminada o una bebida energética, opcionalmente aromatizadas y opcionalmente sin conservantes.

La botella, llena o vacía, puede cerrarse mediante un cierre, por ejemplo un tapón.

Aparato para implementar el método

También se desvela un aparato para implementar el método definido anteriormente. El aparato comprende un molde que tiene una cavidad y un dispositivo de soplado adaptado para suministrar a la cavidad un fluido a una presión de soplado, en el que el aparato comprende además un dispositivo de calentamiento adaptado para calentar el molde a una temperatura entre 65 °C y 85 °C.

En realizaciones, el aparato puede comprender una o varias de las siguientes características:

- el dispositivo de soplado se controla para suministrar a la cavidad el fluido a la presión de soplado inferior o igual a 35 bares, preferentemente 30 bares, más preferentemente de 25 bares, más preferentemente 20 bares, más preferentemente 15 bares, más preferentemente 10 bares,
- la cavidad del molde comprende al menos un elemento de marcado adaptado para proporcionar a la envoltura al menos una marca,
- el aparato comprende adicionalmente una unidad de llenado adecuada para el llenado de la botella con un contenido caliente, especialmente a una temperatura mayor o igual a 70 °C, preferentemente comprendida entre 75 °C y 100 °C, más preferentemente comprendida entre 81 °C y 98 °C, más preferentemente entre 83 °C y 92 °C, más preferentemente entre 83 °C y 88 °C y mucho más preferentemente entre 83 °C y 85 °C,
- el aparato comprende adicionalmente una unidad de cierre capaz de cerrar la botella con un cierre tal como un tapón.

El polímero que constituye la botella: preparación de la estructura

El polímero comprende restos correspondientes a un monómero de FDCA, preferentemente 2,5-FDCA y, restos correspondientes a un monómero de diol, preferentemente un monoetilenglicol. El polímero se obtiene normalmente mediante la polimerización de monómeros que proporcionan dichos restos en el polímero. Para este fin pueden usarse como monómeros de FDCA, preferentemente 2,5-FDCA o un diéster del mismo. De este modo, la polimerización puede ser una esterificación o una transesterificación, denominándose ambos también reacciones de (poli)condensación. Se usa preferentemente 2,5-furandicarboxilato de dimetilo (DMF) como monómero.

El resto o monómero de 2,5-FDCA puede obtenerse a partir de un éster de 2,5-furandicarboxilato que es un éster de un alcohol volátil o fenol o etilenglicol, que tiene preferentemente un punto de ebullición de menos de 150 °C, que

tiene más preferentemente un punto de ebullición de menos de 100 °C, aún más preferentemente un diéster de metanol o etanol, mucho más preferentemente de metanol. 2,5-FDCA o DMF se consideran normalmente obtenibles de fuentes biológicas.

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

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

15 En la realización preferida, el diol es etilenglicol (monoetilenglicol - MEG), preferentemente obtenido de fuentes biológicas. Por ejemplo puede obtenerse MEG de fuentes biológicas a partir de etanol, que también pueden prepararse por fermentación de azúcares, (por ejemplo, glucosa, fructosa, xilosa) que pueden obtenerse a partir de cultivos o subproductos agrícolas, subproductos de silvicultura o residuos sólidos urbanos por hidrólisis de almidón, celulosa o hemicelulosa. Como alternativa, el MEG de fuentes biológicas puede obtenerse a partir de glicerol, que puede obtenerse a su vez como residuo del biodiesel.

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

30 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el polímero es un material de PEF que usa FDCA obtenido de fuentes biológicas y monoetilenglicol obtenido de fuentes biológicas. De hecho, el 2,5-FDCA proviene del 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) que se produce a partir de glucosa o fructosa (obtenidas de recursos renovables). El monoetilenglicol puede obtenerse a partir de etanol, que también puede prepararse por fermentación a partir de azúcares (por ejemplo glucosa, fructosa, xilosa) que pueden obtenerse a partir de cultivos o subproductos agrícolas, subproductos de silvicultura o residuos sólidos urbanos por hidrólisis de almidón, celulosa o hemicelulosa. Como alternativa, el monoetilenglicol puede obtenerse a partir de glicerol, que a su vez puede obtenerse como residuo del biodiesel.

40 Esto se denomina PEF 100 % de base biológica o de fuentes biológicas ya que la mayoría de los monómeros utilizados se consideran obtenidos de fuentes biológicas. Como algunos comonómeros y/o algunos aditivos, y/o algunas impurezas y/o algunos átomos podrían no ser de fuentes biológicas, la cantidad real de material obtenido de fuentes biológicas puede ser inferior al 100 %, por ejemplo entre el 75 % y el 99 % en peso, preferentemente del 85 al 95 %. El PEF puede prepararse de acuerdo con el estado público de la técnica de fabricación de PEF, por ejemplo como se describe en el documento WO 2010/077133. Las botellas pueden fabricarse con un material de este tipo por ejemplo mediante procesos de Moldeo por Inyección-Soplado (MIS), preferentemente mediante procesos de Moldeo por Inyección-Estiramiento-Soplado (MIES). Dicha botella puede tener propiedades similares a las descritas públicamente anteriormente con PEF en el que el 2,5-FDCA o monoetilenglicol no se obtienen de fuentes biológicas. Dichas propiedades, incluidas las propiedades mecánicas, pueden mejorarse en comparación con el PET.

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

- 55 El polímero tiene un peso molecular promedio en número (P_n) de al menos 10.000 Dalton (determinado por CPG basada en patrones de poliestireno). El P_n del polímero está comprendido preferentemente entre -en Dalton y en un orden creciente de preferencia- 10000 y 100000; 15000 y 90000; 20000 y 80000; 25000 y 70000; 28000 y 60000.

60 De acuerdo con una característica notable de la invención, el índice de polidispersidad del polímero (IPD) = P_m/P_n (P_m = peso molecular promedio en peso), se define como se indica a continuación -en un orden creciente de preferencia-: $1 < IPD \leq 5$; $1,1 \leq IPD \leq 4$; $1,2 \leq IPD \leq 3$; $1,3 \leq IPD \leq 2,5$; $1,4 \leq IPD \leq 2,6$; $1,5 \leq IPD \leq 2,5$; $1,6 \leq IPD \leq 2,3$.

65 Generalmente, el proceso para preparar el polímero comprende las siguientes etapas: (trans)esterificación del éster dimetilico de 2,5-FDCA, del éster diglicérico de 2,5-FDCA; reacción de (poli)condensación en presencia de un catalizador a base de estaño(IV) y, posiblemente, una etapa de purificación.

El proceso para preparar PEF puede comprender una etapa de Polimerización en Estado Sólido (PEE).

Descripción detallada de la invención

- 5 Se desprenderán objetos y ventajas adicionales de la invención de la siguiente divulgación de una realización particular de la invención proporcionada como un ejemplo no limitante, haciéndose la divulgación en referencia a los dibujos adjuntos en los que:
- 10 – la Figura 1 es una vista lateral de una botella que comprende una envuelta provista de surcos de acuerdo con una realización de la invención,
 - la Figura 2 es una vista ampliada del detalle con la referencia D en la Figura 1 que representa uno de los surcos de la botella,
 - la Figura 3 es una vista ampliada del detalle con la referencia D en la Figura 1 que representa una variante de uno de los surcos de la botella,
 - 15 – la Figura 4 es una vista inferior de la botella de la Figura 1,
 - la Figura 5 es una vista lateral de una preforma utilizada en un proceso de moldeo por soplado para la fabricación de la botella de la Figura 1,
 - la Figura 6 es una vista esquemática de un montaje experimental para obtener un perfil de surco de uno de los surcos de la botella,
 - 20 – las Figuras 7a, 7b y 7c son representaciones respectivas de los perfiles de surco de los surcos con las referencias R1, R2 y R3 en la Figura 1 obtenida por el montaje experimental de la Figura 6, estando superpuestos los perfiles de surco sobre los perfiles de surco de los surcos correspondientes de una botella de referencia idéntica a la botella de la Figura 1 excepto porque la botella de referencia está hecha de PET.

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

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

Como ejemplo no limitante, la botella 1 puede tener una altura H medida a lo largo del eje A de 317,75 mm. La pared lateral 4 puede presentar un contorno curvado a lo largo del eje A que define una porción estrecha 1B intermedia, que puede tener un ancho máximo Wb medido perpendicularmente al eje A de 80 mm, entre dos porciones grandes 1A, 1C, pudiendo cada una tener un ancho máxima Wa de 89 mm. Una primera porción 1A de las porciones grandes, cerca de la parte inferior 3, puede tener una altura Ha de 148 mm y la porción estrecha 1B intermedia puede tener una altura Hb de 56 mm. El cuello 5 puede tener una porción troncocónica unida a una segunda porción 1C de las porciones grandes, apartada de la parte inferior 3 y una porción cilíndrica. La porción cilíndrica del cuello 5 está provista de una rosca 6 en la superficie externa para permitir que un tapón se enrosque sobre el cuello 5 para el cierre de la botella 1.

Como puede verse en las Figuras 1 a 4, la envoltura está provista de marcas consistiendo cada una en una deformación local de las dos superficies interna y externa de la envoltura 2 entre dos porciones adyacentes de la envoltura 2.

50 En la realización ilustrada, las marcas comprenden una pluralidad de surcos 10a, 10b circunferenciales que se extienden al menos parcialmente alrededor del eje A en la pared lateral 4. En particular, cada surco circunferencial 10b de la porción estrecha 1B intermedia es anular y se extiende circunferencialmente sustancialmente en un plano perpendicular al eje A, mientras que cada surco circunferencial 10a de las porciones grandes 1A, 1C es anular y se ondula circunferencialmente con respecto a un plano perpendicular al eje A. Los surcos circunferenciales 10a, 10b se disponen regularmente en cada porción de la pared lateral 4 de acuerdo con una separación P_i a lo largo del eje A. Dos surcos circunferenciales 10a adyacentes de las porciones grandes 1A, 1C, por tanto, se separan entre sí por una distancia medida a lo largo del eje A correspondiente a una primera separación P_{i1} . Dos surcos circunferenciales 10b adyacentes de la porción estrecha 1B intermedia se separan entre sí por una distancia medida a lo largo del eje A correspondiente a una segunda separación P_{i2} .

65 En particular, como puede verse en la Figura 2, cada surco circunferencial 10a, 10b consiste en una deformación local en hendidura con respecto a las dos porciones adyacentes de la envoltura 2. Cada surco circunferencial 10a, 10b tiene entonces dos bordes 11 coplanares, es decir, sustancialmente dispuestos en un plano paralelo al eje A de la botella 1 y una porción intermedia 12 entre los dos bordes 11. La porción intermedia 12 de cada surco presenta un

vértice curvado 13 desplazado hacia dentro, es decir hacia el eje A, con respecto a los dos bordes 11. En una variante mostrada en la Figura 3, el vértice 13 puede ser plano. Cada surco circunferencial 10 presenta un ancho w medido entre los dos bordes 11 y una altura máxima h , medida entre los bordes 11 y el vértice 13.

- 5 Como ejemplo no limitante, el ancho w y la altura máxima h pueden ser de manera que la relación h/w de la altura máxima al ancho sea -en un orden creciente de preferencia- mayor o igual a 0,8; 1,0; 1,2; y preferentemente esté comprendida entre 1,2 y 200; 1,2 y 50; 1,2 y 20.

Además, la separación P_i y la altura máxima h del surco circunferencial puede ser de manera que:

- 10
- cuando la altura máxima es igual a 2 mm, entonces la distancia es menor o igual a, en un orden creciente de preferencia, 5 mm, 4 mm, 3 mm, 2 mm o 1 mm,
 - cuando la etapa es igual a 5 mm, entonces la altura máxima es mayor o igual a, en un orden creciente de preferencia, 2 mm, 3 mm, 4 mm, 6 mm u 8 mm.

15 Como puede verse en la Figura 4, en la parte inferior 3, las marcas también comprenden una marca de cúpula 15 central y surcos radiales 16 que se extienden radialmente con respecto al eje A. La marca de cúpula 15 se extiende hacia dentro desde un borde anular hasta un vértice dispuesto en el eje A. La marca de cúpula 15 presenta por tanto una concavidad orientada hacia fuera. En cuanto a los surcos circunferenciales 10a, 10b, cada surco radial 16 se curva hacia dentro desde dos bordes coplanares.

20

Aunque el método de la invención se ha descrito con una botella cilíndrica que comprende varios surcos como marcas, la invención no se limita a ello. En particular, la botella podría ser de cualquier otra forma adecuada, tal como cilíndrica de sección transversal elíptica, poligonal u otra. Además, la envoltura podría estar provista de una o varias marcas que consisten en una deformación local en hendidura, como se ha descrito anteriormente en relación con los surcos, o en una deformación local en relieve, es decir, que sobresale, con respecto a las dos porciones adyacentes. En el último caso, la porción intermedia de dicha marca presenta un vértice desplazado hacia el exterior, es decir, opuesto al eje A, con respecto a los dos bordes. Por tanto, la marca podría ser de cualquier tipo, especialmente seleccionado entre el grupo que consiste en ondas, surcos, estrías, repujados, patrones decorativos, elementos de agarre, indicaciones de marca comercial, indicaciones de producción, caracteres Braille y una combinación de los mismos.

25

30

La botella 1 puede moldearse, por ejemplo, mediante un proceso de moldeo por soplado, a partir de un material plástico elegido de acuerdo con el contenido con el que se pretende llenar la botella. En particular, el material plástico preferentemente se obtiene de fuentes biológicas al menos parcialmente y la botella se llena con un líquido, tal como agua u otra bebida, antes de enroscar y sellar un tapón en el cuello 5.

35

De acuerdo con el método de la invención, la botella 1 descrita anteriormente está hecha de un polímero termoplástico de al menos un monómero de ácido furandicarboxílico (FDCA) y al menos un monómero de diol. En particular, el polímero termoplástico es un furoato de polietileno (PEF), a base de 2,5-FDCA de base biológica y monoetilenglicol (MEG) de base biológica. La preparación del polímero y la fabricación de la botella se detallan a continuación en el siguiente ejemplo.

40

Ejemplo

45 *Materiales*

- ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5-FDCA) y 2,5-furandicarboxilato de dimetilo (DMF), por ejemplo, preparados de acuerdo con el documento WO 2011/043660.
- 50 - MEG: MEG obtenido de fuentes biológicas, como el diol.
- PET (comparativo): PET w170 suministrado por Indorama, con las siguientes características:
 - temperatura de transición vítrea, $T_v = 75$ °C,
 - temperatura de fusión, $T_f = 235$ °C,
 - 55 - densidad (amorfo), $d = 1,33$.

Preparación del polímero de PEF

Las polimerizaciones se realizan en un reactor discontinuo de 15 l agitado. Se mezclan 2,5-furandicarboxilato de dimetilo (5,0 kg; 27,17 mol), bio-etilenglicol (4,02 kg; 64,83 mol) y monohidrato de acetato de Ca (8,48 g; 10,4 mmol) en atmósfera de nitrógeno en el reactor previamente secado, mientras se calienta a una temperatura de 130 °C cuando el metanol comienza a separarse por destilación. La temperatura se mantiene a aproximadamente 130 °C hasta que la mayor parte del metanol se separa por destilación. Posteriormente, la temperatura se eleva a 190 °C (temperatura de manto) con lavado abundante con nitrógeno durante 2 horas. Después, se añade glicolato de Sb (3,48 g de Sb_2O_3) disuelto en 200 ml de bioetilenglicol con agitación a 40 rpm. La temperatura se aumenta a 210 °C

60

65

mientras se aplica vacío lentamente. A 300 mbar la mayor parte del etilenglicol se separa por destilación. Por último, el vacío se reduce tanto como sea posible, pero definitivamente por debajo de 1 mbar (0,1 kPa). La temperatura de manto se eleva a 240 °C y el aumento de peso molecular se monitorizó midiendo el par de torsión del agitador. Se demuestra que el polímero que se obtiene del reactor tiene un Pn de 16000 g/mol. Y una Pm/Pn de 2,5. La polimerización en estado sólido se realiza en una secadora de tambor. Durante las primeras 12 horas, la cristalización del polímero se realiza a 145 °C. Posteriormente, durante un periodo de 72 horas, la temperatura se eleva lentamente hasta por encima de 200 °C. Hay que tener cuidado de que las partículas de polímero no se peguen. Después de 72 horas, el polímero tiene:

- 10 – peso molecular promedio en número medido por CPG, Pn = 30000,
- temperatura de transición vítrea, Tg = 85 °C,
- temperatura de fusión, Tf = 210 °C,
- densidad (amorfo), d = 1,42,
- índice de polidispersidad, IPD Pm/Pn = 2,1.

15 Las mediciones de CPG se realizan en un sistema Merck-Hitachi LaChrom HPLC equipado con dos columnas PLgel 10 mm MIXED-C (300 x 7,5 mm). Se usó la mezcla de disolventes cloroformo:2-clorofenol 7:3 como eluyente. El cálculo del peso molecular se basó en patrones de poliestireno y se realizó mediante el software Cirrus™ PL DataStream. Los espectros y absorbancias de UV-visible se registraron en un Helios (ThermoSpectronic = espectrofotómetro).

Método de fabricación de la botella

25 La botella fabricada de acuerdo con el método de la invención se fabrica preferentemente mediante un proceso de moldeo por soplado implementando un aparato que comprende:

- un molde, tal como una máquina Sidel SBO 1, que tiene una cavidad que comprende uno o varios elementos de marcado, y un dispositivo de soplado adaptado para suministrar a la cavidad un fluido a una presión de soplado,
- 30 y
- un dispositivo de calentamiento adaptado para calentar el molde.

El dispositivo de calentamiento puede comprender un circuito de fluido caliente. El circuito de fluido caliente puede comprender conductos que discurren a través del molde y en los que un fluido caliente puede fluir, y un suministrador de fluido caliente conectado a los conductos. Por ejemplo, el fluido puede ser agua.

35 Cada elemento de marcado tiene dos bordes coplanares y una porción intermedia, entre los dos bordes, conformada para formar la marca deseada en la envoltura 2 de la botella 1. En particular, la porción intermedia de cada elemento de marcado tiene un vértice desplazado con respecto a los dos bordes. En la realización ilustrada, para la formación de surcos en la envoltura 2 de las botellas 1, la porción intermedia está en relieve con respecto a los dos bordes y presenta un vértice, preferentemente plano, desplazado hacia dentro (en lo que respecta a la cavidad, es decir, hacia un eje central de la cavidad) con respecto a los dos bordes. Por ejemplo, los elementos de marcado tienen un ancho w = 2,5 mm entre los dos bordes coplanares y una altura h = 6,5 mm entre los bordes y el ápice.

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

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

55 Para fabricar preformas 20 de 30 g del tipo desvelado anteriormente, se usa una muestra de 20 kg del polímero de PEF termoplástico desvelado anteriormente en una máquina de moldeo por inyección Netstal Elion 800. La materia se calentó a 250 °C, con un tiempo de ciclo de 19,92 s. Las preformas 20 de PEF se calentaron a una temperatura superficial de 120 °C. Después de que las preformas 20 se hayan colocado en el molde, las preformas 20 pueden soplar a través de la inyección del fluido a la presión de soplado dentro de la preforma a través del extremo superior abierto 23. Gracias al uso del polímero de PEF termoplástico, la presión de soplado puede reducirse a 35 bares o menos y especialmente, en un orden creciente de preferencia, a 30 bares, 25 bares, 20 bares, 15 bares o 10 bares. En particular, las preformas 20 se soplaron con una presión de soplado de 34 bares para botellas 1 del tipo desvelado anteriormente, es decir un tipo de 1,5 l con un diseño típico de agua sin gas, que presenta surcos.

65

De acuerdo con la invención, como la preforma 20 se mantiene en el molde y se sopla, el molde se calienta a una temperatura entre 65 °C y 85 °C. Para preformas 20 de PEF, se sometieron a ensayo tres temperaturas del molde: fría (10-13 °C), 70 °C y 80 °C. Además, después de que el fluido se ha suministrado en la preforma para formar la botella, la botella se mantiene en contacto con el molde por un período de tiempo de entre 0,5 s y 5,0 s, preferentemente entre 1 s y 3 s.

Se fabricaron preformas de una forma similar con PET w170 de Indorama con un peso de 30 g para la comparación con el polímero de PEF termoplástico. La materia se calentó a 265 °C, con un tiempo de ciclo de 20,04 s. Las preformas de PET se calentaron a una temperatura superficial de 108 °C-110 °C, se colocaron en el molde y se soplaron, a una presión de soplado superior a 35 bares, para las mismas botellas de tipo 1,5 l con un diseño típico de agua sin gas, que presentan surcos, denominadas en lo sucesivo en el presente documento botellas de referencia. Para las preformas de PET, se sometieron a ensayo dos temperaturas del molde: fría (10 °C-13 °C) y 70 °C. Se logró una buena distribución del material en todos los casos.

Las botellas producidas de este modo son idénticas a la botella 1 descrita anteriormente.

Ensayos y resultados

Con el fin de evaluar la sorprendente mejora en la moldeabilidad proporcionada por el PEF frente al PET, se realizan algunos ensayos.

Los surcos de cada botella tienen cada uno un perfil de marcado, en el presente documento un perfil de surco, en un plano transversal a los bordes, tal como un plano paralelo a un plano medio longitudinal que contiene el eje A. El perfil de surco está compuesto de una pluralidad de puntos teniendo cada uno un radio de curvatura.

Se hace una comparación de perfiles de surco de los surcos de una botella 1 de ensayo moldeada a partir de PEF y de los surcos de una botella de referencia moldeada a partir de PET. Como se ha explicado anteriormente, la botella 1 de ensayo de PEF y la botella de referencia de PET se han moldeado mediante un mismo molde que tiene los mismos elementos de marcado. Por tanto, cada elemento de marcado puede formar surcos correspondientes en la botella 1 de ensayo de PEF y en la botella de referencia de PET.

Para la comparación, los perfiles de surco y, especialmente, el radio de curvatura en cada punto de los perfiles de surco, se miden de acuerdo con un protocolo que se describe a continuación implementando un montaje experimental 30 que se muestra en la Figura 6.

En un primer momento, se obtienen proyecciones ampliadas de los perfiles de surco de las correspondientes marcas de las botellas de ensayo de PEF y de referencia de PET.

Como se muestra en la Figura 6, estas proyecciones ampliadas se hacen usando un proyector de perfil 31 que es un dispositivo que proyecta una imagen de perfil ampliada de un área o característica de una pieza de trabajo sobre una pantalla 32. En el presente documento, el proyector de perfil 31 y la pantalla 32 se usaron para la medición de los perfiles de surco de las botellas. Podrían, sin embargo, usarse para medir cualquier otra característica estructural y/u ornamental marcada en las botellas. Las mediciones se hicieron usando un Deltronic DH350.

Se asignan números a las diferentes botellas de ensayo de PEF y de referencia de PET para diferenciarlas y se comprueba su orientación con respecto al molde. Las posiciones de los surcos que se han de medir se indican con precisión. En particular, en la realización ilustrada, los surcos identificados, en la Figura 1, R1 (en la segunda porción grande 1C), R2 (en la porción intermedia 1B) y R3 (en la primera porción grande 1A) se miden para la botella 1 de ensayo de PEF y la botella de referencia de PET.

Las botellas de ensayo de PEF y de referencia de PET se cortan a lo largo de un plano conjunto transversal usando una cuchilla con una hoja orientada ortogonalmente con respecto a la envoltura y movida desde el exterior hacia el interior, para evitar la creación de cualquier defecto en la superficie externa que pueda alterar la calidad de la medición del perfil de surco. Se retira una porción de las botellas de ensayo de PEF y de referencia de PET correspondiente a un sector de aproximadamente 90 ° para permitir la medición.

La medición del perfil de surco de cada surco se realiza usando un aumento apropiado de manera que se muestra el surco en toda la pantalla 32. Por ejemplo, el aumento es al menos de 10 veces.

La botella 1 de ensayo de PEF se coloca sobre una mesa de medición y se comprueba su estabilidad. La botella 1 de ensayo de PEF se orienta con respecto al proyector de perfiles 31 de manera que el plano que se cortó sea ortogonal a un haz de luz incidente emitido por el proyector de perfiles 31. El surco R1 de la botella 1 de ensayo de PEF se mide por traslación vertical del objeto. Se garantiza un enfoque de una imagen en la pantalla 32 representa el perfil de marcado ampliado del surco R1. Cuando la imagen es nítida, se fija una lámina transparente en la pantalla 32 y se mantiene en su lugar. La imagen proyectada en la pantalla 32 se dibuja a mano y se identifica con precisión. Los perfiles de surco ampliados de los otros surcos R2 y R3 de la botella 1 de ensayo de PEF se dibujan

sucesivamente de la misma manera.

Los perfiles de surco ampliados de los surcos correspondientes R1, R2 y R3 de la botella de referencia de PET se dibujan sucesivamente de la misma manera. También para el molde, se hace una medición similar, que se realiza usando el reflejo de una luz que brilla sobre el molde de inserción.

En segundo lugar, las imágenes de los perfiles de surco ampliadas de los surcos correspondientes de las botellas de ensayo de PEF y de referencia de PET se superponen para la comparación de los perfiles de surco y la determinación de una calidad del marcado. Especialmente:

- la Figura 7a representa las imágenes superpuestas de los perfiles de surco ampliados de los surcos R1 correspondientes de las botellas de ensayo de PEF y de referencia de PET,
- la Figura 7b representa las imágenes superpuestas de los perfiles de surco ampliados de los surcos R2 correspondientes de las botellas de ensayo de PEF y de referencia de PET,
- la Figura 7c representa las imágenes superpuestas de los perfiles de surco ampliados de los surcos R3 correspondientes de las botellas de ensayo de PEF y de referencia de PET.

A partir de las imágenes superpuestas de cada surco correspondiente, pueden definirse pares de puntos correspondientes. Por ejemplo, cada par de puntos correspondientes comprende un punto de la proyección ampliada de uno de los perfiles de surco de la botella 1 de ensayo de PEF y un punto de la proyección ampliada de del perfil de surco correspondiente de la botella de referencia de PET dispuesto en una misma línea perpendicular al eje de las botellas.

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

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

Por tanto, el perfil de los surcos nacido de la botella de ensayo de PEF puede seguir con precisión un contorno de los elementos de marcado del molde, mientras que el de la botella de referencia de PET muestra sistemáticamente un marcado menos preciso.

Ensayo de llenado en caliente

Botellas de agua sin gas de 1,5 l de 30 g hechas de PEF y PET, para todas las condiciones de soplado (moldes fríos, 70 °C para el PET y el PEF y 80 °C para el PEF). Para todas las clases, una botella se llenó con agua calentada a 83 °C a un nivel de 30 mm por debajo del nivel de desbordamiento. Se tuvo precaución de no calentar el cuello y las botellas se cerraron mediante tapones de rosca. Las botellas se dejaron reposar durante 30 segundos, a continuación, organizada se tumbaron durante 30 s y se pusieron de pie 1 minuto más antes de que se enfriaran a por debajo de 40 °C mediante inmersión en agua.

La deformación de las botellas fue mucho más importante para las botellas de PET, ya fueran sopladas en moldes fríos o calientes (70 °C), en la parte inferior y las estrías. Se produjo una fuerte contracción radial. Esto dio como resultado que la botella de PET ya no fuera capaz de permanecer de pie y que se alargara mucho.

Para las botellas de PEF, la deformación de las estrías fue imperceptible permaneciendo inalterada la altura de la botella. Para la botella de PEF moldeada en frío, la parte inferior se deformó menos que en las de PET, pero aun así lo suficiente para que la botella ya no fuera capaz de permanecer de pie. Por el contrario, para las botellas de PEF sopladas en moldes calentados (tanto a 70 °C como a 80 °C), la distorsión de la parte no inferior fue evidente y las botellas aún podían ponerse de pie.

Aunque se desvela en relación con una botella llena de agua a una temperatura de 83 °C, la botella podría llenarse con cualquier otro líquido o contenido a una temperatura caliente, especialmente a una temperatura mayor o igual a 70 °C, preferentemente comprendida entre 75 °C y 100 °C, más preferentemente comprendida entre 81 °C y 98 °C, más preferentemente entre 83 °C y 92 °C, más preferentemente entre 83 °C y 88 °C y mucho más preferentemente entre 83 °C y 85 °C. En particular, el contenido puede elegirse entre agua o una bebida y, especialmente, una bebida que contenga azúcar, tal como un refresco, por ejemplo, un refresco de cola, preferentemente carbonatado, o un zumo de frutas, opcionalmente carbonatado y opcionalmente mezclado con agua en proporciones adecuadas. El líquido también puede ser una bebida vitaminada o una bebida energética, opcionalmente aromatizadas y opcionalmente sin conservantes.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de fabricación de una botella (1) hecha de al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero de ácido furandicarboxílico (FDCA), preferentemente monómero de ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5-FDCA), y al menos un monómero de diol, preferentemente monómero de monoetilenglicol (MEG), que comprende las etapas de:
- 10 - proporcionar una preforma (20) hecha de al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero de FDCA y al menos un monómero de diol, comprendiendo dicha preforma (20) un tubo hueco (21) que se extiende a lo largo de un eje (A0) y que tiene un extremo inferior cerrado (22) y un extremo superior abierto (23),
- colocar la preforma (20) en un molde que tiene una cavidad y un dispositivo de soplado adaptado para suministrar a la cavidad un fluido a una presión de soplado,
- 15 - soplar la preforma (20) a través del extremo superior abierto (23) para formar la botella (1) que comprende una envoltura (2) que define una cubierta,
- en el que, en la etapa de soplado de la preforma (20), el molde se calienta a una temperatura entre 65 °C y 85 °C.
- 20 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de soplado de la preforma comprende mantener la botella (1) en contacto con el molde durante un período de tiempo de entre 0,5 s y 5,0 s, preferentemente de entre 1 s y 3 s.
- 25 3. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que en la etapa de soplado de la preforma (20), la presión de soplado es inferior o igual a 35 bares, preferentemente 30 bares, más preferentemente 25 bares, más preferentemente 20 bares, más preferentemente 15 bares, más preferentemente 10 bares.
- 30 4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cavidad del molde comprende al menos un elemento de marcado, y la etapa de soplado de la preforma (20) comprende proporcionar la envoltura (2) con al menos una marca (10a, 10b, 15, 16).
- 35 5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la etapa de soplado de la preforma (20) comprende la formación de la marca (10a, 10b) que tiene dos bordes coplanares (11) y una porción intermedia (12) entre los dos bordes (11), presentando dicha porción intermedia (12) un vértice (13) desplazado con respecto a los dos bordes (11).
- 40 6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, en el que la etapa de soplado de la preforma (20) comprende la formación de la envoltura (2) que tiene una superficie interna que delimita la cubierta y una superficie externa opuesta a la superficie interna, consistiendo la marca en una deformación local de ambas superficies interna y externa de la envoltura (2) entre dos porciones adyacentes de la envoltura (2), eligiéndose dicha deformación local entre una deformación en hendidura con respecto a las dos porciones adyacentes y en relieve con respecto a las dos porciones adyacentes.
- 45 7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende adicionalmente una etapa de llenado de la botella con un contenido caliente, especialmente a una temperatura mayor o igual a 70 °C, preferentemente comprendida entre 75 °C y 100 °C, más preferentemente comprendida entre 81 °C y 98 °C, más preferentemente entre 83 °C y 92 °C, más preferentemente entre 83 °C y 88 °C y mucho más preferentemente entre 83 °C y 85 °C.
- 50 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que en la etapa de llenado de la botella, la botella se llena con un líquido a una temperatura caliente, especialmente a una temperatura mayor o igual a 70 °C, preferentemente comprendida entre 75 °C y 100 °C, más preferentemente comprendida entre 81 °C y 98 °C, más preferentemente entre 83 °C y 92 °C, más preferentemente entre 83 °C y 88 °C y mucho más preferentemente entre 83 °C y 85 °C.
- 55 9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en la etapa de soplado de la preforma (20), a una cavidad de un molde se le suministra el fluido a la presión de soplado inferior o igual a 35 bares, preferentemente 30 bares, más preferentemente 25 bares, más preferentemente 20 bares, más preferentemente 15 bares, más preferentemente 10 bares.

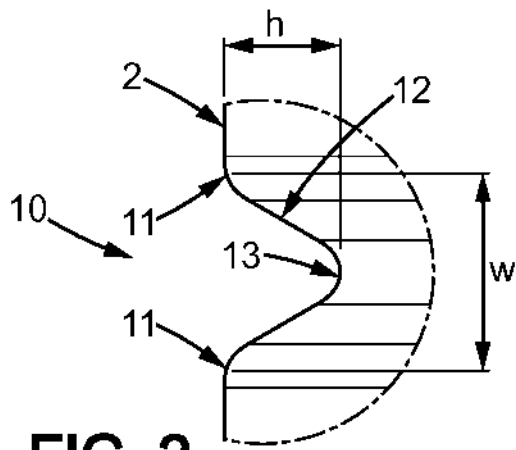
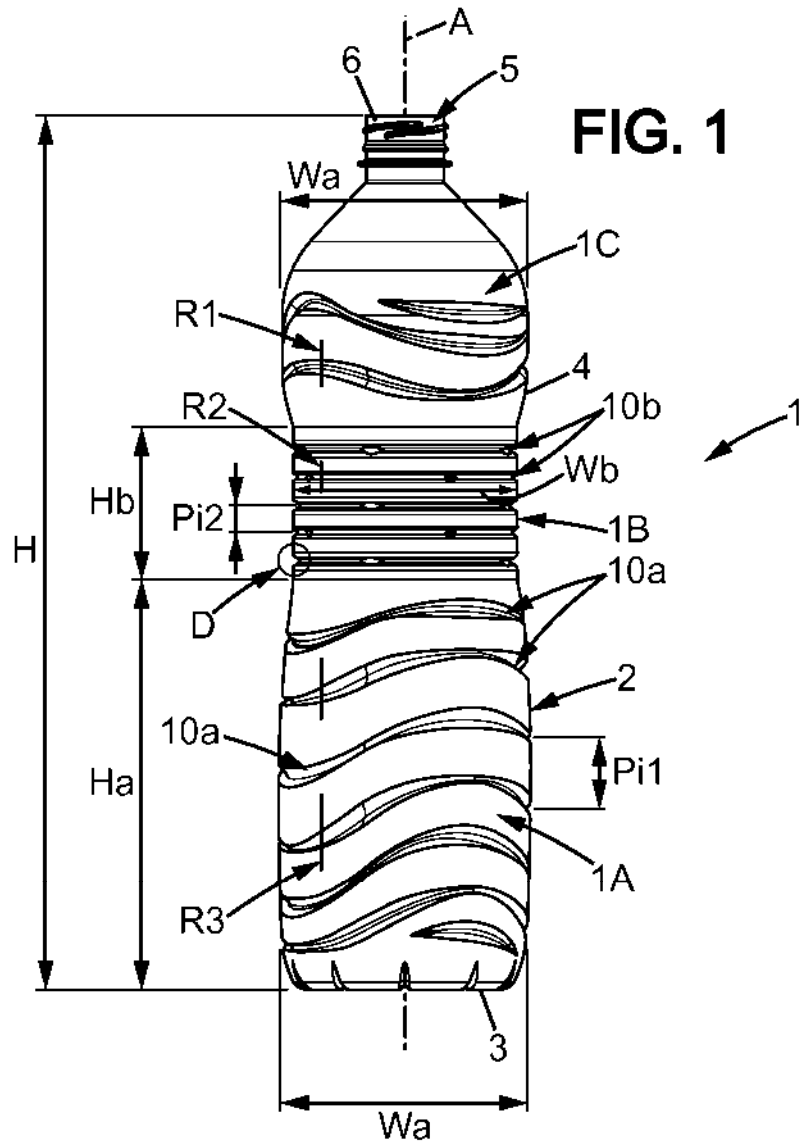


FIG. 2

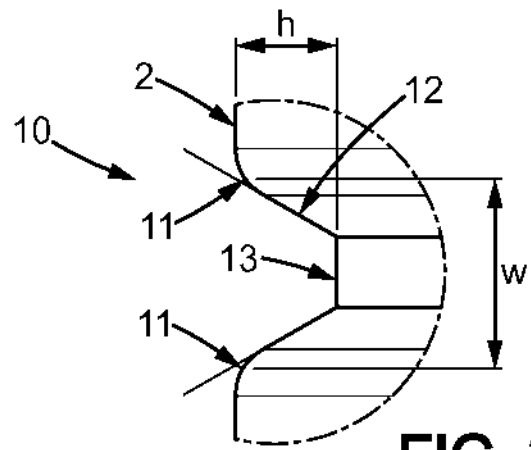


FIG. 3

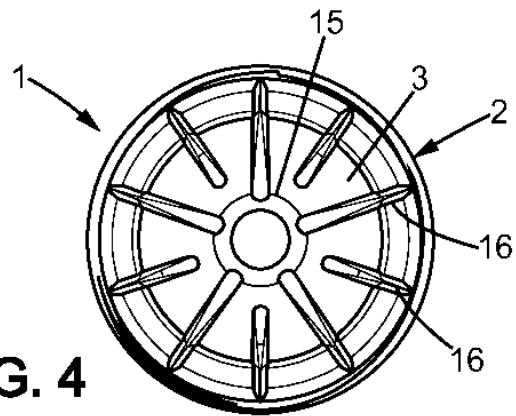


FIG. 4

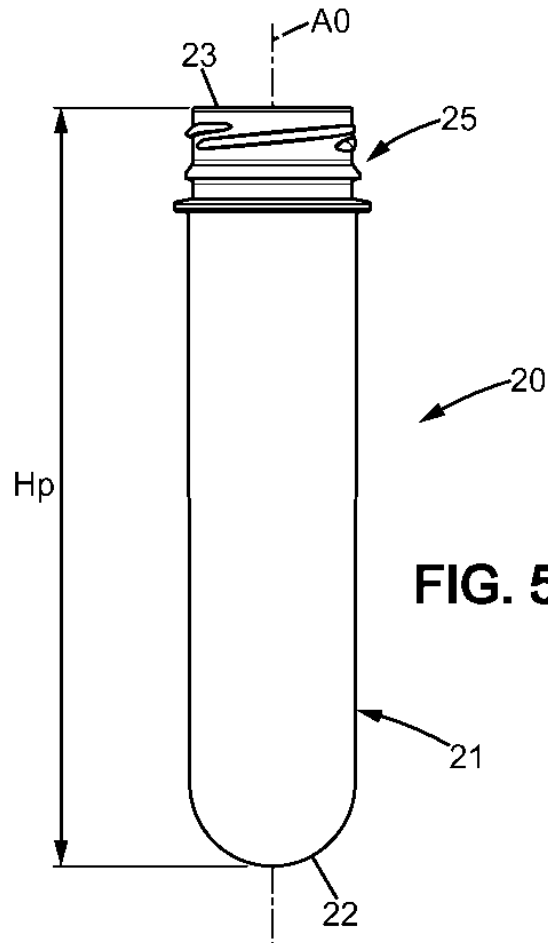


FIG. 5

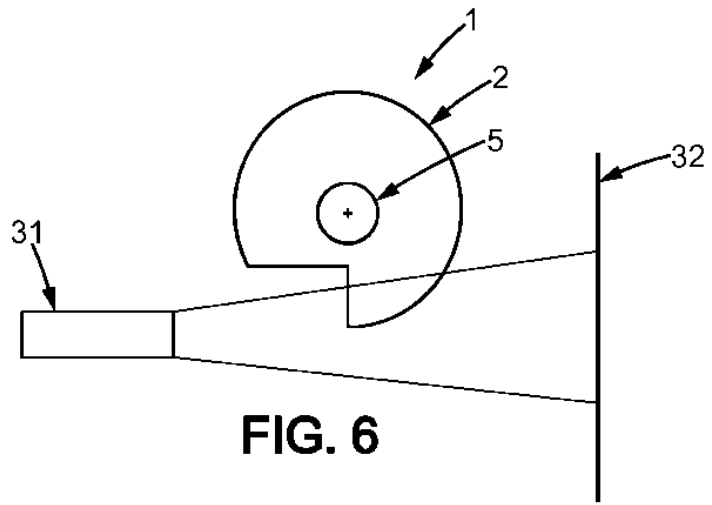


FIG. 6

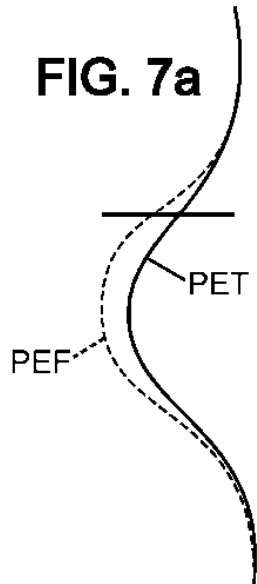


FIG. 7a

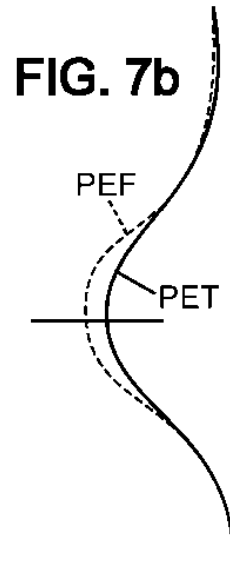


FIG. 7b

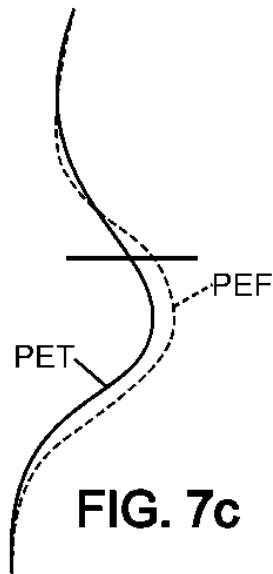


FIG. 7c