



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 289 121**

51 Int. Cl.:
B65D 77/06 (2006.01)
B29C 49/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02748855 .0**
86 Fecha de presentación : **12.07.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1417141**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **12.05.2004**

54 Título: **Botellas flexibles de resina de poliéster.**

30 Prioridad: **16.07.2001 IT MI01A1510**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

73 Titular/es: **COBARR S.p.A.**
Via Anticolana Km. 1
03012 Anagni, Frosinone, IT

72 Inventor/es: **Al Ghatta, Hussain y**
Cobror, Sandro

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 289 121 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 289 121 T3

DESCRIPCIÓN

Botellas flexibles de resina de poliéster.

5 La presente invención se refiere a botellas flexibles rellenables de líquidos de resina de poliéster, que no tienen juntas soldadas y son proporcionadas con un cuello con un cierre para rellenar y vaciar el líquido, y al uso de las botellas en el interior de recipientes rígidos capaces de proporcionar, en particular, resistencia mecánica a las tensiones a las que pueda estar sometida la botella rellena de líquido.

10 Las bolsas de plástico flexibles (globos) rellenables de líquidos conocidas hasta ahora, de una capacidad apreciable con relación al peso de la bolsa, que son usadas en el interior de recipientes rígidos capaces de absorber los impactos que la bolsa rellena de líquido no es capaz de resistir sin romperse, son obtenidas a partir de una lámina o película de plástico de capa única o de capas múltiples, generalmente de capas múltiples, o a partir de un material tubular, por medio de operaciones de soldadura.

15 En el caso de la lámina o película, se requieren al menos tres juntas soldadas para obtener la bolsa (una paralela al eje de la bolsa y las otras perpendiculares una a otra), mientras que se requieren al menos dos para un material tubular.

20 En muchos casos, las bolsas deben estar provistas de un cuello para llenar y vaciar el líquido; en este caso, se requiere una junta soldada para unir el cuello.

25 Las juntas soldadas constituyen puntos posibles de escape de líquido, especialmente en las esquinas, si la junta soldada no es perfecta. Además de ello, las bolsas contienen una capa de un material fácilmente soldable en el interior, que difiere de los demás materiales; esto restringe la elección de los polímeros que pueden ser usados para su producción.

El documento EP-A-0.700.837 se refiere a un recipiente para compuestos que puede ser completamente separado en papel y plástico tras su abandono.

30 El documento EP-A-0.786.414 describe un recipiente de compuestos, con un recipiente interno que es una parte integral de un recipiente externo, de manera que se forma una unidad integral, cuya capacidad está en el intervalo de 800-1000 ml.

35 Ha surgido la necesidad en el sector de proporcionar botellas flexibles para líquidos, de una capacidad apreciable con relación a su peso, que no requieran el uso de juntas soldadas para su producción y que no exhiban los problemas típicos de las bolsas conocidas hasta ahora.

40 Se ha encontrado ahora inesperadamente que es posible proporcionar botellas flexibles rellenables de líquido que no requieren el uso de juntas soldadas para su producción, provistas con un cuello con un cierre para rellenar y vaciar el líquido, que tienen una capacidad de 2 o más litros, y posiblemente tanto como 30-40 litros o más, en las que la relación entre la capacidad en litros y el peso de las botellas en gramos (excluido el cuello) está en el intervalo de 0,15 a 0,5 para capacidades hasta 5 litros y de 0,2 a 1,5 para capacidades mayores que 5 litros.

45 Las botellas son obtenidas soplando formas previas de una resina de poliéster aromático que tiene una viscosidad intrínseca de 0,7 a 0,85 dl/g y propiedades reológicas tales que las formas previas pueden ser sopladas hasta se obtenga el volumen deseado con relación al peso.

50 El soplado se realiza en ausencia de un molde adecuado para conferir una forma a la botella (soplado libre) o soplando la forma previa en el interior de un recipiente rígido, cuya geometría es asumida por la botella.

En el segundo caso, es posible soplar las formas previas hasta grosores relativamente pequeños, por ejemplo, de 30-50 μm , ya que los impactos a los que puede estar sometida la botella rellena de líquido, por ejemplo las caídas durante el transporte o similar, son absorbidos predominantemente por recipiente.

55 Los recipientes en los que pueden ser insertadas las botellas de la invención pueden ser de cualquier forma y material como, por ejemplo, cartón, plásticos y metales, y tienen la forma de una caja o cualquier forma geométrica seleccionada en particular para facilitar el transporte. Las botellas pueden ser sopladas, por ejemplo, en el interior de cubas metálicas como, por ejemplo, los barriles usados para el transporte y almacenamiento de cerveza, en cuyo caso el uso de las botellas hace posible usar metales de bajo coste, porque la botella con la que entra en contacto el líquido es completamente inerte, y para evitar operaciones de limpieza y esterilización cuando el barril es devuelto para ser relleno, porque la botella es retirada y sustituida con una nueva.

60 Las botellas obtenidas mediante soplado libre son de forma cilíndrica; cuando la forma previa es soplada en el interior de recipientes rígidos, la botella asume la geometría del recipiente.

Las formas previas son sopladas según métodos conocidos, por ejemplo, inyectando aire a presión de varias ATA con el fin de conseguir la expansión deseada.

ES 2 289 121 T3

Después el soplado, la botella es convenientemente sometida a un tratamiento de estabilización térmica (ajuste por calor) con el fin de reducir los fenómenos de contracción/distorsión a temperaturas elevadas, consistiendo dichos tratamientos en el calentamiento de la botella con lámparas infrarrojas u otras con el fin de elevar la temperatura de la superficie a 160-170°C durante 5-10 segundos o de soplado de la forma previa en un molde precalentado.

5

Las botellas estabilizadas de esta manera pueden resistir un relleno en caliente a 90°C durante 5 minutos sin sufrir una distorsión mayor y, por tanto, pueden ser usadas para aplicaciones de relleno en caliente.

Como las botellas son sopladas a una temperatura ligeramente por encima de la Tg de la resina, las botellas están orientadas en sentido biaxial y, por lo tanto, provistas de buenas propiedades mecánicas que permiten que una botella de 15 l de capacidad rellena con agua resista una caída de 1,5 m sin romperse.

10

Las botellas con una capacidad mayor que 15 l pueden ser rellenas con líquidos, pero no pueden resistir una caída de 1,5 m debido a su grosor muy fino.

15

Aunque sean flexibles, las botellas son capaces de mantener la forma que alcanzan cuando están completamente rellenas con aire.

Además de ello, las botellas exhiben una considerable transparencia, lo que hace posible, entre otras cosas, observar el líquido contenido en la botella cuando es insertado en un recipiente opaco a través de ventanas cortadas en el recipiente.

20

Como ya se ha indicado, las resinas de poliésteres aromáticos usadas para la producción de la forma previa tienen propiedades reológicas que permiten que las formas previas sean sopladas sin romperse hasta que se consiga el volumen deseado con relación al peso, como se estableció anteriormente.

25

Las resinas preferidas son copoli(tereftalatos de etileno) en las que de 2 a 20% en moles de las unidades de ácido tereftálico están sustituidas con unidades derivadas de ácido isoftálico y/o ácidos naftalenodicarboxílicos.

30

Estas resinas son producidas usando métodos conocidos mediante la policondensación de etilenglicol con mezclas de ácido tereftálico con ácido isoftálico y/o naftalenodicarboxílico usados en cantidades de 2 a 20% en moles con relación a la muestra.

Los copoli(tereftalatos de etileno) preferidos son los que contienen 10-15% en moles de unidades derivadas de ácido isoftálico y/o naftalenodicarboxílico.

35

La viscosidad intrínseca de las resinas es entre 0,7 y 0,85 dl/g (viscosidad determinada en una solución de 0,5 g de resina en una mezcla 60:40 en peso de fenol y tetracloroetano a 25°C según la norma ASTM 4063-8G). La viscosidad es aumentada hasta los valores anteriores desde la viscosidad de aproximadamente 0,4 a 0,65 dl/g de la resina obtenida a partir de la policondensación en estado fundido por medio de una policondensación en estado sólido, llevada a cabo preferentemente en presencia de dianhídrido piromelítico introducido en un contenido porcentual de menos de 0,1% en peso.

40

Aparte de dianhídrido piromelítico es posible usar también cualquier otro dianhídrido de, preferentemente, un ácido tetracarboxílico aromático.

45

Ejemplos son los dianhídridos de ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-dibenzofenoxitetracarboxílico y bis(3,4-dicarboxifenil) éter.

50

El dianhídrido puede ser añadido en la forma de una mezcla maestra en resina de policarbonato.

La resina usada para la producción de las formas previas puede ser usada en forma de una combinación con otros polímeros, preferentemente los que son compatibles con la misma como, por ejemplo, resinas de poliésteres alifáticos como policaprolactona o con poliamidas o policarbonatos usados en cantidades tales que no alteren las propiedades reológicas de la resina de poliéster aromático.

55

Las resinas de poliésteres alifáticos pueden ser usadas en porcentajes de hasta 20-30% en peso.

En el caso de copoli(tereftalatos de etileno) que comprendan 4-15% en moles de unidades de ácido isoftálico, estos copoli(tereftalatos de etileno) pueden ser usados en combinaciones con poli(isoftalato de etileno) en una cantidad tal que la cantidad de unidades de ácido isoftálico en la combinación sea de 10-20% en moles.

60

Las formas previas usadas para la producción de las botellas son producidas mediante inyección según métodos conocidos. El volumen y el peso de la forma previa se seleccionan sobre la base del volumen de la botella y la aplicación prevista.

65

Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración no limitativa de la invención.

ES 2 289 121 T3

Ejemplo 1

Se produjeron formas previas de 40 g con un dispositivo de inyección Husky usando copoli(tereftalato de etileno) (COPET) que contenía 10% en peso de unidades derivadas de ácido isoftálico (IPA) con una viscosidad intrínseca (VI) de 0,8 dl/g, obtenido mediante policondensación en fase sólida de un COPET con una VI de 0,6 dl/g con la adición de 0,04% en peso de PMDA (el COPET con una VI de 0,8 dl/g fue secado a vacío a 140°C durante al menos 12 horas). Las formas previas fueron seguidamente sometidas a un soplado libre en una máquina Sidel equipada con lámparas de calentamiento infrarrojas para calentar las formas previas a 110°C. Las formas previas fueron seguidamente sopladas con aire a una presión de 3 bares. Las botellas flexibles resultantes son particularmente transparentes y su capacidad era de 10, 15 y 30 litros. Las botellas rellenas con 15 l de agua pueden resistir una caída de 1,5 m sin romperse. Las botellas de capacidad mayor pueden resistir el relleno, pero no la caída de 1,5 m.

El cuello de la botella podía tener un cierre para un tapón de rosca.

15 Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1 con la única diferencia de que las botellas sopladas, aunque fueron infladas a una presión de 3 bares con aire, fueron sometidas a una estabilización térmica siendo calentadas con una lámpara IR con el fin de conseguir una temperatura de la superficie de 160°-170°C durante 5-10 segundos.

Las botellas estabilizadas de esta manera pueden resistir un relleno en caliente a 90°C durante 5 minutos sin sufrir distorsiones mayores y, por tanto, son utilizables para aplicaciones de relleno en caliente.

El mismo resultado de estabilización térmica es conseguido soplando la forma previa en un molde calentado.

25 Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 1, pero en este caso soplando la forma previa calentada en un molde que había sido colocado en una caja de cartón de un volumen de 20 l.

El soplado da lugar a un recipiente en el que la botella ha asumido la geometría de la caja.

Las botellas obtenidas soplando en recipiente rígidos pueden ser de un grosor muy fino (50 μm o menos) ya que necesitan resistir solamente la presión del contenido de líquido y no resisten sustancialmente tensiones de impactos, que son absorbidas por el recipiente.

Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 1, con la única excepción de que el COPET usado con una VI de 0,6 dl/g fue mejorado en el estado sólido hasta que se consiguió una VI de 0,8 dl/g sin usar PMDA. Las formas previas obtenidas fueron sopladas bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, dando lugar a botellas de una capacidad de hasta 30 l o más como en el Ejemplo 1, pero con propiedades de resistencia a la caída ligeramente peores; cuando fueron rellenas con agua, la botella podía resistir una caída de 1,5 m hasta volúmenes de 10 l, observándose la rotura para volúmenes mayores.

45 Ejemplo de comparación 1

Se usó el procedimiento de soplado del Ejemplo 1 en una forma previa obtenida a partir de PET de calidad para botellas (VI de 0,8 dl/g). Cuando fueron sopladas bajo dichas condiciones, el PET forma recipientes de una capacidad de 3-4 l como máximo. Los intentos de soplar el PET para producir volúmenes mayores dieron lugar a la explosión del recipiente.

Ejemplos comparativo 2

Se repitió el Ejemplo 1 con la única diferencia de que las formas previas fueron producidas a partir de gránulos obtenidos mediante la extrusión de 7,5% en peso de poli(m-xilileno-adipamida) (producido por la empresa Mitsubishi Gas Chemical, Japón, que tenía una viscosidad de 1.000 Pa·s a 280°C bajo una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1}) con una combinación obtenida mediante la extrusión de 86% en peso de copoli(tereftalato de etileno) que contenía 2% en peso de unidades de ácido isoftálico que tenían una VI de 0,8 dl/g y 14% en peso de poli(isoftalato de etileno) que contenía 0,1% en peso de PMDA.

Las formas previas de 40 g resultantes fueron sopladas bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, dando lugar a botellas con una capacidad de aproximadamente 5 l que eran flexibles y rellenables con líquido y pudieron ser usadas para bebidas no alcohólicas o aplicaciones similares.

65 Cuando fueron rellenas con 5 l de agua, las botellas pudieron resistir una caída de 1,5 m sin romperse.

ES 2 289 121 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Botellas flexibles rellenables con líquidos de resina de poliéster aromático con una viscosidad intrínseca de 0,7 a 0,85 dl/g en que dichas botellas están provistas con un cuello con un cierre para el rellenado/vaciado del líquido, que no tienen juntas soldadas, que tienen una capacidad de 2 litros o más, en las que la relación entre la capacidad en litros y el peso en gramos de la botella, excluido el cuello, es de 0,15 a 0,5 para capacidades hasta 5 l y de 0,2 a 1,5 para capacidades mayores.
- 10 2. Botellas según la reivindicación 1, en las que la resina de poliéster es copoli(tereftalato de etileno) en el que de 2 a 20% en moles de las unidades derivadas de ácido tereftálico están sustituidas con unidades derivadas de ácido isoftálico y/o ácidos naftalenodicarboxílicos.
- 15 3. Botellas según la reivindicación 1 ó 2, en las que la resina de poliéster es combinada con una resina de poliéster alifático en una cantidad hasta 30-40% en peso relativo a la combinación.
- 20 4. Botellas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en las que, para botellas de más de 10 l, la relación entre la capacidad en litros y el peso en gramos es entre 0,8 y 1,1.
- 25 5. Botellas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-4, que han sido sometidas a una estabilización térmica con el objetivo de reducir los fenómenos de distorsión a temperaturas elevadas.
- 30 6. Botellas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-5, obtenidas por medio de un soplado libre, en ausencia de un molde de formas previas, de resinas de poliéster aromático que tienen propiedades reológicas tales que la forma previa puede ser soplada hasta que es obtenida la capacidad deseada con relación al peso.
- 35 7. Botellas según la reivindicación 6, en las que las formas previas son obtenidas a partir de copoli(tereftalatos de etileno) con una viscosidad intrínseca de 0,7 a 0,85 dl/g, en las que de 10 a 15% en moles de las unidades de ácido tereftálico han sido sustituidas con unidades derivadas de ácidos isoftálico y/o ácidos naftalenodicarboxílicos.
- 40 8. Botellas según la reivindicación 7, en las que la viscosidad intrínseca del copoli(tereftalato de etileno) es ajustada a valores de 0,7 - 0,85 dl/g por medio de una policondensación en fase sólida de un copoli(tereftalato de etileno) con una viscosidad intrínseca de menos de 0,7 de dl/g, con la adición de menos de 0,1% en peso de dianhídrido piromelítico.
- 45 9. Botellas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 7 y 8, en las que la forma previa es soplada en el interior de un recipiente rígido, cuya geometría asume.
- 50 10. Botellas según la reivindicación 9, en las que el recipiente es una caja de cartón o un recipiente metálico.
- 55 11. Botellas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-8, insertadas en recipientes que tiene una rigidez suficiente para resistir las tensiones mecánicas que no son capaces de resistir las botellas rellenas con líquido.
- 60
- 65