



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 269 508**

(51) Int. Cl.:
C08L 67/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01993649 .1**

(86) Fecha de presentación : **31.10.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1348006**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2003**

(54) Título: **Envase de múltiples capas con propiedades de barrera.**

(30) Prioridad: **08.11.2000 US 246834 P**
06.03.2001 US 273610 P

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

(73) Titular/es: **Valspar Sourcing, Inc.**
1101 Third Street South
Minneapolis, Minnesota 55415, US

(72) Inventor/es: **Share, Paul, E. y**
Pillage, Keith, R.

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 269 508 T3

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

DESCRIPCIÓN

Envase de múltiples capas con propiedades de barrera.

5 En la industria del envasado existe un cambio progresivo hacia el uso de envases de material plástico. Esto se refiere tanto a los envases de bebidas, incluyendo bebidas carbónicas, como a los envases de alimentos. En la técnica existe un deseo expreso, por lo que concierne a los alimentos, de poder emplear también los envases de material plástico para el almacenamiento de alimentos en conserva. En todos estos campos de aplicación, las insuficientes propiedades de barrera del material plástico y en particular su insuficiente capacidad de impedir el paso de gases, por ejemplo oxígeno y CO₂, y de líquidos evaporados, tales como vapor de agua, etc., implican que serán demasiado cortas la duración útil de almacenaje y la durabilidad de los productos almacenados en los envases.

15 En la técnica se han propuesto diversas soluciones para resolver el problema anterior, pero las técnicas propuestas no han cumplido determinados requisitos de coste, en combinación con las propiedades de barrera, con el fin de que los envases de material plástico puedan emplearse satisfactoriamente en los sectores antes indicados. Los ejemplos de las soluciones propuestas en la técnica incluyen:

- 20 • materiales laminares en los que se combinan entre sí dos o más capas de material plástico y en los que el material de cada capa posee propiedades que reducen, por ejemplo, la penetración de los gases, la penetración de la luz o la penetración de la humedad;
- construcciones en las que, por ejemplo, un metal tal como aluminio se encapsula entre los materiales plásticos o forma, por ejemplo, la superficie interna del envase; y
- 25 • construcciones en las que se aplica interiormente, o entre las capas de material plástico, un material de barrera no metálico.

30 En la técnica también se conocen soluciones en las que se mezclan materiales plásticos de tipos diferentes y después se moldean para formar envases. En este caso, por ejemplo, ya es conocido producir envases de material de plástico cuyo material plástico consiste en una mezcla de poli(tereftalato de etileno) (PET) y poliamida. Véanse como ejemplo las Patentes de EE.UU. N.^{os} 5.034.252, 5.281.360, 5.641.825 y 5.759.653. También es conocido con anterioridad producir envases de material plástico en los que el material plástico consiste en una mezcla que contiene EVOH. Véanse como ejemplo las Patentes de EE.UU. N.^{os} 4.952.628; 5.194.306; 5.110.855; 5.069.946; y 4.971.864. Lamentablemente, estos intentos han arrojado resultados insatisfactorios comercialmente.

35 En las aplicaciones de botellas también se han probado capas de barrera que consisten esencialmente en EVOH. Lamentablemente, estos intentos adolecen de varias desventajas. Por ejemplo, las capas barrera hechas de EVOH puro son relativamente caras (típicamente, el coste del EVOH es aproximadamente el triple que el del PET). Además, la adhesión de una capa barrera de EVOH puro sobre las capas adyacentes de PET es bastante pobre. Por otra parte es conocido que las barreras de EVOH son bastante sensibles a la humedad (por ejemplo, con baja humedad las propiedades de barrera del EVOH son buenas, mientras que con humedad alta sus propiedades de barrera se degradan substancialmente). En consecuencia, las barreras de EVOH no han conseguido una aceptación comercial generalizada en las aplicaciones de botellas.

45 Tras lo anterior se comprenderá que en la técnica se necesitan mejores envases de plástico que tengan aún mejores propiedades de barrera frente a gases tales como el oxígeno y el CO₂. En la presente memoria se describen y reivindican tales envases y los materiales y métodos para preparar los mismos.

50 De interés relacionado es la siguiente Solicitud de Patente de EE.UU., presentada por el cesionario de esta invención: Envase de Múltiples Capas con Propiedades de Barrera (*Multilayered Package with Barrier Properties*), N.º de Serie 60/246.834.

55 La presente invención se refiere a composiciones útiles como capa de barrera en, por ejemplo, productos de envasado. Las composiciones comprenden generalmente una mezcla de (i) un material de poliéster, preferentemente una resina de poliéster aromático, tal como PET; (ii) un material de alcohol vinílico, preferentemente un material de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH); y (iii) un material de poliolefina funcionalizada, por ejemplo, un material de BYNEL. La mezcla puede comprender además opcionalmente (iv) un material de poliamida (preferentemente un material de poliamida amorfa, por ejemplo, un material de GRIVORY), que comprenda además opcionalmente un material captor del oxígeno.

60 La presente invención también se refiere a envases (por ejemplo, envases formados por expansión de preformas) que tienen una parte de múltiples capas de formación del cuerpo, que incluye: una capa central que comprende la mezcla mencionada con anterioridad; y capas interna y externa de una composición polimérica conformable. La presente invención se refiere igualmente a métodos de fabricar tales envases.

65 La figura 1 es una vista en sección transversal de una preforma de tres capas, según esta invención;

la figura 2 es una vista en sección transversal de una preforma de cinco capas, según esta invención;

ES 2 269 508 T3

la figura 3 es una vista del alzado de un envase de tres capas y de llenado en caliente, según esta invención;

la figura 4 es una vista fragmentaria ampliada y en sección, tomada a través de la pared lateral del envase de la figura 3, que muestra las tres capas;

la figura 5 una vista del alzado de un envase de cinco capas para salsa Ketchup, según esta invención; y

la figura 6 es una vista fragmentaria ampliada y en sección, tomada a través de la pared lateral del envase de la figura 5, que muestra las cinco capas.

En una realización, la presente invención se refiere a composiciones útiles como capa de barrera en, por ejemplo, productos de envasado. Las composiciones de esta realización comprenden generalmente una mezcla de (i) un material de poliéster, preferentemente una resina de poliéster aromático, tal como PET; (ii) un material de alcohol vinílico, preferentemente un material de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH); y (iii) un material de poliolefina funcionalizada, por ejemplo, un material de BYNEL. La mezcla puede comprender además opcionalmente (iv) un material de poliamida (preferentemente un material de poliamida amorfa, por ejemplo, un material de GRIVORY), que comprenda además opcionalmente un material captor del oxígeno.

Los materiales de poliéster adecuados para usarlos en la presente invención incluyen PET (por ejemplo, PET primario de calidad para botellas, PET de posconsumo (PC-PET), etc.), copolímero de dimetanolciclohexano-PET (PETG), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(tereftalato de butileno) (PBT), etc.

Son convenientes y están disponibles comercialmente los poliésteres del ácido ftálico basados en el ácido tereftálico o en el ácido isoftálico. Los compuestos hidroxilos adecuados para estos polímeros incluyen típicamente etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol y 1,4-dí-(hidroximetil)ciclohexano.

Los poliésteres adecuados para usarlos en la presente invención tienen, típicamente, una viscosidad intrínseca comprendida en el intervalo de 0,6 a 1,2 y más particularmente de 0,7 a 1,0 (para una mezcla 60/40 de disolvente de fenol/tetra-cloroetano). En el PET un valor de 0,6 de viscosidad intrínseca corresponde aproximadamente a un peso molecular promedio en viscosidad de 36.000 y un valor de 1,2 de viscosidad intrínseca a un peso molecular promedio en viscosidad de 103.000.

En general, los poliésteres adecuados pueden incluir enlaces entre polímeros, cadenas laterales y grupos terminales no relacionados con los precursores esenciales de los poliésteres simples, especificados anteriormente.

Los materiales de alcohol vinílico adecuados para usarse en la presente invención incluyen, por ejemplo, copolímeros vinílicos de etileno que tienen un contenido de etileno copolimerizado comprendido aproximadamente entre el 0 y el 80% molar, preferentemente entre el 20 y el 60% molar, aproximadamente, y más preferentemente entre el 25 y el 50% molar, aproximadamente. Los copolímeros de menos del 15% molar, aproximadamente, de etileno tienden a ser difíciles de procesar sin plastificante, mientras que los que tienen más del 65% molar de etileno tienen unas características de barrera del oxígeno reducidas. Los copolímeros preferidos tienen un grado de saponificación de menos del 90% aproximadamente, más preferentemente al menos el 95% aproximadamente. La mezcla comprende preferentemente un material de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH).

El polímero de alcohol vinílico puede incluir otras olefinas como comonómeros distintos, tales como propileno, butileno, buteno-1, penteno-1, ó 4-metilenpenteno-1, ácidos o ésteres carboxílicos insaturados (por ejemplo, ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ésteres vinílicos de ácidos grasos superiores, éteres alquilovinílicos), compuestos vinílicos de silano (por ejemplo, viniltrialcoxisilano) y vinilpirrolidona (por ejemplo, N-vinilpirrolidona). Típicamente, la cantidad de otros comonómeros será del 5% molar o menos, basado en el copolímero total. Generalmente se ha observado que cuanto mayor es el contenido de alcohol vinílico de la resina, mejores son las propiedades de barrera con baja humedad, pero peores son las propiedades de barrera con humedad elevada.

El punto de fusión de los polímeros de etileno-alcohol vinílico que tienen al menos el 20% molar, aproximadamente, de etileno copolimerizado, generalmente está comprendido entre 160°C y 190°C aproximadamente.

Los polímeros de etileno-alcohol vinílico normalmente se preparan por copolimerización de etileno con acetato de vinilo, seguida por la hidrólisis del componente de acetato de vinilo para dar el grupo de alcohol vinílico. Normalmente habrá menos del 3% en peso, aproximadamente, de acetato de vinilo después del proceso de hidrólisis, y preferentemente menos del 1,5 por ciento en peso. El material de alcohol vinílico puede mezclarse con plastificantes, estabilizantes térmicos, absorbentes de la radiación ultravioleta, antioxidantes, colorantes, cargas y otras resinas.

Los polímeros de alcohol vinílico adecuados para usarse en esta invención tienen un índice de fluidez comprendido entre 20 y 1 aproximadamente, preferentemente entre 15 y 1,5 aproximadamente, más preferentemente entre 13 y 8 aproximadamente, y aún más preferentemente entre 12 y 10 aproximadamente (determinado según el ensayo ASTM D-1238). Típicamente, los copolímeros adecuados tienen densidades aproximadas de 1,1 a 1,2 y sus puntos de fusión normalmente estarán comprendidos en el intervalo de 160°C a 190°C aproximadamente.

ES 2 269 508 T3

Los copolímeros de EVOH disponibles comercialmente y adecuados para usarse en la presente invención incluyen, por ejemplo, los materiales disponibles comercialmente que se enumeran en la tabla siguiente:

5	EVOH	% de Etileno	Índice de fluidez	Fabricante
	EP-F104BW	32	10,5	Evalca
	LC-F101BZ	32	3,8	Evalca
10	LC-E105A	44	13,0	Evalca
	LC-E151B	44	3,5	Evalca
15	SOARNOL D2908	29	8	Soarus
	SOARNOL DC3212B	32	12	Soarus
20	SOARNOL A4412	44	12	Soarus

Los copolímeros de EVOH preferidos actualmente incluyen: EP-F104BW y SOARNOL DC3212B.

La proporción del material de alcohol vinílico respecto al poliéster puede variarse fundamentalmente de acuerdo con el destino de uso del envase.

La composición de la presente invención comprende una mezcla de un poliéster, un material de alcohol vinílico y un material de poliolefina funcionalizada (por ejemplo, un material de BYNEL). La mezcla comprende preferentemente entre el 20 y el 70%, más preferentemente entre el 25 y el 60%, y aún más preferentemente entre el 25 y el 55%, en peso del material de alcohol vinílico. La mezcla comprende preferentemente entre el 20 y el 80%, y más preferentemente entre el 30 y el 70%, en peso de poliéster. La mezcla comprende preferentemente hasta el 25% aproximadamente, más preferentemente entre el 0,5 y el 20%, y aún más preferentemente entre el 1 y el 10%, en peso del material de poliolefina funcionalizada.

Los materiales de poliolefina adecuados para usarse en la presente invención incluyen materiales de poliolefina que estén funcionalizados con anhídrido maleico de modo que sean compatibles con el material de poliéster y con el material de alcohol vinílico.

Las poliolefinas funcionalizadas disponibles comercialmente y adecuadas para usarse en la presente invención incluyen, por ejemplo, los materiales disponibles comercialmente que se enumeran en la tabla siguiente:

45	Poliolefina Funcionalizada	Olefina	Índice de fluidez	% de Anhídrido Maleico	Fabricante
	Bynel 4006	HDPE	0,6	0,14	DuPont
	Bynel 4033	HDPE	2,0	1,00	DuPont
50	Bynel 4104	LLDPE	1,1	0,11	DuPont
	Bynel 4140	LLDPE	1,5	1,00	DuPont
55	Orevac 18302	LLDPE	1,0		Atofina
	Orevac 18302	LLDPE	1,0		Atofina
60	Admer QF500A	PP	3,0		Mitsui Chemicals

La cantidad de poliolefina funcionalizada de la mezcla puede variarse de acuerdo con una diversidad de factores. En realizaciones preferidas la mezcla comprende menos del 25% en peso de la poliolefina funcionalizada, más preferentemente menos del 20% en peso.

Si se desea, la mezcla puede comprender opcionalmente un material de poliamida que comprenda además opcionalmente un material captor del oxígeno. Sin querer ceñirse a la teoría, se cree que los materiales adecuados captore

del oxígeno forman complejos metálicos activos que tienen la capacidad de unirse con el oxígeno. De esta manera, se cree que el material captor del oxígeno puede conferir a la composición mejores propiedades de barrera frente al oxígeno.

5 Los materiales de poliamida adecuados incluyen poliamidas aromáticas y alifáticas. También pueden usarse copolímeros de poliamidas y otros polímeros. Las usadas más preferentemente en las mezclas de la presente invención son las poliamidas amorfas. Por "poliamida amorfa" se quiere decir polímeros distintos a los nailones cristalinos o semicristalinos. Los nailones 6, 9, 11 y 12, por ejemplo, son polímeros cristalinos y tienen puntos de fusión cristalina que se determinan con facilidad. Por el contrario, las "poliamidas amorfas" preferidas que resultan útiles en la
10 presente invención carecen de punto máximo de fusión endotérmica cristalina en un ensayo de Calorimetría Diferencial de Barrido (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC). En la Patente de EE.UU. N.º 4.952.628 se describen ejemplos de materiales de poliamida amorfa adecuados, cuya descripción se incorpora por referencia en la presente memoria.

15 Las poliamidas adecuadas incluyen polímeros amorfos preparados a partir de las siguientes diaminas: hexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina, 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)isopropilidina, 1,4-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, meta-xililendiamina, 1,5-diaminopentano, 1,4-diaminobutano, 1,3-diaminopropano, 2-etildiaminobutano, 1,4-diaminometilciclohexano, p-xililendiamina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, y m-fenilendiamina y p-fenilendiamina
20 alquilosustituidas.

Las poliamidas adecuadas disponibles comercialmente incluyen, por ejemplo, GRIVORY (por ejemplo, GRIVORY G16, G21, que son copoliamidas que tienen unidades alifáticas lineales y componentes similares a anillos aromáticos, comercializadas por EMS-Chemie Inc.) y VERSAMID (una poliamida alifática usada típicamente como resina de tintas y comercializada por Cognis Corporation).
25

El material de poliamida puede usarse opcionalmente con un material adecuado captor del oxígeno. Se cree que una gran diversidad de compuestos metálicos y orgánicos proporciona eficazmente el efecto captor del oxígeno, y el compuesto apropiado puede seleccionarse basándose en su coste y en su compatibilidad con los polímeros de la
30 mezcla. Una realización preferida es un metal de transición o un complejo de metales seleccionados entre las series de transición primera, segunda y tercera de la tabla periódica, tales como hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. En otra realización preferida el compuesto metálico comprende cobre, manganeso o cinc. Los materiales captadores del oxígeno adecuados para usarlos en esta invención incluyen: polvo de aluminio; carburo de aluminio; cloruro de aluminio; polvo de cobalto; óxido de cobalto; cloruro de cobalto; polvo de antimonio; óxido de antimonio; triacetato de antimonio; cloruro de antimonio III; cloruro de antimonio V; hierro; hierro electrolítico; óxido de hierro; platino; platino sobre alúmina; paladio; paladio sobre alúmina; rutenio; rodio; cobre; óxido de cobre; níquel, y nanopartículas metálicas mezcladas (por ejemplo, nanopartículas de óxidos de hierro y cobalto). Las nanopartículas
35 adecuadas tienen un tamaño medio de partícula de menos de unos 200 nm, preferentemente de menos de unos 100 nm, y más preferentemente comprendido entre 5 y 50 nm.

40 Sin querer ceñirse a la teoría, actualmente se cree que una posible ventaja que pueden tener las nanopartículas metálicas mezcladas es que la ferrita de cobalto experimenta una transferencia interna de carga, del cobalto al hierro, bajo la iluminación de una lámpara halógena de tungsteno. Como parte del proceso de soplado de botellas comerciales, las preformas a veces son calentadas bajo irradiación directa de lámparas halógenas de cuarzo. Aunque los captadores del tipo de la ferrita de cobalto pueden absorber oxígeno en su formación con la poliamida, se espera que la actividad captora aumente substancialmente como consecuencia de la intensa iluminación existente durante la formación de la botella. Además, las nanopartículas de ferrita de cobalto se preparan en forma de material nanocristalino. Se supone que la escala nanométrica de las partículas puede hacerlas adecuadas para usarlas en envases incoloros, ópticamente transparentes, y que su estructura cristalina puede proporcionar mayor actividad que las sales en disolución de los
50 propios iones.

Un experto en la técnica puede determinar sin mucha dificultad la concentración que es adecuada en cada mezcla, pero en general estará comprendida en el intervalo de 50 a 10.000 ppm (partes por millón) en peso, y más preferentemente de 50 a 1.000 ppm. El límite superior viene dictado por factores tales como la economía, la toxicidad, la claridad
55 y el color.

Existen muchas construcciones posibles de preformas y envases de múltiples capas, cada una de las cuales puede adaptarse para un producto y/o proceso de fabricación particular. Se proporcionarán algunos ejemplos representativos.

60 Una construcción adecuada de tres capas comprende una capa barrera central dispuesta entre capas interna y externa. Por ejemplo, la construcción de tres capas de la pared lateral puede comprender capas interna y externa de material de poliéster (por ejemplo, PET primario, substancialmente); y una capa central que incluya una mezcla de (i) uno o más poliésteres (por ejemplo, PET, PC-PET, PETG, PEN, PBT), (ii) un material de alcohol vinílico (por ejemplo, EVOH), y (iii) un material de poliolefina funcionalizada. La mezcla puede comprender opcionalmente (iv)
65 un material de poliamida (preferentemente un material de poliamida amorfa), que comprenda además opcionalmente un material captor del oxígeno.

ES 2 269 508 T3

- Una estructura adecuada de cinco capas puede tener capas intermedias interna y externa, relativamente delgadas, que aporten buenas propiedades de barrera frente al oxígeno, sin pérdida de claridad. Las capas de material de políster (por ejemplo PET) interna y externa, relativamente más gruesas, proporcionarían la resistencia y claridad necesarias. Una fina capa central, según se ha descrito, proporciona el necesario efecto barrera, a un precio competitivo y con activación acelerada. Las capas intermedias interna y externa adecuadas para esta realización pueden comprender capas barrera frente al oxígeno, tales como EVOH, PEN, poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), nailon 6, MXD-6, LCP (polímero de cristal líquido - *liquid crystal polymer*), nailon amorfo, poliacrilonitrilo (PAN), copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), y captores activos tales como AMOSORB, de BP/AMOCO.
- Una estructura alternativa de cinco capas puede tener capas de PET interna y externa, capas intermedias de PC-PET interna y externa, y una fina capa central según se ha descrito anteriormente. La ventaja de esta realización es que el PC-PET puede encapsularse eficazmente en la botella y que no entre en contacto directo ni con el producto, ni con el usuario.
- En realizaciones preferidas, la capa central tiene un espesor comprendido entre el 1 y el 10 por ciento aproximadamente, más preferentemente entre el 2 y el 8 por ciento aproximadamente, y aún más preferentemente entre el 3 y el 6 por ciento aproximadamente, del espesor total de la pared.
- El envase de la presente invención puede usarse para proporcionar buenas propiedades de barrera frente a los gases (por ejemplo, oxígeno y/o CO₂) a productos tales como las bebidas carbónicas de refrescos. Es útil particularmente para envasar productos tales como la cerveza, porque la cerveza pierde rápidamente su sabor debido a la migración del oxígeno hacia el interior de la botella. Esto es cierto también para productos tales como los productos cítricos, los productos basados en tomate, y la carne envasada asépticamente.
- En realizaciones preferidas, las mezclas de la presente invención presentan menos del 15% de pérdida de CO₂ durante un período de 7,5 semanas, cuando se forman botellas de bebida de diez onzas (295 ml) constituidas por tres capas (PET-Mezcla-PET) con un espesor total de pared de 0,051 cm y una capa central del 5% del espesor total de la pared y cuando se ensayan según se describe en los Ejemplos 1 a 3. Más preferentemente, la pérdida de CO₂ durante ese mismo período es menor del 12% y aún más preferentemente es menor del 10%.
- En realizaciones preferidas, las mezclas de la presente invención presentan menos de 0,02 cm³/envase/día de transmisión de O₂ cuando se forman botellas de bebida de diez onzas (295 ml) constituidas por tres capas (PET-Mezcla-PET) con un espesor total de pared de 0,051 cm y una capa central del 5% del espesor total de la pared y cuando se ensayan según se describe en los Ejemplos 1 a 3. Más preferentemente, la transmisión de O₂ durante ese mismo período es menor de 0,01 cm³/envase/día y aún más preferentemente es menor de 0,005 cm³/envase/día.
- Las figuras 1 y 2 muestran dos estructuras alternativas de preformas de múltiples capas, y las figuras 3 a 6 muestran dos estructuras alternativas de envases, útiles en la presente invención.
- La figura 1 muestra una preforma (70) de tres capas, substancialmente amorfa y transparente, que tiene un extremo superior abierto (71) con una terminación de cuello que incluye roscas exteriores (72) y un ala cilíndrica (73). Debajo del ala del cuello hay una parte de cuerpo (74), substancialmente cilíndrica, que acaba en un extremo inferior cerrado semiesférico (75).
- La construcción de tres capas de la pared lateral incluye una capa externa (76), una capa central (77) y una capa interna (78). A modo de ejemplo, las capas (78 y 76) interna y externa (exterior) pueden ser de PET primario de calidad para botellas, mientras que la capa central (77) comprende la composición de la mezcla de esta invención. En una parte inferior de formación de la base de la preforma puede formarse, opcionalmente, una estructura de cinco capas mediante una última descarga de PET primario que vacíe la boquilla de inyección de la composición de la mezcla (de modo que se llene con PET primario para la preparación de la preforma siguiente). La última descarga (79) de PET primario forma una estructura de cinco capas alrededor del bebedero, y en este caso el PET primario se extiende por el exterior de la preforma en la zona del bebedero. Las dimensiones y los espesores de las paredes de la preforma mostrados en la figura 1 no están a escala. Puede usarse cualquier número de construcciones diferentes de preformas.
- Las figuras 3 y 4 muestran un envase de tres capas representativo que puede moldearse por soplado a partir de una preforma similar a la mostrada en la figura 1. El envase (110) incluye un extremo superior abierto (111), una pared lateral (112) substancialmente cilíndrica, y un extremo inferior cerrado (113). El envase incluye la misma terminación de cuello (114) y ala (115) de la preforma que no se expanden durante el moldeo por soplado. La pared lateral incluye una parte expandida de hombro (116) que aumenta de diámetro respecto a una parte de paneles cilíndrica (117), la cual incluye una pluralidad de paneles de vacío (118) alargados verticalmente y dispuestos simétricamente. Los paneles de vacío se diseñan de modo que se desplacen hacia dentro para atenuar el vacío que se produce durante el enfriamiento del producto contenido en el envase cerrado herméticamente. De nuevo, esta construcción de envase sólo se da a modo de ejemplo y la invención no se limita a ninguna estructura particular de envase. La figura 4 muestra la construcción de tres capas de la pared lateral que incluye una capa interna (120), una capa central (121) y una capa externa (122). A modo de ejemplo, las capas interna y externa (120 y 122) pueden ser de PET primario de calidad para botellas, mientras que la capa central (121) se hace de la composición de la mezcla de esta invención.

La figura 2 muestra una preforma alternativa (90) de cinco capas. De nuevo, la preforma incluye un extremo superior abierto (91), una terminación de cuello con roscas (92) y ala (93), y una parte de formación del cuerpo (94) con un extremo inferior cerrado (95). La construcción de cinco capas de la pared lateral incluye una capa externa (96), una primera capa intermedia (97), una capa central (98), una segunda capa intermedia (99) y una capa interna (100), dispuestas en orden consecutivo. A modo de ejemplo, las capas interna y externa (96) y (100) pueden ser de PET primario de calidad para botellas, mientras que las capas intermedias (97) y (99) son de un material de PC-PET o de un buen material de barrera frente al oxígeno, tal como EVOH, y la capa central (98) se hace de la composición de la mezcla de esta invención. De nuevo, en la base puede haber opcionalmente una última descarga de PET primario (101) que vacíe la boquilla.

Las figuras 5 y 6 muestran un envase representativo de salsa Ketchup, que puede moldearse por soplado a partir de una preforma de cinco capas similar a la de la figura 2. De nuevo, los detalles de la construcción de la preforma y del envase no son críticos y pueden precisarse variaciones en la construcción de la preforma para moldear por soplado el envase de la figura 5. El envase de salsa Ketchup (130) incluye un extremo superior abierto (131), una terminación en cuello (132) con ala de cuello (133), una parte de hombro (134) que aumenta de diámetro, y una parte de panel (135) que conecta con una base (136). Como se muestra en la figura 6, la construcción de cinco capas de la pared lateral incluye una capa interna (137), una primera capa intermedia (138), una capa central (139), una segunda capa intermedia (140) y una capa externa (141). A modo de ejemplo, las capas interna y externa (137) y (141) pueden ser de PET primario de calidad para botellas, la capa central puede ser de la composición de la mezcla de la presente invención, y las capas intermedias (138) y (140) pueden ser de un material de PC-PET o de un buen material de barrera frente al oxígeno, tal como EVOH.

Para hacer los envases de la presente invención se han puesto en práctica varios métodos diferentes.

En un método se prepara un envase de múltiples capas: (i) disponiendo un material de la capa central de la mezcla de la presente invención; (ii) disponiendo un material de las capas interna y externa de un polímero conformable adecuado; (iii) coinyectando el material de la mezcla de la capa central y los materiales de las capas interna y externa para conformar una preforma de múltiples capas; y (iv) calentando y expandiendo la preforma para formar el envase.

En un método alternativo se prepara un envase de múltiples capas: (i) disponiendo un material de la capa central de la mezcla de la presente invención; (ii) disponiendo un material de las capas interna y externa de un polímero conformable adecuado; (iii) extruyendo un tubo parísón de múltiples capas que tenga las capas interna y externa de un polímero conformable adecuado y una capa central del material de la mezcla de la presente invención; (iv) afianzando el tubo parísón en un molde de cavidad acanalada; (v) soplando el parísón contra la cavidad; y (vi) recortando el envase moldeado.

Los ejemplos siguientes se ofrecen para facilitar la comprensión de la presente invención y no están elaborados de modo que limiten el alcance de la misma. A no ser que se indique lo contrario, todos los componentes y porcentajes se dan en peso.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 8

Los ejemplos 1 a 8 ilustran las propiedades de barrera de varios envases de múltiples capas. Las preformas de envases de bebidas carbónicas de refrescos (CSD - *carbonated soft drinks*) de diez onzas (295 ml) se coinyectaron en una prensa Arburg provista de una unidad Kortec de coinyección y se moldearon por soplado de extensión en una unidad Sidel de moldeo por soplado.

Para la capa central de las preformas se utilizaron los materiales indicados en la Tabla 1 mezclándolos a 250-265°C y 100 rpm en una extrusora de tornillos gemelos, del modelo ZSK-25 fabricado por Werner and Pfleiderer Corporation, y se granularon bajo refrigeración por aire. Para cada fórmula se mezclaron de 4,5 a 6,8 kg de resina, aproximadamente. Antes de su utilización, los materiales a usar de PET y EVOH se secaron a 121°C en un desecador Conair, en una estufa de vacío a 110-120°C, o se usaron tal como fueron suministrados en forma presecada y en bolsas herméticas a la humedad.

Se inyectaron y se moldearon por soplado de extensión entre veinte y cincuenta preformas. Cada una de las preformas tenía una capa central de la composición descrita en la Tabla 1 y unas capas de PET interna y externa. El espesor de la capa central era aproximadamente el 5% del espesor total de la pared del envase que era de 0,051 cm.

Se incluyeron los ejemplos C1 y C2 a efectos de comparación.

Tabla 1
Composición de materiales

Ej. #	PET^{1, 2} % en peso	EVOH³ % en peso	Bynel 4006⁴ % en peso	Bynel 4104⁵ % en peso	Bynel 4140⁶ % en peso	Grivory⁷ % en peso	Clarifi- cador⁸ % en peso	Antioxi- dante⁹ % en peso
1	44,95	53,95	1,00					0,10
2	59,95	29,95		10,00				0,10
3	51,95	29,95			18,00			0,10
4	64,95	29,95			5,00			0,10
5	44,95	49,95			5,00			0,10
6	48,62	50,52					0,76	0,10
7	40,92	48,98				10,00		0,10
8	47,45	52,45						0,10
C1	100,00							
C2		100,00						

¹ En los Ejemplos 1-7 se usó Eastapak 9663 PET suministrado por Eastman Chemical.

² En el Ejemplo 8 se usó un grado de PET de reducida cristalinidad suministrado por Eastman Chemical.

³ Se usó EVOH EP104FBW suministrado por Eval Company of América.

⁴ Se usó Bynel 4006 grado HDPE suministrado por DuPont.

⁵ Se usó Bynel 4104 grado HDPE suministrado por DuPont.

⁶ Se usó Bynel 4140 grado HDPE suministrado por DuPont.

⁷ Se usó Poliamida Grivory grado G21 suministrada por EMS Chemie.

⁸ Se usó Millad 3988 suministrado por Milliken Chemical.

⁹ Se usó Irganox HP2215FF suministrado por Ciba Specialty Chemicals.

Las mediciones de la transmisión de CO₂ se realizaron en un sistema de medición de la presión controlado por ordenador. Las botellas se roscaron en un distribuidor de gas y se cargaron con 4 atmósferas de gas CO₂ y se mantuvieron a temperatura y humedad ambientes durante el período de 7½ semanas. Cada botella de ensayo se monitorizó con un transductor independiente de presión y se midió y registró periódicamente la presión mediante un programa automático de adquisición de datos.

Las mediciones de la transmisión de O₂ se realizaron en un equipo Mocon Oxtran 2/20 Modelo ML y SM, que se adaptó para usarlo con botellas de 10 onzas (295 ml), y se llevaron a cabo a temperatura y humedad ambientes. Las botellas se acondicionaron durante 24 a 48 horas antes de cada medición.

ES 2 269 508 T3

TABLA 2

Permeabilidad - envases de 295 ml (10 onzas)		
Ejemplo	Pérdida de CO ₂ en %	Transmisión de O ₂ (cm ³ /envase/día)
1	6,6	0,0037
2	12,3	0,0185
3	2,6	0,0236
4	9,9	0,0135
5	7,2	0,0069
6	10,1	0,0090
7	10,0	0,0026
8	12,1	0,0123
C1	24,7	0,0296
C2	5,7	0,0030

Como es evidente a partir de los datos de la Tabla 2, las mezclas mostraron una característica de barrera tanto frente al O₂ como frente al CO₂ que fue significativamente mayor de lo que se hubiera esperado basándose en la proporción de EVOH exclusivamente. En el caso del Ejemplo 1, la permeabilidad respecto al O₂ difiere de la del material barrera puro en un 19 por ciento, mientras que la proporción de EVOH difiere aproximadamente en un factor 2.

Habiendo descrito de este modo las realizaciones preferidas de la presente invención, los expertos en técnica comprenderán fácilmente que las enseñanzas que se encuentran en la presente memoria pueden aplicarse a otras realizaciones dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas a la misma.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una mezcla de:

- (i) un material de poliéster;
- (ii) un material de alcohol vinílico; y
- (iii) un material de poliolefina funcionalizada.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que la mezcla comprende entre el 20 y el 70% en peso del material de alcohol vinílico.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que la mezcla comprende entre el 25 y el 60% en peso del material de alcohol vinílico.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que la mezcla comprende entre el 25 y el 55% en peso del material de alcohol vinílico.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que la mezcla comprende entre el 20 y el 80% en peso del material de poliéster.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que la mezcla comprende entre el 30 y el 70% en peso del material de poliéster.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que la mezcla comprende hasta el 25% en peso del material de poliolefina funcionalizada.

8. La composición de la reivindicación 1, en la que la mezcla comprende entre el 0,5 y el 20% en peso del material de poliolefina funcionalizada.

9. La composición de la reivindicación 1, en la que la mezcla comprende entre el 1 y el 10% en peso del material de poliolefina funcionalizada.

10. La composición de la reivindicación 1, en la que la mezcla comprende además un material de poliamida amorfa.

11. La composición de la reivindicación 10, en la que la mezcla comprende además un material captor del oxígeno.

12. La composición de la reivindicación 11, en la que material captor del oxígeno forma complejos metálicos activos que tienen la capacidad de unirse con el oxígeno.

13. La composición de la reivindicación 1, en la que el material de alcohol vinílico comprende un copolímero de etileno-alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno copolimerizado comprendido entre el 0 y el 80% molar.

14. La composición, de la reivindicación 13, en la que el copolímero de etileno-alcohol vinílico tiene un contenido de etileno copolimerizado comprendido entre el 25 y el 50% molar.

15. La composición de la reivindicación 1, en la que el material de alcohol vinílico tiene un índice de fluidez comprendido entre 20 y 1 aproximadamente.

16. La composición de la reivindicación 1, en la que el material de poliéster se selecciona entre el grupo que consiste en PET, PC-PET, PETG, PEN y PBT.

17. La composición de la reivindicación 1, en la que el material de poliéster es un PET que tiene un peso molecular promedio en viscosidad comprendido en el intervalo de 36.000 a 103.000 Dalton.

18. La composición de la reivindicación 1, en la que el material de poliolefina funcionalizada comprende una funcionalidad de anhídrido maleico.

19. La composición de la reivindicación 1, que comprende una mezcla de:

entre el 20 y el 80% en peso de un material de poliéster;
hasta el 25% en peso de un material de poliolefina funcionalizada; y
entre el 20 y el 70% en peso de un material de alcohol vinílico.

ES 2 269 508 T3

20. La composición de la reivindicación 19, en la que la mezcla comprende entre el 30 y el 70% en peso del material de poliéster; entre el 0,5 y el 20% en peso del material de poliolefina funcionalizada; y entre el 25 y el 60% en peso del material de alcohol vinílico.

21. La composición de la reivindicación 19, en la que el material de alcohol vinílico comprende copolímero de etileno-alcohol vinílico y tiene un índice de fluidez comprendido entre 20 y 1 aproximadamente.

22. La composición de la reivindicación 19, en la que el material de poliéster es un PET que tiene un peso molecular promedio en viscosidad comprendido entre 36.000 y 103.000 Dalton.

23. La composición de la reivindicación 19, en la que la poliolefina funcionalizada comprende una funcionalidad de anhídrido maleico.

24. La composición de la reivindicación 19, que comprende además una poliamida amorfa y un material captor del oxígeno.

25. Una preforma destinada a ser expandida formando un cuerpo de envase plástico acanalado, teniendo la preforma una parte de formación del cuerpo de múltiples capas que incluye:

una capa central que comprende la composición de las reivindicaciones 1 a 24; y
capas interna y externa de una composición polimérica conformable.

26. La preforma de la reivindicación 25, en la que la composición polimérica conformable comprende poli(tereftalato de etileno).

27. La preforma de la reivindicación 26, en la que la preforma ha sido expandida formando un cuerpo de envase plástico acanalado.

28. La preforma expandida de la reivindicación 27, en la que la capa central tiene un espesor medio comprendido entre el 1 y el 10 por ciento del espesor global del cuerpo.

29. Un envase que tiene un cuerpo plástico acanalado de múltiples capas que incluye:

una capa central que comprende la composición de las reivindicaciones 1 a 24; y
capas interna y externa de una composición polimérica conformable.

30. El envase de la reivindicación 29, en el que la capa central tiene un espesor comprendido entre el 2 y el 8 por ciento del espesor total de la pared.

31. El envase de la reivindicación 30, en el que las capas interna y externa comprenden PET primario y comprenden además capas intermedias interna y externa de un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en EVOH, PEN, PVDC, nailon 6, MXD-6, LCP, nailon amorfo, PAN, SAN, y AMOSORB y PC-PET.

32. Un método de producir un envase que tiene una pared de múltiples capas, que comprende las etapas de:

disponer un material de la capa central de la mezcla de las reivindicaciones 1 a 24;

disponer un material de las capas interna y externa de un polímero conformable;

coinyectar el material de la mezcla de la capa central y los materiales de las capas interna y externa para formar una preforma de múltiples capas; y

expandir la preforma para formar un envase.

33. Un método de producir un envase que tiene una pared de múltiples capas, que comprende las etapas de:

disponer un material de la capa central de la mezcla de las reivindicaciones 1 a 24;

disponer un material de las capas interna y externa de un polímero conformable,

extruir un tubo parísón de múltiples capas que tiene capas interna y externa de un material polimérico conformable y la capa central del material de la mezcla;

afianzar el tubo parísón dentro de un molde de cavidad acanalada;

soplar el parísón contra la cavidad; y

recortar el envase moldeado.

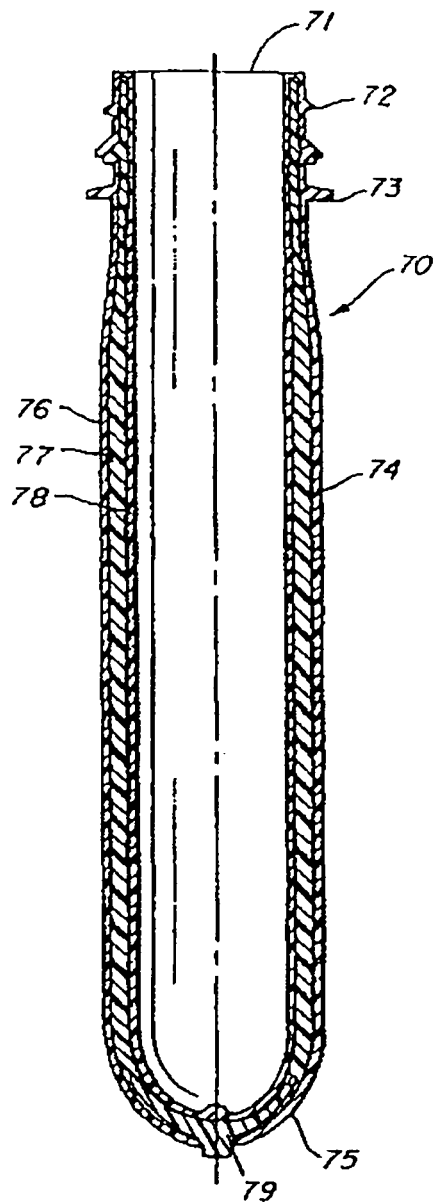


Fig. 1

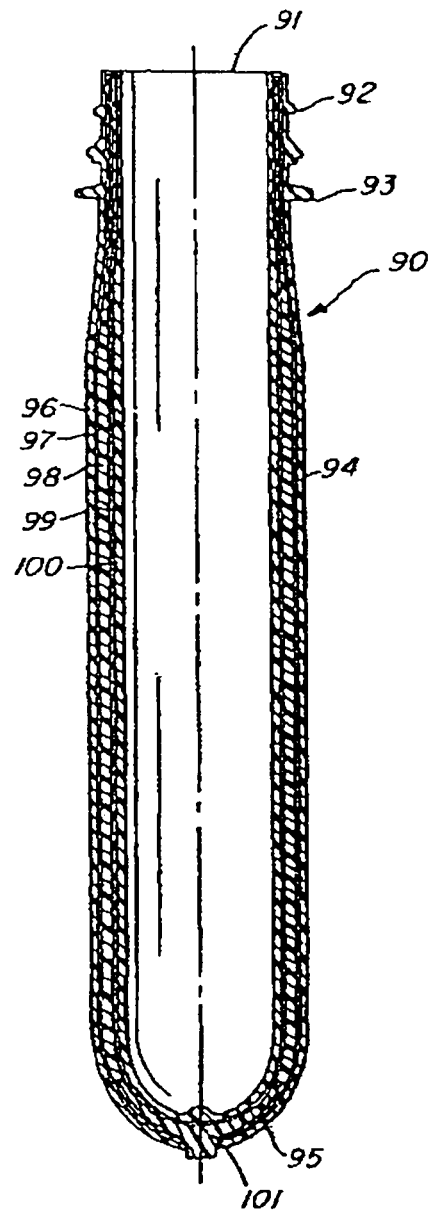


Fig. 2

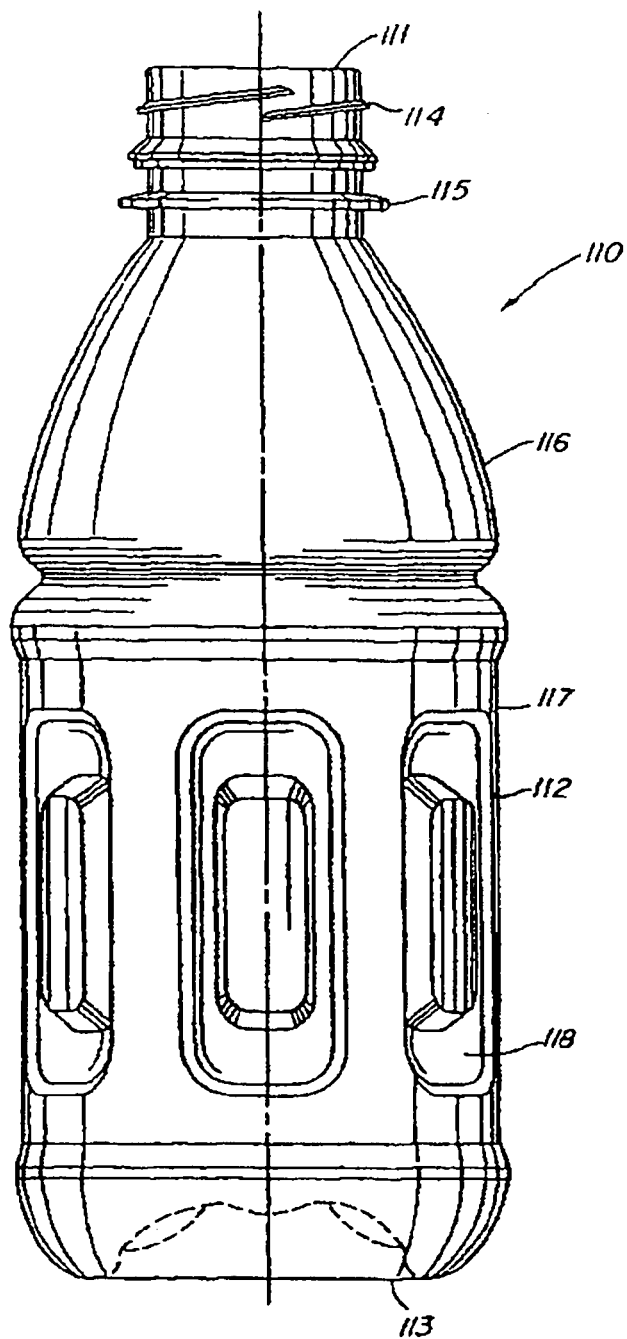


Fig. 3

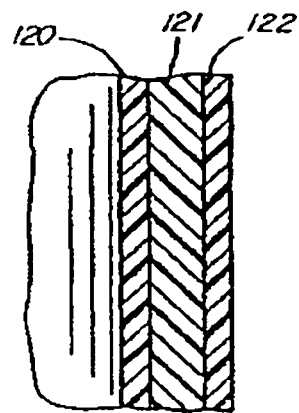


Fig. 4

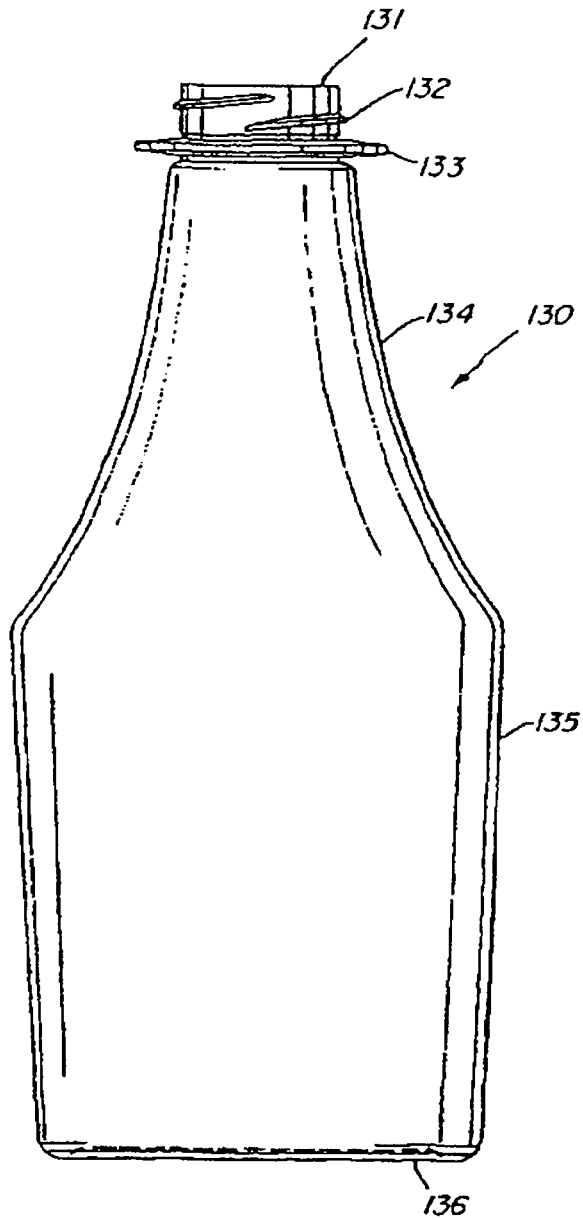


Fig. 5

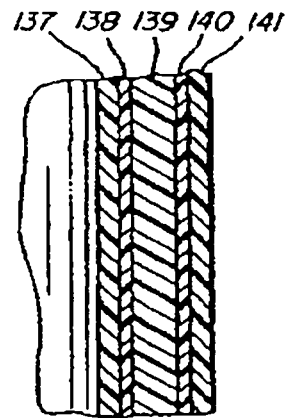


Fig. 6