

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 923 864**

51 Int. Cl.:

B29B 17/00 (2006.01)

B29C 49/00 (2006.01)

B29C 49/08 (2006.01)

B29B 11/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2018** **PCT/EP2018/065174**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2018** **WO18224652**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2018** **E 18728419 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2022** **EP 3634708**

54 Título: **Botella de barrera de PET reciclada**

30 Prioridad:

08.06.2017 CH 7392017

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

03.10.2022

73 Titular/es:

ALPLA WERKE ALWIN LEHNER GMBH & CO. KG
(100.0%)

Allmendstrasse
6971 Hard, AT

72 Inventor/es:

SIEGL, ROBERT

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 923 864 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

Botella de barrera de PET reciclada

5 Campo de la invención

La invención se refiere a una botella de barrera de PET según el preámbulo de la reivindicación 1, un procedimiento para la fabricación de una botella de barrera de PET según el preámbulo de la reivindicación 10 y un material reciclado según la reivindicación 16.

10 Estado de la técnica

Las botellas de plástico, fabricadas en su mayor parte con tereftalato de polietileno (PET), deben alimentarse en gran medida al flujo de reciclaje y, por tanto, procesarse una y otra vez.

Uno de los problemas que surgen con el reciclaje repetido es el progresivo amarilleamiento, enturbiamiento y agrisamiento del PET. Con cada nuevo ciclo de reciclaje, el PET se vuelve más amarillento, turbio y gris. La adición de color azul puede compensar el matiz amarillento. Sin embargo, con esta compensación de color, el PET se vuelve aún más oscuro y gris. Un PET que se ha vuelto progresivamente más amarillo y/o más oscuro con las sucesivas etapas de reciclaje ya no puede cumplir los requisitos visuales de los envases de alta calidad.

Otro problema que surge con el reciclaje progresivo es el creciente número de cuerpos extraños en el material reciclado (astillas de vidrio, polímeros extraños, papel, madera, etc.), que aumenta en cada nuevo ciclo. Estos cuerpos extraños enturbian el PET por sí mismos o actúan como núcleos de cristalización que conducen a que el PET se cristalice localmente, en donde la turbidez se ve reforzada por la estructura cristalina adicional.

El color del PET viene determinado por los tres parámetros L, a y b. Los parámetros se representan como L, a, b o a menudo también como L*a*b*. El espacio de color L*a*b* (también: colores Lab, CIELAB, CIEL*a*b*) describe todos los colores perceptibles. Entre las propiedades más importantes del modelo de color L*a*b* se encuentran su independencia de los dispositivos y su naturaleza perceptiva, es decir: Los colores se definen tal y como los percibe un observador normal en unas condiciones de iluminación estándar, independientemente de cómo se generen o de la técnica de reproducción. El modelo de color está estandarizado en la norma EN ISO 11664-4 "Colorimetry -- Part 4: CIE 1976 L*a*b* Colour space".

El parámetro L es una medida de la oscuridad del PET. Cuanto mayor sea el valor L, más brillante será el PET. Los PET con valores de L<65 son muy oscuros y más bien grises, mientras que el PET con valores de L>85 es claro. El PET recién fabricado sin contenido reciclado (el llamado PET virgen) puede fabricarse fácilmente con un valor L superior a 85, por ejemplo, L=89. También existe el PET virgen gris, con valores L inferiores a 85, que contiene polvo de carbón, absorbentes de IR u otros aditivos que enturbian el PET virgen. Sin embargo, estos tipos se evitan si se van a mezclar en combinación con PET ya muy enturbiado o con PET oscuro.

El valor b es una medida de la decoloración amarillo-azul del PET. Por ejemplo, un PET amarillento tiene un valor b superior a 5 (b>5,) que puede alcanzar valores de b>20 en el caso de un PET muy amarillento. Un valor b negativo describe el grado de tinción azul del PET. El PET virgen tiene valores b de entre -3 y 0. El matiz azulado se genera mediante aditivos, por ejemplo, compuestos de cobalto. El PET virgen está configurado para tener un matiz azulado, ya que inevitablemente se vuelve más amarillento durante el procesamiento y, por lo tanto, el valor b aumenta. El valor a es una medida de la decoloración rojo-verde del PET. Además del amarilleamiento del material reciclado, suele producirse también una decoloración verde del material reciclado, que se compensa con tinta roja y, en el caso de la compensación de color, también oscurece el material reciclado si se quiere suprimir el matiz verdoso mediante la mezcla de colores aditivos.

Con cada proceso de reciclaje por el que pasa el PET, el valor L disminuye, mientras que el valor b y el valor a aumentan. No solo el propio PET se vuelve más amarillento durante los ciclos de reciclaje, sino que el matiz amarillento se ve exacerbado por las impurezas que contaminan el PET durante un ciclo de reciclaje.

Para mantener una calidad aceptable de los flujos de reciclado, los materiales de PET que puedan provocar un amarilleamiento excesivo de los flujos de reciclado deben ser filtrados o no deben entrar siquiera en los flujos de reciclado.

Las botellas de PET pueden contener poliamida en capas o mezclada para proporcionar una barrera frente al oxígeno y al dióxido de carbono. Estas botellas de PET mezcladas con poliamidas tienen un efecto especialmente negativo en el matiz amarillento del material reciclado, ya que la poliamida se amarillea mucho más que el PET con el paso del tiempo y el aumento de la temperatura. Además, la poliamida del material reciclado de PET forma pequeños dominios de poliamida que dispersan la luz y enturbian adicionalmente el material reciclado de PET. Por este motivo, se está intentando evitar que las botellas de PET con poliamida lleguen al flujo de reciclaje. Estas botellas pueden identificarse mediante una llamada prueba de tostado. En la prueba de tostado, la botella de PET se calienta en un horno a 220 °C durante aproximadamente 60 minutos. Las botellas de PET sin poliamida apenas se vuelven más amarillas en la prueba de tostado, mientras que las botellas de PET con

poliamida se vuelven muy amarillas y más oscuras. Las botellas de PET con poliamida alcanzan valores b de hasta 20 en la prueba de tostado.

Adicionalmente, el amarilleamiento de las botellas de PET durante el reciclado se potencia si hay catalizadores en la botella de PET que catalizan la oxidación de forma solidaria. Los catalizadores utilizados en este caso son, sobre todo, sales de cobalto. La oxidación del material del envase conduce a la protección del contenido contra la oxidación, ya que el oxígeno reacciona con el envase antes de que pueda reaccionar con el producto contenido.

Por lo tanto, se necesitan botellas de PET con barrera que no sean demasiado amarillentas, oscuras o turbias, o un material reciclado de las mismas que no sea demasiado amarillento, oscuro o turbio.

La presentación de Gerald Michael titulada "PEF Recycling" del 28 de junio de 2017 está dedicada en general al uso y reciclaje de PEF B. Las planchas, botellas y fibras fabricadas de una mezcla de rPET, un 50 % en peso de vPET y una proporción del 2 % y el 5 % de PEF no presentaron turbidez alguna. La decoloración amarillo-azul b* de los productos se situó entre b* = 3,2 y 5,3, y el valor L entre L = 92,9 y 93,4.

El documento WO 2016/200653 (D2) se propone como objetivo proporcionar nuevas composiciones plásticas que presenten propiedades de barrera mejoradas en comparación con el PET puro y que puedan ser procesadas con los métodos convencionales utilizados en el procesamiento del 100 % de PET. La solución del objetivo consiste en un procedimiento para la fabricación de una botella utilizando una mezcla de poli(furanodicarboxilato de etileno) y poli(tereftalato de etileno) (PEF/PET), en donde la cantidad de PEF respecto al peso total de la mezcla se sitúa en un intervalo entre el 0,1 y el 40 % en peso. La fabricación se lleva a cabo a este respecto en condiciones de procesamiento similares a las utilizadas para la fabricación de una preforma de PET estándar. La botella de mezcla fabricada con la mezcla tiene propiedades de barrera mejoradas en comparación con una botella de PET estándar. Con una proporción del 10 % en peso de PEF, se midió una turbidez del 3,57 %, y con una proporción del 20 % en peso, una turbidez de solo el 1,75 %. Según el D2, se puede utilizar una proporción de rPET.

Objeto de la invención

De las desventajas del estado de la técnica descrito, resulta el objetivo que inicia la presente invención de indicar una botella genérica de barrera de PET que se amarillee, oscurezca o enturbie menos durante los ciclos de reciclaje y que al mismo tiempo presente una barrera contra el oxígeno y el dióxido de carbono. Por lo tanto, se deben proponer botellas de PET con barrera al oxígeno o al dióxido de carbono que sean aptas para su posterior reciclado a pesar de la barrera y de una proporción existente de PET reciclado, y que presenten unas propiedades visuales significativamente mejores que en el actual estado de la técnica.

Descripción

A los efectos de la presente solicitud de patente, se entenderá por botellas de PET con barrera aquellas que aumenten la barrera al dióxido de carbono o la barrera al oxígeno en al menos un 10 % en comparación con el PET normal, o que aumenten ambos valores en más de un 10 %.

La solución del objetivo establecido se consigue mediante la combinación de características según las reivindicaciones 1 y 4. Según la invención, la botella de PET contiene un furanoato alifático, por ejemplo, furanoato de polimetileno, furanoato de polietileno (PEF), furanoato de polipropileno, furanoato de polibutileno o furanoato de polipentilo, o varios furanoatos alifáticos diferentes. Los aditivos utilizados habitualmente en las botellas de barrera de PET para fabricar la barrera, es decir, la poliamida y/o los catalizadores de cobalto, se sustituyen por los llamados furanoatos alifáticos (A-furanoatos). A este respecto, se prefiere el uso de PEF.

Debido a la adición de furanoatos alifáticos, las botellas de barrera no forman dominios que dispersen la luz, sino que forman copolímeros con el PET de forma sorprendente. Estos copolímeros cristalizan mucho más lentamente que el homopolímero de PET normal o los copolímeros comunes, que contienen del 1 al 6 % de ácido isoftálico o del 1 al 3 % de dietilenglicol, y evitan de forma significativa el enturbiamiento adicional de las botellas de PET de material reciclado por los cristales de PET (los llamados esferulitos), que inevitablemente cristalizan debido a la contaminación en el PET reciclado. Los furanoatos alifáticos amarillean mucho menos durante el procesado y la botella final es menos amarillenta o, si se compensa el color con rojo y azul, la botella final es menos oscura (gris).

Según la invención, la botella de PET contiene más del 30 % en peso, preferiblemente más del 40 % en peso y, de manera especialmente preferible, más del 50 % en peso de PET reciclado. Aunque la botella de barrera de PET puede contener más del 50 % en peso de PET reciclado, la botella de PET tiene un valor b inferior a 5 y un valor L superior a 76. Al añadir los furanoatos alifáticos, se pueden fabricar botellas de barrera de PET que tienen un valor b y un valor L aceptables, aunque contengan material de PET reciclado, y una barrera mejorada al oxígeno y al dióxido de carbono en comparación con las botellas de PET sin más aditivos. Esto contrasta con las botellas de barrera de PET según el estado de la técnica, que presentan un matiz amarillento y una oscuridad inaceptables.

debido al reciclaje. Para medir los valores del espacio de color CIELAB, se toma una muestra del cuerpo de una botella vacía. El punto de extracción de la muestra se determina como sigue. En primer lugar, se determinan los puntos de la superficie circunferencial del cuerpo de la botella en los que se equilibra la botella vacía. Estos puntos forman una línea circunferencial en el cuerpo de la botella. La muestra se toma en el punto donde el cuerpo de la botella presenta la menor curvatura. Además, el centro de gravedad de la muestra tomada se encuentra aproximadamente en dicha línea.

En otra realización especialmente preferida de la invención, la botella de PET contiene entre el 4 % y el 40 % en peso de un furanoato alifático o contiene varios furanoatos alifáticos diferentes, en donde la suma se sitúa entre el 4 % y el 40 % en peso. Con estas cantidades de furanoatos alifáticos, se obtienen botellas de PET que aumentan la barrera del PET al dióxido de carbono y al oxígeno y siguen presentando valores b inferiores a 5 tras su procesamiento y reciclaje.

Preferiblemente, la botella de PET contiene menos del 2 % en peso de ácido isoftálico. La cantidad de ácido isoftálico, que actúa como inhibidor de la cristalización, puede reducirse cuando se añaden furanoatos alifáticos, ya que los furanoatos alifáticos también limitan el crecimiento de los cristales y dan lugar a una botella de PET con una turbidez aceptable, que de otro modo solo puede conseguirse con la adición de ácido isoftálico con hasta un 6 % en peso.

Resulta útil que la botella de PET contenga PET no reciclado. Añadiendo una proporción de PET no reciclado o de PET virgen, la botella de barrera de PET puede adaptarse a unos requisitos especialmente elevados en términos de bajo matiz amarillento y baja turbidez y, a pesar de ello, se puede seguir reciclando.

Resulta ventajoso que la botella de PET contenga menos del 1 % en peso de poliamida y menos del 1 % en peso de sales de cobalto. Estas pequeñas cantidades de poliamida y sales de cobalto provocan un reducido amarilleamiento de la botella de PET. Las reducidas cantidades de poliamida y sal de cobalto no pueden evitarse en la mayoría de los casos, ya que estas entran en la mezcla para la fabricación de la botella de PET a través del material reciclado.

En otra forma de realización preferida de la invención, la botella de PET contiene furanoatos alifáticos fabricados a partir de materias primas de origen biológico. La fabricación a partir de materias primas naturales, por ejemplo, almidón vegetal, da lugar a los furanoatos, que pueden fabricarse independientemente de los derivados del petróleo. Los furanoatos alifáticos son 100 % de origen biológico y mejoran además el equilibrio ecológico (balance de CO₂) del envase.

En otra forma de realización especialmente preferida de la invención, la botella de PET posee una barrera al oxígeno y/o al dióxido de carbono mejorada en un 10 % en comparación con una botella de PET que solo contiene PET. La mejora de las propiedades de barrera con reciclabilidad simultánea se debe al uso de furanoatos alifáticos en lugar de poliamida. A pesar de sus buenas propiedades de barrera, la botella de PET de barrera puede reciclarse sin introducir un aumento masivo del matiz amarillento y la turbidez en el flujo de reciclaje.

En otra forma de realización preferida de la invención, la botella de PET tiene un grosor de pared tal que es adecuada para rellenar o como botella retornable. Para ello, la preforma para el moldeo por estirado-soplado de la botella de PET debe tener un grosor de pared de entre 3 mm y 10 mm, de modo que la botella de PET tenga una pared suficientemente gruesa. La presencia de un furanoato alifático de entre el 4 % y el 40 % en peso inhibe la formación de cristales en la preforma. De este modo, se puede alcanzar el grosor de pared requerido sin que la soplabilidad de la preforma disminuya debido a la cristalización o se enturbie demasiado debido a la cristalización.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una botella de barrera de PET como la que se ha descrito en los párrafos anteriores. Al incorporarse gránulos de PET reciclado y gránulos de un furanoato alifático a la mezcla de gránulos de plástico, es posible fabricar una botella de PET que contenga PET reciclado y presente una barrera mejorada al dióxido de carbono y al oxígeno sin dejar de tener valores L y b que sean aceptables para la mayoría de las aplicaciones. Si la barrera se hiciera añadiendo poliamida, los valores L y b de dicha botella ya no serían aceptables y debería desecharse la botella. La botella de barrera de PET fabricada por medio del procedimiento puede alimentarse al flujo de reciclaje, ya que presenta valores L y b que cumplen los valores límites para ser procesados en el flujo de reciclaje.

En otra forma de realización preferida de la invención, la temperatura durante el moldeo por inyección de la preforma es de al menos 270 °C y, como máximo, de 300 °C, y preferiblemente de al menos 270 °C y, como máximo, de 275 °C. En este intervalo de temperaturas, se garantiza un grado suficiente de copolimerización y un bajo amarilleamiento.

En otra forma realización preferida de la invención, el tiempo de permanencia de la mezcla de gránulos de plástico en la máquina de moldeo por inyección es de al menos 30 segundos y, como máximo, de 300 segundos. En este intervalo de tiempo de permanencia, se garantiza un grado suficiente de copolimerización y un bajo amarilleamiento. Un tiempo de procesamiento demasiado largo o una temperatura de procesamiento demasiado alta harán que la mezcla se amarillee demasiado. Por el contrario, una temperatura de procesamiento y un tiempo de

permanencia demasiado bajos tienen un efecto positivo para evitar el amarilleamiento, pero la copolimerización no tiene lugar si la temperatura de trabajo y el tiempo de permanencia son demasiado bajos.

Es preferible que la mezcla de granulados de plástico se seque a más de 155 °C antes del moldeo por inyección. Esto precalienta el granulado de plástico, lo que acorta el tiempo de permanencia en el tornillo de extrusión. De ello se deriva que las fuerzas de cizallamiento y la degradación mecánica en el tornillo de extrusión se mantienen lo más bajas posible.

También es preferible añadir ácido fosfórico a la mezcla de granulados de plástico. El ácido fosfórico actúa como estabilizador, manteniendo la degradación del material y su amarilleamiento asociado lo más reducido posible.

En otra forma de realización de la invención, se propone una preforma para fabricar un recipiente de plástico en un proceso de moldeo por soplado que comprende un cuerpo de preforma alargado y tubular que está configurado cerrado en un extremo longitudinal y presenta una sección de cuello provista de una abertura de vertido en su otro extremo longitudinal. Según la invención, la preforma está fabricada de una mezcla de PET reciclado y furanoato alifático, en donde la proporción del furanoato alifático se sitúa entre el 4 por ciento en peso y el 40 por ciento en peso referido al peso total de la mezcla, y el PET reciclado presenta como máximo un 2,5 % en peso de una mezcla de ácido isoftálico y dietilenglicol, en donde la proporción de ácido isoftálico es como máximo del 2,0 por ciento en peso y la proporción de dietilenglicol, como máximo un 2,0 por ciento en peso, todos los porcentajes de peso se refieren al peso total de la preforma, y la turbidez de la preforma, medida según la norma ASTM D 1003-00, debida a la adición del furanoato alifático es inferior al 5 %. El furanoato puede ser, por ejemplo, furanoato de polimetileno, furanoato de polietileno (PEF), furanoato de polipropileno, furanoato de polibutileno o furanoato de polipenteno, o una mezcla de diferentes furanoatos alifáticos. No se añade ácido isoftálico a la mezcla de PET reciclado y furanoato alifático. Sin embargo, el PET reciclado contiene ácido isoftálico, que no se elimina específicamente del PET reciclado. El furanoato alifático se mezcla con el PET reciclado en una proporción tal que se impide la cristalización durante el enfriamiento, de modo que la cristalización no es detectable en el cuerpo de preforma. Así, el ácido isoftálico puede ser también como máximo de solo un 1 % y el dietilenglicol como máximo de un 1,0 %, de modo que el PET reciclado presente un máximo del 1,5 por ciento en peso de una mezcla de ácido isoftálico y dietilenglicol. La preforma puede ser moldeada por inyección o extrudida.

En otra forma de realización especialmente preferida de la invención, el cuerpo de preforma tiene un grosor de pared de más de 3 mm y menos de 10 mm. La preforma contiene preferiblemente entre el 4 % y el 40 % en peso de un furanoato alifático. El furanoato alifático suprime la formación de cristales en la preforma. Las botellas de barrera de PET pueden fabricarse a partir de la preforma mediante un proceso de soplado, posiblemente utilizando una barra de estiramiento con un elevado grosor de pared, que pueden utilizarse como botellas de relleno o como botellas retornables. La botella de barrera de PET fabricada con la preforma tiene menos del 5 % de turbidez, medida según la norma ASTM D 1003 - 00.

Según otra forma de realización de la invención, se propone un procedimiento para fabricar una preforma, en el que se proporciona una mezcla de gránulos de plástico y se fabrica una preforma a partir de la mezcla mediante moldeo por inyección. La mezcla de gránulos de plástico consiste en PET reciclado y un furanoato alifático, en donde el PET reciclado comprende un máximo del 2,5 % en peso de una mezcla de ácido isoftálico y dietilenglicol, en donde la proporción de ácido isoftálico es como máximo del 2,0 por ciento en peso y la proporción de dietilenglicol, como máximo, del 2,0 por ciento en peso, en donde todos los porcentajes de peso se refieren al peso total de la preforma. La turbidez de la preforma, medida según la norma ASTM D 1003-00 mediante la adición del furanoato alifático, es inferior al 5 %.

Otro aspecto de la invención se refiere a un material reciclado que comprende PET y furanoatos alifáticos. Estos materiales reciclados pueden proceder de botellas de barrera de PET, que no enturbian adicionalmente el flujo de reciclaje, ya que presentan mucho menos amarilleamiento que las botellas de barrera de PET con poliamida.

Ventajosamente, el material reciclado está fabricado, al menos parcialmente, de botellas de barrera de PET, como se ha descrito anteriormente. Estas botellas de barrera de PET están aprobadas para el reciclaje y no se filtran del flujo de reciclaje, ya que no enturbian adicionalmente el flujo de reciclaje.

De forma útil, el material reciclado contiene furanoatos alifáticos no reciclados. Estos furanoatos alifáticos recién fabricados (vírgenes) pueden complementar el material reciclado para mejorar las propiedades de barrera.

Según otra forma de realización de la invención, se propone una mezcla de PET reciclado y furanoato alifático. El PET reciclado presenta un máximo del 2,5 por ciento en peso de una mezcla de ácido isoftálico y dietilenglicol. La proporción de ácido isoftálico es como máximo del 2,0 por ciento en peso y la proporción de dietilenglicol es como máximo del 2,0 por ciento en peso, en donde todos los porcentajes en peso se refieren al peso total de la preforma. Dado que, como ya se ha explicado, las proporciones de ácido isoftálico y de dietilenglicol proceden del PET reciclado y no se añaden de manera adicional, las proporciones de ácido isoftálico y de dietilenglicol pueden ser cada una del 1,0 por ciento en peso, en donde el PET reciclado presenta un máximo del 1,5 por ciento en peso de una mezcla de ácido isoftálico y de dietilenglicol. El término "mezcla" también es designado como "material

reciclado” en el contexto de la presente divulgación. A veces también se utilizan los términos de “blend” y “mixdown”.

Según otra forma de realización de la invención, la proporción del furanoato alifático en la mezcla se sitúa entre el 4 por ciento en peso y el 40 por ciento en peso referidos al peso total de la mezcla.

(001) Botella de barrera de PET que contiene PET reciclado, caracterizada por que la botella de barrera de PET contiene un furanoato alifático, por ejemplo, furanoato de polimetileno, furanoato de polietileno (PEF), furanoato de polipropileno, furanoato de polibutileno o furanoato de polipentilo, o varios furanoatos alifáticos diferentes.

(002) Botella de barrera de PET según el párrafo (001), caracterizada por que la botella de barrera de PET contiene más del 30 % en peso, preferiblemente más del 40 % en peso y, de manera especialmente preferible, más del 50 % en peso de PET reciclado.

(003) Botella de barrera de PET según el párrafo (001) o (002), caracterizada por que la botella de barrera de PET contiene entre el 4 % y el 40 % en peso de un furanoato alifático o contiene varios furanoatos alifáticos diferentes, cuya suma está entre el 4 % y el 40 % en peso.

(004) Botella de barrera de PET según uno de los párrafos (001) a (003), caracterizada por que la botella de barrera de PET contiene menos del 2 % en peso de ácido isoftálico.

(005) Botella de barrera de PET según uno de los párrafos (001) a (004), caracterizada por que la botella de barrera de PET contiene PET no reciclado.

(006) Botella de barrera de PET según uno de los párrafos (001) a (005), caracterizada por que la botella de barrera de PET contiene menos del 1 % en peso de poliamida y menos del 1 % en peso de sales de cobalto.

(007) Botella de barrera de PET según uno de los párrafos (001) a (006), caracterizada por que la botella de barrera de PET contiene furanoatos alifáticos fabricados a partir de materias primas de origen biológico.

(008) Botella de barrera de PET según uno de los párrafos (001) a (007), caracterizada por que la botella de barrera de PET tiene una barrera al oxígeno y/o al dióxido de carbono mejorada en un 10 % en comparación con una botella de PET que contiene exclusivamente PET.

(009) Botella de barrera de PET según uno de los párrafos (001) a (008), caracterizada por que la botella de barrera de PET tiene un grosor de pared tal que es adecuada para rellenar o como botella retornable.

(010) Procedimiento para la fabricación de una botella de barrera de PET según uno de los párrafos (001) a (009), en el que

- se proporciona una mezcla de granulados de plástico,

- se fabrica una preforma a partir de la mezcla mediante moldeo por inyección, y

- la botella de barrera de PET se fabrica por moldeo por soplado a partir de la preforma, caracterizado

por que la mezcla de gránulos de plástico contiene gránulos de PET reciclado y gránulos de un furanoato alifático.

(011) Procedimiento según el párrafo (010), caracterizado por que la temperatura durante el moldeo por inyección de la preforma es de al menos 270 °C y, como máximo, de 300 °C y preferiblemente de al menos 270 °C y, como máximo, de 275 °C.

(012) Procedimiento según uno de los párrafos (010) o (011), caracterizado por que el tiempo de permanencia de la mezcla de gránulos de plástico en la máquina de moldeo por inyección es de al menos 30 segundos y de un máximo de 300 segundos.

(013) Procedimiento según uno de los párrafos (010) a (012), caracterizado por que la mezcla de gránulos de plástico se seca a más de 155 °C antes del moldeo por inyección.

(014) Procedimiento según uno de los párrafos (010) a (013), caracterizado por que se añade ácido fosfórico a la mezcla de gránulos de plástico.

(0015) Procedimiento según uno de los párrafos (010) a (014), caracterizado por que la preforma tiene más de 3 mm y menos de 10 mm de grosor de pared.

(0016) Material reciclado que contiene PET y furanoatos alifáticos.

(0017) Material reciclado según el párrafo (0016), caracterizado por que el material reciclado está fabricado, al menos parcialmente, de botellas de barrera de PET según una de las reivindicaciones 1 a 9.

- 5 (018) Material reciclado según el párrafo (016) o (017), caracterizado por que el material reciclado contiene furanoatos alifáticos no reciclados.

Es evidente para un experto en la materia que, en su caso, las características de los objetos también pueden ser características del procedimiento, y viceversa.

10 Otras ventajas y características resultan de la siguiente descripción de un ejemplo de realización de la invención.

La invención se refiere a una botella de barrera de PET fabricada con al menos un 50 % en peso de PET reciclado. En el contexto de esta solicitud, debe entenderse por material reciclado de PET una materia prima de PET que se fabrica a partir de botellas de PET ya usadas. El material reciclado de PET puede estar disponible como granulado o como virutas obtenidas al triturar las botellas. El material reciclado de PET procede al 100 % de PET ya utilizado, especialmente de botellas de PET. El PET recién producido, el llamado PET virgen, no está presente en el material reciclado de PET. Cuanto más a menudo se introduzca material reciclado de PET en el ciclo de reciclado, más amarillo, más verde se volverá y se oscurecerá y enturbiará. Por un lado, esto se debe a las impurezas que inevitablemente se acumulan en el material reciclado de PET. Las impurezas pueden ser astillas de vidrio, otros polímeros, granos de arena, etc. Las impurezas por sí mismas y como núcleos de cristalización para la cristalización del PET provocan turbidez y un matiz amarillento y verdoso del material reciclado de PET.

25 Además, el material reciclado de PET se vuelve más amarillento y verdoso con cada nuevo tratamiento.

Si la botella de PET contiene un aditivo de poliamida, la poliamida conduce a una mejor barrera de la botella de PET contra el oxígeno y el dióxido de carbono. Sin embargo, la poliamida amarillea mucho más que el PET. Por esta razón, las botellas de PET que contienen poliamidas se clasifican antes o durante el reciclaje, por ejemplo, mediante sensores ópticos (sistemas de control) que identifican el espectro de las botellas o láminas, por ejemplo, mediante láser o infrarrojos, o rechazan las botellas o láminas amarillentas o turbias.

La botella de barrera de PET tiene preferiblemente una barrera al oxígeno a un volumen de llenado de 500 ml, que se define por el hecho de que el aumento de oxígeno en el interior de la botella es de 1 ppm de oxígeno en 11 días. La botella de barrera de PET tiene preferiblemente una barrera al dióxido de carbono a un volumen de llenado de 500 ml, que se define por el hecho de que el 20 % en peso del dióxido de carbono se escapa del interior de la botella en 11 semanas. Los furanoatos alifáticos tienen el efecto de aumentar la barrera al dióxido de carbono y/o al oxígeno en al menos un 10 % en comparación con el PET normal. En el ejemplo de realización, una botella de PET comparable con un volumen de llenado de 500 ml, que solo contiene PET, da lugar a un aumento del oxígeno dentro de la botella de 1 ppm de oxígeno en 10 días. En el ejemplo de la realización, una botella de PET comparable con un volumen de llenado de 500 ml, que solo contiene PET, produce una disminución de dióxido de carbono del 20 % en peso dentro de la botella en 10 semanas.

La prueba de tostado se utiliza para identificar botellas específicas que son particularmente perjudiciales para el flujo de reciclaje debido al amarilleamiento y enturbiamiento. Los resultados de la prueba de tostado se utilizan para entrenar y ajustar los sensores ópticos de rechazo específicamente para estas botellas.

La poliamida añadida también hace que la botella de PET se enturbie, ya que esta poliamida forma pequeños dominios en la matriz de PET donde se dispersa la luz.

Además, puede haber catalizadores (por ejemplo, sales de cobalto) en las botellas de PET, que provocan la oxidación de la poliamida, pero también del PET. De esta manera, se protege el contenido de la reacción con el oxígeno atmosférico al reaccionar con el envase. Sin embargo, esta reacción de oxidación también conduce a un amarilleamiento de la botella de PET o del envase de PET.

En todos los ejemplos, el amarilleamiento del PET se debe a reacciones de degradación oxidativa y térmica del propio PET, de los aditivos que contiene o de los materiales reciclados que contiene. En consecuencia, cualquier procesamiento del PET en una máquina de moldeo por inyección o en una extrusora de reciclado conduce a un mayor amarilleamiento.

De forma sorprendente, el reciclado de PET puede combinarse con furanoatos alifáticos. Después de mezclar los gránulos o del triturado de PET reciclado con los gránulos de furanoato, estos forman una copolimerización al fundirse durante el proceso de moldeo por inyección. La copolimerización también tiene el efecto de reducir la turbidez, ya que la copolimerización contrarresta la formación de cristales y los furanoatos alifáticos, a diferencia de la poliamida, no forman dominios en la matriz de PET, sino que reaccionan con la matriz de PET.

El experto no consideraría una combinación de reciclado de PET con furanoatos alifáticos, ya que los furanoatos alifáticos a menudo se vuelven muy amarillos incluso durante el procesamiento o forman dominios en el PET, y consideraría los furanoatos alifáticos como contaminación.

5 Esto tiene su razón de ser, ya que un tiempo de procesado demasiado largo o una temperatura de procesado demasiado provoca que la mezcla de furanoatos de material reciclado y alifáticos amarillee demasiado. Sin embargo, con un tiempo de procesamiento más largo o un aumento de la temperatura de procesamiento, la copolimerización y la transparencia mejoran. Por el contrario, una temperatura de procesamiento y un tiempo de permanencia demasiado bajos tienen un efecto positivo para evitar el amarilleamiento, pero la copolimerización no tiene lugar si la temperatura de trabajo es
10 demasiado baja.

Se ha comprobado que las temperaturas de procesamiento preferidas son de 270 a 300 °C, y los tiempos de permanencia en la máquina de moldeo por inyección de preformas de 30 a 300 segundos para lograr un grado suficiente de copolimerización y un bajo amarilleamiento.

15 Además del furanoato de polietileno preferido, también pueden utilizarse otros furanoatos alifáticos en la mezcla con el reciclado de PET. Puede ser, por ejemplo, furanoato de polimetileno, furanoato de polipropileno, furanoato de polibutileno o furanoato de polipentilo, o una mezcla de varios furanoatos alifáticos diferentes.

20 Las botellas de PET fabricadas con la mezcla de reciclado de PET y furanoatos alifáticos tienen unas buenas propiedades de barrera similares a las que se consiguen con las botellas de PET mezcladas con poliamida. Las botellas de PET que contienen reciclado de PET y furanoatos alifáticos pueden reciclarse, a diferencia de las botellas de PET mezcladas con poliamida, ya que amarillean mucho menos que la poliamida. En consecuencia, la presente invención permite alimentar botellas de PET con barrera al flujo de reciclaje.

25 Preferiblemente, la mezcla para la fabricación de la botella de PET contiene más del 50 % en peso de reciclado de PET y preferiblemente entre el 4 y el 40 % en peso de furanoatos alifáticos. Si el reciclado de PET y el furanoato alifático no suman el 100 % en peso, la mezcla puede contener adicionalmente PET virgen, es decir, PET no reciclado.

30 Debido a la adición de un furanoato alifático a la mezcla, la botella de PET tiene unos valores b y L muy buenos. Se puede conseguir un valor b inferior a 5 y un valor L superior a 76. Estas especificaciones muestran que el matiz amarillento y el grado de oscuridad están dentro de rangos aceptables para las botellas de PET y no amarillean ni enturbian adicionalmente el flujo de reciclaje.

35 Durante el moldeo por inyección de la preforma, que se estira para la fabricación de la botella de PET, la mezcla de reciclado de PET y furanoato alifático se carga preferiblemente por debajo de 300 °C y con un tiempo de permanencia en la máquina de moldeo por inyección preferiblemente inferior a 100 segundos. De este modo, se reduce la tensión de la mezcla, que puede provocar reacciones de degradación térmica y el intenso amarilleamiento asociado. Las reacciones de degradación térmica también pueden reducirse secando la mezcla de reciclado de PET y furanoato alifático a una temperatura superior a 155 °C antes de su procesamiento en la máquina de moldeo por inyección. Esto también mantiene las fuerzas de cizallamiento y la degradación térmica en la máquina de moldeo por inyección lo más bajas posible. La adición de ácido fosfórico a la mezcla también reduce la degradación térmica.

45 Si el grosor de la pared de la preforma es superior a 2 mm, el homopolímero de PET tiende a una intensa formación de cristales. Por lo tanto, la preforma cristalizada ya no sería soplable en absoluto. Debido a ello, se suele añadir al PET hasta un 3 % en peso de dietilenglicol y hasta un 6 % en peso de ácido isoftálico. Esto inhibe la formación de cristales.

50 La presente botella de PET contiene preferiblemente menos del 1 % en peso de ácido isoftálico, ya que el furanoato alifático actúa como inhibidor de la cristalización gracias a sus excelentes propiedades de copolimerización con PET.

REIVINDICACIONES

1. Preforma para la fabricación de un envase de plástico en un procedimiento de soplado con un cuerpo de preforma alargado y tubular, que está configurado cerrado en un extremo longitudinal y, en su otro extremo longitudinal, presenta una sección de cuello provista de una abertura de vertido, a partir de una mezcla de granulados de plástico que contiene más del 30 % en peso, preferiblemente más del 40 % en peso y de manera especialmente preferible más del 50 % en peso de PET reciclado y furanoato alifático, en donde la proporción del furanoato alifático es de entre el 4 % y el 40 % en peso, referido al peso total de la mezcla y el PET reciclado presenta como máximo un 2,5 % en peso de una mezcla de ácido isoftálico y dietilenglicol, en donde la proporción de ácido isoftálico es como máximo del 2,0 % en peso y la proporción de dietilenglicol es como máximo del 2,0 % en peso, todos los porcentajes en peso se refieren al peso total de la preforma y una turbidez de la preforma, medida según la norma ASTM D 1003-00, debida a la adición del furanoato alifático es inferior al 5 %.
2. Preforma según la reivindicación 1, en donde el cuerpo de preforma presenta un grosor de pared de entre 3 mm y 10 mm.
3. Preforma según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la preforma está configurada para formar un recipiente retornable.
4. Botella de barrera de PET fabricada a partir de una preforma según una de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Botella de barrera de PET según la reivindicación 4, en donde la botella de barrera de PET presenta un valor b inferior a 5 y un valor L superior a 76 del espacio de color CIELAB.
6. Botella de barrera de PET según la reivindicación 4 o 5, en donde la botella de PET contiene menos del 1 % en peso de poliamida y menos del 1 % en peso de sales de cobalto.
7. Botella de barrera de PET según una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizada por que** la botella de barrera de PET tiene un grosor de pared tal que es adecuada para rellenar o como botella retornable.
8. Botella de barrera de PET según una de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizada por que** la botella de barrera de PET contiene menos del 2 % en peso de ácido isoftálico.
9. Procedimiento de fabricación de una preforma según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que
 - se proporciona una mezcla de gránulos de plástico, y
 - a partir de la mezcla se fabrica una preforma mediante moldeo por inyección,**caracterizado por que** la mezcla de gránulos de plástico contiene más del 30 % en peso, preferiblemente más del 40 % en peso y, de manera especialmente preferible, más del 50 % en peso de PET reciclado y un furanoato alifático, en donde el PET reciclado presenta como máximo un 2,5 % en peso de una mezcla de ácido isoftálico y dietilenglicol, en donde la proporción de ácido isoftálico es como máximo de 2,0 por ciento en peso y la proporción de dietilenglicol, como máximo un 2,0 por ciento en peso, en donde todos los porcentajes de peso se refieren al peso total de la preforma, en donde la turbidez de la preforma, medida según la norma ASTM D 1003-00, debida a la adición del furanoato alifático es inferior al 5 %.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en donde la temperatura durante el moldeo por inyección de la preforma es de al menos 270 °C y como máximo de 300 °C.
11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, en donde la temperatura durante el moldeo por inyección de la preforma es de al menos 270 °C y como máximo de 275 °C.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, en donde el tiempo de permanencia de la mezcla de gránulos de plástico en la máquina de moldeo por inyección es de al menos 30 segundos y como máximo de 300 segundos.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, en donde el tiempo de permanencia de la mezcla de gránulos de plástico en la máquina de moldeo por inyección es inferior a 100 segundos.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 13, en donde la mezcla de gránulos de plástico se seca a más de 155 °C antes del moldeo por inyección.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 14, en donde se añade ácido fosfórico a la mezcla de gránulos de plástico.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 15, en donde no se añade ácido isoftálico a la mezcla de PET reciclado y furanoato alifático.