



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 299 048**

51 Int. Cl.:

B65D 81/30 (2006.01)

B65D 65/20 (2006.01)

B65D 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05757273 .7**

86 Fecha de presentación : **14.04.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1737755**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.2007**

54

Título: **Artículos de envasado tales como botellas opacas y procedimiento de fabricación de estos artículos.**

30

Prioridad: **15.04.2004 FR 04 03928**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

73

Titular/es: **Tergal Industries**
rue Jules Vercauysse
02430 Gauchy, FR

72

Inventor/es: **Lepage, Jean-Luc**

74

Agente: **Arizti Acha, Mónica**

ES 2 299 048 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 2 299 048 T3

DESCRIPCIÓN

Artículos de envasado tales como botellas opacas y procedimiento de fabricación de estos artículos.

5 La presente invención se refiere a artículos, particularmente envases opacos tales como botellas, que permiten el almacenamiento protegido de la radiación visible y UV de ciertos productos tales como la leche.

Se refiere más particularmente a una botella opaca obtenida mediante soplado por inyección de una composición basada en poliéster y a un procedimiento de fabricación de artículos de envasado, particularmente de una botella.

10 Las botellas de materiales termoplásticos, y más particularmente de poliéster tal como poli(tereftalato de etileno), se utilizan cada vez más para el almacenamiento de líquidos diversos y variados, particularmente productos alimenticios líquidos como el agua, la cerveza, bebidas azucaradas gaseosas o no denominadas generalmente soda. Se utilizan igualmente para el almacenamiento de leche y de otras materias alimenticias sólidas o líquidas.

15 Sin embargo, la leche puede presentarse bajo diferentes formas, según el procedimiento de tratamiento aplicado, que permite una conservación durante periodos más o menos largos. Así, las leches crudas, esterilizadas, deben utilizarse muy rápidamente tras su envasado en botellas, al contrario que la leche UHT (temperatura ultra alta) que puede conservarse varios meses después del envasado en botella.

20 Este periodo de conservación muy largo impone restricciones para el recipiente de almacenamiento tal como una botella o caja.

En efecto, el sabor de la leche evoluciona bajo los efectos de las radiaciones UV y/o visibles. Una leche que presenta un sabor alterado mediante este fenómeno se califica como que “tiene un sabor a luz”.

Esta evolución se debe particularmente a la degradación de la vitamina B2 (riboflavina) de la leche bajo el efecto de una exposición luminosa. En efecto, la degradación de esta vitamina en la leche varía según la intensidad de la fuente luminosa, la duración de la exposición e igualmente el intervalo de longitudes de onda de la fuente luminosa.

30 Las radiaciones de longitudes de ondas comprendidas entre 350 y 520 nm parecen ser responsables de la degradación de esta vitamina y por tanto de la alteración del sabor de la leche.

35 En consecuencia, los recipientes de almacenamiento o los envases de estos recipientes deben presentar una transmisión de la luz muy baja incluso nula para las radiaciones de longitud de onda inferior a 550 nm y más generalmente para las radiaciones UV y la radiación visible. Esta especificación es más importante cuanto más largo es el periodo de almacenamiento de la leche.

40 Esta restricción es muy importante para las leches de larga conservación tales como las leches UHT (tratamiento a temperatura ultra alta), así como para ciertas leches vitaminadas sensibles a las radiaciones o para los productos lácteos derivados tales como yogur, cremas o análogos.

Ya se han propuesto soluciones para la realización de recipientes compatibles con el almacenamiento de larga duración de la leche y se utilizan ampliamente.

45 Uno de los más utilizados es la caja o brick de cartón que comprende varias capas que permiten obtener una transmisión de la luz nula para el intervalo de longitudes de onda UV y visible.

50 Sin embargo, los sistemas de cierre de estas cajas, particularmente tras una primera utilización no son prácticos y no garantizan un cierre eficaz.

Para remediar los inconvenientes de estas cajas, tales como la rigidez, el espacio muerto, la forma, el tamaño, la manejabilidad, se han propuesto botellas, particularmente botellas de polietileno de alta densidad (PEHD).

55 No obstante, para obtener un nivel de transmisión de la luz bajo, estas botellas están formadas por paredes multicapa que pueden comprender de tres a seis capas realizadas en materiales diferentes.

Generalmente, las capas externas contienen un pigmento blanco constituido por óxido de titanio para dar un aspecto estético compatible con el producto almacenado.

60 Como capa intermedia, está presente una capa de transmisión de la luz baja. Generalmente, esta capa comprende un negro de carbono como carga absorbente de la luz. Finalmente, puede estar presente igualmente una capa de barrera al oxígeno así como capas de adhesivos para obtener una buena estabilidad de la estructura.

65 Estas botellas requieren procedimientos de fabricación complejos. Por otro lado, su recuperación y reciclabilidad es difícil de poner en práctica teniendo en cuenta la presencia de varias materias diferentes.

El documento FR 1 591 905 A da a conocer un recipiente de PEHD que comprende óxido de titanio.

ES 2 299 048 T3

El documento WO 03/076277 A da a conocer un recipiente de poliéster que comprende óxido de titanio y mica.

Particularmente, la invención tiene como fin poner remedio a estos inconvenientes proponiendo un nuevo procedimiento para la fabricación de recipientes o de artículos, particularmente de envasado, que presenten una transmisión de la luz muy baja, particularmente en el intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 350 y 550 nm y más generalmente para la radiación UV y la radiación visible. Tales artículos pueden fabricarse mediante procedimientos simples, ya utilizados para la fabricación de recipientes clásicos y presentan igualmente la ventaja de poder reciclarse fácilmente para un mismo uso ya que son obtenidos a partir de una sola materia y su reciclado no degrada las propiedades intrínsecas del material.

Con este fin, la invención propone un procedimiento de fabricación de artículos particularmente para el envasado de productos tales como productos alimenticios dando forma a una composición que comprende una materia termoplástica de poliéster o poliacetona y una única carga mineral opacificante que forma un pigmento blanco constituida por óxido de titanio o sulfuro de zinc, o una mezcla de cargas minerales opacificantes que forma un pigmento blanco constituida por óxido de titanio y sulfuro de zinc, a una concentración media comprendida entre el 4% y el 40% con respecto al peso total de la composición, preferiblemente entre el 4 y el 20%.

Por artículos para el envasado, se entienden películas flexibles obtenidas mediante extrusión, cajas o recipientes obtenidos mediante moldeo por inyección, y más particularmente cuerpos huecos tales como botellas obtenidas mediante soplado por inyección.

Según la invención, los artículos están formados de una sola capa obtenida a partir de una composición tal como la definida anteriormente.

Según una característica preferencial de la invención, los artículos obtenidos según el procedimiento de la invención presentan una tasa de transmisión de la luz inferior al 0,25% para longitudes de onda comprendidas entre 350 y 550 nm, particularmente entre 400 y 550 nm y preferiblemente inferior al 0,1% en este intervalo de longitudes de onda.

Por tasa de transmisión de la luz, se entiende la razón entre la intensidad luminosa de la radiación que sale de la pared y la intensidad luminosa de la radiación incidente aplicada sobre la pared. La medición de estas intensidades se efectúa sobre la radiación según una dirección perpendicular a la superficie de la pared. Así, la transmisión medida en la presente invención se denomina "transmisión normal" o "tasa de transmisión normal".

Esta tasa de transmisión es función de la naturaleza de la carga, de la concentración de ésta así como del espesor de la pared del artículo.

Así, los artículos obtenidos mediante el procedimiento de la invención presentan una tasa de transmisión normal inferior al 0,25% para espesores de pared comprendidos entre 0,2 y 0,6 mm. Ventajosamente, la tasa de transmisión normal es inferior al 0,20%, preferiblemente inferior al 0,1%

Según la invención, la carga mineral es un pigmento blanco tal como los óxidos de titanio en forma de rutilo y/o anatasa. Estos óxidos de titanio están en forma de partículas de dimensiones variables, ventajosamente comprendidas entre 0,2 μm y 1 μm .

Estas partículas pueden ser óxido de titanio puro o pueden comprender un núcleo de óxido de titanio y un recubrimiento protector. Este recubrimiento protector, que puede estar constituido por una o varias capas de óxidos de diferentes metales y/o de compuestos orgánicos, permite disminuir, incluso suprimir, la interacción entre el óxido de titanio y el polímero que forma la matriz de la composición. En efecto, las cargas adecuadas para la invención deben presentar propiedades y características que permitan suprimir o evitar cualquier acción que pudiera perjudicar al procedimiento de fabricación del poliéster o a sus propiedades.

Según la invención, otra carga mineral que forma un pigmento blanco, a saber sulfuro de zinc, permite obtener composiciones adecuadas para la fabricación de artículos particularmente de envasado que presentan una opacificación a la luz adecuada para una concentración en carga compatible con los procedimientos de dar forma a la composición y su fabricación.

Según otra característica de la invención, los procedimientos de dar forma a la composición según la invención son procedimientos utilizados clásicamente para dar forma a poliésteres y la realización de artículos de formas y dimensiones variadas.

Los artículos obtenidos según el procedimiento de la invención pueden ser películas, piezas moldeadas, perfiles o cuerpos huecos obtenidos mediante la utilización de procedimientos clásicos tales como moldeo por inyección, extrusión, pultrusión o soplado por inyección.

Los procedimientos de soplado por inyección puestos en práctica para la fabricación de botellas de poliéster utilizadas particularmente para el almacenamiento de agua o de sodas, son adecuados para la realización de botellas a partir de una composición según la invención que comprende una carga mineral.

ES 2 299 048 T3

Los ajustes de las condiciones de inyección y de soplado son usuales para un experto en la materia y comparables a las necesarias para adaptar el procedimiento de soplado por inyección a un poliéster clásico.

5 Los artículos obtenidos, particularmente las botellas, se forman mediante una sola capa de material y presentan un aspecto estético particularmente adecuado para el almacenamiento de leche o de productos lácteos.

10 Las propiedades de muy baja transmisión de la luz de las paredes de la botella permiten la utilización de tal botella para el almacenamiento de leche o de productos lácteos durante un periodo muy largo, de varios meses, sin constatar una alteración del sabor de la misma. En consecuencia, esta botella es adecuada para el embotellamiento de leches de larga conservación o de leches sensibles a la luz como las leches UHT, las leches vitaminadas u otros productos sensibles al efecto de la luz.

15 Por otra parte, la utilización como materia plástica de un poliéster o de una polilactona permite obtener artículos de envasado, particularmente botellas que presentan buenas propiedades mecánicas y pueden reciclarse fácilmente.

De manera general, los artículos obtenidos según el procedimiento de la invención, es decir con una composición de poliéster o polilactona que comprende una carga mineral elegida entre los óxidos de titanio o sulfuro de zinc, son particularmente adecuados para el almacenamiento de productos sensibles al efecto de la luz.

20 Por otro lado, estos artículos presentan una mayor resistencia al envejecimiento ya que la carga mineral, al reflejar una gran parte de la radiación luminosa y absorber las radiaciones UV, protege al poliéster particularmente en el centro de la pared y sobre la superficie no expuesta contra el efecto de la radiación luminosa. Este efecto es particularmente importante en el caso de artículos de gran espesor como los perfiles, por ejemplo.

25 Según la invención, por poliéster se entiende una resina de poliéster elegida entre poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno), copolímeros de poli(tereftalato de etileno) o de poli(naftalato de etileno) que pueden contener al menos un compuesto o unidades recurrentes de retardo de la cristalización.

30 Se utilizará a continuación en el presente texto el término poli(tereftalato de etileno) o PET. Sin embargo, las características, procedimientos o utilizaciones descritas para este polímero se aplican igualmente al poli(naftalato de etileno).

35 En un modo de realización preferido de la invención, la resina de poliéster se obtiene a partir del etilenglicol y del ácido tereftálico o sus ésteres. Estas resinas se denominan a menudo con las siglas PET.

Por resina de poliéster o PET, se denomina tanto un homopolímero obtenido únicamente a partir de monómeros de ácido tereftálico o sus ésteres como dimetiltereftalato y etilenglicol como copolímeros que comprenden al menos el 92,5% en número de unidades recurrentes de tereftalato de etileno. Se prefieren tales polímeros en la invención.

40 El poliéster puede comprender igualmente al menos un retardador de la cristalización permitiendo, particularmente en el transcurso del enfriamiento del artículo moldeado o inyectado tal como una preforma, ralentizar o retardar la cristalización del poliéster para obtener así una cristalización en cristales de talla muy pequeña evitando la cristalización esferulítica y poder fabricar un artículo con propiedades mecánicas aceptables. Tales propiedades pueden resultar interesantes en ciertas aplicaciones.

45 Estos agentes retardadores de la cristalización son compuestos bifuncionales tales como diácidos y/o dioles añadidos a la mezcla de monómeros antes o durante el transcurso de la polimerización del poliéster.

50 Como agente retardador de la cristalización, pueden citarse a título de ejemplo de diácidos, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, y a título de ejemplo de dioles, pueden citarse los dioles alifáticos que comprenden de 3 a 20 átomos de carbono, los dioles cicloalifáticos de 6 a 20 átomos de carbono, los dioles aromáticos que comprenden de 6 a 14 átomos de carbono y sus mezclas como dietilenglicol, trietilenglicol, isómeros de 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5 pentanodiol, (2,4)-3-metilpentanodiol, (1-4)-2-metilpentanodiol, (1,3)-2,2,4-trimetilpentanodiol, (1,3)-2-etilhexanodiol, (1,3)-2,2-dietilpropanodiol, 1,3-hexanodiol, 1,4-di(hidroxietoxi)benceno, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis(3-hidroxietoxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxipropoxifenil)propano y sus mezclas.

60 A menudo el dietilenglicol está presente en los poliésteres de manera inherente ya que se forma durante la síntesis mediante condensación de dos moléculas de etilenglicol. Según la concentración deseada en unidades recurrentes que comprenden un resto de dietilenglicol (DEG) en el poliéster final, o bien se añade dietilenglicol a las mezclas de monómeros, o bien se controlan las condiciones de síntesis del poliéster para limitar la formación de dietilenglicol.

65 Ventajosamente, la concentración molar de dietilenglicol en el poliéster con respecto al número de moles de monómeros diácidos es inferior al 3,5%, preferiblemente inferior al 2% molar.

ES 2 299 048 T3

Las resinas de poliéster utilizadas para la invención presentan un índice de viscosidad IV pudiendo estar comprendido en un intervalo muy amplio, ventajosamente entre 0,5 dl/g y 1,2 dl/g, preferiblemente entre 0,6 dl/g y 1 dl/g.

5 El índice de viscosidad IV se mide en una disolución de polímero de 0,5 g de polímero/100 ml de un disolvente constituido por ortodichlorobenceno y fenol (50/50 en peso) a 25°C, según la norma ISO 1628/5 del 15/06/1986. La disolución de polímero se obtiene teniendo en cuenta el peso de la carga para obtener una concentración de 0,5 g de polímero, carga deducida.

10 El índice de viscosidad se determina generalmente mediante el análisis de los gránulos de polímero obtenidos al final de la fabricación del polímero.

En el caso de la utilización de composiciones termoplásticas de la invención para la realización de cuerpos huecos o botellas, este índice de viscosidad IV puede medirse a partir del polímero que constituye las paredes de la botella.

15 Para efectuar esta medición, se recorta un pedazo de la botella que se corta después en pequeños pedazos para permitir su solubilización.

20 Generalmente, el índice de viscosidad del poliéster se ve poco afectado en el transcurso del procedimiento de fabricación del cuerpo hueco. Sin embargo, el índice de viscosidad medido a partir de la pared de la botella puede ser inferior o superior al medido a partir de los gránulos alimentados en la etapa de la inyección. El valor medido a partir de los gránulos está generalmente muy cercano al determinado a partir de la botella.

25 Estas consideraciones son igualmente aplicables para el índice de viscosidad medido a partir del poliéster que forma las paredes de la preforma obtenida tras la etapa de inyección.

La composición termoplástica de la invención puede contener otros componentes tales como colorantes, blanqueantes, agentes de protección contra la luz y el calor, antioxidantes, extintor de acetaldehído, por ejemplo. Esta lista se proporciona únicamente a título indicativo y no es limitativa.

30 Según la invención, la composición se fabrica según los procedimientos convencionales de fabricación de poliésteres. En un modo de realización preferido, la carga mineral o pigmento blanco se añade al principio de la polimerización en el medio que contiene los monómeros tal como se describirá más adelante.

35 El procedimiento de la invención puede ponerse en práctica igualmente utilizando como materia, una composición obtenida mediante reciclaje de artículos, por ejemplo, botella, obtenidas con una composición similar. A título de ejemplo, las botellas usadas y recogidas se muelen en partículas de composición de poliéster. Estas partículas pueden tratarse, por ejemplo, lavarse y granularse, antes de utilizarse como materia prima única o mezclada con una composición obtenida según el procedimiento siguiente, en un procedimiento de fabricación de botellas mediante moldeo por inyección o soplado por inyección, por ejemplo.

40 El procedimiento de fabricación de las composiciones termoplásticas de la invención comprende una primera etapa de esterificación o transesterificación en presencia o ausencia de catalizador. A continuación el hidrolizado o el esterificado obtenido se policondensa a presión reducida en presencia de catalizadores tales como compuestos de antimonio, de titanio o de germanio, por ejemplo. En esta etapa, el alcohol o el agua se eliminan para permitir un avance de la reacción de policondensación.

Según la invención, esta policondensación se detiene cuando el grado de policondensación o el índice de viscosidad han alcanzado el valor deseado.

50 El poliéster obtenido se cuele a través de una boquilla permitiendo obtener alambres que se transforman después en gránulos mediante corte.

55 Estos gránulos pueden someterse a un tratamiento térmico o bien para aumentar la viscosidad del polímero (llamado PCS Post Condensation en phase Solide (condensación posterior en fase sólida)), o bien para disminuir el contenido en acetaldehído (secado y evaporación a una temperatura inferior a la de una PCS).

60 Según otro modo de realización de la invención, para limitar la evolución del grado de policondensación durante el tratamiento térmico descrito anteriormente para reducir el contenido en acetaldehído, el poliéster puede comprender un monómero monofuncional, preferiblemente un monoácido. El contenido molar en monómero monofuncional está comprendido entre el 0,5% en mol y el 3% con respecto al total de monómeros diácidos.

65 Los monoácidos adecuados para la invención son, por ejemplo, ácido benzoico, ácido naftalénico, ácidos alifáticos que presentan un punto de ebullición compatible con el procedimiento de síntesis del poliéster, es decir, ventajosamente, al menos superior al del etilenglicol o sus ésteres o monoalcoholes como ciclohexanol o alcoholes alifáticos que presentan igualmente de manera ventajosa un punto de ebullición superior al del etilenglicol.

ES 2 299 048 T3

Pueden añadirse diferentes aditivos a los poliésteres de la invención o bien a la etapa de polimerización o bien en el poliéster fundido antes de de la inyección, tales como blanqueantes, colorantes u otros aditivos estabilizantes de luz, calor o antioxidantes, por ejemplo.

5 Según un modo de realización preferido, la carga mineral o pigmento blanco se pone en suspensión, ventajosamente en un monómero de poliéster para fabricar. Como monómero preferido para realizar esta suspensión, se citarán los dioles utilizados en la fabricación del poliéster como etilenglicol. Por otra parte, la dispersión de la carga mineral en la composición es mejor cuanto más homogénea es la dispersión en el monómero antes de la adición y que la carga se disperse en forma de partículas muy pequeñas sin grandes aglomerados. Estas dispersiones pueden realizarse
10 mediante cualquier medio conocido tal como agitadores mecánicos clásicos, ultrasonidos, dispositivos de mezcla de energía fuerte, tales como homogeneizadores tipo Ultra-Turrax.

Se añade la suspensión de pigmento blanco, ventajosamente, en el medio de reacción en la etapa de esterificación o transesterificación.

15 La concentración de pigmento blanco en etilenglicol es tal que la cantidad de etilenglicol utilizada para esta etapa puede representar entre el 20 y el 100% de etilenglicol total necesario para la síntesis del polímero.

Pueden utilizarse aditivos para facilitar esta puesta en suspensión.

20 Sin embargo, el pigmento puede añadirse directamente en el medio de reacción, en diferentes etapas de la polimerización, esterificación, policondensación, en forma de polvo, sin salirse por ello del alcance de la invención.

También puede incorporarse en el polímero, en forma de polvo o de mezcla madre, o disoluciones concentradas, tras la síntesis del polímero, directamente antes de la granulación del mismo, o mediante mezclado con los gránulos de poliéster antes de la fusión para alimentación en los procedimientos de dar forma tales como el moldeo por inyección o la extrusión. Este pigmento puede añadirse igualmente directamente en el polímero fundido antes de la alimentación en los procedimientos para dar forma anteriores.

25 La utilización de la mezcla madre con alta concentración de carga mineral, por ejemplo superior al 30% en peso, es uno de los modos de realización preferidos de la invención. La mezcla madre comprende ventajosamente una matriz polimérica igualmente de poliéster. Se obtiene en forma de gránulos y puede estar fabricada según en el procedimiento de polimerización descrito anteriormente o mediante adición de los polvos de carga mineral en el poliéster en estado fundido.

30 Ventajosamente, los gránulos de mezcla madre se mezclan con los gránulos de poliéster antes de la introducción en los dispositivos de dar forma, particularmente los medios de fusión de la composición, o se dosifican en el flujo de gránulos de poliéster a la entrada de dispositivos de dar forma. Igualmente los gránulos de mezcla madre pueden añadirse directamente en el poliéster en estado fundido.

35 Una de las utilizaciones particulares e importantes de estas composiciones y que es un objeto de la presente invención es la fabricación de cuerpos huecos tales como botellas mediante la técnica de soplado por inyección o de artículos obtenidos mediante moldeo por inyección.

40 En estas utilizaciones, la composición termoplástica según la invención se produce en forma de gránulos de dimensiones más o menos variadas o se forma *in situ* en los dispositivos de alimentación y de fusión de medios para dar forma, a partir de una resina de poliéster que no comprende la carga mineral con adición o bien en el estado sólido, o bien mediante alimentación en la resina ya fundida de la carga mineral en forma de polvo o de mezcla madre, tal como se describe anteriormente.

45 Los gránulos de composición, de resina de poliéster y/o de mezcla madre se secan ventajosamente para obtener un contenido en humedad inferior a 50 ppm, preferiblemente a 20 ppm. Esta etapa de secado no es obligatoria si el contenido en humedad del poliéster es lo suficientemente bajo. En ciertos casos, puede resultar ventajoso secar sólo el poliéster e introducir la mezcla madre sin secar.

50 Los gránulos se introducen después en procedimientos de soplado por inyección para la fabricación de recipientes huecos tales como botellas. Estos procedimientos descritos en numerosas publicaciones y utilizados industrialmente, a gran escala, comprenden una primera etapa de inyección para la fabricación de preformas. En una segunda etapa, la preformas enfriadas o no se recalientan para soplarse a la forma de botellas deseada, eventualmente con un bi-estirado.

55 Las preformas se obtienen, por ejemplo, mediante fusión de la resina en un prensa de inyección de tornillo simple o doble, que permite obtener igualmente un plastificado del poliéster y alimentarlo a presión en un distribuidor provisto de buzas y obturadores calentados, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 260°C y 285°C.

60 La composición se inyecta en al menos un molde de la preforma, después se enfría para obtener una preforma sólida. El molde está provisto de medios de enfriamiento adaptados para controlar la velocidad de enfriamiento de éste y evitar así una cristalización esferulítica que puede perjudicar a la etapa de soplado. También se necesita un enfriamiento rápido para obtener tiempos de ciclo de inyección cortos y por tanto cadencias elevadas de producción.

ES 2 299 048 T3

Después de la solidificación, la preforma se expulsa y o bien se enfría a temperatura ambiente para almacenarse y soplarse en una etapa posterior o bien se mantiene a una temperatura intermedia y se introduce directamente, sin otro enfriamiento, en una instalación de soplado tal como se describe más adelante.

5 En este procedimiento de fabricación de las preformas, el poliéster se funde a una temperatura del orden de 280°C, por ejemplo comprendida entre 270 y 285°C, después se inyecta en los moldes. Ventajosamente, se utilizará la temperatura de inyección más baja posible para limitar la formación de acetaldehído, particularmente para disminuir la velocidad de formación de acetaldehído.

10 Por otro lado, es ventajoso que los moldes se enfríen a una temperatura comprendida entre 0°C y 10°C. Este enfriamiento se obtiene utilizando cualquier fluido de enfriamiento adecuado, como por ejemplo, agua glicolada.

Ventajosamente, el ciclo de inyección y enfriamiento es del orden de 10 segundos a 1 minuto.

15 El poliéster que forma la pared de la preforma obtenida según este procedimiento presenta un índice de viscosidad comprendido entre 0,45 dl/g y 1,2 dl/g, ventajosamente entre 0,60 dl/g y 1 dl/g.

Las preformas así obtenidas se utilizan generalmente en procedimientos de soplado para la fabricación de botellas. Estos procedimientos de soplado aparecen y están descritos igualmente en numerosas publicaciones.

20 Consisten generalmente en introducir la preforma en una instalación de soplado que conlleva medios de calentamiento con o sin sobreestiramiento.

La preforma se calienta al menos por encima de la T_g (temperatura de transición vítrea) del polímero y después se presopla por inyección de un gas a presión con una primera presión durante un primer periodo.

Una segunda inyección de un gas con una segunda presión permite obtener la forma final de la botella antes de su inyección tras el enfriamiento.

30 De manera ventajosa, la temperatura de calentamiento de la preforma está comprendida entre 80°C y 105°C. Este calentamiento se realiza mediante cualquier medio adaptado, por ejemplo mediante infrarrojos dirigidos hacia la superficie exterior de la preforma. Este calentamiento está regulado ventajosamente para evitar que se obtenga una diferencia de temperatura entre el interior y el exterior de la preforma demasiado importante.

35 Ventajosamente, el presoplado de la preforma tiene lugar con un primera presión comprendida entre 4·10⁵ Pa y 10·10⁵ Pa (4 bares y 10 bares) durante un periodo comprendido entre 0,15 y 0,6 segundos.

El segundo soplado se realiza a una segunda presión comprendida entre 3·10⁶ Pa y 4·10⁶ Pa (30 y 40 bares) durante un segundo periodo comprendido entre 0,3 y 2 segundos.

40 De manera conocida, se puede introducir igualmente un vástago de estiramiento en la preforma durante las operaciones de presoplado y/o de soplado para estirar parcialmente la preforma.

Las botellas así obtenidas se realizan con paredes formadas por una sola capa de material.

45 Tienen un aspecto estético blanco compatible con el almacenamiento de productos alimenticios tales como la leche. Pueden obtenerse otros colores asociando a las cargas de la invención pigmentos coloreados que pueden añadirse en el medio de polimerización o mezclarse con los gránulos de PET antes de la fusión para el moldeo por inyección.

50 Como se ilustró anteriormente, pueden obtenerse según procedimientos convencionales de fabricación de cuerpos huecos mediante soplado por inyección.

Por otra parte, estas botellas presentan propiedades mecánicas que permiten su utilización en los procedimientos de relleno al calor, y los procedimientos comprenden una etapa de esterilización o pasteurización. Estas propiedades mecánicas son igualmente adecuadas para el almacenamiento de botellas mediante apilamiento, sea cual sea la temperatura ambiente de almacenamiento.

60 Las botellas así obtenidas presentan una transmisión normal de la luz muy baja. Así, después de un almacenamiento de la leche UHT durante 3 meses, no se ha alterado el sabor de la leche según un grupo de catadores.

La invención permite igualmente realizar botellas de diferentes capacidades y de formas diversas como ya es el caso para las botellas translúcidas de poliéster utilizadas para el almacenamiento de productos alimenticios, tales como el agua.

65 Otras ventajas, detalles de la invención, aparecerán en vista a los ejemplos proporcionados a título de ilustración, sin carácter limitativo.

ES 2 299 048 T3

Ejemplo 1

Las síntesis se realizan en una instalación discontinua constituida por dos reactores sucesivos, de acero inoxidable de 200 l cada uno:

El primer reactor, equipado con un sistema de agitación tornillo/pocillo y con una columna que permite la separación del glicol y del agua formada, permite realizar la etapa de esterificación, a presión. El segundo, equipado con un sistema de agitación tornillo/pocillo, permite realizar la etapa de policondensación, a vacío progresivo.

En este ejemplo, la carga mineral utilizada es un óxido de titanio rutilo comercializado con la referencia 2220 por la sociedad Kronos. La concentración media en la composición obtenida es del 4%.

El poli(tereftalato de etileno) sintetizado contiene el 2,3% molar de motivos isoftálicos, es decir que los monómeros ácidos utilizados son una mezcla de ácido tereftálico (PTA) y de ácido isoftálico (AIP) que contiene el 2,3% en moles de AIP.

La razón del número de moles de etilenglicol (EG) con respecto al número total de diácidos es de 1,20.

El catalizador utilizado para la policondensación es óxido de antimonio y su concentración media, expresada en Sb, es de 250 ppm con respecto al peso de polímero obtenido teóricamente a partir de la masa de monómeros implicados.

Materias primas utilizadas

- Ácido tereftálico (PTA):	103,796 kg (624,99 moles)
- Ácido isoftálico (AIP):	2,444 kg (14,71 moles)
- Etilenglicol (EG):	47,616 kg (768 moles)
- TiO ₂ rutilo (2220 de KRONOS):	5,340 kg
- Sb ₂ O ₃ :	36,8 kg

Preparación de la carga mineral

En un recipiente de acero inoxidable, se introducen 35 kg de glicol (una parte de los 47,616 indicados anteriormente), a temperatura ambiente, y después progresivamente, con agitación potente, por ejemplo ultrasónica, los 5,340 kg de óxido de titanio.

La agitación se mantiene durante 15 minutos, después de la finalización de la introducción de TiO₂.

Se transfiere la suspensión glicólica del óxido de titanio al reactor de esterificación que contiene el complemento de glicol (12,616 kg). Se añade la mezcla de ácido tereftálico y ácido isoftálico con agitación. Tras la purga del reactor con nitrógeno, puesto después a presión absoluta de 6,6 bares de nitrógeno, se lleva progresivamente la temperatura de la masa de reacción de 25 a 260°C en 60 minutos, de 260 a 270°C en 10 minutos, y finalmente de 270°C a 285°C, en 40 minutos.

La reacción de esterificación comienza cuando la temperatura de la masa de reacción alcanza aproximadamente 240°C.

Se regula la tasa de reflujo del agua destilada para que la temperatura en la cabeza de la columna se mantenga a 167 - 168°C durante toda esta etapa de esterificación.

Cuando termina la destilación de agua, se lleva la presión dentro del reactor a la presión atmosférica.

Se introduce entonces el óxido de antimonio en la masa de reacción.

Ésta se transfiere al segundo reactor de policondensación, previamente sometido a nitrógeno inerte y calentado a 280°C.

Con agitación, se lleva la presión del reactor progresivamente a 1 mbar. Paralelamente, se lleva la temperatura de la masa de reacción a 285°C.

Se mantiene entonces la presión aproximadamente entre 1 y 0,5 mbar.

Se sigue la condensación mediante la medición del momento de agitación.

ES 2 299 048 T3

Se reduce progresivamente la velocidad de esta agitación, a medida que la viscosidad de la masa de reacción aumenta.

La duración total de la policondensación a presión inferior a 1 mbar es de 190 minutos.

Al final de la policondensación, el momento de agitación alcanza 81,6 mN.

Se cuela el polímero obtenido a través de una boquilla para realizar un alambre que se corta en forma de gránulos.

Ejemplo 2

Se reproduce el ejemplo 1 pero doblando la masa de TiO_2 rutilo 2220 para obtener una concentración media igual al 8% en la composición.

La duración total de la policondensación a presión inferior a 1 mbar es de 180 minutos.

Al final de la policondensación, el momento de agitación alcanza 83,8 mN.

Se granula el polímero obtenido según las condiciones indicadas en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

Se reproduce el ejemplo 1 pero reemplazando el TiO_2 rutilo por TiO_2 de tipo anatasa comercializado por la sociedad SACHTLEBEN bajo la denominación comercial de HOMBITAN LO CR S M, con la misma tasa media del 4%.

Las condiciones de síntesis son idénticas a las de los ejemplos precedentes.

La duración total de la policondensación a presión inferior a 1 mbar es de 175 minutos.

Al final de la policondensación, el momento de agitación alcanza 92,5 mN.

Se granula el polímero obtenido como en el ejemplo 1.

Ejemplo 4

Se reproduce el ejemplo 3 pero doblando la masa de TiO_2 Hombitan LO CR S M de SACHTLEBEN para obtener una concentración del 8% en peso de TiO_2 en la composición.

Las condiciones de síntesis son idénticas a las de los ejemplos precedentes.

La duración total de la policondensación a presión inferior a 1 mbar es de 140 minutos.

Al final de la policondensación, el momento de agitación alcanza 97 mN.

El polímero obtenido se granula como en el ejemplo 1.

Las características de los polímeros obtenidos se reúnen en la tabla I:

TABLA I

Ejemplo	1	2	3	4	
Carga de TiO_2	4% de rutilo	8% de rutilo	4% de anatasa	8% de anatasa	
Índice de viscosidad	81,6 ml/g	75,6 ml/g	90,0 ml/g	84,4 ml/g	
Coloración	L*	88,5	90,3	81,7	81,0
	a*	0,0	0,3	- 1,2	- 1,1
	b*	5,8	5,9	4,4	3,7

La coloración se determina por medición con un colorímetro MINOLTA CR310 según la norma CIE $L^*a^*b^*$.

ES 2 299 048 T3

Antes de la transformación, se cristalizan los gránulos de polímeros mediante almacenamiento a vacío durante 16 h a 130°C.

Con el fin de verificar el nivel de opacificación de los diferentes polímeros sintetizados, se han realizado películas por prensado de los gránulos, con calor, siendo el espesor de las películas obtenidas y caracterizadas del mismo orden de magnitud que el de la pared de las botellas inyectadas/sopladas generalmente.

Los resultados obtenidos en transmisión residual UV/visible se reúnen en la tabla II:

TABLA II

Ejemplo	1	2	3	4	PET de
Carga de TiO ₂	4% de rutilo	8% de rutilo	4% de anatasa	8% de anatasa	referencia, sin carga
Espesor de la película	310 μm	330 μm	340 μm	340 μm	320 μm
Umbral de corte (*)	409 nm	434 nm	407 nm	473 nm	315 nm
Tasa de transmisión normal (%) a λ =	300 nm	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	400 nm	< 0,01	< 0,01	< 0,01	33
	500 nm	0,09	0,04	0,07	40
	600 nm	0,12	0,06	0,12	44,5
(*) longitud de onda (λ) por debajo de la cual no es detectable ninguna transmisión residual, es decir inferior al 0,01%.					

Se han medido las transmisiones residuales UV/visible de las películas obtenidas con espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 9.

Estos ensayos muestran claramente el nivel muy bajo, incluso nulo, de la transmisión normal de las películas obtenidas con las composiciones de la invención.

Estos resultados son representativos de los obtenidos con las paredes de una botella realizada con una composición según los ejemplos anteriores.

Por otra parte, se han realizado botellas de 0,5 litros de capacidad con las composiciones de los ejemplos 2 y 4. Se han rellenado estas botellas con leche según el método UHT y se han conservado durante 3 meses con una iluminación de 300 Lux, representativa de la iluminación de las tiendas. Se ha organizado una cata de leche almacenada según el procedimiento clásico de evaluación del sabor. La leche presenta un sabor no alterado, es decir, "sin sabor a luz".

ES 2 299 048 T3

Ejemplo 5

La síntesis de la composición según la invención se realiza en un reactor discontinuo de 7,5 l, de acero inoxidable.

5 Este reactor está equipado con:

- Un sistema de agitación con doble banda helicoidal equipado con un medidor de momento que permite seguir la etapa de policondensación, mediante evaluación de la viscosidad de la masa de reacción,
- 10 - una columna que permite separar el agua del glicol, durante la etapa de esterificación.

Este reactor funciona a presión, durante la etapa de esterificación y a presión reducida, durante la etapa de policondensación.

15 La carga mineral utilizada es óxido de titanio anatasa Hombitan LC-S, comercializado por la sociedad SACHTLEBEN. La concentración media de óxido de titanio en la composición obtenida es del 8%.

La tasa de motivos isoftálicos y la razón molar etilenglicol/número total de moles diácidos son las mismas que para los ejemplos 1 a 4, igual que la tasa de óxido de antimonio utilizada.

20 *Materias primas utilizadas*

- | | |
|---|-----------------------|
| - Ácido tereftálico (PTA): | 2595 g (15,632 moles) |
| 25 - Ácido isoftálico (AIP): | 61,1 g (0,368 moles) |
| - Etilenglicol (EG): | 1190 g (19,2 moles) |
| - TiO ₂ anatasa (Hombitan LC-S): | 268 g |
| 30 - Sb ₂ O ₃ : | 0,938 g |

Se prepara una suspensión de la carga mineral mediante introducción, en un vaso de precipitados de 2 L, de 900 g de glicol, a temperatura ambiente, y con agitación en un homogeneizador de tipo Ultra Turrax de 268 g de TiO₂. La mezcla se mantiene en agitación durante 3 minutos.

Se introduce la suspensión glicólica de TiO₂ en el reactor de esterificación así como el complemento de etilenglicol.

40 Tras la purga del reactor con nitrógeno, se lleva la presión a 6,6 bares absolutos de nitrógeno.

Se lleva la temperatura de 25 a 260°C en 50 minutos, se mantiene a 260°C durante 30 minutos, y finalmente se lleva progresivamente a 280°C, en 50 minutos.

45 La reacción de esterificación comienza cuando la temperatura de la masa de reacción alcanza aproximadamente 250°C.

Se regula la tasa de reflujo en la columna para mantener una temperatura en la cabeza de la columna de 161 - 162°C.

50 Cuando termina la destilación del agua que procede de la esterificación, se lleva la presión dentro del reactor a la presión atmosférica.

Se introduce entonces el óxido de antimonio caliente, previamente disuelto a 160°C en 30 ml de glicol, en la masa de reacción.

Se lleva progresivamente la presión del reactor a 0,7 mbar, en 80 minutos.

60 Paralelamente, se lleva la temperatura a 285°C, en 50 minutos, y se mantiene a esa temperatura. Se sigue la policondensación por medición del momento de agitación, se detiene cuando el momento alcanza 2,3 mN.

La duración de la policondensación es de 60 minutos.

65 Entonces se granula el polímero obtenido mediante colada en forma de alambre en una cuba con agua y se corta el alambre en un granulador.

ES 2 299 048 T3

Ejemplo 6

Se reproduce el ejemplo 5 pero reemplazando el óxido de titanio anatasa Hombitan LC-S por óxido de titanio anatasa 1075 comercializado por la sociedad KRONOS, con la misma tasa media del 8% en la composición final.

Las condiciones de síntesis son idénticas a las del ejemplo 5.

La duración de la policondensación es de 53 minutos. Se granula el polímero en las mismas condiciones que en el ejemplo 5.

Ejemplo 7

Se reproduce el ejemplo 5 pero reemplazando el óxido de titanio anatasa Hombitan LC-S por óxido de titanio anatasa 1014 comercializado por la sociedad KRONOS, con la misma tasa media del 8%.

Las condiciones de síntesis son idénticas a las de los ejemplos 5 y 6. La duración de la policondensación es de 72 minutos. El polímero se granula en las mismas condiciones que en el ejemplo 5.

Ejemplo 8

Se reproduce el ejemplo 5 pero reemplazando el óxido de titanio anatasa Hombitan LC-S por óxido de titanio anatasa A-HRF comercializado por la sociedad HUNTSMAN, con la misma tasa media del 8%.

Las condiciones de síntesis son idénticas a las de los ejemplos 5 a 7. La duración de la policondensación es de 80 minutos. Se granula el polímero en las mismas condiciones que en el ejemplo 5.

Ejemplo 9

Se reproduce el ejemplo 5 pero reemplazando el óxido de titanio anatasa Hombitan LC-S por óxido de titanio anatasa A-PP2 comercializado por la sociedad HUNTSMAN, con la misma tasa media del 8%.

Las condiciones de síntesis son idénticas a las de los ejemplos 5 a 8. La duración de la policondensación es de 55 minutos. Se granula el polímero en las mismas condiciones que en el ejemplo 5.

Las características de los polímeros obtenidos se reúnen en la tabla III:

TABLA III

Ejemplo		5	6	7	8	9
Concentración media de óxido de titanio (*)		7,5%	7,8%	7,8%	8,0%	7,7%
Índice de viscosidad		66,7 ml/g	67,7 ml/g	70,4 ml/g	73,0 ml/g	66,7 ml/g
Coloración	L*	80,1	84,6	83,8	82,5	84,3
	a*	1,5	1,8	2,3	1,2	1,5
	b*	7,4	7,4	8,6	7,3	7,0
(*) Ésta concentración se determina por la medición de tasa de cenizas, mediante pirolisis de la composición a 800 - 850°C.						

ES 2 299 048 T3

Los resultados obtenidos en transmisión normal residual UV/visible según el método descrito para los ejemplos 1 a 4, se reúnen en la tabla IV:

TABLA IV

Ejemplo		5	6	7	8	9
Concentración media de óxido de titanio (*)		7,5%	7,8%	7,8%	8,0%	7,7%
Espesor de la película		300 μm	300 μm	310 μm	320 μm	300 μm
Umbral de corte		500 nm	410 nm	480 nm	490 nm	490 nm
Tasa de transmisión normal (%) a $\lambda =$	400 nm	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	500 nm	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02
	600 nm	0,05	0,09	0,06	0,055	0,055
	700 nm	0,09	0,13	0,10	0,095	0,095

Ejemplo 10

Este ejemplo describe la realización de preformas y de botellas, utilizando una composición según la invención obtenida mediante el mezclado de una mezcla madre a base de PET que contiene el 60% de óxido de titanio anatasa Hombitan LO-CR-SM (de SACHTLEBEN) con un polímero PET que contiene el 2,1% molar de motivos isoftálicos y cuyo índice de viscosidad es de 83 ml/g. La razón media de mezcla es del 13,3% de mezcla madre y el 86,7% de poliéster. Se mezclan los granúlos de mezcla madre y de resina de poliéster previamente de manera homogénea.

Se fabrican las preformas mediante la utilización de una prensa de inyección HUSKY LX 160T, que comprende un molde de doble impresión con un tornillo de 42 mm de diámetro.

Las preformas obtenidas tienen un cuello de 28 mm. El tiempo de ciclo es de 14,4 s.

Las condiciones de inyección son las siguientes:

- Perfil de temperatura de las zonas de fusión en el armazón que contiene el tornillo: 270°C-275°C-275°C-275°C-275°C-275°C-275°C-275°C
- Velocidad del tornillo: 44% de la velocidad máxima autorizada por la máquina.
- Perfil de temperatura de la cámara de inyección: 270°C-270°C-270°C
- Tiempo de inyección: 2,45 s
- Presión de inyección: 34 bar
- Temperatura del agua de refrigeración: entrada: 4,2°C

salida: 4,8°C

Las preformas obtenidas con una composición que contiene el 8% en peso de TiO_2 presentan un peso de 27,7 g.

Se soplan las preformas con una prensa de inyección SIDEC SBO 1 equipada con un molde para botella de 500 ml y dos hornos equipados con lámparas infrarrojas sucesivas para calentar la preforma según un perfil de calentamiento determinado. En los ensayos siguientes, no se ha utilizado el primer horno y los ajustes de las lámparas del segundo horno se indican en la tabla V a continuación.

ES 2 299 048 T3

Las condiciones de soplado puestas en práctica se indican en la tabla V:

TABLA V

5	Cadencia (botellas/hora)	1000
10	Potencia de las lámparas (segundo horno) (%)	10
		9
		8
		7
15		6
		5
		4
20		3
		2
25	1	
	Temperatura aparente de las preformas	101°C
30	Presiones	Presoplado
		Soplado
	Duración	Presoplado
		Soplado
35		Desgasificación
40		Tiempo de ciclo total

El espesor del cuerpo de las botellas obtenidas es de aproximadamente 350 μm .

Las transmisiones normales residuales UV/visible de las botellas obtenidas son las siguientes:

- Espesor de la pared: 345 μm
- Umbral de corte: 440 nm
- Transmisión normal residual
 - $\lambda = 400 \text{ nm}: < 0,01\%$
 - $\lambda = 500 \text{ nm}: 0,015\%$
 - $\lambda = 600 \text{ nm}: 0,03\%$
 - $\lambda = 700 \text{ nm}: 0,045\%$

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de fabricación de artículos monocapa, particularmente para el envasado o almacenamiento de materias, **caracterizado** porque consiste en dar forma a una composición que comprende una matriz de poliéster y:

- una única carga mineral opacificante que forma un pigmento blanco constituida por óxido de titanio o sulfuro de zinc, o
- 10 - una mezcla de cargas minerales opacificantes que forma un pigmento blanco constituida por óxido de titanio o sulfuro de zinc,

15 estando presente la carga mineral o la mezcla de cargas minerales en una concentración media comprendida entre el 4% y el 40% con respecto al peso total de la composición, presentando dichos artículos una tasa de transmisión normal de la luz inferior al 0,25%, para longitudes de onda comprendidas entre 350 y 550 nm y para un espesor de pared comprendido entre 0,2 mm y 0,6 mm.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el óxido de titanio se selecciona de entre los óxidos de titanio en forma de rutilo y/o los óxidos de titanio en forma de anatasa.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el óxido de titanio está en forma de partículas recubiertas por una o varias capas protectoras.

25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la concentración de carga opacificante está comprendida entre el 4 y el 20% en peso.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la tasa de transmisión de la luz es inferior al 0,1%.

30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el poliéster es un poli(tereftalato de etileno) o poli(naftalato de etileno) que comprende al menos el 92,5% en número de motivos recurrentes de tereftalato de etileno o naftalato de etileno.

35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la composición se obtiene mediante el mezclado de una resina de poliéster con una mezcla madre que comprende al menos el 30% en peso de carga mineral que forma el pigmento blanco.

40 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la mezcla madre comprende una resina de poliéster como matriz.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los artículos de envasado están en forma de película, piezas moldeadas, perfiles o cuerpos huecos obtenidos mediante moldeo por inyección, extrusión, pultrusión o soplado por inyección.

45 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque los cuerpos huecos son botellas obtenidas mediante soplado por inyección.

50 11. Artículos de envasado monocapa obtenidos mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes y que presentan una tasa de transmisión normal de la luz en el intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 350 y 550 nm, inferior al 0,25%, preferiblemente inferior al 0,1% para un espesor de pared comprendido entre 0,2 mm y 0,6 mm.

55 12. Artículo según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el artículo es una botella obtenida mediante soplado por inyección, presentando la pared del cuerpo de la botella una tasa de transmisión normal de la luz en el intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 350 y 550 nm, inferior al 0,25% para un espesor de pared comprendido entre 0,2 mm y 0,6 mm.

60 13. Uso de los artículos según la reivindicación 1,1 ó 12, para el almacenamiento de leche o de productos lácteos.

65

65