

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A I
	21 440.779	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	6-9-75	

PATENTE DE INVENCION

P.- 61.008

Docket No.  
R-13117

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
504.111	9-9-74	EE. UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B65D	

52 TITULO DE LA INVENCION

"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN ARTICULO DE MANUFACTURA QUE COMPRENDE UN RECIPIENTE"

71 SOLICITANTE (S)

OWENS-ILLINOIS, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Toledo, Ohio 43666, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)

Roger Rolland Rhoads

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

La presente invención se refiere a recipientes de envase como botellas y jarros, por ejemplo recipientes de vidrio, y más en particular se refiere a una mejora en envases del tipo en los que una porción de pared de un recipiente está provista, exterior y circunferencialmente, de un miembro celular termoplástico encogido por calor. La presente invención se dirige también a un método mejorado, para formar tales envases.

Recientemente la industria del envasado ha desarrollado con éxito un envase en el que en un recipiente tal como, por ejemplo, una botella o un jarro, que tiene una porción de borde superior que define una abertura de boca del mismo, y una porción inferior que define el fondo del mismo, y que comprende una pared tubular que une la porción de borde a la porción de fondo, se dispone, al menos a lo largo de una porción axial de la pared, un miembro encogido por calor, de un material termoplástico expandido o celular, en contacto ajustado circunferencial con la misma. Este miembro, que generalmente está en forma de un manguito, o tiene forma tubular, proporciona características excelentes al envase, y especialmente a un envase en el que el recipiente sea un recipiente de vidrio. Tales envases están descritos, por ejemplo, en la patente de los EE. UU. nº 3.760.968. Típi

camente, estos envases se producen formando primero un rollo continuo, película u hoja de un material termoplástico celular que se pueda encoger por calor, por un tratamiento usual, por ejemplo por un procedimiento de éxtrusión tal como un procedimiento de extrusión de burbuja soplada. El procedimiento se efectúa para proporcionar a la hoja una característica de encogimiento por calor, por una operación usual de estiramiento en la que el encogimiento principal, u orientación o estiramiento, tiene lugar a lo largo de la dirección de la máquina, y a lo largo de la dirección transversa o transversal solo tiene lugar un encogimiento secundario. A la hoja o rollo continuo se le da también, por enfriamiento con aire, una piel en cada superficie opuesta, de mayor densidad que la porción central o de núcleo de la trama celular, y la profundidad de la piel por un lado es al menos de aproximadamente 1,2 veces mayor que la profundidad por el otro lado; estas superficies son lisas, es decir, no son rugosas, hasta hacerse fibriladas. A esta hoja o rollo continuo se le puede proporcionar después, apropiadamente, una imagen decorativa, y luego se puede escindir la hoja a lo largo de la dirección de la máquina de extrusión, para proporcionar películas u hojas rectilíneas que luego se emplean para formar el envase. Estas hojas o películas rectilíneas se vuelven a cortar, y

luego se les da forma de un manguito, generalmente ci  
lindrico recto, siendo la dirección de la máquina de  
la operación anterior de dar forma la dirección cir-  
cunferencial, o radial, del manguito, y siendo la di-  
5      mensión axial del manguito la anterior dimensión trans  
versal o transversa. La razón de esto es proporcionar  
alrededor del recipiente un encogimiento circunferen-  
cial o radial más significativo que un encogimiento axial.  
Además, el manguito se forma de manera que el lado de ma-  
10      yor profundidad de piel sea la superficie interior. Típi-  
camente, se da a la hoja rectilínea la forma de un mangui-  
to poniéndola en contacto con un mandril, y los extremos  
opuestos de la hoja rectilínea se sueldan luego entre sí,  
tal como, por ejemplo, en relación de solapamiento, por  
15      uso de medios apropiados, por ejemplo un mecanismo de ca  
lor con compresión. Luego se pone el manguito en relación  
telescópica con el recipiente, y se pone en posición o si-  
túa alrededor de una porción de pared, y se encoge por ca-  
lor, para llevarle a un contacto de compresión, con ajuste  
20      anular, con la porción de pared de un recipiente. Por tan-  
to, tras el encogimiento por calor, el manguito se dispone  
circunferencialmente hacia fuera de la pared lateral anular  
del recipiente, y está en estado encogido por calor, dis-  
puesto en general al menos a lo largo de una porción de la  
25      dimensión axial de las paredes laterales. típicamente, cuan-

do se emplean recipientes que tienen un fondo rehundi-  
do, tal como un fondo cóncavo, el manguito encogido por  
calor incluye una porción anular inferior que se extien-  
de parcialmente hacia dentro al área rehundida del fon-  
do. Para más detalles en cuanto al método para formar  
tales recipientes cubiertos de plástico se puede hacer  
referencia a la patente de los EE. UU. n° 3.767.496, y  
también se puede hacer referencia a la patente de los  
EE. UU. n° 3.802.942, que expone un aparato adecuado pa-  
ra formar tales envases. Las tres patentes antes citadas  
se incorporan aquí por referencia.

Desde luego, el recipiente, además de tener  
el miembro encogido por calor en posición alrededor del  
mismo, puede estar provisto de materiales termoplásticos  
de revestimiento, en diversas y numerosas localizaciones  
del recipiente. Este concepto de emplear el miembro enco-  
gido por calor en combinación con diversos tipos y locali-  
zaciones de revestimientos polímeros está descrito en la  
solicitud de patente pendiente (lista del procurador  
G-12411) de los EE. UU. serie n° 372.156, presentada el  
21 de junio de 1973.

Los materiales cuyo empleo se enseña para for-  
mar la hoja o película rectilínea, a la que luego se da  
forma de manguito y la cual se encoge por calor, incluyen  
el policloruro de vinilo, polietileno, poliestireno, "co-

polímeros de monómeros de ácido carboxílico con estireno (vendidos bajo la marca registrada SURLYN)", ésteres de celulosa, por ejemplo propionato, butirato y acetato de celulosa, poliamidas y poliuretanos. Desde el punto de vista comercial, el material que ha resultado ser más adecuado hasta la fecha ha sido un material de poliestireno de uso general, con celdas cerradas. Sin embargo, desgraciadamente, este material de poliestireno celular posee ciertas deficiencias, entre las no menores de las cuales se incluyen la fragilidad, facilidad de desgarramiento, fractura relativamente fácil, mala retención del vidrio cuando se rompe un recipiente de vidrio, y susceptibilidad a mellarse, abollarse y escindirse. Cuando se considera el procedimiento total, en el que se incluye hender o cortar el material, este último problema, y la tendencia al desgarramiento, son desde luego muy significativos. Desde luego, estas deficiencias se reflejan en la aceptación por el consumidor, y también en economías para proporcionar los anteriores envases. Los otros materiales también poseen deficiencias. Por ejemplo, cuando se emplea un polietileno no celular, debido a su debilidad, se hallará que se encuentran dificultades para usar económicamente este material sobre el equipo expuesto en la patente incorporada de los EE. UU. nº 3.802.942. Desde el punto de vista práctico, las velocidades de producción se perjudican seriamente por empleo de tal polietileno no

celular. Además, el uso de un polietileno no celular requiere que el material esté fuertemente pigmentado, para obtener el grado de opacidad deseado, el cual grado de pigmentación lleva consigo, evidentemente, severas penalidades económicas. Análogamente, si se emplea un material de polietileno celular, también se encuentran dificultades; por ejemplo, es difícil proporcionar una superficie lisa que se pueda imprimir, sobre el polietileno celular. Además, un polietileno celular no tiene las características deseadas de retención del vidrio cuando se rompe el envase final que incluye un recipiente de vidrio.

Así, se verá que existe un problema en la técnica antes mencionada, y que existe la necesidad de proporcionar un miembro de manguito que tenga excelentes propiedades, incluyendo, por ejemplo, la facilidad de imprimir, buena flexibilidad, falta de fragilidad indeseable, buena resistencia a la fractura, buena retención del vidrio, buena resistencia al mellado, a la abolladura y a la escisión, buena resistencia en fundido, buenas características de manipulación, buenas características de retención del vidrio cuando en el envase final se incluye un recipiente de vidrio que se rompe accidentalmente y que no necesite estar fuertemente pigmentado para producir la opacidad necesaria. Según la presente invención se proporciona una me

jora respecto al miembro de manguito y se resuelve el problema de la técnica anterior. Es decir, la presente invención satisface una necesidad de la técnica, para proporcionar un miembro de manguito que tiene el equilibrio de propiedades necesario.

Así, según una característica de la invención, se proporciona una mejora en artículos de manufactura constituidos por un recipiente que tiene un borde anular que define una abertura de boca en un extremo del mismo, un extremo inferior que proporciona el fondo del mismo, y una pared anular interpuesta entre el borde y el extremo inferior, y que comprende además un manguito polímero, encogido por calor, dispuesto circunferencialmente hacia fuera de dicha pared, al menos a lo largo de una porción axial de la misma y en contacto de ajuste con ella.

Según otra característica de la invención, se proporciona una mejora en métodos para producir artículos de manufactura, donde se da a una hoja polímera que se puede encoger por calor la forma de un manguito que tiene una orientación principal o característica de encogimiento por calor circunferencialmente en el manguito, y donde el manguito está situado telescópicamente alrededor de la pared lateral del recipiente, y se encoge por calor en contacto de ajuste con la pared lateral.

La mejora en el método y artículo antes indicados estriba esencialmente en emplear una hoja polímera que se puede encoger por calor, y manguito, que es de una estructura compuesta que tiene una capa de un polímero de celdas cerradas, predominantemente de olefina, adherida a una capa de un polímero no celular, predominantemente de olefina, donde la capa celular está en, y está destinada a, contacto con la pared del recipiente, y la capa no celular está dispuesta hacia fuera del material celular, y tiene una superficie dispuesta o expuesta exteriormente lisa, brillante, no fibrilada.

En una variante de la mejora del invento, la capa no celular, es la que está en, y destinada a, contacto con la pared del recipiente y la capa celular es la que está dispuesta hacia fuera del material no celular, y tiene una superficie dispuesta o expuesta exteriormente lisa, brillante, no fibrilada. Es decir, en esta variante, la capa no celular está dispuesta en posición intermedia entre la pared lateral y dicha capa celular.

Un envase mejorado, de la presente invención está ejemplificado en la Figura 1, que es una vista en alzado vertical en sección. El envase está constituido por un recipiente 10 y un manguito encogido por calor,

de estructura compuesta, designado en general 12. El  
recipiente 10 incluye un borde 14 superior que define  
una abertura 16 de boca del recipiente, y además inclu  
ye un extremo inferior o fondo 18 y una pared 20 late-  
5 ral anular interpuesta entre el borde 14 y el extremo  
inferior 18. Desde luego, el recipiente puede tener  
cualquier configuración y ser de cualquier material, pe-  
ro, tal como se expone en los dibujos, está ejemplifica-  
do como un recipiente de vidrio. El envase final, desde  
10 luego, incluirá medios de cierre (que no se muestran) pa-  
ra cerrar la abertura 16 de boca. El manguito 12 políme-  
ro compuesto está dispuesto circunferencialmente hacia  
fuera de la pared 20, en contacto de ajuste, con encogi-  
miento por calor, con ella. El manguito 12 compuesto, co-  
15 mo se indica, es una estructura en dos capas, siendo la  
primera capa 22 un material polímero de estructura de cel-  
das cerradas en contacto con la pared 20, y la segunda ca-  
pa 24, que es de un material polímero no expandido o no  
celular, está dispuesta hacia fuera respecto a la capa 22  
20 celular, y en contacto de adhesión con ella. La Figura 1  
ejemplifica también un envase en el que el extremo infe-  
rior 18 del recipiente 10 está rehundido, es decir, posee  
un fondo inferior cóncavo, incluyendo el manguito 12 una  
porción anular inferior que se extiende parcialmente ha-  
25 cia dentro, en el área rehundida del fondo. Preferiblemen

te, la capa 22 celular es un polietileno con celdas cerradas, y la capa 24 no celular es también polietileno.

En la variante antes mencionada, la primera capa 22 es de un material polímero de estructura no expandida o no celular en contacto con la pared 20 e in-terpuesta entre dicha pared 20 y la segunda capa 24; la capa 24 es de un material polímero expandido o con estruc-tura de celdas cerradas, y está dispuesta hacia fuera res-pecto a la capa 22 no celular, y en contacto de adhesión con ella. En este caso, la capa 22 no celular es un poli-etileno de celdas cerradas.

Los materiales polímeros respectiva e independientemente considerados para la capa 22 celular o no ce-lular y capa 24 no celular o celular son predominantemente polímeros de olefina; es decir, cada una de esas capas polímeras tendrá como resto polímero predominante un poli-mero de una olefina, preferiblemente una olefina que ten-ga 2-4 átomos de carbono, o mezclas de ellas; p.ej., el resto predominante será un polímero de eteno, propeno, bu-teno tal como buteno-1, o mezclas de ellos, más comúnmente denominado polímero de etileno, propileno o butileno. Esto incluye homopolímeros, copolímeros de estas olefinas con otros monómeros monoetilénicamente insaturados copoli-merizables donde la copolimerización es tal que su resto en el copolímero final, es decir, el resto de etileno,

propileno o butileno, sea al menos aproximadamente 60% en peso, y mezclas o conjuntos de polímero donde la mezcla de polímero resultante tenga al menos aproximadamente 60% en peso de un resto de olefina polimerizada, p.ej., al menos aproximadamente 60% de un resto de etileno en la mezcla. Las cantidades secundarias, es decir, menores que aproximadamente 40%, del otro resto de material empleado son tales que suplementan y complementan las propiedades básicas del polímero de olefina, y ello es válido aunque se introduzcan otros restos mediante una mezcla o conjunto de polímeros o mediante un monómero copolimerizado. Estos otros restos, ya sean suministrados por mezcla de otro polímero con una olefina homopolimerizada, p.ej. eteno homopolimerizado (homopolímero de etileno), o por copolimerización con ella, no deben ser tales que interfieran significativamente con las características del polímero de olefina básico de poder formar espuma, ser soldado por calor, ser encogido por calor y ser extruído, y deben ser compatibles, es decir, miscibles con él. Son ejemplos de homopolímeros de olefina los homopolímeros de etileno, propileno y butileno, siendo especialmente preferido el primero, y las mezclas de esos homopolímeros. De paso, cuando se usa la terminología polietileno, polipropileno y polibutileno, con esto se consideran no solo los homopolímeros estrictos, si

no también aquellos materiales reconocidos y vendidos comercialmente bajo esos nombres, aún cuando esos materiales, estricta y técnicamente, puedan ser considerados por algunos como mezcla o copolímero, ya que en los materiales pueden estar incluidas pequeñas cantidades, típicamente menores que aproximadamente 5%, p.ej. 0,5-3% en peso, de otro resto polímero. Por ejemplo, el polietileno se vende y reconoce por ese nombre aunque, de hecho, pueda ser producido por copolimerización con 1-2 por ciento en peso de hexeno, o butadieno, o pueda mostrar por análisis varios tantos por ciento, p.ej. 3-5%, de resto acetato de vinilo; sin embargo, para fines prácticos estos materiales consisten esencialmente en polietileno. Dadas las anteriores guías, los expertos en la técnica elegirán rutinariamente el monómero o monómeros monoetilénicamente insaturados copolimerizables apropiados, que se copolimerizarán con las anteriores olefinas para uso en la presente. Así, los ejemplos de comonómeros, especialmente respecto a la copolimerización con eteno para formar un copolímero de etileno, incluyen los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, ácidos carboxílicos alfa-beta-monoetilénicamente insaturados. Son ejemplos de ésteres vinílicos muy preferidos de ácidos carboxílicos saturados aquellos en los que el resto de ácido carboxílico con-

tiene de 2 a 4 átomos de carbono, siendo especialmen-  
te muy preferido el acetato de vinilo; cuando se usan  
estos comonomeros será deseable emplearlos en cantidad  
tal que el resto del copolímero resultante tenga menos  
5 de aproximadamente 15% en peso, de preferencia menos  
que aproximadamente 10%, por ejemplo aproximadamente 2  
a aproximadamente 8 por ciento en peso, del éster viní-  
lico, siendo el resto, p.ej. al menos aproximadamente  
85%, y de preferencia al menos 90%, sustancialmente res-  
10 tos de etileno polimerizados o restos de olefina polime-  
rizados. Son ejemplos de los ácidos carboxílicos alfa-  
beta-monoetilénicamente insaturados comonomeros aquellos  
ácidos que tienen 3 a 5 átomos de carbono, por ejemplo,  
el ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido etacrílico,  
15 siendo la cantidad de este comonomero tal que el copolí-  
mero resultante tenga descablemente menos que aproxima-  
mente 35 por ciento en peso, de preferencia menos que  
aproximadamente 20%, y más adecuadamente aproximadamente  
10 a aproximadamente 15 por ciento en peso, de restos de  
20 esos ácidos, y siendo el resto, descablemente al menos  
aproximadamente 65%, de preferencia al menos aproxima-  
mente 80%, restos de una olefina, p.ej. restos de etileno.  
Son ejemplos de los ésteres alcohólicos de ácidos carboxí-  
licos alfa-beta-monoetilénicamente insaturados aquéllos  
25 en los que el resto ácido incluye 3 a 5 átomos de carbo-

no, tal como, por ejemplo, los restos de ácido acrílico, metacrílico y etacrílico, y en los que el resto alcohilo contiene 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo y propilo, siendo especialmente preferido un copo-  
5 límero de etileno-acrilato de etilo; preferiblemente, la cantidad de este comonomero será tal que el resto de és- ter alcohílico de ácido alfa-beta-monoetilénicamente in- saturado en el copolímero será menor que aproximadamente 25% en peso, deseablemente menor que aproximadamente 20%  
10 en peso, y muy adecuadamente de aproximadamente 12 a apro- ximadamente 18% en peso, siendo lo demás los restos de una olefina polimerizada, p.ej. al menos aproximadamente 75% de etileno, deseablemente al menos aproximadamente 80%. Las mezclas o conjuntos adecuados que se pueden em-  
15 plear son mezclas de los homopolímeros de olefina antes mencionados con copolímeros de cualquiera de esas olefi- nas y materiales tales como ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, ácidos carboxílicos alfa-beta-mono- etilénicamente insaturados, y ésteres alcohólicos de áci-  
20 dos carboxílicos alfa-beta-monoetilénicamente insaturados. Estos copolímeros usados para mezcla pueden incluir una gama mayor de la cantidad de comonomero polimerizada con la olefina, pero generalmente, cuando estos copolímeros se mezclan con el homopolímero de olefina, el resto de  
25 olefina polimerizada (incluyendo los restos suministrados

por el homopolímero y los restos suministrados en el copolímero) en la mezcla o conjunto de polímero será en general al menos aproximadamente 60% en peso, y más descablenente las mezclas tendrán al fin las cantidades inmediatamente antes indicadas respecto a la discusión del uso de un copolímero por sí mismo. Es decir, si un homopolímero de olefina, p.ej. homopolímero de etileno, se mezcla con un copolímero de una olefina y un éster vinílico de un ácido carboxílico saturado, p.ej. un copolímero de etileno-acetato de vinilo, el resto de la mezcla tendrá al menos aproximadamente 85 por ciento en peso, de preferencia al menos aproximadamente 90%, p.ej. aproximadamente 92 a aproximadamente 98%, de un polímero de olefina, y menos de aproximadamente 15%, de preferencia menos de aproximadamente 10%, p.ej. aproximadamente 2 a aproximadamente 8%, de un éster vinílico de un ácido carboxílico saturado. Análogamente, el resto de polímero de olefina será al menos aproximadamente 65 por ciento en peso, de preferencia al menos aproximadamente 80%, p.ej. aproximadamente 85 a aproximadamente 90%, y el resto de ácido carboxílico alfa-beta-monoetilénicamente insaturado será menos de aproximadamente 35 por ciento en peso, de preferencia menos de aproximadamente 20%, p.ej. 10-15%, en una mezcla de un homopolímero de olefina con un copolímero de una olefina y tal ácido. Una mezcla de

un homopolímero de olefina con un copolímero de una olefina y un éster alcohólico de un ácido carboxílico alfa-beta monoetilénicamente insaturado mostrará deseablemente un resto de polímero de olefina de al menos aproximadamente 75 por ciento en peso, de preferencia al menos aproximadamente 80%, p.ej. aproximadamente 82 a aproximadamente 88%, y menos de aproximadamente 25%, de preferencia menos de aproximadamente 20%, de un resto de éster alcohólico de ácido carboxílico alfa-beta monoetilénicamente insaturado; los restos preferidos serán acrilato de etilo y etileno (suministrados mediante el homopolímero y el copolímero).

Lo que antecede describe en general la composición de la porción polímera de la capa 22 celular o no celular y capa 24 no celular o celular, entendiéndose que las capas no necesitan ser de la misma composición polímera. Desde luego, será evidente que puede haber coadyuvantes adecuados presentes en esas capas, si se desea. Así, por ejemplo, además del material polímero, las capas respectivas pueden incluir pigmentos, estabilizadores y similares. Generalmente se obtendrán resultados excelentes eligiendo una composición polímera, para la capa celular 22 o 24, que tenga un índice de fluidez o índice de flujo de menos de 5, por ejemplo entre aproximadamente 0,1 y 5, y más deseablemente aproximadamente 0,2 a 1, y el material

polímero elegido para la capa no celular 24 o 22 tendrá un índice de fluidez o índice de flujo de menos de aproximadamente 10. El material preferido para tanto la capa celular como la capa no celular es polietileno, que incluye polietileno de baja densidad, por ejemplo polietileno que tiene una densidad menor que 0,925 gramos/cc, generalmente comprendida entre aproximadamente 0,910 y aproximadamente 0,925; polietileno de alta densidad, por ejemplo el que tiene una densidad mayor que aproximadamente 0,941, típicamente de aproximadamente 0,941 a aproximadamente 0,965; polietileno de densidad media; y mezclas de ellos.

Como se ha indicado anteriormente, la presente invención se dirige a una mejora de los envases antes descritos, donde, en la producción de esos envases, se prepara primero una hoja o película que se puede encoger por calor, que se corta y escinde apropiadamente y a la que se da forma de hojas rectilíneas, a las que luego se da forma de manguito o miembro tubular que se puede encoger por calor, que luego se sitúa telescópicamente alrededor del recipiente, para producir el envase final. Aunque una hoja o película de material de partida de la estructura compuesta para uso en la presente se puede formar por diversas técnicas, se prefiere generalmente emplear la tecnología de extrusión. Esta tecnología de extrusión puede

tomar cualquiera de dos formas usuales, una de las cuales es el revestimiento por extrusión, y la otra de las cuales es el uso de tecnología de coextrusión. Sin embargo, esta última técnica se prefiere mucho en particular, debido a la aparente capacidad para formar estructuras compuestas de menos densidad. En la técnica de coextrusión, aunque se puede emplear una boquilla escindida, la práctica preferida es emplear una boquilla de extrusión que posea una abertura circular anular, y la estructura compuesta se forma inicialmente con una forma tubular, por lo que se denomina en la técnica una técnica de "burbuja soplada". Estos tipos de boquillas de coextrusión están ampliamente disponibles comercialmente, y un ejemplo de boquilla es la expuesta en SPE Journal, noviembre 1969, vol. 25, página 20, titulado "Co-Extrusión of Blown Film Laminates" (Coextrusión de estratificados de película soplada). En esta técnica conocida de coextrusión, la abertura circular se alimenta con dos extrusores independientes, y en este caso concreto el extrusor que suministra el material que puede formar espuma, destinado a formar la capa celular 22 o 24, alimentará preferiblemente a la boquilla de manera que este material forme la porción interior de la extrusión tubular; el extrusor que alimenta el material destinado a formar la capa 24 o 22 no celular alimentará preferiblemente a la boquilla de manera que

forme la porción exterior de la forma tubular. El miembro tubular que sale del extrusor se sopla a burbuja por técnicas usuales de formación de "burbuja", incluyendo enfriamiento con aire de la superficie exterior de la misma, y luego es arrastrado por la holgura entre dos rodillos yuxtapuestos, en la que el miembro tubular se comprime formando un tubo aplastado. Como es bien sabido, tiene lugar la formación de espuma, y se obtiene la estructura celular, justamente según sale el extruido de la boquilla. Este tubo aplastado se pone luego en contacto con cuchillas de corte que escinden el miembro tubular aplastado a lo largo de sus bordes (dirección de la máquina), de manera que se forma una hoja o película de anchura sustancialmente uniforme; esta hoja o película, que en este punto es realmente una hoja de dos estructuras compuestas superpuestas, para uso en la presente, se divide en dos hojas independientes y se arrolla sobre bobinas de arrollamiento independientes, lo que proporciona el material de partida para la estructura compuesta que se puede encoger por calor, para uso en la presente invención. En la medida en que la hoja o película de la estructura compuesta haya de poseer características de poder encoger por calor, el encogimiento apropiado por calor en la dirección de la máquina de extrusión, que preferiblemente es una cantidad principal, y mayor que el encogimiento por calor en la di-

rección transversal, está proporcionado primordialmente por el ímpetu de la velocidad de arrastre del tubo aplastado por la holgura entre los rodillos, y por el uso de aire de enfriamiento sobre el exterior de la burbuja, y el encogimiento en la dirección transversal, que es menor que el encogimiento en la dirección de la máquina, está proporcionado primordialmente por el aire interior empleado para formar la burbuja y el aire de enfriamiento exterior. Desde luego, esto es conocido para la formación de películas que se pueden encoger por calor.

Desde luego, el material introducido o cargado en el extrusor destinado a suministrar el material que puede formar espuma, es decir, la composición que forma celdas, incluirá cantidades eficaces para formación de espuma de agentes de formación de espuma o soplado, ya sea con o sin formadores de núcleos. El agente de formación de espuma puede ser cualquiera de las clases usualmente reconocidas de agentes de formación de espuma, es decir, agentes de formación de espuma físicos o agentes de formación de espuma químicos, más comúnmente denominados agentes de soplado químicos. Son ejemplos de los agentes de formación de espuma o de soplado físicos los alcanos, tales como, por ejemplo, pentano, hexano y heptano, y materiales halogenados tales como cloruro de me-

tilo, cloruro de metileno, tricloroetileno, dicloroetano, diclorotetrafluoroetano, triclorofluorometano, triclorotrifluoroetano, diclorodifluorometano, y similares. Si se desea, junto con el agente de formación de espuma físico se pueden emplear formadores de núcleos usuales, tales como, por ejemplo, una mezcla de bicarbonato sódico y ácido cítrico. Sin embargo, preferiblemente, el agente de formación de espuma o de soplado empleado será un agente de soplado químico. En general, en la formación de la capa expandida o con celdas cerradas se obtendrán resultados muy deseables siguiendo las enseñanzas de la patente de los EE. UU. nº 3.502.754, es decir, usando dos agentes de soplado químicos, uno de los cuales es un agente de formación de espuma y el otro de los cuales es un agente de formación de núcleos. Se obtendrán resultados particularmente buenos empleando aproximadamente 0,3 a 0,4% en peso de azodicarbonamida como agente de formación de núcleos, y aproximadamente 1% de N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida como agente de formación de espuma, cuando se consideran esos dos materiales junto con la resina, o polímero, cargada en el extrusor como constituyentes de un 100% de carga del extrusor. Otro sistema adecuado es usar aproximadamente 0,6% de azodicarbonamida y aproximadamente 0,3% de p,p'-oxibis (bencenosulfonilhidrazida). Desde luego, será evidente que se pueden emplear análogamente otros agentes de formación

de espuma químicos. Son ejemplos de estos otros materiales los compuestos azoicos, compuestos N-nitroso y las sulfonil hidrazidas. Así, entre los ejemplos de agentes de soplado químicos adecuados se incluyen: azodicarbonamida (1,1'-azobisformamida), azobis(isobutironitrilo), diazoaminobenceno, N,N'-dinetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, N,N'-dinitrosopentametilentetramina, bencenosulfonilhidrazida, p-toluensulfonilhidrazida, difenilsulfon-3,3'-disulfonilhidrazida, y p,p'-oxibisbencenosulfonilhidrazida, que son bien conocidos y de los que se dispone en el comercio, todos los cuales se usan en cantidades eficaces para formación de espuma, pero generalmente menores que aproximadamente 2% en peso. Por ejemplo, se pueden obtener resultados satisfactorios usando aproximadamente 0,5% a aproximadamente 1% en peso de azodicarbonamida.

El material de partida arrollado de la estructura compuesta que se puede encoger por calor, de capa 22 o 24 de celdas cerradas y capa 24 o 22 no celular que está en contacto de adhesión con la capa 22 o 24, se usa luego de la manera que se enseña en las patentes incorporadas de los EE. UU. nº 3.767.496, nº 3.802.942 y nº 3.760.968. Es decir, preferiblemente el material de partida arrollado se decora primero, aplicando la decoración sobre la capa 24 o 22 no celular por técnicas usuales, y el material de partida arrollado resultante se escinde luego a lo largo de la dirección

de la máquina, para formar tiras de la estructura compues-  
ta. Estas tiras se vuelven a cortar o escindir, a su vez,  
a lo largo de la dirección transversal, y se les dan for-  
mas generalmente cilíndricas, tales como manguitos o miem-  
5 bros tubulares para utilización final en la presente. Es-  
tos manguitos se forman de tal manera que el encogimiento  
principal será en la dirección circunferencial o radial  
del manguito, y el encogimiento secundario por calor será  
en la dirección axial del manguito. Es decir, el manguito  
10 estará formado de tal manera que la dirección de la máqui-  
na de extrusión se convertirá ahora en la dirección circun-  
ferencial o radial del manguito, y la dirección transver-  
sal a la extrusión se convertirá ahora en la dirección  
axial del manguito. Para proporcionar resultados extremada-  
15 mente deseables, el encogimiento por calor en la dirección  
de la máquina será del orden de al menos aproximadamente  
50%, y el encogimiento por calor en la dirección transver-  
sal o dirección transversa será del orden de aproximadamen-  
te 20% o menos. El encogimiento en la dirección de la máqui-  
20 na está proporcionado primordialmente y controlado por la  
velocidad de arrastre en la holgura entre los dos rodillos  
yuxtapuestos, y por el aire de enfriamiento aplicado al ex-  
terior de la burbuja. El encogimiento por calor en la direc-  
ción de la máquina apropiado se puede proporcionar simple-  
25 mente proporcionando una velocidad lineal en la dirección

de la máquina, en la holgura entre los rodillos, en proporción de al menos aproximadamente 2:1, y preferiblemente al menos aproximadamente 3:1, en relación a la velocidad lineal del extruido justamente según sale de la boquilla. Como es bien sabido, el encogimiento en la dirección transversal, en una técnica de "burbuja soplada", está proporcionado primordialmente por el aire interior empleado para soplar la burbuja y por el aire de enfriamiento exterior. Para proporcionar la característica deseada de encogimiento por calor en la dirección transversal se preferirá usar una proporción de soplado (diámetro de la burbuja dividido por el diámetro de la boquilla) de aproximadamente 2:1 o menos. Los caudales respectivos se ajustarán rutinariamente para producir una capa 24 o 22 no celular que tenga un espesor preferiblemente del orden de aproximadamente 254 a aproximadamente 762 micras, ajustándose análogamente el procedimiento de manera que la densidad de la capa 22 o 24 celular esté comprendida entre aproximadamente 162 a aproximadamente 567 kilogramos por metro cúbico, y preferiblemente menos que 486. El manguito o miembro tubular se forma a partir de la hoja o película de material compuesto de manera usual, pero se prefiere llevar a contacto las extremidades longitudinales de la hoja, tal como, por ejemplo, por arrollamiento alrededor de un mandril, y soldar luego estas extremidades entre sí en la dirección axial. Prefe-

riblemente, estas extremidades longitudinales se ponen en relación de solapamiento, y luego se sueldan por calor, por contacto con una barra o alambre calentado eléctricamente o de otra forma apropiada. Desde luego, como se indica en los dibujos, el manguito se formará de manera que la capa celular esté dispuesta hacia dentro del manguito, y la capa no celular estará dispuesta hacia fuera. El miembro de manguito se caracterizará por tener una superficie exterior lisa, no fibrilada, en general brillante, sobre la capa 24 o 22 no celular, y la capa celular se caracterizará por tener una estructura de celdas cerradas, teniendo generalmente en ella huecos uniformes y pequeños. El miembro de manguito se sitúa luego telescópicamente alrededor de la pared 20 de un recipiente 10, estando la capa de celdas cerradas adyacente a la superficie de la pared del recipiente, y estando la capa no celular dispuesta hacia fuera respecto a ella. Subsiguientemente se emplean técnicas usuales de calentamiento, por ejemplo calentamiento suficiente en un horno durante un cierto tiempo y a una cierta temperatura, para permitir que el miembro de manguito que se puede encoger por calor se encoja y contraiga hasta contacto de ajuste con la superficie de la pared del recipiente. Si el recipiente es del tipo expuesto en general en el dibujo, es decir, posee un fondo rehundido, al poner el manguito en localización

telescópica con la pared lateral la porción inferior del manguito estará dispuesta por debajo de la extremidad más baja del recipiente; al encoger por calor, el manguito será llevado no solo a contacto de ajuste con la superficie de la pared, sino que la porción inferior del manguito se encogerá de manera que se extiende hacia dentro en el fondo rehundido del recipiente. El tamaño del manguito que se emplea variará, desde luego, con la aplicación específica, pero en general se puede decir que el manguito estará formado de manera que su diámetro, en el estado en que puede encoger por calor, será del orden de aproximadamente 0,381-1,270 mm mayor que el diámetro del recipiente implicado.

Aunque lo que antecede describe la presente invención con suficiente detalle para permitir que los expertos en la técnica la hagan y la usen, y comprende los mejores modos considerados en la práctica de la invención, sigue de todas formas un ejemplo general que debe permitir aún más claramente que los expertos en la técnica hagan y usen la presente invención.

Primero se manufacturó una hoja de la estructura compuesta contemplada para uso en la presente, usando una técnica de coextrusión de "burbuja soplada". Las capas celular y no celular de la estructura compuesta eran polietileno de baja densidad. El extrusor que alimentaba el

material polímero destinado a formar la capa celular alimentaba a la boquilla de extrusión de manera que formase la capa interior del miembro tubular resultante; este extrusor se cargó con polietileno de baja densidad tal como el manufacturado por U.S. Industrial Company (U.S.I.) bajo su designación NA-289, y la carga comprendía análogamente aproximadamente 0,75% en peso de azodicarbonamida como agente de formación de espuma. El extrusor destinado a suministrar el material para formar la capa no celular alimentaba a la boquilla de coextrusión de manera que formase la superficie exterior del miembro tubular extruido resultante; el extrusor se cargó con el mismo polietileno, y la carga a este extrusor comprendía también como coadyuvante aproximadamente 2% de pigmento blanco. Aunque se pueden emplear diversas temperaturas en los respectivos extrusores, se obtendrán buenos resultados empleando temperaturas comprendidas entre 138°C y aproximadamente 154°C en el extrusor que suministra la composición que forma celdas, y aproximadamente 118°C a aproximadamente 149°C en el extrusor que suministra la composición que no forma celdas. El extruido salía de la boquilla de coextrusión como miembro tubular, que luego se sopló a una burbuja usando una proporción de soplado (diámetro de la burbuja frente al diámetro de la boquilla circular) de aproximadamente 1,5:1.

También se sopló aire de enfriamiento sobre la superficie exterior de la burbuja. Esta burbuja se comprimió luego a un tubo aplastado, por paso por la holgura entre dos rodillos yuxtapuestos, haciéndose girar los rodillos a una velocidad suficiente, en relación a la velocidad del material que salía del extrusor, de manera que se proporcionase un encogimiento por calor, en la dirección de la máquina de extrusión, entre aproximadamente 50 y aproximadamente 70%; la anterior proporción de soplado dió como resultado un encogimiento por calor en la dirección transversal o transversa del orden de aproximadamente 10 a 20%. El tubo aplastado se cortó luego a lo largo de sus bordes, y en la dirección de la máquina, para producir dos estructuras compuestas superpuestas, las cuales estructuras se arrollaron luego independientemente sobre ruedas de arrollamiento independientes. Este material de partida enrollado se decoró luego, a su vez, por técnicas usuales, aplicándose la decoración a la capa no celular, y el material decorado, a su vez, se volvió a escindir en la dirección de la máquina, para proporcionar tiras de una estructura compuesta que se puede encoger por calor, en la que la capa celular tenía estructura de celdas cerradas y en contacto de adhesión con esta capa celular estaba la capa no celular, con una superficie lisa, brillante, no fibrilada. El espesor total de esta estructura compuesta

era aproximadamente 368 micras, la densidad era aproximadamente 567 ó 583 kilogramos por metro cúbico, y el recuento de celdas en la capa de celdas cerradas era del orden de aproximadamente cien mil a aproximadamente cinco millones de celdas por centímetro cúbico. Las tiras antes producidas se volvieron a escindir luego, esta vez a lo largo de la dirección transversal a la de formación, y se arrollaron alrededor de un mandril de forma cilíndrica, poniéndose las extremidades longitudinales del material en contacto de solapamiento entre sí, y luego se soldaron por calor en relación de solapamiento, por contacto con una barra calentada eléctricamente. La formación de este manguito se hizo de tal modo que la capa celular está dispuesta hacia dentro del manguito, la capa no celular está dispuesta hacia fuera, y la dirección principal de encogimiento (antes la dirección de la máquina) estaba en dirección circunferencial, o radial, del manguito, y la dirección secundaria de encogimiento (antes la dirección transversal o transversa de la hoja) estaba en la dirección axial del manguito. La formación del manguito y la formación del envase se pueden hacer en general siguiendo las exposiciones de las patentes de los EE. UU. nº 3.767.496 y 3.802.942. El miembro de manguito, desde debajo de un recipiente de vidrio del tipo ilustrado en los dibujos, se situó luego telescópicamente alrededor de la pared late-

5                   ral del recipiente, estando una porción, es decir, apro-  
simadamente los 13 mm inferiores del manguito, dispuesta  
por debajo de la extremidad más baja del recipiente. El  
recipiente había sido precalentado a una temperatura de  
aproximadamente 116°C, y con la situación telescópica del  
10                   manguito alrededor del recipiente tuvo lugar un encogimien-  
to inicial por calor, adoptando el manguito una configura-  
ción en forma de huevo que le mantuvo en su lugar sobre el  
recipiente. El diámetro interior del manguito se había di-  
mensionado para que fuese del orden de aproximadamente  
0,79 mm mayor que el diámetro del recipiente. El recipien-  
te, con el manguito, ahora en forma de huevo, sobre él, se  
puso luego en un túnel de calentamiento mantenido a apro-  
ximadamente 288°C, durante un periodo de aproximadamente  
15                   15 segundos, con lo que resultó el encogimiento final, en  
el que el manguito se llevó a contacto de ajuste con la  
superficie de la pared del recipiente, y la porción infe-  
rior del manguito se encogió de manera que se extendió ha-  
cia dentro en el fondo rehundido del recipiente. El artí-  
culo resultante, con la estructura compuesta sobre él, po-  
20                   seía una superficie exterior estéticamente muy agradable,  
brillante, lisa, y la adhesión entre las dos capas era ex-  
celente. Se observó que las dificultades de escisión y des-  
garramiento se aliviaban significativamente, y el miembro  
25                   de manguito presentó excelente resistencia al mellado y

al abollamiento, mostró unas características excelentes de retención del vidrio al romperse la botella, era muy opaco, era muy flexible, y demostró poseer todas las propiedades necesarias.

5

Aunque lo que antecede expone la presente invención, será evidente que son posibles modificaciones que no salen del espíritu y ámbito de esta invención. En las reivindicaciones que siguen, la referencia a la composición de las respectivas capas celular y no celular se hace solo al material polímero. Entendiéndose, desde luego, que en las respectivas capas se pueden incluir coadyuvantes adecuado.

10

#### REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Perfeccionamientos introducidos en un artículo de manufactura que comprende un recipiente que tiene un borde anular que define una abertura de boca en un extremo del mismo, un extremo inferior que proporciona un fondo del mismo, y una pared circunferencial in

25

26.2.77

terpuesta entre dicho borde y dicho extremo inferior, y que comprende además un manguito polímero encogido por calor, dispuesto circunferencialmente hacia fuera de dicha pared y en contacto de ajuste con ella, según los cuales dicho manguito polímero es una estructura compuesta de una capa polímera de celdas cerradas, siendo dicha capa polímera predominantemente un polímero de una olefina que tiene 2-4 átomos de carbono, y una capa polímera no celular, siendo dicha última capa polímera predominantemente un polímero de una olefina que tiene 2-4 átomos de carbono, estando dispuesta dicha capa no celular hacia fuera de dicha capa celular, y en contacto de adherencia con la misma o bien en posición intermedia entre dicha capa celular y dicha pared.

2a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1a, según los cuales dicha estructura compuesta del manguito comprende una capa de polietileno de celdas cerradas y una capa de polietileno no celular.

3a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 2a, según los cuales dicho manguito tiene una densidad de aproximadamente 162 a aproximadamente 648 kilogramos por metro cúbico, y un espesor de aproximadamente 267 a aproximadamente 864 micras.

4a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1a, según los cuales dicha capa polímera celular consiste esencialmente en un homopolímero de etileno.

leno y un copolímero de etileno con un éster vinílico de un ácido carboxílico saturado, y dicho resto de éster vinílico de un ácido carboxílico saturado, de dicha capa polimera celular, constituye menos de aproximadamente 15 por ciento en peso, y el resto de etileno constituye más de aproximadamente 85 por ciento en peso.

5a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 4a, según los cuales dicho éster vinílico es acetato de vinilo.

6a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 5a, según los cuales el resto de dicho acetato de vinilo en dicha capa celular constituye menos de aproximadamente 10% en peso.

7a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 6a, según los cuales dicha capa polimera celular consiste esencialmente en polietileno.

8a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1a, según los cuales dicha capa polimera celular consiste esencialmente en un homopolímero de etileno y un copolímero de etileno y un ácido carboxílico, alfa-beta-monoetilénicamente insaturado, donde el resto de etileno de la capa celular constituye al menos aproximadamente 65 por ciento en peso, y donde el resto de ácido carboxílico alfa-beta-monoetilénicamente insaturado de dicha capa celular constituye menos de aproximadamente 35 por ciento en peso.

5 9a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1a, según los cuales dicha capa polímera celular consiste esencialmente en un homopolímero de etileno y un copolímero de etileno y un éster alcohólico de un ácido carboxílico alfa-beta-monoetilénicamente insaturado, donde el resto de etileno de dicha capa celular constituye al menos aproximadamente 75 por ciento en peso, y donde el resto del éster alcohólico de un ácido carboxílico alfa-beta-monoetilénicamente insaturado en dicha capa celular constituye menos de aproximadamente 25 por ciento en peso.

10 10a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1a, según los cuales al menos una de dichas capas consiste esencialmente en polipropileno.

15 11a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1a, según los cuales al menos una de dichas capas consiste esencialmente en polibutileno.

20 12a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1a, según los cuales al menos una de dichas capas es un copolímero que tiene restos de etileno y restos de un éster vinílico de un ácido carboxílico saturado, donde el primer resto constituye al menos aproximadamente 85 por ciento en peso, y el último constituye menos de aproximadamente 15% en peso.

25 13a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la

reivindicación 1ª, según los cuales al menos una de dichas capas es un copolímero que tiene restos de etileno y restos de ácido carboxílico alfa-beta-monoetilénicamente insaturado, en cantidad de al menos aproximadamente 65% en peso de los primeros y menor que aproximadamente 35% en peso de los últimos.

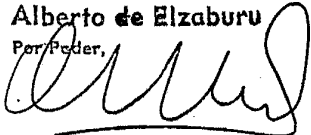
14a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 13ª, según los cuales al menos una de dichas capas es un copolímero que tiene restos de etileno y restos de éster alcohólico de un ácido carboxílico alfa-beta-monoetilénicamente insaturado, siendo la cantidad de estos últimos menor que aproximadamente 25 por ciento en peso, y siendo la cantidad de los primeros al menos aproximadamente 75 por ciento en peso.

15 15ª.- PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN ARTICULO DE MANUFACTURA QUE COMPRENDE UN RECIPIENTE.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 01.MAR.1977

P.A. Alberto de Elzaburu  
Per/Peder,  


25  
26.2.77  
JMM/.

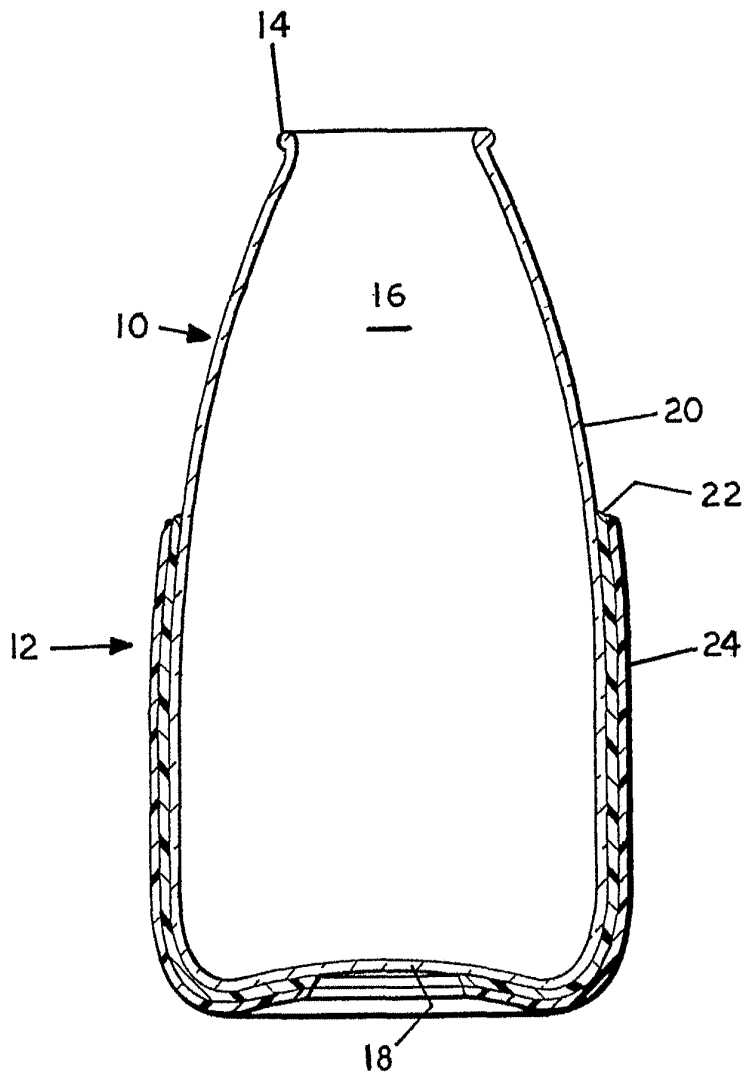


FIG. 1

*Alberto de Elizaburu*  
Por Fedet