

20 JUL 1978

ES 458016 A2
FECHA DE PRESENTACION
11 ABR 1977



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
16118/76	21 de abril de 1976	Gran Bretaña
29947/76	19 de julio de 1976	"
31455/76	28 de julio de 1976	"
31456/76	28 de julio de 1976	"
5714/77	11 de febrero de 1977	"
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	B29C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"Procedimiento para la producción de un recipiente biaxialmente orientado".		
71 SOLICITANTE (S)		
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra		
72 INVENTOR (ES)		
ROBERT LESLIE ADDLEMAN, WILLIAM THOMAS PARKES.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. José Miguel Gomez-Acebo y Pombo		

Esta invención se relaciona con un procedimiento de revestimiento y, en particular, con la aplicación de un revestimiento de un material de barrera a una preforma o parison que a continuación se conforma a un recipiente, tal como una botella, mediante un proceso de moldeo por soplado.

El tereftalato de polietileno denominado a continuación PET (por cuyo término se incluye no solamente el homopolímero formado por policondensación de tereftalato de β -hidroxietilo, sino también los copoliésteres que contienen cantidades menores de unidades derivadas de otros glicoles o diácidos, por ejemplo copolímeros de isoftalato) es un material particularmente adecuado para su conformado en recipientes, tales como botellas, mediante un proceso de moldeo por soplado en donde se calienta una preforma y se estira tanto axial como radialmente para conferir una orientación biaxial.

Tales recipientes de PET biaxialmente orientado son fuertes y tienen buena resistencia al desplazamiento. Se pueden producir recipientes de paredes relativamente finas y por consiguiente de peso ligero, que son capaces de soportar, sin una distorsión indebida sobre la vida en almacenamiento deseada, las presiones ejercidas por líquidos carbonatados, particularmente bebidas tales como dulces, incluyendo colas y cervezas.

Sin embargo, tales recipientes de PET de paredes finas son permeables en cierto grado a los gases tales como dióxido de carbono y oxígeno y por consiguiente permiten la pérdida de dióxido de carbono a presión y el ingreso de oxígeno, lo cual puede afectar al sabor del contenido de las botellas. Esto es particularmente importante con ciertas bebidas y cuando el recipiente es relativamente pequeño (tal como cuando la relación de área superficial del recipiente al volumen del contenido es mayor que

con los recipientes más grandes).

5 Por esta razón, con frecuencia es deseable proporcionar al recipiente una capa de un material de barrera que tenga una baja permeabilidad a los vapores y gases. Tales capas se pueden proporcionar por diversas técnicas, incluyendo coextrusión o sq bremoldeo para formar una preforma laminar y revestimiento del recipiente final.

10 Sin embargo, tales procesos están sujetos a diversos inconvenientes. Otro procedimiento consiste en producir preformas de PET y revestirlas con el material de barrera antes del moldeo por soplado. Sin embargo, se ha encontrado que resulta difícil obtener un revestimiento de espesor adecuado que no presente problemas, por ejemplo deslaminación, en las posteriores operaciones de manipulado y moldeo por soplado.

15 Se ha encontrado ahora que calentando la preforma antes del revestimiento, se pueden producir recipientes moldeados por soplado, revestidos, satisfactorios.

20 Por consiguiente, se proporciona un procedimiento para la producción de un recipiente biaxialmente orientado a partir de PET en donde una preforma de PET en estado amorfo, se estira axial y radialmente en un proceso de moldeo por soplado para formar un recipiente, y en donde la preforma se calienta a 40 - 80°C, se reviste con una dispersión acuosa de un copolimero de cloruro de vinilideno y se seca, todo ello antes del moldeo por soplado.

25 El revestimiento se aplica a la preforma mientras esta última se encuentra a una temperatura de 40 a 80°C, preferiblemente 50 - 70°C. Si la temperatura es inferior a 40°C, se obtienen pocas ventajas en comparación con el revestimiento de una preforma a temperatura ambiente, en donde solamente se obtiene un revestimiento muy fino, por ejemplo de un espesor de 3 μ m aproxima
30

damente, de adhesión insuficiente. Si la preforma se calienta a una temperatura superior a 80°C, entonces es probable que se induzca la cristalización lo cual perjudica a la conversión satisfactoria de la preforma a un recipiente biaxialmente orientado durante la operación de moldeo por soplado, dando lugar también a la distorsión del recipiente como resultado de la relajación heterogénea de las deformaciones de moldeo.

Sin embargo, la necesidad de evitar un grado indevido de cristalización en masa de la preforma que se causaría por calentamiento, puede ser beneficioso para estimular la cristalización superficial de la preforma por pre-tratamiento con un disolvente adecuado, por ejemplo butanona (metil etil cetona). Dicho tratamiento se traduce en una aspereza superficial que favorece el anclaje de revestimientos ulteriormente aplicados a la preforma. El efecto es directamente proporcional al tiempo y temperatura de tratamiento y, por ejemplo, con butanona, se obtiene una rugosidad de escala fina (aproximadamente 1 μm) en asociación con una textura esferulítica bien desarrollada que se extiende de 30 a 50 μm hacia el interior desde la superficie, por tratamiento de la preforma a 40 - 60°C durante un periodo de 1 a 2 minutos.

Otros disolventes que pueden emplearse incluyen acetona, cloroformo, acetato de etilo, m-cresol y tricloroetileno.

Mediante el revestimiento de preformas calentadas a una temperatura del orden de 40 a 80°C, se puede producir, en una sola etapa de revestimiento, un revestimiento adherente y uniforme de mayor espesor, por ejemplo del orden de 20 a 30 μm . Si este espesor de revestimiento es inadecuado, la preforma revestida se puede revestir adicionalmente después del secado para proporcionar el espesor deseado. Preferiblemente, la preforma revestida se recalienta a 40 - 80°C antes de aplicar las otras capas adi-

cionales.

Con el fin de evitar el calentamiento indebido de de la preforma de PET amorfa durante el secado de la dispersión acuosa, cuyo calentamiento podría dar lugar al desarrollo de una cristalinidad en la preforma de PET, el secado se efectua con preferencia utilizando un calentador de infrarojos que funciona a una temperatura inferior a 1000°C. A las temperaturas operativas por debajo de 1000°C, la radiación será absorbida por el agua de la dispersión acuosa sin calentamiento indebido de la preforma de PET misma; el agua tiende así a actuar como un filtro contra la radiación infraroja.

Durante la etapa de secado, la preforma se puede girar para proporcionar un calentamiento homogéneo y proporcionar también un revestimiento de espesor homogéneo. De este modo, una preforma de PET en forma de un tubo que tiene uno de los extremos cerrado, se puede montar con su eje longitudinal horizontal y hacerse girar al rededor de este eje longitudinal.

Como se ha mencionado anteriormente, se puede aplicar una pluralidad de revestimientos.

Si se desea, se pueden aplicar revestimientos multiples continuamente a la preforma de PET. De este modo, la preforma se puede montar con su eje longitudinal horizontal y hacerse girar al rededor del eje longitudinal. A medida que gira la preforma, se calienta primero mediante un calentador infrarojo a 40 - 80°C y a continuación recibe un revestimiento de la dispersión acuosa desde un punto de revestimiento, por ejemplo una rasqueta flexible, evaporandose entonces el agua y calentandose la preforma revestida a 40 - 80°C por medio de uno o más calentadores infrarojos montados en posición adyacente a la preforma en rotación, de modo que el revestimiento se seque y se recaliente

de ser cualquiera de las normalmente utilizadas para la aplicación de revestimientos de barrera a materiales plásticos. Preferiblemente, consiste en una dispersión acuosa de un copolímero de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo y/o acrilato de metilo, conteniendo opcionalmente unidades derivadas de otros monómeros tales como metacrilato de metilo, cloruro de vinilo, ácido acrílico o ácido itacónico. Copolímeros de cloruro de vinilideno particularmente útiles son aquellos que contienen de 5 a 10% en peso de unidades derivadas de acrilonitrilo y/o acrilato de metilo, conteniendo opcionalmente hasta 10% en peso de unidades derivadas de un ácido carboxílico insaturado, tal como ácido acrílico. Las dispersiones pueden contener preferiblemente surfactantes tales como los alquil sulfanatos de sodio. La preforma se puede producir por cualquier técnica adecuada, tal como moldeo por inyección o extrusión.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos, en donde todos los porcentajes se ofrecen en peso.

EJEMPLO 1

Se produce una preforma moldeada por inyección, amorfa, de 2 cm. de diámetro, 7 cm. de longitud y 0,15 cm. de espesor, a partir de homopolimero de tereftalato de polietileno de viscosidad inherente de $0,75 \text{ dl g}^{-1}$, media a 25°C en una solución al 1% en o-clorofenol.

La preforma se calienta en un horno a 60°C y se sumerge entonces en una dispersión acuosa de un copolímero de cloruro de vinilideno (92%)/acrilato de metilo (8%) conteniendo grupos carboxílicos derivados de una traza de ácido acrílico copolimerizado. La dispersión tenía un contenido en sólidos del 50% y contenía un surfactante de alquil sulfonato de sodio. La preforma se sumerge en la dispersión durante 2 segundos y se seca enton-

ces con aire caliente. El revestimiento resultante tiene un es
pesor de 20 μ m.

5 La preforma revestida se calienta entonces a 95°C y se
estira longitudinal y radialmente en un proceso de moldeo por
soplado, para formar una botella biaxialmente orientada de 15
cm. de altura por 6 cm. de diámetro máximo y un espesor mínimo
de pared de 0,015 cm.

10 La preforma pudo manejarse antes del moldeo por soplado
sin ninguna pérdida del revestimiento y no se produjo deslaminación
alguna del revestimiento tras el moldeo por soplado.

EJEMPLO 2

Con fines comparativos, se repite el ejemplo 1, pero la
preforma se encuentra a temperatura ambiente (20°C) en el momento
del revestimiento.

15 El revestimiento resultante, que tiene un espesor de 3 μ m,
es de una adherencia pobre y se deslaminación fácilmente y asperiza
durante la manipulación y durante el proceso de moldeo por so-
plado.

EJEMPLO 3

20 Se repite el ejemplo 1 pero después del secado la preforma
revestida se recalienta a 60°C y se aplica por inmersión otro
revestimiento del copolímero de cloruro de vinilideno.

25 La preforma revestida resultante tenía un espesor de re-
vestimiento de 40 μ m y pudo manejarse cuidadosamente sin desla-
minación. La botella biaxialmente orientada producida a partir
de la preforma revestida, no mostró signo alguno de deslaminación.

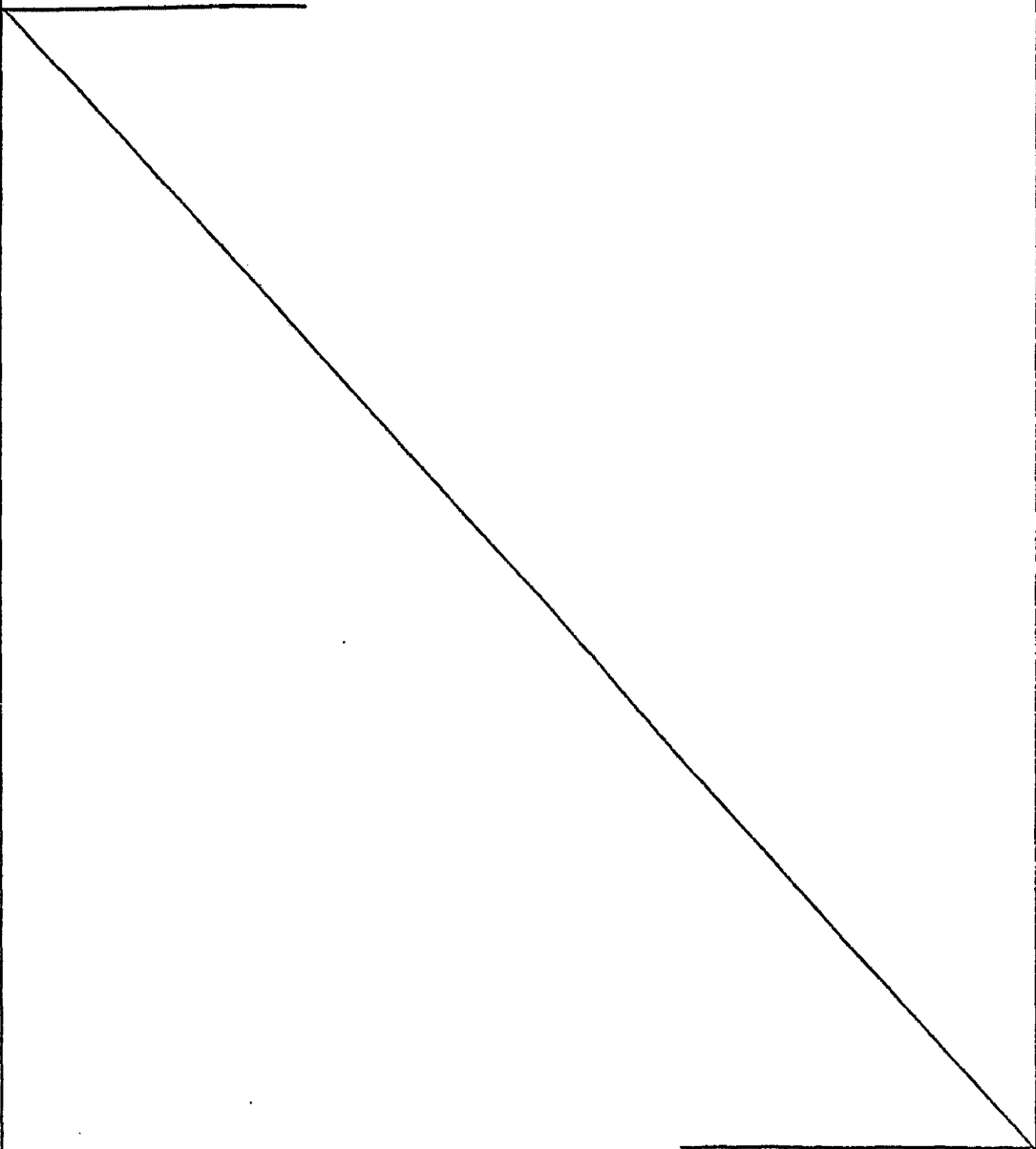
EJEMPLO 4

30 Se repite el ejemplo 1 pero en lugar de secar con aire caliente
se utiliza un calentador infrarojo que opera a una tempe

ratura inferior a 1000°C, para secar el revestimiento antes del moldeo por soplado.

5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificación de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la producción de un recipiente biaxialmente orientado, a partir de tereftalato de polietileno, en donde una preforma de tereftalato de polietileno en estado amorfo se reviste con un copolímero de cloruro de vinilideno y se estira axial y radialmente en un proceso de moldeo por soplado para producir un recipiente; caracterizado porque el revestimiento del copolímero de cloruro de vinilideno se aplica, a partir de una dispersión acuosa que se seca antes del moldeo por soplado, a la preforma que se calienta a una temperatura de 40 a 80°C.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la preforma se calienta a 50 - 70°C antes del revestimiento.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque antes del revestimiento, la preforma se trata con un disolvente que induce la cristalización de la superficie de la preforma.

20 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque a la preforma se aplica más de una capa de copolímero de cloruro de vinilideno y la preforma revestida se seca y calienta a 40 - 80°C antes de aplicar un revestimiento adicional.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque los revestimientos múltiples se aplican a una preforma en rotación, calentándose a 40 - 80°C, revestiéndose y secándose la preforma durante una revolución de la misma.

30 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la dispersión acuosa de copolímero se seca por medio de un calentador infrarojos que funcio-

~~30~~

na a una temperatura inferior a 1000°C.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque el revestimiento se aplica a la superficie interior de la preforma.

5

8.- Procedimiento para la producción de un recipiente biaxialmente orientado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 MAR 1977

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

A large, stylized handwritten signature in black ink, likely belonging to a representative of Imperial Chemical Industries Limited.A small, handwritten mark or signature in the bottom left corner of the page, consisting of a few intersecting lines.