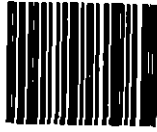


82.83

REPUBLICA DE COLOMBIA



00 58804

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA

DIVISION DE NUEVAS CREAL.....

**CONTESTACION A REPAROS - OBSERVACIONES
APORTACION DE NUEVA DOCUMENTACION A
UNA SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION O
MODELO DE UTILIDAD O DISEÑO INDUSTRIAL**

SUPERINDUSTRIA Y CIENCIA

Indication : 62358834 62358832

Folios: 122

Fecha (UTC): 2023-10-25 16:23:27

Tramite : CC2 PATENTES D 1 REGISTRADO/ 329 COMPLETADO

Dependencia: 2023 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Solicitud de Patente
Expediente No.00 058.804

CONTESTACION: **Reparos** _____

Observaciones _____

Otros _____

NUEVA DOCUMENTACION APORTADA _____

X PATENTE

MODELO DE UTILIDAD

 DISEÑO INDUSTRIAL

TÍTULO:

RECIPIENTE DE MULTIPLES CAPAS MOLDEADO POR SOPLADO Y METODO PARA FABRICARLO

APPLICANTE:

PLASTIPAK PACKAGING, INC.

INDICE DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN

☒ Copias certificadas por la Oficina de Patentes ☐

☐ de Estados Unidos de las dos primeras sollicitu- ☐

☐ des presentadas para la misma invención, de las ☐

☐ **cuales REIVINDICAMOS' PRIORIDAD, junto con sus** ☐

☐ correspondientes traducciones al español. ☐

APODERADO: RAMIRO CASTRO DUQUE Código 340

DOMICILIO: Cra. 7 No. 16-56 Piso 9

TEL: 2-812424

FIRMA:

NUMERO DE HOJAS 122

RADICADO POR: Nombres y Apellidos

Octubre 25, 2000
CPB/hst.

82892 (1042)

52

PA 286083



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

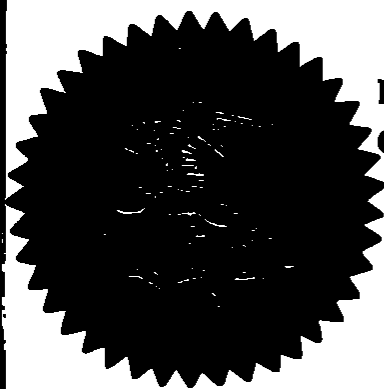
United States Patent and Trademark Office

August 11, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 09/525,871

FILING DATE: March 14, 2000



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

W. Montgomery
W. MONTGOMERY
Certifying Officer

3-15-00

A

53

Case Docket No. 00-116

THE COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS
Washington, D C. 20231

Sir:

Transmitted herewith for filing is the patent application of:

INVENTOR. WILLIAM A. SLAT

FOR: PLASTIC CONTAINER HAVING A CARBON-TREATED INTERNAL SURFACE

Enclosed are.

(XXXX) Two sheets of drawing(s).

(XXXX) An Assignment of the invention to
PLASTIPAK PACKAGING, INC.() A certified copy of Application
No. , Filed .() Verified statement(s) to establish small entity status
under 37 CFR 1.9 and 37 CFR 1.27.

(XXXX) IDS including copies of refs. and Form 1449

The filing fee has been calculated as shown below:

			SMALL ENTITY		OTHER THAN A SMALL ENTITY	
	No. Filed	No Extra	Rate	Fee	Rate	Fee
For Basic Fee				\$ 345		\$ 690
Total Claims	16	-20 = --	x 9	\$ --	x 18	\$ --
Indep. Claims	1	- 3 = --	x 39	\$ --	x 78	\$ --
Multiple Dependent Claim () Presented			+130	\$ --	+260	\$ --
			TOTAL	\$ 690	TOTAL	\$ 690

() Please charge my Deposit Account No. 02-0184 in the amount of \$. A duplicate copy of this sheet is enclosed.

(XX) A check in the amount of \$ 730.00 to cover the filing fee and Assignment recordal fee is enclosed

(XX) The Commissioner is hereby authorized to charge payment of the following fees associated with this communication or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-0184. A duplicate copy of this sheet is enclosed.

(x) Any additional filing fees required under 37 CFR 1.16.

(x) Any patent application processing fees under 37 CFR 1.17.

(XX) The Commissioner of hereby authorized to charge payment of the following fees during the pendency of this application or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-0184. A duplicate copy of this sheet is enclosed.

(x) Any patent application processing fees under 37 CFR 1.17.

(x) Any filing fees under 37 CFR 1.16 for presentation of extra claims.

Date March 14, 2000

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as Express Mail in an envelope addressed to Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231
March 14, 2000

Express Mail)
Label No.
EL398543280US

Robert H. Bachman
Attorney for Applicant
Bachman & LaPointe, P.C.
Suite 1201-900 Chapel Street
New Haven, CT 06510-2802
Telephone (203) 777-6628

(Date of Deposit)
Antoinette Sullo
Name and Reg. No. of Attorney
Antoinette Sullo
Signature
3-14-00
Date of Signature

54

APPLICATION FOR LETTERS PATENT

TO ALL WHOM IT MAY CONCERN:

BE IT KNOWN THAT, I, WILLIAM A. SLAT, a citizen and resident of the United States of America, have invented certain new and useful improvements in a PLASTIC CONTAINER HAVING A CARBON-TREATED INTERNAL SURFACE of which the following is a specification.

Express Mail
Label No.
EL398543280US

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as Express Mail in an envelope addressed to: Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231

on March 14, 2000
(Date of Deposit)
Antoinette Sullo
(Name and Reg. No. of Attorney)
Antoinette Sullo
(Signature)
3-14-00
(Date of Signature)

0047ED-12852560

55

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

This application is a Continuation-In-Part of copending U.S. Patent Application SN 09/370,642 for MULTI-LAYERED CONTAINER HAVING CARBON-TREATED INTERNAL SURFACE AND METHOD FOR MAKING THE SAME, By William A. Slat, filed August 6, 1999.

TECHNICAL FIELD

The present invention relates to plastic containers based on recycled plastic. More particularly, the present invention relates to blow molded plastic containers based on recycled plastic, having barrier properties and having a carbon-coated internal surface.

BACKGROUND ART

It is highly desirable to provide plastic containers having barrier properties, and it is also highly desirable to provide plastic containers using recycled plastic. However, recycled plastic generally does not have barrier properties and cannot be used in containers in direct contact with container contents. Therefore, despite the economic desirability of using recycled plastic, the use of such material has been difficult.

Conventionally, the use of recycled plastic in containers especially those holding contents for human consumption has been limited to multi-layer plastic containers where the recycled

09525871-031400-004720-7482260

57
56

plastic is an outer layer which does not come into direct contact with the container contents.

Multi-layer plastic containers are commonly used for packaging items in a wide range of fields, including food and beverage, medicine, health and beauty, and home products. Plastic containers are known for being easily molded, cost competitive, lightweight, and generally suitable for many applications. Multi-layered containers provide the benefit of being able to use different materials in each of the layers, wherein each material has a specific property adapted to perform a desired function.

Because plastic containers may permit low molecular gases, such as oxygen and carbon dioxide, to slowly permeate through their physical configurations, the use of plastic containers sometimes proves to be less desirable when compared to containers formed from other less permeable materials, such as metal or glass. In most applications, the shelf life of the product contents is directly related to the package's ability to effectively address such molecular permeation. In the case of carbonated beverages, such as beer, oxygen in the atmosphere surrounding the container can gradually permeate inwardly through the plastic walls of the container to reach inside of the container and deteriorate the contents. Likewise, carbon dioxide gas associated with the contents may permeate outwardly

09525871-031400

57

through the plastic walls of the container until eventually being released on the outside, causing the carbonated beverage to lose some of its flavor and possibly become "flat".

To address some to the foregoing concerns, plastic container manufacturers have utilized various techniques to reduce or eliminate the absorption and/or permeability of such gases. Some of the more common techniques include: increasing the thickness of all or portions of the walls of the container; incorporating one or more barrier layers into the wall structure; including oxygen-scavenging or reacting materials within the walls of the container; and applying various coatings to the internal and/or external surface of the container. However, a number of conventional barrier and/or scavenger materials will not effectively curtail the permeation of both oxygen and carbon dioxide over extended periods of time. Moreover, there are usually other practical concerns associated with most conventional techniques, most commonly, increased material costs and/or production inefficiencies.

In recent times, the use of plastics has become a significant social issue. Recycling has become an increasingly important environmental concern and a number of governments and regulatory authorities continue to address the matter. In a number of jurisdictions, legislation pertaining to minimum recycled plastic content and the collection, return, and reuse

9525871-03140

58

of plastic containers has either been considered or has already been enacted. For example, in the case of plastic containers used to hold consumable items, such as food items or beverages, regulations often require a certain content and minimum thickness of the innermost layer that comes in contact with the contents. Conventional processes, such as co- or multiple-injection molding, are often limited as to the amount of recycled plastic that can be effectively incorporated into the structure of the container. Commonly, the amount of recycled content that can be effectively incorporated into conventional co-injection molded containers that are suitable for food contents is less than 40% of the total weight of the container.

Therefore, a need exists in the industry and it is an object of the present invention to provide a plastic container having a high recycled content that is suitable for holding carbonated products, such as carbonated beverages, and provides an acceptable level of performance when compared to commercial containers formed from alternative materials. A further need exists for a method to produce such containers in high volume commercial rates using conventional equipment.

It is a still further object of the present invention and need to provide a container based on recycled plastic which has barrier properties and which minimizes or avoids the high cost of inconvenience of conventional multi-layer plastic containers.

09525871-034409

It is a still further objective to do this at a reasonable cost, in a commercially feasible process, and with an effective product.

DISCLOSURE OF INVENTION

It has been found that the foregoing objects and advantages are readily obtained in accordance with the present invention.

Recognizing the problems and concerns associated with conventional multi-layered plastic containers, especially those used to hold carbonated beverages, a plastic container having enhanced gas barrier properties and a high content of recycled plastic is advantageously provided. A container constructed in accordance with the principles of the present invention provides several advantages over those previously available. Such advantages are generally realized through the use of the desirable recycled plastic and a carbon coating on the internal surface of the recycled plastic. It is a significant advantage that the container of the present invention has a significant amount of recycled content. Furthermore, the improved container can be produced using conventional processing techniques and manufacturing equipment.

An important aspect of the present invention is the effective barrier properties of the present container with the functional and commercial benefits associated with having a

-61
60

container comprised a significant amount of recycled plastic content. Further, the ease in subsequently recycling a container produced in accordance with the principles of the present invention make the practice of the invention extremely advantageous. Moreover, the present invention provides the additional advantage of permitting the manufacturer to controllably vary the material positioning and wall thickness at any given location along the vertical length of the inner and/or outer layers of the container.

In accordance with the principles of the present invention, a blow molded multi-layer container is provided having an upper wall portion, an intermediate sidewall portion positioned beneath the upper wall portion, and a base portion positioned beneath the intermediate sidewall portion, the base portion being adapted to dependently or independently support the container. The container includes a molded outer layer formed from recycled plastic and a carbon coating on the inner surface of the molded outer layer that is substantially coextensive with the inner layer. The recycled outer layer comprises at least 50% by weight of recycled plastic, but can comprise more than 75% by weight and desirably more than 90% by weight, depending upon the needs of the application. In a preferred embodiment, the thickness of the outer layer is controllably adjusted along its vertical length. If desirable, the outer layer may also

9525871.031408

include additional barrier materials and/or oxygen scavenging/reacting materials incorporated therein.

Other and further advantages and novel features of the invention are readily apparent from the following detailed description of the best mode for carrying out the invention when taken in connection with the accompanying drawings, wherein, by way of illustration and example, embodiments of the present invention are disclosed.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The present invention will be more readily understandable from consideration of the accompanying drawings, wherein:

FIG. 1 is an elevation view of a container in accordance with the principles of the present invention.

FIGS. 2, 3 and 4 are cross-sectional and enlarged views of various areas of the container wherein the relative thicknesses of the layers forming the container are illustrated.

FIG. 5 is a partially broken away elevation view of one example of a preform.

FIG. 6 is a partially broken away elevation view of another example of a preform.

62

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

Referring now to the drawings in detail, wherein like reference numerals and letters designate like elements, there is shown in FIG 1 an elevational view of a container 100 constructed in accordance with the principles of the present invention. Container 100 typically includes an upper wall portion 112, including an opening 113; an intermediate sidewall portion 114 positioning beneath the upper wall portion 112; and a base portion 116 positioned beneath the intermediate sidewall portion 114. The base portion 116 is adapted to support the container 100 either dependently, i.e., where another object such as a base cup (not shown) is used, or independently, i.e., where no other objects are needed to stand the container upright on a generally flat surface. In a preferred embodiment, the container 10 is supported by a freestanding base formed by a plurality of integrally formed feet 118, such as those illustrated in FIG. 1.

Referring to FIGS. 2-4, which represent enlarged detailed views of areas 100A, 100B and 100C, respectively, of FIG. 1, the container 100 includes a molded outer layer 120, having a vertical length, an inner surface 122, an outer surface 123 and a central vertical axis B. The inner surface 122 of the molded outer layer 120 is at least partially coated with a thin layer or film of carbon 124. While complete encapsulation of the

09525 71 - 31408-0047E - 12 52560

64
63

inner layer 120 by the carbon layer 124 is preferred, it may not be required for particular applications. It is preferred that the molded outer layer 120 is substantially coextensive with the carbon layer 124 and provide structural support for the container 100.

The molded outer layer 120 includes at least 50% of recycled plastic material, desirably at least 75% of recycled -- plastic, and may include as much as 90% recycled plastic material. If desired, the molded outer layer may be 100% recycled plastic material. Preferably, the molded outer layer is formed from recycled polyethylene terephthalate (PET), but the present invention is not limited thereto and virtually any recycled plastic may be conveniently employed.

The molded outer layer 120 desirably comprised of a thermoplastic material. The following resins as well as others may be conveniently used as plastic materials for the outer layer 120: polyethylene resin, polypropylene resin, polystyrene resin, cycloolefine copolymer resin, polyethylene terephthalate resin, polyethylene naphthalate resin, ethylene-(vinyl alcohol) copolymer resin, poly-4-methylpentene-1 resin, poly(methyl methacrylate) resin, acrylonitrile resin, polyvinyl chloride resin, polyvinylidene chloride resin, styrene-acrylo nitrile resin, acrylonitrile-butadien-styrene resin, polyamide resin, polyamideimide resin, polyacetal resin, polycarbonate resin,

00525871 - 3448-0047E

65
64

polybutylene terephthalate resin, ionomer resin, polysulfone resin, polytetra fluoroethylene resin and the like.

Desirably, the outer layer may be blended with other materials, as virgin polyethylene terephthalate, polyethylene naphthalate (PEN), and/or blends of polyethylene terephthalate and polyethylene naphthalate. However, other thermoplastic resins may also be blended with the recycled plastic.

It is particularly desirable to blend small amounts of barrier materials and/or oxygen scavenging or reacting materials with the recycled plastic. For example, less than 5% by weight of saran, ethylene vinyl alcohol copolymers (EVOH) and acrylonitrile copolymers, such as Barex. The term saran is used in its normal commercial sense to contemplate polymers made for example by polymerizing vinylidene chloride and vinyl chloride or methyl acrylate. Additional monomers may be included as is well known. Vinylidene chloride polymers are often the most commonly used, but other oxygen barrier materials are well known. Oxygen-scavenging materials can include materials marketed for such a purposes by several large oil companies and resin manufacturers. A specific example of such a material is marketed under the trade name AMOSORB and is commercially available from the Amoco Corporation. In addition, the present invention can readily use ultra low intrinsic viscosity (IV) material, e.g., material having an IV of less than around 0.60

RECEIVED 12 23 60

-66
65

or 0.55. These materials are frequently white or whitish in color. A significant advantage of the present invention is ability to process in-process scrap simply and efficiently, even with materials as aforesaid.

The inner surface 122 of the outer layer 120 is coated with a thin layer of carbon 124 which provides enhanced barrier properties to the container 100. In a preferred embodiment, the carbon coating 124 is comprised of a highly hydrogenated amorphous carbon that is doped with nitrogen. The thickness of the carbon coating 124 is less than about 10 μm and the weight of the coating 124 is less than about 1/10,000th of the total weight of the container. An important feature of the present invention is that only about 3 mg of the carbon coating 124 is needed to treat a 500 cc plastic container. Further, despite the notable thinness of the carbon coating 124, the amount of barrier protection afforded is quite significant and the protection from permeation of oxygen and carbon dioxide is favorable when compared with the protection found in metal cans and glass bottles. Thus, for example, the barrier provided in connection with the present invention against oxygen permeation can be more than thirty times better than that of a container formed from untreated PET; the barrier provided against carbon dioxide permeation can be more than seven times better than that of a container formed from untreated PET; and the barrier

09525871-031408

67
66

provided against the migration of total aldehydes can be more than six times better than untreated PET.

The molded outer layer 120 has a wall thickness, taken along its vertical length, that is in the range of 6 to 23 mils (0.1524 mm to 0.5842 mm). As illustrated in FIGS. 1-4, the thickness of the outer layer can also be separately and independently varied along its vertical length. In this manner, different portions of the container 100 (taken perpendicular to the central vertical axis B) can have different thicknesses, all by design. For instance, the thickness of the molded outer layer 120 positioned at the upper portion 112 (such as shown in FIG. 2) can be much thicker than the intermediate sidewall portion 114 (such as shown in FIG. 3). Likewise, the thickness of the outer layer 120 at the base wall portion 116 (such as shown in FIG. 4) can be thicker than the thickness of the same layer in the intermediate sidewall portion 114 such as shown in FIG. 3). Because the molded outer layer 120 is generally comprised of a less expensive plastic material that does not directly contact the contents of the container 100, a less expensive material can be used to form the bulk of the container including a number of the structural integral components for the container, such as the neck flange 126 and outer threads 128 shown in FIG. 1.

09525871-031400

68
67

Similarly, the inner carbon coating can be readily varied so that the thickness thereof varies along the vertical length of the container. Desirably, however, for convenience a substantially uniform carbon coating is provided.

A significant advantage of the present invention is its ability to provide significant barrier properties, incorporate a high content of recycled plastic material, and be advantageous to present day recycling. The outer layer 120 is comprised of plastic material and can be readily recycled. Unlike a number of other barrier materials often used in connection with multi-layer containers, which can be difficult to separate, the carbon coating 124 of the present invention has no impact on the recycling of the plastic materials of which the container 100 is comprised.

The present invention includes the additional advantage of being able to provide a container 100 with enhanced barrier properties that can be used for holding food products. Plastic containers having an inner surface treated with an amorphous carbon film have been approved for contact with food products from the Technische National Onderzoek, the standards organization accredited by the European Economic Community. The approval of the United States Food and Drug Administration (USFDA) is currently in process.

00525071-031400

68

The container of the present invention may be formed by any of several known processing techniques which permit the manufacture of a single layer or multi-layer blow molded container. This represents a considerable advantage. In a preferred embodiment, the container 100 is formed via a blow molding operation involving a preform 130, such as the one generally depicted in FIG. 5. Although not a required feature, the preform 130 may include a neck flange 132 (for handling purposes) and outer threads 134 (to secure a closure) that corresponds to the same features shown in FIG. 1. After the blow molding of the container to form the final container 100 an embodiment of which is shown in FIG. 1, but some time before the filling operation, the inner surface 122 of the container is carbon-treated as further discussed below.

In a first embodiment, a preform 130 which will become the container is produced by extrusion molding a preform 130 with a preform body 136 and a preform inner surface 138. An extrusion process permits the manufacturer to readily vary the thickness of material being extruded along the length of the extrudate. Variations in the thickness of the preform is desirable for several reasons which include aesthetics, efficient material use and reduced costs, and variable strength requirements.

0055 71-03140

40
69

The preform 130 is formed from at least 50% of recycled plastic material which, as indicated hereinabove is a particular advantage of the present invention.

In a second embodiment, a preform 140 as shown in FIG. 6 is produced by thermoforming a thin sheet of plastic material and forming that sheet into what will become the preform 140, or injection or compression molding the preform 140. Thus, preform 140 of FIG. 6 may include a neck flange 142 and outer threads 144, body portion 146 which will become the container body portion and base portion 148 which will become the container base portion.

The container can then be blown using conventional blow molding operations. Because the preform will be stretched and "thinned-out" during the subsequent blow molding process, the thickness of the preform, at portions corresponding to like portions of the blown container, will inherently be somewhat thicker. In fact, the thickness of the various portions of the preform are typically designed to take into account the amount of stretch and hoop expansion necessary to form the thickness profile desired in the final container 100.

After the preform has been formed into an intermediate container by blow molding, a carbon coating is formed on at least a portion of the inner surface 122 of the container 120 and preferably on the entire inner surface. The carbon coating

004750 71 52560

124 does not have to be immediately applied to the container, however, it is generally more efficient to apply the carbon coating promptly after the intermediate container has been blown and is within an appropriate temperature profile.

In a preferred embodiment, the blown intermediate containers are removed from a conventional high-speed rotary blow-molding machine and subsequently transferred, directly or indirectly (i.e., via intermediate handling steps), to an apparatus for applying a carbon coating 124 to the intermediate containers. In high-speed production applications, the carbon-coating apparatus will typically also be of the rotary type. An example of such an apparatus that can be used to apply the carbon coating to the inner surface of the intermediate containers is available from Sidel of Le Havre, France and is commercially marketed under the "ACTIS" trade name.

A method for carbon-coating the intermediate containers is next described in further detail. In accordance with a preferred method for carbon coating the inner surface of the intermediate container, a conventional carbon-coating or carbon-treating apparatus having rotary kinematics and a central vertical axis is provided. The carbon-coating apparatus generally rotates about its central vertical axis in a first rotational direction, e.g. counterclockwise, at a fairly high rotational speed. A blow-molding machine, or other rotary

container transfer mechanism, located generally in close proximity to the carbon-coating apparatus functions as the source of intermediate containers for subsequent carbon-coating treatment. To facilitate the transfer, the rotary container transfer mechanism rotates in a direction opposed to the rotational direction of the carbon-coating apparatus, e.g., clockwise, and the intermediate containers are mechanically shifted from the container transfer mechanism to the carbon-coating apparatus. Although not required for the practice of the present invention, the intermediate container preferably includes a neck flange or other physical means for at least partially supporting the intermediate container during the mechanical transfer process.

As the intermediate containers are transferred from the transfer mechanism to the carbon-coating apparatus, they are preferably held in an upright orientation with the opening thereof generally facing upwardly. If desired, a vacuum can also be generated and used to support or partially support the intermediate container. During the transfer process, the individual containers are received by a receiving mechanism which is part of the carbon-coating apparatus. The receiving mechanism revolves around the central axis of the carbon-coating apparatus, grasps or secures the container, and seals the opening of the intermediate container, much like a lid. When

75
72

properly positioned over and abutting the opening, the receiving mechanism produces a tight to "airtight" seal over the intermediate container.

The receiving mechanism includes at least two apertures positioned above the opening of the intermediate container that are used for the introduction and removal of gases from the inside of the intermediate container. A first aperture in the receiving mechanism is in communication with a vacuum source, such as a vacuum pump. After the receiving mechanism has securely sealed the opening, the air within the intermediate container is discharged through the first aperture by means of a vacuum. It is desirable that degree of vacuum falls within a range of about 10^{-2} to 10^{-5} torr, so as to shorten the discharge time for a vacuum and saves necessary energy therefor. With a lower degree of vacuum of over 10^{-2} torr, impurities in the container are much increased, on the other hand, with a higher degree of vacuum under 10^{-5} torr, increased time and a large energy are needed to discharge the air in the intermediate container.

Once the air inside the intermediate container has been evacuated, the intermediate container is subsequently filled or "charged" with a raw gas that will be used in the formation of the carbon coating as shown in FIGS. 1-4. The flow rate of the raw gas is preferably within a range from about 1 to 100 ml/min.

09525871-03140

74
73

Preferably, the diffusion of the raw gas within the intermediate container is enhanced by providing an extension, such as a tube having a plurality of blowing openings. In accordance with one embodiment, an extension enters inside of the intermediate container through the second aperture some time after the opening is sealed and the extension extends to within about 25.4 mm to 50.8 mm (1.0 in. - 2.0 in.) of the lowermost portion of the intermediate container.

The raw gas may be comprised of aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, oxygen containing hydrocarbons, nitrogen containing hydrocarbons, etc., in gaseous or liquid state at a room temperature. Benzene, toluene, o-xylene, m-xylene, p-xylene and cyclohexane each having six or more than six carbons are preferable. The raw gases may be used singularly, but a mixture of two or more than two kinds of raw gases can also be used. Moreover, the raw gases maybe used in the state of dilution with inert gas such as argon and helium.

At some point after the intermediate container has been received by the receiving mechanism of the carbon-coating apparatus, the container is inserted into a cylinder or other hollow space provided to accommodate the intermediate container. In the preferred embodiment, the carbon-coating apparatus includes a plurality of hollow cylinders that rotate in the same direction as, and in synchronization with, the receiving

00525
71-031400

75
74

mechanism. It is further preferred that the receiving mechanism that retains and seals the opening of the intermediate container also functions to cover the cylinder.

After the supply of the raw gas into the container, energy is impressed upon the intermediate container from a high frequency electric energy source, such as a microwave-producing device. The impression of the electric power generates plasma, and causes extreme molecular excitation ionization and a carbon coating to be formed on the inner surface of the container, intermediate container to form a carbon-coating inner surface as shown in FIGS. 1-4.

While the foregoing method illustrates one process for forming a carbon coating in accordance with the present invention, other conventional methods can also be used successfully. For instance, the intermediate container could instead be inserted and accommodated within an external electrode and have an internal electrode positioned within the container. After the container is evacuated and is charged with raw gas supplied through the internal electrode, electric power is supplied from the high frequency electric source to the external electrode. The supply of electric power generates plasma between the external electrode and the internal electrode. Because the internal electrode is earthed, and the external electrode is insulated by the insulating member, a

00525371-031480
004720-12852500

094325871-03140

The thickness and uniformity of the carbon coating can be varied by adjusting the output of high frequency; the pressure of the raw gas in the intermediate container; the flow rate for charging the container with gas; the period of time during which plasma is generated; the self-bias and kind of raw materials used; and other like variables. However, the thickness of the carbon coating is preferably within a range from 0.05 to 10 μm to obtain the effective suppression of the permeation and/or

77
76

absorption of the low molecular organic compound and the improved gas barrier property, in addition to an excellent adhesion to plastic, a good durability and a good transparency.

The container of the present invention offers significant advantages. The base container is a mono-layer material that can be readily processed by conventional means. Moreover, the recycled base material can be readily admixed with other materials and due to the inner carbon coating does not contact the container contents. Moreover, barrier properties are readily and easily obtained and the container contents are not impacted by adverse aromas or taste. Further, the container of the present invention eliminates the need for a separate barrier liner or a virgin liner. The small amount of inner carbon coating does not adversely affect recycling, and colored materials can be readily used to provide a desirably colored container, for example, the outer layer can be easily colored in a desirable commercial color.

The present container offers the significant advantages of a mono-layer container with desirable engineered properties; as barrier resistance and low cost. Thus, processing is significantly easier than with multi-layer containers since one is working with a mono-layer material without the necessity for the use of liners and complicated coinjection processing. Further, one can blend the recycled plastic with other materials

09525871-031400

78
77

to readily obtain special properties while still retaining the use of desirably low cost recycled plastic. For example, one could customize the product in order to obtain desirable characteristics while still using recycled material and a mono-layer material.

The internal carbon coating is simply and conveniently applied and is quite thin and yet precludes the migration of adverse flavors and taste into the contents of the container. It is particularly desirable to use a variety of colors for the recycled plastic as for example an amber color for beer. It would be highly desirable to use such a container as in the present invention with a tailored color and for a beer or soft drink or juice product. As a still further alternative, one could blend heat resistant plastic with the recycled plastic to obtain highly desirable characteristics.

Although certain preferred embodiments of the present invention have been described, the invention is not limited to the illustrations described and shown herein, which are deemed to be merely illustrative of the best modes of carrying out the invention. A person of ordinary skill in the art will realize that certain alternatives, modifications, and variations will come within the teachings of this invention and that such alternatives, modifications, and variations are within the spirit and the broad scope of the appended claims.

00525 71-031493

09525871-031433

2. A container according to claim 1, including at least 90% of recycled plastic.

3. A container according to claim 1, wherein said outer layer has a thickness from 6 to 23 mils.

80
79

4. A container according to claim 1, wherein the thickness of the outer layer varies so that the intermediate sidewall portion is thinner than the upper wall portion and the base portion.

5. A container according to claim 1, including a barrier material added to the outer layer.

6. A container according to claim 1, wherein the carbon is coated on the inner surface of the blow molded container from at least one gaseous hydrocarbon.

7. A container according to claim 1, wherein the carbon coating has a thickness of from 0.05 to 10 microns.

8. A container according to claim 1, wherein the recycled plastic is polyethylene terephthalate.

9. A container according to claim 1, wherein the outer layer includes virgin plastic material.

10. A container according to claim 1, wherein the carbon coating is amorphous.

81
30

11. A container according to claim 1, wherein the carbon coating has a generally uniform thickness.

12. A container according to claim 1, wherein the carbon coating has a thickness that varies along the vertical length of the container.

13. A container according to claim 1, wherein the upper portion of the container includes a support flange.

14. A container according to claim 1, wherein the base portion includes a plurality of feet.

15. A container according to claim 1, wherein the outer layer is colored.

16. A container according to claim 1, including at least 75% of recycled plastic.

D 525871-03140
DATE 1-1-85

-83-
82Practitioner's Docket No. 00-116

PATENT

COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY
(ORIGINAL, DESIGN, NATIONAL STAGE OF PCT, SUPPLEMENTAL, DIVISIONAL,
CONTINUATION, OR C-I-P)

As a below named inventor, I hereby declare that:

TYPE OF DECLARATION

This declaration is of the following type:

(check one applicable item below)

- ☐ original.
☐ design.
☐ supplemental.

NOTE: If the declaration is for an International Application being filed as a divisional, continuation or continuation-in-part application, do not check next item; check appropriate one of last three items.

- ☐ national stage of PCT.

NOTE: If one of the following 3 items apply, then complete and also attach **ADDED PAGES FOR DIVISIONAL, CONTINUATION OR C-I-P.**

NOTE: See 37 C.F.R. § 1.53(f) (continued prosecution application) for use of a prior nonprovisional application declaration in the continuation or divisional application being filed on behalf of the same or lower of the inventors named in the prior application.

- ☐ divisional.
☐ continuation.

NOTE: Where an application discloses and claims subject matter not disclosed in the prior application, or a continuation or divisional application names an inventor not named in the prior application, a continuation-in-part application must be filed under 37 C.F.R. § 1.53(f) (application filing requirements — nonprovisional applications).

- ☒ continuation-in-part (C-I-P).

INVENTORSHIP IDENTIFICATION

WARNING: If the inventors are each not the inventor of all the claims, an explanation of the facts, including the ownership of all the claims at the time the last claimed invention was made, should be submitted.

My residence, post office address and citizenship are as stated below, next to my name. I believe that I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter that is claimed, and for which a patent is sought on the invention entitled:

TITLE OF INVENTIONPLASTIC CONTAINER HAVING A CARBON-TREATED INTERNAL SURFACE

00-116-14-5256

84
33

SPECIFICATION IDENTIFICATION

the specification of which:

(complete (a), (b), or (c))

(a) ☒ is attached hereto.

NOTE: "The following combinations of information supplied in an oath or declaration filed on the application filing date with a specification are acceptable as minimums for identifying a specification and compliance with any one of the items below will be accepted as complying with the identification requirement of 37 CFR 1.62:

"(1) name of inventor(s), and reference to an attached specification which is both attached to the oath or declaration at the time of execution and submitted with the oath or declaration on filing;

"(2) name of inventor(s), and attorney docket number which was on the specification as filed; or

"(3) name of inventor(s), and title which was on the specification as filed."

Notice of July 13, 1985 (1177 O.R. 85).

(b) ☐ was filed on _____, as ☐ Serial No. 0 / _____
or ☐ _____
and was amended on _____ (if applicable).

NOTE: Amendments filed after the original papers are deposited with the PTO that contain new matter are not accorded a filing date by being referred to in the declaration. Accordingly, the amendments involved are those filed with the application papers or, in the case of a supplemental declaration, are those amendments claiming matter not encompassed in the original statement of invention or claims. See 37 C.F.R. § 1.67

NOTE: "The following combinations of information supplied in an oath or declaration filed after the filing date are acceptable as minimums for identifying a specification and compliance with any one of the items below will be accepted as complying with the identification requirement of 37 CFR 1.62:

"(A) application number (consisting of the serial code and the serial number, e.g., 08/123,456);

"(B) serial number and filing date;

"(C) attorney docket number which was on the specification as filed;

"(D) title which was on the specification as filed and reference to an attached specification which is both attached to the oath or declaration at the time of execution and submitted with the oath or declaration; or

"(E) title which was on the specification as filed and accompanied by a cover letter accurately identifying the application for which it was intended by either the application number (consisting of the serial code and the serial number, e.g., 08/123,456), or serial number and filing date. Absent any statement(s) to the contrary, it will be presumed that the application filed in the PTO is the application which the inventor(s) executed by signing the oath or declaration."

M.P.E.P. § 801.01(h), 7th Ed.

(c) ☐ was described and claimed in PCT International Application No. _____, filed on _____ and as amended under PCT Article 19 on _____ (if any).

(Declaration and Power of Attorney [1-1]—page 2 of 7)

0525071-031400

85
84**SUPPLEMENTAL DECLARATION (37 C.F.R. § 1.67(b))**

(complete the following where a supplemental declaration is being submitted)

- ☐ I hereby declare that the subject matter of the
- ☐ attached amendment
- ☐ amendment filed on _____

was part of my/our invention and was invented before the filing date of the original application, above-identified, for such invention.

ACKNOWLEDGEMENT OF REVIEW OF PAPERS AND DUTY OF CANDOR

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information, which is material to patentability as defined in 37, Code of Federal Regulations, § 1.56,

(also check the following items, if desired)

- ☒ and which is material to the examination of this application, namely, information where there is a substantial likelihood that a reasonable Examiner would consider it important in deciding whether to allow the application to issue as a patent, and
- ☒ In compliance with this duty, there is attached an information disclosure statement, in accordance with 37 C.F.R. § 1.98.

PRIORITY CLAIM (35 U.S.C. §§ 119(a)-(d))

NOTE: "The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent if the foreign application is referred to in the oath or declaration as required by § 1.53. The claim for priority and the certified copy of the foreign application specified in 35 U.S.C. 119(b) must be filed in the case of an interference (§ 1.53), when necessary to overcome the date of a reference relied upon by the examiner, when specifically required by the examiner, and in all other situations, before the patent is granted. If the claim for priority or the certified copy of the foreign application is filed after the date the issue fee is paid, it must be accompanied by a petition requesting entry and by the fee set forth in § 1.178. If the certified copy is not in the English language, a translation need not be filed except in the case of interference; or when necessary to overcome the date of a reference relied upon by the examiner; or when specifically required by the examiner, in which event an English language translation must be filed together with a statement that the translation of the certified copy is accurate." 37 C.F.R. § 1.55(b).

I hereby claim foreign priority benefits under Title 35, United States Code, §§ 119(a)-(d) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate or of any PCT International application(s) designating at least one country other than the United States of America listed below and have also identified below any foreign application(s) for patent or inventor's certificate or any PCT International application(s) designating at least one country other than the United States of America filed by me on the same subject matter having a filing date before that of the application(s) of which priority is claimed.

(complete (d) or (e))

- (d) ☒ no such applications have been filed.
- (e) ☐ such applications have been filed as follows.

NOTE: Where item (d) is entered above and the International Application which designated the U.S. itself claimed priority check item (d), enter the details below and make the priority claim.

(Declaration and Power of Attorney (1-1)—page 3 of 7)

0525871.031400

86
85

**PRIOR FOREIGN/PCT APPLICATION(S) FILED WITHIN 12 MONTHS
(8 MONTHS FOR DESIGN) PRIOR TO THIS APPLICATION
AND ANY PRIORITY CLAIMS UNDER 35 U.S.C. § 119(a)-(d)**

COUNTRY (OR INDICATE IF PCT)	APPLICATION NUMBER	DATE OF FILING (day, month, year)	PRIORITY CLAIMED UNDER 37 USC 119
			☐ YES ☐ NO
			☐ YES ☐ NO
			☐ YES ☐ NO
			☐ YES ☐ NO
			☐ YES ☐ NO

**CLAIM FOR BENEFIT OF PRIOR U.S. PROVISIONAL APPLICATION(S)
(34 U.S.C. § 119(e))**

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, § 119(e) of any United States provisional application(s) listed below:

PROVISIONAL APPLICATION NUMBER

FILING DATE

_____ / _____	_____
_____ / _____	_____
_____ / _____	_____

**CLAIM FOR BENEFIT OF EARLIER US/PCT APPLICATION(S)
UNDER 35 U.S.C. § 120**

- ☒ The claim for the benefit of any such applications are set forth in the attached ADDED PAGES TO COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY FOR DIVISIONAL, CONTINUATION OR CONTINUATION-IN-PART (C-I-P) APPLICATION.

(Declaration and Power of Attorney [1-1]—page 4 of 7)

09525871. 31400

87
86

**ALL FOREIGN APPLICATION(S), IF ANY, FILED MORE THAN 12 MONTHS
(6 MONTHS FOR DESIGN) PRIOR TO THIS U.S. APPLICATION**

NOTE: If the application filed more than 12 months from the filing date of this application is a PCT filing forming the basis for this application entering the United States as (1) the national stage, or (2) a continuation, divisional, or continuation-in-part, then also complete **ADDED PAGES TO COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY FOR DIVISIONAL, CONTINUATION OR C-I-P APPLICATION** for benefit of the prior U.S. or PCT application(s) under 35 U.S.C. § 122.

POWER OF ATTORNEY

I hereby appoint the following practitioner(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith.

(list name and registration number)

Robert H. Bachman (19,374), Gregory P. LaPointe (28,395),
Barry L. Kelschachter (29,999) and George A. Coury (34,309)

(check the following item, if applicable)

- ☐ I hereby appoint the practitioner(s) associated with the Customer Number provided below to prosecute this application and to transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith.
- ☐ Attached, as part of this declaration and power of attorney, is the authorization of the above-named practitioner(s) to accept and follow instructions from my representative(s).

SEND CORRESPONDENCE TO

DIRECT TELEPHONE CALLS TO:
(Name and telephone number)

☒ Address
Bachman & LaPointe, P.C.
900 Chapel Street, Suite 1201
New Haven, CT 06510-2802

Robert H. Bachman
(203) 777-6628

☐ Customer Number _____

09525971-0321498

88
87

DECLARATION

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

SIGNATURE(S)

NOTE: Carefully indicate the family (or last) name, as it should appear on the filing receipt and all other documents.

NOTE: Each inventor must be identified by full name, including the family name, and at least one given name without abbreviation together with any other given name or initial, and by his/her residence, post office address and country of citizenship. 37 CFR § 1.824(a).

NOTE: Inventors may execute separate declarations/inventor's affidavits provided each declaration/inventor's affidavit sets forth all the invention. Section 1.824(b) requires that a declaration/inventor's affidavit, inter alia, identify each inventor and prohibit the execution of separate declarations/inventor's affidavits which each sets forth only the name of the preceding inventor. 62 Fed. Reg. 63,191, 63,142, October 10, 1997.

Full name of sole or first inventor

WILLIAM A. SLAT
(GIVEN NAME) (MIDDLE INITIAL OR NAME) (FAMILY OR LAST NAME)
Inventor's signature William A. Slat
Date 3/13/2000 Country of Citizenship USA
Residence 164 North Grand Poite, Brooklyn, NY 49230
Post Office Address SAME AS ABOVE

Full name of second joint inventor, if any

(GIVEN NAME) (MIDDLE INITIAL OR NAME) (FAMILY OR LAST NAME)
Inventor's signature _____
Date _____ Country of Citizenship _____
Residence _____
Post Office Address _____

Full name of third joint inventor, if any

(GIVEN NAME) (MIDDLE INITIAL OR NAME) (FAMILY OR LAST NAME)
Inventor's signature _____
Date _____ Country of Citizenship _____
Residence _____
Post Office Address _____

(Declaration and Power of Attorney [1-1]—page 6 of 7)

DATE OF FILING: 2000-13 1-13

09525871-034400

89
88

(check proper box(es) for any of the following added page(s)
that form a part of this declaration)

- ☐ Signature for fourth and subsequent joint inventors. Number of pages added _____

. . .

- ☐ Signature by administrator(rit), executor(rit) or legal representative for deceased or incapacitated inventor. Number of pages added _____

. . .

- ☐ Signature for inventor who refuses to sign or cannot be reached by person authorized under 37 CFR 1.47. Number of pages added _____

. . .

- ☐ Added page for signature by one joint inventor on behalf of deceased inventor(s) where legal representative cannot be appointed in time. (37 CFR 1.47)

. . .

- ☒ Added pages to combined declaration and power of attorney for divisional, continuation, or continuation-in-part (C-I-P) application.

☒ Number of pages added 3

. . .

- ☐ Authorization of practitioner(s) to accept and follow instructions from representative.

. . .

(If no further pages form a part of this Declaration,
then end this Declaration with this page and check the following item)

- ☐ This declaration ends with this page.

09525871-031400

89

Practitioner's Docket No. 00-116

**ADDED PAGE TO COMBINED DECLARATION
AND POWER OF ATTORNEY FOR DIVISIONAL, CONTINUATION
OR C-I-P APPLICATION**

(complete this part only if this is a divisional, continuation or C-I-P application)

**CLAIM FOR BENEFIT OF EARLIER U.S./PCT APPLICATION(S)
UNDER 35 U.S.C. 120**

I hereby claim the benefit, under Title 35, United States Code, § 120, of any United States application(s) or PCT international application(s) designating the United States of America that is/are listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in that/those prior application(s) in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code, § 112, I acknowledge the duty to disclose information

XX that is material to patentability as defined in 37, Code of Federal Regulations, § 1.56

(also check the following item, if desired)

XX and that is material to the examination of this application, namely, information where there is a substantial likelihood that a reasonable examiner would consider it important in deciding whether to allow the application to issue as a patent, that occurred between the filing date of the prior application(s) and the national or PCT international filing date of this application. (37 C.F.R. § 1.63(e)).

(also check the following item, if desired)

XX In compliance with this duty, there is attached an information disclosure statement, in accordance with 37 C.F.R. 1.98.

04:10:14.0340
04:10:14.0340

81
90

PRIOR U.S. APPLICATIONS OR PCT INTERNATIONAL APPLICATIONS DESIGNATING THE U.S. FOR BENEFIT UNDER 35 USC 120:				
U.S. APPLICATIONS		Status (check one)		
U.S. APPLICATIONS	U.S. FILING DATE	Patented	Pending	Abandoned
1.0 9/370,642	August 6, 1999		yy	
2.0 /				
3.0 /				
PCT APPLICATIONS DESIGNATING THE U.S.				
PCT APPLI- CATION NO.	PCT FILING DATE	U.S. APPLICATION NOS. ASSIGNED (if any)		
4.		0 /		
5.		0 /		
6.		0 /		

09525871 - 3440

92
91

**35 USC 119 PRIORITY CLAIM, IF ANY,
FOR ABOVE LISTED U.S./PCT APPLICATIONS**

ABOVE APPLICATION NO.	DETAILS OF FOREIGN APPLICATION FROM WHICH PRIORITY CLAIMED UNDER 35 USC 119		
	Country and Application No.	Date of filing (day, month, year)	Date of issue (day, month, year)
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			
6.			

09525871-034400

(Added Page to Combined Declaration and Power of Attorney for Divisional,
Continuation or O-I-P Application [I-2.1]—page 3 of 5)

004720 12 52560

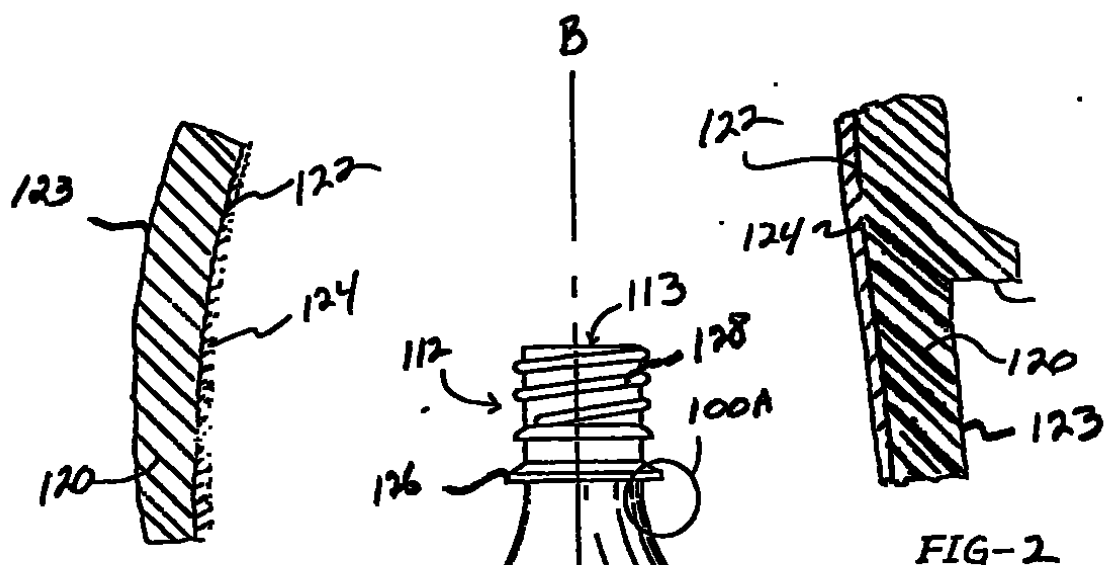


FIG-2

FIG-3

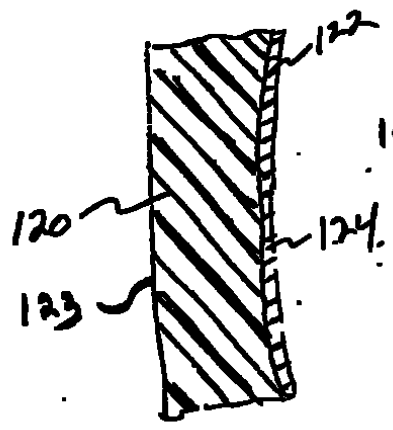


FIG-4

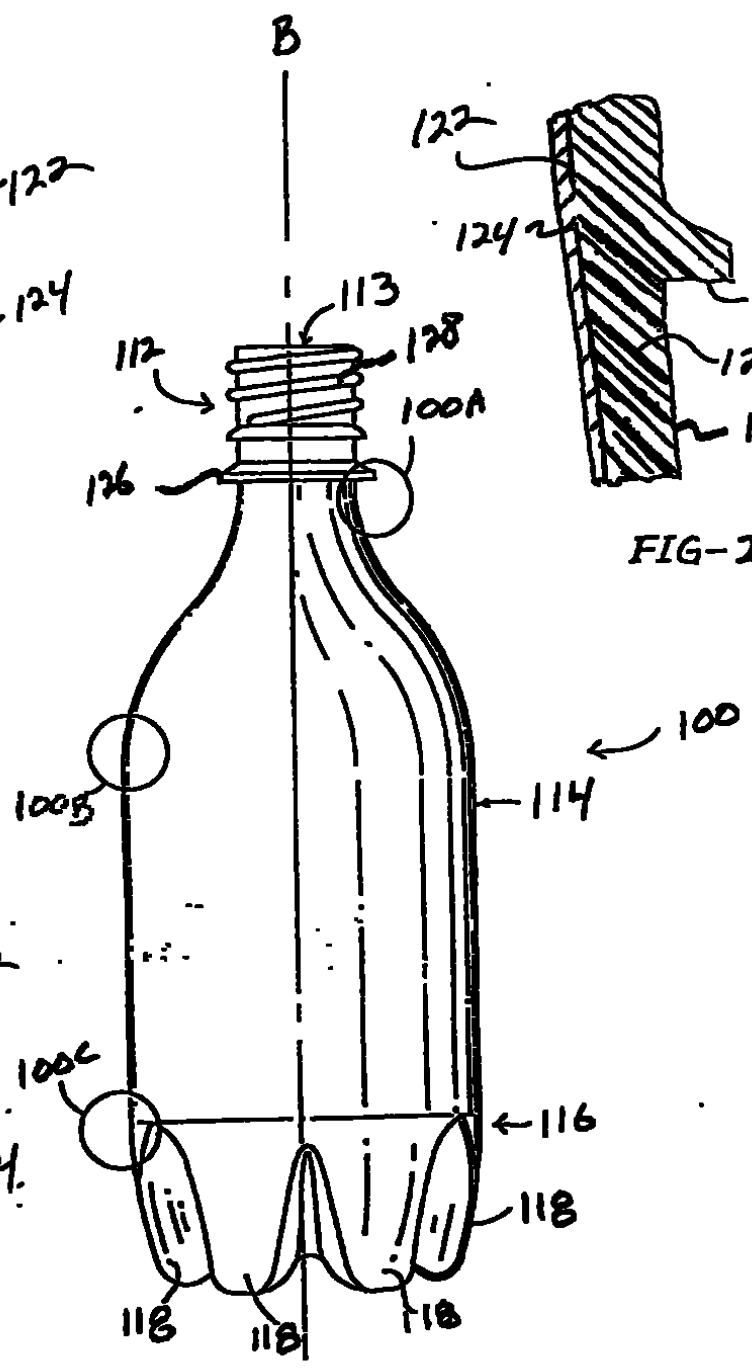


FIG-1

FIG. 5

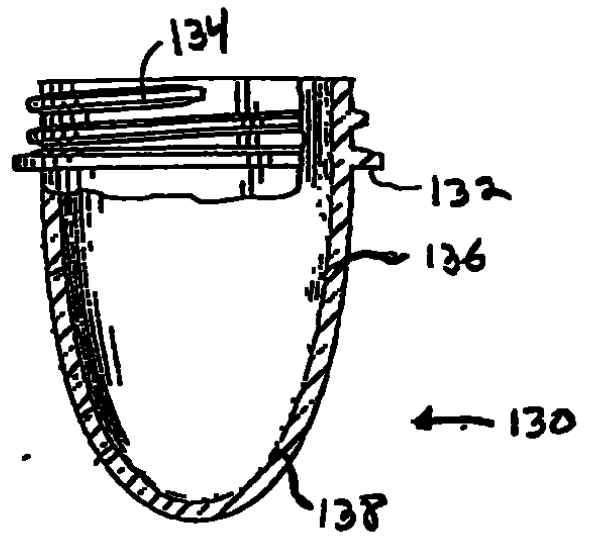
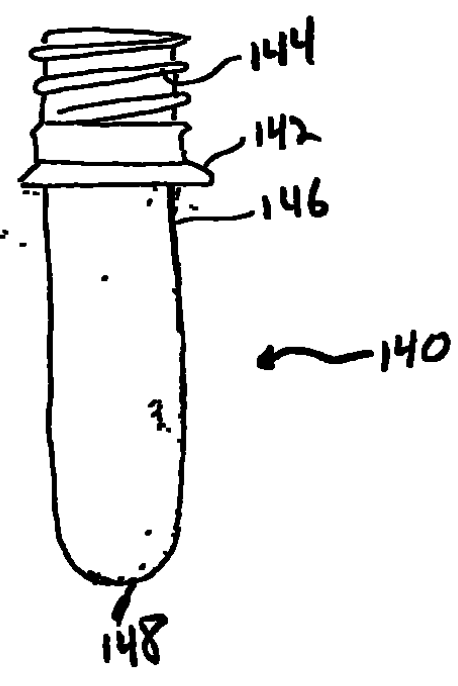


FIG. 6



09525871.031400

94

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
A TODOS A QUIENES ESTAS PRESENTES LLEGAREN:
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS
Oficina de Patentes y Marcas Comerciales de los Estados Unidos

Agosto 11 del año 2000

**ESTA ES PARA CERTIFICAR QUE ANEXA ESTA UNA FIEL COPIA
DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS
COMERCIALES DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AQUELLOS
PAPELES DE LA SOLICITUD DE PATENTE ABAJO IDENTIFICADA
QUE LOGRA LOS REQUERIMIENTOS PARA QUE LE SEA
OTORGADA UNA FECHA DE PRESENTACIÓN BAJO 35 USC 111.**

SOLICITUD NUMERO: 09/525,871

FECHA DE PRESENTACION: Marzo 14 del año 2000

Por Autorización del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS
COMERCIALES

W. Montgomery (Firmado)
W. MONTGOMERY
Funcionario de Certificaciones

SELLO EN RELIEVE.

+++++

Expediente del Caso No. 00-116
AL COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS COMERCIALES
Washington, D.C. 20231

Señor:

**Transmitida con la presente para presentación está la solicitud de
patente de:**

INVENTOR: WILLIAM A. SLAT

**PARA: RECIPIENTE PLASTICO QUE TIENE UNA SUPERFICIE
INTERNA TRATADA CON CARBON**

Incluidos están:

27
95

- (XXXX) Dos hojas de dibujo(s).
- (XXXX) Una cesión de la invención para _____
PLASTIPAK PACKAGING, INC.
- () Una copia certificada de _____ Solicitud
No. _____, Presentada _____
- () Declaración(es) verificada para establecer estado de
entidad pequeña bajo 37 CFR 1.9 y 37 CFR 1.27.
- (XXXX) IDS incluyendo copias de refs. y Forma 1449.

El honorario de presentación ha sido calculado como se muestra
abajo:

Para	No. Presentada	No. Extra
Honorario Básico		
Total de	16	-20= --
Reivindicaciones		
Reivindicaciones Inde. 1		-3= --
Reivindicación Independiente Múltiple		
() Presentada		

ENTIDAD PEQUEÑA			DISTINTA DE UNA ENTIDAD PEQUEÑA		
Promedio	Honorario		Promedio	Honorario	
	\$345			\$690	
X 9	\$		X 18	\$ --	
X 39	\$		X 78	\$ --	
+130	\$		+260	\$	
TOTAL	\$		TOTAL	\$	

- () Favor cargar a mi Cuenta de Depósito No. 02-0184 en la
cantidad de \$ _____. Una copia duplicada de esta
hoja está incluida.
- (XX) Un cheque en la cantidad de \$730.00 para cubrir el
honorario de presentación y honorario de registro de la
Cesión está incluido.

(XX) El Comisionado está por medio del presente autorizado para cargar el pago de los honorarios siguientes asociados con esta comunicación o crédito de cualquier sobre pago a la Cuenta de Depósito No. 02-0184. Una copia duplicada de esta hoja está incluida.

(x) Cualesquiera honorarios de presentación requeridos bajo 37 CFR 1.16.

(xi) Cualesquiera honorarios de procesamiento de solicitud de patente bajo 37 CFR 1.17

(XX) El Comisionado está por medio del presente autorizado para cargar el pago de los honorarios siguientes durante la dependencia de esta solicitud o crédito de cualquier sobre pago a la Cuenta de Depósito No. 02-0184. Una copia duplicada de esta hoja está incluida.

(x) Cualesquiera honorarios de procesamiento de solicitud de patente bajo 37 CFR 1.17

(x) Cualesquiera honorarios presentación requeridos bajo 37 CFR 1.16 para presentación de reivindicación extras.

Fecha Marzo 14 del año 2000

Firma legible (Firmado)

Robert H. Bachman

Abogado para la Solicitud

Bachman & LaPointe, P.C.

Suite 1201-900 Chapel Street

New Haven, CT 06510-2802

Teléfono: (203) 777-6628

Correo Expreso

Etiqueta No.

EL398543280US

Por medio del presente certifico que esta correspondencia está siendo depositada con el Servicio Postal de los Estado Unidos como Correo Expreso en un sobre dirigido al Comisionado de Patente de Marcas Comerciales, Washington, D.C., 20231.

En Marzo 14 del año 2000.

(Fecha de Depósito)

Antoinette Sullo

Nombre y Reg. Del Abogado

Antoinette Sullo (Firmado)

Firma

3-14-00

Fecha de la Firma

+++++

SOLICITUD PARA TITULOS DE PATENTE

A TODOS A QUIENES PUEDA INTERESARLES:

SEPASE QUE, YO, WILLIAM A SLAT, un ciudadano y residente de los Estados Unidos de América, e inventado ciertas nuevas y útiles mejoras en un RECIPIENTE PLASTICO QUE TIENE UNA SUPERFICIE INTERNA TRATADA CON CARBON de la cual la siguiente es una especificación.

Por medio del presente certifico que esta correspondencia está siendo depositada con el Servicio Postal de los Estado Unidos como Correo Expreso en un sobre dirigido al Comisionado de Patente de Marcas Comerciales, Washington, D.C., 20231.

En Marzo 14 del año 2000.

(Fecha de Depósito)

Antoinette Sullo

Nombre y Reg. Del Abogado

Antoinette Sullo (Firmado)

Firma

3-14-00

Fecha de la Firma

+++++

REFERENCIA CRUZADA PARA LAS SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud es una Continuación-En-Parte de la Solicitud de Patente coependiente de los E.U. SN 09/370,642 para RECIPIENTE DE CAPA MULTIPLE QUE TIENE SUPERFICIE INTERNA TRATADA

CON CARBON Y METODO PARA HACER EL MISMO, Por William A. Slat, presentada en Agosto 6 de 1999.

CAMPO TECNICO

La presente invención se refiere a recipientes plásticos basados sobre plástico reciclado. Más particularmente, la presente invención se refiere a recipientes plásticos moldeados por soplado basados sobre plástico reciclado, que tiene propiedades de barrera y que tiene una superficie interna revestida de carbón.

ANTECEDENTES DEL ARTE

Es altamente deseable proporcionar recipientes plásticos que tienen propiedades de barrera, y es también altamente deseable proporcionar recipientes plásticos usando plástico reciclado. Sin embargo, el plástico reciclado generalmente no tiene propiedades de barrera y no puede ser usado en recipientes en contacto directo con contenidos de recipiente. Por consiguiente, a pesar de la deseabilidad económica de usar plástico reciclado, el uso de tal material ha sido difícil.

Convencionalmente, el uso de plástico reciclado en recipientes especialmente aquellos que tienen contenidos para consumo humano ha estado limitado a recipientes plásticos de capa múltiple donde el plástico reciclado es una capa exterior la cual no viene en contacto directo con los contenidos del recipiente.

Los recipientes plásticos de capa múltiple son comúnmente usados para empacar artículos en un amplio rango de campos, incluyendo alimentos y bebidas, medicina, productos del hogar y de salud y belleza. Los recipientes plásticos son conocidos como siendo fácilmente moldeados, de costo competitivo, peso ligero, y generalmente adecuables para muchas aplicaciones. Los recipientes de capa múltiple proporcionan el beneficio de ser capaces de usar diferentes materiales en cada una de las capas, en las cuales cada material tiene una propiedad específica adaptada para desempeñar una función deseada.

Debido a que los recipientes plásticos pueden permitir bajos gases moleculares, tales como oxígeno y dióxido de carbono, para

lentamente permear a través de sus configuraciones físicas el uso de recipientes plásticos algunas veces prueba ser menos deseable cuando es comparado con recipientes formados de otros materiales menos permeables, tales como metal o vidrio. En la mayor parte de las aplicaciones, la vida de anaquel de los contenidos del producto está directamente relacionada con la habilidad de empaque para efectivamente dirigir tal permeación molecular. En el caso de bebidas carbonatadas, tales como cerveza, el oxígeno en la atmósfera que rodea el recipiente puede gradualmente permear hacia dentro a través de las paredes plásticas del recipiente para alcanzar dentro del recipiente y deteriorar los contenidos. De la misma manera, el gas de dióxido de carbono asociado con los contenidos puede permear hacia fuera a través de las paredes plásticas del recipiente hasta eventualmente ser soltado en el exterior, causando que la bebida carbonatada pierda algo de su sabor y posiblemente se vuelva "plana".

Para dirigir algunos de los anteriores concernientes, los fabricantes de recipiente plástico han utilizado varias técnicas para reducir o eliminar la absorción y/o permeabilidad de tales gases. Algunas de los más comunes técnicas incluyen: incremento del grosor de todas las partes de las paredes del recipiente; la incorporación de una o más capas de barrera en la estructura de pared; incluyendo depuración de oxígeno o materiales de reacción dentro de las paredes del recipiente; y aplicar varios revestimientos a la superficie interna y/o externa del recipiente. Sin embargo, un número de barrera convencional y/o materiales de depuración no efectivamente reducir la permeación de ya sea el oxígeno y el dióxido de carbono sobre períodos extendidos de tiempo. Además, existen usualmente otras prácticas concernientes asociadas con las técnicas más convencionales, más comúnmente, los costos de material incrementados y/o producción de ineficientes.

En tiempos recientes, el uso de plásticos se ha vuelto una expedición social significativa. El reciclamiento se ha vuelto un importante concernimiento ambiental incrementablemente y un número de gobiernos y autoridades regulatorias continúan para dirigir el asunto. En un número de jurisdicciones, la legislación

perteneciente a un mínimo contenido de plástico reciclado y la recolección, devolución, y reuso de recipientes plásticos ha sido ya sea considerado o ha sido ya establecida. Por ejemplo, en el caso de recipientes plásticos usados para retener artículos de consumo, tales como artículos de alimentos o bebidas, las regulaciones a menudo requieren un cierto contenido y un mínimo grosor de la capa más interior que hace contacto con los contenidos. Los procesos convencionales, tales como co-o moldeo de inyección múltiple, son a menudo limitados como para la cantidad de plástico reciclado que puede ser efectivamente incorporada en la estructura del recipiente. Comúnmente, la cantidad de contenido reciclado que puede ser efectivamente incorporada en recipientes moldeados de co-inyección que son adecuados para contenidos de alimentos es menos del 40% del peso total del recipiente.

Por consiguiente, existe una necesidad en la industria y es un objeto de la presente invención proporcionar un recipiente plástico que tenga un alto contenido reciclado que sea adecuado para retener productos carbonatados, tales como bebidas carbonatadas, y proporcionar un nivel aceptable de desempeño cuando se compara con recipientes comerciales formados de materiales alternativos. Una necesidad más existe para un método de producir tales recipientes en promedios comerciales de alto volumen usando equipo convencional.

Es además un objeto de la presente invención y necesidad para proporcionar un recipiente basado en plástico reciclado el cual tenga propiedades de barrera y el cual minimice o evite el alto costo de inconveniencia de los recipientes plásticos convencionales de multicapa. Es aún un objeto más hacer esto a un costo razonable, en un proceso comercialmente factible, y con un producto efectivo.

REVELACION DE LA INVENCION

Se ha encontrado que los objetos anteriores y ventajas son fácilmente obtenidos de acuerdo con la presente invención.

El reconocimiento de los problemas y concernientes asociados con recipientes plásticos de multicapa convencionales,

especialmente aquellos usados para retener bebidas carbonatadas, un recipiente plástico que tiene propiedades mejoradas de barrera de gas y un alto contenido de plástico reciclado es ventajosamente proporcionado. Un recipiente construido de acuerdo con los principios de la presente invención proporciona varias ventajas sobre aquellos previamente disponibles. Tales ventajas son generalmente realizadas a través del uso del plástico reciclado deseable y un revestimiento de carbón en la superficie interna del plástico reciclado. Es una ventaja significativa que el recipiente de la presente invención tenga una cantidad de contenido reciclado. Además, el recipiente mejorado puede ser producido usando técnicas de procesamiento convencionales y equipo de fabricación.

Un aspecto importante de la presente invención es las propiedades de barrera efectiva del recipiente presente con los beneficios funcionales y comerciales asociados con tener un recipiente comprendido de una cantidad suficiente de contenido de plástico reciclado. Además, la facilidad en subsiguientemente reciclar un recipiente producido de acuerdo con los principios de la presente invención hacen la práctica de la invención extremadamente ventajosa. Además, la presente invención proporciona la ventaja adicional de permitir al fabricante controlablemente variar la posición del material y el grosor de pared en cualquier lugar dado a lo largo de la longitud vertical de las capas interior y/o exterior del recipiente.

De acuerdo con los principios de la presente invención, un recipiente de capa múltiple moldeado por soplado está provisto teniendo una parte de pared superior, una parte de pared lateral intermedia colocada debajo de la parte de pared superior, y una parte de base colocada debajo de la parte de pared lateral intermedia, la parte de base estando adaptada para dependiente o independientemente soportar el recipiente. El recipiente incluye una capa exterior moldeada formada de plástico reciclado y un revestimiento de carbón en la superficie interior de la capa exterior moldeada que es sustancialmente coextensiva con la capa interior. La capa exterior reciclada comprende por lo menos 50% por peso de plástico reciclado, pero puede comprender más del 75% por

peso y deseablemente más del 90% por peso, dependiendo de las necesidades de la aplicación. En una modalidad preferida, el grosor de la capa exterior es controlablemente ajustado a lo largo de su longitud vertical. Si es deseable, la capa exterior puede también incluir materiales de barrera adicional y/o materiales de reacción/depuración de oxígeno y/o materiales de barrera incorporados en la presente.

Otras y más ventajas y características novedosas de la invención son fácilmente aparentes de la siguiente descripción detallada del mejor modo para llevar a cabo la invención cuando es tomada en conexión con los dibujos que la acompañan, en los cuales, por vía de ilustración y ejemplo, modalidades de la presente invención están incluidas.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La presente invención será más fácilmente entendible de la consideración de los dibujos que acompañan, en los cuales:

La FIG. 1 es una vista de elevación de un recipiente de acuerdo con los principios de la presente invención.

Las FIGS. 2, 3 y 4 son vistas transversales seccionales y alargadas de varias áreas del recipiente en el cual los grosores relativos de las capas que forman el recipiente están ilustradas.

La FIG. 5 es una vista de elevación lejana parcialmente separada de otro ejemplo de una preforma.

MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

Refiriéndose ahora a los dibujos en detalle, en los cuales iguales referencias numerales y de letras designan como elementos, hay mostrado en la FIG. 1 una vista elevacional de un recipiente 100 construido de acuerdo con los principios de la presente invención. El recipiente 100 típicamente incluye una parte de pared superior 112, incluyendo una abertura 113; una parte de pared lateral intermedia 114 colocada debajo de la parte de pared superior 112; y una parte de base 116 colocada debajo de la parte de pared lateral intermedia 114. La parte de base 116 está adaptada para soportar el recipiente 100 ya sea dependientemente,

es decir, donde otro objeto tal como una taza de base (no mostrada) es usada, o independientemente, es decir, donde ningunos otros objetos se necesitan para parar el recipiente hacia la derecha sobre una superficie generalmente plana. En una modalidad preferida, el recipiente 10 está soportado por una base libre de resistencia formada por una pluralidad de pies integralmente formados 118, tales como aquellos mostrados en la FIG.1.

Refiriéndose a las FIGS. 2-4, las cuales representan vistas detalladas alargadas de áreas 100A, 100B, y 100C, respectivamente, de la FIG. 1, el recipiente 100 incluye una capa exterior moldeada 120, que tiene una longitud vertical, una superficie interior 122, una superficie exterior 126 y un eje vertical B. La superficie interior 122 de la capa exterior moldeada 120 está por lo menos parcialmente revestida con una capa delgada de película de carbón 124. aunque la encapsulación completa de la capa interior 120 por la capa de carbón 124 es preferida, esto puede no ser requerido para aplicaciones particulares. Es preferido que la capa exterior moldeada 120 sea sustancialmente coextensiva con la capa de carbón 124 y proporcione soporte estructural para el recipiente 100.

La capa exterior moldeada 120 incluye por lo menos 50% de material plástico reciclado, deseablemente por lo menos 75% de plástico reciclado, y puede incluir tanto como 90% de material plástico reciclado. Si se desea, la capa exterior moldeada puede ser 100% de material plástico reciclado. Preferiblemente, la capa exterior moldeada está formada de tereftalato de polietileno reciclado (PET), pero la presente invención no está limitada a esto y virtualmente cualquier plástico reciclado puede ser convencionalmente empleado.

La capa exterior moldeada 120 deseablemente comprendida de un material termoplástico. Las resinas siguientes así como también otras pueden ser convenientemente usadas en materiales plásticos para la capa exterior 120; resina de polietileno, resina de polipropileno, resina de poliestireno, resina de copolímero de cicloolefina, resina de tereftalato de polietileno, resina de naftalato

de polietileno, resina de copolímero (alcohol vinilo) de etileno, resina de poli-4-metilpenteno-1, resina de poli(metilmetacrilato), resina de acrílico nitrilo, resina de cloruro de polivinilo, resina de cloruro de polivinilideno, resina de nitrilo de acrílico-estireno, resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno, resina de poliamida, resina de poliamideimida, resina de poliacetato, resina de policarbonato, resina de tereftalato de polibuteno, resina de ionómero, resina de polisulfon, resina de fluoroetileno politetra y similares.

Deseablemente, la capa exterior puede ser mezclada con otros materiales, como tereftalato de polietileno virgen, tereftalato de polietileno (PEN), y/o mezclas de tereftalato de polietileno y naftalato de polietileno. Sin embargo, otras resinas termoplásticas pueden también ser mezcladas con el plástico reciclado.

Es particularmente deseable mezclar pequeñas cantidades de materiales de barrera y/o depurando oxígeno o reaccionando materiales con el plástico reciclado. Por ejemplo, menos del 5% por peso de sarán, copolímeros de alcohol de vinilo de etileno (EVOH) y copolímeros de acrilonitrilo, tal como Borex. El término sarán es usado en su sentido comercial normal para contemplar polímeros hechos por ejemplo por polimerización de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo o acrilato de metilo. Monómeros adicionales pueden ser incluidos como es bien conocido. Los polímeros de cloruro de vinilideno son a menudo los más comúnmente usados, pero otros materiales de barrera de oxígeno son bien conocidos. Los materiales de depuración de oxígeno pueden incluir materiales mercadeados para tales propósitos por varias compañías grandes de aceites y fabricantes de resina. Un ejemplo específico de tal material es mercadeado bajo el nombre comercial de AMOSORB y está comercialmente disponible de la Amoco Corporation. En adición, la presente invención puede fácilmente usar material (IV) de viscosidad intrínseca baja ultra, por ejemplo, material que tiene un IV de menos de alrededor de 0.60 o 0.55. Esos materiales son frecuentemente blanco o blanquecino en color. Una ventaja significativa de la presente invención es la habilidad para proceso en fragmento en-proceso simple y eficientemente, aún con materiales como se ha dicho anteriormente.

La superficie interior 122 de la capa exterior 120 es revestida con una capa delgada de carbón 124 la cual proporciona propiedades de barrera mejorada al recipiente 100. En una modalidad preferida, el revestimiento de carbón 124 está comprendido de un carbón amorfo altamente hidrogenado que es lubricada con nitrógeno. El grosor del revestimiento de carbón 124 es de menos de cerca de 10 μm y el peso del revestimiento 124 es de menos de cerca de 1/10,000th del total del peso del recipiente. Una característica importante de la presente invención es que solamente cerca de 3 mg del revestimiento de carbón 124 se necesita para tratar un recipiente plástico de 500 cc. Además, a pesar del grosor notable del revestimiento de carbón 124, la cantidad de protección de barrera provista es completamente significativa y la protección de permeación de oxígeno y dióxido de carbono es favorable cuando se compara con la protección encontrada en latas de metal y botellas de vidrio. Además, por ejemplo, la barrera proporcionada en conexión con la presente invención contra permeación de oxígeno puede ser más de 30 veces mejor que aquella de un recipiente formado de PET no tratado; la barrera provista contra la permeación de dióxido de carbono puede ser más de siete veces mejor que aquella de un recipiente formado de PET no tratado; y la barrera provista contra la migración de aldehídos totales puede ser más de seis veces mejor que el PET no tratado.

La capa exterior moldeada 120 tiene un grosor de pared, tomado a lo largo de su longitud vertical, que está en el rango de 6 hasta 23 milipulgadas (0.1524 mm hasta 0.5842 mm). Tal como está ilustrado en las FIGS. 1-4, el grosor de la capa exterior puede también ser separada e independientemente variada a lo largo de su longitud vertical. De esta manera, diferentes partes del recipiente 100 (tomado perpendicular al eje vertical central B) puede tener diferentes grosores todos por diseño. Por consiguiente, el grosor de la capa exterior moldeada 120 colocada en la parte superior 112 (tal como se muestra en la FIG. 2) puede ser mucho más gruesa que la parte de pared lateral intermedia 114 (tal como se muestra en la FIG. 3). De la misma manera, el grosor

de la capa exterior 120 en la parte de pared de base 116 (tal como se muestra en la FIG. 4) puede ser más gruesa que el grosor de la misma capa en la parte de pared lateral intermedia 114 tal como se muestra en la FIG. 3). Debido a que la capa exterior moldeada 120 está generalmente comprendida de un material plástico menos costoso que no hace contacto directamente con los contenidos del recipiente 100, un material menos costoso puede ser usado para formar la masa del recipiente que incluye un número de los componentes integrales estructurales para el recipiente, tal como el borde del cuello 126 y las hebras exteriores 128 mostradas en la FIG. 1.

Similarmemente, el revestimiento de carbón interior puede ser fácilmente variado como para que el grosor de este varíe a lo largo de la longitud vertical del recipiente. Deseablemente, sin embargo, para conveniencia un revestimiento de carbón sustancialmente uniforme está proporcionado.

Una ventaja significativa de la presente invención es su habilidad para proporcionar significantes propiedades de barrera, incorporar un alto contenido de material plástico reciclado, y ser ventajoso para reciclamiento en el presente día. La capa exterior 120 está comprendida de material plástico y puede ser fácilmente reciclada. Diferente de un número de otros materiales de barrera a menudo usados en conexión con recipientes de multi capa, las cuales pueden ser difíciles de separar, el revestimiento de carbón 124 de la presente invención no tiene impacto sobre el reciclamiento de los materiales plásticos de los cuales el recipiente 100 está comprendido.

La presente invención incluye la ventaja adicional de ser capaz de proporcionar un recipiente 100 con propiedades de barrera mejorada que puede ser usado para retener productos alimenticios. Los recipientes plásticos que tienen una superficie interior tratada con una película de carbono amorfo ha sido aprobada para contacto con productos alimenticios de la Technische National Onderzoek, las normas de organización acreditadas por la Comunidad Económica Europea. La aprobación de la Administración de Drogas

y Alimentos de los Estados Unidos (USFDA) esta corrientemente en proceso.

El recipiente de la presente invención puede ser formado por varias técnicas de procesamiento conocidas las cuales permiten la fabricación de una capa simple o recipiente moldeado por soplado de capa multi capa. Esto representa una ventaja considerable. En una modalidad preferida, el recipiente 100 es formado por vía de una operación de moldeo por soplado involucrando una preforma 130, tal como uno generalmente descrito en la FIG. 5. Aunque ninguna característica requerida, la preforma 130 puede incluir un borde de cuello 132 (para propósitos de manejo) y las hebras exteriores 134 (para asegurar un cierre) que corresponde a las mismas características mostradas en la FIG. 1. Después del moldeo por soplado del recipiente para formar el recipiente final 100 una modalidad la cual está mostrada en la FIG. 1, pero algún tiempo antes de la operación de relleno, la superficie interior 122 del recipiente es tratada con carbón como además está discutido abajo.

En una primera modalidad, una preforma 130 la cual se volverá el recipiente es producida por extrusión de moldeo de una preforma 130 con un cuerpo de preforma 136 y una superficie interior de preforma 138. Un proceso de extrusión permite al fabricante variar fácilmente el grosor de material que está siendo extrudado a lo largo de la longitud del extrudado. Variaciones en el grosor de la preforma es deseable por varias razones las cuales incluyen uso de material eficiente, estético y costos reducidos, y requerimientos de fuerza variable.

La preforma 130 está formada de por lo menos 50% de material plástico reciclado el cual, tal como se está indicado aquí arriba es una ventaja particular de la presente invención.

En una segunda modalidad, una preforma 140 tal como está mostrada en la FIG. 6 es producida por termoformación de una lámina delgada de material plástico y formando aquella lámina en la que se volverá la preforma 140, o inyección o moldeando la compresión de la preforma 140. Además, la preforma 140 de la FIG. 6 puede incluir un borde de cuello 142 y hebras exteriores

144, parte del cuerpo 146 la cual se volverá la parte del cuerpo del recipiente y parte de base 148 la cual se volverá la parte de base del recipiente.

El recipiente puede entonces ser soplado usando operaciones de moldeo por soplado. Debido a que la preforma será estirada y "esparcida" durante el subsiguiente proceso de moldeo por soplado, el grosor de la preforma, en partes correspondiendo a partes similares del recipiente soplado, será inherentemente al algo más grueso. En efecto, los grosores de las varias partes de la preforma están típicamente diseñados para tomar en cuenta la cantidad de estiramiento y expansión de aro necesaria para formar el perfil de grosor deseado en el recipiente final 100.

Después de que la preforma ha sido formada en un recipiente intermedio por moldeo por soplado, un revestimiento de carbón es formado en por lo menos una parte de la superficie interior 122 del recipiente 120 y preferiblemente sobre la superficie interior total. El revestimiento de carbón 124 no tiene que ser inmediatamente aplicado al recipiente, sin embargo, es generalmente más eficiente aplicar el revestimiento de carbón rápidamente después de que el recipiente intermedio ha sido soplado y está dentro de un perfil de temperatura apropiado.

En una modalidad preferida, los recipientes intermedios sopladados son removidos de una máquina de moldeo por soplado rotatoria de alta velocidad convencional y subsiguientemente transferida, directa o indirectamente (es decir, vía de etapa de manejo intermedia), a un aparato para aplicar un revestimiento de carbón 124 a los recipientes intermedios. En aplicaciones de producción de alta velocidad, el aparato de revestimiento de carbón típicamente también será del tipo rotatorio. Un ejemplo de tal aparato que puede ser usado para aplicar el revestimiento de carbón a la superficie interior de los recipientes intermedios está disponible de Sidel of Le Havre, Francia y es comercialmente mercadeado bajo el nombre comercial de "ACTIS".

Un método para el revestimiento de carbón de los recipientes intermedios está siguientemente descrito en más detalle. De acuerdo con un método preferido para revestimiento de carbón de

la superficie interior del aparato de tratamiento que tiene quínamáticos rotatorios y un eje vertical central está provisto. El aparato de revestimiento de carbón generalmente rota cerca de su eje vertical central en una primera dirección rotacional, por ejemplo contra las manecillas del reloj, a una velocidad regularmente alta. Una máquina de moldeado por soplado, u otro mecanismo de transferencia de recipiente rotatorio, localizado generalmente en proximidad estrecha al aparato de revestimiento de carbón funciona como la fuente de recipientes intermedio para subsiguiente tratamiento de revestimiento de carbón. Para facilitar la transferencia, el recipiente rotatorio que transfiere mecanismo rota en una dirección opuesta a la dirección rotacional del aparato de revestimiento de carbón, por ejemplo, en sentido de las manecillas del reloj y los recipientes intermedios están mecánicamente desviados del mecanismo de transferencia de recipiente para el aparato de revestimiento de carbón. Aunque no está requerido para la práctica de la presente invención, el recipiente intermedio preferiblemente incluye un borde de cuello u otro medio físico por lo menos parcialmente soportando el recipiente intermedio durante el proceso de transferencia mecánica.

Según los recipientes intermedios son transferidos del mecanismo de transferencia al aparato de revestimiento de carbón, ellos son preferiblemente mantenidos en una orientación hacia arriba con la abertura de éstos generalmente encarando hacia arriba. Si se desea, un vacío puede también ser generado y usado para soportar o parcialmente soportar el recipiente intermedio. Durante el proceso de transferencia, los recipientes individuales son recibidos por un mecanismo receptor el cual es parte del aparato de revestimiento de carbón. El mecanismo receptor rota alrededor del eje central del aparato de revestimiento de carbón, agarra o asegura el recipiente, y sella la abertura del recipiente intermedio, tanto como una tapa. Cuando está apropiadamente colocado sobre la abertura sobresaliente, el mecanismo receptor produce un hermetismo para sellar "herméticamente al aire" sobre el recipiente intermedio.

El mecanismo recibidor incluye por lo menos dos aberturas colocadas arriba de la abertura del recipiente intermedio que son usadas para la introducción y remoción de gases del interior del recipiente intermedio. Una primera abertura en el mecanismo recibidor está en comunicación con una fuente de vacío, tal como una bomba de vacío. Después de que el mecanismo recibidor tiene la abertura aseguradamente sellada, el aire dentro del recipiente intermedio es descargado a través de la primera abertura por medio de un vacío. Es deseable que el grado de vacío caiga dentro de un rango de cerca de 10^{-2} hasta 10^{-5} torr, las impurezas en el recipiente son muy incrementadas, por otra parte, con un más alto grado de vacío bajo 10^{-5} torr, de tiempo incrementado y una energía grande se necesita para descargar el aire en el recipiente intermedio.

Una vez el aire dentro del recipiente intermedio ha sido evacuado, el recipiente intermedio es subsiguientemente llenado o "cargado" con un material de gas que será usado en la formación del revestimiento del carbón tal como se muestra en las FIGS. 1-4. El promedio de flujo del material de gas está preferiblemente dentro de un rango de desde cerca de 1 hasta 100 ml/min. Preferiblemente, la difusión del material de gas dentro del recipiente intermedio es mejorada proporcionando una extensión, tal como un tubo que tiene una pluralidad de aberturas por soplado. De acuerdo con una modalidad, una extensión entra en el recipiente intermedio a través de la segunda abertura algún tiempo después de que la abertura es sellada y la extensión se extiende hasta dentro de cerca de 25.4 mm hasta 50.8 mm (1.0 pulg. - 2.0 pulg) de la parte más baja del recipiente intermedio.

El material de gas puede estar comprendido de hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos conteniendo oxígeno, hidrocarburos conteniendo nitrógeno, etc., en estado gaseoso o líquido a una temperatura ambiental. Benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno y ciclohexano cada uno teniendo seis o más de seis carbonos son preferibles. El material de gas puede ser usado singularmente, pero una mezcla de dos o más de dos clases de material de gases pueden también ser usados. Además, el

material de gases puede ser usado en el estado de difusión con gas inerte tal como argón y helio.

En algún punto después de que el recipiente intermedio ha sido recibido por el mecanismo receptor del aparato de revestimiento de carbón, el recipiente es insertado en un cilindro u otro espacio de hueco provisto para acomodar el recipiente intermedio. En una modalidad preferida, el aparato de revestimiento de carbón incluye una pluralidad de cilindros huecos que rotan en la misma dirección como, y en sincronización con, el mecanismo receptor. Es además preferido que el mecanismo receptor que retiene y sella la abertura del recipiente intermedio también funcione para cubrir el cilindro.

Después del suministro del material de gas en el recipiente, energía es imprimida sobre el recipiente intermedio desde una fuente de energía eléctrica de alta frecuencia, tal como un dispositivo productor de microondas. La impresión del plasma que genera fuerza eléctrica, y causa ionización de excitación molecular extrema y un revestimiento de carbón para ser formado en la superficie interior del recipiente, recipiente intermedio para formar una superficie interior de revestimiento de carbón tal como se muestra en las FIGS. 1-4.

Aunque el método anterior ilustra un proceso para formar un revestimiento de carbón de acuerdo con la presente invención, otros métodos convencionales pueden también ser usados exitosamente. Por consiguiente, el recipiente intermedio podría en vez de ser insertado y acomodado dentro de un electrodo externo y tener un electrodo interno colocado dentro del recipiente. Después de que el recipiente es evacuado y es cargado con material de gas suministrado a través del electrodo interno, fuerza eléctrica es suministrada desde la fuente eléctrica de alta frecuencia al electrodo externo. El suministro de fuerza eléctrica genera plasma entre el electrodo externo y el electrodo interno. Debido a que el electrodo interno está en contacto con la tierra, y el electrodo externo esta aislado por el miembro aislador, un auto sesgo negativo es generado en el electrodo externo, para que la película

de carbón sea formada uniformemente en la superficie interior del recipiente a lo largo del electrodo externo.

Cuando el plasma es generado entre el electrodo externo y el electrodo interno, los electrones son acumulados en la superficie interior del electrodo externo aislado para electrificar negativamente el electrodo externo, para generar auto sesgo negativo en el electrodo externo. En el electrodo externo, una caída de voltaje ocurre debido de los electrones acumulados. En este momento, dióxido de carbono como la fuente de carbón existe en el plasma, y positivamente la fuente de gas de carbón ionizado es selectivamente chocada con la superficie interior del recipiente intermedio el cual está dispuesto a lo largo del electrodo externo, y, entonces, los carbones que se cierran uno con otro son unidos de esta manera para formar una película de carbón duro que comprende un revestimiento notablemente denso en la superficie interior 122 del recipiente 100.

El grosor y uniformidad del revestimiento de carbón puede ser variado ajustando la salida de alta frecuencia; la presión del material de gas en el recipiente intermedio; el promedio de flujo para cargar el recipiente con gas; el período de tiempo durante el cual el plasma es generado; el auto sesgo y clase de materias primas usadas; y otras similares variables. Sin embargo, el grosor del revestimiento de carbón está preferiblemente dentro de un rango de 0.05 hasta 10 μm para obtener la supresión efectiva de la permeación y/o absorción del compuesto orgánico molecular bajo y la apropiada barrera de gas mejorada, en adición a una adhesión excelente para plástico, o buena durabilidad y buena transparencia.

El recipiente de la presente invención ofrece significativa ventaja. El recipiente base es un material de mono-capa que puede ser fácilmente procesado por medio convencional. Además, el material de base reciclado puede ser fácilmente mezclado con otros materiales y debido a que el revestimiento de carbón interior no entra en contacto con los contenidos del recipiente. Además, propiedades de barrera son pronta y fácilmente obtenidas y los contenidos del recipiente no son impactados por aromas o sabores adversos. Además, el recipiente de la presente invención elimina la

necesidad para un forro de barrera separado o un forro virgen. La cantidad pequeña de revestimiento de carbón interior no afecta adversamente el reciclamiento, y materiales coloreados pueden ser fácilmente usados para proporcionar un recipiente deseablemente coloreado, por ejemplo, la capa exterior puede ser fácilmente coloreada en un color deseablemente comercial.

El presente recipiente ofrece la ventaja significativa de un recipiente de mono-capa con propiedades mecánicas deseables, tales como resistencia de barrera y bajo costo. Además, el procesamiento es significativamente más fácil que con recipientes de multi-capa puesto que uno está trabajando con un material de mono-capa sin la necesidad para el uso de forros y procesamiento de coinyección complicada. Además, uno puede mezclar el plástico reciclado con otros materiales para fácilmente obtener propiedades especiales aunque aún reteniendo el uso de plástico reciclado de costo deseablemente bajo. Por ejemplo, uno podría clientelizar el producto para obtener características deseables aunque aún usando material reciclado y un material de mono-capa.

El revestimiento de carbón interno es simple y convenientemente aplicado y es bastante delgado y todavía previene la migración de sabores y pruebas adversas en los contenidos del recipiente. Es particularmente deseable usar una variedad de colores para el plástico reciclado como por ejemplo un color ámbar para cerveza. Sería altamente deseable usar tal recipiente como en la presente invención con un color algo severo y para una cerveza o gaseosa o producto de jugo. Como una aun más alternativa, uno podría mezclar plástico resistente al calor con el plástico reciclado para obtener características altamente deseables.

Aunque ciertas modalidades preferidas de la presente invención han sido descritas, la invención no está limitada a las ilustraciones descritas y mostradas aquí en la presente, las cuales son consideradas que son meramente ilustrativas del mejor modo de llevar a cabo la invención. Una persona u ordinaria versada en el arte realizará que ciertas alternativas, modificaciones y variaciones estarán dentro de las enseñanzas de esta invención y que tales

alternativas, modificaciones, y variaciones están dentro del espíritu y el amplio alcance de las reivindicaciones adjuntas.

LO QUE SE REIVINDICA ES:

1. Un recipiente moldeado por soplado que tiene propiedades de barrera que incluyen una parte de pared superior que tiene una abertura, una parte de pared lateral intermedia colocada debajo de la parte de pared superior, y una parte de base colocada debajo de la parte de pared lateral intermedia y adaptada para soportar el recipiente, dicho recipiente además comprende: una capa exterior moldeada que tiene una superficie interior y una superficie exterior y formada de por lo menos 50% de plástico reciclado; un revestimiento de carbón formado en la superficie interior de la capa exterior y adherida a esta y sustancialmente coextensiva con la capa exterior, en la cual dicho revestimiento de carbón tiene un grosor de menos de cerca de 10 micrones, en el cual dicho recipiente pueda ser reciclado.

2. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye por lo menos 90% de plástico reciclado.

3. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dicha capa exterior tiene un grosor de cerca de 6 hasta 23 milipulgadas.

4. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el grosor de la capa exterior varía para que la parte de pared lateral intermedia sea más delgada que la parte de pared superior y la parte de base.

5. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye un material de barrera agregado a la capa exterior.

6. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el carbón es revestido en la superficie interior del recipiente moldeado por soplado de por lo menos un hidrocarburo gaseoso.

7. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el revestimiento de carbón tiene un grosor de desde 0.05 hasta 10 micrones.

8. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el plástico reciclado es tereftalato de polietileno.

9. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la capa exterior incluye material de plástico virgen.

10. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el revestimiento de carbón es amorfo.

11. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el revestimiento de carbón tiene un grosor generalmente uniforme.

12. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el revestimiento de carbón tiene un grosor que varía a lo largo de la longitud vertical del recipiente.

13. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la parte superior del recipiente incluye un borde de soporte.

14. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la parte de base incluye una pluralidad de pies.

15. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la capa exterior es coloreada.

16. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye por lo menos 75% de plástico reciclado.

RESUMEN DE LA REVELACION

Un recipiente moldeado por soplado tiene propiedades de barrera e incluyen una parte de pared superior que tiene una abertura, una parte de pared lateral intermedia colocada debajo de la parte de pared superior, y una parte de base colocada debajo de la parte de pared lateral intermedia para soportar el recipiente. El recipiente incluye una capa exterior moldeada que tiene una superficie interior y una superficie exterior formada de por lo menos 40% de plástico reciclado, y un revestimiento de carbón formado en la superficie interior de la capa exterior y adherido a esta y sustancialmente coextensiva con la capa exterior, en la cual dicho revestimiento de carbón tiene un grosor de por lo menos cerca de 10 micrones.

+++++

**ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA DE LOS DOCUMENT S
ADJUNTOS**

125
82892(202)

118

PA 287983

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

August 23, 2000

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

APPLICATION NUMBER: 09/370,642

FILING DATE: August 06, 1999



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

J. Montgomery
J. MONTGOMERY
Certifying Officer

08/06/99
10894 U.S. PRO

09370642.080699

121
119

Please type a plus sign (+) inside this box → ☒ Approved for use through 08/30/2001. CMB 0821-0032
Patent and Trademark Office: U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

UTILITY PATENT APPLICATION TRANSMITTAL (Only for new nonprovisional applications under 37 C.F.R. § 1.53(b))	Attorney Docket No. 65600-017
	First Inventor or Application Identifier William A. Slat
	Title See 1 in Addendum
	Express Mail Label No. EL 075 702 055 US

APPLICATION ELEMENTS See MPEP chapter 800 concerning utility patent application contents.	ADDRESS TO: Assistant Commissioner for Patents Box Patent Application Washington, DC 20231	
1. ☒ * Fee Transmittal Form (e.g., PTO/SB/17) (Submit an original and a duplicate for fee processing)	5. ☐ Microfiche Computer Program (Appendix)	
2. ☒ Specification (preferred arrangement set forth below) [Total Pages 19] - Descriptive title of the invention - Cross References to Related Applications - Statement Regarding Fed sponsored R & D - Reference to Microfiche Appendix - Background of the invention - Brief Summary of the invention - Brief Description of the Drawings (if filed) - Detailed Description - Claim(s) - Abstract of the Disclosure	6. Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Submission (if applicable, all necessary) a. ☐ Computer Readable Copy b. ☐ Paper Copy (identical to computer copy) c. ☐ Statement verifying identity of above copies	
3. ☒ Drawing(s) (35 U.S.C. 113) [Total Sheets 2]	ACCOMPANYING APPLICATION PARTS 7. ☐ Assignment Papers (cover sheet & document(s)) 8. ☐ 37 C.F.R. § 3.73(b) Statement of Attorney (when there is an assignee) ☒ Power of Attorney 9. ☐ English Translation Document (if applicable) 10. ☐ Information Disclosure Statement (IDS)/PTO-1449 ☐ Copies of IDS Citations 11. ☐ Preliminary Amendment 12. ☒ Return Receipt Postcard (MPEP 503) (Should be specifically furnished) 13. ☐ * Small Entity Statement(s) ☐ Statement filed in prior application PTO/SB/08-12 Status still proper and desired 14. ☐ Certified Copy of Priority Document(s) (if foreign priority is claimed) 15. ☐ Other: _____	
4. Oath or Declaration [Total Pages 2] a. ☒ Newly executed (original or copy) b. ☐ Copy from a prior application (37 C.F.R. § 1.53(d)) (for continuation/divisional with Box 16 completed) c. ☐ DELETION OF INVENTOR(S) Signed statement attached deleting inventor(s) named in the prior application, see 37 C.F.R. §§ 1.53(d)(2) and 1.53(b).		
NOTE: FOR INVENTOR(S) TO SIGN IN ORDER TO BE ENTITLED TO PAY SMALL ENTITY FEE, A SMALL ENTITY STATEMENT IS REQUIRED BY C.F.R. § 1.53, EXCEPT IF ONE FILED IN A PRIORITY APPLICATION IS RECORDED BY C.F.R. § 1.53.		
16. Is a CONTINUING APPLICATION, check appropriate box, and supply the requisite information below and in a preliminary amendment: ☐ Continuation ☐ Divisional ☐ Continuation-in-part (CIP) of prior application No. _____ / _____ Prior application information: Examiner _____ Group / Art Unit: _____ For CONTINUATION or DIVISIONAL APPS only: The entire disclosure of the prior application, from which an oath or declaration is supplied under Box 4b, is considered a part of the disclosure of the accompanying continuation or divisional application and is hereby incorporated by reference. The incorporation can only be relied upon when a portion has been inadvertently omitted from the submitted application parts.		

17. CORRESPONDENCE ADDRESS					
☒ Customer Number or Bar Code Label		010291		or ☐ Correspondence address below	
(Insert Customer No. or Attach bar code label here)					
Name	John P. Guenther				
	Rader, Fishman & Grauer PLLC				
Address	1533 N. Woodward Avenue				
	Suite 140				
City	Bloomfield Hills	State	MI	Zip Code	48304
Country	US	Telephone	(248) 594-0600		Fax (248) 594-0610

Name (Print/Type)	John P. Guenther	Registration No. (Attorney/Agent)	39,698
Signature	<i>John P. Guenther</i>	Date	8-6-99

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 9.2 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Assistant Commissioner for Patents, Box Patent Application, Washington, DC 20231.

Addendum

- 1 MULTI-LAYER CONTAINER HAVING CARBON-TREATED INTERNAL SURFACE
AND METHOD FOR MAKING THE SAME

09370642.080699

APPLICATION FOR LETTERS PATENT

TO WHOM IT MAY CONCERN.

BE IT KNOWN THAT, I, WILLIAM A. SLAT, a citizen and resident of the United States of America, have invented certain new and useful improvements in a MULTI-LAYER PLASTIC CONTAINER HAVING A CARBON-TREATED INTERNAL SURFACE AND METHOD FOR MAKING THE SAME of which the following is a specification.

09370642-080699

124

122

**MULTI-LAYER PLASTIC CONTAINER HAVING A CARBON-TREATED
INTERNAL SURFACE AND METHOD FOR MAKING THE SAME**

TECHNICAL FIELD

The present invention relates to multi-layered containers. More particularly, the present invention relates to blow molded multi-layer plastic containers having a carbon-treated internal surface and a method for making such containers.

5

BACKGROUND ART

Multi-layer plastic containers are commonly used for packaging items in a wide range of fields, including food and beverage, medicine, health and beauty, and home products. Plastic containers are known for being easily molded, cost competitive, lightweight, and generally suitable for many applications. Multi-layered containers provide the added benefit of being able to use different materials in each of the layers, wherein each material has a specific property adapted to perform a desired function.

10

15

20

25

Because plastic containers may permit low molecular gases, such as oxygen and carbon dioxide, to slowly permeate through their physical configurations, the use of plastic containers sometimes proves to be less desirable when compared to containers formed from other less permeable materials, such as metal or glass. In most applications, the shelf life of the product contents is directly related to the package's ability to effectively address such molecular permeation. In the case of carbonated beverages, such as beer, oxygen in the atmosphere surrounding the container can gradually permeate inwardly through the plastic walls of the container to reach inside of the container and deteriorate the contents. Likewise, carbon dioxide gas associated with the contents may permeate outwardly through the plastic walls of the container until eventually being released on the outside, causing the carbonated beverage to lose some of its savor and possibly become "flat."

09370642-080699

125
123

To address some to the foregoing concerns, plastic container manufacturers have utilized various techniques to reduce or eliminate the absorption and/or permeability of such gases. Some of the more common techniques include: increasing the thickness of all or portions of the walls of the container; incorporating one or more barrier layers into the wall structure; including oxygen-scavenging or reacting materials within the walls of the container; and applying various coatings to the internal and/or external surface of the container. However, a number of conventional barrier and/or scavenger materials will not effectively curtail the permeation of both oxygen and carbon dioxide over extended periods of time. Moreover, there are usually other practical concerns associated with most conventional techniques, most commonly, increased material costs and/or production inefficiencies.

In recent times, the use of plastics has become a significant social issue. Recycling has become an increasingly important environmental concern and a number of governments and regulatory authorities continue to address the matter. In a number of jurisdictions, legislation pertaining to minimum recycled plastic content and the collection, return, and reuse of plastic containers has either been considered or has already been enacted. For example, in the case of plastic containers used to hold consumable items, such as food items or beverages, regulations often require a certain content and minimum thickness of the innermost layer that comes in contact with the contents. Conventional processes, such as co- or multiple-injection molding, are often limited as to the amount of recycled plastic that can be effectively incorporated into the structure of the container. Commonly, the amount of recycled content that can be effectively incorporated into conventional co-injection molded containers that are suitable for food contents is less than 40% of the total weight of the container.

Therefore, a need exists in the industry for an improved multi-layered plastic container having a high recycled content that is suitable for holding carbonated products, such as carbonated beverages, and provides an acceptable level of performance when compared to commercial containers formed from alternative materials. A further need exists for a method to produce such containers in high volume commercial rates using conventional equipment.

09370642 - 80699

DISCLOSURE OF INVENTION

Recognizing the problems and concerns associated with conventional multi-layered plastic containers, especially those used to hold carbonated beverages, a multi-layer plastic container having enhanced gas barrier properties and a high content of recycled plastic is provided. A container constructed in accordance with the principles of the present invention provides several advantages over those previously available. Such advantages are generally realized through the use of a both a carbon coating on the internal surface of an inner layer, wherein the inner layer may have a controllably-varied thickness and a significant amount of outer recycled content. Furthermore, the improved container can be produced using conventional processing techniques and manufacturing equipment.

An important aspect of the present invention is its ability to incorporate the functional benefits of an exceptionally thin, but very effective, barrier with the functional and commercial benefits associated with having an outer layer comprised a significant amount of recycled plastic content. Further, the ease in subsequently recycling a container produced in accordance with the principles of the present invention make the practice of the invention extremely advantageous. Moreover, the present invention provides the additional advantage of permitting the manufacturer to controllably vary the material positioning and wall thickness at any given location along the vertical length of the inner and/or outer layers of the container.

In accordance with the principles of the present invention, a blow molded multi-layer container is provided having an upper wall portion, an intermediate sidewall portion positioned beneath the upper wall portion, and a base portion positioned beneath the intermediate sidewall portion, the base portion being adapted to dependently or independently support the container. The container includes (i) a molded inner layer formed from a plastic material, the inner layer having a vertical length and a carbon-treated inner surface; and (ii) a molded outer layer formed from recycled plastic that is substantially coextensive with the inner layer. The recycled outer layer comprises at least 40% by weight of the overall weight of the container, but can comprise more than 90% by weight, depending upon the needs of the application. In a preferred embodiment, the

127
125

thickness of the inner and/or outer layers is controllably adjusted along their respective vertical lengths. If functionally desirable, the inner layer and/or outer layer may also include additional barrier materials and/or oxygen scavenging/reacting materials.

Other and further advantages and novel features of the invention are readily apparent from the following detailed description of the best mode for carrying out the invention when taken in connection with the accompanying drawings, wherein, by way of illustration and example, embodiments of the present invention are disclosed.

BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

The present invention will be more readily understandable from consideration of the accompanying drawings, wherein:

FIG. 1 is an elevation view of a container in accordance with the principles of the present invention.

FIGS. 1A, 1B and 1C are cross-sectional and enlarged views of various areas of the container wherein the relative thicknesses of the layers forming the container are illustrated.

FIG. 2 is a partially broken away elevation view of one example of a multi-layer preform.

FIG. 3 is a partially broken away elevation view of another example of a multi-layer preform.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

Referring now to the drawings in detail, wherein like reference numerals and letters designate like elements, there is shown in FIG. 1 an elevational view of a container 10 constructed in accordance with the principles of the present invention. Container 10 typically includes an upper wall portion 12, including an opening 13, an intermediate sidewall portion 14 positioned beneath the upper wall portion 12, and a base portion 16 positioned beneath the intermediate sidewall portion 14. The base portion 16 is adapted to support the container 10 either dependently, i.e., where another object such as a base cup

09370642 - 80699

128
126

(not shown) is used, or independently, i.e., where no other objects are needed to stand the container upright on a generally flat surface. In a preferred embodiment, the container 10 is supported by a freestanding base formed by a plurality of integrally formed feet 18, such as those illustrated in FIG. 1.

5

Referring to FIGS. 1A-1C, which represent enlarged detailed views of areas 1A, 1B and 1C, respectively, of FIG. 1, the container 10 includes (a) a molded inner layer 20, having a vertical length and an inner surface 22; (b) a molded outer layer 24; and (c) a central vertical axis A. The inner surface 22 of the molded inner layer 20 is at least partially coated with a thin layer or film of carbon 26. While complete encapsulation of the inner layer 20 by the outer layer 24 is not required, it is preferred that the molded outer layer 26 is substantially coextensive with the inner layer 20 and provides structural support to the walls of the container 10.

The molded inner layer 20 is comprised of a thermoplastic material. The following resins may be used as plastic materials for the inner layer 20: polyethylene resin, polypropylene resin, polystyrene resin, cycloolefine copolymer resin, polyethylene terephthalate resin, polyethylene naphthalate resin, ethylene-(vinyl alcohol) copolymer resin, poly-4-methylpentene-1 resin, poly (methyl methacrylate) resin, acrylonitrile resin, polyvinyl chloride resin, polyvinylidene chloride resin, styrene-acrylo nitrile resin, acrylonitrile-butadien-styrene resin, polyamide resin, polyamideimide resin, polyacetal resin, polycarbonate resin, polybutylene terephthalate resin, ionomer resin, polysulfone resin, polytetra fluoroethylene resin and the like. When food product contents are involved, the inner layer 20 is preferably formed from virgin polyethylene terephthalate (PET), polyethylene naphthalate (PEN), and/or blends of polyethylene terephthalate and polyethylene naphthalate. However, other thermoplastic resins, particularly those approved for contact with food products, may also be used.

The molded outer layer 24 is comprised of a recycled plastic material, including the plastics set forth in the preceding paragraph, but is commonly formed from recycled polyethylene terephthalate (PET). However, the invention is not limited to a particular type of recycled plastic and other recycled plastic materials may be used.

09370642-080699

128
127

In a preferred embodiment, the inner layer 20 has a wall thickness, taken along its vertical length, that is in the range of 0.5 mil to 5 mil (0.0127 mm to 0.127 mm) and more preferably between 1 to 2 mils (0.0254 mm to 0.0508 mm). In some instances, such as where food product contents are involved, a minimum thickness requirement for the inner layer 20 may be specified and must be met. As illustrated in FIG. 1 and FIGS. 1A, 1B and 1C, the thickness of the inner layer may be varied along the vertical length. In this manner, different portions of the container 10 can have variably controlled thickness along the vertical length, providing improved material usage and increased design flexibility. For instance, the thickness of the inner layer 20 positioned at the upper portion 12 (such as shown in FIG. 1A) can be thinner than the intermediate sidewall portion 14 (such as shown in FIG. 1B). Likewise, the thickness of the inner layer 20 at the base wall portion 16 (such as shown in FIG. 1C) can be thicker than the thickness of the same layer in the intermediate sidewall portion 14 (such as shown in FIG. 1B).

In keeping with an aspect of the present invention, the inner layer comprises less than 0.60 by weight of the total weight of the container 10, preferably less than 0.30 of the total weight of the container 10, and more preferably, less than about 0.15 of the total weight of the container 10. The ability of the present invention to utilize an exceptionally thin inner layer 20 — particularly when compared to other conventional multi-layer containers — can provide significant economic advantages and incentives, especially in instances in which virgin material is more costly and/or scarce than recycled material.

As mentioned earlier, the inner surface 22 of the inner layer 20 is coated with a thin layer of carbon 26 which provides enhanced barrier properties to the container 10. In a preferred embodiment, the carbon coating 26 is comprised of a highly hydrogenated amorphous carbon that is doped with nitrogen. The thickness of the carbon coating 26 is less than about 10 μm and the weight of the coating 26 is less than about 1/10,000th of the total weight of the container. An important feature of the present invention is that only about 3 mg of the carbon coating 26 is needed to treat a 500 cc plastic container. Further, despite the notable thinness of the carbon coating 26, the amount of barrier protection afforded is quite significant and the protection from permeation of oxygen and carbon

09370642-080699

130
128

dioxide is favorable when compared with the protection found in metal cans and glass bottles. Initial tests have shown that the barrier provided in connection with the present invention against oxygen permeation can be more than thirty times better than that of a container formed from untreated PET; the barrier provided against carbon dioxide permeation can be more than seven times better than that of a container formed from untreated PET; and the barrier provided against the migration of total aldehydes can be more than 6 times better than untreated PET.

The molded outer layer 24 comprises at least about 0.40 by weight of the total weight of the container 10, but can comprise more than 0.90 by weight of the total weight of the container 10 for certain applications. In a preferred embodiment, the outer layer 24 has a wall thickness, taken along its vertical length, that is in the range of 6 to 23 mils (0.1524 mm to 0.5842 mm). As illustrated in FIG. 1 and FIGS. 1A, 1B and 1C, the thickness of the outer layer can also be separately and independently varied along its vertical length. In this manner, different portions of the container 10 (taken perpendicular to the central vertical axis A) can have different inner layer thicknesses, different outer layer thicknesses, and/or different overall thickness measurements, all by design. For instance, the thickness of the molded outer layer 24 positioned at the upper portion 12 (such as shown in FIG. 1A) can be much thicker than the intermediate sidewall portion 14 (such as shown in FIG. 1B). Likewise, the thickness of the outer layer 24 at the base wall portion 16 (such as shown in FIG. 1C) can be thicker than the thickness of the same layer in the intermediate sidewall portion 14 (such as shown in FIG. 1B). Because the molded outer layer 24 is generally comprised of a less expensive plastic material that does not directly contact the contents of the container 10, a less expensive material can be used to form a number of the structural integral components for the container, such as the neck flange 30 and outer threads 32 shown in FIG. 1.

While it is often unnecessary -- and can complicate the recycling process -- in special applications, the inner layer 20 and/or outer layer 24 may further include additional barrier materials and/or oxygen scavenging/reacting materials (not shown) that are commonly known in the art. Examples of some of the more commonly used barrier materials include saran, ethylene vinyl alcohol copolymers (EVOH), and acrylonitrile

09370642.0 0699

131
129

copolymers, such as Borex. The term saran is used in its normal commercial sense to contemplate polymers made for example by polymerizing vinylidene chloride and vinyl chloride or methyl acrylate. Additional monomers may be included as is well known. Vinylidene chloride polymers are often the most commonly used, but other oxygen barrier materials are well known. Oxygen-scavenging materials can include materials marketed for such purposes by several large oil companies and resin manufacturers. A specific example of such a material is marketed under the trade name AMOSORB and is commercially available from the Amoco Corporation.

Another significant advantage of the present invention is its ability to provide significant barrier properties, incorporate a high content of recycled plastic material, and be advantageous to present day recycling. The inner layer 20 and outer layer 24 are both comprised of plastic material and can be readily recycled. Unlike a number of other barrier materials often used in connection with multi-layer containers, which can be difficult to separate, the carbon coating 26 of the present invention has no impact on the recycling of the plastic materials of which the container 10 is comprised.

The present invention includes the additional advantage of being able to provide a container 10 with enhanced barrier properties that can be used for holding food products. Plastic containers having an inner surface treated with an amorphous carbon film have been approved for contact with food products from the Technische National Onderzoek, the standards organization accredited by the European Economic Community. The approval of the United States Food and Drug Administration (USFDA) is currently in process.

The container 10 of the present invention may be formed by any of several known processing techniques which permit the manufacture of a multi-layer blow molded container 10 having a plastic molded inner layer 20 and a relatively thick molded outer layer 24 of recycled plastic. In a preferred embodiment, the multi-layer container 10 is formed via a blow molding operation involving a multi-layer preform 34, such as the one generally depicted in FIG 2. Although not a required feature, the preform 34 may include a neck flange 30 (for handling purposes) and outer threads 32 (to secure a closure) that

09370642-080699

132
130

correspond to the same features shown in FIG 1 After the blow molding of the container 10, but some time before the filling operation, the inner surface 24 of the inner layer 20 of the container 10 is carbon-treated as further discussed below.

5 In a first preferred embodiment, the preform 34 is produced by extrusion molding an inner layer 20' and injection molding an outer layer 24'. The inner layer 20' and outer layer 24' of the preform 34 correspond to the inner layer 20 and outer layer 24 of the container 10. Extrusion of the inner layer 20' of the preform allows the manufacturer produce a thinner layer than is generally possible using conventional injection molding or
10 co-injection processes. For example, the inner layer of an extrusion molded multi-layer preform 34 may be made as thin as 15-20 mils (.381 mm to 0.508 mm) or less. Conversely, it is difficult, if not impossible, to reliably injection mold an inner layer having a comparable thickness profile. Further, an extrusion or co-extrusion process permits the manufacturer to readily vary the thickness of material being extruded along the
15 length of the extrudate. Variations in the thickness of the inner layer is desirable for several reasons which include aesthetics, efficient material use and reduced costs, and variable strength requirements

The outer layer 24' of the preform 34 is formed from a recycled plastic material and, in accordance with the present invention, is substantially thicker than the inner layer 20'. The outer layer 24' can be injection molded or compression molded over the inner layer 20', although injection molding is generally preferred. Such over-molding processes further permit the formation of a neck flange 30 and outer threads 32.

25 In a second preferred embodiment, the multi-layer preform 34 is produced by thermoforming a thin sheet of plastic material and forming that sheet into what will become the inner layer 20' of the preform 34. The process of thermoforming permits the formation of a preform 34 with a very thin inner layer 20'. In fact, minimum wall thicknesses of 3 mil (0.0762 mm) or less are possible. As in the case of an extruded inner
30 layer 20', once the inner layer 20' of the preform 34 is formed, the outer layer 24' of recycled plastic can be injection or compression molded over the inner layer 20' to provide a multi-layer preform 34 FIG 3 is a representative example of a preform 34

09370642-080699

131

formed from a thermoformed inner layer 20 and injection molded outer layer 24. Preforms 34 formed in accordance with the principles of such second preferred embodiment are generally better suited for applications that require a wider opening 13 or dispensing mouth.

5

The multi-layer container can then be blown using conventional blow molding operations. Because the preform 34 will be stretched and "thinned-out" during the subsequent blow molding process, the thickness of the preform 34 -- at portions corresponding to like portions of the blown container -- will inherently be somewhat thicker. In fact, the thickness of the various portions of the preform 34 are typically designed to take into account the amount of stretch and hoop expansion necessary to form the thickness profile desired in the final container 10. For clarity, hereinafter, the multi-layer containers having inner and outer layers 20,24 that have not been carbon-treated will be designated as 10' to distinguish them from containers 10 in which the inner surface 22 has been carbon coated.

After a container 10' having an inner layer 20 and outer layer 24 are produced, a carbon coating is formed on at least a portion of the inner surface 22 of the inner layer 20. The carbon coating 26 does not have to be immediately applied to the container, however, it is generally more efficient to apply the coating 26 promptly after the container 10' has been blown and is within an appropriate temperature profile.

In a preferred embodiment, the blown multi-layer containers 10' are removed from a conventional high-speed rotary blow-molding machine and subsequently transferred, directly or indirectly (i.e., via an intermediate handling steps), to an apparatus for applying a carbon coating 26 to the containers 10'. In high-speed production applications, the carbon-coating apparatus will typically also be of the rotary type. An example of such an apparatus that can be used to apply the carbon coating to the inner surface 22 of the containers 10' is available from Sidel of Le Havre, France and is commercially marketed under the "ACTIS" trade name.

09370642-080699

134

132

5 A method for carbon-coating multi-layer containers 10' is next described in further detail. In accordance with a preferred method for carbon coating the inner surface 22 of the container 10,' a conventional carbon-coating or carbon-treating apparatus having rotary kinematics and a central vertical axis is provided. The carbon-coating apparatus generally rotates about its central vertical axis in a first rotational direction, e.g. counterclockwise, at a fairly high rotational speed. A blow-molding machine, or other rotary container transfer mechanism, located generally in close proximity to the carbon-coating apparatus functions as the source of containers 10' for subsequent carbon-coating treatment. To facilitate the transfer, the rotary container transfer mechanism rotates in a direction opposed to the rotational direction of the carbon-coating apparatus -- e.g., clockwise -- and the multi-layer containers 10' are mechanically shifted from the container transfer mechanism to the carbon-coating apparatus. Although not required for the practice of the present invention, the container 10' preferably includes a neck flange 30 or other physical means for at least partially supporting the container 10' during the mechanical transfer process.

10 As the containers 10' are transferred from the transfer mechanism to the carbon-coating apparatus, the containers 10' are preferably held by the upper portion 12 in an upright orientation with the opening 13 generally facing upwardly. If desired, a vacuum can also be generated and used to support or partially support the container 10'. During the transfer process, the individual containers 10' are received by a receiving mechanism which is part of the carbon-coating apparatus. The receiving mechanism revolves around the central axis of the carbon-coating apparatus, grasps or secures the container 10', and seals the opening 13 of the upper portion 12 of the container 10', much like a lid. When properly positioned over and abutting the opening 13, the receiving mechanism produces a tight to "airtight" seal over the container 10'.

20 The receiving mechanism includes at least two apertures positioned above the opening 13 of the container 10' that are used for the introduction and removal of gases from the inside of the container 10'. A first aperture in the receiving mechanism is in communication with a vacuum source, such as a vacuum pump. After the receiving mechanism has securely sealed the opening 13, the air within the container 10' is

09370542-080599

175
133

through the first aperture by means of a vacuum. It is desirable that degree of vacuum falls within a range of about 10^{-2} to 10^{-5} torr, so as to shorten the discharge time for a vacuum and saves necessary energy therefor. With a lower degree of vacuum of over 10^{-2} torr, impurities in the container are much increased, on the other hand, with a higher degree of vacuum under 10^{-5} torr, increased time and a large energy are needed to discharge the air in the container 10'

Once the air inside the container 10' has been evacuated, the container 10' is subsequently filled or "charged" with a raw gas that will be used in the formation of the carbon coating 26. The flow rate of the raw gas is preferably within a range from about 1 to 100 ml/min. Preferably, the diffusion of the raw gas within the container 10' is enhanced by providing an extension, such as a tube having a plurality of blowing openings. In accordance with one embodiment, an extension enters inside of the container 10' through the second aperture some time after the opening 13 is sealed and the extension extends to within about 25.4 mm to 50.8 mm (1 0 in. - 2.0 in.) of the lowermost portion of the container 10'.

The raw gas may be comprised of aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, oxygen containing hydrocarbons, nitrogen containing hydrocarbons, etc., in gaseous or liquid state at a room temperature. Benzene, toluene, o-xylene, m-xylene, p-xylene and cyclohexane each having six or more than six carbons are preferable. The raw gases may be used singularly, but a mixture of two or more than two kinds of raw gases can also be used. Moreover, the raw gases may be used in the state of dilution with inert gas such as argon and helium.

At some point after the container 10' has been received by the receiving mechanism of the carbon-coating apparatus, the container 10' is inserted into a cylinder or other hollow space provided to accommodate the container 10'. In the preferred embodiment, the carbon-coating apparatus includes a plurality of hollow cylinders that rotate in the same direction as, and in synchronization with, the receiving mechanism. It is further preferred that the receiving mechanism that retains and seals the opening 13 of the container 10' also functions to cover the cylinder

09370642-080699

134

After the supply of the raw gas into the container, energy is impressed upon the container 10' from a high frequency electric energy source, such as a microwave-producing device. The impression of the electric power generates plasma, and causes
5 extreme molecular excitation ionization and a carbon coating 26 to be formed on the inner surface 22 of the container 10'.

While the foregoing method illustrates one process for forming a carbon coating 26 on the inner surface 22 of a container 10', other conventional methods can also be used
10 successfully. For instance, the plastic container 10' could instead be inserted and accommodated within an external electrode and have an internal electrode positioned within the container 10'. After the container 10' is evacuated and is charged with raw gas supplied through the internal electrode, electric power is supplied from the high frequency electric source to the external electrode. The supply of electric power generates plasma
15 between the external electrode and the internal electrode. Because the internal electrode is earthed, and the external electrode is insulated by the insulating member, a negative self-bias is generated on the external electrode, so that carbon film is formed uniformly on the inner surface of the container along the external electrode.

When the plasma is generated between the external electrode and the internal electrode, electrons are accumulated on the inner surface of the insulated external electrode to electrify negatively the external electrode, to generate negative self-bias on the external electrode. At the external electrode, a voltage drop occurs because of the accumulated electrons. At this time, carbon dioxide as the carbon resource exists in the
20 plasma, and positively ionized carbon resource gas is selectively collided with the inner surface 22 of the container 10' which is disposed along the external electrode, and, then, carbons close to each other are bonded together thereby to form hard carbon film comprising remarkably dense coating on the inner surface 22 of the container 10'.

The thickness and uniformity of the carbon coating 26 can be varied by adjusting the output of high frequency; the pressure of the raw gas in the container 10'; the flow rate for charging the container 10' with gas; the period of time during which plasma is generated; the self-bias and kind of raw materials used; and other like variables. However,

09370642-080699

137
135

the thickness of the carbon coating 26 is preferably within a range from 0.05 to 10 μm to obtain the effective suppression of the permeation and/or absorption of the low molecular organic compound and the improved gas barrier property, in addition to an excellent adhesion to plastic, a good durability and a good transparency.

5

Although certain preferred embodiments of the present invention have been described, the invention is not limited to the illustrations described and shown herein, which are deemed to be merely illustrative of the best modes of carrying out the invention. A person of ordinary skill in the art will realize that certain alternatives, modifications, and variations will come within the teachings of this invention and that such alternatives, modifications, and variations are within the spirit and the broad scope of the appended claims.

10

09370642.080699

CLAIMS**What is claimed is.**

1 A blow molded multi-layer container including an upper wall portion having an opening; an intermediate sidewall portion positioned beneath the upper wall portion, and a base portion positioned beneath the intermediate sidewall portion and adapted to support the container, the container comprising:

5 a molded inner layer formed from a plastic material having a vertical length and an inner surface;

10 a molded outer layer formed from recycled plastic that is substantially coextensive with the inner layer; and

a carbon coating formed on the inner surface of the inner layer,

15 wherein the outer layer comprises at least 0.40 by weight of the overall weight of the container.

2 A blow molded multi-layer container as recited in claim 1, wherein the inner layer is formed from a plastic material comprised of a resin selected from the group consisting of polyethylene resin, polypropylene resin, polystyrene resin, cycloolefine copolymer
5 resin, polyethylene terephthalate resin, polyethylene naphthalate resin, ethylene-(vinyl alcohol) copolymer resin, poly-4-methylpentene-1 resin, poly (methyl methacrylate) resin, acrylonitrile resin, polyvinyl chloride resin, polyvinylidene chloride resin, styrene-acrylonitrile resin, acrylonitrile-butadiene-styrene resin, polyamide resin, polyamideamide resin, polyacetal resin, polycarbonate resin, polybutylene terephthalate resin, ionomer resin,
10 polysulfone resin, polytetra fluoroethylene resin, and combinations of two or more of such resins

139
137

3 A blow molded multi-layer container as recited in claim 2, wherein the inner layer is comprised of a virgin plastic material.

4 A blow molded multi-layer container as recited in claim 1, wherein the inner layer is formed from a process selected from the group consisting of extrusion and thermoforming

5 A blow molded multi-layer container as recited in claim 1, wherein the inner layer includes a material selected from the group consisting of a barrier material, an oxygen-scavenging material, and material that is a combination of a barrier and oxygen-scavenger

6 A blow molded multi-layer container as recited in claim 1, wherein the outer layer is formed from a process selected from the group consisting of injection molding and compression molding

7 A blow molded multi-layer container as recited in claim 1, wherein the inner layer has a thickness that varies along its vertical length.

8 A blow molded multi-layer container as recited in claim 1, wherein the outer layer has a thickness that varies along its vertical length.

9 A blow molded multi-layer container as recited in claim 1, wherein the thickness of the inner layer and outer layer are controllably varied with respect to one another

10 A blow molded multi-layer container as recited in claim 1, wherein the thickness of the inner layer along the intermediate portion of the container is less than 0.15 the thickness of the outer layer

11 A blow molded multi-layer container as recited in claim 1, wherein the thickness of the carbon coating is less than 10 μm

09370642.080699

140
138

12. A blow molded multi-layer container as recited in claim 1, wherein the weight of the carbon coating is less than about 1/10,000th of the total weight of the container

13. A blow molded multi-layer container as recited in claim 1, wherein the carbon coating is amorphous.

14. A blow molded multi-layer container as recited in claim 1, wherein the carbon coating has a generally uniform thickness.

15. A blow molded multi-layer container as recited in claim 1, wherein the carbon coating has a thickness that varies along its vertical length.

16. A blow molded multi-layer container as recited in claim 1, wherein the upper portion of the container includes a support flange.

17. A blow molded multi-layer container as recited in claim 1, wherein the base portion includes a plurality of feet.

18. A method of manufacturing a multi-layer container coated with a carbon coating, which comprises

5 providing a multi-layered container including an upper wall portion having an opening, an intermediate side wall portion positioned beneath the upper wall portion, and a base portion positioned beneath the intermediate wall portion, said container further including a plastic inner layer having a vertical length and an outer layer of a recycled plastic substantially coextensive with the inner layer, wherein the outer layer comprises at least 0.40 of the overall weight of the container;

10

enclosing the multi-layered container within a hollow space provided to accommodate the container;

15 discharging the air within the container creating a vacuum,

09370642-080699

141
139

charging the internal volume of the container with raw gas, and

inducing the formation of a carbon coating on the inner surface of the container

19 A method according to claim 18, wherein the multi-layered container is formed by extruding a plastic sleeve from a thermoplastic material; injection molding an outer layer over the sleeve to form a preform, and blow molding the preform to form a multi-layer container.

20. A method according to claim 18, wherein the thickness of the inner layer varies along its vertical length.

21. A method according to claim 18, wherein the inner layer includes a material selected from the group consisting of a barrier material, an oxygen-scavenging material, and a material that is a combination of a barrier and an oxygen-scavenger

22. A method according to claim 18, wherein the raw gas is selected from the group consisting of aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, oxygen containing hydrocarbons, and mixtures of two or more of such gases.

23. A method according to claim 18, wherein the formation of the carbon coating on the inner surface of the container is induced by a high frequency electric source.

24. A method according to claim 23, wherein the high frequency electric source includes an internal electrode and an insulated external electrode for generating negative self-bias.

25. A method according to claim 18, wherein the formation of carbon coating on the inner surface of the container is induced by a microwave.

09370642-080699

142

140

**MULTI-LAYER PLASTIC CONTAINER HAVING A CARBON-TREATED
INTERNAL SURFACE AND METHOD FOR MAKING THE SAME**

ABSTRACT

A blow molded multi-layer container is provided having an upper wall portion, including an opening; an intermediate sidewall portion positioned beneath the upper wall portion, and a base portion positioned beneath the intermediate sidewall portion, the base portion being adapted to dependently or independently support the container. The container includes (i) a molded inner layer formed from a plastic material, the inner layer having a vertical length and a carbon-treated inner surface; and (ii) a molded outer layer formed from recycled plastic that is substantially coextensive with the inner layer. The recycled outer layer comprises at least 40% by weight of the overall weight of the container, but can comprise more than 90% by weight, depending upon the needs of the application. In a preferred embodiment, the thickness of the inner and/or outer layers is controllably adjusted along their respective vertical lengths. If functionally desirable, the inner layer and/or outer layer may also include additional barrier materials and/or oxygen scavenging/reacting materials.

0059543

09370642.080699

COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY

**(ORIGINAL, DESIGN, NATIONAL STAGE OF PCT, SUPPLEMENTAL, DIVISIONAL,
CONTINUATION, OR C-I-P)**

As a below named inventor, I hereby declare that:

TYPE OF DECLARATION

This declaration is for an original application.

INVENTORSHIP IDENTIFICATION

My residence, post office address and citizenship are as stated below, next to my name. I believe that I am an original, first and joint inventor of the subject matter that is claimed, and for which a patent is sought on the invention entitled.

TITLE OF INVENTION

**MULTI-LAYER CONTAINER HAVING CARBON-TREATED
INTERNAL SURFACE AND METHOD FOR MAKING THE SAME**

SPECIFICATION IDENTIFICATION

The specification is attached hereto.

ACKNOWLEDGMENT OF REVIEW OF PAPERS AND DUTY OF CANDOR

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information, which is material to patentability as defined in 37, Code of Federal Regulations, § 1.56.

POWER OF ATTORNEY

I hereby appoint the following practitioners to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith.

John P. Guenther

Registration Number 39,698

I hereby appoint the practitioners associated with the Customer Number provided below to prosecute this application and to transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith.

SEND CORRESPONDENCE TO

DIRECT TELEPHONE CALLS TO:

John P. Guenther
Rader, Fishman & Granger PLLC
1533 North Woodward Avenue, Suite 140
Bloomfield Hills, MI 48304

John P. Guenther
(248) 594-0600

Customer Number: 010291

DECLARATION

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

SIGNATURES

William A. Slat

Inventor's signature

William A. Slat

Date 8-6-99

Country of Citizenship United States

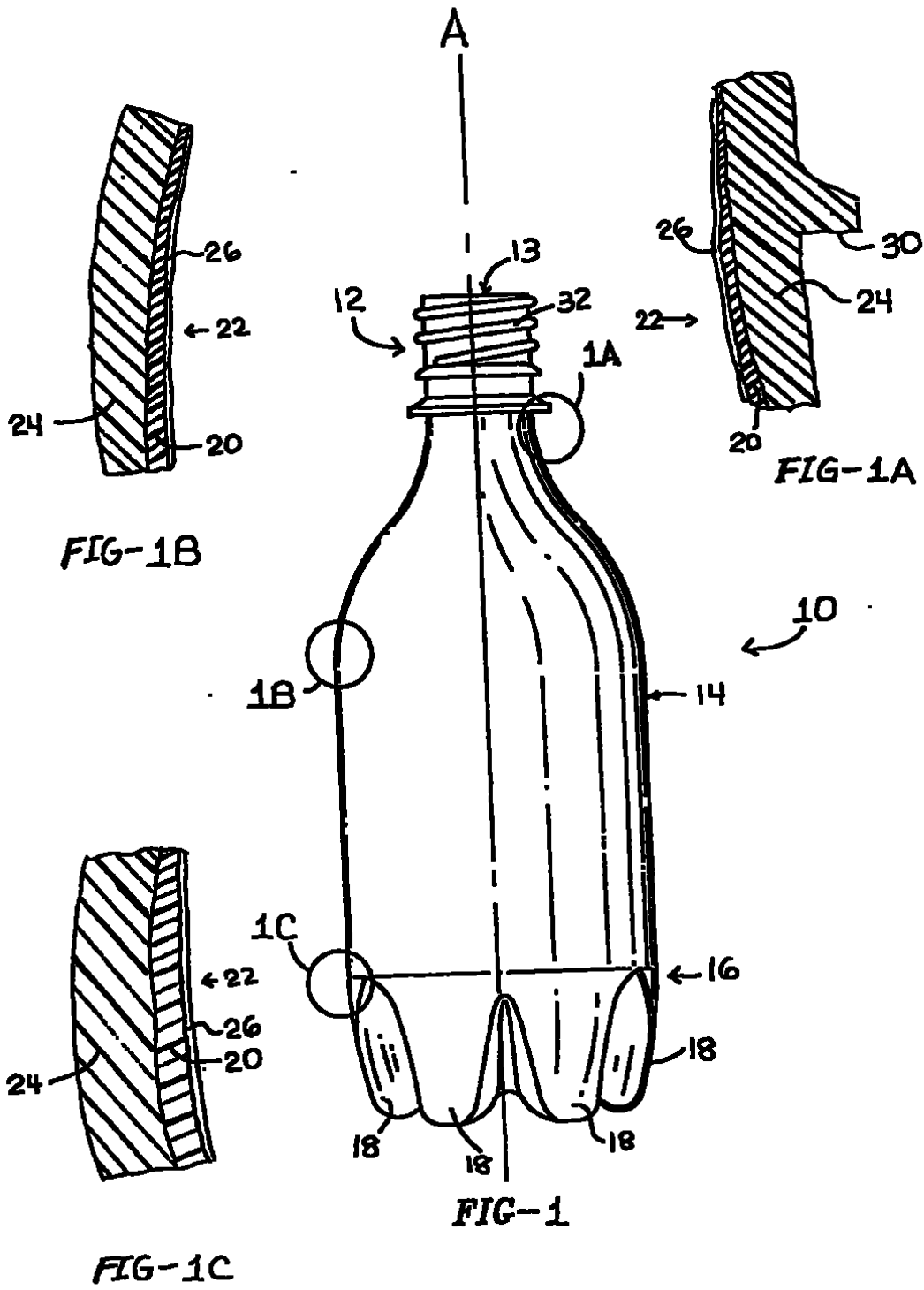
Residence Brooklyn, MI

Post Office Address 164 North Grand Point
Brooklyn, MI 49230

0061401.DOC

09370642-080699

144
142



09370942.000999

FIG. 3

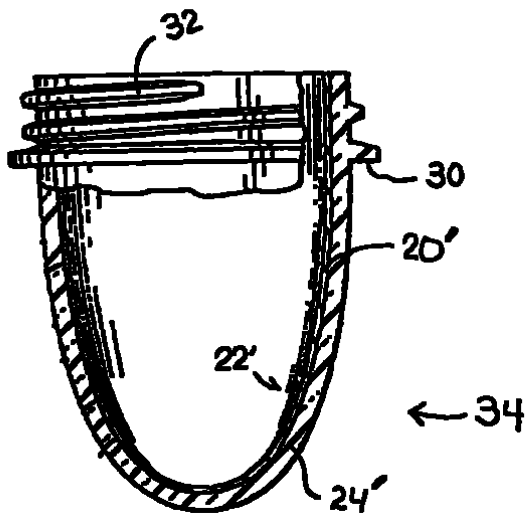
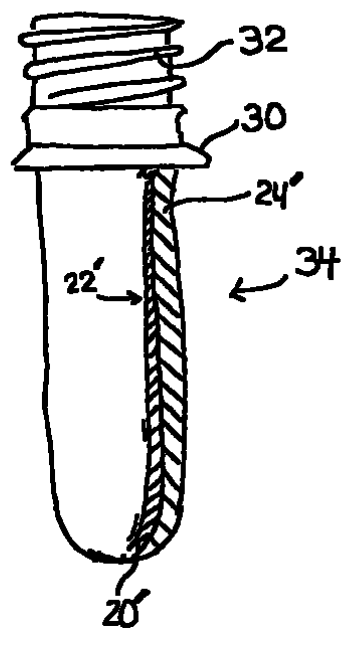


FIG. 2



LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

A TODOS A QUIENES ESTAS PRESENTES LLEGAREN:

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Oficina de Patentes y Marcas Comerciales de los Estados Unidos

Agosto 23 del año 2000

ESTA ES PARA CERTIFICAR QUE ANEXA AL PRESENTE ESTA UNA FIEL COPIA DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS COMERCIALES DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AQUELLOS PAPELES DE LA SOLICITUD DE PATENTE ABAJO IDENTIFICADA QUE LOGRA LOS REQUERIMIENTOS PARA QUE LE SEA OTORGADA UNA FECHA DE PRESENTACIÓN BAJO 35 USC 111.

SOLICITUD NUMERO: 09/370,642

FECHA DE PRESENTACION: Agosto 06 de 1999

Por Autorización del

**COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS
COMERCIALES**

W. Montgomery (Firmado)

W. MONTGOMERY

Funcionario de Certificaciones

SELLO EN RELIEVE.

+++++

Favor escribir a máquina

PTO/BB/05 (4/98)

un signo (+) dentro de la Aprobada para uso a través de 00/30/2000. OMB

cajilla —

0651-0032

Oficina de Patentes y Marcas Comerciales:

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS E.U.

Bajo la Ley de Reducción de Papel Laboral de 1985, ninguna persona está requerida para responder a una recolección de información a menos que esta despliegue un número de control OMB válido.

UTILIDAD SOLICITUD DE PATENTE TRANSMISION (Solamente para nueva solicitud no provisional bajo 37 C.F.R. § 1.53(b))	Expediente del Apoderado No.		65600-017
	Primer Inventor	o	William A. Slat
	Identificador de la Solicitud		
	Título	Ver uno en adendum	
	Etiqueta de Correo Expreso No.		EL 075 702 056
			US

ELEMENTOS DE LA SOLICITUD Ver capítulo MPEP 600 concerniente con los contenidos de la solicitud de patente de utilidad	DIRIGIDA AL: Comisionado Asistente para Patentes Cajilla de Solicitud de Patentes. Washington, D.C., 20231
1. <u>Forma de Transmisión de honorario</u> (por ejemplo, PTO/SB/17) (Someter un original y un duplicado para procesamiento de honorarios) 2. <u>Especificación</u> [Total de Páginas 10 (arreglo preferido abajo estipulado)] a) Título Descriptivo de la invención. b) Referencia Cruzada para las Solicitudes Relacionadas. c) Declaración Relacionando Almentos responsabilizado R&D. d) Referencia para el Apéndice de Microficha. e) Antecedentes de la invención. f) Breve Resumen de la invención. g) Breve Descripción de los Dibujos (si son presentados). h) Descripción Detallada i) Reivindicación(es). j) Resumen de la Revelación. 3. <u>Dibujo(s)</u> (35 U.S.C. 113) [Total de Hojas 2] 4. <u>Juramento o Declaración</u> [Total de Páginas 2] a) <u>Nuevamente ejecutada</u> (original o copia) b) <u>copia de una solicitud anterior</u> (37 C.F.R. §1.63 (d)). (para continuación/ divisional con Cajilla 15 Completada). a. <u>SUPRESION DE INVENTOR(ES)</u> Declaración firmada de supresión adjunta de inventor(es) nombrado en la solicitud anterior, ver 37 C.F.R. §§1.63(d)(2) y 1.33(b).	5. <u>Programa de Computador de Microficha</u> (Apéndice) 6. <u>Nucleotida y/o Sometimiento de Secuencia de Amino Acido</u> (Si es aplicable, todo necesario) a) <u>Copia</u> Legible de Computador b) <u>Copia de Papel</u> (Idéntica a la copia de computador) c) <u>Declaración</u> verificando la identidad de las copias de arriba.
*NOTA PARA ARTICULOS 1 & 13 PARA SER AUTORIZADO PARA PAGOS DE HONORARIO DE ENTIDAD PEQUEÑA, UNA DECLARACION DE ENTIDAD PEQUEÑA ES REQUERIDA (37 C.F.R. §1.27), EXCEPTO DE UNA PRESENTADA EN UNA SOLICITUD ANTERIOR ESTA RELACIONADA SOBRE (37 C.F.R. §1.28)	PARTES DE LA SOLICITUD QUE ACOMPAÑAN 7. <u>Papeles de Cesión</u> (hoja de cubierta & documento(s)) 8. <u>37 C.F.R. §3.73(b)</u> Declaración (cuando hay una cesionaria) <u>Poder</u> 9. <u>Documento de Traducción al Inglés</u> (si es aplicable) 10. <u>Revelación de Información Declaración (IDS)/PTO-1449</u> <u>Copias de IDS y citaciones</u> 11. <u>Enmienda Preliminar</u> 12. <u>Tarjeta de Recibo de Devolución (MPEP 503)</u> (Debería ser específicamente articulizado) <u>*Pequeña Entidad</u>

13. ☐ Declaración(es) (PTO/SB/09-12 ☐ Declaración presentada en solicitud anterior Estado aun apropiado y deseado			
14. ☐ Copia Certificada de Documento(s) de Prioridad (si prioridad extranjera es reivindicada).			
15. ☐ Otros: _____ _____ _____			
16. Si una SOLICITUD DE CONTINUACION, cajilla apropiada de cheque, y suministro de información de requisito bajo y en una enmienda preliminar: ☐ Continuación ☐ Divisional ☐ Continuación-en-parte (CIP) de solicitud anterior No. <u>1</u> Información de Solicitud anterior: Examinador _____ Grupo/Unidad de Arte: _____ <u>Para CONTINUACION o APPS DIVISIONAL solamente:</u> La revelación total de la solicitud anterior, de la cual un juramento o declaración es suministrado bajo la Cajilla 4h, es considerada una parte de la revelación de la solicitud divisional o continuación que acompaña y está por medio de la presente incorporada por referencia. La incorporación <u>puede solamente</u> ser realizada sobre cuando una parte ha sido inadvertidamente omitida de las partes de la solicitud sometida.			
17. DIRECCION DE LA CORRESPONDENCIA			
☐ Número del Cliente o Etiqueta de Código de Cuerpo de Abogado- 010291 (Insertar No. de Cliente o Etiqueta de Código de Abogado Adjunta aquí) ☐ Dirección de Correspondencia Abajo			
Nombre: John P. Guenther Rader, Fishman & Grauer PLLC			
Dirección: 1533 N. Woodward Avenue Suite 140			
Ciudad	Bloomfield Hills	Estado	MI Código de Zona 48304
País	EU	Teléfono	(248) 594-0600 Fax (248) 594-0610
Nombre (Impreso/Escrito o Máquina)		John P. Guenther	Registro No. 39,698 (Abogado/Agente)
Firma		Firma ilegible (Firmado)	Fecha 8-6-99

151
148

Declaración de Capacidad de Hora: Esta forma esta estimada para tomar 0.2 horas para completar. El tiempo variará dependiendo de las necesidades del caso individual. Cualesquiera comentarios sobre la cantidad de tiempo que usted ha requerido para completar esta forma sería enviada al Funcionario Jefe de Información, Oficina de Patentes y Marcas Comerciales Washington, D.C., 20231. NO ENVIE HONORARIOS O FORMAS COMPLETADAS A ESTA DIRECCION, ENVIAR A: Comisionado Asistente para Patentes, Cajilla de Solicitud de Patente, Washington, DC 20231

+++++

Adendum

- 1. RECIPIENTE DE MULTICAPA QUE TIENE SUPERFICIE INTERNA TRATADA CON CARBON Y METODO PARA HACER EL MISMO.**

+++++

Expediente No. 65,600-017

SOLICITUD PARA TITULOS DE PATENTE

A TODOS A QUIENES PUEDA INTERESARLES:

SEPASE QUE, YO, WILLIAM A SLAT, un ciudadano y residente de los Estados Unidos de América, e inventado ciertas nuevas y útiles mejoras en un RECIPIENTE PLASTICO DE MULTICAPA QUE TIENE UNA SUPERFICIE INTERNA TRATADA CON CARBON Y METODO PARA HACER EL MISMO del cual la siguiente es una especificación.

+++++

RECIPIENTE PLASTICO DE MULTICAPA QUE TIENE UNA SUPERFICIE INTERNA TRATADA CON CARBON Y METODO PARA HACER EL MISMO

CAMPO TECNICO

La presente invención se refiere a recipientes de multicapa. Más particularmente, la presente invención se refiere a recipientes plásticos de multicapa moldeados por soplado que tienen una

superficie interna tratada con carbón y un método para hacer tales recipientes.

ANTECEDENTES DEL ARTE

Los recipientes plásticos de capa múltiple son comúnmente usados para empacar artículos en un amplio rango de campos, incluyendo alimentos y bebidas, medicina, salud y belleza y productos del hogar. Los recipientes plásticos son conocidos como siendo fácilmente moldeados, de costo competitivo, peso ligero, y generalmente adecuados para muchas aplicaciones. Los recipientes de capa múltiple proporcionan el beneficio de ser capaces de usar diferentes materiales en cada una de las capas, en las cuales cada material tiene una propiedad específica adaptada para desempeñar una función deseada.

Debido a que los recipientes plásticos pueden permitir bajos gases moleculares, tales como oxígeno y dióxido de carbono, para lentamente permear a través de sus configuraciones físicas, el uso de recipientes plásticos algunas veces prueba ser menos deseable cuando es comparado con recipientes formados de otros materiales menos permeables, tales como metal o vidrio. En la mayor parte de las aplicaciones, la vida de anaquel de los contenidos del producto está directamente relacionada con la habilidad de empaque para efectivamente dirigir tal permeación molecular. En el caso de bebidas carbonatadas, tales como cerveza, el oxígeno en la atmósfera que rodea el recipiente puede gradualmente permear hacia dentro a través de las paredes plásticas del recipiente para alcanzar dentro del recipiente y deteriorar los contenidos. De la misma manera, el gas de dióxido de carbono asociado con los contenidos puede permear hacia fuera a través de las paredes plásticas del recipiente hasta eventualmente ser soltado en el exterior, causando que la bebida carbonatada pierda algo de su sabor y posiblemente se vuelva "plana".

Para dirigir algunos de los anteriores concernientes, los fabricantes de recipiente plástico han utilizado varias técnicas para reducir o eliminar la absorción y/o permeabilidad de tales gases.

Algunas de los más comunes técnicas incluyen: incremento del grosor de todas las partes de las paredes del recipiente; la incorporación de una o más capas de barrera en la estructura de pared; incluyendo depuración de oxígeno o materiales de reacción dentro de las paredes del recipiente; y aplicar varios revestimientos a la superficie interna y/o externa del recipiente. Sin embargo, un número de barrera convencional y/o materiales de depuración no efectivamente reducir la permeación de ya sea el oxígeno y el dióxido de carbono sobre períodos extendidos de tiempo. Además, existen usualmente otras prácticas concernientes asociadas con las técnicas más convencionales, más comúnmente, los costos de material incrementados y/o producción de ineficiencias.

En tiempos recientes, el uso de plásticos se ha vuelto una expedición social significativa. El reciclamiento se ha vuelto un importante concernimiento ambiental incrementablemente y un número de gobiernos y autoridades regulatorias continúan para dirigir el asunto. En un número de jurisdicciones, la legislación perteneciente a un mínimo contenido de plástico reciclado y la recolección, devolución, y reuso de recipientes plásticos ha sido ya sea considerado o ha sido ya establecida. Por ejemplo, en el caso de recipientes plásticos usados para retener artículos de consumo, tales como artículos de alimentos o bebidas, las regulaciones a menudo requieren un cierto contenido y un mínimo grosor de la capa más interior que hace contacto con los contenidos. Los procesos convencionales, tales como co-o moldeo de inyección múltiple, son a menudo limitados como para la cantidad de plástico reciclado que puede ser efectivamente incorporada en la estructura del recipiente. Comúnmente, la cantidad de contenido reciclado que puede ser efectivamente incorporada en recipientes moldeados de co-inyección que son adecuados para contenidos de alimentos es menos del 40% del peso total del recipiente.

Por consiguiente, existe una necesidad en la industria para un recipiente plástico de multicapa mejorado que tienen un alto contenido reciclado que sea adecuado para retener productos carbonatados, tales como bebidas carbonatadas, y proporcionar un nivel aceptable de desempeño cuando se compara con recipientes

comerciales formados de materiales alternativos. Una necesidad más existe para un método de producir tales recipientes en promedios comerciales de alto volumen usando equipo convencional.

REVELACION DE LA INVENCION

El reconocimiento de los problemas y concernientes asociados con recipientes plásticos de multicapa, especialmente aquellos usados para retener bebidas carbonatadas, un recipiente plástico de multicapa que tiene propiedades mejoradas de barrera de gas y un alto contenido de la presente invención proporciona varias ventajas sobre aquellos previamente adecuables. Tales ventajas son generalmente realizadas a través del uso de ya sea un revestimiento de carbón en la superficie interna de una capa interna, en la cual la capa interna puede tener un grosor controlablemente variado y una cantidad significativa de contenido reciclado exterior. Además, el recipiente mejorado puede ser producido usando técnicas de procesamiento convencionales y equipo de fabricación.

Un aspecto importante de la presente invención es su habilidad para incorporar los beneficios de una excepcionalmente delgada, pero muy efectiva, barrera con los beneficios funcionales y comerciales asociados con tener un recipiente comprendido de una cantidad suficiente de contenido de plástico reciclado. Además, la facilidad en subsiguientemente reciclar un recipiente producido de acuerdo con los principios de la presente invención hacen la práctica de la invención extremadamente ventajosa. Además, la presente invención proporciona la ventaja adicional de permitir al fabricante controlablemente variar la posición del material y el grosor de pared en cualquier lugar dado a lo largo de la longitud vertical de las capas interior y/o exterior del recipiente.

De acuerdo con los principios de la presente invención, un recipiente de capa múltiple moldeado por soplado está provisto teniendo una parte de pared superior, una parte de pared lateral intermedia colocada debajo de la parte de pared superior, y una parte de base colocada debajo de la parte de pared lateral intermedia, la parte de base estando adaptada para dependiente o

independientemente soportar el recipiente. El recipiente incluye (i) una capa interior moldeada formada de un material plástico, la capa interior tiene una longitud vertical y una superficie interior tratada con carbón; (ii) una capa exterior moldeada formada de plástico reciclado que es sustancialmente coextensiva con la capa interior. La capa exterior reciclada comprende por lo menos 40% por peso del peso total del recipiente, pero puede comprender más del 90% por peso, dependiendo de las necesidades de la aplicación. En una modalidad preferida, el grosor de las capas interior y exterior es controlablemente ajustado a lo largo de su respectivas longitudes verticales. Si es funcionalmente deseable, la capa interior y/o la capa exterior puede también incluir materiales de barrera adicionales y/o materiales de reacción/depuración de oxígeno.

Otras y más ventajas y características novedosas de la invención son fácilmente aparentes de la siguiente descripción detallada del mejor modo para llevar a cabo la invención cuando es tomada en conexión con los dibujos que la acompañan, en los cuales, por vía de ilustración y ejemplo, modalidades de la presente invención son reveladas.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La presente invención será más fácilmente entendible de la consideración de los dibujos que acompañan, en los cuales:

La FIG. 1 es una vista de elevación de un recipiente de acuerdo con los principios de la presente invención.

Las FIGS. 1A, 1B y 1C son vistas transversales seccionales y alargadas de varias áreas del recipiente en el cual los grosores relativos de las capas que forman el recipiente están ilustradas.

La FIG. 2 es una vista de elevación lejana parcialmente separada de un ejemplo de una preforma de una multi capa.

La FIG. 3 es una vista de elevación lejana parcialmente separada de otro ejemplo de una preforma de multi capa.

MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

Refiriéndose ahora a los dibujos en detalle, en los cuales iguales referencias numerales y de letras designan como elementos,

hay mostrado en la FIG. 1 una vista elevacional de un recipiente 10 construido de acuerdo con los principios de la presente invención. El recipiente 10 típicamente incluye una parte de pared superior 12, incluyendo una abertura 13; una parte de pared lateral intermedia 14 colocada debajo de la parte de pared superior 12; y una parte de base 16 colocada debajo de la parte de pared lateral intermedia 14. La parte de base 16 está adaptada para soportar el recipiente 10 ya sea dependientemente, es decir, donde otro objeto tal como una taza de base (no mostrada) es usada, o independientemente, es decir, donde ningunos otros objetos se necesitan para parar el recipiente hacia la derecha sobre una superficie generalmente plana. En una modalidad preferida, el recipiente 10 está soportado por una base libre de resistencia formada por una pluralidad de pies integralmente formados 18, tales como aquellos mostrados en la FIG.1.

Refiriéndose a las FIGS. 1A-1C, las cuales representan vistas detalladas alargadas de áreas 1A, 1B, y 1C, respectivamente, de la FIG. 1, el recipiente 10 (a) una capa interior moldeada 20, que tiene una longitud vertical y una superficie interior 22; (b) una capa exterior moldeada 24; (c) un eje vertical A. La superficie interior 22 de la capa interior moldeada 20 está por lo menos parcialmente revestida con una capa delgada de película de carbón 26. aunque la encapsulación completa de la capa interior 20 por la capa de carbón 24 no es requerida, es preferido que la capa interior moldeada 26 sea sustancialmente coextensiva con la capa interior 20 y proporcione soporte estructural a las paredes del recipiente 10.

La capa interior moldeada 20 está comprendida de un material termoplástico. Las resinas siguientes pueden ser usadas por materiales plásticos para la capa interior 20: resina de polietileno, resina de polipropileno, resina de poliestireno, resina de copolímero de cicloolefina, resina de tereftalato de polietileno, resina de naftalato de polietileno, resina de copolímero (alcohol vinilo)-etileno, resina de poli-4-metilpenteno-1, resina de poli(metilmetacrilato), resina de acrílico nitrilo, resina de cloruro de polivinilo, resina de cloruro de polivinilideno, resina de nitrilo de

acrilo-estireno, resina de acrilonitrilo-butadien-estireno, resina de poliamida, resina de poliamidamida, resina de poliactal, resina de policarbonato, resina de tereftalato de polibutileno, resina de ionómero, resina de polisulfon, resina de fluoroetileno politetra y similares. Cuando los contenidos de productos alimenticios están involucrados, la capa interior 20 es preferiblemente formada de tereftalato de polietileno virgen (PET), naftalato de polietileno (PEM), y/o mezclas de tereftalato de polietileno y naftalato de polietileno. Sin embargo, otras resinas termoplásticas particularmente aquellas aprobadas para contacto con productos alimenticios, pueden también ser usados.

La capa exterior moldeada 24 está comprendida de un material plástico reciclado, que incluye los plásticos estipulados en el párrafo precedente, pero es comúnmente formada de tereftalato de polietileno reciclado (PET). Sin embargo, la invención no está limitada a un tipo particular de plástico reciclado y otros materiales plásticos reciclados pueden ser usados.

En una modalidad preferida, la capa interior 20 tiene un grosor de pared, tomado a lo largo de su longitud vertical, que está en el rango de 0.5 millipulgadas hasta 5 millipulgadas (0.0127 mm hasta 0.127 mm) y más generalmente entre 1 hasta 2 millipulgadas (0.0254 mm hasta 0.0508 mm). En algunos casos, tal como donde los contenidos de productos alimenticios están involucrados, un requerimiento mínimo de grosor para la capa interior 20 puede ser especificado y debe ser alcanzado. Tal como se ilustra en la FIG. 1 y las FIGS. 1A, 1B y 1C, el grosor de la capa interior puede ser variado a lo largo de la longitud vertical. De esta manera, diferentes partes del recipiente 10 pueden tener grosores variablemente controlados a lo largo de la longitud vertical proporcionando uso de material mejorado y flexibilidad de diseño incrementada. Por consiguiente, el grosor de la capa interior 20 colocada en la parte superior 12 (tal como se muestra en la FIG. 1A) puede ser más delgada que la parte de pared lateral intermedia 14 (tal como se muestra en la FIG. 1B). De la misma manera, el grosor de la capa interior 20 en la parte de pared de base 16 (tal como se muestra en la FIG. 1C) puede ser más grueso que el

grosor de la misma capa en la parte de pared lateral intermedia 14 (tal como se muestra en la FIG. 1B).

En guardia con respecto de la presente invención, la capa interior comprende menos de 0.60 por peso del peso total del recipiente 10, preferiblemente menos de 0.30 del peso total del recipiente 10, y más preferiblemente menos de cerca de 0.15 del peso total del recipiente 10. la habilidad de la presente invención para utilizar una capa interior excepcionalmente delgada 20 - particularmente cuando se compara con otros recipientes de multicapa convencionales - puede proporcionar significantes ventajas económicas e insentivos, especialmente en los casos en los cuales el material virgen es más costoso y/o escaso que el material reciclado.

Como se mencionó anteriormente, la superficie interior 22 de la capa interior 20 está revestido con una capa delgada de carbón 26 la cual proporciona propiedades de barrera mejora para el recipiente 10. En una modalidad preferida, el revestimiento de carbón 26 está comprendido de un carbón amorfo altamente hidrogenado que está lubricado con nitrógeno. El grosor del revestimiento de carbón 26 es menos de cerca de 10 μm y el peso del revestimiento 26 es de menos de cerca de 1/10,000th del peso total del recipiente. Una característica importante de la presente invención es que solamente cerca de 3 mg del revestimiento de carbón 26 se necesitan para tratar un recipiente plástico de 500 cc. Además, a pesar de la notable delgadez del revestimiento de carbón 26, la cantidad de protección de barrera provista es esteramente significativa y la protección de permeación de oxígeno y dióxido de carbono es favorable cuando se compara con la protección encontrada en latas de metal y botellas de vidrio. La prueba inicial a mostrado que la barrera proporcionada en conexión con la presente invención contra la permeación de oxígeno puede ser más de 30 veces mejor que aquella de un recipiente formado de un PET sin tratar; la barrera provista contra la permeación de dióxido de carbono puede ser siete veces mejor que aquellas de un recipiente formado de PET no tratado; y la barrera provista contra

la migración de los aldehídos totales puede ser mas de 6 veces mejor que el PET no tratado.

La capa exterior moldeada 24 comprende por lo menos cerca de 0.40 por peso del peso total del recipiente 10, pero puede comprender más de 0.90 por peso del peso total del recipiente 10 para ciertas aplicaciones. En una modalidad preferida, la capa exterior 24 tiene un grosor de pared, tomado a lo largo de su longitud vertical, que está en el rango de 6 hasta 23 milipulgadas (0.1524 mm hasta 0.5842 mm). Tal como está ilustrado en las FIGS. 1 y las FIGS. 1A, 1B, y 1C, el grosor de la capa exterior puede también ser separada e independientemente variada a lo largo de su longitud vertical. De esta manera, diferentes partes del recipiente 10 (tomado perpendicular al eje vertical central A) puede tener diferentes grosores de capa interior, diferentes grosores de capa exterior, y/o diferentes medidas de grosores totales, todos por diseño. Por consiguiente, el grosor de la capa exterior moldeada 24 colocada en la parte superior 12 (tal como se muestra en la FIG. 1A) puede ser mucho más gruesa que la parte de pared lateral intermedia 14 (tal como se muestra en la FIG. 1B). De la misma manera, el grosor de la capa exterior 24 en la parte de pared de base 16 (tal como se muestra en la FIG. 1C) puede ser más gruesa que el grosor de la misma capa en la parte de pared lateral intermedia 14 (tal como se muestra en la FIG. 1B). Debido a que la capa exterior moldeada 24 está generalmente comprendida de un material plástico menos costoso que no hace contacto directamente con los contenidos del recipiente 10, un material menos costoso puede ser usado para formar un número de los componentes integrales estructurales para el recipiente, tal como el borde del cuello 30 y las hebras exteriores 32 mostradas en la FIG. 1.

Aunque es a menudo necesariamente - y puede complicar el proceso de reciclamiento - en aplicaciones especiales, la capa interior 20 y/o la capa exterior 24 pueden además incluir materiales de barrera adicionales y/o materiales de reacción de depuración de oxígeno (no mostrados) que son comúnmente conocidos en el arte. Ejemplos de algunos de los materiales más comúnmente usados

Incluyen sarán, copolímeros de alcohol de vinilo de etileno (EVOH), y copolímeros de acrilonitrilo, tal como Barex. El término sarán es usado en su sentido comercial normal para contemplar polímeros hechos por ejemplo por polimerización de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo o acrilato de metilo. Monómeros adicionales pueden ser incluidos como es bien conocido. Los polímeros de cloruro de vinilideno son a menudo los más comúnmente usados, pero otros materiales de barrera de oxígeno son bien conocidos. Los materiales de depuración de oxígeno pueden incluir materiales mercadeados para tales propósitos por varias compañías grandes de aceites y fabricantes de resina. Un ejemplo específico de tal material es mercadeado bajo el nombre comercial de AMOSORB y está comercialmente disponible de Amoco Corporation.

Otra ventaja significativa de la presente invención es su habilidad para proporcionar propiedades significantes de barrera, que incorporan un alto contenido de material plástico reciclado, y ser ventajoso hasta el presente día de reciclamiento. La capa interior 20 y la capa exterior 24 están ambas comprendidas de material plástico y pueden ser fácilmente recicladas. Diferente de un miembro de otros materiales de barrera a menudo usados en conexión con recipiente de multicapa, los cuales pueden ser difíciles de separar, el revestimiento de carbón 26 de la presente invención no tiene impacto sobre el reciclamiento de los materiales plásticos de los cuales el recipiente 10 está comprendido.

La presente invención incluye la ventaja adicional de ser capaz de proporcionar un recipiente 10 con propiedades de barrera mejorada que puede ser usado para retener productos alimenticios. Los recipientes plásticos que tienen una superficie interior tratada con una película de carbono amorfo ha sido aprobada para contacto con productos alimenticios de la Technische National Onderzoek, las normas de organización acreditadas por la Comunidad Económica Europea. La aprobación de la Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (USFDA) está corrientemente en proceso.

El recipiente 10 de la presente invención puede ser formado por cualquiera de varias técnicas de procesamiento conocidas las

cuales permiten la fabricación de un recipiente moldeado por soplado de multi capa 10 que tiene una capa interior moldeada plástica 20 y una capa exterior moldeada relativamente gruesa 24 de plástico reciclado. En una modalidad preferida, el recipiente de multi capa 10 es formado por vía de una operación de moldeo por soplado involucrando una preforma de multi capa 34, tal como uno generalmente descrito en la FIG. 2. Aunque ninguna característica requerida, la preforma 34 puede incluir un borde de cuello 30 (para propósitos de manejo) y las hebras exteriores 32 (para asegurar un cierre) que corresponde a las mismas características mostradas en la FIG. 1. Después del moldeo por soplado del recipiente 10 pero algún tiempo antes de la operación de relleno, la superficie interior 24 de la capa interior 20 del recipiente 10 es tratada con carbón como además está discutido abajo.

En una primera modalidad preferida, la preforma 34 es producida por moldeo de extrusión en una capa interior 20' y moldeo de inyección de una capa exterior 24'. La capa interior 20' y la capa exterior 24' de la preforma 34 corresponden a la capa interior 20 y a la capa exterior 24 del recipiente 10. La extrusión de la capa interior 20' de la preforma permite al fabricante producir una capa más delgada que es generalmente posible usar procesos de co-inyección o moldeo de inyección convencionales. Por ejemplo, la capa interior de una preforma de multi capa moldeada por extrusión 34 puede ser hecha tan delgada como 15-20 milipulgadas (1.381 mm hasta 0.508 mm) o menos. Por el contrario, es difícil, sino imposible, para moldeo de inyección seguramente una capa interior que tiene un perfil de grosor comparable. Además, un proceso de extrusión o co-extrusión permite al fabricante fácilmente variar el grosor del material que está siendo extrudado a lo largo de la longitud del extrudado. Variaciones en el grosor de la capa interior es deseable por varias razones las cuales incluyen uso de material eficiente, estético y costos reducidos, y requerimientos de fuerza variable.

La exterior 24' de la preforma 34 está formada de un material plástico reciclado y, de acuerdo con la presente invención, es sustancialmente más grueso que la capa interior 20'. La capa

exterior 24' puede ser moldeada por inyección o moldeada por compresión sobre la capa interior 20', aunque el moldeo por inyección es generalmente preferido. Tales procesos de sobre moldeo además permiten la formación de un borde cuello 30 y hebras exteriores 32.

En una segunda modalidad preferida, la preforma de multi capa 34 es producida por termoformación de una lámina delgada de material plástico y formando aquella lámina en la que se volverá la capa interior 20' de la preforma 34. El proceso de termoformación permite la formación de una preforma 34 con una capa interior muy delgada 20'. En efecto, los grosores mínimos de pared de 3 milipulgadas (0.0762 mm) o menos son posibles. Como en el caso de una capa 20 prima interior extrudada una vez la capa exterior 20' de la preforma 34 es formada, la capa exterior 24' de plástico reciclado puede ser inyección o moldeando o compresión sobre la capa interior 20' para proporcionar una preforma de multi capa 34. La FIG. 3 es un ejemplo representativo de una preforma 34 formada de una capa interior termoformada 20 y capa exterior moldeada por inyección 24. Las preformas 34 formadas de acuerdo con los principios de tal segunda modalidad preferida están generalmente adecuadas para aplicaciones que requieren un más amplia abertura 13 o boca de dispensación.

El recipiente de capa múltiple puede ser entonces soplado usando operaciones de moldeo por soplado convencionales. Debido a que la preforma 34 será estirada y "esparcida" durante el subsiguiente proceso de moldeo por soplado, el grosor de la preforma 34 - en partes correspondientes a similares partes del recipiente soplado - inherentemente será algo más grueso. En efecto, el grosor de las varias partes de la preforma 34 es típicamente designado para tener en cuenta la cantidad de estiramiento y expansión de aro necesaria para formar el perfil de grosor deseado en el recipiente final 10. Para claridad, de aquí en adelante, los recipientes de multi capa que tienen capas interior y exterior 20,24 que no han sido tratados con carbon serán designados como 10' para distinguirlos de los recipientes 10 en los cuales la superficie interior 22 ha sido revestida con carbón.

Después que el recipiente 10' que tiene una capa interior 20 y una capa exterior 24 son producidas, un revestimiento de es formado en por lo menos una parte de la superficie interior 22 de la capa interior 20. El revestimiento de carbón 26 no tiene que ser inmediatamente aplicado al recipiente, sin embargo, es generalmente más eficiente aplicar el revestimiento 26 rápidamente después de que el recipiente 10' ha sido soplado y está dentro de un perfil de temperatura apropiado.

En una modalidad preferida, los recipientes de multi capa soplados 10' son removidos de una máquina de moldeado por soplado rotatoria de alta velocidad convencional y subsiguientemente transferida, directa o indirectamente (es decir, vía de etapa de manejo intermedia), a un aparato para aplicar revestimiento de carbón 26 a los recipientes 10'. En aplicaciones de producción de alta velocidad, el aparato de revestimiento de carbón típicamente también será del tipo rotatorio. Un ejemplo de tal aparato que puede ser usado para aplicar el revestimiento de carbón a la superficie interior 22 de los recipientes 10' está disponible de Sidel of Le Havre, Francia y es comercialmente mercadeado bajo el nombre comercial de "ACTIS".

Un método para el revestimiento de carbón de los recipientes de multi capa 10' está siguientemente descrito en más detalle. De acuerdo con un método preferido para revestimiento de carbón de la superficie interior 22 del recipiente 10', un revestimiento de carbón convencional o aparato de tratamiento de carbón que tiene quínmáticos rotatorios y un eje vertical central está provisto. El aparato de revestimiento de carbón generalmente rota cerca de su eje vertical central en una primera dirección rotacional, por ejemplo, contra las manecillas del reloj, a una velocidad rotacional regularmente alta. Una máquina de moldeado por soplado, u otro mecanismo de transferencia de recipiente rotatorio, localizado generalmente en proximidad estrecha al aparato de revestimiento de carbón funciona como la fuente de recipientes 10' para subsiguiente tratamiento de revestimiento de carbón. Para facilitar la transferencia, el recipiente rotatorio que transfiere mecanismo rota en una dirección opuesta a la dirección rotacional del aparato

de revestimiento de carbón - por ejemplo, en sentido de las manecillas del reloj - y los recipientes de multi capa 10' están mecánicamente desviados del mecanismo de transferencia del recipiente para el aparato de revestimiento de carbón. Aunque no está requerido para la práctica de la presente invención, el recipiente 10' preferiblemente incluye un borde de cuello 30 u otro medio físico por lo menos parcialmente soportando el recipiente 10' durante el proceso de transferencia mecánica.

Según los recipientes 10' son transferidos del mecanismo de transferencia al aparato de revestimiento de carbón, los recipientes 10' son preferiblemente retenidos por la partes superior 12 en una orientación hacia arriba con la abertura 13 generalmente encarando hacia arriba. Si se desea, un vacío puede también ser generado y usado para soportar o parcialmente soportar el recipiente 10'. Durante el proceso de transferencia, los recipientes individuales 10' son recibidos por un mecanismo recibidor el cual es parte del aparato de revestimiento de carbón. El mecanismo recibidor rota alrededor del eje central del aparato de revestimiento de carbón, agarra o asegura el recipiente 10', y sella la abertura 13 de la parte superior 12 del recipiente 10', tanto como una tapa. Cuando está apropiadamente colocado sobre y sobresaliente la abertura 13, el mecanismo recibidor produce un hermetismo para sellar "herméticamente al aire" sobre el recipiente 10'.

El mecanismo recibidor incluye por lo menos dos aberturas colocadas arriba de la abertura 13 del recipiente 10' que son usadas para la introducción y remoción de gases del interior del recipiente 10'. Una primera abertura en el mecanismo recibidor está en comunicación con una fuente de vacío, tal como una bomba de vacío. Después de que el mecanismo recibidor tiene la abertura 13 aseguradamente sellada, el aire dentro del recipiente 10' es descargado a través de la primera abertura por medio de un vacío. Es deseable que el grado de vacío calga dentro de un rango de cerca de 10^{-2} hasta 10^{-5} torr, como acortar el tiempo de descarga para un vacío y ahorrar por consiguiente energía necesaria. Con un grado más bajo de vacío de sobre 10^{-2} torr, las impurezas en el recipiente son muy incrementadas, por otra parte, con un más alto

grado de vacío bajo 10^{-5} torr, de tiempo incrementado y una energía grande se necesita para descargar el aire en el recipiente 10'.

Una vez el aire dentro del recipiente 10' ha sido evacuado, el recipiente 10' es subsiguientemente llenado o "cargado" con un material de gas que será usado en la formación del revestimiento del carbón 26. El promedio de flujo del material de gas está preferiblemente dentro de un rango de desde cerca de 1 hasta 100 ml/min. Preferiblemente, la difusión del material de gas dentro del recipiente 10' es mejorada proporcionando una extensión, tal como un tubo que tiene una pluralidad de aberturas por soplado. De acuerdo con una modalidad, una extensión entra en el recipiente 10' a través de la segunda abertura algún tiempo después de que la abertura 13 es sellada y la extensión se extiende hasta dentro de cerca de 25.4 mm hasta 50.8 mm (1.0 pulg. - 2.0 pulg) de la parte más baja del recipiente 10'.

El material de gas puede estar comprendido de hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos conteniendo oxígeno, hidrocarburos conteniendo nitrógeno, etc., en estado gaseoso o líquido a una temperatura ambiental. Benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno y ciclohexano cada uno teniendo seis o más de seis carbonos son preferibles. El material de gas puede ser usado singularmente, pero una mezcla de dos o más de dos clases de material de gases pueden también ser usados. Además, el material de gases puede ser usado en el estado de dilución con gas inerte tal como argón y helio.

En algún punto después de que el recipiente 10' ha sido recibido por el mecanismo receptor del aparato de revestimiento de carbón, el recipiente 10' es insertado en un cilindro u otro espacio de hueco provisto para acomodar el recipiente 10'. En una modalidad preferida, el aparato de revestimiento de carbón incluye una pluralidad de cilindros huecos que rotan en la misma dirección como, y en sincronización con, el mecanismo receptor. Es además preferido que el mecanismo receptor que retiene y sella la abertura 13 del recipiente 10' también funcione para cubrir el cilindro.

Después del suministro del material de gas en el recipiente, energía es imprimida sobre el recipiente 10' desde una fuente de energía eléctrica de alta frecuencia, tal como un dispositivo productor de microondas. La impresión del plasma que genera fuerza eléctrica, y causa ionización de excitación molecular extrema y un revestimiento de carbón 26 para ser formado en la superficie interior 22 del recipiente 10'.

Aunque el método anterior ilustra un proceso para formar un revestimiento de carbón 26 en la superficie interior 22 de un recipiente 10', otros métodos convencionales pueden también ser usados exitosamente. Por consiguiente, el recipiente plástico 10' podría en vez de ser insertado y acomodado dentro de un electrodo externo y tener un electrodo interno colocado dentro del recipiente 10'. Después de que el recipiente 10' es evacuado y es cargado con material de gas suministrado a través del electrodo interno, fuerza eléctrica es suministrada desde la fuente eléctrica de alta frecuencia al electrodo externo. El suministro de fuerza eléctrica genera plasma entre el electrodo externo y el electrodo interno. Debido a que el electrodo interno está en contacto con la tierra, y el electrodo externo esta aislado por el miembro aislador, un auto sesgo negativo es generado en el electrodo externo, para que la película de carbón sea formada uniformemente en la superficie interior del recipiente a lo largo del electrodo externo.

Cuando el plasma es generado entre el electrodo externo y el electrodo interno, los electrones son acumulados en la superficie interior del electrodo externo aislado para electrificar negativamente el electrodo externo, para generar auto sesgo negativo en el electrodo externo. En el electrodo externo, una caída de voltaje ocurre debido de los electrones acumulados. En este momento, dióxido de carbono como la fuente de carbón existe en el plasma, y positivamente la fuente de gas de carbón ionizado es selectivamente chocada con la superficie interior 22 del recipiente 10' el cual está dispuesta a lo largo del electrodo externo, y, entonces, los carbonos que se cierran uno con otro son unidos de esta manera para formar una película de carbón dura que

comprende un revestimiento notablemente denso en la superficie interior 22 del recipiente 10'.

El grosor y uniformidad del revestimiento de carbón 26 puede ser variado ajustando la salida de alta frecuencia; la presión del material de gas en el recipiente 10'; el promedio de flujo para cargar el recipiente 10' con gas; el período de tiempo durante el cual el plasma es generado; el auto sesgo y clase de materias primas usadas; y otras similares variables. Sin embargo, el grosor del revestimiento de carbón 26 está preferiblemente dentro de un rango de 0.05 hasta 10 μm para obtener la supresión efectiva de la permeación y/o absorción del compuesto orgánico molecular bajo y la apropiada de barrera del gas mejorada, en adición a una adhesión excelente para plástico, una buena durabilidad y buena transparencia.

Aunque ciertas modalidades preferidas de la presente invención han sido descritas, la invención no está limitada a las ilustraciones descritas y mostradas aquí en la presente, las cuales son consideradas que son meramente ilustrativas del mejor modo de llevar a cabo la invención. Una persona u ordinaria versada en el arte realizará que ciertas alternativas, modificaciones y variaciones estarán dentro de las enseñanzas de esta invención y que tales alternativas, modificaciones, y variaciones están dentro del espíritu y el amplio alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado que incluyen una parte de pared superior que tiene una abertura, una parte de pared lateral intermedia colocada debajo de la parte de pared superior; y una parte de base colocada debajo de la parte de pared lateral intermedia y adaptada para soportar el recipiente, el recipiente comprende:

una capa interior formada de un material plástico que tiene longitud vertical y una superficie interior;

una capa exterior moldeada formada de plástico reciclado que está sustancialmente coextensiva con la capa interior y

un revestimiento de carbón formado en la superficie interior de la capa interior,

en el cual la capa exterior comprende por lo menos 0.40 por peso del peso total del recipiente.

2. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 1, en el cual la capa interior está formada de un material plástico comprendido de una resina seleccionada del grupo consiste de resina de polietileno, resina de polipropileno, resina de poliestireno, resina de copolímero de ciclolefino, resina de tereftalato de polietileno, resina de naftalato de polietileno, resina de copolímero (alcohol vinilo)-etileno, resina de poli-4-metilpenteno-1, resina de poli(metilmecacrilato), resina de acrílo nitrilo, resina de cloruro de polivinilo, resina de cloruro de polivinilideno, resina de nitrilo de acrílo-estireno, resina de acrílonitrilo-butadien-estireno, resina de poliamida, resina de poliamideimida, resina de poliactal, resina de policarbonato, resina de tereftalato de polibutileno, resina de ionómero, resina de

polisulfón, resina de fluoroetileno politetra, y combinaciones de dos o más de tales resinas.

3. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 2, en el cual la capa interior está comprendida de un material de plástico virgen.

4. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 1, en el cual la capa interior está formada de un proceso seleccionado del grupo consistente de extrusión y termoformación.

5. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 1, en el cual la capa interior incluye un material seleccionado del grupo consistente de un material de barrera, un material de depuración de oxígeno y material que es una combinación de una barrera y depuración de oxígeno.

6. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 1, en el cual la capa exterior está formada de un proceso seleccionado del grupo consistente de moldeo por inyección y moldeo por compresión.

7. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 1, en el cual la capa interior tiene un grosor que varía a lo largo de su longitud vertical.

8. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 1, en el cual la capa exterior tiene un grosor que varía a lo largo de su longitud vertical.

9. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 1, en el cual el grosor de la capa interior y de la capa exterior están controlablemente variados con respecto de una con otra.

10. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 1, en el cual el grosor de la capa interior a lo largo de la parte intermedia del recipiente es de menos de 0.15 del grosor de la capa exterior.

11. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 1, en el cual el grosor del revestimiento de carbón es de menos de 10 μm .

12. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 1, en el cual el peso del revestimiento de carbón es de menos de cerca de $1/10,000^{\text{th}}$ del peso total del recipiente.

13. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 1, en el cual el revestimiento de carbón es amorfo.

14. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 1, en el cual el revestimiento de carbón tiene un grosor generalmente uniforme.

15. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 1, en el cual el revestimiento de carbón tiene un grosor que varía a lo largo de su longitud vertical.

16. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 1, en el cual la parte superior del recipiente incluye un borde de soporte.

17. Un recipiente de multi capa moldeado por soplado tal como está citado en la reivindicación 1, en el cual la parte de base incluye una pluralidad de ples.

18. Un método de fabricar un recipiente de multi capa revestido con un revestimiento de carbón, el cual comprende:

proporcionar un recipiente de multi capa que incluye una parte de pared superior que tiene una abertura, una parte de pared lateral intermedia colocada debajo de la parte de pared superior, y una parte de base colocada debajo de la parte de pared intermedia, dicho recipiente además incluye una capa interior plástica que tiene una longitud vertical y una capa exterior de un plástico reciclado sustancialmente coextensiva con la capa interior, en la cual la capa exterior comprende por lo menos 0.40 del peso total del recipiente;

Incluyendo el recipiente de multi capa dentro de un espacio hueco provisto para acomodar el recipiente;

descargando el aire dentro del recipiente creando un vacío;

cargando el volumen interno del recipiente con material de gas; y

induciendo la formación de un revestimiento de carbón en la superficie interior del recipiente.

19. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, en el cual el recipiente de multi capa es formado por la extrusión de una manga plástica de un material termoplástico; el moldeo por inyección y de una capa exterior sobre la manga para formar una preforma; y moldeo por soplado de la preforma para formar un recipiente de multi capa.

20. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, en el cual el grosor de la capa interior varía a lo largo de su longitud vertical.

21. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, en el cual la capa interior incluye un material seleccionado del grupo

consistente de un material de barrera, un material de depuración de oxígeno, y un material que es una combinación de una barrera y un depurador de oxígeno.

22. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, en el cual el material de gas es seleccionado del grupo consistente de hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos que contienen oxígeno, y mezclas de dos o más de tales gases.

23. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, en el cual la formación del revestimiento de carbón en la superficie interior del recipiente es inducida por una fuente eléctrica de alta frecuencia.

24. Un método de acuerdo con la reivindicación 23, en el cual la fuente eléctrica de alta frecuencia incluye un electrodo interno y un electrodo externo aislado para generar auto sesgo negativo.

25. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, en el cual la formación de revestimiento de carbón en la superficie interior del recipiente es inducida por una microonda.

**RECIPIENTE PLASTICO DE MULTICAPA QUE TIENE UNA
SUPERFICIE INTERNA TRATADA CON CARBON Y METODO PARA
HACER EL MISMO**

RESUMEN

Un recipiente de multi capa moldeado por soplado está provisto teniendo una parte de pared superior, que incluye una abertura; una parte de pared lateral intermedia colocada debajo de la parte de pared superior; y una parte de base colocada debajo de la parte de pared lateral intermedia, la parte de base estando adaptada para dependiente o independientemente soportar el recipiente. El recipiente incluye (i) una capa interior moldeada formada de un material plástico, la capa interior tiene una longitud vertical y una superficie interior tratada con carbón; y (ii) una capa exterior moldeada formada de plástico reciclado que es sustancialmente coextensiva con la capa interior. La capa exterior reciclada comprende por lo menos 40% por peso del peso total del recipiente, pero puede comprender más del 90% por peso, dependiendo sobre la necesidades de la aplicación. En una modalidad preferida, el grosor de las capas interior y/o exterior está controlablemente ajustado a lo largo de sus respectivas longitudes verticales. Si es funcionalmente deseable, la capa interior y/o la capa exterior pueden también incluir materiales de barrera adicionales y/o materiales de reacción/depuración de oxígeno.

++++
ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA DE LOS DOCUMENTOS
ADJUNTOS