

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

WEB SITE: www.caveller.com
E-MAIL: caveller@caveller.com

TELEFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 02066657 00000003 Folios: 40
Fecha (AMD): 2002-11-29 17:21:44
Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLETEN
Dependencia: 2002 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Trámite : 002
Evento : 001
Actuación: 329

Referencia : Expediente No. 02.066.657
Solicitantes : NESTLE WATERS MANAGEMENT & TECHNOLOGY S.A. ET
TERGAL FIBRES S.A.
Asunto : Solicitud de patente para "PROCEDIMIENTO DE
FABRICACIÓN DE PREFORMAS Y DE ENVASES EN PET
TALES COMO BOTELLAS DE USO ALIMENTICIO, ENVASES
Y PREFORMAS INTERMEDIAS OBTENIDOS"
Fecha de solicitud : 31 de julio de 2002.

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado de las solicitantes en referencia, atentamente presento con este escrito la copia certificada de la solicitud de patente francesa No. 01 10280 del 31 de julio de 2001, junto con su respectiva traducción de su descripción, reivindicaciones y certificaciones, de la cual se reclama prioridad en esta solicitud de patente.

2. Ruego a la Señora Jefe se sirva aceptar este escrito con sus anexos, y se continúe con el trámite de la solicitud.

Bogotá, 29 NOV 2002
Señora Jefe,



EMILIO FERRERO
T.P.A. No. 31.929

COLO 13366-801-002-7
MRE/MRE/
ID-000008/WPC13366



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 09 JUL 2002

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
28 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 99 80
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11254°01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

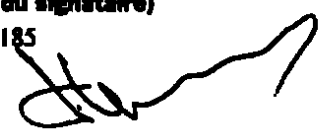
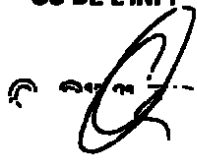
DS 540 W / 250299

REMBSE DES PIÈCES DATE 31 JUL 2001 LIEU 67 INPI STRASBOURG N° D'ENREGISTREMENT 0110280 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 31 JUL. 2001 Vos références pour ce dossier (facultatif) B18757 SZ/SL		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET NUSS 10 rue Jacques Kablé 67080 STRASBOURG CEDEX	
Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		☒	
Demande de certificat d'utilité		☐	
Demande divisionnaire		☐	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		☐ N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédés de fabrication de préformes et de contenants en PET tels que bouteilles alimentaires, contenants et préformes intermédiaires obtenus.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ ☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		☒ S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		PERRIER VITTEL MANAGEMENT ET TECHNOLOGIE	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		3 . 9 . 3 . 2 . 0 . 4 . 5 . 1 . 6	
Code APE-NAF		. . .	
Adresse	Rue	20 rue Rouget de Lisle	
	Code postal et ville	92130	ISSY-LES-MOULINEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANÇAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMBSE DES PIÈCES DATE 31 JUIL 2001 LIEU 67 INPI STRASBOURG N° D'ENREGISTREMENT 0110280 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Résumé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		B18757 SZ/SI.	
6 MANDATAIRE			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		CABINET NUSS	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	10 rue Jacques Kable	
	Code postal et ville	67080	STRASBOURG CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		03 88 15 42 70	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		03 88 25 50 57	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		nuss@noos.fr	
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		☐ Oui ☒ Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		☒ ☐	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques ☐ Oui ☒ Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques ☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) ☐ Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suites», indiquez le nombre de pages jointes		1	
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) P. NUSS n° 92-1185 		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI

N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1...

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE **31 JUIL 2001**
LIEU **67 INPI STRASBOURG**

N° D'ENREGISTREMENT **0110280**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 829 W / 250299

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B18757 SZ/SL	
[4] DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation	
		Date	/ / N°
		Pays ou organisation	
		Date	/ / N°
		Pays ou organisation	
		Date	/ / N°
[5] DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale		TERGAL FIBRES	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		3 9 3 3 3 8 2 1 5	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Rue Jules Verne	
	Code postal et ville	02430	GAUCHY
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANÇAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
[5] DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Pays			
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
[10] SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) P. NUSS n° 92-1185		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

La loi n°78-17 du 5 janvier 1978 relative à l'information, aux libertés et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Le garant du droit d'accès et de rectification est le directeur des services concernant auprès de l'INPI

DESCRIPTION

La présente invention concerne le domaine des matériaux synthétiques communément appelés matières plastiques et leurs transformations en vue de la fabrication de produits d'emballage ou de conditionnement. L'invention concerne particulièrement le domaine de la fabrication de contenants en polyester destinés à un usage alimentaire tels que des bouteilles, notamment des bouteilles destinées à contenir de l'eau.

Les polyesters et notamment le polyéthylène téréphtalate (PET) et ses copolymères sont bien connus pour la fabrication de toutes sortes de matériaux d'emballage ou de conditionnement, tels que, par exemple, des bouteilles, bidons, boîtes, films, sacs, etc.

En particulier dans le domaine alimentaire, le PET et ses dérivés sont largement utilisés dans la fabrication de bouteilles, notamment des bouteilles destinées à contenir de l'eau, plate ou gazeuse, des jus de fruits, etc.

Actuellement, les polymères de PET utilisés dans la production de bouteilles à usage alimentaire présentent des propriétés d'emploi, notamment un effet dit « de barrière » aux différents gaz (vapeur d'eau, oxygène, dioxyde de carbone...) qui augmentent avec la viscosité intrinsèque (VI) du matériau employé, c'est-à-dire avec la longueur des chaînes des polymères mis en œuvre.

De ce fait, les matériaux présentant de bonnes propriétés d'imperméabilité gazeuse sont généralement visqueux (VI comprise entre 0,72 dl/g et 0,83 dl/g), donc difficiles à mettre en œuvre industriellement et onéreux à produire et à utiliser. De plus, lors de la transformation de ces matériaux, des quantités relativement importantes d'acétaldéhyde se forment, ce qui constitue un problème supplémentaire lorsque les bouteilles réalisées sont prévues pour contenir certaines boissons, par exemple de l'eau minérale. En effet, même des quantités infimes d'acétaldéhyde (de l'ordre de 20 ppm) dans le matériau formant la bouteille suffisent à donner un goût fruité non souhaité aux boissons qui y sont contenues.

Par ailleurs, les procédés de fabrication de PET de degré de polymérisation élevé existants impliquent la présence d'une étape de polymérisation ou de postcondensation en phase solide (PCS ou SSP pour

Solid State Polymerization en anglais) rendant le procédé plus cher et plus compliqué.

Pour tenter de résoudre les problèmes rencontrés, différentes solutions ont déjà été envisagées et, pour certaines, mises en œuvre.

5 Le problème posé par la présente invention consiste, par conséquent, à pallier les inconvénients précités et à proposer un procédé de fabrication de préformes et de contenants en PET ne nécessitant pas d'étape de SSP tout en garantissant l'obtention de contenants dont les propriétés physiques et chimiques sont conformes aux exigences actuelles ou à venir.

10 La présente invention a pour objet un premier procédé de fabrication de préformes en résine PET ainsi que les préformes obtenues par la mise en œuvre dudit procédé.

En effet, dans le domaine de la fabrication de contenants, les résines synthétiques employées sont habituellement transformées par
15 injection et moulage en préformes, c'est-à-dire en des corps creux sensiblement en forme de tubes (éventuellement munis à leurs extrémités ouvertes de cols de bouteilles) pour ensuite être soufflées ou biétirées lors de la fabrication du contenant proprement dit.

La présente invention a encore pour objet un second procédé de
20 fabrication de contenants en résine PET, tels que des bouteilles à usage alimentaire, à partir des préformes précitées ainsi que lesdits contenants en PET qui en résultent.

Enfin, la présente invention a, en outre, pour objet un contenant
25 en PET, notamment un contenant alimentaire, en particulier une bouteille alimentaire, de préférence une bouteille alimentaire destinée à contenir de l'eau ainsi qu'un troisième procédé de fabrication de contenants en PET regroupant les premier et second procédés séparés précédemment évoqués.

Le procédé de fabrication de préformes en résine PET selon l'invention est caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser une résine PET de
30 viscosité intrinsèque (VI) inférieure à 0,65 dl/g.

La préforme susceptible d'être obtenue par la mise en œuvre de ce premier procédé est caractérisée en ce que la viscosité intrinsèque (VI) du polyester formant les parois de ladite préforme est comprise entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g.

35 Le second procédé de fabrication de contenants en résine PET, tels que des bouteilles à usage alimentaire à partir d'une préforme selon l'invention ou obtenue par la mise en œuvre du premier procédé selon

l'invention, est caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement les étapes consistant à :

- introduire la préforme dans une installation de soufflage ou de biétirage comportant notamment un dispositif de chauffage.
- 5 - chauffer la préforme,
- pré-souffler la préforme chauffée par injection d'un gaz sous pression à une première pression pendant une première période,
- souffler la préforme pré-soufflée par injection d'un gaz sous pression à une seconde pression plus élevée pendant une seconde période, et
- 10 - éjecter le contenant obtenu.

Le troisième procédé de fabrication de contenants en PET selon l'invention, notamment de bouteilles alimentaires, est caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement les étapes consistant à :

- fabriquer une préforme à partir de ladite résine PET grâce à la
- 15 mise en œuvre du premier procédé selon l'invention et/ou utiliser une préforme selon l'invention et,
- fabriquer, à partir de la préforme précédemment obtenue, ledit contenant grâce à la mise en œuvre du second procédé selon l'invention.

Le contenant en PET obtenu à partir d'une préforme selon la présente invention ou susceptible d'être obtenu par la mise en œuvre du second procédé ci-dessus est caractérisé en ce que la viscosité intrinsèque (VI) du polyester formant les parois dudit contenant est comprise entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g.

L'invention sera mieux comprise, grâce à la description ci-après, qui se rapporte à un mode de réalisation préféré, donné à titre d'exemple non limitatif.

Le procédé de fabrication de préformes en résine PET selon l'invention est caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser une résine polyester de viscosité intrinsèque (VI) inférieure à 0,65 dl/g. L'expression « inférieure à 0,65 dl/g » signifie strictement inférieure à 0,65 dl/g.

De manière avantageuse, la viscosité intrinsèque (VI) est comprise entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g.

Par viscosité intrinsèque (VI), on entend la viscosité d'une solution de polymère à concentration nulle. Cette valeur est calculée selon la formule (I) ci-dessous à partir de la détermination d'un indice de viscosité (IV) en dl/g mesuré sur une solution de polymère à 0,5 g de polymère /100 ml d'un solvant constitué d'orthodichlorobenzène et de phénol (50/50

- 4 -

en poids) à 25°C, selon la norme ISO 1628/5 du 15 juin 1986. Pour les polyesters de l'invention, la viscosité intrinsèque (VI) en dl/g est calculée par la formule (I) suivante :

5
$$VI = -10^{-1}IV^2 + 0,94IV + 0,0122 \quad (I)$$

Grâce au procédé de la présente invention, il devient possible de s'affranchir de l'étape de PCS ou SSP présente dans les procédés connus et notamment employée pour augmenter la viscosité intrinsèque (VI). Cette suppression apporte des gains significatifs en énergie, en matériel ainsi qu'en temps, sachant que l'étape de postcondensation en phase solide se déroule généralement à plus de 200°C sous un flux d'azote et peut durer de 10 heures à 30 heures.

La présente invention permet non seulement des gains de productivité et des économies de matières substantielles au niveau industriel, mais également l'obtention d'un produit final aux caractéristiques techniques équivalentes à celles des produits existants voire supérieures, comme démontré ci-après.

Les résines PET convenant à la mise en œuvre du procédé selon l'invention sont des polyesters de polyéthylène téréphtalate (PET), c'est-à-dire des polyesters saturés thermoplastiques dont le nom générique couvre toute une famille de polymères plus ou moins copolymérisés.

Les monomères préférés sont l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol conduisant au polyéthylènetéréphtalate plus connu sous l'abréviation PET comme indiqué ci-dessus.

Dans le présent document le terme PET couvre aussi bien un homopolymère obtenu uniquement à partir de monomères acide téréphtalique ou ses esters comme le diméthyltéréphtalate et monomères éthylène glycol que des copolymères comprenant au moins 92,5 % en nombre d'unités récurrentes d'éthylènetéréphtalate.

Selon une caractéristique de l'invention, le polyester comprend au moins un retardateur de cristallisation permettant, notamment au cours du refroidissement de l'article moulé ou injecté tel qu'une préforme, de ralentir ou retarder la cristallisation du polyester pour ainsi obtenir une cristallisation en cristaux de taille très petite en évitant la cristallisation sphérolitique et de pouvoir fabriquer un article transparent, dont les parois

ne présentent pas de voile ou "haze", avec des propriétés mécaniques acceptables.

Ces agents retardateurs de cristallisation sont des composés difonctionnels tels que des diacides et/ou diols ajoutés au mélange de monomères avant ou au cours de la polymérisation du polyester.

Comme agent retardateur de cristallisation, on peut citer à titre d'exemples de diacides, l'acide isophtalique, l'acide naphthalenedicarboxylique, l'acide cyclohexane dicarboxylique, l'acide cyclohexane diacétique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique et à titre d'exemples de diols, on peut citer les diols aliphatiques comprenant de 3 à 20 atomes de carbone, les diols cycloaliphatiques de 6 à 20 atomes de carbone, les diols aromatiques comprenant de 6 à 14 atomes de carbone et leurs mélanges comme le di-éthylène glycol, le tri-éthylène glycol, les isomères du 1,4-cyclohexane di-méthanol, le 1,3-propane diol, le 1,4-butane diol, le 1,5-pentane diol, le (2,4)-3 méthylpentanediol, le (1,4)-2 méthylpentanediol, le (1,3)-2,2,4-triméthylpentanediol, le (1,3)-2-éthylhexanediol, le (1,3)-2,2-diéthylpropanediol, le 1,3-hexanediol, le 1,4-di(hydroxyéthoxy)benzène, le 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane, le 2,4-dihydroxy-1,1,3,3-tétraméthylcyclobutane, le 2,2-bis(3-hydroxyéthoxyphényl)propane, le 2,2-bis(4-hydroxypropoxyphényl)propane et leurs mélanges.

Le diéthylène glycol est souvent présent dans les polyesters de manière inhérente car il se forme pendant la synthèse par condensation de deux molécules d'éthylène glycol.

Selon la concentration désirée en unités récurrentes comprenant un reste de diéthylène glycol (DEG) dans le polyester final, soit du diéthylène glycol est ajouté aux mélanges de monomères, soit les conditions de synthèse du polyester sont contrôlées pour limiter la formation de diéthylène glycol.

Avantageusement, la concentration molaire en diéthylène glycol dans le polyester par rapport aux nombres de moles de monomères diacides est inférieure à 3,5 % de préférence inférieure à 2 % molaire.

Concernant les autres retardateurs de cristallisation, la concentration molaire par rapport au nombre de moles de la totalité des diacides dans le mélange de monomères et donc dans le polyester obtenu est avantageusement inférieure à 7,5 %, avec comme condition que la teneur en DEG doit être déduite de cette valeur s'il est présent. En d'autres termes, la

- 6 -

concentration molaire totale en retardateur de cristallisation doit être inférieure à 7,5 % comme cela est indiqué dans le brevet européen n° 41035.

5 Bien entendu, le polyester peut comprendre un mélange d'agents retardateurs de cristallisation de type acide et/ou diol.

Si les procédés d'injection de préformes et de soufflage des contenants creux permettent de contrôler notamment les vitesses de refroidissement pour éviter la cristallisation sphérolitique de la résine ou dans le cas où les bouteilles à produire ne seraient pas translucides telles
10 que les bouteilles de lait par exemple, la concentration totale en retardateur de cristallisation peut être très faible, par exemple de l'ordre de 1 %, voire nulle à l'exception du DEG formé au cours de la synthèse du polyester.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyester de l'invention comprend avantageusement moins de 4 % d'acide isophtalique et
15 moins de 4 % de diéthylène glycol, teneur exprimée en % de moles de retardateur de cristallisation par rapport au nombre de moles de la totalité des monomères diacides. Selon un mode de réalisation préféré, le ledit polyester ne contient pas de retardateur de cristallisation mais toutefois, il contient du DEG provenant de la fabrication dudit polyester.

20 Les grandes étapes de la synthèse d'une telle résine sont les suivantes. Tout d'abord, on réalise un « empâtage » c'est-à-dire un mélange des diacides sous forme de poudres avec les glycols liquides. Le mélange est ensuite estérifié de façon classique par chauffage et extraction simultanée de l'eau formée. La polymérisation proprement dite s'effectue en
25 chauffant sous vide le mélange réactionnel à une température comprise entre environ 260°C et 280°C en extrayant du glycol, ladite polymérisation pouvant être précédée d'une première étape de prépolymérisation dans des conditions similaires. On arrête la réaction lorsque l'on obtient un mélange visqueux ayant une apparence de miel ou de mélasse.

30 Ce mélange visqueux peut ensuite être passé dans une filière à joncs connue en soi. Les joncs obtenus sont alors plongés dans un bac d'eau de refroidissement et ensuite découpés dans une granulatrice pour obtenir de petits granulés solides, par exemple sous la forme de cubes de 2 mm à 3 mm de côté. Les granulés de résine PET obtenus sont amorphes et transparents.

35 Afin de pouvoir utiliser la résine précédemment synthétisée dans des applications industrielles, il peut encore être nécessaire de la cristalliser.

A cette fin, la présente invention prévoit un procédé de cristallisation sphérolitique de la résine PET caractérisé en ce qu'il consiste à chauffer la résine à une température comprise entre 120°C et 200°C.

5 Selon une variante particulièrement intéressante, la cristallisation sphérolitique est réalisée sous agitation afin d'éviter le collage entre les granulés. Les granulés amorphes transparents et collants sont ainsi transformés en granulés cristallisés blancs opaques (aspect laiteux) qui ne collent plus entre eux et qui présentent une viscosité intrinsèque (VI) inférieure à 0,65 dl/g, de préférence comprise entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g.

10 De manière préférée, la cristallisation sphérolitique est réalisée dans un lit fluidisé. Ceci permet d'assurer un meilleur échange thermique et minimise également les phénomènes de collage entre les grains.

Le premier procédé selon l'invention est encore caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement les étapes suivantes :

- 15 - sécher la résine,
- fondre la résine par chauffage dans un fourreau de plastification notamment muni d'une vis sans fin,
- transférer la résine fondue du fourreau vers un distributeur ou bloc chaud muni d'au moins une busette et d'au moins un obturateur
20 chauffés,
- injecter la résine fondue dans au moins un moule de la préforme que l'on souhaite obtenir,
- compenser le retrait de la matière injectée par injection additionnelle de résine fondue au fur et à mesure que la préforme se forme
25 dans le ou les moules lors du refroidissement de la résine injectée, et
- éjecter la préforme fabriquée du ou des moules et la laisser refroidir à l'extérieur.

A titre d'exemple non limitatif, le séchage peut être effectué en faisant passer les granulés dans un flux d'air sec (point de rosée inférieur à
30 -35°C) et chaud (environ 175°C) pendant une durée qui varie généralement entre 4 heures et 6 heures.

Selon une caractéristique de l'invention, le séchage se fait jusqu'à l'obtention d'une teneur résiduelle en eau inférieure à 20 ppm.

35 Selon une autre caractéristique le chauffage est réalisé à une température comprise entre 275°C et 285°C. Ceci permet de fondre la résine dont le point de fusion se situe aux alentours de 245°C à 255°C. Il est

- 8 -

important de ne pas dépasser cette température, ce afin de limiter la production de produits de décomposition comme l'acétaldéhyde.

La plastification-fusion se déroule dans un fourreau réglé en température vers 280°C dans lequel tourne une vis sans fin à pas constant ou à filet de fuite. La vis sans fin possède un taux de compression, c'est-à-dire un rapport entre la surface, en section, d'entrée de la vis et la surface, en section, de sortie de la vis, qui est compris entre 2,5 et 3, de préférence de l'ordre de 2,7.

Ceci permet d'éviter ou pour le moins de minimiser la pénétration dans le mélange de polymères fondu de bulles d'air extérieur susceptibles d'entraîner la formation de cavités dans le produit extrudé ou moulé final. Cette plage permet également de minimiser les phénomènes de cisaillement qui ont pour conséquence des échauffements locaux pouvant dépasser 300°C et qui sont par conséquent générateurs de produits de décomposition, dont l'acétaldéhyde.

La préforme obtenue est également caractérisée en ce qu'elle est composée de matière possédant une cristallinité ou un taux de cristallinité inférieur à 10%, de préférence inférieur à 5%, et une bonne transparence, similaires aux caractéristiques de cristallinité et de transparence des préformes obtenues avec des polyesters de viscosité intrinsèque supérieure à 0,65 dl/g.

Un clapet anti-retour est fixé à l'extrémité de ladite vis sans fin et dans certains cas, un vérin arrière peut être prévu pour permettre à la vis de reculer quand elle plastifie et d'avancer quand il y a injection ou transfert de matière fondue.

Pour le transfert de la matière fondue on utilise un bloc chaud conventionnel. Selon une autre caractéristique, la ou les busettes et le ou les obturateurs sont chauffés à une température comprise entre 260°C et 275 C.

Par ailleurs, le procédé de fabrication de la préforme est encore caractérisé en ce que la pression d'injection de la résine fondue dans le ou les moules est comprise entre $2,5 \cdot 10^7$ Pa (250 bars) et $5 \cdot 10^7$ Pa (500 bars) pour une température comprise entre 260°C et 275°C. Ces faibles valeurs de température et de pression permettent également de minimiser la production d'acétaldéhyde.

Les valeurs de pression représentent environ la moitié de celles employées dans un procédé classique utilisant une résine à VI élevée, c'est-à-dire de l'ordre de 0,72 dl/g à 0,83 dl/g ou plus. Il en résulte donc

également des économies importantes à ce niveau, aussi bien en ce qui concerne les installations nécessaires ou leur entretien, qu'en ce qui concerne la consommation d'énergie.

Pour ce qui est de l'étape de refroidissement, il s'est avéré
5 particulièrement avantageux que le ou les moules soient refroidis à une température comprise entre 0°C et 10°C. Ceci peut être réalisé par tous les procédés et dispositifs de refroidissement à la disposition de l'homme du métier.

La période communément appelée « période de maintien »
10 pendant laquelle on compense le retrait du matériau plastique qui se solidifie par injection de matière plastique supplémentaire à pression constante dure environ 6 secondes.

La préforme en résine PET susceptible d'être obtenue par la mise en œuvre du procédé précité est caractérisée en ce que la viscosité
15 intrinsèque (VI) du polyester formant les parois de ladite préforme est comprise entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication de contenants en résine PET, tels que des bouteilles à usage alimentaire, à partir d'une préforme conforme à la présente invention ou
20 obtenue selon le premier procédé selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- introduire la préforme dans une installation de soufflage ou de biétirage comportant notamment un dispositif de chauffage,

- chauffer la préforme,
- 25 - pré-souffler la préforme chauffée par injection d'un gaz sous pression à une première pression pendant une première période,

- souffler la préforme pré-soufflée par injection d'un gaz sous pression à une seconde pression plus élevée pendant une seconde période, et
- éjecter le contenant obtenu.

30 L'installation de soufflage ou de biétirage peut être choisie parmi les installations communément mises en œuvre pour ce type d'application. A titre d'exemple non limitatif, une telle installation peut comprendre essentiellement une alimentation en préformes, par exemple réalisée sous la forme de rails de guidage par lesquels les préformes sont
35 amenées, un dispositif de conditionnement thermique desdites préformes, tel qu'un ensemble d'éléments radiants, au moins un moule métallique pour le soufflage ou biétirage proprement dits par injection d'un gaz adapté

- 10 -

comme par exemple de l'air comprimé, et un dispositif d'éjection du ou des produits soufflés obtenus.

De manière avantageuse, la température de chauffage de la préforme est comprise entre 80°C et 100°C, ce qui correspond à un gain d'environ 20°C par rapport à une préforme classique. Comme évoqué, ce chauffage peut être réalisé par tout moyen adapté et préférentiellement par une enceinte ou un four muni d'un ensemble de lampes à rayons infrarouges courts dirigées vers les surfaces extérieures des préformes à chauffer. Les températures indiquées sont celles mesurées à la sortie du four et correspondent à une moyenne, des gradients longitudinaux de températures étant recherchés sur les parois des préformes chauffées.

Le pré-soufflage de la préforme a lieu à une première pression comprise entre 1.10^5 Pa et 10.10^5 Pa (1 bar et 10 bars) pendant une première période comprise entre 0,15 et 0,6 seconde.

Le soufflage de la préforme pré-soufflée a lieu à une seconde pression comprise entre 3.10^6 Pa et 4.10^6 Pa (30 bars et 40 bars) pendant une seconde période comprise entre 0,8 seconde et 2 secondes. De manière connue, une tige ou canne d'étirage peut également être introduite dans la préforme pendant les opérations de pré-soufflage et/ou de soufflage, ce afin d'amorcer lesdites opérations et d'en contrôler le bon déroulement.

L'invention a également pour objet un contenant en PET, caractérisé en ce qu'il est composé d'une résine de viscosité intrinsèque inférieure à 0,65 dl/g.

L'invention a encore objet un contenant en PET obtenu à partir d'une préforme selon l'invention ou susceptible d'être obtenu par la mise en œuvre du second procédé précédemment décrit caractérisé en ce que la viscosité intrinsèque (VI) du polyester formant les parois dudit contenant est comprise entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g.

De façon avantageuse, ledit contenant est encore caractérisé en ce que la densité du polyester formant les parois dudit contenant est comprise entre 1,36 et 1,37.

Selon une autre caractéristique, la cristallinité moyenne du polyester formant les parois dudit contenant est comprise entre 25% et 35%.

Le contenant selon l'invention peut posséder toutes les formes et tailles normalement rencontrées dans l'industrie.

Le contenant selon l'invention est également caractérisé en ce que sa perméabilité au dioxyde de carbone est améliorée d'au moins 5% par

rapport à celle d'un contenant obtenu avec une résine PET de viscosité intrinsèque (VI) supérieure ou égale à 0,65 dl/g.

Les perméabilités données à titre d'exemples dans le tableau de la présente description sont mesurées selon un test effectué sur « Mocon Permatran C4/40 ». Dans ce test on prépare des échantillons de bouteilles en double. Les échantillons sont préparés suivant un programme précis en décalage 2 à 2 pour présenter le même temps de saturation en CO₂. La carbonatation des bouteilles se fait suivant la méthode de carbonatation chimique classique.

Le test proprement dit est réalisé de la manière suivante :

Dans un premier temps, toutes les cellules sont en mode dit « idle » (sans activité). Si aucune chambre n'est branchée, on démonte les cellules et on fixe les entrées et sorties d'azote de façon similaire. Si l'entrée d'azote est branchée sur le haut de la chambre A on répète l'opération pour la chambre B. On graisse ensuite les connecteurs et on serre à la main d'un quart de tour. Les bouteilles à tester sont ensuite placées dans lesdites chambres et on graisse les joints situés sur le capot de chaque chambre avant de refermer.

Il est nécessaire pour une cellule de boucher l'entrée et la sortie de dioxyde de carbone. Pour l'autre cellule, il faut faire un pont à CO₂ pour que celui-ci puisse circuler jusqu'à la référence. Pour cela on utilise un tuyau souple graissé à chaque extrémité.

Puis, les différentes informations relatives au test à effectuer sont saisies dans la station de travail de l'appareil de mesure.

Pour de très fortes valeurs de barrières pour lesquelles la valeur d'équilibre est difficile à évaluer, il est recommandé de procéder à un test de convergence préliminaire.

Ensuite le calibrage correspondant est chargé et les débits sont fixés. Le test proprement dit peut alors commencer jusqu'à l'obtention et l'affichage ou stockage des mesures enregistrées. Les conditions du test utilisé dans le cadre de la présente invention sont les suivantes :

temps de saturation : 10 jours

débit d'azote : 150 cm³ standards par minute

débit de CO₂ : 300 cm³ standards par minute

- 12 -

L'invention a, en outre, pour objet un troisième procédé de fabrication de contenants en PET selon l'invention, notamment de bouteilles alimentaires, caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement les étapes consistant à :

- 5 - fabriquer une préforme à partir d'une résine PET grâce à la mise en œuvre du premier procédé selon l'invention et/ou utiliser une préforme selon l'invention et,
 - fabriquer, à partir de la préforme précédemment obtenue, ledit contenant grâce à la mise en œuvre du second procédé selon l'invention.

- 10 Finalement, la présente invention a encore pour objet un contenant alimentaire en PET, en particulier une bouteille alimentaire, de préférence une bouteille alimentaire destinée à contenir de l'eau, obtenu, le cas échéant, avec les procédés de fabrication précités.

- 15 L'eau ou les liquides à base d'eau contenus dans ledit contenant ou ladite bouteille peuvent être, à titre d'exemples non limitatifs, de l'eau plate ou gazeuse, de l'eau minérale, de l'eau de source, de l'eau traitée (purifiée, stérilisée, supplémentée en minéraux, aromatisée...), des boissons gazeuses (« sodas »), des jus de fruits, du lait et analogues.

- 20 D'autres avantages détaillés de l'invention apparaîtront au vu des exemples donnés dans le tableau comparatif ci-dessous à titre indicatif. Le copolymère 1 est un copolymère selon l'état de la technique alors que les copolymères 2 à 6 sont mis en œuvre conformément à la présente invention.

Ces polyesters ont été utilisés pour la fabrication d'une bouteille de 50 cl selon le procédé ci-dessous :

- 25 Les granulés de polyester sont fondus dans une monovis sans fin dont la température de fourreau est de 285°C. Le polyester fondu est alimenté dans un appareil d'injection de préformes commercialisé sous l'appellation « Presse HUSKY 48 empreintes XL 300 » avec une température d'injection comprise entre 262°C et 266°C et une pression de
30 450 bars. Le refroidissement des préformes est réalisé par circulation d'eau pour obtenir une température de 8,5°C. Le temps de cycle global pour l'injection est de 15,7 s. Après refroidissement des préformes, ces dernières sont alimentées dans une installation de soufflage pour la fabrication de
35 bouteilles de contenance 0,5 l présentant un col de forme référencée par l'appellation normalisée 28 PCO et un fond de forme pétaloïde à 5 pétales. Cette installation est commercialisée sous l'appellation « SIDEL SBO 1 F2 LAB ». Les préformes sont chauffées à une température de 87 °C. Le pré-

soufflage est réalisé pendant 0,19 s sous une pression de soufflage de 8,5 bars tandis que le soufflage est conduit pendant 1,78 s sous une pression de soufflage de 38 bars. La vitesse de la canne d'étirage est de 1,2 m/s.

- 5 Les caractéristiques des bouteilles obtenues et du procédé de soufflage sont indiquées dans le tableau ci-dessous pour chaque polyester PET utilisé.

Polyesters	1	2	3	4	5	6
Propriétés étudiées						
Viscosité intrinsèque (dl/g)	0,66	0,57	0,57	0,64	0,54	0,44
Acide isophtalique (% en poids)	2,3	2,3	0	0	0	0
Diéthylèneglycol (% en poids)	1,3	1,4	2,0	2,15	2,05	2,05
Perméabilité au CO ₂ (mocon) (cm ³ /bouteille.jour)	4,32	4,24	4,64	4,48	4,06	4,56
Volume « free blow » (ml)	1201,46	1423,74	972,30	1146,63	1176,91	1168,57
Température préformes (°C)	96	94	89	89	87	83
Pression d'éclatement (bars)	15,68	13,44	13,84	14,18	13,84	10,64
Module d'Young transversal (kPa)	96,27	73,21	66,68	77,06	72,95	59,90
Compression force (daN) déflexion (mm)	21,97 1,84	21,1 1,72	19,62 1,64	20,99 1,74	19,72 1,74	19,77 1,68

Tableau comparatif de différentes propriétés physico-chimiques

- 14 -

Les viscosités des polyesters formant les parois des bouteilles sont de l'ordre de celles des polyesters utilisés.

- 5 Bien entendu, l'invention n'est pas limitée au mode de réalisation décrit. Des modifications restent possibles, notamment du point de vue de la constitution des divers éléments ou par substitution d'équivalents techniques, sans sortir pour autant du domaine de protection de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de préformes en résine PET, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser une résine PET de viscosité intrinsèque (VI) inférieure à 0,65 dl/g.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la viscosité intrinsèque (VI) est comprise entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la préforme obtenue est composée de matière possédant une cristallinité inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que qu'il comprend essentiellement les étapes suivantes :

- sécher la résine,
- fondre la résine par chauffage dans un fourreau de plastification notamment muni d'une vis sans fin,
- transférer la résine fondue du fourreau vers un distributeur ou bloc chaud muni d'au moins une busette et d'au moins un obturateur chauffés,
- injecter la résine fondue dans au moins un moule de la préforme que l'on souhaite obtenir,
- compenser le retrait de la matière injectée par injection additionnelle de résine fondue au fur et à mesure que la préforme se forme dans le ou les moules lors du refroidissement de la résine injectée, et
- éjecter la préforme fabriquée du ou des moules et la laisser refroidir à l'extérieur.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le séchage se fait jusqu'à l'obtention d'une teneur résiduelle en eau inférieure à 20 ppm.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que le chauffage est réalisé à une température comprise entre 275°C et 285°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que la vis sans fin possède un taux de compression compris entre 2,5 et 3,0, de préférence de l'ordre de 2,7.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'une résine PET présentant une viscosité intrinsèque (VI) inférieure à 0,65 dl/g pour la fabrication de préformes en résine PET puis de contenants réalisés dans ladite résine PET.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la
5 viscosité intrinsèque (VI) est comprise entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite préforme est composée d'une matière possédant une cristallinité inférieure à 10 %, de préférence inférieure à 5 %.

4. Préforme en résine PET obtenue par l'utilisation selon l'une
10 quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la viscosité intrinsèque (VI) du polyester formant les parois de ladite préforme est comprise entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g.

5. Contenant en résine PET, caractérisé en ce qu'il est composé d'une résine PET de viscosité intrinsèque inférieure à 0,65 dl/g.

6. Contenant selon la revendication 5, caractérisé en ce que la
15 viscosité intrinsèque (VI) du PET formant les parois dudit contenant est comprise entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g.

7. Contenant selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que la densité du polyester formant les parois dudit contenant est comprise entre
20 1,36 et 1,37.

8. Contenant selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que la cristallinité moyenne du polyester formant les parois dudit contenant est comprise entre 25 % et 35 %.

9. Contenant selon l'une quelconque des revendications 5 à 8,
25 caractérisé en ce que sa perméabilité au dioxyde de carbone est améliorée d'au moins 5 % par rapport à celle d'un contenant obtenu avec une résine PET de viscosité intrinsèque (VI) supérieure ou égale à 0,65 dl/g.

10. Contenant alimentaire, en particulier bouteille alimentaire, de préférence bouteille alimentaire destinée à contenir de l'eau, selon l'une
30 quelconque des revendications 5 à 9.

- 16 -

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que la ou les busettes et le ou les obturateurs sont chauffés à une température comprise entre 260°C et 275°C.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que la pression d'injection de la résine fondue dans le ou les moules est comprise entre $2,5 \cdot 10^7$ Pa (250 bars) et $5 \cdot 10^7$ Pa (500 bars) pour une température comprise entre 260°C et 275°C.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisé en ce que le ou les moules sont refroidis à une température comprise entre 0°C et 10°C.

11. Préforme en résine PET susceptible d'être obtenue par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la viscosité intrinsèque (VI) du polyester formant les parois de ladite préforme est comprise entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g.

15 12. Procédé de fabrication de contenants en résine PET, tels que des bouteilles à usage alimentaire, à partir d'une préforme selon la revendication 11 ou obtenue par mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement les étapes consistant à :

- 20 - introduire la préforme dans une installation de soufflage ou de biétirage comportant notamment un dispositif de chauffage,
- chauffer la préforme,
- pré-souffler la préforme chauffée par injection d'un gaz sous pression à une première pression pendant une première période,
25 - souffler la préforme pré-soufflée par injection d'un gaz sous pression à une seconde pression plus élevée pendant une seconde période, et
- éjecter le contenant obtenu.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la température de chauffage de la préforme est comprise entre 80°C et 100°C.

30 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que le pré-soufflage de la préforme a lieu à une première pression comprise entre $1 \cdot 10^5$ Pa et $10 \cdot 10^5$ Pa (1 bar et 10 bars) et pendant une première période comprise entre 0,15 et 0,6 seconde.

35 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que le soufflage de la préforme pré-soufflée a lieu à une seconde pression comprise entre $3 \cdot 10^6$ Pa et $4 \cdot 10^6$ Pa (30 bars et 40 bars) et pendant une seconde période comprise entre 0,8 seconde et 2 secondes.

- 17 -

16. Contenant en résine PET, caractérisé en ce qu'il est composé d'une résine de viscosité intrinsèque inférieure à 0,65 dl/g.

17. Contenant selon la revendication 16, obtenu à partir d'une préforme selon la revendication 11 ou susceptible d'être obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que la viscosité intrinsèque (VI) du polyester formant les parois dudit contenant est comprise entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g.

18. Contenant selon la revendication 16 ou 17, caractérisé en ce que la densité du polyester formant les parois dudit contenant est comprise entre 1,36 et 1,37.

19. Contenant selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que la cristallinité moyenne du polyester formant les parois dudit contenant est comprise entre 25% et 35%.

20. Contenant selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que sa perméabilité au dioxyde de carbone est améliorée d'au moins 5% par rapport à celle d'un contenant obtenu avec une résine PET de viscosité intrinsèque (VI) supérieure ou égale à 0,65 dl/g.

21. Contenant alimentaire, en particulier bouteille alimentaire, de préférence bouteille alimentaire destinée à contenir de l'eau, selon l'une quelconque des revendications 16 à 20.

22. Procédé de fabrication de contenants en PET selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, notamment de bouteilles alimentaires, caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement les étapes consistant à :

- fabriquer une préforme à partir d'une résine PET grâce à la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et/ou utiliser une préforme selon la revendication 11 et,

- fabriquer, à partir de la préforme précédemment obtenue, ledit contenant grâce à la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

76 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2. .

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 760899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B18757 SZ/SL	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0170280 -	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédés de fabrication de préformes et de contenants en PET tels que des bouteilles alimentaires, contenants et préformes intermédiaires obtenus.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : 1. PERRIER VITTEL MANAGEMENT ET TECHNOLOGIE (Société Anonyme) 20 rue Rouget de Lisle 92130 ISSY-LES-MOULINEAUX (FRANCE) 2. TERGAL FIBRES (Société Anonyme) Rue Jules Verceyasse 02430 GAUCHY (FRANCE)			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» s'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		DENIS	
Prénoms		Gérard	
Adresse	Rue	Ibis rue Jules Hansen	
	Code postal et ville	51100	REIMS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		VIGNY	
Prénoms		Murielle	
Adresse	Rue	24 rue Socur Charité	
	Code postal et ville	88800	VITTEL
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		PEREZ	
Prénoms		Gérard	
Adresse	Rue	19 rue du Brulet	
	Code postal et ville	69110	SAINT-POY-LES-LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		31.07.01 P. NUSS n° 92-1185	

Le présent formulaire est à compléter et à joindre aux fichiers et aux documents d'appui aux demandes de brevets.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

CM 11-11/260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B18757 SZ/SL	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		01 10 280	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères en espaces maximum) Procédés de fabrication de préformes et de contenants en PET tels que des bouteilles alimentaires, contenants et préformes intermédiaires obtenus.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : 1. PERRIER VITTEL MANAGEMENT ET TECHNOLOGIE (Société Anonyme) 20 rue Rouget de Lisle 92130 ISSY-LES-MOULINEAUX (FRANCE) 2. TERGAL FIBRES (Société Anonyme) Rue Jules Verne 02430 GAUCHY (FRANCE)			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LEPAGE	
Prénoms		Jean-Luc	
Adresse	Rue	6 Chemin des Tours	
	Code postal et ville	69340	FRANCHEVILLE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		31.07.01 P. NUSS n° 92-1185	

Le décret n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'information, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
 La garantie du droit d'accès et de rectification des données vous concernant auprès de l'INPI.

AL

REPUBLICA FRANCESA
INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL - INPI

PATENTE DE INVENCION

CERTIFICADO DE UTILIDAD - CERTIFICADO DE ADICION

COPIA OFICIAL

El Director general del Instituto Nacional de la Propiedad Industrial certifica que el documento anexo es la copia certificada conforme de una solicitud de derecho de propiedad industrial depositada en el Instituto.

Dado en París, el 09 de julio de 2002

Por el Director general del Instituto
nacional de la propiedad industrial
El Jefe del Departamento de patentes

Martine PLANCHE (firma ilegible)

INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
SEDE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Teléfono 33 (1) 53 04 53 04
Telefax 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr

ESTABLECIMIENTO PUBLICO NACIONAL - CREADO POR LA LEY NO. 51-444 DEL 19 DE
ABRIL DE 1951

47

DESCRIPCIÓN

La presente invención concierne al campo de los materiales sintéticos comúnmente llamados materiales plásticos y sus transformaciones con el objeto de la fabricación de productos de embalaje o de acondicionamiento. La invención concierne particularmente al campo de la fabricación de envases en poliéster destinados a un uso alimenticio tales como botellas, particularmente botellas destinadas a contener agua.

Los poliésteres y particularmente el polietileno tereftalato (PET) y sus copolímeros son bien conocidos para la fabricación de todo tipo de materiales de embalaje o de acondicionamiento, tales como, por ejemplo, botellas, bidones, cajas, films, bolsas, etc.

En particular, en el campo alimenticio, el PET y sus derivados son ampliamente utilizados en la fabricación de botellas, particularmente botellas destinadas a contener agua, natural o gaseosa, jugos de frutas, etc.

Actualmente, los polímeros de PET utilizados en la producción de botellas de uso alimenticio presentan propiedades de empleo, particularmente un efecto llamado « de barrera » a los diferentes gases (vapor de agua, oxígeno, dióxido de carbono...) que aumentan con la viscosidad intrínseca (VI) del material empleado, es decir, con la longitud de las cadenas de los polímeros aplicados.

Por tal razón, los materiales que presentan buenas propiedades de impermeabilidad gaseosa generalmente son viscosos (VI comprendida entre 0,72 dl/g y 0,83 dl/g), luego difíciles de aplicar industrialmente y onerosos de producir y de utilizar. Además, en el momento de la transformación de estos materiales, se forman cantidades relativamente

78

importantes de acetaldéhid, lo que constituye un problema suplementario cuando las botellas realizadas están previstas para contener ciertas bebidas, por ejemplo agua mineral. En efecto, incluso cantidades ínfimas de acetaldéhid (del orden de 20 ppm) en el material que forma la botella son suficientes para dar un gusto frutado no deseado a las bebidas que están allí contenidas.

Por otra parte, los procedimientos de fabricación de PET de grado de polimerización elevado existentes implican la presencia de una etapa de polimerización o de post-condensación en fase sólida (PCS o SSP para *Solid State Polymerization* en inglés) que vuelven el procedimiento más caro y más complicado.

Para intentar resolver los problemas planteados, ya se han considerado diferentes soluciones y, para algunos, se han aplicado.

El problema planteado por la presente invención consiste, por consiguiente, en paliar los inconvenientes citados precedentemente y en proponer un procedimiento de fabricación de preformas y de envases en PET que no necesitan etapa de SSP garantizando la obtención de envases cuyas propiedades físicas y químicas están de acuerdo con las exigencias actuales o futuras.

La presente invención tiene por objeto un primer procedimiento de fabricación de preformas en resina PET así como las preformas obtenidas por la aplicación del citado procedimiento.

En efecto, en el campo de la fabricación de envases, las resinas sintéticas empleadas son habitualmente transformadas por inyección y moldeado en preformas, es decir, en cuerpos huecos casi en forma de tubos

19

(eventualmente provistos de cuellos de botellas en sus extremos abiertos) para luego ser soplados o biestirados en el momento de la fabricación del envase propiamente dicho.

La presente invención incluso tiene por objeto un segundo procedimiento de fabricación de envases en resina PET, tales como botellas de uso alimenticio, a partir de las preformas citadas precedentemente así como los citados envases en PET que de allí resulten.

Por último, la presente invención tiene por objeto, además, un envase en PET, particularmente un envase de uso alimenticio, en particular una botella de uso alimenticio, de preferencia una botella de uso alimenticio destinada a contener agua así como un tercer procedimiento de fabricación de envases en PET que reagrupa los primero y segundo procedimientos separados mencionados precedentemente.

El procedimiento de fabricación de preformas en resina PET según la invención se caracteriza porque consiste en utilizar una resina PET de viscosidad intrínseca (VI) inferior a 0,65 dl/g.

La preforma susceptible de obtenerse por la aplicación de este primer procedimiento se caracteriza porque la viscosidad intrínseca (VI) del poliéster que forma las paredes de la citada preforma está comprendida entre 0,45 dl/g y 0,65 dl/g.

El segundo procedimiento de fabricación de envases en resina PET, tales como las botellas de uso alimenticio a partir de una preforma según la invención u obtenida por la aplicación del primer procedimiento según la invención, se caracteriza porque comprende esencialmente las etapas que consisten en:

- introducir la preforma en una instalación de soplado o de biestirado que comprende particularmente un dispositivo de calentamiento,
- calentar la preforma,
- pre-soplar la preforma calentada por inyección de un gas bajo presión a una primera presión durante un primer período,
- soplar la preforma pre-soplada por inyección de un gas bajo presión a una segunda presión más elevada durante un segundo período, y
- eyectar el envase obtenido.

El tercer procedimiento de fabricación de envases en PET según la invención, particularmente de botellas de uso alimenticio, se caracteriza porque comprende esencialmente las etapas que consisten en :

- fabricar una preforma a partir de la citada resina PET gracias a la aplicación del primer procedimiento según la invención y/o utilizar una preforma según la invención y,
- fabricar, a partir de la preforma obtenida precedentemente, el citado envase gracias a la aplicación del segundo procedimiento según la invención.

El envase en PET obtenido a partir de una preforma según la presente invención o susceptible de obtenerse por la aplicación del segundo procedimiento antes citado, se caracteriza porque la viscosidad intrínseca (VI) del políester que forman las paredes del citado envase está comprendida entre 0,45 dl/g y 0,65 dl/g.

La invención se comprenderá mejor, gracias a la descripción a continuación, que se refiere a un modo de realización preferido, dado a título de ejemplo no limitativo.

sl.

El procedimiento de fabricación de preformas en resina PET según la invención se caracteriza porque consiste en utilizar una resina poliéster de viscosidad intrínseca (VI) inferior a 0,65 dl/g. La expresión « inferior a 0,65 dl/g » significa estrictamente inferior a 0,65 dl/g.

De manera ventajosa, la viscosidad intrínseca (VI) está comprendida entre 0,45 dl/g y 0,65 dl/g.

Por viscosidad intrínseca (VI), se entiende la viscosidad de una solución de polímero en concentración nula. Este valor se calcula según la fórmula (I) a continuación a partir de la determinación de un índice de viscosidad (IV) en dl/g medido sobre una solución de polímero a 0,5 g de polímero / 100 ml de un solvente constituido de ortodichlorobenzene y de fenol (50/50 en peso) a 25 °C, según la norma ISO 1628/5 del 15 de junio de 1986. Para los poliésteres de la invención; la viscosidad intrínseca (VI) en dl/g se calcula por la siguiente fórmula (I) :

$$VI = - 10^{-1}IV^2 + 0,94IV + 0,0122 \quad (I)$$

Gracias al procedimiento de la presente invención, es posible librarse de la etapa de PCS o SSP presente en los procedimientos conocidos y particularmente empleada para aumentar la viscosidad intrínseca (VI). Esta supresión aporta ganancias significativas en energía, en material así como también en tiempo, sabiendo que la etapa de post-condensación en fase sólida se desarrolla generalmente a más de 200 °C bajo un flujo de nitrógeno y puede durar de 10 horas a 30 horas.

La presente invención permite no sólo ganancias de productividad y ahorro de materiales sustanciales a nivel industrial, sino también la

obtención de un producto final de características técnicas equivalentes a las de los productos existentes, incluso superiores, como se demuestra a continuación.

Las resinas PET que convienen para la aplicación del procedimiento según la invención son los poliésteres de polietileno tereftalato (PET), es decir, los poliésteres saturados termoplásticos cuyo nombre genérico cubre toda una familia de polímeros más o menos copolimerizados.

Los monómeros preferidos son el ácido tereftálico y el etileno glicol que conducen al polietilenotereftalato más conocido bajo la abreviación PET como se indica más arriba.

En el presente documento, el término PET cubre tanto un homopolímero obtenido únicamente a partir de monómeros ácido tereftálico o sus ésteres como el dimetiltereftalato y monómeros etileno glicol como los copolímeros que comprenden al menos 92,5 % en número de unidades recurrentes de etilenotereftalato.

Según una característica de la invención, el poliéster comprende al menos un retardador de cristalización que permite, particularmente durante el enfriamiento del artículo moldeado o inyectado tal como una preforma, reducir o retardar la cristalización del poliéster para obtener de este modo una cristalización en cristales de tamaño muy pequeño evitando la cristalización esferulítica y poder fabricar un artículo transparente, cuyas paredes no presentan sombras o « haze », con propiedades mecánicas aceptables.

Estos agentes retardadores de cristalización son compuestos difuncionales tales como los diácidos y/o dioles incorporados a la mezcla

de monómeros antes o durante la polimerización del poliéster.

Como agente retardador de cristalización, a título de ejemplos de diácidos, se puede citar el ácido isoftálico, el ácido naftalenodicarboxílico, el ácido ciclohexano dicarboxílico, el ácido ciclohexano diacético, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido azelaico, el ácido sebácico y a título de ejemplos de dioles, se puede citar los dioles alifáticos que comprenden de 3 a 20 átomos de carbono, los dioles cicloalifáticos de 6 a 20 átomos de carbono, los dioles aromáticos que comprenden de 6 a 14 átomos de carbono y sus mezclas como el di-etileno glicol, el tri-etileno glicol, los isómeros del 1,4-ciclohexano di-metanol, el 1,3-propano diol, el 1,4-butano diol, el 1,5-pentano diol, el (2,4)-3 metilpentanodiol, el (1,4)-2 metilpentanodiol, el (1,3)-2,2,4-trimetilpentanodiol, el (1,3)-2-etilhexanodiol, el (1,3)-2,2-dietilpropanodiol, el 1,3-hexanodiol, el 1,4-di(hidroxi-etoxi)benzeno, el 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, el 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, el 2,2-bis(3-hidroxietoxifenil)propano, el 2,2-bis(4-hidroxipropoxifenil)propano y sus mezclas.

El dietileno glicol a menudo está presente en los poliésteres de manera inherente ya que se forma durante la síntesis por condensación de dos moléculas de etileno glicol.

Según la concentración deseada en unidades recurrentes que comprenden un resto de dietileno glicol (DEG) en el poliéster final, ya sea se incorpora a las mezclas de monómeros dietileno glicol, o bien se controlan las condiciones de síntesis del poliéster para limitar la formación de dietileno glicol.

Ventajosamente, la concentración molar en dietileno glicol en el

poliéster con relación a los números de moles de monómeros diácidos es inferior a 3,5 %, de preferencia inferior a 2 % molar.

En lo que concierne a los otros retardadores de cristalización, la concentración molar con relación al número de moles de la totalidad de los diácidos en la mezcla de monómeros y entonces en el poliéster obtenido es ventajosamente inferior a 7,5 %, con, como condición si está presente, que el contenido en DEG debe ser deducido de este valor. En otros términos, la concentración molar total en retardador de cristalización debe ser inferior a 7,5 % como se indica en la patente europea n° 41035.

Naturalmente, el poliéster puede comprender una mezcla de agentes retardadores de cristalización de tipo ácido y/o diol.

Si los procedimientos de inyección de preformas y de soplado de los envases huecos permiten controlar particularmente las velocidades de enfriamiento para evitar la cristalización esferolítica de la resina o en el caso en el que las botellas a producir no sean traslúcidas tales como las botellas de leche por ejemplo, la concentración total en retardador de cristalización puede ser muy baja, por ejemplo del orden de 1 %, incluso nula a excepción del DEG formado en el curso de la síntesis del poliéster.

Según un modo de realización de la invención, el poliéster de la invención comprende ventajosamente menos de 4 % de ácido isoftálico y menos de 4 % de dietileno glicol, contenido expresado en % de moles de retardador de cristalización con relación al número de moles de la totalidad de los monómeros diácidos. Según un modo de realización preferido, el citado poliéster no contiene retardador de cristalización pero sin embargo, contiene DEG que proviene de la fabricación del citado poliéster.

5

Las grandes etapas de la síntesis de tal resina son las siguientes. En primer lugar, se realiza un « empastado », es decir, una mezcla de los diácidos bajo forma de polvos con los glicoles líquidos. A continuación, se esterifica la mezcla de forma clásica por calentamiento y extracción simultánea del agua formada. La polimerización propiamente dicha se efectúa calentando bajo vacío la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre alrededor de 260 °C y 280 °C extrayendo el glicol, pudiendo la citada polimerización estar precedida de una primera etapa de pre-polimerización en condiciones similares. La reacción se detiene cuando se obtiene una mezcla viscosa que tiene una apariencia de miel o de melaza.

Esta mezcla viscosa a continuación puede pasarse por una terraja de anillos en sí conocida. Los anillos obtenidos entonces se sumergen en un recipiente de agua de enfriamiento y a continuación se cortan en una granuladora para obtener pequeños granulados sólidos, por ejemplo bajo la forma de cubos de 2 mm a 3 mm de lado. Los granulados de resina PET obtenidos son amorfos y transparentes.

Con el fin de poder utilizar la resina precedentemente sintetizada en aplicaciones industriales, incluso puede ser necesario cristalizarla.

Con este fin, la presente invención prevé un procedimiento de cristalización esferolítica de la resina PET caracterizado porque consiste en calentar la resina a una temperatura comprendida entre 120 °C y 200 °C.

Según una variante particularmente interesante, la cristalización esferolítica se realiza bajo agitación con el fin de evitar el pegado entre los granulados. Los granulados amorfos transparentes y adherentes se

54

transforman de este modo en granulados cristalizados blancos opacos (aspecto lechoso) que no se adhieren más entre sí y que presentan una viscosidad intrínseca (VI) inferior a 0,65 dl/g, de preferencia comprendida entre 0,45 dl/g y 0,65 dl/g.

De manera preferida, la cristalización esferolítica se realiza en un lecho fluidizado. Esto permite asegurar un mejor cambio térmico y minimiza también los fenómenos de adherencia entre los granos.

El primer procedimiento según la invención incluso se caracteriza porque comprende esencialmente las siguientes etapas :

- secar la resina,
- fundir la resina por calentamiento en una funda de plastificación particularmente provista de un eje helicoidal,
- transferir la resina fundida de la funda hacia un distribuidor o bloque caliente provisto al menos de una boquilla y de al menos un obturador calentados,
- inyectar la resina fundida en al menos un molde de la preforma que se desea obtener,
- Compensar el retiro del material inyectado por inyección adicional de resina fundida a medida que la preforma se forma en el o los moldes en el momento del enfriamiento de la resina inyectada, y
- eyectar la preforma fabricada del o de los moldes y dejarla enfriar en el exterior.

A título de ejemplo no limitativo, el secado puede realizarse haciendo pasar los granulados por un flujo de aire seco (punto de rocío inferior a -35°C) y caliente (alrededor de 175°C) durante un período que

5X

varía generalmente entre 4 horas y 6 horas.

Según una característica de la invención, el secado se realiza hasta la obtención de un contenido residual de agua inferior a 20 ppm.

Según otra característica, el calentamiento se realiza a una temperatura comprendida entre 275 °C y 285 °C. Esto permite fundir la resina cuyo punto de fusión se sitúa entre 245 °C y 255 °C. Es importante no sobrepasar esta temperatura, esto con el fin de limitar la producción de productos de descomposición como el acetaldéhid.

La plastificación – fusión se desarrolla en una funda regulada a una temperatura de alrededor de 280 °C en la que gira un eje helicoidal de paso constante o de rosca de fuga. El eje helicoidal posee un porcentaje de compresión, es decir, una relación entre la superficie, en sección, de entrada del tornillo y la superficie, en sección, de salida del eje, que está comprendido entre 2,5 y 3, de preferencia del orden de 2,7.

Esto permite evitar o por lo menos minimizar la penetración en la mezcla de polímeros fundida con burbujas de aire exterior susceptibles de provocar la formación de cavidades en el producto extrudado o moldeado final. Este margen también permite minimizar los fenómenos de cizallado que tienen como consecuencia calentamientos locales que pueden sobrepasar 300 °C y que por consiguiente son generadores de productos de descomposición, entre ellos el acetaldéhid.

La preforma obtenida también se caracteriza porque está compuesta de material que posee una cristalinidad o un porcentaje de cristalinidad inferior a 10 %, de preferencia inferior a 5 %, y una buena transparencia, similares a las características de cristalinidad y de transparencia de las

50 

preformas obtenidas con los poliésteres de viscosidad intrínseca superior a 0,65 dl/g.

Se fija una válvula de retención en el extremo del citado eje helicoidal y, en ciertos casos, se puede prever un elevador posterior para permitir retroceder el eje cuando plastifica y avanzar cuando hay inyección o transferencia de material fundido.

Para la transferencia del material fundido, se utiliza un bloque caliente convencional. Según otra característica, la o las boquillas y el o los obturadores se calientan a una temperatura comprendida entre 260 °C y 275 °C.

Por otra parte, el procedimiento de fabricación de la preforma incluso se caracteriza porque la presión de inyección de la resina fundida en el o los moldes está comprendida entre $2,5 \cdot 10^7$ Pa (250 bars) y $5 \cdot 10^7$ Pa (500 bars) para una temperatura comprendida entre 260°C y 275°C. Estos bajos valores de temperatura y de presión permiten también minimizar la producción de acetaldehído.

Los valores de presión representan alrededor de la mitad de los empleados en un procedimiento clásico que utiliza una resina de VI elevada, es decir, del orden de 0,72 dl/g a 0,83 dl/g o más. De esto entonces resultan también ahorros importantes a este nivel, tanto en lo que se refiere a las instalaciones necesarias o su mantenimiento, como en lo que concierne al consumo de energía.

En lo que se refiere a la etapa de enfriamiento, se ha comprobado particularmente ventajoso que el o los moldes se enfríen a una temperatura comprendida entre 0 °C y 10 °C. Esto puede realizarse por todos los

procedimientos y dispositivos de enfriamiento a disposición del hombre del arte.

El período comúnmente llamado « período de mantenimiento » durante el que se compensa el retiro del material plástico que se solidifica por inyección de material plástico suplementario a presión constante dura alrededor de 6 segundos.

La preforma en resina PET susceptible de ser obtenida por medio de la aplicación del procedimiento citado precedentemente se caracteriza porque la viscosidad intrínseca (VI) del políester que forma las paredes de la citada preforma está comprendida entre 0,45 dl/g y 0,65 dl/g.

La presente invención también tiene por objeto un procedimiento de fabricación de envases en resina PET, tales como las botellas de uso alimenticio, a partir de una preforma de acuerdo a la presente invención u obtenidas según el primer procedimiento según la invención, caracterizado porque comprende las etapas que consisten en :

- introducir la preforma en una instalación de soplado o de biestirado que comprende particularmente un dispositivo de calentamiento,
- calentar la preforma,
- pre-soplar la preforma calentada por inyección de un gas bajo presión a una primera presión durante un primer período,
- soplar la preforma pre-soplada por inyección de un gas bajo presión a una segunda presión más elevada durante un segundo período, y
- eyectar el envase obtenido.

La instalación de soplado o de biestirado puede elegirse entre las instalaciones comúnmente puestas en práctica para este tipo de aplicación.

60

A título de ejemplo no limitativo, tal instalación puede comprender esencialmente una alimentación de preformas, por ejemplo, realizada bajo la forma de rieles de guía por los que se llevan las preformas, un dispositivo de acondicionamiento térmico de las citadas preformas, tal como un conjunto de elementos radiantes, al menos un molde metálico para el soplado o el biestirado propiamente dichos por inyección de un gas adaptado como por ejemplo aire comprimido, y un dispositivo de eyección del o de los productos soplados obtenidos.

De manera ventajosa, la temperatura de calentamiento de la preforma está comprendida entre 80 °C y 100 °C, lo que corresponde a un ahorro de alrededor de 20 °C con relación a una preforma clásica. Como se ha mencionado, este calentamiento puede realizarse por todo medio adaptado y preferentemente por medio de un recinto o un horno provisto de un conjunto de lámparas de rayos infrarrojos cortos dirigidos hacia las superficies exteriores de las preformas a calentar. Las temperaturas indicadas son las medidas a la salida del horno y corresponden a un promedio, buscándose gradientes longitudinales de temperaturas sobre las paredes de las preformas calentadas.

El pre-soplado de la preforma tiene lugar a una primera presión comprendida entre $1 \cdot 10^5$ Pa y $10 \cdot 10^5$ Pa (1 bar y 10 bars) durante un primer período comprendido entre 0,15 y 0,6 segundo.

El soplado de la preforma pre-soplada tiene lugar a una segunda presión comprendida entre $3 \cdot 10^6$ Pa y $4 \cdot 10^6$ Pa (30 bars y 40 bars) durante un segundo período comprendido entre 0,8 segundo y 2 segundos. De manera conocida, también puede introducirse en la preforma un vástago o

28

caña de estirado durante las operaciones de pre-soplado y/o de soplado, esto con el fin de comenzar las citadas operaciones y de controlar el buen desarrollo.

La invención también tiene por objeto un envase en PET, caracterizado porque está compuesto de una resina de viscosidad intrínseca inferior a 0,65 dl/g.

La invención incluso tiene por objeto un envase en PET obtenido a partir de una preforma según la invención o susceptible de ser obtenido por la aplicación del segundo procedimiento descrito precedentemente caracterizado porque la viscosidad intrínseca (VI) del políester que forman las paredes del citado envase está comprendida entre 0,45 dl/g y 0,65 dl/g.

De manera ventajosa, el citado envase inclusive se caracteriza porque la densidad del políester que forma las paredes del citado envase está comprendida entre 1,36 y 1,37.

Según otra característica, la cristalinidad promedio del políester que forma las paredes del citado envase está comprendida entre 25 % y 35 %.

El envase según la invención puede poseer todas las formas y tamaños normalmente encontrados en la industria.

El envase según la invención también se caracteriza porque su permeabilidad al dióxido de carbono está mejorada en al menos 5 % con relación a la de un envase obtenido con una resina PET de viscosidad intrínseca (VI) superior o igual a 0,65 dl/g.

Las permeabilidades dadas a título de ejemplos en la tabla de la presente descripción están medidas según un test efectuado sobre « *Mocon Permatran C4140* ». En este test se preparan muestras de botellas en doble.

62.

Las muestras se preparan siguiendo un programa preciso en desfase 2 a 2 para presentar el mismo tiempo de saturación en CO₂. La carbonatación de las botellas se realiza siguiendo el método de carbonatación química clásico.

El test propiamente dicho se realiza de la siguiente manera :

En un primer momento, todas las celdas están en modo llamado « *idle* » (sin actividad), Si ninguna cámara está conectada, se desmontan las celdas y se fijan las entradas y salidas de nitrógeno de manera similar. Si la entrada de nitrógeno está conectada sobre lo alto de la cámara A se repite la operación para la cámara B. A continuación se engrasan los conectores y se aprieta a mano un cuarto de giro. Luego se colocan las botellas a testear en las citadas cámaras y se engrasan las juntas situadas sobre la tapa de cada cámara antes de volver a cerrar.

Para una celda es necesario tapar la entrada y la salida de dióxido de carbono. Para la otra celda, es necesario hacer un puente de CO₂ para que el mismo pueda circular hasta la referencia. Para esto, se utiliza un tubo flexible engrasado a cada extremo.

Luego, las diferentes informaciones relativas al test a efectuar se toman en la estación de trabajo del aparato de medición.

Se recomienda proceder a un test de convergencia preliminar para valores muy altos de barreras para las que el valor de equilibrio es difícil de evaluar.

A continuación, el calibrado correspondiente se carga y los caudales se fijan. El test propiamente dicho entonces puede comenzar hasta la obtención y la fijación o almacenamiento de las medidas registradas .Las

condiciones del test utilizado en el marco de la presente invención son las siguientes :

tiempo de saturación : 10 días

caudal de nitrógeno : 150 cm³ estándares por minuto

caudal de CO₂ : 300 cm³ estándares por minuto

La invención, además, tiene por objeto un tercer procedimiento de fabricación de envases en PET según la invención, particularmente de botellas de uso alimenticio, caracterizado porque comprende esencialmente las etapas que consisten en:

- fabricar una preforma a partir de una resina PET gracias a la aplicación del primer procedimiento según la invención y/o utilizar una preforma según la invención y,
- fabricar, a partir de la preforma precedentemente obtenida, el citado envase gracias a la aplicación del segundo procedimiento según la invención.

Por último, la presente invención tiene incluso por objeto un envase de uso alimenticio en PET, en particular una botella de uso alimenticio, de preferencia una botella de uso alimenticio destinada a contener agua, obtenido, llegado el caso, con los procedimientos de fabricación citados precedentemente.

El agua o los líquidos a base de agua contenidos en el citado envase o la citada botella pueden ser, a título de ejemplos no limitativos, agua natural o gaseosa, agua mineral, agua de manantial, agua tratada (purificada, esterilizada, complementada con minerales, aromatizada...), bebidas gaseosas (« sodas »), jugos de frutas, leche y análogos.

Otras ventajas detalladas de la invención aparecerán a la vista de los ejemplos dados en la tabla comparativa a continuación, a título indicativo. El copolímero 1 es un copolímero según el estado de la técnica mientras que los copolímeros 2 a 6 se aplican de acuerdo con la presente invención.

Estos poliésteres se han utilizado para la fabricación de una botella de 50 cl según el procedimiento a continuación:

Los granulados de poliéster se funden en un monoeje helicoidal cuya temperatura de funda es de 285 °C. El poliéster fundido se alimenta en un aparato de inyección de preformas comercializado bajo el nombre « *Presse HUSKY 48 empreintes XL 300* » con una temperatura de inyección comprendida entre 262 °C y 266 °C y una presión de 450 bars. El enfriamiento de las preformas se realiza por circulación de agua para obtener una temperatura de 8,5 °C. El tiempo de ciclo global para la inyección es de 15,7 s. Después del enfriamiento de las preformas, estas últimas se alimentan en una instalación de soplado para la fabricación de botellas de contenido de 0,5 l que presentan un cuello de forme señalada con el nombre normalizado 28 PCO y un fondo de forma de pétalo, de 5 pétalos. Esta instalación se comercializa bajo el nombre de « *SIDEL SBO 1 F2 LAB* ». Las preformas se calientan a una temperatura de 87 °C. El pre-soplado se realiza durante 0,19 s bajo una presión de soplado de 8,5 bars mientras que el soplado se conduce durante 1,78 s bajo una presión de soplado de 38 bars. La velocidad de la caña de estirado es de 1,2 m/s.

Las características de las botellas obtenidas y del procedimiento de soplado se indican en la tabla a continuación para cada poliéster PET utilizado.

57

Poliésteres Propiedades estudiadas	1	2	3	4	5	6
Viscosidad intrínseca (dl/g)	0,66	0,57	0,57	0,64	0,54	0,44
Ácido isoftálico (% en peso)	2,3	2,3	0	0	0	0
Dietilenoglicol (% en peso)	1,3	1,4	2,0	2,15	2,05	2,05
Permeabilidad al CO ₂ (mocon) (cm ³ /botella día)	4,32	4,24	4,64	4,48	4,06	4,56
Volumen « free blow » (ml)	1201,46	1423,74	972,30	1146,63	1176,91	1168,57
Temperatura preformas (°C)	96	94	89	89	87	83
Presión de estallado (bars)	15,68	13,44	13,84	14,18	13,84	10,64
Módulo de Young transversal (kPa)	96,27	73,21	66,68	77,06	72,95	59,90
Compresión fuerza (daN)	21,97	21,1	19,62	20,99	19,72	19,77
deflección (mm)	1,84	1,72	1,64	1,74	1,74	1,68

Tabla comparativa de diferentes propiedades físico-químicas

Las viscosidades de los poliésteres que forman las paredes de las botellas son del orden de las de los poliésteres utilizados.

Naturalmente, la invención no se limita al modo de realización descrito. Restan posibles modificaciones, particularmente del punto de vista de la constitución de los diversos elementos o por sustitución de equivalentes técnicos, sin por tanto salir del ámbito de protección de la invención.

1. Procedimiento de fabricación de preformas de resina PET, que se caracteriza en que consiste en utilizar una resina PET con una viscosidad intrínseca (VI) inferior a 0.65 dl/g.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza en que la viscosidad intrínseca (VI) está comprendida entre 0.45 dl/g y 0.65 dl/g.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, que se caracteriza en que la preforma obtenida está compuesta de una materia que posee un carácter cristalino inferior al 10%, preferiblemente inferior al 5%.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza en que incluye esencialmente las siguientes etapas:

- secar la resina,
- derretir la resina mediante calefacción en un forro de plastificación especialmente provisto de un tornillo sin fin,
- transferir la resina derretida del forro hacia un distribuidor o bloque caliente provisto de al menos una tobera y al menos un obturador calientes,
- inyectar la resina derretida en al menos un molde de la preforma deseada,
- compensar la retracción de la materia inyectada mediante una inyección adicional de resina derretida a medida que se va formando la preforma en el o los moldes durante el enfriamiento de la resina inyectada, e
- inyectar la preforma prefabricada del o de los moldes y dejarla enfriar afuera.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, que se caracteriza en que el secado se hace hasta la obtención de un porcentaje residual en agua inferior a 20 ppm.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, que se caracteriza en que la calefacción se realiza a una temperatura comprendida entre 275°C y 285°C.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 o 6, que se caracteriza en el tornillo sin fin posee una tasa de compresión comprendido entre 2.5 y 3.0, preferiblemente del orden de 2.7.

Las viscosidades de los poliésteres que forman las paredes de las botellas son similares a aquellas de los poliésteres utilizados.

Por supuesto, la invención no se limita al modo de realización descrito. Es posible hacer ciertas modificaciones, especialmente desde el punto de vista de la constitución de los distintos elementos o mediante sustitución de equivalentes técnicos, sin salir por tanto del campo de protección de la invención.

REIVINDICACIONES (Página 15)

1. Utilización de una resina PET que presenta una viscosidad intrínseca (VI) inferior a 0.65 dl/g para la fabricación de preformas de resina PET y luego de envases realizados en dicha resina PET.

2. Utilización según la reivindicación 1, que se caracteriza en que la viscosidad intrínseca (VI) está comprendida entre 0.45 y 0.65 dl/g.

3. Utilización según la reivindicación 1 o 2, que se caracteriza en que dicha preforma está compuesta de una materia que posee un carácter cristalino inferior al 10%, preferiblemente inferior al 5%.

4. Preforma de resina PET obtenida mediante la utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza en que la viscosidad intrínseca (VI) del poliéster que forma las paredes de dicha preforma está comprendida entre 0.45 dl/g y 0.65 dl/g

5. Envase de resina PET, que se caracteriza en que está compuesto de una resina PET con una viscosidad intrínseca inferior a 0.65 dl/g.

6. Envase según la reivindicación 5, que se caracteriza en que la viscosidad intrínseca (VI) del PET que forma las paredes de dicho envase está comprendida entre 0.45 dl/g y 0.65 dl/g.

B/A

7. Envase según la reivindicación 5 o 6, que se caracteriza en que la densidad del poliéster que forma las paredes de dicho envase está comprendida entre 1.36 y 1.37.

8. Envase según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, que el carácter cristalino medio del poliéster que forma las paredes de dicho envase está comprendida entre el 25% y el 35%.

9. Envase según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, que se caracteriza en que su permeabilidad al dióxido de carbono está mejorada de al menos el 5% con respecto a aquella de un envase obtenido con una resina PET de una viscosidad intrínseca (VI) superior o igual a 0.65 dl/g.

10. Envase de uso alimenticio, especialmente botella de uso alimenticio, preferiblemente botella de uso alimenticio destinada a contener agua, según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9.

(Página 16)

8. Procedimiento según cualquier de las reivindicaciones 4 a 7, que se caracteriza en que la o las toberas y el o los obturadores se calientan a una temperatura comprendida entre los 260 y 275°C.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, que se caracteriza en que la presión de inyección de la resina derretida en el o los moldes está comprendida entre $2.5 \cdot 10^7$ Pa (250 bares) y $5 \cdot 10^7$ Pa (500 bares) para una temperatura comprendida entre los 260 y 275°C.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, que se caracteriza en que el o los moldes se enfrían a una temperatura comprendida entre 0 y 10°C.

11. Preforma de resina PET susceptible de ser obtenida mediante la puesta en práctica del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, que se caracteriza en que la viscosidad intrínseca (VI) del poliéster que forma las

61

paredes de dicha preforma está comprendido entre 0.45 dl/g y 0.65 dl/g.

12. Procedimiento de fabricación de envases de resina, tales como botellas de uso alimenticio, a partir de una preforma según la reivindicación 11 u obtenida mediante la puesta en práctica del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que se caracteriza en que comprende básicamente dos etapas que consisten en:

- introducir la preforma en una instalación de soplado o biestirado que incluye especialmente un dispositivo de calefacción,

- calentar la preforma,

- presoplar la preforma calentada mediante la inyección de un gas bajo presión a una primera presión durante un primer periodo,

- soplar la preforma presoplada mediante la inyección de un gas bajo presión a una segunda presión más elevada durante un segundo periodo, y

- eyectar el envase obtenido.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, que se caracteriza en que la temperatura de calefacción de la preforma está comprendida entre los 80 y 100°C

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, que se caracteriza en que el presoplado de la preforma se hace a una primera presión comprendida entre $1 \cdot 10^5$ Pa y $10 \cdot 10^5$ Pa (1 y 10 bares) y durante un primer periodo comprendido entre 0.15 y 0.6 segundo.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, que se caracteriza en que el soplado de la preforma presoplada se hace a una segunda presión comprendida entre $3 \cdot 10^6$ Pa y $4 \cdot 10^6$ Pa (30 y 40 bares) y durante un segundo periodo comprendido entre 0.8 y 2 segundos.

16. Envase de resina PET, que se caracteriza en que está compuesto de una resina con una viscosidad intrínseca inferior a 0.65 dl/g.

17. Envase según la reivindicación 16, obtenido a partir de una preforma según la reivindicación 11 o susceptible de ser obtenido mediante la puesta en práctica del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, que se caracteriza en que la viscosidad intrínseca (VI) del poliéster que forma las paredes de dicho envase está comprendida entre 0.45 dl/g y 0.65 dl/g.

18. Envase según la reivindicación 16 o 17, que se caracteriza en que la densidad del poliéster que forma las paredes de dicho envase esta comprendida entre 1.36 y 1.37.

19. Envase según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, que se caracteriza en que el carácter cristalino medio del poliéster que forma las paredes de dicho envase está comprendido entre el 25% y el 35%.

20. Envase según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, que se caracteriza en que su permeabilidad al dióxido de carbono está mejorada de al menos el 5% con respecto a aquella de un envase obtenido con una resina PET de viscosidad intrínseca (VI) superior o igual a 0.65 dl/g.

21. Envase de uso alimenticio, especialmente botella de uso alimenticio, preferiblemente botella de uso alimenticio destinada a contener agua, según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20.

22. Procedimiento de fabricación de envases en PET según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 21, especialmente botellas de uso alimenticio, que se caracteriza en que comprende básicamente las etapas que consisten en:

- fabricar una preforma a partir de una resina PET mediante la puesta en práctica del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y/o utilizar una preforma según la reivindicación 11 y,



- fabricar, a partir de la preforma anteriormente obtenida, dicho envase mediante la puesta en práctica del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15.

WPCL0002

- ID: 6546