

MATERIALES OPACOS A BASE DE POLIÉSTER

La invención está en el campo de los materiales opacos a base de poliéster. Más específicamente, la invención se dirige a una preforma para un recipiente, a un proceso para preparar un recipiente, a un recipiente y a un proceso para preparar una preforma para un recipiente.

Los plásticos se utilizan para muchas aplicaciones, incluidas las de envasado, debido a sus propiedades como la resistencia, el peso ligero y la durabilidad. Los plásticos a base de poliéster, como el tereftalato de polietileno (PET), se utilizan ampliamente para la producción de recipientes para almacenar sólidos o líquidos, como las botellas. Estas botellas y otros recipientes pueden utilizarse para envasar alimentos o bebidas, y muchos otros materiales. Un proceso importante para la fabricación de recipientes a base de poliéster es el moldeo por soplado de preformas a base de poliéster calentadas.

Cuando el contenido de un recipiente o botella es sensible a la degradación debido a la exposición a la luz ultravioleta y/o visible, es deseable que el recipiente sea opaco en la región ultravioleta y visible en el espectro electromagnético. Ejemplos de productos que incluyen tales compuestos sensibles a la luz son los productos lácteos, como la leche. Para ello, es necesario añadir una barrera lumínica al recipiente para proteger el contenido de la degradación. Esta barrera lumínica puede conseguirse, por ejemplo, mezclando un colorante en el poliéster, o colocando una película protectora de la luz (que contenga, por ejemplo, un colorante) alrededor del recipiente. Otra forma de proteger el contenido sensible a la luz de la degradación puede ser utilizando un recipiente multicapa en lugar de un recipiente monocapa. Dicho recipiente multicapa puede incluir, por ejemplo, diferentes colorantes y/o diferentes polímeros en diferentes capas.

La opacidad se confiere a menudo a los recipientes con el uso de pigmentos y/o tintes. Pueden aplicarse pigmentos y/o tintes de muchos colores diferentes. En el caso de la producción de recipientes blancos, se suele utilizar óxido de titanio como pigmento. La aplicación de dióxido de titanio como pigmento da como resultado un material que refleja la mayor parte de la luz ultravioleta y visible entrante. Sin embargo, en el caso de los recipientes de plástico finos, el óxido de titanio por sí solo no suele dar lugar a la opacidad requerida, y una parte de la luz entrante sigue siendo transmitida por el material. Por lo tanto, para producir recipientes blancos opacos, se añaden colorantes adicionales que absorben la luz ultravioleta y visible que no es reflejada por el dióxido de titanio, manteniendo al mismo tiempo un aspecto blanco. Normalmente, se utilizan pigmentos y/o colorantes negros, como el negro de carbón, el grafito, el óxido de hierro y el polvo de aluminio, como absorbentes de la luz para las botellas blancas.

Los recipientes opacos o los materiales para la producción de dichos recipientes se describen, por ejemplo, en el documento EP B 1 970 181, en el que se describe una preforma con al menos dos capas. Cada capa consiste en una composición de tereftalato de polietileno (PET), dióxido de titanio (TiO₂) y un colorante con capacidad de absorción de luz entre 400 nm y 700 nm.

JP-B-3 112 086 describe una composición de resina que comprende poliéster, un pigmento reflectante de la luz y un pigmento absorbente de la luz, para botellas moldeadas por soplado.

US B 9 382 028 describe unos recipientes opacos de poliéster moldeados por soplado que comprenden polvo de aluminio como material opacificante y un eliminador de oxígeno. El recipiente tiene una transmisión de luz visible inferior al 15% con un grosor de 0.4 mm.

EP B 2 151 472 describe una composición de resina que comprende tereftalato de polietileno, dióxido de titanio y óxido de hierro para recipientes y preformas de alimentos.

US A 6 034 167 divulga una resina de poliéster que comprende grafito para reducir los tiempos de recalentamiento en los procesos de moldeo por soplado.

En US A 4 408 004 se divulga un poliéster de alta claridad y baja turbidez, que comprende negro de carbón para reducir los tiempos de calentamiento por infrarrojos.

La fabricación de recipientes opacos mediante procesos como el moldeo por soplado suele plantear problemas. La ventana de proceso para el moldeo por soplado de preformas opacas es más pequeña, lo que significa que el proceso es más sensible a factores como las condiciones del proceso y el grosor de la preforma utilizada para el moldeo por soplado. Concretamente, durante el calentamiento del material a base de poliéster, se observan grandes diferencias de temperatura entre el interior y el exterior de las preformas. En *Technology of Plastics Packaging for the Consumer Market*; Giles, G.A., Bain, D.R., Eds.; Sheffield Academic Press; Sheffield; 2001, se explica con más detalle el proceso de recalentamiento y soplado de preformas y, entre otros, la importancia del perfil de temperatura durante este proceso. En el caso de que se utilicen preformas multicapa con capas de distinto color, las diferencias de temperatura son aún más pronunciadas.

Es un objetivo de la presente invención superar, al menos parcialmente, los problemas asociados al moldeo por soplado de preformas de poliéster opacas, y proporcionar materiales con una ventana de proceso mejorada para el moldeo por soplado.

Los inventores encontraron sorprendentemente que este objetivo puede, al menos en parte, satisfacerse mediante una preforma que tenga propiedades ópticas específicas.

En consecuencia, en un primer aspecto de la invención se proporciona una preforma para un recipiente, dicha preforma comprende:

- un poliéster,

- dióxido de titanio,
- un aditivo absorbente de luz;

en donde dicha preforma tiene una transmitancia a 550 nm de 0.1% o menos y una transmitancia a 1300 nm de 0.5% o más, en donde la transmitancia se mide a 2 mm de grosor de la muestra.

Alternativamente, la preforma según la invención se define como una preforma para un recipiente, dicha preforma comprende

- un poliéster,
- dióxido de titanio,
- un aditivo absorbente de luz;

en donde dicha preforma tiene una absorción a 550 nm del 25% o más y una absorción a 1300 nm del 20% o menos, en donde la absorción se mide a 2 mm de grosor de la muestra.

La invención se dirige a una preforma para un recipiente. Típicamente, dicho recipiente es adecuado para almacenar sólidos y/o líquidos. La composición de la preforma da lugar a un comportamiento mejorado en los procesos de moldeo por soplado. Sin querer estar limitados por ninguna teoría, los inventores creen que la ventana de proceso mejorada durante el moldeo por soplado de las preformas opacas según la invención es el resultado de sus propiedades ópticas en la región del infrarrojo cercano (NIR por sus siglas en inglés).

En general, los procesos de moldeo por soplado comprenden una etapa de calentamiento, en la que el poliéster se calienta utilizando una fuente de radiación NIR que típicamente emite luz en el rango de 1000-1600 nm. Los poliésteres suelen tener bandas de absorción en la región NIR en el rango de 1000-1600 nm. Por lo tanto, los materiales de poliéster absorben la radiación NIR, lo que provoca el calentamiento del material.

En caso de que se añada un absorbente de luz a una preforma con el fin de impartir opacidad en la región ultravioleta (UV) y/o visible, las propiedades de absorción NIR también suelen verse afectadas. Los absorbentes de luz que suelen utilizarse en los recipientes opacos, como el óxido de hierro, el grafito, el negro de carbón y el polvo de aluminio, absorben la luz en la región UV y visible, así como en la región NIR. Por esta razón, estos absorbentes de luz pueden utilizarse como agentes de recalentamiento, que se aplican en la técnica para acelerar el calentamiento NIR de los materiales de poliéster transparentes.

Sin embargo, la desventaja de estos absorbentes de luz en el recalentamiento de preformas opacas es que pueden dar lugar a un calentamiento no homogéneo del material de poliéster. En el caso de calentar una preforma para un recipiente que contiene estos absorbentes de luz utilizando la radiación NIR, una gran fracción de la radiación total se absorbe en una sección delgada de la preforma que está orientada hacia la fuente NIR,

normalmente el exterior de la preforma. Por lo tanto, menos radiación NIR puede llegar al resto de la preforma. Este efecto da lugar a diferencias de temperatura relativamente grandes entre el interior y el exterior de la preforma durante el calentamiento NIR y, posteriormente, a problemas en el soplado de las preformas en recipientes opacos.

Los aditivos absorbentes de luz que contiene la preforma según la invención permiten impartir opacidad en la región ultravioleta y visible, manteniendo al mismo tiempo un alto nivel de transparencia en la región NIR.

El grado de opacidad o transparencia de la preforma puede expresarse en términos de transmitancia. La transmitancia, tal y como se utiliza aquí, se refiere al porcentaje de luz de una longitud de onda específica que es transmitida por una muestra de un grosor determinado, como una preforma o un recipiente, y puede medirse utilizando un espectrómetro.

En caso de que el grado de opacidad o transparencia de la preforma se exprese en términos de transmitancia, la transmitancia de la preforma a 550 nm es del 0.1% o menos, cuando se mide con un grosor de muestra de 2 mm. Preferentemente, la transmitancia a 550 nm es del 0.1% o menos, más preferentemente del 0.05% o menos, como el 0.03% o menos, o el 0.01% o menos.

La transmitancia de la preforma de la invención a 1300 nm es del 0.5% o más, cuando se mide a 2 mm de grosor de la muestra. Preferentemente, la transmitancia es del 1% o más, más preferentemente del 2% o más, como el 3% o más, o el 5% o más. La transmitancia de la preforma a 1300 nm puede ser tan alta como el 15%, pero preferentemente es menor.

La transmitancia de la preforma a 1300 nm puede ser al menos 0.5 puntos porcentuales mayor que la transmitancia de la preforma a 550 nm cuando se mide a 2 mm de grosor de la muestra. Preferentemente, la transmitancia a 1300 nm es al menos 1.0 punto porcentual más alta que la transmitancia a 550 nm, más preferentemente al menos 2.0 puntos porcentuales más alta, como 3.0 puntos porcentuales más alta, ó 5.0 puntos porcentuales más alta.

Alternativamente, el grado de opacidad o transparencia puede expresarse en términos de absorción. La absorción, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere al porcentaje de luz de una longitud de onda específica que es absorbida por una muestra de un grosor determinado. La absorción se calcula mediante la siguiente fórmula

$$\text{absorción (\%)} = 100\% - \text{transmitancia (\%)} - \text{reflexión (\%)}$$

en donde la reflexión se refiere al porcentaje de luz de una longitud de onda determinada que es reflejada por la muestra de un grosor determinado, que puede medirse con un espectrómetro.

En caso de que el grado de opacidad o transparencia de la preforma se exprese en términos de absorción, la absorción de la preforma a 550 nm es del 25% o más, cuando se mide con un grosor de muestra de 2 mm. Preferentemente, la absorción a 550 nm es del 27% o más, más preferentemente del 28% o más, como el 29% o más, ó el 30% o más.

5 Según esta definición, la absorción de la preforma de la invención a 1300 nm es del 20% o menos, cuando se mide a 2 mm de grosor de la muestra. Preferentemente, la absorción es del 15% o menos, más preferentemente del 10% o menos, como el 7% o menos, ó el 5% o menos. La absorción de la preforma a 1300 nm puede ser tan baja como el 2%, pero es preferible que sea mayor.

10 La absorción de la preforma a 1300 nm puede ser al menos 10 puntos porcentuales menos que la absorción de la preforma a 550 nm cuando se mide a 2 mm de grosor de la muestra. Preferentemente, la absorción a 1300 nm es al menos 15 puntos porcentuales menos que la absorción a 550 nm, más preferentemente al menos 20 puntos porcentuales menos, como 25 puntos porcentuales menos, ó 30 puntos porcentuales menos.

15 Los aditivos absorbentes de luz adecuados pueden comprender uno o más compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos o cualquier mezcla de los mismos. Los ejemplos de compuestos orgánicos incluyen, pero no se limitan, al amarillo solvente 43 (número CAS 19125 99 6/1226 96 9), amarillo solvente 72 (número CAS 61813 98 7), amarillo solvente 93 (número CAS 4702 90 3/61969 52 6), amarillo solvente 114 (número CAS 75216 45 4), amarillo disperso 64 (número CAS 10319 14 9), amarillo disperso 201 (número CAS 80748 21 6), amarillo disperso 241 (número CAS 83249 52 9), violeta solvente 36 (número CAS 61951 89 1), rojo solvente 23 (número CAS 85 86 9), rojo solvente 26 (número CAS 477 79 6), rojo solvente 111 (número CAS 82 38 2), rojo solvente 135 (número CAS 71902 17 5), rojo solvente 149 (número CAS 71902 18 6/21295 57 8), rojo solvente 179 (número CAS 89106 94 5), rojo solvente 195 (número CAS 164251 88 1), rojo solvente 207 (número CAS 15958 68 6), verde solvente 3 (número CAS 128 80 3), verde solvente 28 (número CAS 71839 01 5), azul disperso 60 (número CAS 12217 80 0), azul solvente 36 (número CAS 14233 37 5), azul solvente 97 (número CAS 61969 44 6), azul solvente 101 (número CAS 6737 68 4), azul solvente 104 (número CAS 116 75 6), naranja solvente 60 (número CAS 61969 47 9/6925 69 5), naranja disperso 47 (número CAS 12236 03 2), negro solvente 7 (número CI 50415: 1, número CAS 8005 02 5), pigmento azul 15:1 (número CI 74160, número CAS 147 14 8), pigmento azul 15: 3 (número CI 74160, número CAS 147 14 8), pigmento verde 7 (número CI 74260, número CAS 1328 53 6), pigmento naranja 43 (número CI 71105, número CAS 4424 06 0), pigmento naranja 64 (número CI 12760, número CAS 72102 84 2), pigmento naranja 72 (número CI 211095, número CAS 78245 94 0), pigmento rojo 122 (número CI 73915, número CAS 980 26 7), pigmento rojo 144 (número CI 20735, número CAS 5280 78 4), pigmento rojo

149 (número CI 71137, número CAS 4948 15 6), pigmento rojo 177 (número CI 65300, número CAS 4051 63 2), pigmento rojo 178 (número CI 71155, número CAS 3049 71 6), pigmento rojo 179 (número CI 71130, número CAS 5521 31 3), pigmento rojo 187 (número CI 12486, número CAS 59487 23 9), pigmento rojo 202 (número CI 73907, número CAS 3089 17 6), pigmento rojo 214 (número CI 200660, número CAS 40618 31 3), pigmento rojo 220 (número CI 20055, número CAS 68259 05 2), pigmento rojo 242 (número CI 20067, número CAS 52238 92 3), pigmento rojo 247 (número CI 15915, número CAS 43035 18 3), pigmento rojo 254 (número CI 56110, número CAS 84632 65 5), pigmento rojo 264 (número CI 561300, número CAS 88949 33 1), pigmento violeta 19 (número CI 73900, número CAS 1047 16 1), pigmento violeta 23 (número CI 51319, número CAS 6358 30 1), pigmento violeta 29 (número CI 71129, número CAS 81 33 3), pigmento amarillo 109 (número CI 56284, número CAS 5045 40 9), pigmento amarillo 110 (número CI 56280, número CAS 5590 18 1), pigmento amarillo 119 (número CI 77496, número CAS 68187 51 9), pigmento amarillo 128 (número CI 20037, número CAS 79953 85 8), pigmento amarillo 138 (número CI 56300, número CAS 30125 47 4), pigmento amarillo 147 (número CI 60645, número CAS 4118 16 5), pigmento amarillo 151 (número CI 13980, número CAS 31837 42 0), pigmento amarillo 180 (número CI 21290, número CAS 77804 81 0), pigmento amarillo 181 (número CI 11777, número CAS 74441 05 7), pigmento amarillo 183 (número CI 18792, número CAS 65212 77 3) pigmento amarillo 191 (número CI 18795, número CAS 129423 54 7), pigmento amarillo 53 (número CI 77788, número CAS 8007 18 9), pigmento amarillo 62 (número CI 13940, número CAS 12286 66 7), pigmento amarillo 95 (número CI 20034, número CAS 5280 80 8), pigmento azul 60 (número CI 69800, número CAS 81 77 6). Los aditivos orgánicos absorbentes de luz adecuados están, por ejemplo, disponibles comercialmente en empresas como Milliken o Clariant.

Los ejemplos de aditivos inorgánicos absorbentes de luz que pueden reducir la transmitancia de la porción de luz UV y visible pueden comprender uno o más óxidos que comprenden metales o elementos seleccionados del grupo que consiste en Na, Al, Si, S, Zn, Ni, Fe, Mn, Ti, V, Bi, Co, Cr, Cu, Sn y Sb. Además, los pigmentos seleccionados del grupo formado por el pigmento negro 26 (número CI 77494, número CAS 68186 94 7), pigmento café 24 (número CI 77310, número CAS 68186 90 3), pigmento café 29 (número CI 77500, número CAS 12737 27 8), pigmento verde 36 (número CI 74265, número CAS 14302 13 7), pigmento verde 50 (número CI 77377, número CAS 68186 85 6), pigmento rojo 101 (número CI 77491, número CAS 1332 37 2), pigmento negro 28 (número CI 77428, número CAS 68186 91 4), pigmento negro 29 (número CI 77498, número CAS 68187 50 8), pigmento negro 30 (número CI 77504, número CAS 71631 15 7), pigmento negro 33 (número CI 77537, número CAS 68186 94 7 o 75864 23 2), pigmento café 29 (número CI 77500, número CAS 12737 27 8), pigmento café 33 (número CI 77503, número CAS 68186 88 9), pigmento azul 29 (número

CI 77007, número CAS 057455 37 5), pigmento azul 28 (número CI 77346, número CAS 1345 16 0), pigmento azul 36 (número CI 77343, número CAS 68187 11 1), pigmento verde 17 (número CI 77288, número CAS 1308 38 9), pigmento amarillo 164 (número CI 77899, número CAS 68412 38 4), pigmento amarillo 184 (número CI 771740, número CAS 14059 33 7), pigmento amarillo 42 (número CI 77492, número CAS 51274 00 1), y mezclas de los mismos pueden estar presentes en el concentrado para mejorar la propiedad de protección contra la luz en el rango visual y ultravioleta pero con transparencia en el rango NIR. Los pigmentos están, por ejemplo, disponibles comercialmente en empresas como The Shepherd Color Company o Ferro Corporation.

El poliéster incluido en la preforma de la invención puede seleccionarse del grupo de poliésteres homopolímeros alifáticos, poliésteres copolímeros alifáticos, poliésteres homopolímeros semiaromáticos, poliésteres copolímeros semiaromáticos, poliésteres homopolímeros aromáticos y poliésteres copolímeros aromáticos. Los poliésteres adecuados incluyen un producto de condensación de un ácido diprótico y un glicol, como un producto de condensación de i) un ácido dicarboxílico o un anhídrido y ii) un glicol. Normalmente, el ácido diprótico comprende un ácido diprótico aromático, o un éster o anhídrido del mismo, como el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido naftaleno 1,4-dicarboxílico, el ácido naftaleno 2,6-dicarboxílico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido trimelítico, ácido difenoxietano-4,4'-dicarboxílico, ácido difenílico-4,4'-dicarboxílico, y sus mezclas. El ácido diprótico también puede ser un ácido o anhídrido diprótico alifático, como el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido decano-1,10-dicarboxílico, el ácido fumárico, el anhídrido succínico, el ácido succínico, el ácido ciclohexanodiacético, el ácido glutárico, el ácido azelaico y cualquier mezcla de los mismos. También pueden utilizarse otros ácidos dipróticos aromáticos y alifáticos conocidos. Preferentemente, el ácido diprótico comprende un ácido diprótico aromático, opcionalmente en combinación con un ácido diprótico alifático.

El componente de glicol, o diol, del poliéster puede comprender etilenglicol, propilenglicol, butano-1,4-diol, dietilenglicol, un polietilenglicol, un polipropilenglicol, un politetraetilenglicol, un politetraetilenglicol, 1,6-xilenglicol, pentano-1,5-diol, 3-metilpentanediol-(2,4), 2-metilpentanediol-(1,4), 2,2,4-trimetilpentanediol-(1,3), 2-etilhexanodiol-(1,3), 2,2-dietilpropanodiol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-bis(2 hidroxietoxi)benceno, 2,2-bis(4 hidroxiciclohexilo)propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis(3 hidroxetoxifenil)propano, 2,2-bis(4 hidroxiproxifenil)propano, 1,4-dihidroximetilciclohexano, y cualquier mezcla de los mismos. También pueden utilizarse otros glicoles conocidos como componente de glicol del poliéster.

Preferentemente, el poliéster comprende tereftalato de polietileno (PET). Puede utilizarse tereftalato de polietileno virgen para botellas, pero también tereftalato de polietileno

postconsumo, o tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG). Otros poliésteres que pueden estar presentes en la preforma son el naftalato de polietileno, el tereftalato de polibutileno, el furanoato de polietileno y el ácido poliláctico.

El poliéster puede estar presente en la preforma de la invención en una cantidad del 80% o más en peso total de la preforma, preferentemente el 85% o más, como el 90% o más. El poliéster puede estar presente en una cantidad del 90 al 98%, en peso total de la preforma, preferentemente del 91 al 97%, más preferentemente del 92 al 96%.

El poliéster puede tener una viscosidad intrínseca determinada según la norma ASTM D4603 de 0.2-1.2 dl/g, preferentemente 0.6-0.9 dl/g, para una mezcla media de 60/40 de fenol/1,1,2,2 tetracloreto.

La preforma de la invención comprende además dióxido de titanio.

El dióxido de titanio puede estar presente en varias formas, incluyendo ilmenita, rutilo, anatasa, brookita, akaogiita, fases metaestables, formas de alta presión, o cualquier mezcla de ellas. Preferentemente, el dióxido de titanio está presente como rutilo, anatasa o cualquier mezcla de ellas. Hay grados adecuados de dióxido de titanio, por ejemplo, disponibles comercialmente en empresas como DuPont, Crystal y Kronos.

El dióxido de titanio puede estar presente en la preforma de la invención en una cantidad del 0.5-14% en peso total de la preforma, como el 1-10%, el 1-8% ó el 1.5-4%.

La preforma de la invención puede comprender además polimetilpenteno y/o polímero de olefina cíclica. Favorablemente, en una preforma que comprende polimetilpenteno y/o polímero de olefina cíclica, tiene que haber menos dióxido de titanio y/o aditivo absorbente de luz para conseguir la opacidad deseada en la región ultravioleta y visible.

El polimetilpenteno puede considerarse generalmente como una poliolefina a base de 4-metil-1-penteno, que tiene la unidad monomérica con la fórmula química $(C_6H_{12})_n$, en donde n es 5-200, preferentemente 6-100. La unidad monomérica puede homopolimerizar y/o copolimerizar con compuestos alifáticos y/o aromáticos lineales y/o ramificados. Ejemplos adecuados de comonómeros son el etileno y el 1-deceno. El polimetilpenteno puede, por ejemplo, obtenerse comercialmente de Mitsui Chemicals. El polimetilpenteno puede ser un homopolímero, un copolímero o una mezcla de ellos. El polimetilpenteno suele tener un punto de fusión T_m de 220-250 °C, como 220-240 °C.

El polimetilpenteno puede estar presente en la preforma de la invención en una cantidad del 10% o menos en peso total de la preforma. La cantidad preferida en la que el polimetilpenteno puede estar presente en la preforma es del 9% o menos en peso total de la preforma, como el 8% o menos, el 7% o menos, el 6% o menos, el 5% o menos, el 4% o menos, el 3% o menos, el 2% o menos, o el 1% o menos. Preferentemente, el

polimetilpenteno está presente en una cantidad del 0.5% o más en peso total de la preforma. La cantidad más preferida de polimetilpenteno es del 1% al 5% en peso total de la preforma.

El polímero de olefina cíclica que puede estar comprendido en la preforma de la invención puede ser un homopolímero de olefina cíclica, un copolímero de olefina cíclica o cualquier mezcla de los mismos. Los copolímeros de olefinas cíclicas se producen por copolimerización de, por ejemplo, etileno con un monómero de olefina cíclica, como norborneno, fenil norborneno, dihidro dicitropentadieno y tetraciclododeceno, norborneno tetraciclododeceno, dicitropentadieno, dimetiloctahidronaftaleno, ciclopenteno, dicitropentadieno o derivados de los mismos. Los catalizadores Ziegler Natta y metalloceno se utilizan habitualmente en los procesos de polimerización.

Los homopolímeros de olefina cíclica pueden, por ejemplo, comprender uno o más de los monómeros de olefina cíclica mencionados anteriormente. En particular, el norborneno, los derivados del norborneno, el ciclopenteno y los derivados del ciclopenteno son monómeros preferidos.

Los copolímeros de olefinas cíclicas comprenden una o más unidades monoméricas de una olefina alifática y una o más unidades de una olefina cíclica. El monómero de olefina alifática puede, por ejemplo, comprender uno o más seleccionados del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y 1-noneno. Preferentemente, el monómero de olefina alifática es etileno y/o propileno. El monómero de olefina cíclica puede, por ejemplo, comprender uno o más seleccionados del grupo que consiste en norborneno, fenil norborneno, tetraciclododeceno norborneno, dicitropentadieno, dimetiloctahidronaftaleno y ciclopenteno. Preferentemente, el monómero de olefina cíclica comprende uno o más de norborneno, derivados de norborneno, ciclopenteno y derivados de ciclopenteno. El monómero de olefina alifática y el monómero de olefina cíclica pueden copolimerizar además con compuestos alifáticos y/o aromáticos lineales y/o ramificados. Los copolímeros de olefina cíclica adecuados son, por ejemplo, los disponibles comercialmente en Mitsui Chemicals y TOPAS Advanced Polymers.

El polímero de olefina cíclica puede comprender una mezcla de uno o más homopolímeros de olefina cíclica y uno o más copolímeros de olefina cíclica en una proporción en peso de 1:20 a 20:1. En particular, la proporción en peso entre los homopolímeros de olefina cíclica y los copolímeros de olefina cíclica puede ser de 1:10 a 10:1. Preferentemente, la relación en peso es de 1:5 a 5:1.

El polímero de olefina cíclica puede tener un punto de fusión T_m de 75-500 °C, como 100-450 °C, ó 120-400 °C. Preferentemente, el polímero de olefina cíclica tiene un punto de fusión de 125-350 °C.

El polímero de olefina cíclica puede tener un punto de transición vítrea T_g de 75-250 °C, como por ejemplo 145-235 °C. Preferentemente, el polímero de olefina cíclica tiene un punto de transición vítrea de 155-225 °C.

5 El polímero de olefina cíclica puede estar presente en la preforma en una cantidad del 0.5-9% en peso total de la preforma, preferentemente el 1-8%, más preferentemente el 1-7%.

La preforma de la invención puede comprender opcionalmente otros aditivos que no afecten negativamente a las propiedades deseables de la preforma, o del recipiente preparado a partir de ella. Entre los ejemplos de estos aditivos adicionales se encuentran los estabilizadores, los antioxidantes, los agentes de tamizaje de la luz visible, los agentes de
10 tamizaje de la luz ultravioleta, los auxiliares de extrusión, los captadores de oxígeno, los captadores de acetaldehído, los agentes de secado, las cargas, los agentes antiobstrucción, los auxiliares de cristalización, los modificadores de impacto, los aditivos destinados a hacer que el polímero sea más (bio)degradable o combustible, y cualquier mezcla de los mismos. Si están presentes, la cantidad total de estos aditivos adicionales puede ser del 7% o menos, en
15 peso total de la preforma, como el 1-7%, ó el 2-5%.

La preforma puede comprender una cantidad de dióxido de titanio igual o inferior al 10% en peso total de la preforma. En particular, la cantidad de dióxido de titanio presente en la preforma es del 9% o menos en peso total de la preforma, como el 8% o menos, el 7% o menos, el 6% o menos, el 5% o menos, el 4% o menos, el 3% o menos, el 2% o menos, o el
20 1% o menos. Preferentemente, el dióxido de titanio está presente en una cantidad del 0-5% o más en peso total de la preforma. Más preferentemente, la cantidad de dióxido de titanio es del 0 al 8% en peso total de la preforma, como por ejemplo del 0 al 4%.

Cuando la cantidad de dióxido de titanio es superior al 10% en peso total de la preforma, las propiedades físicas de la preforma pueden verse influidas negativamente, como
25 por ejemplo el soplado de la preforma y las propiedades mecánicas tanto del recipiente como del polímero pueden verse obstaculizadas. Cuando la cantidad de dióxido de titanio es superior al 4% en peso total de la preforma, las estructuras multicapa pueden no ser necesarias para obtener la protección lumínica deseada para los recipientes. Cuando el dióxido de titanio está ausente en la preforma, la propiedad de protección contra la luz se ve
30 influida negativamente y se necesitan mayores cantidades de, por ejemplo, polímero de olefina cíclica, lo que da lugar a mayores costos y, posteriormente, a menos propiedades ideales.

La preforma puede comprender una o más capas. En caso de que la preforma comprenda más de una capa, el dióxido de titanio y el aditivo absorbente de luz, así como el
35 polimetilpenteno y/o el polímero de olefina cíclica opcionales, pueden estar comprendidos en la misma capa. Alternativamente, el dióxido de titanio y el aditivo absorbente de luz, así como

el polimetilpenteno y/o el polímero de olefina cíclica opcionales, pueden estar presentes en diferentes capas.

Preferentemente, el dióxido de titanio y el aditivo absorbente de luz, así como el polímero opcional de polimetilpenteno y/o olefina cíclica contenidos en la preforma de la invención están dispersos homogéneamente en la matriz de poliéster dentro de una sola capa.

En otro aspecto, la invención se dirige a un proceso para preparar un recipiente a base de poliéster, dicho proceso comprende los pasos de:

- calentar una preforma como se describe en el presente documento utilizando una fuente de radiación de infrarrojo cercano (NIR) y

- moldear la preforma en un recipiente.

Los recipientes pueden prepararse mediante moldeo por soplado, como el moldeo por extrusión-soplado, el moldeo por inyección-soplado de una etapa o el moldeo por inyección-soplado de dos etapas.

Durante la etapa de calentamiento, la preforma opaca puede calentarse a una temperatura media superior a la temperatura de transición vítrea del poliéster en el rango de 80-130 °C, preferentemente 85-120 °C, más preferentemente 90-110 °C.

Otros parámetros importantes para el soplado de preformas en recipientes se describen en *Technology of Plastics Packaging for the Consumer Market*; Giles, G.A., Bain, D.R., Eds.; Sheffield Academic Press; Sheffield; 2001, con más detalle.

Preferentemente, la diferencia de temperatura entre el exterior de la preforma, que está orientada hacia la fuente de radiación NIR, y el interior de la preforma es de 20 °C o menos durante la etapa de calentamiento cuando se mide en una preforma de 3 mm de grosor, preferentemente 17 °C o menos, como 15 °C o menos.

En otro aspecto, la invención se dirige a un recipiente que se puede obtener mediante el proceso aquí descrito.

El recipiente puede tener una transmitancia a 550 nm del 1% o menos, cuando se mide a un grosor de muestra de 0.25 mm, preferentemente del 0.8% o menos, tal como el 0.6% o menos. Preferentemente, el recipiente tiene una transmitancia a 550 nm del 0.1-2%, más preferentemente del 0.3-1.5%, tal como el 0.5-1.0%.

La invención se ha descrito con referencia a varias realizaciones y métodos. El experto entiende que las características de varias realizaciones y métodos pueden combinarse entre sí.

Todas las referencias citadas en el presente documento se incorporan completamente por referencia en la misma medida que si cada referencia se indicara individual y específicamente que se incorpora por referencia y se expusiera en su totalidad en el presente documento.

El uso de los términos "un", "una", "uno", "la", "el" y referencias similares en el contexto de la descripción de la invención (especialmente en el contexto de las reivindicaciones) debe interpretarse que abarca tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario en el presente documento o se contradiga claramente por el contexto. Los términos "que comprende", "que tiene", "que incluye" y "que contiene" deben interpretarse como términos abiertos (es decir, con el significado de "que incluye, pero no se limita a") a menos que se indique lo contrario. La recitación de rangos de valores en el presente documento tiene la mera intención de servir como método abreviado para referirse individualmente a cada valor separado que cae dentro del rango, a menos que se indique lo contrario en el presente documento, y cada valor separado se incorpora a la descripción como si se recitara individualmente en el presente documento. El uso de todos y cada uno de los ejemplos, o del lenguaje ejemplar (por ejemplo, "como") que se proporciona en el presente documento, tiene por objeto simplemente iluminar mejor la invención y no supone una limitación del alcance de la misma, a menos que se reivindique de otro modo. Ningún lenguaje de la descripción debe interpretarse como indicación de un elemento no reivindicado como esencial para la práctica de la invención. A efectos de la descripción y de las reivindicaciones adjuntas, salvo que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades, porcentajes, etc., deben entenderse modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Además, todos los rangos incluyen cualquier combinación de los puntos máximos y mínimos divulgados e incluyen cualquier rango intermedio en los mismos, que pueden o no estar específicamente enumerados en el presente documento.

Las realizaciones preferidas de esta invención se describen en el presente documento. Las variaciones de estas realizaciones preferidas pueden resultar evidentes para los expertos en la materia al leer la descripción anterior. Los inventores esperan que los artesanos expertos empleen tales variaciones según sea apropiado, y los inventores pretenden que la invención se practique de otra manera que no sea la descrita específicamente en el presente documento. Por lo tanto, esta invención incluye todas las modificaciones y equivalentes de la materia que se recita en las reivindicaciones que se adjuntan al presente documento, según lo permita la legislación aplicable. Además, cualquier combinación de los elementos descritos anteriormente en todas las posibles variaciones de los mismos está comprendida en la invención, a menos que se indique lo contrario en el presente documento o se contradiga claramente por el contexto. Las reivindicaciones deben interpretarse de manera que incluyan realizaciones alternativas en la medida en que lo permita el estado de la técnica.

En aras de la claridad y de una descripción concisa, las características se describen en el presente documento como parte de las mismas realizaciones o por separado, sin embargo, se apreciará que el alcance de la invención puede incluir realizaciones que tengan combinaciones de todas o algunas de las características descritas.

En lo sucesivo, la invención se ilustrará con más detalle, según ejemplos específicos. Sin embargo, la invención puede ser realizada en muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones aquí expuestas. Más bien, estas realizaciones de ejemplo se proporcionan para que esta descripción sea exhaustiva y completa, y transmita plenamente el alcance de la invención a los expertos en la materia.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se produjeron concentrados con TiO_2 , polímero portador PET y aditivos absorbentes de luz en una extrusora de doble tornillo Kraus Maffei Berstorff ZE 25Rx46D con un perfil de temperatura de 270-280 °C. El contenido de resina portadora era normalmente del 35%, mientras que el contenido combinado de TiO_2 y aditivos absorbentes de luz era normalmente del 65%.

Con los concentrados, se prepararon placas de dimensiones de 60 mm × 53 mm × 2 mm añadiendo un 10% en peso del concentrado al poliéster (resina Invista T94N PET, IV=0.84 dl/g), utilizando una Arburg 221K Allrounder 350-100. El perfil de temperatura de la extrusora se ajustó a 285 °C. Todas las placas contenían suficiente opacificante y aditivo absorbente de luz para tener un valor de transmitancia de cero entre 300-700 nm. Las curvas de transmitancia de 300 a 1700 nm de las placas opacas se recogieron con un espectrómetro Shimadzu UV3600 plus equipado con una esfera integradora ISR 1503 y se representan en la Figura 1. A efectos de comparación, se añadió al gráfico el PET natural, cuyo espectro se representa en el eje y secundario con valores de transmitancia de 0 a 100%.

La tabla 1 muestra la composición de las cuatro placas y los valores de transmitancia. Se puede observar claramente que las muestras 3 y 4 tienen una transmitancia mayor a 1300 nm que la muestra 2, mientras que la transmitancia a 550 nm es nula para las tres muestras opacas.

Tabla 1

Muestra	Opacificante	Absorbente de luz	%T @ 550 nm	%T @ 1300 nm
1*	PET natural	ninguno	89	90
2*	TiO_2	Óxido de hierro (IO)	< 0.01	0.01
3	TiO_2	Mezcla de colorantes de SR 135, SG 3	< 0.01	3.9
4	TiO_2	PBk 30	< 0.01	0.6

* = comparativo

Ejemplo 2

Se fabricaron preformas para un recipiente con los materiales del Ejemplo 1. Los concentrados se utilizaron para producir preformas de poliéster (PET) (resina Invista T94N, IV=0.84 dl/g). Las preformas de 25 g para botellas de 0.5 litros con acabado de cuello PCO se produjeron utilizando una Arburg Allrounder 320, equipada con un secador Piovan T200 y una unidad de control DB-60, con el perfil de temperatura de la extrusora y las temperaturas del canal caliente ajustadas a 285 °C. El PET se secó hasta un punto de rocío de -45 °C. La dosificación de los concentrados al 10% en peso se realizó con una Movacolor MCBalance.

Las preformas se calentaron en una Corpoplast LB01 utilizando los mismos ajustes de soplado de botellas de PET para todas las preformas. Tras el calentamiento, la preforma se transportó y se midió instantáneamente en un Thermoscan 3D de Blow Moulding Technologies para determinar la temperatura interior y exterior de la preforma calentada. La tabla 2 muestra la diferencia de temperatura entre el interior y el exterior de las preformas con un grosor de pared de 3.0 mm, durante el calentamiento con radiación NIR.

Tabla 2

Preforma no.	Composición	Temperatura exterior (°C)	Temperatura interior (°C)	ΔT (°C)
1*	PET, TiO ₂ , IO	120	94	26
2	PET, TiO ₂ , mezcla de colorantes	106	93	13
3	PET, TiO ₂ , PBk30	112	92	20

* = comparativo

Ejemplo 3

Se produjeron concentrados con TiO₂, portador de polimetilpenteno (PMP), polímero y aditivos absorbentes de luz en una extrusora de doble tornillo Kraus Maffei Berstorff ZE 25Rx46D con un perfil de temperatura de 270-280 °C. El contenido de resina portadora era normalmente del 35%, mientras que el contenido combinado de TiO₂ y aditivos absorbentes de luz era normalmente del 65%.

Con los concentrados, se prepararon placas de dimensiones de 60 mm × 53 mm × 2 mm añadiendo un 6% en peso del concentrado al poliéster (resina Invista T94N PET, IV=0.84 dl/g) utilizando una Arburg 221K Allrounder 350-100. El perfil de temperatura de la extrusora se ajustó a 285 °C. Todas las placas contenían suficiente opacificante y aditivo absorbente de luz para tener un valor de transmitancia de cero entre 300-700 nm. Las curvas de transmitancia de 300 a 1700 nm de las placas opacas se recogieron con un espectrómetro

Shimadzu UV3600 plus equipado con una esfera integradora ISR 1503 y se representan en la Figura 2. A efectos de comparación, se añadió al gráfico el PET natural, cuyo espectro se representa en el eje y secundario con valores de transmitancia de 0 a 100%.

En la tabla 3 se muestra la composición de las cuatro placas y valores de transmitancia. Se puede observar claramente que las muestras 6 y 7 tienen una mayor transmitancia a 1300 nm que la muestra 5, mientras que la transmitancia a 550 nm es nula para las tres muestras opacas.

Tabla 3

Muestra	Opacificante	Absorbente de luz	%T @ 550 nm	%T @ 1300 nm
1*	PET natural	ninguno	89	90
5*	TiO ₂ , PMP	Óxido de hierro (IO)	< 0.01	< 0.01
6	TiO ₂ , PMP	Mezcla de colorantes de SR 135, SG 3	< 0.01	6.3
7	TiO ₂ , PMP	PBk 30	< 0.01	3.9

* = comparativo

Los recipientes con un grosor de pared de 0.25 mm se prepararon de la siguiente manera: las preformas con un 6% en peso de los concentrados se calentaron en un Corpoplast LB01 utilizando los mismos ajustes de soplado de botellas de PET para todas las preformas. La Figura 3 muestra las curvas de transmitancia de 300 a 1500 nm de los recipientes soplados, medidas con un Shimadzu UV3600 plus equipado con una esfera integradora ISR 1503. Los recipientes resultantes mantienen una baja transmitancia a 550 nm después del soplado.

Ejemplo 4

Se fabricaron preformas con un 6% en peso de los concentrados para un recipiente a partir de los materiales del Ejemplo 3. Los concentrados se utilizaron para producir preformas de poliéster (PET) (resina Invista T94N, IV=0.84 dl/g). Las preformas de 25 g para botellas de 0.5 litros con acabado de cuello PCO se produjeron utilizando una Arburg Allrounder 320, equipada con un secador Piovan T200 y una unidad de control DB-60, con el perfil de temperatura de la extrusora y las temperaturas del canal caliente ajustadas a 285 °C. El PET se secó hasta un punto de rocío de -45 °C. La dosificación de los concentrados se realizó con una Movacolor MCBalance.

Las preformas se calentaron en una Corpoplast LB01 utilizando los mismos ajustes de soplado de botellas de PET para todas las preformas. Tras el calentamiento, la preforma se

transportó y se midió instantáneamente en un Thermoscan 3D de Blow Moulding Technologies para determinar la temperatura interior y exterior de la preforma calentada. La tabla 4 muestra la diferencia de temperatura entre el interior y el exterior de las preformas con un grosor de pared de 3.0 mm, durante el calentamiento con radiación NIR.

Tabla 4

Preforma no.	Composición	Temperatura exterior (°C)	Temperatura interior (°C)	ΔT (°C)
1*	PET, PMP, TiO ₂ , IO	120	97	23
2	PET, PMP, TiO ₂ , mezcla de colorantes	98	88	10
3	PET, PMP, TiO ₂ , PBk30	106	90	16

* = comparativo

Ejemplo 5

De forma análoga a los ejemplos 3-4, se produjeron preformas con polímero de olefina cíclica (COP por sus siglas en inglés) como opacificante y se midieron en un Thermoscan 3D de Blow Moulding Technologies para determinar la temperatura interior y exterior de la preforma calentada. La tabla 4 muestra la diferencia de temperatura entre el interior y el exterior de las preformas con un grosor de pared de 3.0 mm, durante el calentamiento mediante radiación NIR.

Tabla 5

Preforma no.	Composición	Temperatura exterior (°C)	Temperatura interior (°C)	ΔT (°C)
1*	PET, COP, TiO ₂ , IO	123	99	24
2	PET, COP, TiO ₂ , mezcla de colorantes	110	96	13
3	PET, COP, TiO ₂ , PBk30	113	96	17

* = comparativo

Ejemplo 6

Se produjeron concentrados con TiO₂, polímero portador PET y aditivos absorbentes de luz en una extrusora de doble tornillo Kraus Maffei Berstorff ZE 25Rx46D con un perfil de temperatura de 270-280 °C. El contenido de resina portadora era normalmente del 40%.

Con los concentrados, se prepararon placas de dimensiones de 60 mm × 53 mm × 2 mm añadiendo el concentrado a 8 gramos de poliéster (resina Invista T94N PET, IV=0.84 dl/g), utilizando una Arburg 221K Allrounder 350-100. El perfil de temperatura del extrusor se ajustó a 285 °C. Las curvas de transmitancia de 300 a 1700 nm de las placas se recogieron con un espectrómetro Shimadzu UV3600 plus equipado con una esfera integradora ISR 1503 y se representan en las Figuras 4 y 5.

La tabla 6 muestra la composición de las siete placas y los valores de transmitancia medidos a 550 y 1300 nm. Se puede observar claramente que mientras que las muestras comparativas 12-14 tienen todas una transmitancia de < 0.1% a 550 nm, ninguna tiene una transmitancia de 0.5% o más a 1300 nm.

Tabla 6

Muestra	Opacificante (% en peso)	Absorbente de luz (% en peso)	%T @ 550 nm	%T @ 1300 nm
8	TiO ₂ (4.76)	Óxido de hierro (0.031)	< 0.01	0.03
9	TiO ₂ (4.76)	Colorantes (0.014)	0.01	6.8
10	TiO ₂ (7.5)	Óxido de hierro (0.049)	< 0.01	0.01
11	TiO ₂ (7.5)	Colorantes (0.022)	< 0.01	2.8
12*	TiO ₂ (7.5)	Negro de carbón (0.001)	< 0.01	0.2
13*	TiO ₂ (10.5)	Negro de carbón (0.001)	< 0.01	0.05
14**	TiO ₂ (4.76)	Negro de carbón (0.0086)	< 0.01	< 0.01

* = muestra comparativa según EP-B-1 970 181

** = muestra comparativa según JP-B-3 112 086

Ejemplo 7

Los concentrados del ejemplo 6 se utilizaron para producir preformas de poliéster (PET) (resina Invista T94N, IV=0.84 dl/g). Se produjeron preformas de 25 g para botellas de 0.5 litros con acabado de cuello PCO utilizando una Arburg Allrounder 320, equipada con un secador Piován T200 y una unidad de control DB-60, con el perfil de temperatura de la extrusora y las temperaturas del canal caliente ajustadas a 285 °C. El PET se secó hasta un punto de rocío de -45 °C. La dosificación de los concentrados se realizó con una Movacolor MCBalance. Las preformas se calentaron en un Corpoplast LB01 utilizando los mismos ajustes de soplado de botellas de PET para todas las preformas.

Las curvas de transmitancia de 300 a 1700 nm de las preformas con un grosor de 0.25 mm se recogieron utilizando un espectrómetro Shimadzu UV3600 plus equipado con una esfera integradora ISR 1503 y se representan en las Figuras 6 y 7. La tabla 7 muestra los

valores de transmitancia de las preformas a 550 y 1300 nm. Se observa claramente que los ejemplos comparativos 12 y 13 tienen una transmitancia de > 0.1% a 550 nm. En cuanto al ejemplo comparativo 14, al utilizar más negro de carbón la preforma se vuelve más gris, es más difícil de moldear por soplado y tiene una transmitancia débil a 1300 nm.

Tabla 7

Muestra	Opacificante (% en peso)	Absorbente de luz (% en peso)	%T @ 550 nm	%T @ 1300 nm
8	TiO ₂ (4.76)	Óxido de hierro (0.031)	0.8	17.9
9	TiO ₂ (4.76)	Colorantes (0.014)	0.5	33.8
10	TiO ₂ (7.5)	Óxido de hierro (0.049)	0.04	6.5
11	TiO ₂ (7.5)	Colorantes (0.022)	0.05	25.4
12*	TiO ₂ (7.5)	Negro de carbón (0.001)	0.9	19.3
13*	TiO ₂ (10.5)	Negro de carbón (0.001)	0.4	15.2
14**	TiO ₂ (4.76)	Negro de carbón (0.0086)	0.04	11.4

* = muestra comparativa según EP-B-1 970 181

** = muestra comparativa según JP-B-3 112 086