

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 840**

51 Int. Cl.:

B29C 49/64

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2010 E 10819259 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015 EP 2480395**

54 Título: **Recipientes PET con propiedades térmicas mejoradas**

30 Prioridad:

22.09.2009 US 564845

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.07.2015

73 Titular/es:

**GRAHAM PACKAGING LC, L.P. (100.0%)
2401 Pleasant Valley Road
York, PA 17402, US**

72 Inventor/es:

**SCHNEIDER, MARK, D. y
SILVERS, KERRY, W.**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 541 840 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Recipientes PET con propiedades térmicas mejoradas

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN:

Campo técnico

10

La presente invención se refiere a recipientes de PET que tienen propiedades térmicas mejoradas y a métodos para la fabricación de los mismos.

Antecedentes de la técnica

15

Los procesos de moldeo por soplado para formar recipientes de PET son bien conocidos en la técnica. Los recipientes de plástico PET han sustituido los recipientes de metal o vidrio en numerosas aplicaciones para el almacenamiento de alimentos tales como los refrescos carbonatados y productos alimenticios que deben colocarse en el recipiente a bajas temperaturas como la mantequilla de cacahuets y la mayonesa. Sin embargo, los recipientes de PET de la técnica anterior no han reemplazado los recipientes de metal y vidrio para el almacenamiento de productos y aplicaciones de procesamiento donde el recipiente se llena o se calienta a temperaturas por encima de los 97°C (207°F) en los que tales recipientes experimentan una contracción y deformación significativa, haciendo que el recipiente sea inutilizable. Además, en la carrera por la sustitución del vidrio que se desea en aplicaciones de procesamiento de alimentos, tales como la pasteurización a baja temperatura, pasteurización a alta temperatura y la retorta. La pasteurización a baja temperatura incluye la pasteurización de productos líquidos tales como la cerveza y el té. Los procesos de pasteurización a alta temperatura son para productos alimenticios sólidos, tales como los pepinillos que tienen una transferencia de calor más lenta y requieren temperaturas superiores a los 100°C. Los procesos de retorta son para pasteurizar productos de baja acidez y requieren temperaturas de 100°C a 130°C y presiones suficientes para mantener el agua en estado líquido.

30

Los esfuerzos del estado de la técnica anterior para incrementar el rendimiento térmico de los recipientes PET se han concentrado en el incremento de los niveles de cristalinidad del PET. El PET es un polímero cristizable lo que significa que su cristalinidad puede ser manipulada mediante el proceso de formación de artículos a partir del PET. Estos esfuerzos han tenido éxito en la medida de formación de los recipientes PET capaces de soportar temperaturas de hasta 97°C (207°F), pero no mucho más allá.

35

Un modelo PET de dos fases indica que pueden existir moléculas de PET en dos morfologías: una fase amorfa y una fase cristalina. La fase amorfa ha sido descrita en un nivel molecular como parecido a un plato de spaghetti. En un estado sólido el movimiento molecular se limita a las vibraciones y rotaciones de muy corto alcance, pero en el estado fundido existe un considerable movimiento segmentario derivado de la rotación alrededor de enlaces químicos.

40

En la fase cristalina de las cadenas de polímeros se disponen en alineación termodinámicamente favorable. Las porciones cristalinas de las moléculas de PET pueden extenderse en línea recta en una dirección y luego plegarse hacia atrás y hacia adelante varias veces para formar una estructura plegada. Dichas numerosas estructuras plegadas se pueden apilar para formar estructuras más complejas conocidas como laminillas. Las cadenas paralelas en la fase cristalina se pueden conectar con pliegues de reentrada de porciones amorfas de la molécula en lo que se conoce como un modelo en zigzag.

45

50

Un modelo PET de tres fases también ha sido propuesto para dar cuenta de las deficiencias observadas en el modelo de dos fases. El modelo de tres fases incluye una fase cristalina, una fase amorfa rígida y una fase amorfa móvil. Un artículo que describe el modelo de tres fases es "Vitrificación y desvitrificación de la fracción amorfa rígida en poli (tereftalato de etileno)" escrito por María Cristina Righetti y María Laura Di Lorenzo, publicado en "*e-polymers.org*" en el año 2009, se incorpora en su totalidad en la descripción del presente documento y es parte integrante del mismo.

55

60

Tres métodos comúnmente conocidos para el aumento de la fracción cristalina del PET incluyen la cristalización quiescente, la cristalización inducida por deformación, y una combinación de los dos anteriores. La cristalización quiescente requiere la exposición de un artículo de PET amorfo a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea del PET (70°C ó 158°F) para impartir la movilidad en las cadenas de polímero, lo cual les permite reorganizarse en una morfología cristalina. La cristalización inducida por deformación requiere un estiramiento del PET bajo relaciones de calor y extensión adecuadas para orientar las moléculas de PET en una morfología cristalina. Un ejemplo de cristalización inducida por deformación es cuando una preforma (un artículo con forma de tubo de ensayo) se sopla en un molde de mayor volumen para provocar el estiramiento de la preforma en una sola dirección en direcciones múltiples para provocar la cristalización inducida por deformación en el artículo expandido. Los artículos con cristalinidad inducida por deformación pueden ser expuestos al calor en un proceso conocido

65

como ajuste de calor o recocido térmico para provocar una relajación en la cristalinidad inducida por tensión para incrementar las propiedades térmicas del artículo final. El estado de la técnica anterior describe que la orientación de las cadenas de polímero crean una condición en la que la formación de cristales es cinéticamente favorable tras la aplicación de energía térmica.

5

Los sistemas de moldeo por soplado de PET pueden ser un sistema integrado o un sistema no integrado. Un sistema integrado incluye una estación de moldeo por inyección para formar la preforma en línea con la estación de moldeo por soplado. La preforma procedente del molde de inyección no tiene que ser recalentada y podría tener que ser enfriada al sistema de orientación deseado. En un sistema no integrado, la preforma en la inyección moldeada, es enfriada y luego alimenta la estación de moldeo por soplado o estaciones donde se recalienta a la temperatura de orientación deseada y luego se transporta a la estación de moldeo por soplado o estaciones.

10

Las patentes de los Estados Unidos de América números 4,512,948; 4,522,779; 4,535,025; 4,603,066; 4,476,170; 4,713,270; 4,839,127 y 4,891,178 dan a conocer sistemas de un solo molde para la formación de recipientes PET.

15

Dado que estas patentes nombran a Jabarin como el inventor entonces las denominaremos como las patentes Jabarin. Estas patentes describen el uso de temperaturas de molde de hasta 250°C (482°F) para formar recipientes que tienen una cristalinidad de hasta 60%. La extracción de los recipientes terminados a partir de tales moldes sin retracción de los recipientes requiere inclusive la reducción de la temperatura del molde a un punto en el que los recipientes son auto-sostenibles y pueden ser removidos o aplicarse presión interna al recipiente al quitar el recipiente hasta que el recipiente se enfría a una temperatura en la que el recipiente es auto-sostenible. Según lo explicado por el Dr. Timothy J. Boyd en su disertación "Cristalización transitoria de botellas de poli (tereftalato de etileno)" ("Disertación Boyd") ninguna de estas técnicas eran comercialmente viables dado que la primera técnica requeriría tiempos de ciclo extremadamente largos y la segunda sería difícil de controlar en aplicaciones comerciales.

20

25

Las patentes de los Estados Unidos de América números 5,562,960 y 5,501,590 dan a conocer sistemas de dos moldes para la formación de recipientes de PET conocidos como un sistema de doble golpe. Estas patentes requieren la formación de un artículo intermedio en un primer molde que tiene un volumen mayor que el del recipiente acabado, transportando el artículo intermedio a través de un horno de contracción para cristalizar el artículo intermedio y posteriormente colocar el artículo intermedio dentro de un segundo molde en el que es soplado el artículo acabado. Los recipientes formados a partir de este método han reportado cristalinidades de 40-50%.

30

35

Las patentes de los Estados Unidos de América números 6,485,669; 6,485,670; 6,514,451; 6,749,415 y 6,767,197 ("patentes Boyd y otros") y la Disertación Boyd describen que la cantidad mínima de enfriamiento durante el proceso de moldeo por soplado y mientras más alta sea la temperatura en el desmoldeamiento, conduce a propiedades térmicas más elevadas del artículo terminado. Las patentes Boyd y otros, describen aire caliente soplado, aire recocido (de alineamiento o del inglés "annealing"), o una combinación de aire caliente y fluido sobre la superficie interior de un artículo en un molde de soplado para aumentar las propiedades térmicas del artículo terminado.

40

Las técnicas comerciales para la formación de PET utilizan tanto preformas roscadas como no roscadas. Las preformas son esencialmente amorfas teniendo menos de aproximadamente 5% de cristalinidad. Después del moldeo por soplado de una preforma roscada en un artículo expandido, las roscas tendrán sustancialmente la misma dimensión en el artículo terminado como en la preforma y, por consiguiente, tendrían poca o alguna cristalización inducida por tensión. Tal acabado será susceptible de ablandamiento y deformación bajo condiciones de llenado en caliente. Por tanto, una cierta cantidad de cristalización debe ser impartida a la sección de acabado para mejorar el rendimiento térmico sin contracción del terminado y sin impartir blanqueamiento en el acabado. La patente de los Estados Unidos de América número 7,033,656 describe un método para la cristalización de la sección de acabado de tal manera que una superficie se cristaliza en toda su longitud y la otra superficie incluye un área que no está esencialmente cristalizada con la cristalización en una porción media del acabado estando clasificada entre las superficies.

50

55

La patente de los Estados Unidos de América número 4,233,022 describe un aparato para la formación de un recipiente PET a partir de una preforma roscada. Esta patente establece que, debido a la baja orientación del acabado y el talón del recipiente durante el moldeo por soplado que es indeseable para el ajuste de calor de estas áreas, ya que podría crearse blanqueamiento en estas áreas mediante la creación de cristalinidad esferulítica. En consecuencia, esta describe una estación de soplado que calienta selectivamente las secciones de deformación orientadas del recipiente y el enfriamiento de las porciones del recipiente que tienen poca o ninguna orientación de tensión.

60

La patente de los Estados Unidos de América número 6,841,117 describe un método para moldear por soplado un recipiente a partir de una preforma sin rosca. El método incluye la etapa de moldeo por soplado de una preforma precalentada, sin rosca en un molde calentado que tiene roscas del tamaño deseado para formar un recipiente intermedio que tiene roscas. El recipiente intermedio tiene una sección de desperdicio por encima del acabado roscado que se corta desde el recipiente intermedio para formar el recipiente final. El acabado tendrá una

65

- 5 cristalinidad deseada de 25% para proporcionar propiedades térmicas suficientes para aplicaciones de llenado en caliente. Más particularmente, la preforma se precalienta a una temperatura de 108°C y posteriormente se coloca dentro de una cavidad de molde mantenida a temperaturas desde 138 hasta aproximadamente de 143°C. La porción de la cavidad del molde que forma el fondo del recipiente se mantiene de 49 hasta aproximadamente 54°C. Después de que el molde se cierra, la preforma se sopla con aire a presión de 40 bar durante 1,5 hasta 3 segundos. Una varilla de tensión de refrigeración sopla gas de refrigeración de recirculación a una temperatura desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 40°C en el interior del recipiente en la región de las roscas de soplado. El recipiente se retira del molde por debajo de aproximadamente 80°C.
- 10 La patente japonesa América número JP 6271622 describe un recipiente PET moldeado por un conjunto de soplado con calor que tiene establecido una primera temperatura de transición vítrea de Tg-1 y una segunda temperatura superior de transición endotérmica de Tg-2.
- 15 Estos y otros aspectos y atributos de la presente invención serán discutidos con referencia a los siguientes dibujos y la especificación que le acompaña.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN:

- 20 La presente invención proporciona un recipiente PET moldeado por un conjunto de soplado con calor que tiene propiedades térmicas mejoradas y una primera temperatura de transición vítrea y una segunda temperatura de transición endotérmica sustancialmente más alta que la primera temperatura de transición vítrea de acuerdo con la reivindicación 1.

25 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS:

- La figura 1 es una vista en perspectiva de un recipiente de PET de tipo de tarro;
- 30 La figura 2 es una vista en elevación lateral que muestra una preforma superpuesta sobre en una cavidad de molde para un recipiente de tipo tarro;
- La figura 3 es una vista elevación alzado lateral en sección transversal de una estación de moldeo por soplado que tiene una varilla de soplado para proporcionar la recirculación de aire a una superficie interior de los recipientes que se forman;
- 35 La figura 4 es una vista en elevación lateral de una cavidad de molde que tiene más de dos zonas de control de la temperatura;
- 40 La figura 5 es un gráfico de cambio volumétrico frente a la temperatura de llenado en caliente para recipientes que tienen diferentes cristalinidades;
- Las figuras 6-10 muestran, respectivamente, un gráfico de los resultados de un diferencial de temperatura modulada de los recipientes de PET con datos escaneados de calorimetría de la muestra 3-A, la muestra 3-B, la muestra 3-C, la muestra 1-A y la muestra 1-B ;
- 45 Las figuras 11-15 muestran respectivamente los patrones de difracción de rayos X para las muestras 1-A, 1-B, 3-A, 3-B y 3-C;
- 50 La figura 16 muestra una parte de los patrones de difracción de rayos X para las muestras ensayadas y verticalmente espaciadas una de otra para fines de claridad; y
- La figura 17 es un gráfico de DSC modulado para una muestra de un recipiente de la presente invención.

55 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN:

- Aunque esta invención es susceptible de realización en muchas formas diferentes, se muestra en los dibujos, y se describirá aquí en detalle, las realizaciones específicas de la misma en el entendimiento de que la presente descripción se ha de considerar como una ejemplificación de los principios de la invención y no está destinada a limitar la invención a las realizaciones específicas ilustradas.
- 60

- La presente invención proporciona un recipiente hecho de un polímero cristalizable de poliéster que tiene propiedades térmicas mejoradas mientras y que aun así proporciona un recipiente con alta claridad. Polímeros cristalizables adecuados incluyen, por ejemplo, homopolímeros de poli (tereftalato de etileno) y copolímeros (PET) de base ftálica. En una realización preferente de la invención, los recipientes los recipientes se pueden fabricar a
- 65

partir de una resina PET que tiene una viscosidad intrínseca de 0,72 a aproximadamente 0,86. Resinas PET adecuadas incluyen resinas PET para grado de botellas incluyendo resinas PARASTAR vendidas por la Eastman Chemical Company, resinas PET vendidas por Wellman, Inc. y resinas CLEAR TUF vendidas por M&G Polymers. Los recipientes de polímeros cristalizables de la presente invención pueden tener cualquier geometría, forma o tamaño sin apartarse de la presente invención e incluir recipientes que sea redondos, ovalados, poligonales, e irregulares. Los recipientes adecuados pueden ser de tipo tarro, de tipo lata, jarra, de boca ancha y cualquier otro recipiente de tipo conocido por los expertos en la técnica. Características adecuadas de los recipientes pueden incluir características de absorción de presión, características de mejora de adherencia, hombros, paragolpes, acabados, campanillas, anillos para ponerlos de pie, cuellos y otros conocidos para los expertos en la técnica.

La figura 1 muestra un recipiente de la presente invención en la forma de una lata 10, que tiene una pared lateral generalmente cilíndrica 12, una parte inferior 14, y una parte superior abierta 16 circunscrita por una sección de brida 18. La figura 2 una cavidad de molde 20 y una preforma 22 para formar un recipiente de tipo tarro que tiene una sección cónica superior 24, una sección de acabado 26, una sección de hombros 28, una primera sección de tope 30, una sección de pared lateral o de cilindro 32, una sección inferior 34 y una segunda sección de tope 36.

En una forma preferida de la invención, se formarán los recipientes en una plataforma integrada con una estación de moldeo por soplado. Los que se entiende por una plataforma integrada es que la preforma 22 se forma de acuerdo con las cavidades del molde de soplado. Por lo tanto, la preforma no tiene que ser recalentada a una temperatura de orientación preferida como se requiere en plataformas no integradas. Además, en plataformas no integradas, las preformas pueden aumentar en contenido de humedad con el tiempo lo que es indeseable. En consecuencia, la preforma de un sistema integrado tendrá una sola historia de calor a diferencia de una preforma que se forma, se enfría y luego se recalienta a la temperatura de orientación deseada y, por lo tanto, tiene múltiples historias de calor. En una realización preferida de la invención, una preforma tendrá un contenido de humedad de menos de aproximadamente 30 ppm.

En una realización preferida de la invención de la figura 2, la historia de calor individual de la preforma 22 será dispuesta dentro de una cavidad de moldeo por soplado 20 de una estación de soplado individual que tiene una temperatura mayor que la temperatura de transición vítrea ("Tg"), y más preferiblemente dentro del intervalo de 73°C a 250°C, más preferiblemente 150°C a 240°C, más preferiblemente de 160°C a 230°C y más preferiblemente de 160°C a 200°C y cualquier intervalo o combinación de intervalos en los mismos. Para una sola estación de moldeo por soplado, el recipiente se mantendrá en el molde de entre unos dos segundos a unos veinte segundos, más preferiblemente de alrededor de dos segundos a quince segundos, más preferiblemente de alrededor de dos segundos a aproximadamente doce segundos, más preferiblemente de cuatro segundos a doce segundos y lo más preferiblemente de aproximadamente seis segundos a aproximadamente doce segundos.

En una forma preferida de la invención, el recipiente tendrá una pared lateral que tiene espesores variables a lo largo de una dimensión axial del recipiente con partes de pared más delgadas y partes de pared más gruesas. Si bien en el molde, el fluido de refrigeración se dirige a una superficie interior de la pared lateral que puede ser un líquido o un gas, pero más preferiblemente es un gas. Los gases adecuados incluyen aire, nitrógeno y otros gases adecuados conocidos por los expertos en la técnica. En una forma más preferida de la invención, el fluido de refrigeración será air recirculado dirigido a la superficie interior del recipiente usando una varilla de soplado 40 que tiene agujeros de aire 42. El aire de recirculación será a temperatura, menos de aproximadamente 50°C y más preferiblemente dentro del intervalo de 20°C a aproximadamente 50°C y bajo una presión de 20 bar a aproximadamente 40 bar a un tiempo desde alrededor de dos segundos hasta alrededor de seis segundos. En una forma preferida de la invención, los agujeros 42 tendrán diferentes dimensiones de área para proporcionar una mayor cantidad de aire de refrigeración a las partes de pared más gruesas y menos aire de refrigeración a las partes de pared más delgadas. Dicha barra de soplado 40 se denominará como una varilla golpe sintonizado.

En una realización preferida de la invención, el molde de soplado tendrá más de dos zonas de control térmico a lo largo de una dimensión axial del molde donde la temperatura de cada zona se puede controlar de forma independiente dentro de los rangos establecidos anteriormente. En una forma preferida de la invención, las secciones de pared más delgadas se mantienen a una temperatura más elevada, de 155°C a aproximadamente 250°C, que la temperatura más baja, de aproximadamente 73°C a aproximadamente 154°C, de las secciones de pared más gruesas. Mientras que la cavidad del molde de la figura 4 muestra seis zonas de control de temperatura, la presente invención contempla proporcionar menor o mayor número de zonas incluyendo de tres a ocho zonas separadas de control de temperatura. La figura 4 muestra un ejemplo de una cavidad de molde de soplado multi-zona que tiene seis zonas que permitan mantener las temperaturas en las secciones de pared más delgadas a temperaturas más altas que en las secciones de pared más gruesas. Por ejemplo la zona 1 para formar la parte superior cónica 61 se mantendrá dentro de la gama de 73°C a aproximadamente 120°C, la zona 2 correspondiente al acabado 62 se mantendrá dentro de la gama de 160°C a 240°C, las zonas 3 y 5 que corresponden respectivamente a al hombro 64 y al talón 48 se mantendrán dentro de la gama de hasta alrededor de 150°C a aproximadamente 230°C, la zona 4 correspondiente a la sección de barril 46 se mantendrá dentro de la gama de alrededor de 190°C a aproximadamente 250°C y la zona 6 correspondiente a la parte inferior 50 se manejará dentro del intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 230°C.

De esta forma, la presente invención proporciona un proceso para formar un recipiente PET con calor fijo con estabilidad térmica mejorada incluyendo: (1) la inserción de una preforma en un molde de soplado; (2) que sopla la preforma en un recipiente que tiene una superficie interior y una superficie exterior y una pared lateral que tiene variaciones en el espesor de la pared a lo largo de una dimensión axial con porciones de pared más delgadas y más gruesas y que mantiene la botella soplada en el molde a una temperatura de alrededor de 73°C a 250°C, más preferiblemente de aproximadamente 150°C a aproximadamente 240°C, incluso más preferiblemente de aproximadamente 160°C a aproximadamente 230°C y más preferiblemente de 160°C a 200°C, o cualquier intervalo o combinación de intervalos de los mismos, durante un período de dos a veinte segundos; (3) que enfría selectivamente partes predeterminadas de la superficie interior al dirigir un flujo de fluido de refrigeración a las porciones de pared más gruesas recibiendo más fluido de refrigeración que las porciones de pared más delgadas; y retirando el recipiente del molde de soplado cuando el recipiente se ha enfriado lo suficiente para ser auto portante y además enfriando el recipiente fuera del molde. Un método preferido incluye además la formación de un recipiente que tiene diversos espesores de pared lateral a lo largo de la dimensión axial del recipiente con secciones de pared más delgadas y secciones de pared más gruesas y que mantiene en el molde de soplado la superficie exterior de las porciones de pared más delgadas a la temperatura más alta que las porciones de pared más gruesas.

Un recipiente preferido de la presente invención tendrá las siguientes propiedades físicas. El recipiente puede ser llenado con un líquido de 100°C a aproximadamente 132°C sin experimentar un cambio en el volumen de más del 3%, más preferiblemente menos del 2% y más preferiblemente menos del 1,5%. El recipiente será ópticamente transparente.

Se hicieron muestras de recipientes de acuerdo con la presente invención. Las muestras 3A y 3B eran recipientes de tipo tarro 24 de onzas y la muestra 3-C era un recipiente de tipo tarro de 45 onzas preparado a partir de resina de PET de PARASTAR 9000 vendida por Eastman Chemical Company usando una máquina de laboratorio CIB-LAB con una plataforma integrada. La sección de barril de estas muestras constituía aproximadamente el 80% de la superficie de los recipientes. Las muestras fueron sopladas a partir de una preforma a una temperatura de partida de aproximadamente 103°C a aproximadamente 115°C y que tiene una única historia de calor. El molde se hizo funcionar respectivamente para las muestras 3A, 3B, 3C a temperaturas de 180°C, 190°C y 200°C, medido en la sección de barril, durante periodos respectivamente de seis segundos, ocho segundos y doce segundos. Las muestras de recipientes PET de la técnica anterior 1A y 1B eran recipientes tipo tarro de 24 onzas en un estado limpio y sin relleno y representativos de los recipientes ya bien conocidos por los expertos en la técnica.

La figura 5 muestra una gráfica de cambio de volumen (porcentaje) frente a temperaturas de llenado en caliente para recipientes de las muestras 3A-3C de la presente invención y los de la técnica anterior. Los recipientes se midieron primero por volumen llenados hasta rebosar. Los recipientes se llenaron a continuación con aceite vegetal caliente, se dejaron reposar durante cinco minutos, se vaciaron y fueron medidos para el volumen, y el proceso de medición de volumen se repitió en seis temperaturas a discreción. Las temperaturas del aceite en el proceso de llenado en caliente fueron 104,4°C, 115,5°C, 126,6°C, 137,8°C, 148,9°C y 160°C. Los recipientes se llenaron permitiendo 12,5 mm de espacio en la cabeza. Los resultados de las pruebas de llenado en caliente se muestran en la figura 5 con muestras de recipientes de la técnica anterior 1A y 1B a los que se refiere con número de referencia 80 y muestras de recipientes de la presente invención 3A-3C respectivamente referidos con numerales 82, 84, 86.

Las muestras de los recipientes de PET de la presente invención (muestras 3-A, 3-B, 3-C) y de muestras de recipientes PET de la técnica anterior 1-A, 1-B) se sometieron a calorimetría diferencial de barrido de temperatura modulada (MDSC) y analizados en el intervalo de temperatura de 0°C a 325°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Las muestras se mantuvieron en una atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de 50 ml/min. Los resultados de los datos de MDSC se muestran en las siguientes figuras (Figura 6, Muestra 3-A, Figura 7, Muestra 3-B, Figura 8, Muestra 3-C, Figura 9, Muestra 1-A y figura 10, Muestra 1-B). La información se resume a continuación en las Tablas 1 y 2.

Los datos de la Tabla 1 muestran que los recipientes de PET de la presente invención tienen una primera temperatura de transición vítrea endotérmica 100 (figuras 6-8.) y una segunda temperatura de transición endotérmica 102 sustancialmente mayor que la primera temperatura de transición vítrea endotérmica. En una realización preferida de la invención, la segunda transición endotérmica será al menos de aproximadamente 20°C más alta que la primera temperatura de transición vítrea endotérmica, más preferiblemente al menos de aproximadamente 30°C más alta, incluso más preferiblemente al menos de aproximadamente 40°C más alta y más preferiblemente al menos de aproximadamente 50°C más alta. En otra realización preferente de la invención, la segunda transición endotérmica será a una temperatura de aproximadamente 120°C a aproximadamente 180°C, incluso más preferiblemente de aproximadamente 130°C a aproximadamente 170°C y más preferiblemente de aproximadamente 135°C a aproximadamente 165°C.

Los datos también muestran el cambio en la capacidad calorífica de la temperatura de transición vítrea para las muestras de los recipientes tomados de la sección de barril del recipiente (que constituye el 80% del área de

superficie del recipiente) de la presente invención es menor que aproximadamente 0,10 J/g°C (figura 17). También es posible no haya endoterma a temperaturas de 70°C a aproximadamente 100°C. En otra forma preferida de la invención, el gráfico de DSC no tendrá ningún efecto exotérmico de cristalización fría de 115°C a 150°C.

- 5 Los datos muestran también la entalpía de la segunda transición endotérmica para las muestras del recipiente de la presente invención que es mayor que aproximadamente 0,50 J/g, más preferiblemente mayor que aproximadamente 1,00 J/g, aún más preferiblemente mayor que aproximadamente 1,50 J/g y lo más preferiblemente mayor de aproximadamente 2,00 J/g.
- 10 Ninguna de las muestras de recipientes PET de la técnica anterior sometidos a prueba mostró una segunda transición endotérmica en sus parcelas MDSC.

TABLA 1. Temperaturas de transición vítrea de las muestras de botellas de PET.

15

DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA	ESPÉCIMEN #	Temperatura de transición vítrea, en °C	
		1°	2°
Muestra # 1-A (24 onzas)	1	83,8	
	2	93,3	
	Promedio	88,6	
Muestra # 1-B (24 onzas)	1	86,0	
	2	95,5	
	Promedio	90,8	
Muestra # 3-A (24 onzas)	1	91,6	149,0
	2	101,5	133,9
	Promedio	96,6	141,5
Muestra # 3-B (24 onzas)	1	89,0	160,9
	2	90,1	163,7
	Promedio	89,6	162,3
Muestra # 3-C (24 onzas)	1	90,6	171,3
	2	104,6	165,9
	Promedio	97,6	168,6

TABLA 2. Datos de fusión y cristalización de las botellas de PET.

20

DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA	ESPÉCIMEN #	Temp. inicio (°C)	Temp. final (°C)	Temp. pico (°C)	Hm 140°C a 275°C (J/g)	Hc 140°C a 275°C (J/g)	Hm-Hc (J/g)	Cristalinidad %
Muestra # 1-A (24 onzas)	1	237,7	258,7	249,3	58,0	19,7	38,3	27,4
	2	238,5	255,9	249,9	82,2	36,8	45,4	32,4
	Promedio	238,1	257,3	249,6	70,1	28,3	41,9	29,9
Muestra # 1-B (24 onzas)	1	235,7	259,3	233,1	61,0	18,0	43	30,7
	2	234,6	258,3	252,1	62,3	20,3	42	30
	Promedio	235,2	258,8	252,6	61,7	19,2	42,5	30,4
Muestra # 3-A (24 onzas) "Calor"	1	232,5	253,3	246,9	67,6	34,4	33,2	23,7
	2	231,4	255,2	245,3	74,1	38,0	36,1	25,8
	Promedio	232,0	255,3	246,1	70,9	36,2	34,7	24,8
Muestra # 3-B (24 onzas)	1	228,4	253,4	246,7	84,3	42,6	41,7	29,8
	2	224,1	253,5	246	62,0	26,5	35,5	25,4

ES 2 541 840 T3

DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA	ESPECÍMEN #	Temp. inicio (°C)	Temp. final (°C)	Temp. pico (°C)	Hm 140°C a 275°C (J/g)	Hc 140°C a 275°C (J/g)	Hm-Hc (J/g)	Cristalinidad %
"Calor"	Promedio	226,3	253,5	246,4	73,2	34,55	38,6	27,6
Muestra # 3-C (45 onzas)	1	233,3	258,1	251,6	65,7	237,7	42	30,0
	2	234,7	258,1	250,6	87,7	37,1	50,6	36,0
	Promedio	234,0	258,1	251,1	76,7	30,4	46,3	33

Las muestras de los recipientes PET de la técnica anterior y los recipientes de la presente invención se sometieron a análisis de difracción de rayos X. Pequeñas secciones fueron cortadas de cada muestra y se alisaron a mano. Cada muestra se cargó en un soporte de fondo cero y entonces se colocó en un difractómetro Panalytical X'Pert Pro MPD usando radiación Cu a 54KV/40mA. Las exploraciones se ejecutaron en el rango de 10° a 70° con un tamaño de etapa de 0,0158° y un tiempo de recuento de 250 segundos por etapa. Las figura 11 a 15 muestran respectivamente los patrones de difracción para las Muestras 1-A, 1 - B, 3-A, 3-B y 3-C. Los picos 1, 3, 4 y 5 son atribuibles a la fase cristalina y el pico 2 es atribuible a la fase amorfa. Los picos cristalinos tienen anchuras medias en el rango de 0,1° a 3° y los picos amorfos tienen anchuras medias cerca de 10.

El cristalino y los picos amorfos mostrados en las figuras 11-15 fueron separados y registrados para cada muestra en la Tabla 3. En particular, los datos muestran un mayor número de picos cristalinos en las muestras de recipientes de la presente invención en comparación con las muestras de recipientes de la técnica anterior. Además, hay un cambio en la posición del pico como se muestra en la figura 16 y en las Tablas 4A y 4B a continuación.

Tabla 3. % de cristalinidad en las muestras de botellas PET.

	Número de picos cristalinos	PET cristalino	PET amorfo
#1-A	4	30,9%	69,1%
#1-B	4	31,4%	68,6%
#3-A	6	21,3%	78,7%
#3-B	6	23,6%	76,4%
#-C	6	19,7%	80,3%

Tabla 4A. Posiciones máximas (pico) DRX – Técnica anterior.

	Posiciones pico (°)			
	#1	#3	#4	#5
#1-B	13,03°	25,54°	40,19°	53,03°
#1-A	12,84°	25,43°	46,13°	53,17°

Tabla 4B. Posiciones máximas (picos) DRX (°) de las muestras de recipientes de la presente invención

Muestra #	#1	#2	#3	#5	#6	#7	#8
#3-A	12,90°	17,44°	22,5°	25,76°	42,25°	46,63°	53,26°
#3-B	12,99°	17,44°	22,5°	25,94°	42,25°	46,70°	53,38°
#3-C	12,90°	17,44°	22,5°	25,64°	42,25°	46,49°	53,23°

En una realización preferente de la invención, los picos de XRD de la presente invención mostrarán al menos cinco picos cristalinos e incluso más preferiblemente al menos seis picos cristalinos (figuras 11-13). Los picos cristalinos 110 pueden distinguirse de los picos amorfos 112 por la forma relativa de los picos con los picos cristalinos al ser

altos y estrechos y los picos amorfos siendo redondeados y cortos. Típicamente un pico cristalino tendrá un FWHM de aproximadamente 1,5° a aproximadamente 3° y un pico amorfo tendrá un FWHM de aproximadamente 9° a unos 10°. El término FWHM se refiere a la amplitud de un pico difracción a la mitad de la intensidad máxima en radianes. Dos picos cristalinos o puntos de inflexión observados en planos de XRD de las muestras del recipiente de la presente invención, pero que no se encontraron en las muestras de recipientes de la técnica anterior se hallaron en valores nominales de 17,44° y 42,25°.

Además, tal y como se muestra en la figura 16, las posiciones del pico XRD de la presente invención se desplazan de aquellas que aparecen en las muestras de la técnica anterior. Mientras que las variaciones entre las series 1 de las muestras de la técnica anterior y las de la serie 3 de la presente invención pueden no parecer grandes, en realidad van mucho más allá de los típicos errores experimentales. De particular interés es el hecho de que algunos picos son fijos, mientras que otros se desplazan en 0,5° ó más. El error experimental más común habría causado que todos los picos cambiaran en la misma cantidad. Dado que este no es el caso aquí, el error experimental se puede descartar como la causa del cambio. Los datos de XRD indican una diferencia en la fase cristalina entre las muestras de recipientes de la técnica anterior y los de la presente invención.

Como se muestra en las Tablas 3 y 5, los recipientes de la presente invención tendrán una combinación de baja cristalinidad y alta densidad. En una realización preferente de la invención, la cristalinidad del recipiente será de aproximadamente 30%, más preferiblemente menos de aproximadamente 28%, incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 25%. En otra realización preferida de la invención, la cristalinidad será de aproximadamente 30% a aproximadamente 15%, más preferiblemente de 28% a aproximadamente 18% y lo más preferiblemente de aproximadamente 25% a aproximadamente 18%. En una realización preferente de la presente invención, la densidad será mayor que aproximadamente 1,370 g/cc y más preferiblemente mayor que aproximadamente 1,375 g/cc. La densidad de las muestras de los recipientes de la técnica anterior y los de la presente invención se midieron y los resultados se exponen en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5. Resultados de los análisis de densidad de las muestras de botellas de PET

DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA	ESPÉCIMEN #	Densidad (g/cc)
Muestra # 1-A (24 onzas)	1	1,36
	2	1,37
	Promedio	1,37
Muestra # 1-B (24 onzas)	1	1,36
	2	1,37
	Promedio	1,37
Muestra # 3-A (24 onzas) "Calor"	1	1,38
	2	1,38
	Promedio	1,38
Muestra # 3-B (24 onzas) "Calor"	1	1,38
	2	1,38
	Promedio	1,38
Muestra # 3-C (45 onzas)	1	1,38
	2	1,38
	Promedio	1,38

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un recipiente PET moldeado por un conjunto de soplado con calor que tiene establecidas propiedades térmicas mejoradas, y una primera temperatura de transición vítrea de Tg_1 y una segunda temperatura Tg_2 de transición endotérmica sustancialmente mayor caracterizado porque Tg_1 y Tg_2 corresponden a aproximadamente:
- $Tg_1 = 96,6^{\circ}\text{C}$ y $Tg_2 = 141,5^{\circ}\text{C}$; ó
- 10 $Tg_1 = 89,6^{\circ}\text{C}$ y $Tg_2 = 162,3^{\circ}\text{C}$; ó
- $Tg_1 = 97,6^{\circ}\text{C}$ y $Tg_2 = 168,6^{\circ}\text{C}$.
- 15 2. El recipiente de la reivindicación 1 en el que el cambio de la capacidad calorífica a la temperatura de transición vítrea es inferior a aproximadamente $0,10 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$.
3. El recipiente de la reivindicación 1 en el que la entalpía de la segunda temperatura de transición endotérmica es mayor que aproximadamente $2,0 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$.

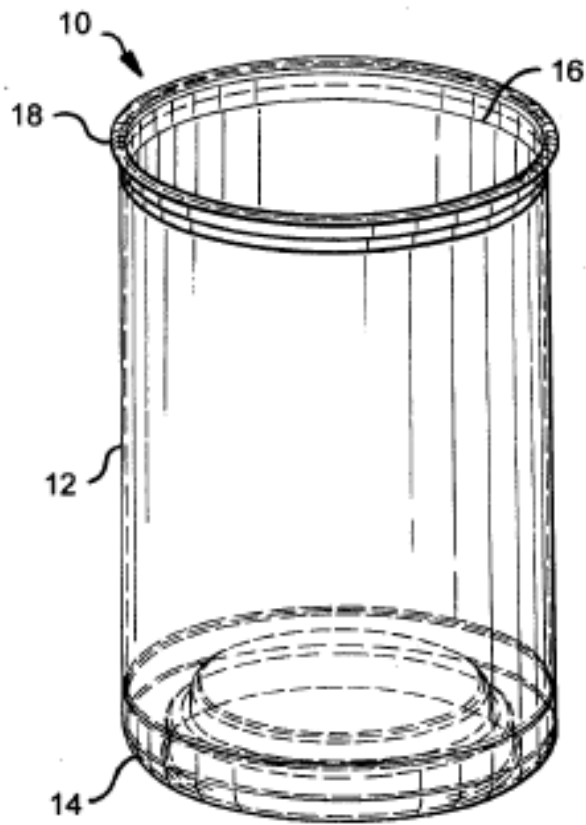
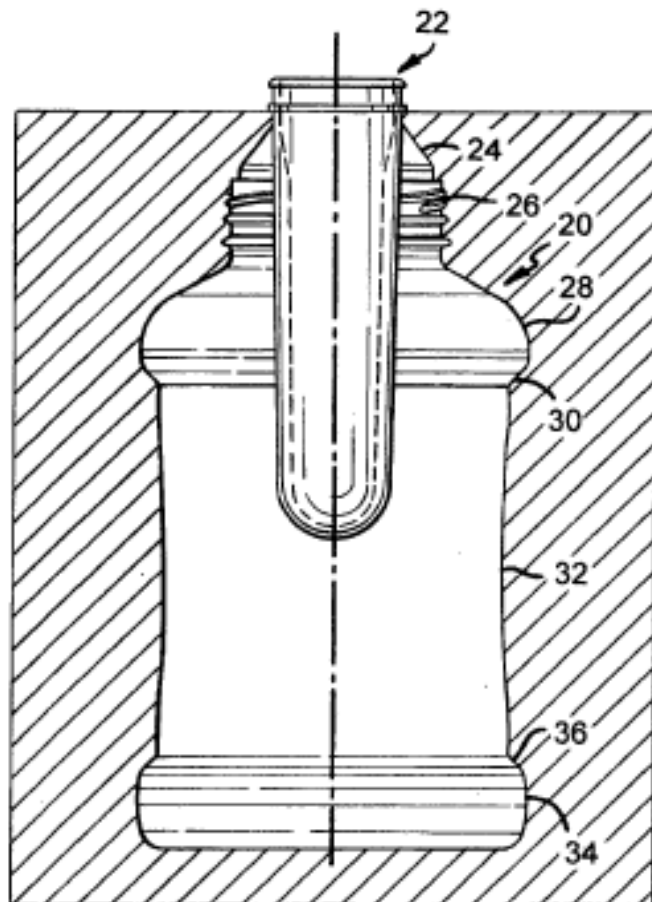


FIG. 1

FIG. 2



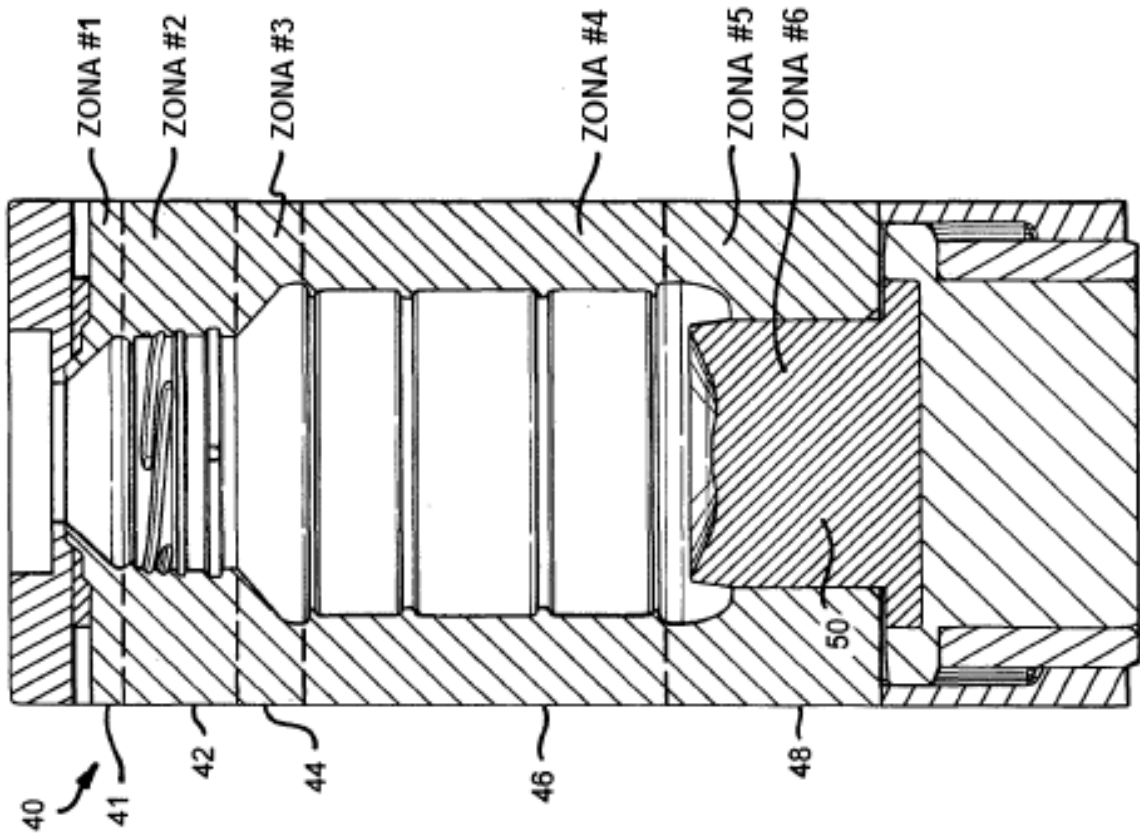


FIG. 4

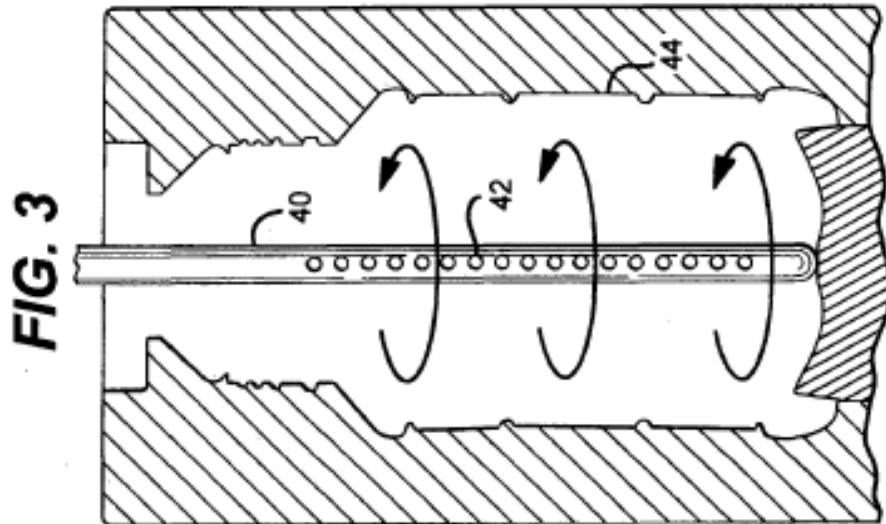


FIG. 3

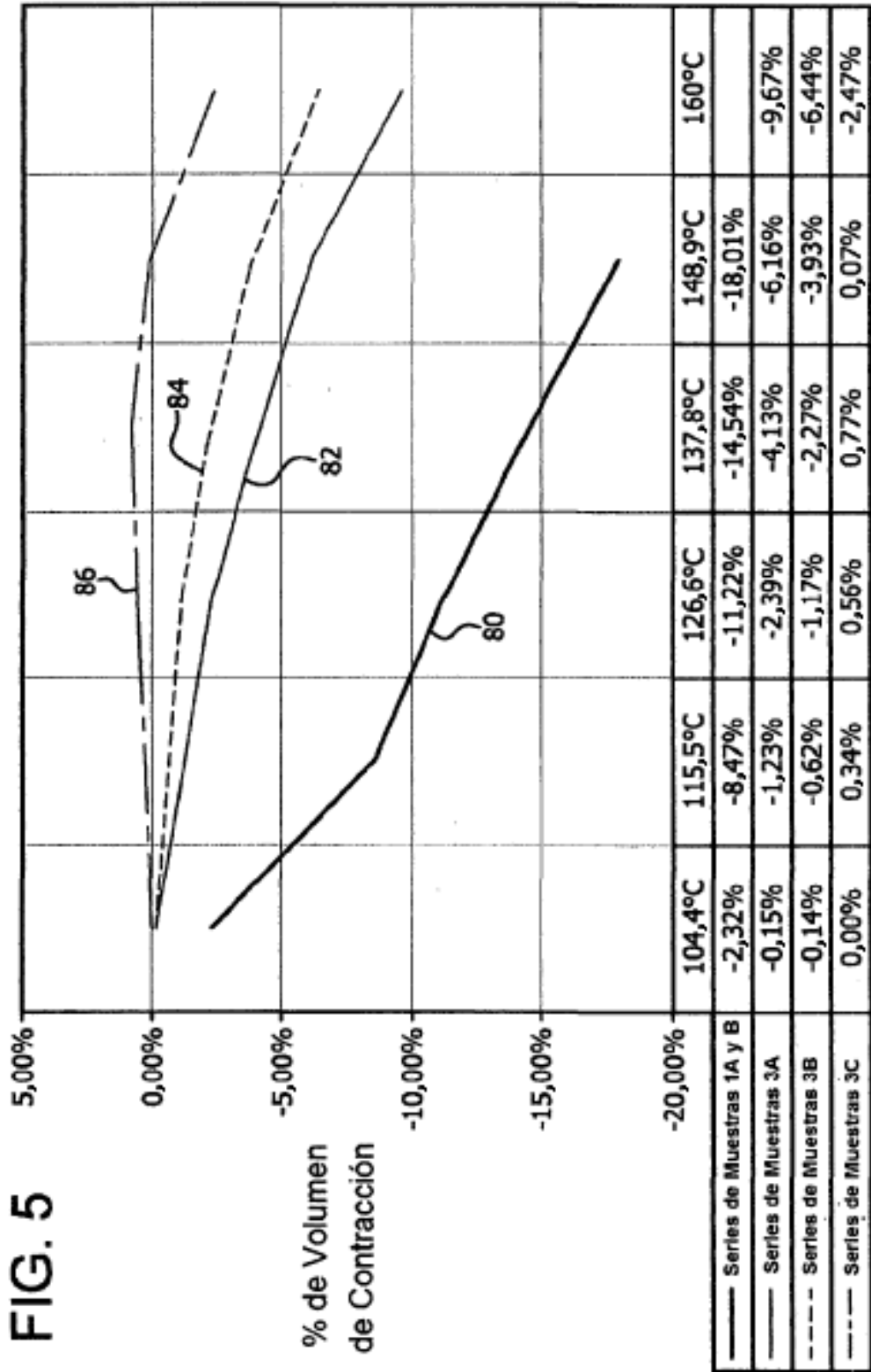


FIG. 6

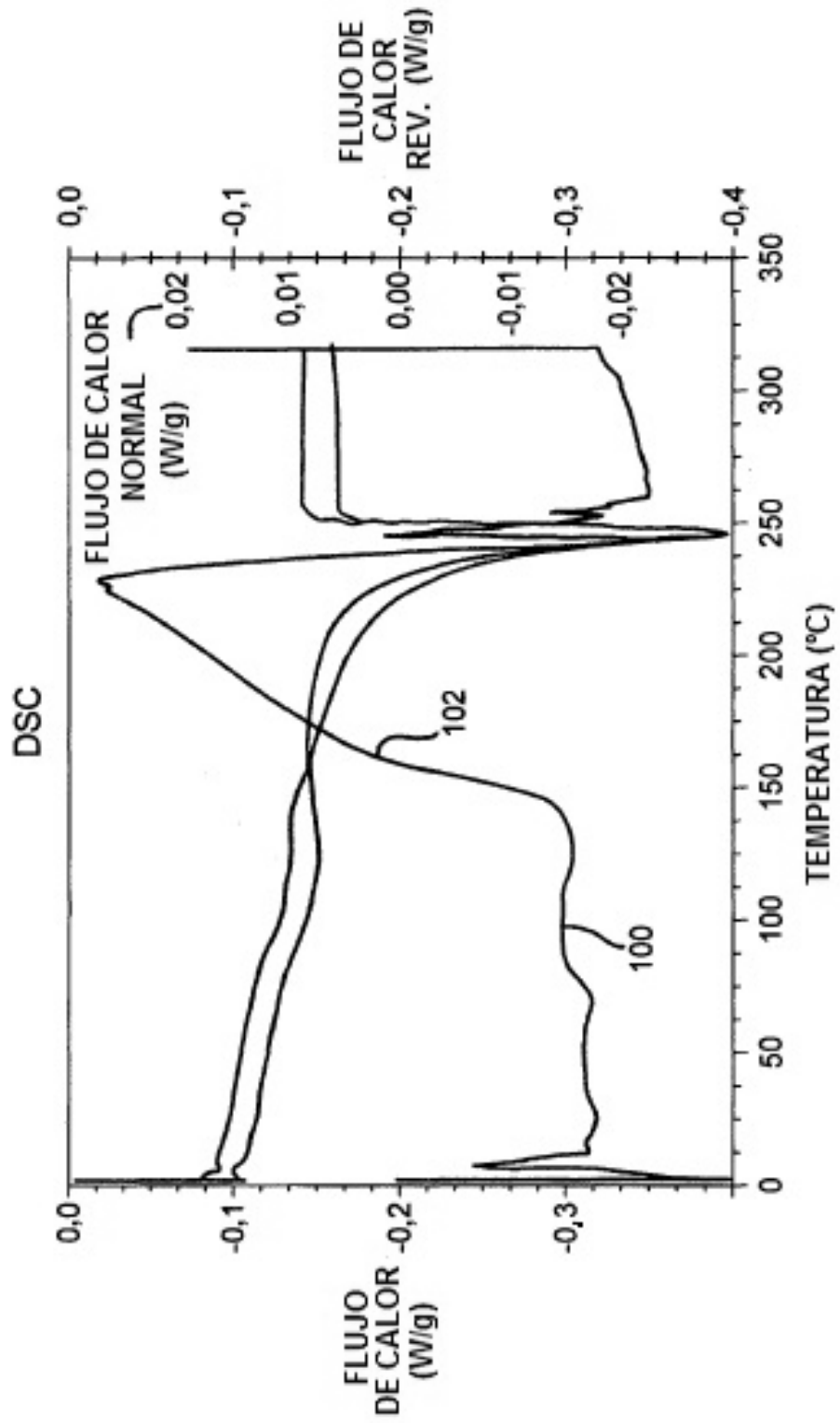


FIG. 7

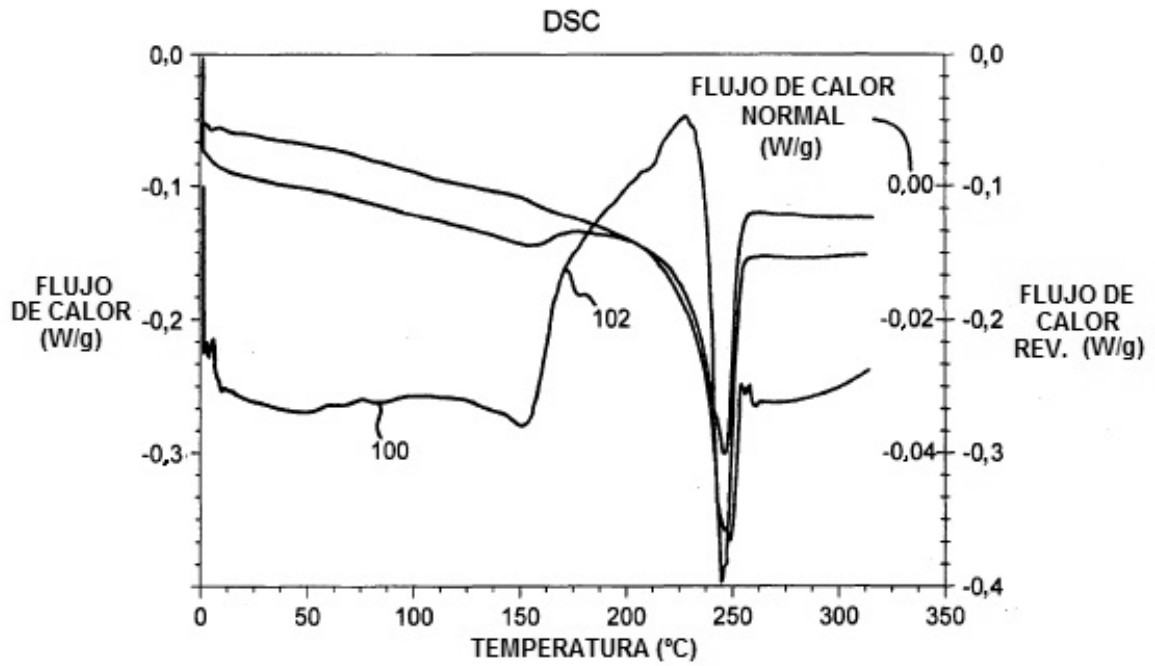


FIG. 8

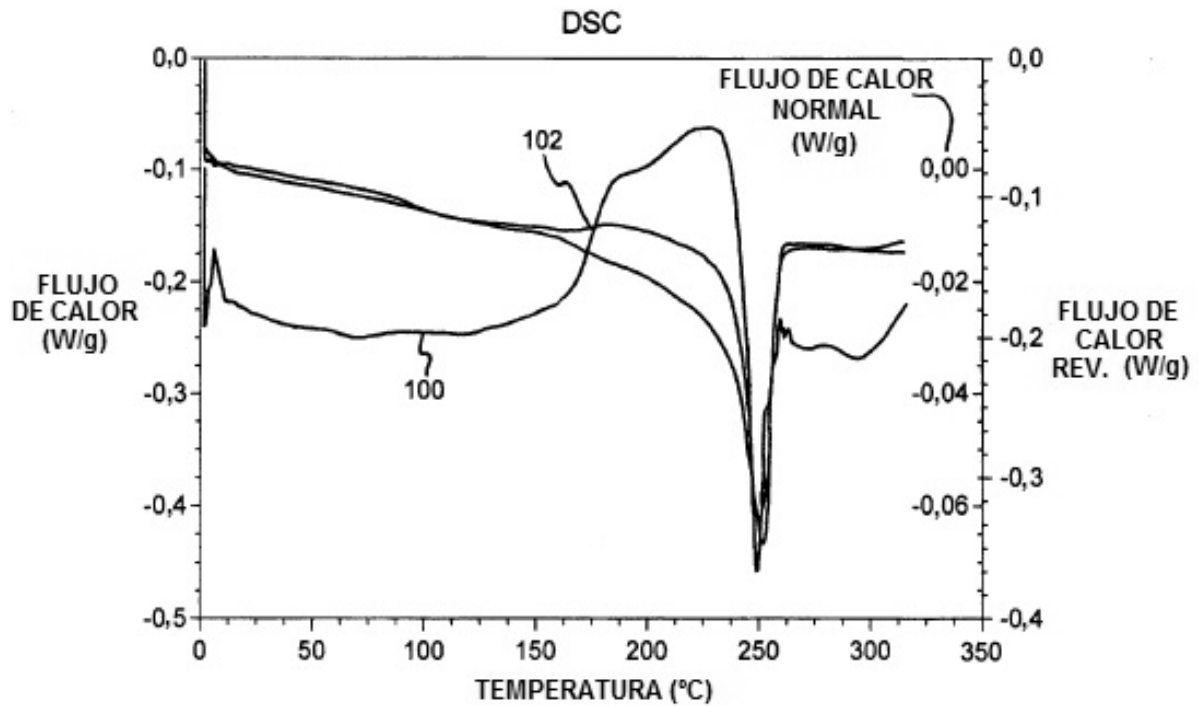


FIG. 9

DSC

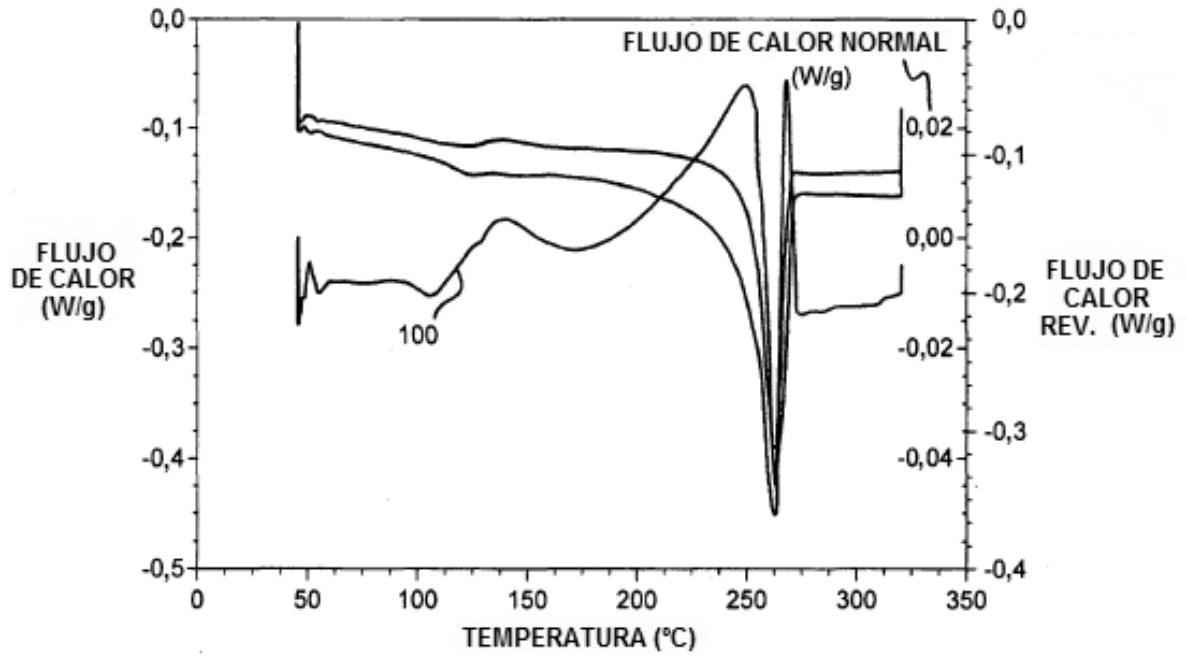


FIG. 10

DSC

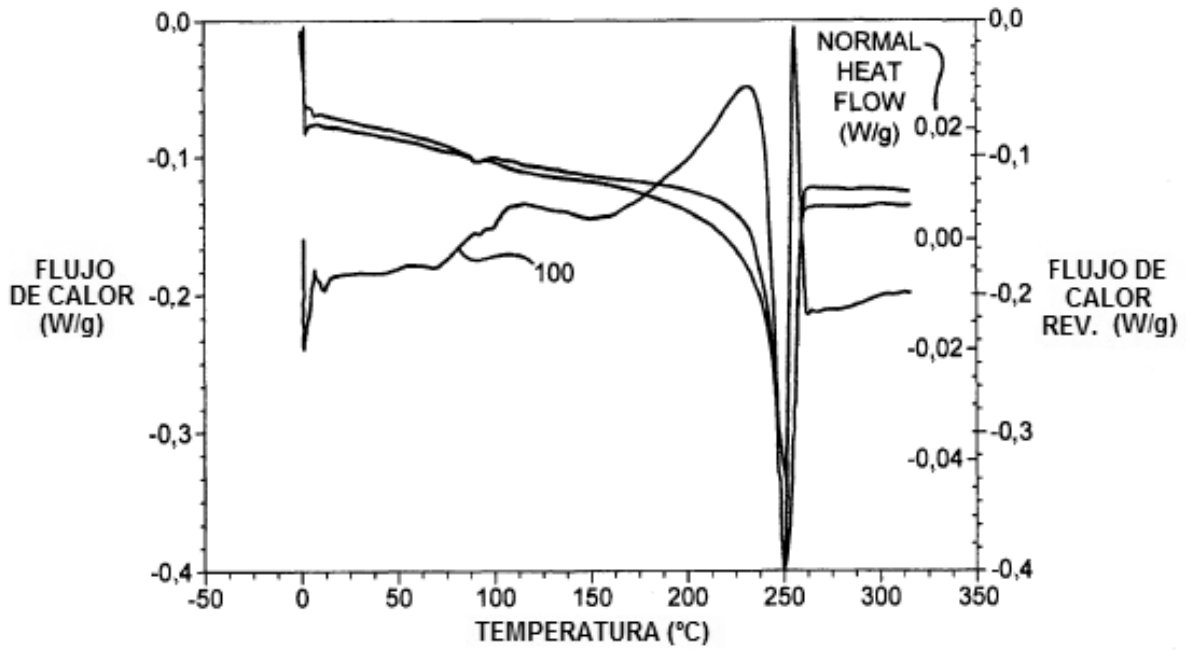


FIG. 11

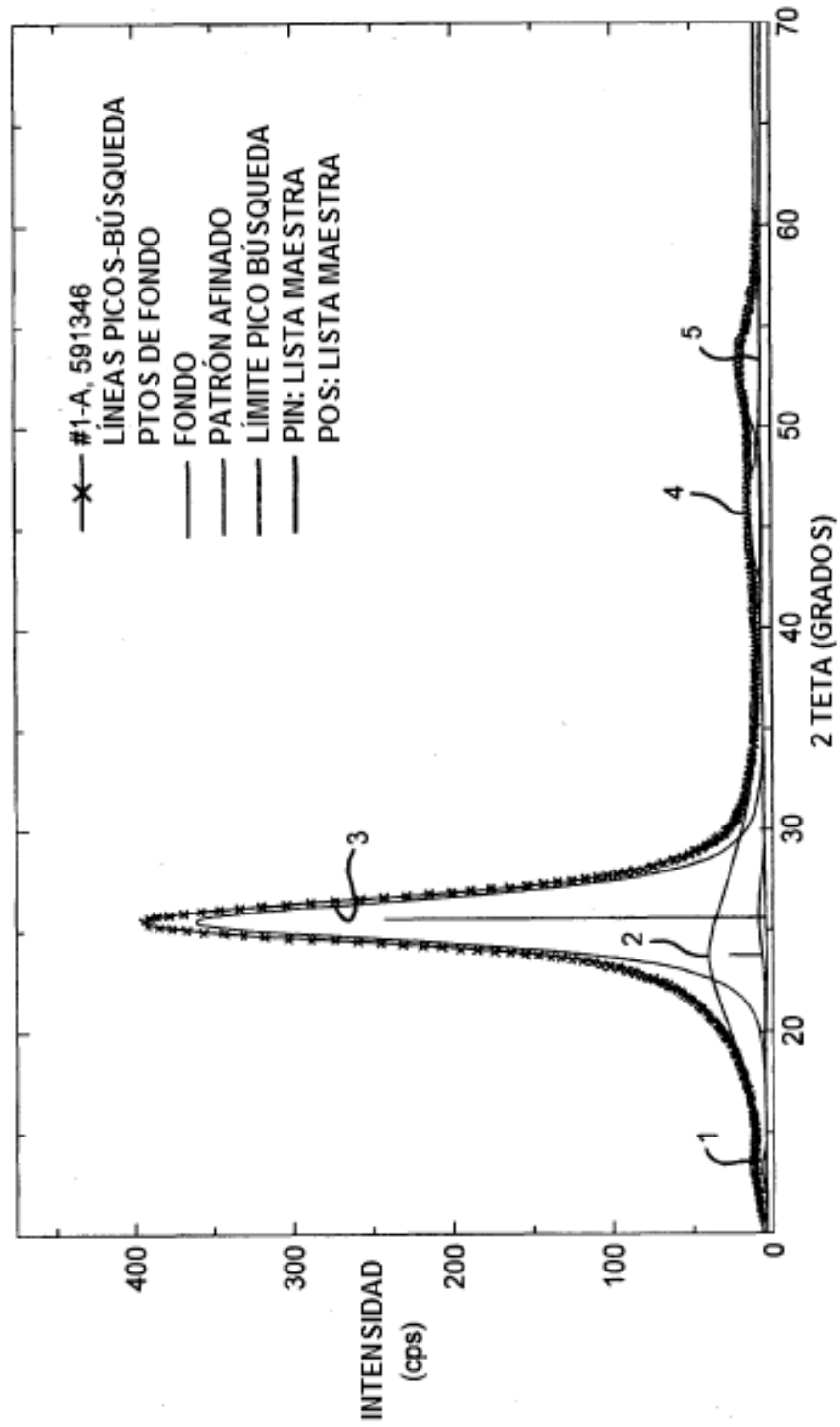


FIG. 12

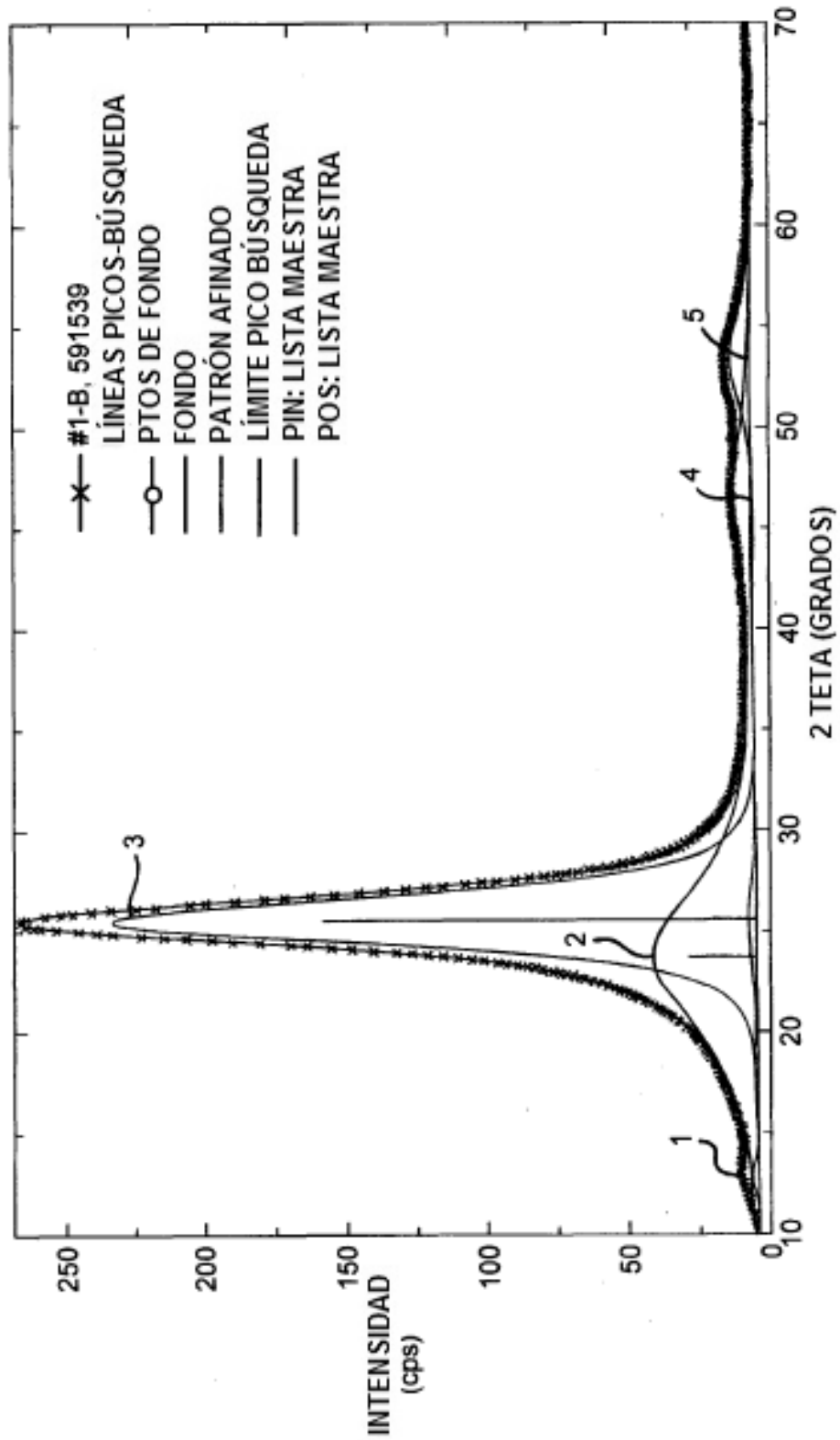


FIG. 13

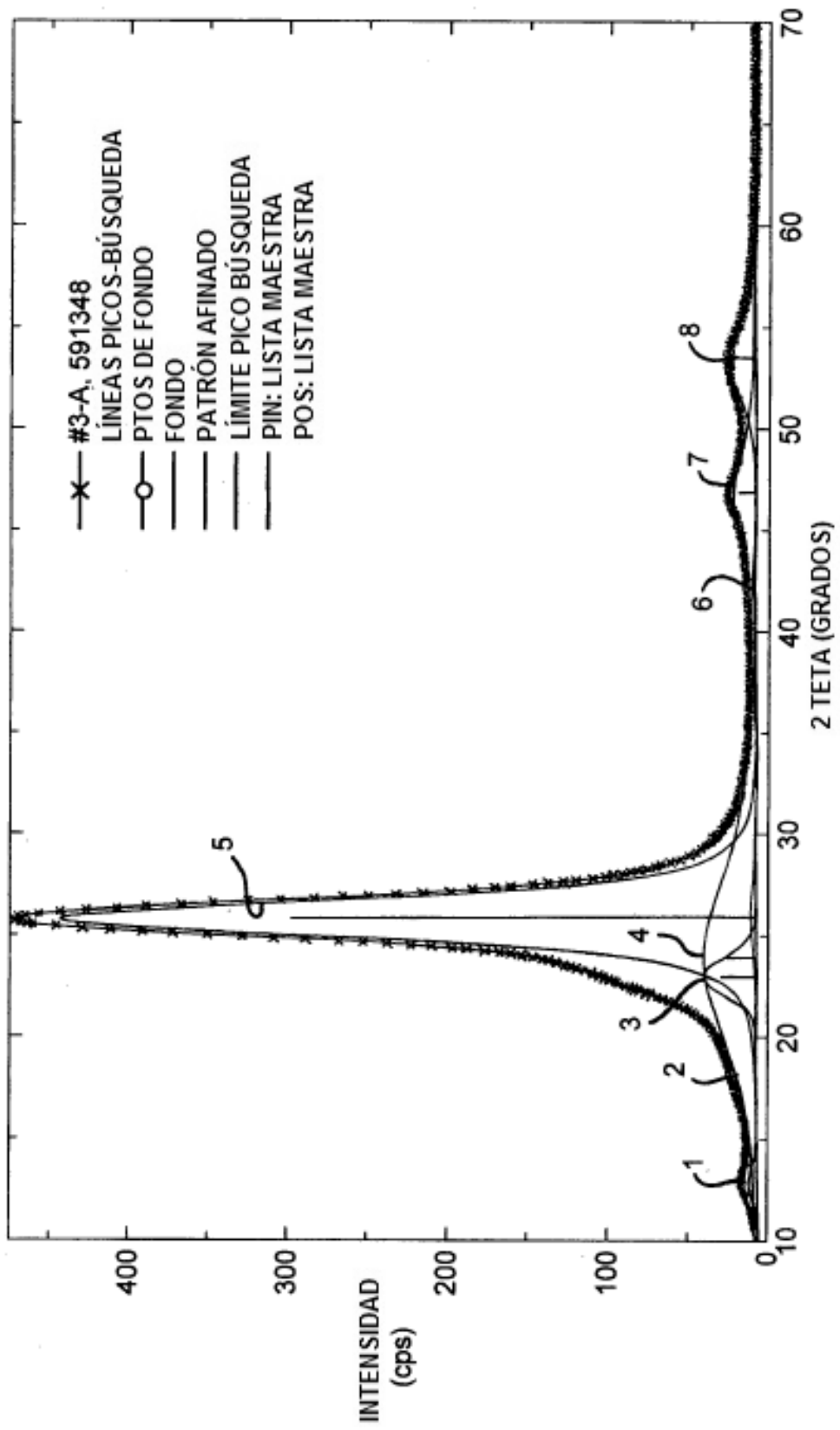


FIG. 14

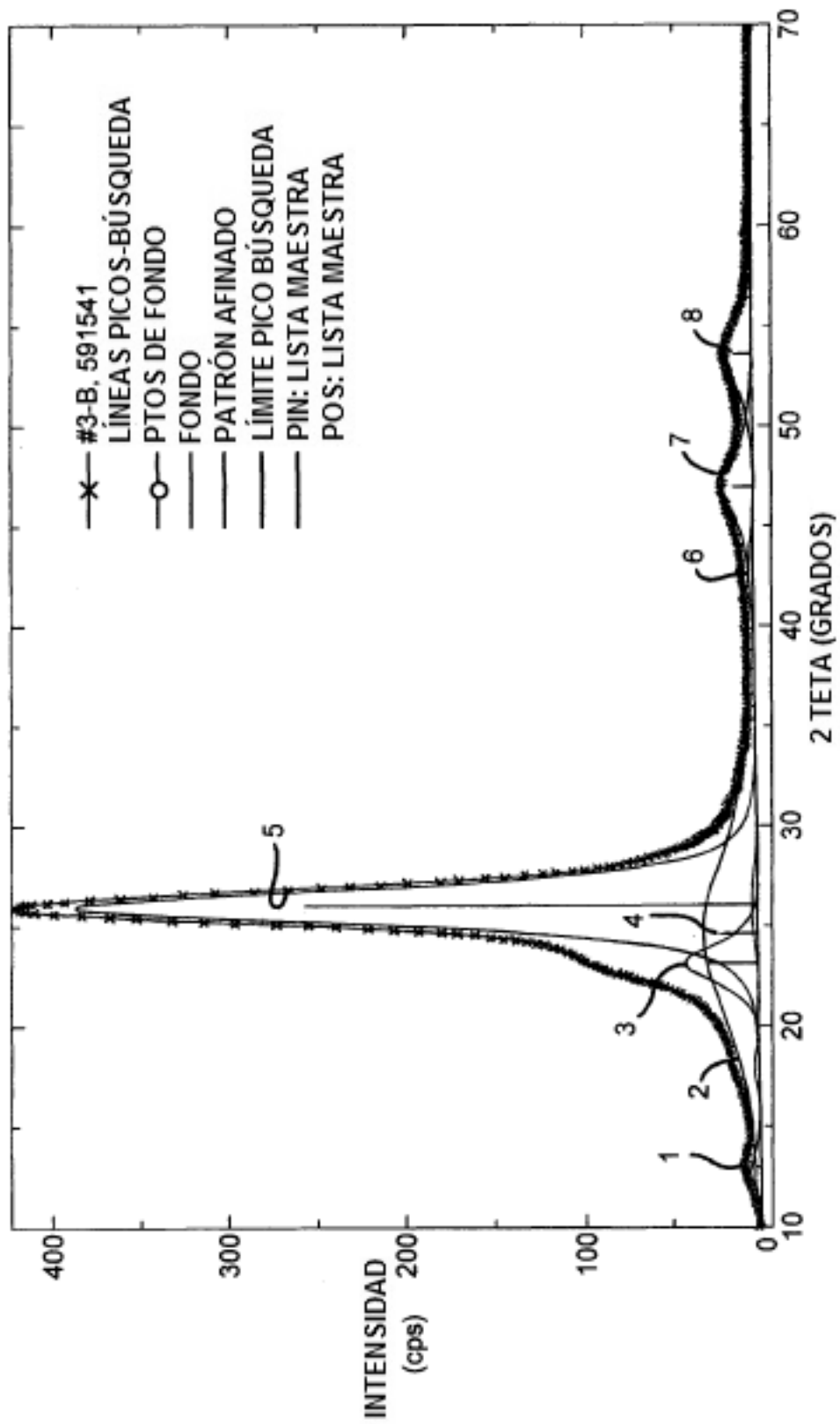
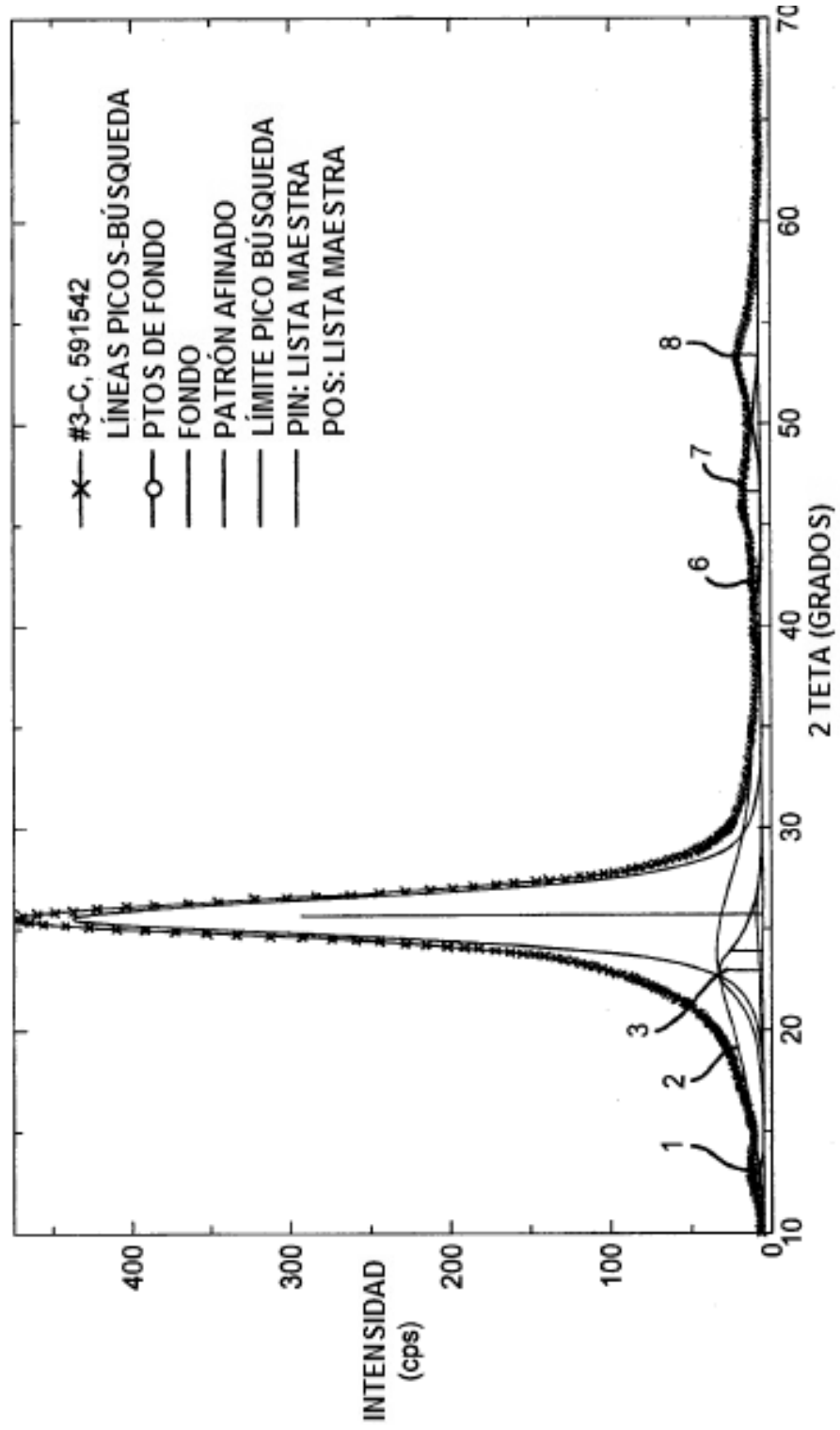


FIG. 15



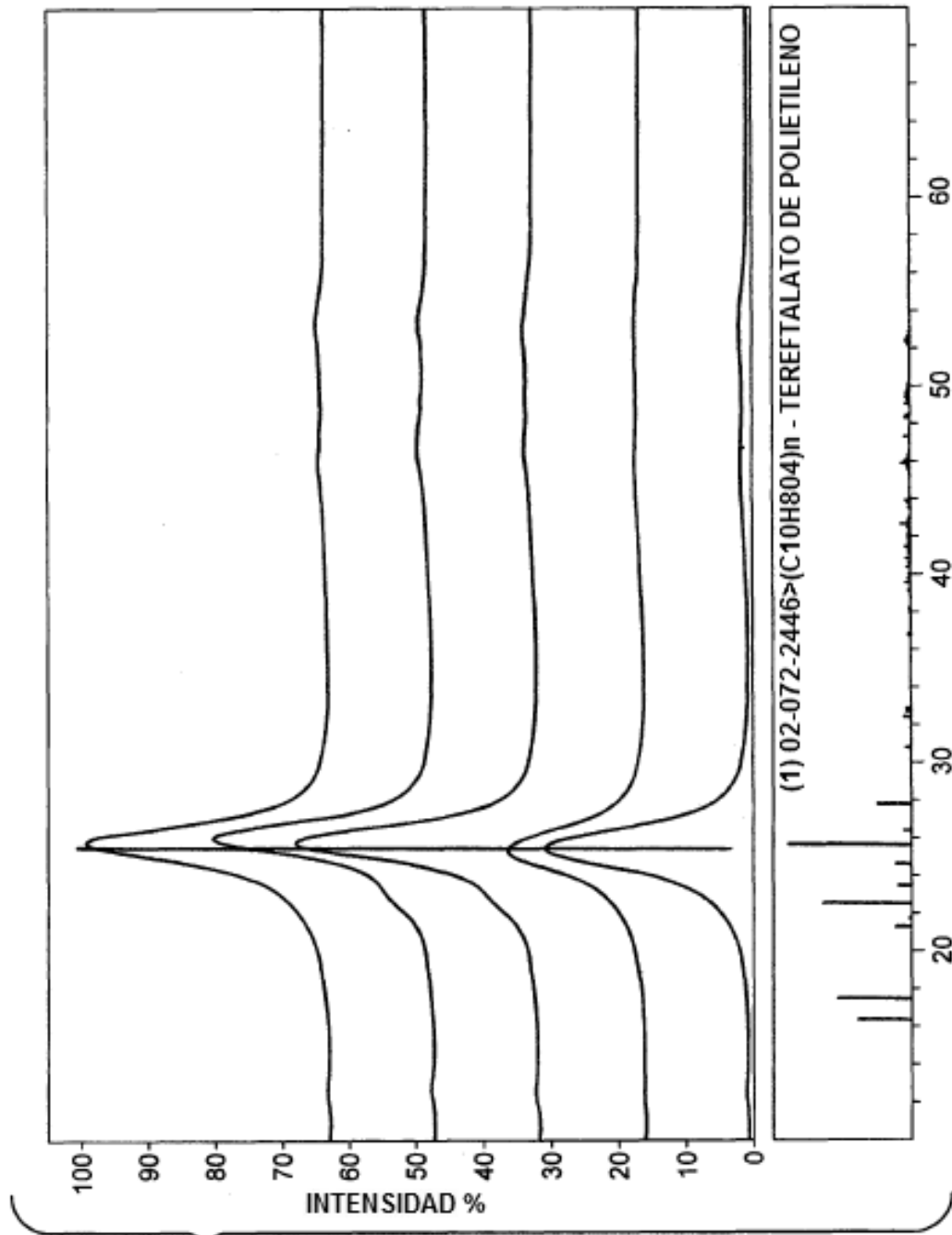


FIG. 16

FIG. 17

