

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 146**

51 Int. Cl.:

B65D 1/02 (2006.01)

B29C 49/64 (2006.01)

B29C 70/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2011 PCT/US2011/065118**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12083002**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011 E 11805341 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2663498**

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

30 Prioridad:

30.09.2011 US 201113250189
17.12.2010 US 201061424558 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2017

73 Titular/es:

GRAHAM PACKAGING PET TECHNOLOGIES INC.
(100.0%)
700 Indian Springs Drive
Lancaster, PA 17601 , US

72 Inventor/es:

SILVERS, KERRY, W.;
SCHNEIDER, MARK, D.;
BOBROV, SERGEY, B. y
EVINS, SAMUEL, E.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 626 146 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 de PET con propiedades térmicas mejoradas

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo Técnico de la Invención

10 La presente invención se refiere a recipientes de plástico de acuerdo con la reivindicación 1 que tienen propiedades térmicas mejoradas que les permite ser utilizados en aplicaciones en las que el contenido es un fluido, o pasta, o sólido, o combinación de tales, y comprende solutos a base de agua o agua que se calientan hasta el punto de ebullición de un líquido, o aceite, o recetas a base de aceite que se calienta hasta 121°C (250°F). La presente invención también se refiere a recipientes de acuerdo con la reivindicación 1 que tienen propiedades térmicas mejoradas que les permite ser usados hasta 132°C (270°F) en aplicaciones donde un recipiente lleno es expuesto a procesos de esterilización, pasteurización o esterilización en retorta.

Antecedentes de la Técnica

20 Los procedimientos de moldeo por soplado para formar recipientes de PET son bien conocidos en la técnica. Los recipientes de plástico PET han reemplazado o proporcionado una alternativa a los recipientes de vidrio para muchas aplicaciones. Sin embargo, pocos productos alimenticios que deben ser procesados usando pasteurización o esterilización en retorta están disponibles en recipientes de plástico. Los procedimientos de pasteurización y esterilización en retorta se usan frecuentemente para esterilizar productos alimenticios sólidos o semisólidos, por ejemplo, pepinillos y chucrut. Los productos pueden ser envasados en el recipiente junto con un líquido a una temperatura inferior a 82°C (180°F) y sellados y tapados, o el producto puede colocarse en el recipiente que luego se llena con líquido, que puede haberse calentado previamente, y el contenido completo del recipiente sellado y tapado se calienta subsiguientemente a una temperatura más alta. Como se usa en el presente documento, la pasteurización de "alta temperatura" y la esterilización en retorta son procedimientos de esterilización en los que el producto se expone a temperaturas superiores a aproximadamente 80°C.

30 La pasteurización y la esterilización en retorta difieren del proceso de llenado en caliente al incluir el calentamiento del recipiente lleno a una temperatura especificada, típicamente superior a 93°C (200°F), hasta que el contenido del recipiente lleno alcance una temperatura especificada, por ejemplo, 80°C (175°F), durante un periodo de tiempo predeterminado. Es decir, la temperatura externa del recipiente lleno en caliente puede ser mayor que 93°C de modo que la temperatura interna de un producto sólido o semisólido alcance aproximadamente 80°C. Los procesos de esterilización en retorta también implican aplicar sobrepresión al recipiente. Los rigores de tal procesamiento presentan desafíos significativos para el uso de recipientes de plástico, incluyendo recipientes diseñados para su uso en procesamiento de relleno en caliente. Por ejemplo, durante un proceso de esterilización en retorta, cuando un recipiente de plástico se somete a temperaturas y presiones relativamente altas, la forma del recipiente de plástico se distorsionará. Al enfriar, el recipiente de plástico retiene generalmente esta forma distorsionada o al menos no vuelve a su forma de previa a la esterilización en retorta.

45 Los esfuerzos de la técnica anterior para aumentar el rendimiento térmico de los recipientes de PET se han centrado en aumentar los niveles de cristalinidad del PET. El PET es un polímero cristalizante que significa que su cristalinidad puede manipularse mediante el proceso de formación de artículos a partir del PET. Estos esfuerzos han sido exitosos hasta el punto de formar receptores de PET capaces de soportar temperaturas de hasta 97°C (207°F) pero no mucho más allá.

50 Un modelo de dos fases de la morfología del PET establece que las moléculas de PET pueden existir en dos fases: una fase amorfa y una fase cristalina. La fase amorfa se ha descrito a nivel molecular como una formación esporádica o caótica que es la falta de orden. En un estado sólido, el movimiento de la molécula pertenece a la fase amorfa está restringido a vibraciones y rotaciones de rango muy corto que también se caracteriza por un nivel de energía requerido para lograr transformación de forma después de que la energía distinta es suministrada. En el estado fundido hay considerable movimiento segmentario que surge de la rotación alrededor de los enlaces químicos. En la fase cristalina, las cadenas poliméricas se disponen en la alineación ordenada con mayor capacidad, en cuanto a energía. Las porciones cristalinas de las moléculas de PET pueden extenderse recta en una dirección y luego doblarse hacia atrás y hacia delante varias veces para formar una estructura plegada. Numerosas de tales estructuras plegadas pueden apilarse para formar estructuras más complejas conocidas como laminillas. Más cristalizadas, las láminas pueden formar glóbulos con una capacidad energética aún mayor, pero a costa de ser completamente opaca.

60 También se ha propuesto un modelo trifásico de PET para explicar las deficiencias observadas en el modelo de dos fases. El modelo de tres fases incluye una (1) fase cristalina, (2) una fase amorfa rígida, y (3) una fase amorfa móvil. Un artículo que describe el modelo trifásico es "Vitrificación y desvitrificación de la fracción amorfa rígida en poli

(tereftalato de etileno)" de María Cristina Righetti y María Laura Di Lorenzo publicada en e-polymers.org en 2009, cuya descripción se incorpora aquí en su totalidad.

Tres métodos comúnmente conocidos para aumentar la fracción cristalina de PET incluyen cristalización en reposo, cristalización inducida por deformación y una combinación de los mismos. La cristalización en reposo requiere exponer un artículo de PET amorfo para calentar por encima de la temperatura de transición vítrea de PET (70°C o 158°F) a la velocidad de calentamiento muy lenta para impartir movilidad a las cadenas de polímero, lo que les permite reorganizarse en una morfología cristalina. Esto también se conoce como "cristalización en frío". La cristalización inducida por la deformación requiere el estiramiento del PET bajo relaciones adecuadas de calor y extensión para orientar las moléculas de PET en una matriz organizada. Un ejemplo de cristalización inducida por deformación es cuando una preforma (un artículo con forma de tubo de ensayo) es soplada en un molde de mayor volumen para provocar el estiramiento de la preforma en una sola dirección o en múltiples direcciones. Los artículos con cristalinidad inducida por deformación pueden ser expuestos al calor en un proceso conocido como termo endurecimiento o recocido térmico para provocar una relajación en la cristalinidad inducida por estrés para aumentar las propiedades térmicas del artículo final. La técnica anterior describe que la orientación de las cadenas de polímero crea una condición en donde la formación de cristales es cinéticamente favorable a la aplicación de energía térmica. Esta afirmación sólo es aplicable a un caso en donde un artículo caliente, por ejemplo, pierda su transparencia como resultado del desarrollo de láminas y glóbulos inducidos por calor.

Los esfuerzos de la técnica anterior para aumentar el rendimiento térmico de los recipientes de PET se han centrado en aumentar los niveles de cristalinidad del PET. El PET es un polímero cristalizante que significa que su cristalinidad puede manipularse mediante el proceso de formación de artículos a partir del PET. Estos esfuerzos han sido exitosos hasta el punto de formar recipientes de PET capaces de soportar temperaturas de hasta 97°C (207°F) pero no mucho más allá. A continuación, se resumen estos esfuerzos.

Las Patentes de Estados Unidos Nos. 4,476,170; 4,512,948; 4,522,779; 4,535,025; 4,603,066; 4,713,270; 4,839,127 y 4,891,178 de Jabarin ("las patentes de Jabarin") describen sistemas de molde único para formar recipientes de PET. Las patentes de Jabarin describen usar temperaturas de molde de hasta 250°C (482°F) para formar recipientes que tienen cristalinidad de hasta 60%. La eliminación de los recipientes terminados de tales moldes sin la contracción de los recipientes requiere bajar la temperatura del molde hasta un punto en donde los recipientes son autosuficientes y pueden ser retirados o aplicando presión interna al recipiente cuando se retira el recipiente hasta que el recipiente se enfría hasta una temperatura donde el recipiente es autosostenible. Ninguna de estas técnicas era comercialmente factible, sin embargo, porque la primera técnica requeriría tiempos de ciclo extremadamente largos y la segunda sería difícil de controlar en aplicaciones comerciales.

Las Patentes de Estados Unidos números 5,562,960 y 5,501,590 describen sistemas de dos moldes para formar recipientes de PET conocidos como sistemas de soplado doble. Esas patentes requieren la formación de un artículo intermedio en un primer molde que tiene un volumen mayor que el recipiente terminado, transportando el artículo intermedio a través de un horno de contracción para cristalizar el artículo intermedio y luego colocando el artículo intermedio en un segundo molde donde se sopla en el artículo acabado. Los recipientes formados a partir de este método han reportado cristalinidad del 40-50%.

Las Patentes de Estados Unidos Nos. 6,485,669; 6,485,670; 6,514,451; 6,749,415 y 6,767,197 ("las patentes de Boyd") y la disertación de Boyd revelan que la cantidad mínima de enfriamiento durante el proceso de moldeado por soplado y cuanto más alta es la temperatura en el desmoldeo, conduce a las propiedades térmicas más altas del artículo acabado. Las patentes de Boyd describen el soplado de aire caliente, recocido de aire caliente o una combinación de aire caliente y fluido sobre la superficie interna de un artículo en un molde de soplado para aumentar las propiedades térmicas del artículo acabado.

Las técnicas comerciales para formar PET utilizan tanto preformas roscadas como no roscadas. Las preformas son esencialmente amorfas teniendo menos de aproximadamente 5% de cristalinidad. Después del moldeado por soplado de una preforma roscada en un artículo expandido, las roscas tendrán sustancialmente la misma dimensión en el artículo acabado que la preforma y, por lo tanto, tendrán poca o ninguna cristalización inducida por deformación. Tal acabado será susceptible al ablandamiento y deformación bajo condiciones de llenado en caliente. Por lo tanto, se debe impartir cierta cantidad de cristalización a la sección de acabado para mejorar el rendimiento térmico sin reducir el acabado y sin impartir blanqueamiento al acabado. La Patente de Estados Unidos N° 7,033,656 describe un método para cristalizar la sección de acabado de tal manera que una superficie se cristaliza en toda su longitud y la otra superficie incluye un área que está esencialmente no cristalizada con cristalización en una parte media del acabado que se gradúa entre las superficies.

La patente de Estados Unidos número 4,233,022 describe un aparato para formar un recipiente de PET a partir de una preforma roscada. Esta patente indica que debido a la baja orientación del acabado y del talón del recipiente durante el moldeado por soplado, que es indeseable calentar estas áreas, ya que crearía blanqueamiento en estas áreas creando cristalinidad esferulítica. Por lo tanto, esta patente describe una estación de soplado que calienta

selectivamente las secciones orientadas a la deformación del recipiente y enfriando las porciones del recipiente que tienen poca o ninguna orientación de deformación.

La Patente de Estados Unidos N° 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 móvil sobre el acabado roscado que se corta del recipiente intermedio para formar el recipiente final. El acabado tendrá una cristalinidad deseada del 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 después se coloca dentro de una cavidad de molde mantenida a temperaturas de 138 a 143°C. La porción de la cavidad del molde que forma el fondo del recipiente se mantiene a 49 hasta aproximadamente 54°C. Después de cerrar el molde, la preforma se sopla con una presión de aire de 40 bares durante 1.5 a 3 segundos. Una varilla de refrigeración de estiramiento sopla recirculando el gas de refrigeración a una temperatura de aproximadamente 20 a aproximadamente 40°C dentro del recipiente en la región donde se soplan las vueltas de rosca. El recipiente se retira del molde por debajo de aproximadamente 80°C.

A pesar de estos desarrollos, la industria del envasado aún tiene que recurrir a receptores de metal o vidrio para aplicaciones que requieren temperaturas de hasta 132°C (270°F) en aplicaciones donde un recipiente lleno está expuesto a procesos de esterilización, pasteurización o esterilización en retorta. Por consiguiente, sigue siendo necesario proporcionar recipientes de plástico de PET que puedan soportar condiciones extremas asociadas con la pasteurización y el proceso de esterilización en retorta para aprovechar los ahorros de costes que pueden realizarse mediante la fabricación y el reciclado.

La US2011070388 A1 describe el preámbulo de la reivindicación 1.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se proporciona un procedimiento para formar un recipiente de plástico de PET moldeado por soplado que tiene propiedades térmicas mejoradas, comprendiendo el proceso las etapas de, en un sistema integrado: inyectar una resina de PET fundida en una cavidad de moldeo por inyección para formar una preforma; retirar la preforma mientras la preforma está a una temperatura de aproximadamente 75°C a aproximadamente 130°C; transportar la preforma a al menos una estación de acondicionamiento a una velocidad tal que la temperatura de la superficie de la preforma no disminuya más de 5°C; acondicionar la preforma calentando selectivamente al menos una porción de la preforma seleccionada del grupo que consiste en: una porción de formación de cuello, una porción de formación de cuerpo, una porción de formación de base y una porción de formación de talón, para definir una preforma condicionada; transportar la preforma condicionada a una estación de moldeo por soplado a una velocidad tal que la temperatura de la superficie de la preforma no disminuya más de 5°C; insertar la preforma condicionada en un molde de soplado que tiene paredes que definen una cavidad de soplado que define una forma de un artículo acabado, en donde el molde tiene al menos tres zonas de temperatura a lo largo de un eje del molde, todas ellas por encima de la temperatura de transición vítrea del PET; soplar la preforma en un recipiente de PET terminado mediante un procedimiento de moldeo por soplado por estiramiento que comprende las etapas de: i. insertar una varilla alargada de estiramiento en la preforma acondicionada para contactar con una parte inferior de la preforma condicionada, proporcionando de este modo una presión hacia abajo para estirar la preforma condicionada a una porción de base del molde; ii. inyectar simultáneamente aire a baja presión en la preforma condicionada a una presión de aproximadamente 6,9 bas (100 psi) a aproximadamente 13,8 bars (200 psi) para formar una preforma previamente soplada; y iii. inmediatamente después de ii, inyectar aire a alta presión a una presión de aproximadamente 27,6 bars (400 psi) a 41,4 bars (600 psi) en la preforma soplada para expandir la preforma soplada contra las paredes del molde para formar el recipiente terminado; mantener el recipiente terminado en el molde durante un periodo de tiempo de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 20 segundos; liberar el recipiente terminado del molde en donde la temperatura del recipiente terminado es de aproximadamente 80°C a aproximadamente 125°C; y dejar que el recipiente terminado se enfríe a temperatura ambiente.

Además, un procedimiento para formar un recipiente de plástico de PET moldeado por soplado que tiene propiedades térmicas mejoradas, comprendiendo el proceso las etapas de, en un sistema integrado: inyectar una resina de PET fundida en una cavidad de moldeo por inyección para formar una preforma; retirar la preforma mientras la preforma está a una temperatura de aproximadamente 75°C a aproximadamente 130°C; transportar la preforma a al menos una estación de acondicionamiento a una velocidad tal que la temperatura de la superficie de la preforma no disminuya más de 5°C; a acondicionar la preforma calentando selectivamente al menos una porción de la preforma seleccionada del grupo que consiste en: una porción de formación de cuello, una porción de formación de cuerpo, una porción de formación de base y una porción de formación de talón, para definir una preforma condicionada; transportar la preforma condicionada a una primera estación de moldeo por soplado a una velocidad tal que la temperatura de la superficie de la preforma no disminuya más de 5°C; insertar la preforma condicionada en un primer molde de soplado que tiene paredes que definen una cavidad de soplado que define una forma de un artículo acabado y un primer volumen, en donde el primer molde tiene al menos tres zonas de temperatura a lo largo de un eje del primer molde, por encima de la temperatura de transición vítrea del PET; soplar la preforma en un

recipiente de PET terminado mediante un procedimiento de moldeo por soplado por estiramiento que comprende las etapas de: i) insertar una varilla alargada de estiramiento en la preforma acondicionada para contactar una porción inferior de la preforma condicionada, proporcionando de este modo una presión hacia abajo para estirar la preforma condicionada a una porción de base del primer molde; ii) inyectar simultáneamente aire de baja presión en el acondicionado a una presión de aproximadamente 6,9 bars (100 psi) a aproximadamente 13,8 bars (200 psi) para formar una preforma pre-soplada; y iii) inmediatamente después de ii, inyectar aire de alta presión a una presión de aproximadamente 27,6 bars (400 psi) a 41,4 bars (600 psi) en la preforma pre-soplada para expandir la preforma pre-soplada contra las paredes del primer molde para formar un recipiente intermedio; iv) mantener el recipiente intermedio en el molde durante un período de tiempo de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 20 segundos; v) liberar el recipiente intermedio del molde en donde la temperatura del recipiente terminado es de aproximadamente 80°C a aproximadamente 125°C; vi) transportar el recipiente intermedio a un segundo molde que tiene paredes que definen una cavidad de soplado que define una forma de un artículo acabado y un segundo volumen, en donde el segundo molde tiene al menos tres zonas de temperatura a lo largo de un eje del segundo molde, todas las cuales están por encima de la temperatura de transición vítrea del PET, y en donde el segundo volumen es el mismo que el primer volumen; vii) insertar una varilla alargada de estiramiento en el recipiente intermedio para contactar con una parte inferior del recipiente intermedio proporcionando de este modo una presión hacia abajo para estirar el recipiente intermedio a una parte de base del primer molde e inyectando aire de alta presión a una presión de aproximadamente 27,6 bars a 41,4 bars (600 psi) en el recipiente intermedio para expandir el recipiente intermedio contra las paredes del segundo molde para formar el recipiente terminado; viii) dirigir un fluido refrigerante a una superficie interna del recipiente terminado; ix) liberar el recipiente terminado del segundo molde, en donde el recipiente terminado está a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 170°C; y x) permitir que el recipiente terminado se enfríe a temperatura ambiente.

En otro aspecto más, la presente invención proporciona un recipiente de PET moldeado por soplado según la reivindicación 1. Dichos recipientes exhiben una excelente transparencia.

Un recipiente de PET moldeado por soplado comprende una pared que tiene una capacidad reducida para absorber humedad de fluidos ambientales en aproximadamente 24% en comparación con la misma composición polimérica convertida en recipiente por métodos convencionales y que tiene propiedades de tracción mejoradas medidas a lo largo de la pared del recipiente que cuando se llenan con un líquido que tiene una temperatura de 100°C a aproximadamente 132°C, no experimentará un cambio de volumen mayor que aproximadamente 3%.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las anteriores y otras características y ventajas serán evidentes a partir de lo siguiente, como se ilustra en los dibujos adjuntos, en donde los números de referencia similares indican generalmente elementos idénticos, funcionalmente similares y/o estructuralmente similares.

La figura 1 es una vista en perspectiva de un recipiente de PET de tipo bote.

La figura 2 es una vista en alzado lateral que muestra una preforma superpuesta sobre una cavidad de molde para un recipiente de tipo tarro;

La figura 3 es una vista en alzada lateral de una cavidad de molde que tiene seis zonas de control de temperatura;

La figura 4 es una vista en alzada lateral en sección transversal de una estación de moldeo por soplado que tiene una varilla de soplado que proporciona aire de recirculación a una superficie interior del recipiente que se está formando;

La figura 5 es un gráfico del cambio volumétrico frente a la temperatura de llenado en caliente para recipientes que tienen cristalinidad variable;

Las figuras 6-10 muestran, respectivamente, una representación gráfica de los resultados de los datos de calorimetría de barrido diferencial modulada en temperatura en recipientes PET para la Muestra 3-A, Muestra 3-B, Muestra 3-C, Muestra 1-A y Muestra 1-B);

La figura 11 muestra un termo grama DSC típico de material PET que forma las porciones de hombro y talón de un recipiente;

La figura 12 muestra un termo grama DSC típico de material de PET que forma la parte del cuerpo de un recipiente;

La figura 13 es un termo grama DSC modulado para una muestra de receptores;

Las figuras 14-18 muestran respectivamente los patrones de difracción de rayos X para las muestras 1-A, 1-B, 3-A, 3-B y 3-C;

La figura 19 muestra una porción de patrones de difracción de rayos X para las muestras ensayadas y espaciadas verticalmente entre sí con fines de claridad; y

5 La figura 20 es un diagrama que ilustra la resistencia a la tracción frente a las características de alargamiento de un recipiente de PET fabricado de acuerdo con la presente descripción en comparación con un recipiente de PET de la técnica anterior.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

10 Las realizaciones se discuten en detalle a continuación. En la descripción de realizaciones, se emplea una terminología específica por razones de claridad. Aunque se discuten realizaciones ejemplares específicas, debe entenderse que esto se hace sólo con fines ilustrativos. Una persona experta en la técnica relevante reconocerá que pueden usarse otros componentes y configuraciones.

15 La presente descripción proporciona un recipiente hecho de una resina de poliéster tal como, por ejemplo, poli (etileno) tereftalato (PET), que tiene propiedades térmicas mejoradas mientras que todavía proporciona un recipiente con alta claridad. Resinas de poliéster adecuadas incluyen, por ejemplo, homopolímeros de poli (etileno) -ftalato, copolímeros de poli (etileno) tereftalato, poli (etileno) isoftalato, poli (etileno) naftalato y poli (dimetileno) tereftalato, poli (butileno) tereftalato. En realizaciones preferidas, los recipientes de la presente descripción comprenden PET. Preferiblemente, el PET tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0.72 dUg a aproximadamente 0.86 dL/g. Resinas de PET adecuadas incluyen resinas PET de grado de botella tales como, por ejemplo, cualquiera de las resinas PARASTAR® vendidas por Eastman Chemical Company, y resinas CLEAR TUF® vendidas por M & G Polymers.

25 Los recipientes de PET pueden tener cualquier geometría, forma o tamaño. Por ejemplo, los recipientes de PET pueden ser redondos, ovalados, poligonales e irregulares. Los recipientes adecuados pueden ser de tipo tarro, de tipo lata, jarra, boca ancha y cualquier otro tipo de recipiente conocido por los expertos en la técnica. Las características adecuadas de los recipientes pueden incluir características de absorción de presión, características de mejora del agarre, hombros, topes, acabados, carillones, anillos de pie, cuellos y otros conocidos para los expertos en la técnica. Ejemplos de las formas de recipientes se muestran en las Figuras 1 y 2. La figura 1 muestra un contenedor preferido de la presente invención en forma de un envase de plástico (es decir, PET) 10, que tiene una pared lateral 12 generalmente cilíndrica, un fondo 14 y una parte superior abierta 16 circunscrita por una sección de reborde 18. La figura 2 muestra una cavidad de molde 20 que comprende paredes y una preforma 22 para otra realización. El recipiente definido por las paredes de la cavidad de molde 20 comprende una sección superior cónica 24, una sección de acabado 26, una sección de hombro 28, una primera sección de parachoques 30, una sección de pared lateral o cuerpo 32, una sección de fondo 34 y una segunda sección de topes 36.

Proceso

40 La presente descripción proporciona un procedimiento para producir un recipiente de PET que tiene propiedades térmicas inesperadamente superiores a los recipientes fijados por calor de la técnica anterior.

45 La presente descripción proporciona un procedimiento para formar un recipiente de plástico de PET moldeado por soplado que tiene propiedades térmicas mejoradas, comprendiendo el proceso las etapas de, en un sistema integrado: inyectar una resina de PET fundida en una cavidad de moldeo por inyección para formar una preforma; retirar la preforma mientras la preforma está a una temperatura de aproximadamente 75°C a aproximadamente 130°C; transportar la preforma a al menos una estación de acondicionamiento a una velocidad tal que la temperatura de la superficie de la preforma no disminuya más de 5°C; acondicionar la preforma calentando selectivamente al menos una porción de la preforma seleccionada del grupo que consiste en: una porción de formación de cuello, una porción de formación de cuerpo, una porción de formación de base y una porción de formación de talón, para definir una preforma condicionada; transportar la preforma condicionada a una estación de moldeo por soplado a una velocidad tal que la temperatura de la superficie de la preforma no disminuya más de 5°C; insertar la preforma condicionada en un molde de soplado que tiene paredes que definen una cavidad de soplado que define una forma de un artículo acabado, en donde el molde tiene al menos tres zonas de temperatura a lo largo de un eje del molde, todas ellas por encima de la temperatura de transición vítrea de PET; soplar la preforma en un recipiente de PET terminado mediante un procedimiento de moldeo por soplado por estiramiento que comprende las etapas de: i. insertar una varilla alargada de estiramiento en la preforma acondicionada para contactar con una parte inferior de la preforma condicionada, proporcionando de este modo una presión hacia abajo para estirar la preforma condicionada a una porción de base del molde; ii. inyectar simultáneamente aire de baja presión en la preforma condicionada a una presión de aproximadamente 6,9 bares (100 psi) a aproximadamente 13,8 bares (200 psi) para formar una preforma pre-soplada; y iii. inmediatamente después de ii, inyectar aire a alta presión a una presión de aproximadamente 27,6 bares (400 psi) a 41,4 bares (600 psi) en la preforma pre-soplada para expandir la preforma pre-soplada contra las paredes del molde para formar el recipiente terminado; mantener el recipiente terminado en el molde durante un periodo de tiempo de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 20 segundos; liberar el

recipiente terminado del molde en donde la temperatura del recipiente terminado es de aproximadamente 80°C a aproximadamente 125°C; y dejar que el recipiente terminado se enfríe a temperatura ambiente.

En otra realización, la presente descripción proporciona un procedimiento para formar un recipiente de plástico de PET moldeado por soplado que tiene propiedades térmicas mejoradas, comprendiendo el proceso las etapas de, en un sistema integrado: inyectar una resina de PET fundida en una cavidad de moldeo por inyección para formar una preforma; retirar la preforma mientras la preforma está a una temperatura de aproximadamente 75°C a aproximadamente 130°C; Transportar la preforma a al menos una estación de acondicionamiento a una velocidad tal que la temperatura de la superficie de la preforma no disminuya más de 5°C; acondicionar la preforma calentando selectivamente al menos una porción de la preforma seleccionada del grupo que consiste en: una porción de formación de cuello, una porción de formación de cuerpo, una porción de formación de base y una porción de formación de talón, para definir una preforma condicionada; transportar la preforma condicionada a una primera estación de moldeo por soplado a una velocidad tal que la temperatura de la superficie de la preforma no disminuya más de 5°C; insertar la preforma condicionada en un primer molde de soplado que tiene paredes que definen una cavidad de soplado que define una forma de un artículo acabado y un primer volumen, en donde el primer molde tiene al menos tres zonas de temperatura a lo largo de un eje del primer molde, por encima de la temperatura de transición vítrea del PET; soplar la preforma en un recipiente de PET terminado mediante un procedimiento de moldeo por soplado por estiramiento que comprende las etapas de: i) insertar una varilla alargada de estiramiento en la preforma acondicionada para contactar una porción inferior de la preforma condicionada, proporcionando de este modo una presión hacia abajo para estirar la preforma condicionada a una porción de base del primer molde; ii) inyectar simultáneamente aire de baja presión en la preforma condicionada a una presión de aproximadamente 6,9 bars (100 psi) a aproximadamente 13,8 bars (200 psi) para formar una preforma previamente soplada; y iii) inmediatamente después de ii, inyectar aire de alta presión a una presión de aproximadamente 27,6 bars (400 psi) a 41,4 bars (600 psi) en la preforma pre-soplada para expandir la preforma pre-soplada contra las paredes del primer molde para formar un recipiente intermedio; iv) mantener el recipiente intermedio en el molde durante un período de tiempo de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 20 segundos; v) liberar el recipiente intermedio del molde en donde la temperatura del recipiente terminado es de aproximadamente 80°C a aproximadamente 125°C; vi) transportar el recipiente intermedio a un segundo molde que tiene paredes que definen una cavidad de soplado que define una forma de un artículo acabado y un segundo volumen, en donde el segundo molde tiene al menos tres zonas de temperatura a lo largo de un eje del segundo molde, que están por encima de la temperatura de transición vítrea del PET, y en donde el segundo volumen es el mismo que el primer volumen; vii) insertar un vástago de estiramiento alargado en el recipiente intermedio para contactar con una porción inferior del recipiente intermedio, proporcionando de este modo una presión hacia abajo para estirar el recipiente intermedio a una porción de base del primer molde e inyectando aire de alta presión a una presión de 27, 6 bars (400 psi) a 41,4 bars (600 psi) en el recipiente intermedio para expandir el recipiente intermedio contra las paredes del segundo molde para formar el recipiente terminado; viii) dirigir un fluido refrigerante a una superficie interna del recipiente terminado; ix) liberar el recipiente terminado del segundo molde, en donde el recipiente terminado está a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 170°C; y x) permitir que el recipiente terminado se enfríe a temperatura ambiente.

El procedimiento de la presente descripción comprende la etapa de inyectar una resina de PET fundida en un molde que tiene una cavidad para formar una preforma. Se puede emplear cualquier máquina de moldeo por inyección que esté equipada con un émbolo de inyección o un tornillo, una unidad de extrusión en vaivén o una unidad de extrusión de funcionamiento continuo, y el polímero se inyecte en el molde de inyección a través, por ejemplo, de una boquilla, válvula, canal o compuerta. A continuación, el PET fluye en la cavidad del molde de inyección donde se solidifica en el artículo de preforma para el moldeo por soplado por estiramiento de acuerdo con la presente descripción.

En una forma preferida de la descripción, los recipientes se moldean por inyección en una plataforma integrada donde todas las etapas de proceso de moldeo y acondicionamiento descritas en la presente se realizan en línea sin interrupciones. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "sistema integrado" se refiere a un sistema en donde los recipientes de PET de la presente descripción están hechos por una máquina que tiene en la misma plataforma una estación de moldeo por inyección para hacer preformas y al menos una estación de moldeo por soplado para soplar la preforma en un artículo acabado. De este modo, en dicho sistema integrado se realizan preformas mediante moldeo por inyección convencional y, a continuación, mientras están todavía calientes, se transportan a una estación de soplado en la misma plataforma en línea. En un sistema integrado, la preforma no tiene que ser recalentada a una temperatura de orientación preferida desde la temperatura ambiente como se requiere típicamente para las plataformas no integradas. De acuerdo con esto, la preforma de un sistema integrado tendrá típicamente un historial de calor único 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 historiales térmicos.

Las preformas fabricadas y tratadas sobre una plataforma integrada tienen típicamente un gradiente térmico mínimo a través de la pared y preferiblemente también tienen un gradiente térmico a lo largo del cuerpo de la preforma. Estos gradientes térmicos ayudan a conseguir una orientación preferencial controlada de las secciones deseadas del artículo acabado que se traduce en mejores propiedades de resistencia térmica del recipiente terminado.

Las realizaciones de la presente divulgación que emplean una plataforma integrada también tienen el beneficio de que la realiza, porque no están expuestas a las condiciones ambientales durante cualquier cantidad apreciable de tiempo, tienen un bajo contenido de humedad. Esto ayuda a prevenir la hidrólisis del PET, que de otro modo puede agarrar las cadenas poliméricas y reléase el ácido ftálico. En una realización preferida, la preforma mantiene un contenido de humedad de menos de 30 ppm desde cuándo se moldea por inyección hasta cuando se sopla en un recipiente.

En la figura 2 se muestra una realización ejemplar de una preforma según la presente invención en donde la preforma 22 comprende zonas distintivas, cada una de las cuales corresponde a una zona distinta del artículo terminado. En la realización mostrada en la figura 2, la preforma comprende seis zonas distintas. La zona 51 es una región de formación de acabado, la zona 52 es una región de formación de talón, la zona 53 es una región formadora de cañón, la zona 54 es una región formadora de talón y la zona 55 es una región de formación de base. La preforma 22 es amorfa porque las cadenas poliméricas de PET típicamente no forman láminas, glóbulos o cualquier otra organización molecular conocida y, por lo tanto, no tienen una cantidad sustancial de regiones cristalinas, si las hay.

Una preforma de acuerdo con la presente descripción está diseñada de tal manera que la relación de espesor de la preforma al recipiente terminado es una característica importante. Como se usa en la presente memoria, el término "relación de espesor" se define como el espesor en una zona de la preforma responsable de formar una porción correspondiente del recipiente al espesor del recipiente en la zona formada correspondientemente a partir de la porción de la preforma. Preferiblemente, la relación de espesor está dentro del intervalo entre aproximadamente 2.0 y aproximadamente 7.5. En algunas realizaciones, la relación de espesor está dentro del intervalo entre aproximadamente 3.5 y aproximadamente 7.0. En otras realizaciones, la relación de espesor está dentro del intervalo entre aproximadamente 4.0 y aproximadamente 6.0. Aunque la relación de espesor depende de la geometría de diseño del recipiente y varía de una sección del recipiente a otra, también es en gran medida dependiente en la aplicación prevista. Por ejemplo, para aplicaciones de relleno en caliente, la relación está preferiblemente entre aproximadamente 2.8 y aproximadamente 6.4. Para aplicaciones en las que se emplearán operaciones de llenado en caliente y pasteurización, por ejemplo, la relación está dentro del intervalo entre aproximadamente 3.1 y aproximadamente 4.7, más preferiblemente entre aproximadamente 3.6 y aproximadamente 4.9, e incluso más preferiblemente entre aproximadamente 3.9 y aproximadamente 5.2. En una realización preferida, por ejemplo, el hombro y la parte superior de un recipiente de termo activación tiene una relación de espesor entre aproximadamente 3.2 y aproximadamente 3.8, más preferiblemente entre aproximadamente 3.4 y aproximadamente 4.2, y lo más preferiblemente aproximadamente 3.8 y aproximadamente 4.6; la porción de cuerpo del recipiente medido en el medio del cuerpo tiene preferiblemente una relación de espesor entre aproximadamente 3.6 y aproximadamente 4.3, más preferiblemente entre aproximadamente 3.8 y aproximadamente 4.5 y lo más preferiblemente entre aproximadamente 4.0 y aproximadamente 4.8; y la porción de base tiene preferiblemente una relación de espesor entre aproximadamente 2.2 y aproximadamente 2.5, más preferiblemente entre aproximadamente 2.4 y aproximadamente 2.8, y lo más preferiblemente entre aproximadamente 2.7 y aproximadamente 3.0.

La relación de densidad de la preforma al recipiente terminado es también una característica importante de la presente descripción. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "relación de densidad" se define como la densidad del artículo acabado respecto a la densidad de la preforma amorfa. En algunas realizaciones de la presente descripción, la relación de densidad se prefiere estar dentro del intervalo de entre aproximadamente 1.025 y aproximadamente 1.049. En otras realizaciones de la presente descripción, la relación de densidad se prefiere estar en el intervalo entre aproximadamente 1.035 y aproximadamente 1.049. En otras realizaciones de la presente descripción, se prefiere que la relación de densidad sea mayor que aproximadamente 1.049. Típicamente, cuanto mayor es la relación de densidad, mayor es la resistencia térmica mejorada exhibida por el recipiente resultante.

De acuerdo con la presente descripción, las relaciones de bastidor y de estiramiento axial promedio de las preformas varían típicamente de aproximadamente 3.0 a aproximadamente 4.0 para el aro y de aproximadamente 1.1 a aproximadamente 1.5 para el eje. Estos valores, sin embargo, son valores medios y dependen de la zona basándose en el tamaño y la geometría del recipiente, como apreciarán los expertos en la técnica.

El proceso de la presente descripción también comprende las etapas de retirar la preforma moldeada mientras la preforma está todavía caliente y tiene un gradiente térmico a través y a lo largo de la pared de la preforma y transportar la preforma caliente a la al menos una estación de acondicionamiento, preferiblemente dentro de 10 segundos después de completar el moldeo por inyección. Preferiblemente, la temperatura de la preforma a medida que se retira de la estación de moldeo por inyección es de aproximadamente 75°C a aproximadamente 130°C, más preferiblemente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 110°C, aún más preferiblemente de aproximadamente 90°C a aproximadamente 105°C, y lo más preferiblemente alrededor de 100°C.

En realizaciones preferidas de la presente invención en las que se emplea un sistema integrado, la preforma presenta preferiblemente un gradiente de temperatura a través de su pared, donde la preforma es generalmente

más caliente en el exterior de la pared que en la pared interior y el gradiente térmico a través de la pared es típicamente no superior a 5°C.

5 En realizaciones preferidas de la presente descripción, la preforma, mientras está siendo transferida desde la estación de moldeo por inyección a una estación de moldeo por soplado, se "acondiciona" modificando adicionalmente la temperatura de partes seleccionadas de la preforma. Dicha modificación de temperatura puede ocurrir en al menos una estación de acondicionamiento que comprende un elemento de calentamiento o enfriamiento. En realizaciones preferidas, la temperatura de las realizaciones se modifica adicionalmente calentando o enfriando algunas de las zonas (es decir, porciones) de la preforma. Por ejemplo, en una realización preferida de 10 la presente descripción, al menos una de las zonas de formación de cuello, formación de cuerpo, formación de talón y formación de bases de la preforma se calienta adicionalmente para conseguir un gradiente de temperatura en las áreas específicas de tanto como aproximadamente 20°C, más preferiblemente hasta aproximadamente 30°C, y lo más preferiblemente hasta aproximadamente 40°C. Sin pretender estar limitado por ninguna teoría en particular, se cree que dicho acondicionamiento selectivo promueve la orientación preferencial del polímero durante el proceso de 15 moldeo por soplado. El calor para la etapa de acondicionamiento puede aplicarse por cualquier medio conocido por los expertos en la técnica tal como, por ejemplo, aire caliente generado por una pistola de calor, calentadores infrarrojos o combinaciones de los mismos. El método preferido para la etapa de acondicionamiento emplea una pistola de calor o una serie de pistolas de calor. En otras realizaciones, la etapa de acondicionamiento emplea un enemigo infrarrojo o una serie de calentadores infrarrojos.

20 El proceso de la presente descripción comprende opcionalmente la etapa de transportar la preforma a una segunda estación de acondicionamiento, preferiblemente dentro de aproximadamente 10 segundos después de que se haya completado la primera etapa de acondicionamiento. Cuando se emplea, la segunda etapa de acondicionamiento calienta preferiblemente y/o enfría al menos una de las zonas de formación de cuello, formación de cuerpo y talón de 25 la preforma para asegurar que el gradiente de temperatura a través de las paredes de la preforma es como se ha descrito anteriormente con respecto a la primera etapa de acondicionamiento.

Independientemente de si se emplean uno, dos o más pasos de acondicionamiento como se ha descrito anteriormente, el procedimiento de la presente descripción comprende además la etapa de transportar la preforma 30 condicionada a una estación de moldeo por soplado, preferiblemente dentro de aproximadamente 10 segundos después de que se completa el acondicionamiento final, para expandir la preforma en un recipiente por medio del proceso de moldeo por soplado de la presente descripción. El proceso de moldeo por soplado de la presente descripción comprende la etapa de insertar una preforma en un molde de soplado, bloquear las mitades del molde de soplado y soplar aire en la preforma para estirar biaxialmente el PET en la forma de recipiente definida por el 35 molde. Ahora se describirán dos realizaciones de este procedimiento. La primera realización es un proceso de estación de soplado único y la segunda realización es un proceso de estación de soplado dual en donde cada estación de soplado comprende un molde de soplado.

40 Realización de un solo molde de soplado

45 En las realizaciones de molde de soplado único de la presente descripción, la preforma de historia de calor único 22 (figura 2) está dispuesta dentro de una cavidad de molde de soplado 20 de una única estación de soplado en donde la temperatura del molde es mayor que la temperatura de transición vítrea (T_g) del PET. Preferiblemente, la temperatura del molde está comprendida entre aproximadamente 73°C y aproximadamente 250°C, más preferiblemente entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 240°C, aún más preferiblemente entre aproximadamente 160°C y aproximadamente 230°C, y más preferiblemente entre aproximadamente 160°C y aproximadamente 200°C. La pared del molde de soplado define una cavidad de soplado que tiene un volumen para recibir una preforma de PET desde la estación de moldeo por inyección y soplando la preforma en un artículo de PET expandido contra la pared de la cavidad de soplado.

50 En una realización preferida mostrada en la figura 3, el molde tiene más de dos zonas de control térmico a lo largo de una dimensión axial del molde, donde la temperatura de cada zona puede ser ajustada y controlada independientemente dentro de los intervalos establecidos anteriormente. La figura 3 muestra un ejemplo de una 55 cavidad de moldeo por soplado de múltiples zonas que tiene seis zonas que mantendrán 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 típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 73°C a aproximadamente 120°C, la zona 2 correspondiente al acabado 62 se mantendrá típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 160°C a aproximadamente 240°C, las zonas 3 y 5 correspondientes, respectivamente, al hombro 64 y al curado 48 se mantendrán típicamente dentro del intervalo de 60 aproximadamente 150°C a aproximadamente 230°C, la zona 4 correspondiente a la sección de cilindro 46 se mantendrá típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 190°C a aproximadamente 250°C y la zona 6 correspondiente al fondo 50 se mantendrá típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 230°C. Aunque la cavidad del molde de la figura 3 muestra seis zonas de control de la temperatura, la presente descripción contempla proporcionar menos o mayor número de zonas que incluyen de tres a ocho o más zonas separadas de control de la temperatura.

El molde mostrado en la figura 2 tiene una porción de fondo estacionaria (es decir, fija). En ciertas realizaciones de la presente descripción, tales como las que se muestran en la figura 3, por ejemplo, el molde tiene una parte inferior 50 que está montada para movimiento alternativo de traslación a lo largo de un eje de la cavidad desde una primera posición hacia fuera de la cavidad hasta una segunda posición axialmente hacia dentro. Debe entenderse que, aunque la parte inferior 50 no tiene que estar montada para el movimiento y puede ser fijada en su lugar en la posición de moldeo. La porción inferior 50 puede ser de una estructura unitaria o puede tener más de una parte tal como, por ejemplo, un conjunto de pasador y manguito. Todavía haciendo referencia a la figura 3, la parte inferior 50 incluye una superficie de moldeo 50A para formar una parte inferior del recipiente y, opcionalmente, un panel de absorción de presión en cualquier forma tal como las descritas en la solicitud de Patente de Estados Unidos copendiente No.12/709,302 (publicación de los Estados Unidos No. 2011/0204067).

Una vez en el molde, se emplea un procedimiento de moldeo por soplado por estiramiento para formar el recipiente de la presente descripción. En realizaciones preferidas, el proceso de moldeo por soplado por estiramiento de la presente descripción comprende una etapa de pre-soplado seguida inmediatamente por una etapa de soplado.

Durante el proceso de pre-soplado, se inserta un vástago alargado en la cavidad del molde de la preforma calentada y sopla una "bocanada" de aire presurizado en la preforma a una presión relativamente inferior de aproximadamente 100 psi a aproximadamente 200 psi y preferiblemente aproximadamente 150 psi. En este procedimiento de pre-soplado, el aire se añade preferentemente simultáneamente cuando el vástago proporciona una presión hacia abajo, estirando de este modo la preforma a una porción de base del molde y hacia fuera bajo la baja presión de aire. Inmediatamente después del proceso de pre-soplado, se inyecta aire de alta presión de aproximadamente 400 psi a aproximadamente 600 psi en el recipiente a través del vástago para presionar una superficie externa de la preforma en contacto con una superficie interna de la cavidad del molde para formar el recipiente.

En realizaciones en las que se emplea una sola estación de moldeo por soplado, el recipiente permanecerá preferiblemente en el molde durante un tiempo de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 20 segundos, más preferiblemente de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 15 segundos, más preferiblemente de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 12 segundos, más preferiblemente de aproximadamente 4 segundos a aproximadamente 12 segundos, y más preferiblemente de aproximadamente 6 segundos a aproximadamente 12 segundos.

Preferiblemente, en la realización del molde de soplado único, la temperatura del recipiente de PET es de aproximadamente 80°C a aproximadamente 170°C, y más preferiblemente de aproximadamente 100°C a aproximadamente 170°C cuando se libera del molde. En este rango de temperatura el recipiente estará lo suficientemente caliente para continuar el recocido térmico, pero lo suficientemente rígido como para mantenerse por sí solo.

Realización de molde de soplado dual

En otra realización de la presente descripción, los recipientes de PET que tienen propiedades térmicas mejoradas se fabrican mediante un proceso de doble soplado que emplea dos estaciones de soplado en serie, teniendo cada estación de soplado paredes de molde que definen una cavidad. Al describir esta realización, los moldes se denominarán el primer molde de soplado y el segundo molde de soplado. Por lo tanto, en esta realización, la presente divulgación proporciona un sistema integrado para soplar un recipiente de PET que comprende, en línea: una estación de moldeo por inyección para formar preformas de PET, en donde cada una de las preformas de PET está definida por una pared lateral que define una cavidad, u extremo de pared, y un extremo abierto; una primera estación de moldeo por soplado que comprende un primer molde que define una primera cavidad de soplado de un primer volumen para recibir una preforma de PET desde la estación de moldeo por inyección y soplando la preforma en un artículo de PET expandido contra la primera cavidad de soplado, es mayor que la temperatura de transición vítrea del PET; una segunda estación de moldeo por soplado que comprende un segundo molde que define una segunda cavidad de soplado que tiene un segundo volumen sustancialmente el mismo que el primer volumen para recibir el artículo de PET expandido y que sopla el artículo de PET expandido contra la segunda cavidad de soplado para formar un artículo de PET seguido por enfriamiento del artículo de PET; y un transportador para mover las preformas de PET a la primera estación de moldeo por soplado y los artículos de PET expandidos a la segunda estación de moldeo por soplado, en donde al menos uno de los moldes primero y segundo tiene al menos tres zonas de control térmico.

En esta realización, el primer molde de soplado puede ser, y preferiblemente es, el mismo molde de soplado que la realización de molde de soplado único detallado anteriormente (con o sin la porción de fondo traslacional 50 mostrada en la Figura 3). El primer molde de soplado define una primera cavidad de soplado que tiene un primer volumen para recibir una preforma de PET desde la estación de moldeo por inyección y soplando la preforma en un artículo de PET expandido contra la primera cavidad de soplado. En realizaciones preferidas de la presente descripción, el funcionamiento del primer molde de soplado (por ejemplo, perfil de temperatura, zonas de calor, tiempo en molde, etc.) es como se describió anteriormente. Sin embargo, en esta realización, después de que la

preforma condicionada se sopla en el primer molde de la realización de doble molde de la presente descripción para formar un recipiente intermedio, el contenedor intermedio es inmediatamente transportado a una segunda estación de molde de soplado donde el recipiente intermedio en un recipiente terminado. Significativamente, en el procedimiento de la presente descripción, cada uno de los moldes de soplado primero y segundo tiene una cavidad de soplado de aproximadamente el mismo tamaño y dimensión (es decir, volumen de la cavidad). Preferiblemente, la segunda cavidad del molde de soplado es el mismo volumen que la primera cavidad del molde de soplado.

Una vez en el segundo molde, el recipiente intermedio experimentará zonas calentadas en el segundo molde, que pueden ser, y preferiblemente son, las mismas zonas de temperatura (es decir, configuraciones) como las descritas anteriormente para el primer molde de soplado. El recipiente intermedio se estira entonces con otra barra alargada y se somete a aire de alta presión a una presión de 400 psi a 600 psi para ser soplado en contacto con la superficie de la pared interior de la cavidad para formar el recipiente de producto.

El recipiente de producto permanecerá preferiblemente en el segundo molde durante un tiempo de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 20 segundos, más preferiblemente de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 15 segundos, más preferiblemente de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 12 segundos, más preferiblemente de aproximadamente 4 segundos a aproximadamente 12 segundos, y más preferiblemente de aproximadamente 6 segundos a aproximadamente 12 segundos.

En realizaciones preferidas de la presente descripción, el recipiente de producto se enfría antes de su expulsión del segundo molde. Para enfriar el producto recipiente, el fluido refrigerante puede dirigirse a una superficie interna de la pared lateral del segundo molde y/o directamente en el recipiente del producto. El fluido refrigerante 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 realizaciones especialmente preferidas, la presente descripción permite enfriar selectivamente porciones predeterminadas de la superficie interior de un recipiente recién soplado (es decir, calentado) dirigiendo un flujo de fluido de enfriamiento con las porciones de pared más gruesas recibiendo más fluido refrigerante que las partes de pared más delgadas cuando el recipiente tiene una pared lateral teniendo espesores variables a lo largo de una dimensión axial del recipiente con partes de pared más delgadas y porciones de pared más gruesas. Por ejemplo, haciendo referencia ahora a la figura 4, se muestra una forma preferida de la descripción en donde el fluido de refrigeración es aire y se dirige a la superficie interior del recipiente de producto utilizando una varilla de soplado 40 que tiene orificios de aire 42. Temperatura inferior a aproximadamente 50°C y más preferiblemente dentro del intervalo de 20°C a aproximadamente 50°C y bajo una presión de 290 psi a aproximadamente 580 psi durante un tiempo de aproximadamente dos segundos a aproximadamente seis segundos. Los orificios 42 tendrán dimensiones de área variables para proporcionar mayores cantidades de aire de enfriamiento a las porciones de pared más gruesas y menos aire de enfriamiento a las partes de pared más delgadas.

En las realizaciones preferidas, el recipiente de producto se retira del segundo molde a una temperatura de preferiblemente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 170°C, y más preferiblemente de aproximadamente 100°C a aproximadamente 170°C donde es rígido y autosuficiente, pero teniendo suficiente energía térmica para continuar el proceso de recocido fuera del molde. El recipiente resultante poseerá propiedades térmicas mejoradas requeridas para las aplicaciones de llenado en caliente, pasteurizable y retortable y capaz de soportar temperaturas de los contenidos de hasta aproximadamente 121°C (250°F) y temperaturas de procesamiento de envasado de hasta aproximadamente 132°C (270°F).

Aspectos destacados del procedimiento de la presente invención incluyen: un proceso de un paso con una temperatura de gradiente de preforma entre 105°C y 115°C; recipientes que tienen una relación de estiramiento de aro de menos de aproximadamente 3.5 y una relación de estiramiento axial de menos de aproximadamente 1.7; y el proceso permite la continuación de la relajación térmica mediante enfriamiento ambiental al salir del molde de soplado en caliente, es decir, sin tensiones congeladas que resultan en un comienzo de retracción más elevado.

El recipiente de la presente invención

La presente invención proporciona un recipiente de PET moldeado por soplado según la reivindicación 1. Como se ilustra en la Tabla 1, los recipientes de PET de la técnica anterior producidos mediante un proceso de moldeo en frío convencional pueden caracterizarse por una cantidad sustancial de fase amorfa móvil y pequeña cantidad de cristalinidad inducida por calor en comparación, los recipientes fijados por calor de la técnica anterior exhiben típicamente un mayor porcentaje de cristalinidad inducida por calor, es decir, hasta aproximadamente 35%, y todavía aproximadamente la misma cantidad de fractura amorfa rígida que en los recipientes de molde fría. Sin embargo, los recipientes producidos por el procedimiento de la presente descripción tienen típicamente aproximadamente la misma pequeña cantidad de cristalinidad inducida por calor y fase amorfa móvil, pero exhiben un alto porcentaje de la fase amorfa rígida, es decir, aproximadamente 60% o más. Al tener un mayor porcentaje de la fase amorfa rígida caracterizada por la presencia de macromoléculas apretadas y por lo tanto teniendo menor cantidad de espacio libre y una mayor posición de entalpía requerida para desintegrar la formación de macromoléculas.

Tabla 1. Promedio típico e intervalos de la formación de recipientes de polímero de PET frente a recipientes de PET producidos por los procedimientos de la presente invención

| <u>Promedio</u> Rango Típico | Cristalinidad inducida por calor, % | Fractura Amorfa Rígida, % | Fractura amorfa Móvil, % |
|--|--|------------------------------|-----------------------------|
| Técnica anterior Proceso de moldeo en frío | $\frac{23}{10 - 25}$ | $\frac{33}{33 - 45}$ | $\frac{43}{23 - 45}$ |
| Técnica Anterior Proceso de Termo fijado | $\frac{35}{30 - 35}$ | $\frac{32}{30 - 35}$ | $\frac{33}{30 - 35}$ |
| Proceso de la invención | $\frac{20}{16 - 24}$ | $\frac{60}{55 - 70}$ | $\frac{20}{19 - 22}$ |

5 Un recipiente preferido de la presente descripción tendrá las siguientes propiedades físicas. El recipiente puede llenarse con un líquido de aproximadamente 100°C a aproximadamente 132°C sin experimentar un cambio de volumen de más de aproximadamente 3%, más preferiblemente menos de aproximadamente 2% y más preferiblemente menos de aproximadamente 1%. El recipiente estará ópticamente claro antes y después de la exposición a líquidos de tales temperaturas.

10 Los recipientes de PET de la presente descripción preferiblemente tienen una densidad de entre aproximadamente 1.370 g/cc y aproximadamente 1.375 g/cc, más preferiblemente mayor que aproximadamente 1.375 g/cc, y lo más preferiblemente mayor que aproximadamente 1.385 g/cc.

15 Se prepararon muestras de recipientes de acuerdo con la realización de molde único de la presente descripción y parámetros de proceso resumidos en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros del proceso

| Muestra | Descripción | Tiempo de soplo Intervalo (seg) | Enfriamiento por aire Intervalo de tiempo (segundo) | Molde Temperatura. Intervalo (°C) | Combinado axial y Relación de Soplo Radial |
|---------|--|---------------------------------|---|-----------------------------------|--|
| 1-A&B | Estado de la técnica de termo fijado por 24 oz recipiente hecho en dos pasos proceso | 1.5-2.5 | 0.1-0.8 | 90-160 | >7 |
| 3-A | Recipiente de la presente exposición 24 oz | 4.0-6.0 | 2.5-3.0 | 90-210 | 5.57 |
| 3-B | Recipiente de la presente exposición 24 oz | 6.0-8.0 | 2.5-3.0 | 90-210 | 5.57 |
| 3-C | Recipiente de la presente exposición 45 oz | 10.0-18.0 | 1.0-4.0 | 90-210 | 5.57 |

20 Las muestras 3A y 3B son recipientes de tipo jar de 24 onzas y la Muestra 3-C es un recipiente de tipo jar de 45 onzas preparado a partir de resina PET de PARASTAR 9000 vendida por Eastman Chemical Company usando una máquina de laboratorio CIB-LAB con una plataforma integrada. La sección de cuerpo de estas muestras constituye aproximadamente el 80% de la superficie de los recipientes. Las muestras se soplaron a partir de una preforma a una temperatura de partida de aproximadamente 103°C a aproximadamente 115°C y con un único historial de calentamiento. Las temperaturas de los moldes de las muestras 3A, 3B, 3C fueron 180°C, 190°C y 200°C, respectivamente, medidas en la sección de cuerpo, durante periodos de seis segundos respectivamente, ocho segundos y doce segundos. Las muestras 1A y 1B de PET de la técnica anterior eran recipientes de tipo jar de 24 onzas en un estado sin llenado y limpio y eran representativos de recipientes bien conocidos por los expertos en la técnica.

30 Los recipientes de PET de la presente descripción exhiben propiedades térmicas superiores como se mide por la falta de encogimiento cuando se llenan con un líquido a alta temperatura. Esto se ilustra en la figura 5, que muestra un gráfico del cambio de volumen (porcentaje) frente a las temperaturas de llenado en caliente para recipientes de muestra 3A-3C de la presente descripción y los de la técnica anterior. Los recipientes se midieron por primera vez para el volumen de llenado a desbordamiento. Los recipientes se llenaron entonces con aceite vegetal caliente, se dejaron reposar durante cinco minutos, se vaciaron y se midieron el volumen, y se repitió el proceso de medición del

volumen durante seis temperaturas discretas. 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 de cabeza. Los resultados de las pruebas de llenado en caliente se muestran en la Figura 5 con muestras de recipiente de la técnica anterior 1A y 1B a las que se hace referencia con el número de referencia 80 y muestras de recipiente de la presente descripción 3A-3C respectivamente referidas con los números 82, 84, 86.

Los recipientes de PET de la presente descripción también presentan diferencias en la morfología del polímero como evidencia por las transiciones medidas y la cristalinidad. Se sometieron muestras de receptores de PET de la presente descripción (muestras 3-A, 3-B, 3-C) y de muestras de los recipientes 1-A, 1-B de PET de la técnica anterior a calorimetría de barrido diferencial modulada en temperatura (TMDSC) y se analizó 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 de nitrógeno inerte con un caudal de 50 ml/min. Los resultados de los datos TMDSC 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 3 y 4.

Tabla 3. Temperaturas de transición de vidrio de las muestras de botellas de PET.

| Descripción de la muestra | Espécimen # | Temperatura de transición en cristal, °C | |
|---------------------------|-------------|--|-------|
| | | 1st | 2nd |
| Muestra #1-A (24 oz) | 1 | 83.8 | |
| | 2 | 93.3 | |
| | Promedio | 88.6 | |
| Muestra #1-B (24 oz) | 1 | 86.0 | |
| | 2 | 95.5 | |
| | Promedio | 90.8 | |
| Muestra #3-A (24 oz) | 1 | 91.6 | 149.0 |
| | 2 | 101.5 | 133.9 |
| | Promedio | 96.6 | 141.5 |
| Muestra #3-B (24 oz) | 1 | 89.0 | 160.9 |
| | 2 | 90.1 | 163.7 |
| | Promedio | 89.6 | 162.3 |
| Muestra #3-C (45 oz) | 1 | 90.6 | 171.3 |
| | 2 | 104.6 | 165.9 |
| | Promedio | 97.6 | 168.6 |

Tabla 4. Datos de fusión y cristalización de las muestras de botellas de PET

| Muestra Descripción | Espécimen # | Tm Comienzo (°C) | Tm Compensar (°C) | Tm 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 oz) | 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 oz) | 1 | 235.7 | 259.3 | 253.1 | 61.0 | 18.0 | 43 | 30.7 |
| | 2 | 234.6 | 258.3 | 252.1 | 62.3 | 20.3 | 42 | 30.0 |
| | Promedio | 235.2 | 258.8 | 252.6 | 61.7 | 19.2 | 42.5 | 30.4 |
| Muestra #3-A (24 oz) | 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 oz) | 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 |
| | Promedio | 226.3 | 253.5 | 246.4 | 73.2 | 34.55 | 38.6 | 27.6 |
| Muestra #3-C (45 oz) | 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 | 33.0 |

Los datos de la Tabla 3 muestran que los recipientes de PET de la presente descripción tienen una primera temperatura de transición endotérmica 108 (figuras 6-8) y una segunda temperatura de transición endotérmica 110 sustancialmente más alta que la primera temperatura de transición endotérmica. En una forma preferida de la descripción, la segunda transición endotérmica será al menos aproximadamente 20°C más alta que la primera

temperatura de transición vítrea endotérmica, más preferiblemente al menos aproximadamente 30°C más alta, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 40°C más alto y más preferiblemente al menos aproximadamente 50°C más alto. En otra forma preferida de la descripción, la segunda transición endotérmica estará a una temperatura de aproximadamente 120°C a aproximadamente 180°C, aún más preferiblemente de aproximadamente 130°C a aproximadamente 170°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 135°C a aproximadamente 165°C.

En otra forma preferida de la descripción, la primera morfosis de transición endotérmica, así como la segunda morfosis de transición endotérmica o una morfosis de transición exotérmica para una composición de resina dada, tal como, por ejemplo, ParaStar 9000, no están presentes en absoluto en el intervalo entre 20°C y 200°C, y se sustituyen por un pico de fusión sobredimensionado que muestra un cambio de entalpía de al menos aproximadamente +40 J/g, más preferiblemente entre aproximadamente +40 J/g y aproximadamente +46 J/g, aún más preferiblemente entre aproximadamente +46 J/g y aproximadamente +54 J/g, y lo más preferiblemente mayor que aproximadamente +54 J/g. Por ejemplo, la figura 11 muestra un termograma DSC típico de material PET que forma las porciones de hombro y talón de un recipiente de acuerdo con la presente descripción. La transición vítrea y la morfosis de cristalización en frío están ausentes y un pico de fusión agrandado tiene una rampa larga de temperatura baja que comienza a aproximadamente 200°C y que tiene un cambio de entalpía de aproximadamente 44 J/g. De forma similar, la figura 12 muestra un termograma DSC típico de material de PET que forma la parte de cuerpo de un recipiente de acuerdo con la presente descripción. La transición vítrea y la morfosis de cristalización en frío están ausentes y un pico de fusión agrandado tiene una rampa larga de temperatura baja que comienza a aproximadamente 175°C y que tiene un cambio de entalpía de aproximadamente 52 J/g. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "cambio de entalpía" se refiere a la cantidad de energía liberada (exotérmica, negativa) o absorbida (endotérmica, positiva) por la sustancia cuando se produce la reacción o el cambio molecular.

Los datos muestran también el cambio en la capacidad térmica de la temperatura de transición vítrea para las muestras de receptores tomadas de la sección de cuerpo del recipiente (que constituye el 80% de la superficie del recipiente) de la presente descripción es al menos menor de aproximadamente 0.10 J/G°C (figura 13).

Los datos muestran también la entalpía de la segunda transición endotérmica para muestras de recipiente de la presente descripción, si está presente, es mayor que aproximadamente 0.50 J/g, más preferiblemente mayor que aproximadamente 1.00 J/g, incluso más preferiblemente mayor que aproximadamente 1.50 J/g y más preferiblemente mayor que aproximadamente 2.00 J/g.

Ninguna de las muestras de PET recipiente de la técnica anterior mostró una segunda transición endotérmica en sus parcelas MDSC. La explicación propuesta para esta diferencia observada está asociada con la arquitectura morfológica de la resina en donde las macromoléculas están fuertemente empaquetadas por las fuerzas aplicadas al polímero durante el moldeo por soplado e induciendo el movimiento accionado por deformación de las macromoléculas evitando así que formen laminillas o formaciones globulares pero que se estiren groseramente en al menos dos direcciones principales paralelas a las axilas de orientación desarrolladas durante el proceso de moldeo por soplado.

Las muestras de los recipientes y recipientes de PET de la técnica anterior de la presente descripción se sometieron a análisis de difracción de rayos X. Se cortaron pequeñas secciones de cada muestra y se aplastaron a mano. Cada muestra se cargó luego sobre un soporte de fondo cero y se colocó en un difractómetro Panalytical X'Pert MPD Pro usando radiación de Cu a 54KV/40mA. Las exploraciones se realizaron en el intervalo de 10°-70° con un tamaño de paso de 0.0158° y un tiempo de recuento de 250 segundos por paso. Las figuras 14-18 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 generalmente atribuibles a la fase cristalina y el pico 2 es generalmente atribuible a la fase amorfa. Los picos cristalinos tienen media anchura en el intervalo de 0,1 ° a 3 ° y los picos amorfos tienen medias anchuras cercanas a 10.

Los picos cristalinos y amorfos mostrados en las Figuras 14-18 se separaron y registraron para cada muestra en la Tabla 5. En particular, los datos muestran un mayor número de picos cristalinos en las muestras de recipiente de la presente descripción cuando se comparan con los de las muestras de recipiente de la técnica anterior. Además, hay un cambio en la posición de pico como se muestra en la figura 19 y en las Tablas 6A y 6B a continuación.

Tabla 5. % Cristalinidad en las muestras de botellas de 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% |
| #3-C | 6 | 19.7% | 80.3% |

Tabla 6A. Posiciones máximas de XRD Ejemplos de técnica anterior

| | Posiciones máximas (°) | | | |
|------|------------------------|--------|--------|--------|
| | #1 | #3 | #4 | #5 |
| #1-A | 13.03° | 25.54° | 46.19° | 53.03° |
| #1-B | 12.84° | 25.43° | 46.13° | 53.17° |

Tabla 6B. XRD Posiciones máximas (°) de recipiente muestras de la presente descripción

| 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° |

5 En una forma preferida de la descripción, los picos XRD que caracterizan a los recipientes de PET de la presente descripción mostrarán al menos cinco picos cristalinos e incluso más preferiblemente al menos seis picos cristalinos (Figuras 17-19). Los picos cristalinos 110 pueden distinguirse de los picos amorfos 112 por la forma relativa de los picos, siendo los picos cristalinos altos y estrechos y los picos amorfos 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 aproximadamente 10°. El término FWHM se refiere a la amplitud de un pico de difracción a la mitad de la intensidad máxima en radianes. Se encontraron dos picos cristalinos o puntos de inflexión observados en parcelas XRD de muestras de recipiente de la presente descripción, pero no encontradas en las muestras de recipiente de la técnica anterior a valores nominales de 17.44° y 42.25°.

10 Además, tal como se muestra en la figura 19, las posiciones de pico de XRD de la presente descripción se desplazan de las mostradas en las muestras de la técnica anterior. Mientras que los cambios entre las muestras de la Serie 1 de la técnica anterior y las de la presente descripción. La Serie 3 puede no parecer grande, están muy por encima de los típicos errores experimentales. De particular importancia es el hecho de que algunos picos son fijos, mientras que otros cambian 0.5° o más. El error experimental más común hubiera provocado que todos los picos se desplazaran en la misma cantidad. Como este no es el caso aquí, el error experimental puede ser descartado como la causa del cambio. Los datos XRD indican una diferencia en la fase cristalina entre las muestras de recipiente de la técnica anterior y las de la presente descripción.

15 Como se muestra en las Tablas 5 y 7, los recipientes de la presente descripción tendrán una combinación de baja cristalinidad y alta densidad. En una forma preferida de la descripción, la cristalinidad del recipiente será de aproximadamente 30%, más preferiblemente menos de aproximadamente 28%, aún más preferiblemente menos de aproximadamente 25%. En otra forma preferida de la descripción, la cristalinidad será de aproximadamente 30% a aproximadamente 15%, más preferiblemente de 28% a aproximadamente 18% y más preferiblemente de aproximadamente 25% a aproximadamente 18%. En una forma preferida de la presente descripción, 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 recipiente de la técnica anterior y las de la presente descripción se midieron y los resultados se exponen en la Tabla 6 a continuación.

35 Tabla 7. Resultados del análisis de densidad de muestras de botellas de PET

| Descripción de la muestra | Espécimen # | Densidad (g/cc) |
|---------------------------|-------------|-----------------|
| Muestra #1-A (24 oz) | 1 | 1.36 |
| | 2 | 1.37 |
| | Promedio | 1.37 |
| Muestra #1-B (24 oz) | 1 | 1.36 |
| | 2 | 1.37 |
| | Promedio | 1.37 |
| Muestra #3-A (24 oz) | 1 | 1.38 |
| | 2 | 1.38 |
| | Promedio | 1.38 |
| Muestra #3-B (24 oz) | 1 | 1.38 |
| | 2 | 1.38 |
| | Promedio | 1.38 |
| Muestra #3-C (45 oz) | 1 | 1.38 |
| | 2 | 1.38 |
| | Promedio | 1.38 |

Los recipientes de PET de la presente descripción se caracterizan también por una menor absorción de humedad - hasta un 24% menor que los recipientes preparados por los procedimientos de termofijado de la técnica anterior. Por

ejemplo, los recipientes de PET de la presente descripción hechos de resina ParaStar 9000 cuando se exponen a condiciones ambientales (es decir, 22-27°C y humedad relativa del 50%), alcanzando generalmente el equilibrio tienen un contenido de humedad de aproximadamente 1850 ppm a aproximadamente 1930 ppm, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1850 ppm, y lo más preferiblemente menor o igual a aproximadamente 1780 ppm. Cuando se exponen a condiciones de llenado en caliente (aproximadamente 96°C, 100% de HR) y/o condiciones de pasteurización (98°C, 100% de HR), los recipientes de PET de la presente descripción preparados a partir de resina ParaStar 9000 tienen preferiblemente un contenido de humedad de aproximadamente 1780 ppm a aproximadamente 1980 ppm y más preferiblemente menor o igual que aproximadamente 1780 ppm.

Para determinar esto, se realizaron varios ensayos en un recipiente de 24 onzas hecho de resina ParaStar 9000 de acuerdo con la presente descripción (como se ha detallado anteriormente) y en un recipiente para el sistema térmico de la técnica anterior. El primer ensayo fue un ensayo de ambiente, que implicaba permitir que los recipientes se equilibraran vacíos bajo condiciones ambientales (es decir, 22-27°C y 50% de humedad relativa) durante 4 días. El segundo ensayo fue un ensayo de simulación de llenado en caliente, que consistía en llenar las botellas con agua del grifo a 96°C (205°F) (medida en la fuente) después de haber sido almacenado en condiciones ambientales durante cuatro días. Los recipientes se llenaron de inundación con un espacio de cabeza mínimo y se taponaron inmediatamente después del llenado, se mantuvieron durante 5 minutos y luego se enfriaron con agua a 21°C (70°F) en una cosechadora de olla de presión comercial. Para el análisis del contenido de humedad, se cortaron piezas de 1" por 2" de la porción de cuerpo del recipiente donde no estaban presentes elementos complicados tales como nervios o pliegues de presión, los especímenes estaban protegidos de ser afectados aún más por el aire ambiente. El análisis se realizó en un analizador de titulación Karl Fischer. Los resultados del análisis del contenido de humedad se enumeran en las Tablas 8 y 9.

Tabla 8

| | Contenido de humedad, mg/g, en condiciones ambientales | | |
|---------------------|--|----------|------------------|
| | Contenido mínimo | Promedio | Contenido máximo |
| Termo fijado | 2.12 | 2.30 | 2.48 |
| Configurado térmico | 1.78 | 1.86 | 1.93 |
| % Diferencia | 19% | 24% | 28% |

Tabla 9

| | Contenido de humedad, mg/g, después de llenado en caliente y pasteurización | | |
|---------------------|---|----------|------------------|
| | Contenido mínimo | Promedio | Contenido máximo |
| Termo fijado | 2.14 | 2.17 | 2.19 |
| Configurado térmico | 1.78 | 1.79 | 1.82 |
| % Diferencia | 20% | 21% | 20% |

Los resultados enumerados en la Tabla 8 muestran que los recipientes de PET fabricados de acuerdo con la presente descripción tienen aproximadamente un 24% menos de humedad que los recipientes termofijados de la técnica anterior. Sin la intención de estar limitado por una teoría particular, la absorción de humedad baja de los recipientes de PET de la presente descripción es muy probablemente el resultado de menos volumen libre en la red de PET debido a la formación inducida por deformación descrita anteriormente.

Los recipientes de PET de la presente descripción que tienen baja absorción de humedad también se caracterizan por propiedades mecánicas superiores. Por ejemplo, haciendo referencia ahora a la figura 20, se muestra un diagrama de esfuerzo de tracción contra alargamiento para el recipiente de PET de la técnica anterior puesto a temperatura comparado con el recipiente de PET de la presente descripción. La figura 20 muestra que la resistencia a la tracción para el recipiente de PET de la presente exposición expuesta a las condiciones ambientales varía de aproximadamente 965 bars (14,000 psi) a 1241 bars (18,000 psi), con un promedio de aproximadamente 1172 bars (17,000 psi). El mismo material ensayado después del relleno en caliente y la pasteurización mostró un ligero aumento en la resistencia a la tracción dentro del intervalo de entre 1103 bars (16,000 psi) y 1379 bars (20,000 psi), con un promedio de aproximadamente 1172 bars (17,000 psi). Los recipientes fijados por el calor de la técnica anterior exhibían un intervalo de resistencia a la tracción de entre aproximadamente 965 bars (14,000 psi) y 1310 bars (19,000 psi), con un promedio de aproximadamente 1103 bars (16,000 psi). Después del llenado en caliente y la pasteurización, el intervalo de resistencia a la tracción de los recipientes del conjunto térmico de la técnica anterior se ensanchó a aproximadamente 1034 bars (15,000 psi) a aproximadamente 1793 bars (26,000 psi), con un promedio superior a 1379 bars (20,000 psi).

Al mismo tiempo, la Figura 20 muestra que las propiedades de carga a rendimiento del recipiente de PET según la presente invención expuesta a condiciones ambientales varían desde 23,6 kg (52 lbf) hasta 31,8 kg (70 lbf), con un promedio de 27,2 kg (60 lbf). En comparación, el recipiente de calor de la técnica anterior se desvía entre 21,8 kg

(48 lbf) y 33,1 kg (73 lbf), con un promedio de 25,4 kg (56 lbf), mostrando así una mayor desviación (menor estabilidad de rendimiento). El porcentaje de alargamiento (deformación) para el recipiente de PET de 24 onzas de acuerdo con la presente invención varía entre 145% y 170%, con un promedio de aproximadamente 160%. En comparación, el recipiente de calentamiento de 740 cc de la técnica anterior exhibe un intervalo de alargamiento de 75% a 125%, con un promedio de aproximadamente 96%. Esto muestra propiedades elásticas superiores de los recipientes de la presente invención que se mantienen durante un período de tiempo más largo en comparación con los recipientes fijados por calor de la técnica anterior. Esta tendencia continua cuando los materiales expuestos a la aplicación de relleno en caliente y la pasteurización. Todas las características se midieron en dirección vertical principal de acuerdo con el método de ensayo ASTM D638.

Las realizaciones ilustradas y discutidas en esta memoria descriptiva están destinadas a enseñar a los expertos en la técnica la mejor manera conocida para los inventores de hacer y usar la invención. Aunque la invención se describe con respecto a un recipiente de boca ancha, la función de las curvaturas del panel debería funcionar con un acabado estándar (es decir, no un cuello de boca ancha con un acabado).

REIVINDICACIONES.

- 5 1. Un recipiente de PET moldeado por soplado que comprende una pared que tiene una densidad entre 1.370 g/cc y 1.385 g/cc, una cristalinidad inducida por calor, una fase amorfa rígida y una fase amorfa móvil, el recipiente de PET, cuando se llena con un líquido que tienen una temperatura de 100°C a 132°C, no experimentará un cambio de volumen superior al 3%; caracterizado porque
- la cristalinidad inducida por calor es de 16% a 24%,
 - la fase amorfa rígida es de 55% a 70%,
 - la fase amorfa móvil es del 19% al 22%, y
 - la pared del recipiente tiene un contenido de humedad de 1850 ppm a 1930 ppm cuando se expone a condiciones ambientales durante 4 días.
- 15 2. El recipiente de PET de la reivindicación 1, en donde el recipiente de PET tiene la cristalinidad inducida por calor de aproximadamente 20%, la fase amorfa rígida de aproximadamente 60% y la fase amorfa móvil de aproximadamente 20%.
- 20 3. El recipiente de PET de la reivindicación 1 o 2, en donde la densidad de la pared está entre 1.370 g/cc y 1.375 g/cc.
4. El recipiente de PET según la reivindicación 1 o 2, en donde la densidad de la pared es superior a 1.375 g/cc, preferiblemente alrededor de 1.385 g/cc.
- 25 5. El recipiente de PET según la reivindicación 1, en donde el contenido de humedad de la pared es de 1780 ppm a 1980 ppm cuando se expone a 100% de HR a 96°C.
6. El recipiente de PET de la reivindicación 1 o 5, en donde el recipiente es ópticamente transparente.
- 30 7. El recipiente de PET según la reivindicación 1, en donde el cambio de volumen es menor que 2%; preferiblemente el cambio de volumen es menor que 1%.
- 35 8. El recipiente de PET según la reivindicación 1, en donde la pared, cuando se somete a calorimetría de barrido diferencial modulada en temperatura y se analiza en el intervalo de temperatura de 0°C a 325°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, primera temperatura de transición vítrea endotérmica y una segunda temperatura de transición vítrea endotérmica superior a la primera temperatura de transición.
9. El recipiente de PET de la reivindicación 8, en donde la segunda temperatura de transición vítrea endotérmica es al menos 20°C mayor que la primera temperatura de transición vítrea endotérmica.
- 40 10. El recipiente de PET según la reivindicación 9, en donde la segunda temperatura de transición vítrea endotérmica es al menos 30°C mayor que la primera temperatura de transición vítrea endotérmica.
- 45 11. El recipiente de PET según la reivindicación 10, en donde la segunda temperatura de transición vítrea endotérmica es al menos 40°C superior a la primera temperatura de transición vítrea endotérmica; preferentemente la segunda temperatura de transición vítrea endotérmica es por lo menos 50°C mayor que la primera temperatura de transición vítrea endotérmica.
- 50 12. El recipiente de PET de la reivindicación 8, en donde la segunda temperatura de transición vítrea endotérmica tiene una entalpía mayor que 0.5. J/g.
13. El recipiente de PET según la reivindicación 12, en donde la segunda temperatura de transición vítrea endotérmica tiene una entalpía mayor que 1.0. J/g.
- 55 14. El recipiente de PET según la reivindicación 13, en donde la segunda temperatura de transición vítrea endotérmica tiene una entalpía mayor que 2.0. J/g.
- 60 15. El recipiente de PET de la reivindicación 1, en donde la pared del recipiente tiene un contenido de humedad de aproximadamente 1780 ppm a aproximadamente 1980 ppm cuando se expone a condiciones de llenado en caliente a aproximadamente 96°C y 100% de HR, y/o condiciones de pasteurización A 98°C, 100% HR.

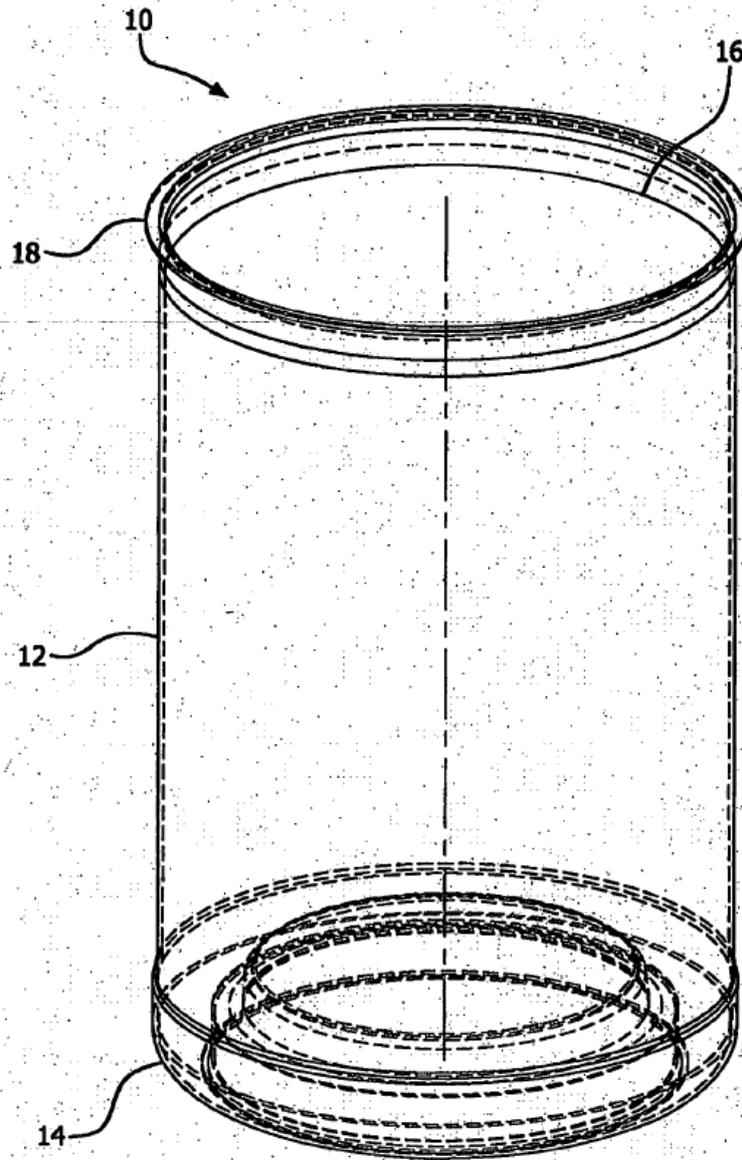


FIG. 1

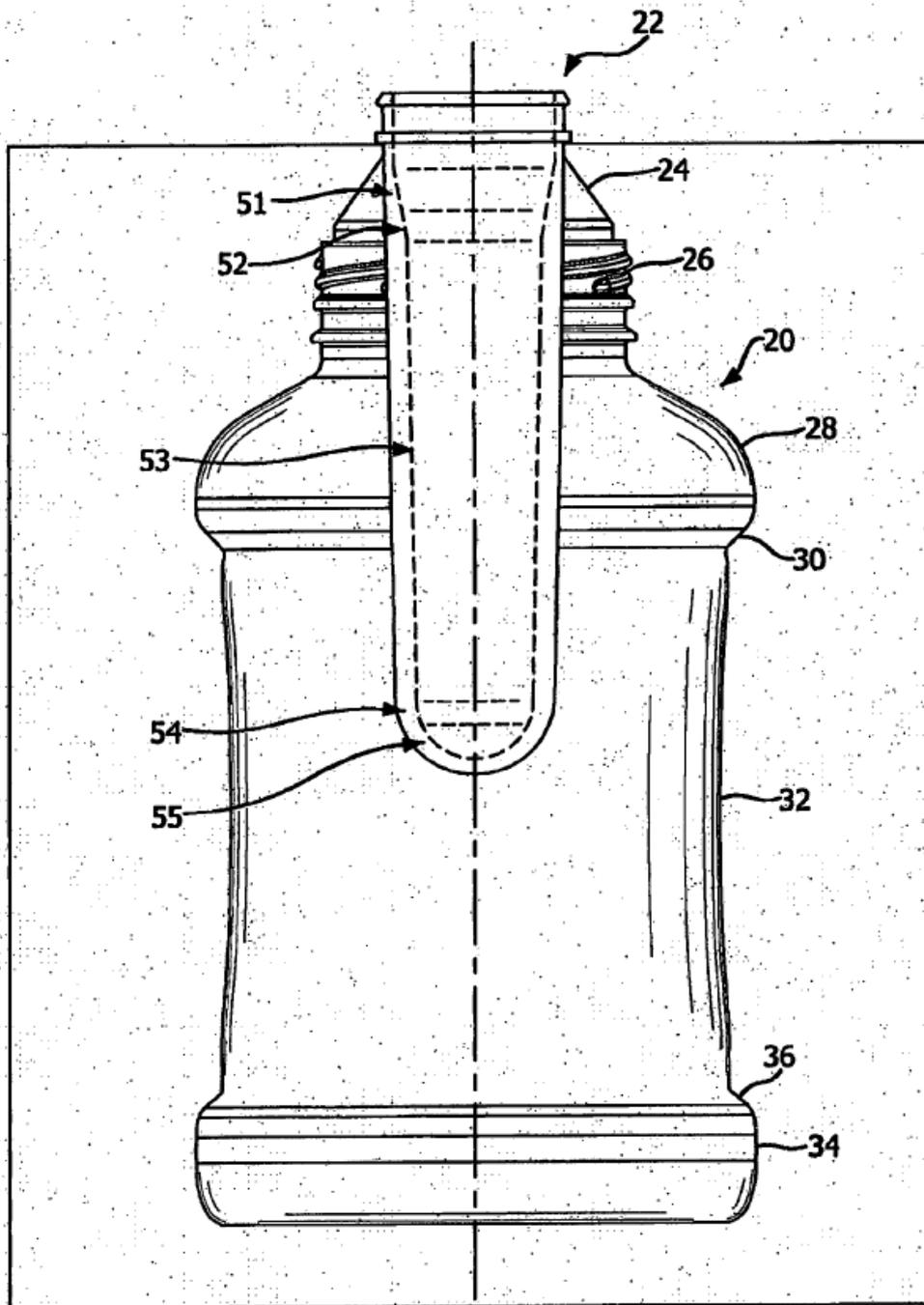


FIG. 2

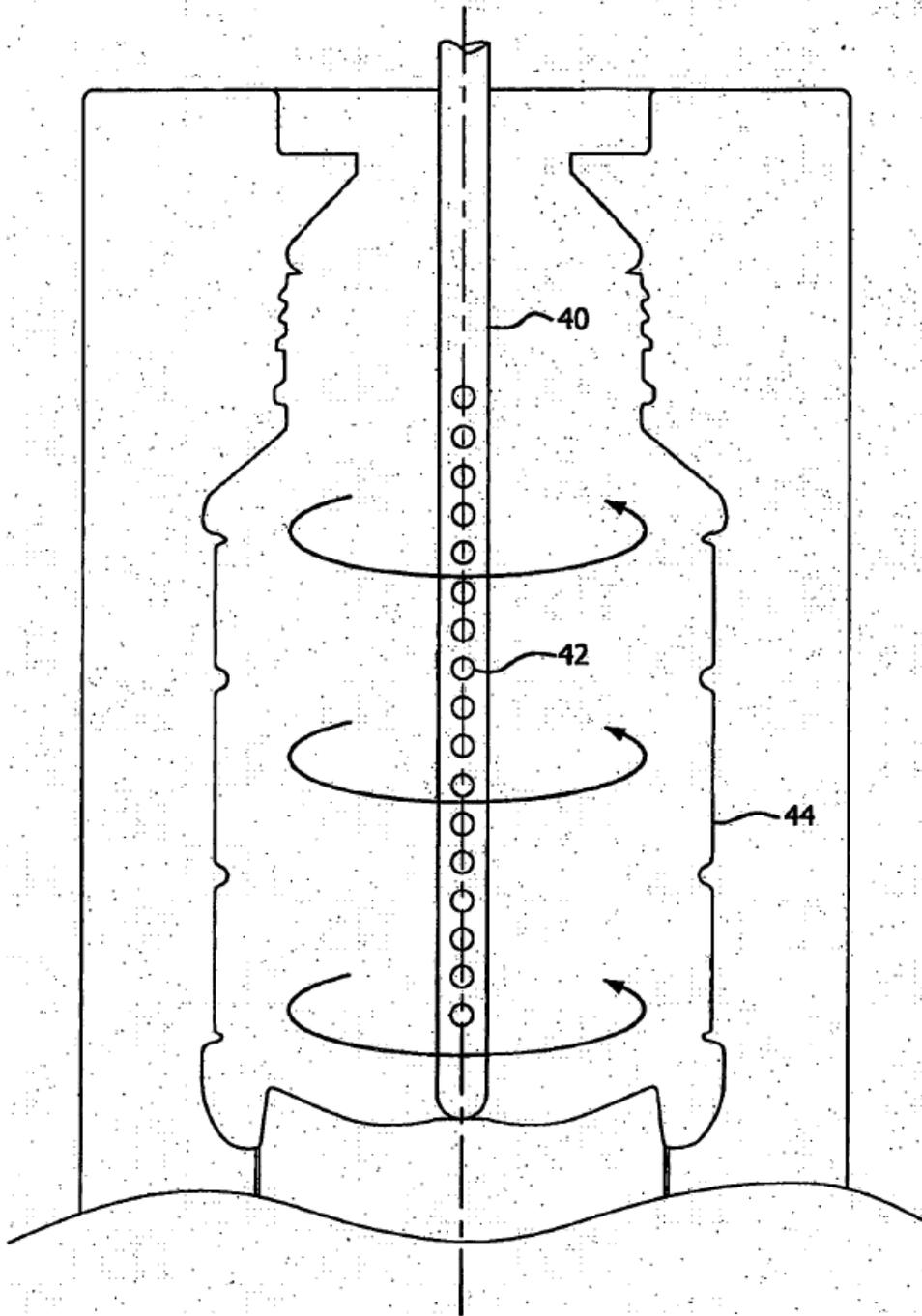
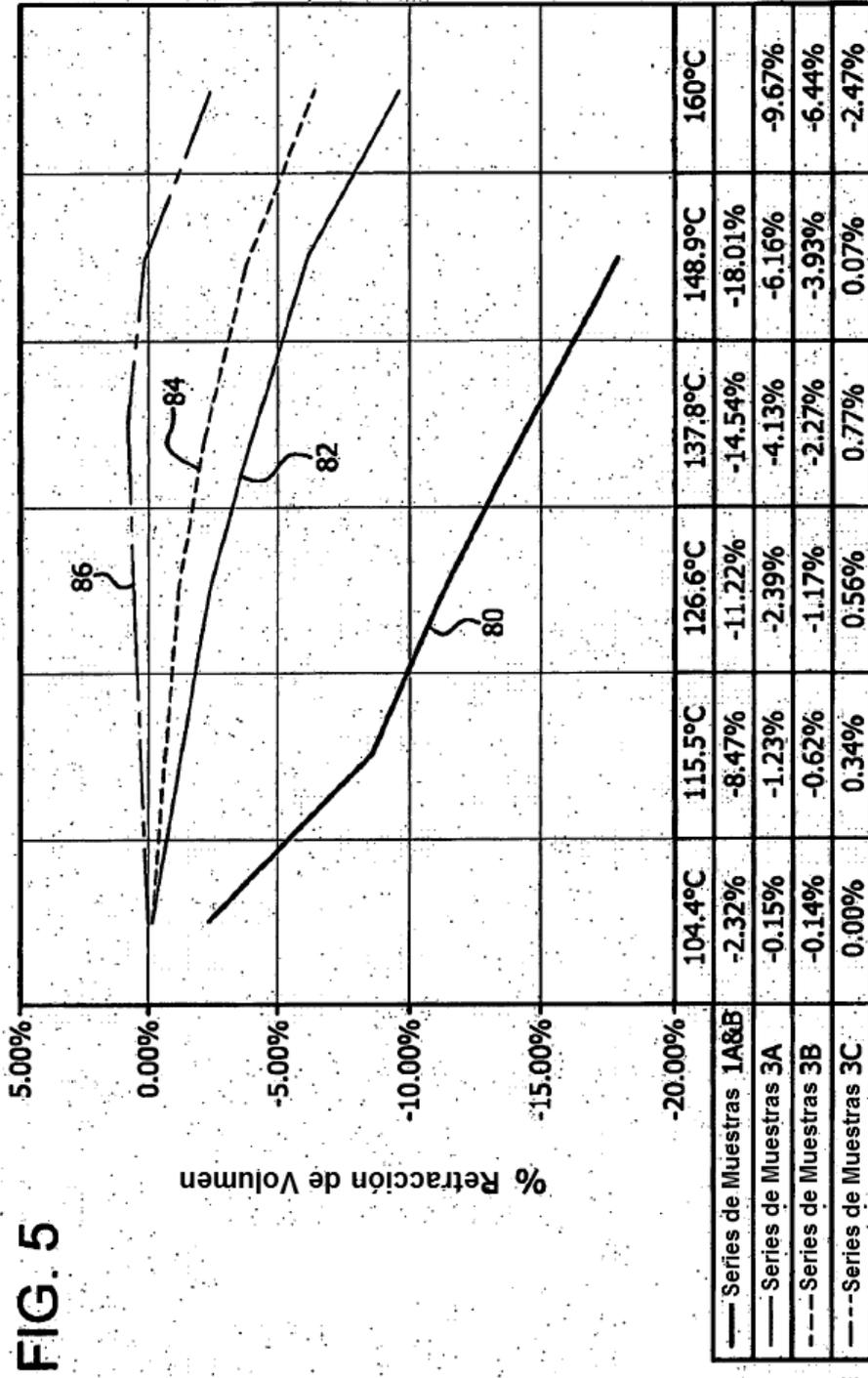


FIG. 4



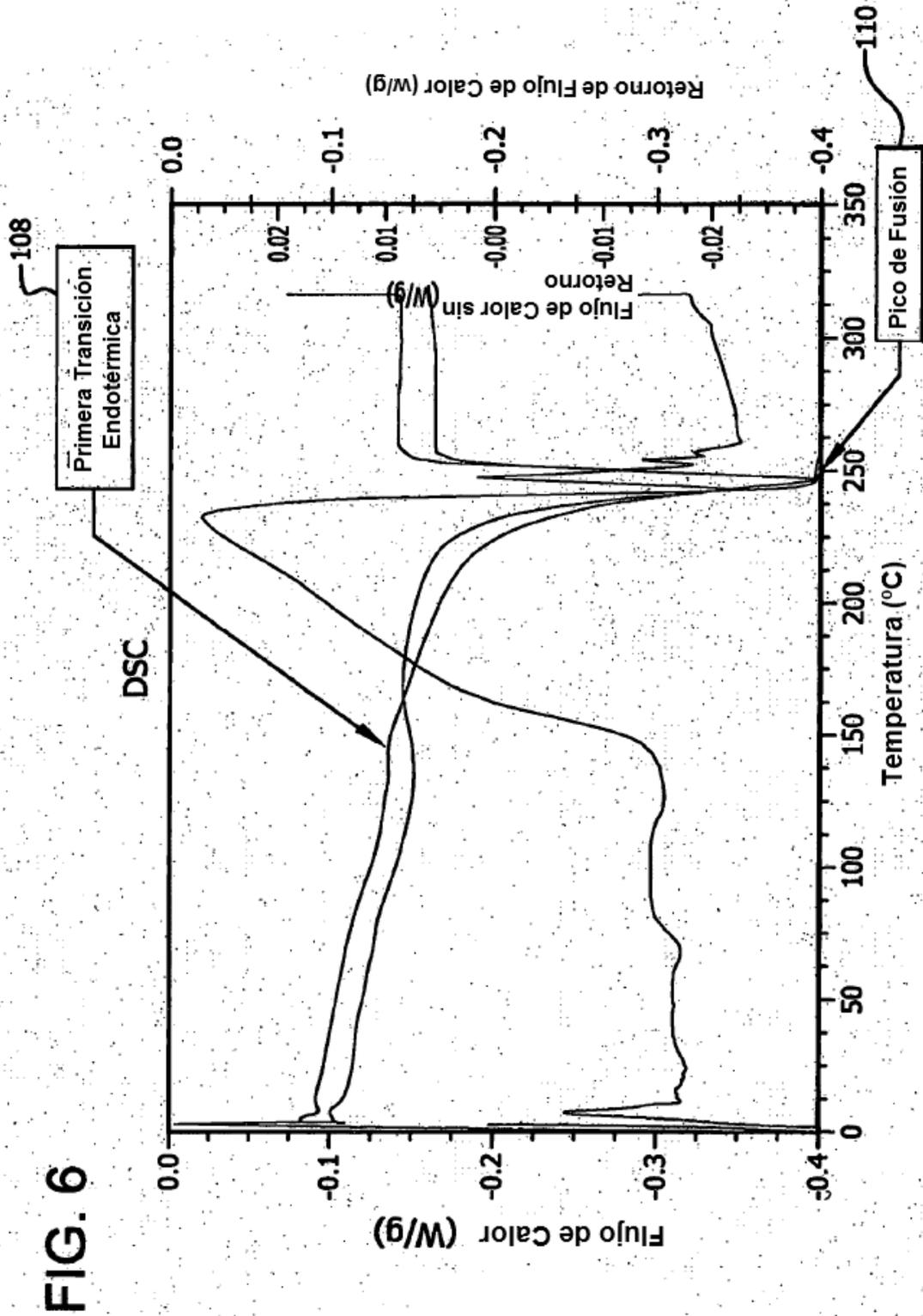
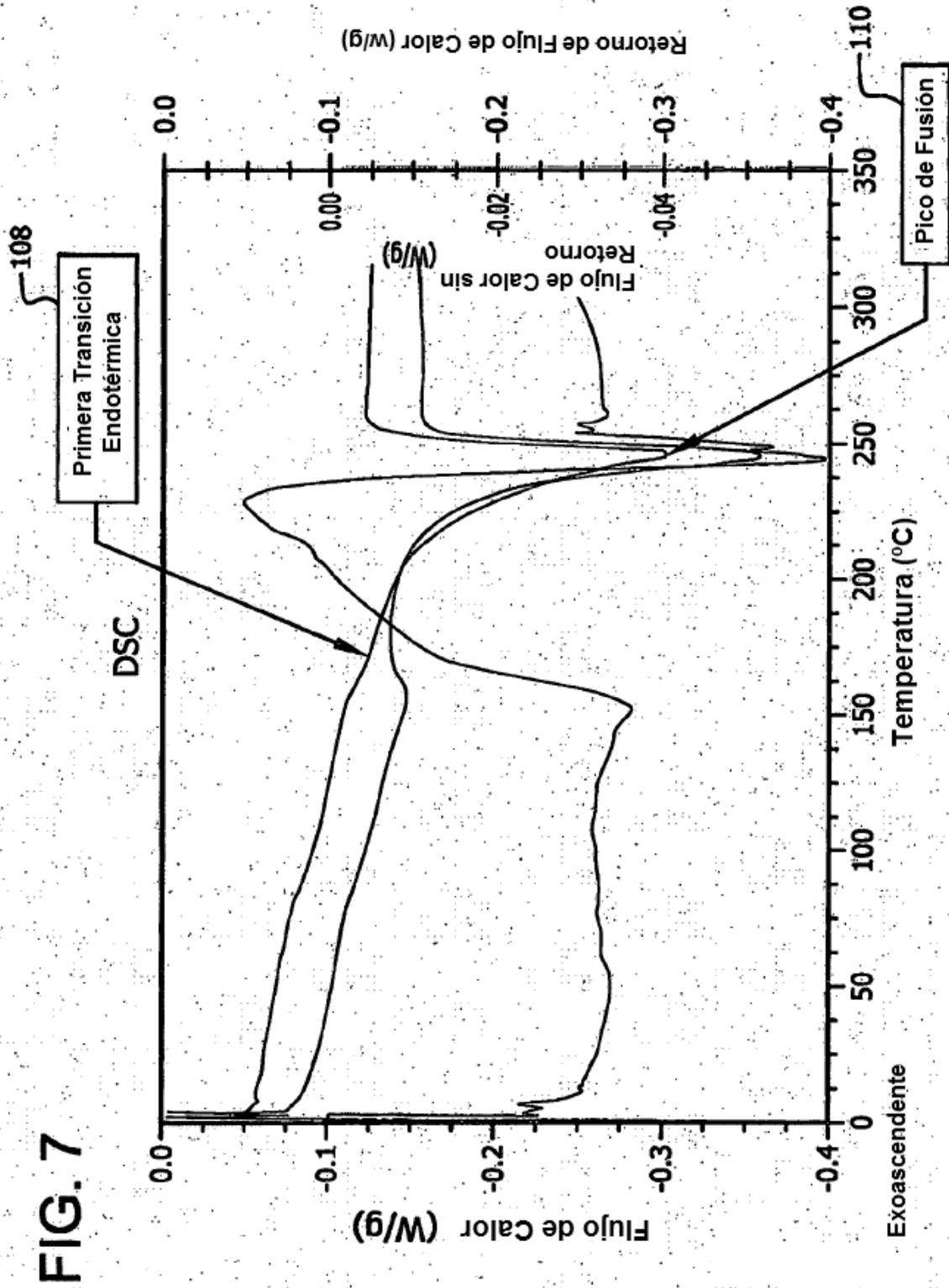


FIG. 6



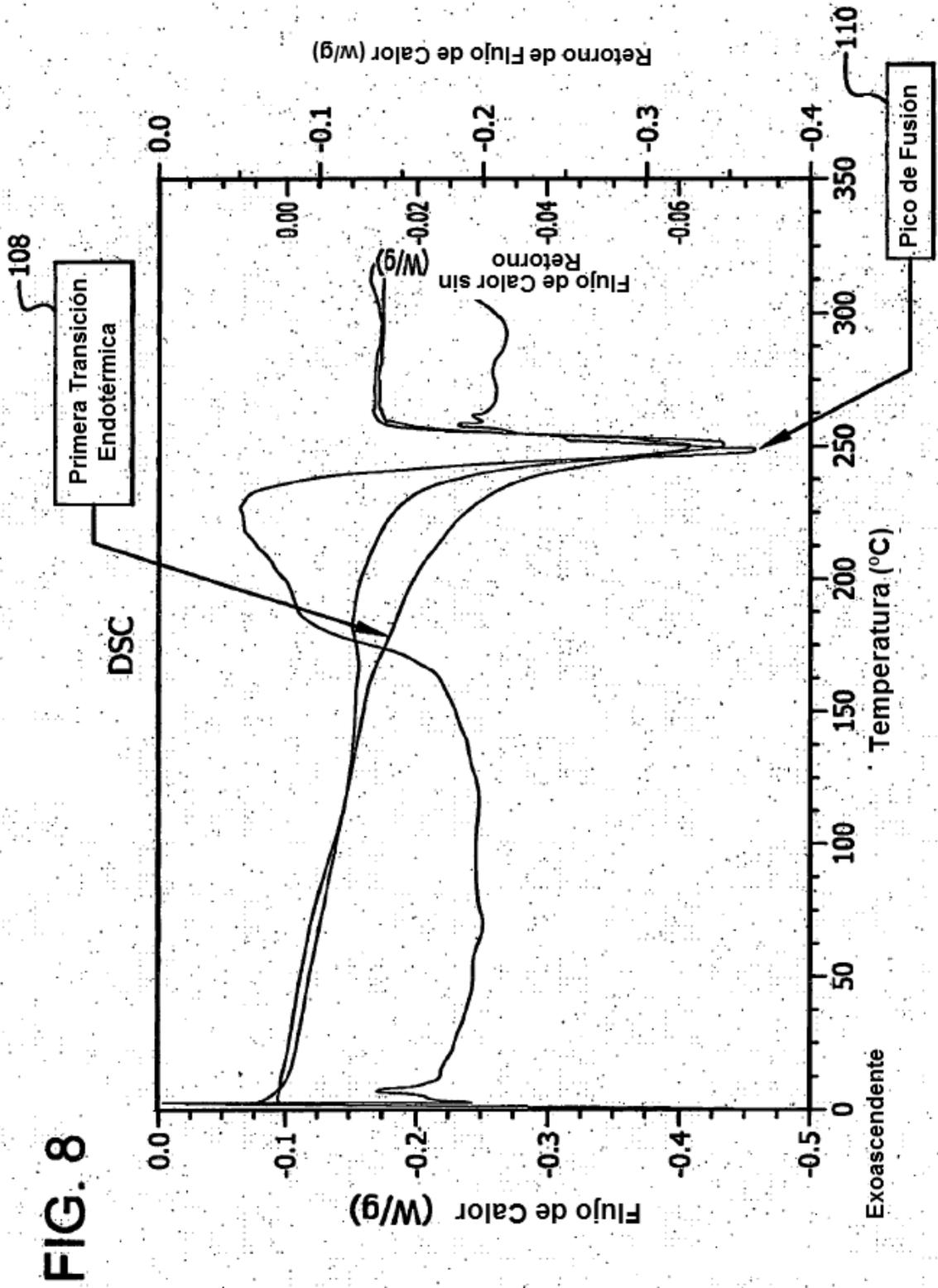
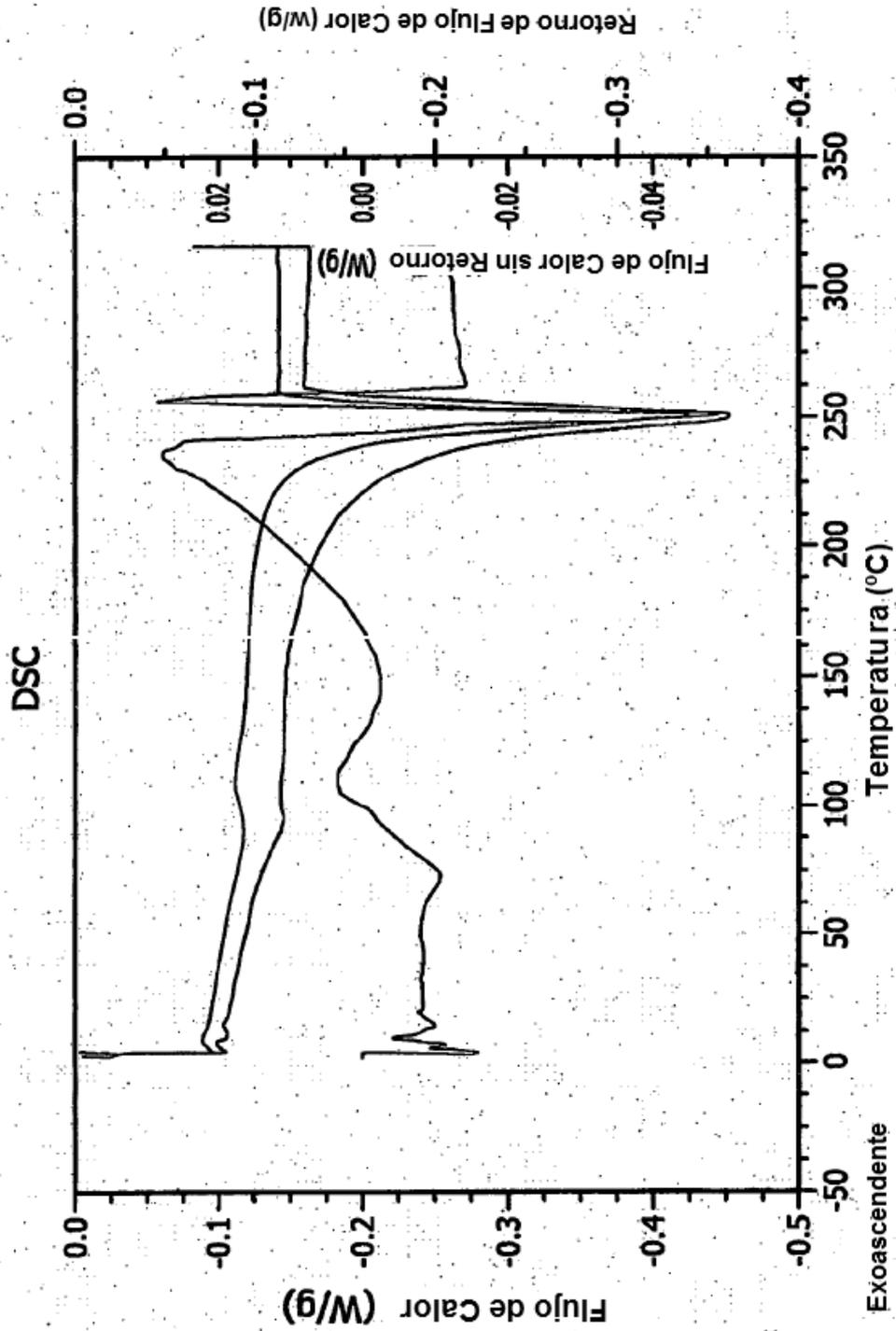
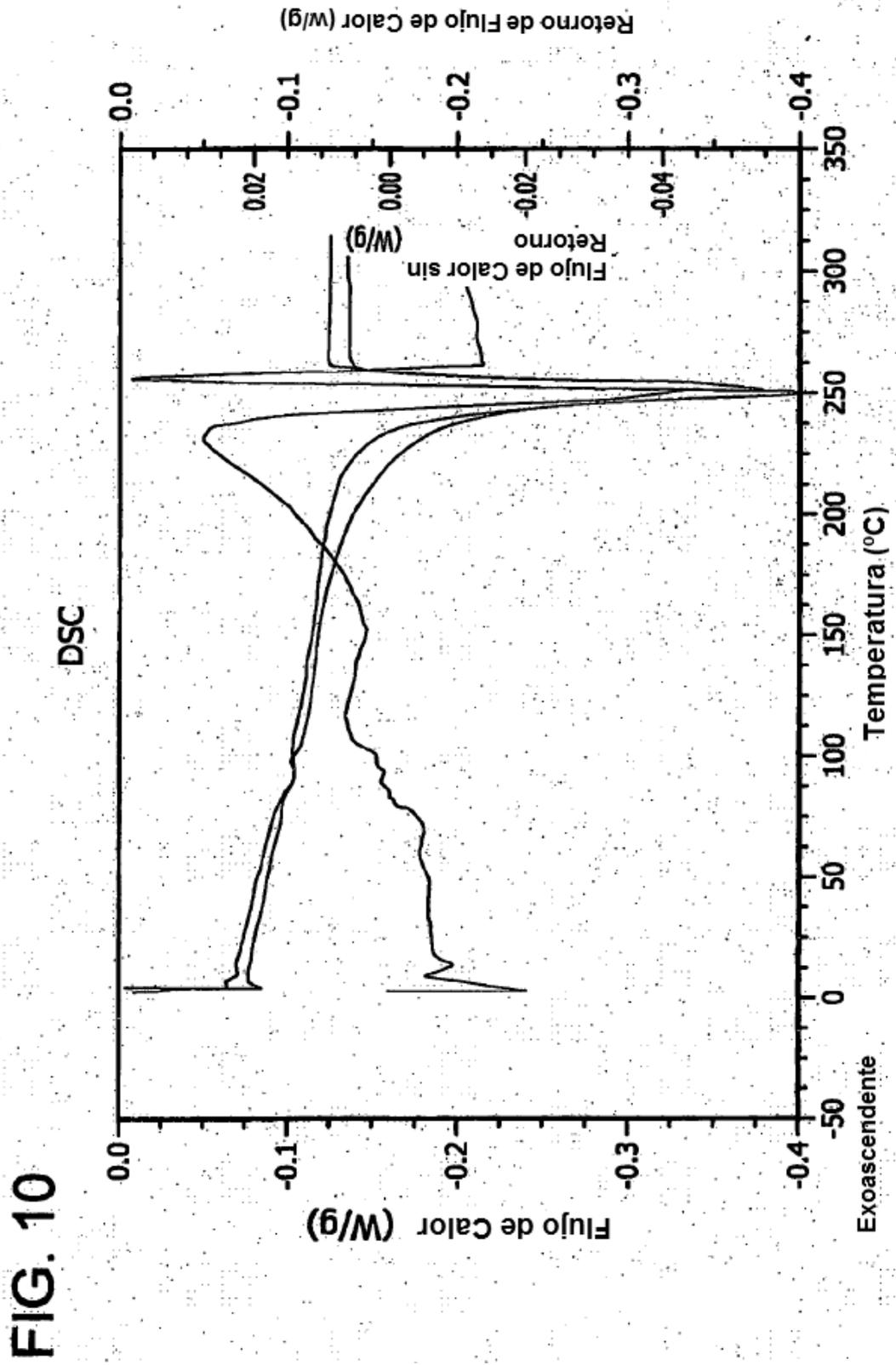


FIG. 8

FIG. 9





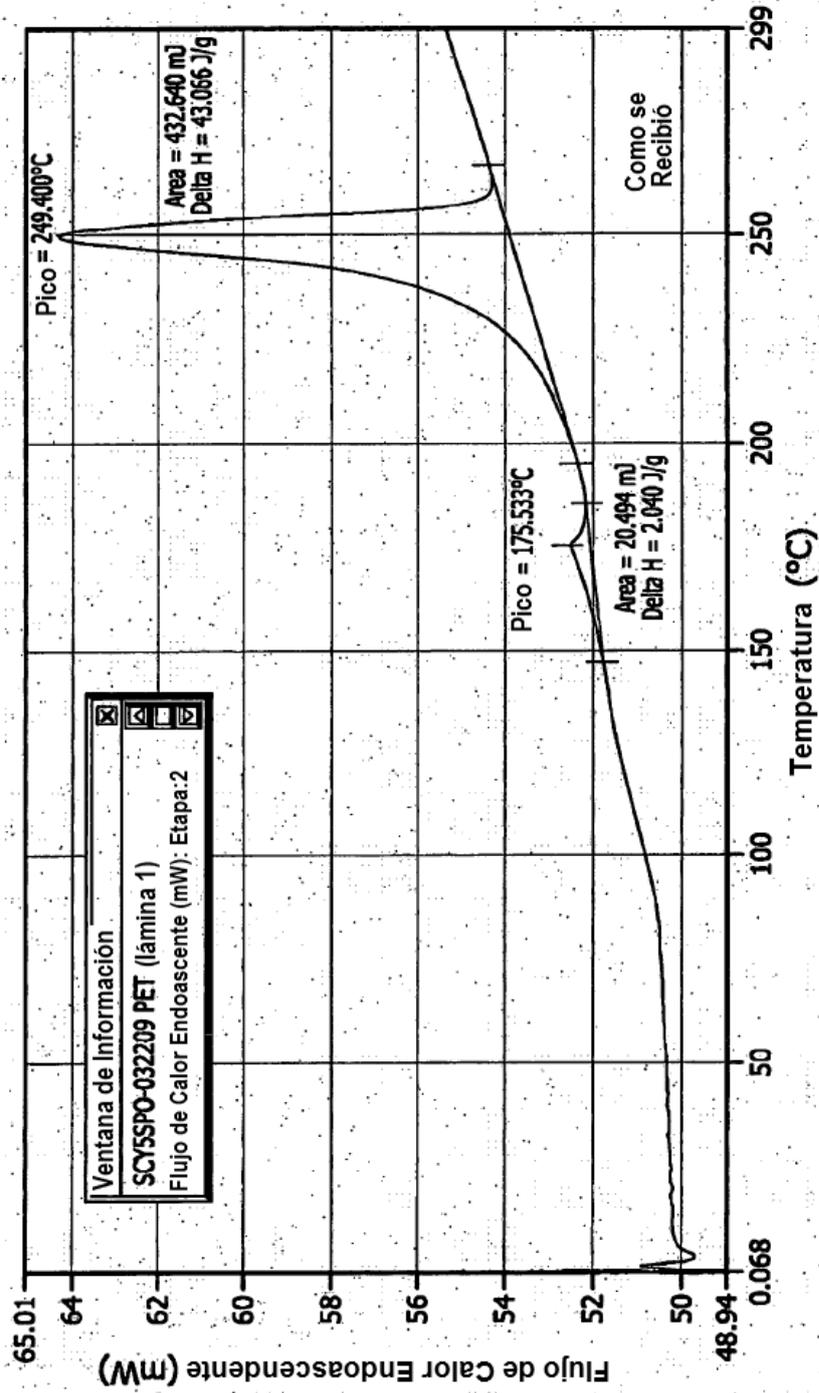


FIG. 11

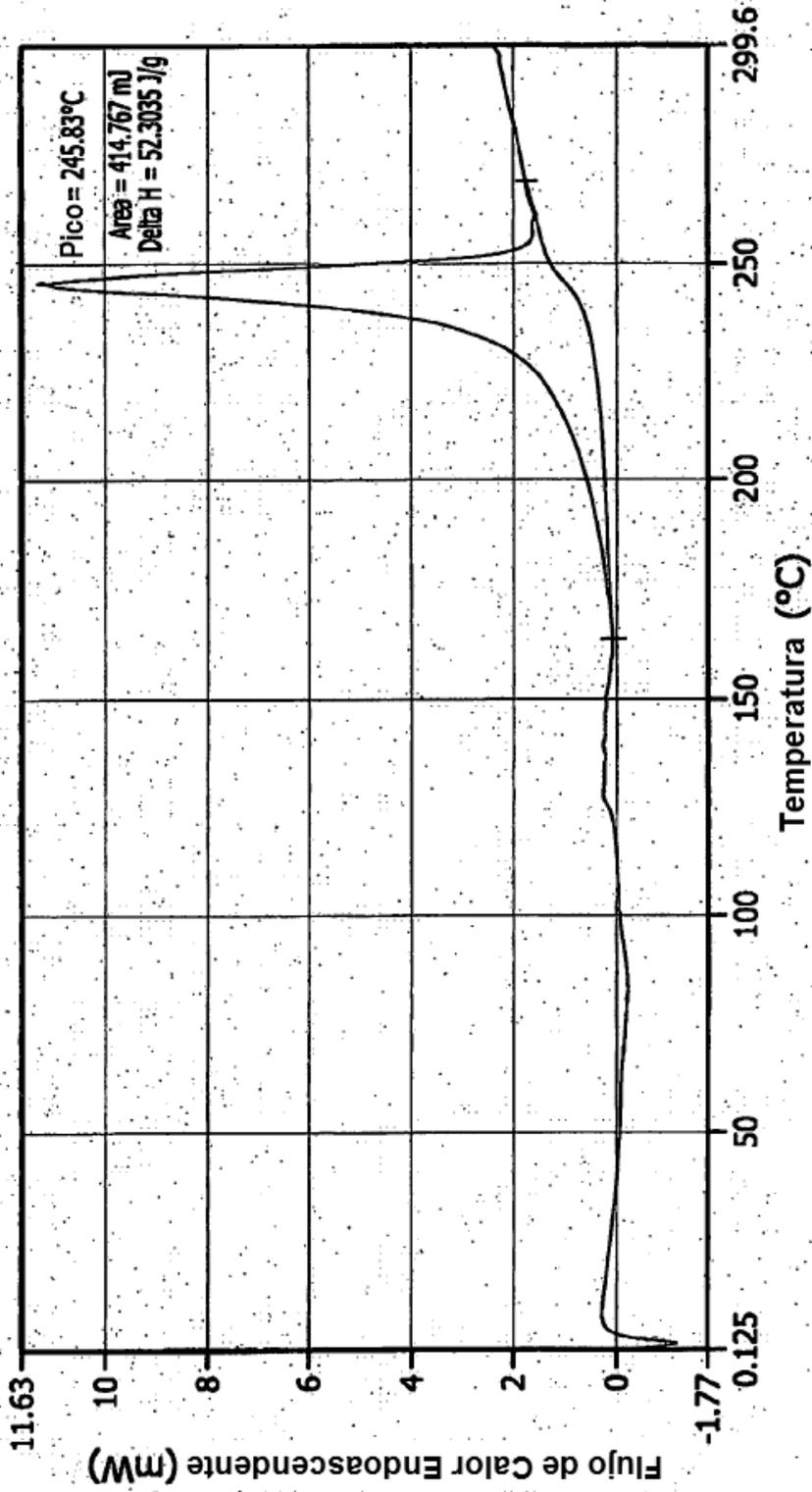


FIG. 12

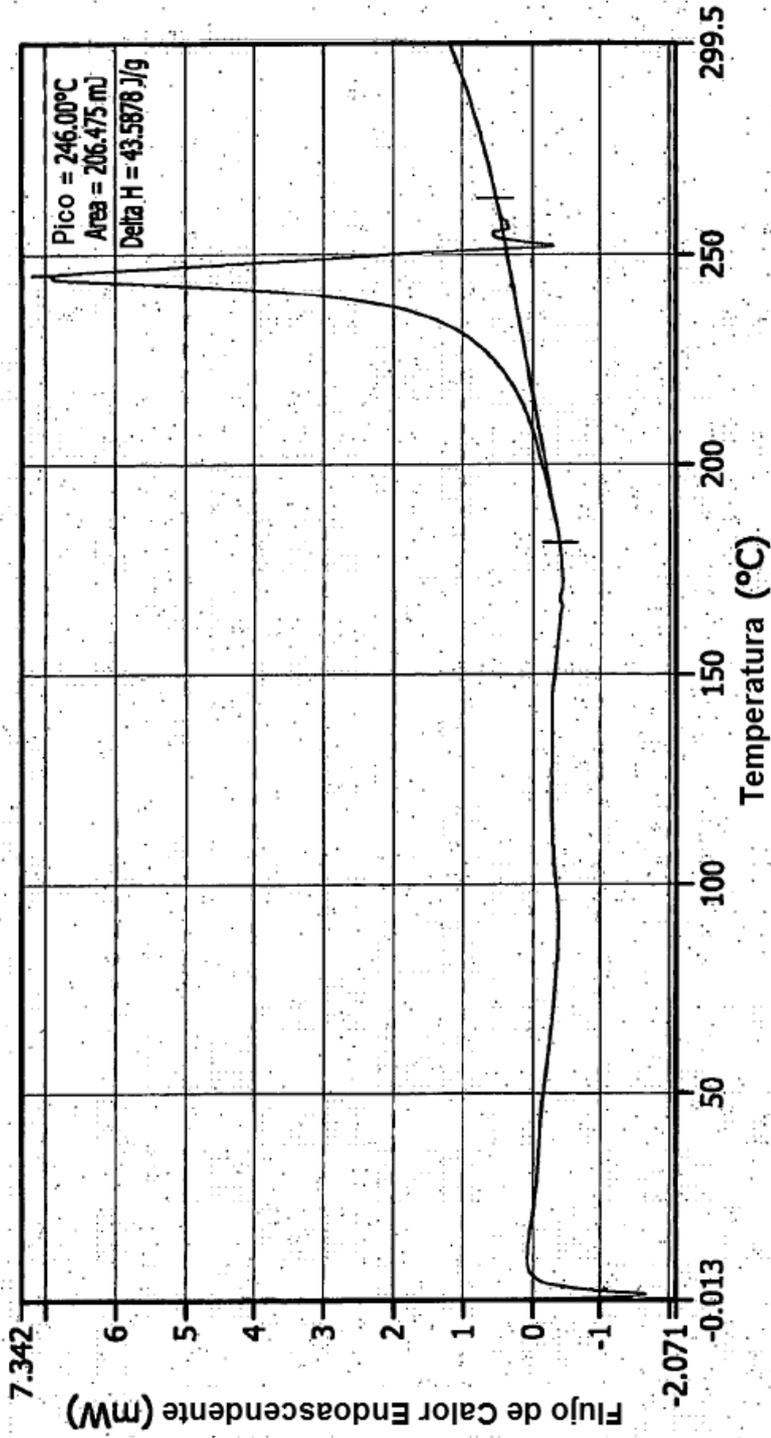


FIG. 13

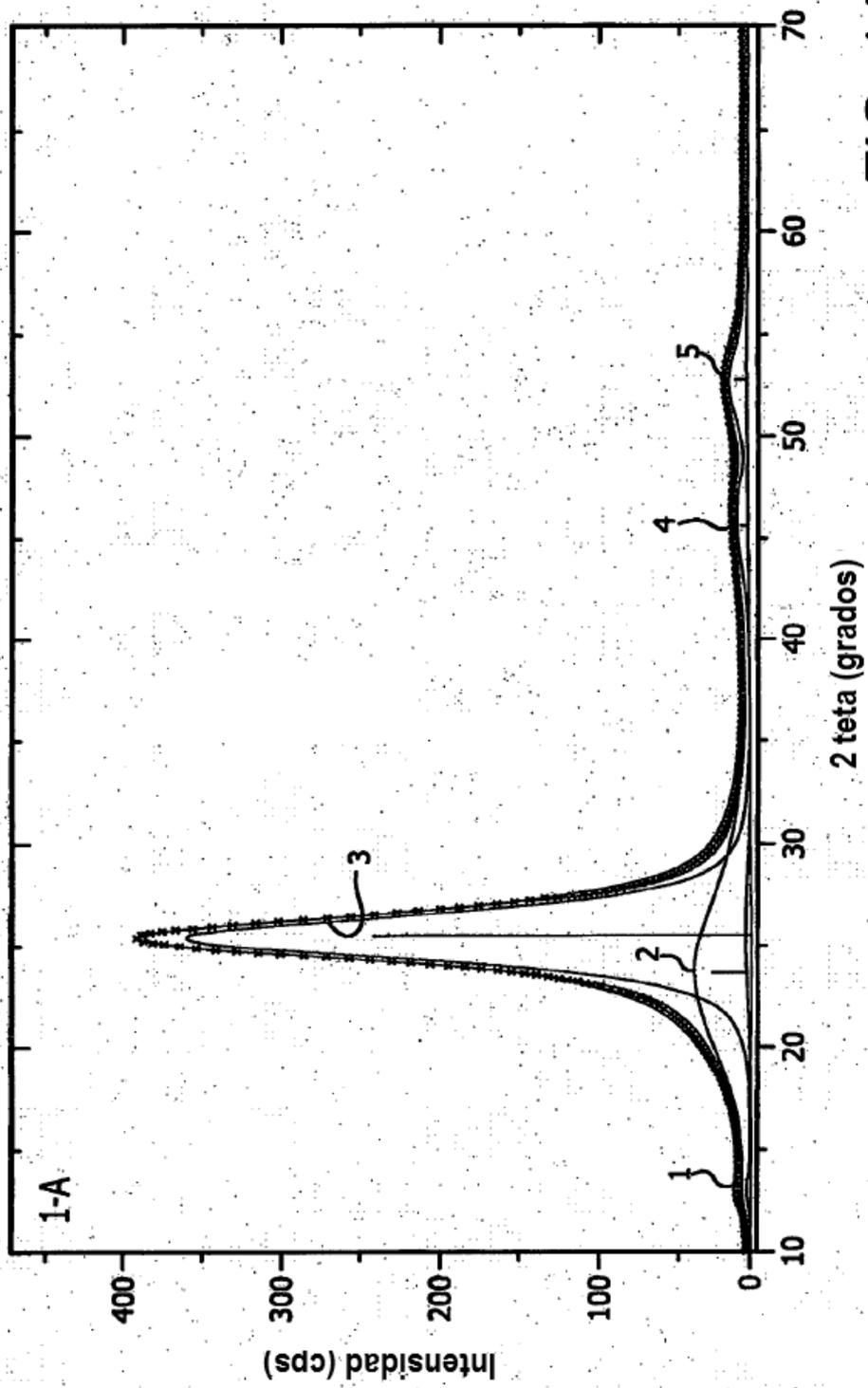


FIG. 14

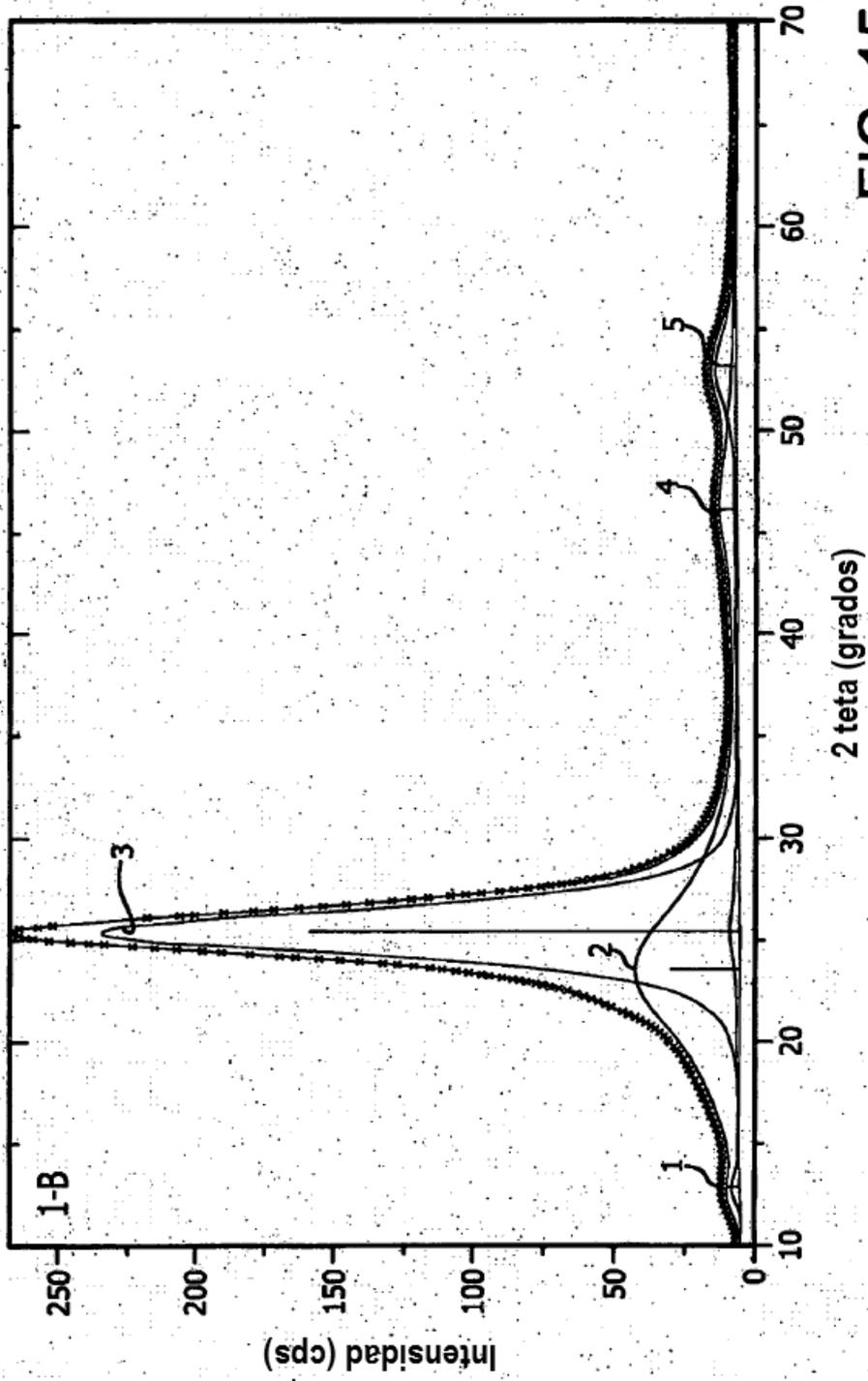


FIG. 15

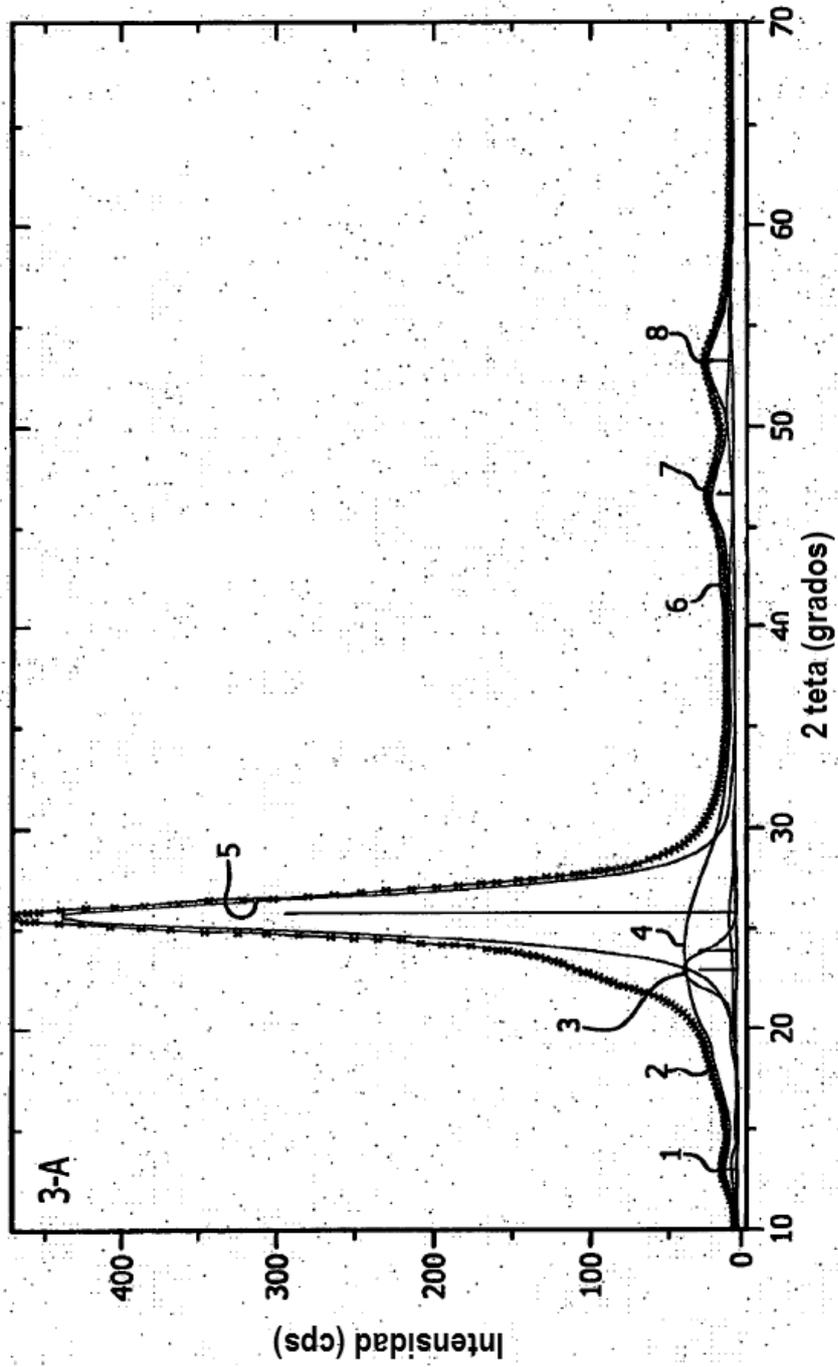


FIG. 16

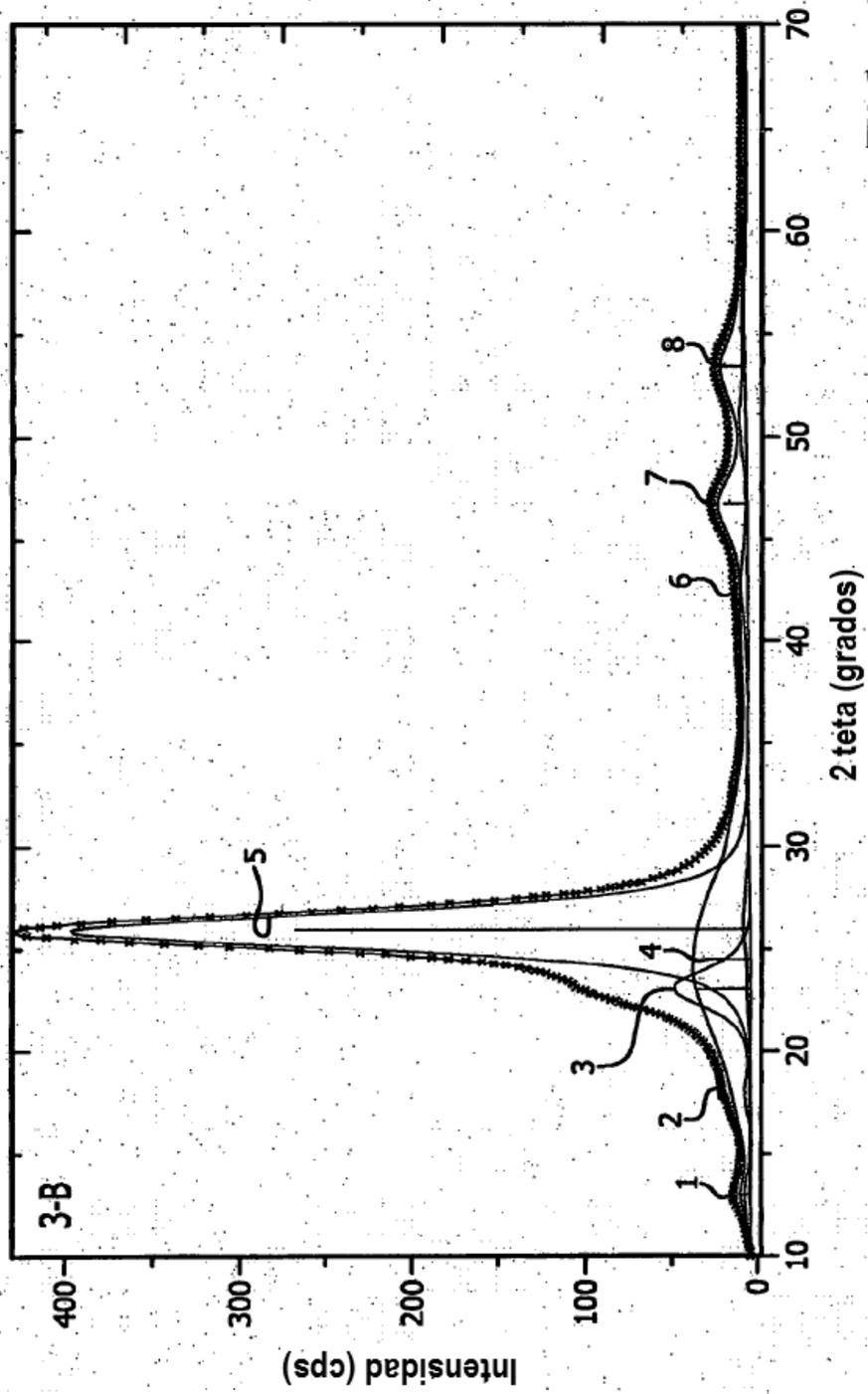


FIG. 17

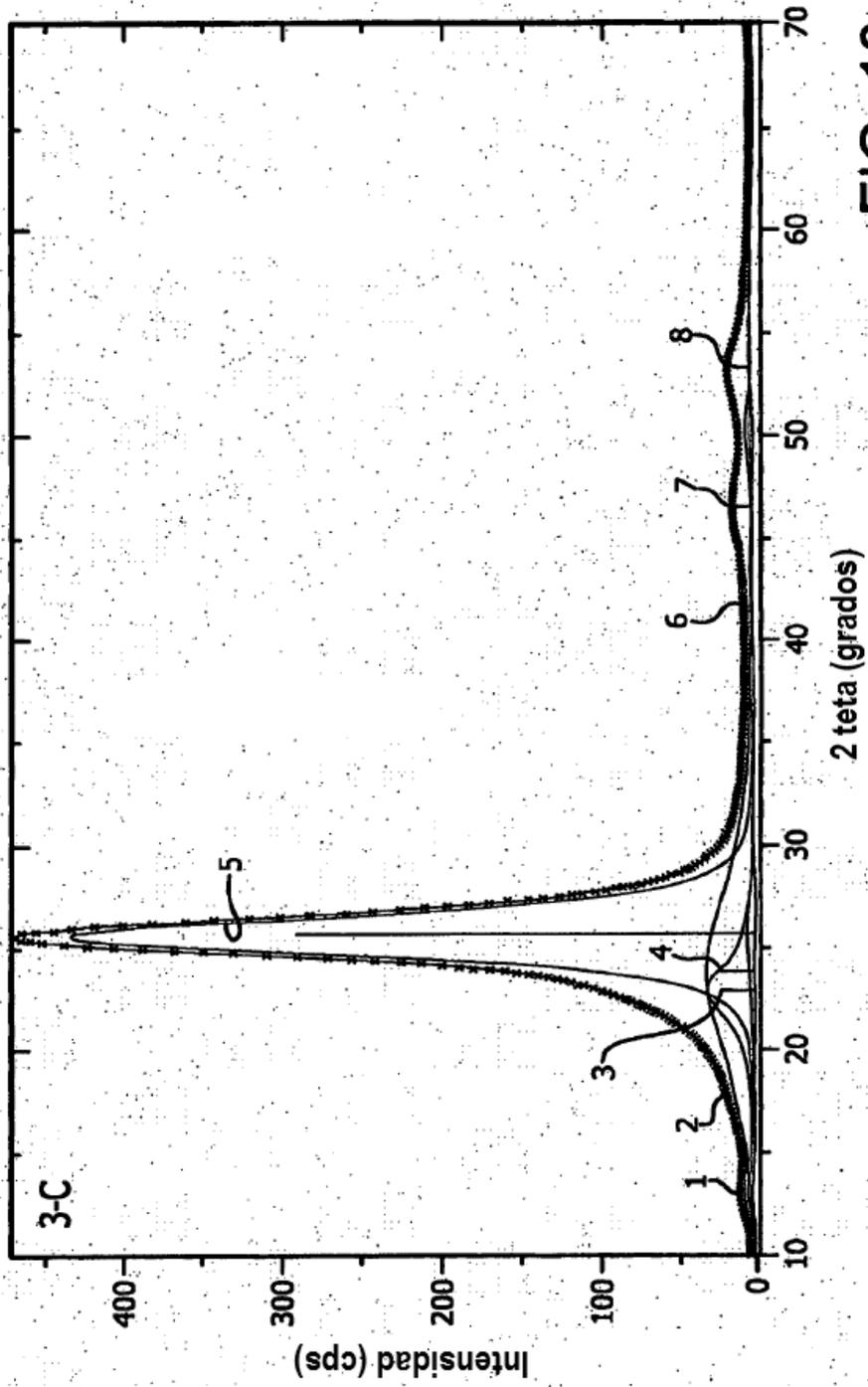


FIG. 18

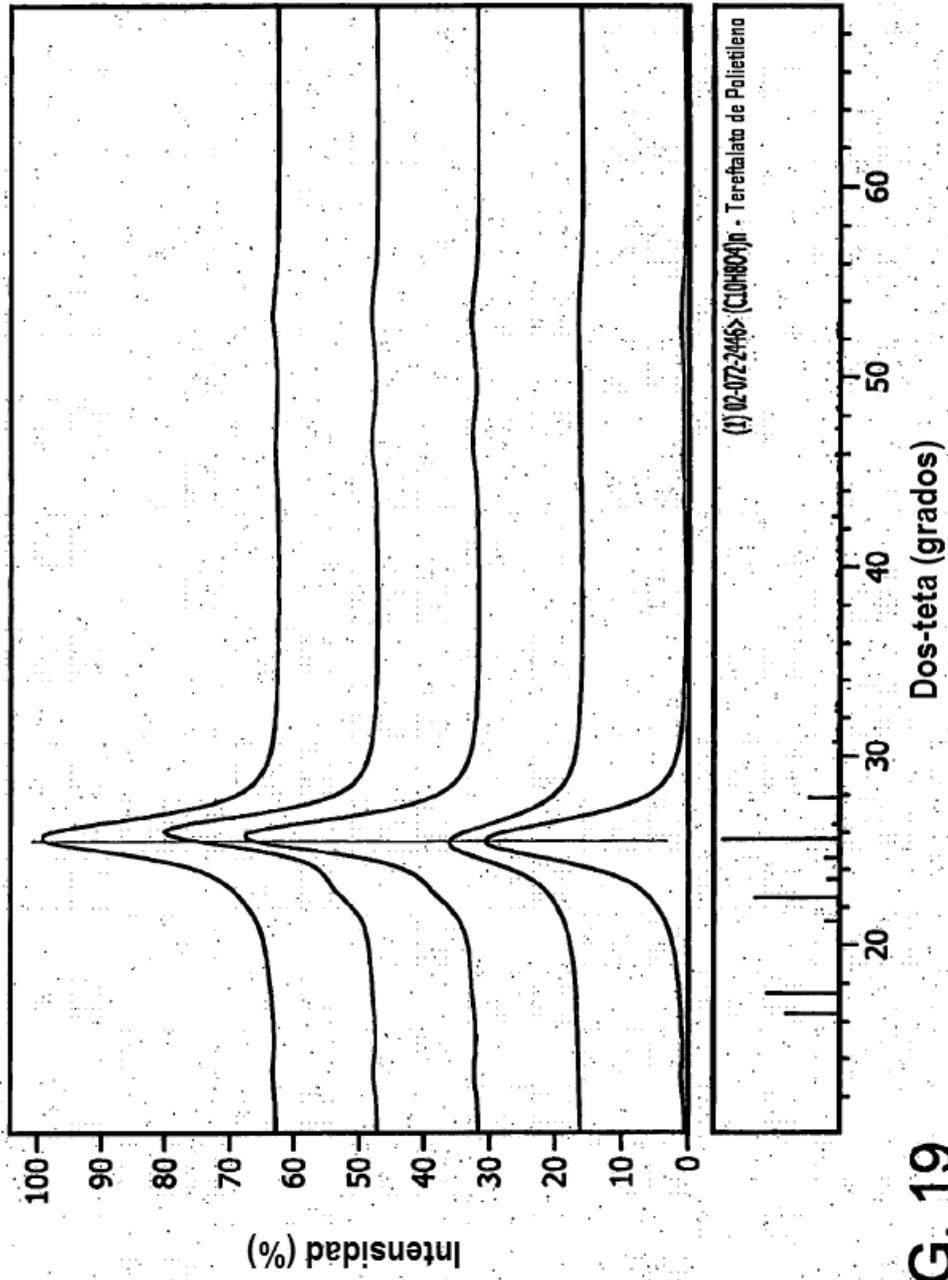


FIG. 19

