

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 831**

51 Int. Cl.:

**B29C 49/48** (2006.01)  
**B29C 49/78** (2006.01)  
**B29C 49/18** (2006.01)  
**B29C 49/64** (2006.01)  
**B29C 49/16** (2006.01)  
**B29C 49/06** (2006.01)  
**B29C 49/12** (2006.01)  
**B29C 49/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011** **E 16182977 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018** **EP 3124203**

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

30 Prioridad:

**17.12.2010 US 201061424558 P**  
**30.09.2011 US 201113250189**

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

**01.06.2018**

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.;**  
**EVINS, SAMUEL E. y**  
**BOBROV, SERGEY, B.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 670 831 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 Invención

Campo Técnico de la Invención

10 La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de recipientes de plástico que da como resultado propiedades térmicas mejoradas.

15 Los recipientes plásticos que tienen propiedades térmicas mejoradas 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). Los recipientes que tienen propiedades térmicas mejoradas les permiten ser usados hasta 132°C (270°F) en aplicaciones donde un recipiente lleno es expuesto a procesos de esterilización, pasteurización o esterilización en retorta.

20 Antecedentes de la Técnica

25 Los procesos 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 procesos 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 procesos de esterilización en los que el producto se expone a temperaturas superiores a 80°C.

35 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 período 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 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.

65 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.

5 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.

20 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.

25 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.

35 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%.

45 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.

50 Las técnicas comerciales para formar PET utilizan tanto preformas roscadas como no roscadas. Las preformas son esencialmente amorfas teniendo menos de 5% de cristalinidad. Después del moldeo por soplado de una preforma roscada en un artículo expandido, las roscas tendrán sustancialmente la misma dimensión en el artículo 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 divulga 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 porción media del acabado que se gradúa entre las superficies.

60 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 moldeo 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 hasta 143°C. La porción de la cavidad del molde que forma el fondo del recipiente se mantiene a 49 hasta 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 20 hasta 40°C dentro del recipiente en la región donde se soplan las vueltas de rosca. El recipiente se retira del molde por debajo de 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 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.

#### Resumen de la invención

En un aspecto, la presente invención proporciona un proceso para formar un recipiente de plástico de PET moldeado por soplado que tiene propiedades térmicas mejoradas. El proceso comprende 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 75°C a 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 áreas específicas de la preforma que comprenden al menos las zonas de formación de cuello, de formación de cuerpo, de formación de talón y de formación de base de la preforma para conseguir un gradiente de temperatura en las áreas específicas de hasta 20°C; 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. Las al menos 3 zonas de temperatura del molde comprenden: zona 1 que corresponde a una porción del molde que corresponde a una porción superior del recipiente terminado a una temperatura de 73°C a 120°C; la zona 2 que corresponde a una porción del molde que corresponde a una porción de acabado del recipiente terminado a una temperatura de 160°C a 240°C; las zonas 3 y 5 que corresponden a porciones del molde correspondientes a una porción de hombro y una porción de talón del recipiente terminado a una temperatura de 150°C a 230°C; la zona 4 que corresponde a una porción del molde correspondiente a una porción de cuerpo del recipiente terminado a una temperatura de 190°C a 250°C; y la zona 6 que corresponde a una porción del molde correspondiente a una porción inferior del recipiente terminado a una temperatura de 100°C a 230°C. El proceso comprende además soplar la preforma en un recipiente de PET terminado mediante un proceso 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 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 molde;

ii. inyectar simultáneamente aire a baja presión en la preforma condicionada a una presión de 6.89 a 13.79 bar (100 psi a 13.8 bar (200 psi)) para formar una preforma previamente soplada; y

iii. inmediatamente después de ii, inyectar aire a alta presión a una presión de 27,58 bar a 41,73 bar (27,6 bars (400 psi) a 41,4 bars (600 psi)) en la preforma presoplada para expandir la preforma presoplada contra las paredes del molde para formar el recipiente terminado;

iii'. mantener el recipiente terminado en el molde durante un periodo de tiempo de 2 segundos a 20 segundos;

iv. liberar el recipiente terminado del molde en donde la temperatura del recipiente terminado es de 80°C a 170°C; y

iv'. permitir que el recipiente terminado se enfríe a temperatura ambiente.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la invención, el recipiente formado en las etapas III. y III'. es un recipiente intermedio, y el proceso además comprende, antes de las etapas iv. y iv'. las etapas de:

- v. liberar el recipiente intermedio del molde en donde la temperatura del recipiente terminado es de 80°C a 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, en donde las al menos 3 zonas de temperatura del segundo molde comprenden:
  - zona 1 que corresponde a una porción del molde correspondiente a una porción superior del recipiente terminado a una temperatura de 73°C a 120°C;
  - zona 2 que corresponde a una porción del molde correspondiente a una porción terminada del recipiente terminado a una temperatura de 160°C a 240°C;
  - zonas 3 y 5 que corresponden a porciones del molde correspondientes a una porción de hombro y una porción de talón del recipiente terminado a una temperatura de 150°C a 230°C;
  - zona 4 que corresponde a una porción del molde correspondiente a una porción de cuerpo del recipiente terminado a una temperatura de 190°C a 250°C; y
  - zona 6 que corresponde a una porción del molde correspondiente a una porción inferior del recipiente terminado a una temperatura de 100°C a 230°C, 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 porción inferior del recipiente intermedio proporcionando de este modo una presión hacia abajo para estirar el recipiente intermedio a una porción de base del segundo molde e inyectando aire a alta presión a una presión de 27.58 bar a 41.73 bar (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;

Adicionalmente, se ha reivindicado una realización más preferida de la invención en las reivindicaciones adjuntas 3-13.

#### 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 termograma DSC típico de material PET que forma las porciones de hombro y talón de un recipiente;

La figura 12 muestra un termograma DSC típico de material de PET que forma la porción de cuerpo de un recipiente;

La figura 13 es un termograma 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

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 invención en comparación con un recipiente de PET termofijados de la técnica anterior.

#### Descripción detallada de la invención

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.

La presente divulgación proporciona un recipiente hecho de un 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 invención comprenden PET. Preferiblemente, el PET tiene una viscosidad intrínseca de 0.72 dUg a 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.

Los recipientes de PET de la presente divulgación pueden tener cualquier geometría, forma o tamaño. Por ejemplo, los recipientes de PET de acuerdo con la presente divulgación 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 de acuerdo con la presente divulgación se muestran en las Figuras 1 y 2. La figura 1 muestra un recipiente preferido de la presente divulgación en forma de un envase 10 de plástico (es decir, PET), que tiene una pared 12 lateral generalmente cilíndrica, un fondo 14 y una porción superior 16 abierta circunscrita por una sección 18 de reborde. La figura 2 muestra una cavidad 20 de molde que comprende paredes y una preforma 22 para otra realización de la presente divulgación. El recipiente definido por las paredes de la cavidad 20 de molde comprende una sección 24 superior cónica, una sección 26 de acabado, una sección 28 de hombro, una primera sección 30 de parachoques, una sección 32 de pared lateral o cuerpo, una sección 34 de fondo y una segunda sección 36 de parachoques.

#### Proceso de la invención

El proceso de la presente invención proporciona un proceso para producir un recipiente de PET que tiene propiedades térmicas inesperadamente superiores a los recipientes fijados por calor de la técnica anterior.

La presente invención proporciona un proceso 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 75°C a 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 proceso 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 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 molde; ii. inyectar simultáneamente aire de baja presión en la preforma condicionada a una presión de 6,9 bares (100 psi a 13,8 bares (200 psi)) 13,8 bares para formar una preforma pre-soplada; y iii. inmediatamente después de ii, inyectar aire a alta

presión a una presión de 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 2 segundos a 20 segundos; liberar el recipiente terminado del molde en donde la temperatura del recipiente terminado es de 80°C a 125°C; y dejar que el recipiente terminado se enfríe a temperatura ambiente.

En otra realización, la presente divulgación proporciona un proceso 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 75°C a 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 proceso 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 6,9 bars (100 psi) a 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 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 periodo de tiempo de 2 segundos a 20 segundos; v) liberar el recipiente intermedio del molde en donde la temperatura del recipiente terminado es de 80°C a 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 80°C a 170°C; y x) permitir que el recipiente terminado se enfríe a temperatura ambiente.

El proceso de la presente invención 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 invención.

En una forma preferida de la invención, 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 invención 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 invención 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 de ejemplo 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 hombro, la zona 53 es una región formadora de cuerpo, 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 2.0 y 7.5. En algunas realizaciones, la relación de espesor está dentro del intervalo entre 3.5 y 7.0. En otras realizaciones, la relación de espesor está dentro del intervalo entre 4.0 y 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 2.8 y 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 3.1 y 4.7, más preferiblemente entre 3.6 y 4.9, e incluso más preferiblemente entre 3.9 y 5.2. En una realización preferida, por ejemplo, el hombro y la porción superior de un recipiente de termo activación tiene una relación de espesor entre 3.2 y 3.8, más preferiblemente entre 3.4 y 4.2, y lo más preferiblemente 3.8 y 4.6; la porción de cuerpo del recipiente medido en el medio del cuerpo tiene preferiblemente una relación de espesor entre 3.6 y 4.3, más preferiblemente entre 3.8 y 4.5 y lo más preferiblemente entre 4.0 y 4.8; y la porción de base tiene preferiblemente una relación de espesor entre 2.2 y 2.5, más preferiblemente entre 2.4 y 2.8, y lo más preferiblemente entre 2.7 y 3.0.

La relación de densidad de la preforma al recipiente terminado es también una característica importante de la presente invención. 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 invención, la relación de densidad se prefiere estar dentro del intervalo de entre 1.025 y 1.049. En otras realizaciones de la presente invención, la relación de densidad se prefiere estar en el intervalo entre 1.035 y 1.049. En todavía otras realizaciones de la presente invención, se prefiere que la relación de densidad sea mayor que 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 divulgación, las relaciones de bastidor y de estiramiento axial promedio de las preformas varían típicamente de 3.0 a 4.0 para el aro y de 1.1 a 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 invención 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. De acuerdo con la invención, la temperatura de la preforma a medida que se retira de la estación de moldeo por inyección es de 75°C a 130°C, preferiblemente de 80°C a 110°C, más preferiblemente de 90°C a 105°C, y lo más preferiblemente alrededor de 100°C.

En realizaciones preferidas de la presente divulgación 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.

En realizaciones preferidas de la presente divulgación, 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 porciones 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. De acuerdo con la presente invención, 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 20°C, más preferiblemente hasta 30°C, y lo más preferiblemente hasta 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 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.

El proceso de la presente invención comprende opcionalmente la etapa de transportar la preforma a una segunda estación de acondicionamiento, preferiblemente dentro de 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 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 proceso de la presente invención comprende además la etapa de transportar la preforma condicionada a una estación de moldeo por soplado, preferiblemente dentro de 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 invención. El proceso de moldeo por soplado de la presente invención 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 molde. Ahora se describirán dos realizaciones de este proceso. 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.

#### Realización de un solo molde de soplado

En las realizaciones de molde de soplado único de la presente divulgación, la preforma de historia de calor único (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 73°C y 250°C, más preferiblemente entre 150°C y 240°C, aún más preferiblemente entre 160°C y 230°C, y más preferiblemente entre 160°C y 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.

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 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 porción superior cónica 61 se mantendrá típicamente dentro del intervalo de 73°C a 120°C, la zona 2 correspondiente al acabado 62 se mantendrá típicamente dentro del intervalo de 160°C a 240°C, las zonas 3 y 5 correspondientes, respectivamente, al hombro 64 y al talón 48 se mantendrán típicamente dentro del intervalo de 150°C a 230°C, la zona 4 correspondiente a la sección de cuerpo 46 se mantendrá típicamente dentro del intervalo de 190°C a 250°C y la zona 6 correspondiente al fondo 50 se mantendrá típicamente dentro del intervalo de 100°C a 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 porción 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 porción 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 porción inferior 50 incluye una superficie de moldeo 50A para formar una porción 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 No.12/709,302 (publicación de los Estados Unidos No. 2011/0204067).

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

10 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 100 psi a 13,8 bars (200 psi) y preferiblemente 10,35 bars (150 psi). En este proceso 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 27,6 bars (400 psi) a 41,4 bars (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.

15 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 2 segundos a 20 segundos, más preferiblemente de 2 segundos a 15 segundos, más preferiblemente de 2 segundos a 12 segundos, más preferiblemente de 4 segundos a 12 segundos, y más preferiblemente de 6 segundos a 12 segundos.

20 En la realización del molde de soplado único, la temperatura del recipiente de PET es de 80°C a 170°C, y más preferiblemente de 100°C a 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

30 En otra realización de la presente invención, 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.

45 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 invención, 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 recipiente intermedio es inmediatamente transportado a una segunda estación de molde de soplado donde el recipiente intermedio en un recipiente terminado. Significativamente, en el proceso 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.

60 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 27,6 bars (400 psi ) a 41,4 bars (600 psi) para ser soplado en contacto con la superficie de la pared interior de la cavidad para formar el recipiente de producto.

65

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

5 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 invención 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 porciones de pared más delgadas cuando el recipiente tiene una pared lateral teniendo espesores variables a lo largo de una dimensión axial del recipiente con porciones 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 invención 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 50°C y más preferiblemente dentro del intervalo de 20°C a 50°C y bajo una presión de 290 psi a 580 psi durante un tiempo de dos segundos a 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 porciones de pared más delgadas.

En las realizaciones preferidas, el recipiente de producto se retira del segundo molde a una temperatura de preferiblemente de 80°C a 170°C, y más preferiblemente de 100°C a 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 121°C (250°F) y temperaturas de procesamiento de envasado de hasta 270°F.

Aspectos destacados del proceso de la presente divulgación incluyen: un proceso de una etapa 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 3.5 y una relación de estiramiento axial de menos de 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 divulgación

La presente divulgación proporciona un recipiente de PET moldeado por soplado que comprende una pared que tiene una densidad de entre 1.370 g/cc y 1.385 g/cc, una cristalinidad inducida por calor de 18% a 25% y una cristalinidad inducida por deformación de 55% a 75%, en donde el recipiente de PET, cuando se llena con un líquido que tenga una temperatura de 100 °C a 132 °C, no experimentará un cambio en el volumen superior al 3%. 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 35%, y todavía la misma cantidad de fractura amorfa rígida que en los recipientes de molde fría. Sin embargo, los recipientes producidos por el proceso de la presente invención, tienen típicamente 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, 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 procesos de la presente invención

Promedio 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	$\frac{20}{16 - 24}$	$\frac{60}{55 - 70}$	$\frac{20}{19 - 22}$

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

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

10 Se prepararon muestras de recipientes de acuerdo con la realización de molde único de la presente invención 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

15 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 el 80% de la superficie de los recipientes. Las muestras se soplaron a partir de una preforma a una temperatura de partida de 103°C a 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.

20 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 invención 3A-3C respectivamente referidas con los números 82, 84, 86.

35 Los recipientes de PET de la presente invención 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.

45

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

5 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 20°C más alta que la primera temperatura de transición vítrea endotérmica, más preferiblemente al menos 30°C más alta, aún más preferiblemente al menos 40°C más alto y más preferiblemente al menos 50°C más alto. En otra forma preferida de la descripción, la segunda transición endotérmica estará a una temperatura de 120°C a 180°C, aún más preferiblemente de 130°C a 170°C y lo más preferiblemente de 135°C a 165°C.

15 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 +40 J/g, más preferiblemente entre +40 J/g y +46 J/g, aún más preferiblemente entre +46 J/g y +54 J/g, y lo más preferiblemente mayor que +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 200°C y que tiene un cambio de entalpía de 44 J/g. De forma similar, la figura 12 muestra un termograma DSC típico de material de PET que forma la porción 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 175°C y que tiene un cambio de entalpía de 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.

5 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 0.10 J/G°C (figura 13).

10 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 0.50 J/g, más preferiblemente mayor que 1.00 J/g, incluso más preferiblemente mayor que 1.50 J/g y más preferiblemente mayor que 2.00 J/g.

15 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.

20 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.

30 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.

35 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%

40 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°	48.83°	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°

45 En una forma preferida de la descripción, los picos XRD que caracterizan a los recipientes de PET de la presente invención 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 1.5° a 3° y un pico amorfo tendrá un FWHM de 9° a 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

crystalinos o puntos de inflexión observados en parcelas XRD de muestras de recipiente de la presente invención, pero no encontradas en las muestras de recipiente de la técnica anterior a valores nominales de 17.44° y 42.25°.

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.

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 30%, más preferiblemente menos de 28%, aún más preferiblemente menos de 25%. En otra forma preferida de la invención, la cristalinidad será de 30% a 15%, más preferiblemente de 28% a 18% y más preferiblemente de 25% a 18%. En una forma preferida de la presente descripción, la densidad será mayor que 1.370 g/cc y más preferiblemente mayor que 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.

Tabla 7. Resultados del análisis de densidad de muestra 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 procesos 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 1850 ppm a 1930 ppm, más preferiblemente menor que o igual a 1850 ppm, y lo más preferiblemente menor o igual a 1780 ppm. Cuando se exponen a condiciones de llenado en caliente ( 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 1780 ppm a 1980 ppm y más preferiblemente menor o igual que 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%

5 Los resultados enumerados en la Tabla 8 muestran que los recipientes de PET fabricados de acuerdo con la presente divulgación tienen 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.

10 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 965 bars (14,000 psi) a 1241 bars (18,000 psi), con un promedio de 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 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 965 bars (14,000 psi) y 1310 bars (19,000 psi), con un promedio de 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 1034 bars (15,000 psi) a 1793 bars (26,000 psi), con un promedio superior a 1379 bars (20,000 psi).

25 Al mismo tiempo, la Figura 20 muestra que las propiedades de carga a rendimiento del recipiente de PET según la presente divulgación expuesta a condiciones ambientales varían desde 23,4 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 33,7 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 divulgación varía entre 145% y 170%, con un promedio de 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 96%. Esto muestra propiedades elásticas superiores de los recipientes de la presente divulgación 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.

40 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 divulgación se describe con respecto a un recipiente de boca ancha, la función de las curvaturas del panel de acuerdo con la divulgación debería funcionar con un acabado estándar (es decir, no un cuello de boca ancha con un acabado).



**REIVINDICACIONES.**

- 5 1. Un proceso para formar un recipiente (10) de plástico PET moldeado por soplado que tiene propiedades térmicas mejoradas, comprendiendo el proceso las etapas de, en un sistema integrado:
- inyectar una resina PET fundida en una cavidad (20) de molde de inyección para formar una preforma;
  - 10 • eliminar la preforma mientras la preforma está a una temperatura de 75°C a 130°C;
  - transportar la preforma a al menos una estación de acondicionamiento a una tasa tal que la temperatura de la superficie de la preforma no disminuya más de 5°C;
  - 15 • acondicionar la preforma calentando selectivamente áreas específicas de la preforma que comprenden al menos las zonas de formación de cuello, formación de cuerpo, formación de talón y formación de base de la preforma para lograr un gradiente de temperatura en las áreas específicas de hasta 20°C;
  - transportar la preforma acondicionada a una estación de moldeo por soplado a una tasa tal que la temperatura de la superficie de la preforma no disminuya más de 5°C;
  - 20 • insertar la preforma acondicionada en un molde de soplado que tiene paredes que definen una cavidad de soplado que define una forma de un artículo terminado, en donde el molde tiene al menos tres zonas de temperatura a lo largo de un eje del molde, todas ellas están por encima de la temperatura de transición vítrea de PET; en donde las al menos 3 zonas de temperatura del molde comprenden:
  - 25 ◦ zona 1 que corresponde a una porción del molde correspondiente a una porción (24) superior del recipiente (10) terminado a una temperatura de 73°C a 120°C;
  - zona 2 que corresponde a una porción del molde correspondiente a una porción (26) terminada del recipiente (10) terminado a una temperatura de 160°C a 240°C;
  - 30 ◦ zonas 3 y 5 que corresponden a porciones del molde correspondientes a una porción (28) de hombro y una porción de talón del recipiente (10) terminado a una temperatura de 150°C a 230°C;
  - zona 4 que corresponde a una porción del molde correspondiente a una porción (32) de cuerpo del recipiente (10) terminado a una temperatura de 190°C a 250°C; y
  - 35 ◦ zona 6 que corresponde a una porción del molde correspondiente a una porción (34) inferior del recipiente (10) terminado a una temperatura de 100°C a 230°C;
  - 40 • soplar la preforma en un recipiente (10) de PET terminado mediante un proceso de moldeo por soplado por estiramiento que comprende las etapas de:
  - 45 i. insertar una varilla de soplado estirada alargada en la preforma acondicionada para poner en contacto una porción (34) inferior de la preforma acondicionada, proporcionando así una presión hacia abajo para estirar la preforma acondicionada a una porción de base del molde;
  - ii. inyectar simultáneamente aire a baja presión en la preforma acondicionada a una presión de 6,89 bar a 13,79 bar (100 psi a 200 psi) para formar una preforma presoplada; y
  - 50 iii. inmediatamente después de ii, inyectar aire a alta presión a una presión de 27,58 bar a 41,73 bar (400 psi a 600 psi) en la preforma presoplada para expandir la preforma presoplada contra las paredes del molde para formar el recipiente (10) terminado;
  - 55 iii'. mantener el recipiente (10) terminado en el molde durante un período de tiempo de 2 segundos a 20 segundos;
  - iv. liberar el recipiente (10) terminado del molde en donde la temperatura del recipiente (10) terminado es de 80°C a 170°C; y
  - 60 iv'. permitir que el recipiente (10) terminado se enfríe a temperatura ambiente.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el recipiente (10) formado en las etapas III. y III'. es un recipiente (10) intermedio, y el proceso comprende además, antes de las etapas iv. y iv'. las etapas de:

- v. liberar el recipiente (10) intermedio del molde en donde la temperatura del recipiente (10) intermedio es de 80°C a 125°C;
- 5 • vi. transportar el recipiente (10) intermedio a un segundo molde que tiene paredes que definen una cavidad de soplado que define una forma de un artículo terminado 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 de PET, en donde las al menos 3 zonas de temperatura del segundo molde comprenden:
  - 10 ◦ zona 1 que corresponde a una porción del molde correspondiente a una porción (24) superior del recipiente (10) terminado a una temperatura de 73°C a 120°C;
  - zona 2 que corresponde a una porción del molde correspondiente a una porción (26) terminada del recipiente (10) terminado a una temperatura de 160°C a 240°C;
  - 15 ◦ zonas 3 y 5 que corresponden a porciones del molde correspondientes a una porción (28) de hombro y una porción de talón del recipiente (10) terminado a una temperatura de 150°C a 230°C;
  - zona 4 que corresponde a una porción del molde correspondiente a una porción (32) de cuerpo del recipiente (10) terminado a una temperatura de 190°C a 250°C; y
  - 20 ◦ zona 6 que corresponde a una porción del molde correspondiente a una porción (34) inferior del recipiente (10) terminado a una temperatura de 100°C a 230°C, y en donde el segundo volumen es el mismo que el primer volumen, siendo el primer volumen el volumen de la primera cavidad del molde de soplado;
  - 25 • vii. insertar una varilla de soplado estirada alargada en el recipiente (10) intermedio para poner en contacto una porción (34) inferior del recipiente (10) intermedio proporcionando así una presión hacia abajo para estirar el recipiente (10) intermedio a una porción de base del segundo molde e inyectar aire a alta presión a una presión de 27.58 bar a 41.73 bar (400 psi a 600 psi) en el recipiente (10) intermedio para expandir el recipiente (10) intermedio contra las paredes del segundo molde para formar el recipiente (10) terminado;
  - 30 • viii. dirigir un fluido de enfriamiento a una superficie interna del recipiente (10) terminado.
- 35 3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la resina de PET tiene una viscosidad intrínseca de 0.72 dL/g a 0.86 dL/g.
- 4. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la preforma está diseñada de tal manera que su relación de espesor con respecto al recipiente (10) terminado está en el intervalo de 2.0 a 7.5; preferiblemente de 4.0 a 6.0.
- 40 5. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la preforma está diseñada de tal manera que su relación de espesor con respecto al recipiente (10) terminado está en el intervalo de 3.4 a 4.2 en la porción de hombro del recipiente (10); de 3.8 a 4.5 en la porción (32) de cuerpo del recipiente (10); y de 2.4 a 2.8 en la porción de base del recipiente (10).
- 45 6. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la preforma está diseñada de tal manera que la relación de densidad del recipiente (10) terminado con respecto a la preforma está en el intervalo de 1.025 y 1.049.
- 7. El proceso de la reivindicación 1 o 2 en donde la relación de densidad es mayor que 1.049.
- 50 8. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la temperatura de la preforma cuando se retira de la cavidad (20) del molde de inyección es de 90°C a 105°C.
- 9. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la preforma, cuando se retira de la cavidad (20) del molde de inyección, muestra un gradiente de temperatura desde una superficie exterior a una superficie interior de no más de 5°C.
- 55 10. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la temperatura de la preforma cuando se retira de la cavidad (20) del molde de inyección es de 80°C a 110°C.
- 60 11. El proceso de la reivindicación 1, en donde en la etapa de acondicionamiento, el gradiente de temperatura en las áreas específicas es de tanto como 30°C, preferiblemente tanto como 40°C.

12. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la temperatura del molde es de 73°C a 250°C; preferiblemente de 150°C a 240°C; más preferiblemente de 160°C a 230°C.

5 13. El proceso de la reivindicación 2 en donde el fluido de enfriamiento es aire; preferiblemente a una temperatura de 20°C a 50°C.

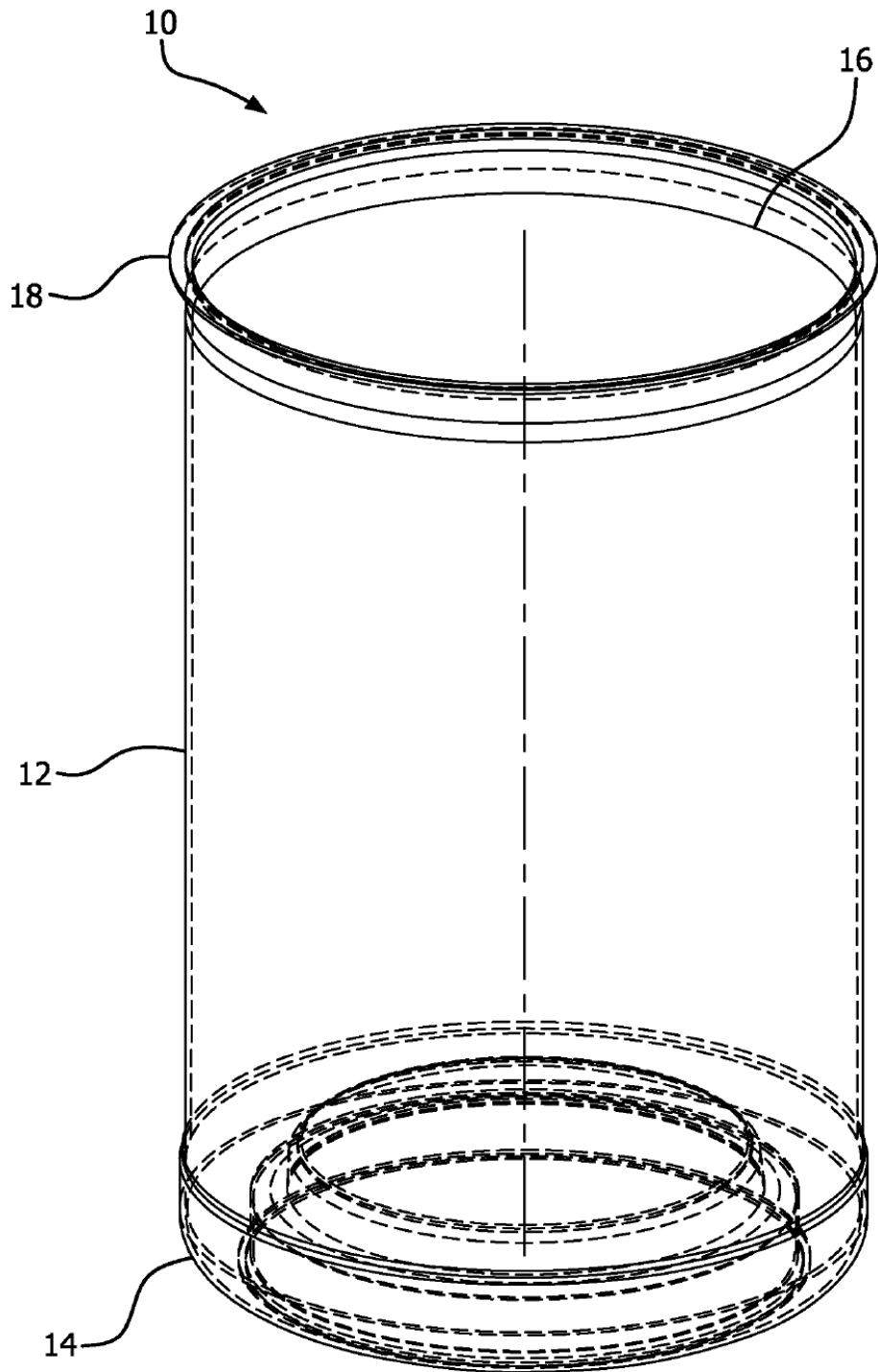


FIG. 1

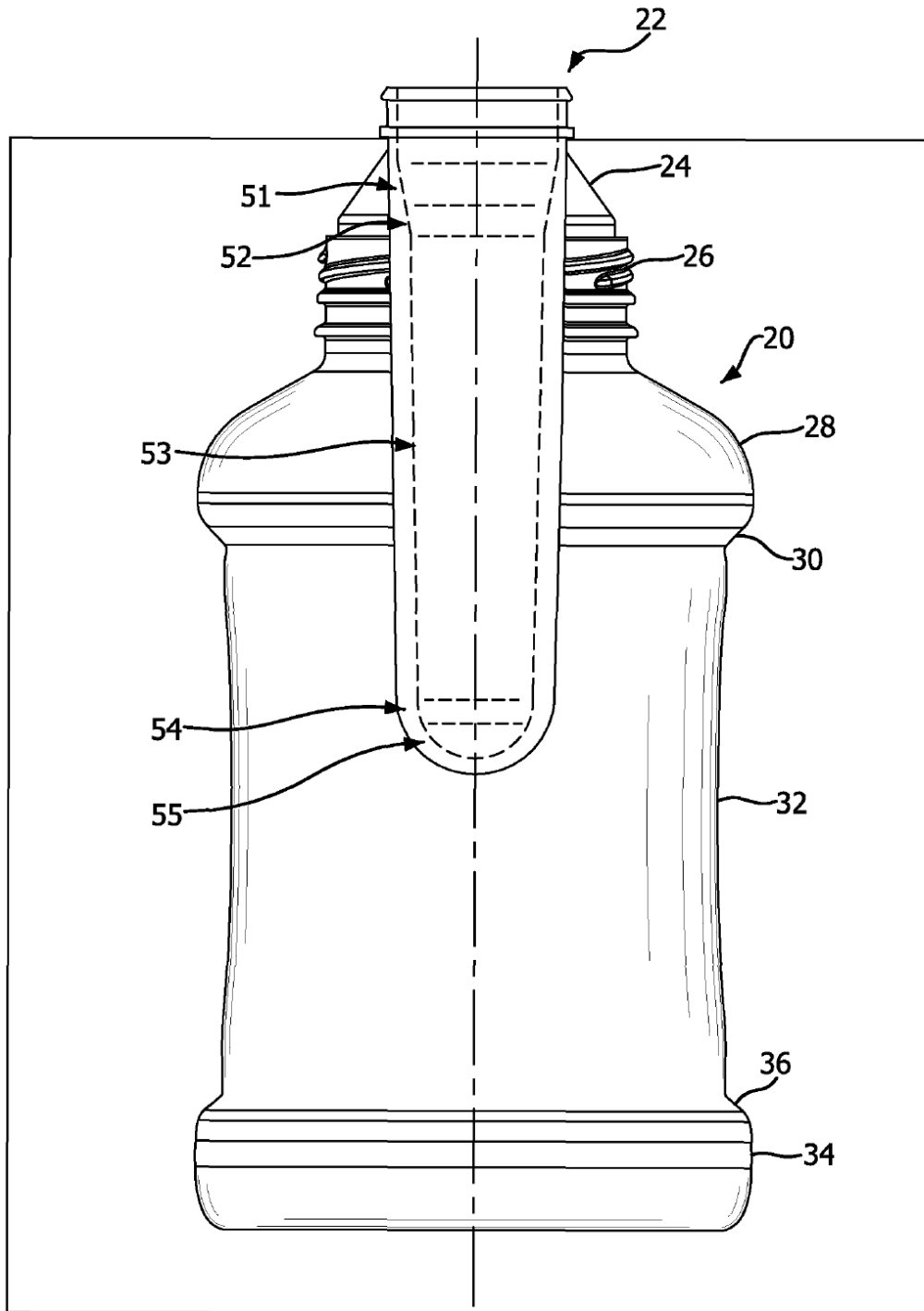


FIG. 2

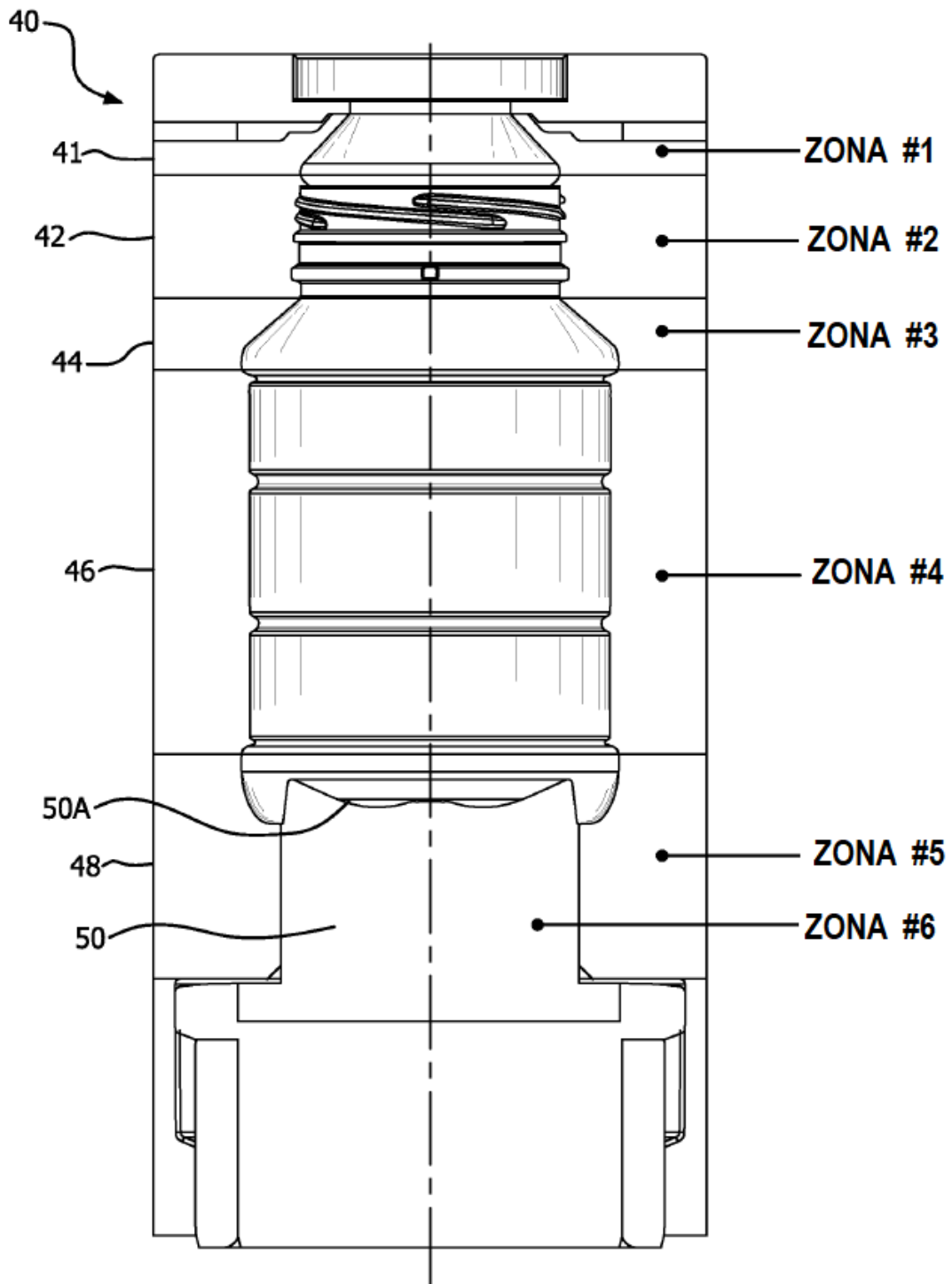
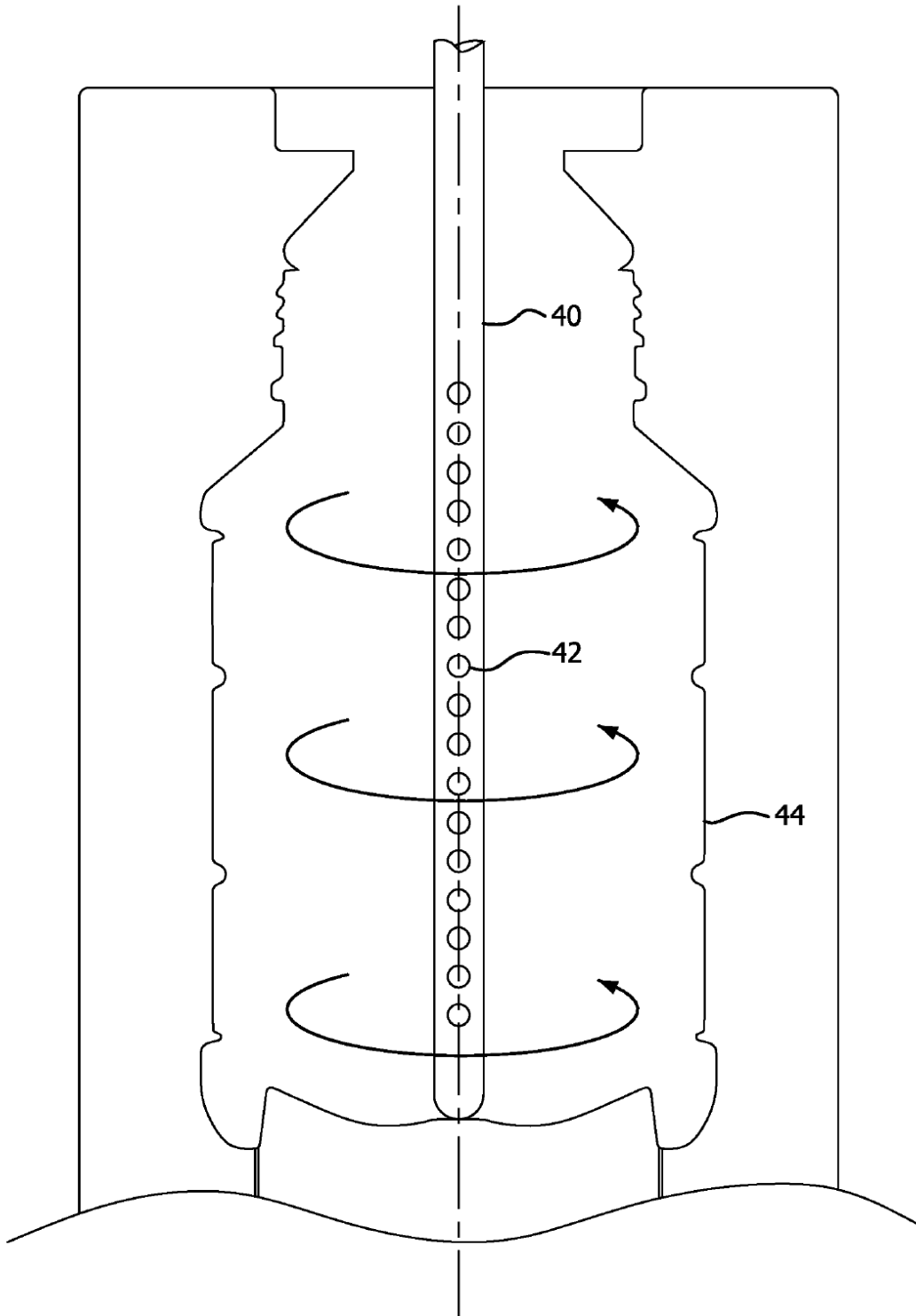
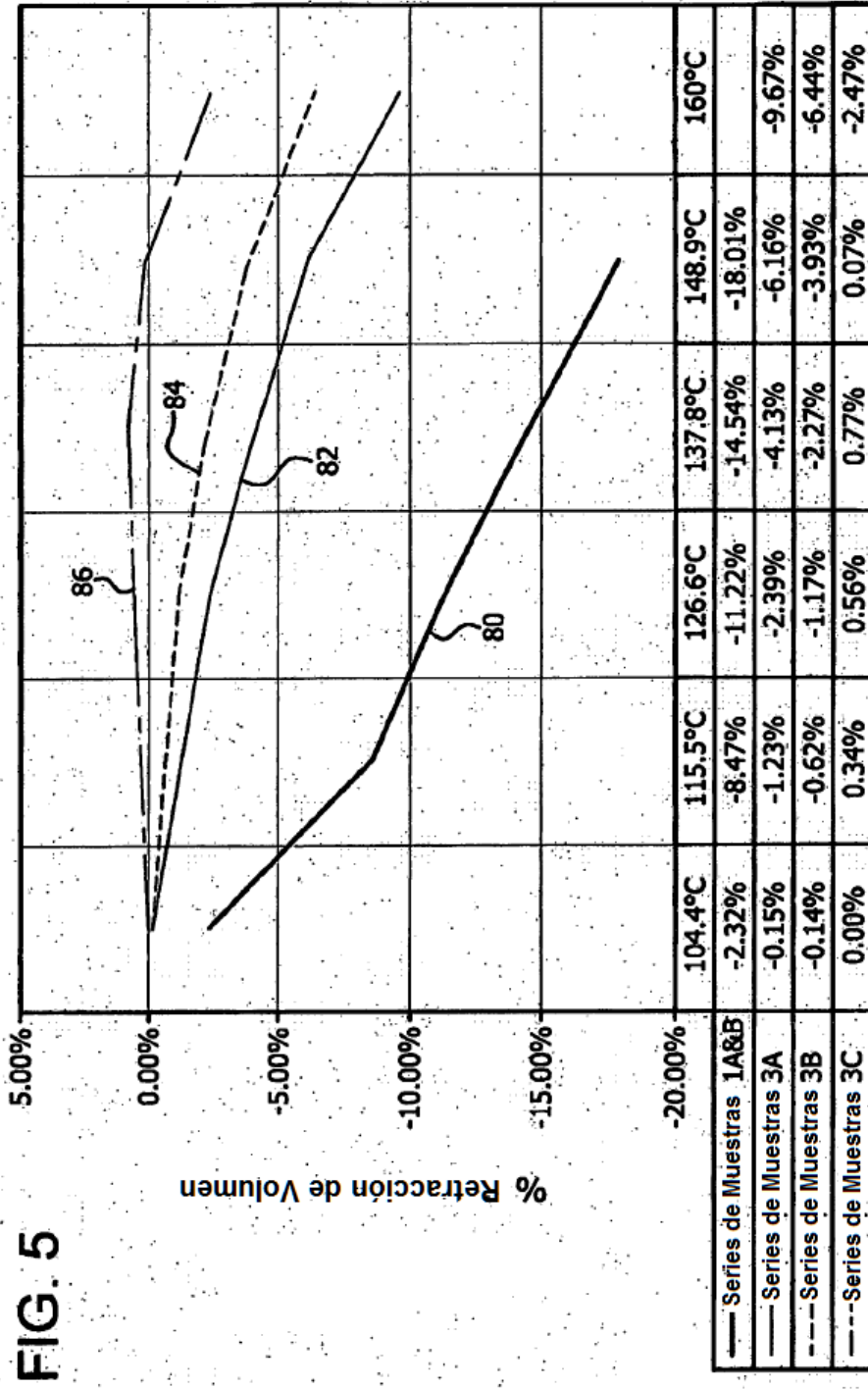


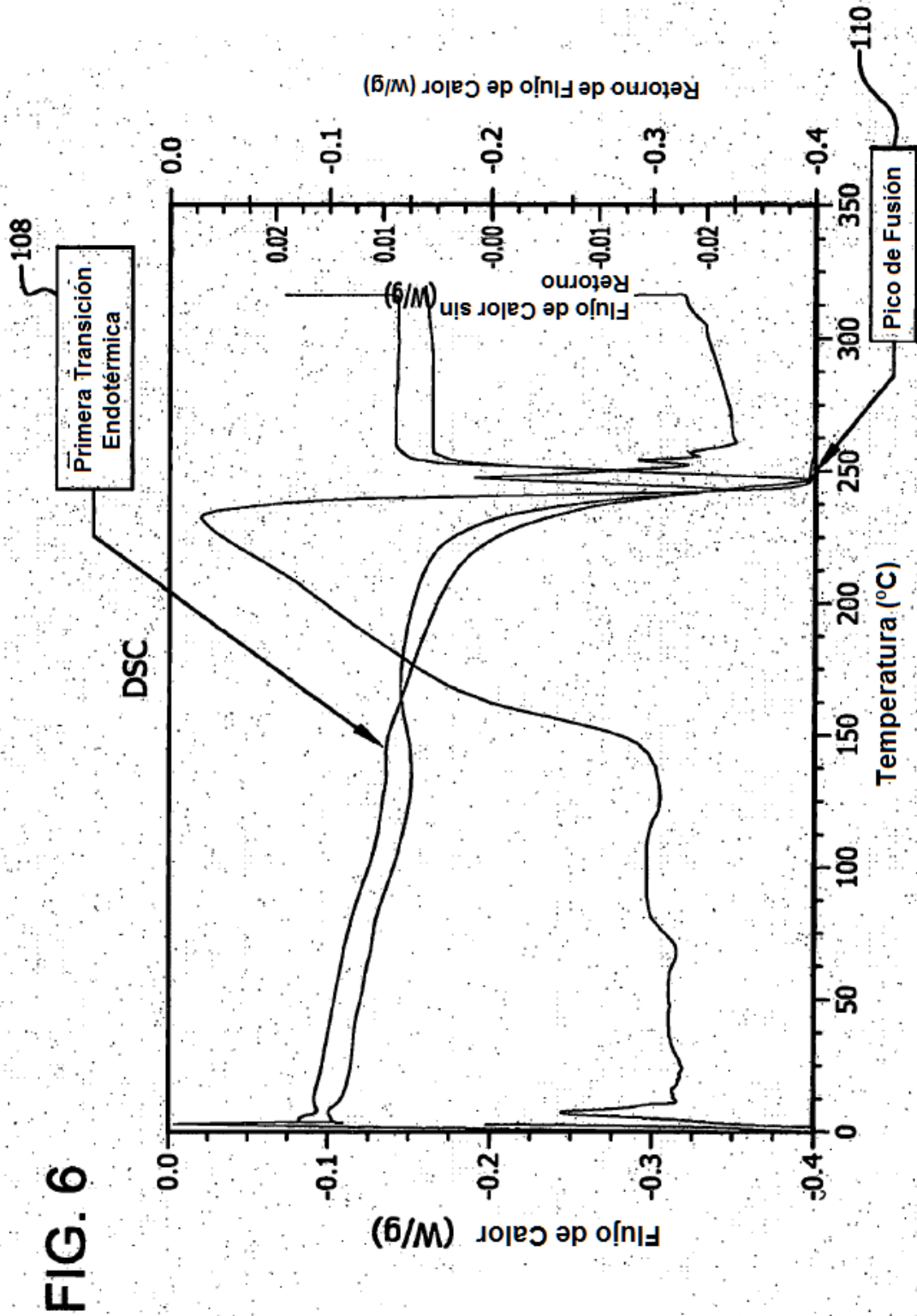
FIG. 3

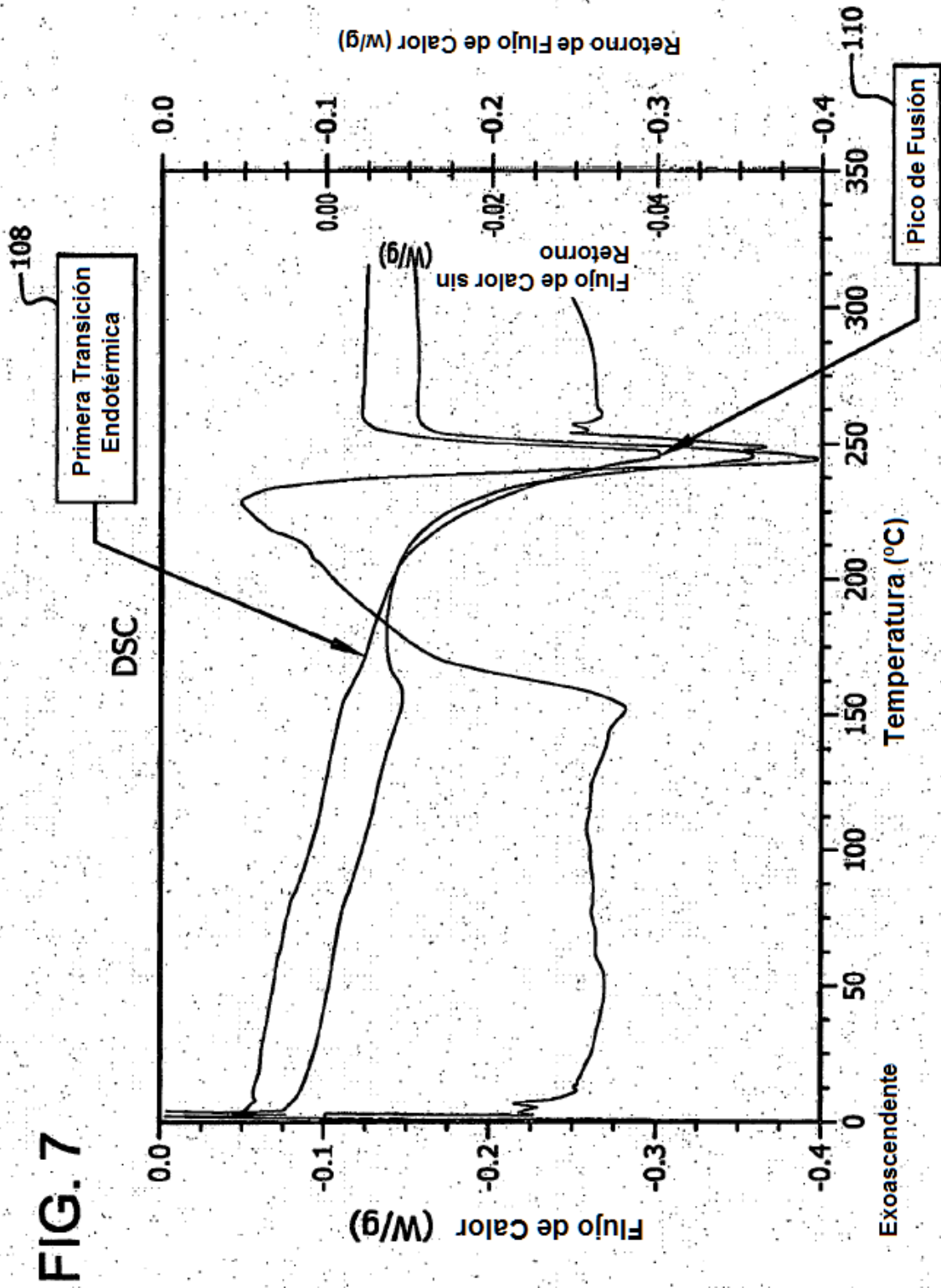


**FIG. 4**









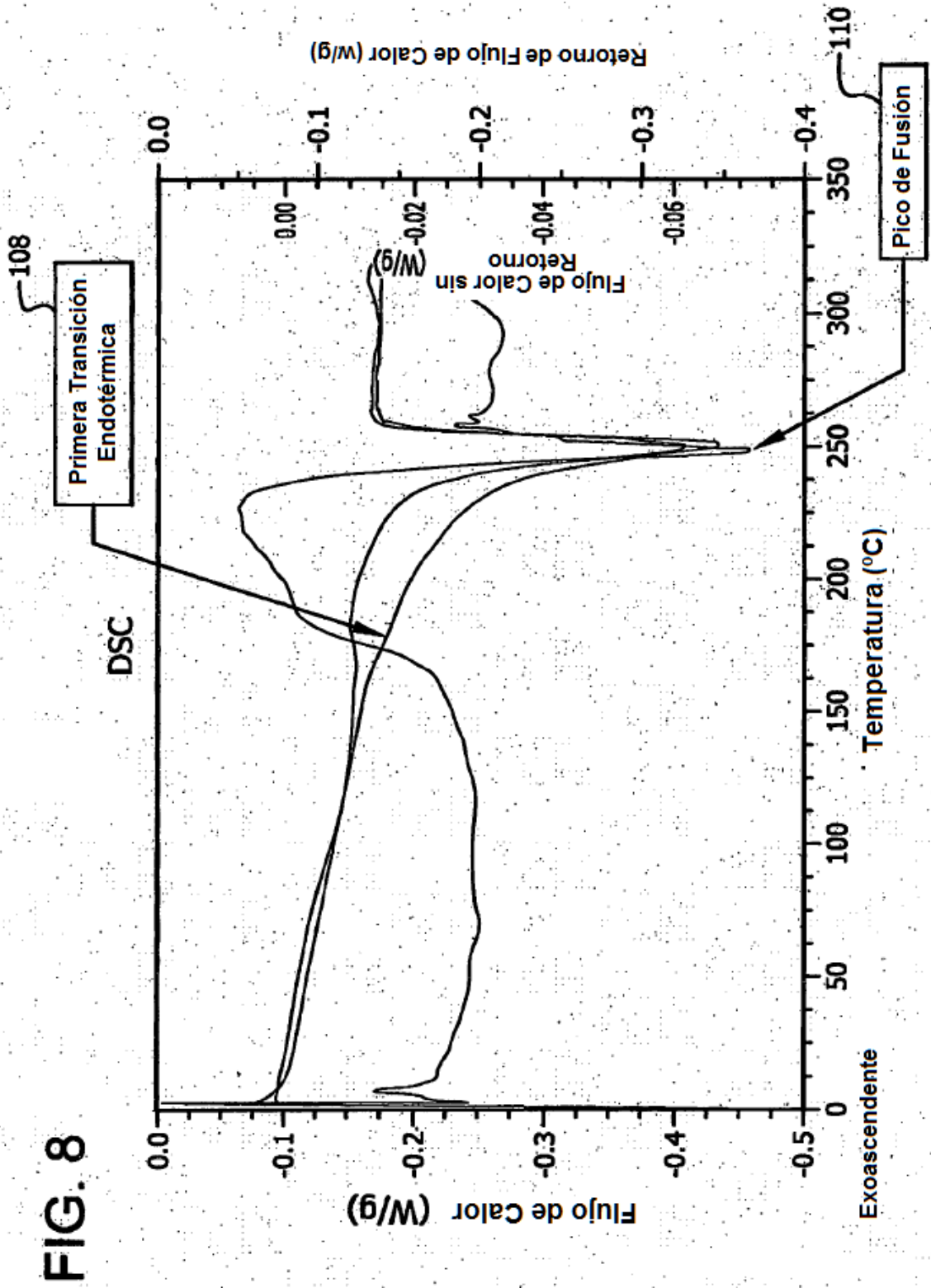
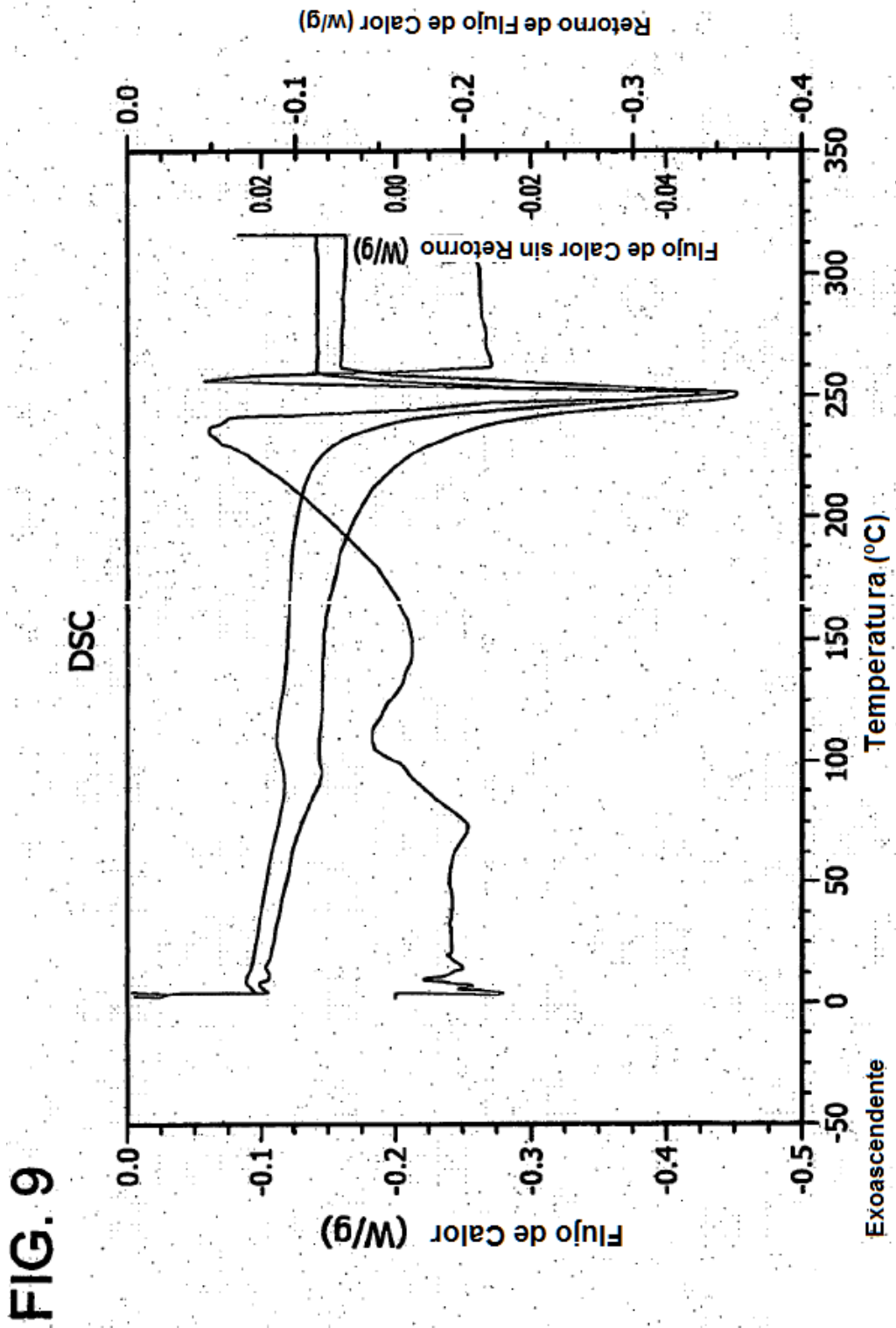
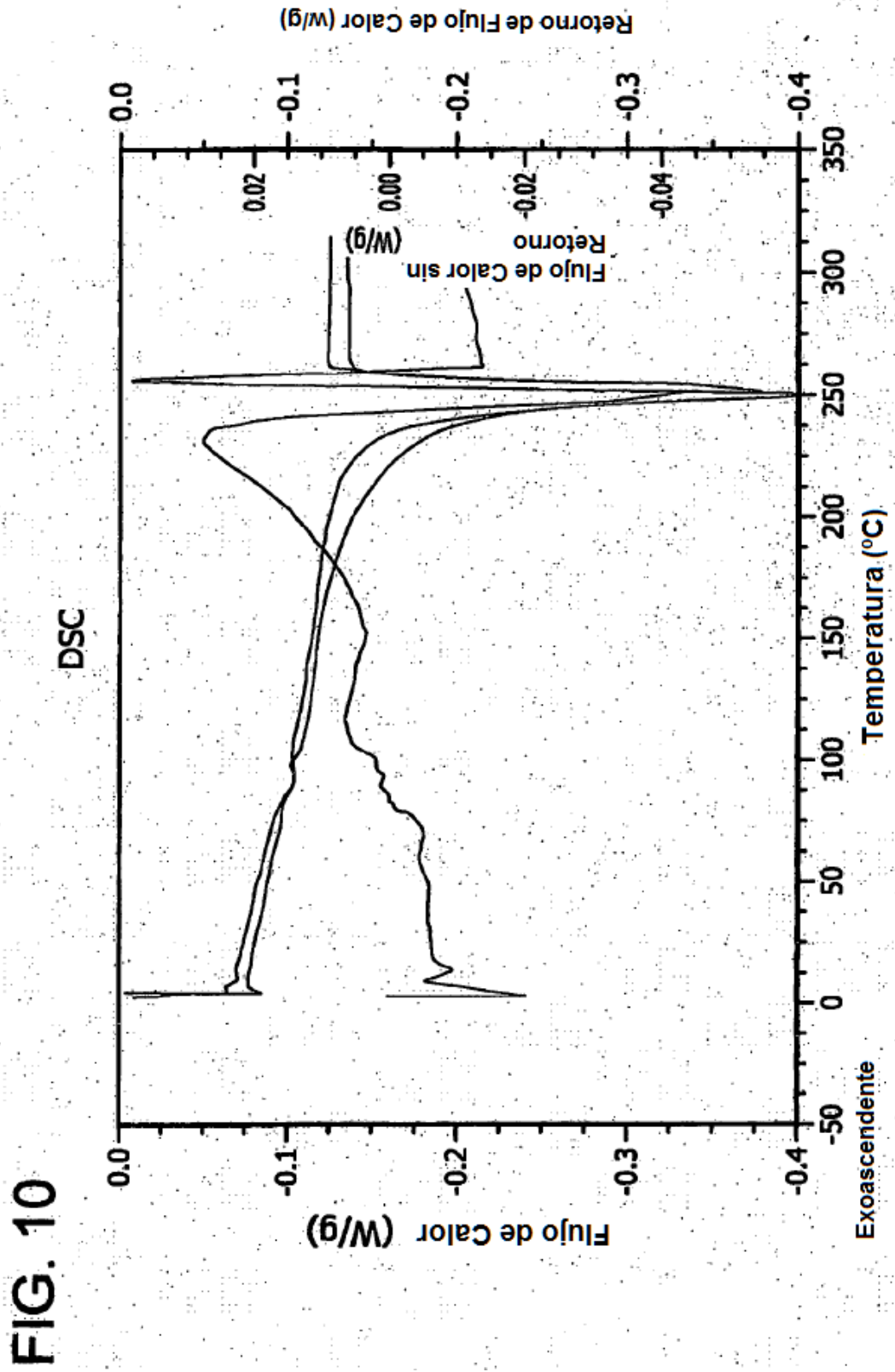


FIG. 8





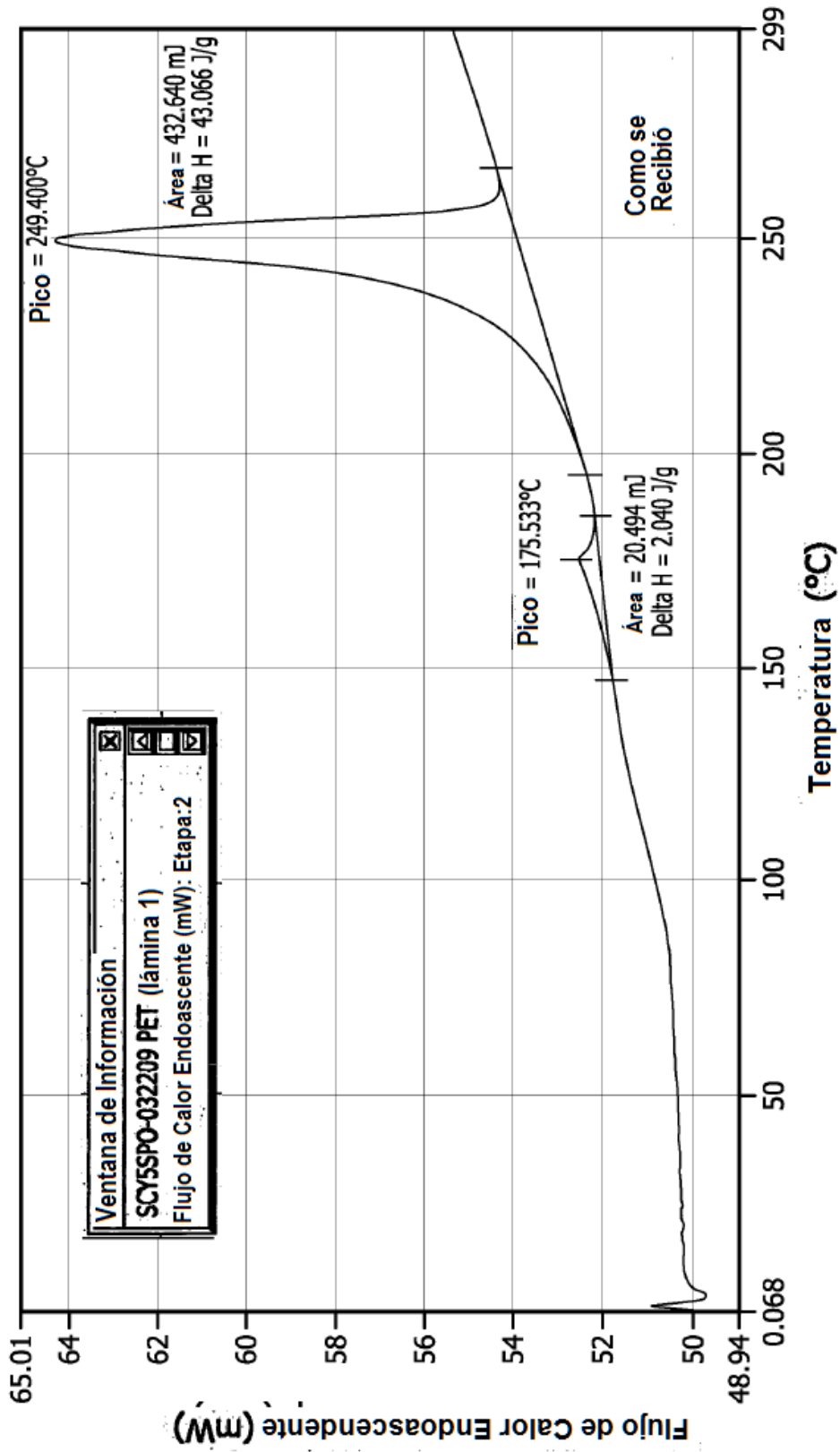


FIG. 11

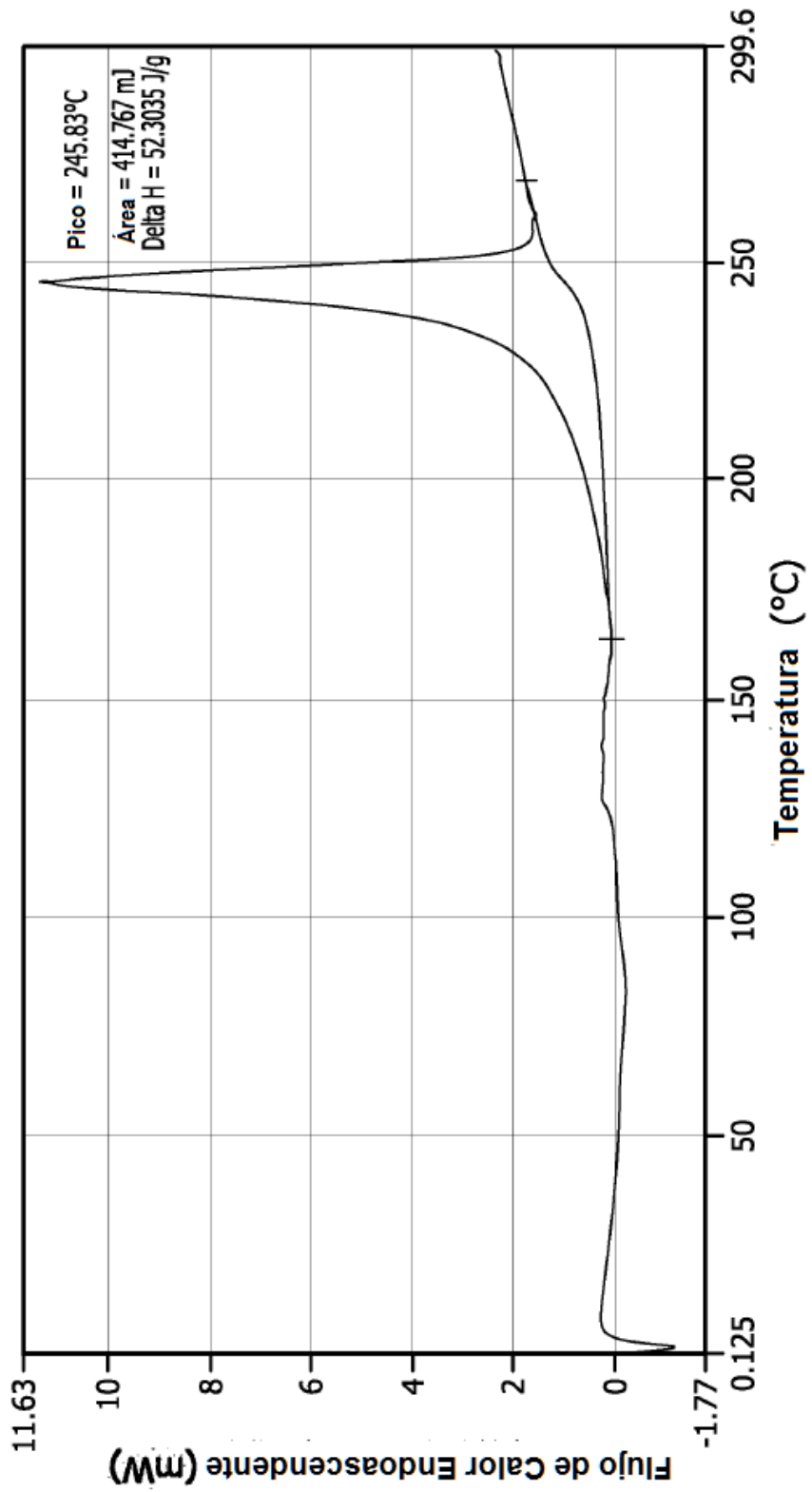


FIG. 12

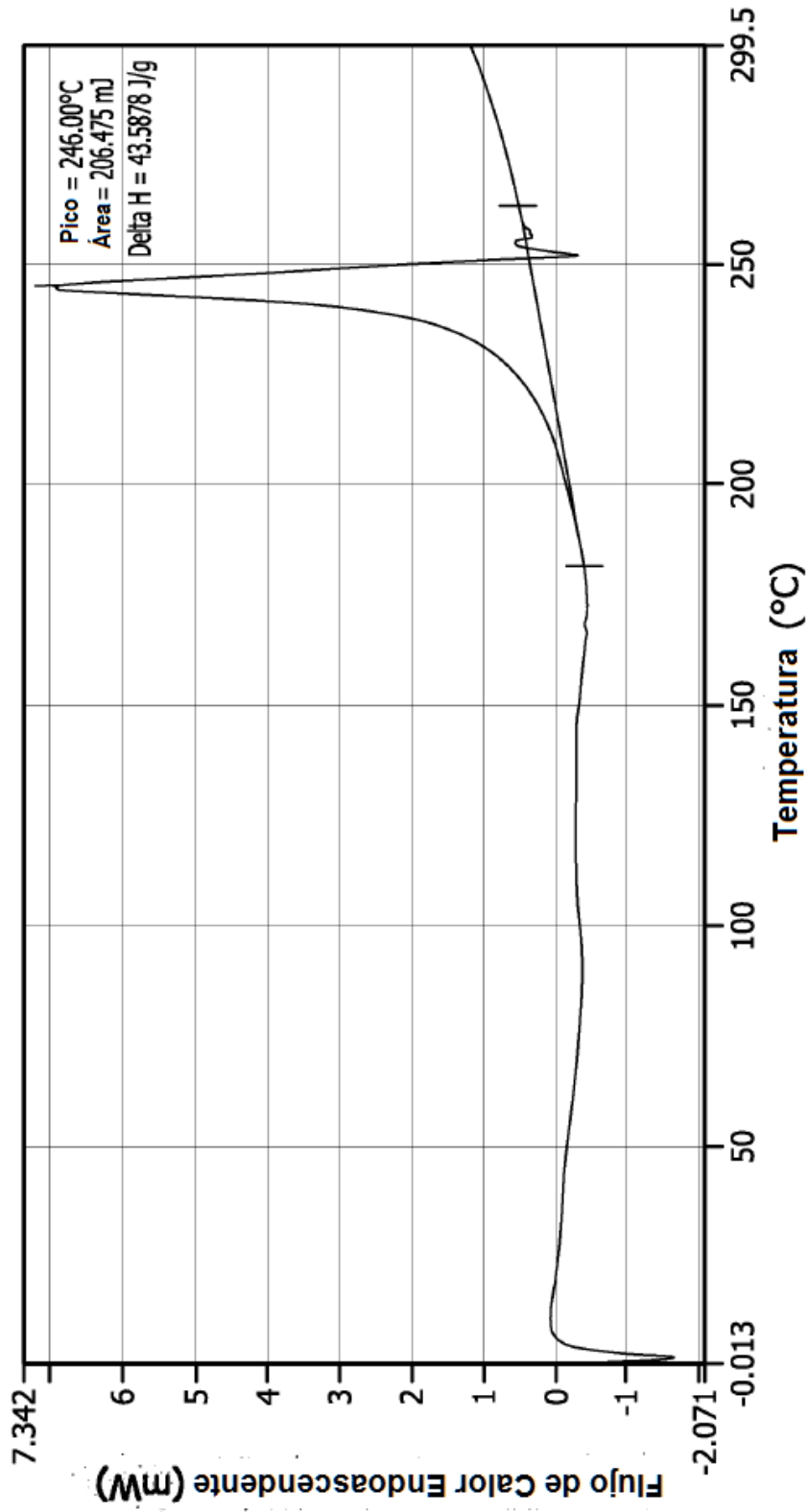


FIG. 13



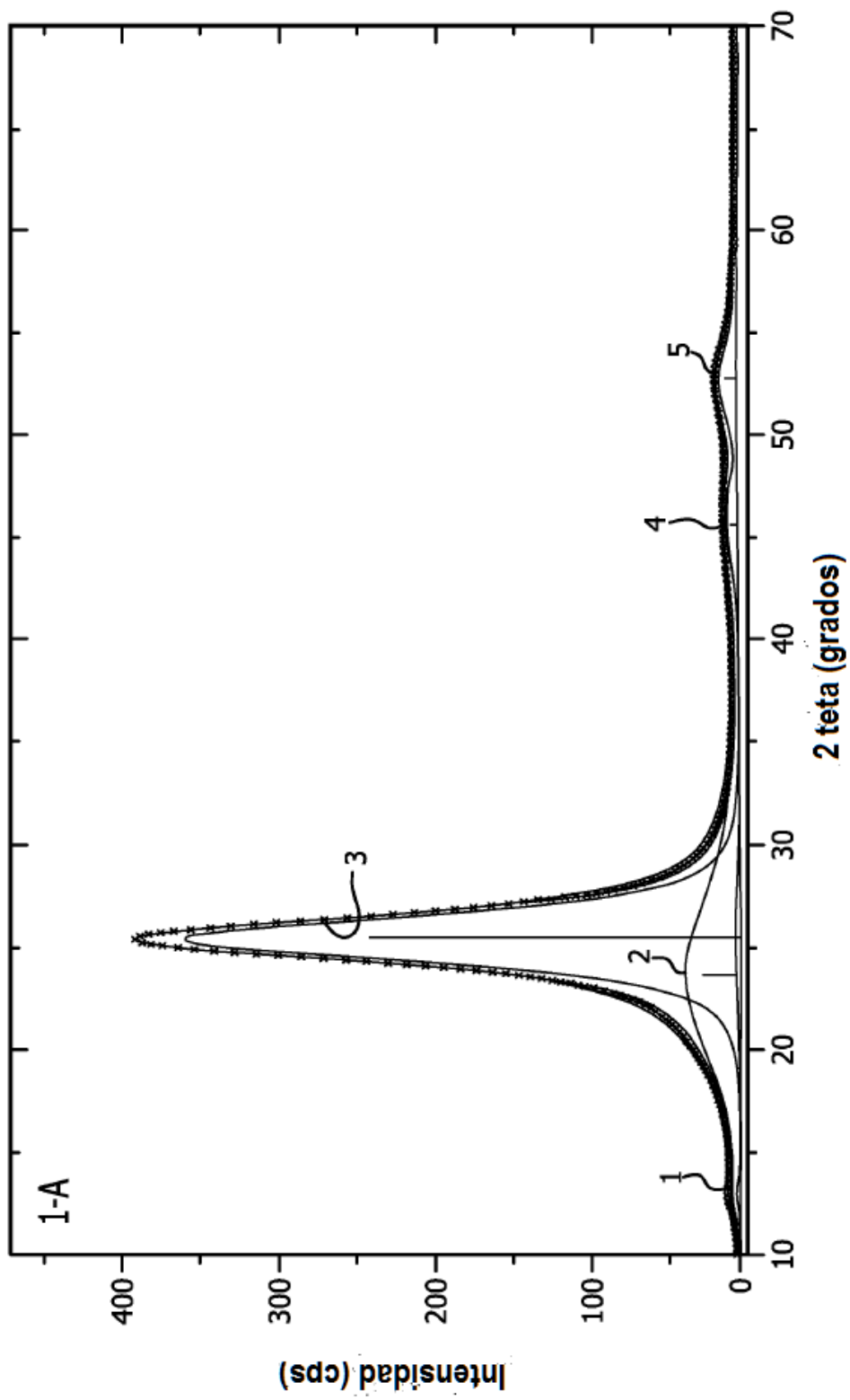


FIG. 14

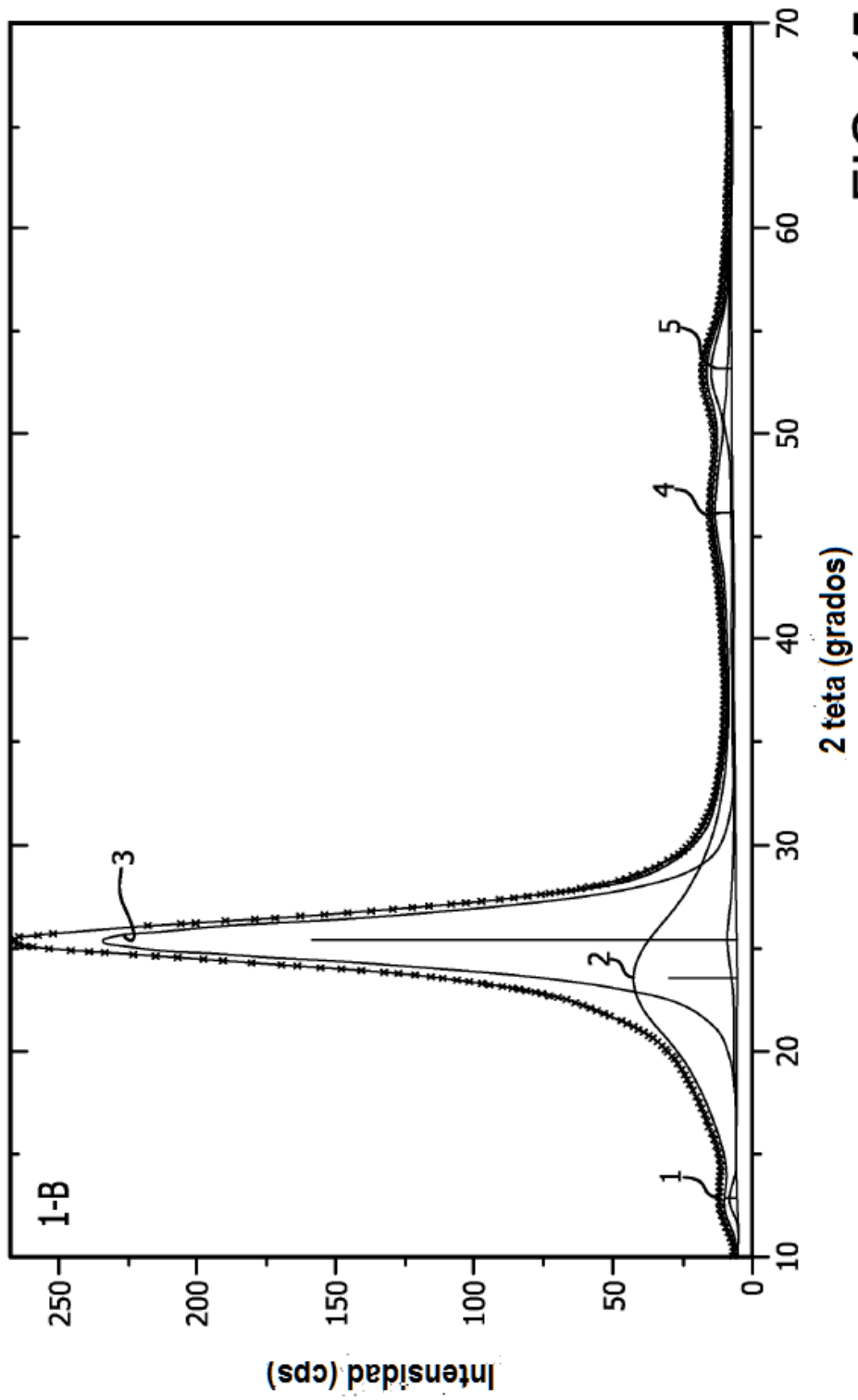


FIG. 15

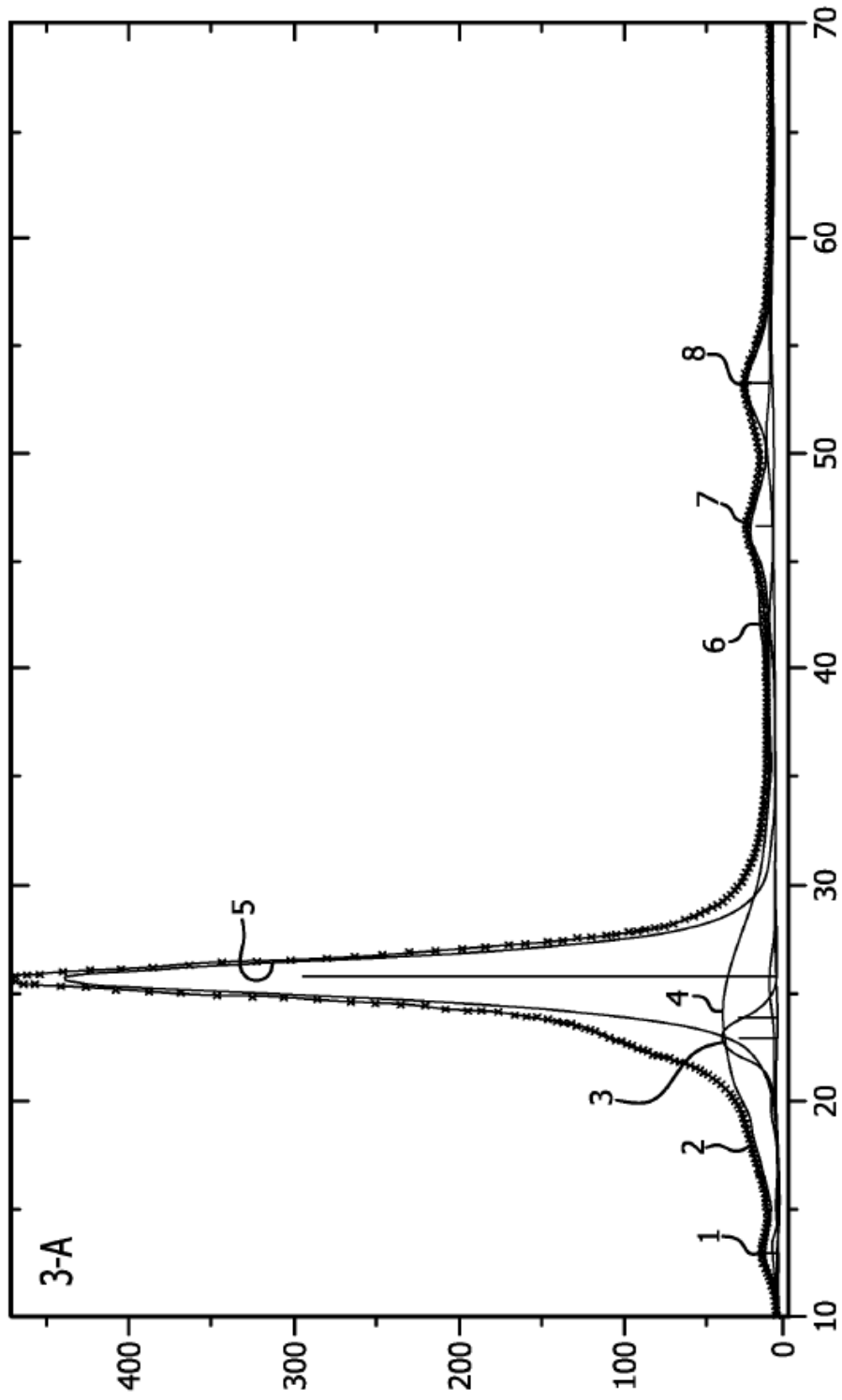


FIG. 16

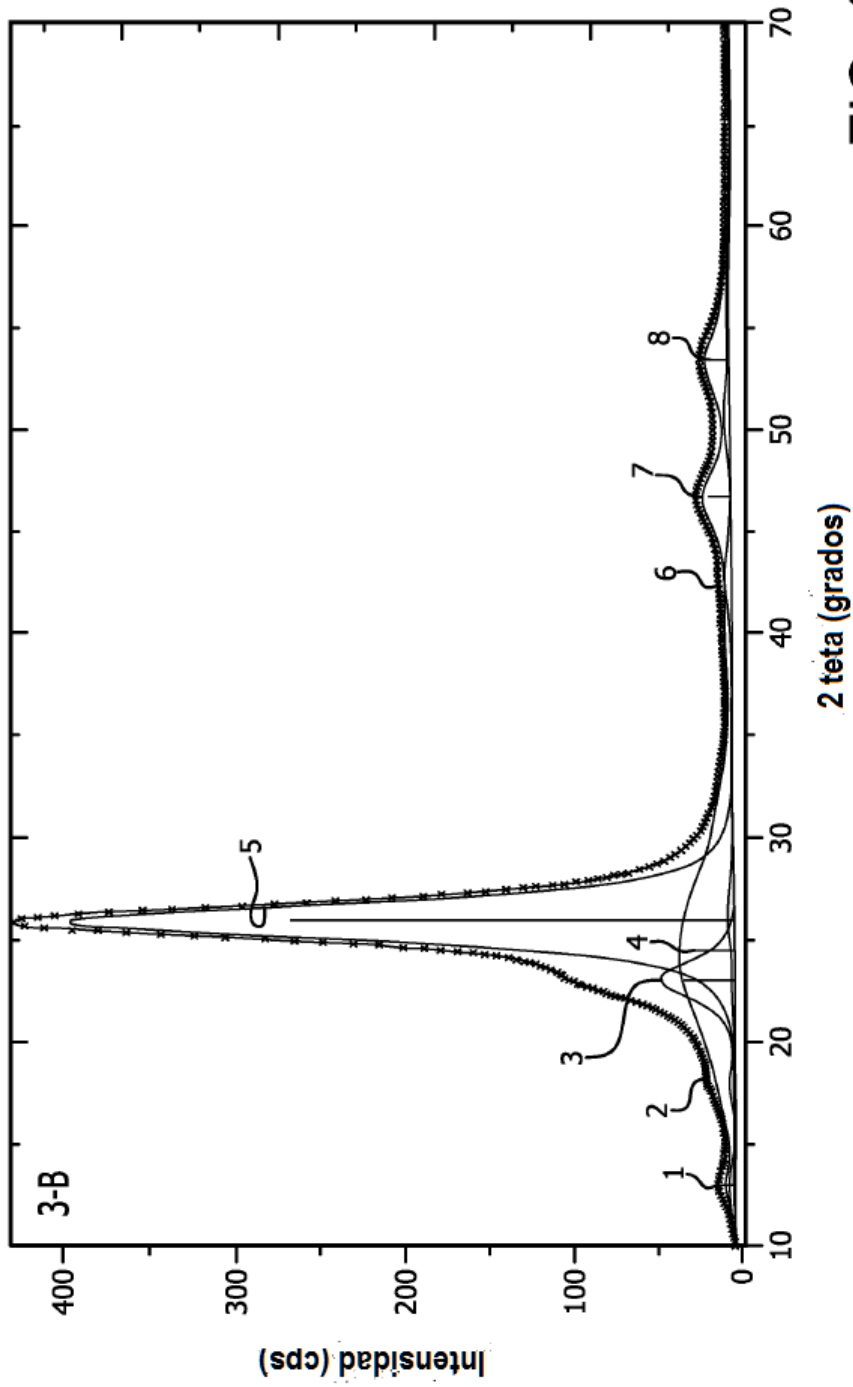


FIG. 17

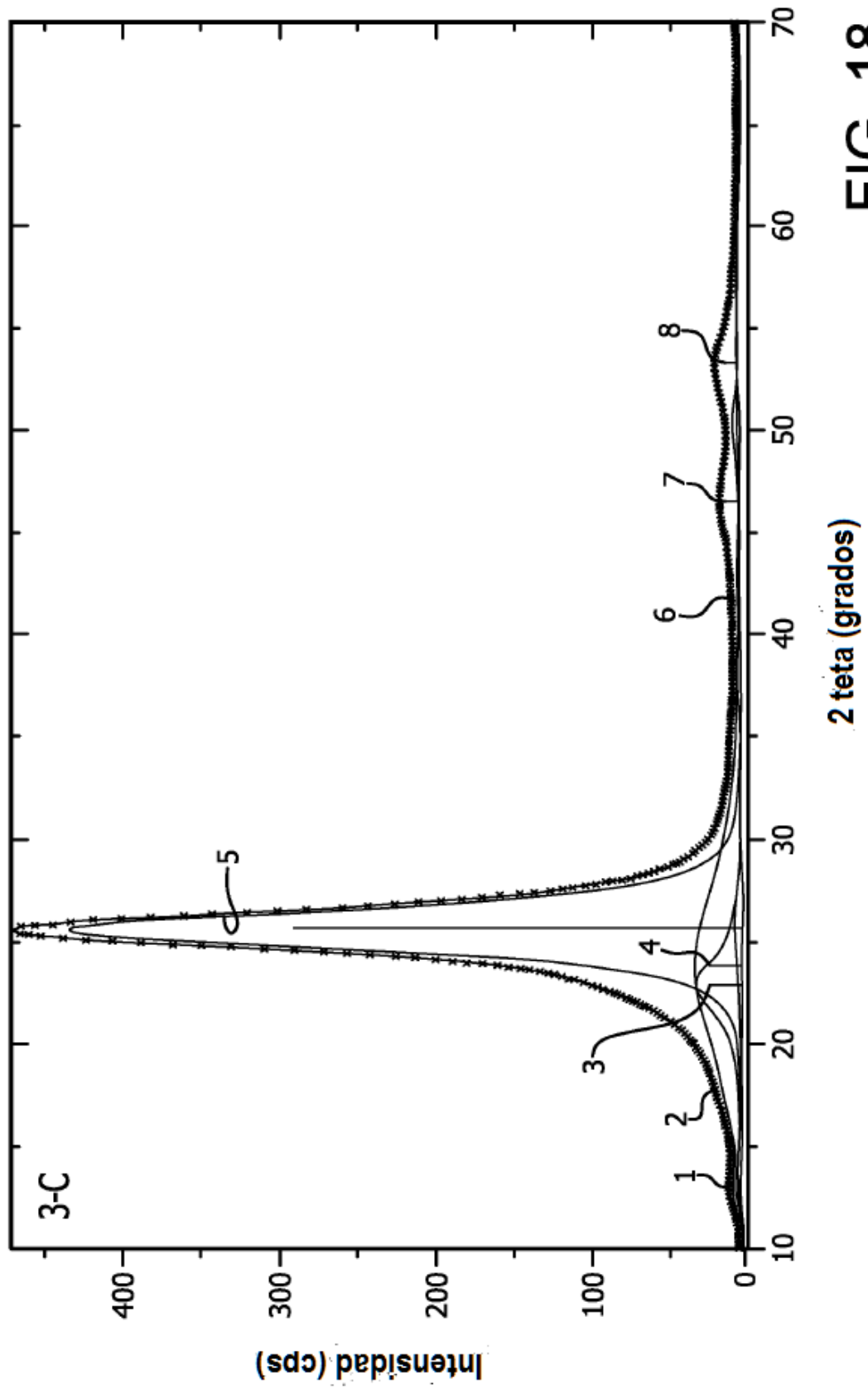


FIG. 18

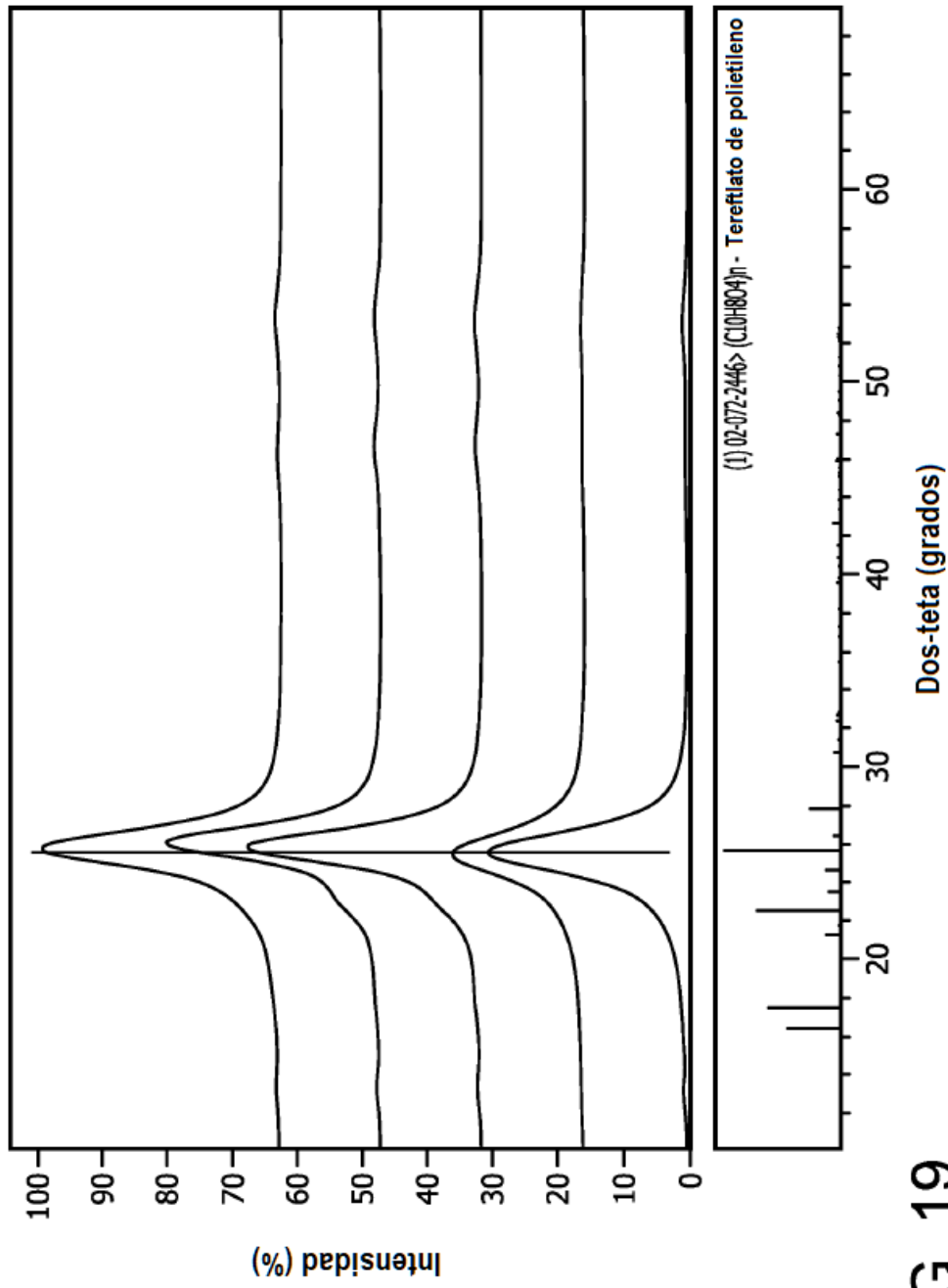
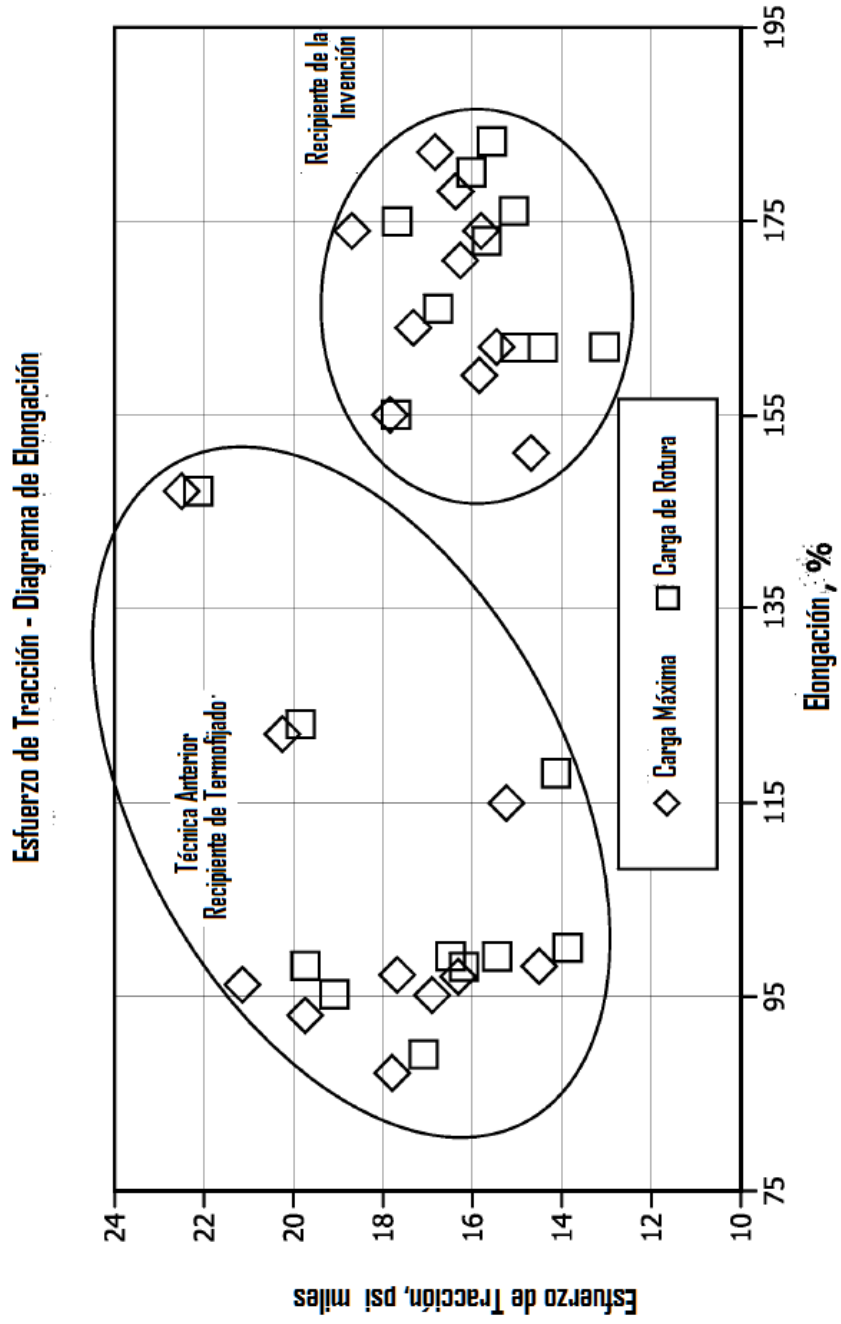


FIG. 19



**FIG. 20**