

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 285**

51 Int. Cl.:

B65D 23/02 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

C23C 16/04 (2006.01)

C23C 16/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2015 PCT/US2015/049310**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2016 WO16076944**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2015 E 15775025 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3218276**

54 Título: **Método para la fabricación de recipientes de PET con revestimiento de barrera de dióxido de silicio mejorado**

30 Prioridad:

11.11.2014 US 201414538298

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

28.05.2019

73 Titular/es:

**GRAHAM PACKAGING COMPANY, L.P. (100.0%)
700 Indian Springs Drive
Lancaster, PA 17601, US**

72 Inventor/es:

**BOBROV, SERGEY, B. y
SCHNEIDER, MARK, D.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 714 285 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

Método para la fabricación de recipientes de PET con revestimiento de barrera de dióxido de silicio mejorado

5 Antecedentes de la invención

Campo técnico de la invención

10 La presente invención se refiere a un proceso para fabricar recipientes de plástico que tienen propiedades de barrera mejoradas y, en particular, recipientes de plástico que tienen propiedades de barrera mejoradas retenidas después de procesamiento térmico tal como, por ejemplo, en aplicaciones en las que el recipiente y sus contenidos se calientan hasta 132,2 °C (270 °F). Tales aplicaciones incluyen esterilización, pasteurización o procesos de retorta.

15 Antecedentes en la técnica

Los procesos de moldeado por soplado para la formación de recipientes de PET se conocen bien en la técnica. Los recipientes de plástico de PET han reemplazado o han proporcionado una alternativa a los recipientes de vidrio para numerosas aplicaciones. Algunos productos alimentarios que se envasan en recipientes de PET moldeados por soplado se deben llenar al menos a una temperatura elevada, es decir, hasta 90,6 °C (195 °F) y, en algunos casos, se deben procesar usando pasteurización o retorta a una temperatura de hasta 110,0 °C (230 °F) y superior. Los métodos de pasteurización y retorta se usan con frecuencia para esterilizar productos alimentarios sólidos o semisólidos, por ejemplo, encurtidos y chucrut. Los productos se pueden envasar en un recipiente junto con un líquido a una temperatura de menos de 82,2 °C (180 °F) y a continuación sellarse y taparse, o el producto se puede poner en el recipiente que a continuación se llena con líquido, que se puede haber calentado previamente, y los contenidos completos del recipiente sellado y tapado se calientan posteriormente a una temperatura mayor. Como se usa en el presente documento, pasteurización y retorta a "alta temperatura" son procesos de esterilización en los que el producto se expone a temperaturas de aproximadamente 80,0 °C (176 °F) a aproximadamente 132,2 °C (270 °F).

30 Pasteurización y retorta difieren del procesamiento de llenado en caliente al incluir calentamiento del recipiente lleno a una temperatura especificada, por lo general mayor de 93,3 °C (200 °F), hasta que los contenidos del recipiente lleno alcanzan una temperatura especificada, por ejemplo 79,4 °C (175 °F), durante un período de tiempo predeterminado. Es decir, la temperatura externa del recipiente llenado en caliente puede ser mayor de 93,3 °C (200 °F) para que la temperatura interna de un producto sólido o semisólido alcance aproximadamente 79,4 °C (175 °F). Los procesos de pasteurización y retorta también pueden implicar aplicar sobrepresión al recipiente. Los rigores de tal procesamiento presentan desafíos significativos en el uso de recipientes de plástico que tengan requisitos de alta barrera de gas para fluidos tales como, por ejemplo, oxígeno (entrada) y dióxido de carbono (salida). Un material de barrera excelente es un revestimiento de barrera basado en óxido de silicio que por lo general se aplica al interior del recipiente usando métodos de deposición de vapor químico al vacío disponibles en el mercado. El factor de mejora de barrera (BIF) para estos recipientes revestidos recientemente puede ser tan alto como 200x, o mayor, en comparación con el mismo recipiente sin el revestimiento de óxido de silicio. Durante los procesos de pasteurización y retorta, por lo general el recipiente se distorsiona por las altas temperaturas y la presión interna en el recipiente que pueden someter a estrés el revestimiento de óxido de silicio y formar microfracturas en el revestimiento. Esto da como resultado un deterioro del BIF en 20x o mayor, produciendo de ese modo un BIF resultante neto no mayor de 10x. Finalmente, por supuesto, el BIF deteriorado se traduce en una vida en anaquel acortada para el producto envasado.

50 El documento de Patente JP 2002-361774 A desvela un proceso para proporcionar una película de barrera de gas de óxido de silicio formada mediante un método de CVD de plasma, en el que la temperatura para la formación de la película por CVD es de -20 a 100 °C. El documento de Patente US 2012/0231182 A1 desvela un método para el tratamiento del recipiente, método que comprende una etapa de aplicar un plasma al recipiente mediante una etapa de deposición de una película de óxido de silicio sobre una superficie interior del recipiente a una temperatura de 70 °C o menos.

55 Por lo tanto, existe la necesidad en la técnica de un proceso para producir un recipiente de PET moldeado por soplado que tenga un revestimiento de barrera basado en óxido de silicio que pueda soportar los rigores de un proceso de pasteurización o retorta sin sacrificar una parte significativa del BIF ganado por aplicación del revestimiento.

60 Sumario de la invención

La presente invención proporciona un proceso para aplicar un revestimiento de barrera de óxido de silicio a un recipiente de PET, en el que el recipiente de PET comprende una pared que tiene una superficie interior y una superficie exterior, comprendiendo el proceso las etapas de: (a) calentar un recipiente de PET a una temperatura de 107,2 °C (225 °F) a 195 °C (383 °F) a través de la pared; (b) formar un recipiente de PET revestido por aplicación de al menos una capa de barrera de óxido de silicio sobre al menos la superficie interior del recipiente de PET mientras

que la temperatura de al menos la superficie exterior del recipiente de PET está a una temperatura de 93,3 °C (200 °F) a 195 °C (383 °F); y (c) enfriar el recipiente de PET revestido después de la etapa b.

Breve descripción de las figuras

Lo expuesto anteriormente y otras características y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción más particular de una realización preferente de la invención, que se ilustra en las figuras acompañantes en las que los numerales de referencia similares indican generalmente elementos idénticos, similares funcionalmente, y/o similares estructuralmente.

La Figura 1 es una vista en perspectiva de un recipiente de PET de tipo lata de acuerdo con la presente invención;

la Figura 2 es un termograma de DSC de material de PET que forma la sección de barril de un recipiente de 15 oz; y

la Figura 3 es un termograma de DSC del área base alrededor de la puerta del mismo recipiente del que se tomó la muestra analizada en la Figura 3.

Descripción detallada de la invención

A continuación se discuten con detalle realizaciones de la invención. En la descripción de realizaciones, se emplea terminología específica en aras de la claridad. Sin embargo, no se pretende que la invención se limite a la terminología específica seleccionada de ese modo. Aunque se discuten realizaciones a modo de ejemplo específicas, se ha de entender que esto se hace únicamente con fines de ilustración.

La presente invención proporciona un proceso para aplicar un revestimiento de barrera de óxido de silicio a un recipiente de PET, en el que el recipiente de PET comprende una pared que tiene una superficie interior y una superficie exterior, comprendiendo el proceso las etapas de: (a) calentar un recipiente de PET a una temperatura de 107,2 °C (225 °F) a 195 °C (383 °F) a través de la pared; (b) formar un recipiente de PET revestido por aplicación de al menos una capa de barrera de óxido de silicio sobre al menos la superficie interior del recipiente de PET mientras que la temperatura de al menos la superficie exterior del recipiente de PET está a una temperatura de 93,3 °C (200 °F) a 195 °C (383 °F); y (c) enfriar el recipiente de PET revestido después de la etapa (b).

El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo en cualquier recipiente hecho de una resina de poliéster tal como, por ejemplo, tereftalato de poli(etileno) (PET), que tiene propiedades térmicas mejoradas mientras todavía se proporciona un recipiente con alta transparencia. Las resinas de poliéster adecuadas incluyen, por ejemplo, homopolímeros de ftalato de poli(etileno), copolímeros de tereftalato de poli(etileno), isoftalato de poli(etileno), naftalato de poli(etileno), y tereftalato de poli(dimetileno), tereftalato de poli(butileno). En realizaciones preferentes, los recipientes de la presente invención comprenden PET. Preferentemente, el PET tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,72 dl/g a aproximadamente 0,86 dl/g. Las resinas de PET adecuadas incluyen resinas de PET de calidad de botella tales como, por ejemplo, cualquiera de las resinas LASER+® comercializadas por DAK Americas, y las resinas CLEAR TUF® comercializadas por M&G Polymers.

Los recipientes de PET de la presente invención pueden tener cualquier geometría, forma o tamaño. Por ejemplo, los recipientes de PET de acuerdo con la presente invención pueden ser redondos, ovalados, poligonales, e irregulares. Los recipientes adecuados pueden ser de tipo jarra, de tipo lata, garrafas, de boca ancha y cualquier otro tipo de recipiente conocido por el experto habitual en la materia. Las características adecuadas de los recipientes pueden incluir características de absorción de presión, características de mejora de agarre, rebordes, protectores, acabados, campanas, anillos para quedar de pie, cuellos y otras conocidas por el experto habitual en la materia. Tales recipientes comprenden una pared que tiene una superficie interior y una superficie exterior separada por un grosor de polímero de PET.

El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo en un recipiente de PET que se haya acabado de fabricar o en un recipiente de PET que se haya fabricado, enfriado, y almacenado y/o transportado. En realizaciones preferentes, el proceso de la presente invención emplea un recipiente de PET moldeado por soplado fabricado para soportar estructuralmente los procesos de pasteurización y retorta de acuerdo con el documento de Publicación de solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2012/0076965 y el documento de Patente de Estados Unidos n.º 8.507.063. Tales recipientes comprenden por lo general una pared que tiene una densidad entre aproximadamente 1,370 g/cc y 1,385 g/cc, una cristalinidad inducida térmicamente de aproximadamente un 18 % a aproximadamente un 25 %, y una cristalinidad inducida por deformación de aproximadamente un 55 % a aproximadamente un 75 %, que cuando se llena con un líquido que tiene una temperatura de 100 °C (212 °F) a 132,2 °C (270 °F), no experimentará ningún cambio de volumen de más de un 3 %, más preferentemente no más de un 2 % y, lo más preferentemente, no más de un 1 %.

El proceso de la presente invención comprende una etapa de calentar un recipiente de PET a una temperatura superficial de 107,2 °C (225 °F) a 195 °C (383 °F) a través de una pared antes de la aplicación de un revestimiento de barrera de óxido de silicio. La etapa también se podrá denominar en el presente documento etapa de "acondicionamiento". El calor para la etapa de acondicionamiento se puede aplicar mediante cualquier medio conocido por los expertos en la materia tales como, por ejemplo, aire caliente generado por una pistola térmica, calentadores infrarrojos, o las combinaciones de los mismos. La fuente de calor preferente para su uso en la etapa de calentamiento del método de la presente invención es un calentador infrarrojo o una serie de calentadores infrarrojos en un "túnel" o cámara para contener mejor el calor emitido. Los dispositivos de calentamiento infrarrojo a modo de ejemplo adecuados para su uso en combinación con la presente invención incluyen, por ejemplo, los disponibles en el mercado en Protherm™ (Brandon, MN) y los túneles de calentamiento ThermoRay™ radiante de Axon (Axon Styrotech (USA), Raleigh, NC).

En una realización preferente, el calor se aplica uniformemente alrededor de la circunferencia del recipiente. Para efectuar tal calentamiento, se puede emplear un túnel de calentamiento equipado con elementos giratorios para proporcionar la rotación del recipiente y asegurar la uniformidad de la exposición térmica del recipiente alrededor de su circunferencia. En otras realizaciones preferentes, la etapa de calentamiento (es decir, acondicionamiento) comprende calentar el recipiente de PET a una temperatura preferentemente de 121,1 °C (250 °F) a 195 °C (383 °F) a través de la pared. La expresión "a través de la pared" como se usa en el presente documento significa que, para una zona de temperatura particular, esa temperatura se consigue desde la superficie exterior de la pared a la superficie interior de la pared.

Los elementos de calentamiento se pueden ajustar a la misma temperatura o a temperaturas diferentes a lo largo del eje vertical del recipiente para crear diferentes "zonas" de calentamiento. Las diferentes zonas de calentamiento pueden permitir un calentamiento "ajustado a medida" para diferentes secciones del recipiente para crear finalmente un beneficio máximo cuando se necesite conseguir la máxima retención de BIF. Por ejemplo, por referencia a la Figura 1, un recipiente 10 de "jarra" de PET puede comprender un acabado 12, un reborde 14, un barril 16, un resalte 18 y una base 20. Las secciones más gruesas tales como el reborde 14, el barril 16 y el resalte 18 pueden requerir mayores temperaturas superficiales para acondicionar mejor el recipiente a la aplicación de un revestimiento de óxido de silicio. Por ejemplo, las secciones de reborde 14, barril 16 y resalte 18 se pueden exponer a temperaturas que excedan de 135 °C (275 °F) y hasta 195 °C (383 °F), mientras que la base puede calentarse solo a 100 °C (212 °F) y el acabado a 60 °C (140 °F). Otros artículos de envasado pueden requerir diferentes zonas de temperatura que se pueden determinar por parte del experto habitual en la materia.

A modo de directriz, es preferente que las zonas se calienten a una temperatura que no exceda la temperatura de inicio de un cambio molecular significativo según se mide mediante un cambio de entalpía en calorimetría diferencial de barrido (DSC). Como se usa en el presente documento, la expresión "cambio de entalpía" se refiere a la cantidad de energía liberada (exotérmica, negativa) o absorbida (endotérmica, positiva) por la sustancia cuando se produce el cambio molecular. Un ejemplo de tal cambio de entalpía es el punto de fusión y/o la temperatura de transición vítrea de un polímero, que puede ser diferente en diferentes secciones del mismo recipiente de PET como resultado de diferencias en la morfología del polímero en cada sección.

DSC es una herramienta que se puede emplear para determinar la temperatura de acondicionamiento objetivo en diferentes zonas del recipiente de un modo tal que la temperatura de acondicionamiento no exceda un cambio de entalpía significativo para la sección correspondiente del recipiente de PET. Por ejemplo, la Figura 2 es un termograma de DSC del material de PET que forma la sección del barril de un recipiente de 15 oz fabricado de acuerdo con el método que se desvelan en el documento de Publicación de solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2012/0076965. La Figura 2 muestra una primera transformación apreciable en el polímero (por lo general el inicio de la fusión) que se produce a aproximadamente 195 °C (383 °F) (mostrado como 194,79 °C); de ese modo, esta área se puede calentar hasta 195 °C (383 °F) sin afectar a la integridad del recipiente. La Figura 3 es un termograma de DSC del área de la base alrededor de la puerta del mismo recipiente del que se tomó la muestra analizada en la Figura 2. El termograma de la Figura 3 muestra una primera transformación apreciable en el polímero, es decir, una transformación de transición vítrea, a aproximadamente 100 °C (212 °F) (mostrado como 100,22 °C); de ese modo, esta área del recipiente se puede calentar a aproximadamente 100 °C (212 °F) o inferior sin afectar a la integridad del recipiente. El objetivo de este "perfilado" a lo largo de las secciones verticales del recipiente de PET es maximizar la expansión térmica del polímero en cada sección del recipiente de PET antes de la aplicación del revestimiento de barrera de óxido de silicio como se explica posteriormente.

El proceso de la presente invención comprende la etapa de formar al menos un revestimiento de barrera de óxido de silicio sobre al menos la superficie interior de la pared del recipiente de PET mientras que la temperatura de al menos la superficie exterior del recipiente de PET está a una temperatura de 93,3 °C (200 °F) a 195 °C (383 °F). Por lo general, los revestimientos de barrera de óxido de silicio se aplican a los recipientes de PET mediante un método de deposición química de vapor (CVD) y, preferentemente, mediante un método de deposición química de vapor mejorada de plasma (PECVD), una técnica en la que se deposita la película de barrera de óxido de silicio. El proceso comprende generalmente introducir el material de barrera deseado o el precursor del material de barrera deseado en forma de gas cerca del recipiente de PET y añadir energía hasta que el gas de barrera o el gas precursor se disocia a un estado de plasma. Pueden estar presentes condiciones de vacío para permitir que el

proceso tenga lugar a temperaturas lo bastante bajas para prevenir el daño térmico en el recipiente de PET. Sin pretender quedar ligados a ninguna teoría en particular, se cree que las partículas disociadas solidifican después de golpear la superficie del recipiente de PET debido a una reacción química con los reactivos y se adhieren a la superficie del recipiente y se estimula mediante la polaridad del polímero para crear la capa de barrera de óxido de silicio. Además, se pueden emplear otros tipos adecuados de procesos de deposición para aplicar un revestimiento de barrera al recipiente.

El revestimiento de barrera de óxido de silicio se deposita preferentemente en el interior del recipiente de PET. Sin embargo, también se puede proporcionar un revestimiento de barrera externo. Además, es preferente proporcionar una película de barrera de óxido de silicio al recipiente, aunque se pueden usar otros tipos de películas, tales como las que se producen mediante la utilización de acetileno o una diversidad de materiales termoestables de epoxi.

Se puede emplear cualquier medio adecuado conocido en la técnica para iniciar plasma en la presente invención. Un método de PECVD adecuado para su uso de acuerdo con la presente invención se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.670.224. El método que se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.670.224 incluye un método de deposición, mediante deposición química de vapor mejorada de plasma por microondas, de un revestimiento de barrera modificado de óxido de silicio sobre un sustrato de recipiente de PET. El método incluye las etapas de 1) proporcionar una cámara de deposición evacuable que tiene una región de deposición definida en la misma; 2) proporcionar una fuente de energía de microondas; 3) proporcionar un sustrato de PET (por ejemplo, un recipiente) dentro de la región de deposición en la cámara de deposición; 4) evacuar la cámara de deposición a una presión subatmosférica; 5) llevar a cabo un pretratamiento de plasma del sustrato de PET; 6) introducir una mezcla gaseosa de precursor, que incluye al menos un gas que contiene silicio-hidrógeno, un gas que contiene oxígeno y un gas que contiene al menos un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en germanio, estaño, fósforo, y boro, en la región de deposición dentro de la cámara de deposición; 7) dirigir energía de microondas desde la fuente de energía de microondas a la región de deposición, creando de ese modo un plasma en la región de deposición por interacción de la energía de microondas y la mezcla gaseosa de precursor; 8) depositar desde el plasma sobre el sustrato de PET un revestimiento de material que proporciona el sustrato revestido con propiedades de barrera mayores que el sustrato no revestido; y 9) introducir un caudal suficiente de gas que contiene oxígeno en la mezcla gaseosa de precursor para eliminar la inclusión de enlaces silicio-hidrógeno en el revestimiento depositado. Sin embargo, el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.670.224 desvela que debido a que la deposición de plasma es inherentemente un proceso a alta temperatura, los sustratos se deben enfriar intermitentemente de un modo tal que se evite la destrucción del sustrato. Además, el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.670.224 no dice nada con respecto a las temperaturas superficiales del sustrato antes de la aplicación del revestimiento de barrera.

Otro método de PECVD adecuado para su uso de acuerdo con la presente invención se describe en el documento de Publicación de solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2012/0231182. El documento de Publicación de solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2012/0231182 desvela un método de tratamiento de recipientes que usa energía de radiofrecuencia para disociar precursores químicos que recombinan la deposición de una película sobre superficies cerca de la reacción o de tratamiento de las superficies del recipiente (por ejemplo, esterilización, texturización, etc.). Se desarrolló una cámara que integra un método para suministrar precursores químicos al volumen de la cámara, un mecanismo para evacuar el volumen de la cámara, un montaje de electrodo para disociar los precursores químicos y producir una reacción química mediante la que se deposita una película en la superficie interior del recipiente.

El equipo de fabricación para llevar a cabo el proceso de revestimiento de barrera se puede adquirir a través de una diversidad de fuentes comerciales. Por ejemplo, las siguientes compañías fabrican equipo de revestimiento de barrera comercial (seguido del nombre comercial designado por cada compañía para su equipo de revestimiento de barrera respectivo y/o proceso, si lo hubiera): Sidel (ACTIS), Kronen/Leybold (BestPet), Tetra Pak (Glaskin), Nissei, PPG (Bairocade), y KHS Plasmax.

El proceso de la presente invención también comprende la etapa de enfriar el recipiente de PET después de la aplicación del revestimiento de barrera, en el que el recipiente de PET revestido tiene un factor de mejora de barrera (BIF). El enfriamiento se consigue preferentemente permitiendo simplemente que los recipientes se equilibren a temperatura ambiente en el aire ambiente.

El BIF de un recipiente de PET revestido fabricado de acuerdo con el proceso de la presente invención se puede referir a la mejora de barrera con respecto a la entrada de oxígeno o con respecto a la salida de dióxido de carbono. El BIF con respecto al oxígeno, por ejemplo, se mide preferentemente mediante los siguientes métodos.

BIF/Oxígeno

Se puede medir el flujo de oxígeno de muestras de botella a humedad relativa ambiente, a presión de una atmósfera, y a 23 °C con un equipo Mocon OxTran modelo 2/60 (MOCON Minneapolis, Minn.) o un Analizador de permeación de oxígeno, modelo 8701, SysTech/Illinois Instruments (Chicago, Illinois). Se usó nitrógeno de pureza ultraalta (UHP) como un gas portador, y se usó aire ambiente (20,9 % de oxígeno) como gas de ensayo. Antes de

someterse a ensayo, las muestras se acondicionaron con nitrógeno UHP. El ensayo continuó hasta que se obtuvo una línea base estacionaria en la que el flujo de oxígeno cambió menos de un uno por ciento durante un ciclo de 20 minutos. El ensayo finalizó cuando el flujo alcanzó un estado estacionario en el que el flujo de oxígeno cambió menos de un 1 % durante un ciclo de ensayo de 20 minutos cuando se llevó a cabo en Condiciones atmosféricas normales. Se miden los resultados de Permeación de oxígeno y se registran en $\text{cm}^3/\text{envase}/\text{día}$. Para medir el Factor de mejora de barrera o "BIF", se mide una botella de control que no contiene ninguna barrera de oxígeno al mismo tiempo que las botellas de ensayo en condiciones idénticas. El BIF se calcula dividiendo la permeación de oxígeno de la botella de control por la permeación de oxígeno de la botella de ensayo. De ese modo, a modo de ejemplo, si un recipiente de PET de monocapa sin revestir exhibe una transmisión (entrada) de oxígeno de $0,030 \text{ cm}^3/\text{envase}/\text{día}$, y el mismo recipiente ahora revestido con un revestimiento de óxido de silicio exhibe una transmisión (entrada) de oxígeno de $0,003 \text{ cm}^3/\text{envase}/\text{día}$, entonces el BIF es $0,030/0,003 = 10$.

De acuerdo con la presente invención, el procedimiento se repite en un recipiente que ha estado expuesto a un proceso de esterilización térmica tal como, por ejemplo, pasteurización o retorta.

Sin pretender quedar unidos a ninguna teoría en particular, se cree que la etapa de calentamiento o acondicionamiento expande o alarga el recipiente de PET antes de la deposición de la capa de barrera de óxido de silicio de un modo tal que la capa de barrera de óxido de silicio se deposita sobre el recipiente expandido. Esto crea un constructo en el que el sustrato de recipiente de PET se expande proporcionalmente al coeficiente de expansión térmico de la resina pero el revestimiento de barrera de óxido de silicio no se expande en el momento en el que se deposita el revestimiento. Tras el enfriamiento, el recipiente de PET se "contrae" a su tamaño "normal" y, al hacerlo de ese modo, la capa de barrera de óxido de silicio se comprime y se vuelve más estrechamente empaquetada o densa. Por lo tanto, se cree que el revestimiento de barrera de óxido de silicio comprimido es capaz de absorber las tensiones creadas en parte por la respuesta de los contenidos del envase a las altas temperaturas experimentadas durante los procesos de pasteurización o retorta a medida que el recipiente de PET se expande nuevamente de forma proporcional al coeficiente de expansión térmica causado por la presión interna en el recipiente.

De forma práctica, el resultado del proceso de la presente invención es un recipiente de PET que retiene al menos un 61 % del BIF después de la exposición a un proceso de esterilización térmica (por ejemplo, pasteurización o retorta) con respecto al primer BIF obtenido por aplicación del revestimiento de barrera de óxido de silicio y el enfriamiento del recipiente, es decir, antes de la exposición a un proceso de esterilización térmica. Los inventores han descubierto que la retención del BIF del recipiente de PET después de la exposición a un proceso de esterilización térmica depende de la temperatura de la etapa de acondicionamiento. Por ejemplo, se ha descubierto que la retención del BIF fue al menos un 61 % y tanto como un 121 % para un recipiente de PET acondicionado a $107,2 \text{ °C}$ (225 °F), al menos un 64 % y tanto como un 125 % para un recipiente de PET acondicionado a $121,2 \text{ °C}$ (250 °F), y al menos un 82 % y tanto como un 160 % para un recipiente de PET acondicionado a 135 °C (275 °F), como se ilustra en la siguiente Tabla 1. Como se usa en el presente documento, "125 %" significa que no solo se retuvo completamente el BIF, sino que fue un 25 % mejor que el recipiente revestido recientemente, es decir, antes de una exposición a un proceso térmico tal como pasteurización o retorta. Como se usa en el presente documento, "160 %" significa que no solo se retuvo completamente el BIF, sino que fue un 60 % mejor que el recipiente revestido recientemente, es decir, antes de una exposición a un proceso térmico tal como pasteurización o retorta.

Tabla 1: BIF medio retenido de cuatro (4) recipientes para cada una de las temperaturas precalentadas en el intervalo de $93,3 \text{ °C}$ (200 °F) a 135 °C (275 °F) en función de la recesión de la difusión de oxígeno por unidad de tiempo. Los resultados experimentales a una temperatura de $93,3 \text{ °C}$ no están de acuerdo con la invención.

	$93,3 \text{ °C}$ (200 °F)	$107,2 \text{ °C}$ (225 °F)	$121,2 \text{ °C}$ (250 °F)	135 °C (275 °F)
Max.	35 %	121 %	125 %	160 %
Media	21 %	76 %	79 %	102 %
Min.	17 %	61 %	64 %	82 %

De acuerdo con el proceso de la presente invención, la retención de BIF mencionada anteriormente se experimenta por lo general después de la exposición a procesos de esterilización térmica tales como pasteurización y retorta que tienen temperaturas de hasta aproximadamente 180 °C (356 °F). Preferentemente, la temperatura de la esterilización térmica varía de 100 °C (212 °F) a 180 °C (356 °F).

Ejemplos

Los recipientes de la Tabla 1 son recipientes moldeados por soplado resistentes térmicamente de PET de 15 oz que se prepararon de acuerdo con el proceso que se desvela en el documento de Publicación de solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2012/0076965. Los recipientes de la Tabla 1 se precalentaron (es decir, se acondicionaron) a las temperaturas indicadas antes de la aplicación de un revestimiento de óxido de silicio y, después de enfriar, se sometieron a un proceso de esterilización térmica. El proceso de esterilización térmica se produjo en una olla de

presión, que alcanzó 112,8 °C (235 °F) después de 20 minutos a una presión de 1,1-1,2 atm. Los resultados que se enumeran en la Tabla 1 son la media de 4 muestras analizadas para cada temperatura de acondicionamiento.

5 Se pretende que las realizaciones que se ilustran y discuten en la presente memoria descriptiva enseñen únicamente a los expertos en la materia la mejor forma conocida por los inventores para preparar y usar la invención. Todos los ejemplos presentados son representativos y no limitantes. Las realizaciones de la invención descritas anteriormente se pueden modificar o pueden variar, sin apartarse de la invención, como entenderán los expertos en la materia en vista de las enseñanzas anteriores. Aunque la invención se describe con respecto a un
10 recipiente de boca ancha, la función de las curvaturas de panel de acuerdo con la invención funcionaría con un acabado convencional (es decir, no un cuello de boca ancha con un acabado).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para aplicar un revestimiento de barrera de óxido de silicio a un recipiente de PET, en el que el recipiente de PET comprende una pared que tiene una superficie interior y una superficie exterior, comprendiendo el proceso las etapas de:
- 10 a. calentar un recipiente de PET a una temperatura de 107,2 °C (225 °F) a 195 °C (383 °F) a través de la pared;
 - b. formar un recipiente de PET revestido por aplicación de al menos una capa de barrera de óxido de silicio sobre al menos la superficie interior del recipiente de PET mientras que la temperatura de al menos la superficie exterior del recipiente de PET está a una temperatura de 93,3 °C (200 °F) a 195 °C (383 °F); y
 - c. enfriar el recipiente de PET revestido después de la etapa b.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1 en el que la etapa de calentamiento comprende el uso de un túnel de calentamiento a través del que viajan los recipientes de PET.
3. El proceso de la reivindicación 2 en el que el túnel de calentamiento comprende de dos a seis zonas térmicas de diferentes temperaturas.
- 20 4. El proceso de la reivindicación 3 en el que al menos dos zonas térmicas están a una temperatura de 107,2 °C (225 °F) a 195 °C (383 °F).
5. El proceso de la reivindicación 1 en el que la etapa de calentamiento comprende calentar el recipiente de PET a una temperatura de 121,1 °C (250 °F) a 195 °C (383 °F) a través de la pared.
- 25 6. El proceso de la reivindicación 1 en el que la etapa de formación comprende:
- 30 i. formar un vacío en una cámara en la que está situado al menos un recipiente de PET;
 - ii. añadir un gas de reacción de monómero formador de óxido de silicio al menos a la superficie interior de la pared del recipiente de PET; y
 - iii. exponer el recipiente de PET a energía de plasma para depositar la al menos una capa de óxido de silicio sobre al menos la superficie interior de la pared del recipiente de PET.

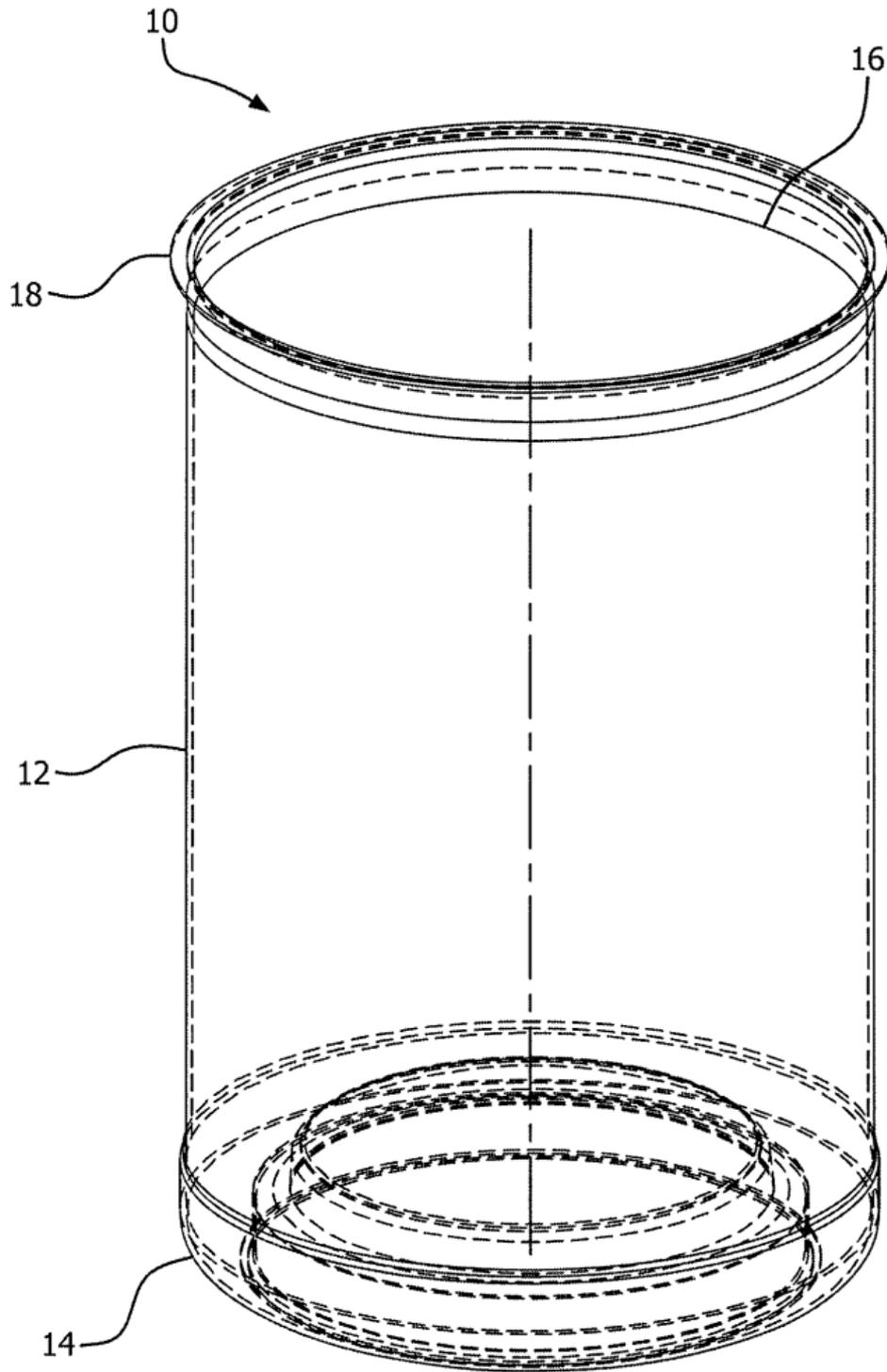


FIG. 1

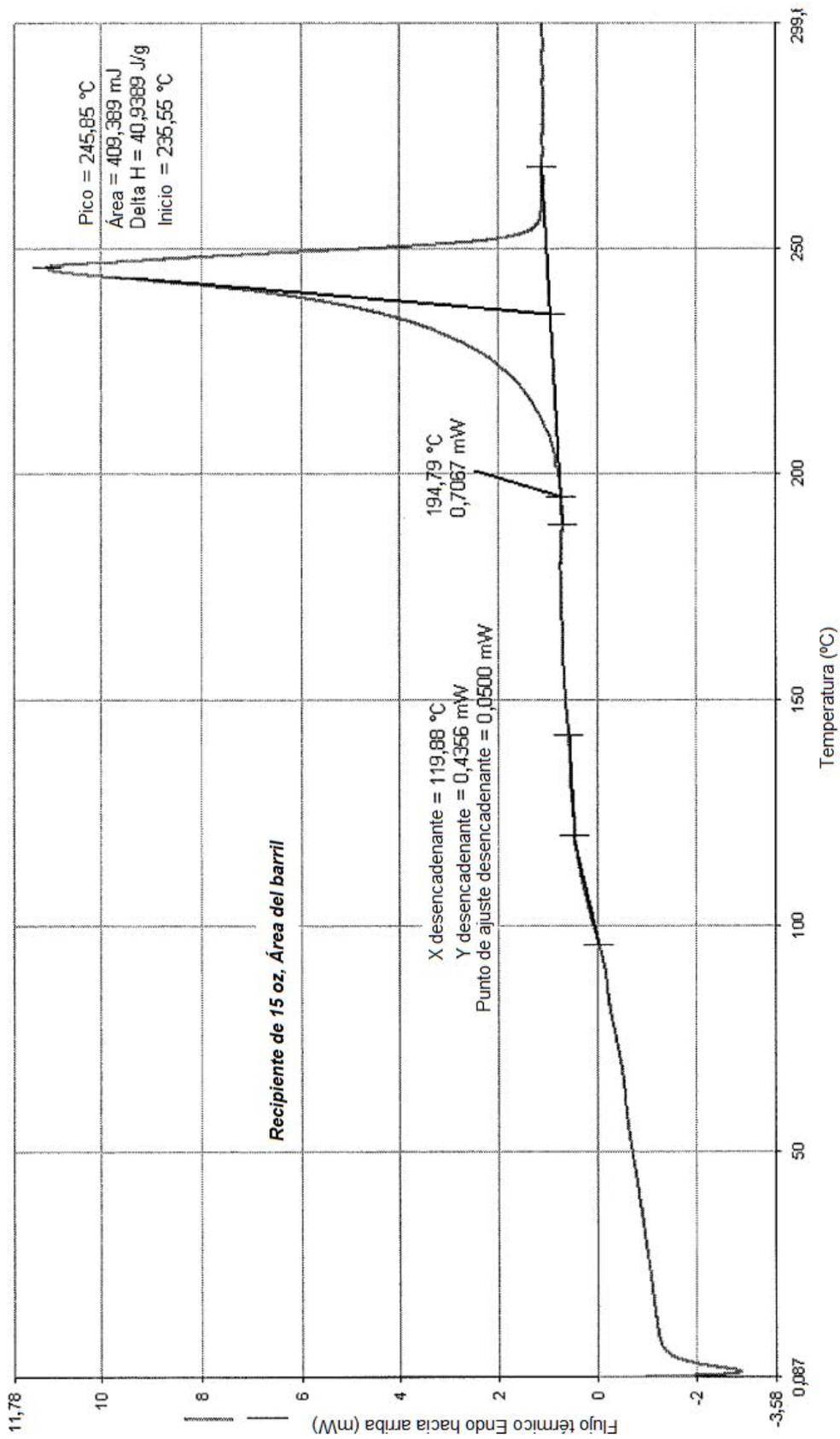


FIG. 2

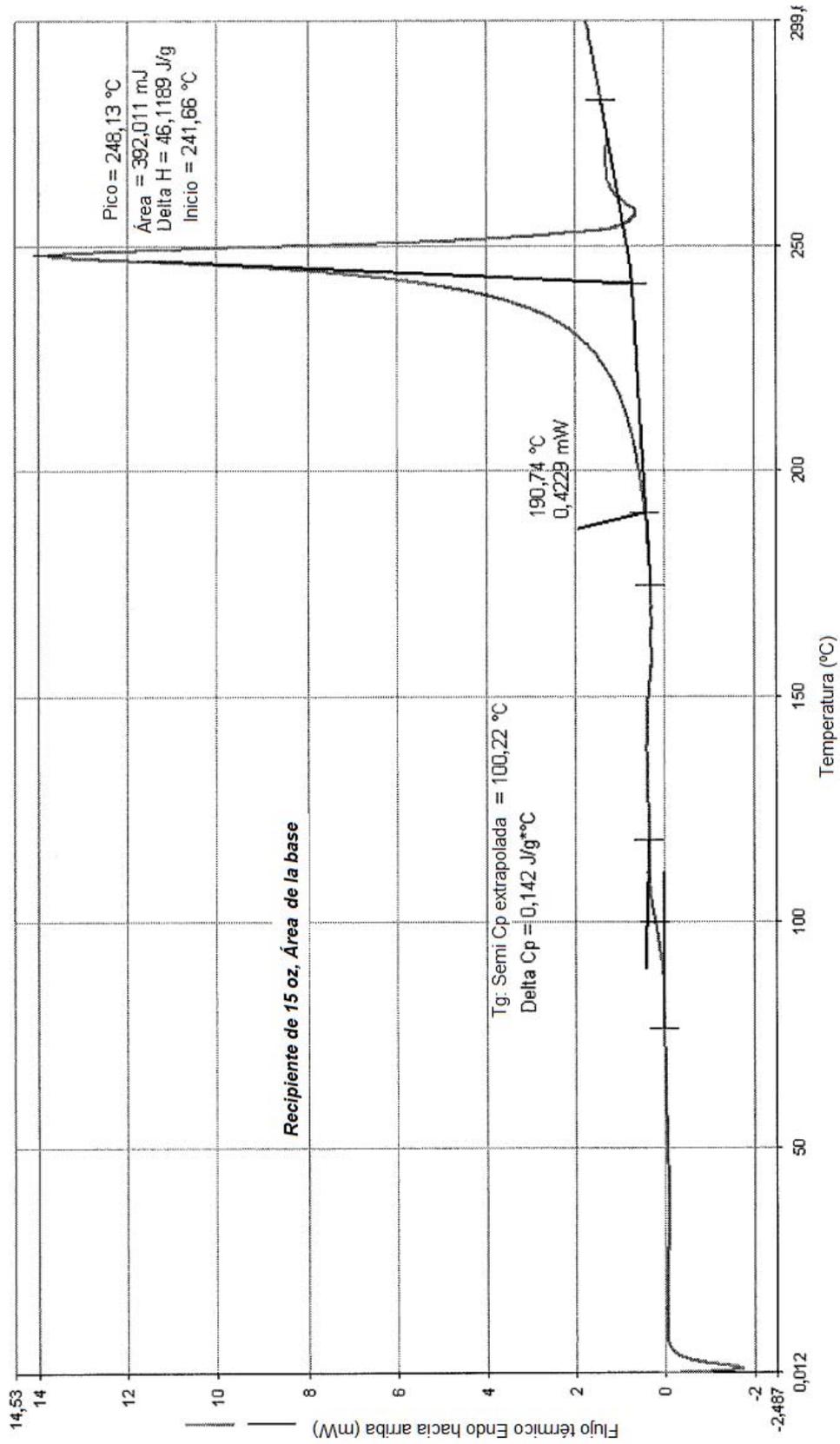


FIG. 3