

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 668**

51 Int. Cl.:

**B29C 49/00** (2006.01)

**B29C 49/12** (2006.01)

**C08G 63/181** (2006.01)

**C08G 63/672** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2013 PCT/IB2013/002115**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015 WO15015243**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2013 E 13776556 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3027384**

54 Título: **Método para fabricar un recipiente de PEF mediante moldeo por soplado y estiramiento por inyección**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.06.2019**

73 Titular/es:

**SOCIETE ANONYME DES EAUX MINERALES  
D'EVIAN, "S.A.E.M.E" (100.0%)  
11 avenue du Général Dupas  
74500 Evian les Bains, FR**

72 Inventor/es:

**BESSON, JEAN-PAUL;  
BOUFFAND, MARIE-BERNARD y  
REUTENAUER, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

**VEIGA SERRANO, Mikel**

ES 2 717 668 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 fabricar un recipiente de PEF mediante moldeo por soplado y estiramiento por inyección

### 5 Sector de la técnica

La invención se refiere al moldeo por soplado y estiramiento por inyección de un polímero termoplástico particular, a saber, el furanoato de polietileno (PEF, por sus siglas en inglés), para la fabricación de un recipiente, preferiblemente, de una botella.

10

La invención se refiere en particular al método de fabricación.

### Estado de la técnica

15 En el proceso de moldeo por soplado y estiramiento por inyección, el plástico primero se moldea como una "preforma", utilizando el proceso de moldeo por inyección. Estas preformas se producen con los cuellos de los recipientes, incluidas las roscas (el "acabado") en un extremo. Estas preformas se envasan y se introducen más tarde (después del enfriamiento) en una máquina de moldeo por soplado y estiramiento con recalentamiento, en donde las preformas se calientan por encima de su temperatura de transición vítrea, y luego se las sopla utilizando

20 aire a alta presión, para formar botellas utilizando moldes de soplado de metales. El dispositivo de soplado incluye un soplete que inyecta aire presurizado dentro de la preforma para expandirla y adaptarla al molde. El soplete también participa en el estiramiento, al inclinarse y presionar la parte inferior de la preforma durante el estiramiento y el soplado.

25 El poli (tereftalato de etileno) (PET, por sus siglas en inglés) es un polímero generalmente utilizado para la fabricación de botellas, mediante este proceso de moldeo por soplado y estiramiento por inyección. Existe una demanda de polímeros basados en fuentes renovables, por ejemplo, de fuentes biológicas eficientes, para reemplazar el PET.

30 Polietileno furanoato (PEF) es un polímero que puede provenir de fuentes biológicas al menos parcialmente. El documento de patente internacional número WO2010/077133 describe, por ejemplo, procesos apropiados para fabricar un polímero PEF que tiene una fracción de 2,5-furandicarboxilato dentro de la cadena principal del polímero. Este polímero se prepara por esterificación de la fracción [ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) o dimetil-2,5-furandicarboxilato (DMF)] y condensación del éster con un diol o poli(etilenglicol). 1,3-propandiol, 1,4-butandiol,

35 1,4-ciclohexandimetanol, 1,6-hexandiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, poli(etilenglicol), poli(tetrahidrofurano), glicerol, pentaeritritol). Algunos de estas fracciones de ácido y alcohol se pueden obtener a partir de materias primas derivadas de cultivos renovables.

40 Se ha informado que se han fabricado algunos recipientes (botellas) hechos de PEF. El documento de patente internacional número WO-A-2013062408 describe un método para fabricar un recipiente de plástico, preferiblemente una botella, de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1. Sin embargo, se cree que dichos recipientes (botellas) son bastante básicos. Existe la necesidad de hallar recipientes de PEF de avanzada (botellas), especialmente en términos de ligereza de compromiso (ahorro de materia prima) y propiedades mecánicas (evaluadas, por ejemplo, mediante una prueba de caída), con respecto a los recipientes de PET (botellas) de uso tan

45 generalizado.

Además, los recipientes de PEF obtenidos mediante moldeo por soplado y estiramiento por inyección deben cumplir al menos con una de las siguientes especificaciones: procesabilidad (ventanas de los parámetros del proceso, entre otros, la temperatura), alto nivel de transparencia, seguridad de los alimentos, estanqueidad al agua y aire...

50

La invención tiene como objetivo abordar al menos uno de los problemas y/o necesidades citados con anterioridad.

### Objeto de la invención

55 En la presente descripción, "PEF" significa cualquier polímero termoplástico de al menos un monómero de ácido furandicarboxílico (FDCA, por sus siglas en inglés), preferiblemente monómero de ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5-FDCA), y al menos un monómero de diol, preferiblemente monómero de monoetilenglicol (MEG).

60 La invención se refiere a un método de acuerdo con la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes se refieren a realizaciones preferidas de la invención.

La siguiente descripción describe recipientes (botellas) y preformas de PEF, que permiten alcanzar las propiedades esperadas, en particular, el compromiso técnico de bajo peso/buena resistencia mecánica, mediante un proceso de moldeo por soplado y estiramiento por inyección industrial.

65

La botella

Con ese fin, se describe un recipiente de plástico, con preferencia una botella, obtenida por moldeo por soplado y estiramiento por inyección de una preforma, en particular, la preforma tal como se la define a continuación, hecha de al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero de ácido furandicarboxílico (FDCA), con preferencia, monómero de ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5-FDCA), y al menos un monómero de diol, con preferencia, un monómero de monoetilenglicol (MEG) y en donde la relación de estiramiento axial es superior o igual que la relación de estiramiento circunferencial.

Ventajosamente, dicho recipiente de plástico —con preferencia, la mencionada botella— tiene las siguientes relaciones de estiramiento axial y circunferencial:

- una relación de estiramiento axial superior o igual a, en orden creciente de preferencia: 3,5; 4,0; 4,15; 4,30; 4,5; 5,0;
- y una relación de estiramiento circunferencial inferior o igual a, en orden creciente de preferencia: 4,0; 3,75; 3,60; 3,50; 3,40; 3,30; 3,20; 3,0; 2,5.

Por ejemplo:

- la relación de estiramiento axial está comprendida entre 4 y 10;
- y la relación de estiramiento circunferencial está comprendida entre 3,20 y 3,95.

El recipiente de plástico, con preferencia, una botella, incluye desde la parte superior hasta la parte inferior:

- un cuello,
- un hombro,
- una porción tubular del cuerpo,
- y una parte inferior,

en donde la relación [masa de la parte inferior, BM/masa total, TM] x 100, es tal que, en % en peso y en orden creciente de preferencia:

- $(BM/TM) \leq 13,5$
- $6 < (BM/TM) \leq 11,5$
- $6 < (BM/TM) \leq 10,5$
- $6 < (BM/TM) \leq 9,5$
- $6 < (BM/TM) \leq 7,5$

El recipiente puede comprender una o varias de las siguientes características:

a. Comprende al menos una impresión por estampado, que se selecciona, con preferencia, del grupo que consiste en estrías, ranuras, nervaduras, repujado, patrones decorativos, elementos de agarre, indicaciones de marcas registradas, indicaciones de producción, caracteres Braille y una combinación de ellos.

b. La parte inferior del recipiente (de la botella) incluye lo siguiente:

- ❖ Una porción curva terminal.
- ❖ Una cúpula interna, axialmente dirigida hacia el interior.
- ❖ Una base, que une la porción curva terminal con la cúpula.
- ❖ Y refuerzos que, con preferencia, comprenden ranuras y/o nervaduras extendidas radialmente con respecto al eje (A) en la parte inferior; dichas ranuras y/o nervaduras están dispuestas regularmente alrededor del eje (A), con preferencia, en la parte de la curva terminal y en la base y, posiblemente, en la cúpula.

Estos refuerzos pueden formar una base inferior de pétalos.

c. Hay al menos una impresión por estampado, que es una protuberancia ubicada cerca del ápice de la cúpula y que proviene de un espesor extra, que está presente en la base de la preforma, tal como se define a continuación y en la que se apoya el extremo inferior del soplete durante el soplado del moldeo por soplado y estiramiento por inyección.

d. La impresión por estampado tiene dos bordes coplanares y una parte intermedia entre los dos bordes, presentando dicha parte intermedia un ápice desplazado con respecto a los dos bordes (hacia adentro para una impresión por estampado empotrada, tal como como una ranura, una estría o similar, y hacia afuera para una impresión por estampado en relieve, tal como una nervadura o similar); la impresión por estampado presenta un ancho (w) medido entre los dos bordes y una altura máxima (h) medida entre los bordes y el ápice.

e. La impresión por estampado comprende un ranura cuyo ápice se desplaza hacia dentro con respecto a los dos bordes.

f. El ancho ( $w$ ) y la altura máxima ( $h$ ) son tales que la relación de la altura máxima al ancho ( $h/w$ ) es, en orden creciente de preferencia, superior o igual a 0,8; 1,0; 1,2; y, con preferencia, está comprendido entre 1,2 y 200; 1,2 y 50; 1,2 y 20.

5 g. El cuerpo del recipiente está provisto de al menos dos impresiones por estampado adyacentes, separadas entre sí a lo largo de un eje de acuerdo con un paso ( $P_i$ ); el paso ( $P_i$ ) y la altura máxima ( $h$ ) de la impresión por estampado son tales que:

10 cuando la altura máxima es igual a 2 mm, el paso es inferior o igual 5 mm, con preferencia, 4 mm, con mayor preferencia 3 mm, con mayor preferencia, 2 mm, con mayor preferencia, 1 mm,

15 cuando el paso es igual a 5 mm, entonces la altura máxima es superior o igual a 2 mm, con preferencia, 3 mm, con mayor preferencia, 4 mm, con mayor preferencia, 6 mm, con mayor preferencia, 8 mm.

h. La impresión por estampado tiene un perfil de impresión por estampado en un plano transversal a los bordes, comprendiendo el perfil de impresión por estampado una pluralidad de puntos, cada uno de los cuales tiene un radio de curvatura ( $R_c^{PEF}$ ); el radio de curvatura ( $R_c^{PEF}$ ) en cada punto del el perfil de impresión por estampado es inferior a 1 mm, con preferencia, inferior a 0,7 mm, con mayor preferencia, inferior a 0,5 mm, con mayor preferencia, inferior a 0,3 mm.

20 i. La porción tubular del cuerpo del recipiente (de la botella) es cilíndrica a lo largo de un eje y comprende una pared lateral que se extiende a lo largo del eje, y dicha única impresión por estampado como mínimo comprende al menos una impresión por estampado circunferencial, que se extiende al menos parcialmente alrededor del eje en la pared lateral.

25 j. El recipiente (la botella) se llena con un líquido, por ejemplo, una bebida o un líquido no alimenticio, como un producto para el cuidado del hogar o un producto para el cuidado personal, con preferencia una bebida.

30 k. El recipiente (la botella), lleno o vacío, está cerrado por un cierre, por ejemplo, una tapa.

#### La preforma

35 Se describe una preforma para la fabricación de un recipiente de plástico, con preferencia una botella; dicha preforma está fabricada al menos con un polímero termoplástico de al menos un monómero de ácido furandicarboxílico (FDCA), con preferencia monómero de ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5-FDCA), y al menos un monómero de diol, con preferencia monómero de monoetilenglicol (MEG) y en donde dicha preforma comprende lo siguiente:

- 40
- un extremo del cuello;
  - un anillo de soporte para el cuello;
  - y una porción tubular cerrada del cuerpo;

45 caracterizada por una relación  $\emptyset/L$ , en donde  $\emptyset$  es un diámetro externo específico de la porción tubular cerrada del cuerpo y  $L$  es la longitud de la generatriz de la porción tubular cerrada del cuerpo de la preforma.  $\emptyset$  y  $L$  se definen con precisión más adelante.

Ventajosamente,  $\emptyset/L$  es tal que, en orden creciente de preferencia:

- 50
- $0,10 < (\emptyset/L) \leq 0,50$
  - $0,15 < (\emptyset/L) \leq 0,45$
  - $0,20 < (\emptyset/L) \leq 0,40$
  - $0,25 < (\emptyset/L) \leq 0,35$ .

55 Sorprendentemente, una preforma de este tipo ha permitido fabricar recipientes de PEF (botellas) con propiedades mecánicas mejoradas, sin perjuicio de las otras especificaciones requeridas, en el campo industrial de la fabricación de recipientes para el envasado de bebidas, especialmente, de agua.

60 La preforma está diseñada para producir un recipiente, mediante moldeo por soplado y estiramiento, de manera que la relación de estiramiento axial sea superior o igual a su relación de estiramiento circunferencial.

Ventajosamente, el espesor mínimo ( $t_{\min}$ ) de la pared lateral de la porción tubular cerrada del cuerpo (4), expresado en mm y en orden creciente de preferencia, es el siguiente:

- 65
- $1,0 < (t_{\min}) \leq 4,5$

- $1,5 < (t_{\min}) \leq 4,0$ ,
- $2,0 < (t_{\min}) \leq 3,5$ ,
- $2,0 < (t_{\min}) \leq 3,2$

5 La preforma tiene lo siguiente:

- un diámetro  $\emptyset$  superior o igual al diámetro  $\emptyset^r$  de una preforma de referencia de PET (10<sup>r</sup>) que ha de utilizarse en la fabricación de un recipiente de plástico de referencia de PET (1<sup>r</sup>), con preferencia, una botella, idéntica, en todos los puntos, excepto la materia prima plástica, al recipiente de PEF (1) obtenido mediante moldeo por soplado y estiramiento de la preforma (10);
- y una longitud L inferior o igual a la longitud L<sup>r</sup> de la preforma de referencia PET (10<sup>r</sup>).

15 Con el fin de mejorar las propiedades del recipiente (de la botella), la preforma puede presentar una base con un espesor adicional, sobre el cual el extremo inferior del tubo soplador debe apoyarse durante el soplado del moldeo por soplado y estiramiento por inyección.

El método para fabricar la botella

20 De acuerdo con una realización preferida, el método para hacer una botella como se la definió previamente, comprende los siguientes pasos:

- proporcionar una preforma, según se ha definido con anterioridad,
- colocar la preforma en un molde,
- soplar la preforma en el molde con un dispositivo de soplado, que incluye un soplete, adaptado para suministrar a la cavidad un fluido a una presión de soplado, para formar el recipiente (1); el molde posiblemente se calienta a una temperatura superior o igual a 50 °C, con preferencia, comprendida entre 50 °C y 100 °C, con mayor preferencia, entre 65 °C y 85 °C,

30 de modo que la relación de estiramiento axial del recipiente sea superior o igual a su relación de estiramiento circunferencial.

35 Se menciona que el método de acuerdo con la invención también puede comprender un paso adicional para llenar la botella con un líquido, por ejemplo, una bebida o un líquido no alimenticio, tal como un producto para el cuidado del hogar o un producto para el cuidado personal, con preferencia, una bebida. Se menciona que el método de acuerdo con la invención también puede comprender un paso para cerrar la botella, llena o vacía, con un cierre, por ejemplo, con una tapa.

40 La preforma proporcionada se puede fabricar mediante moldeo por inyección y puede comprender un tubo hueco que se extiende a lo largo de un eje y que tiene un extremo inferior cerrado y un extremo superior abierto.

45 El soplado por estiramiento de la preforma comprende, posiblemente, recalentar la preforma, y luego soplarlo a través del extremo superior abierto, a una presión de soplado inferior o igual a 35 bares, con preferencia 30 bares, con mayor preferencia 25 bares, con mayor preferencia 20 bares, con mayor preferencia 15 bares, con mayor preferencia 10 bares.

La capacidad del polímero termoplástico para seguir el perfil de la pieza de impresión del molde permite, además, disminuir la presión de soplado necesaria en el paso de moldeo por soplado y estiramiento.

50 La bebida con la que se pueden llenar las botellas puede ser, por ejemplo, agua, por ejemplo, agua purificada, agua de manantial, agua mineral natural, opcionalmente saborizada, opcionalmente carbonatada. La bebida puede ser una bebida alcohólica como la cerveza. La bebida puede ser un refresco, por ejemplo, una bebida de cola, con preferencia, carbonatada. La bebida puede ser un zumo de frutas, opcionalmente carbonatado. La bebida puede ser agua vitaminizada o una bebida energética. La bebida puede ser un producto lácteo, como leche o productos lácteos bebibles fermentados, como el yogur.

55 El polímero que constituye la botella: preparación de la estructura.

60 El polímero comprende fracciones correspondientes a un monómero de FDCA, con preferencia de 2,5-FDCA, y fracciones correspondientes a un monómero de diol, con preferencia un monoetilenglicol. El polímero se obtiene típicamente polimerizando monómeros que proporcionan tales fracciones en el polímero. Para ese fin, se pueden usar como monómeros de FDCA, con preferencia, el 2,5-FDCA o uno de sus diésteres. Por lo tanto, la polimerización puede ser una esterificación o una transesterificación, ambas denominadas también reacciones de (poli)condensación. Con preferencia, se usa dimetil-2,5-furandicarboxilato (DMF) como monómero.

65 La fracción o el monómero de 2,5-FDCA se puede obtener a partir de un éster de 2,5-furandicarboxilato, un éster de

un alcohol o fenol volátil o etilenglicol, con preferencia, con un punto de ebullición inferior a 150 °C, con mayor preferencia, con un punto de ebullición menor que 100 °C, aún con mayor preferencia, diéster de metanol o etanol, por excelencia de metanol. El 2,5-FDCA o el DMF se consideran normalmente como de origen biológico.

- 5 El 2,5-FDCA o su éster se pueden usar en combinación con uno o más ácidos dicarboxílicos, ésteres o lactonas distintos.

10 El monómero de diol puede ser un diol aromático, alifático o cicloalifático. Los ejemplos de monómeros de diol y poliol adecuados incluyen, por tanto, etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-propandioliol, 1,4-ciclohexandimetanol, 1,1,3,3-tetrametilciclobutandiol, 1,4-bencendimetanol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, poli(etilenglicol), poli(tetrahidofurano), 2,5-di(hidroximetil)tetrahidrofurano, isosorburo, glicerol, 2,5-pentaeritritol, sorbitol, manitol, eritritol, treitol, etilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,4-ciclohexandimetanol, 1,6-hexandiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, poli(etilenglicol), poli(tetrahidofurano); el glicerol y el pentaeritritol son dioles particularmente preferidos.

15 En la realización preferida, el diol es etilenglicol (monoetilenglicol, MEG), preferentemente de origen biológico. Por ejemplo, el MEG de origen biológico se puede obtener a partir de etanol, que también puede prepararse por fermentación a partir de azúcares (por ejemplo, glucosa, fructosa, xilosa), que se pueden obtener a partir de cultivos o subproductos agrícolas, subproductos forestales o residuos municipales sólidos, por hidrólisis del almidón, de la celulosa o de la hemicelulosa. De un modo alternativo, el MEG de origen biológico se puede obtener a partir del glicerol, que a su vez se puede obtener como residuo del biodiesel.

20 El polímero termoplástico, que es la materia prima de la botella, también puede comprender otros monómeros diácidos, tales como ácido dicarboxílico o ácido policarboxílico, por ejemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ciclohexan-dicarboxílico, ácido maleico, ácido succínico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico. Las lactonas también pueden usarse en combinación con el éster de 2,5-furandicarboxilato: pivalolactona,  $\epsilon$ -caprolactona y lacturos (L,L; D,D; D,L). Aunque no sea la realización por excelencia, el polímero puede ser no lineal, ramificado, gracias al uso de monómeros polifuncionales (más de 2 funciones ácidas o de hidroxilo por molécula), ya sean monómeros ácidos y/o hidroxílicos, por ejemplo, aromáticos polifuncionales, polioles alifáticos o cicloalifáticos, o poliácidos.

25 De acuerdo con una realización preferida, el polímero es un material de PEF que utiliza 2,5-FDCA de origen biológico y monoetilenglicol de origen biológico. De hecho, el 2,5-FDCA proviene del 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), que se produce a partir de la glucosa o fructosa (obtenida de recursos renovables). El monoetilenglicol se puede obtener a partir del etanol, que también se puede preparar por fermentación a partir de azúcares (por ejemplo, glucosa, fructosa, xilosa), que se pueden obtener a partir de cultivos o subproductos agrícolas, subproductos forestales o residuos municipales sólidos, mediante hidrólisis del almidón, de la celulosa o de la hemicelulosa. De un modo alternativo, el monoetilenglicol se puede obtener a partir del glicerol, que a su vez se puede obtener como desecho del biodiesel.

30 De acuerdo con una realización preferida, el polímero es un material de PEF que utiliza 2,5-FDCA de origen biológico y monoetilenglicol de origen biológico. De hecho, el 2,5-FDCA proviene del 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), que se produce a partir de la glucosa o fructosa (obtenida de recursos renovables). El monoetilenglicol se puede obtener a partir del etanol, que también se puede preparar por fermentación a partir de azúcares (por ejemplo, glucosa, fructosa, xilosa), que se pueden obtener a partir de cultivos o subproductos agrícolas, subproductos forestales o residuos municipales sólidos, mediante hidrólisis del almidón, de la celulosa o de la hemicelulosa. De un modo alternativo, el monoetilenglicol se puede obtener a partir del glicerol, que a su vez se puede obtener como desecho del biodiesel.

35 Esto se conoce como un PEF 100 % de origen biológico o basado en productos biológicos, ya que la mayoría de los monómeros utilizados se consideran de origen biológico. Como algunos comonómeros y/o algunos aditivos y/o algunas impurezas y/o algunos átomos pueden no ser de origen biológico, la cantidad real de material de origen biológico puede ser inferior al 100 %, por ejemplo, variable entre el 75 % y el 99 % en peso, con preferencia, entre el 85 y el 95 %. El PEF se puede preparar de acuerdo con el estado de la técnica en la fabricación de PEF, por ejemplo, como se describe en el documento de patente internacional número WO 2010/077133. Las botellas se pueden hacer con dicho material, por ejemplo, mediante procesos de moldeo por soplado por inyección (IBM, por sus siglas en inglés), con preferencia mediante procesos de moldeo por soplado y estiramiento por inyección (ISBM, por sus siglas en inglés). Dicha botella puede tener propiedades similares a las descritas públicamente con anterioridad con PEF, en donde el 2,5-FDCA o el monoetilenglicol no son de origen biológico. Tales propiedades, incluidas las propiedades mecánicas, pueden mejorarse en comparación con el PET.

El término "polímero" abarca homopolímeros y copolímeros, tales como copolímeros aleatorios o de bloques.

55 El polímero tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de al menos 10.000 Daltons (según lo determinado por GPC, sobre la base de los estándares del poliestireno). Con preferencia, el  $M_n$  del polímero está comprendido, expresado en Daltons o g/mol y en un orden creciente de preferencia, entre 10.000 y 100.000; entre 15.000 y 90.000; entre 20.000 y 80.000; entre 25.000 y 70.000; entre 28.000 y 60.000.

60 El índice de polidispersidad del polímero (PDI, por sus siglas en inglés) =  $M_w/M_n$  ( $M_w$  = peso molecular promedio en peso), se define de la siguiente manera, en orden creciente de preferencia:  $1 < PDI \leq 5$ ;  $1,1 \leq PDI \leq 4$ ;  $1,2 \leq PDI \leq 3$ ;  $1,3 \leq PDI \leq 2,5$ ;  $1,4 \leq PDI \leq 2,6$ ;  $1,5 \leq PDI \leq 2,5$ ;  $1,6 \leq PDI \leq 2,3$ .

65 En general, el proceso para preparar el polímero comprende los siguientes pasos: Paso 1: (trans) esterificación del (diéster de) 2,5-FDCA con el diol correspondiente, seguido por el Paso 2: reacción de (poli)condensación de los ésteres de glicol-2,5-furan-dicarboxilato (oligoméricos) resultantes. El proceso para preparar PEF puede comprender un paso de polimerización de estado sólido (SSP, por sus siglas en inglés).

Se describe el uso de al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero de ácido furandicarboxílico (FDCA), con preferencia, monómero de ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5), y al menos un monómero de diol, con preferencia, monómero de monoetilenglicol (MEG), en una botella como se definió con anterioridad.

5

### Descripción de las figuras

Otros objetos y ventajas de la invención surgirán a partir de la siguiente explicación de una realización particular de la invención, que se brinda como un ejemplo no limitativo; la descripción se realiza con referencia a los dibujos adjuntos en los cuales:

10

– La figura 1 es una sección longitudinal a través de su eje A de la preforma de PEF, para una realización preferida del método de acuerdo con la invención.

15

– Figura 1' una sección longitudinal a través de su eje A' de una preforma de referencia de PET (10') que ha de utilizarse en la fabricación mediante moldeo por soplado y estiramiento por inyección de un recipiente de plástico de PET (1') de referencia, es decir, una botella idéntica a la botella de PEF de la figura 3.

20

– La Figura 2 es una vista ampliada del detalle referenciado D en la figura 1, que representa el extremo cerrado de la preforma PEF.

– La figura 3 es una vista de la botella de PEF obtenida a partir de la preforma de PEF de la figura 1, mediante un proceso de moldeo por soplado y estiramiento por inyección.

25

– La figura 4 es una vista desde abajo de la botella de la figura 3.

– Las figuras 5A, 5B, 5C son, respectivamente:

30

- una vista en perspectiva desde abajo de una parte de la región inferior de una botella 10', que es una variante de la botella 10 de la figura 3,
- una vista lateral de la parte inferior de la botella de la figura 5A;
- una vista desde abajo de las figuras 5A y 5B.

En las figuras, los mismos números de referencia se refieren a elementos iguales o similares.

35

### Descripción detallada de la invención

La figura 1 representa una preforma de plástico, moldeada por inyección, 1 para la fabricación por moldeo por soplado de un recipiente de paredes delgadas, con preferencia, de una botella 10, como se representa en la figura 3. Dicha preforma 1 comprende desde arriba hacia abajo, lo siguiente:

40

- un extremo del cuello 2;
- un anillo de soporte para el cuello 3;
- y una porción tubular cerrada del cuerpo 4;

45

Según una posibilidad, puede haber una zona de transición entre el anillo de soporte para el cuello 3 y la porción tubular cerrada 4.

El extremo del cuello 2 y el anillo de soporte para el cuello 3 forman juntos el acabado del cuello.

50

La preforma 1 es un tubo hueco, que se extiende a lo largo de un eje A y que tiene un extremo inferior cerrado 5 y un extremo superior abierto 6.

55

La parte superior de la preforma 1, cerca del extremo superior abierto 6 y que está compuesta por el extremo del cuello 2 y el anillo de soporte para el cuello 3, no sufre ninguna transformación durante la conformación de la botella 10 mediante soplado por estiramiento. Por lo tanto, el extremo del cuello 2 y el anillo de soporte para el cuello 3 corresponden al extremo del cuello 20 y al anillo de soporte para el cuello 30 de la botella 10, según se muestra en la figura 3.

60

La parte restante del tubo es la porción tubular cerrada del cuerpo 4, que comprende una parte recta 4<sub>1</sub> (longitud L'), que comienza justo debajo del anillo de soporte para el cuello, hasta una parte curva inferior 4<sub>2</sub>. Dicha parte recta 4<sub>1</sub> tiene una sección transversal circular, cuyo diámetro externo puede ser estable, disminuir y/o aumentar en al menos un segmento de la parte recta 4<sub>1</sub> del cuerpo tubular cerrado 4. El espesor de la pared 5 de dicha parte recta 4<sub>1</sub> puede variar, pero es al menos parcialmente estable.

65

La preforma 1 también se define por el diámetro  $\emptyset$  y la longitud L, como se muestra en las figuras 1 y 2.  $\emptyset$  es el

diámetro externo de la parte recta 4<sub>1</sub> de la porción tubular cerrada del cuerpo 4, medido en el medio del segmento más largo de la parte recta 4<sub>1</sub>, que tiene un espesor estable, y L es la longitud de una generatriz del cuerpo tubular cerrado 4, desde la cara inferior del anillo de soporte para el cuello 3 hasta el extremo inferior de la preforma, es decir, de la parte recta 4<sub>1</sub> y de la parte curva inferior 4<sub>2</sub>. Como la parte curva inferior 4<sub>2</sub> es circular y tiene un radio R,  $L = (2\pi R)/4 + L'$ .

Como ejemplo no limitativo, la preforma PEF 1 puede tener un  $\varnothing$  de 25-28 mm, una L de 109-111 mm y, por lo tanto, un  $\varnothing/L$  de 0,225-0,256.

Como comparación, la preforma de referencia de PET 10<sup>r</sup> que se muestra en la figura 1<sup>r</sup> (con los mismos números de referencia que en la figura 1 con un exponente <sup>r</sup>) tiene un diámetro  $\varnothing^r$  de 26 mm y una longitud L<sup>r</sup> de 128 mm y, por lo tanto, una relación de  $\varnothing^r/L^r$  de 0,203.

La vista ampliada de la región D de la preforma 1 que se muestra en la figura 2, hace que parezca que la parte inferior curva 4<sub>2</sub> presenta un espesor extra anular 6, en el que el extremo inferior del soplete utilizado en el proceso de fabricación de un recipiente (la botella 10) a partir de la preforma 1 por moldeo por soplado y estiramiento por inyección, debe apoyarse durante el soplado. Esta característica mejora las propiedades mecánicas del recipiente (de la botella 10) y deja una impresión por estampado en la parte inferior del recipiente (de la botella 10), como se presentará de aquí en adelante.

En la siguiente descripción, expresiones tales como “adentro”, “hacia el interior”, “hacia adentro” y similares se refieren a un elemento situado cerca de la parte interna de la botella 10 o dirigido hacia allí y frases como “afuera”, “hacia el exterior”, “hacia afuera” y similares se refieren a un elemento que está separado de la carcasa o del eje o que se orienta en una dirección opuesta a ellos.

La botella 10 obtenida mediante moldeo por soplado y estiramiento de la preforma 1 moldeada por inyección, se representa en las figuras 3-5. Dicha botella 10 es adecuada para contener, por ejemplo, un líquido, tal como el agua.

La botella 10 de sección transversal circular, comprende lo siguiente:

- un cuello 20
- un anillo de soporte para el cuello 30
- una extensión de cuello 31
- un hombro 35
- una porción tubular del cuerpo 41, cuya pared se designa por la referencia 50 e incluye las impresiones por estampado 51.
- y una parte inferior 42

Dicha parte inferior 42 incluye lo siguiente:

- una porción curva terminal 421
- una cúpula interna dirigida axialmente hacia adentro 423
- una base 422 que une la porción curva terminal 421 con la cúpula 423
- y refuerzos 424.

Los refuerzos 424 son ranuras radialmente extendidas con respecto al eje (A) en la parte inferior 42. Dichas ranuras 424 están dispuestas regularmente alrededor del eje (A') en la porción curva terminal 421 y en la base 422. Como se muestra en la figura 4, algunas de las ranuras radiales 424, con la referencia 424' son más largas y se extienden más allá de la base 422, hasta la cúpula 423. Estas ranuras largas 424' se intercalan entre las ranuras cortas 424.

En la variante de las figuras 5A, 5B y 5C, las ranuras radiales 424 de la parte inferior 42 también están dispuestas regularmente alrededor del eje (A), en la porción curva terminal y en la base 422. Todas parten desde el borde de la porción curva terminal 421 (figura 5B) y tienen sustancialmente la misma longitud.

Como ejemplo no limitativo, la botella 10 puede tener una relación de estiramiento axial de 4,19 y una relación de estiramiento circunferencial de 3,55.

Esta botella 10 de acuerdo con esta realización no limitativa también se caracteriza por una relación de [masa de la parte inferior, BM/masa total, TM] x 100 de  $[3/26] \times 100 = 11,5 \%$ .

Aunque la realización se ha descrito con una botella cilíndrica, que comprende varias ranuras como impresiones por estampado, la botella obtenida por el método de acuerdo con la invención no se limita a esto. En particular, la botella podría tener cualquier otra forma adecuada, tal como una sección transversal cilíndrica o elíptica, poligonal u otra. Además, la envoltura podría proveerse con una o varias impresiones por estampado que consistan en una deformación local rebajada, como se describió previamente en relación con las ranuras, o en una deformación local en relieve, es decir, sobresaliente, con respecto a las dos porciones adyacentes. En el último caso, la parte

intermedia de dicha impresión por estampado presenta un ápice desplazado hacia afuera, es decir, opuesto al eje A, con respecto a los dos bordes. Por lo tanto, la impresión por estampado podría ser de cualquier tipo, especialmente seleccionada del grupo que consiste en estrías, ranuras, nervaduras, repujados, patrones decorativos, elementos de agarre, indicaciones de marcas registradas, indicaciones de producción, caracteres Braille y una combinación de ellos.

La botella 10 se puede llenar con un líquido, como agua u otra bebida, antes de enroscar la tapa y cerrar el cuello 5.

La botella 10 descrita en este ejemplo está hecha de un polímero termoplástico de al menos un monómero de ácido furandicarboxílico (FDCA) y al menos un monómero de diol. En particular, el polímero termoplástico es un poli(etilen)furanoato (PEF) basado en 2,5-FDCA de origen biológico y monoetilenglicol (MEG) de origen biológica. La preparación del polímero y la fabricación de la botella se detallan a continuación.

#### Materiales

- Ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5-FDCA) y dimetil-2,5-furandicarboxilato (DMF), por ejemplo, preparados de acuerdo con los documentos de patente internacionales números WO2010/077133A1 o WO 2013/062408.
- MEG: MEG de origen biológico, como diol.
- PET (comparativo): PET w170, comercializado por Indorama, con las siguientes características:
  - temperatura de transición vítrea,  $T_g = 75\text{ }^\circ\text{C}$ ,
  - temperatura de fusión,  $T_f = 235\text{ }^\circ\text{C}$ ,
  - densidad (amorfa),  $d = 1,33$ .

#### Preparación del polímero de PEF

La resina PEF fue provista por Avantium. Las recetas y los métodos utilizados para preparar la resina de PEF se describieron previamente (en parte) en el documento de patente internacional número WO2010077133, en el documento de patente internacional número WO2013062408, en Combinational Chemistry and High Throughput Screening, 2012, 15(2), p180-188 y en ACS Symposium Series 1105 (Biobased Monomers Polymers, and Materials), 2012, p1-13.

Las mediciones de GPC se realizaron en un sistema de HPLC Merck-Hitachi LaChrom, equipado con dos columnas PLgel 10  $\mu\text{m}$  MIXED-C (300 x 7,5 mm). Se usó una mezcla de solventes 6:4 de cloroformo:2-clorofenol, como eluyente. El cálculo del peso molecular se basó en los estándares de poliestireno y se llevó a cabo mediante el software Cirrus<sup>TM</sup> PL DataStream.

#### Preparación de la muestra 1b ("PEF 1b")

La polimerización en fusión con el sistema de catalizador Ti-Sb se llevó a cabo en un reactor discontinuo, bajo agitación. El dimetil-2,5-furandicarboxilato (30,0 kg) y el bioetilenglicol (20,2 kg) se mezclaron bajo nitrógeno, en el reactor presecado, mientras se aumentaba la temperatura del producto a 190  $^\circ\text{C}$ . A una temperatura del producto de 110  $^\circ\text{C}$ , se añadió una solución de 22,195 g de butóxido de Ti (IV) en 200 ml de tolueno, y la mezcla de reacción se calentó más. A una temperatura del producto de 165  $^\circ\text{C}$ , el metanol comenzó a eliminarse por destilación. Después de que la mayor parte del MeOH se había eliminado por destilación a una temperatura del producto de 190  $^\circ\text{C}$ , se aplicó vacío lentamente a 300 mbar y se continuó la reacción durante aproximadamente 90 minutos, mientras que la temperatura del producto se elevó lentamente a 200  $^\circ\text{C}$ . Luego se liberó vacío y se añadió una solución de 14,885 g de fosfonoacetato de trietilo en 150 ml de etilenglicol, seguido después de cinco minutos por la adición de glicolato de Sb (9,50 g de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disuelto en 685 ml de etilenglicol). Se aplicó vacío lentamente a 150 mbar, a cuya presión se eliminó la mayor parte del exceso de etilenglicol mediante destilación. Finalmente, el vacío se redujo lo más posible, pero definitivamente por debajo de 1 mbar. La temperatura del producto se elevó a 235  $^\circ\text{C}$ , y el aumento del peso molecular se controló midiendo el par del agitador. Se demostró que el polímero que se obtuvo del reactor tenía un Mn de 14500 g/mol y un Mw/Mn de 2,3. La polimerización en estado sólido se llevó a cabo luego para aumentar el peso molecular del polímero. Primero, la cristalización del polímero se realizó a 110  $^\circ\text{C}$  en un horno. Con posterioridad, el polímero se cargó en una secadora de tambor, se aplicó un vacío de  $\leq 6$  mBar y la temperatura se elevó lentamente a 190-200  $^\circ\text{C}$ . Se tuvo cuidado de que las partículas de polímero no se pegaran entre sí. El aumento de peso molecular se controló mediante viscosimetría de solución en las muestras extraídas. El polímero final, después de la polimerización en estado sólido, tuvo un Mn de 30300 y un Mw/Mn de 2,6.

#### Preparación de la muestra 3b1 ("PEF 3b1")

La polimerización en fusión con el sistema catalítico Zn-Sb se llevó a cabo en un reactor por discontinuo, bajo agitación. Se mezclaron dimetil-2,5-furandicarboxilato (20,0 kg), bioetilenglicol (15,5 kg), una solución de 7,65 de Zn(OAc)<sub>2</sub> anhidro en 80 ml de bioetilenglicol y glicolato de Sb (4,10 g de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disuelto en 230 ml de etilenglicol) bajo nitrógeno en el reactor presecado, mientras se aumentaba la temperatura del producto a 210  $^\circ\text{C}$ . A una temperatura del producto de 150  $^\circ\text{C}$ , el metanol comenzó a eliminarse por destilación. Después de que la mayor

parte del MeOH se había eliminado por destilación, se aplicó vacío lentamente a 300 mbar y la reacción continuó durante aproximadamente 120 minutos, mientras que la temperatura del producto se mantuvo a 200-210 °C. Luego se liberó vacío y se añadió una solución de 12,65 g de fosfonoacetato de trietilo en 60 ml de etilenglicol, seguido después de cinco minutos de la adición de glicolato de Sb (4,10 g de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, disuelto en 230 ml de etilenglicol). Se aplicó vacío lentamente a 150 mbar, a cuya presión se eliminó la mayor parte del exceso de etilenglicol mediante destilación. Finalmente, el vacío se redujo lo más posible, pero definitivamente por debajo de 1 mbar. La temperatura del producto se elevó a 240-245 °C, y el aumento del peso molecular se controló midiendo el par del agitador. El polímero que se obtuvo del reactor demostró tener un Mn de 15900 g/mol y un Mw/Mn de 2,3. La polimerización en estado sólido se realizó para aumentar el peso molecular del polímero. El polímero se cargó en un secador de tambor y se secó en una atmósfera de nitrógeno a 110 °C. Luego se aplicó un vacío de ≤6 mBar, y la temperatura se elevó lentamente a 190-200 °C. Se tuvo cuidado de que las partículas de polímero no se pegaran entre sí. El aumento de peso molecular se controló mediante viscosimetría de solución en las muestras extraídas. El polímero final, después de la polimerización en estado sólido, tuvo un Mn de 33000 y Mw/Mn de 2,6.

#### 15 Fabricación de la preforma.

El proceso de moldeo por soplado implementa una preforma 1 de 25 g, fabricada con del polímero termoplástico PEF, cuya preparación se ha descrito con anterioridad en este documento.

20 Como ejemplo no limitativo, la preforma 1 puede tener una altura total Hp, medida a lo largo del eje A, de 103 mm y un diámetro interno que varía desde 24 mm, cerca del extremo inferior cerrado 4<sub>2</sub>, hasta 26 mm cerca del anillo de soporte para el cuello 3.

25 Para fabricar las preformas 1 de 25 g del tipo descrito con anterioridad, se utilizó una muestra de 20 kg del polímero termoplástico PEF 3b1 descrito con anterioridad, en una máquina de moldeo por inyección Netstal Elion 800. El material se calentó a 255 °C, con un tiempo de ciclo de 17,63 s.

30 Las preformas 1<sup>r</sup> como se muestra en la figura 1<sup>r</sup> se fabricaron con el polímero termoplástico PET, cuya preparación se describió con anterioridad, a partir de Indorama, con un peso de 28 g para realizar una comparación con el polímero termoplástico PEF. La materia se calentó a 270 °C, con un tiempo de ciclo de 20,04 s.

35 Como ejemplo no limitativo, la preforma 1<sup>r</sup> puede tener una altura total Hp medida a lo largo del eje A de 121 mm y un diámetro interno que varía de 20 mm, cerca del extremo inferior cerrado 4<sub>2</sub>, a 24 mm, cerca del anillo de soporte para el cuello 3<sup>r</sup>.

Las preformas 1<sup>o</sup> idénticas a las que se muestran en la figura 1<sup>r</sup> se fabricaron con el polímero termoplástico PEF 1b, cuya preparación se describió con anterioridad en este documento, para establecer una comparación con la preforma PEF 1. El material se calentó a 250 °C, con tiempo de ciclo de 17,02 s.

40 Como ejemplo no limitativo, las preformas 1<sup>r</sup> y 1<sup>o</sup> pueden tener una altura total Hp medida a lo largo del eje A de 121 mm y un diámetro interno que varía de 20 mm, cerca del extremo inferior cerrado 4<sub>2</sub>, a 24 mm, cerca del anillo de soporte para el cuello 3<sup>r</sup>.

#### 45 Método de fabricación de la botella

La botella obtenida por el método de acuerdo con la invención se fabrica con preferencia mediante un proceso de moldeo por soplado, implementando un molde, tal como una máquina Side1 SBO 1, que tiene una cavidad que comprende una o varias piezas de impresión por estampado, y un dispositivo de soplado adaptado para suministrar un fluido a la cavidad, a una presión de soplado.

50 Las preformas PEF 1 se calentaron a una temperatura superficial de 120 °C. Después de que las preformas 1 de PEF se habían colocado en el molde a una baja temperatura (10 °C-13 °C), las preformas 1 pudieron soplarse mediante inyección del fluido a la presión de soplado, dentro de la preforma a través del extremo superior abierto, por medio de un soplete que se apoya sobre el espesor extra anular 5. En particular, las preformas 1 se soplaron para convertirlas en las botellas 10 del tipo descrito con anterioridad, es decir, un tipo de 1,5 L, con un diseño típico para agua sin gas, y presentaban las ranuras 51, 424, 424'.

60 Gracias al uso del polímero termoplástico PEF, la presión de soplado puede reducirse a 35 bares o menos, y en especial, en orden creciente de preferencia, a 30 bares, 25 bares, 20 bares, 15 bares o 10 bares. En particular, las preformas 1 se soplaron con una presión de soplado de 34 bares para crear las botellas 10. Las preformas de PEF 1<sup>o</sup> se transformaron en las botellas de 10<sup>o</sup> mediante el mismo proceso de moldeo por soplado y estiramiento.

65 Las preformas de PET 1<sup>r</sup> se calentaron a una temperatura superficial de 108 °C-110 °C, se colocaron en el molde a baja temperatura (10 °C-13 °C) y se soplaron, a una presión de soplado superior a 35 bares, para las mismas botellas 10 de tipo 1,5 L, con un diseño típico para agua sin gas y presentaban las ranuras 51, 424, 424', en adelante denominadas botellas de PET 10<sup>r</sup> de referencia. Se logró una buena distribución del material en todos los casos. Las

botellas de PET 10° producidas de este modo son idénticas a las botellas de PEF 10 descritas con anterioridad.

Pruebas y resultados

5 Con el fin de evaluar las buenas propiedades mecánicas de las botellas de PEF, se llevó a cabo una prueba de caída.

Botellas de PEF 10: 25 gramos.

Botellas de PEF 10°: 28 gramos.

10

Protocolo para la PRUEBA DE CAÍDA CON LAS BOTELLAS

El objetivo de esta prueba de caída es medir la resistencia de una botella llena y tapada en una caída acumulativa y vertical. La botella se deja caer desde diferentes alturas: distancia entre la parte inferior de la botella y una almohadilla metálica, que presenta un ángulo de 10 ° con respecto al plano vertical del piso.

Para este propósito, la botella se llena con agua a 15 °C ± 2 °C y un nivel de agua a 100 mm ± 5 mm y se la tapa. La botella se acondiciona durante 24 horas a temperatura ambiente. Luego, se la deja caer. La caída de la botella es libre, pero el cuerpo de la botella se guía con un tubo. El tubo tiene un diámetro mayor que el diámetro máximo de la botella.

Como se trata de un recuento de caídas acumulativas, la misma botella se dejar caer hasta que esta se rompe.

Resultados:

25

Tabla 1

| Altura de caída (m) | Cantidad de caídas por las que pasaron las botellas de PEF 10 | Cantidad de caídas por las que pasaron las botellas de PEF 10° | Cantidad de caídas por las que pasaron las botellas de PEF 10° | Cantidad de caídas por las que pasaron las botellas de PEF 10° | Cantidad de caídas por las que pasaron las botellas de PEF 10° | Cantidad de caídas por las que pasaron las botellas de PEF 10° |
|---------------------|---|--|--|--|--|--|
| 1                   | 2   | 0  | 0  | 0  | 1  | 0  |
| 1,15                | 8   |  |  |  |  |  |
| 1,3                 | 5   |  |  |  |  |  |
| 1,45                | 8   |  |  |  |  |  |
| 1,6                 | 5   |  |  |  |  |  |
| 1,75                | 12  |  |  |  |  |  |
| 2                   | 6   |  |  |  |  |  |
| 2                   | 7   |  |  |  |  |  |

Para la botella 10 obtenida por el método de acuerdo con la invención, se dejó caer una nueva botella para cada una de las 7 alturas, hasta que se rompió. Por ejemplo, a una altura de 1,75 metros, la botella pasó por 12 caídas desde esa altura y se rompió en la decimotercera caída. Para las botellas de 10°, fabricadas con PEF fuera de la preforma 1°, se dejaron caer 5 botellas a una altura de 1,0 metro. Sólo una de las botellas aprobó una vez la prueba de impacto.

Tabla 2

35

| Altura de caída (m) | Cantidad de caídas por las que pasaron las botellas de PEF 10° |
|---------------------|--|
| 0,5                 | 4/5  |
| 1                   | 1/5  |
| 2                   | 0/5  |

En esta tabla se muestra la prueba de caída para las botellas 10°, fabricadas con PEF de la preforma 1°. Para cada una de las alturas (50 cm, 1 m, 2 m), se dejaron caer 5 botellas. A los 50 cm, 4 pasaron la primera caída; una se rompió en la primera caída. A 1,0 metro de altura, una pasó la primera caída, mientras que las otras cuatro se rompieron. A los 2,0 metros, todas se rompieron en la primera caída.

Estos resultados muestran que la botella de PEF 10° obtenida de una preforma 1° tiene una tasa de falla mucho mayor en la prueba de caída, cuando se compara con la botella de PEF 10, fabricada con una preforma 10 para el método de acuerdo con la invención.

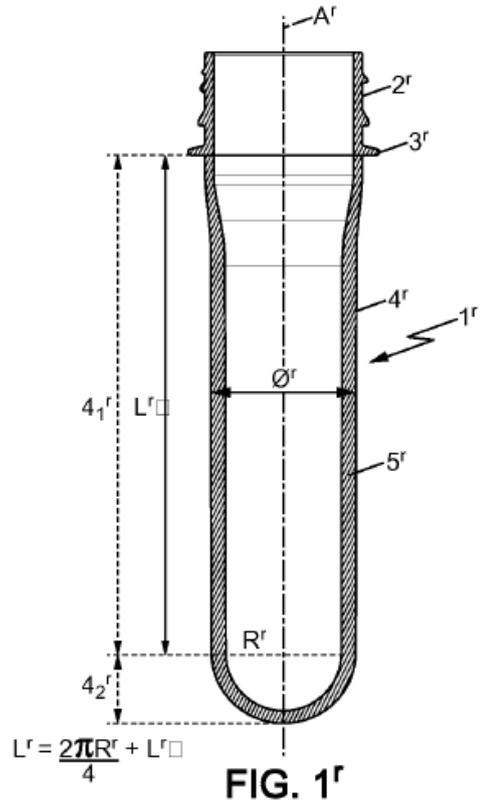
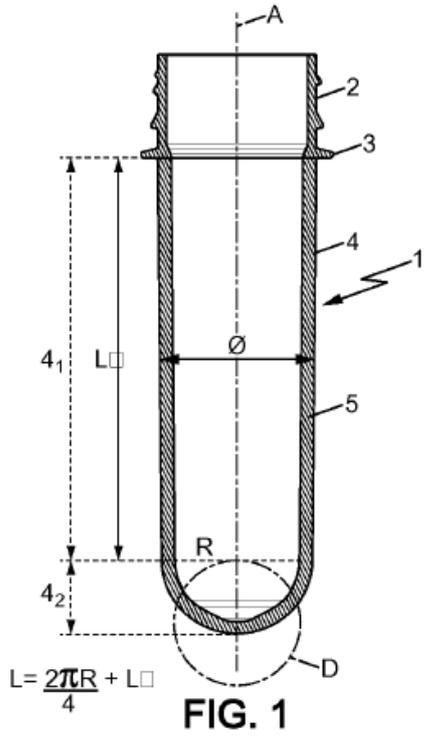
45

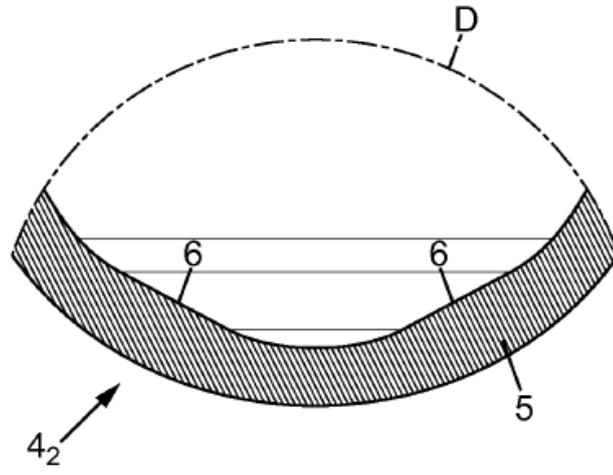
**REIVINDICACIONES**

1. Un método para fabricar un recipiente de plástico (10), con preferencia, una botella, mediante moldeo por soplado y estiramiento de una preforma (1), hecho de al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero de ácido furandicarboxílico (FDCA), con preferencia, un monómero de ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5-FDCA) y al menos un monómero de diol, con preferencia, monómero de monoetilenglicol (MEG), caracterizado por que la relación de estiramiento axial es superior o igual a la relación de estiramiento circunferencial.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual:
- la relación de estiramiento axial es superior o igual a, en orden creciente de preferencia: 4,0; 4,15; 4,30; 4,5; 5,0;
  - la relación de estiramiento circunferencial es inferior o igual a, en orden creciente de preferencia: 4,0; 3,75; 3,60; 3,50; 3,40; 3,30; 3,20; 3,0; 2,5.
3. Un método según la reivindicación 1, en el que la relación de estiramiento axial es superior o igual a 3,5.
4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el recipiente incluye, desde la parte superior hasta la base:
- un cuello (20),
  - un hombro (35),
  - una porción tubular del cuerpo (41),
  - y una parte inferior (42),
- en donde una relación BM/TM, en la que BM es la masa de la parte inferior y TM es la masa total, es tal que, expresada en % en peso y en orden creciente de preferencia:
- $(BM/TM) \leq 10,5$
  - $1 < (BM/TM) \leq 9$
  - $5 < (BM/TM) \leq 8$
  - $6 < (BM/TM) \leq 7$
5. Un método de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que el recipiente comprende al menos una impresión por estampado (51), que con preferencia se selecciona del grupo que consiste en estrías, ranuras, nervaduras, repujados, patrones decorativos, elementos de agarre, indicaciones de marcas registradas, indicaciones de producción, caracteres Braille y una combinación de ellos.
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual la parte inferior (42) incluye lo siguiente:
- una parte curva terminal (421),
  - una cúpula interna dirigida axialmente hacia dentro (423),
  - una base (422) que une la parte curva terminal (421) con la cúpula (423),
  - y refuerzos (424-424').
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los refuerzos (424-424') comprenden ranuras y/o nervaduras (424-424') radialmente extendidas con respecto al eje (A) en la parte inferior (42), en donde dichas ranuras y/o nervaduras (424-424') están dispuestas regularmente alrededor del eje (A), con preferencia en la parte curva terminal (421) y en la base (422) y posiblemente en la cúpula (423).
8. Un método de acuerdo con al menos las reivindicaciones 5 y 6, en el que hay al menos una impresión por estampado (51) que es una protuberancia situada cerca del ápice de la cúpula (423).
9. Un método de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que el recipiente de plástico se llena con un líquido, con preferencia, una bebida.
10. Un método de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende los siguientes pasos:
- Proporcionar una preforma (1) hecha de al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero de ácido furandicarboxílico (FDCA), con preferencia, monómero del ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5-FDCA), y al menos un monómero de diol, con preferencia, monómero de monoetilenglicol (MEG), y donde dicha preforma comprende: un extremo del cuello (2), un anillo de soporte para el cuello (3) y una porción tubular cerrada del cuerpo (4); la porción tubular del cuerpo comprende una parte recta, que tiene una longitud L' y una parte inferior curva, que tiene un radio R; la preforma tiene una relación  $\emptyset/L$ , donde  $\emptyset$  es un diámetro externo específico de la parte recta de la porción tubular cerrada del cuerpo, y L es una longitud de la generatriz de la porción tubular cerrada del cuerpo de la preforma, siendo L tal que  $L = L' + 2\pi R/4$ ; la relación  $\emptyset/L$  es tal que, en orden creciente de preferencia:

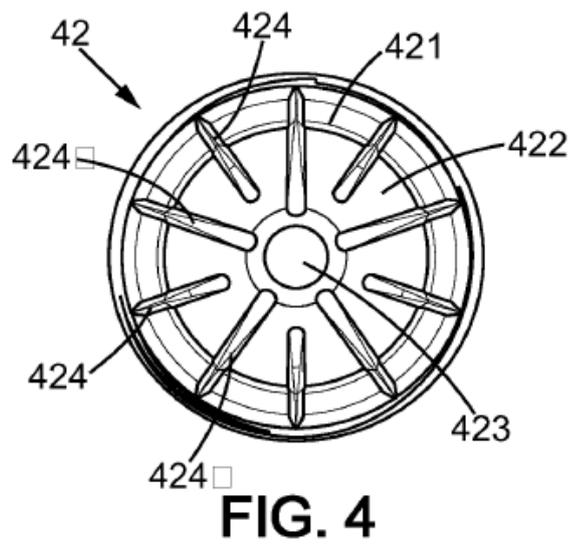
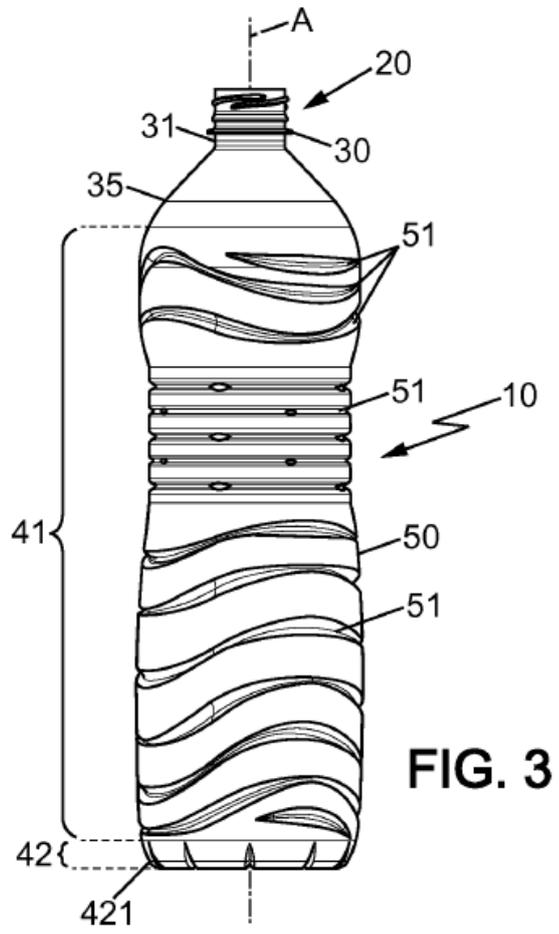
- $0,10 < (\varnothing/L) \leq 0,50$ ,
- $0,15 < (\varnothing/L) \leq 0,45$ ,
- $0,20 < (\varnothing/L) \leq 0,40$ ,
- $0,25 < (\varnothing/L) \leq 0,35$ .

- 5 en donde el método comprende, además, los siguientes pasos:
- colocar la preforma (1) en un molde,
  - soplar la preforma (1) en el molde con un dispositivo de soplado, que incluye un soplete, adaptado para suministrar un fluido a la cavidad, a una presión de soplado para formar el recipiente (10).
- 10 11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la presión de soplado es inferior o igual a 35 bares, con preferencia, 30 bares, con mayor preferencia, 25 bares, con mayor preferencia, 20 bares, con mayor preferencia, 15 bares, con mayor preferencia, 10 bares.
- 15 12. Un método de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en el que el extremo del soplete se introduce dentro de la preforma (1) contra el espesor extra (6) del extremo inferior (5) de la preforma (1), de manera que dicha compresión sobre la preforma (1) contribuya al estiramiento.
- 20 13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que comprende, además, un paso de llenado de la botella (10) con un líquido, con preferencia, una bebida.
- 25 14. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que, en el paso de proporcionar la preforma (1), un espesor mínimo  $t_{\min}$  de la pared lateral de la porción tubular cerrada del cuerpo (4), expresado en mm y en orden creciente de preferencia, es de:
- $1,0 < t_{\min} \leq 3,5$ ,
  - $1,2 < t_{\min} \leq 3,2$ ,
  - $1,5 < t_{\min} \leq 3,0$ ,
  - $1,8 < t_{\min} \leq 2,5$ .
- 30 15. Un método (1) de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 14, en el que, en el paso de proporcionar la preforma (1), una base de la preforma presenta un espesor extra (6) sobre el cual ha de apoyarse el extremo inferior del soplete soplador durante el soplado del moldeo por soplado y estiramiento por inyección.





**FIG. 2**



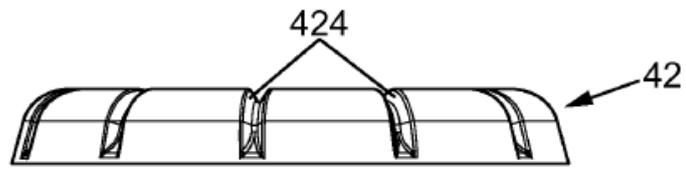
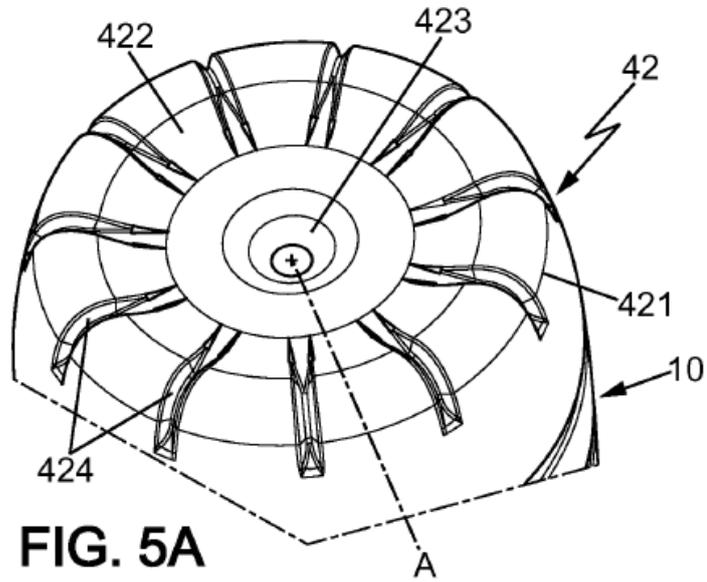


FIG. 5B

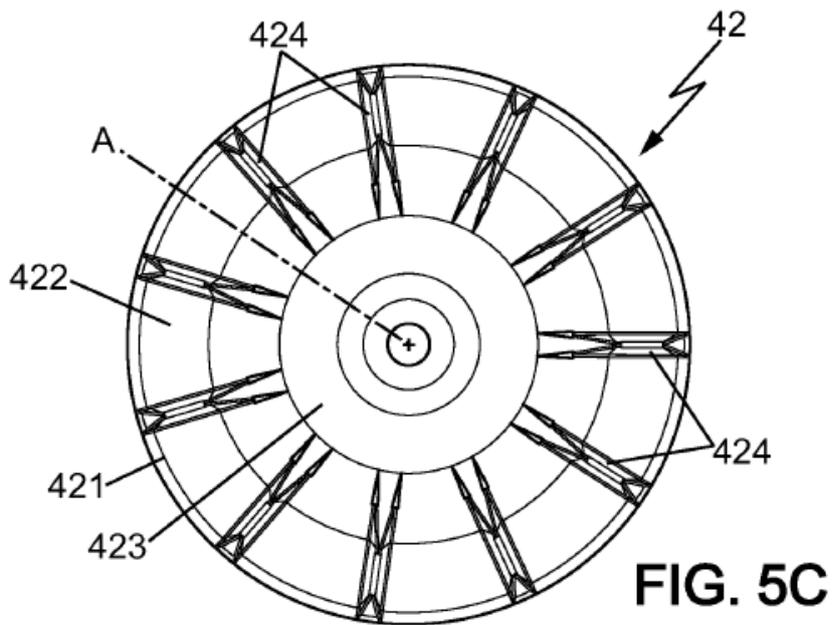


FIG. 5C