



ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 760 323

51 Int. Cl.:

B29D 22/00 (2006.01) B29C 49/00 (2006.01) B29C 49/12 (2006.01) B65D 1/02 (2006.01) C08G 63/181 (2006.01) C08G 63/672 (2006.01) C08G 63/91 C08L 67/02 (2006.01) B29L 31/00 (2006.01) B29K 67/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 20.01.2016 PCT/EP2016/051128

(87) Fecha y número de publicación internacional: 11.08.2016 WO16124403

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 20.01.2016 E 16701053 (7)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 11.09.2019 EP 3253563

(54) Título: Preforma para la fabricación de un recipiente de plástico, la fabricación de la preforma y de recipientes de plástico fabricados a partir de la preforma así como a su fabricación

(30) Prioridad:

06.02.2015 CH 1592015

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 13.05.2020

(73) Titular/es:

ALPLA-WERKE ALWIN LEHNER GMBH UND CO. KG (100.0%) Allmendstrasse 81 6971 Hard, AT

(72) Inventor/es:

SIEGL, ROBERT

(4) Agente/Representante: CURELL SUÑOL, S.L.P.

### **DESCRIPCIÓN**

Preforma para la fabricación de un recipiente de plástico, la fabricación de la preforma y de recipientes de plástico fabricados a partir de la preforma así como a su fabricación.

5

50

55

La invención se refiere a la fabricación de un recipiente de plástico según el preámbulo de la reivindicación 1. La invención se refiere también a la fabricación de la preforma así como a un recipiente de plástico fabricado a partir de la preforma y a su fabricación.

- Los recipientes usuales en el pasado hechos de hojalata o chapa de color, de vidrio o, también de cerámica son sustituidos, en medida creciente, por recipientes hechos de plástico. En particular para el embalaje de sustancias fluidas, por ejemplo, de bebidas, alimentos poco viscosos como, por ejemplo, *ketchup*, sugo, pesto, salsas, mostaza, mayonesa y similares, productos domésticos, productos de limpieza, cosméticos, etc. se utilizan, entretanto, principalmente recipientes de plástico. En esta sustitución tienen el peso reducido y los reducidos costes, con seguridad, un papel no carente de importancia. La utilización de materiales de plástico reciclables, la utilización de bioplásticos y el balance energético total en general más favorable durante su fabricación contribuyen, también, a fomentar entre los consumidores la aceptación de recipientes de plástico, en particular de botellas de plástico.
- 20 Una gran cantidad de las botellas de plástico y recipientes de plástico similares utilizados hoy en día se fabrica en un procedimiento de soplado y estirado. En este procedimiento se fabrica, en primer lugar, una así llamada preforma que tiene, usualmente, una forma de tipo tubito alargada, que está cerrada en uno de sus extremos longitudinales con una base y que presenta, en el otro extremo longitudinal, una sección de cuello con medios para la fijación, en unión positiva, de una pieza de cierre dotada con medios de engarce correspondientes. Los medios 25 para la unión positiva de una pieza de cierre pueden ser, por ejemplo, secciones roscadas formadas en el lado exterior de la pieza de cuello o resaltes de tipo bayoneta o depresiones correspondientes. La fabricación de la preforma tiene lugar, generalmente, en un procedimiento de moldeo por invección. Se conocen, sin embargo. también procedimientos de fabricación alternativos para preformas, por ejemplo, extrusión o moldeo por extrusión y soplado. La fabricación de la preforma puede tener lugar, separada temporalmente y/o espacialmente, del 30 procedimiento de soplado y estirado que viene a continuación. En un procedimiento alternativo se continúa procesando la preforma fabricada directamente, sin enfriamiento intermedio. Para el soplado y estirado se introduce la preforma en una cavidad de molde de un molde de soplado y se ensancha, en particular se infla, mediante un fluido introducido con sobrepresión, usualmente aire, en dirección radial y axial. Al mismo tiempo se estira la preforma en dirección axial, de manera adicional, mediante un mandril de estirado introducido a través de 35 la abertura del cuello de la preforma. Tras el proceso de estirado/soplado se desmolda el recipiente de plástico fuera del molde de soplado.
- El tereftalado de polietileno (PET) utilizado en múltiples ocasiones para la fabricación de la preforma y de los recipientes de plástico producidos a partir de ella presenta, a causa de la disposición usualmente más bien casual de las moléculas, únicamente capacidades mecánicas relativamente bajas y también únicamente propiedades de barrera relativamente malas. Durante el procedimiento de soplado y estirado que viene a continuación se produce un endurecimiento de estirado del PET, el cual conduce a una aproximación, así como a una orientación paralela de las moléculas. Las interacciones intermoleculares de las moléculas aproximadas entre sí y de las cadenas de moléculas orientadas paralelas entre sí conducen a una mejora clara de las resistencias mecánicas de los plásticos utilizados.
  - Los efectos ventajosos de endurecimiento de estirado en el PET utilizado usualmente para la fabricación de recipientes de plástico aparecen relativamente tarde. Los largos recorridos de estirado resultantes de ello plantean, durante el estirado radial y axial, un reto técnico no despreciable. Para conseguir en el caso del PET estás elevadas tasas de estirado la preforma debe tener unas dimensiones relativamente pequeñas. La longitud de la preforma es, típicamente, de aproximadamente 10 cm y ésta presenta un diámetro de aproximadamente 2 cm. El recipiente de PET fabricado a partir de la preforma, en un procedimiento de soplado y estirado, es, por el contrario, frecuentemente relativamente grande y presenta, en el caso de una botella típica de agua mineral o de softdrink, por ejemplo, una longitud de aproximadamente 24cm y una anchura de aproximadamente 7cm. El recipiente de PET estirado presenta, a causa de las elevadas tasas de estirado, grosores de pared relativamente pequeños, lo que tiene un efecto negativo sobre las propiedades de barrera del recipiente de PET, en particular con respecto al oxígeno y el aqua.
- En el documento WO 2015/015243 A1 se describe un recipiente de plástico el cual se ha fabricado, en un procedimiento de soplado y estirado, partir de una preforma de furanoato de polietileno. De la publicación no se pueden tomar, sin embargo, datos referentes a las propiedades reológicas, en particular referentes a la viscosidad y al contenido de agua del plástico utilizado.
- El problema que se plantea la presente invención es, por lo tanto, crear una preforma la cual conduzca, para las tasas de estirado necesarias para la consecución de las resistencias mecánicas exigidas en el procedimiento de soplado y estirado, a un recipiente de plástico el cual presente todavía propiedades de barrera suficientemente

grandes con respecto al oxígeno y el agua.

5

20

25

30

35

40

45

50

65

La solución de este problema consiste en una preforma, que presenta las características enumeradas en la reivindicación 1, y en un procedimiento para la fabricación de la preforma, el cual presente las características enumeradas en una reivindicación del procedimiento independiente. Este problema se resuelve, además, mediante un recipiente de plástico el cual ha sido fabricado, en un procedimiento de soplado y estirado, a partir de una preforma según la invención. Los perfeccionamientos y/o las variantes de realización ventajosas de la invención constituyen el objeto de las reivindicaciones dependientes.

Mediante la invención se crea una preforma para la fabricación de un recipiente de plástico en un procedimiento de soplado y estirado, que posee un cuerpo de preforma de tipo tubito alargado, que está cerrado, por uno de sus extremos longitudinales mediante una base de preforma y que presenta, en su otro extremo longitudinal, un cuello de preforma. La preforma consiste por lo menos a tramos en furanoato de polietileno (PEF) el cual presenta, durante la fabricación de la preforma, una viscosidad comprendida entre 0,75 dl/g y 0,9 dl/g, medida según un método de medición de acuerdo con ASTM D4603 y un contenido en agua de menos de 50 ppm.

El furanoato de polietileno (PEF) presenta en muchos aspectos de su fabricación y de su procesabilidad grandes similitudes con el largamente conocido tereftalato de polietileno (PET). Al igual que el PET, el PEF alcanza la resistencia mecánica necesaria mediante el endurecimiento de estirado de la preforma durante el soplado y estirado para la fabricación de un recipiente. Mientras que el PET presenta, a causa de la reducción del grosor de la pared como consecuencia del estirado creciente, malas propiedades de barrera frente al oxígeno, el dióxido de carbono o el agua, estas desventajas aparecen en el caso del PEF en una medida claramente menor.

El PEF presenta frente al oxígeno propiedades de barrera que son aproximadamente un factor 6 hasta 10 mayores que en el PET para el mismo grosor de pared. Las propiedades de barrera frente al dióxido de carbono son, aproximadamente, un factor 3 a 6 mayores que en para el PET. El PEF presenta también, por último, propiedades de barrera, frente al aqua, las cuales son aproximadamente el doble de grandes que en el caso del PET.

Para que se puedan alcanzar la resistencia mecánica buscada y las propiedades de barrera deseadas del recipiente obtenido mediante soplado y estirado a partir de la preforma fabricada se pone atención ya, para la fabricación de la preforma, a conseguir una longitud molecular óptima de las cadenas de PEF. Por este motivo se ajusta, para la fabricación de la preforma, una viscosidad del PEF con un valor comprendido entre 0,75 dl/g y 0,9 dl/q. La viscosidad de determina al mismo tiempo según un método de medición análogo al ASTM D4603. Este método de medición normalizado, que se desarrolló para la determinación de la viscosidad del PET, se puede utilizar, sin embargo, de manera análoga para el PEF. El PEF procesado para dar la preforma presenta, al mismo tiempo, un contenido en agua inferior a 50 ppm. Para ello se seca el PEF antes de su procesamiento. Por ejemplo, se seca para ello el PEF durante 20 horas a 150°C y un punto de rocío del aire por debaio de -30°C. El secado se puede acelerar mediante el aumento de la temperatura, si bien es recomendable en este caso utilizar un agitador o un dispositivo correspondiente, para evitar una adhesión del material de PEF. De manera adicional se puede introducir además energía mediante radiación de infrarrojos o microondas con el fin de continuar reduciendo el tiempo de secado. Por último, el secado del PEF puede tener lugar además en el vacío. Un ajuste de la viscosidad y del contenido en agua del PEF, antes de su procesamiento para dar una preforma, procuran el mantenimiento de la estructura molecular del PEF y, en particular, de su longitud de cadena. Mediante el secado del PEF se reduce la descomposición hidrolítica de las cadenas y se puede reprimir una separación de las cadenas del PEF a causa de la hidrólisis, por ejemplo, en el transcurso de un moldeo por inyección del PEF. La preparación del PEF debería tener lugar, lo más cerca posible temporalmente de su procesamiento posterior para dar una preforma, dado que en caso contrario las reacciones oxidativas de descomposición dañan el PEF. Como muy próximo temporalmente en el sentido de la presente invención se indica, al mismo tiempo, un intervalo de tiempo de hasta horas tras la preparación del PEF. El PEF utilizado para la fabricación de la preforma puede presentar, al mismo tiempo, una estructura de cadena lineal o contender también ramificaciones menores o mayores.

En una variante de realización de la preforma puede estar hecha la totalidad de la preforma de PEF, incluido el cuello de la preforma, el cual con frecuencia no es estirado en un procedimiento de soplado y estirado posterior.

En otra variante de realización de la preforma el PEF utilizado para la fabricación de la preforma puede comprender entre un 10% y un 100% de PEF de base biológica. La utilización de PEF de base biológica es deseable por motivos ecológicos, dado que para la fabricación de PEF se utilizan, en último término, materiales renovables.

En una variante de realización de la preforma puede comprender el PEF utilizado para su fabricación hasta un 100% de material regenerado. Como consecuencia del procedimiento de fabricación utilizado y de las temperaturas empleadas para el secado y procesamiento posterior del PEF, juegan las contaminaciones de todo tipo con otras sustancias, en particular con polímeros extraños, un papel subordinado. Por ello pueden entrar en contacto directo, sin limitaciones, las preformas las cuales contienen material regenerado y los recipientes fabricados con ellas con el producto de llenado.

Otra variante de realización de la preforma puede prever que el PEF esté espumado física o químicamente. Al

mismo tiempo puede presentar el PEF un grado de espumado comprendido entre 10 % y 30 %. El espumado del PEF puede tener lugar, al mismo tiempo, dentro de la cavidad de molde o también ya en un depósito de masa fundida con anterioridad a la inyección propiamente dicha en el molde de moldeo por inyección para la fabricación de la preforma.

5

10

15

En una variante de realización de la preforma se puede fabricar el PEF utilizado para su fabricación en un procedimiento de policondensación de estado sólido (del inglés, Solid-State Polycondensation, SSD)) o mediante uno de fusión a resina (*Melt to Resin*, (MTR)). Para la fabricación se elige, al mismo tiempo, un catalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición o metales de la tabla periódica. El catalizador se utiliza, típicamente, como sal, óxido o complejo de estos elementos.

En otra variante de realización de la preforma puede comprender el PEF hasta un 20% en peso de sustancias extrañas. Se consideran al mismo tiempo como sustancias extrañas, en el sentido de la presente invención, colorantes, materiales de relleno, aditivos de estabilización tales como p. ej. fibras de vidrio o bolas de vidrio o mezclas de ellas, aditivos o polímeros extraños.

Una variante de realización de la preforma puede prever que el PEF utilizado para su fabricación esté mezclado con otros plásticos. Estos otros plásticos se pueden seleccionar de entre el grupo que consiste en PET, poliéster, poliamida, policarbonato, poliolefinas, siliconas sus copolímeros y mezclas de los plásticos.

20

25

Para que se produzca una descomposición hidrolítica de las longitudes de las cadenas el PEF puede ser secado, por ejemplo, a una temperatura de secado que está comprendida entre 100°C y 160°C. De manera alternativa el PEF puede ser secado a una temperatura superior a 160°C hasta 220°C en caso de utilización de mecanismos de mezclado-agitado, que impiden una adhesión de los PEF y que vuelven a soltar eventuales adhesiones. A partir de una temperatura de 220°C ya no es posible, a pesar del agitador y los ocasionales revestimientos especiales de los granos de granulado, un proceso de secado normal accionado mediante fluido, dado que el PEF empieza a fundirse. El proceso de secado del PEF se puede apoyar mediante el suministro de energía en forma de radiación de microondas y puede tener lugar, incluso, en el vacío.

30

Para la fabricación de la preforma se puede calentar el PEF hasta una temperatura de procesamiento superior a la temperatura de fusión si bien inferior a 290°C, medida a la salida de la extrusionadora para el transporte del PEF al dispositivo de fabricación para la preforma. Típicamente se calienta el PEF hasta temperaturas comprendidas entre 220°C y 290°C. Estas temperaturas son válidas para el procesamiento posterior del PEF mediante procedimiento de moldeo por inyección, mediante procedimiento de extrusión y soplado o mediante procedimiento de extrusión.

35

40

En una variante de realización de la invención la preforma puede ser fabricada en un procedimiento de moldeo por inyección, en una cavidad de molde con un sistema de canal caliente con un cierre de aguja de 3,9 mm hasta 6,1 mm, preferentemente, de 4,5 mm hasta 5,5 mm. En los sistemas de canal caliente de este tipo con un cierre de aguja mayor se pueden inyectar en el molde también masas fundidas de PEF relativamente viscosas con una viscosidad relativamente alta. Gracias a ello se puede llevar a cabo el proceso de moldeo por inyección a temperaturas más bajas. Esto conduce a tiempos de espera más cortos bajo una temperatura alta de la masa fundida de PEF en la instalación de moldeo por inyección. Con ello se puede actuar en contra de una descomposición térmica de las cadenas de moléculas de PEF. Se aspira a obtener cadenas de moléculas de PEF largas con el fin de favorecer el endurecimiento de estirado.

45

50

En otra variante de realización se puede reprimir una descomposición oxidativa térmica del PEF en la extrusionadora mediante un desplazamiento del oxígeno, por ejemplo, mediante nitrógeno en la entrada de la extrusionadora. Mediante la falta de oxígeno se pueden reducir los procesos oxidativos de descomposición, se reduce el amarilleo y aumenta el intervalo de tiempo para copolimerizar el PEF junto con otros poliésteres mediante transesterificación. Una copolimirización puede ser ventajosa para acoger otros esteres en las cadenas de moléculas de PEF y, de este modo, modificar las propiedades del PEF en la medida deseada. Por ejemplo, puede ser interesante una copolimerización del PEF con PET, PBT, PEN, PLA.

55

En una variante de realización del procedimiento para la fabricación de la preforma mediante procedimiento de moldeo por inyección el PEF puede ser introducido en un molde para moldeo por inyección con una velocidad comprendida entre 11 g/seg y 30 g/seg. El rápido proceso de molde por inyección puede conducir, en particular en el caso de preformas de pared delgada, a una determinada orientación el material la cual, a su vez, es ventajosa durante el endurecimiento de estirado en el procedimiento de moldeo por inyección posterior, la cual es ventajosa de nuevo durante el endurecimiento de estirado en el procedimiento de soplado y estirado posterior, dado que las cadenas de moléculas están ya orientadas previamente.

60

65

Otra variante de realización del procedimiento puede prever que el PEF sea introducido en un molde para moldeo por inyección con una presión de masa fundida comprendida entre 700 bar y 3000 bar. Esta presión se mide, usualmente, en la punta de la hélice de la extrusionadora de alimentación o en el depósito para masa fundida antepuesto a la unidad de inyección. Esto permite el procesamiento de masas fundidas de PEF más poco líquidas

lo que puede tener un efecto ventajoso sobre la descomposición térmica de las cadenas de moléculas.

5

10

15

35

40

45

50

65

En una variante de fabricación alternativa la preforma puede ser fabricada en un procedimiento de extrusión y soplado. El procedimiento de extrusión y soplado permite mayores grados de libertad en lo referente a la conformación de la preforma. En particular se suprime un núcleo de inyección, que debe ser desmoldeado. Con ello puede presentar la preforma, también en su interior, destalonamientos. En este punto cabe indicar que la preforma puede estar formada, en principio, también con destalonamientos en su interior durante el moldeo por inyección. De todos modos, esto exige un equipamiento de la instalación más complejo, por ejemplo, en forma de un núcleo de separación o similar. Con ello se incrementan, sin embargo, los costes por unidad y, con frecuencia, también los ciclos de tiempo.

Una variante de fabricación del procedimiento de fabricación de la preforma en el procedimiento de extrusión y soplado puede prever que el PEF sea introducido en un canal de extrusión de un cabezal de extrusionadora con una presión de extrusión comprendida entre 100 bar y 300 bar. La presión de extrusión se refiere, al mismo tiempo, a la presión de la masa fundida de PEF directamente antes de la entrada en el canal de extrusión del cabezal de extrusión. A las presiones elegidas se pueden procesar también masas fundidas de PEF más poco líquidas. El calentamiento por ello menor de la masa fundida de PEF actúa de manera positiva sobre el impedimento de una descomposición térmica de las cadenas de moléculas de PEF.

- 20 En una variante del procedimiento el PEF puede ser extrusionado como manguera a través de una tobera anular con una anchura comprendida entre 1 mm y 4 mm, antes de que una sección de la manguera extrusionada sea inflada para dar la preforma, en una cavidad de molde de un molde de soplado, en un medio insuflado con sobrepresión.
- 25 En otra variante del procedimiento para la fabricación de la preforma ésta puede ser fabricada en un procedimiento de extrusión, en el interior de una cavidad de molde.

La preforma fabricada mediante procedimiento de moldeo por inyección, procedimiento de extrusión y soplado o mediante procedimiento de extrusión es enfriada después de su fabricación. Para ello se puede enfriar la preforma fabricada, en un primer paso, todavía en el interior de la cavidad de molde, hasta una temperatura entre 30 °C y 110 °C por debajo de la temperatura de fusión, si bien está por encima de la temperatura de transición vítrea del PEF.

En una variante del procedimiento la preforma fabricada puede ser enfriada, tras su retirada de la cavidad de molde, en un casquillo de refrigeración, hasta una temperatura de su pared exterior comprendida entre 40°C y 70°C, antes de ser retirada del casquillo de refrigeración para su procesamiento posterior o para su almacenamiento de forma intermedia. El casquillo de refrigeración garantiza un enfriamiento, lo más uniforme y cuidadoso posible, de la preforma. Con ello se puede evitar una adhesión unas con otras de las preformas o un daño de la pared exterior de la preforma.

Un recipiente de plástico según la invención con un cuerpo de recipiente, que está cerrado por una base de recipiente, y con un cuello de recipiente, adyacente al cuerpo de recipiente, con una abertura de vertido, caracterizado por que está fabricado, en un procedimiento de soplado y estirado, a partir de una preforma la cual se ha fabricado de acuerdo con la invención. El recipiente de plástico está hecho, por lo menos en parte, preferentemente en su totalidad, de PEF endurecido mediante estirado. El PEF presenta, en cuanto a su procesabilidad y endurecimiento mediante estirado, grandes similitudes con el PET suficientemente conocido. Mientras que el PET presenta, a causa de la reducción del grosor de la pared como consecuencia del estirado creciente, propiedades de barrera relativamente peores frente al oxígeno, dióxido de carbono o agua, aparecen estas desventajas en el PEF en una medida claramente menor. El PEF presenta frente al oxígeno propiedades de barrera que son aproximadamente un factor 6 hasta 10 mayores que en el PET para el mismo grosor de pared. Las propiedades de barrera frente al dióxido de carbono son, aproximadamente, un factor 3 a 6 mayores que en para el PET. Por último, presenta el PEF, también frente al agua, propiedades de barrera las cuales son aproximadamente el doble de grandes que en el caso del PET.

El recipiente de plástico obtenido mediante soplado y estirado a partir de una preforma de PEF alcanza las resistencias mecánicas exigidas ya para una relación de estirado comprendida entre el 100% y el 1000% medida sobre el contorno de la superficie. Esto se consigue gracias a que las cadenas de moléculas, como consecuencia del procedimiento de fabricación especial de la preforma, presentan ya una orientación previa determinada. Durante el procedimiento de soplado y estirado se produce por ello ya, relativamente pronto, una aproximación suficiente, así como una orientación paralelas suficiente de las cadenas de moléculas de PEF. Las resistencias mecánicas mejoradas son entonces una consecuencia de las interacciones intermoleculares de las cadenas de moléculas aproximadas unas a otras y orientadas paralelas entre sí.

El hecho de haber alcanzado el endurecimiento de estirado necesario puede manifestarse, en un cuerpo de recipiente de plástico que presenta un cuerpo de recipiente con simetría de rotación, por que presenta a media altura de su cuerpo de recipiente, a lo largo del perímetro, una distribución de grosor de pared que no se desvía

más de +/- el 10% de su grosor de pared teórico.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

En un recipiente de plástico con un cuerpo de recipiente ovalado con una relación entre la profundidad y la anchura de hasta 1: 2 se puede manifestar que se ha alcanzado el endurecimiento de estirado deseado por que a media altura del cuerpo del recipiente presenta, a lo largo del perímetro, una distribución de grosor de pared que no se desvía más de +/- un 25% de un grosor de pared teórico.

En el caso de un recipiente de plástico, que presenta un cuerpo de recipiente plano, cuya relación entre la profundidad y la anchura es menor que 1:2 sin bien mayor que 1: 10 puede manifestarse que se ha alcanzado el endurecimiento de estirado deseado por que a media altura del cuerpo del recipiente presenta, a lo largo del perímetro, una distribución de grosor de pared que no diverge más que +/- un 50% de un grosor de pared teórico.

Como otro indicio de que se ha alcanzado el endurecimiento de estirado deseado se puede utilizar que el de que el recipiente de plástico de PEF, en caso de llenado con un producto de llenado que contiene  $CO_2$  y un contenido en  $CO_2$ , a  $23^{\circ}$ C, de 4 hasta 10 g/l para un aumento de la temperatura de  $38^{\circ}$ C en 24 horas, experimenta un incremento de volumen inferior a un  $10^{\circ}$ M.

En el caso de recipientes de plástico de PEF rellenos, en el estado de llenado, con un gas inerte, en particular nitrógeno, que a 23°C conduce a una presión interna comprendida entre 0,2 bar y 2 bar, se puede controlar que se ha alcanzado el endurecimiento de estirado deseado por que, para un aumento de la temperatura hasta 38°C durante 24 horas, experimenta un aumento del volumen inferior a un 10%.

Un recipiente de plástico suficientemente endurecido por estirado, el cual está endurecido por estirado como recipiente a presión a partir de una preforma que está hecha, por lo menos en parte, de PEF, puede presentar una resistencia a la presión de, por lo menos, el 100% por encima de la presión de llenado a 23°C. Con ello está asegurado, por regla general, que el recipiente de plástico no falla, en caso de un uso en las condiciones previstas, ni durante el llenado ni durante la manipulación posterior por parte del consumidor.

Para la fabricación de un recipiente de plástico a partir de una preforma fabricada según la invención mediante un procedimiento de soplado y estirado, tras el calentamiento de su cuerpo de preforma, hasta una temperatura de procesamiento comprendida entre 5°C y 25°C por encima de la temperatura de transición vítrea del PEF, la preforma es introducida en el interior de una cavidad de molde de un molde de soplado y es inflado mediante un medio de soplado insuflado con sobrepresión y es estirado axialmente, al mismo tiempo, mediante un mandril de estirado. Después se desmoldea el recipiente de plástico estirado biaxialmente del molde de soplado.

Para el soplado y estirado de la preforma es importante que la preforma haya absorbido la menor cantidad de agua posible y que, a ser posible, no contenga ninguna otra molécula como ceras, aceites, etc., como las que se utilizan con frecuencia para *masterbatches* de color. Con ello se puede impedir, también en caso de pequeñas tasas de estirado y velocidades de estirado, un resbalamiento de las cadenas de moléculas. El calentamiento de la preforma sirve, por consiguiente, para el secado y la evaporación de las sustancias extrañas mencionadas. Por otro lado, el proceso de soplado y estirado de la preforma se lleva a cabo tan frío como sea en ese momento posible. Cuanto más fría esté la preforma introducida en la cavidad de molde, tanto más pronto se inicia el endurecimiento de estirado del material de PEF. Para la temperatura elegida de la preforma se pueden cumplir ambas exigencias a satisfacción. La temperatura se refiere, en este caso, tanto a la pared exterior como también a la pared interior de la preforma y se ajusta a 5°C hasta 25°C por encima de la temperatura de transición vítrea. La temperatura de la preforma está comprendida, de manera ideal, entre 105°C y 145°C.

En una variante del procedimiento puede tener lugar el estirado axial de la preforma con una velocidad de mandril de estirado de 0,5 m/s hasta 3 m/s. La velocidad de avance axial del mandril de estirado tiene lugar, al mismo tiempo, tan rápido que el extremo delantero del mandril de estirado se encuentra siempre en contacto con la burbuja formada a partir de la preforma y, durante la expansión de la burbuja a causa del fluido insuflado con presión durante el proceso de soplado, se mueve con la misma rapidez que la burbuja.

El medio de soplado, usualmente aire, puede ser introducido, en otra variante del proceso, en dos fases. En una primera fase el medio es introducido en la cavidad del molde, con una primera velocidad de flujo de 0,02 l/s hasta 5 l/s en la cavidad de molde. Al mismo tiempo se hace avanzar el mandril de estirado con tal rapidez que no se desprende de la burbuja formada a partir de la preforma, mediante el medio de soplado insuflado. La velocidad de avance del mandril de estirado corresponde, por consiguiente, a la dilatación longitudinal de la burbuja formada a partir de la preforma. Tan pronto como la burbuja está en contacto con la base de la cavidad del molde se insufla entonces, en una segunda fase, el medio de soplado entonces con una segunda velocidad de flujo de 0,5 l/s hasta 10 l/s, hasta que la burbuja formada a partir de la preforma está en contacto con las paredes interiores del molde de soplado que limitan la cavidad del molde.

La presión con la cual es insuflado el medio de soplado en la preforma puede estar comprendida entre 5 bar y 50 bar.

Para un estirado rápido uniforme de la preforma de PEF es importante que su dilatación no se vea impedida por una contrapresión, para no dar a las cadenas de moléculas de PEF tiempo a que resbalen, fluyan o se desaten. Esta contrapresión se puede evitar gracias a que la cavidad del molde del molde de soplado es ventilada con una velocidad de flujo de 0,02 l/s hasta 5 l/s. Con este propósito pueden estar previstas en el molde de soplado taladros de ventilación correspondientes.

5

10

Los recipientes de plástico soplados y estirados a partir de preforma de PEF se pueden utilizar como los recipientes de PET. Al mismo tiempo presenta el PEF, frente al PET, para grosores de pared comparables, propiedades de barrera frente el oxígeno, al dióxido de carbono y al agua claramente mejores. Los recipientes de plástico de PEF se pueden fabricar, por ello, con frecuencia, sin capas adicionales de polímeros extraños o sobre aditivos, por ejemplo, para el aumento de la barrera contra el oxígeno. Esto, el hecho de que el PEF se pueda fabricar por completo a partir de materiales de partida biológicos y renovables y la completa reciclabilidad aumentan las ventajas eclógicas de los recipientes de PEF frente a recipientes comparables, por ejemplo, de PET.

#### **REIVINDICACIONES**

1. Preforma para la fabricación de un recipiente de plástico en un procedimiento de soplado y estirado con un cuerpo de preforma (2) alargado, de tipo tubito, que está cerrado por uno de sus extremos longitudinales con una base de preforma (3), y que en su otro extremo longitudinal presenta un cuello de preforma (4), consistiendo la preforma por lo menos a tramos en furanoato de polietileno (PEF), caracterizada por que, durante la fabricación de la preforma, el furanoato de polietilleno (PEF) presenta una viscosidad comprendida entre 0,75 dl/g y 0,9 dl/g, medida según un método de medición de acuerdo con ASTM D4603 y un contenido en aqua inferior a 50 ppm.

5

15

30

40

50

55

65

- 10 2. Preforma según la reivindicación 1, caracterizada por que el PEF comprende entre un 10% y un 100% de PEF de base biológica.
  - 3. Preforma según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el PEF comprende hasta un 100% de material regenerado.
  - 4. Preforma según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el PEF está espumado física o químicamente y presenta un grado de espumado comprendido entre 0 % y 30 %.
- 5. Preforma según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el PEF está fabricado en un procedimiento de policondensación de estado sólido (SSD) o en uno de fusión a resina (MTR) con un catalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en metales alcalinos, metales de alcalinotérreos, metales de transición o metales de la tabla periódica de los elementos, típicamente como sal, óxido o complejo de estos elementos.
- 6. Preforma según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el PEF comprende hasta un 20% en peso de sustancias extrañas.
  - 7. Preforma según la reivindicación 6, caracterizada por que el PEF comprende colorantes, aditivos de estabilización, tales como, por ejemplo, fibras de vidrio o bolas de vidrio o mezclas de las mismas, aditivos o polímeros extraños.
  - 8. Preforma según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el PEF está mezclado con otros plásticos.
- 9. Preforma según la reivindicación 8, caracterizada por que los otros plásticos son seleccionados de entre el grupo que consiste en PET, poliéster, poliamida, policarbonato, poliolefinas, siliconas, sus copolímeros y mezclas de los plásticos.
  - 10. Procedimiento para la fabricación de una preforma según la reivindicación 1, caracterizado por que el PEF es secado a una temperatura de secado que está comprendida entre 100°C y 160°C.
  - 11. Procedimiento para la fabricación de una preforma según la reivindicación 1, caracterizado por que el PEF es secado a una temperatura superior a 160°C hasta 220°C, y es agitado mediante un agitador durante el proceso de secado.
- 45 12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que el proceso de secado del PEF es asistido por el suministro de energía en forma de radiación de microondas.
  - 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que el secado del PEF tiene lugar al vacío o bajo un gas no oxidante que desplaza el oxígeno.
  - 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por que el PEF para la fabricación de la preforma es calentado hasta una temperatura de procesamiento superior a la temperatura de fusión, si bien inferior a 290°C, medida a la salida de una extrusionadora para el transporte del PEF al dispositivo de fabricación para la preforma.
  - 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado por que la preforma es fabricada en un procedimiento de moldeo por inyección en una cavidad de molde con un sistema de canal caliente con un cierre de aguja de 3,9 mm a 6,1 mm, preferentemente, de 4,5 mm a 5,5 mm.
- 60 16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por que el PEF es introducido en un molde para moldeo por inyección con una velocidad comprendida entre 11 g/seg y 30 g/seg.
  - 17. Procedimiento según la reivindicación 15 o 16, caracterizado por que el PEF es introducido en un molde para moldeo por inyección con una presión de masa fundida comprendida entre 700 bar y 3000 bar.
  - 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado por que la preforma es fabricada en

un procedimiento de extrusión y soplado.

5

10

30

- 19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado por que el PEF es introducido en un canal de extrusión de una cabeza de extrusor con una presión de extrusión comprendida entre 100 bar y 300 bar.
- 20. Procedimiento según la reivindicación 18 o 19, caracterizado por que el PEF es extrusionado como manguera a través de una tobera anular con una anchura comprendida entre 1 mm y 4 mm, antes de que una sección de la manguera extrusionada sea inflada para dar la preforma en una cavidad de molde de un molde de soplado en un medio insuflado con sobrepresión.
- 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado por que la preforma es fabricada en el interior de una cavidad de molde en un procedimiento de extrusión.
- 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 21, caracterizado por que la preforma fabricada es enfriada en el interior de la cavidad de molde hasta una temperatura comprendida entre 30 °C y 110 °C por debajo de la temperatura de fusión, pero por encima de la temperatura de transición vítrea del PEF.
- 23. Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado por que, tras su retirada de la cavidad de molde, la preforma fabricada es enfriada en un casquillo de refrigeración, hasta una temperatura de su pared exterior comprendida entre 40°C y 70°C, antes de ser retirada del casquillo de refrigeración para su procesamiento posterior o para su almacenamiento de forma intermedia.
- 24. Recipiente de plástico con un cuerpo de recipiente, que está cerrado por una base de recipiente y con un cuello de recipiente, adyacente al cuerpo de recipiente, con una abertura de vertido, caracterizado por que está fabricado en un procedimiento de soplado y estirado a partir de una preforma fabricada según una de las reivindicaciones 10 a 23.
  - 25. Recipiente de plástico según la reivindicación 24, caracterizado por que presenta, con respecto a la preforma, una relación de estirado comprendida entre el 100% y el 1000% medida sobre el contorno de la superficie.
  - 26. Recipiente de plástico según la reivindicación 24 o 25, caracterizado por que a media altura de su cuerpo de recipiente presenta una sección transversal con simetría de rotación y, en esta zona, presenta una distribución de grosor de pared a lo largo de perímetro que no se desvía más de +/- el 10% de su grosor de pared teórico.
- 27. Recipiente de plástico según la reivindicación 24 o 25, caracterizado por que presenta un cuerpo de recipiente ovalado con una relación entre la profundidad y la anchura de hasta 1: 2, y a media altura del cuerpo del recipiente presenta, a lo largo del perímetro, una distribución de grosor de pared que no se desvía más de +/- un 25% de un grosor de pared teórico.
- 40 28. Recipiente de plástico según la reivindicación 24 o 25, caracterizado por que presenta un cuerpo de recipiente plano, cuya relación entre la profundidad y la anchura es menor que 1:2, sin bien mayor que 1: 10, y por que, a media altura del cuerpo del recipiente, presenta a lo largo del perímetro, una distribución de grosor de pared, que no se desvía más que +/- un 50% de un grosor de pared teórico.
- 29. Recipiente de plástico según una de las reivindicaciones 24 a 28, caracterizado por que, en caso de llenado con un producto de llenado que contiene CO<sub>2</sub> y un contenido en CO<sub>2</sub> a 23°C de 4 hasta 10 g/l para un aumento de la temperatura de 38°C en 24 horas, experimenta un incremento de volumen inferior a un 10%.
- 30. Recipiente de plástico según una de las reivindicaciones 24 a 28, caracterizado por que en el estado llenado, para una presión interna comprendida entre 0,2 bar y 2 bar de un gas inerte, en particular nitrógeno, a 23°C, para un aumento de la temperatura hasta 38°C durante 24 horas experimenta un aumento del volumen inferior a un 10%.
- 31. Recipiente de plástico según una de las reivindicaciones 24 a 30, caracterizado por que está formado como un recipiente a presión y presenta una resistencia a la presión de por lo menos el 100% por encima de la presión de llenado a 23°C.
- 32. Procedimiento para la fabricación de un recipiente de plástico según una de las reivindicaciones 24 a 31, caracterizado por que, tras el calentamiento de su cuerpo de preforma, a una temperatura de procesamiento que está comprendida entre 5°C y 25°C por encima de la temperatura de transición vítrea del PEF, la preforma es introducida en el interior de una cavidad de molde de un molde de soplado y es inflada en un medio de soplado insuflado con sobrepresión, es estirada axialmente mediante un mandril de estirado y, a continuación, es desmoldado del molde de soplado.
- 33. Procedimiento según la reivindicación 32, caracterizado por que el estirado axial de la preforma tiene lugar con una velocidad de mandril de estirado comprendida entre 0,5 m/s y 3 m/s.

- 34. Procedimiento según la reivindicación 33, caracterizado por que el medio de soplado es introducido con una velocidad de flujo comprendida entre 0,02 l/s y 5 l/s en el interior de la cavidad de molde en una primera fase y, a continuación, es insuflado con una segunda velocidad de flujo comprendida entre 0,05 l/s y 5 l/s en una segunda fase.
- 35. Procedimiento según la reivindicación 34, caracterizado por que la cavidad de molde del molde de soplado es ventilada con una velocidad de flujo comprendida entre 0,02 l/s y 5 l/s.
- 36. Procedimiento según una de las reivindicaciones 32 a 35, caracterizado por que el medio de soplado es introducido en la preforma con una presión comprendida entre 5 bar y 50 bar.

5