



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0811405-6 B1



(22) Data do Depósito: 30/05/2008

(45) Data de Concessão: 15/10/2019

(54) Título: MÉTODO DE MOLDAGEM POR SOPRO DE INJEÇÃO PARA PRODUZIR UM RECIPIENTE, PRÉ-FORMA APROPRIADA PARA A MOLDAGEM A SOPRO COMPOSTA DE POLÍMEROS CRISTALIZÁVEIS, RECIPIENTE PRODUZIDO POR MEIO DE MOLDAGEM A SOPRO DE POLÍMEROS CRISTALIZÁVEIS E USO DE UM RECIPIENTE

(51) Int.Cl.: B29C 45/30; B29C 45/28; B29C 49/02; B29C 49/06; B29C 49/08; (...).

(52) CPC: B29C 45/30; B29C 45/2806; B29C 49/02; B29C 49/06; B29C 49/08; (...).

(30) Prioridade Unionista: 31/05/2007 EP 07010790.9.

(73) Titular(es): KEIRYO PACKAGING SA.

(72) Inventor(es): STEVEN DIRCX.

(86) Pedido PCT: PCT EP2008056721 de 30/05/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/145746 de 04/12/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/11/2009

(57) Resumo: MÉTODO DE MOLDAGEM POR SOPRO DE INJEÇÃO PARA PRODUZIR UM RECIPIENTE, PRÉ-FORMA APROPRIADA PARA A MOLDAGEM A SOPRO COMPOSTA DE POLÍMEROS CRISTALIZÁVEIS RECIPIENTE PRODUZIDO POR MEIO DE MOLDAGEM A SOPRO DE POLÍMEROS CRISTALIZÁVEIS E USO DE UM RECIPIENTE Trata-se de um método de moldagem por sopro de injeção para produzir um recipiente, o qual compreende as etapas de injeção de um polímero cristalizável derretido em um molde de pré-forma através de um sistema de galga quente e estiramento biaxial da pré-forma por meio de sopro, formando desse modo um recipiente, caracterizado pelo fato de que o dito método também compreende um meio para modificar seletivamente a passagem de fluxo do polímero cristalizável derretido dentro do sistema de galga quente .

MÉTODO DE MOLDAGEM POR SOPRO DE INJEÇÃO PARA
PRODUZIR UM RECIPIENTE, PRÉ-FORMA APROPRIADA PARA A MOLDAGEM
A SOPRO COMPOSTA DE POLÍMEROS CRISTALIZÁVEIS, RECIPIENTE
PRODUZIDO POR MEIO DE MOLDAGEM A SOPRO DE POLÍMEROS
5 CRISTALIZÁVEIS E USO DE UM RECIPIENTE

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se de maneira geral aos
novos desenvolvimentos de pré-formas termoplásticas, em
particular aquelas do tipo utilizado para recipientes de
10 moldagem a sopro, e mais particularmente às pré-formas que
têm um gargalo cristalizado para resistência à deformação em
temperaturas elevadas. Ela também se refere a um método para
produção dos ditos recipientes e, em particular, às pré-
formas utilizadas para sua produção, bem como a um método
15 para produzir as ditas pré-formas.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

O uso de recipientes de plástico em substituição
aos recipientes de vidro ou de metal no acondicionamento de
bebidas tornou-se cada vez mais popular. Diversos tipos de
20 plásticos foram utilizados, variando desde poliolefinas
alifáticas e aromáticas (polietileno, polipropileno,
poliestireno) até polímeros halogenados (cloreto de
polivinila, cloreto de polivinilideno) e poliamidas
alifáticas (nylons) até poliésteres aromáticos. Quanto ao que
25 diz respeito ao setor de acondicionamento de alimento sólido,
o tereftalato de polietileno (PET), um poliéster aromático, é
sem dúvida a resina mais amplamente utilizada. Esta escolha é
guiada por suas propriedades materiais exclusivas, que
combinam, entre outros, resistência a quebras, peso leve,
30 alta resistência mecânica, transparência, a capacidade de
reciclagem, etc. As aplicações para bebidas, tanto para
produtos carbonatados quanto para aqueles não carbonatados,
constituem a única área de aplicação mais ampla dos

recipientes de PET. A maior parte dos recipientes de PET é produzida através de moldagem a sopro com estiramento das pré-formas que foram obtidas por processos que incluem a moldagem por injeção. Em algumas circunstâncias, é preferível
5 que a resina da pré-forma seja amorfa ou apenas ligeiramente de natureza semicristalina, de modo a permitir a moldagem a sopro com estiramento. Com as pré-formas altamente cristalinas geralmente é difícil, quando não impossível, aplicar a moldagem a sopro com estiramento.

10 Com os materiais de plástico (tal como PET) que são derivados de petróleo, os aumentos crescentes no preço da resina, do petróleo e da energia geraram uma pressão significativa sobre os proprietários de acondicionamentos para que reduzam o custo total de propriedade de sua mistura
15 de acondicionamento de plástico. Isto, por sua vez, direciona o foco na busca de soluções que permitam reduzir ainda mais a espessura de parede desses recipientes de plástico (tal como PET) (de pouco peso) enquanto são mantidas as características de desempenho gerais inerentes e a flexibilidade do projeto.
20 Isso também desafia a indústria de conversão de material de plástico para que aumente a saída de suas plataformas de conversão de material de plástico, em processos como moldagem a sopro com estiramento e injeção. A combinação da utilização reduzida de material com a saída de fabricação de produção
25 aumentada reduz o custo total de propriedade tanto das pré-formas quanto dos recipientes.

Ao mesmo tempo, em algumas aplicações de mercado final específicas, as especificações de desempenho aumentadas são solicitadas em parâmetros que incluem a estabilidade
30 térmica, os desempenhos de barreira e a rigidez mecânica. Tal aplicação de mercado final específica requer especificações de desempenho aumentadas para os recipientes de PET que incluem recipientes de enchimento a quente, que devem

suportar o enchimento com produtos líquidos quentes sem deformação significativa, seguido pela vedação e por um processo de resfriamento que cria um vácuo no recipiente, devido à contração do volume do líquido quente de enchimento.

5 Um problema particular associado com esses recipientes de enchimento a quente diz respeito à estabilidade térmica do corpo, mas especialmente do acabamento do gargalo do recipiente durante todo o processo de enchimento a quente, porque o aumento na temperatura
10 durante o processo induz a um relaxamento molecular e a uma contração no material do recipiente. Quanto mais elevada a cristalinidade do recipiente, mais o recipiente será resistente ao dito relaxamento. Quando uma pré-forma essencialmente amorfa ou apenas ligeiramente semicristalina é
15 convertida em um recipiente pelo processo de moldagem a sopro com estiramento, as condições do processo determinam a quantidade de cristalinidade que é induzida nas diferentes partes do recipiente. A menos que precauções especiais sejam tomadas e/ou etapas de processo adicionais sejam incluídas, o
20 acabamento do gargalo, ao ser apertado e ao ter o estiramento restringido, não irá receber quase nenhum aumento na cristalinidade. Qualquer aumento obtido será sempre insignificante se for comparado com o aumento induzido no corpo principal estirado.

25 Qualquer parte do recipiente totalmente feita de PET amorfo ou apenas ligeiramente semicristalino pode não apresentar estabilidade dimensional suficiente durante um padrão de processo de enchimento a quente para resistir ao processo de relaxamento e desse modo atender às
30 especificações requeridas ao utilizar fechos rosqueados padrão.

Uma contração inaceitável do volume do recipiente e/ou especialmente da área do gargalo pode criar vazamentos

entre o gargalo e o fecho, aumentando desse modo a exposição a micro-organismos, enquanto aumenta o ingresso e/ou o egresso de gás. Isto pode levar a problemas de qualidade que não atende à especificação e, no caso que de aplicações alimentares, a situações potencialmente perigosas ao consumidor quando micro-organismos patológicos podem crescer no interior da matriz de alimento acondicionada.

Nessas circunstâncias, um recipiente que compreende quantidades aumentadas de PET cristalino, especialmente no acabamento do gargalo, seria o preferido, porque manteria sua forma durante o processo de enchimento a quente.

Uma outra aplicação em que os recipientes de plástico ficam sujeitos a temperaturas elevadas inclui os recipientes pasteurizáveis que, após o enchimento e a vedação, são então expostos a um perfil de temperatura elevada por um período de tempo definido. Durante todo o processo de pasteurização, o recipiente vedado deve ter a estabilidade dimensional para permanecer firme e dentro da tolerância de volume especificada.

Contudo, uma outra aplicação de alta temperatura é o uso de recipientes de plástico retornáveis e que podem ser novamente preenchidos com bebidas carbonatadas e não carbonatadas, e com isso o recipiente deve suportar os ciclos de lavagem e reutilização. Tais recipientes são cheios com uma bebida carbonatada ou não carbonatada, vendida ao consumidor, retornam vazios e são lavados em uma solução quente, potencialmente cáustica, antes de serem cheios novamente. Esses ciclos repetidos de exposição térmica tornam difícil manter a forma geral, a aparência e o acabamento do gargalo rosqueado dentro das tolerâncias requeridas para garantir a funcionalidade adequada e/ou a aceitação do consumidor em geral.

Vários métodos têm sido propostos para lidar com os

ditos problemas do impacto da alta temperatura nos recipientes de plástico durante todo seu enchimento ou ciclo de uso, garantindo desse modo que as especificações requeridas para contração de volume, conservação da forma, amolecimento do gargalo e outras sejam atendidas.

Tal método consiste em acrescentar uma etapa de fabricação adicional que exponha o acabamento do gargalo e/ou parte do corpo da pré-forma ou do recipiente a um elemento de aquecimento a fim de cristalizar termicamente o acabamento do gargalo e/ou parte do corpo da pré-forma ou do recipiente. No entanto, os investimentos de capital necessários, o tempo de processamento de fabricação aumentado e os custos de materiais específicos e/ou auxiliares levam a um custo total aumentado de propriedade e a um custo de produto total aumentado. Tal como indicado anteriormente, o custo total de produzir um recipiente é muito importante e precisa ser controlado com firmeza por causa do mercado competidor e das pressões do negócio.

Métodos alternativos de manter a resistência do acabamento do gargalo envolvem a cristalização de partes selecionadas do acabamento do gargalo, tais como a superfície de vedação superior e o flange. Novamente, isto requer uma etapa adicional de aquecimento e um tempo de processamento aumentado.

Outra alternativa consiste na utilização de um material com alta temperatura de transição vítrea em uma ou mais camadas do acabamento do gargalo. Geralmente, isso envolve procedimentos mais complexos de moldagem por injeção da pré-forma para obter a estrutura em camadas necessária no final.

Outro método alternativo inclui um desenho de recipiente específico e características de desenho de modo a compensar o vácuo desenvolvido durante o processo de

enchimento a quente.

Uma característica de desempenho particular associada e crucial para os recipientes de bebida carbonatada inclui o desempenho de barreira, isto é, o controle do
5 ingresso e/ou do egresso de gás. Para conservar o sabor da bebida e para aumentar desse modo a vida útil do produto, é essencial que a mistura de gás no recipiente permaneça sem alteração por um tempo tão longo quanto possível após o processo de enchimento. Métodos diferentes estão sendo
10 utilizados hoje em dia para realçar as propriedades de barreira das paredes do recipiente, incluindo métodos passivos (abordagem de multicamada com co-extrusão, aplicações de revestimentos, nanotecnologia) e métodos ativos (incorporação de um depurador de oxigênio), e as combinações
15 dos mesmos. Todos esses métodos aumentam significativamente o custo da propriedade.

Com respeito às propriedades mecânicas, os artigos comerciais em geral feitos de poliésteres e mais especificamente de PET dependem principalmente de algum grau
20 de orientação induzido durante os processos de fabricação para realçar as propriedades mecânicas.

O grau de orientação molecular e as propriedades físicas do artigo orientado resultante são regidos pela taxa de deformação aplicada durante o processo, pela relação entre
25 tensões mínima e máxima, pelo peso molecular da resina e pela temperatura na qual a orientação ocorre. A orientação biaxial durante a moldagem a sopro com estiramento, ao transformar uma pré-forma em um recipiente, leva à cristalização induzida da deformação. Isto por sua vez melhora a resistência
30 mecânica e as propriedades de barreira. A quantidade de cristalinidade alcançada e a forma de cristal dependem da taxa de deformação e da temperatura de estiramento. Os métodos de produção do estado da técnica são otimizados para

realçar a resistência mecânica ao estirar a pré-forma amorfa até uma resistência máxima dentro dos limites das características materiais. As quantidades de relações entre tensões mínima e máxima aplicadas médias típicas atingem até 5 4,5 na direção circunferencial e até 3,2 na direção axial. Exceder esses limites e incorporar faixas de relações entre tensões mínima e máxima muito altas leva à criação de microvácuos e de falhas prematuras do recipiente.

Um problema em particular ocorre quando a moldagem 10 a sopro permanece gerando resistência mecânica intensificada no acabamento do gargalo e na parte inferior do recipiente à luz das respectivamente insignificantes baixas relações entre tensões mínima e máxima nessas áreas específicas.

Especialmente no caso de recipientes que serão 15 cheios com refrigerantes carbonatados, esta redução local na resistência leva a uma deformação mais grave do recipiente e conseqüentemente a uma redução do dióxido de carbono dissolvido no refrigerante e a uma vida útil diminuída. Para aliviar a debilidade inerente dessas áreas em particular, é 20 adotado um recurso para que as pré-formas exibam espessuras de parede significativamente mais altas no acabamento do gargalo e na área inferior.

Outro método amplamente utilizado para tirar proveito de uma cristalinidade induzida e para estendê-la a 25 áreas menos orientadas é o processo denominado consolidação a quente, em que a transformação da pré-forma amorfa em recipiente cristalino é pré-formada a alta temperatura por tempos de ciclo de exposição muito prolongados.

Uma limitação em particular que os métodos de 30 produção do estado da técnica experimentam origina-se do pré-aquecimento anterior à moldagem a sopro com estiramento do recipiente e mais especificamente ao histórico de calor a que os recipientes consolidados a quente ficam sujeitos.

No processo de consolidação a quente, a pré-forma e o recipiente resultante são expostos a temperaturas significativamente mais altas, e este é o caso das chamadas garrafas com estiramento a frio, tais como, por exemplo, aquelas utilizadas para água e refrigerantes carbonatados. Uma temperatura de reaquecimento da pré-forma típica para um recipiente com consolidação a quente corresponde a 130°C versus 90-100°C para os recipientes com estiramento a frio.

Em seguida, a pré-forma é soprada com estiramento em um molde de sopro de recipiente aquecido onde somente a parede interna do recipiente é resfriada a ar.

As temperaturas do molde de recipiente na consolidação a quente típicas ficam compreendidas na faixa de 160°C. Por outro lado, um recipiente com estiramento a frio é soprado em um molde mantido em torno de 20°C.

Este tratamento térmico destrói a maior parte da orientação induzida de estiramento porque os processos de relaxamento têm um bom tempo para se desenvolver. Conseqüentemente, o recipiente com consolidação a quente resultante perde uma quantidade substancial de resistência mecânica. A resistência mecânica final alcançada na garrafa com a consolidação a quente é obtida predominantemente pela cristalização adicional através do tratamento térmico prolongado. De maneira geral, a resistência do recipiente com consolidação a quente resultante é mais baixa do que aquela de um recipiente com estiramento a frio típico.

Portanto, os recipientes com consolidação a quente requerem uma demanda maior de material, tempos de ciclo de processo mais longos e a aplicação de mais energia em comparação com os recipientes com estiramento a frio.

A partir do acima exposto, fica claro que seria desejável a obtenção de um método de fabricação de uma pré-forma feita de polímeros cristalizáveis para um recipiente

que tem um acabamento do gargalo que resista à deformação, particularmente a temperaturas elevadas, caracterizado por ser produzido dentro do quadro de tempo de processamento padrão e/ou das extensões limitadas do mesmo.

5 Fica igualmente claro que seria desejável a obtenção de um método de fabricação de uma pré-forma feita de polímeros cristalizáveis para um recipiente que apresente, nas espessuras de parede otimizadas, propriedades de desempenho final iguais ou superiores que incluem, entre
10 outras, resistência a permeação de gás e resistência mecânica.

De acordo com uma primeira realização da presente invenção, a presente invenção refere-se a um método para confeccionar um artigo em geral de polímeros cristalizáveis,
15 ou mais especificamente uma pré-forma e um recipiente moldado a sopro com estiramento resultante que apresente características de desempenho finais iguais ou superiores. O dito método inclui modificações no sistema de galga quente, produzindo desse modo novas estruturas no nível da pré-forma
20 e/ou do recipiente.

Uma outra realização da presente invenção apresenta um método e um aparelho para fabricação eficaz em termos de custo de tais artigos em geral, especificamente pré-formas moldadas por injeção e recipientes moldados a sopro com
25 estiramento.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve um método para a produção de pré-formas e recipientes feitos de polímeros cristalizáveis, em particular do tipo utilizado para
30 recipientes moldados a sopro com estiramento, e mais particularmente de pré-formas e recipientes com espessura de parede otimizada, com características de desempenho geral superiores, incluindo a resistência à deformação térmica

realçada no corpo e especialmente no acabamento do gargalo, a resistência à permeabilidade de gás e a resistência mecânica.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Na descrição, as seguintes definições foram
5 aplicadas:

- "polímero cristalizável" significa um polímero que exhibe tanto regiões amorfas como cristalinas quando resfriado a um estado de equilíbrio abaixo do ponto de fusão.

- "cristalinidade" significa a fração de volume do
10 polímero cristalizável que é compactada no estado cristalino. Esta fração de volume é calculada como $P - P_a / P_c P_a$ onde P é a densidade do material testado; P_a é a densidade do material amorfo puro (por exemplo, PET: 1,333 g/cm³); e P_c é a densidade do material cristalino puro (por exemplo, PET:
15 1,455 g/cm³).

- "estrutura pré-estratificada" significa a sequência regular ou irregular de variações no pré-alinhamento/orientação molecular e/ou da cristalinidade entre posições diferentes da seção transversal da pré-forma. A
20 "estrutura estratificada" significa a sequência regular ou irregular de variações no pré-alinhamento/orientação molecular e da cristalinidade entre posições diferentes da seção transversal do recipiente.

Conforme indicado imediatamente acima, embora uma
25 pré-forma com nível reduzido de cristalinidade seja a preferida para a moldagem a sopro com estiramento, um recipiente que tem um grau mais alto de cristalinidade é o preferido pelas suas características de desempenho finais realçadas gerais, incluindo uma melhor estabilidade térmica
30 no caso de exposição a temperaturas elevadas durante seu enchimento ou ciclo de uso, resistência a permeação de gás aumentada e resistência mecânica mais alta.

A menos que precauções especiais sejam tomadas

durante o processo de moldagem por injeção (por exemplo, técnicas de resfriamento brusco), os artigos moldados por injeção em geral, especificamente as pré-formas fabricadas de polímeros cristalizáveis, são compostos de regiões
5 cristalinas, onde as moléculas são compactadas regularmente e de modo denso com interações entre cadeias de curto alcance fortes que as mantêm unidas, e de regiões não cristalinas ou amorfas, onde a compactação molecular é irregular e menos densa e/ou regular até certo grau, mas menos densa do que a
10 fração amorfa irregular.

Nas regiões cristalinas, a deformação (por exemplo, o estiramento pela moldagem a sopro com estiramento) é muito mais difícil de obter devido ao forte mecanismo de travamento entre cadeias moleculares de curto alcance mencionado.
15 Consequentemente, o aumento da proporção de regiões cristalinas, isto é, o aumento na cristalinidade, resulta em potencialidades de sopro com estiramento reduzidos.

A fim de facilitar o processo de moldagem a sopro com estiramento, que transforma a pré-forma predominantemente
20 amorfa através da etapa intermediária de orientação de cadeias amorfas em um recipiente tridimensional cristalino mais forte, há, portanto, uma prática no estado da técnica de resfriar bruscamente a fusão do polímero na cavidade de injeção para impedir a cristalização na pré-forma. Uma vez
25 que o acabamento do gargalo também é resfriado bruscamente, há um vácuo de cristalinidade na parte do corpo. No entanto, ao contrário da parte do corpo, o acabamento do gargalo, que é apertado e recebe aquecimento e estiramento reduzidos, não pode cristalizar durante a etapa de moldagem a sopro com
30 estiramento.

O resultado final do estado do processo da técnica é, portanto, um recipiente com corpo cristalino orientado e um acabamento do gargalo amorfo pouco ou então não orientado,

que causa os problemas de amolecimento do gargalo e os contornos atualmente utilizados, tal como descrito acima.

Os princípios físicos dominantes essenciais são tais como a seguir:

5 Quando uma massa em fusão de polímero de um polímero cristalizável é resfriada rapidamente, isto é, resfriada bruscamente, o material é vitrificado antes que o início da cristalização possa ocorrer. O processo de vitrificação resulta em uma restrição drástica da mobilidade
10 segmental macromolecular, em outras palavras, as macromoléculas vitrificadas não podem mais se arranjar de modo eficiente para iniciar a formação dos cristalitos. O processo de vitrificação também bloqueia qualquer pré-alinhamento/orientação das macromoléculas que podem estar
15 presentes na fusão do polímero no momento do resfriamento brusco. O material vitrificado é, portanto, de natureza amorfa.

Quando o material amorfo vitrificado é aquecido na preparação para o processo de moldagem a sopro com
20 estiramento, o pré-alinhamento/orientação bloqueados são liberados assim que a temperatura de vitrificação é alcançada. Uma vez que o ciclo de aquecimento é muito lento em uma faixa de tempo molecular, os processos de relaxamento podem se tornar ativos e a anisotropia que pode ter sido
25 bloqueada durante a vitrificação anterior à fusão do polímero pode desaparecer outra vez, deixando o material com uma maior extensão de natureza isotrópica.

Em seguida, o material aquecido é estirado biaxialmente no processo de moldagem a sopro com estiramento.
30 Dependendo da temperatura em que a moldagem a sopro com estiramento ocorre, o início e a taxa de cristalização induzida podem variar. O período de tempo em que a pré-forma é estirada em um recipiente, no entanto, é suficientemente

longo em um nível de tempo de faixa molecular para garantir a cristalização, tal como pode ser apreciado pelos elementos versados na técnica. Além disso, é sabido pelos elementos versados na técnica que a taxa de cristalização induzida pelo processo de estiramento é muito mais elevada do que qualquer taxa de cristalização alcançada utilizando somente o parâmetro da temperatura.

Traduzindo o acima exposto para a prática do estado da técnica de fabricar recipientes pelo processo de moldagem a sopro com estiramento e injeção, tornou-se claro por que o acabamento do gargalo exibe menos estabilidade térmica do que a parte do corpo do recipiente no fim da operação de estiramento:

A parte do corpo foi resfriada bruscamente para um estado amorfo durante o processo de moldagem por injeção, e foi aquecida e moldada a sopro com estiramento tornando-se desse modo de natureza cristalina, tal como desejado.

O acabamento do gargalo foi resfriado bruscamente para um estado amorfo durante o processo de moldagem por injeção, deixado para esfriar sem ser estirado antes e respectivamente durante o processo de moldagem a sopro com estiramento, permanecendo, portanto de natureza amorfa e isenta de qualquer aumento na cristalinidade.

A fim de aumentar a estabilidade térmica do acabamento do gargalo, ele precisa ser de natureza cristalina. As modificações e adições ao processo de fabricação foram propostas tal como descrito anteriormente. Todas elas são lentas e desse modo acrescentam um tempo valioso e caro ao processo de fabricação. A razão para isso pode ser vista no segundo fenômeno físico mencionado: a diferença na taxa de cristalização entre a cristalização induzida por calor e a cristalização induzida mecanicamente, seja pelo cisalhamento, fluxo, tensão de estiramento ou algo

do gênero.

De acordo com a presente invenção, foi surpreendentemente descoberto que o efeito de pré-alinhamento/orientação induzidos das macromoléculas na fusão do polímero pode ser sinérgico com o efeito da cristalinidade, de uma maneira acelerada. Com o uso de ambos os efeitos, os artigos em geral, ou mais especificamente as pré-formas e os artigos moldados a sopro com estiramento, especificamente os recipientes dos mesmos podem agora ser obtidos, apresentando propriedades superiores que nunca foram alcançadas pelos métodos convencionais descritos na técnica anterior.

De acordo com a presente invenção, tanto a cristalinidade quanto o pré-alinhamento/orientação das macromoléculas na fusão de polímero regem as propriedades dos artigos em geral, especificamente das pré-formas e dos artigos moldados a sopro com estiramento, especificamente recipientes, feitos de polímeros cristalizáveis.

A presente invenção combina o efeito de pré-alinhamento/orientação das macromoléculas na fusão de polímero com o efeito bem conhecido da cristalinidade a fim de obter um realce no desempenho sinérgico do artigo em geral, mais particularmente na pré-forma e/ou no recipiente.

Por meio da fricção local controlada/cisalhamento através da introdução de modificações dentro do sistema de galga a quente, a combinação sinérgica subjacente à presente invenção permite inserir gradientes de orientação e desse modo a estratificação sobre a seção de parede dos artigos feitos de polímeros cristalizáveis, incluindo a pré-forma e recipiente a sopro com estiramento resultante.

O mecanismo de fricção local controlada/cisalhamento e a combinação sinérgica/cumulativa de pré-alinhamento/orientação e cristalização do

polímero cristalizável permitem por sua vez a criação de uma estrutura pré-estratificada para os produtos finais fabricados, como as pré-formas e os recipientes, produzindo artigos finais que têm uma resistência térmica elevada, uma
5 resistência à permeação de gás e uma resistência mecânica.

Ao criar os ditos gradientes de orientação e as estruturas pré-estratificadas, artigos tais como as pré-formas podem ser feitos de modo a resultar em características de desempenho final iguais ou superiores dos recipientes
10 fabricados a partir dos mesmos na espessura de parede otimizada e/ou para manter as dimensões necessárias no acabamento do gargalo e/ou na parte do corpo quando o recipiente final fica sujeito a temperaturas elevadas durante seu enchimento ou ciclo de uso.

Ao controlar a fricção local/cisalhamento e o pré-alinhamento/orientação resultantes das macromoléculas do polímero cristalizável dentro do processo de injeção, os mecanismos, as posições e as taxas de movimento das moléculas dos mesmos são regulados tanto na matriz de fusão de polímero
20 como na matriz de parede final dos artigos fabricados, tal como na pré-forma e no artigo moldado a sopro com estiramento da mesma.

Praticamente, no método de acordo com a presente invenção, a quantidade de pré-alinhamento/orientação das macromoléculas de polímero cristalizável na fusão de polímero e a orientação molecular resultante e os gradientes de orientação obtidos no artigo em geral são regulados principalmente dentro do sistema de galga quente. A natureza - semicristalina ou amorfa - e a distribuição dessa natureza
25 pelas regiões selecionadas do artigo em geral, especificamente da pré-forma, após o processo de moldagem por injeção são reguladas principalmente dentro da cavidade da pré-forma do processo de injeção.
30

Tal como indicado acima e de acordo com a presente invenção, o pré-alinhamento/orientação das macromoléculas são induzidos pelo controle da fricção local /cisalhamento dentro do processo de injeção.

5 De maneira geral, para alinhar as macromoléculas que facilitam a criação dos gradientes de orientação desejados e das estruturas pré-estratificadas no artigo em geral, especificamente na pré-forma, as macromoléculas na fusão do polímero são orientadas na galga quente do sistema
10 de injeção ao controlar a fricção/cisalhamento localmente aplicados. Isto pode, entre outras coisas, ser obtido ao passar o polímero fundido através de modificações de galga quente internas especialmente projetadas tais como perfilamento da barra condutora e/ou a agulha ou colocando
15 inserções dentro do sistema de galga quente. Caso necessário, isso pode ser combinado com a alta pressão de injeção ou com os ciclos de compressão e de descompressão repetitivos.

Em contraste com a galga quente dos processos de moldagem por injeção do estado da técnica, com o que essas
20 galgas quentes são tipicamente projetadas para evitar fricção/cisalhamento quando o polímero flui através da galga quente, a presente invenção utiliza o controle de fricção localmente aplicada/cisalhamento na dita galga quente como meio de inserir o pré-alinhamento/orientação preferidos das
25 macromoléculas. A fricção/cisalhamento adicionais também podem ser induzidos na entrada da cavidade da pré-forma.

O princípio básico por trás dessa característica é o fato de que o trajeto de fluxo ou o canal de fluxo, através dos quais os materiais selecionados fluirão, estão sendo
30 modificados de um ponto de vista de seção transversal e em relação a seu comprimento. A construção de galga quente é modificada de maneira a forçar a fusão do polímero no pré-alinhamento/orientação.

As variações das ditas modificações da construção de galga quente incluem configurações de galga quente que podem ser obtidas ao aplicar algum dos seguintes ajustes não exaustivos ou não limitativos, utilizados sozinhos ou em
5 combinação:

i) alteração do diâmetro do canal de fluxo,

ii) introdução das limitações de Venturi para o fluxo de fusão, seguidas por canais de comprimento definido para produzir expansões subsequentes do fluxo,

10 iii) variação apropriada das ditas limitações ou expansões.

Praticamente, sem ser limitativo ou exaustivo, isto pode ser realizado ao perfilar a agulha e/ou o invólucro exterior da galga quente (barra condutora) e/ou ao introduzir
15 inserções (por exemplo, configurações geométricas selecionadas de um ou mais dentre tubos concêntricos, rodas estreladas ou zonas que apresentam variações no diâmetro), em posições selecionadas na galga quente.

A fricção/cisalhamento adicionais na entrada da
20 cavidade da pré-forma podem ser obtidos ao reduzir o furo do orifício dentro da galga quente.

Os canais de fluxo finais obtidos na galga quente podem ter projetos muito diversos e podem ser simétricos ou não simétricos, tal como necessário para obter a configuração
25 estratificada final desejada do recipiente.

Sem desejar ficar limitado por qualquer teoria, os fenômenos físicos e químicos que formam a base para a invenção serão descritos agora:

É de conhecimento comum que o resfriamento brusco
30 das fusões de polímero isotrópico leva à vitrificação das macromoléculas a uma determinada temperatura, característica desse polímero em particular, a então chamada temperatura de transição vítrea. Abaixo da temperatura de transição vítrea,

a mobilidade segmental macromolecular é drasticamente reduzida, porque as macromoléculas ficam "congeladas". Acima da temperatura de transição vítrea, a mobilidade segmental macromolecular aumenta regularmente com o aumento da temperatura. À medida que a quantidade de mobilidade segmental macromolecular aumenta, a randomização da matriz, conhecida como relaxamento, torna-se mais e mais predominante, levando finalmente a uma fusão isotrópica.

É sabido pelos elementos versados na técnica que as fusões de polímero anisotrópico, isto é, pré-alinhadas/orientadas, comportam-se de modo um pouco diferente quando do resfriamento brusco/resfriamento. Dependendo do grau de pré-alinhamento/orientação, o processo de vitrificação ocorre a temperaturas que excedem a temperatura de transição vítrea característica do polímero e a vitrificação leva a uma estrutura amorfa mais densa.

Portanto, quando uma fusão de polímero que apresenta graus diferentes de pré-alinhamento/orientação, tal como uma fusão de polímero estratificada, é resfriada bruscamente, as partes que exibem um grau mais alto de pré-alinhamento/orientação irão vitrificar primeiro, isto é, a uma temperatura mais alta, ao passo que aquelas partes que não exibem nenhum pré-alinhamento/orientação vão vitrificar a uma temperatura de transição vítrea. As partes que apresentam graus intermediários de pré-alinhamento/orientação irão vitrificar a temperaturas intermediárias. O resultado é um vidro de polímero amorfo altamente anisotrópico, que apresenta regiões com compactação molecular que varia de inteiramente aleatória, isto é, irregular, a estruturada, isto é, pré-alinhada/orientada. Esses gradientes de orientação se traduzem em gradientes de densidade, com as regiões estruturadas apresentando uma densidade mais alta.

Quando do reaquecimento da matriz de polímero

vitricado refrigerado, o início da mobilidade segmental macromolecular vai ocorrer na ordem inversa, isto é, quanto mais baixo o grau de pré-alinhamento/orientação no estado vítreo, mais adiantado (isto é, a uma temperatura mais baixa) o início da mobilidade segmental macromolecular (a qual, tal como indicado anteriormente, leva a uma randomização em uma estrutura isotrópica, isto é, a um relaxamento), uma vez que a temperatura de transição vítrea é transposta no processo de aquecimento.

Com o acima exposto, fica claro que o pré-alinhamento/orientação congelados dentro do estado vítreo durante o primeiro processo de resfriamento brusco fica mantido após o aquecimento de tal matriz de polímero acima de sua temperatura de transição vítrea. Dependendo da temperatura final alcançada no ciclo de aquecimento, algumas regiões na matriz de polímero irão permanecer vitrificadas, ou seja, aquelas com graus crescentes de pré-alinhamento/orientação que vitrificaram a temperaturas que excedem essa alcançada no ciclo de aquecimento.

Desse modo, esses fenômenos permitem manter a duração do processo de injeção na pré-forma de estrutura pre-estratificada induzida durante o pré-aquecimento, antes da moldagem a sopro com estiramento, e então transformar a estrutura amorfa estratificada em uma estrutura cristalina estratificada no processo de moldagem a sopro com estiramento.

As variações na taxa de resfriamento/resfriamento brusco na cavidade da injeção permitem aperfeiçoar a natureza - amorfa ou semicristalina - da fusão de polímero vitricado.

Uma vez que o resfriamento brusco rápido bloqueia o pré-alinhamento/orientação no estado vitricado, as taxas reduzidas de resfriamento/resfriamento brusco permitem que

uma concorrência seja progressivamente desenvolvida entre os processos de vitrificação e de cristalização.

Embora seja sabido pelos elementos versados na técnica que o pré-alinhamento/orientação aceleram
5 dramaticamente a taxa da cristalização com respeito à cristalização induzida por calor, diferenças relativamente pequenas na taxa de refrigeração podem causar diferenças significativas na natureza da matriz de polímero resfriado.

Ao contrário das etapas de aquecimento adicionais
10 utilizadas no processamento do estado da técnica atual, tal como descrito anteriormente, a cristalização da fração de polímero fortemente pré-alinhada/orientada na estrutura pre-estratificada ocorre em uma faixa de tempo muito menor e bem dentro do quadro de tempo típico para tempos de ciclo da
15 injeção da pré-forma do estado da técnica e/ou extensões limitadas do mesmo.

Os fenômenos acima permitem a introdução da sequência regular ou irregular de variações no pré-alinhamento/orientação molecular (ver figuras 10A e 10B) e/ou
20 na cristalinidade entre as posições diferentes da seção transversal da pré-forma.

O ajuste apropriado da taxa de resfriamento/resfriamento brusco na cavidade de injeção (isto é, tempo e posição ideais) facilitará a fabricação no
25 processo de moldagem por injeção em uma pré-forma que tenha uma estrutura pré-estratificada substancial. Tal pré-forma será transformada em um recipiente cristalino durante um único processo de moldagem a sopro com estiramento sem nenhuma necessidade de aquecimento adicional ou etapas de
30 processamento para o estiramento do acabamento do gargalo.

Os fenômenos acima permitem igualmente a introdução da sequência regular ou irregular de variações no pré-alinhamento/orientação molecular e na cristalinidade entre as

posições diferentes da seção transversal do recipiente.

O ajuste apropriado da taxa de resfriamento/resfriamento brusco na cavidade de injeção (isto é, tempo e posição ideais) facilitará a fabricação no processo de moldagem por injeção em um recipiente que tenha uma estrutura estratificada substancial na parte do corpo. Tal recipiente não precisará de aquecimento adicional ou de etapas de processamento para o estiramento do acabamento do gargalo.

Os níveis diferentes de resfriamento são mantidos de preferência pelo isolamento térmico das regiões que requerem taxas de resfriamento mais baixas. Este isolamento térmico pode ser realizado, por exemplo, utilizando uma combinação de materiais de baixa e alta condução térmica como inserções.

Os processos de acordo com a presente invenção preferivelmente completam a confecção de uma pré-forma dentro dos ciclos de tempo preferidos e/ou extensões limitadas do mesmo para pré-formas de PET padrão de tamanho, projeto e peso similares pelos métodos padrão utilizados atualmente na produção de pré-forma. Os ditos processos são viabilizados por desenhos ferramentais e técnicas de processo para permitir a geração simultânea de gradientes de orientação e graus diferentes de cristalinidade em posições particulares na pré-forma.

A refrigeração do molde nas regiões da pré-forma para as quais é preferível que o material seja geralmente amorfo ou semicristalino é realizada por fluido resfriado que circula através de regiões selecionadas da cavidade do molde e do núcleo.

Tendo em mente a consideração sobre o mecanismo da invenção aqui descrito, deve ser prontamente compreendido que as condições do processo de injeção podem ser otimizadas a

uma faixa bem especificada a fim de confeccionar os artigos em geral, mais particularmente as pré-formas e os recipientes moldados a sopro com estiramento resultantes da presente invenção.

5 A presente invenção pode ser aplicada a vários polímeros cristalizáveis para fabricar artigos em geral, especificamente pré-formas e recipientes através de processos que incluem a moldagem a sopro com estiramento e injeção.

10 A pré-forma e o recipiente podem ser produzidos unicamente de PET ou de um outro polímero cristalizável, de preferência, mas não exclusivamente, de um poliéster aromático ou alifático, de uma mistura de poliésteres aromáticos ou alifáticos, de um copolímero de poliéster aromático ou alifático ou de qualquer combinação dos mesmos.

15 Os exemplos preferidos incluem o tereftalato de polietileno (PET), o naftalato de polietileno (PEN), o tereftalato de politrimetileno (PTT), o naftalato de politrimetileno (PTN), o ácido poliláctico (PLLA) e os copolímeros e as misturas dos mesmos.

20 As pré-formas produzidas com polímeros cristalizáveis são preferivelmente de monocamada, isto é, compreendem uma única camada de um material de base, ou podem ser de multicamadas, incluindo, mas sem ser a elas limitadas, as que compreendem uma combinação de um material de base e de
25 um material de barreira. O material em cada uma dessas camadas pode ser um único tipo de polímero cristalizável ou pode ser uma mistura de polímeros cristalizáveis.

30 De acordo com a presente invenção, também foi descoberto que o pré-alinhamento/orientação das macromoléculas amorfas pode ser ainda influenciado positivamente pela utilização de um polímero cristalizável com um peso molecular mais alto, pois uma vez que a orientação foi obtida, as macromoléculas pré-alinhadas de um

polímero cristalizável com um peso molecular mais alto exibem uma resistência mais alta ao relaxamento, mantendo com isso a orientação por um período de tempo mais longo.

Fica claro que um método de acordo com a presente invenção pode apresentar vantagens convincentes em comparação com os métodos da técnica anterior. Em específico para os artigos em geral, ou mais particularmente nas pré-formas e recipientes feitos de polímeros cristalizáveis por processos de fabricação que incluem a moldagem a sopro por estiramento e injeção, através da realização da estratificação no corpo e no acabamento do gargalo durante a etapa de moldagem por injeção, os benefícios finais desejados podem ser obtidos incluindo, entre outros, variações dimensionais minimizadas no acabamento do gargalo sob temperaturas elevadas devido à média mais alta no nível de cristalinidade alcançado no acabamento do gargalo, numa resistência a permeação de gás igual, ou melhor, e na resistência mecânica mais alta.

Além disso, pelo processo da presente invenção, as etapas da técnica anterior de exposição a elementos de aquecimento térmico, cristalização de partes selecionadas, utilização de materiais com alta temperatura de transição vítrea em combinação com processos mais complexos de moldagem por injeção e/ou com processos que incluem cristalização térmica pós-molde podem ser eliminadas, e a fabricação dos ditos pré-formas e recipientes ocorre dentro do quadro de tempo de fabricação padrão usual e/ou das extensões limitadas dos mesmos.

Em particular para artigos em geral feitos por processos que incluem operações de moldagem a sopro com estiramento e/ou injeção, e mais particularmente para as pré-formas e os recipientes feitos de polímeros cristalizáveis, a presente invenção pode levar a uma redução adicional da espessura de parede do artigo, dada a resistência mecânica

aumentada obtida com a criação da estratificação na parede do artigo. Por sua vez, a redução da espessura de parede pode criar um aumento substancial na saída operacional do processo de moldagem a sopro com estiramento e/ou injeção. Esses 5 benefícios combinados permitem uma redução extra do custo total de propriedade dos artigos produzidos em geral, especificamente das pré-formas e dos recipientes feitos de polímeros cristalizáveis.

A resistência mecânica aumentada do recipiente 10 finalmente soprado também permite a absorção do vácuo quando do resfriamento do líquido, o que permite produzir recipientes que têm um projeto e uma geometria mais simples, comparados aos recipientes convencionais, que têm painéis de vácuo e/ou outras características especialmente projetadas na 15 geometria da garrafa, o que permite a absorção do vácuo.

As vantagens acima tornam os artigos da presente invenção muito apropriados para aplicações altamente especializadas, incluindo aplicações de enchimento a quente e diversas aplicações de bebidas carbonatadas e/ou não 20 carbonatadas.

EXEMPLOS

1. Sistema de injeção (Figura 1)

a. Uma categoria de polímero cristalizável comercialmente disponível, sendo o PET, é considerado dentro 25 de uma faixa clássica IV de 0,78 - 0,82, como referência o M&G Cobiter 80.

b. O material de polímero referenciado em 1a é convertido em uma máquina de injeção clássica, como o tipo Huskey, operada com ajustes de máquina típicos:

30	. tambor de extrusão	270 - 290°C
	. bocal	270 - 290°C
	. distribuidor	275 - 295°C
	. portas	280 - 300°C

. água para resfriamento do molde 10- 15°C

. tempo de ciclo 10 - 60 s

c. A posição 1b é repetida com uma categoria de polímero cristalizável comercialmente disponível, sendo o
5 PET, com uma faixa aumentada IV de 0,82 - 0,86, como referência o M&G Cleartuf Max.

d. A posição 1b é repetida com uma categoria de copolímero cristalizável comercialmente disponível, sendo o
10 PET, com uma faixa clássica IV de 0,78 - 0,82, como referência o M&G Cleartuf 8006.

2. Sistema de galga quente

a. As posições 1a a 1d são executadas através da configuração de galga quente clássica para a produção de pré-forma injetada.

15 b. As posições 1a até 1d são repetidas com a incorporação de modificações de galga quente específicas tal como referenciado nas figuras 2 a 9.

3. Pré-forma com injeção

20 a. As posições descritas em 1 e 2 são executadas com o uso de uma pré-forma disponível na indústria apropriada para uma garrafa moldada a sopro com estiramento e injeção com um tamanho de volume selecionado.

b. A posição 3a é repetida, mas com o uso de uma pré-forma disponível na indústria apropriada para uma garrafa
25 moldada a sopro com estiramento e injeção, a pré-forma tem uma relação entre tensões mínima e máxima axial reduzida para o tamanho de volume selecionado.

c. A posição 3a é repetida com molde de pré-forma adaptado a temperaturas entre 8 e 60°C para o acabamento do
30 gargalo e/ou a área do corpo.

d. A posição 3b é repetida com molde de pré-forma adaptado a temperaturas entre 8 e 60°C para o acabamento do gargalo e/ou a área do corpo.

4. Processo de reaquecimento de pré-forma

a. As pré-formas obtidas das posições 3a a 3d são reaquecidas em uma máquina de moldagem a sopro convencional, tal como a Sidel, operada com uma faixa de temperatura de reaquecimento de pré-forma de 90 a 95°C.

b. As pré-formas obtidas das posições 3a a 3d são reaquecidas em uma máquina de moldagem a sopro convencional, tal como a Sidel, operada com uma faixa de temperatura de reaquecimento de pré-forma de 100 a 110°C.

c. As pré-formas obtidas das posições 3a a 3d são reaquecidas em uma máquina de moldagem a sopro convencional, tal como a Sidel, operada com uma faixa de temperatura de reaquecimento de pré-forma de 120 a 130°C.

5. Processo de moldagem a sopro

a. As pré-formas obtidas das posições 4a até 4c são sopradas em um molde a sopro convencional apropriado para uma garrafa moldada a sopro por estiramento e injeção de tamanho selecionado operada com uma temperatura do molde de 23°C.

b. As pré-formas obtidas das posições 4a até 4c são sopradas em um molde a sopro convencional apropriado para uma garrafa moldada a sopro por estiramento e injeção de tamanho selecionado operada com uma temperatura do molde de 80°C.

c. As pré-formas obtidas das posições 4a até 4c são sopradas em um molde a sopro com consolidação a quente convencional apropriado para uma garrafa moldada a sopro por estiramento e injeção de tamanho selecionado operada com uma temperatura do molde de 160°C.

O exemplo acima demonstra os benefícios como estabelecidos na descrição com respeito às propriedades funcionais finais, incluindo melhorias na resistência mecânica, no desempenho de barreira, na estabilidade dimensional e na espessura de parede otimizada de aproximadamente 0,2 mm do recipiente soprado com estiramento

resultante na saída do processamento com moldagem a sopro e injeção geral. Os recipientes resultantes são utilizados idealmente para aplicações com enchimento a quente (com porcentagem de contração menor do que aproximadamente 4%) e para diversas aplicações com bebida carbonatada e/ou não carbonatada.

No relatório descritivo e nas figuras somente as realizações típicas foram apresentadas. Os termos específicos foram utilizados em um sentido genérico e descritivo e isso não foi feito com a finalidade de limitação. Como fica claro aos elementos versados na técnica, deve ser compreendido que a presente invenção não deve ser impropriamente limitada ao exemplo ilustrativo tal como apresentado acima.

O âmbito da invenção é determinado pelas reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO DE MOLDAGEM POR SOPRO DE INJEÇÃO PARA PRODUZIR UM RECIPIENTE, o qual compreende as etapas de injeção de um polímero cristalizável derretido em um molde de pré-forma através de um sistema de galga quente e estiramento 5 biaxial da pré-forma por meio de sopro, formando desse modo um recipiente, caracterizado pela etapa de injeção compreender a adição de fricção/cisalhamento localmente aplicado na galga quente, em que a dita adição compreende modificar seletivamente 10 o fluxo da massa em fusão do polímero a partir de um ponto de vista da seção transversal e em relação ao seu comprimento, em que a construção da galga quente é modificada de modo a forçar macromoléculas na fusão do polímero em diferentes graus de pré-alinhamento/orientação, induzindo assim na sequência 15 regular de variações no pré-alinhamento/orientação molecular entre posições diferentes da seção transversal da parede da pré-forma.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por induzir assim na sequência regular de 20 variações na cristalinidade entre posições diferentes da seção transversal da parede da pré-forma.

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por no sistema de galga quente a passagem de 25 fluxo da massa em fusão do polímero é modificado pela perfilação da agulha, dentro da barra condutora, ou as combinações das mesmas.

4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pela passagem de fluxo da massa em fusão do 30 polímero ser modificada pela colocação de inserções dentro do sistema de galga quente.

5. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por ajustar apropriadamente a taxa de refrigeração/resfriamento na cavidade de injeção, de modo a

influenciar a sequência regular de variações no pré-alinhamento/orientação molecular e de variações na cristalinidade entre posições diferentes da seção transversal da parede da pré-forma.

5 6. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo polímero cristalizável ser PET, PET de VI elevada ou PET modificado, ou uma combinação destes.

7. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por compreender adicionalmente a etapa de
10 provisão de copolímeros de poliamida, PGA, PEN, ou misturas destes.

8. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por compreender adicionalmente a etapa de
15 provisão de aditivos, tais como antioxidantes, absorventes de radiação UV, tinturas, corantes, agentes de nucleação, cargas, e as misturas destes.

9. PRÉ-FORMA APROPRIADA PARA A MOLDAGEM A SOPRO COMPOSTA DE POLÍMEROS CRISTALIZÁVEIS, conforme definido na reivindicação 1, caracterizada pela dita pré-forma também
20 compreender a sequência regular de variações no pré-alinhamento/orientação molecular entre posições diferentes da seção transversal da parede da pré-forma compreender adicionalmente a sequência regular de variações em
25 cristalinidade entre posições diferentes da seção transversal da parede da pré-forma.

10. PRÉ-FORMA, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo polímero cristalizável ser PET, PET de VI elevada ou PET modificado, ou uma combinação destes.

11. PRÉ-FORMA, de acordo com a reivindicação 10,
30 caracterizada por compreender adicionalmente copolímeros apropriados para modificar as características físicas do recipiente, tais como, poliamida, PGA, PEN, ou as misturas destes.

12. PRÉ-FORMA, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada por compreender adicionalmente aditivos, tais como antioxidantes, absorventes de radiação UV, tinturas, corantes, agentes de nucleação, cargas, e as misturas destes.

5 13. RECIPIENTE PRODUZIDO POR MEIO DE MOLDAGEM A SOPRO DE POLÍMEROS CRISTALIZÁVEIS, conforme definido na reivindicação 1, caracterizado pelo dito recipiente também compreender a sequência regular de variações no pré-alinhamento/orientação molecular e a sequência regular de variações na cristalinidade entre posições diferentes da seção transversal da parede do recipiente.

14. RECIPIENTE, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo polímero cristalizável ser PET, PET de VI elevada ou PET modificado, ou uma combinação destes.

15 15. RECIPIENTE, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por compreender adicionalmente copolímeros apropriados para modificar as características físicas do recipiente, tais como, poliamida, PGA, PEN, ou as misturas destes.

20 16. RECIPIENTE, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por compreender adicionalmente aditivos, tais como antioxidantes, absorventes de radiação UV, tinturas, corantes, agentes de nucleação, cargas, e as misturas destes.

25 17. RECIPIENTE, de acordo com a reivindicação 13, dito recipiente sendo utilizado em operações de enchimento a quente, caracterizado pela porcentagem de encolhimento do dito recipiente durante as ditas operações de enchimento a quente ser de menos de 4%.

30 18. RECIPIENTE, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 17, caracterizado por ter partes com espessura de parede de menos de 1 mm.

19. USO DE UM RECIPIENTE, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 13 a 17, caracterizado por

servir para a utilização em aplicações de enchimento a quente.

20. USO, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por servir para a utilização em aplicações de bebidas carbonatadas ou não-carbonatadas.

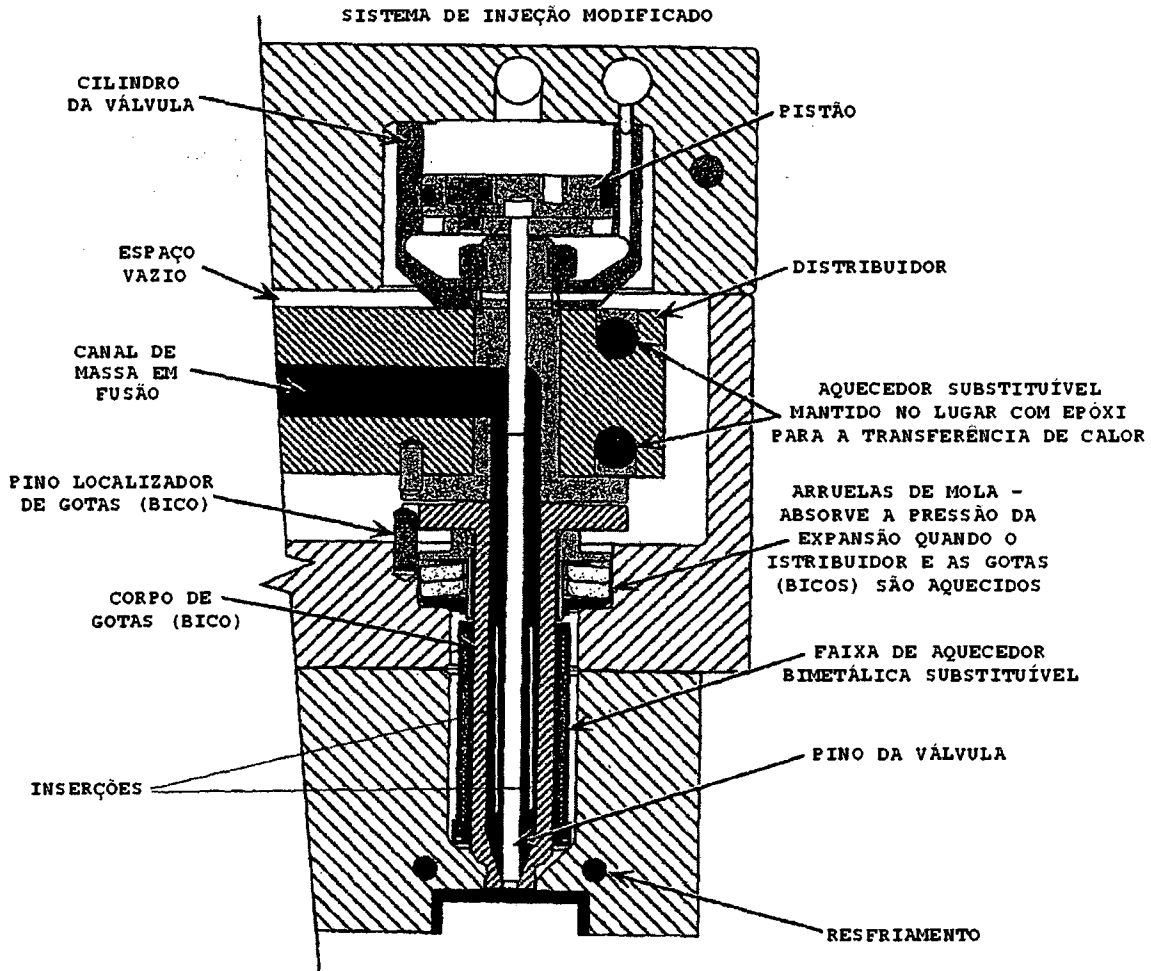


Fig. 1

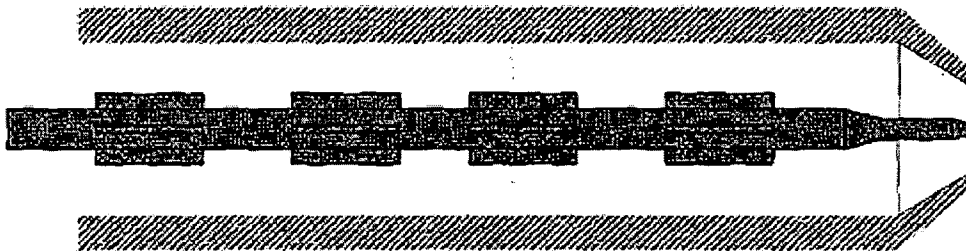


Fig. 2

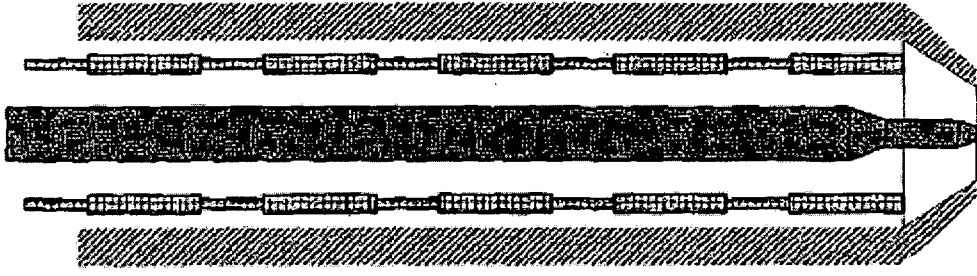


Fig. 3

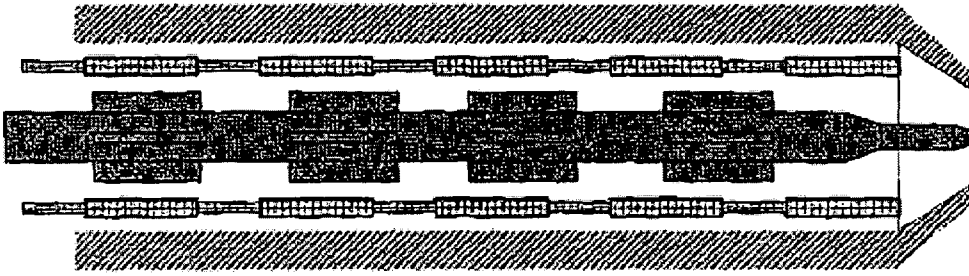


Fig. 4

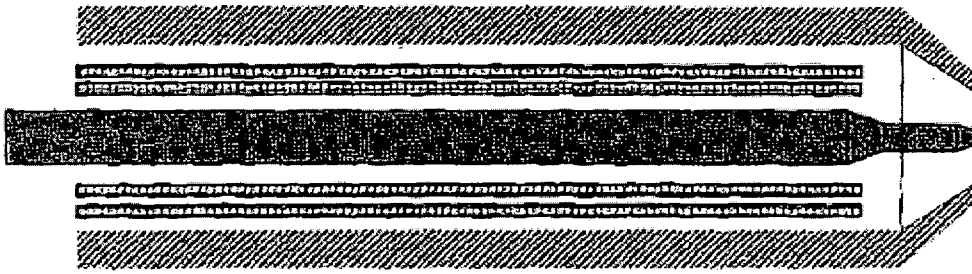


Fig. 5

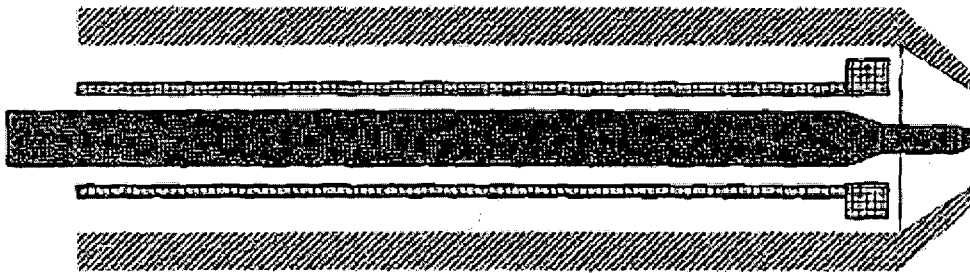


Fig. 6

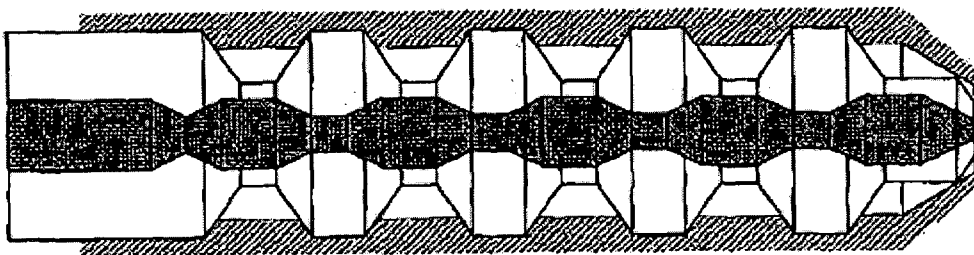


Fig. 7

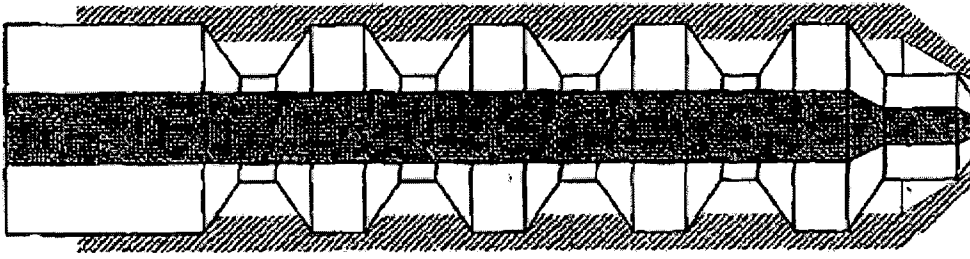


Fig. 8

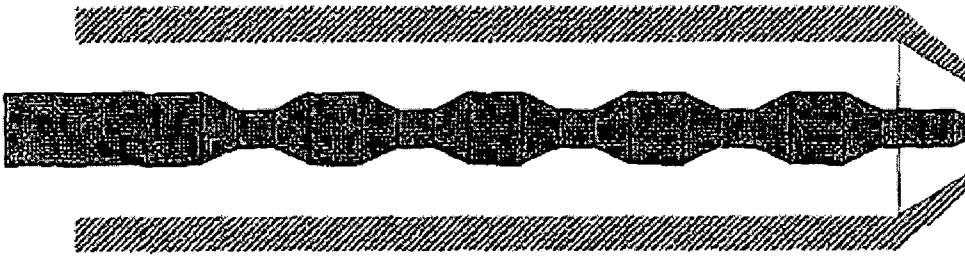


Fig. 9

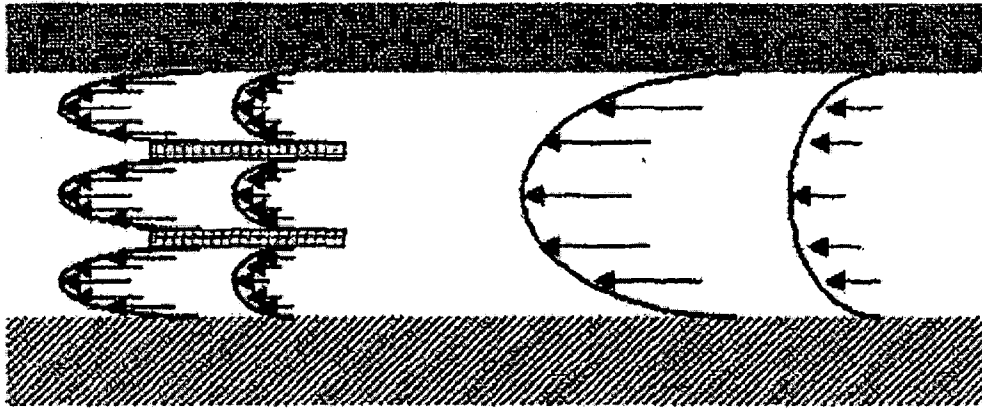


Fig. 10a

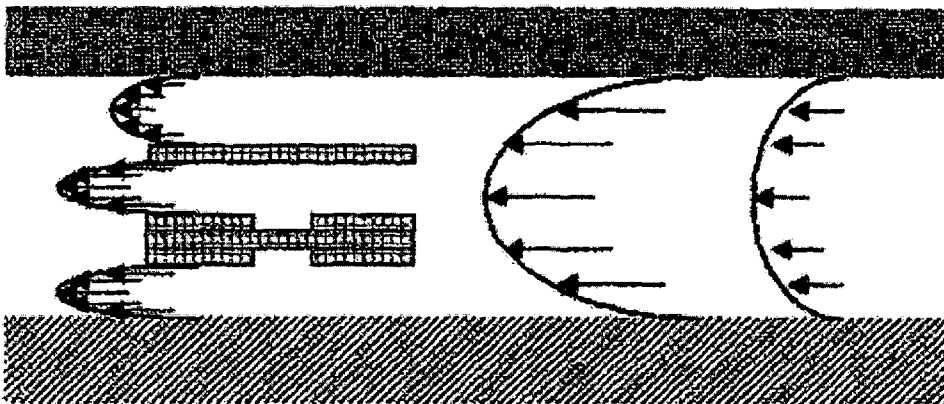


Fig. 10b