



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0613272-3 B1

(22) Data do Depósito: 16/05/2006

(45) Data de Concessão: 14/03/2017



(54) Título: PRÉ-FORMA PARA PRODUZIR UM RECIPIENTE RÍGIDO BIAXIALMENTE ESTIRADO, PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM RECIPIENTE E UTILIZAÇÃO DE UMA PRÉ-FORMA

(51) Int.Cl.: C08K 3/36; B65D 65/38

(30) Prioridade Unionista: 24/05/2005 EP 05011205.1

(73) Titular(es): AMCOR LIMITED

(72) Inventor(es): LAURENT DEGROOTE

"PRÉ-FORMA PARA PRODUZIR UM RECIPIENTE RÍGIDO BIAXIALMENTE ESTIRADO, PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM RECIPIENTE E UTILIZAÇÃO DE UMA PRÉ-FORMA"

Campo da invenção

[0001] A presente invenção respeita a uma composição à base de poliéster para produção de artigos de embalagem e, de modo preferencial, a artigos de embalagem moldados, tais como recipientes ou garrafas. A composição à base de poliéster, da invenção, compreende partículas de sílica. A invenção também respeita a artigos de embalagem e, em particular, a artigos de embalagem moldados, tais como recipientes ou garrafas, produzidos a partir de tal composição à base de poliéster. Em particular, os artigos de embalagem, da invenção, exibem elevada opacidade, especialmente para comprimentos de onda até 700nm e, mais particularmente, entre 400nm e 500nm, e/ou características mecânicas melhoradas, e/ou características térmicas melhoradas e/ou propriedades melhoradas de barreira aos gases.

Estado da técnica

[0002] As resinas de poliéster aromático e, em particular, o tereftalato de polietileno (PET) são amplamente utilizadas na indústria de embalagens, para produção de vários artigos de embalagem. A terminologia "artigo de embalagem" aqui usada refere-se a qualquer artigo que seja usado para armazenar qualquer produto ou material e, especialmente (mas não só), alimentos ou bebidas. Um artigo de embalagem pode ser, por exemplo, um recipiente oco e rígido, tal como uma garrafa, um frasco ou semelhante, um recipiente plástico flexível, uma película ou uma folha para uma embalagem.

[0003] O PET é um polímero amplamente utilizado para fazer

artigos de embalagem transparentes. Em particular, o PET é utilizado na indústria de embalagens para produzir recipientes transparentes estirados biaxialmente, com boas propriedades mecânicas (carga máxima, pressão de ruptura) e bom desempenho térmico. Contudo, os artigos de embalagem feitos apenas com PET não são adequados ao armazenamento de produtos sensíveis às radiações ultravioleta e/ou às radiações de luz visível (isto é, que possam ser alterados ou degradados por radiações de luz e/ou por oxidação induzida pela luz), tais como, por exemplo, os laticínios na indústria alimentar. Tais produtos sensíveis à luz têm de ser armazenados em artigos de embalagem opacos dotados de baixa transmissibilidade para comprimentos de onda até 700nm e, mais especialmente, para radiações de luz visível entre 400nm e 550nm.

[0004] Uma primeira solução para fazer artigos de embalagem de baixa transmissibilidade de luz consiste em utilizar uma composição de poliéster aromático e, por exemplo, uma resina de PET, mesclada com uma quantidade suficiente de agentes opacificantes tais como, por exemplo, dióxido de titânio (TiO_2). O uso de agentes opacificantes tais como o TiO_2 dá bom resultado em termos de opacidade, mas é extremamente caro devido ao alto preço do TiO_2 .

[0005] Uma segunda solução para fazer artigos de embalagem verdadeiramente opacos consiste em fazer artigos de embalagem multicamada, incluindo uma camada preta. Esta solução é eficiente em termos de opacidade aos UV (comprimento de onda até 400nm) e à luz visível (comprimento de onda na gama dos 400nm a 700nm) e é comumente usada, por exemplo, na indústria alimentar, para armazenar laticínios tais como

leite UHT. Contudo, esta solução é mais cara do que uma solução monocamada.

[0006] Assim, existe uma necessidade, na indústria de embalagens, de possuir uma composição de poliéster aromático que possa ser usada para produzir artigos de embalagem de baixo custo e, em particular, artigos de embalagem opacos monocamada com uma baixa transmissibilidade da luz até aos 700nm e, mais especificamente, entre 400nm e 500nm, bem como com elevadas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira aos gases.

Objetivos da invenção

[0007] Um objetivo principal geral da invenção é propor uma composição nova, à base de poliéster, adequada para a produção de artigos de embalagem.

[0008] Um objetivo adicional e mais específico da invenção é propor uma composição nova, à base de poliéster, adequada para a produção de artigos de embalagem que sejam opacos e, em particular, que tenham características de muito baixa transmissão para radiações UV (até aos 400nm) e/ou para radiações de luz visível (de 400nm até 700nm), mais especialmente entre 400nm e 550nm.

[0009] Um objetivo adicional e mais específico da invenção é propor uma composição nova, à base de poliéster, adequada para a produção de artigos de embalagem e, mais especialmente, artigos de embalagem moldados, dotados de propriedades mecânicas melhoradas.

[0010] Um objetivo adicional e mais específico da invenção é propor uma composição nova, à base de poliéster, adequada para a produção de artigos de embalagem e, mais especialmente, artigos de embalagem moldados, dotados de

propriedades térmicas melhoradas.

[0011] Um objetivo adicional e mais específico da invenção é propor uma composição nova, à base de poliéster, adequada para a produção de artigos de embalagem e, mais especialmente, artigos de embalagem moldados, dotados de propriedades de barreira aos gases melhoradas.

[0012] Um objetivo adicional da invenção é propor uma composição à base de poliéster que possa ser processada num recipiente estirado biaxialmente, especialmente num recipiente moldado por estiramento a sopro.

Sumário da invenção

[0013] Todos ou parte destes objetivos são atingidos através de uma composição polimérica compreendendo (A) uma resina de poliéster e (B) partículas de sílica micrométricas.

[0014] Preferencialmente, a concentração de sílica micrométrica é de pelo menos 2%, em peso, e concentrações mais elevadas são ainda mais preferenciais.

[0015] Os termos "partículas micrométricas" aqui usados significam partículas dotadas de um tamanho de partícula de pelo menos 1µm.

[0016] Os termos "tamanho de partícula" aqui usados significam o diâmetro das partículas medidas por qualquer método convencional de difração laser e, por exemplo, o método convencional de difração laser de Malvern. O método de difração laser é bem conhecido no estado da técnica e é habitualmente usado para medir a distribuição do tamanho de partículas. Deve ter-se presente que, com um método de difração laser tal como o método de difração de Malvern, é efetivamente medido o volume das partículas, e os diâmetros das partículas são calculados a partir do volume medido das

partículas, mas com o pressuposto que as partículas são esféricas. Consequentemente, o diâmetro da partícula é calculado a partir de um volume equivalente esférico igual ao volume medido da partícula.

[0017] Os termos "partículas de sílica" aqui usados significam qualquer partícula com um conteúdo de sílica de pelo menos 50%, em peso.

[0018] No âmbito da invenção, a "resina de poliéster" pode ser constituída por um só polímero (o poliéster) ou por um co-poliéster ou por uma mescla de polímeros onde pelo menos um componente seja um poliéster ou um co-poliéster.

[0019] Segundo a invenção, a dispersão na resina de poliéster das partículas de sílica micrométricas em quantidade suficiente melhora dramática e surpreendentemente as propriedades ópticas do artigo de embalagem feito a partir da composição polimérica. Em particular, pode conseguir-se, a baixo custo de produção, uma baixa transmissão para comprimentos de onda de até 700nm e, mais especialmente, entre 400nm e 550nm. Ademais, a estabilidade térmica, as propriedades mecânicas e as propriedades de barreira aos gases do artigo de embalagem são também surpreendentemente melhoradas.

[0020] As resinas de poliéster adequadas para levar a cabo a invenção são genericamente as obtidas através da policondensação de dióis e ácidos dicarboxílicos ou respectivos ésteres.

[0021] Entre os dióis adequados para levar a cabo a invenção, podem mencionar-se: o etileno glicol, o dietileno glicol, o propileno glicol, o 1,3-propanodiol, o 1,4-butanodiol, o 1,3-butanodiol, o 2,2-dimetilpropanodiol, o

neopentil glicol, o 1,5-pentanodiol, o 1,2-hexanodiol, o 1,8-octanodiol, o 1,10-decanodiol, o 1,4-ciclohexanodimetanol, o 1,5-ciclohexanodimetanol, o 1,2-ciclohexanodimetanol ou respectivas mesclas.

[0022] Entre os ácidos dicarboxílicos adequados para levar a cabo a invenção, podem mencionar-se: o ácido tereftálico, o ácido isoftálico, o ácido ortoftálico, o ácido 2,5-naftaleno-dicarboxílico, o ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, o ácido 1,3-naftaleno-dicarboxílico, o ácido 2,7-naftaleno-dicarboxílico, o ácido metil-tereftálico, o ácido 4,4'-difenildicarboxílico, o ácido 2,2'-difenildicarboxílico, o ácido 4,4'-difeniléter dicarboxílico, o ácido 4,4'-difenilmetanodicarboxílico, o ácido 4,4'-difenilsulfonadicarboxílico, o ácido 4,4'-difenilisopropilideno-dicarboxílico, o ácido sulfo-5-isoftálico, o ácido oxálico, o ácido succínico, o ácido adípico, o ácido sebácico, o ácido azelaico, o ácido dodecanodicarboxílico, o ácido dimerizado, o ácido maleico, o ácido fumárico, e todos os diácidos alifáticos, ácido ciclohexano-dicarboxílico. Os ácidos dicarboxílicos podem ser introduzidos no meio da policondensação numa forma esterificada, por exemplo, através de metoxi ou através de etoxi.

[0023] Os poliésteres preferidos para levar a cabo a invenção são o tereftalato de polietileno (PET), respectivos homopolímeros ou copolímeros, e suas mesclas.

[0024] A composição de poliéster/sílica da invenção pode ser preparada através de vários métodos, incluindo, notavelmente, métodos de mescla. Nos métodos de mescla, as partículas de sílica inertes podem ser dispersadas e

mescladas na resina de poliéster fundida usando, por exemplo, uma extrusora (simples ou de fuso duplo). O composto também pode ser usado como uma pasta de base e ser misturado com outra resina, preferencialmente uma resina de poliéster. Num outro método as partículas de sílica podem também ser introduzidas no meio de reacção do poliéster, preferencialmente antes de começar a polimerização, sendo tal polimerização levada a cabo na presença das partículas de sílica.

[0025] A composição poliéster/sílica da invenção pode ser usada para produzir vários tipos de artigos de embalagem, notavelmente recipientes rígidos ou flexíveis, ou películas ou folhas.

[0026] A composição poliéster/sílica da invenção é, em especial, particularmente adequada para a produção de artigos de embalagem monocamada. No entanto, a composição de poliéster/sílica da invenção também poder ser usada para fazer um artigo de embalagem multicamada, no qual pelo menos uma das camadas é feita a partir da composição da invenção.

[0027] Para levar a cabo a invenção, podem ser usadas quaisquer partículas de sílica micrométricas com pelo menos 50%, em peso, de SiO_2 . Entre as partículas de sílica preferenciais, pode utilizar-se cristobalita ou quartzo.

[0028] Preferencialmente, serão usadas partículas de sílica de elevada pureza, em particular partículas de sílica compreendendo pelo menos 90%, em peso, de SiO_2 , mais preferencialmente, pelo menos 95%, em peso, de SiO_2 e ainda mais preferencialmente pelo menos 99%, em peso, de SiO_2 .

[0029] As composições poliméricas da invenção têm sido mais particularmente usadas para fazer recipientes estirados

biaxialmente (frascos, garrafas ou similares), em particular usando técnicas de injeção e moldagem por estiramento a sopro bem conhecidas (de uma etapa ou duas etapas). Deve sublinhar-se que, surpreendentemente, e contra todas as expectativas, quando se leva a cabo a invenção, a introdução das partículas de sílica micrométricas na resina de poliéster não compromete a capacidade da resina de poliéster de ser processada durante a etapa de injeção (isto é, a etapa de produção da pré-forma por injeção da composição polimérica num molde).

[0030] Pelo contrário, a composição polimérica da invenção é surpreendentemente mais fácil de injetar do que uma resina PET de grau convencional. Isso implica que pré-formas muito finas (tipicamente pré-formas com uma espessura inferior a 2,5mm) podem ser mais facilmente injetadas com a composição polimérica da invenção. Comparativamente, com resinas de PET de grau convencional é muito difícil injetar pré-formas muito finas, porque o arrefecimento da resina durante a etapa de injeção é muito rápido.

[0031] Com a composição polimérica da invenção, o sopro das pré-formas é mais difícil (em comparação com o uso, por exemplo, de uma resina de PET de grau convencional), sendo esta dificuldade crescente com a concentração de partículas de sílica na composição, o que, por sua vez, acarreta preferencialmente (mas não necessariamente) o levar a cabo a etapa de sopro com taxas muito baixas de estiramento e/ou com pré-formas finas.

[0032] Outras características técnicas adicionais e opcionais da invenção são mencionadas nas reivindicações.

Breve descrição dos desenhos

[0033] Outras características e vantagens da invenção

ressaltarão mais claramente da leitura da descrição detalhada que se segue, a qual é feita através de um exemplo não exaustivo e não limitativo, e com referência aos desenhos em anexo, nos quais:

[0034] A figura 1 é um desenho esquemático de uma pré-forma monocamada;

[0035] A figura 2 é um desenho esquemático de um recipiente monocamada de pequeno tamanho, obtido por moldagem por estiramento a sopro da pré-forma da figura 1;

[0036] A figura 3 mostra o espectro de transmissão de luz de recipientes feitos com diferentes composições poliméricas da invenção (gráficos 2 a 8) e de um recipiente feito essencialmente com PET (gráfico 1);

[0037] A figura 4 mostra o espectro de transmissão de luz de cinco diferentes recipientes, do estado da técnica; e

[0038] A figura 5 mostra o espectro de transmissão de luz de uma garrafa de 200ml da invenção.

Descrição detalhada da invenção

[0039] A descrição detalhada que se segue é focada no uso específico de vários exemplos de composições de poliéster/sílica da invenção para produção de recipientes estirados biaxialmente (doravante descritos e referenciados como exemplos N.º 2 a N.º 8 e comparados, notavelmente, a um recipiente de referência referenciado como exemplo N.º1), por utilização da bem conhecida técnica de injeção e moldagem a sopro. No entanto, deve sublinhar-se que o âmbito da invenção não se limita a esse uso específico, nem às composições de poliéster/sílica específicas dos exemplos N.º 2 a N.º 8.

[0040] As composições de poliéster/sílica da invenção podem ser usadas, vantajosa e mais genericamente, para fazer

qualquer tipo de artigos de embalagem e, mais especificamente, artigos de embalagem opacos.

[0041] Por exemplo, também se pode usar a composição polimérica da invenção para fazer um artigo de embalagem (flexível ou rígido) por qualquer outra técnica conhecida e, por exemplo, usando a técnica de extrusão e moldagem a sopro. Também se pode usar a invenção para fazer películas ou folhas flexíveis. O artigo de embalagem da invenção pode ter uma estrutura monocamada ou uma estrutura multicamada onde pelo menos uma das camadas é feita a partir de uma composição de poliéster da invenção.

Exemplos N.º 1 a N.º 8

Preparação da composição

[0042] Um composto de poliéster/sílica (A1/B) é preparado numa primeira etapa de mescla. Numa segunda etapa, tal composto de poliéster/sílica (A1/B), como pasta de base, é mesclado com uma segunda resina de poliéster (A2).

Etapas de mescla: Composto de poliéster/sílica (A1/B)

[0043] O dito composto é feito com 55%, em peso, de granulado de PET (A1) e 45%, em peso, de partículas de sílica micrométricas (B).

[0044] Mais particularmente, o granulado de PET (A1) é o comercializado sob a referência 9921 P pela empresa designada VORIDIAN.

[0045] As partículas de sílica (B) são feitas com cristobalita. A cristobalita é sílica de elevada pureza com uma estreita distribuição do tamanho das partículas.

[0046] Em particular, as partículas de cristobalita são, por exemplo, as comercializadas sob a referência Sibelite® M 6000 pela empresa designada SIBELCO.

[0047] A composição das partículas de Sibelite® M 6000 é dada na tabela 1 abaixo.

Tabela 1: Composição de Sibelite® M 6000

SiO ₂	99,5%
Fe ₂ O ₃	0,03%
Al ₂ O ₃	0,20%
TiO ₂	0,02%
K ₂ O	0,05%
CaO	0,01%

[0048] As partículas de Sibelite® M 6000 são substancialmente esféricas e têm uma densidade de cerca de 2,35Kg/dm³. Os principais dados granulométricos de partículas da Sibelite® M 6000 são dados na tabela 2.

Tabela 2: Distribuição do tamanho das partículas - Sibelite®
M 6000

Tamanhos das Partículas (µm)	Distribuição do tamanho
>20	Inexistente
>15	1%
>10	3%
>5	24%
>2	67%
>1	89%

[0049] Os tamanhos das partícula da tabela 2 foram medidos usando o método convencional de difração laser de Malvern conduzido com um analisador "MASTERSIZER S" da GOFFYN MEYVIS. Na tabela 2, a distribuição do tamanho (segunda coluna) é expressa em percentagem volúmica.

[0050] De acordo com a tabela 2, 89% das partículas de Sibelite® M 6000 têm um tamanho superior a 1µm; 67% das partículas de Sibelite® M 6000 têm um tamanho superior a 2µm; 24% das partículas de Sibelite® M 6000 têm um tamanho superior a 5µm; 3% das partículas de Sibelite® M 6000 têm um tamanho superior a 10µm; e 1% das partículas de Sibelite® M 6000 têm um tamanho superior a 15µm.

[0051] Ademais, o tamanho médio das partículas de Sibelite® M 6000 é de cerca de 3µm.

[0052] A etapa de mescla é realizada com uma co-extrusora, do seguinte modo.

[0053] O PET é primeiramente seco a 160°C durante 6 horas sob ar seco com um ponto de orvalho de -60°C. O teor de umidade residual é de aproximadamente 42ppm.

[0054] 55%, em peso, de PET seco é gravimetricamente dosado na garganta de uma co-extrusora. A co-extrusora é uma extrusora Berstorff Compex de baixo corte de duplo fuso em co-rotação.

[0055] A cristobalita (45%, em peso, da massa total) é adicionada ao material de PET fundido na co-extrusora através de um alimentador lateral.

[0056] A temperatura das zonas da extrusora é dada na tabela 3:

Tabela 3: Perfil de temperatura da extrusora

Zonas	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11	Z12
Temperatura(°C)	80	300	300	290	280	270	260	250	250	250	250	250

[0057] O alimentador lateral (para adicionar a cristobalita na extrusora) é conectado à quinta zona da extrusora (Z5). A velocidade de rotação do fuso da extrusora é regulada para 180rpm e o débito de material, na saída, é de aproximadamente 350kg/hora.

[0058] No composto, as partículas micrométricas de cristobalita inerte (B) ficam, assim, dispersas na matriz de poliéster formada pela resina de poliéster A1.

[0059] O composto fundido é extrudido em fios e arrefecido num banho de água fria (50°C). Posteriormente corta-se o granulado usando uma granuladora Rieter. A dimensão do granulado é ajustada para ser semelhante ao granulado de

resina de poliéster (A2).

Etapa de mescla - material final (A1/A2/B) - Exemplos N.º 1 a N.º 8

[0060] Os granulados de PET (A2) e o composto acima mencionado (A1/B) são mesclados a seco em diferentes porcentagens em peso tal como sumariado na tabela 4 abaixo.

Tabela 4: Exemplos N.º 1 a N.º 8

Exemplo N.º #	1	2	3	4	5	6	7	8
Composto (A1/B) %, em peso	0	5	10	20	40	60	80	100

[0061] Em todos os exemplos N.º 1 a N.º 8, o granulado de PET (A2) é um granulado de PET virgem de grau convencional comercializado pela VORIDIAN sob a referência "9921 w".

[0062] O exemplo N.º 1 é um exemplo de referência usado para comparação com as composições de poliéster/sílica da invenção dos exemplos N.ºs 2 a 8.

[0063] A mescla é então seca ao ar durante 6 horas a 160°C (ponto de orvalho de -51°C) antes do processamento de fusão.

Etapa de injeção

[0064] A mescla (A1/A2/B) é injetada de modo convencional de modo a fazer as pré-formas monocamada (1), da figura 1. Tais pré-formas têm a seguinte estrutura geral, bem conhecida:

- um corpo principal tubular (2), fechado por um fundo substancialmente semiesférico (3);
- uma parte de gargalo (4) incluindo uma gola (5), e uma extremidade bocal aberta (6).

[0065] A etapa de injeção das pré-formas é realizada numa máquina de injeção Husky LX 160 dotada de um molde de injeção com duas cavidades.

[0066] Para todos os exemplos N.º 1 a N.º 8, adicionou-se 1,5% de pasta pigmentada branca contendo 60% de TiO₂, durante

o processo de injeção.

[0067] As dimensões das pré-formas são as mesmas para todos os exemplos N.º 1 a N.º 8 e encontram-se resumidas na tabela 5.

Tabela 5: Exemplo das dimensões das pré-formas

Ep (mm)	2,1
d (mm)	20
l (mm)	72,5

Na tabela 5:

- Ep é a espessura da parede da pré-forma (medida na parte do corpo principal tubular 2);
- d é o diâmetro médio da pré-forma; e
- l é o comprimento desenvolvido da pré-forma

[0068] Devido às diferenças de densidade do material injetado, nos exemplos N.º 1 a N.º 8, o peso das pré-formas é crescente. Para cada exemplo, do N.º 1 ao N.º 8, o peso das pré-formas encontra-se sumariado na tabela 6.

Tabela 6 - peso da pré-forma - Exemplos N.º 1 a N.º 8

Exemplo N.º #	1	2	3	4	5	6	7	8
Composto (Al/B) - %, em peso	0	5	10	20	40	60	80	100
Peso da Pré-forma (g)	11,1	12	12,2	12,3	12,8	13,3	13,6	14,6

[0069] As condições do processo de injeção foram as mesmas para todos os exemplos N.º 1 a N.º 8. A temperatura da cuba encontrava-se entre 275°C e 290°C em cada zona de aquecimento da máquina de injeção. O tempo do ciclo foi de aproximadamente 11,2 segundos.

[0070] A pressão de injeção e o tempo de injeção para cada exemplo N.º 1 a N.º 8 são dados na tabela 7.

Tabela 7:

Exemplo N.º#	1	2	3	4	5	6	7	8
Composto (A1/B) - %, em peso	0	5	10	20	40	60	80	100
Pressão de injeção	27,11	26,82	26,14	25,3	25,76	24,15	24,22	24,99
Tempo de injeção (seg.)	1,17	1,11	1,09	1,06	1,1	1,07	1,02	1,07

[0071] É sabido que a adição de partículas de sílica à resina de PET aumenta a condutividade térmica do composto. Por conseguinte, um técnico no assunto esperaria um arrefecimento mais rápido dos compostos dos exemplos N.º 2 a N.º 8 comparativamente à composição do exemplo N.º 1 (sem partículas de sílica) durante a etapa de injeção, levando a um tempo e a uma pressão de injeção mais elevados. Surpreendentemente, durante o processo de injeção, a pressão de injeção e o tempo de injeção dos compostos dos exemplos N.º 2 a N.º 8 são inferiores aos obtidos com a composição do exemplo N.º 1. Contra todas as expectativas, a composição da invenção é, portanto, mais fácil de injetar, o que, por sua vez, permite notavelmente, conceber e injetar pré-formas mais finas que sejam mais fáceis de soprar.

Etapas de moldagem a sopro

[0072] As pré-formas dos exemplos N.º 1 a N.º 8 são moldadas a sopro e estiradas biaxialmente de modo a produzir pequenos recipientes, como o mostrado na figura 2. O volume dos recipientes, para cada exemplo, é de aproximadamente 110ml. As taxas de estiramento são as mesmas para cada exemplo, do N.º 1 ao N.º 8, e são dadas na tabela 8.

Tabela 8 - Taxas de estiramento- Exemplos N.º 1 a N.º 8

S_a	1,5
S_r	2,5
S	3,75

Na tabela 8:

- S_a é a taxa de estiramento axial e é definida de modo convencional pela fórmula:

$$S_a = \frac{L}{l}$$

na qual: (L) é o comprimento desenvolvido do recipiente e (l) é o comprimento desenvolvido da fibra neutra da pré-forma.

- S_r é a taxa de estiramento radial e é definida de modo convencional pela fórmula:

$$S_r = \frac{D}{d}$$

na qual (D) é o diâmetro máximo externo do recipiente e (d) é o diâmetro da fibra neutra da pré-forma.

- S é a taxa de estiramento total e é definida de modo convencional pela fórmula:

$$S = S_a \times S_r$$

[0073] A etapa de moldagem a sopro foi realizada numa máquina Sidel de moldagem por estiramento a sopro (SB02/3®). As regulagens da máquina Sidel foram as mesmas para cada exemplo, do N.º 1 ao N.º 8, e encontram-se resumidas na tabela 9.

Tabela 9: Regulagens da máquina a sopro

Potência aquecedora geral	60%
Zona 1	55%
Zona 2	55%
Zona 3	65%
Zona 4	85%
Débito	1000 garrafas/molde.hora
Pressão de pré-sopro	10,5bar
Pressão de sopro	20bar
Temperatura de moldagem a sopro	10°C
Diâmetro da haste de estiramento	10mm

[0074] Para todos os exemplos, do N.º 1 ao N.º 8, foi usada uma técnica de injeção e moldagem por estiramento a sopro de duas etapas. Segundo esta técnica, as pré-formas são

reaquecidas, por exemplo, por radiações infravermelhas, antes da sua introdução no molde de sopro. Em outras variantes da invenção, um técnico no assunto pode também utilizar uma técnica de injeção e moldagem por estiramento a sopro de etapa simples (isto é, sem uma etapa de reaquecimento das pré-formas antes da etapa de sopro),

Testes aos recipientes

[0075] Foram realizados diversos testes aos recipientes.

Teor de cinzas

[0076] Os recipientes dos exemplos N.º 1 a N.º 8 foram queimados a 450°C e foi medido o peso do teor de cinzas após calcinação. Os resultados encontram-se sumariados na tabela 10.

Tabela 10: Teor de cinzas

Exemplo N.º #	1	2	3	4	5	6	7	8
Composto (A1/B) - %, em peso	0	5	10	20	40	60	80	100
Peso da Pré-forma (g)	11,1	12	12,2	12,3	12,8	13,3	13,6	14,6
Teor de cinzas (%, em peso)	0,8	3,2	6,3	9,7	15,6	24,5	32,1	45,1

[0077] Nos exemplos N.º 2 a N.º 8 o teor de cinzas corresponde à percentagem real do peso de sílica (no peso total do recipiente).

Transmissão de luz

[0078] O espectro de transmissão de luz (entre 250nm e 2500nm) foi medido através da parede dos recipientes para cada exemplo, do N.º 1 ao N.º 8. Para as medições da transmissão de luz, foi cortada, da parede dos recipientes, uma pequena amostra em forma de quadrado (aproximadamente de 1,5cmx1,5cm). A espessura da amostra foi medida e a transmissão de luz de 250nm a 2500nm foi medida com um espectrofotómetro Shimadzu 2401/2501.

Os resultados da transmissão de luz entre (300nm e 750 nm) são representados nos gráficos da figura 3. A espessura e os resultados da transmissão de luz para alguns comprimentos de onda também são dados na tabela 11.

Tabela 11:

Exemplo N.º #	Conteúdo mineral (%, em peso)	Espessura (mm)	Transmissão @					
			400nm	500nm	550nm	600nm	700nm	1000nm
1	0,8	570	1,45	9,56	10,5	11,72	14,95	21,54
2	3,2	550	1,11	9,46	10,51	11,91	15,55	22,8
3	6,3	680	1,02	8,76	9,78	11,11	14,49	21,34
4	9,7	610	0,93	7,68	8,62	9,79	12,76	18,94
5	15,6	960	0,32	4,13	4,82	5,66	7,82	12,22
6	24,5	740	0,11	1,87	2,23	2,65	3,78	5,91
7	32,1	890	0,08	1,62	1,96	2,36	3,43	5,32
8	45,1	870	0	0,01	0,02	0,03	0,06	0,15

[0079] Os resultados da transmissão de luz mostram que para todos os exemplos, do N.º 2 ao N.º 8, nos comprimentos de onda dos UV (inferiores a 400 nm), as radiações de luz são essencialmente bloqueadas pela parede do recipiente. Para comprimentos de onda na gama dos 400nm a 700nm (luz visível), a percentagem de transmissão de luz diminui à medida que a concentração de partículas de sílica no recipiente aumenta.

[0080] Para comparação com os resultados acima, a figura 4 mostra os gráficos do espectro da transmissão de luz de um recipiente de 1 litro (peso 32g) feito de cinco materiais usuais diferentes (A, B, C, D e E):

A: PET transparente

B: PET transparente com bloqueador de UV

C: PET e 3%, em peso, de TiO_2

D: PET e 4,8%, em peso, de TiO_2 e agente colorante castanho

E: Recipiente com três camadas (PET branco/PET preto/PET branco)

[0081] Deve salientar-se que com o mesmo recipiente (11 - 32g) e com uma concentração de TiO_2 superior a 4,8%, em peso, o espectro da transmissão de luz do recipiente não é significativamente melhorado comparativamente ao espectro de transmissão de luz do recipiente feito no material D. Tal espectro de transmissão de luz do recipiente (11 - 32g) feito no material D pode, conseqüentemente, ser considerado como um limite para este recipiente.

[0082] Ademais, no exemplo D, adicionou-se agente colorante castanho. É sabido que este agente colorante permite baixar a transmissão de luz através da parede da embalagem para comprimentos de onda na gama dos 400nm a 550nm; a inclinação da curva D para 400nm (figura 3) é inferior à inclinação da curva C. Contudo, este agente colorante castanho compromete dramaticamente a brancura do recipiente.

[0083] A comparação das figuras 3 e 4 mostra que a dispersão de partículas de sílica micrométricas na resina de PET melhora fortemente o desempenho óptico dos recipientes e permite fazer recipientes que revelam um desempenho óptico muito bom, notavelmente nos comprimentos de onda da luz visível e dos UV. O desempenho óptico pode mesmo ser melhor do que os obtidos com altas concentrações de TiO_2 . Mais particularmente, com elevadas concentrações de sílica (vide exemplo N.º 8 - 45,1%, em peso, de partículas de sílica), as radiações de luz visível (>400nm) são surpreendentemente bloqueadas quase por completo pela parede do recipiente. Com elevadas concentrações de partículas de sílica micrométricas, o espectro de transmissão de luz é muito melhor do que o espectro de transmissão de luz que seria conseguido com o uso

isoladamente de um agente opacificante tal como o TiO_2 , e encontra-se próximo dos resultados obtidos com um recipiente multicamada dotado de uma camada preta interna usual.

[0084] Mais especificamente, com referência aos gráficos dos espectros de transmissão de luz da figura 3, para comprimentos de onda entre 400nm e 550nm, a transmissão de luz é vantajosamente diminuída quando a concentração de partículas de sílica aumenta. Com referência, mais especificamente, aos gráficos do espectro de transmissão de luz dos exemplos N.º 5 a N.º 8, a inclinação, para 400nm, da transmissão de luz é surpreendentemente diminuída de modo dramático (figura 3 / Exemplo N.º 5 - ângulo α_1 ; Exemplos N.ºs 6 e 7 ângulo α_2 - Exemplo N.º 8 - ângulo aproximadamente nulo para 400nm). Conforme mostrado pelos resultados da figura 3 e pela tabela 11, para todos os exemplos, do N.º 1 ao N.º 8, a transmissão de luz, para 400 nm, é de cerca de 0%, mas para o exemplo N.º 1 (TiO_2 isoladamente), a transmissão de luz a 450nm é de cerca de 8%. Em comparação, para os exemplos N.º 5 a N.º 8, a transmissão de luz é vantajosamente inferior a 5% para comprimentos de onda até 550nm.

[0085] Os recipientes da invenção são, portanto, adequados para armazenar produtos sensíveis às radiações de UV e de luz visível (isto é, que podem ser alterados ou degradados pelas radiações de UV e de luz visível e/ou por oxidação induzida pelas radiações de UV ou de luz visível), tais como, por exemplo, laticínios e, em particular, leite UHT ou similar.

[0086] Quando se adiciona TiO_2 e um agente colorante castanho à resina de PET (exemplo D da figura 4), também é possível baixar a inclinação do espectro da transmissão de

luz, para 400nm, mas a cor da garrafa deixa de ser branca, o que é inaceitável para a maioria das aplicações alimentares, especialmente na indústria dos laticínios.

[0087] A figura 5 mostra o gráfico do espectro de transmissão de luz (de 200nm a 700nm) de uma garrafa de 200ml com uma espessura de parede de cerca de 450µm e feita de resina de PET (de grau convencional comercializado pela VORIDIAN sob a referência "9921 w") contendo 20%, em peso, de partículas de sílica micrométricas (partículas Sibelite® M6000). Este exemplo adicional mostra também um elevado melhoramento das propriedades ópticas da garrafa (a transmissão para comprimentos de onda até 700nm é inferior a 2% e, para 400nm, a inclinação do espectro da transmissão de luz é muito baixa, sendo a transmissão inferior a 1%, para 550nm).

Teste da carga máxima

[0088] O objetivo do teste é determinar a carga máxima que um recipiente pode suportar antes de se deformar. O recipiente vazio sujeito ao teste é centrado e posicionado em pé no dispositivo de teste. A placa de carregamento é movida para baixo a uma velocidade de 50mm/min, para contatar com a terminação do recipiente, e a pressão é progressivamente aumentada até que o recipiente comece a se deformar. Na primeira deformação do recipiente, a placa de carregamento volta à sua posição inicial. O valor da carga máxima é obtido por leitura do valor da carga (kg) no dispositivo de teste TOPLOAD (dispositivo de teste TOPLOAD INSTRON 1011). Os resultados da carga máxima obtida para cada exemplo, do N.º 1 ao N.º 8, são dados na tabela 12.

Tabela 12: Resultados da carga máxima

Exemplo N.º #	1	2	3	4	5	6	7	8
Conteúdo mineral (% em peso)	0,8	3,2	6,3	9,7	15,6	24,5	32,1	45,1
Carga máxima (kg)	34,2	74	78,1	55,7	64	54,9	51	41,3

[0089] Estes resultados mostram que a carga máxima dos recipientes da invenção é melhorada (exemplos N.º 2 a N.º 8) quando comparada com a carga máxima do recipiente de referência feito apenas com PET (exemplo N.º 1).

Taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) a 22°C / 50% RH

[0090] A taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) a 22°C e a 50% RH (Umidade Relativa) foi medida para o recipiente dos exemplos N.º 1 a N.º 8, segundo o método da norma ASTM E 96. Os resultados do teste são dados na tabela 13.

Tabela 13: WVTR a 22°C/ 50% RH

Exemplo N.º #	1	2	3	4	5	6	7	8
Conteúdo mineral (% em peso)	0,8	3,2	6,3	9,7	15,6	24,5	32,1	45,1
Perda de água/dia (mg)	7,37	7,57	7,21	6,81	6,15	5,26	4,92	6,93

[0091] Estes resultados mostram que a WVTR dos recipientes da invenção é melhorado (exemplos N.º 3 a N.º 8) quando comparada com a WVTR do recipiente de referência feito de PET (exemplo N.º 1)

Teste de ingresso de O₂

[0092] O objetivo do teste é determinar a taxa de transmissão de O₂ gasoso através do recipiente, isto é, a quantidade de oxigênio gasoso que passa através da superfície da embalagem por unidade de tempo.

[0093] O dispositivo de teste é: Sistema de Análise de Transmissão de Oxigênio Calibrado MOCON 2/20.

[0094] O gás vetor é: uma mescla de 97,5% de N₂ e 2,5% de

H₂ (mínimo de 100 ppm O₂)

[0095] O método de teste deriva da ASTM D 3895 (taxa de transmissão de oxigênio gasoso através de película plástica e folha plástica, usando um sensor coulométrico) e da ASTM F 1307 (taxa de transmissão de oxigênio através de embalagens secas usando um sensor coulométrico).

[0096] A terminação do recipiente vazio sujeito a teste é selada numa placa metálica do dispositivo de teste, usando cola epóxi, de forma a ter uma vedação estanque entre a terminação do recipiente e a placa. (Tempo de espera de cerca de 2 horas, para deixar secar a cola epóxi).

[0097] Primeiramente, o recipiente sujeito a teste é condicionado para lhe remover todo o oxigênio do seu interior e para o aclimatar às condições do teste. Isto é feito purgando o recipiente com um fluxo do gás vetor (fluido de gás de 10ml/min) que transposta a maior parte do oxigênio para fora do recipiente através de buracos na placa metálica. O exterior do recipiente é exposto a uma conhecida concentração de ar (=20,9% de O₂) e o O₂ migrará através da parede do recipiente para o interior do mesmo.

[0098] Após o período de condicionamento, o fluxo de gás vetor com o oxigênio migrado (mesmo fluido que o condicionante) é transportado para um detector coulométrico que produz uma corrente elétrica cuja magnitude é proporcional à quantidade de oxigênio que flui para o detector por unidade temporal (taxa de transmissão de oxigênio em cm³/recipiente/dia). As taxas de transmissão são medidas durante um certo período e o computador determinará quando é que o recipiente sujeito a teste atingiu o equilíbrio comparando resultados de teste numa base temporal.

Isto designa-se por teste de convergência e as horas de convergência são reguladas para 10. Isto significa que o computador compara os resultados do teste de 10 horas antes e examina as diferenças. O equilíbrio é atingido quando as taxas de transmissão variam em menos de 1% entre exames individuais.

[0099] A quantidade de oxigênio (Z) que passa através da parede do recipiente, medida em ppm de O₂/ano, é obtida pela seguinte fórmula de conversão:

$$Z \text{ (ppm de O}_2\text{/ano)} = [32 \cdot X / 22,4 \cdot Y] \cdot 1000 \cdot 365,$$

na qual:

X é a taxa de transmissão de oxigênio em cm³/recipiente/dia (medida pelo dispositivo de teste MOCON), e

Y é a capacidade de enchimento das garrafas até rasar á boca, em ml

[0100] A permeabilidade ao O₂ dos recipientes dos exemplos N.º 1 a N.º 7 foi medida em conformidade com o processo acima mencionado. Os resultados de cada exemplo, do N.º 1 ao N.º 7, são dados da tabela 14.

Tabela 14: resultados de permeabilidade ao O₂ a 22°C (Mocon)

Exemplo N.º #	1	2	3	4	5	6	7
Conteúdo mineral (%, em peso)	0,8	3,2	6,3	9,7	15,6	24,5	32,1
Ingresso de O ₂ (ppm/ano)	59,81	67,89	60,62	63,56	51,52	50,68	43,27

[0101] Estes resultados mostram que a permeabilidade ao O₂ dos recipientes da invenção não é comprometida pela adição de partículas de sílica e é mesmo mais baixa (exemplos N.º 3 a N.º 7) do que a permeabilidade ao O₂ do recipiente de referência feito com PET (exemplo N.º 1).

Propriedades térmicas

[0102] A estabilidade térmica dos recipientes dos exemplos

N.º 1 a N.º 8 foi testada em conformidade com o seguinte processo.

[0103] O recipiente é enchido com 100ml de um líquido (água para testes a temperatura abaixo de 100°C e óleo para testes a temperatura acima de 100°C). Os recipientes não são fechados. O recipiente cheio e aberto é então aquecido num forno microondas a diferentes temperaturas de aquecimento. Para cada temperatura de aquecimento, é medido o volume de retracção do recipiente.

[0104] Os resultados da estabilidade térmica (em termos de % de perda de volume) são dados na tabela 15.

Tabela 15: Resultados da estabilidade térmica

Ex. N.º #	TEMPERATURA DA ÁGUA OU DO ÓLEO (°C)								
	64	69	81	86	90	96	102	108	117
1	0,9	1,8	33,1	X	X	X	X	X	X
2	0,3	0,4	21,4	X	X	X	X	X	X
3	0,4	2	18,2	X	X	X	X	X	X
4	0,2	0,7	13,2	17,2	X	X	X	X	X
5	0,1	1	6,8	12,2	12,5	X	X	X	X
6	0,5	1	5,2	7,7	8,5	9,5	9	10,3	12
7	0,9	1,3	7,9	8,8	8,8	10,2	8,9	11	12,1
8	0,6	0,9	4,5	8	8,3	8,25	8	9	10,4

X: perda de estabilidade (retracção excessiva)

[0105] Pode observar-se uma melhoria na estabilidade térmica dos recipientes da invenção, em particular a temperatura elevada (>80°C) e com teores de sílica mais elevados.

[0106] A estabilidade térmica dos recipientes pode, obviamente, ser adicionalmente melhorada usando o bem conhecido processo de fixação térmica.

Concentração de sílica/ espessura de pré-forma/ taxa de estiramento

[0107] Em relação ao desempenho do recipiente e, em

particular, ao espectro de transmissão de luz, à carga máxima, à estabilidade térmica e às propriedades de barreira ao O₂ e ao vapor de água, são obtidas realizações obtém-se um melhor desempenho quando a concentração de partículas de sílica micrométricas no recipiente é aumentada.

[0108] Deve, contudo, salientar-se que existe uma relação entre três parâmetros designadamente: Concentração de sílica; espessura da pré-forma; taxa de estiramento.

[0109] Numa concentração elevada, as partículas de sílica tornam as pré-formas mais difíceis de estirar. Por exemplo, testou-se que, com uma concentração de sílica de 20%, em peso, era difícil soprar pré-formas com uma espessura de parede (Ep) de 4mm, formando recipientes, com uma taxa de estiramento total (S) de cerca de 10. Também se testou que com uma concentração de sílica de 32%, em peso, era difícil soprar pré-formas com uma espessura de parede (Ep) de 2,9mm, formando recipientes, com uma taxa de estiramento total (S) de cerca de 10.

[0110] Contudo, surpreendentemente, a resina de poliéster contendo partículas de sílica é mais fácil de injetar do que a resina de poliéster isoladamente. Com a composição de poliéster/sílica da invenção é, portanto, vantajosamente possível conceber pré-formas mais finas que são mais fáceis de moldar por estiramento a sopro, formando recipientes. Por exemplo, pré-formas com uma espessura de parede de 1,8mm e feitas de resina de PET (de grau convencional) contendo 60%, em peso, de partículas de sílica micrométricas (partículas de Sibelite® M6000) foram injetadas com sucesso e moldadas em garrafas por estiramento a sopro com uma taxa de estiramento total de aproximadamente 3,75.

[0111] Em conclusão, ao colocar em prática a invenção, é preferível usar uma elevada concentração de partículas de sílica micrométricas na composição do poliéster, uma vez que todas as principais propriedades requeridas para o artigo de embalagem (baixa transmissão para comprimentos de onda até 700nm e, especialmente, para comprimentos de onda entre 400nm e 550nm, estabilidade térmica, propriedades de barreira aos gases, propriedades mecânicas, em particular, carga máxima) são melhoradas e o custo de produção da composição polimérica é diminuído. Com uma elevada concentração de partículas de sílica micrométricas, as pré-formas são mais difíceis de moldar por estiramento a sopro. Por conseguinte, com elevadas concentrações de partículas de sílica micrométricas, é preferível (mas não obrigatório) usar taxas de estiramento baixas e/ou pré-formas mais finas; tipicamente, a taxa de estiramento total das pré-formas será, por exemplo, preferencialmente inferior a 9, mais preferencialmente inferior a 5 e, ainda mais preferencialmente, inferior a 4, e/ou a espessura da parede da pré-forma será muito preferencialmente inferior a 3mm, mais preferencialmente inferior a 2,5mm e, ainda mais preferencialmente, inferior a 2mm.

[0112] A invenção não se limita aos exemplos previamente descritos. Em particular, a composição da invenção pode ser utilizada para fazer recipientes com taxas de estiramento mais elevadas e/ou com dimensões maiores.

REIVINDICAÇÕES

1. Pré-forma para produzir um recipiente rígido biaxialmente estirado, caracterizada pelo fato de ser feita de uma composição polimérica compreendendo: (A) uma resina de poliéster e (B) partículas de sílica micrométricas dispersas na resina de poliéster, a citada composição polimérica tendo uma concentração de partícula de sílica micrométrica de pelo menos 2% em peso.
2. Pré-forma, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a concentração de partículas de sílica micrométricas ser de pelo menos 3% em peso.
3. Pré-forma, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a concentração de partículas de sílica micrométricas ser de pelo menos 5% em peso.
4. Pré-forma, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de a concentração de partículas de sílica micrométricas ser de pelo menos 8% em peso.
5. Pré-forma, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de a concentração de partículas de sílica micrométricas ser de pelo menos 10% em peso.
6. Pré-forma, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de a concentração de partículas de sílica micrométricas ser de pelo menos 20% em peso.
7. Pré-forma, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de a concentração de partículas de sílica micrométricas ser de pelo menos 30% em peso.
8. Pré-forma, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de a concentração de partículas de sílica micrométricas ser de pelo menos 40% em peso.
9. Pré-forma, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

- a 8, caracterizada pelo fato de ser uma pré-forma monocamada.
10. Pré-forma, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de a resina de poliéster (A) compreender um homopolímero ou copolímero de PET.
11. Pré-forma, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de a resina de poliéster (A) ser feita de um homopolímero ou copolímero de PET.
12. Pré-forma, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizada pelo fato de pelo menos parte das partículas de sílica micrométricas ter um tamanho superior a 2µm.
13. Pré-forma, de acordo com a reivindicação 12 caracterizada pelo fato de pelo menos 50% das partículas de sílica micrométricas terem um tamanho superior a 2 µm.
14. Pré-forma, de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 ou 13, caracterizada pelo fato de pelo menos parte das partículas de sílica micrométricas ter um tamanho superior a 5µm.
15. Pré-forma, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de pelo menos parte das partículas de sílica micrométricas terem um tamanho superior a 10µm.
16. Pré-forma, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de pelo menos parte das partículas de sílica micrométricas ter um tamanho superior a 15µm.
17. Pré-forma, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizada pelo fato de as partículas de sílica micrométricas terem um tamanho entre 1µm e 20µm.
18. Pré-forma, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizada pelo fato de as partículas de sílica micrométricas terem um tamanho médio de 3µm.

19. Pré-forma, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, caracterizada pelo fato de as partículas de sílica conterem pelo menos 90% em peso de SiO_2 ,
20. Pré-forma, de acordo com a reivindicação 19, caracterizada pelo fato de as partículas de sílica conterem pelo menos 95%, em peso, de SiO_2 .
21. Pré-forma, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de as partículas de sílica conterem pelo menos 99%, em peso, de SiO_2 .
22. Pré-forma, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, caracterizada pelo fato de as partículas de sílica compreenderem partículas de cristobalita.
23. Pré-forma, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 22, caracterizada pelo fato de as partículas de sílica compreenderem partículas de quartzo.
24. Pré-forma, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, caracterizada pelo fato de ser um recipiente injetado moldado por estiramento a sopro.
25. Pré-forma, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, caracterizada pelo fato de a espessura da parede (E_p) da pré-forma ser inferior a 3mm.
26. Pré-forma, de acordo com a reivindicação 25, caracterizada pelo fato de a espessura da parede (E_p) da pré-forma ser inferior a 2,5mm.
27. Pré-forma, de acordo com a reivindicação 26, caracterizada pelo fato de a espessura da parede (E_p) da pré-forma ser inferior a 2mm.
28. Processo de fabricação de um recipiente, caracterizado pelo fato de ser por meio de estiramento biaxial num molde de uma pré-forma conforme definida em qualquer uma das

reivindicações 1 a 23 ou 25 a 27.

29. Processo, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de a pré-forma ser estirada biaxialmente com uma taxa de estiramento axial (S_a) inferior a 2.

30. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 28 ou 29, caracterizado pelo fato de a pré-forma ser estirada biaxialmente com uma taxa de estiramento radial (S_r) inferior a 3.

31. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 28 a 30, caracterizado pelo fato de a pré-forma ser estirada biaxialmente com uma taxa de estiramento total (S) inferior a 9.

32. Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de a pré-forma ser estirada biaxialmente com uma taxa de estiramento total (S) inferior a 5.

33. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 28 a 32, caracterizado pelo fato de a pré-forma ser estirada biaxialmente com uma taxa de estiramento total (S) inferior a 4.

34. Utilização de uma pré-forma, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 27, caracterizada pelo fato de ser para armazenar um produto sensível às radiações UV e/ou às radiações de luz visíveis.

35. Utilização, de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de ser destinada ao armazenamento de um laticínio.

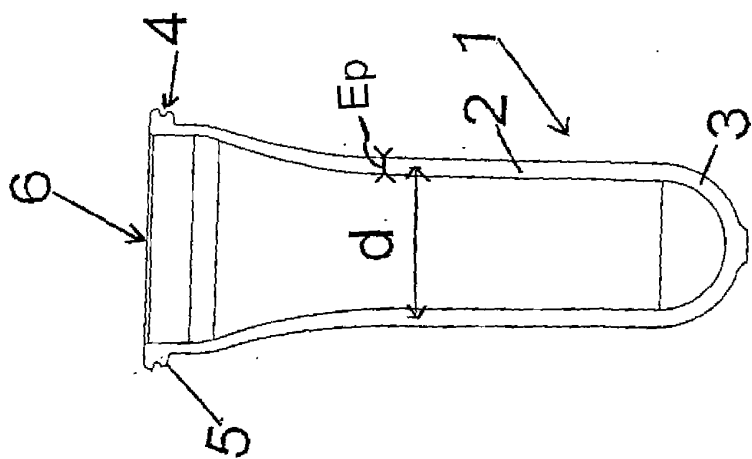


FIG.1

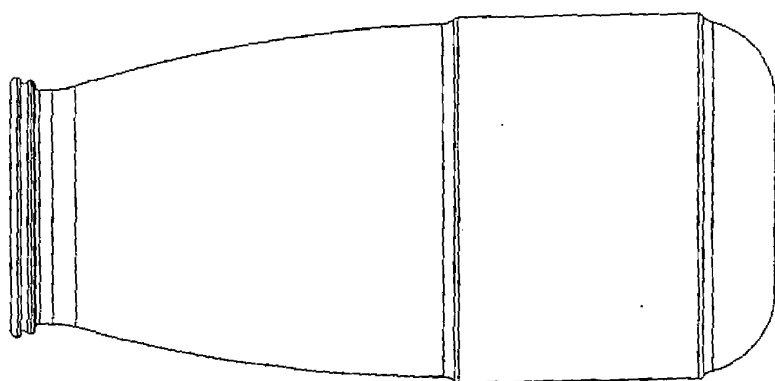
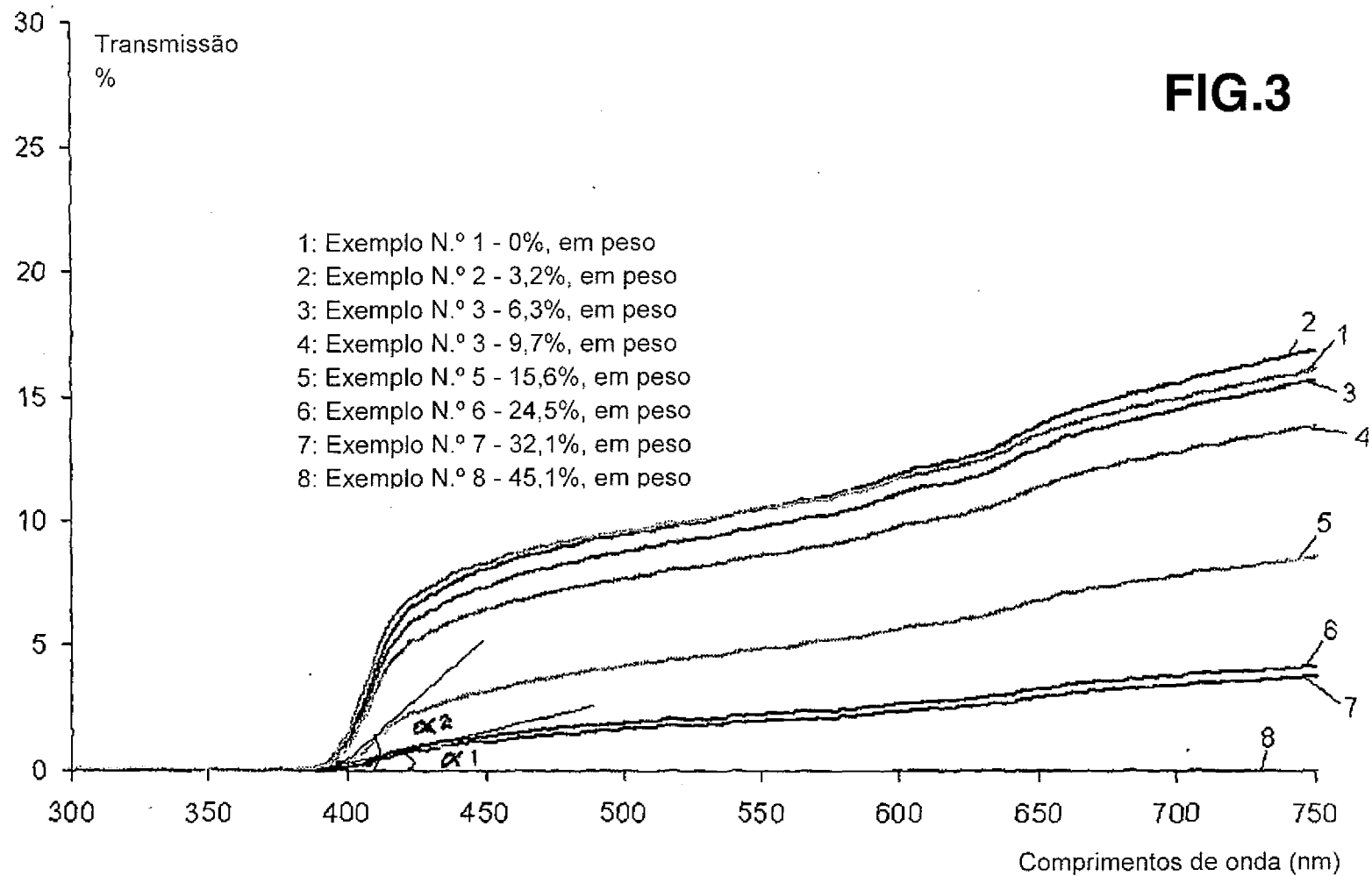


FIG.2



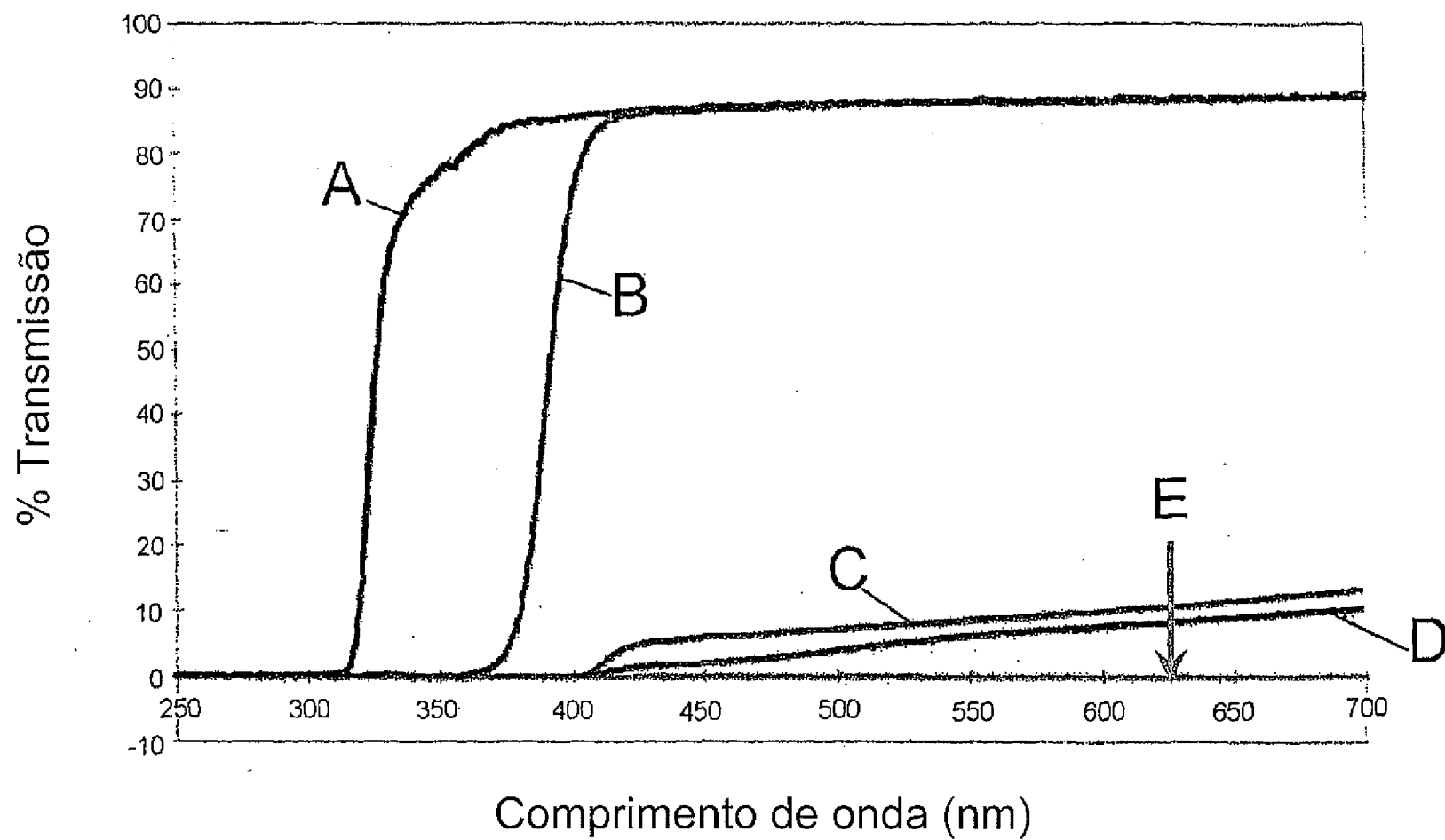


FIG.4

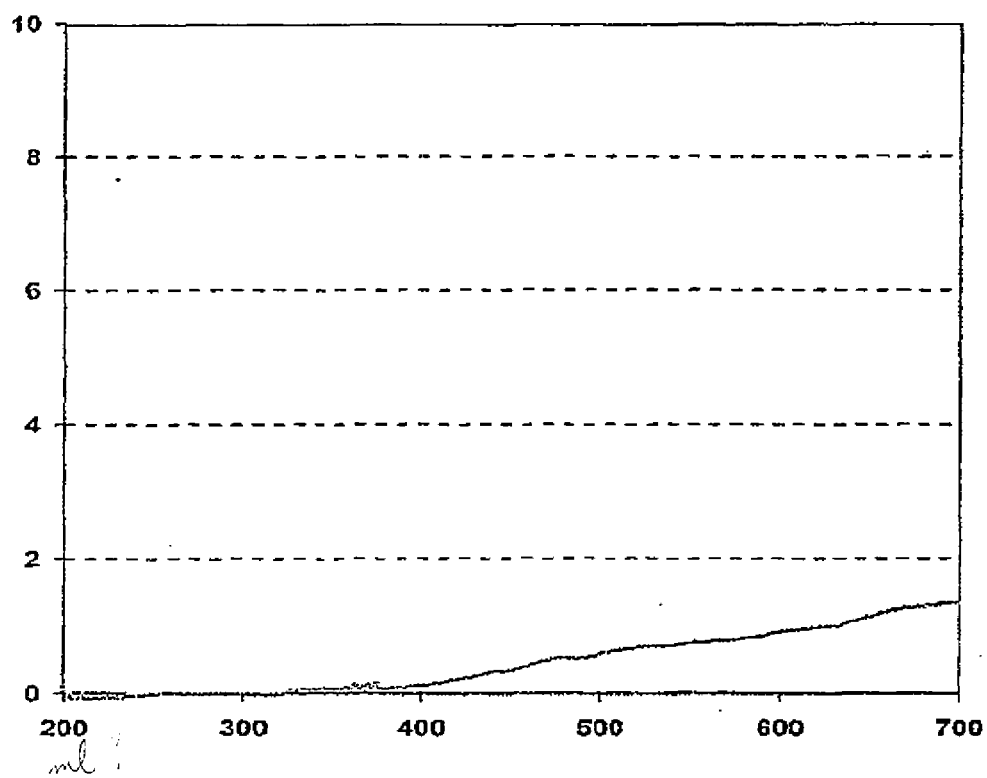


FIG.5