



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 35 198 T2** 2006.06.29

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 147 872 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 35 198.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 202 257.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **08.07.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.09.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B29C 45/16** (2006.01)
B29C 49/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

499570 **07.07.1995** **US**

534126 **26.09.1995** **US**

(73) Patentinhaber:

**Graham Packaging PET Technologies Inc.,
Florence, Ky., US**

(74) Vertreter:

**Ruschke Hartmann Madgwick & Seide Patent- und
Rechtsanwälte, 81679 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**Collette, Wayne N., Merrimack, US; Krishnakumar,
Suppayan M., Nashua, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Formen von mehrschichtigen Kunststoffgegenständen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen spritzgeformten Kunststoffartikeln, wie Vorformlingen, wobei das aufeinander folgende Formen einer Innenhülse und einer Außenschicht eine kostengünstige Herstellung von mehrschichtigen Vorformlingen ermöglicht, die sich für pasteurisierbare, heißbefüllbare und wieder verwendbare und wieder befüllbare Getränkebehälter eignen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] In der US-PS 4,609,516 (Krishnakumar et al.) wird ein Verfahren zum Formen mehrschichtiger Vorformlinge in einem einzigen Spritzformhohlraum beschrieben. In diesem Verfahren werden verschiedene thermoplastische Materialien in den Boden des Formhohlraums nacheinander eingespritzt. Die Materialien fließen aufwärts, so daß sie den Hohlraum füllen und z.B. eine fünfschichtige Struktur über die Seitenwand bilden. Diese fünfschichtige Struktur kann entweder aus zwei Materialien bestehen (das heißt die ersten und dritten eingespritzten Materialien sind gleich) oder aus drei Materialien (das heißt die ersten und dritten eingespritzten Materialien sind unterschiedlich). Beide Strukturen sind umfassend in kommerziellem Gebrauch für Getränke- und andere Nahrungsmittelbehälter.

[0003] Ein Beispiel für eine fünfschichtige und aus zwei Materialien bestehende (2 M, 5 L) Struktur weist Innen-, Außen- und Kernschichten aus ungebrauchtem Polyethylenterephthalat (PET) auf sowie dazwischen liegende Sperrschichten aus Ethylvinylalkohol (EVOH). Ein Beispiel für eine fünfschichtige und aus drei Materialien bestehende (3 M, 5 L) Struktur hat Innen- und Außenschichten aus ungebrauchtem PET, dazwischen liegende Sperrschichten aus EVOH und eine Kernschicht aus wieder verwertetem oder gebrauchtem Polyethylenterephthalat (PC-PET). Für den kommerziellen Erfolg dieser Behälter gibt es unter anderem zwei Gründe: (1) der Anteil am relativ teuren Sperrmaterial (z.B. EVOH) kann minimiert werden, indem sehr dünne Zwischenschichten vorgesehen werden; und (2) der Behälter widersteht einer Ablösung der Schichten, ohne daß Bindemittel zum Verbinden der unterschiedlichen Materialien verwendet werden müssen. Weiterhin können durch die Verwendung von PC-PET in der Kernschicht die Kosten für jeden Behälter ohne signifikante Einbußen der Brauchbarkeit verringert werden.

[0004] Obwohl die oben erwähnten fünfschichtigen und andere dreischichtige (siehe z.B. die US-PS 4,923,723) Strukturen für eine Vielzahl von Behältern sehr geeignet sind, besteht weiterhin ein Bedarf an Verfahren, die eine genaue Kontrolle über die in einer gegebenen Behälterstruktur verwendeten Materialanteile erlauben, da mittlerweile weitere teure Hochleistungsmaterialien verfügbar geworden sind. Polyethylnaphthalat (PEN) ist z.B. ein Polyester, der sich für die Verwendung in blasgeformten Behältern eignet. PEN hat eine Sauerstoffsperreigenschaft, die ungefähr fünfmal größer ist als diejenige von PET, und eine höhere Wärmebeständigkeitstemperatur – ungefähr 120°C (250°F) für PEN im Vergleich zu 80°C (175°F) für PET. Aufgrund dieser Eigenschaften ist PEN geeignet für die Aufbewahrung von sauerstoffempfindlichen Produkten (z.B. Nahrungsmittel, Kosmetika und Pharmazeutika) und/oder zur Verwendung in Behältern, die hohen Temperaturen ausgesetzt werden (z.B. wieder befüllbare oder heißbefüllbare Behälter). PEN ist jedoch wesentlich teurer als PET und hat andere Verfahrensbedingungen. Aus diesen Gründen ist die kommerzielle Verwendung von PEN zur Zeit sehr beschränkt.

[0005] Eine andere Hochtemperaturanwendung ist die Pasteurisierung – ein pasteurisierbarer Behälter wird bei Zimmertemperatur befüllt und versiegelt und dann ungefähr 10 Minuten oder länger einem Wärmebad bei angehobener Temperatur ausgesetzt. Der Pasteurisierungsprozess führt zu Beginn zu hohen Temperaturen und positiven Innendrücken, gefolgt von einem Abkühlungsprozess, durch den ein Vakuum im Behälter erzeugt wird. Während dieser Verfahren muss der versiegelte Behälter innerhalb einer bestimmten Volumentoleranz und ohne Leckage einer Verformung widerstehen, um vom Aussehen her weiterhin akzeptabel zu sein. Insbesondere muss der mit Gewinde versehene Halsabschluss einer Verformung widerstehen, da ansonsten ein vollständiges Abdichten verhindert würde.

[0006] Es sind eine Anzahl von Verfahren zur Stärkung des Halsabschlusses vorgeschlagen worden. Ein Ansatz besteht darin, einen zusätzlichen Herstellungsschritt einzufügen, wobei der Halsabschluss oder der Vorformling oder der Behälter einer Erhitzung ausgesetzt und thermisch kristallisiert wird. Das führt jedoch zu verschiedenen Problemen. Während der Kristallisation steigt die Polymerdichte, was zu einem Volumenanstieg führt; um eine gewünschte Halsabschlussform zu erhalten, müssen die durch das Formen erhaltenen Ausma-

ße größer sein als die endgültigen (kristallisierten) Ausmaße. Es ist somit schwierig, enge Dimensionstoleranzen zu erreichen, und im allgemeinen ist die Variabilität der kritischen Halsabschlussausmaße nach der Kristallisation ungefähr zweimal so groß wie vor der Kristallisation. Ein anderer Nachteil besteht in den größeren Kosten aufgrund des zusätzlichen Verfahrensschrittes, da er sowohl Zeit erfordert als auch die Anwendung von Energie (Wärme). Die Produktionskosten für einen Behälter sind jedoch aus Wettbewerbsgründen von großer Bedeutung und werden genauestens kontrolliert.

[0007] Ein alternatives Verfahren zum Stärken des Halsabschlusses besteht darin, ausgewählte Abschnitte davon zu kristallisieren, wie etwa die obere Abdichtfläche und den Flansch. Auch das erfordert wiederum einen zusätzlichen Erwärmungsschritt. Eine andere Alternative besteht in der Verwendung eines Materials mit einem hohen T_g in einer oder mehreren Schichten des Halsabschlusses. Auch das beinhaltet wiederum komplexere Spritzformprozeduren und -geräte.

[0008] Es wäre daher wünschenswert, einen spritzgeformten Artikel, wie einen Vorformling, vorzusehen, der gewisse Hochleistungsmaterialien enthält, und ein kommerziell akzeptables Verfahren zum Herstellen desselben.

[0009] Patent Abstracts of Japan, Vol. 11, Nr. 6 (M-551) vom 8. Januar 1987 und die JP 61-185 417 A (Mitsubishi Plastics Ind. Ltd.) vom 19. August 1996 offenbaren einen zweistufigen Spritzformprozess unter der Verwendung einer Innenschicht aus einem spezifizierten PET (ein Polyesterharz vom Ethylenterephthalattyp) und einer Außenschicht aus einem PET enthaltenden gemischten Harz, um zu verhindern, daß die Innenschicht kristallisiert und weiß wird, und um eine gute Haftung zwischen den Schichten zu erreichen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen eines mehrschichtigen Spritzformkunststoffartikels, wie ein Vorformling, das sowohl kostengünstig ist als auch eine Kontrolle der in den verschiedenen Schichten und/oder Abschnitten des Artikels verwendeten Materialanteile erlaubt. Die vorliegende Erfindung sieht dementsprechend das in Anspruch 1 definierte Verfahren vor.

[0011] Nach einem Verfahren/einer Ausführungsform der Erfindung wird eine Innenhülse auf einem ersten Kern geformt, der sich in einem ersten Formhohlraum befindet. Die Innenhülse wird nur teilweise abgekühlt, bevor sie bei einer immer noch angehobenen Temperatur an einen zweiten Formhohlraum übergeben wird, wo eine Außenschicht über die Innenhülse geformt wird. Durch das Vorsehen der Innenhülse im zweiten Formhohlraum bei einer angehobenen Temperatur wird während des zweiten Formungsschrittes eine Verbindung zwischen der Innenhülse und der Außenschicht ermöglicht, so daß im endgültig geformten Artikel eine Schichtablösung verhindert wird. Die Innenhülse kann eine Innenhülse voller Länge umfassen, die sich im wesentlichen über die gesamte Länge des Artikels erstreckt, oder alternativ kann sie nur einen oberen Abschnitt des Artikels umfassen, wobei in diesem Fall die Außenschicht einen unteren Abschnitt des Artikels umfaßt und es einen Zwischenabschnitt gibt, in dem die Außenschicht mit der Innenhülse verbunden ist.

[0012] In einer Ausführungsform wird ein erstes thermoplastisches Material verwendet, um eine Innenhülse herzustellen, die einen Halsabschlussabschnitt des Vorformlings umfaßt. Das erste thermoplastische Material ist vorzugsweise ein wärmebeständiges Material mit einem relativ hohen T_g und/oder bildet einen kristallisierten Halsabschluss während des ersten Formungsschrittes. Im Gegensatz dazu wird ein unterer Körperabschnitt des Vorformlings aus einem zweiten thermoplastischen Material mit einer relativ niedrigen Wärmebeständigkeit und/oder niedrigeren Kristallisationsrate im Vergleich zum ersten Material geformt und bildet einen im wesentlichen amorphen körperbildenden Abschnitt des Vorformlings. In einem Beispiel sind die ursprünglichen und endgültigen Ausmaße durch das Erreichen der Kristallisation im Halsabschluss während des ersten Formungsschrittes die gleichen, so daß die Änderungen der Ausmaße, die durch den herkömmlichen nach dem Formen erfolgenden Kristallisationsschritt (und die Kosten dafür) eliminiert werden. Weiterhin wird im Abschluss ein höherer mittlerer Grad an Kristallisation erreicht, indem höhere Massetemperaturen und/oder höhere Drücke für den Formungsprozess verwendet werden.

[0013] In einer anderen Ausführungsform wird eine Hülse von voller Körperlänge aus einem thermoplastischen Hochleistungsharz, wie ein PEN-Homopolymer, Copolymer oder eine Mischung, vorgesehen. Die Innenhülse aus PEN weist eine erhöhte Wärmebeständigkeit und eine niedrigere Geschmacksabsorption auf, was beides bei Wiederbefüllanwendungen von Bedeutung ist. Der Anteil an verwendetem PEN wird durch dieses Verfahren minimiert, das die Herstellung aus einer sehr dünnen Innenhülse im Vergleich zu einer relativ dicken Außenschicht (die aus einem oder mehreren Harzen mit geringeren Leistungsmerkmalen hergestellt

ist) ermöglicht.

[0014] Zur Ausführung des Verfahrens nach der vorliegenden Erfindung wird eine Vorrichtung für die kostengünstige Herstellung solcher Vorformlinge beschrieben. Die Vorrichtung umfasst mindestens einen Satz von ersten und zweiten Formhöhlräumen, wobei der erste Formhohlraum die Innenhülse bildet und der zweite Formhohlraum die Außenschicht. Ein Übergabemechanismus umfasst mindestens einen Satz von ersten und zweiten Kernen, wobei die Kerne nacheinander in den ersten und zweiten Formhöhlräumen positionierbar sind. In einem Zyklus wird ein erster Kern in einem ersten Formhohlraum positioniert, während eine erste Innenhülse auf dem ersten Kern gebildet wird, während ein zweiter Kern, der eine vorher geformte zweite Innenhülse trägt, in einem zweiten Formhohlraum zum Formen einer zweiten Außenschicht über der zweiten Innenhülse positioniert wird. Durch das gleichzeitige Formen in zwei Sätzen von Hohlräumen wird ein effizientes Verfahren erreicht. Durch das Formen unterschiedlicher Abschnitte/Schichten der Artikel in getrennten Hohlräumen können unterschiedliche Temperaturen und/oder Drücke verwendet werden, um unterschiedliche Formbedingungen und somit unterschiedliche Eigenschaften in den unterschiedlichen Abschnitten/Schichten zu erreichen. Es ist z.B. möglich, den kristallisierten Halsabschlussabschnitt in einem ersten Hohlraum zu formen, während eine im wesentlichen amorphe Außenschicht im zweiten Hohlraum geformt wird.

[0015] Die daraus resultierenden spritzgeformten Artikel und/oder ausgedehnten spritzgeformten Artikel können somit eine Schichtstruktur haben, die nicht durch herkömmliche Verfahren erreichbar gewesen wäre.

[0016] Die folgende Übersicht zeigt Temperatur-/Zeit-/Druck-Bereiche für bestimmte bevorzugte Ausführungsformen, die genauer in den folgenden Abschnitten beschrieben werden:

a) Für eine Innenhülse aus einem PEN-Polymermaterial und eine Außenschicht aus einem PET-Polymermaterial

Erster Formungsschritt:	Bereich (Größenordnung):
Kerntemperatur	5–80°C
Formhohlraumtemperatur	40–120°C
Massetemperatur	275–310°C
Zyklusdauer	4–8 Sekunden
Außenflächentemperatur der Hülse	60–120°C
Zweiter Formungsschritt:	
Kerntemperatur	5–80°C
Formhohlraumtemperatur	5–60°C
Zyklusdauer	20–50 Sekunden
Druck	552–1034 bar (8000-15.000 psi)

b) Für eine Innenhülse aus einem kristallisierten Polyestermaterial und einer Außenschicht aus einem PET-Polymermaterial

Erster Formungsschritt:	Bereich (Größenordnung)
Kerntemperatur	5–60°C
Formhohlraumtemperatur	80–150°C
Massetemperatur	270–310°C
Zyklusdauer	5–8 Sekunden
Außenflächentemperatur der Hülse	80–140°C
Zweiter Formungsschritt:	
Kerntemperatur	5–60°C
Formhohlraumtemperatur	5–60°C
Zyklusdauer	20–35 Sekunden
Druck	552–1034 bar (8000–15000 psi)

[0017] Die vorliegende Erfindung wird nun genauer in der folgenden detaillierten Beschreibung und den beigefügten Zeichnungen beschrieben.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0018] [Fig. 1A–Fig. 1D](#) sind schematische Darstellungen einer ersten Ausführungsform des Verfahrens nach der Erfindung zum Herstellen eines Vorformlings mit einer Innenhülse voller Länge und einer einzigen Außenschicht;

[0019] [Fig. 2A–Fig. 2B](#) sind schematische Darstellungen einer Spritzformvorrichtung und der Sequenz der Schritte zum Herstellen eines Vorformlings, wie dem in [Fig. 1D](#) gezeigten, wobei ein Drehkopf zwei Sätze von Kernen zwischen zwei Sätzen von Hohlräumen bewegt; [Fig. 2A](#) zeigt die Hohlräume/Kerne in einer geschlossenen Position und [Fig. 2B](#) zeigt die Hohlräume/Kerne in einer offenen Position;

[0020] [Fig. 3](#) ist eine Zeitleiste und zeigt die Sequenz der Schritte für die Formvorrichtung nach [Fig. 2](#);

[0021] [Fig. 4A](#) ist eine Frontansicht eines wieder verwertbaren, wieder befüllbaren Behälters, teilweise im Querschnitt, der aus dem Vorformling aus [Fig. 1D](#) hergestellt wurde, und

[0022] [Fig. 4B](#) ist ein vergrößerter Teilquerschnitt der Behälterseiten entlang der Linie 4B-4B aus [Fig. 4A](#);

[0023] [Fig. 5A–Fig. 5D](#) sind schematische Darstellungen einer zweiten Ausführungsform des Verfahrens nach der vorliegenden Erfindung zum Herstellen eines Vorformlings nur mit einer Abschlusshülse und einer mehrschichtigen Außenschicht;

[0024] [Fig. 6A–Fig. 6D](#) sind schematische Darstellungen einer Spritzformvorrichtung mit einer Sequenz von Schritten zum Herstellen eines Vorformlings, wie dem in [Fig. 5D](#) gezeigten, wobei der Übergabemechanismus ein hin- und herfahrender Schlitten ist; [Fig. 6A](#) zeigt den Schlitten in einer ersten geschlossenen Position in den ersten Formhohlräumen; [Fig. 6B](#) zeigt den Schlitten in einer zweiten offenen Position nach dem Zurückziehen aus den ersten und zweiten Formhohlräumen; [Fig. 6C](#) zeigt den Schlitten in einer zweiten offenen Position unterhalb der zweiten und dritten Formhohlräume; und [Fig. 6D](#) zeigt den Schlitten in einer vierten geschlossenen Position in den zweiten und dritten Formhohlräumen;

[0025] [Fig. 7](#) ist eine Zeitleiste der Sequenz der in [Fig. 6](#) gezeigten Schritte;

[0026] [Fig. 8A](#) ist eine Querschnittsansicht eines Vorformlings mit einer Halshülse voller Dicke und einem mehrschichtigen Körperabschnitt, und

[0027] [Fig. 8B](#) ist eine vergrößerte Teilansicht des Halsabschlusses des Vorformlings aus [Fig. 8A](#);

[0028] [Fig. 9A](#) ist eine Frontansicht eines heißbefüllbaren Behälters, der aus dem Vorformling aus [Fig. 8A](#) hergestellt wurde, und

[0029] [Fig. 9B](#) ist ein teilweiser Querschnitt der Behälterseitenwand entlang der Linie 9B-9B in [Fig. 9A](#);

[0030] [Fig. 10](#) ist eine Querschnittsansicht eines Vorformlings mit einer Körperhülse voller Länge und einer mehrschichtigen Außenschicht;

[0031] [Fig. 11](#) ist eine Querschnittsansicht eines Vorformlings mit einer Körperhülse voller Länge und einer zusätzlichen Außengrundsicht;

[0032] [Fig. 12](#) ist eine Querschnittsansicht eines Vorformlings mit einer Abschlusshülse und einer einschichtigen Außenschicht;

[0033] [Fig. 13A](#) und [Fig. 13B](#) sind Graphen und zeigen die Änderung der Massetemperatur (MP) und Orientierungstemperatur (T_g) für verschiedene PEN/PET-Zusammensetzungen; und

[0034] [Fig. 14](#) ist eine schematische Darstellung einer Wiedererhitzungsvorrichtung mit drei Stationen, umfassend IR-Wärmestationen A und C und eine RF-Wärmestation B.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

Erster Vorformling (wieder befüllbar mit Wasser)

[0035] [Fig. 1A](#) bis [Fig. 1D](#) zeigen schematisch eine Ausführungsform des Verfahrens zum Herstellen eines Vorformlings mit einer Hülse von voller Körperlänge und einer einzigen Außenschicht; dieser Vorformling eignet sich insbesondere zum Herstellen einer wieder verwertbaren, wieder befüllbaren Wasserflasche. [Fig. 1A](#) zeigt einen ersten Kern **9**, der in einem ersten Formhohlraum **11** positioniert ist, und dazwischen eine Kammer bildet, in der eine spritzgeformte Innenhülse **20** geformt wird. Die Hülse **20** wird teilweise abgekühlt und dann

wird der Kern **9**, der die Hülse **20** trägt, aus dem ersten Formhohlraum, wie in [Fig. 1B](#) gezeigt, entfernt.

[0036] Während sie noch warm ist, wird die auf dem Kern **9** befindliche Hülse **20** in einen zweiten Formhohlraum **12** eingeführt, der eine innere Formkammer zum Formen einer Außenschicht **22** über der Innenhülse **20** bildet. Nach dem zweiten Formungsschritt ist ein Vorformling **30** geformt worden, der eine Außenschicht **22** für eine Innenhülse **20**, wie in [Fig. 1D](#) gezeigt, umfasst. Die Innenhülse umfasst einen oberen Flansch **21**, der die obere Abdichtfläche des endgültigen Behälters bilden wird ([Fig. 4](#)).

[0037] Die erste Ausführungsform des Verfahrens wird nun genauer in Bezug auf die in [Fig. 2A](#) bis [Fig. 2B](#) gezeigte Vorrichtung und eine Zeitsequenz von Schritten, wie sie in der Zeitleiste von [Fig. 3](#) gezeigt ist, beschrieben.

[0038] Wie in [Fig. 2A](#) bis [Fig. 2B](#) gezeigt, befindet sich zwischen einer festen Platte **3** und einer beweglichen Platte **4** auf einer Spritzformmaschine ein vierseitiger Drehkopf **2**. Der Drehkopf **2** ist auf einem Träger **5** befestigt, der in der Richtung der Plattenbewegung gleiten kann (angedeutet durch die Pfeile A_1 und A_2). Der Kopf **2** ist drehbar (angedeutet durch den Pfeil A_3) um eine Achse **6**, die senkrecht zur Richtung der Plattenbewegung verläuft. Der Kopf ist drehbar in zwei Betriebspositionen, die um 180° voneinander beabstandet sind. In jeder dieser Positionen werden die beiden gegenüberliegenden Seiten **7**, **8** des Kopfes, die die ersten und zweiten Sätze von Kernen **9** bzw. **10** tragen, in einem ersten Satz von Hohlräumen **11** auf der beweglichen Platte **4** aufgenommen und in einem zweiten Satz von Hohlräumen **12** auf der festen Platte **3**. Nachdem ein Satz von Kernen erfolgreich in jedem der Form Hohlräume positioniert worden ist, können die fertigen Vorformlinge von den Kernen ausgeworfen werden. Jeder der Sätze von Form Hohlräumen und Kernen enthält Wasserdurchgänge **15** zum Erhitzen oder Abkühlen der Hohlräume/Kerne, um während des Formens die gewünschte Temperatur zu erhalten.

[0039] Die Sequenz der Schritte zum Formen eines bestimmten Vorformlings wird nun beschrieben. Der Vorformling hat eine Hülse in der Länge des gesamten Körpers aus einem PEN-Polymer, wie etwa ein PEN-Homopolymer, ein PEN/PET-Copolymer oder eine Mischung. Der Vorformling hat eine einzige Außenschicht aus ungebrauchtem PET.

[0040] In [Fig. 2A](#) werden die bewegliche Platte **4**, die den ersten Satz von Form Hohlräumen **11** trägt, und der Träger **5**, der den Kopf **2** trägt, jeweils auf Führungsstangen („tie rods“) **13**, **14** nach links zur festen Platte **3** bewegt, um die Form zu schließen (das heißt beide Hohlräume). Der erste Satz von Kernen auf der linken Seite **7** des Kopfes wird am ersten Satz von Hohlräumen **11** positioniert (erste Formstation); jedes Kern-/Hohlraum-paar definiert eine umschlossene Kammer zum Formen einer Innenhülse über einem ersten Kern. Das PEN-Polymer wird über die Düse **16** in die ersten Form Hohlräume eingespritzt, um die Innenhülse zu formen. Gleichzeitig wird der zweite Satz von Kernen **10** (an der zweiten Seite **8** des Kopfes) im zweiten Satz von Hohlräumen **12** positioniert (zweite Formstation). Über die Düse **17** wird ungebrauchtes PET in den zweiten Satz von Hohlräumen eingespritzt, um eine einzelne Außenschicht auf einer vorher geformten Innenhülse auf den zweiten Kernen zu formen.

[0041] Dann wird die Form geöffnet, wie in [Fig. 2B](#) gezeigt, indem sowohl die bewegliche Platte **4** als auch der Träger **5** nach links bewegt werden, wodurch die ersten Kerne **9** aus dem ersten Hohlraum **11** und die zweiten Kerne **10** aus dem zweiten Hohlraum **12** entfernt werden. Nun werden die fertigen Vorformlinge **30** auf dem zweiten Satz von Kernen ausgeworfen. Die fertigen Vorformlinge **30** können in einen Satz von Roboter Kühlrohren (nicht gezeigt) ausgeworfen werden, wie er aus dem Stand der Technik bekannt ist. Danach wird der Kopf **2** um 180° gedreht, wodurch der erste Satz von Kernen **9** mit den darauf befindlichen Innenhülsen **20** nun auf der rechten Seite des Kopfes liegt (und fertig zum Einführen in den zweiten Satz von Hohlräumen ist), während der erste Satz von (leeren) Kernen **10** nun auf der linken Seite des Kopfes liegt (fertig zum Einführen in den ersten Satz von Hohlräumen). Dann wird die Form wieder geschlossen, wie in [Fig. 2A](#) gezeigt, und die Polymermaterialien werden, wie vorher beschrieben, in die ersten und zweiten Sätze von Hohlräumen eingespritzt.

[0042] In dieser Ausführungsform werden die ersten und zweiten Kerne bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 70°C gehalten, egal ob sie sich in den ersten Form Hohlräumen oder in den zweiten Form Hohlräumen befinden. Die ersten Form Hohlräume (zum Bilden der Innenhülse) werden bei einer Temperatur im Bereich von 85 bis 95°C gehalten. Die Massetemperatur des PEN-Polymers liegt im Bereich von 285 bis 295°C . Die Zykluszeit im ersten Formhohlraum liegt im Bereich von 6 bis 7 Sekunden, das heißt die Zeit, die zwischen dem ersten und zweiten Einspritzen verstreicht. Das liegt daran, daß, wie in [Fig. 3](#) gezeigt, der Halte- und Kühschritt in den ersten Form Hohlräumen im wesentlichen eliminiert wurde. Die Außenflächentemperatur der Hül-

se (gegenüber der Innenfläche, die am Kern anliegt) zu Beginn des zweiten Einspritzens liegt bei 100 bis 110°C.

[0043] Während des zweiten Formungsschrittes liegt die Kerntemperatur wieder bei 60 bis 70°C, die Temperatur der zweiten Formhohlräume jedoch bei 5 bis 10°C (sehr viel niedriger als die erste Hohlräumtemperatur, um ein schnelles Abkühlen des Vorformlings zu erreichen). Die Massetemperatur des ungebrauchten PET liegt im Bereich von 260 bis 275°C; dies ist niedriger als die Massetemperatur des PEN-Polymers, aber, da das PEN-Polymer während des zweiten Formungsschrittes immer noch warm ist (bei einer Temperatur von 100 bis 110°C), kommt es zu einer Schmelzhaftung (umfassend Diffusionsbindung und Kettenverhakung), die zwischen den PEN-Polymerketten bzw. den ungebrauchten PET-Polymerketten auftritt (Innenhülse und Außenschicht). Die Zykluszeit für den zweiten Formungsschritt liegt im Bereich von 35 bis 37 Sekunden.

[0044] **Fig. 3** ist eine Zeitleiste mit der Zykluszeit entlang der X-Achse (Zeit in Sekunden) und der Sequenz der Schritte im zweiten Hohlräumssatz oberhalb der X-Achse, und der Sequenz der Schritte im ersten Hohlräumssatz unterhalb der X-Achse. Bei $t = 0$ wird die Form geschlossen (siehe **Fig. 2A**) und der Druck wird aufgebaut. Bei $t = 1,5$ Sekunden wird der zweite Hohlraum (zum Formen der Außenschicht) gefüllt, mit Druck beaufschlagt und dann der Druck während des Halte- und Abkühlens verringert; das dauert an bis zu $t = 33$ Sekunden im zweiten Hohlraum. In der Zwischenzeit ist bei $t = 1,5$ Sekunden beim ersten Hohlraum keine Aktion erforderlich („no action period“); erst ab $t = 31$ Sekunden wird der erste Hohlraum gefüllt und der Druck angehoben und aufrechterhalten bis zu $t = 33$ Sekunden. Diese Eliminierung des Halte- und Abkühlens (im ersten Hohlraum) führt zu einer Innenhülse, die sich immer noch bei einer angehobenen Temperatur befindet, wenn sie daraufhin im zweiten Hohlraum positioniert wird, und ermöglicht eine Schmelzhaftung zwischen der Außenfläche der Innenhülse und der Außenschicht. Bei $t = 33$ Sekunden wird die Form geöffnet (siehe **Fig. 2B**) und die Vorformlinge werden aus dem zweiten Hohlraum ausgeworfen. Dann wird bei $t = 35$ Sekunden der Kopf **2** gedreht, so daß die noch warmen Hülsen (die gerade im ersten Hohlraum hergestellt wurden) in einer Position liegen, um in den zweiten Hohlraum eingeführt werden zu können, während der noch leere Kernsatz (vorher im zweiten Hohlraum) nun in einer Position liegt, um in den ersten Hohlraum eingeführt zu werden. Bei $t = 36$ Sekunden kann der nächste Zyklus beginnen.

[0045] Verfahren und Vorrichtung nach **Fig. 2** können vorteilhafterweise verwendet werden, um mehrschichtige Vorformlinge für eine große Anzahl von Anwendungen herzustellen, umfassend wieder befüllbare, heißbefüllbare und pasteurisierbare Behälter. Eine Anzahl von alternativen Ausführungsformen ist unten beschrieben.

[0046] Der gemäß dem Verfahren und der Vorrichtung der **Fig. 1** bis **Fig. 3** hergestellte Vorformling umfasst eine Innenhülse **20** in ganzer Körperlänge aus PEN-Polymer und eine einzige Außenschicht **22** aus ungebrauchtem PET. Der Vorformling ist im wesentlichen durchsichtig und amorph und kann wieder erhitzt und streckblasgeformt werden, um eine wieder verwertbare und wieder befüllbare 1,5 l Wasserflasche zu formen, wie sie in **Fig. 4A** gezeigt ist. Der Behälter **40** ist ungefähr 335 mm (13,2 Inch) hoch und hat einen größten Durchmesser von ungefähr 92 mm (3,6 Inch). Der Behälterkörper hat ein offenes oberes Ende mit einem Halsabschluss **42** mit geringerem Durchmesser mit äußeren Schraubgewinden zum Aufnehmen eines Schraubdeckels (nicht gezeigt) sowie ein geschlossenes Bodenende oder eine Basis **48**. Zwischen dem Halsabschluss **42** und dem Boden **48** befindet sich eine im wesentlichen vertikal angeordnete Seitenwand **45** (definiert durch die senkrechte Achse oder Mittellinie CL der Flasche), umfassend einen im wesentlichen zylindrischen Mantelabschnitt **46** und einen Schulterabschnitt **44**, der im Durchmesser vom Mantel **45** zum Halsabschluss **42** verjüngt verläuft. Der Boden **48** ist ein Boden vom Champagner-Typ mit einem mittleren Eingussabschnitt **51** und radial auswärts hin zur Seitenwand mit einem auswärts konkaven Kuppelbereich **52** und einem inwärts konkaven Glockenbereich **54** sowie einem radial anwachsenden und bogenförmigen äußeren Bodenabschnitt **56** für einen glatten Übergang in den Seitenwandmantel **46**. Der Glockenbereich **54** ist ein im wesentlichen ringförmiger Bereich um einen Standring (Glockenbereich) herum, auf dem die Flasche ruht.

[0047] **Fig. 4B** zeigt im Querschnitt den mehrschichtigen Mantelabschnitt **46**, der eine Innenhülse **41** (eine ausgedehnte Version der Vorformlingshülse **20**) umfasst sowie eine Außenschicht **43** (eine ausgedehnte Version der Vorformlingsaußenschicht **22**). Ein Vorzug der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Schichten **41** und **43** miteinander eine Verbindung eingegangen sind und sich während eines Streckblasformens bei weiterer Erhitzung oder der Verwendung des Behälters nicht mehr trennen, in diesem Fall handelt es sich um 20 oder mehr Nachfüllzyklen. Weiterhin bildet ein Flansch **47** (der selbe wie der Flansch **21** des Vorformlings) eine obere Abdichtfläche des Behälters mit gesteigerter Stärke und Wärmebeständigkeit.

[0048] [Fig. 5A](#) bis [Fig. 5D](#) zeigen schematisch eine zweite Ausführungsform des Verfahrens zum Herstellen eines Vorformlings mit einer reinen Abschlusshülse und einer mehrschichtigen Außenschicht; dieser Vorformling eignet sich zum Herstellen eines pasteurisierbaren Bierbehälters. [Fig. 5A](#) zeigt einen Kern **207**, der in einem ersten Formhohlraum **213** positioniert ist; zusammen bilden sie eine erste Form, in der eine reine Abschlusshülse **250** spritzgeformt wird. [Fig. 5A](#) zeigt eine Einspritzdüse **211** im Formhohlraum **213**, durch die ein geschmolzenes thermoplastisches Material zum Bilden der Hülse **250** eingespritzt wird. [Fig. 5B](#) zeigt die geformte Hülse **250** auf dem Kern **207**, wobei die Hülse aus dem ersten Formhohlraum **213** in noch warmem Zustand entfernt worden ist. Der Kern **207** trägt die Hülse **250** und wird dann in einem zweiten Formhohlraum **214** positioniert, wie in [Fig. 5C](#) gezeigt. Der zweite Formhohlraum **214** und der Kern **207** bilden eine zweite Form, die zum Formen einer Außenschicht **252** über die Innenhülse **250** dient. Eine Mehrzahl von unterschiedlichen thermoplastischen Materialien wird durch eine Eingussöffnung **209** in den Boden des zweiten Formhohlraums **214** eingespritzt, um mehrere Außenschichten zu formen. Wie in [Fig. 5D](#) gezeigt, erstreckt sich die Außenschicht **252** über die volle Länge des Vorformlings. Ein sequentieller Einspritzprozess, wie der in der US-PS 4,609,516 (Krishnakumar et al.) beschriebene, kann dann verwendet werden, um die Innen- und Außenschichten **253**, **254** aus ungebrauchtem PET zu formen, sowie die Kernschicht **255** aus wieder verwertetem PET (das ein Sauerstoffspülmaterial umfassen kann) und innere und äußere Zwischenschichten **256**, **257** aus einem Sauerstoffsperrmaterial zwischen den Innen-/Kern-/Außenschichten. In dieser Ausführungsform erstreckt sich nur das ungebrauchte PET bis in den Halsabschluss des Vorformlings und bildet eine einzelne Schicht **258** über die Innenhülse **250**. Im Boden des Vorformlings wird durch ein letztes Einspritzen von ungebrauchtem PET ein Stopfen **259** zum Reinigen der Düse vor dem nächsten Einspritzzyklus gebildet.

[0049] [Fig. 6A](#) bis [Fig. 6D](#) zeigen eine hin- und herbewegliche Schlittenvorrichtung statt des Drehkopfes aus den [Fig. 2A](#) bis 2D, die eine zweite Ausführungsform der Vorrichtung umfasst. Diese zweite Vorrichtung wird nun unter Bezugnahme auf das Formen des Vorformlings aus [Fig. 5](#) beschrieben. [Fig. 7](#) zeigt eine Zeitleiste der Sequenz der Schritte.

[0050] Die Vorrichtung (siehe [Fig. 6A](#) bis [Fig. 6D](#)) umfasst erste und zweite parallele Führungsstangen **202**, **203**, auf denen eine Platte **205** in der Richtung des Pfeiles A_4 beweglich ist. Die Platte **205** trägt eine Plattform oder einen Schlitten **206**, der in einer Transversalrichtung über die Platte **205** beweglich ist, wie durch den Pfeil A_5 angedeutet. Eine feste Platte **212** an einem Ende der Führungsstangen hält drei Sätze von Einspritzformhohlräumen **213**, **214** und **215**, die über die Düsen **218**, **219** bzw. **220** beschickt werden. Die linken (ersten) und rechten (dritten) Sätze von Hohlräumen **213** und **215** werden verwendet zum Bilden der Halsabschnitte von Vorformlingen, während der mittlere (zweite) Satz von Hohlräumen **214** verwendet wird zum Bilden von körperbildenden Abschnitten.

[0051] [Fig. 5A](#) zeigt einen beliebig ausgestalteten ersten Schritt, wobei der erste Satz von Kernen **207** im linken Satz von Hohlräumen **213** positioniert wird, um einen ersten Satz von Vorformlingshalsabschnitten (Hülsen) zu formen. Gleichzeitig wird ein zweiter Satz von Kernen **208** im mittleren Satz von Hohlräumen **217** positioniert, um einen Satz von mehrschichtigen körperbildenden Abschnitten (über einem zweiten Satz eines vorher geformten Halsabschnitts) zu bilden. [Fig. 5B](#) zeigt die Sätze von Kernen nach dem Entfernen aus den Hohlraumsätzen, wobei eine Halshülse **250** auf jedem Kern des Kernsatzes **207** und ein Vorformling **260** auf jedem Kern des Kernsatzes **208** gebildet ist. Die vervollständigten Vorformlinge **260** werden dann aus dem Kernsatz **208** ausgegeben.

[0052] In einem zweiten Schritt ([Fig. 6C](#)) wird der Schlitten so nach rechts bewegt, so daß der erste Satz von Kernen **207** mit den Halshülsen **250** nun unterhalb des mittleren Hohlraumes **214** angeordnet ist, während der zweite Satz von Kernen **208** mit nun leeren Kernen **216** unterhalb des rechten Hohlraumsatzes **215** angeordnet ist. Die bewegliche Platte **205** wird dann zur festen Platte **212** bewegt, so daß der erste Satz von Kernen **207** im mittleren Satz von Hohlräumen **214** positioniert wird und der zweite Satz von Kernen **208** im rechten Satz von Hohlräumen **215** ([Fig. 6D](#)). Es werden wieder körperbildende Abschnitte über den vorher geformten Halshülsen im mittleren Hohlraumsatz **214** gebildet, während Halshülsen auf jedem der Kerne im Satz von Kernen **208** im rechten Satz von Hohlräumen **215** gebildet werden. Die bewegliche Platte **205** wird dann zurückgezogen, um die Kernsätze aus den Hohlraumsätzen zu entfernen, dann werden die fertigen Vorformlinge auf dem ersten Kernsatz **207** ausgeworfen und der Schlitten **206** fährt zurück nach links, damit der nächste Satz von Schichten geformt werden kann.

[0053] [Fig. 7](#) ist eine Zeitleiste der in [Fig. 6](#) gezeigten Schritte, wobei die Zeit in Sekunden entlang der x-Achse aufgetragen ist und die Sequenz der Schritte im zweiten Hohlraum **214** oberhalb der x-Achse und die Se-

quenz der Schritte im ersten Hohlraum **213** unterhalb der x-Achse. Zunächst wird bei $t = 0$ die Form geschlossen ([Fig. 6A](#)) und Druck aufgebaut. Dann wird bei $t = 1,5$ Sekunden der zweite Hohlraum **214** gefüllt (zum Formen der Außenschicht), der Druck angehoben und der Druck aufrecht erhalten, während der Vorformling abkühlt, bis zu $t = 21$ Sekunden. In der Zwischenzeit ist im ersten Hohlraum bei 1,5 Sekunden keine Aktion erforderlich; bei $t = 20$ Sekunden wird der erste Hohlraum **213** mit PEN-Polymer gefüllt und der Druck angehoben und aufrecht erhalten bis zu $t = 21$ Sekunden (wieder ist der Halte- und Kühschritt im wesentlichen im ersten Hohlräumeinsatz eliminiert worden, indem der Füllschritt an das Ende des Halte- und Kühschrittes für den zweiten Hohlräumeinsatz verzögert wurde). Bei $t = 21$ Sekunden wird die Form geöffnet und die Vorformlinge **260** werden aus den zweiten Hohlräumen ausgeworfen. Bei $t = 23$ Sekunden wird der Schlitten **206** mit den immer noch warmen Halshülsen in die zweite Schlittenposition verfahren, wie in [Fig. 6C](#) gezeigt, und bei $t = 24$ Sekunden wird die Form geschlossen, wie in [Fig. 6D](#) gezeigt.

[0054] In dieser besonderen Ausführungsform werden die ersten und zweiten Sätze von Kernen **207**, **208** bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 70°C sowohl während der ersten als auch der zweiten Formungsschritte gehalten. Der erste Formhohlraum (zum Formen der Halsabschlusshülse) liegt im Bereich von 75 bis 85°C. Das PEN-Polymer hat eine Massetemperatur im Bereich von 275 bis 285°C. Die Zykluszeit im ersten Formhohlraum liegt im Bereich von 5 bis 6 Sekunden, das ist die Zeit, die zwischen den ersten und zweiten Einspritzschritten verstreicht. Die Oberflächentemperatur der Hülse zur Zeit des zweiten Einspritzens liegt im Bereich von 100 bis 110°C.

[0055] Im zweiten Formungsschritt liegt die Kerntemperatur im Bereich von 60 bis 70°C und der zweite Formhohlraum hat eine Temperatur im Bereich von 5 bis 10°C. Die Zyklusdauer im zweiten Formhohlraum liegt im Bereich von 23 bis 25 Sekunden. Die angehobene Temperatur an der Außenfläche der Hülse zur Zeit des zweiten Formungsschrittes führt zu einer Schmelzhaftung (umfassend Diffusionsbindung und Kettenverhakung) zwischen dem PEN-Polymer der Hülse und dem ungebrauchten PET des Außenschichtabschnittes **258**, der an die Hülse **250** angrenzt.

Dritter Vorformling (Heißbefüllung)

[0056] Ein weiterer Vorformling/Behälter ist in [Fig. 8](#) bis [9](#) dargestellt. [Fig. 8A](#) bis [Fig. 8B](#) zeigen einen mehrschichtigen Vorformling **330** und [Fig. 9A](#) bis [Fig. 9B](#) zeigen eine heißbefüllbare Getränkeflasche **370**, die aus dem Vorformling nach [Fig. 8](#) hergestellt ist. In diesem Vorformling/Behälter bildet eine geformte Hülse die gesamte Dicke des Halsabschlusses und ist am unteren Ende mit einem zweiten geformten körperbildenden Abschnitt verbunden.

[0057] [Fig. 8A](#) zeigt einen im wesentlichen zylindrischen Vorformling **330** (definiert durch die vertikale Mittellinie **332**), der eine obere Halsabschnitt- oder Abschlusshülse **340** umfasst, die mit einem unteren körperbildenden Abschnitt **350** verbunden ist. Der kristallisierte Halsabschnitt ist eine Monoschicht aus CPET und umfasst eine obere Abdichtfläche **341**, die das obere offene Ende **342** des Vorformlings definiert, sowie eine Außenfläche mit Gewinden **343** und einem untersten Flansch **344**. CPET, das von der Eastman Chemical, Kingsport, TN, verkauft wird, ist ein Polyethylenterephthalatpolymer mit keimbildenden Mitteln, die dazu führen, daß das Polymer während des Spritzformprozesses kristallisiert. Unterhalb des Halsabschlusses **340** befindet sich ein körperbildender Abschnitt **350**, der einen schulterbildenden Abschnitt **351** umfasst, der (radial einwärts) an Wanddicke von der Oberseite zum Boden hin zunimmt, sowie einen zylindrischen mantelbildenden Abschnitt **352** mit einer im wesentlichen gleichförmigen Wanddicke und einen bodenbildenden Abschnitt **353**. Der körperbildende Abschnitt **350** ist im wesentlichen amorph und ist aus den folgenden drei Schichten nacheinander hergestellt: Außenschicht **354** aus ungebrauchtem PET; Kernschicht **356** aus gebrauchtem PET; und Innenschicht **358** aus ungebrauchtem PET. Das ungebrauchte PET ist ein Niedrigcopolymer mit 3% Comonomeren (z.B. Cyclohexandimethanol (CHDM) oder Isophthalsäure (IPA)) pro Gesamtgewicht des Copolymers. Ein letzter Schuss von ungebrauchtem PET (zum Reinigen der Düse) bildet eine Kernschicht **359** im Boden.

[0058] Dieser besondere Vorformling eignet sich zur Herstellung eines heißbefüllbaren Getränkebehälters. Der Vorformling hat eine Höhe von 96,3 mm und einen Außendurchmesser im mantelbildenden Abschnitt **352** von ungefähr 26,7 mm. Die gesamte Wanddicke im mantelbildenden Abschnitt **352** beträgt ungefähr 4 mm und die Dicken der verschiedenen Schichten sind: Außenschicht **354** ungefähr 1 mm, Kernschicht **356** ungefähr 2 mm und Innenschicht **358** ungefähr 1 mm. Der mantelbildende Abschnitt **352** kann bei einem mittleren planaren Streckungsverhältnis von ungefähr 10:1 gestreckt werden, wie im folgenden beschrieben. Das planare Streckungsverhältnis ist das Verhältnis der mittleren Dicke des mantelbildenden Abschnittes **352** des Vorformlings zur mittleren Dicke des Behältermantels **383**, wobei das „Mittel“ entlang der Länge des jeweiligen Vorformlings- oder Behälterabschnittes genommen wird. Für heißbefüllbare Getränkeflaschen mit ungefähr 0,5 bis

2,0 l Volumen und ungefähr 0,35 bis 0,60 mm an Mantelwanddicke liegt das bevorzugte planare Streckungsverhältnis bei ungefähr 9 bis 12 und noch bevorzugter bei 10 bis 11. Die Mantelstreckung liegt vorzugsweise ungefähr bei 3,3 bis 3,8 und die axiale Streckung bei 2,8 bis 3,2. Das führt zu einem Behältermantel mit der gewünschten Beständigkeit gegen Missbrauch und zu einer Vorformlingsseitenwand mit der gewünschten visuellen Transparenz. Die spezifische Manteldicke und das gewählte Streckungsverhältnis hängen ab von den Ausmaßen der Flasche sowie vom Innendruck und von Verfahrenscharakteristika (wie sie z.B. durch die Eigenviskosität der verwendeten Materialien bestimmt werden).

[0059] Um die Kristallinität im Halsabschnitt anzuheben, wird in der ersten Formstation eine hohe Einspritzformtemperatur gewählt. In dieser Ausführungsform wird ein CPET-Harz bei einer Massetemperatur von ungefähr 280 bis 290°C bei einer Formhohlraumtemperatur von ungefähr 110 bis 120°C und einer Kerntemperatur von ungefähr 5 bis 15°C und einer Zyklusdauer von ungefähr 6 bis 7 Sekunden eingespritzt. Der erste Satz von Kernen, der die noch warmen Halsabschnitte (Außentemperatur von ungefähr 115 bis 125°C) trägt, wird dann an die zweite Station übergeben, wo mehrere zweite Polymere eingespritzt werden, um die mehrschichtigen körperbildenden Abschnitte zu bilden, und eine Schmelzhaftung tritt zwischen den hals- und körperbildenden Abschnitten auf. Der Satz von Kernen und/oder Hohlräumen an der zweiten Station wird abgekühlt (z.B. 5 bis 15°C Kern-/Hohlraumtemperatur), um die Vorformlinge zu verfestigen und eine Entfernung von den Formen bei einem akzeptablen Grad an einer auf die Formung folgenden Schrumpfung zu ermöglichen (Zyklusdauer von ungefähr 23 bis 25 Sekunden). Die Kerne und Hohlräume an den ersten und zweiten Stationen umfassen Wasserkühlungs-/Erwärmungsdurchgänge zum Anpassen der gewünschten Temperatur.

[0060] Der hier verwendete Terminus „Schmelzhaftung“ zwischen der Innenhülse und der Außenschicht kann verschiedene Arten der Bindung beinhalten, die aufgrund der angehobenen Temperatur (an der Außenfläche der Innenhülse) und des Drucks (z.B. typisches Einspritzformen im Bereich von 552 bis 1034 bar (8000 bis 15000 psi)) während des zweiten Formungsschrittes auftreten, wobei es sich um Diffusionsbindung, chemische Bindung, Kettenverhakung, Wasserstoffbrückenbindung usw. handeln kann. Allgemein bildet die Diffusionsbindung und/oder Kettenverhakung eine Verbindung, die eine Lösung der Schichten im Vorformling voneinander verhindert, wie auch im Behälter, wenn er mit Wasser bei Zimmertemperatur (25°C) befüllt und dann von einer Höhe von 18 Inch auf eine dicke Stahlplatte fallengelassen wird.

[0061] [Fig. 8B](#) ist eine vergrößerte Ansicht des Halsabschlusses **340** des Vorformlings **330**. Der monoschichtige CPET Halsabschluss ist an seinem unteren Ende mit einem Vorsprung **345** geformt, der später von der ungebrauchten PET-Schmelze von den Innen- und Außenschichten **354**, **358** an der zweiten Formstation umgeben (verriegelt) wird. Der CPET-Halsabschluss und die äußersten ungebrauchten PET-Schichten des Körpers werden in diesem Zwischenbereich durch Schmelzhaftung miteinander verbunden (zwischen dem unteren Ende der Halsabschlusshülse und dem oberen Ende des körperbildenden Abschnitts).

[0062] [Fig. 9A](#) zeigt einen unitären ausgedehnten Kunststoffvorformlingsbehälter **370**, der aus den Vorformlingen nach [Fig. 8](#) hergestellt wurde. Der Behälter ist ungefähr 182,0 mm hoch und hat einen (größten) Durchmesser von ungefähr 72,4 mm. Dieser 16-oz Behälter eignet sich für die Verwendung als Heißfüllbehälter für nicht kohlenensäurehaltigen Saft. Der Behälter hat ein offenes oberes Ende mit demselben kristallisierten Halsabschluss **340** wie der Vorformling mit äußeren Schraubgewinden **343** zur Aufnahme eines Schraubdeckels (nicht gezeigt). Unterhalb des Halsabschlusses **340** befindet sich ein im wesentlichen amorpher und transparenter ausgedehnter Körperabschnitt **380**. Der Körper umfasst eine im wesentlichen vertikal angeordnete Seitenwand **381** (definiert durch die vertikale Mittellinie **372** der Flasche) und einen Boden **386**. Die Seitenwand umfasst einen oberen, sich nach außen erweiternden Schulterabschnitt **382**, dessen Durchmesser zu einem im wesentlichen zylindrischen Mantelabschnitt **383** anwächst. Der Mantelabschnitt **383** hat eine Mehrzahl von vertikal-länglichen, symmetrisch angeordneten Vakuummänteln **385**. Die Vakuummäntel legen sich einwärts, um das während des Produktabkühlens im versiegelten Behälter gebildete Vakuum auszugleichen und somit eine dauerhafte ungesteuerte Verformung des Behälters zu verhindern. Der Boden **386** ist vom Champagner-Typ mit einem vertieften mittleren Eingussabschnitt **387** und einem radial auswärts zur Seitenwand hin befindlichen auswärts konkaven Kuppelabschnitt **388** sowie einem einwärts konkaven Glockenabschnitt **389** und einem radial ansteigenden und bogenförmigen äußeren Bodenabschnitt **390** für einen glatten Übergang zur Seitenwand **381**.

[0063] [Fig. 9B](#) zeigt im Querschnitt den mehrschichtigen Mantelabschnitt **383** mit einer Außenschicht **392**, einer Kernschicht **394** und einer Innenschicht **396**, die den Außenschichten **354**, Kernschichten **356** und Innenschichten **358** des Vorformlings entsprechen. Die inneren und äußeren Behälterschichten **392**, **396** (aus ungebrauchtem PET-Copolymer) sind jeweils ungefähr 0,1 mm dick und die Kernschicht **394** (aus gebrauchtem PET) ist ungefähr 0,2 mm dick. Der Schulterabschnitt **382** und der Boden **386** werden weniger gestreckt

und sie sind daher relativ dicker und weniger orientiert als der Mantel **383**.

Vierter Vorformling

[0064] Ein vierter Vorformling ist in [Fig. 10](#) gezeigt. Ein mehrschichtiger Vorformling **130** wird mit dem Verfahren und der Vorrichtung nach [Fig. 1 bis 2](#) hergestellt und kann unter Wiedererhitzung in einer wieder befüllbare Flasche für kohlenensäurehaltige Getränke streckblasgeformt werden, ähnlich derjenigen in [Fig. 4](#) gezeigten, jedoch mit einem verdickten Bodenbereich, umfassend den Glockenbereich, für größere Beständigkeit gegen Laugensprödigkeit und druckinduzierte Rissbildung.

[0065] In [Fig. 10](#) ist ein Vorformling **130** gezeigt, der eine Innenhülenschicht **120** aus PEN umfasst sowie eine dreischichtige Außenschicht, umfassend eine äußerste (Außen-) Schicht **123** aus ungebrauchtem PET, eine erste dazwischenliegende (Innen-) Schicht **124** aus PC-PET und eine zweite dazwischenliegende (Innen-) Schicht **125** aus ungebrauchtem PET. Die Innenhülenschicht **120** ist durchgehend und hat einen Bodenabschnitt **123**, der sich über die volle Länge des Vorformlings und über den Boden erstreckt. Die Hülenschicht umfasst weiterhin einen oberen Flansch **122**, der eine obere Abdichtfläche des Vorformlings bildet. Die Außenschicht erstreckt sich in gleicher Weise über die volle Länge und durch den Boden des Vorformlings.

[0066] Der Vorformling **130** umfasst einen oberen Halsabschluss **132**, einen sich nach außen erweiternden schulterbildenden Abschnitt **134**, der an Dicke von oben nach unten hin zunimmt, einen mantelbildenden Abschnitt **136** mit einer gleichförmigen Wanddicke und einen verdickten bodenbildenden Abschnitt **138**. Der Bodenabschnitt **138** umfasst einen oberen zylindrischen verdickten Abschnitt **133** (von größerer Dicke als der Mantelabschnitt **136**), der einen verdickten Glockenboden im Behälterboden bildet, und einen sich verjüngenden unteren Abschnitt **135** von verringerter Dicke zum Bilden eines vertieften Kuppelbereiches im Behälterboden. Ein letzter Schuss von ungebrauchtem PET (um die Düse zu reinigen) bildet eine Kernschicht **139** im Boden. Ein Vorformling mit einem bevorzugten Querschnitt für Wiederbefüllanwendungen ist in der US-PS 5,066,528 (Krishnakumar et al.), erteilt am 19. November 1991, beschrieben, die hier durch Bezugnahme eingeführt wird.

[0067] Dieser bestimmte Vorformling eignet sich zum Herstellen des wieder befüllbaren Behälters für kohlenensäurehaltige Getränke. Die Verwendung einer Innenhülse **120** aus einem PEN-Homopolymer, Copolymer oder Mischungen führt zu einer verringerten Geschmacksabsorption und einer gesteigerten Wärmebeständigkeit für eine höhere Waschttemperatur. Die innere PEN-Hülse kann entsprechend des Verfahrens aus [Fig. 1](#) relativ dünn ausgeführt sein. Die Innenschicht **124** aus PC-PET kann relativ dick ausgeführt sein, um die Kosten für den Behälter zu senken, ohne daß das die Leistungsfähigkeit wesentlich beeinflussen würde. In diesem Beispiel hat der Vorformling eine Höhe von ungefähr 181,1 mm (7,130 Inch) und einen Außendurchmesser im mantelbildenden Abschnitt **136** von ungefähr 32,0 mm (1,260 Inch). Am mantelbildenden Abschnitt **136** liegt die gesamte Wanddicke bei ungefähr 5,84 mm (0,230 Inch) und die Dicken der verschiedenen Schichten sind: Innenschicht **120** ungefähr 1,0 mm (0,040 Inch), äußerste Schicht **123** ungefähr 1,0 mm (0,040 Inch), erste Zwischenschicht **124** ungefähr 3,30 mm (0,130 Inch) und zweite Zwischenschicht **125** ungefähr 0,5 mm (0,020 Inch). Der mantelbildende Abschnitt **136** kann bei einem mittleren planaren Streckungsverhältnis von ungefähr 10,5:1 gestreckt werden, wie im weiteren beschrieben. Das planare Streckungsverhältnis ist das Verhältnis der mittleren Dicke des mantelbildenden Abschnitts **136** des Vorformlings zur mittleren Dicke des Behältermantels (siehe z.B. die Seitenwand **46** in [Fig. 4](#)), wobei das „Mittel“ entlang der Länge des jeweiligen Vorformlings- oder Behälterabschnitts genommen wird. Für wieder befüllbare Flaschen für kohlenensäurehaltige Getränke mit ungefähr 0,5 bis 2,0 l an Volumen und ungefähr 0,5 bis 0,8 mm an Mantelwanddicke beträgt ein bevorzugtes planares Streckungsverhältnis ungefähr 7,5 bis 10,5 und noch eher bevorzugt ungefähr 9,0 bis 10,5. Die Mantelstreckung liegt vorzugsweise ungefähr bei 3,2 bis 3,5 und das axiale Streckungsverhältnis bei ungefähr 2,3 bis 2,9. Das führt zu einem Behältermantel mit der gewünschten Beständigkeit gegen Missbrauch und zu einer Vorformlingsseitenwand mit der gewünschten visuellen Transparenz. Die spezifische Manteldicke und das gewählte Streckungsverhältnis hängen von den Ausmaßen der Flasche ab sowie vom Innendruck (z.B. zwei Atmosphären für Bier und vier Atmosphären für nicht alkoholische Getränke) und von den Verfahrensmerkmalen (wie sie z.B. bestimmt werden durch die Eigenviskosität der bestimmten verwendeten Materialien).

[0068] Um eine dünne Hülenschicht aus PEN (z.B. 0,5 bis 1,0 mm) zu erreichen, liegt eine geeignete Formhohlraumtemperatur im Bereich von 100 bis 110°C und eine Kerntemperatur bei ungefähr 5 bis 15°C für eine PET-Massetemperatur von ungefähr 285 bis 295°C und eine Zyklusdauer von ungefähr 6 bis 7 Sekunden. Der erste Kernsatz und die warme Innenschicht werden dann sofort an die zweite Station übergeben, wo die Außenschichten eingespritzt werden und wo eine Bindung zwischen den Innen- und Außenschichten eintritt (z.B. die Außenfläche der inneren Hülenschicht aus PEN bei ungefähr 90 bis 100°C und die innerste Schicht aus

PET bei ungefähr 260 bis 275°C). Der erste Satz von Kernen und/oder der zweite Satz von Hohlräumen an der zweiten Station werden dann abgekühlt (z.B. auf 5 bis 15°C), um den Vorformling zu verfestigen und das Entfernen aus der Form zu ermöglichen. Die Kerne und Hohlräume sowohl an den ersten als auch an zweiten Stationen umfassen Durchgänge zur Wasserkühlung/-erhitzung, um die Temperatur, wie gewünscht, anzupassen.

[0069] In dieser Ausführungsform besteht die Innenhülsenschicht **120** aus einem Hoch-PEN-Copolymer mit 90% PEN/10% PET, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht, und ist im Behältermantel ungefähr 0,10 mm (0,004 Inch) dick. Die äußerste Schicht **123** ist ein ungebrauchtes PET-Niedrigcopolymer mit 3% Comonomeren (z.B. CHDM oder IPA) und ist im Behältermantel ungefähr 0,10 mm (0,004 Inch) dick. Die erste Zwischenschicht **124** besteht aus PC-PET und ist im Behältermantel ungefähr 0,30 mm (0,012 Inch) dick. Die zweite Zwischenschicht **125** besteht aus demselben ungebrauchten PET-Niedrigcopolymer wie die äußerste Schicht **123** und ist im Behältermantel ungefähr 0,05 mm (0,002 Inch) dick. Die Behälterschulter und der Boden (siehe **44** und **48** in [Fig. 4A](#)) werden weniger gestreckt und sind deshalb dicker und weniger orientiert als der Mantel (siehe **46** in [Fig. 4A](#)).

Fünfter Vorformling

[0070] [Fig. 11](#) zeigt einen anderen Vorformling zum Herstellen eines wieder befüllbaren Behälters für kohlen-säurehaltige Getränke. Dieser Vorformling hat eine zusätzliche äußerste Schicht im Boden, lediglich zum Anheben der Laugensprödigkeit, bei gleichzeitiger Maximierung der Verwendung von gebrauchtem PET aus Kostenreduktionsgründen. Der Vorformling **160** umfasst einen oberen Halsabschluss **162** sowie einen schulterbildenden Abschnitt **164**, einen mantelbildenden Abschnitt **166** und einen bodenbildenden Abschnitt **168**. Die Innenschicht **170** hat einen Körperabschnitt **171**, der über die Länge (umfassend den Boden) des Vorformlings kontinuierlich ist und einen oberen Flansch **172** umfasst, der eine obere Abdichtfläche bildet. Die Innenschicht besteht aus ungebrauchtem PET. Eine Außenschicht **173** aus PC-PET erstreckt sich über die Länge des Vorformlings und bildet eine einzige Außenschicht im Halsabschluss und im mantelbildenden Abschnitt. Im bodenbildenden Abschnitt ist eine zusätzliche Außenschicht **174** aus ungebrauchtem Hoch-IV-PET vorgesehen, um die Beständigkeit gegen Laugensprödigkeit des geblasenen Behälters zu erhöhen. Eine dünne Innenschicht **175** aus gebrauchtem Hoch-IV-PET kann auch nach dem oben erwähnten Einspritzprozess geformt werden. Ein letzter Schuss **176** aus ungebrauchtem Hoch-IV-PET wird verwendet, um das PC-PET aus dem Düsenabschnitt zu entfernen. Die äußere Bodenschicht **174** besteht vorzugsweise aus ungebrauchtem Hoch-IV-PET (Homopolymer oder Copolymer) mit einer Eigenviskosität von mindestens ungefähr 0,76 und vorzugsweise im Bereich von 0,76 bis 0,84. Der erhaltene Behälter kann entweder Füße haben oder einen Champagner-Boden.

Sechster Vorformling

[0071] [Fig. 12](#) zeigt einen anderen Vorformling, umfassend eine Hochtemperaturhalsabschlusshülse **190** und eine einzelne Außenschicht **194** zum Bilden eines heißbefüllbaren Behälters. Der Vorformling **180** umfasst einen Halsabschluss **182** sowie einen schulterbildenden Abschnitt **184**, einen mantelbildenden Abschluss **186** und einen bodenbildenden Abschnitt **188**. Die Innenhülse **190** umfasst einen Halsabschlussabschnitt **191**, der sich im wesentlichen entlang der Länge des oberen mit Gewinde versehenen Halsabschlussabschnittes **182** des Behälters erstreckt, und einen oberen Flansch **192**, der eine obere Abdichtfläche bildet. Die Innenhülse besteht aus einem wärmeresistenten (hohes T_g) Material, wie einem PEN-Homopolymer, einem Copolymer oder einer Mischung. Alternativ kann die Hülse aus CPET, wie es von der Eastman Chemical, Kingsport, TN, verkauft wird, geformt werden, einem Polyethylenterephthalatpolymer mit keimbildenden Mitteln, die dazu führen, daß das Polymer während des Spritzformprozesses kristallisiert.

[0072] Die Außenschicht **194** besteht aus ungebrauchtem PET. Dieser Vorformling eignet sich zum Herstellen von heißbefüllbaren Behältern, wobei die Innenhülse **190** eine zusätzliche Wärmebeständigkeit am Halsabschluss gewährleistet.

[0073] In einer weiteren alternativen Ausführungsform kann eine dreifache Außenschicht aus ungebrauchtem PET, PC-PET und ungebrauchtem PET verwendet werden.

Alternative Konstruktionen und Materialien

[0074] Es gibt viele Vorformlings- und Behälterkonstruktionen und viele unterschiedliche spritzformbare Materialien, die für ein besonderes Nahrungsmittel und/oder eine Verpackung zum Befüllen und Herstellen verwendet werden können. Weitere repräsentative Beispiele sind unten angegeben.

[0075] Thermoplastische Polymere, die sich für die vorliegende Erfindung eignen, umfassen Polyester, Polyamide und Polycarbonate. Geeignete Polyester umfassen Homopolymere, Copolymere oder Mischungen von Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polypropylenterephthalat (PPT), Polyethylennaphthalat (PEN) und ein Cyclohexandimethanol/PET-Copolymer, bekannt als PETG (erhältlich von der Eastman Chemical, Kingsport, TN). Geeignete Polyamide (PA) umfassen PA6, PA6,6, PA6,4, PA6,10, PA11, PA12 usw. Andere geeignete thermoplastische Polymere umfassen Acryl/Imid, amorphes Nylon, Polyacrylonitril (PAN), Polystyrol, kristallisierbares Nylon (MXD-6), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polyvinylchlorid (PVC).

[0076] Auf Terephthalat oder Isophthalsäuren basierende Polyester sind kommerziell erhältlich und geeignet. Die Hydroxykomponenten sind typischerweise Ethylenglykol und 1,4-Di-(Hydroxymethyl)-Cyclohexan. Die Eigenviskosität für Phthalatpolyester liegt typischerweise im Bereich von 0,6 bis 1,2 und insbesondere 0,7 bis 1,0 (für O-Chlorolphenol-Lösungen). 0,6 entspricht ungefähr einem viskositätsgemittelten Molekulargewicht von 59.000 und 1,2 einem viskositätsgemittelten Molekulargewicht von 112.000. Im Allgemeinen kann der Phthalatpolyester Polymerkettenverhakungen, Seitenketten und Endgruppen umfassen, die nicht auf die formalen Vorläufer des vorher spezifizierten einfachen Phthalatpolyesters bezogen sind. Geeigneterweise sind mindestens 90 mol-% Terephthalsäure und mindestens 90 mol-% aliphatisches Glykol oder Glykole, insbesondere Ethylenglykol.

[0077] Gebrauchtes PET (PC-PET) ist ein Typ von wieder verwertetem PET, das aus PET-Kunststoffbehältern und anderen wieder verwertbaren Artikeln gewonnen wird, die vom Verbraucher zur Wiederverwertung zurückgegeben werden, und nun von der FDA zur Verwendung in bestimmten Nahrungsmittelbehältern anerkannt wurde. PC-PET hat bekanntermaßen einen gewissen I.V. („intrinsic viscosity“)-Grad, Feuchtigkeitsgehalt und Verunreinigungen. Typisches PC-PET (mit einer Flockengröße von maximal 0,5 Inch) hat einen I.V.-Mittelwert von ungefähr 0,66 dl/g, eine relative Feuchtigkeit von weniger als 0,25% und die folgenden Grade an Verunreinigungen:

PVC:	100 ppm
Aluminium:	< 50 ppm
Olefinpolymere (HDPE, LDPE, PP):	< 500 ppm
Papier und Etiketten:	< 250 ppm
Gefärbtes PET:	< 2000 ppm
Andere Verunreinigungen:	< 500 ppm

[0078] PC-PET kann alleine oder in einer oder mehreren Schichten aus Kostenreduktionsgründen oder aufgrund anderer Vorzüge verwendet werden.

[0079] Weiterhin ist als Grundpolymer oder als wärmebeständige und/oder Hochsauerstoffspererschicht ein Verpackungsmaterial mit physikalischen Eigenschaften ähnlich denjenigen von PET geeignet, nämlich Polyethylennaphthalat (PEN). PEN führt zu einer drei- bis fünffachen Verbesserung der Sperreigenschaften und größerer Wärmebeständigkeit bei zusätzlichen Kosten. Polyethylennaphthalat (PEN) ist ein Polyester, der hergestellt wird, indem Dimethyl-2,6-Naphthalendicarboxylat (NDC) mit Ethylenglykol zur Reaktion gebracht wird. Das PEN-Polymer umfasst sich wiederholende Einheiten von Ethylen-2,6-naphthalat. PEN-Harz ist erhältlich mit einer Eigenviskosität von 0,67 dl/g und einem Molekulargewicht von ungefähr 20.000 von der Amoco Chemical Company, Chicago, IL. PEN hat eine Glasumwandlungstemperatur T_g von ungefähr 123°C und eine Massetemperatur T_m von ungefähr 267°C.

[0080] Sauerstoffspererschichten umfassen Ethylen/Vinylalkohol (EVOH), PEN, Polyvinylalkohol (PVOH), Polyvinylidenchlorid (PVDC), Nylon-6, kristallisierbares Nylon (MXD-6), LCP („liquid crystal polymer“), amorphes Nylon, Polyacrylonitril (PAN) und Styrolacrylonitril (SAN).

[0081] Die Eigenviskosität (I.V.) beeinflusst die Verarbeitbarkeit der Harze. Polyethylenterephthalat mit einer Eigenviskosität von ungefähr 0,8 wird weitgehend in der Industrie für kohlenstoffhaltige nicht alkoholische Getränke verwendet (CSD – „carbonated soft drink“). Polyesterharze für verschiedene Anwendungen können im Bereich von 0,55 bis ungefähr 1,04 liegen und insbesondere bei ungefähr 0,65 bis 0,85 dl/g. Eigenviskositätsmessungen an Polyesterharzen werden entsprechend des Verfahrens der ASTM D-2857 unter Verwendung von $0,0050 \pm 0,0002$ g/ml des Polymers in einer Lösung, die O-Chlorophenol (Schmelzpunkt 0°C) bei 30°C umfasst, durchgeführt. Die Eigenviskosität (I.V.) wird durch die folgende Formel gegeben:

$$I.V. = (\ln(v_{\text{Soln.}}/v_{\text{Sol.}}))/C$$

wobei:

$V_{\text{Soln.}}$ die Viskosität der Lösung in irgendwelchen Einheiten ist;
 $V_{\text{Sol.}}$ die Viskosität des Lösungsmittels in denselben Einheiten ist; und
 C die Konzentration in Gramm des Polymers pro 100 ml Lösung ist.

[0082] Der geblasene Behälter sollte im wesentlichen transparent sein. Ein Maß für die Transparenz ist die prozentuale Trübung für durch die Wand übertragenes Licht (H_T), die durch die folgende Formel gegeben ist:

$$H_T = [Y_d \div (Y_d + Y_s)] \times 100$$

wobei Y_d das durch die Probe übertragene Streulicht ist und Y_s das durch die Probe übertragene direkte Licht ist. Die Werte für die Übertragung des diffusen und des direkten Lichtes werden in Übereinstimmung mit ASTM-Methode D-1003 unter Verwendung irgendeines Standardfarbdifferenzmessers, wie das Modell D25D3P der Hunterlab, Inc. durchgeführt. Der Behälterkörper in dieser Ausführungsform sollte eine prozentuale Trübung (durch die Mantelwand) von weniger als ungefähr 10% aufweisen und vorzugsweise von weniger als 5%.

[0083] Der Abschnitt sollte auch im wesentlichen amorph und transparent sein mit einer prozentualen Trübung über die Wand von nicht mehr als ungefähr 10% und vorzugsweise nicht mehr als ungefähr 5%.

[0084] Der Behälter hat verschiedene Kristallinitätsgrade an verschiedenen Positionen entlang der Höhe der Flasche von der Halsausformung bis zum Boden. Die prozentuale Kristallinität kann entsprechend ASTM 1505 wie folgt bestimmt werden:

$$\% \text{ Kristallinität} = [(d_s - d_a)/(d_c - d_a)] \times 100$$

wobei d_s = Probandichte in g/cm^3 , d_a = Dichte eines amorphen Films von 0% Kristallinität und d_c = Dichte des aus Einheitszellenparametern errechneten Kristalls. Der Mantelabschnitt des Behälters wird am stärksten gestreckt und hat vorzugsweise eine mittlere prozentuale Kristallinität mindestens in der Außenschicht von mindestens ungefähr 15% und vorzugsweise von mindestens ungefähr 20%. Für PET-Polymere ist ein 15 bis 20%iger Kristallinitätsbereich geeignet für Wiederbefüll- und Heißbefüllanwendungen.

[0085] Ein weiterer Anstieg an Kristallinität kann durch Heißfixieren erreicht werden, um eine Kombination aus spannungsinduzierter und wärmeinduzierter Kristallisation zu erzielen. Wärmeinduzierte Kristallinität wird bei niedrigen Temperaturen zum Aufrechterhalten der Transparenz erreicht, das heißt der Behälter wird in Kontakt mit einer Blasform mit niedriger Temperatur gehalten. In einigen Anwendungen reicht ein hoher Grad an Kristallinität an der Oberfläche der Seitenwand alleine aus.

[0086] Als weitere Alternative kann der Vorformling eine oder mehrere Schichten eines Sauerstoffspülmaterials umfassen. Geeignete Sauerstoffspülmateriale sind in der US-Patentanmeldung Nr. 08/355,703 (Collette et al.), Anmeldetag 14. Dezember 1994, betitelt „Oxygen Scavenging Composition for Multilayer Preform and Container“, beschrieben, die hier durch Bezugnahme eingeführt wird. Wie dort offenbart, kann es sich bei dem Sauerstoffspülmateriale um ein metallkatalysiertes oxydierbares organisches Polymer, wie etwa Polyamid, handeln. Das Sauerstoffspülmateriale kann mit PC-PET gemischt werden, um die Aktivierung des Spülmateriale zu beschleunigen. Das Sauerstoffspülmateriale kann vorteilhafterweise mit anderen thermoplastischen Polymeren kombiniert werden, um die gewünschten Spritzformen- und Streckblasformcharakteristika zum Herstellen von im wesentlichen amorphen spritzgeformten Vorformlingen und im wesentlichen transparenten biaxial orientierten Polyesterbehältern zu erhalten. Das Sauerstoffspülmateriale kann als Innenschicht zum Verzögern der Migration des Sauerstoffspülmateriale und seiner Nebenprodukte und zum Verhindern einer vorzeitigen Aktivierung des Spülmateriale vorgesehen sein.

[0087] Wieder befüllbare Behälter sollten mehrere zentrale Leistungskriterien erfüllen, um kommerziell erfolgreich zu sein:

1. hohe Klarheit (Transparenz), um eine visuelle Prüfung zu ermöglichen;
2. Dimensionalstabilität über die Lebenszeit des Behälters und
3. Beständigkeit gegen laugenwäscheinduzierte Spannungsrissbildung und Leckage.

[0088] Im allgemeinen muss eine wieder befüllbare Kunststoffflasche ihre funktionellen und ästhetischen Charakteristika über ein Minimum von 10 und vorzugsweise 20 Zyklen oder Durchläufen aufrecht erhalten, um

ökonomisch tragbar zu sein. Ein Zyklus besteht im allgemeinen aus (1) einer leeren heißen Laugenwäsche, (2) einer Prüfung auf Verunreinigungen (vor und/oder nach der Wäsche) und einer Produktbefüllung/einem Verschließen, (3) einer Lagerung, (4) einer Verteilung an Groß- und Endhändler und (5) Erwerb, Verwendung und Leergutlagerung durch den Verbraucher, gefolgt von einer eventuellen Rückgabe zum Flaschenhersteller.

[0089] Ein Testverfahren zum Simulieren eines solchen Zyklus wäre wie folgt. Wie in dieser Beschreibung und den Ansprüchen verwendet, wird die Beständigkeit gegen eine bestimmte Anzahl von Nachfüllzyklen ohne Fehler und/oder mit einer maximalen Volumenänderung nach dem folgenden Testverfahren bestimmt.

[0090] Jeder Behälter wird einer kommerziellen Laugenwaschlösung ausgesetzt, die mit 5 Gew.-% Natriumhydroxid und Leitungswasser hergestellt wird. Die Waschlösung wird bei einer gewünschten Waschtemperatur, z.B. 60°C, gehalten. Die Flaschen werden 15 Minuten lang unverschlossen in die Waschlösung eingetaucht, um die Zeit-/Temperaturbedingungen eines herkömmlichen Flaschenwaschsystems zu simulieren. Nach dem Entfernen aus der Waschlösung werden die Flaschen mit Leitungswasser gespült und dann mit einer kohlenensäurehaltigen Wasserlösung $4,0 \pm 0,2$ bar befüllt (um den Druck in einem Behälter mit einem kohlenensäurehaltigen nicht alkoholischen Getränk zu simulieren), verschlossen und in einen 38°C warmen Konvektionsofen bei 50% relativer Luftfeuchtigkeit für 24 Stunden gelagert. Diese angehobene Ofentemperatur wird gewählt, um längere kommerzielle Lagerperioden bei niedrigeren Umgebungstemperaturen zu simulieren. Nach der Entfernung aus dem Ofen werden die Behälter entleert und wieder demselben Wiederbefüllzyklus unterworfen, bis ein Versagen auftritt.

[0091] Ein Versagen ist definiert als jeder Riss, der sich durch die Flaschenwand fortsetzt, was zu Leckage und Druckverlust führt. Eine Volumenänderung wird bestimmt durch den Vergleich des Flüssigkeitsvolumens, das der Behälter bei Raumtemperatur hält – sowohl vor als auch nach jedem Wiederbefüllzyklus.

[0092] Ein wieder befüllbarer Behälter kann vorzugsweise mindestens 20 Wiederbefüllzyklen bei einer Waschtemperatur von ungefähr 60°C ohne Versagen überstehen, wobei nach 20 Zyklen eine Volumenänderung von weniger als 1,5% auftritt.

[0093] Durch diese Erfindung kann ein höherer Kristallisationsgrad im Halsabschluss im Vergleich zu herkömmlichen Prozessen erreicht werden, die außerhalb der Form kristallisieren. Der Vorformlinghalsabschnitt kann somit einen Kristallisationsgrad von mindestens ungefähr 30% haben. Als weiteres Beispiel kann ein aus einem PET-Homopolymer hergestellter Halsabschluss mit einer mittleren prozentualen Kristallinität von mindestens ungefähr 35% und bevorzugterweise von mindestens ungefähr 40% geformt werden. Um eine Verbindung zwischen dem Halsabschnitt und dem bodenbildenden Abschnitt des Vorformlings zu erreichen, kann ein Gewindespalthohlraum verwendet werden, wobei der Gewindeabschnitt der Form bei einer Temperatur oberhalb von 60°C und vorzugsweise oberhalb von 75°C gehalten wird.

[0094] Als weiterer Vorzug ergibt sich die Möglichkeit, einen gefärbten Halsabschluss herzustellen, während ein transparenter Behälterkörper beibehalten wird.

[0095] Der Halsabschnitt kann monoschichtig oder mehrschichtig sein und aus verschiedenen anderen Polymeren als CPET bestehen, wie etwa Acrylatpolymeren, Polyethylenaphthalat (PEN), Polycarbonaten, Polypropylen, Polyimiden, Polysulfonen, Acrylonitrilstyrol usw. Als eine weitere Alternative kann der Halsabschnitt aus einem herkömmlichen Homopolymer von Flaschenqualität oder einem Niedrigcopolymer-PET (das heißt mit einer niedrigen Kristallisationsrate) bestehen, die Temperatur oder andere Bedingungen der ersten Formstation können jedoch angepasst werden, um den Halsabschnitt zu kristallisieren.

[0096] Vorzüge umfassen das Erreichen höherer Heißfülltemperaturen (das heißt oberhalb von 85°C aufgrund der angehobenen Wärmebeständigkeit des Abschlusses und höhere Wiederbefüllwaschttemperaturen (das heißt oberhalb von 60°C). Die angehobene Wärmebeständigkeit ist auch insbesondere geeignet für pasteurisierbare Behälter.

[0097] [Fig. 13A](#) bis [Fig. 13B](#) zeigen graphisch die Änderung der Massetemperatur und der Orientierungstemperatur für PET/PEN-Zusammensetzungen, wenn der Gewichtsprozentanteil von PEN von 0 auf 100 ansteigt. Es gibt drei Klassen von PET/PEN-Copolymeren oder Mischungen: (a) eine Hoch-PEN-Konzentration in der Größenordnung von 80 bis 100% PEN und 0 bis 20% PET des Gesamtgewichts des Copolymers oder einer Mischung, wobei es sich um ein spannungshärtbares (orientierbares) und kristallisierbares Material handelt; (b) eine Mittel-PEN-Konzentration in der Größenordnung von 20 bis 80% PEN und 80 bis 20% PET, wobei es sich um ein amorphes nicht kristallisierbares Material handelt, das keiner Spannungshärtung unterworfen

wird; und (c) eine Niedrig-PEN-Konzentration mit einem Bereich von 1 bis 20% PEN und 80 bis 99% PET, wobei es sich um ein kristallisierbares und spannungshärtbares Material handelt. Ein bestimmtes PEN/PET-Polymer oder eine Mischung kann aus den [Fig. 13A](#) bis [Fig. 13B](#) auf der Grundlage der gewünschten Anwendung ausgewählt werden.

[0098] [Fig. 14](#) zeigt eine besondere Ausführungsform eines kombinierten Infrarot-(IR) und Radiofrequenz-(RF)Heizsystems zum Wiedererhitzen vorher geformter und abgekühlter Vorformlinge (das heißt zur Verwendung in einem zweistufigen Wiedererwärmungs-Spritzformungs- und Streckblasprozess). Dieses System eignet sich für das Erhitzen von Vorformlingen mit Schichten mit im wesentlichen unterschiedlichen Orientierungstemperaturen. Z.B. hat die Innenschicht **120** aus Hoch-PEN in der vierten Vorformlingsausführungsform eine Orientierungstemperatur, die wesentlich höher liegt als diejenige von ungebrauchtem PET-Niedrigcopolymer und PC-PET-Außenschichten **123** bis **125**. PEN-Homopolymer hat eine minimale Orientierungstemperatur im Bereich von 127°C (260°F) auf der Grundlage einer Glasübergangstemperatur im Bereich von 123°C (255°F). PEN-Homopolymer hat einen bevorzugten Orientierungsbereich von ungefähr 132 bis 146°C (270 bis 295°F). Im Gegensatz dazu hat PET-Homopolymer eine Glasübergangstemperatur im Bereich von 80°C (175°F). Bei der minimalen Orientierungstemperatur des PEN-Homopolymers würde das PET-Homopolymer anfangen zu kristallisieren und würde nicht länger einer Spannungshärtung (Orientierung) ausgesetzt und der resultierende Behälter wäre trüb und hätte eine nicht ausreichende Härte.

[0099] Unter Bezugnahme auf [Fig. 14](#) weist diese kombinierte Vorrichtung zum Wiedererhitzen mit Vorformlingen einen wesentlichen Unterschied in den Orientierungstemperaturen zwischen den Schichten auf. Die Vorformlinge **130** werden am oberen Halsabschlussklemmring **107** gehalten und wandern entlang einer Endloskette **115** durch die Stationen A, B und C. Die Station A ist ein Erhitzungssofen, in dem die Vorformlinge gedreht werden, während sie eine Reihe von Heizern durchlaufen. Das Erwärmen jedes Vorformlings erfolgt primär von der Außenfläche und die Wärme wird über die Wand an die Innenfläche übertragen. Das resultierende Wärme- oder Temperaturprofil ist an der Außenfläche des Vorformlings höher als an der Innenfläche. Die Zeit und die Temperatur können angepasst werden, um die Temperatur über die Wand auszugleichen.

[0100] In dieser Ausführungsform ist es wünschenswert, die innere PEN-Schicht auf eine höhere Temperatur zu erhitzen, da sie eine höhere Orientierungstemperatur hat. Die Vorformlinge werden somit (über die Wand) auf eine Eingangstemperatur von ungefähr 71°C (160°F) an der Station A gebracht und dann an Station B übergeben, die Mikrowellen- oder Radiofrequenzheizer verwendet. Diese dielektrischen Hochfrequenzheizer führen zu einem umgekehrten Temperaturprofil von demjenigen der Quarzheizer, wobei die Innenfläche des Vorformlings auf eine höhere Temperatur erhitzt wird als diejenige der Außenfläche. [Fig. 14](#) zeigt, wie die Vorformlinge **130** zwischen Elektrodenplatten **108** und **109** wandern, die mit dem RF-Generator **110** bzw. der Erde verbunden sind. An Station B wird die Innenschicht auf eine Temperatur von ungefähr 146°C (295°F) erwärmt und die Außenschicht auf eine Temperatur von ungefähr 93°C (200°F). Schließlich werden die Vorformlinge an Station C übergeben, die der Station A gleicht. An Station C bringen die Quarzheizer die Vorformlinge auf eine Temperatur von ungefähr 138°C (280°F) an der Innenschicht und ungefähr 99°C (210°F) an der Außenschicht. Die wieder erhitzten Vorformlinge werden dann an eine Blasform zum Streckblasformen übergeben. Eine detailliertere Beschreibung der Hybriderwärmung von Polyestervorformlingen, umfassend eine Kombination einer Wiedererwärmung durch Quarzöfen und einer Wiedererwärmung durch Radiofrequenzen ist in der US-PS 4,731,513 (Collette) beschrieben, die betitelt ist „Method of Reheating Preforms for Forming Blow Molded Hot Fillable Containers“, erteilt am 15. März 1998, und hier durch Bezugnahme eingeführt wird. Darüber hinaus können Zusätze in einer der PET- und PEN-Schichten oder in beiden vorgesehen sein, um diese empfänglicher für die Radiofrequenzerhitzung zu machen.

[0101] In einer bevorzugten Ausführungsform mit dünner Hülse/dicker Außenschichten kann die dünne Innenhülse eine Dicke im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm (0,02 bis 0,06 Inch) haben, während die dicke Außenschicht eine Wanddicke im Bereich von 2,50 bis 6,35 mm (0,10 bis 0,25 Inch) hat. Die Innenschicht kann 10–20 Gew.-% des Gesamtgewichts des Vorformlings ausmachen. Das ergibt eine Verbesserung im Vergleich zum einfachen Hohlraumeinspritzverfahren nach dem Stand der Technik.

[0102] Obwohl mehrere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung gezeigt und beschrieben wurden, liegt es für den Fachmann auf der Hand, verschiedene Änderungen und Modifikationen vorzunehmen, ohne daß damit vom Rahmen der Erfindung, wie er in den beigefügten Ansprüchen definiert wird, abgerückt würde.

Beschriftung der Zeichnungen:

Fig. 3

SECOND CAVITY	ZWEITER HOHLRAUM
MOLD CLOSE AND TONNAGE BUILT UP	FORMSCHLIESSUNG UND DRUCKAUFBAU
CAVITY FILL, BOOST, HOLD AND COOL	HOHLRAUMFÜLLUNG, SCHUB, HALTEN UND KÜHLUNG
MOLD OPEN AND EJECT PREFORM	FORMÖFFNUNG UND VORFORMLINGS-AUSWURF
TURRET ROTATION	KOPFDREHUNG
FIRST CAVITY	ERSTER HOHLRAUM
NO ACTION PERIOD	AKTIONSLOSE PERIODE
CAVITY FILL AND BOOST	HOHLRAUMFÜLLUNG UND SCHUB
MOLD OPEN	FORMÖFFNUNG
TIME (SEC.)	ZEIT (SEK.)

Fig. 4

SECOND CAVITY	ZWEITER HOHLRAUM
MOLD CLOSE AND TONNAGE BUILT UP	FORMSCHLIESSUNG UND DRUCKAUFBAU
CAVITY FILL, BOOST, HOLD AND COOL	HOHLRAUMFÜLLUNG, SCHUB, HALTEN UND KÜHLUNG
MOLD OPEN AND EJECT PREFORM	FORMÖFFNUNG UND VORFORMLINGS-AUSWURF
TURRET ROTATION	KOPFDREHUNG
FIRST CAVITY	ERSTER HOHLRAUM
NO ACTION PERIOD	AKTIONSLOSE PERIODE
CAVITY FILL AND BOOST	HOHLRAUMFÜLLUNG UND SCHUB
MOLD OPEN	FORMÖFFNUNG
TIME (SEC.)	ZEIT (SEK.)
SHUTTLE TRANSFER	SCHLITTENVORSCHUB

Fig. 13A/b

CRYSTALLINE	KRISTALLIN
AMORPHOUS	AMORPH

Fig. 14

STATION	STATION
TO BLOW MOLD	ZUR BLASFORM

Patentansprüche

1. Verfahren zum Spritzformen eines mehrschichtigen Kunststoffartikels, umfassend:
erstes Formen einer Innenhülse (**20**) auf einem Kern (**9**), der sich in einem ersten Formhohlraum (**11**) befindet, wobei der erste Formungsschritt einen Fülldurchgang und einen Druckanstiegsdurchgang umfasst, aber im wesentlichen keinen Halte- und Kühldurchgang, so dass eine Außenfläche der Innenhülse für einen zweiten Formungsschritt bei einer angehobenen Temperatur gehalten wird;
Entfernen der Hülse (**20**) auf dem Kern (**9**) und Übergeben derselben an einen zweiten Formhohlraum (**12**) ohne wesentliche Verzögerung; und
zweites Formen einer Außenschicht (**22**) über der Hülse (**20**) im zweiten Formhohlraum (**12**), um einen mehrschichtigen spritzgeformten Artikel zu formen, wobei die angehobene Temperatur der Außenfläche eine Schichthaftung zwischen der Innenhülse und der Außenschicht befördert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei:

die Innenhülse aus einem PEN-Polymermaterial besteht; während des zweiten Formungsschrittes die Außenfläche der Hülse eine angehobene Temperatur in einem Größenordnungsbereich von 100–110°C hat, und wobei die Außenschicht anliegend an der Innenhülse eine erste Außenschicht aus einem PET-Polymermaterial umfasst, und wobei das PET-Polymermaterial eine Massetemperatur in einem Größenordnungsbereich von 260–275°C hat und der zweite Formungsschritt bei einem Hohlraumdruck in einem Größenordnungsbereich von $55 \times 10^6 - 103 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ (8000–15,000 psi) durchgeführt wird, um eine Schmelzhaftung zwischen der Innenhülse und der Außenschicht während des zweiten Formungsschrittes zu erreichen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei:

die Innenhülse aus einem PEN-Polymermaterial besteht; während des zweiten Formungsschrittes die Außenfläche der Hülse eine angehobene Temperatur in einem Größenordnungsbereich von 90–110°C hat, und wobei die Außenschicht anliegend an der Innenhülse eine erste Außenschicht aus einem PET-Polymermaterial umfasst, und wobei das PET-Polymermaterial eine Massetemperatur in einem Größenordnungsbereich von 260–275°C hat und der zweite Formungsschritt bei einem Hohlraumdruck in einem Größenordnungsbereich von $55 \times 10^6 - 103 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ (8000–15,000 psi) durchgeführt wird, um eine Schmelzhaftung zwischen der Innenhülse und der Außenschicht während des zweiten Formungsschrittes zu erreichen.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei:

die Innenhülse aus einem Polyester-Polymermaterial besteht, das auf dem Kern während des ersten Formungsschrittes kristallisiert; und während des zweiten Formungsschrittes die Außenfläche der Hülse eine angehobene Temperatur in einem Größenordnungsbereich von 115–125°C hat, und wobei die Außenschicht anliegend an der Innenhülse eine erste Außenschicht aus einem PET-Polymer umfasst, und wobei das PET-Polymermaterial eine Massetemperatur in einem Größenordnungsbereich von 270–285°C hat und der zweite Formungsschritt bei einem Hohlraumdruck in einem Größenordnungsbereich von $55 \times 10^6 - 103 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ (8000–15,000 psi) ausgeführt wird, um eine Schmelzhaftung zwischen der Innenhülse und der Außenschicht während des zweiten Formungsschrittes zu erreichen.

5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei die Hülse ein Gewicht in einem Größenordnungsbereich von 10 bis 20 Prozent des Gesamtgewichts des Artikels aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei die Hülse eine Wanddicke in einem Größenordnungsbereich von 0,5 bis 1,5 mm (0,02 bis 0,06 inch) aufweist.

7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei die Außenschicht eine Wanddicke in einem Größenordnungsbereich von 2,50 bis 6,35 mm (0,10 bis 0,25 inch) aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Innenhülse aus einem PEN-Polymermaterial besteht und die angehobene Temperatur in einem Größenordnungsbereich von 60–120°C liegt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der erste Formungsschritt eine Zyklusdauer in der Größenordnung von nicht mehr als 8 Sekunden aufweist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Zyklusdauer in einem Größenordnungsbereich von 4–8 Sekunden liegt.

11. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die erste Hohlraumtemperatur in einem Größenordnungsbereich von 40–120°C liegt und die Kerntemperatur in einem Größenordnungsbereich von 5–80°C.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die erste Hohlraumtemperatur in einem Größenordnungsbereich von 75–95°C liegt und die Kerntemperatur in einem Größenordnungsbereich von 60–70°C.

13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die erste Hohlraumtemperatur in einem Größenordnungsbereich von 100–110°C liegt und die Kerntemperatur in einem Größenordnungsbereich von 5–15°C.

14. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das PEN-Polymermaterial eine Massetemperatur in einem Größenordnungsbereich von 275–295°C hat und die angehobene Temperatur in einem Größenordnungsbereich von

90–110°C liegt.

15. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Außenschicht anliegend an der Innenhülse ein PET-Polymermaterial umfasst, wobei das PET-Polymermaterial eine Massetemperatur in einem Größenordnungsbereich von 260–275°C hat und der zweite Formungsschritt bei einem Hohlraumdruck in einem Größenordnungsbereich von 55×10^6 – 103×10^6 N/m² (8000–15,000 psi) durchgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Innenhülse aus einem Polyester-Polymermaterial besteht, das während des ersten Formungsschrittes kristallisiert, und wobei die angehobene Temperatur in einem Größenordnungsbereich von 80–140°C liegt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei der erste Formungsschritt eine Zyklusdauer in der Größenordnung von nicht mehr als 8 Sekunden hat

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Zyklusdauer in einem Größenordnungsbereich von 5–8 Sekunden liegt.

19. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die erste Hohlraumtemperatur in einem Größenordnungsbereich von 80–150°C liegt und die Kerntemperatur in einem Größenordnungsbereich von 5–60°C.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die erste Hohlraumtemperatur in einem Größenordnungsbereich von 110–120°C liegt und die Kerntemperatur in einem Größenordnungsbereich von 5–15°C.

21. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das Polyester-Polymermaterial eine Massetemperatur in einem Größenordnungsbereich von 280–290°C hat und die angehobene Temperatur in einem Größenordnungsbereich von 115–125°C liegt.

22. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Außenschicht anliegend an der Innenhülse ein PET-Polymermaterial umfasst, wobei das PET-Polymermaterial eine Massetemperatur in einem Größenordnungsbereich von 270–285°C hat, und wobei der zweite Formungsschritt bei einem Hohlraumdruck in einem Größenordnungsbereich von 55×10^6 – 103×10^6 N/m² (8000–15,000 psi) ausgeführt wird.

23. Mehrschichtiger Kunststoffartikel, den man mit dem Verfahren nach Anspruch 1 erhält, wobei der Artikel eine Innenhülse mit einer mittleren prozentualen Kristallinität von mindestens ungefähr 30% umfasst sowie eine Außenschicht, die im wesentlichen amorph ist.

Es folgen 16 Blatt Zeichnungen

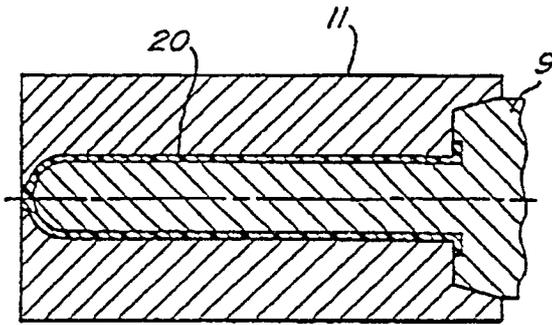


Fig. 1A

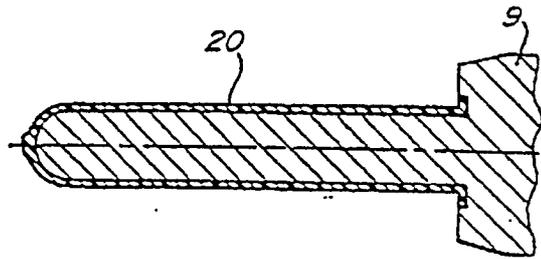


Fig. 1B

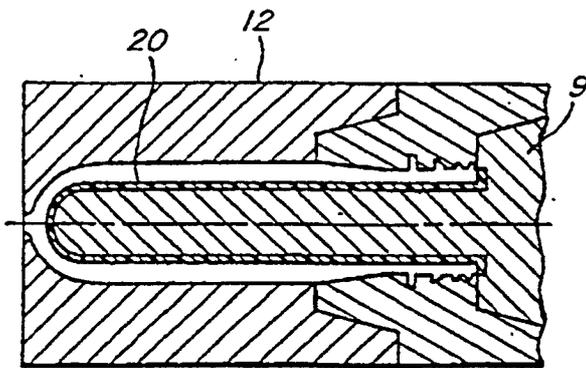


Fig. 1C

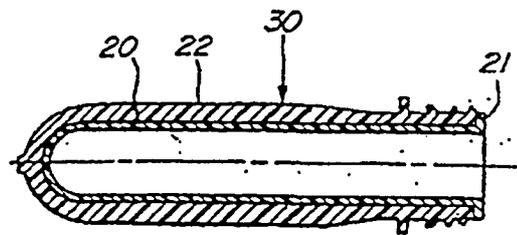


Fig. 1D

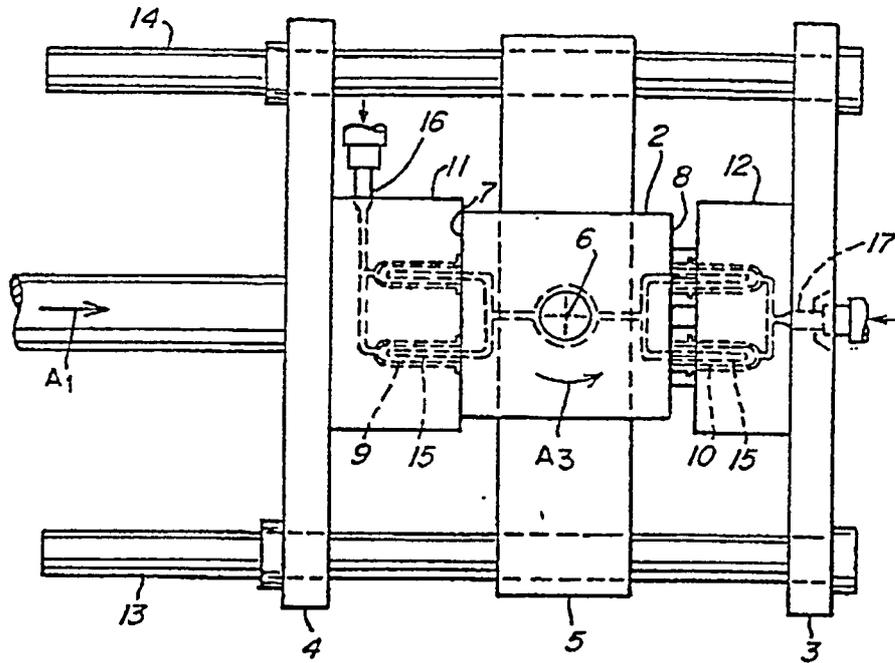


Fig. 2A

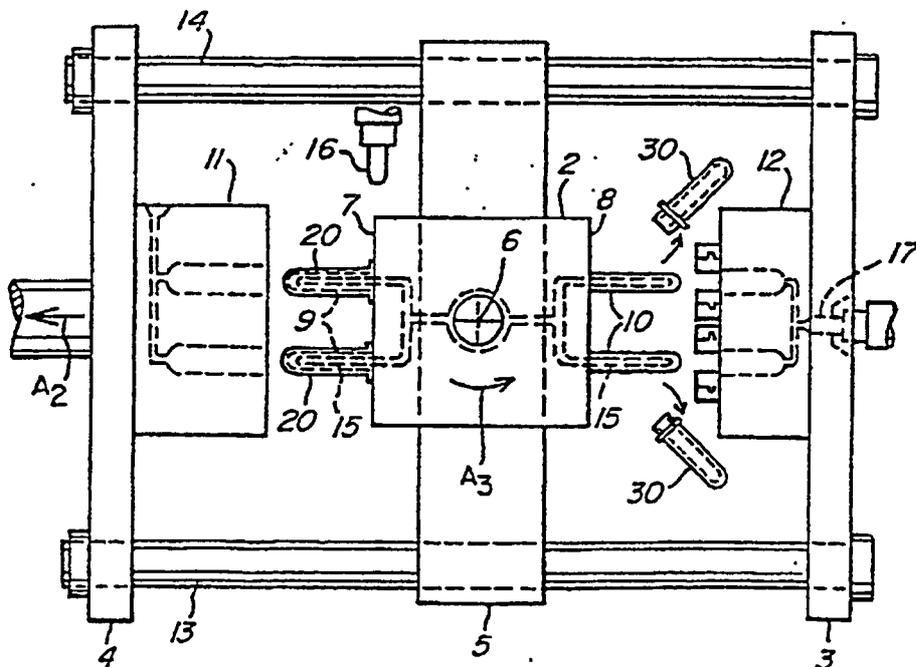


Fig. 2B

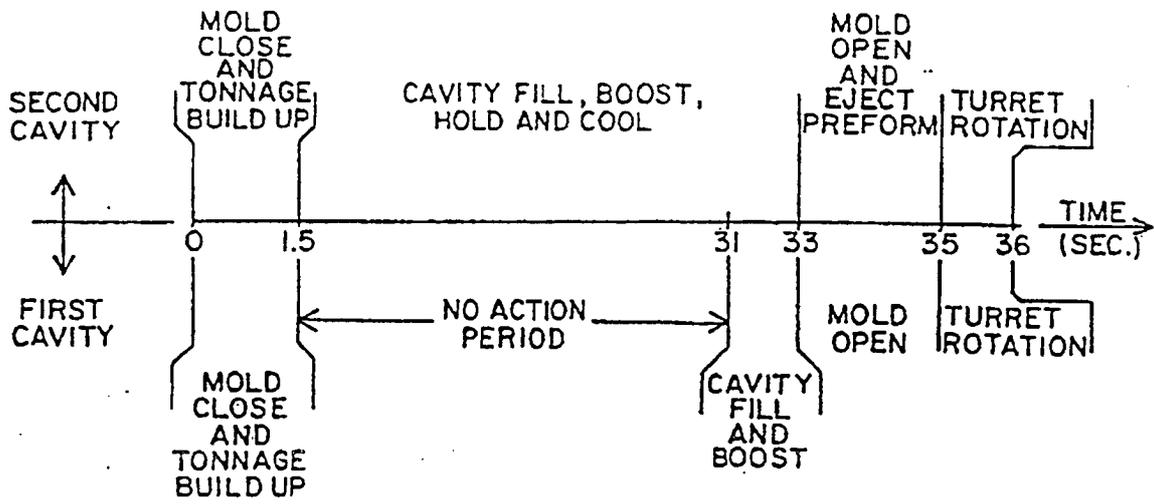


Fig. 3

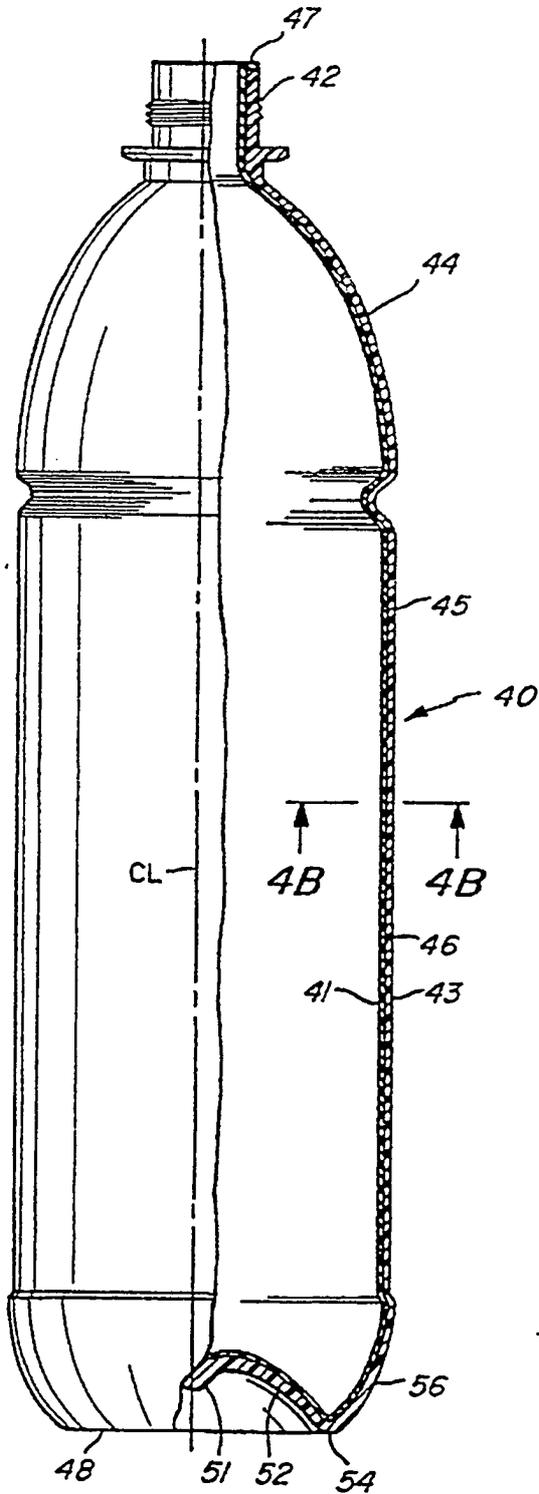


Fig. 4A

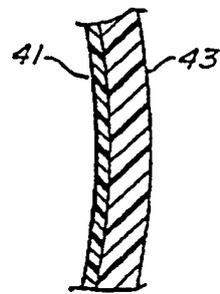


Fig. 4B

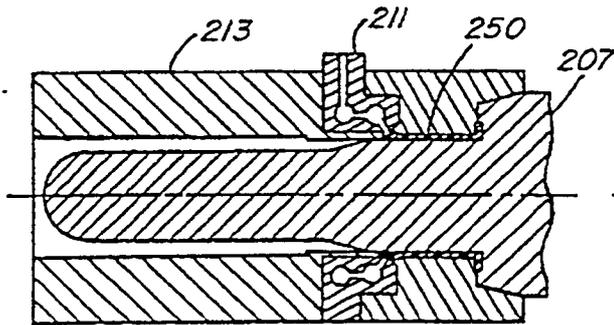


Fig. 5A

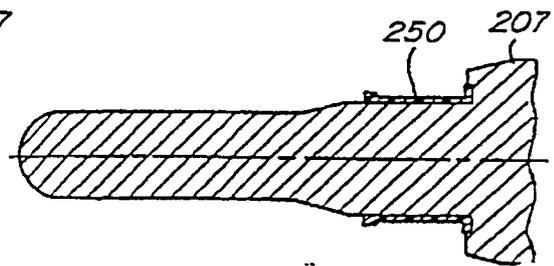


Fig. 5B

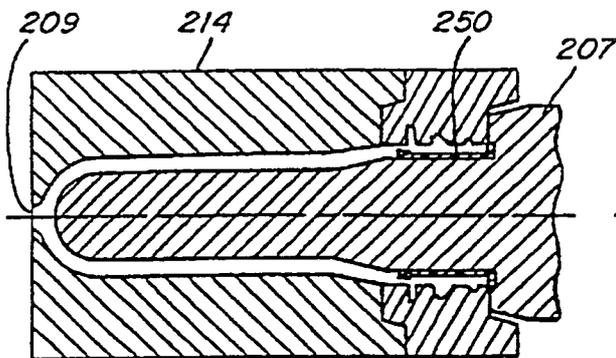


Fig. 5C

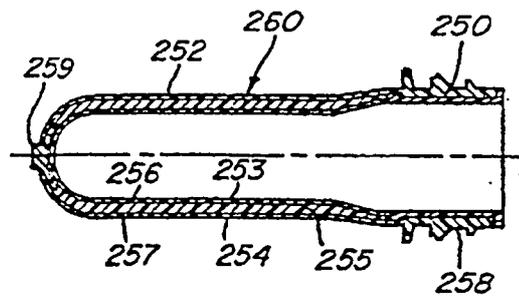


Fig. 5D

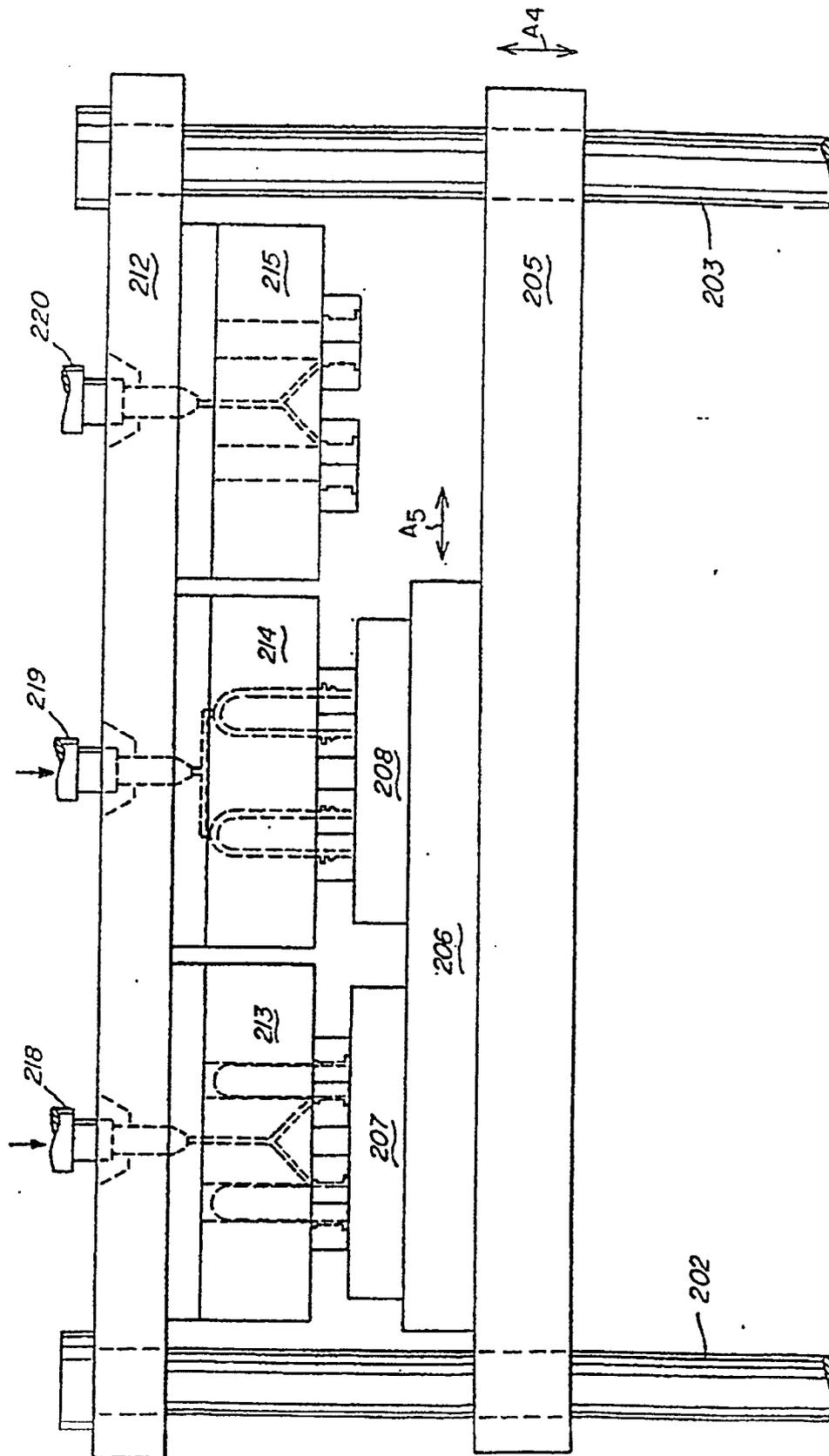


Fig. 6A

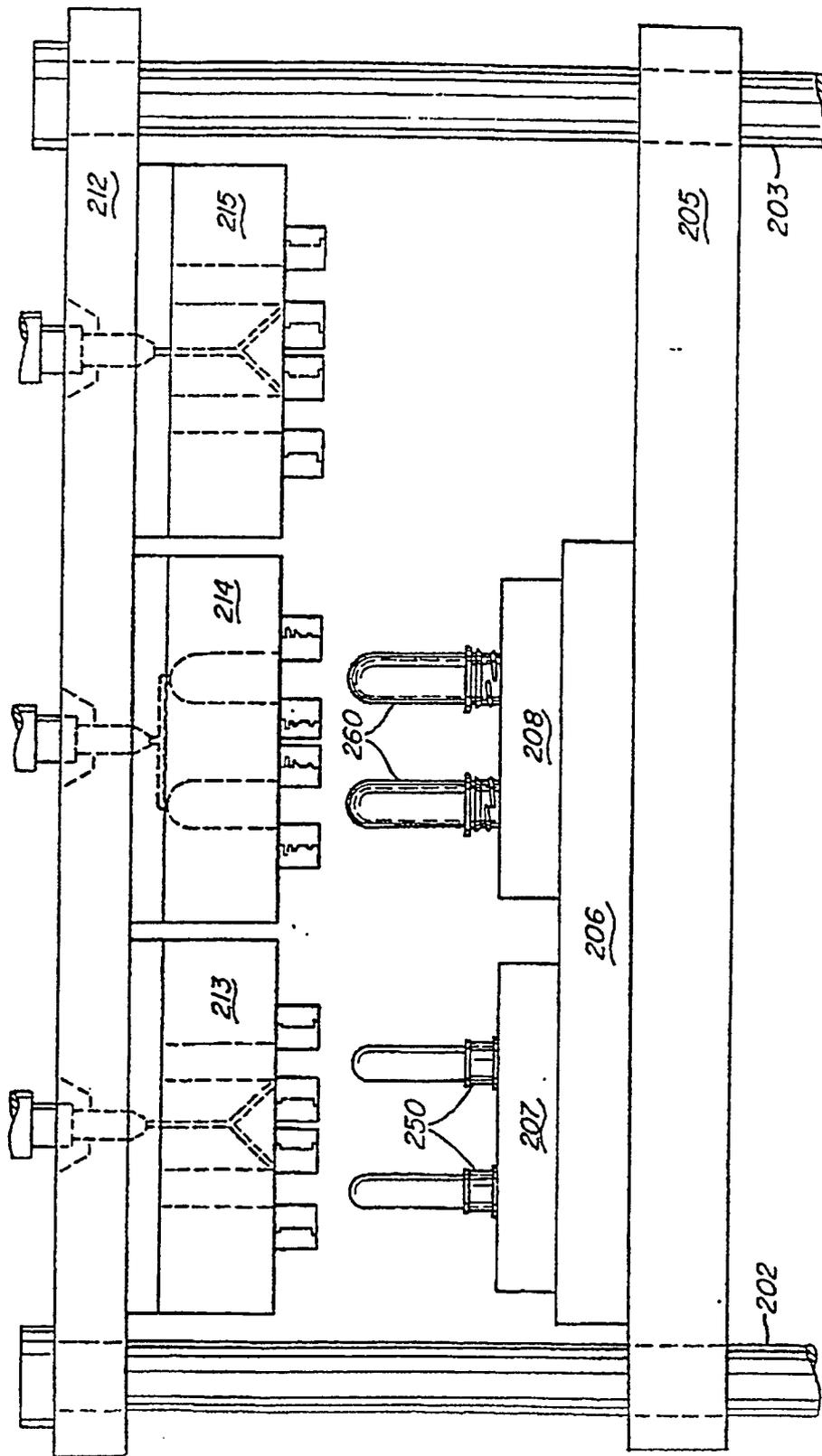


Fig. 6B

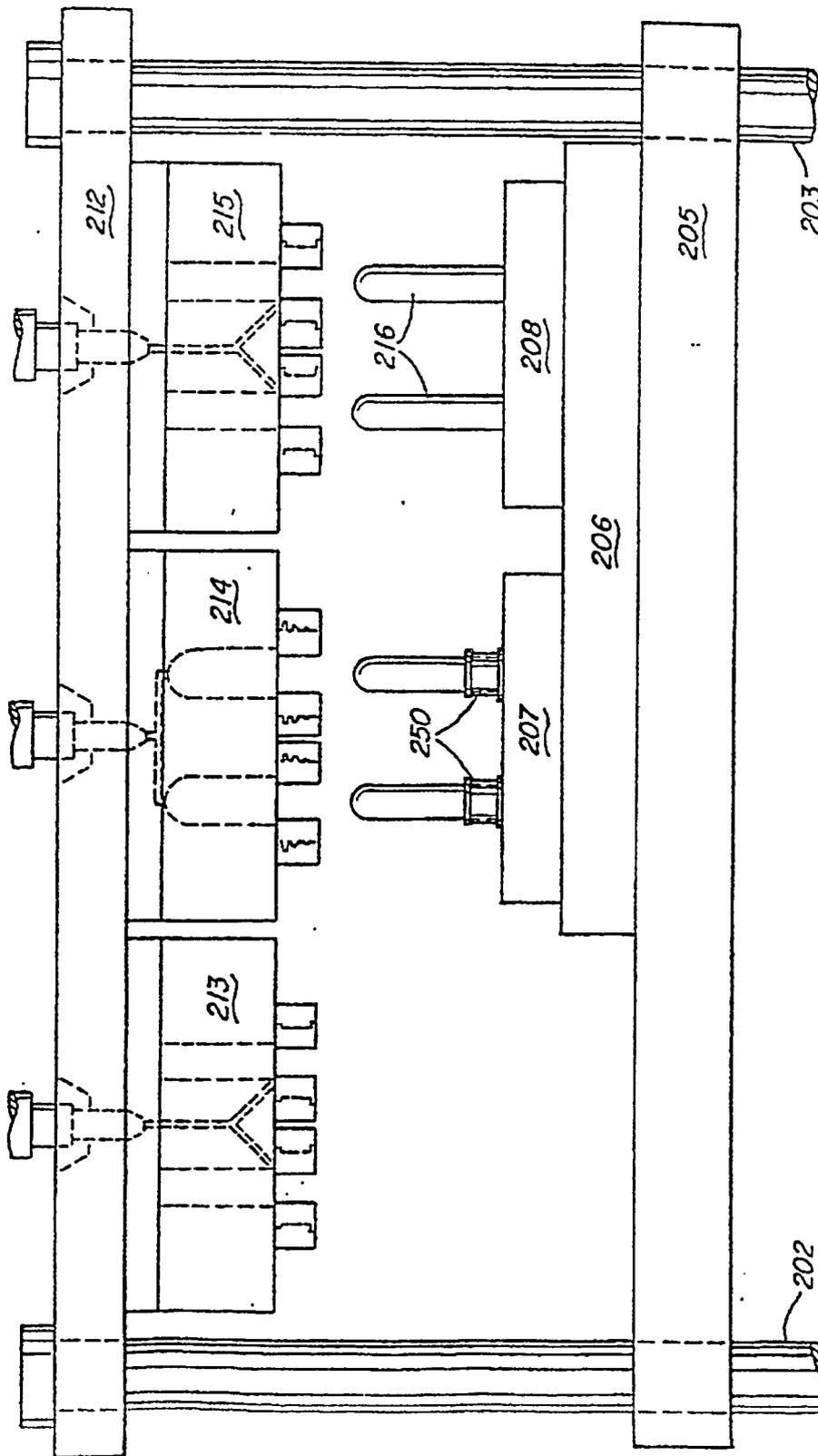


Fig. 6C

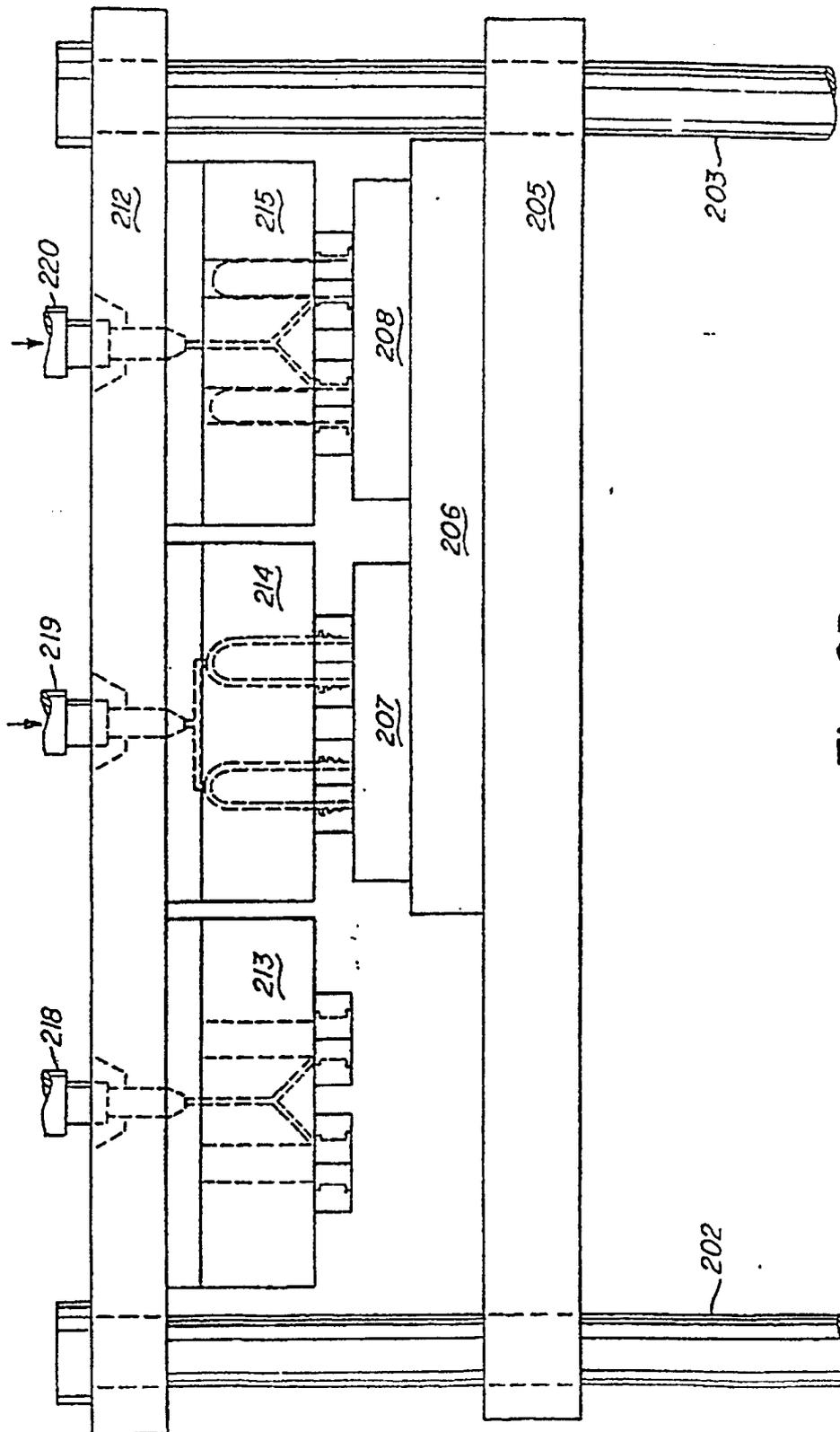


Fig. 6D

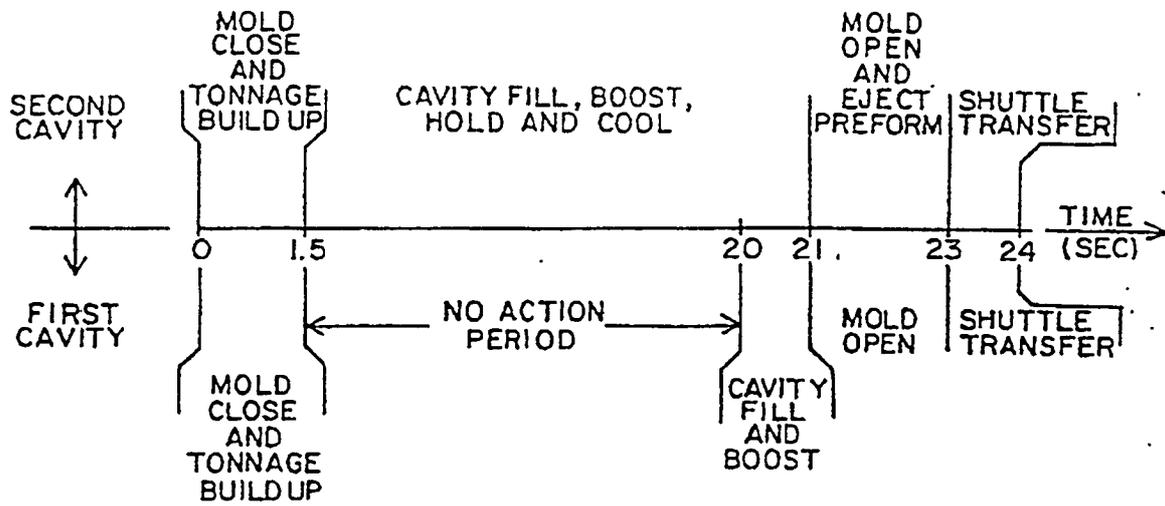


Fig. 7

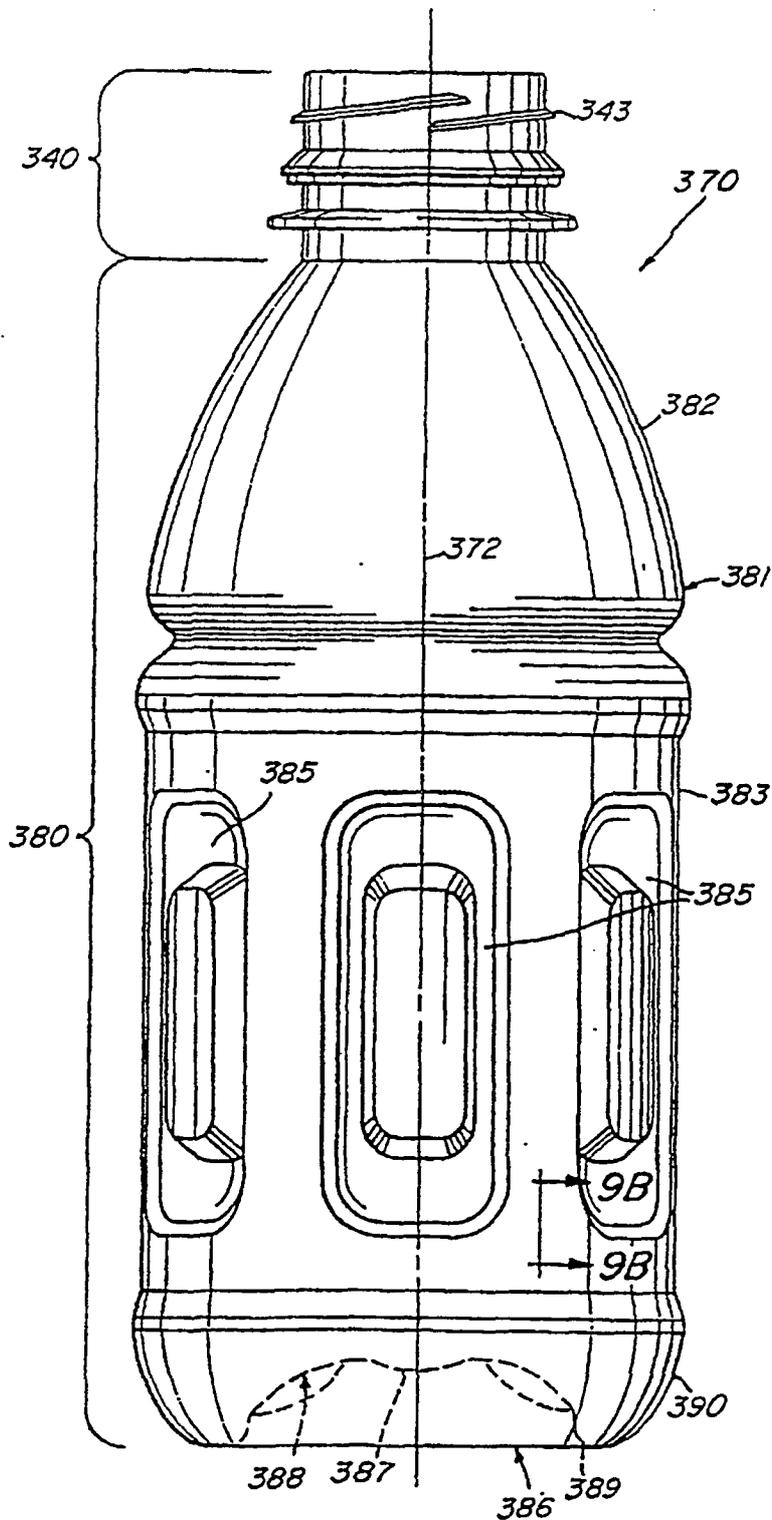


Fig. 9A

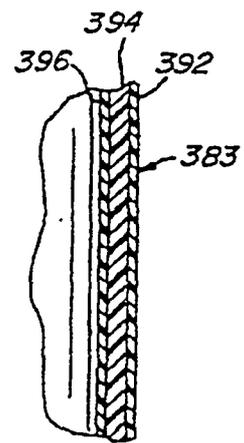


Fig. 9B

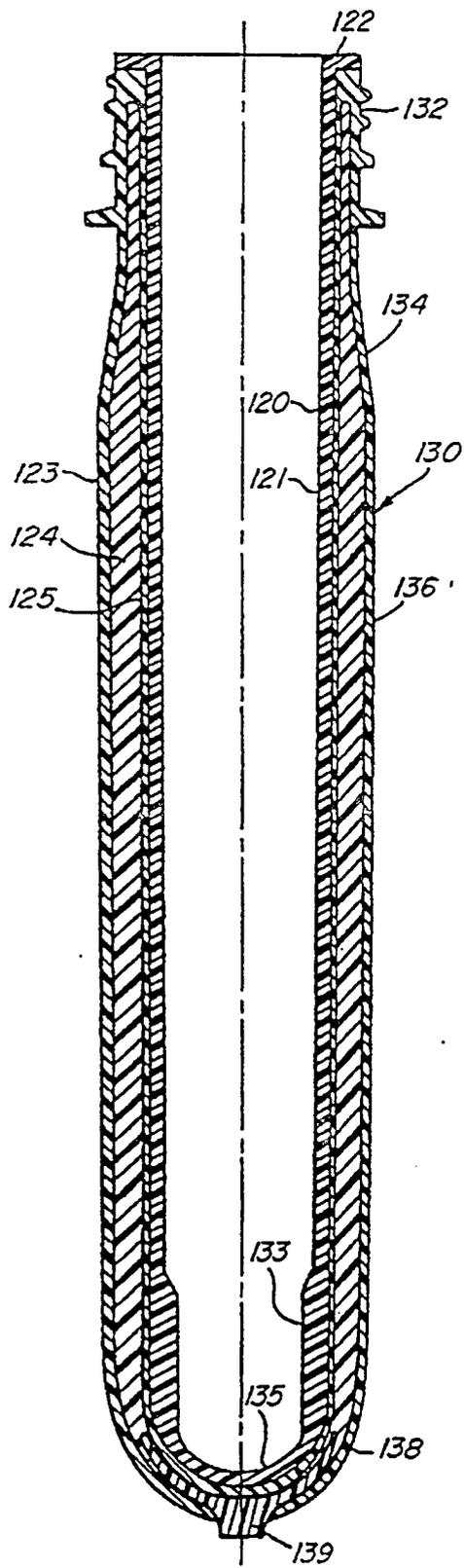


Fig. 10

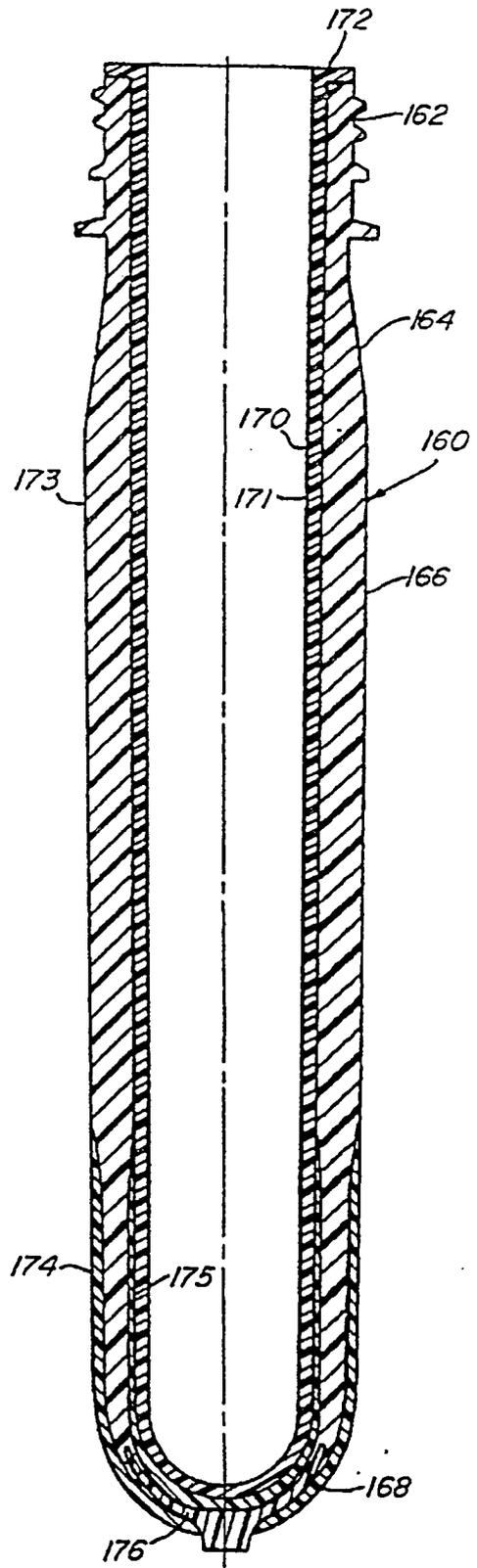


Fig. 11

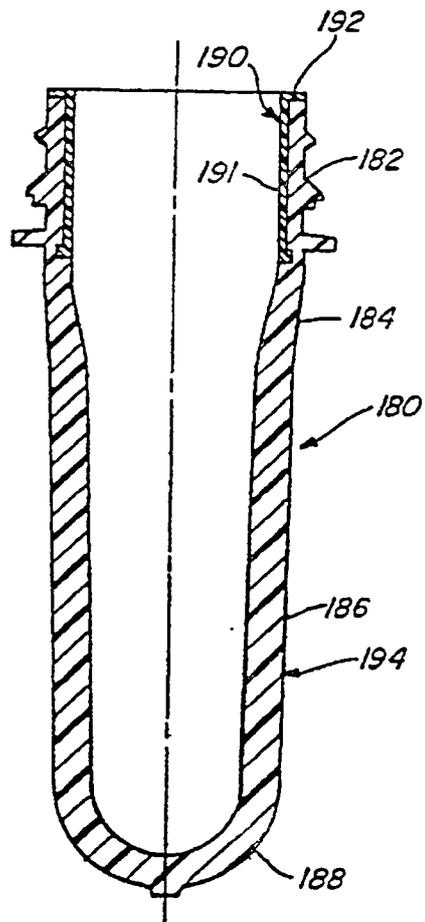


Fig. 12

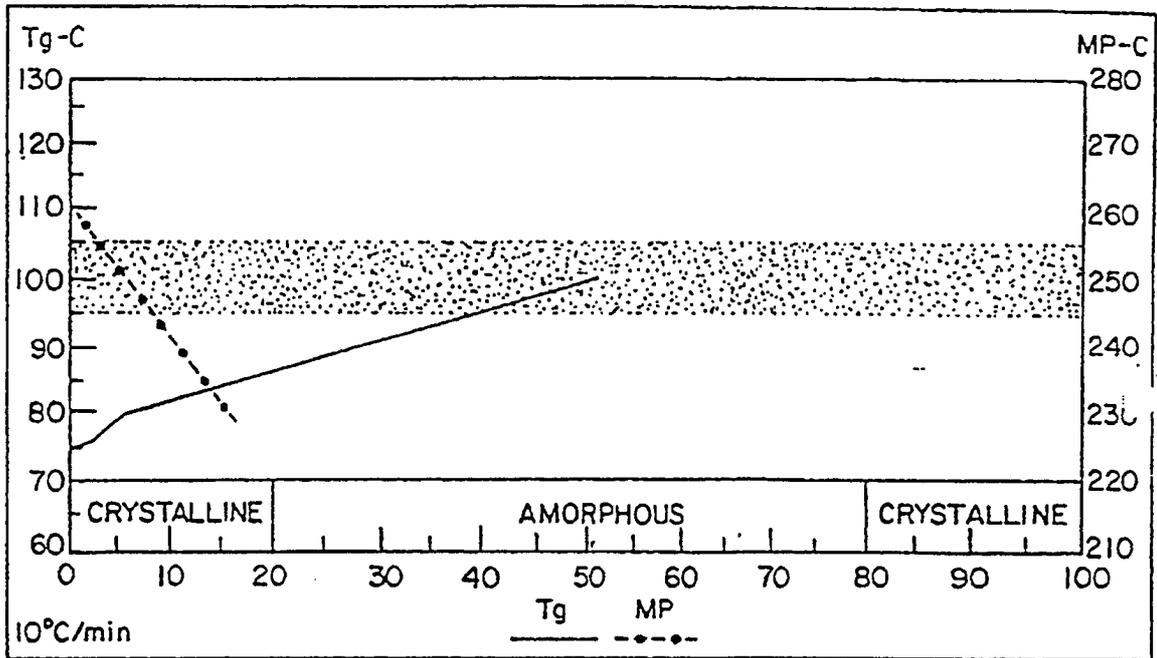


Fig. 13A

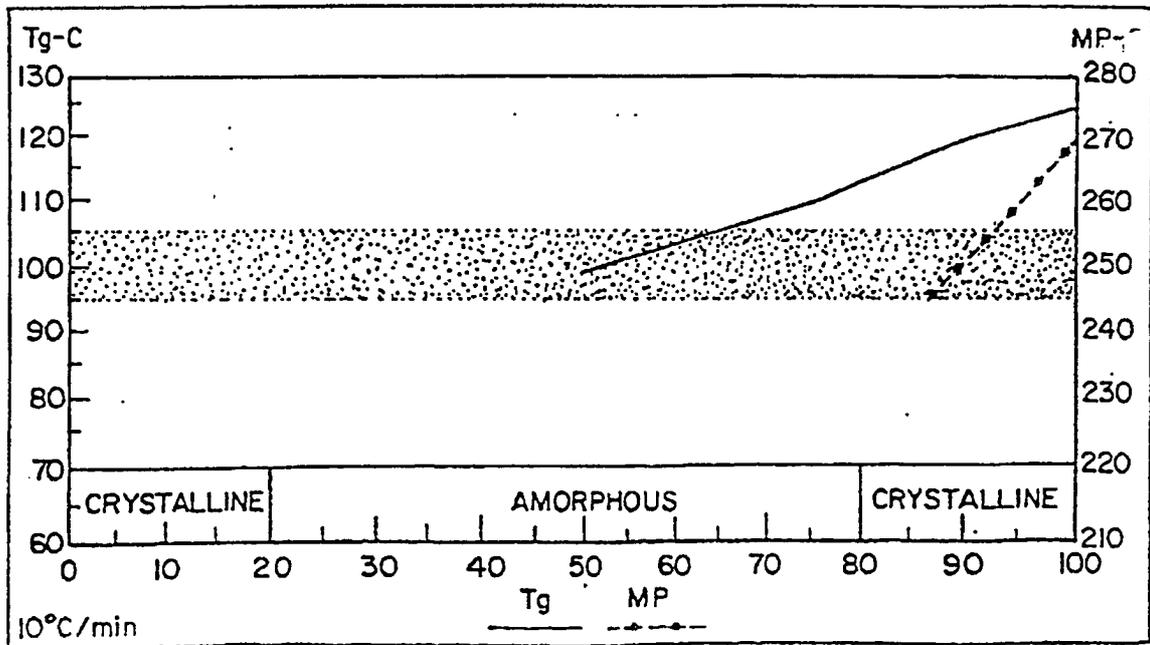


Fig. 13B

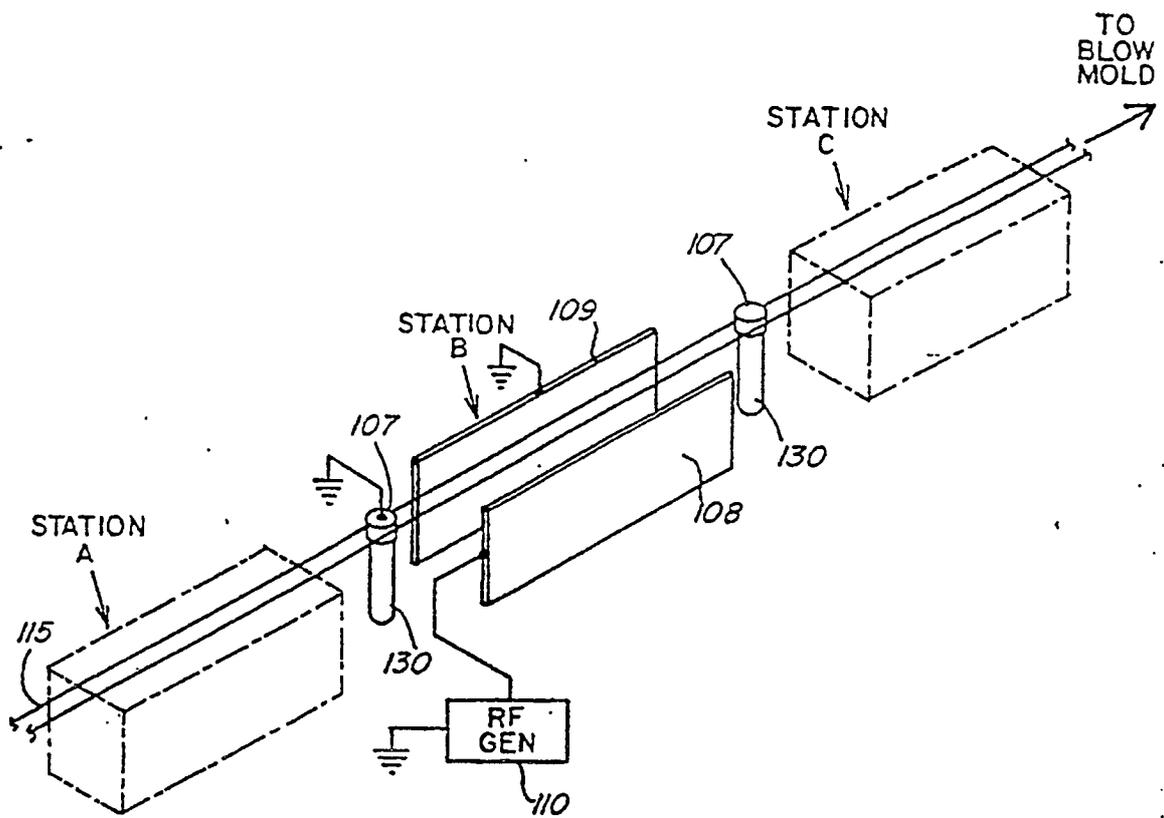


Fig. 14