

781513



NUMERO 181.513

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

MODELO DE UTILIDAD

SOLICITANTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware 19898, USA.

ENUNCIADO: "UNA BOTELLA".

Prioridad: Patente n.º del

ES

181513



ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1

Esta invención se refiere a una botella termo-plástica, generalmente cilíndrica, modificada, biaxialmente orientada por lo menos en la sección generalmente cilíndrica.

5

Las botellas termoplásticas útiles en el embotellado de bebidas carbonatadas en las que la botella contiene cierta presión autógena deben tener las propiedades necesarias para este uso. Estas propiedades comprenden los necesarios requisitos de resistencia para contener la bebida bajo presiones que pueden ser de hasta 100 psig (6,8 atm. manométricas) sin fluencia (deformación lenta) o grave deformación apreciable dentro del intervalo de temperaturas de uso de 0 a 50°C aproximadamente. Además, la botella debe tener una baja permeabilidad, especialmente respecto al dióxido de carbono y al oxígeno. La pérdida continua de dióxido de carbono de una bebida carbonatada o la infusión de oxígeno en una bebida como la cerveza, reduce la duración en almacenamiento y altera el sabor de la bebida.

10

15

20

25

30

Se conocen varios métodos para formar artículos termoplásticos huecos. Uno de ellos es el moldeo por soplado. En el moldeo por soplado convencional, en primer lugar se forma una pieza bruta por extrusión de un tubo termoplástico termicamente ablandado y separación del fondo o, alternativamente, por moldeo por inyección de la forma geométrica hinchable directamente. En segundo lugar, la pieza bruta o forma hinchable se introduce después en la cavidad de un molde que presenta la configuración volumétrica del artículo termoplástico deseado y la pieza bruta es expandida por soplado con aire comprimido dentro de

181513



1 los confines de la cavidad del molde. El polímero es extruido y soplado a temperaturas elevadas, es decir por encima del intervalo de temperatura de orientación de polímero. El artículo producido no está biaxialmente orientado.

5 Este procedimiento es económico pero es relativamente lento y, lo que es más importante, los artículos huecos producidos carecen de la necesaria resistencia para uso en el embotellado de bebidas a presión.

10 Otros métodos de la técnica anterior implican el uso de bloques macizos de plástico que son extruidos para formar un artículo hueco. Cuando se extruye un bloque macizo, el material que estaba situado originalmente en el eje de simetría del bloque aparece finalmente sobre la pared interna del artículo que se está fabricando y presenta una aspereza extrema y otros defectos superficiales. El uso

15 de temperaturas mayores durante la formación de la botella suele suavizar estas características adversas pero el uso de altas temperaturas es contraproducente ya que la posible resistencia conseguida por la orientación biaxial del material plástico durante la formación de la botella es perdida por relajación térmica.

20 Por lo tanto, existe la necesidad de una botella de plástico con características que la hagan útil en el embotellado de líquidos bajo presión, tales como bebidas carbonatadas o aerosoles.

25 El termoplástico preferido empleado es el tereftalato de polietileno con una viscosidad inherente de 0,55 como mínimo.

30 La botella de esta invención no solamente presenta mejores propiedades de resistencia sino que también presenta permeabilidades reducidas al dióxido de carbono, oxí

181513



1

geno y agua, haciendola especialmente adecuada para el embotellado de bebidas bajo presión, tales como sodas carbonatadas y cerveza.

5

Las botellas de tereftalato de polietileno producidas de acuerdo con esta invención tienen una densidad comprendida entre 1,331 y 1,402 aproximadamente y la sección cilíndrica recta de la botella tiene una resistencia a la tracción axial del orden de 5000 a 30.000 psi (351 a 2109 kg/cm²); una resistencia a la tracción circular del

10

orden de 20.000 a 80.000 psi (1406 a 5625 kg/cm²); un valor límite axial de la tensión de 4000 psi como mínimo (281 kg/cm²) y un valor límite circular de la tensión de 7000 psi como mínimo (492,1 kg/cm²). Típicamente, estas botellas tendrán un espesor del casco de 10 a 30 mils aproximadamente (0,254 a 0,762 mm), una relación del peso en gramos al volumen en centímetros cúbicos de 0,2 a 0,005:1 aproximadamente y una constante de deformación igual a la pendiente del log (recíproco de la velocidad de deformación) en función de la deformación, con un valor de 0,65 aproximadamente como mínimo.

15

20

25

30

La fabricación se lleva a cabo convencionalmente empleando un molde utilizado para proporcionar una reproducción uniforme y constante de la botella. El bloque termoplástico hueco es extruído a través de un orificio anular en un molde deslizante, cuyo molde lleva una escotadura rebordeada en un extremo para recibir el extruído; después el molde se hace deslizar por el orificio de extrusión a medida que tiene lugar la extrusión continua, arrastrando con ello el extruído a medida que se desliza mientras que el extruído es forzado simultáneamente contra las paredes interiores del molde por introducción de un fluido

18 15 13



1 bajo presión en el interior de la botella que está siendo moldeada.

El aparato de fabricación de las botellas de esta invención esta constituido esencialmente por:

- 5
- (a) un molde deslizante con una cavidad configurada para reproducir la botella deseada,
 - (b) un orificio de extrusión anular situado dentro de la cavidad del molde,
 - (c) medios para extruir en el molde un bloque termoplástico hueco a través del orificio de extrusión anular,
 - (d) medios en el molde para recibir el extruido y formar y mantener una pestaña anular del extruido en un extremo de la cavidad del molde,
 - (e) medios para deslizar el molde desde una primera posición a una segunda posición respecto al orificio de extrusión, mientras que el bloque termoplástico es extruido continuamente y arrastrado hasta el interior del molde formando un casco hueco a partir del extruido.
 - (f) medios para introducir un fluido contra el interior del casco hueco para expandir el extruido contra los límites interiores del molde y, en caso necesario,
 - (g) medios para lanzar los bordes posteriores del extruido radialmente hacia el centro de la botella formando un cierre integral.
- 10
- 15.
- 20
- 25

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Las figuras 1 y 2 son secciones transversales parciales del aparato utilizado en la fabricación de las botellas y descrito en nuestra solicitud de patente Nº 403.861 por "Un procedimiento para la producción de pro-

30

18 15 13

15



1 ductos huecos", adaptado para manipular polímeros con mala conformabilidad al molde.

La figura 3 es una botella formada en el aparato de la figura 2.

5

DETALLE DE LA INVENCION

Los artículos de tereftalato de polietileno de esta invención son generalmente cilíndricos, típicamente en forma de botella de soda o botella de cerveza, orientados biaxialmente, con densidades que oscilan entre 1,331 y 1,402 aproximadamente y pueden ser transparentes y brillantes sin ninguna turbidez o pueden estar coloreados mediante la adición de un colorante al polímero. Además las botellas poseen propiedades físicas que las hacen muy útiles para contener líquidos bajo presión. Estas propiedades físicas son elevada resistencia a la tracción, baja fluencia (deformación lenta) a valores pequeños de la relación peso a volumen, gran resistencia al impacto (tenacidad) y buenas propiedades de permeabilidad.

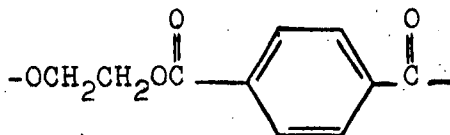
10

15

20

El tereftalato de polietileno útil en la preparación de los artículos termoplásticos de esta invención comprende (a) polímeros en los que por lo menos alrededor del 97% del polímero contiene las unidades periódicas tereftalato de etileno de fórmula:

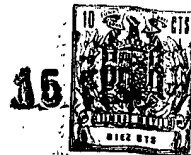
25



30

siendo el resto pequeñas cantidades de componentes formadores de éster y (b) copolímeros de tereftalato de etileno en los que hasta alrededor del 10 por ciento en moles del copolímero ha sido preparado a partir de unidades

18 15 13



1 monómeras de dietilenglicol, propano-1,3-diol, butano-1,4-
diol, politetrametilenglicol, polietilenglicol, polipro-
pilenglicol, 1,4-hidroximetilciclohexano y similares, sus-
tituyendo a la porción glicólica en la preparación del co-
5 polímero o ácido isoftálico, bibenzoico, naftalen-1,4- ó
2.6-dicarboxílico, adípico, sebácico, decano-1,10-dicar-
boxílico y similares, sustituyendo a la porción ácida en
la preparación del copolímero.

10

Los límites específicos sobre el comonomero es-
tán gobernados por la temperatura de transición vítrea del
polímero. Se ha encontrado que cuando la temperatura de
transición vítrea es inferior a unos 50°C, se obtiene un
copolímero con propiedades mecánicas reducidas. Por consi-
guiente, esto corresponde a la adición de no más de alrede-
15 dor del 10% en moles de un comonomero. Una excepción a ésto,
por ejemplo, es la adición de ácido bibenzoico, en la que
la temperatura de transición vítrea del copolímero per-
manece por encima de 50°C y no disminuye con la adición de
más del 10% en moles. Otras variaciones resultarán evi-
20 dentes a los expertos en la técnica.

20

Además el polímero de tereftalato de polietileno
puede comprender diversos aditivos que no influyan adver-
samente en el polímero en uso, tales como estabilizantes,
v.g. antioxidantes o agentes protectores contra la luz
25 ultravioleta, auxiliares de extrusión, aditivos destinados
a que el polímero sea más degradable o combustible, como
catalizadores de oxidación, así como colorantes o pigmentos.

25

El tereftalato de polietileno debe tener una
viscosidad inherente (concentración del 1% de polímero en
30 una solución al 37,5/62,5 % en peso de tetracloroetano/fe-

30

181513



1

nol, respectivamente, a 30°C), de 0,55 como mínimo para obtener las propiedades finales deseadas en los artículos formados y preferiblemente la viscosidad inherente debe ser por lo menos alrededor de 0,7 para obtener un artículo con excelentes propiedades de tenacidad, es decir de resistencia a la carga con impacto. La viscosidad de la solución de polímero se mide respecto a las del disolvente solo y la

5

10

$$\text{Viscosidad inherente} = \frac{\text{logaritmo natural } \frac{\text{viscosidad de la solución}}{\text{viscosidad del disolvente}}}{C}$$

donde C es la concentración expresada en gramos de polímero por 100 mililitros de solución.

15

La orientación biaxial de la botella de la presente invención es útil para comunicar propiedades físicas mejoradas tales como mayor resistencia a la tracción y mayores valores límites de la tensión. La orientación biaxial se consigue estirando el termoplástico en las direcciones axial y circular a medida que la botella está siendo formada. La botella de la presente invención es orientada molecularmente por estiramiento biaxial de 4,0 veces aproximadamente, por término medio, en la dirección axial y de 2,5 a 7,0 veces aproximadamente en la dirección circular. Este estiramiento se realiza a la temperatura de orientación del termoplástico, es decir por encima de la temperatura de transición vítrea y por debajo del punto de fusión cristalino. El grado de orientación molecular puede ser determinado por técnicas conocidas.

20

25

30

La orientación biaxial es instrumental para proporcionar excelentes propiedades de resistencia. La botella

181513



1913

1 preparada de acuerdo con la presente invención típicamente
no presenta el mismo grado de orientación en todos los pun-
tos de la misma; sin embargo, las áreas que están menos
5 orientadas tienen un casco más grueso que las áreas que es-
tán más orientadas proporcionando con ello una resistencia
global relativamente grande a la botella. En la prepara-
ción de una botella, el espesor de casco más delgado se
produce en la sección cilíndrica recta; sin embargo, esta
sección es la más orientada. En la sección cilíndrica recta de
10 una botella de tereftalato de polietileno preparada por
estiramiento, de acuerdo con esta invención, la resistencia
a la tracción y los valores límites son típicamente los si-
guientes: resistencia a la tracción axial del orden de 5000
a 30.000 psi (351 a 2109 kg/cm²); resistencia a la tracción
15 circular del orden de 20.000 a 80.000 psi (1406 a 5625 kg/
cm²); valor límite axial de la tensión de 4000 psi como
mínimo (281 kg/cm²) y valor límite circular de la tensión
de 7000 psi como mínimo (492 kg/cm²).

20 La orientación y la cristalinidad contribuyen
cada una por su parte a ciertas propiedades; sin embargo,
bajo ciertas condiciones, son competitivas. Por ejemplo,
una mayor orientación proporciona mayores propiedades de
tracción pero tiende a disminuir la estabilidad térmica
de la botella. Para compensar este último efecto, la bote-
25 lla puede ser termoendurecida para aumentar su cristalini-
dad.

30 La cristalinidad también está relacionada con
las propiedades de barrera de la botella, especialmente
con las propiedades de permeabilidad o penetración. En el
embotellado de bebidas carbonatadas bajo presión, como



1 soda o cerveza, por ejemplo, es importante que la botella
tenga unas propiedades de barrera suficientes para conte-
ner la carbonatación y el agua en la bebida, pero mante-
niendo fuera los contaminantes como el oxígeno.

5 Se ha encontrado que aumentando la cristalinidad
disminuye la capacidad del dióxido de carbono, del oxígeno
o del vapor de agua para atravesar la botella. El término
"permeabilidad" y sus derivados, utilizado en esta soli-
citud, significa la capacidad de un agente como el dióxido
10 de carbono, el oxígeno o el vapor de agua para pasar o
difundirse a través del casco de la botella de esta inven-
ción. El grado de permeabilidad encontrado durante el uso
de una botella depende de muchas variables entre las que
se encuentran la superficie total de la botella, la tempera-
tura ambiente, la presión en el interior de la botella y
15 el tipo y cantidad del líquido en la misma.

Cuando la cristalinidad de la botella es alre-
dedor del 15% como mínimo (densidad 1,348 aproximadamente)
y la botella está siendo utilizada en la forma convencional
para el embotellado de soda o cerveza en el tamaño de bote-
lla habitual para el consumidor, es decir botellas de 6, 8,
20 10, 12 ó 16 onzas (170, 227, 284, 340 y 454 cm³), el grado
de permeabilidad relativo a los diversos agentes de interés
es suficiente para cumplir las normas comerciales. Por ejem-
plo, en botellas que contienen hasta unas 16 onzas (454 cm³)
de soda o cerveza bajo una presión autógena de 75 psig (5,1
atm. manométricas) aproximadamente, a la temperatura am-
biente, es decir alrededor de 25°C, cuando el espesor del
casco está comprendido entre 10 y 30 mils (0,254 y 0,762 mm)
25 y la relación del peso en gramos al volumen en centímetros
30



1 cúbicos es alrededor de 0,2 a 0,005:1, el dióxido de carbono que abandona la botella no es superior al 15% en 30 días, la permeabilidad de oxígeno a través del casco hasta el líquido no es mayor de 5 partes por millón en 30
5 días y la cantidad de agua perdida del líquido no es superior al 5% en 90 días.

10 Otra propiedad significativa importante para la aceptabilidad de las botellas de esta invención para uso en el embotellado de líquidos bajo presión es que la botella presente una fluencia relativamente baja, especialmente en las de pared delgada y poco peso. La fluencia es la variación de las dimensiones estructurales del artículo por exposición a una tensión y esté relacionada con muchos factores entre los que se encuentran el nivel de tensión, el tipo de polímero, el estado físico del mismo, la temperatura ambiente y el tiempo de exposición a la tensión.

15 Cuando se considera la fluencia en una botella generalmente cilíndrica, también tienen importancia el tamaño y la forma de la botella. Además, la presión autógena en la botella aumenta al aumentar la temperatura de forma que la resistencia a la fluencia debe ser relativamente constante sobre un intervalo razonable de temperaturas y presiones de uso. Para aplicaciones típicas como embotellado de cerveza o soda, este intervalo de temperatura es del orden de 20 0 a 50°C y el intervalo de presión es del orden de 0 a 100 psig (0 a 6,8 atm. manométricas).

25 Los niveles de tensión encontrados en una botella utilizada para contener un líquido presurizado, tal como una bebida carbonatada, son directamente proporcionales a la presión autógena en el interior de la botella
30

18 15 13



1 y al diámetro de la botella e inversamente proporcionales al espesor de la pared.

5 Típicamente, una botella con un diámetro de 2,00 pulgadas (50,80 mm) aproximadamente, con un espesor de la pared del cilindro recto de 20 mils aproximadamente (0,508 mm) a la temperatura ambiente y presurizada a unas 75 psig (5,1 atm. manométricas) estará expuesta y resistirá una tensión circular del orden de 3750 psi (255,0 atm. manométricas).

10 Son convenientes las botellas de casco delgado, ya que ésto significa el uso de menos cantidad de polímero, haciendo que la botella sea de manufactura más económica. Sin embargo, los cascos delgados conducen a unos niveles de tensión más elevados y a la necesidad de una mayor resistencia a la fluencia. Orientando biaxialmente un polímero, permaneciendo constante los demás factores, aumentan los valores límites de la tensión de la botella, y, por lo tanto, es una razón importante para la orientación.

15
20 Para las botellas preparadas de acuerdo con la presente invención, la constante de deformación es como mínimo alrededor de 0,65, indicando una deformación inferior al 5% en 100 horas a 50°C con una presión autógena de 75 psig (5,1 atm. manométricas).

25 Para la medida de estas propiedades, remitimos a la memoria de la solicitud de patente N° 403.861, presentada en esta misma fecha por "Un procedimiento para la producción de productos huecos".

30 Todavía otra propiedad de las botellas de tereftalato de polietileno de esta invención, orientadas biaxialmente, es la tenacidad o resistencia al impacto. Sin embargo, está especialmente relacionada con la viscosidad

181513



1
5
10
15
20
25
30

inherente del tereftalato de polietileno. En general, aumentando la viscosidad inherente aumenta la resistencia al impacto de la botella. Este hecho es ilustrado mediante un ensayo de caída en el que una botella se llena y se cierra en condiciones típicas de embotellado con una presión autógena de 60 psig (4,1 atm. manométricas). Después se deja caer la botella sobre un piso de hormigón de forma que el punto de impacto se encuentre sobre el borde de la base. Al probar botellas preparadas de forma similar con la excepción de su viscosidad inherente, se encuentra que en las caídas a 0°C: (a) las botellas con una viscosidad de 0,85 por término medio resisten una caída de 6 pies (183 cm) pero fallan, es decir se agrietan o revientan, en una caída de 8 pies (244 cm); (b) las botellas con una viscosidad inherente de 0,95 por término medio resisten dos caídas de 8 pies (244 cm) pero fallan a la tercera; y (c) las botellas con una viscosidad inherente de 1,1 resisten 5 caídas de 8 pies (244 cm).

El aparato útil en la fabricación de las botellas de esta invención ha sido descrito con detalle en nuestra solicitud de patente Nº 403.861 presentada en la misma fecha por "Un procedimiento para la producción de productos huecos", utilizando la forma alternativa de operación, especialmente adecuada para polímeros que, después del estirado u orientación, presentan mala conformabilidad a un molde, especialmente en las fases finales de formación de un depósito, que en la actual situación son el soplado y la formación del fondo de dicho depósito. Esta forma de operación comprende esencialmente la forma descrita en la memoria citada con la etapa adicional de reformar el fondo

18 15 13

- 14 -



1 del depósito hacia adentro para formar una articulación
toroidal. Esto se consigue mediante el aparato de la figu-
ra 2 de la mencionada patente Nº 403.861 en el cual el
5 circuito de comparación de voltaje 47a es energizado op-
cionalmente mediante un conmutador 59; el circuito 47a tam-
bién recibe la salida de voltaje del potenciómetro 24 y
está adaptado para controlar el movimiento "descendente"
del molde 6 a través del solenoide 50b de la válvula 49 en
la forma que se describirá.

10 Como se ha descrito en la patente Nº 403.861, el
movimiento del molde 6 (los números citados en lo que ante-
cede y sigue corresponden a las figuras de la citada paten-
te) en dirección ascendente durante la formación de un de-
pósito es controlado mediante el circuito de comparación
15 de voltaje 47 que, cuando siente que el voltaje de salida
del potenciómetro 24 ha alcanzado un valor pre-establecido,
desenergiza el solenoide 50a, devolviendo la válvula 49 a
su posición "centrada", deteniendo así el motor hidráulico
35. Habitualmente, el molde continuaría ocupando la posi-
ción en la cual ha sido detenido; sin embargo, en el modo
20 de operación actualmente descrito, en el momento en que el
solenoide 50a es desenergizado, el circuito de comparación
de voltaje 47a (conmutador 59 cerrado) que recibe el mismo
voltaje del potenciómetro 24, actúa energizando el solenoide
25 50b; este último acciona la válvula 49 para que admita
fluido al pörtico 35b del motor hidráulico 35, impulsando
con ello de nuevo al molde 6 "hacia abajo" inmediatamente.
El circuito de comparación de voltaje 47a, después de un
corto retraso temporal, desenergiza el solenoide 50b, ha-
biéndose movido el molde 6 a través de un corto recorrido
30

18 15 13

-15-



1 (v.g. alrededor de 0,5 pulgadas, 12,7 mm). Cuando el solenoide 50b es desenergizado, la válvula 49 se "centra" de nuevo y el molde 6 se para.

5 Las etapas finales en la formación de la botella de plástico, de acuerdo con este modo de operación, están mostradas en las figuras 1 y 2 de esta memoria. En la figura 1, la botella está sustancialmente completada con el molde 6 en el límite superior de su recorrido, con la excepción de que la pared plástica 60 no ha sido conformada hasta la parte inferior total del molde, dejando un hueco 61 entre el plástico y el molde. La siguiente etapa, mostrada en la figura 2, consiste en mover el molde hacia abajo durante una corta distancia (v.g. 0,5 pulgadas, 12,7 mm) para deformar el plástico con una curva invertida y formar una articulación toroidal 62 en la porción del fondo; durante esta etapa la pared generalmente cónica 60' es estirada, comunicando una orientación adicional a la pared cónica 60'. Se observará que la siguiente y última etapa comprende el cierre de la apertura ocupada por la punta de la varilla de soporte central 4. La profundidad axial de la articulación 62 o el recorrido hacia abajo del molde 6 son generalmente suficientemente grandes para que la sección rebajada central en forma de disco 63, figura 3, sea coplanar con la superficie 64 o esté ligeramente por encima de la misma, asegurando así la estabilidad cuando la superficie de la botella 64 descansa sobre un soporte. La articulación generalmente toroidal 62 sirve para aumentar la resistencia del fondo de la botella, aumentando su capacidad para resistir las presiones internas mientras que reduce al mínimo la cantidad de material plástico necesaria

10

15

20

25

30

18 15 13



1

para este fin.

En resumen, el Modelo de Utilidad que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5

1. UNA BOTELLA, fabricada a base de resina termoplástica, opcionalmente pigmentada y capaz de contener fluidos bajo presión, sin fluencia o deformación apreciable, esencialmente caracterizada porque presenta paredes delgadas, con al menos dos zonas coaxiales diferentes entre sí, una de cuyas zonas adopta forma general de un cilindro recto, biaxialmente orientado, con diámetro interno mayor que el diámetro interno de la otra zona y cuyo grosor de pared es menor que el de dicha otra zona, habiéndose previsto que la botella tenga una proporción de peso en gramos de resina termoplástica respecto al volumen interno en centímetros cúbicos, de 0,2 - 0,005:1.

10

15

2. UNA BOTELLA, según reivindicación 1ª, caracterizada porque a partir del extremo inferior de la zona cilíndrica presenta:

20

(a) una sección curvada que comienza en la sección recta del cilindro y se curva hacia adentro hacia el eje longitudinal de la botella, formando una curva rotacionalmente simétrica alrededor del eje longitudinal de la botella y un área de asiento anular para la botella, que se funde con

25

(b) una sección reentrante troncocónica que conduce al interior de la botella y está dirigida hacia el eje longitudinal de la misma, que se funde con

30

(c) una articulación toroidal que forma un toroide anular dirigido alejándose del interior de la botella, que ter-

181513

-17-



1

'mina en

(d) una sección rebajada central en forma de disco que es perpendicular al eje longitudinal de la botella.

5

3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer el Modelo de Utilidad que se solicita: "UNA BOTELLA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de diecisiete páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

10

Madrid, 14 de junio de 1972

BERNARDO UNGRIA

p.p.

15

20

25

30

FIG. 1

181513

FIG. 2

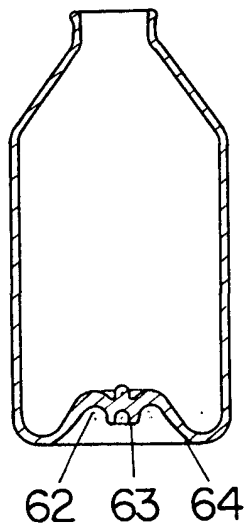
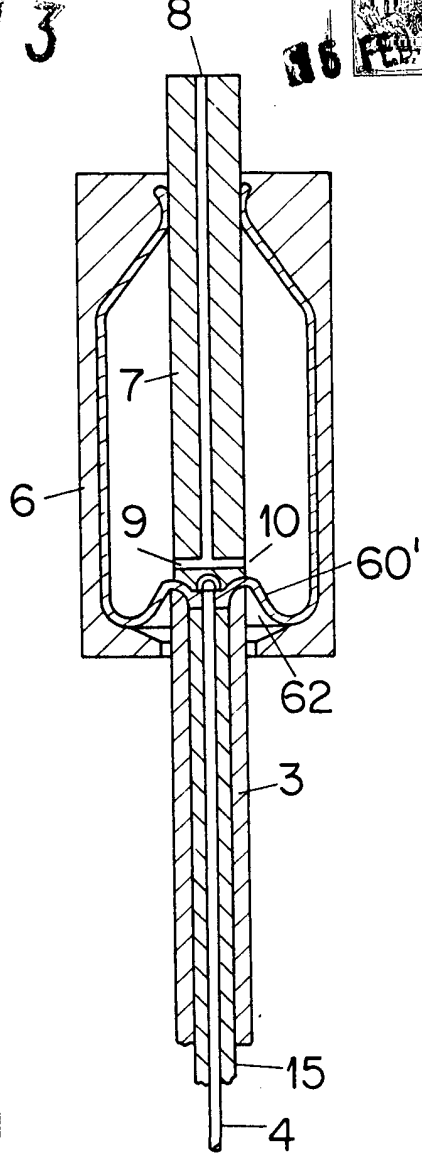
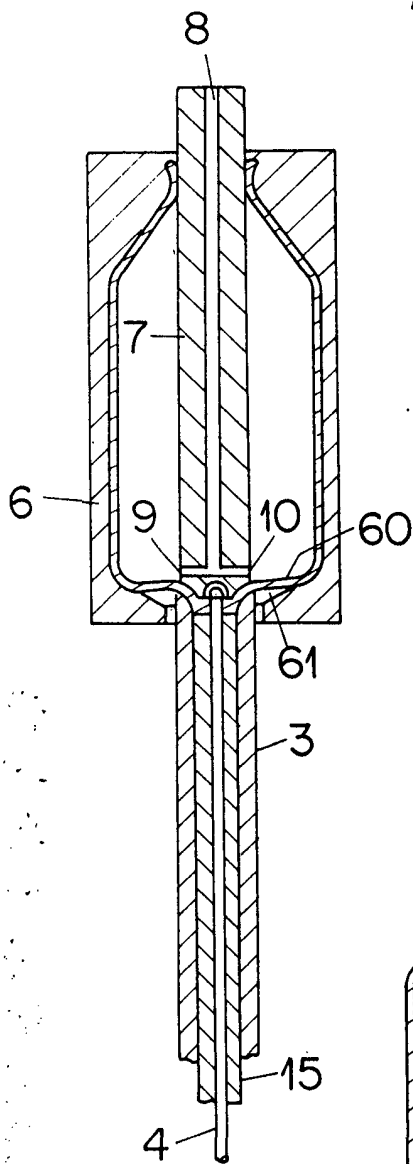


FIG. 3

ESCALA VARIABLE

Madrid, 14 de junio de 1972

BERNARDO UNGRIA

P. P.