



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 37 51 635 T3 2004.11.18**

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 494 098 B2**

(51) Int Cl.7: **B29C 49/08**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **P 37 51 635.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **92 200 669.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.05.1987**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.07.1992**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **13.12.1995**

(97) Veröffentlichungstag

des geänderten Patents beim EPA: **26.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.11.2004**

(30) Unionspriorität:

**868729            30.05.1986    US**

**12951            10.02.1987    US**

(74) Vertreter:

**Patentanwalt Hans E. Ruschke & Kollegen, 81679  
München**

(73) Patentinhaber:

**CONTINENTAL PET TECHNOLOGIES, INC.,  
Toledo, Ohio, US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL**

(72) Erfinder:

**Colette, Wayne N., Merrimack, New Hampshire  
03045, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Blasformen eines Behälters**

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**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erhöhen des Widerstandes einer blasgeformter Polyesterflasche gegen Spannungsrisse.

**[0002]** Eine wirtschaftlich und gewerblich praktikable Mehrweg-Kunststoffflasche würde die von Wegwerf-Plastikgetränkeflaschen – und insbesondere Kunststoff-Getränkeflaschen aus PET – aufgeworfenen Deponie- und Aufbereitungsprobleme abschwächen. Eine Mehrwegflasche würde weiterhin den sichereren und leichteren Kunststoffbehältern den Zugang zu solchen, derzeit von Glas beherrschten Märkten öffnen, auf denen gesetzliche Bestimmungen die Verwendung von Einwegverpackungen verbieten.

**[0003]** Um wirtschaftlich akzeptabel zu sein, muß – technisch gesehen – eine Mehrweg-Kunststoffflasche ohne Einbuße an Aussehen oder Funktionalität mindestens fünf- und vorzugsweise mehr als zehnmal nachfüllbar sein. Der Umlauf besteht dabei (1) aus einer Leergut-Laugenwäsche, gefolgt (2) von einer Prüfung auf Verunreinigung, dem Füllen und Verschließen, (3) der Lagerung, (4) dem Transport zu Groß- und Einzelhändlern, (5) dem Kauf durch den Kunden, dem Verbrauch des Inhalts und der Leergutlagerung bei diesem sowie schließlich aus der Rückkehr zum Abfüllbetrieb. Dabei sollte sich über die nutzbare Lebensdauer das Füllvolumen höchstens um 1,5% ändern und der Bruchwiderstand gegen Schläge, Stöße und Bersten und/oder durch Umweltbelastungen erzeugte Risse erhalten bleiben.

**[0004]** Der ideale Mehrweg-Kunststoffbehälter muß klar und durchsichtig sein, um vor dem Abfüllen eine Sichtprüfung auf Verunreinigung zu ermöglichen. Weiterhin sollte er einteilig mit einem blasgeformten Basisteil aufgebaut sein, um die Sichtprüfungs- und anderen Probleme zu vermeiden, die zweiteilige Behälter aufwerfen (d. h. zweiteilig derart, daß sie aus einem blasgeformten Rumpf mit angesetztem halbkugeligem geschlossenem spritzgeformten Fußbecher bestehen, der für vertikale Stabilität sorgt).

**[0005]** An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß es mehrere Polymerisatkunststoffe gibt, die die für Mehrweg-Kunststoffflaschen als nötig erachteten Klarheits- und physikalischen Eigenschaften besitzen. Dabei handelt es sich u. a. um Polyethylenterephthalat (PET), Acrylnitril, Polyacrylat, Polycarbonat usw. Von den handelsüblichen Polymerisaten bietet PET das beste Gleichgewicht von Eigenschaften gegenüber dem Verhältnis Kosten/Leistung.

**[0006]** Einweg-PET-Getränkebehälter werden gewerblich größtenteils in einem zweistufigen Verfahren hergestellt, bei dem man einen Vorformling spritzformt und/oder extrudiert und dann erneut erwärmt, äquilibriert und zur gewünschten Behältergeometrie streckbläst. Die Anwendung bekannter Getränkeflaschentechnologie auf Mehrweg-PET-Behälter ergibt in deren Einsatz keine akzeptable Leistung. Insbesondere sind Behälter, die nach bekannten Vorform- und Flaschen-Entwurfs- und Umwandlungstechniken hergestellt wurden, typischerweise außer Stande, die Leistungsvorgaben schon nach zwei oder drei Umläufen zu erfüllen.

**[0007]** Bspw. offenbart die DE-A-28 07 949 eine transparente Mehrweg-Kunststoffflasche für CO<sub>2</sub>-haltige Getränke mit einem verhältnismäßig dickwandigen, im wesentlichen nicht biegsamen Rumpf aus Polyethylenterephthalat (PET) mit hoher Eigenviskosität (IV) von bspw. 0,85 bis 1,50.

**[0008]** Die US-A-4 465 199 offenbart eine druckfeste Kunststoffflasche mit einem Hals, einem Rumpf und einem Boden, die einteilig aus PET ausgebildet sind. Die Flasche wird aus einem Kübel streckblasen. Der Bodenbereich des Kübels wird axial in einer Blaskammer vollständig gestreckt, wobei die Bodenwandung der Flasche zusammen mit dem Rumpfwandung biaxial orientiert wird. Die Bodenwandung hat die Gestalt eine Champagnerflaschenbodens variabler Dicke. Die Beschreibung erwähnt zwar keine Mehrwegflaschen, besagt aber, dass der Druck- und der Stoßwiderstand von biaxial orientierten Kunststoffflaschen sich ergeben, sobald man für eine gleichmäßig Molekularorientierung über die gesamte Flasche sorgt; eine zufriedenstellende Wärme- und Stoßfestigkeit ließe sich nicht mit Flaschen erreichen, bei denen die Molekularorientierung nicht gleichmäßig ist.

**[0009]** Die JP-A-54-88 481 offenbart eine biaxial orientierte Flasche und ein Fertigungsverfahren für eine solche. Um die Flasche thermisch stabil zu machen, werden schwach expandierte Bereiche im Champagner-Fuß sowie zwischen der Schulter und dem Hals extrem klein gehalten; dies wird erreicht, indem man dem Hals und dem Fuß entsprechende Kübelbereiche, die von einem Expansionsteil kontaktiert werden, auf eine hohe Temperatur vorerwärmt.

**[0010]** Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Blasformen eines mehrfach füllbaren

PET-Behälters mit einem dünnwandigen flexiblen Rumpf anzugeben, der sein Aussehen und seine Leistung im Einsatz über fünf bis zehn vollständige Nachfüllumläufe beibehält.

[0011] Folglich stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Verfügung zum Erhöhen des Widerstands einer transparenten blasgeformten Polyesterflasche nach Anspruch 1 gegen Spannungsrisse.

[0012] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden nun nur beispielhaft anhand der beigefügten Zeichnungen erläutert. Dabei ist:

[0013] Fig. 1 eine schaubildliche Darstellung des typischen Zyklus bzw. Umlaufs, den ein mehrfach füllbarer Behälter durchlaufen muss;

[0014] Fig. 2 zeigt einen Vertikalschnitt durch einen speziell gestalteten Vorformling, mit dem die gewünschten Struktureigenschaften der Flasche erreichbar sind;

[0015] Fig. 3 ist ein Teilschnitt allgemein in der Ebene 3-3 der Fig. 2 und zeigt den allgemeinen Querschnitt des Vorformlings;

[0016] Fig. 4 ist ein waagerechter Schnitt allgemein in der Ebene 4-4 der Fig. 2 und zeigt die Querschnittsgestalt des Vorformlings in dessen unterem dickwandigem Bereich;

[0017] Fig. 5 ist ein Vertikalschnitt durch eine typische, erfindungsgemäß hergestellte Mehrwegflasche; und

[0018] Fig. 6 zeigt als vergrößerter Teilschnitt eine erwünschte Ausgestaltung des unteren Rumpf- und des Basisbereichs.

[0019] Es hat sich herausgestellt, daß ein Versagen (durch Rißeinleitung und -fortpflanzung) von biaxial orientierten blasgeformten PET-Flaschen und dergl. Behältern, die einer Laugenwäsche unterworfen werden, hauptsächlich im Basisbereich und insbesondere in dessen Mitte erfolgen, wo – wenn überhaupt – kaum eine Orientierung vorliegt. Weiterhin hat man vor einigen Jahren ein Verfahren zum Erhöhen der Eigenfestigkeit des Fuß- bzw. Basisaufbaus eines Behälters aus Formkunststoff entwickelt; vergl. die US-PS 4 334 627 (erteilt am 15.06.1982). Nach dieser Patentschrift sind die Vorformlinge im fußbildendem Bereich mit Längsrippen versehen.

[0020] Zusätzlich hat sich in der jüngeren Vergangenheit erwiesen, daß die Eigenviskosität (IV) von PET-Homopolymerisaten ein wichtiger Faktor hinsichtlich einer Abschwächung von Anriß- und Rißfortpflanzungsproblemen ist.

[0021] Mit diesem Ansatz wurden Vorformlinge der in der US-PS 4 334 627 offenbarten Art nach herkömmlichen Formverfahren aus PET-Homopolymerisaten einer Eigenviskosität von 0,72, 0,84 und 1,06 (gemessen nach ASTM D 2857) hergestellt. Insbesondere hatten die Vorformlinge einen ausgeformten Hals-Abschnitt und einen Kreisquerschnitt, eine Länge von 6 inches unter dem Halsabschnitt und einen Außendurchmesser von 28,58 mm (1.125 Zoll) in der Rumpfmittle bei einer Wanddicke in der Größenordnung von  $4,57 \pm 0,508$  mm ( $0.180 \pm 0.020$  Zoll). Dieser Vorformling wurde zur Herstellung von 1-Liter-Flaschen mit einer Höhe von 254 mm (10.0 Zoll) unter dem Halsabschnitt und einem Höchstdurchmesser von 76,2 mm (3.0 Zoll) hergestellt, die einen Champagner-Fuß aufwiesen.

[0022] Es wurden herkömmliche Prozeßbedingungen verwendet, und zwar u. a.:

Aufwärmzeit des Vorformlings	75 Sekunden
Blaszeit	2,5"
Formzykluszeit insgesamt	6,5"
Formtemperatur	60°C (140°F)

[0023] Die Aufwärmzeiten der Vorformlinge wurden so eingestellt, daß der Behälterumpf eine Wanddicke von  $0,508 \pm 0,127$  mm ( $30 \pm 5$  mil) bei der niedrigsten Temperatur des Vorformlings erhielt, bei der der Behälter klar blieb. Die durchschnittliche Temperaturen der Vorformlinge – gemessen in einem isoperibolischen Fallcalorimeter – betragen 85°C (185°F), 89°C (192°F) und 98°C (208°F) für die Polymerisate mit der Eigenviskosität von 0,82, 0,84 bzw. 1,06.

**[0024]** Nach diesem Programm hergestellte Behälter wurden folgendem simulierten Nutzungszyklus unterworfen:

**[0025]** Zunächst wurde jeder Behälter einer typischen gewerbeüblichen Waschlauge ausgesetzt (3,5 Gew.-% Natriumhydroxid in Leitungswasser). Die Lauge wurde bei 60°C (140°F) gehalten und die Flaschen 15 min in der Lauge vorgehalten, um die Zeit-/Temperatur-Eigenschaften einer gewerbeüblichen Flaschenwaschanlage zu simulieren.

**[0026]** Nach dem Herausnehmen aus der Waschlauge wurden die Flaschen mit Leitungswasser gespült, mit kohlendioxidhaltigem Wasser unter

$4,05 \times 10^5 \pm 0,203 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$  (4,0 ± 0,2 Atmosphären)

Druck gefüllt, verschlossen und 24 Std. lang in einem Konvektionsofen bei 38°C (100°F) und 50% rel. Feuchtigkeit vorgehalten. Der Fülldruck kann jedoch bis zu 5 Volumen betragen (d. h. 5 Atmosphären Druck in der Flasche bzw.  $5,06 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ ). Die hohe Ofentemperatur wurde so gewählt, um längere gewerbeübliche Lagerungszeiten bei niedrigeren Umgebungstemperaturen zu simulieren. Nach dem Herausnehmen aus dem Ofen wurden die Flaschen entleert und den gleichen Wasch-/Füll-Zyklen erneut unterzogen, bis sie versagten.

**[0027]** Zusätzlich wurden Kontrollflaschen aus dem Lauf mit Material mit 0,84 Eigenviscosität (1) zwanzig aufeinanderfolgenden Waschzyklen von je 15 min ohne Druckbeaufschlagung zwischen den Zyklen, (2) andere zwanzig aufeinanderfolgenden Druckfüll- und Temperaturlagerungszyklen ohne Laugenwäsche zwischen den Zyklen ausgesetzt. Die Ergebnisse dieser Tests sind unten tabelliert.

IV	Zyklen bis Anfangsver- sagen	Volumenände- rung [%] nach 10 Zyklen	Rechtwinkligkeits- fehler (Durch- schnitt) [TIR;*]
0,72	3	-10,5	4,62 mm (0.182 Zoll)
0,84	6	-6,9	3,53 mm (0.139 Zoll)
1,06	7	-7,6	3,05 mm (0.120 Zoll)
0,84 (nur Wäsche)	--	-16,8	0,508 mm (0.020 Zoll)
0,84 (nur Druck)	--	+ 8,9	3,43 mm (0.135 Zoll)

\*TIR = maximale Abweichung von der Rundheit

**[0028]** Dabei galt als "Versagen" jeder Riß, der sich durch die Wand der PET-Flasche hindurch ausbreitete und Lecks und Druckverlust verursachte. Bei den Flaschen mit IV = 0,84, die nur der Laugenwäsche oder nur der Druckabfüllung ausgesetzt waren, wurden keine Risse beobachtet. Die einem kompletten Wasch-/Druckabfüll-Zyklus ausgesetzten Flaschen jedes Durchlaufs versagten nach 7 Zyklen oder weniger.

**[0029]** Hieraus wurde geschlossen, daß die Waschlauge Spannungsrisse dann und nur dann fördert, wenn in der PET-Flasche infolge von im Polyester während der Druckbeaufschlagung auftretender geometrischer Verformungen noch Restspannungen vorhanden sind.

**[0030]** Sämtliche Risse begannen auf der Innenfläche der Flasche und pflanzten sich zur Außenfläche hin fort. Es wurden mehrere Mechanismen der Rißbildung beobachtet: (1) Radiale Risse, die am Kontaktradius des Fußes beginnen und sich um den Flaschenboden herum fortpflanzen; (2) radiale Risse, die auf der Innenfläche der Verstärkungsrippen beginnen und sich um den Flaschenboden herum fortpflanzen; (3) axiale Risse, die gegenüber dem Gußansatz des Vorformlings beginnen und sich axial durch den Flaschenboden fortpflanzen. Sämtliche Risse traten im nichtorientierten Basisbereich der Flasche auf (die biaxiale Orientierung, wie sich in den Seitenwand der Flasche vorliegt, bewirkt eine erhebliche Erhöhung des Rißwiderstands). Ein axiales Anreißen, aber ohne Rißfortpflanzung trat im Schulter- bzw. Übergangsbereich zum Hals auf (Übergang von der nichtorientierten zur orientierten Seitenfläche der PET-Flasche).

**[0031]** Es sei darauf hingewiesen, daß in unter Innendruck stehenden PET-Flaschen in gewissem Ausmaß ein Kriechen (d. h. eine nichtelastische Volumenexpansion mit der Zeit) auftritt. Die Gesamt-Volumenverminderung infolge der Wäsche bei 60°C (140°F) war jedoch höher als der Kriechwert für die bei 38°C (100°F) gefüllte Flasche und bei allen der Laugenwäsche bei erhöhter Temperatur ausgesetzten Flaschen trat eine nicht akzeptable Verformung im Schulter- bzw. Übergangsbereich zwischen dem Flaschenrumpf und dem Flaschenhals auf, wie auch eine allmähliche Beschlagbildung bzw. ein Weißwerden der Außenfläche der Flasche.

**[0032]** Diese Trübung war am stärksten ausgeprägt im schwach orientierten Übergangsbereich zwischen dem amorphen nichtorientierten und dem halbkristallinen orientierten Materialbereichen. Hieraus läßt sich schließen, daß unter Anwendung der derzeit gewerbeüblichen und akzeptierten Technologie für Einweg-PET-Getränkeflaschen hergestellte Behälter für den Mehrwegeinsatz nicht akzeptabel sind. Die Hauptprobleme sind dabei die bei 60°C (140°F) auftretende Schrumpfung im Füllteil eines simulierten Behandlungszyklus, die das Kriechen übersteigt, sowie die bei der Wäsche auftretenden und ein Versagen bewirkenden Spannungsrisse.

**[0033]** Es sei hier darauf hingewiesen, daß die höchstzulässige Volumenabweichung  $\pm 1,5\%$  beträgt und ein Reißversagen jedweder Art nicht akzeptabel ist.

**[0034]** Nach erheblichem Untersuchungsaufwand ergab sich, daß sich die Rissproblematik wesentlich abschwächen läßt, indem man die Basis nicht durch Rippen, sondern durchgehend verstärkt. Folglich wurde ein Vorformling **10** vorgesehen – vergl. **Fig. 2** –, der an seinem offenen oberen Ende einen ausgeformten Halsabschnitt **12** und unterer diesem im Bereich **14** eine zunehmende Dicke aufweist. Der Hauptteil der Länge des Vorformlings **10** liegt als Rumpf **16** vor, der allgemein eine konstante Dicke und – vergl. **Fig. 3** – einen ringförmigen Querschnitt aufweist. Insbesondere ist ein Basisteil **20** mit einem verdickten Wandteil **22** (in der [US-amerikanischen] Fachwelt als "flute portion" bezeichnet) vorgesehen, der eine Verdickung des Basisteils gegenüber dem Rumpf **16** bewirkt. Zwar können die Wanddicken des Rumpfes und des Basisteils unterschiedlich gewählt werden; das Verhältnis Rumpfwanddicke/Basiswanddicke bleibt aber konstant. Der verdickte Wandteil **22** geht abwärts in den Boden **24** des Vorformlings **10** über.

**[0035]** Weiterhin wurde eine Änderung an der resultierenden Flasche **30** durchgeführt, die mit einer Basis mit einer Kontaktrundung **32** versehen wurde. Wie am besten die **Fig. 6** zeigt, wurde die Rundung von 2,54 mm (0.100 inch) auf 3,81 mm (0.150 inch) vergrößert. Die Basis-Kontaktrundung kann jedoch bis zu 7,62 mm (0.300 inch) groß sein, während der Radius der inneren Übergangsrundung in der Größenordnung von 0,762 mm (0.030 inch) bis 1,27 mm (0.050 inch) liegen kann.

**[0036]** Vorformlinge mit einem verdickten Wandteil **22** – anstelle der Rippen – wurden aus PET mit  $IV = 0,84$  hergestellt und nach dem Wiederaufwärmen zu einer Flasche entsprechend der Flasche **30** der **Fig. 5** geblasen, aber mit vergrößertem Radius der kritischen Kontaktrundung **32**.

**[0037]** Diese Flaschen wurden dann aufeinanderfolgenden Wasch-/Druck-Zyklen der oben angegebenen Art ausgesetzt. Nach zehn Zyklen war kein Reiß des oben angegebenen Radialtyps aufgetreten. Nach **125** Zyklen traten zwar Anrisse des Axialtyps im Basisbereich **34** und im Schulterbereich **36** auf, pflanzten sich aber nicht fort und ein Versagen war nicht zu beobachten. Andererseits betrug die Gesamt-Volumenschrumpfung fast 7,0%. Verformungen waren im Schulter-, d. h. Übergangsbereich der Orientierung zu erkennen und die Flaschen waren infolge von Laugensalzablagerungen sichtbar getrübt.

**[0038]** Dieser Erfolg führte zu der Schlußfolgerung, daß Mehrweg-PET-Behälter mit gewerblich akzeptablen Eigenschaften machbar sind, sofern sich infolge der Behälterstruktur in der Behältergeometrie auftretende Spannungserhöhungen während der Druckbeaufschlagung minimieren und die durch die Waschtemperatur von 60°C (140°C) verursachte Schrumpfung/Verformung sich für 5 bis 10 und ggf. bis zu 20 Umläufe auf unter  $\pm 1,5\%$  Volumenänderung drücken ließen.

**[0039]** Hierzu wurde eine Technologie entwickelt, die die thermische Stabilität von PET-Behältern durch die Anwendung von Besonderheiten der Produktgestaltung und der Prozeßführung erhöht, infolge deren die prozentuale Kristallinität der PET-Morphologie in den blasgeformten Behältern steigt.

**[0040]** Ein brauchbares Maß für die Kristallinität ist die Dichte, gemessen nach dem ASTM-Verfahren 1505:

$$\text{Kristallinität [\%]} = \frac{ds - da}{dc - da} \times 100$$

mit  $ds$  = Probendichte in  $\text{gcm}^3$

$da$  =  $1,333 \text{ gcm}^3$  (amorph)

$dc$  =  $1,455 \text{ gcm}^3$  (kristallin)

**[0041]** Mit zunehmender prozentualer Kristallinität in der Behälter-Seitenwand nimmt die molekulare Beweglichkeit des Polymerisats und damit die Schrumpfung des Behälters bei gegebener Temperatur ab.

**[0042]** Nach typischen bekannten Verfahren zum Steigern der Kristallinität in den Seitenwänden von PET-Flaschen wird u. a. ein Wärmesetzen durchgeführt, indem man den Behälter in eine auf 149–204°C (300–400°F) gehaltene Form ausbläst und dann intern abkühlt.

**[0043]** Anstelle des Wärmesetzens beruht die neuartige Technologie auf einer Behältergestaltung und einer Prozeßführung, mit denen sich Behälter mit einer Kristallinität von 24–30% und erhöhter Wärmestabilität (d. h. Widerstand gegen Schrumpfung bei höheren Temperaturen) gegenüber solchen Behältern erreichen lassen, die nach der Technologie für herkömmliche Einweg-PET-Flaschen hergestellt wurden.

**[0044]** Nach der vorgenannten neuartigen Technologie kann der Vorformling auf einer herkömmlichen Streckblasformmaschine wärmebehandelt werden, die mit einem Quarz-IR-Ofen ausgerüstet ist, wobei man den Vorformling unmittelbar vor dem Streckblasen auf eine Temperatur in der Größenordnung von 107°C (225°F) bis 118°C (245°F) erwärmt.

**[0045]** Diese neuartige Technologie wurde zusammen mit einer Gestaltung des Vorformlings angewendet, bei der sich eine anfängliche Wanddicke von  $4,57 \pm 0,508$  mm ( $0.180 \pm 0.020$  Zoll) und eine endgültige Wanddicke der Flasche von  $0,508 \pm 0,127$  mm ( $0.020 \pm 0.005$  inch) ergab; das Gesamt-Zugverhältnis des Vorformlings betrug 8 : 1. Dieser Vorformling hatte ein Gewicht von 100 g, eine Länge unter dem ausgeformten Halsabschnitt von 158,75 mm (6.250 Zoll) und einen Durchmesser in der Rumpfmittle von 31,75 mm (1.250 Zoll).

**[0046]** Weiterhin wurde der Abschnitt **14** des Vorformlings (allmählich zunehmende Wanddicke) erheblich verlängert, was erlaubt, bei einer 1,5-Liter-Flasche wie der in **Fig. 5** gezeigten die Orientierung des Schulterbereichs **36** bis innerhalb 6,35 mm (0.250 Zoll) oder gar 2,54 mm (0.100 Zoll) an den Ausformbereich heranzuführen.

**[0047]** Es wurden Vorformlinge aus PET-Homopolymerisat mit  $IV = 0,84$  spritzgeformt. Die gegenüber den bekannten Ausführungsformen größere Wanddicke ergab eine partielle molekulare Rekristallisation im Einspritzraum. Die Abnahme der Transparenz dieser Vorformlinge (d. h. Trübung; bestimmt nach ASTM D-1003) war meßbar höher als bei den oben diskutierten Vorformlingen.

**[0048]** Diese Vorformlinge wurden auf eine Temperatur von 118°C (245°F) erwärmt, d. h. auf die vor dem Beginn der Oberflächenkristallisation höchste erreichbare). Zusätzlich wurde die Blasformtemperatur auf 82°C (180°F) erhöht, um ein Glühen der Flasche vor dem Herausnehmen aus der Blasform zu ermöglichen. Die fertigen Flaschen wurden 20 simulierten Wasch-/Druck-Zyklen ausgesetzt. Auch nach 20 Zyklen war kein Versagen aufgrund von Spannungsrissen zu erkennen. Mehrere Behälter enthielten im Basisteil kleinere, am Gußansatz des Vorformlings beginnende axiale Risse, die sich jedoch nicht durch die Behälterwand fortpflanzen und daher auch kein Versagen zur Folge hatten. Die endgültige Volumenänderung betrug –0,65%, lag also gut innerhalb der Vorgabe von  $\pm 1,5\%$  des Füllpegels. Andererseits ergab sich endgültig im Durchschnitt eine Abweichung von der Rechtwinkligkeit (als TIR) von 5,72 mm (0.225 Zoll) gegen einen Sollwert von 4,57 mm (0.180 Zoll). Der Berstdruck lag höher als  $1,24 \times 10^6$  Nm<sup>-2</sup> (180 psi). Jedoch rissen 40% der mit Wasser gefüllten, aus 1,83 m (6 Fuß) Höhe unter 90° bei Umgebungstemperatur aufschlagenden Behälter. Aus dem Test ergibt sich aber, daß erfindungsgemäß hergestellte Flaschen auch bei geringerer Wanddicke problemlos in der Lage sind, 5 bis 10 Zyklen zu durchlaufen.

**[0049]** Rechtwinkligkeitsprobleme bei Druckbeaufschlagung stehen bei einstückigen Behältern typischerweise in Relation zu Schwankungen der Wanddicke an der Basis-Kontakt- bzw. Glockenrundung. Druckbeaufschlagtes PET zeigt insbesondere bei höheren Temperaturen ein Kriechverhalten. Nichtorientiertes PET wie im Basisbereich **34** des Behälters der **Fig. 5** kriecht stärker als orientiertes PET. Zusätzlich nimmt das Ausmaß des Kriechens mit abnehmender Wanddicke zu.

**[0050]** Um radiale Schwankungen der Wanddicke geringzuhalten, muß das Einspritzloch in der Blasbasis genau zentriert sein. Um eine perfekte Zentrierung zu erreichen, wurde der zunächst vorgesehene Vorformling so modifiziert, daß er auf dem geschlossenen inneren Ende einen Ansatz **26** aufwies, auf den ein Zentrierstab in der Streckblasform (nicht gezeigt) mit einer Ausnehmung in dessen Stirnfläche aufsetzte; dieser Zentrierstab ist herkömmlich. Der Zentrierstab führt während des Aufblasens den Vorformling genau in die Mitte der Blasbasis.

**[0051]** Aufschlagrisse treten bei Behältern mit Champagner-Fuß gewöhnlich im nichtorientierten amorphen Teil der Basis auf, weil dort die Festigkeit geringer ist als in den orientierten Seitenwänden. Solche Risse beginnen gewöhnlich im Glockenbereich (Rundung **32**) am Aufschlagpunkt und pflanzen sich durch die Dicke des

nichtorientierten Wandmaterials hindurch fort. Um derartige Aufschlagrisse geringzuhalten, wurde der Vorformling dahingehend modifiziert, daß der verdickte Wandungsteils **22** verkürzt und damit die nichtorientierte Wanddicke im Glockenbereich der Basis (Rundung **32**) verringert wurde.

**[0052]** Um schließlich das Auftreten von Anrissen während der Laugenwäsche zu verringern, wurde die Wanddicke im Bereich des Gußansatzes des Vorformlings, d. h. an der Basis des Vorformlings, die generell mit dem Bezugszeichen **24** gekennzeichnet ist, vergrößert. Wie ersichtlich, ist dieser Basisteil – im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Querschnitt – allgemein flach ausgeführt.

**[0053]** Mit Vorformlingen dieser modifizierten Ausführung, die in der **Fig. 2** gezeigt ist, wurden Flaschen der allgemein in der **Fig. 5** gezeigten Gestalt hergestellt, deren Basis-Glockenbereich **40** jedoch die in **Fig. 6** gezeigte Gestalt und eine Rundung **32** von 3,81 mm (0.150 Zoll) hat, obgleich dieser Radius bis auf 7,62 mm (0.300 Zoll) erhöht werden kann. Die so gestalteten und unter den Temperaturen des Vorformlings und der Blasform sowie mit der Zeitführung, die oben diskutiert sind, hergestellten Flaschen wurden 20 aufeinanderfolgenden Laugenwasch-/Druckabfüll-Zyklen ausgesetzt. Es waren keine axialen oder radialen Anrisse zu erkennen. Alle Behälter blieben auch nach 20 Zyklen innerhalb der Volumenvorgabe von  $\pm 1,5\%$ . Die Abweichung von der Rechtwinkligkeit (TIR) betrug im Durchschnitt 2,16 mm (0.085 Zoll); keine einzelne Flasche zeigte mehr als 3,81 mm (0.150 Zoll). Laugensalzansammlungen auf den Behältern erzeugten eine gewisse Oberflächentrübung; diese Rückstände ließen sich aber problemlos von Hand abwischen.

**[0054]** Es sei darauf hingewiesen, daß sich die resultierenden Behälter durch zusätzliche bekannte und gewerbeübliche Verfahrensweisen weiter verbessern lassen. Bspw. kann man auf sie eine handelsübliche Polymerisatbeschichtung auftragen, um Abrieb- und Kratzschäden innerhalb der Nutzungsdauer geringzuhalten und die von den Laugenwäschen verursachte Trübung der Behälteroberfläche zu eliminieren. Außerdem kann man den Gewindebereich des Vorformlings nach gewerbeüblichen Kristallisierungsverfahren behandeln, um den Modul des Gewindes zu erhöhen, wie es erforderlich ist, um Schäden an der für einen dichten Verschuß kritischen Randrundung **42** der Flasche – vergl. **Fig. 5** – geringzuhalten.

**[0055]** Zum Verlängern der Nutzungsdauer kann der Vorformling auch mehrschichtig, d. h. mit internen Sperrschichten ausgeführt werden. Mit solchen mehrschichtigen Vorformlingen kann man (beim Füllen mit anderen als eßbaren Produkten) die Aufnahme von Schadstoffen und die nachfolgende Verunreinigung des Behälterinhalts nach dem Waschen und Füllen verhindern.

**[0056]** Obgleich nun ein akzeptabler Behälter zur Verfügung stand, wurde beschlossen den Effekt höherer Kristallinitäten in der Seitenwand zu untersuchen. Flaschen der oben beschriebenen Art wurden unter identischen Bedingungen hergestellt, wobei jedoch die Blasformtemperatur auf 177°C (350°F) angehoben und die Flasche vor dem Entfernen aus der Form intern gekühlt wurde. Die Kristallinität wurde aus Meßwerten der Seitenwanddicke zu 31,5% berechnet.

**[0057]** Dementsprechend hergestellte Behälter wurden dem Laugenwäsche/Druckabfüll-Test unterworfen; 60% der Prüflinge versagten nach weniger als 20 Zyklen infolge von axialen und radialen Rissen in der Seitenwand. Während physikalische Messungen eine ausgezeichnete Maßhaltigkeit erwiesen, wurde gefolgert, daß eine Kristallisation in der Seitenwand von mehr als 30% den Modul der biaxial orientierten PET-Matrix so stark erhöht, daß wiederholte Expansions-/Kontraktions-Spiele eine halbstarre Morphologie zerstören.

**[0058]** Unter diesen Umständen wird für einen Mehrweg-PET-Behälter vorzugsweise in Form einer Flasche mit einer spritzgeformten Gewindehalsausformung eine Kristallinität von 24–30% für optimal gehalten.

**[0059]** Damit der Fachmann die Einzelheiten einer für zwanzig Zyklen guten Flasche voll erkennen kann, sind in der **Fig. 5** die Wanddicken an verschiedenen Stellen derselben eingetragen. Soll die Flasche eine geringere Anzahl von Zyklen – bspw. nur fünf bis zehn Zyklen – überleben, können die verschiedenen Wanddicken geringer angesetzt werden.

## FIGURENBESCHRIFTUNG

Fig. 1

Caustic wash	Laugenwäsche
Purchase, use empty ...	Leergut vom Verbraucher Kaufen, zum Abfüller zurückführen
Contaminant inspect ...	Prüfen auf Verunreinigung, Abfüllen, Verschließen
Warehouse storage	Lagern
Distribution ...	Vertrieb Groß-/Einzelhandel

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Steigern der Spannungsrissefestigkeit einer transparenten blasgeformten Polyesterflasche (**30**) mit verhältnismäßig dünner, biaxial orientierter Seitenwand und verhältnismäßig dickem, weniger stark orientiertem Fuß (**34**) des Champagnerflaschentyps unter abwechselnder Druckbeaufschlagung und Laugenwäsche bei 60°C, wobei der Champagnerflaschen-Fuß einen Glockenbereich mit einem Umfangs-Kontaktradius und einen nicht orientierten vertieften Mittelbereich hat, nach welchem Verfahren man einen Vorformling (**10**) mit langgestrecktem Rumpf zum Ausbilden einer Behälter-Seitenwand bereitstellt, der an einem Ende geschlossen und am anderen Ende offen ist, wobei das geschlossene eine Ende von einem Boden (**24**) mit allgemein halbkugelförmiger Außenfläche gebildet wird, das offene Ende des Vorformlings eine Halsausformung hat und der langgestreckte Rumpf einen Abschnitt sich vermindender Wanddicke zum Ausbilden eines Behälter-Schulterteils aufweist, wobei weiterhin der Vorformling in einem den Fuß bildenden Wandteil (**22**) des geschlossenen Endes auch eine zylindrische Wandung aufweist, die dicker ist als der eine Seitenwand bildende Teil (**16**), und dass man den Vorformling (**10**) zu einer Flasche (**30**) mit einer Halsausformung und einer Schulter blasformt, bei der der Glockenbereich des Fußes (**34**) weniger stark orientiert ist als die Seitenwand, und der Glockenbereich und der vertiefte mittige Bereich eine größere Dicke als die Seitenwand haben und der Fuß (**34**) durchgehend verstärkt und ohne Rippen ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Flasche (**30**) einen Schulterbereich (**36**) aufweist, der zu einer Halsausformung (**12**) zur Aufnahme eines Verschlusses hin verjüngt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem der die Seitenwand bildende Abschnitt (**16**) einen ringförmig umlaufenden Querschnitt hat.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, bei dem eine Bodenwandung der Flasche eine Dicke von etwa 4,57 mm (0.180 Zoll) und die Seitenwand der Flasche eine Dicke von etwa 0,635 mm (0.025 Zoll) hat.

5. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem man den Vorformling (**10**) unmittelbar vor dem Streckblasen auf eine Temperatur erwärmt, die vor dem Einsatz der Oberflächenkristallisation im wesentlichen höchstens erreichbar ist, um so die prozentuale Kristallinität in der Seitenwand der Flasche (**30**) zu erhöhen.

6. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem der Polyester PET ist.

7. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem man weiterhin den Vorformling (**10**) unmittelbar vor dem Streckblasformen auf eine Temperatur von 107°C bis 118°C (225°F bis 245°F) erwärmt, um in der Seitenwand der Flasche (**30**) eine Kristallinität von 24% bis 30% zu erzeugen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, bei dem man den Vorformling (**10**), während dieser sich in einer Streckblasformvorrichtung befindet, mit einem Quarz-IR-Ofen erwärmt.

9. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem man den Vorformling (**10**) so reckt, dass die Seitenwanddicke der dabei gebildete Flasche (**30**) 7- bis 9-mal kleiner ist als die Dicke des die Seitenwand bildenden Abschnitts (**16**) des Vorformlings (**10**).

10. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem die Temperatur des Blasform in einem solchen Bereich liegt, dass sich die Flasche (**30**) vor dem Ausformen glühen lässt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem der Vorformling (**10**) aus PET gebildet ist und die Temperatur der Blasform etwa 180°F (82°C) beträgt.

12. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem der Vorformling (10) einen Vorsprung (26) aufweist, der vom fußbildenden Teil (22) des Vorformlings (10) einwärts vorsteht, mittig liegt und sich axial erstreckt, wobei man nach dem Verfahren weiterhin beim Streckblasformen an den axial sich erstreckenden Vorsprung (26) einen Zentrierstab ansetzt, den Zentrierstab in die Blasform zum Mittelpunkt der Basis der Blasform führt und so den Fuß des Vorformlings (10) in die Mitte der Blasformbasis hinein zentriert.

13. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem man den Vorformling (10) so bläst, dass der Außendurchmesser des die Seitenwand bildenden Teils (16) von 34% bis 37% des Außendurchmessers der resultierenden Flasche (30) beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 3 oder einem der Ansprüche 4–13, wenn dieser abhängig ist vom Anspruch 3, bei dem die Länge des fußformenden Wandteils (22) das 0,35- bis 0,45-fache des Außendurchmessers der resultierenden Flasche (30) beträgt.

15. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem der Champagner-Fuß (34) der Flasche (30) einen Kontaktdurchmesser (52) hat, auf dem die Flasche (30) stehen kann, wobei die Blasform so konfiguriert ist, dass die resultierende Flasche (30) einen Kontaktdurchmesser (52) hat, dessen Krümmungsradius 0,38 cm (0.15 inch) oder größer ist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem der Radius (52) des Kontaktdurchmessers von 0,38 cm bis 0,76 cm (0.15 bis 0.300 Zoll) beträgt.

17. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem der Vorformling aus PET mit einer Eigenviskosität (IV) von 0,72 bis 0,84 ausgebildet ist.

18. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem die Seitenwand der Flasche primär zylindrisch ist und eine Dicke von 0,7% bis 0,9% des Durchmessers der Flasche (30) hat.

19. Verfahren nach Anspruch 2 oder einem der Ansprüche 3 bis 19, wenn von Anspruch 2 abhängig, bei dem die Seitenwand der Flasche bis etwa 7,35 mm (0.0250 Zoll) an die Halsausformung heran biaxial orientiert ist.

20. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem die Seitenwand der Flasche einen Teil hat, der im wesentlichen parallel zur Achse der Flasche (30) verläuft und durchweg im wesentlichen eine konstante Wanddicke hat.

21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem der zur Achse der Flasche (30) im wesentlichen parallele Teil als der Bereich minimaler Wanddicke in der Seitenwand der Flasche (30) ausgebildet ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

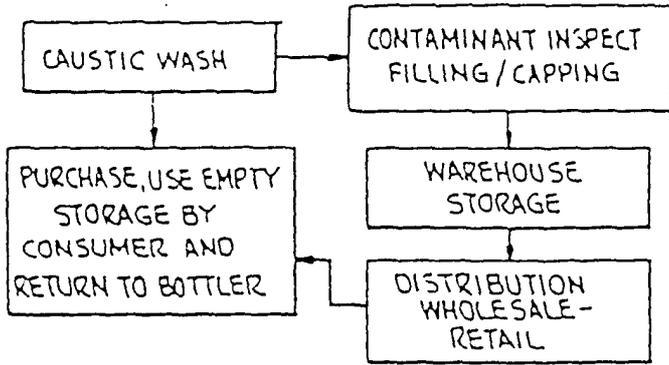


FIG. 2

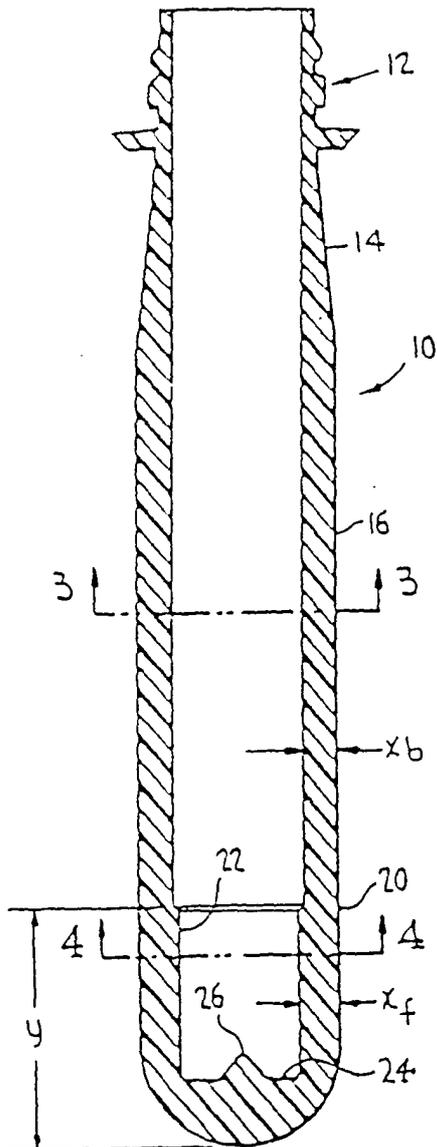


FIG. 3

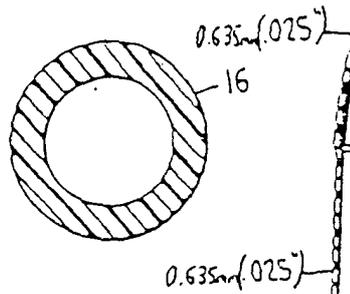


FIG. 4

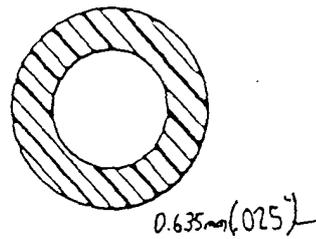


FIG. 6

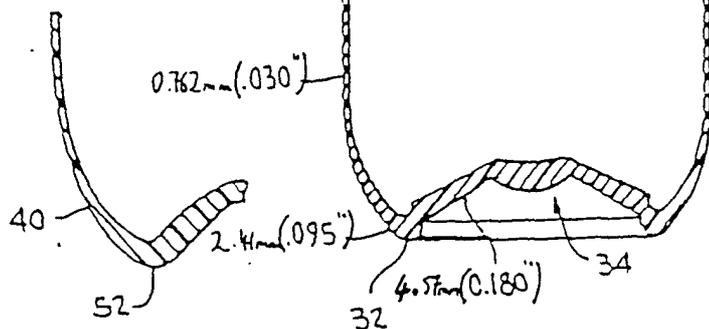


FIG. 5

