



348184

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, ROTTERDAM, Holanda.

ENUNCIADO: "UN METODO PARA LA FABRICACION DE ARTICULOS
HUECOS A PARTIR DE POLIMERIDOS DE CLORURO -
DE VINILO ESTABILIZADOS".

Prioridad: Patente alemana n.º 29.652 del 13-12-66
X/39a2

TP.

-1-



1 Se refiere esta invención a un método para la fabricación
de artículos huecos de propiedades mejoradas, a partir de cloruro de
polivinilo. Conocido es ya el mejorar las propiedades mecánicas de
las películas plásticas mediante tensión a una temperatura elevada,
5 particularmente las propiedades tensiles en la dirección de la exten-
sión. Al propio tiempo, sin embargo, esta tensión modifica otras pro-
piedades físicas de la película original, por ejemplo las propiedades
eléctricas.

10 Es conocido también el hacer uso de esta potencialidad
mediante una tensión bidimensional -llamada asimismo tensión biaxial-
de modo tal que la resistencia a la tensión de la película plástica
se aumente en dos dimensiones. Por otra parte, es conocido el sistema
de mejorar los artículos huecos, como las botellas, inflándolos duran-
te la fabricación, lo que necesariamente va asociado con una tensión
15 bidimensional, y el utilizar tales artículos huecos, de propiedades
mejoradas, como envases para bebidas carbonatadas, tales como la cer-
veza.

20 Como es bien sabido, todas las mezclas macro-moleculares,
entre las que se encuentran los plásticos, atraviesan las fases de
elasticidad dura, termo-elasticidad y plasticidad, por este orden, al
calentarse.

25 Dentro de la elasticidad dura, tenemos las sustancias
que se comportan sustancialmente como cuerpos sólidos con cierta
elasticidad, es decir, prácticamente como las sustancias corrientes
tales como la madera, el acero o la cerámica, por ejemplo. Su com-
portamiento elástico ha sido ampliamente definido por la ley de Hooke
y su disposición a expandirse aumenta inter alia al elevarse la tem-
peratura.

30 En la escala termo-elástica, en la que los altos polí-
meros presentan un mayor o menor grado de comportamiento elastomérico,



1 La mayor extensibilidad (es decir, su ductilidad hasta el punto de
rotura) aumenta en un grado mayor o menor, según el tipo de alto po-
límico, al elevarse la temperatura, y baja después, al elevarse más
aún la misma.

5 Al elevarse aún más la temperatura, y después de pasar
por una zona de transición, se alcanzan los límites de plasticidad,
en los cuales la sustancia macro-molecular asume las propiedades de
un líquido de alta viscosidad y en los que la ductilidad se eleva
de nuevo grandemente al continuar elevándose la temperatura. El gra-
do de viscosidad a una temperatura dada depende muy ampliamente del
10 tipo y naturaleza de la sustancia elevadamente polimérica y, para
una sustancia dada, altamente polimérica, depende en alto grado de
la temperatura.

La extensión del material por tensión efectuada dentro
15 de los límites termoplásticos, pero también particularmente en la
fase termo-elástica, seguida de estabilización por enfriamiento,
puede casi invertirse por completo nuevamente por calentamiento hasta
la temperatura de tensado.

Los métodos conocidos de fabricación de artículos plásti-
cos huecos con propiedades mejoradas por la expansión o extensión
20 biaxial, consisten principalmente en llevar a cabo la deformación
dentro de los límites de temperatura correspondientes a plasticidad.
La experiencia ha demostrado que es relativamente fácil llevar a efec-
to la deformación dentro de estos límites, ya que aquí la capacidad
de los plásticos para la expansión es generalmente muy grande y no
25 le afecta relativamente un control de temperatura poco exacto.

La tensión efectuada dentro del estado termoplástico ha-
ce asimismo posible lograr cierta medida de orientación de las ma-
cro-moléculas -en particular a las temperaturas más bajas de la zona
30 termoplástica-, y con ello, una mejora de las propiedades mecánicas.



1
5
10
15
20
25
30

Esta mejoría, no obstante, es acusadamente restringida. En particular, no todos los materiales termoplásticos pueden tratarse de este modo, aun cuando los plásticos del tipo poliestireno, que en esta zona de temperaturas y condiciones presentan propiedades de expansión y extensión particularmente buenas, pueden tratarse relativamente bien. Por otra parte, los plásticos del tipo cloruro de polivinilo reaccionan peor: el CPV es, por cuanto sabemos, un material particularmente difícil de tratar, no sólo debido a su sensibilidad térmica durante el proceso, sino también por su tendencia a la rotura si se somete a tensión dentro de los límites termoplásticos y, muy en particular, a las temperaturas más bajas de la fase plástica.

También son conocidas proposiciones aisladas destinadas a orientar las macro-moléculas por medio de una extensión biaxial en los límites de temperatura de la elasticidad dura. La desventaja de este método estriba en que no sólo se requieren para el proceso de formación fuerzas y tensiones muy elevadas, lo que resulta en todo caso indeseable desde el punto de vista económico, sino que además se da lugar con ello a daños en el material y en los artículos huecos obtenidos. En particular, se obtienen artículos huecos con gruesos de pared no uniformes y tensiones internas elevadas, lo cual da como resultado un aumento en las posibilidades de cuarteo bajo tensión, inestabilidad por temperatura y fragilidad (tendencia a romperse).

Aun cuando en el tratamiento de películas hechas en cloruro de polivinilo es ya conocido el hecho de que las mismas pueden tensarse dentro de los límites de la fase termo-elástica, todavía no se ha llevado a efecto la extensión del material, dentro de dichos límites, en la fabricación de artículos huecos a partir de polímeros de cloruro de vinilo.

La presente invención se basa en la sorprendente compro-



12

1 bación de que los poliméridos de cloruro de vinilo estabilizados,
según sean su composición y propiedades, tienen un nivel de tempera-
tura definido, dentro de los límites de temperaturas de la fase
5 termo-elástica, especialmente de entre 90 y 140°C., en el que mues-
tran un alargamiento máximo bien definido, y en el que, con un limitado
resistencia a la tracción relativamente bajo, poseen una capacidad
de extensión extremadamente buena. Esta alta extensibilidad se con-
serva aún más o menos si, por ejemplo, se lleva a efecto una tensión
multi-axial a tan altas velocidades que equivalgan a las normales ve-
10 locidades de producción utilizadas cuando se moldean por soplado
botellas de otros materiales plásticos; esta es una condición esen-
cial para la explotación económica del presente descubrimiento de-
tinado a la fabricación de artículos huecos con propiedades mejora-
das, de cloruro de polivinilo.

15 Sorprendentemente, esta elevada capacidad de expansión
a altas velocidades queda asimismo restringida al nivel de tempera-
tura arriba indicado, dependiendo también de la composición y pro-
piedades de los poliméridos de cloruro de vinilo empleados.

20 Si nos desviamos de estos estrechos y óptimos límites
de temperatura, se producirán roturas inmediatamente y no será ya
posible realizar conformaciones multi-axiales. Por consiguiente, el
atenerse estrictamente a las temperaturas arriba mencionadas es una
condición necesaria para realizar la expansión biaxial de artículos
huecos de cloruro de polivinilo.

25 Conforme a la invención, el atenerse a estos estrechos
límites de temperaturas durante la tensión biaxial, utilizando ten-
siones de conformación relativamente bajas, por ejemplo de un máximo
de 200 kp. por cm.², hace posible lograr una formación satisfactoria
del material y una acusada orientación -aproximadamente de un 100 %-,
30 y con ello un aumento muy considerable en la resistencia de los artícu-



1 los huecos manufacturados. Por ejemplo, con una tensión de formación de tan solo 100 kp. por cm.², puede expandirse el material por lo menos un 400 %, pero puede también alcanzarse una expansión adecuada con una tensión de formación de sólo 50 kp. por cm.²

5 Conforme a la invención, se fabrica en primer lugar una preforma o esbozo dentro de los límites termoplásticos, a partir de poliméridos de cloruro de vinilo exentos de emulsionador, por ejemplo por vaciado o moldeo por inyección, preforma que, inmediatamente después de su fabricación, se enfría a un nivel de temperatura que se
10 halle dentro de la zona termo-elástica, temperatura que estará situada entre los 140 y los 90°C, de preferencia entre los 130 y los 100°C, tensándose la preforma biaxialmente, a continuación, a este nivel de temperatura. Resulta ventajoso llevar a efecto esta tensión biaxial a un nivel específico de temperatura situado entre los 90 y los 140°C, en el que el material plástico utilizado presenta una capacidad de extensión de por lo menos 225 %, y de preferencia, de 300 a 400 %. Es también una particular ventaja el realizar la tensión biaxial a un
15 nivel de temperatura situado dentro de los límites arriba mencionados, en el que la última resistencia a la tracción del material no será de más de 200 kp. por cm.², y de preferencia no más de 50 a 120 kp. por cm.²

Los mejores resultados de la tensión biaxial se obtienen con un cloruro de polivinilo que posea un valor K de aproximadamente 60 y dentro de unos límites de temperatura de 110 a 120°C. Se logra
25 una expansión del 400 % sin dificultad con una tensión de conformación de 60 kp. por cm.²

Los períodos de tiempo para inflar los artículos huecos después de haberse enfriado la preforma a la temperatura de tensión dependen de las dimensiones del artículo hueco. Cuando se fabriquen
30 botellas, tales como las que se requieren para bebidas carbónicas,



1 el tiempo máximo de soplado será de 3 segundos, pero, de preferencia, inferior a 1 segundo.

5 El método conforme a esta invención es adecuado para el tratamiento de poliméricos de cloruro de vinilo, consistentes en copolímeros de cloruro de vinilo y/o mezclas contentivas de cloruro de polivinilo que contengan principalmente, de preferencia un 70 % por lo menos, poliméricos de cloruro de vinilo, y se utiliza preferentemente con el propio cloruro de polivinilo. El valor K (sobre la base de DIN 53.726) de los poliméricos de cloruro de vinilo empleados sea de 10 de 50 a 80, y de preferencia de 55 a 65. Resulta ventajoso que los poliméricos de cloruro de vinilo se hallen prácticamente libres de emulsionantes y se prefieren los fabricados conforme al método de suspensión o bloque. El material se estabiliza mediante estabilizadores adecuados, por ejemplo estabilizadores organotinticos.

18 Ejemplo 1

Se infló una preforma tubular dentro de la fase termoplástica (a aproximadamente 190°C), dándole la configuración de una botella en forma de maza, de un volumen de 500 cm cúbicos y un peso de 39 g. Tras enfriar y ajustar la temperatura de la botella a 100°C, se infló a razón de 2 kp/cm² en conformación cilíndrica hasta un volumen de 1084 cm³ y a continuación se enfrió, hasta su estabilización.

25 En las pruebas de caída, se comprobó que una botella (llena) así inflada, dentro de los límites termo-elásticos, presenta una resistencia a la rotura sensiblemente más favorable que la botella en forma de maza originalmente fabricada en la fase termoplástica. La altura media de rotura fue superior a los 250 cm, en tanto que la botella original tenía solamente una altura de rotura de 115 cm.

30 Se comprobaron zonas individuales de la botella expandida, que, a causa de la forma en maza quedan tensadas en diferentes grados, en cuanto a su resistencia y se compararon con las correspondientes

12 

1 zonas de la botella en forma de maza fabricada originalmente, en la fase termoplástica.

		<u>Zona 1</u>	<u>Zona 2</u>	<u>Zona 3</u>
5	Grado de tensión de la botella expandida	1:1,15	1:1,36	1:2
	Cambio en el espesor no tensada/tensada	1,24:1	1,34:1	1,96:1
10	Resistencia a la tracción (kp/cm ²)			
	no expandida	463	435	537
	expandida	520	551	840
	Ductilidad (%)			
	no expandida	20	19	24
	expandida	28	37	52

15 Se ve, pues, que, debido a la expansión efectuada a una temperatura de 100°C, con un grado de extensión de 1:2, pese a una disminución en el grueso de la pared, el material recibió un aumento importante de resistencia a la tracción y en ductilidad, lo que expresa una alta resistencia a la rotura. El hecho de que la ductilidad del material tensado o expandido sea acusadamente superior a la del material no expandido, resulta inesperado, ya que, normalmente, la ductilidad decrece con el grado de tensión. El aumento en los valores de ductilidad es debido a una compensación en las zonas de posible fallo, mediante la expansión a una temperatura con arreglo a la invención, es decir, que se nivelaron zonas delgadas de la pared de la botella, causa de roturas prematuras en la botella no sometida a expansión.

25 Por otra parte, se estableció que si se aumentaba el grado de expansión, se mejoraba asimismo el comportamiento del material de las botellas puestas bajo la acción de fuerzas deformantes durante algún tiempo, es decir, en botellas que se hallan bajo una presión interna, se estabiliza un flujo frío menor, tras cierto tiempo que

30



1 depende del grado intensificado de expansión.

Ejemplo 2

6 Se obtuvieron aproximadamente los mismos resultados repitiendo el mencionado experimento a una temperatura de las preformas con configuración de mazo, que se trataba de expandir, de 110°C y una presión de inflado de 1,5 kp/cm².

Ejemplo 3

10 Una botella procedente de una preforma tubular hecha a partir de CPV-S, con un valor K de 65, extrusionada en la fase termoplástica (a una temperatura superior a los 190°C), después de enfriar a 120°C, se infló en un molde, produciéndose una tensión biaxial del 250 % en la zona del cuerpo. La ductilidad del material a esta temperatura era de aproximadamente 300 %, la carga de deformación de aproximadamente 40 kp/cm². La botella así fabricada tenía 15 una altura media de rotura de unos 2 m.

Para establecer una comparación, se inflaron, dentro de la fase termoplástica, a aproximadamente 165°C botellas que tenían la misma dimensión, las cuales se rompieron parcialmente durante la operación de soplado, ya que la ductilidad del material era sólo de 20 un promedio de 250 %. En la medida en que las botellas pudieron sacarse del molde de soplado sin haber sufrido daño, presentaron una altura de rotura inferior a 1,4 m.

En otra prueba comparativa, se inflaron botellas a 190°C. Aunque estas botellas tenían una ductilidad relativamente alta, su 25 altura de rotura era inferior a 1,0 m.

Ejemplo 4

30 Se repitió el Ejemplo 3 con un copolimérico de CPV, con un 10 % de acetato de polivinilo, siendo el valor K de aproximadamente 60, pero se inflaron las preformas después de haberlas enfriado a 95°C. A esta temperatura, la ductilidad del material era de 350 % y



1 la carga de deformación de 70 kp/cm.² La operación de inflado de la botella y el enfriamiento subsiguiente requerido en el molde de soplado tuvieron lugar en un período de 5 segundos. La altura media de rotura fue superior a 2,1 m.

5 Ejemplo 5

Se sometieron a expansión preformas que ofrecían un peso medio de 38 g y una longitud de 152 mm, lo cual se efectuó a diferentes temperaturas. La fuerza se estableció en direcciones longitudinal y transversal. Cuando la tensión tuvo lugar en la dirección longitudinal a razón de 1:1,4 y en la dirección transversal a razón de 1:2,5, se midieron los siguientes resultados.

	Temperatura de expansión	Resistencia a la tracción		Presión de soplado (atm.)
	(°C)	longitudinal	(kp/cm. ²) transversal	
15	100	610	880	4 - 5
	110	630	980	3 - 4
	120	630	923	2,5 - 3
	sin expansión	430	500	—

20 De estos datos se deduce que, por ejemplo, para el CPV utilizado en el experimento y una tensión de 1:2,5, la temperatura óptima para lograr una alta resistencia a la tracción es de 110°C. Una ligera desviación de la temperatura óptima conduce a una disminución de la resistencia.

25 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

-
-
-
-
-

30



12

1

REIVINDICACIONES

5

10

15

20

25

30

1. Un método para la fabricación de artículos huecos a partir de poliméridos de cloruro de vinilo estabilizados, con valores K situados entre 50 y 80, de preferencia de 55 a 65, habiéndose mejorado las propiedades mecánicas del artículo mediante deformación de una preforma a una temperatura más elevada, caracterizado por el hecho de que se fabrica primeramente una preforma en los límites de temperatura de la fase termoplástica con poliméridos de cloruro de vinilo sustancialmente exentos de emulsionante, por ejemplo por vaciado o por moldeo por inyección, preforma que, inmediatamente después de su fabricación se enfría hasta un nivel de temperatura situado dentro de la fase termelástica, estando esta temperatura situada entre 140 y 90°C, de preferencia entre 130 y 100°C, expandiéndose después la preforma por tensión biaxial, a este nivel de temperatura.

2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la expansión biaxial se realiza a una temperatura a la cual la sustancia plástica utilizada presenta una capacidad de expansión de por lo menos 225 % y, de preferencia, como mínimo, de 300 a 400 %.

3. Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que se efectúa una expansión biaxial a una temperatura a la cual el material presenta una resistencia última a la tracción de un máximo de 200 kp por cm.² y, de preferencia, de un máximo de 50 a 120 kp por cm.²

4. Un método según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado por el hecho de que los poliméridos de cloruro de vinilo son copolímeros y/o mezclas contentivas de cloruro de polivinilo que consisten principalmente, de preferencia en un grado de por lo menos 70 %, en poliméridos de cloruro de vinilo.

5. Un método según las reivindicaciones 1 a 4, caracteri-



12 DICIEMBRE 1967

1

sado por el hecho de que los poliméridos de cloruro de vinilo se han fabricado de preferencia por el método de suspensión o el de bloque.

5

6. Un método según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que los poliméridos de cloruro de vinilo utilizados presentan un contenido de sustancias auxiliares de polimerización tan bajo que tales poliméridos, por lo que se refiere a sus propiedades de fluides y transparencia, se asemejan a los poliméridos fabricados por el método de suspensión o el de bloque.

10

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita; "UN METODO PARA LA FABRICACION DE ARTICULOS HUECOS A PARTIR DE POLIMERIDOS DE CLORURO DE VINILO ESTABILIZADOS".

15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de doce páginas mecanografiadas.

Madrid, 12 de Diciembre de 1967

BERNARDO UNGRIA
P.P.

20

25

30