



ESPAÑA

(12) ES	(11) NÚMERO 456391	(10) A 1
(20) FECHA DE PRESENTACION		

Case Y.2215+Y.2216

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
20280 A/76	18 Febrero 1976	Italia
20281 A/76	18 Febrero 1976	Italia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29D	

(64) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ARTICULOS DE DOS CAPAS O DE CAPAS MULTIPLES DE MATERIAL TERMOPLASTICO, IMPERMEABLES A LOS GASES"

(71) SOLICITANTE (ES)
MONTEDISON S.p.A. y D. Leone ORTOLANI

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
MILAN (Italia) y 4, Via Palermo, Padova (Italia) respectivamente

(72) INVENTOR (ES)
Franco RANALLI Leone ORTOLANI Quinto TISI

(73) TITULAR (ES)
MONTEDISON S.p.A. y D. Leone ORTOLANI

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de artículos de dos capas o de capas múltiples acopladas y coextruidas de material plástico, impenetrables al gas, vapor y olor y a los artículos de superficie cerrada así obtenidos.

5.

Más concretamente este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de artículos de dos capas o de capas múltiples acopladas y coextruidas, impenetrables al gas, vapor y olor y resistentes al agua y a los agentes químicos y a los artículos de superficie cerrada impermeables a los gases, vapores y olores y resistentes al agua y a los agentes químicos obtenidos con dicho procedimiento.

10.

Por la expresión "artículos", siempre que se utilice en esta descripción y en las reivindicaciones, se entienden placas, láminas, películas, cuerpos soplados o moldeados, tubos, contenedores y similares.

15.

Por la expresión "artículos de superficie cerrada", siempre que se utilice en la presente descripción, y en las reivindicaciones, se entiende películas tubulares, cuerpos huecos soplados o moldeados, tubos, contenedores, botellas, recipientes y similares.

20.

La mayor parte de los polímeros termoplásticos que se encuentran en el comercio, que se utilizan generalmente en la preparación de artículos tal como se ha definido anteriormente, presentan diversos inconvenientes que hacen que no sean incondicionalmente apropiados para todos los usos a los que se destinan dichos cuerpos

25.

moldeados.

5. Así pues, por ejemplo, muchos polímeros termoplásticos que tienen excelentes características de elaborabilidad y moldeo en caliente, exhiben una elevada permeabilidad a los gases y a los vapores de agua, de forma que no pueden utilizarse para envasar alimentos, medicinas, para fabricar botellas para bebidas gaseosas, o bolsas interiores para contenedores de dos compartimentos a presión, etc.

10. Los copolímeros de vinilideno son lo suficientemente impermeables para ser útiles en algunas aplicaciones específicas.

15. Sin embargo, el empleo de dichos copolímeros se limita exclusivamente a las películas planas debido a las dificultades que se encuentran durante su elaboración para obtener cuerpos de esta pared. Estos copolímeros de vinilideno tienen algunos inconvenientes, tales como bajas características de resistencia a la tracción, bajo módulo, bajas características de soldabilidad en caliente, baja resistencia, etc., que limitan sustancialmente su empleo.

20. Otros polímeros, tales como, por ejemplo, el alcohol polivinílico a un grado de hidrólisis relativamente elevado, son muy altamente impermeables a los gases, vapores y olores, pero presentan serios inconvenientes debido a su sensibilidad frente al agua y a su muy baja elaborabilidad.

25. En efecto, como se sabe, el moldeo de artículos obtenidos de alcoholes polivinílicos, extruidos

- a temperaturas superiores a 100°C con las técnicas de elaboración convencionales, exhiben el inconveniente de producir una formación mas o menos intensa de burbujas de vapor debido a la rápida evaporación del agua utilizada como plastificante del polímero.
5. Además, los polímeros de alcohol vinílico tienen el inconveniente de no retener su excelente impermeabilidad frente al oxígeno en condiciones muy húmedas.
10. Con miras a reunir todas las exigencias se ha llevado a cabo un intento de producir artículos de dos capas o capas múltiples siguiendo métodos convencionales tales como inmersión, rociado o revestimiento.
- La aplicación de uno o mas revestimientos a un polímero básico mejora notablemente la funcionalidad de los contenedores compuestos o películas preparadas, con respecto a su resistencia a la permeabilidad a los agentes químicos, al vapor de agua, etc., debido a que las ventajas de un componente complementan los defectos del otro y vice-versa. Así pues, por ejemplo,
15. un contenedor de polietileno revestido por inmersión con cloruro de polivinilideno exhibe una permeabilidad frente al oxígeno cinco veces menor que la del mismo contenedor sin revestir.
20. Sin embargo, el proceso de revestimiento por inmersión o rociado resulta muy costoso ya que requiere un trabajo adicional y el empleo de dispositivos complejos y costosos, por lo que las ventajas obtenibles quedan invalidadas por los elevados gastos necesarios para
- 25.

llevar a cabo dicho revestimiento.

- Además, resulta difícil mantener la elevada calidad del producto en las producciones industriales debido a la imposibilidad general de obtener una elevada adhesión entre el contenedor y el revestimiento de forma que se evite la exfoliación
- 5.

Además, en caso de utilizarse el alcohol polivinílico como material de revestimiento existe el problema de su elaborabilidad.

10. Así pues, un objeto del presente invento consiste en proporcionar un procedimiento para la preparación de artículos de dos capas o de capas múltiples, impermeables al gas, vapor y olor, y resistentes al agua y a los agentes químicos, cuyo procedimiento no exhibe los inconvenientes antes citados.
- 15.

- Más particularmente un objeto de este invento consiste en proporcionar un procedimiento para la preparación de artículos de dos capas o de capas múltiples obtenidos de material termoplástico, en donde una capa, por lo menos, se obtiene de alcohol polivinílico extendido uniformemente sobre toda la superficie de los artículos, de modo que se evite la presencia de defectos que pudieran perjudicar la utilización a que se destinan dichos artículos.
- 20.

- Otro objeto de este invento consiste en proporcionar un artículo de dos o múltiples capas, de superficie cerrada, impermeable a los gases, vapores y olores y resistentes al agua y a los agentes químicos,
- 25.

que no exhibe los inconvenientes antes citados.

De conformidad con este invento, estos y otros objetos se obtienen con un procedimiento que comprende las etapas secuenciales siguientes:

5. a) alimentar una extrusora, conectada a una cabeza de coextrusión, con un alcohol polivinílico a un elevado grado de hidrólisis, conteniendo como plastificante una mezcla de compuestos plastificantes conteniendo agua y calentado bajo presión para
10. llevarlo al estado de pastisol;
- b) someter el alcohol polivinílico de pastisol del apartado a) a una rápida descompresión bajo ventilación simultánea de los vapores generados, antes que dicho polímero penetre en la cabeza de coextrusión
15. y mientras se encuentra a una temperatura por lo menos igual a, y preferentemente superior que, la temperatura de la cabeza de coextrusión;
- c) alimentar por separado a la misma cabeza de coextrusión por lo menos otro polímero termoplástico en
20. estado fundido;
- d) ajustar la temperatura de los polímeros cuando éstos están en contacto, de modo que la temperatura del alcohol polivinílico sea por lo menos igual a, y preferentemente superior que, la temperatura del otro
25. polímero o polímeros coextruidos, y
- e) ajustar la velocidad de flujo de los polímeros de modo que sus velocidades lineales de flujo de salida sean iguales o difieran, a lo sumo, en $\pm 10\%$.

Los artículos de superficie cerrada, tal como

- se han definido anteriormente, obtenidos con el procedimiento antes expuesto, están constituidos por dos o mas capas acopladas y coextruidas de material termoplástico, en donde una, por lo menos, de las capas está formada por alcohol polivinílico uniformemente extendido
5. sobre toda la superficie de dicho artículo.

- En el caso de dichos artículos de superficie cerrada el espesor de la capa de alcohol polivinílico puede variar sobre una amplia gama de valores y está comprendido, por lo general, entre 100 micras y unos pocos milímetros. El espesor de las otras capas depende de la resistencia que se requiere que exhiba el artículo acabado y, por consiguiente, del uso a que se destine dicho artículo.
- 10.

- El componente responsable de la impermeabilidad a los gases, vapores y olores es generalmente alcohol polivinílico, mientras que la resistencia al agua y a los agentes químicos viene impartida, normalmente, por el otro polímero coextruido. Por consiguiente, el número, orden de las capas acopladas y coextruidas y el tipo de polímero termoplástico que ha de coextruirse con el alcohol polivinílico se estudian y varían cada vez como una función del empleo que se pretenda dar a dichos artículos y de las características requeridas.
- 15.
- 20.

- Así pues, por ejemplo, cuando deben producirse botellas o contenedores en general para bebidas gaseosas las capas deben ser, de preferencia, tres por lo menos y, de preferencia, poliolefina/alcohol polivinílico/poliolefina; prefiriéndose la poliolefina debido a su conocida resis-
- 25.

tencia frente al agua y a los agentes químicos.

Por el contrario, cuando deben producirse bolsas para contenedores a presión, que han de mantener el producto acondicionado en un medio esterilizado y

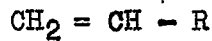
5. deben impedir tanto como sea posible la penetración del gas, presente en el espacio hueco entre la bolsa y contenedor rígido, en el interior de las bolsas, las capas deben ser, de preferencia, a lo menos dos, de las que la interior es, preferentemente, una poliofelina y
10. la exterior es alcohol polivinílico.

La capa de alcohol polivinílico puede disponerse también en el interior del contenedor en el caso de que el material contenido sea anhidro y compatible con dicho alcohol polivinílico.

15. Puede utilizarse cualquier alcohol polivinílico que posea un grado de polimerización comprendido entre 600 y 1500 y un grado de hidrólisis de por lo menos 85 moles %. En particular en la práctica se prefiere un alcohol polivinílico con un grado de polimerización superior a 900, debido a que proporciona una película
20. con una resistencia mecánica suficiente.

En calidad de polímero termoplástico puede utilizarse cualquier polímero que posea dicha propiedad, tal como poliestireno, cloruro de polivinilo, poliestireno espumado, nylon 6, nylon 66, polietilen-tereftalato,

25. polietileno clorado, cloruro de polivinilideno, acetato de polivinilo o una poliolefina obtenida polimerizando uno o mas monómeros de etileno que tienen la fórmula general:



- en donde R puede ser hidrógeno o un radical hidrocarbúrico conteniendo de 1 a 2 átomos de carbono, entre sí o con otros monómeros copolimerizables tales como,
5. por ejemplo, acetato de vinilo, cloruro y bromuro de vinilo o vinilideno, acrilonitrilo, estando presente el comonómero en cantidades que oscilan entre 0,05 y 20% en peso.

- Entre los polímeros termoplásticos antes
10. citados se prefieren el polietileno de baja densidad (o sea, una densidad comprendida entre 0,914 y 0,930), el polietileno de elevada densidad (o sea, una densidad superior a 0,930 y hasta 0,970) y el polipropileno con elevado índice isotáctico y preparado mediante la
15. polimerización estereoespecífica de propileno, debido a su elevada impermeabilidad al vapor de agua y resistencia a los agentes químicos.

- Pruebas llevadas a cabo por la peticionaria han demostrado que la coextrusión de alcohol polivinílico
20. con por lo menos otro polímero termoplástico, para obtener artículos coextruidos de dos capas o de capas múltiples, y preferentemente artículos de superficie cerrada, es posible en condiciones excelentes de elaborabilidad y bajo la formación de una capa de alcohol polivinílico
25. homogénea por toda la superficie del artículo, solo cuando se reúnen las condiciones operativas antes expuestas, o sea:

- elevación de la temperatura del alcohol polivinílico antes que el polímero entre en la cabeza de coextrusión,

- hasta un valor por lo menos igual a la alcanzada por el polímero en dicha cabeza;
- ventilación de los vapores generados mientras que el alcohol polivinílico se encuentra a dicha temperatura relativamente elevada y en condiciones de descompresión;
- 5.
- mantenimiento, en la cabeza de coextrusión, de la temperatura del alcohol polivinílico a un valor por lo menos igual, y preferentemente superior que,
- 10.
- la temperatura del otro polímero coextruido, y
 - coextrusión de ambos polímeros fundidos a la misma velocidad lineal o con una diferencia de velocidad no superior a $\pm 10\%$.

- En la modalidad del presente invento, la
- 15.
- masa fundida, especialmente la del alcohol polivinílico, debe mantenerse, de preferencia, en movimiento continuo, evitando tanto como sea posible cualquier deposición tanto en la extrusora como en la cabeza de coextrusión y, adicionalmente, el alcohol polivinílico debe tener,
- 20.
- de preferencia, una fluidez y velocidad de flujo tal que reduzca al mínimo la contrapresión necesaria para obtener, en la salida, un producto homogéneo.

- Además, cuando se transforma el artículo coextruido (pieza en bruto) en un artículo manufacturado, en particular para los productos de dos capas, el moldeo de la pieza en bruto debe producirse, de preferencia, de forma tan rápida como sea posible y, en cualquier caso, en un período de tiempo que no exceda de cinco minutos.
- 25.

La pieza en bruto de dos capas o de capas

múltiples que sale de la cabeza de coextrusión se somete a diversos tratamientos, según sea el uso final a que se destine. Así pues, por ejemplo, en el caso de producción de películas, la pieza en bruto que sale de la cabeza de coextrusión se enfría exteriormente y se insufla aire en la campana a una presión suficiente para sostener y tensar el material coextruido, según las tecnologías conocidas del arte.

5. Por el contrario, el caso de fabricación de contenedores tales como botellas, bolsas y similares, la pieza en bruto que sale de la cabeza de coextrusión se aprisiona entre las secciones de una matriz y se insufla aire bajo presión en el interior de la sección del tubo contenida en dicha matriz, con el fin de que asuma la forma interna de la cavidad de dicha matriz.

10. Además, en el caso de producción de tubos, la pieza en bruto que sale de la cabeza de coextrusión se calibra y enfría según las tecnologías conocidas.

15. El alcohol polivinílico, con la mezcla adicionada de plastificantes conteniendo agua, se lleva al estado de plastisol mediante calentamiento a una temperatura superior a 150°C mientras que se encuentra en la extrusora y bajo presión.

20. La presión utilizada puede variar como una función de las condiciones operativas y de la cantidad de plastificante adicionado y generalmente es superior a 30 atmósferas.

25. La masa de alcohol polivinílico, una vez llevada al estado de plastisol, se calienta a una tempera-

5. tura por lo menos igual a la temperatura de la cabeza de coextrusión y se somete, simultáneamente, a una rápida descompresión y ventilación, de modo que se libere, por vaporización, el exceso de vapores de agua o de otros componentes volátiles, de existir, contenidos en el polímero, con respecto a las condiciones de equilibrio termodinámico correspondientes a la mezcla a dicha temperatura.

10. Para facilitar la eliminación de los vapores y evitar que se condensen, es preferible succionar, por medio de un aspirador, los vapores liberados en dicho respiradero.

15. Para alimentar el alcohol polivinílico a la cabeza de coextrusión es preferible utilizar una extrusora que tenga una elevada relación longitud/diámetro, tal como, por ejemplo, extrusoras con una relación longitud/diámetro superior a 25. Además, la extrusora de la cabeza de coextrusión debe ser, de preferencia, de modo que evite eventuales mezclas de los materiales plásticos que fluyen a su través.

20. En particular, en la práctica del procedimiento objeto de este invento, se mantiene el flujo de alcohol polivinílico de preferencia constante, rápido y regular para evitar la deposición y degradación del polímero.

25. Como ya se ha indicado anteriormente una de las condiciones esenciales para la coextrusión de alcohol polivinílico con, por lo menos, otro polímero termoplástico estriba en que la temperatura de la masa de

5. plastisol del alcohol polivinílico sea por lo menos igual, y preferentemente superior a, la temperatura del otro polímero u otros polímeros coextruidos, en el momento en que estos entran en contacto entre sí en la cabeza de coextrusión.

Sin embargo, en la práctica, esta diferencia de temperatura no debe exceder, de preferencia, de 70°C.

10. Para impartir una fluidez suficiente al alcohol polivinílico en las condiciones de extrusión por fusión, se plastifica con una mezcla constituida por agua y un alcohol polivalente en cantidad tal que su suma no debe ser superior al 50% en peso con respecto al alcohol polivinílico.

15. Las composiciones preferidas de la mezcla plastificante son aquellas que contienen del 7 al 20% en peso de agua y del 8 al 25% en peso de un alcohol polivalente.

20. Algunos ejemplos de alcoholes polivalentes para ser utilizados ventajosamente como plastificantes del alcohol polivinílico son: etilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, glicerina, trimetilen-propano, etc. Además es preferible adicionar al alcohol polivinílico de 1 a 3 partes por ciento de un estearato de un metal perteneciente al primer o segundo grupo de la Tabla Periódica, para impartir al alcohol polivinílico una superior estabilidad térmica. A la composición que ha de coextruirse, a base de alcohol polivinílico, puede adicionarse, de ser necesario, lubricantes, pigmentos u otros aditivos conocidos.

25.

Con el fin de explicar mejor el procedimiento objeto del presente invento, óste se describirá ahora haciendo referencia a las figuras de la lámina de dibujos adjunta, que representan determinadas modalidades preferidas de este invento, sin que impliquen en modo alguno limitación del mismo, en donde:

5. - la figura 1 muestra una vista esquemática de un dispositivo de coextrusión constituido por dos extrusoras conectadas con una cabeza de coextrusión y en donde la pieza en bruto de dos capas coextruida se recoge por medio de una matriz abierta;
10. - la figura 2 muestra una vista esquemática de un dispositivo de coextrusión similar al de la figura 1, en donde una de las extrusoras alimenta simultáneamente la capa mas interna y la capa mas externa de una pieza en bruto de tres capas y en donde la pieza en bruto de tres capas se recoge por medio de una matriz abierta;
15. - la figura 3 muestra una vista esquemática de un dispositivo de coextrusión similar al de la figura 1, en donde las extrusoras son tres y todas ellas están conectadas a una cabeza de coextrusión y en donde la pieza en bruto extruida de tres capas se conecta a un dispositivo de soplado para películas tubulares;
20. - la figura 4 muestra una vista esquemática de un dispositivo como el de la figura 1, en donde una de las extrusoras alimenta, contemporáneamente, las capas interna y externa de una pieza en bruto de tres capas
- 25.

que se recoge por medio de un dispositivo de calibrado y refrigeración, y

5. - la figura 5 muestra una vista en perspectiva del contenedor obtenido por medio del dispositivo de la figura 1, con algunas partes separadas con fines de claridad.

10. Haciendo ahora referencia a los símbolos numéricos de las figuras, el alcohol polivinílico, al que se ha adicionado agua, un alcohol polivalente y, opcionalmente, otros lubricantes y estabilizadores, se introduce a través de la tolva (2) en la extrusora (1) de la que alimenta a la cabeza de coextrusión (3).

15. El polímero termoplástico que ha de coextruirse con el alcohol polivinílico se alimenta a la misma cabeza de coextrusión (3) mediante la extrusora (4), equipada también con una tolva (5).

20. La extrusora (1) para el alcohol polivinílico exhibe una elevada relación longitud/diámetro y el tornillo está configurado de modo que divida la extrusora en cinco zonas, manteniéndose cada una de ellas a distinta temperatura controlada que se eleva hasta alcanzar la temperatura máxima en la tercera zona correspondiente a la zona de descomposición. Las zonas de la extrusora (1) son las siguientes:

- 25.
- zona de alimentación de polímero (A), mantenida a 140°-200°C,
 - zona de compresión (B), mantenida a 150°-210°C, en donde tiene lugar la plastificación del polímero,

- zona de descompresión (C), mantenida a 170^o-220^o C,
- zona de recompresión (D), mantenida a 170^o-215^o C, y
- zona de dosificación (E), mantenida a 170^o-205^o C.

5. La extrusora (1) está provista también, en la proximidad de la zona de descompresión, de un respiradero (6), en donde, por caída de presión, se eliminan todos los vapores generados por el polímero plastificado, tal como se ha indicado anteriormente.

10. Esta eliminación de los vapores puede facilitarse disponiendo un aspirador en la proximidad de dicho respiradero.

15. El alcohol polivinílico, en el estado de plastisol y desaireado, se alimenta a la cabeza de coextrusión (3), que se mantiene a una temperatura inferior a la de la zona de descompresión (C) y comprendida, de preferencia, entre 160^o y 200^o C.

20. El polímero termoplástico en gránulos o en polvo, que se funde sucesivamente y se plastifica mediante calentamiento a una temperatura comprendida entre 120^o C y 200^o C, se alimenta por medio de la extrusora (4).

Tal como se ha indicado anteriormente, la temperatura del polímero termoplástico debe ser inferior a la del alcohol polivinílico en el momento en que entran en contacto los dos polímeros en la cabeza de extrusión.

25. En la figura 1 ambas extrusoras (1) y (4) se conectan a una cabeza de extrusión (3) provista de dos orificios concéntricos (7) y (8), extruyéndose el alcohol polivinílico a través del orificio externo (7) y el otro polímero a través del orificio interno (8).

5. En la figura 2 se conectan las dos extrusoras (1) y (4) con una cabeza de coextrusión (3) que tiene tres orificios concéntricos (9), (10) y (11), extruyéndose el alcohol polivinílico a través del orificio central (10) y el otro polímero a través del orificio externo (9) y orificio interno (11).

10. En la figura 3 se utiliza la cabeza de coextrusión (3) provisto de tres orificios concéntricos (9'), (10') y (11') como en la figura 2, pero cada orificio se alimenta con una extrusora distinta.

15. Por consiguiente existen tres extrusoras, de cuyas extrusoras las que alimentan el orificio externo (9') y el orificio interno (11') son similares a la extrusora (4), mientras que la extrusora que alimenta el orificio intermedio (10') es similar a la extrusora (1).

20. La figura 4 muestra una cabeza de extrusión completamente igual a la de la figura 2, con la excepción de que las dos extrusoras (1) y (4) están dispuestas a lo largo del eje de extrusión.

25. La pieza en bruto (12) que sale de la cabeza de extrusión (3) puede ser abrazada entre las secciones (13) y (14) de una matriz (15), y mantenerse, con medios convencionales, por debajo de la cabeza de coextrusión (3) y alineada axialmente con el orificio de salida de dicha cabeza, tal como se ilustra en las figuras 1 y 2. Como alternativa, la pieza en bruto (12) puede transformarse en una película tubular soplando aire en la campana (17) y refrigerando exteriormente la película tubular ten-

sada por medio de un anillo de refrigeración (16), según técnicas conocidas (véase la figura 3).

5. Obviamente, utilizando una cabeza de coextrusión con orificios rectilíneos es posible obtener placas, láminas o películas planas y compuestas de dos capas o de capas múltiples.

10. Por último, la figura 4 muestra como producir un tubo 18 mediante calibrado y enfriamiento simultáneo de la pieza en bruto (12) efectuado con un dispositivo conocido (19).

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar y ejemplificar el presente invento industrial sin que supongan limitación alguna del mismo.

EJEMPLO 1

15. A 100 partes de alcohol polivinílico con un grado de polimerización de alrededor de 1000 y un grado de hidrólisis de 88-89 moles % se adicionan 20 partes en peso de agua, 20 partes en peso de glicerina y 1 parte en peso de estearato de zinc.

20. Se alimentó la mezcla a una estructura de tornillo conectada a una cabeza de extrusión con dos oficios concéntricos y una relación longitud/diámetro de 28.

25. El tornillo se configuró de modo que dividiera la extrusora en cinco zonas, o sea:

- A) una zona de alimentación, en donde la profundidad del fileteado se mantuvo constante;
- B) una zona de compresión, en donde la relación de compresión fue de alrededor de 3:1;

- C) una zona de descompresión, en donde la relación de descompresión fue de alrededor de 4:1;
- D) una zona de recompresión, en donde la relación de compresión fue de alrededor de 2:1;
- 5. E) zona de alimentación, en donde la profundidad del fileteado se mantuvo constante.

Se calentó la extrusora para que cada zona tuviera las temperaturas siguientes:

- zona A : 190°C
- 10. zona B : 195°C
- zona C : 205°C
- zona D : 200°C
- zona E : 190°C.

15. En la proximidad de la zona C la mezcla de polímero/plastificante se sometió a succión a través de un respiradero dispuesto en la camisa de la extrusora. Dicha succión puede facilitarse disponiendo una admisión de vacío en la parte superior del respiradero.

20. El alcohol polivinílico en el estado de plastisol se alimentó por medio de la extrusora al orificio externo de la cabeza de coextrusión mantenida a 180°C. El orificio interno de dicha cabeza de extrusión se conectó con otra extrusora de tipo convencional, que alimentó al polietileno fundido de baja densidad mantenido a una temperatura de 150°C.

25.

La pieza bruta saliente de la cabeza de coextrusión se condujo entre las dos secciones de una matriz de soplado y se transformó en un contenedor hueco de conformidad con técnicas conocidas.

El contenedor hueco resultante pesó alrededor de 16 gramos, tuvo un volumen de 110 cc y un espesor de la capa externa de alrededor de 400 micras y de la capa interna de alrededor de 600 micras.

5. La permeabilidad al oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y gases fluorados o clorados del contenedor hueco así obtenido resultó prácticamente nula a presiones comprendidas entre 1 atmósfera y la presión de reventón.

10. EJEMPLO 2.

- A 100 partes de alcohol polivinílico con un grado de polimerización de 1100 y un grado de hidrólisis de 88-89 moles % se adicionaron 10 partes en peso de agua y 10 partes en peso de glicerina. La mezcla se transformó al estado de pastisol como en el ejemplo 1 y, después de desaireación, se alimentó al orificio central de una cabeza de coextrusión, mantenida a 170°C y con tres orificios. Los otros dos orificios, el interno y el externo, se conectaron a una sola extrusora, que se alimentó con polietileno de baja densidad calentado a 140°C.

15. La pieza en bruto de tres capas coextruida así obtenida se condujo entre las dos secciones de una matriz de soplado y se transformó en una botella según las técnicas conocidas.

20. La permeabilidad al oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono de la botella así obtenida resultó prácticamente nula a una presión de 4 atmósferas.

REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes italianas números 20280 A/76 del 18 Febrero de 1976 y 20281 A/76 del 18 de Febrero de 1976.

10. 1. Un procedimiento para la preparación de artículos de dos capas o de capas múltiples de material termoplástico, impermeables a los gases, y por tanto a los vapores y olores, coextruyendo por lo menos dos polímeros termoplásticos distintos y mediante sucesivo moldeo, caracterizado porque comprende las etapas de:

15. a) alimentar una extrusora conectada a una cabeza de coextrusión con alcohol polivinílico a un alto grado de hidrólisis, al que se ha adicionado una mezcla de compuestos plastificantes conteniendo agua y calentado bajo presión de modo que se lleve al estado de plastisol;

20. b) someter el alcohol polivinílico de plastisol formado en la etapa anterior a una rápida descomposición bajo ventilación simultánea de los vapores generados, antes que dicho polímero penetre en la cabeza de coextrusión y mientras se encuentra a una temperatura por lo menos igual a, y de preferencia superior que, la temperatura de la cabeza de coextrusión;

25. c) alimentar por separado, a la misma cabeza de coextrusión, por lo menos otro polímero termoplástico en estado fundido;

d) ajustar la temperatura de los polímeros cuando éstos

entran en contacto, de modo que la temperatura del alcohol polivinílico sea por lo menos igual a, y de preferencia superior que, la temperatura del otro polímero o polímeros coextruidos;

5. e) ajustar la velocidad de flujo de los polímeros de modo que sus velocidades lineales de flujo de salida sean iguales o difieran, a lo sumo, en $\pm 10\%$, y
f) moldear el artículo coextruido que abandona la cabeza de coextrusión en un artículo manufacturado, según tecnología convencionales.
- 10.

2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización el alcohol polivinílico utilizado en el proceso tiene un grado de polimerización comprendido entre 600 y 1500 y un grado de hidrólisis de por lo menos 85% en moles.

15.

3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque más concretamente el alcohol polivinílico tiene un grado de polimerización superior a 900.

20.

4. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en su realización porque el alcohol polivinílico se plastifica en la primera etapa del proceso con una cantidad que no exceda del 50% en peso, con respecto al alcohol polivinílico, de una mezcla de agua y de un alcohol polivalente.

25.

5. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque la mezcla plastificante utilizada contiene de 7 a 20% en peso de agua y de 8 a 25% en peso de un alcohol polivalente.

6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque se utiliza glicerina en calidad de alcohol polivalente.
5. 7. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque particularmente el alcohol polivinílico se estabiliza con 1 a 3 partes por ciento de un estearato de un metal del primer o segundo grupo de la Tabla Periódica.
10. 8. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para su realización la extrusora con la que se alimenta el alcohol polivinílico tiene una relación elevada de longitud/diámetro y en dicha extrusora el alcohol polivinílico se lleva al estado de plastisol calentándolo a una temperatura superior a 150°C.
15. 9. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado porque la relación longitud/diámetro de la extrusora es superior a 25.
20. 10. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su realización la presión a que se somete el alcohol polivinílico en la extrusora es superior a 30 atmósferas.
25. 11. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para su realización el tornillo de la extrusora del alcohol polivinílico se configura de modo que divida la extrusora en las cinco zonas siguientes mantenidas a distintas temperaturas, elevándose hasta la tercera zona:

- zona de alimentación del polímero: mantenida a 140-200°C;
 - zona de compresión: mantenida a 150-210°C;
 - zona de descompresión: mantenida a 170-220°C;
 - zona de recompresión: mantenida a 170-215°C; y
5. - zona de dosificación mantenida a 170-205°C.

10. 12. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque la cabeza de coextrusión se mantiene a una temperatura inferior a la temperatura de la zona de descompresión y, de preferencia, a una temperatura comprendida entre 160° y 200°C.

15. 13. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero termoplástico se funde y alimenta a la cabeza de extrusión a una temperatura comprendida entre 120° y 200°C.

20. 14. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura del alcohol polivinílico es por lo menos igual a la del otro polímero o polímeros coextruidos, en el momento en que éstos entran en contacto entre sí, y porque la diferencia de temperatura no es superior a 70°C.

25. 15. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el moldeo de la pieza en bruto para formar un artículo manufacturado tiene lugar en el espacio de tiempo mas corto posible y en cualquier caso en un período de tiempo que no exceda de 5 minutos.

16. Un procedimiento, de conformidad con cual-

quiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para su realización la extrusora está equipada, en la proximidad del respiradero, con un aspirador.

5. 17. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero termoplástico coextruido es una poliolefina y, de preferencia, polietileno de elevada densidad, polietileno de baja densidad o polipropileno con elevado índice isotáctico.

10. 18. Un procedimiento para la preparación de artículos de dos capas o de capas múltiples de material termoplástico, impermeables a los gases, vapores y olores.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17. FEB. 1977

JAIME ISERN,

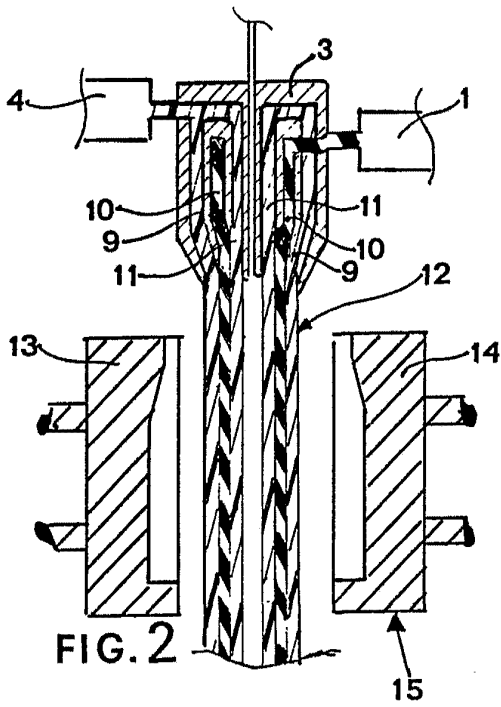
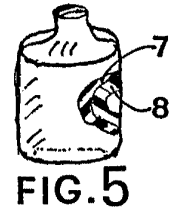
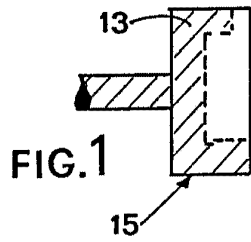
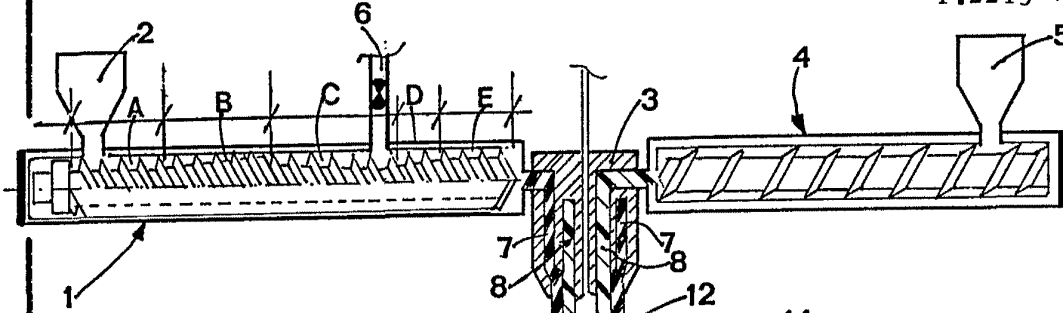
p. a.


Firmado, M.ª LUISA ISERN CUYAS

Cas. Y. 2215 + Y. 2216 Mod. Utilidad

MONTEDISON S.p.A. y Don Leone ORTOLANI Hoja única

Y.2215 + Y.2216



Madrid, a 17. FEB. 1971
p. a. p. p.
Firmado, M.ª LUISA ISERN CUYAS

