



CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

10 ES	11	NUMERO	463466	10 A1
	21	FECHA DE PRESENTACION		
	22			

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
76 32792	29 de Octubre de 1976	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29D; B65D; C08L	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MATERIAL TERMOPLASTICO.

71 SOLICITANTE (S)
ATO CHIMIE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Tour Auitaine, 92000 COURBEVOIE (Francia)

72 INVENTOR (ES)
D. Simon KORNBAUM

73 TITULAR (ES)
ATO CHIMIE

74 REPRESENTANTE
VICTOR GIL VEGA

20 JUN 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

Memoria Descriptiva

Esta invención se relaciona con un procedimiento de fabricación de composiciones de materiales termoplásticos dotados de una elevada impermeabilidad a los gases y/o de ciertas propiedades físicas y mecánicas perfeccionadas, que pueden emplearse, por ejemplo, en el terreno del envasado de líquidos carbonatados.

Ciertos usos de los materiales plásticos requieren una muy elevada impermeabilidad a los gases. Es sabido asimismo que esta impermeabilidad es selectiva y que varía imprevisiblemente. Los coeficientes de permeabilidad a los gases de un determinado material plástico pueden diferir enormemente, dependiendo del gas particular de que se trate. Debe destacarse igualmente que estas diferencias pueden complementarse; por ejemplo, un material plástico puede ser permeable al gas A e impermeable al gas B, en tanto que el material complementario podría ser impermeable al gas A y permeable al gas B. Parece pues normal combinar estos dos materiales para obtener una composición dotada de un elevado coeficiente de impermeabilidad respecto a ambos gases A y B.

Ocurre a menudo que los materiales que se desea combinar son incompatibles. Esto tiene por resultado, por ejemplo, la coextrusión de

complejos de capas múltiples en un producto que tien
de a desprenderse casi espontáneamente, no resultan
do por consiguiente adecuado para aplicaciones que
requieren un grado mínimo de cohesión y adherencia.

5 Esto se manifiesta también cuando, por
ejemplo, se extrusiona una mezcla de polímeros in-
compatibles en la fabricación de un producto dota-
do de una composición de estructura no homogénea.
Este heterogeneidad pueda apreciarse a simple vis-
10 ta o mediante un cristal amplificador u, ocasional-
mente, con ayuda de un microscopio de elevado poder.
El producto así obtenido presenta una estructura
semejante a la de una emulsión o suspensión solidi-
ficada que tiene una fase continua y otra discontí
15 nua. Si se mide la permeabilidad de este producto,
se observa que es aproximadamente igual a la de la
fase continua. No se consigue el beneficio de la -
reducción de permeabilidad que hubiese podido apor
tar el polímero de la fase discontinua y que hubie
20 se sido deseable para determinadas aplicaciones.

 La finalidad de la invención es la de
proporcionar un procedimiento de fabricación de -
composiciones de materiales termoplásticos dotados
de una incrementada impermeabilidad a los gases,
25 procedimiento que puede realizarse de manera senci
lla y económica sobre material ordinario, ya dispo
nible desde hace mucho tiempo.

En el procedimiento según la invención, los polímeros que son por lo menos parcialmente incompa-
5 compatibles se mezclan por cualquier medio convencional o conocido. Luego se gelifica la mezcla mediante la acción combinada de calor, presión y amasado. Luego se hace fluir laminarmente la mezcla -
gelificada entre superficies sensiblemente paralelas, tales como troqueles de placas lisas, troqueles anulares o troqueles de cualquier forma trans-
10 versal, siendo la relación entre las longitudes de estas superficies en la dirección del flujo del material y la distancia entre ellas superior a 10 y preferiblemente a 20, aproximadamente. Se obtiene así una mezcla de polímeros cuya estructura com-
15 prende una fase continua y otra discontinua, cada una de las cuales contiene un polímero o una mezcla de ellos que son compatibles. La fase discontinua presenta una forma generalmente laminar de escaso grosor en relación con su longitud y anchu-
20 ra y se distribuye por toda la fase continua paralelamente a las dimensiones mayores de las películas, láminas, placas o parisones que tengan una sección transversal circular o cualquier otra, cuando salen del troquel.

25 De acuerdo con una característica de la invención, la fase continua incluye cloruro de polivinilo y la fase discontinua un alcohol de

tipo polivinílico o un copolímero compuesto principalmente por un alcohol vinílico, siendo las proporciones de la mezcla de 100 partes en peso de cloruro polivinílico por 1 a 100, preferiblemente 5 a 30, partes en peso de alcohol polivinílico, aproximadamente. El valor K del cloruro de polivinilo es de 50 a 80 y preferiblemente de 56 a 62, aproximadamente, siendo el grado de hidrólisis del alcohol polivinílico del 50 al 100 % y preferiblemente del 80 al 95 %, aproximadamente, y la viscosidad a 20° C de una solución acuosa al 4 % de dicho alcohol de 2 a 70 cP y preferiblemente de 4 a 10 cP, aproximadamente.

Naturalmente, la mezcla puede contener también cualesquiera aditivos convencionales, tales como estabilizadores, lubricantes, agentes colorantes, agentes incrementadores de la resistencia a los golpes, etc., que pueden añadirse y normalmente se añaden durante la fabricación de compuestos de cloruro de polivinilo rígidos.

Una de las ventajas del procedimiento de la invención es el hecho de que no requiere un número de extrusionadores o de troqueles igual al número de polímeros y aglutinantes usados.

Además, no precisa de sucesivas operaciones con máquinas diferentes, tales como los procesos de coextrusión, superposición, revestimiento,

usadas para estas operaciones por la industria - del plástico, tales como mezcladoras rápidas, amasadoras internas o cilíndricas, granuladoras-extrusionadoras, granuladoras, etc.

5 El procedimiento de la invención con
sidera, preferiblemente, el uso de extrusionado-
ras de tornillo simple, doble o múltiple, dotada
de un tornillo planetario o de una placa para la
transformación de las mezclas en productos acaba-
10 dos o semiacabados. No obstante, puede emplearse
cualquier otra máquina capaz de fundir la mezcla
y hacerla fluir continua o intermitentemente a -
través de un troquel o entre superficies parale-
las y próximas entre sí.

15 El flujo laminar necesario para la
formación de la estructura laminar se obtiene me-
diante el paso del material fundido a través de
uno o varios troqueles. La salida del troquel pue-
de ser circular, lineal o de cualquier otro perfil
20 o forma, dependiendo de la forma geométrica del -
producto que se desee fabricar, tales como, por -
ejemplo, cuerpos huecos provistos de una sección
transversal cilíndrica, ovalada o cuadrada, pelí-
culas y superficies lisas o texturadas, etc. Una
25 importante consideración es la longitud, en la di
rección del flujo, del segmento de orificio de -
sección transversal constante del troquel, conoci

da también por "extensión del troquel", de la que depende la creación de capas o estratos laminares. La longitud óptima está en función de las propiedades reológicas del material objeto de tratamiento, de la naturaleza de la superficie del troquel, del ritmo de flujo del material y de otros parámetros que resultarán fácilmente evidentes y que son necesarios para conseguir el deseado esquema de flujo.

Otra finalidad de la invención es la de proporcionar un perfeccionado material termoplástico que comprenda por lo menos dos polímeros que sean por lo menos parcialmente incompatibles. El material poseerá una fase continua y otra discontinua, cada una de ellas con un polímero o mezcla de polímeros compatibles. La fase discontinua presenta la forma de estratos laminares relativamente delgados respecto a su longitud y anchura y distribuidos en la fase continua paralelamente a las dimensiones mayores del material termoplástico.

En una versión particular de la invención, la fase continua incluye cloruro de polivinilo y la discontinua un alcohol polivinílico o un copolímero principalmente de dicho alcohol, estando comprendida la relación entre cloruro de polivinilo y alcohol polivinílico entre 100:1 y

1:1, aproximadamente.

En una versión preferida de la invención, el valor K del cloruro de polivinilo es de 50 a 80 aproximadamente, el grado de hidrólisis del alcohol polivinílico es del 50 al 100 % aproximadamente y la viscosidad de este alcohol, usado en una solución acuosa al 40 %, es de 2 a 70 cP aproximadamente.

Otro objetivo de la invención es la fabricación de un recipiente con el material anteriormente expuesto, que pueda usarse para artículos tanto comestibles como no comestibles.

La invención tiene además por objeto un recipiente construido con el material antes descrito, para contener un líquido carbonatado.

Finalmente, otro objeto es la provisión de un método de protección de un material sensible al oxígeno mediante su envasado en un recipiente construido con el material de la invención.

La figura 1 ilustra a modo de ejemplo una microfotografía ampliada 50 veces de una sección de la pared de un matraz extrusionado, cuando se emplea la composición de la invención, que ha sido tratada en agua hirviendo para dar visibilidad a la estructura laminar.

Los siguientes ejemplos, expuestos meramente a efectos ilustrativos, muestran el com-

portamiento y aplicaciones del proceso.

Descripción detallada de la invención

Ejemplo 1

Se preparan las mezclas 1 y 2 como sigue:

5

COMPONENTES	Mezcla		
	Nº 1	Nº 2	Nº 3
	(partes en peso)		
Suspensión de cloruro de polivinilo, homopolímero con un valor K = 57	100	100	100
Alcohol Polivinílico ¹⁾	0	20	30
PARALOID ^(R) K 120 N	1	1	1
Estabilizador tioestánnico (sólido)	0,3	0,3	0,3
Lubricante CIRE OP ^(R)	0,3	0,3	0,3
<p>1) Con las siguientes características:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Viscosidad en una solución acuosa al 4% 5 cP -Grado de hidrólisis 88% molar -Grado de polimerización 550 			

10

15

20

El alcohol polivinílico se seca en vacío antes de su empleo.

25

El mezclado se realiza en una mezcladora rápida Papenmeier hasta que la temperatura llega a 90° C.

Una parte de cada una de las mezclas se amasa en una mezcladora provista de cilindros calentados a una temperatura de 180° C durante 5 minutos, al término de los cuales se extraen láminas de un espesor de 0,5 mm.

Tales láminas se prensan para formar placas de un grosor de 0,1 mm para la medición de la permeabilidad al O₂ y CO₂.

El prensado de las placas se efectúa mediante una prensa del tipo de compresión de 100 mm, producida por LESCUYER and VILLENEUVE.

Las condiciones existentes durante la compresión son las siguientes:

Temperatura de las placas: 180°C
Precalentamiento durante dos minutos
Prensado durante cuatro minutos, a una presión de 200 bares.

Se observa, y los resultados de las mediciones señalados luego lo confirman, que la técnica de estirado y prensado de las placas no da lugar, por sí misma, a una composición dotada de estructura laminar.

Otra porción de la mezcla se transforma en matraces de 250 cm³ mediante extrusión por insuflado con una máquina HESTA, modelo B 33 S11, equipada con una cabeza recta simple y un

tubo de troquelada circular con un hueco o tolerancia de 1,5 mm en la salida y una extensión de troquel de 45 mm, que corresponde así a una relación como la anteriormente definida de 30/1.

5 Las condiciones de la extrusión por insuflado son:

Perfil de temperatura desde la entrada a la salida 165 - 160 - 165 - 155 200°C

Velocidad del tornillo: 60 rpm

10 Presión del insuflador de aire: 3 bares

Ciclo: 11 segundos

Las paredes del matraz, de un espesor de 0,65 mm aproximadamente, obtenidas con las mezclas 2 y 3 (pero no las obtenidas con la mezcla 1),
15 presentan una estructura laminar visible al microscopio, cuando se cortan con tijeras o se aplastan a mano los matraces.

Se producen placas de 0,1 mm con las paredes de los matraces, del mismo modo que las -
20 producidas con las láminas de la mezcladora de cilindros.

La medición de la permeabilidad al -
O₂ y al CO₂ a 22° C se efectúa de la siguiente manera.

25 La célula de medición se divide en dos compartimientos mediante la placa cuya permeabilidad ha de medirse. El gas de ensayo se encuentra en

uno de los compartimientos a una presión de 4 ba
res, mientras que el otro compartimiento se barre
con nitrógeno puro. El gas que pasa a través de
la placa es arrastrado por el nitrógeno y medido.

5

La medición se efectúa como sigue:

con relación al oxígeno, se usa una
batería HERSCH en la que los electrodos de plomo
platino están separados por una pared porosa sa-
turada de una solución potásica. El oxígeno se
10 transforma en el cátodo en iones hidróxilos nega-
tivos, que son descargados hacia el ánodo. La
corriente que pasa entre los dos electrodos es,
por consiguiente, proporcional a la cantidad de
oxígeno presente.

15

El CO_2 se mide mediante un aparato
de la COSMA Corporation, basado en el principio
de la absorción de radiación infrarroja.

Los resultados de las mediciones de
permeabilidad se exponen en la Tabla 1.

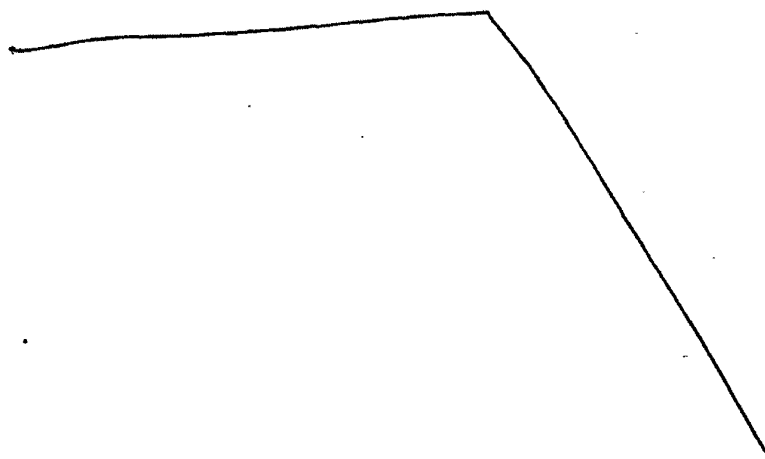


TABLA 1

Placas construidas con las mezclas	PERMEABILIDAD; P $\cdot 10^{10}$ cm ³ .mm/cm ² .seg.cmHg	
	al O ₂	al CO ₂
Nº 1 amasada en forma de lámina	0,58	1,06
Nº 1 extrusionada en forma de matraces	0,50	1,05
Nº 2 amasada en forma de láminas	0,38	0,70
Nº 2 extrusionada en forma de matraces	0,06	0,07
Nº 3 amasada en forma de lámina	0,32	0,50
Nº 3 extrusionada en forma de matraces	0,05	no medible

Las placas producidas a partir de los matraces que tienen estructuras laminares muestran permeabilidades notablemente inferiores a las de las placas producidas con láminas obtenidas de la mezcladora de cilindros. En efecto, en estas últimas láminas no se satisface la condición de flujo laminar y por consiguiente no existe una estructura laminar a pesar de las cantidades relativamente importantes de alcohol polivinílico en las mezclas 2 y 3. Como resultado de ello, la permeabilidad al O₂ y al CO₂ es sólo ligeramente inferior a la de la mezcla 1, que no contiene ningún alcohol polivi

nílico.

Ejemplo 2

5 Se prepara una serie de siete mezclas que contienen diferentes fracciones volumétrica de alcohol polivinílico (V') y de cloruro de polivi-
nilo (V''), como se muestra en la tabla 2. Las mez-
clas contienen además 1 parte en peso de Paraloid^(R)
K 120 N, 0,3 partes en peso de estabilizador tio-
estánnico sólido y 0,3 partes en peso de lubrican-
10 te Cire OP^(R).

15 El mezclado de los componentes y la transformación de las mezclas en matraces de 250 cm mediante extrusión por insuflado se efectúan con los dispositivos y bajo las condiciones del ejemplo 1.

20 La tabla 2 expone las permeabilidades al oxígeno, medidas de acuerdo con el método anteriormente descrito. La tabla 3 expone los módulos de elasticidad en flexión y tracción y el punto Vicat bajo 5 kg para algunas de las mezclas.

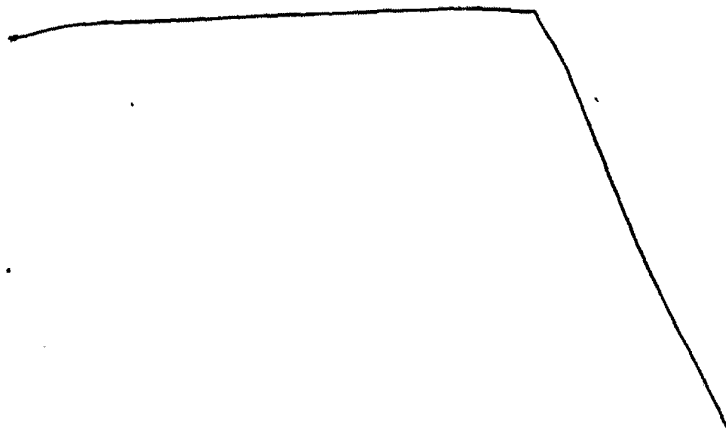


TABLA 2

Mezcla nº	V'	V''	PO ₂ · 10 ¹⁰ en $\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{seg} \cdot \text{cmHg}}$
4	0,0	0,978	0,43 0,50
5	0,011	0,967	0,37 0,45
6	0,052	0,927	0,26 0,37
7	0,098	0,881	0,14 0,19
8	0,141	0,840	0,08 0,12
9	0,180	0,802	0,11 0,12
10	0,247	0,736	0,08 0,15

Los valores ligeramente elevados de PO₂ a la derecha de la columna corresponden a los matraces construidos mediante extrusión por insuflado de material reciclado. Los materiales rechazados durante la fabricación pueden reutilizarse así, al tiempo que conservan en notable medida su incrementada impermeabilidad al O₂.

Tabla 3.

CARACTERISTICAS	Unidades de medición	MEZCLA Nº			
		4	7	9	10
Modulo de elasticidad (flexión)	Kgf/cm ²	30700	31900	33200	36300
Modulo de elasticidad (tracción)	"	26600	-	28200	30400
Punto Vicat bajo 5 Kgf	°C	80	80	80	80

El incremento del módulo de elasticidad es de particular importancia cuando se envasan bebidas carbonatadas en botellas de cloruro de polivinilo, puesto que asegura una mayor estabilidad dimensional. Como resultado de ello, pueden usarse botellas de paredes más delgadas, lo que naturalmente determina el empleo de menos material y un costo más bajo.

El aumento de impermeabilidad al O₂ se evidencia igualmente por mediciones efectuadas directamente en los matraces de 250 cm³ construídos mediante extrusión por insuflado. El método de medición empleado es el descrito por Calvano y colaboradores en "Modern Packaging", noviembre de 1968, páginas 143-145. El grosor medio de las paredes de los matraces era aproximadamente de 0,65 mm. La tabla 4 expone los coeficientes de permeabilidad al O₂ (P_{O₂}), determinados por este método.

Tabla 4

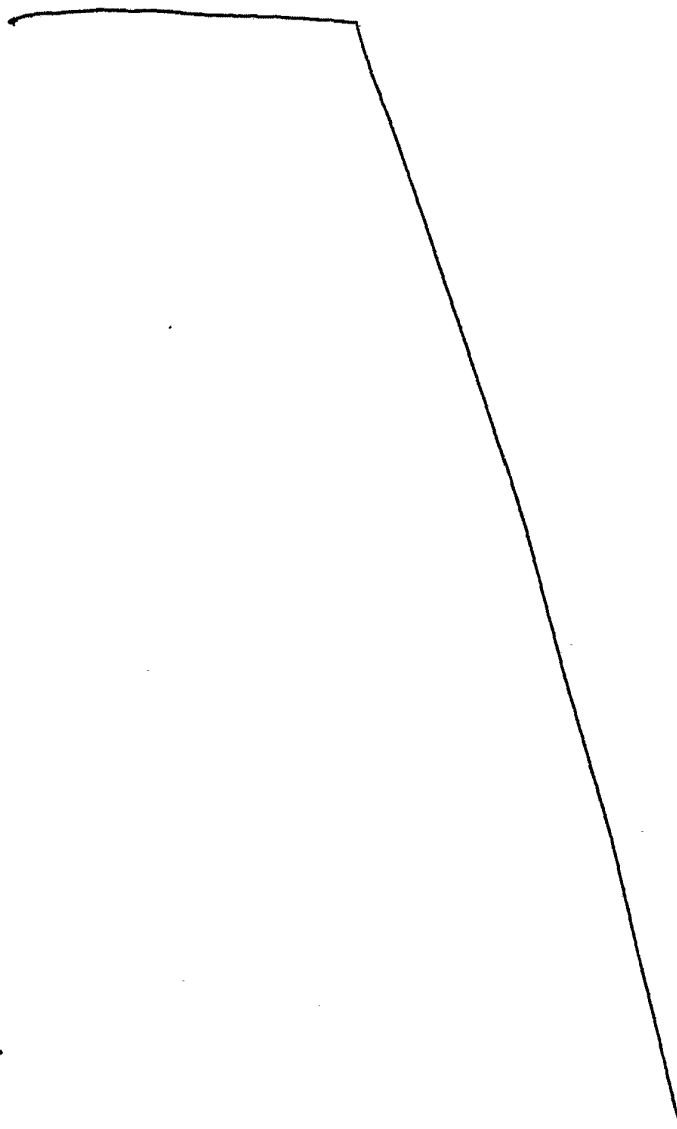
Mezcla nº	$P_{O_2} \cdot 10^{10} \frac{cm^3 \cdot mm}{cm^2 \cdot seg \cdot cmHg}$
4	0,55
8	0,037
9	0,022
10	no medible

Los coeficientes PO_2 de las mezclas 8, 9 y 10, obtenidos por medición directa sobre los matraces, son sensiblemente inferiores a los de la tabla 2, que se midieron sobre placas prensadas, dotadas de un espesor de 0,1 mm. La diferencia puede deberse posiblemente a la no linealidad de los coeficientes en función del espesor, como resultado de la estructura laminar del material. En efecto, es posible que al aumentar el número de interfases laminares con el creciente espesor, se produzca una resistencia suplementaria al paso de las moléculas de gas. Esto puede deberse a la progresiva disminución del gradiente de presión a través del material laminar.

Los ejemplos 1 y 2 muestran con gran claridad que en el caso del cloruro de polivinilo el procedimiento de la invención permite mejorar la impermeabilidad a los gases y el módulo de elasticidad del mismo. Estas propiedades son naturalmente de primordial importancia cuando se envasan materiales que son sensibles al oxígeno o que contienen gas dióxido de carbono en recipientes de cloruro de polivinilo capaces de mantener su integridad estructural.

La memoria, el dibujo y los ejemplos presentan una exposición detallada de la invención. Sin embargo, se entenderá que ésta no se limita a

los métodos específicos de fabricación, de uso, a las composiciones y a los artículos específicamente expuestos, sino que por el contrario se extiende a todas las modificaciones y variantes que quedan dentro del ámbito de la invención, tal como se define en las reivindicaciones.



REIVINDICACIONES

Se reivindica como de propia y nueva invención, a favor de ATO CHIMIE, con domicilio en Tour Aquitaine, 92000 Courbevoie (Francia), lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento de fabricación de material termoplástico, caracterizado en que comprende las operaciones de:

(a) mezclar conjuntamente por lo menos dos polímeros parcial o totalmente incompatibles;

(b) gelificar la mezcla mediante los efectos combinados de calor, presión y amasado;

(c) someter la mezcla a flujo laminar entre dos superficies sensiblemente paralelas entre sí, siendo superior a 10 aproximadamente la relación entre la longitud de la superficie, en la dirección del flujo, y la distancia entre las dos superficies.

2.- Procedimiento de fabricación de material termoplástico, según la reivindicación 1, caracterizado en que la salida de dichas superficies paralelas es de forma rectangular.

3.- Procedimiento de fabricación de material termoplástico, según la reivindicación 1, caracterizado en que la salida de las citadas superficies paralelas es de forma anular.

4.- Procedimiento de fabricación de material termoplástico, según la reivindicación 1,



caracterizado en que la salida de las referidas superficies paralelas tiene cualquier forma en sección transversal.

5 5.- Procedimiento de fabricación de material termoplástico, según la reivindicación 1, caracterizado en que la relación entre la longitud de las superficies y la distancia entre ellas es superior a 20 aproximadamente.

10 6.- Procedimiento de fabricación de material termoplástico, según la reivindicación 1, caracterizado en que dichos polímeros comprenden cloruro de polivinilo y un alcohol polivinílico, o un copolímero constituido principalmente por un alcohol polivinílico, estando la relación entre cloruro de polivinilo y alcohol polivinílico comprendida entre 100/1 y 100/100 en peso, aproximadamente.

15 7.- Procedimiento de fabricación de material termoplástico, según la reivindicación 6, caracterizado en que la relación entre el cloruro de polivinilo y el alcohol polivinílico es de 100/5 a 100/30 en peso, aproximadamente.

20 8.- Procedimiento de fabricación de material termoplástico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que la mezcla es gelificada en una extrusora.

25 9.- Procedimiento de fabricación de material termoplástico, según cualquiera de las rei



vindicaciones 1 a 8, caracterizado en que el material termoplástico se moldea en forma de recipiente.

5 10.- Procedimiento de fabricación de material termoplástico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado en que comprende además la adición de uno por lo menos de los compuestos pertenecientes a la lista que comprende estabilizadores, lubricantes, agentes colorantes y agentes resistentes a los golpes, a la mezcla.

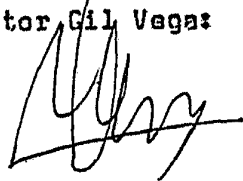
10 11.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MATERIAL TERMOPLASTICO".

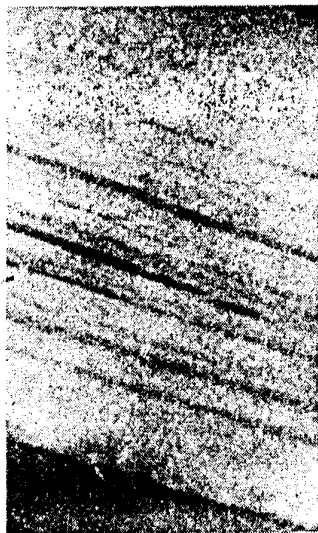
15 Tal y como se deja descrito en la memoria precedente, que consta de veintiuna hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y planos de forma y tamaño reglamentarios.

Madrid, 21 de Octubre de 1977

P. A. de ATO CHIMIE.

Victor Gil Vega:





Escala Variable

Madrid, 21.10.77

P.A.

VICTOR GIL VEGA
por poder

Handwritten signature of Victor Gil Vega.