



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	464829		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			7.12.77		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		76/37101	9.12.76		Francia

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

54	TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CUERPOS HUECOS DE MATERIA TERMOPLASTICA"	

71	SOLICITANTE (S)	(R 2423)
RHONE-POULENC INDUSTRIES		

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
22, avenue Montaigne, 75 - Paris (8ème), Francia

72	INVENTOR (ES)
Claude Bonnebat y Gérard Halna Du Fretay	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE	(P.- 67.413)
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUL. 1978

El presente invento se refiere a un perfeccionamiento en los procedimientos de fabricación por extrusión o moldeo con o sin presión de cuerpos huecos de materias termoplásticas, según el cual la materia a moldear es acondicionada térmicamente por refrigeración de manera controlada y homogénea antes de ser introducida en una hilera de calibre colocada al principio de la fuente de polímero fundido. El invento se refiere igualmente a los objetos obtenidos con ayuda de este procedimiento.

Por cuerpo hueco se entiende, según el presente invento, los parisones, tubos, perfiles (lineales, abiertos o cerrados) de cualquier sección, preformas, botellas, y en general cualquier objeto hueco que puede ser fabricado directa o indirecta por extrusión-soplado.

Según los procedimientos clásicos, la materia a moldear, previamente fundida, es impulsada de manera continua por un dispositivo de alimentación a través de un orificio de forma apropiada, y luego la masa fundida es puesta en contacto con un conformador o con un molde, en el cual es deformada por depresión o soplado y se rigidiza progresivamente con objeto de conservar definitivamente su forma.

Tales procedimientos requieren polímeros cuya consistencia en estado fundido es suficiente para evitar que, en la fase en que la masa fundida emerge de la hilera antes de entrar en el conformador o el molde, la materia llegue a deformarse bajo su propio peso de manera sensible hasta el punto de provocar irregularidades en el grosor de la pared del objeto acabado, o producir puntos de debilitamiento que pueden llegar hasta provocar una rotura del producto de extrusión, interrumpiendo así la marcha del procedimiento.

Para evitar estos inconvenientes, se ha propuesto ya la utilización de dispositivos de guía total, tal como el descrito en la patente francesa número 1.114.680, según el cual se intercala entre la bomba de alimentación y el dispositivo de moldeo un racor o manguito hecho de materia mala conductora del calor, que permite un máximo de caída de temperatura en el momento en que la materia fundida entra en el dispositivo de moldeo. Más recientemente, se ha propuesto un procedimiento de extrusión de perfiles de textura cristalina de poliésteres saturados, según el cual la materia a moldear es presionada en una hilera de calibre intermedio calentada, térmicamente aislada de la cabeza del extrusor antes de ser introducida en la hilera principal (solicitud de patente francesa número 2.132.141).

Por los procedimientos conocidos, los tubos y perfiles no pueden ser obtenidos a partir de termoplásticos de poca consistencia, más que con caudales relativamente pequeños y en condiciones de refrigeración lenta que conduce casi siempre a polímeros cristalinos. De una manera general, se puede decir que los procedimientos clásicos no son apropiados para las materias muy fluidas, las cuales no pueden ser utilizadas más que por los procedimientos de moldeo por inyección, inyección-soplado u otro moldeo por transferencia.

El presente invento tiene por finalidad proporcionar un procedimiento que sea capaz de eliminar los inconvenientes de las técnicas anteriores, aportando grandes ventajas en lo que concierne a la regularidad y la calidad de los productos acabados. Tiene por finalidad también proporcionar un procedimiento que sea de concepción sencilla, que

no necesita instalación complicada, que puede ser utilizado con materias termoplásticas de cualesquiera viscosidades y, especialmente, con materias termoplásticas de baja viscosidad y que permite la fabricación en continuo y en condiciones estables de tubos, perfiles, objetos huecos, a velocidades rápidas compatibles con una producción industrial.

Esta finalidad se consigue, según el presente invento, provocando un aumento artificial de la viscosidad de la masa fundida por refrigeración programada de la materia antes de su entrada en la hilera de extrusión.

El procedimiento, que comprende la formación de un producto de extrusión fundido a partir de una materia termoplástica, el paso de la materia fundida a través de una hilera de forma apropiada seguida de la puesta en forma corriente con ayuda de un dispositivo de conformación y/o de soplado, está caracterizado porque la materia termoplástica fundida a una temperatura T_0 superior a su temperatura de fusión completa T_{FF} se refrigera antes de su paso a la hilera de calibrado, a una temperatura T_1 comprendida entre la temperatura T_{FF} y la temperatura de comienzo de cristalización T_{DC} , siendo efectuada la refrigeración de manera homogénea y en condiciones controladas, de modo que la materia permanezca totalmente exenta de gérmenes cristalinos hasta el dispositivo de conformación o de soplado.

Las temperaturas de fusión T_{FF} y de cristalización T_{DC} pueden ser medidas por medio de un calorímetro diferencial de barrido o por examen microscópico bajo platina calentadora sobre micro-muestras sucesivamente calenta

das y luego refrigeradas progresivamente. Se define como temperatura de fusión T_{FF} la temperatura del final de fusión de la muestra en el curso de un calentamiento programado a la velocidad de $20^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ correspondiente al punto de recubrimiento de la línea de base después del endotermo de fusión. La temperatura de cristalización T_{DC} se define por la temperatura de comienzo de cristalización en el curso de una refrigeración programada a la velocidad de $20^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ correspondiente al punto de modificación de la línea de base al comienzo del exotermo de cristalización.

La figura 1 representa un diagrama típico de polímero semicristalino (polietiléntereftalato) establecido sobre una muestra de 2 mg por medio de un aparato DSC de PONT 990.

Para la mayoría de los polímeros semicristalinos industriales, la diferencia $T_{FF} - T_{DC}$ se sitúa entre 30 y 60°C , pero esta diferencia puede ser aumentada favorablemente, evitando la presencia de residuos catalíticos y solubles o de diversos gérmenes de cristalización constituidos casi siempre por impurezas, o más eficazmente copolimerizando o copolicondensando un monómero susceptible de retardar la velocidad de cristalización del polímero.

La temperatura T_0 se elige de manera que se evite toda heterogeneidad de fase en la masa fundida. Esta temperatura es función del grado y de la duración de cizallamiento, pero es por lo menos superior en 5°C a T_{FF} . En numerosos casos relativos a los polímeros semicristalinos, la diferencia entre T_0 y T_{FF} es tanto más elevada, cuanto más severas han sido las condiciones de cristalización del polímero y más importantes son los caudales de plastifica-

ción o de extrusión.

Para los polímeros que han sufrido un secado a fondo a temperatura elevada o post-condensados en estado sólido, esta diferencia alcanza, de manera corriente, 30 a 40°.

La refrigeración de la masa fundida a la temperatura T_1 está asegurada de manera homogénea, es decir, que no solo las capas superficiales, sino la totalidad de la vena fundida, se encuentran llevadas a la temperatura T_1 de manera estable.

Las condiciones de refrigeración y la distribución de los tiempos de permanencia, son controlados, además, con objeto de evitar la aparición de gérmenes cristalinos hasta el dispositivo de conformación o de soplado. Es esencial que la refrigeración tenga lugar antes de la entrada en la hilera, para evitar el empleo de una fuerte presión hidrostática, que provocaría una cristalización inducida por cizallamiento.

La refrigeración del polímero previamente fundido de modo total, tiene por resultado un aumento simultáneo de la viscosidad y del módulo de elasticidad del producto de extrusión. El aumento de viscosidad es función, por una parte, de la diferencia $T_0 - T_1$, variable según el tipo de polímero, su grado inicial de cristalinidad y sus condiciones de utilización, y por otra parte, de la energía de activación que caracteriza la influencia de la temperatura sobre el comportamiento visco-elástico del polímero en estado fundido o sobrefundido. Para los polímeros en sobrefusión, la energía de activación permanece inalterada a uno y otro lado de T_{FF} .

Según un modo de realización preferido del invento, la refrigeración a la temperatura T_1 se efectúa con ayuda de un dispositivo refrigerador-termogenizador intercalado entre una fuente de polímero fundido y una hilera de extrusión, pudiendo ser la fuente de polímero fundido un extrusor, un reactor de polimerización en masa acoplado directamente o por medio de una bomba volumétrica, o un dispositivo cualquiera de plastificación y transferencia.

Un tipo de dispositivo sencillo, utilizable para la aplicación del invento, puede encontrarse en los "mezcladores estáticos" o dinámicos, que ofrecen la ventaja de permitir un cambio térmico eficaz y homogéneo sin pérdida de carga elevada, y poder ser adaptados, por una elección conveniente del número, de la geometría y de la temperatura de los elementos en función de la diferencia $T_1 - T_0$ buscada.

En el caso de un cambiador de tipo ISG (interfacial surface generator, marca comercial ROSS) con cuatro canales, se puede calcular la eficacia de refrigeración para cada elemento, y por consiguiente el número total de elementos necesarios por una relación del tipo

$$T_S = \frac{T_e (1-K) + 2 K T_p}{1 + K} \quad \text{donde}$$

T_S y T_e son, respectivamente, las temperaturas de la vena fluida a la salida y a la entrada del elemento cambiador, T_p es la temperatura pared del cambiador, que se supone constante a lo largo de un elemento,

$K = \frac{\Delta S}{C_p} \frac{Nu}{2D} \frac{1}{m}$ es un coeficiente característico del sistema, en el cual:

λ , C_p representa la conductibilidad térmica y la capacidad calorífica media del polímero

S, D los elementos de geometría (superficie, diámetro) del cambiador

Nu el número de Nusselt

m el caudal másico del polímero.

Para el mezclador ROSS - ISG, el número de NUSSELT, puede ser aproximado empíricamente por:

$$Nu = 3.65 + 3.8 \sqrt{Re.Pr.} \left(\frac{D}{L}\right)^{1/3}$$

Siendo Re, Pr los números de Reynolds y de Prandtl.

Se ha representado en la figura 2 aneja un esquema de realización de un dispositivo que permite la aplicación del procedimiento.

La fuente del polímero fundido, representada por razones de sencillez en forma de un extrusor 1, está separada de la cabeza de extrusión 2, que incluye una hilera de calibrado y de punzonado, por un dispositivo refrigerador-termogenizador 3. El refrigerador-termogenizador incluye uno o varios elementos mezcladores estáticos, unidos al extrusor y a la cabeza de extrusión por bridas 4. Un solo elemento de base 5 con un semi-elemento de conexión 6, está representado en la figura. En la periferia de cada elemento están dispuestos circuitos de calentamiento 7, y de refrigeración 8 por circulación de fluido, que permite ajustar al valor deseado la temperatura pared de dichos elementos. Medios de toma de presión 9, 10 dispuestos en la entrada y en la salida del refrigerador-termogenizador, así como medios de toma de temperatura 11 dispuestos en la pared de cada elemento mezclador, permiten controlar la pér-

dida de carga y su variación con la temperatura del producto de extrusión. Una manera práctica de regular la marcha del refrigerador-termogenizador consiste, bien en ajustar progresivamente la temperatura pared hasta obtener la temperatura materia apropiada a la materia a moldear, bien en controlar progresivamente el aumento de pérdida de carga aguas arriba del cambiador. En efecto, un nivel impuesto de viscosidad en la entrada del cambiador corresponde a un nivel definido de pérdida de carga y la estabilidad de pérdida de carga obtenida en régimen permanente garantiza la estabilidad del procedimiento.

El presente invento no está limitado a los polímeros cristalinos. Se aplica más particularmente a los polímeros semi-cristalinos o poco cristalinos. Entre los polímeros semi-cristalinos, se puede citar, por ejemplo, los poliolefinas, el polipropileno y el polietileno, los poliésteres saturados, el polietileno tereftalato y el polibutireno tereftalato, las poliamidas, el fluoruro de polivinilo, el poliestireno isotáctico, los poliacetales, etc... Los polímeros de carácter poco cristalino comprenden, por ejemplo, el cloruro de polivinilo rígido o plastificado, cloruro de polivinilo clorado, los copolímeros cloruro de vinilo - de acetato de vinilo o cloruro de vinilo - propeno, los copolímeros etileno - acetato de vinilo, los policarbonatos, etc ... En el caso de polímeros totalmente amorfos, la extensión de la refrigeración será llevada del punto de gelificación hasta algunas decenas de grados por encima del punto de transición vidriosa.

El presente invento se aplica de manera particularmente ventajosa a los polímeros termoplásticos que pre-

sentan una viscosidad en estado fundido inferior a 30.000 poises, y más particularmente, comprendido entre 1.500 y 15.000 poises (viscosidad medida con ayuda de un dispositivo cono-plano, reómetro con capilar de plano-plano descentrado a las velocidades de cizallamiento de 0,1 a 10 segundos⁻¹), los cuales no pueden ser utilizados directamente para los procedimientos de extrusión o de extrusión-soplado clásicos.

Los cuerpos huecos obtenidos según el presente invento se pueden presentar a su vez, bien en estado amorfo, si la velocidad de refrigeración en el conformador es superior a la velocidad de cristalización, bien en estado cristalino o parcialmente cristalino, en el caso contrario. Tanto en uno como en otro caso, están caracterizados por una regularidad que alcanza, en lo que concierne a las tolerancias de grosor y de cotas inferiores a $\pm 5\%$, incluso para viscosidades pequeñas. A título comparativo, esta tolerancia no puede ser obtenida más que para materiales que poseen viscosidades superiores a 20.000 poises, para los cuerpos huecos fabricados según los procedimientos clásicos.

Se sobreentiende que los cuerpos huecos realizados pueden ser modificados, sin salir del marco del invento, por matrizado, acoplamiento, etc ... Pueden recibir un revestimiento de superficie por coextrusión, pulverización, revestimiento, temple, con un barniz u otro polímero. Pueden sufrir, además, operaciones ulteriores, tales como biorientación, formación bajo presión, cristalización, termofijación, según técnicas convencionales, de modo que los productos acabados que han sido obtenidos indirectamente

en estado refrigerado, forman parte igualmente de los cuerpos huecos que entran en el marco del invento.

EJEMPLO 1 :

Se fabrica en continuo un tubo de poliéster saturado, de 2,5 mm de grosor, y 24,8 mm de diámetro exterior.

Se dispone de un extrusor monotornillo marca SAMAFOR (75 mm de diámetro, 28 D de longitud), de una hilera de 400 mm equipada con un punzón de 34 mm y con un recipiente de conformación bajo vacío de tipo KAUFMANN (recipiente flotador) ajustado a distancia y nivel regulable en el eje de la hilera. Entre el extremo del forro del extrusor y la hilera se intercala un refrigerador termogenizador de refrigeración y calentamiento controlados, constituidos por ocho elementos ISG de la firma ROSS (de cuatro pulgadas de diámetro con cuatro canales).

El poliéster utilizado es un copolímero polietileno tereftalato-isoftalato, que contiene 3% de ácido isotálico y que presenta las siguientes características:

- Viscosidad intrínseca (medida a 25°C en el ortoclorofenol) 0,75 dl/g
- Viscosidad fundida (medida a 290°C en Grader DAVENPORT): 4.400 poises
- T_{FF} : 260°C
- T_{DC} : 208°C.

El polímero se introduce en circulación forzada a partir del extrusor calentado a 290°C con un caudal de 45 kg/hora en el dispositivo refrigerador-termogenizador. En este dispositivo, la temperatura del producto de extrusión se baja, de manera regular y progresiva, por regulación de

la temperatura-pared de los elementos, hasta alcanzar en la entrada de la hilera una temperatura de 240°C. A la salida del último elemento, la materia pasa a la hilera de calibrado termostatada, y luego al recipiente de conformación bajo vacío.

El tubo se obtiene en continuo de manera perfectamente estable. Es totalmente amorfo y presenta variaciones de grosor axiales o radiales inferiores a $\pm 5\%$.

EJEMPLO 2 :

Se instalan en paralelo cuatro cadenas de conformación de tubos a la salida de un reactor en continuo de policondensación de homopolitereftalato de etilenoglicol que suministra el polímero fundido a 280°C con un caudal de 250 kg/hora.

El polímero presenta las características siguientes:

- Viscosidad intrínseca (a 25°C en el ortocloro fenol): 0,80 dl
- Viscosidad fundida (a 290°C en Grader DAVENPORT): 4.500 poises
- T_{FF} : 260°C
- T_{DC} : 213°C

La distribución del producto fundido en las diferentes líneas de conformación está asegurada por medio de bombas volumétricas. Se intercala entre cada bomba volumétrica y cada hilera de calibrado un refrigerador-termogénizador, constituido por doce elementos mezcladores estáticos de tipo ISG, marca comercial ROSS. Por paso a través de estos elementos, la materia fundida es llevada de mane

ra homogénea a una temperatura de 245°C. Un dispositivo de conformación bajo vacío permite extruir tubos, con un grosor de paredes de 2 a 3,5 mm. Estos tubos son regulares, amorfos, transparentes, presentan un excelente aspecto interior y exterior y son utilizables por corte, como preformas para cuerpos huecos biorientados.

EJEMPLO 3 :

Se preparan botellas no orientadas de poliéster saturado por extrusión-soplado. Se dispone de un extrusor-soplador de tipo BEKUM HBD 110 que se modifica por inserción de un refrigerador-termogenizador a base de doce elementos STATIC MIXER (marca comercial de la firma KENICS). Se utiliza un molde por medio del cual se pueden fabricar botellas nervadas (18 nervaduras de un radio de curvatura de 2 mm en la parte derecha) que tiene las dimensiones siguientes: capacidad, 1,25 libros - altura, 300 mm - diámetro del cuerpo, 85 mm - diámetro del cuello, 22-28 mm.

El poliéster es un polietilentereftalato modificado, que contiene 1,2 % de trimetilolpropano y 3% de ácido isoftálico, de viscosidad intrínseca 0,74 dl/g - viscosidad fundida 5.390 poises - T_{FF} 253°C - T_{DC} 212°C.

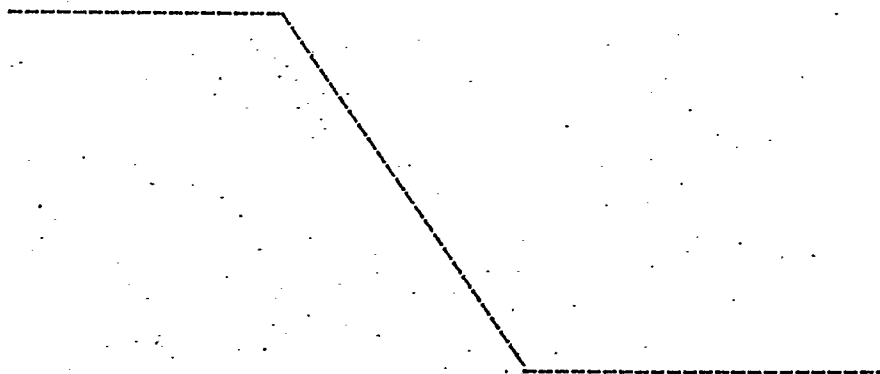
La materia se funde a 285°C en el cuerpo del extrusor y se lleva a 250° a la salida del refrigerador-termogenizador.

Se ha medido en diversos lugares de la botella acabada, que tiene un peso de 50 g, la distribución de grosor de la pared. Los resultados son los siguientes:

<u>Nivel de la toma</u>	<u>Grosor en mm</u>
Nervadura superior de la parte derecha	0,42
Primer tercio	0,40
Segundo tercio	0,42
Tercer tercio	0,44
Parte baja (fondo)	0,70

En la parte derecha, esta botella presente tolerancias de grosor (sentido longitudinal o transversal) a $\pm 5\%$. Las propiedades mecánicas son excelentes, especialmente la resistencia a la compresión vertical en vacío es de 15 kg. La resistencia en caída no guiada es de 1,50 metros (altura media 50% de rotura - botella llena de agua - 23°C).

En todos los ejemplos, se han utilizado intencionalmente polímeros de baja viscosidad fundida, con el fin de poner mejor de relieve las ventajas del invento, pero debe quedar entendido que los ejemplos de realización descritos no deben ser considerados como un límite, y que cualesquiera modificaciones, especialmente de forma o de materiales, pueden ser introducidas sin salir por ello del marco del invento.



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª. Procedimiento de fabricación de cuerpos huecos de materia termoplástica, que comprende la formación de un producto extruído fundido, el paso de la materia fundida a través de una hilera de calibrado de forma apropiada, seguida de la puesta en forma convencional, con ayuda de un dispositivo de conformación y/o de soplado, caracterizado porque la materia termoplástica fundida a una temperatura T_0 superior a su temperatura de fusión T_{FF} se refrigera antes de su entrada en la hilera de calibrado a una temperatura T_1 comprendida entre T_{FF} y la temperatura de comienzo de cristalización T_{DC} , siendo efectuada la refrigeración de manera homogénea y en condiciones controladas, con objeto de que la materia permanezca totalmente exenta de gérmenes cristalinos hasta el dispositivo de conformación o de soplado.

2ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza como materia termoplástica un polímero que tiene una viscosidad en estado fundido inferior a 30.000 poises.

3ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª,

17117

1 caracterizado porque se utiliza como materia termoplástica un polímero que tiene una viscosidad en estado fundido comprendida entre 1.500 y 15.000 poises.

5 4a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, aplicado a la fabricación de cuerpos huecos constituidos de homopolímeros o copolímeros de polietilentereftalato, caracterizado porque la materia se funde a una temperatura T_0 comprendida entre 50°C por encima de la temperatura de fusión completa T_{FF} y una temperatura más elevada de 10 50°C , y luego se refrigera de manera homogénea y controlada antes de su entrada en la hilera de calibrado a una temperatura T_1 comprendida entre T_{FF} y T_{DC} .

15 5a.- Procedimiento según la reivindicación 4a, caracterizado porque la temperatura T_1 está comprendida entre T_{FF} y una temperatura que le es inferior en 50°C y, de preferencia, comprendida entre 25°C y 5°C por debajo de T_{FF} .

20 6a.- Procedimiento según la reivindicación 4a, caracterizado porque se utiliza un polietileno-tereftalato de viscosidad en estado fundido comprendida entre 1.500 y 15.000 poises, la temperatura T_0 está comprendida entre 270 y 285°C y la temperatura T_1 está comprendida entre 220°C y 250°C .

25 7a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1a a 6a, caracterizado porque la refrigeración homogénea se realiza con ayuda de un refrigerador termogenerador intercalado entre la fuente de polímero fundido y la hilera de extrusión-calibrado.

30 8a.- Procedimiento de fabricación de cuerpos huecos de materia termoplástica.

1

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

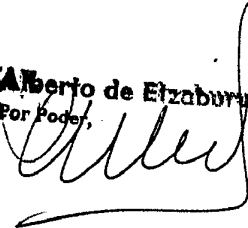
5

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11. MAR 1978

P.A.

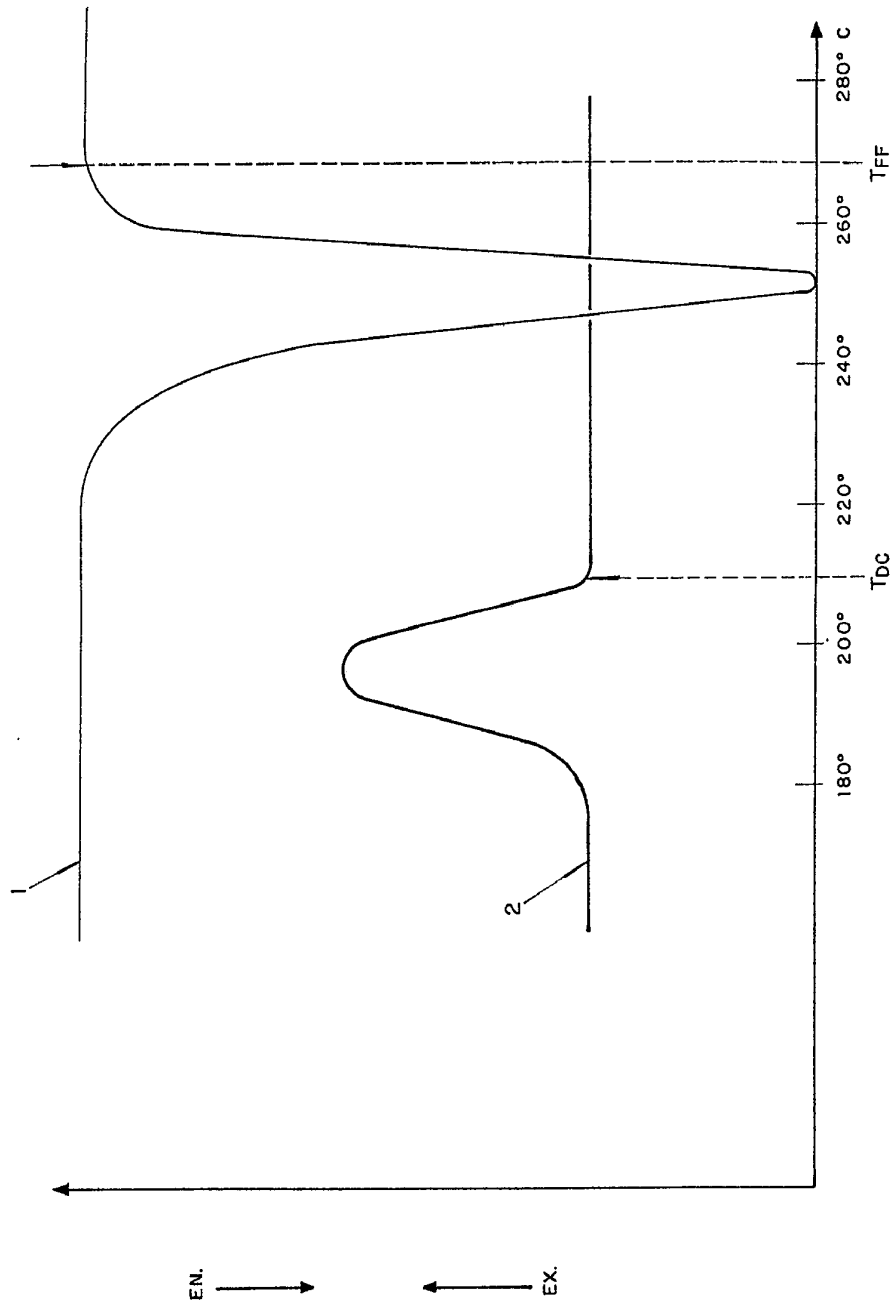
Alberto de Ezaburu
For Poder



07038
VGD.



Fig. 1



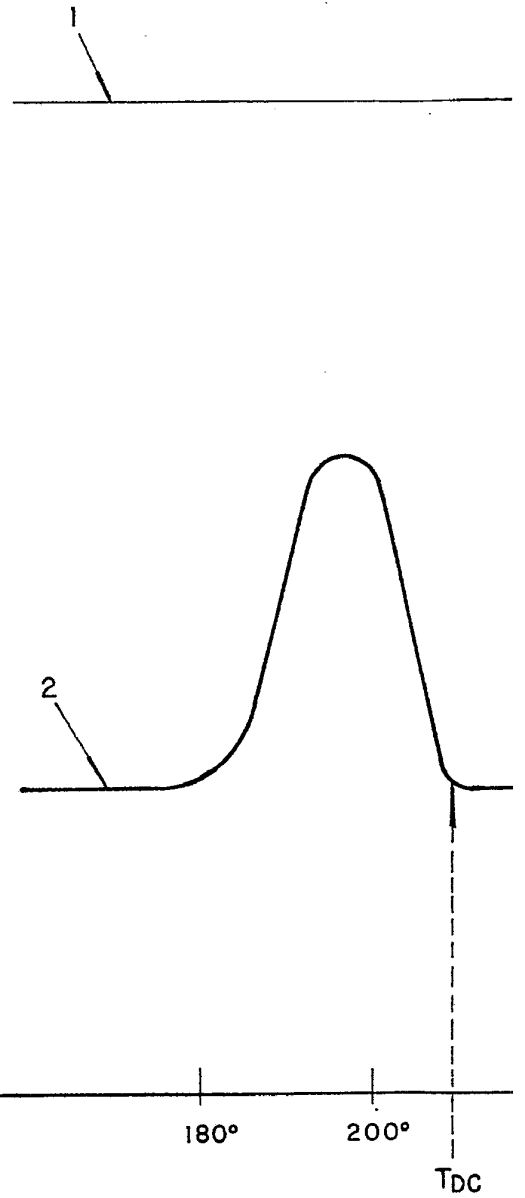
Alberto de E. Asturiz
Per Fodder

Fig. 1

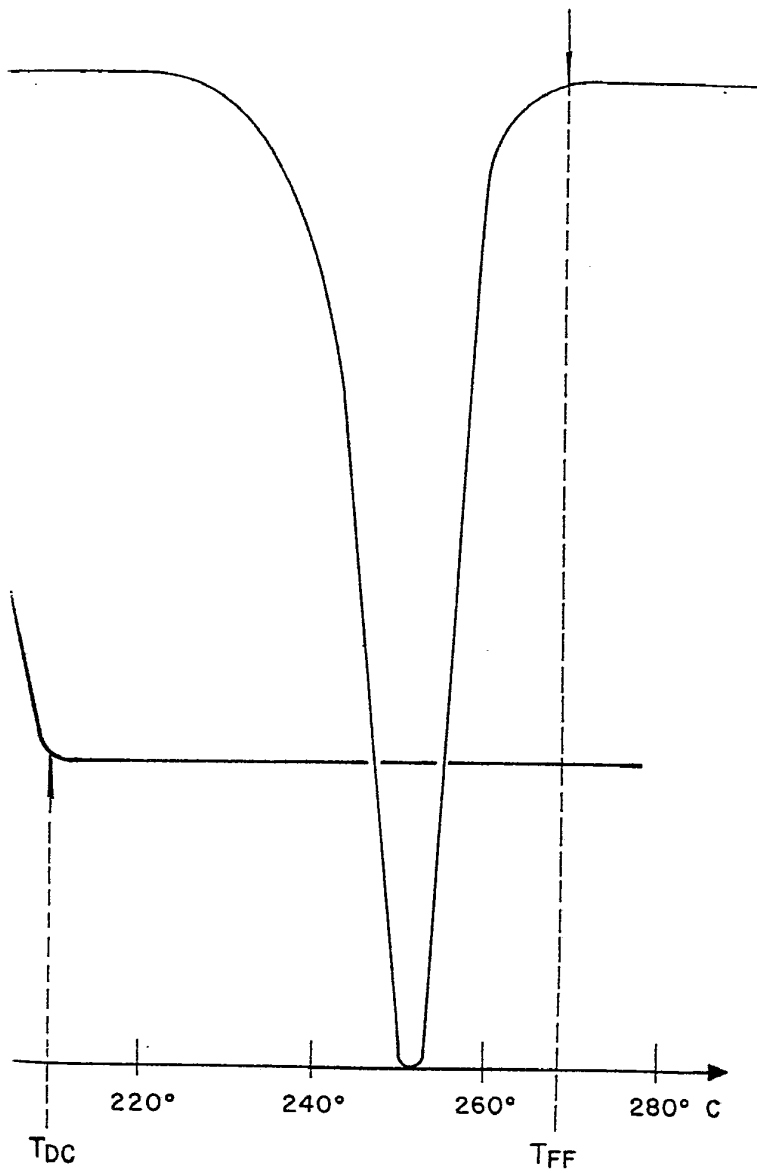
EN.



EX.



J. 1



Alberto de Elzabur
Per Poder,

Fig. 2

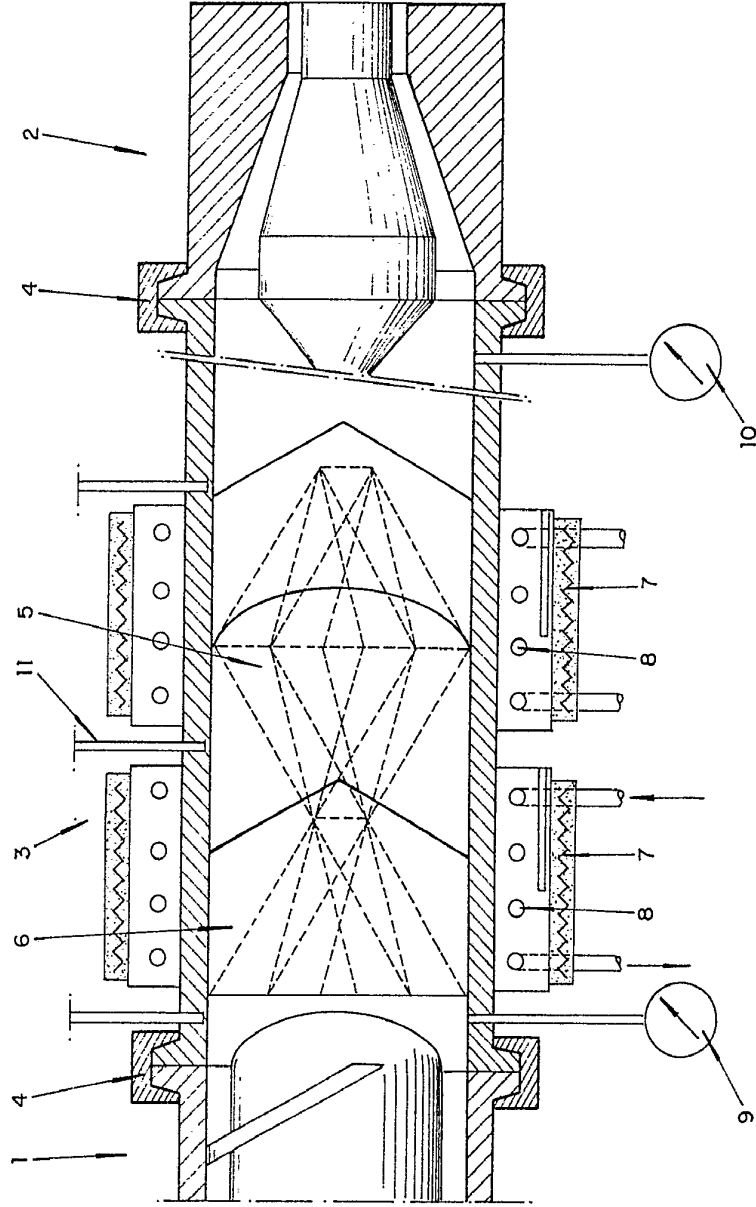
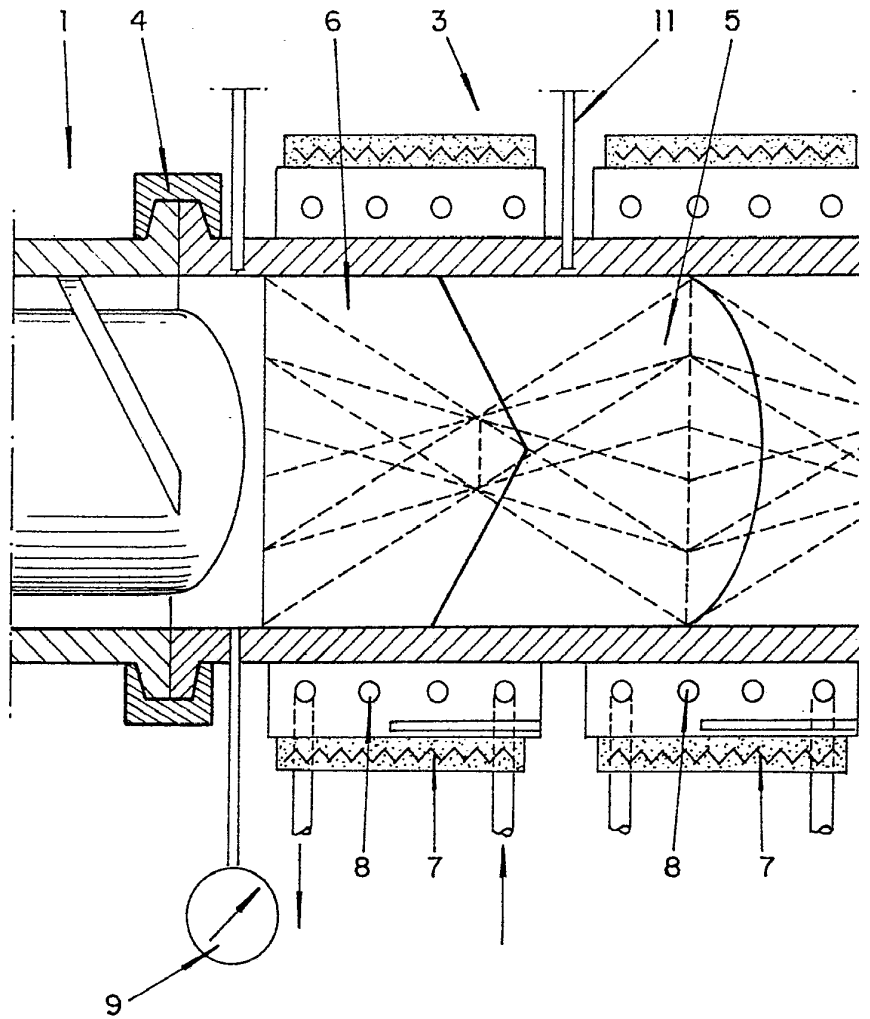
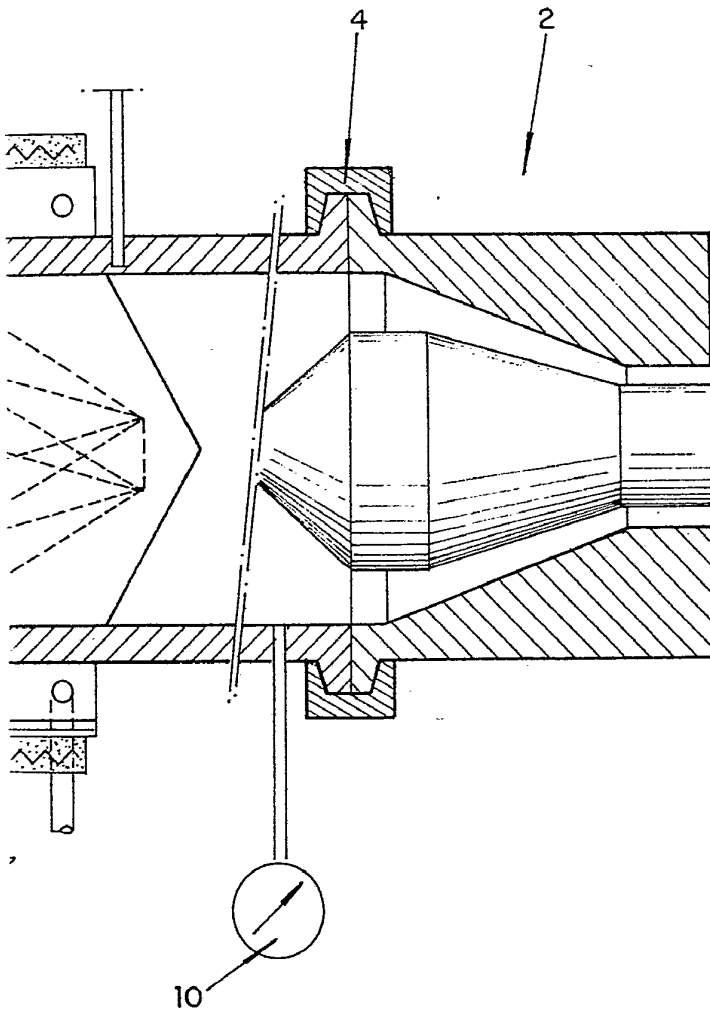


Fig. 2



2



Alberto de Elzaburu
Por Poder,
Alberto de Elzaburu