

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 055**

51 Int. Cl.:

**B29C 49/04** (2006.01)

**B29C 48/00** (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2015** E 15002586 (4)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020** EP 3138680

54 Título: **Procedimiento para producir artículos huecos mediante un procedimiento de soplado con tiempo de ciclo reducido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.02.2021**

73 Titular/es:

**PLASTRON S.À.R.L. (100.0%)**  
**15, Rue des Marguerites**  
**68920 Wintzenheim, FR**

72 Inventor/es:

**KEILERT, JÜRGEN y**  
**HEPPERT, VOLKER**

74 Agente/Representante:

**ZUAZO ARALUZE, Alexander**

ES 2 808 055 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir artículos huecos mediante un procedimiento de soplado con tiempo de ciclo reducido

5 La invención se refiere a un procedimiento para producir artículos huecos mediante un procedimiento de soplado con tiempo de ciclo reducido y utilizando un agente de nucleación, que mezcla con espumado de plástico termoplástico antes de la conformación por soplado con burbujas de gas repartidas de manera homogénea. Para ello se proporciona en primer lugar un agente de nucleación que presenta sustancias que emiten burbujas de gas cuando se excede la temperatura de descomposición. Calentando una mezcla de plástico termoplástico y agente de nucleación se excede entonces la temperatura de descomposición del agente de nucleación.

15 Los tiempos de ciclo en el procedimiento de soplado vienen determinados esencialmente por los periodos de tiempo para alcanzar la temperatura de descomposición del agente de nucleación en la mezcla de plástico termoplástico y agente de nucleación y el periodo de tiempo para alcanzar una temperatura de reblandecimiento o de fusión específica del plástico a la que las burbujas de gas pueden repartirse de manera homogénea en la masa de plástico reblandecida o fundida, así como el tiempo de enfriamiento hasta la extracción de la parte de soplado sin deformaciones. Por tanto, los tiempos de ciclo pueden no reducirse esencialmente con los agentes de moldeo por soplado y los procedimientos de soplado conocidos.

20 En el moldeo por soplado se utilizan diferentes sustancias en diferentes etapas. En una primera etapa, se utiliza una sustancia de nucleación como agente de nucleación, que sirve para generar las burbujas de gas. Una segunda etapa comprende una sustancia de expansión, que se compone de la sustancia de nucleación y aditivos. En una tercera etapa se forma una sustancia de lote mediante el mezclado de la sustancia de expansión con aditivos. Mediante la adición o la mezcla de partes de polímero a la sustancia de lote se forma en una cuarta etapa una mezcla madre que representa finalmente mediante la adición o la mezcla de termoplásticos en una quinta etapa la sustancia de extrusión con la que puede producirse en el plazo de un tiempo de ciclo, por ejemplo, un artículo hueco espumado bajo un aumento de presión y temperatura finalmente en un dispositivo de moldeo por soplado,.

25 El tiempo de ciclo es un factor de rentabilidad y costes esencial en la producción de un artículo hueco espumado.

30 Por el documento EP 0 023 091 se conoce un procedimiento en el que mediante la variación de la conformación de una zona inferior de un artículo hueco moldeado por soplado puede reducirse el tiempo de ciclo del moldeo por soplado hasta el 50%, porque la fase de enfriamiento en el molde debido a la variación del moldeo podía acortarse sorprendentemente. Sin embargo, mediante este moldeo por soplado se prescinde por completo de la nucleación de las burbujas de gas, ya que ninguna sustancia de nucleación está contenida en la mezcla madre, y con ello se reduce de manera adicional el tiempo de ciclo mediante el ahorro del periodo de tiempo para alcanzar la temperatura de descomposición del agente de nucleación en la mezcla de plástico termoplástico y agente de nucleación. La desventaja de este procedimiento conocido es que con un procedimiento de ciclo de tiempo reducido de este tipo no puede producirse ningún artículo hueco a partir de un termoplástico espumado, de modo que el producto final se distingue claramente de un artículo hueco espumado según la invención.

35 Por el documento WO 2012/121970 A2 se conoce una sustancia de mezcla madre que reduce el tiempo de ciclo y su uso en objetos termoplásticos. El tiempo de ciclo se reduce en el documento WO 2012/121970 A2 por un lado porque se prescinde de la nucleación de burbujas de gas, ya que no está contenida ninguna sustancia de nucleación en la mezcla madre, y con ello se reduce el tiempo de ciclo mediante el ahorro del periodo de tiempo para alcanzar la temperatura de descomposición del agente de nucleación en la mezcla de plástico termoplástico y agente de nucleación. Por otro lado, en la mezcla madre que reduce el ciclo conocida por el documento WO 2012/121970 A2 está contenido hasta más del 50% en peso de cargas en forma de ceniza volante y escoria en polvo, que, por ejemplo, se retiran de motores de combustión interna y/o surgen de la extracción de coque, de modo que puede rebajarse el periodo de tiempo para alcanzar una temperatura de reblandecimiento o de fusión específica del plástico mediante la disminución drástica de la masa de plástico termoplástica que va a reblandecerse o que va a fundirse en la mezcla madre, y con ello puede reducirse el tiempo de ciclo para la producción de objetos termoplásticos de manera drástica, por ejemplo, en el 45% según el documento WO 2012/121970 A2. La desventaja de este procedimiento conocido es que con una mezcla madre de este tipo no puede producirse ningún artículo hueco a partir de termoplástico espumado, de modo que el producto final se distingue claramente de un artículo hueco espumado según la invención. Por tanto, la sustancia de mezcla madre que reduce el tiempo de ciclo conocida no es adecuada para la producción de artículos huecos espumados.

40 Por el documento US 4.152.495 se conoce una composición de plástico termoplástico espumada que contiene modificadores poliméricos de múltiples etapas. Estos modificadores poliméricos conocidos por el documento US 4.152.495 provocan sorprendentemente durante la extrusión y el moldeo por inyección de estructuras espumadas termoplásticas un espesor bajo, un aspecto mejorado, una uniformidad más alta de la estructura celular y un tiempo de ciclo reducido. Sin embargo, la reducción del tiempo de ciclo se alcanza a través de adiciones modificadas en la sustancia de expansión, ya que una etapa modificadora polimérica suave, que presenta una temperatura de reblandecimiento o de fusión específica del plástico por debajo de 0°C y una etapa modificadora polimérica más dura, que presenta una temperatura de reblandecimiento o de fusión específica de plástico de

aproximadamente 90°C, se mezcla como aditivo para la sustancia de expansión.

5 El documento US 2010/0198133 A1 describe un procedimiento para producir productos de moldeo por soplado, en los que se utilizan agentes de nucleación en estado de fluido supercrítico. En el mismo tiene lugar generalmente un control de temperatura.

El documento JP 2006 124019 A describe un recipiente espumado y su producción con adición de gas a presión a temperaturas por debajo de la transición vítrea de la resina usada.

10 El documento XP002754682-JP 2004 315559 A (base de datos WPI, semana 200480, Thomson Scientific, Londres, G.B.; AN 2004-807205) describe un procedimiento para producir un producto a partir de policarbonato utilizando un fluido de dióxido de carbono supercrítico, que contiene de manera adicional platino.

15 El documento JP 2000 084968 A describe un procedimiento para añadir dióxido de carbono supercrítico a una resina termoplástica fundida.

20 El objetivo de la presente invención es reducir adicionalmente el tiempo de ciclo en la producción de partes plásticas espumadas sin cambiar de manera material las composiciones conocidas de los componentes de reacción y sustancias.

Este objetivo se alcanza con el objeto de la reivindicación 1. Se obtienen perfeccionamientos ventajosos a partir de las reivindicaciones dependientes.

25 Con una forma de realización de la invención se da a conocer un procedimiento en el que el procedimiento para producir artículos huecos mediante un procedimiento de soplado con tiempo de ciclo reducido y utilizando un agente de nucleación que mezcla con espumado un plástico termoplástico antes de la conformación por soplado con burbujas de gas repartidas de manera homogénea. Para ello se proporciona en primer lugar un agente de nucleación que presenta sustancias que emiten burbujas de gas cuando se excede la temperatura de descomposición. Calentando una mezcla de plástico termoplástico y agente de nucleación se excede entonces la temperatura de descomposición del agente de nucleación. Después de eso, se mantiene un estado de fluido supercrítico de las burbujas de gas resultantes por medio de valores de presión supercríticos elevados en comparación con la presión ambiental continuando el calentamiento de la mezcla y se realiza un moldeo por soplado en un dispositivo de moldeo por soplado a los valores de presión supercríticos del plástico termoplástico espumado con burbujas de gas repartidas de manera homogénea para dar un artículo hueco, a una temperatura de reblandecimiento o de fusión del plástico termoplástico que se reduce por debajo de una temperatura de reblandecimiento o de fusión específica del plástico del plástico termoplástico.

40 Este procedimiento tiene la ventaja de que el moldeo por soplado ya puede llevarse a cabo a una temperatura que está por debajo de una temperatura de reblandecimiento o de fusión específica del plástico del plástico termoplástico. Por tanto, puede acortarse claramente el periodo de tiempo para alcanzar una temperatura de reblandecimiento o de fusión específica del plástico a la que las burbujas de gas pueden repartirse de manera homogénea en la masa de plástico reblandecida o fundida sin tener que cambiar las composiciones conocidas para el moldeo por soplado de la sustancia de nucleación como agente de nucleación que sirve para generar las burbujas de gas, la sustancia de expansión que se compone de la sustancia de nucleación y aditivos, la sustancia de lote que se forma mediante el mezclado de la sustancia de expansión con aditivos, la composición de la mezcla madre que se forma mediante la adición o la mezcla de partes de polímero para dar la sustancia de lote o la composición de la sustancia de extrusión que se forma mediante la adición o la mezcla de termoplásticos. Por tanto, todas las formulaciones conocidas para la composición de las sustancias requeridas y ventajosas para moldeo por soplado pueden mantenerse sin cambios de manera ventajosa y, sin embargo, se acorta de manera drástica el tiempo de ciclo adicionalmente, ya que mediante los valores de presión supercríticos según la invención en el bombeo de materiales, en la extrusión y en los tubos flexibles de alimentación al molde se mantiene un estado supercrítico de las burbujas de gas.

55 Con burbujas de gas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que se generan durante la descomposición de la sustancia de nucleación, los valores de presión supercríticos están por encima de 74 bar, adoptando las burbujas de gas, si al mismo tiempo su temperatura supera una temperatura supercrítica de 31°C, un estado agregado que se denomina supercrítico, como muestra la única figura adjunta. Mediante la utilización según la invención (a valores de presión supercríticos) del agente de nucleación con el nombre comercial del producto planificado PLASTRONNUC pueden reducirse sorprendentemente y de manera no evidente para el experto los tiempos de ciclo en termoplásticos en hasta el 35% en comparación con procedimientos que trabajan con valores de presión por debajo de los valores de presión supercríticos.

65 Para ello se prevé en una forma de realización adicional que el dispositivo de moldeo por soplado completo que incluye una extrusora, una bomba de fundido y elementos de alimentación de tubo flexible en el molde se mantenga a una presión supercrítica para las burbujas de gas mayor de o igual a 74 bar o una presión que crece de manera constante mayor de o igual a 74 bar y a temperaturas mayores de o iguales a 31°C. En el propio molde puede estar

presente una depresión para, en el procedimiento de soplado, presionar las superficies externas de los artículos huecos que van a formarse firmemente contra las paredes internas del molde de soplado.

5 Las siguientes explicaciones son posibles teorías sobre los efectos del estado supercrítico de las burbujas de gas del agente de nucleación con el nombre comercial del producto planificado PLASTRONNUC, que podrían basarse en este efecto inesperado de la reducción del ciclo, pero de ninguna manera son adecuadas para influir negativamente en la actividad inventiva.

10 Se libera del agente de nucleación con el nombre comercial del producto planificado PLASTRONNUC una pequeña cantidad de CO<sub>2</sub>, que se reparte como fluido supercrítico en el plástico reblandecido o fundido estructuralmente viscoso. Este fluido de CO<sub>2</sub> supercrítico actúa como agente antifricción o lubricante y puede rebajar con ello tensiones de cizalladura en el plástico reblandecido o fundido, lo que puede conducir a una reducción aparente de la viscosidad.

15 Además de un tornillo transportador correcto, es decir, no desgastado y/o de superficie no corroída, de un sistema de extrusión para la correcta dispersión del gas resultante de la descomposición parcial del agente de nucleación para dar burbujas de gas repartidas de manera homogénea por medio de diferentes moldes de cabezal mezclador conocidos, tal como se indicó anteriormente, la presión en el sistema de extrusión es de crucial importancia para alcanzar el estado de fluido de CO<sub>2</sub> supercrítico y para mantenerlo hasta que la inserción en un molde de soplado.  
20 Sólo si la presión después de la formación del gas asciende al menos a 74 bar, el gas de CO<sub>2</sub> del agente de nucleación que se descompone parcial o totalmente para dar el fluido de CO<sub>2</sub> supercrítico, y sólo el mismo puede repartirse de manera homogénea en el plástico reblandecido o fundido.

25 A través de la posible reducción resultante de las fuerzas de cizalladura entre las moléculas de la cadena, puede reducirse de manera drástica el rozamiento interno. Dicho de otro modo, a medida que el gas se reparte en el plástico reblandecido o fundido, puede reducirse al mismo tiempo el punto de reblandecimiento o de fusión del plástico. Por ejemplo, el mismo desciende a aproximadamente 100°C para poliestireno. Para las poliolefinas, los plásticos más comunes para el procedimiento de soplado, el punto de reblandecimiento o de fusión específico del plástico especificado por el fabricante puede descender a de 20 a 25°C.

30 La reducción mencionada anteriormente de las fuerzas de cizalladura puede ser equivalente a una reducción de las fuerzas de rozamiento, tanto en el plástico reblandecido o fundido como rozamiento interno como también entre el plástico reblandecido o fundido y las paredes del sistema de extrusión como rozamiento externo y, por tanto, puede interpretarse como una reducción de la energía interna del plástico reblandecido o fundido. Esto, junto con la  
35 reducción del punto de reblandecimiento o de fusión del plástico, puede provocar la reducción según la invención del tiempo de ciclo, según el termoplástico utilizado y, en particular, según el contenido de entalpía específico del termoplástico.

40 En una forma de realización de la invención se usa como agente de nucleación para generar burbujas de gas repartidas de manera homogénea un agente de nucleación que, cuando se excede la temperatura de descomposición, genera burbujas de gas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y presenta constituyentes de NaHCO<sub>3</sub> (hidrogenocarbonato de sodio) y C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NaO<sub>7</sub> (citrate de monosodio), al mismo tiempo el citrate de monosodio también puede actuar como portador de ácidos. Además del citrate de monosodio, también pueden utilizarse como portador de ácidos otras sustancias como preferiblemente Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (hidrogenofosfato de disodio), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (ácido cítrico),  
45 KC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub> (hidrogenotartrato de potasio) o Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) (dihidrogenofosfato de calcio).

El hidrogenocarbonato de sodio del agente de nucleación puede sustituirse por otras sustancias que desprenden CO<sub>2</sub> cuando se excede la temperatura de descomposición, preferiblemente) KHCO<sub>3</sub> (hidrogenocarbonato de potasio), (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub> (hidrogenocarbonato de amonio) o ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) o su derivado citrate de trisodio o citrate de monocalcio.  
50

En una forma de realización adicional de la invención pueden usarse como agentes de nucleación para generar burbujas de gas repartidas de manera homogénea sustancias orgánicas que generan burbujas de gas cuando se excede la temperatura de descomposición y presentan preferiblemente azodicarbonamida, cuya temperatura de descomposición puede reducirse a menos de 200°C mediante aceleradores, denominados activadores.  
55

De manera especialmente ventajosa, se utilizan como agente de nucleación físico Ca<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carbonato de calcio) y talco, prefiriéndose el carbonato de calcio debido a su estructura cristalina cúbica, ya que con ello pueden generarse burbujas de gas uniformes. También pueden utilizarse como agente de nucleación físico sustancias inorgánicas  
60 adicionales con finura correspondiente y tamaño de partícula más pequeño. También pueden utilizarse ventajosamente sustancias orgánicas siempre que su temperatura de descomposición no se exceda durante el proceso de mezclado. Preferiblemente, pueden utilizarse ácidos carboxílicos molidos finamente.

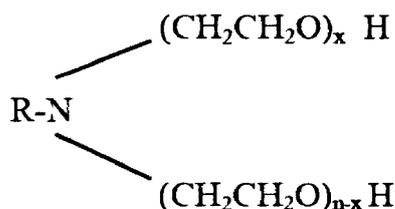
Para generar una dispersión perfecta de las burbujas de gas en el plástico reblandecido o fundido tiene una  
65 importancia decisiva el tamaño de grano promedio de las sustancias utilizadas. Para las sustancias activas, como la sustancia de expansión y la sustancia de lote en la mezcla madre, el tamaño de grano promedio óptimo es de entre



- La invención se explicará ahora con referencia a la única figura adjunta. La única figura adjunta 1 muestra esquemáticamente un diagrama de los estados agregados de las burbujas de gas de CO<sub>2</sub> que se generan cuando se excede la temperatura de descomposición de la sustancia de nucleación. Para ello se representa en el eje de abscisas la temperatura T en °K de 0°K a aproximadamente 370°K y en puntos característicos de manera adicional en °C. El eje de ordenadas muestra la presión P en bar desde 1,013 bar hasta aproximadamente 100 bar. Un primer punto característico en el que pueden producirse los tres estados agregados clásicos, gaseoso, líquido y sólido en el diagrama de estado agregado de las burbujas de gas de CO<sub>2</sub> se alcanza a menos 56,6 °C y una presión de 5,2 bar.
- 5
- 10 Un segundo punto característico en el que se encuentran otros tres estados agregados y que utiliza la invención para reducir el tiempo de ciclo del procedimiento de soplado según la invención es de 31 °C y un valor de presión crítico de 73,8 bar, redondeado a 74 bar. En este punto característico se producen un estado agregado líquido y uno gaseoso que pasan a un estado agregado supercrítico de un fluido supercrítico cuando se exceden el valor de presión supercrítico de 74 bar y cuando se excede el valor de temperatura supercrítico de 31°C. Este estado agregado supercrítico se utiliza según la invención para verificar los efectos sorprendentes que no pueden preverse por el experto en la técnica sobre el tiempo de ciclo con composiciones sin cambios de las sustancias del procedimiento de soplado.
- 15

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para producir artículos huecos mediante un procedimiento de soplado con tiempo de ciclo reducido y utilizando un agente de nucleación que mezcla con espumado un plástico termoplástico antes de la conformación por soplado con burbujas de gas repartidas de manera homogénea, en el que el procedimiento presenta las siguientes etapas de procedimiento:
- proporcionar el agente de nucleación, que presenta sustancias que emiten burbujas de gas cuando se excede una temperatura de descomposición;
  - exceder la temperatura de descomposición del agente de nucleación calentando una mezcla de plástico termoplástico y agente de nucleación;
- caracterizado porque
- un estado de fluido supercrítico de las burbujas de gas resultantes se mantiene por medio de valores de presión supercríticos elevados en comparación con la presión ambiental continuando el calentamiento de la mezcla y se realiza un moldeo por soplado en un dispositivo de moldeo por soplado a los valores de presión supercríticos del plástico termoplástico espumado con burbujas de gas repartidas de manera homogénea para dar un artículo hueco, a una temperatura ambiental del plástico termoplástico que se reduce por debajo de una temperatura de reblandecimiento o de fusión específica del plástico del plástico termoplástico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como agente de nucleación para generar burbujas de gas repartidas de manera homogénea se usa un agente de nucleación que, cuando se excede la temperatura de descomposición, genera burbujas de gas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y presenta constituyentes de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carbonato de sodio) y C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NaO<sub>7</sub> así como citrato de monosodio.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como agente de nucleación para generar burbujas de gas repartidas de manera homogénea se usa un agente de nucleación que, cuando se excede la temperatura de descomposición, genera burbujas de gas y presenta hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de amonio.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente de nucleación presenta como portador de ácidos además de citrato de monosodio C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NaO<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (hidrogenofosfato de disodio), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (ácido cítrico), KC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub> (hidrogenotartarato de potasio) o CaHPO<sub>4</sub> (hidrogenofosfato de calcio).
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como agente de nucleación para generar burbujas de gas repartidas de manera homogénea se usan sustancias orgánicas que generan burbujas de gas cuando se excede la temperatura de descomposición y presentan preferiblemente sustancias orgánicas como azodicarbonamida, cuya temperatura de descomposición se reduce mediante un acelerador.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se mezcla el agente de nucleación en un agente de expansión para la producción de artículos huecos espumados en el procedimiento de soplado, que contiene un éster de ácido graso, preferiblemente un monoestearato de glicerol o un estearato de glicerol, de manera especialmente preferible un monoestearato de glicerol como aditivo antiestático.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se mezcla el agente de nucleación con un agente de expansión para la producción de artículos huecos espumados en el procedimiento de soplado, que comprende como agente antiestático amina etoxilada y/o alquilsulfonato y en el que la amina etoxilada presenta preferiblemente la siguiente fórmula como agente antiestático:



- en la que R corresponde a un radical alquilo con preferiblemente de 10 a 18 átomos de carbono y n corresponde al número de moles total de óxido de etileno, en la que n corresponde a preferiblemente de 2 a 15 moles.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el dispositivo de moldeo por soplado

completo que incluye una extrusora, una bomba de fundido y elementos de alimentación de tubo flexible en el molde se mantiene a una presión supercrítica para las burbujas de gas mayor de o igual a 74 bar o una presión que crece de manera constante mayor de o igual a 74 bar y a temperaturas supercríticas mayores de o iguales a 31°C.

5

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tamaño de partícula promedio de una sustancia de nucleación física está por debajo de  $0,05 \mu\text{m}$ , y en el que el tamaño de partícula promedio de los componentes activos como una sustancia de lote y una sustancia de mezcla madre está entre  $15 \mu\text{m} \leq k \leq 45 \mu\text{m}$ .

10

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el para una dispersión óptima y homogénea de las burbujas de gas se prevé una cantidad de gas por masa de plástico de  $0,1 \text{ ml/g}$  a  $0,2 \text{ ml/g}$ .

Fig. 1

