

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 272**

51 Int. Cl.:

B29C 49/00 (2006.01)

B29C 47/58 (2006.01)

B29C 47/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2010 E 10702870 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 2393647**

54 Título: **Procedimiento para la producción de piezas moldeadas a partir de un polimerizado de polioximetileno.**

30 Prioridad:

09.02.2009 EP 09152399

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

26.06.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**WILHELM, WOLFGANG;
KLENZ, RAINER y
BINKOWSKI, DIRK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 409 272 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 la producción de piezas moldeadas a partir de un polimerizado de polioximetileno

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de piezas moldeadas a partir de un polimerizado de polioximetileno mediante moldeo por soplado.

- 5 Los procedimientos de moldeo por soplado se utilizan en particular para producir cuerpos huecos. A este respecto puede tratarse por ejemplo de recipientes de acumulación o recipientes de transporte, por ejemplo para medios gaseosos, líquidos o sólidos. Tales depósitos o recipientes son por ejemplo botellas, tanques o similares.

10 En los procedimientos de moldeo por soplado habitualmente se funde un producto semiacabado polimérico, generalmente un producto granulado, en una prensa extrusora y se extruye para dar un tubo flexible. El tubo flexible se moldea entonces en una herramienta de moldeo por soplado para dar el cuerpo hueco, introduciendo en el tubo flexible un mandril y a través del mandril se insufla un gas a presión en el tubo flexible, de manera que el tubo flexible se presiona contra las paredes de la herramienta de moldeo por soplado. La herramienta de moldeo por soplado presenta a este respecto temperaturas inferiores a la temperatura de fusión del polímero, de modo que éste se solidifica en la herramienta.

- 15 Un procedimiento de moldeo por soplado para la producción de piezas moldeadas a partir de mezclas de polioximetileno/poliuretano se conoce por ejemplo por el documento EP-A 0 121 407. El poliuretano se añade para mejorar las propiedades del polioximetileno.

20 Un procedimiento para la producción de piezas moldeadas mediante moldeo por soplado a partir de resinas de polioximetileno se conoce por ejemplo también por el documento EP-A 0 568 308. El copolímero de polioximetileno utilizado presenta una estructura molecular esencialmente lineal.

Un procedimiento adicional para la producción de piezas moldeadas de polioximetileno moldeadas por soplado se da a conocer en el documento EP 0 568 308 A2.

25 Para la fusión se han impuesto prensas extrusoras con zonas de alimentación ranuradas. Tales prensas extrusoras con zonas de alimentación ranuradas se describen por ejemplo en D. Boes *et al.*, 30 Jahre Nutenextruder, in Kunststoffe 80, 1990, n.º 6, páginas 659-664. En las prensas extrusoras de este tipo con zona de alimentación ranurada la cantidad de desplazamiento de polímero está determinada por la zona de alimentación. En la zona de alimentación de prensas extrusoras con zona de alimentación ranurada se comprime y se desplaza el producto granulado polimérico, de manera que se genera una presión elevada. La fusión del producto granulado en la zona de alimentación se evita mediante enfriamiento. Sin embargo, el modo de funcionamiento habitual de la prensa extrusora con un solo husillo con zona de alimentación ranurada tiene la desventaja en el caso de procesar polimerizados de polioximetileno para dar piezas moldeadas por soplado, de que las piezas moldeadas producidas mediante el procedimiento de moldeo por soplado presentan malas propiedades mecánicas, por ejemplo un alargamiento a la rotura escaso y una presión de reventón reducida. Además pueden aparecer grosores de pared irregulares y costuras de unión en la pieza moldeada por soplado.

- 35 Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de piezas moldeadas a partir de polimerizados de polioximetileno mediante moldeo por soplado, con el que puedan producirse piezas moldeadas que presenten un perfil de propiedades mecánicas mejorado.

El objetivo se soluciona mediante un procedimiento para la producción de piezas moldeadas a partir de un polimerizado de polioximetileno mediante moldeo por soplado, que comprende las siguientes etapas:

- 40 (a) extruir el polimerizado de polioximetileno para dar un tubo flexible con una prensa extrusora con zona de alimentación ranurada, calentándose la zona de alimentación hasta una temperatura en el intervalo de desde 100 hasta 230°C,
- (b) introducir el tubo flexible extruido a partir del polimerizado de polioximetileno en una herramienta de moldeo por soplado,
- 45 (c) generar la pieza moldeada a partir del tubo flexible extruido en la herramienta de moldeo por soplado.

A diferencia de los procedimientos habituales utilizados actualmente, según el procedimiento según la invención se calienta la zona de alimentación. Mediante el calentamiento de la zona de alimentación se ha demostrado que se mejoran las propiedades mecánicas de la pieza moldeada producida mediante moldeo por soplado.

El polimerizado de polioximetileno utilizado para el procedimiento según la invención está constituido preferiblemente por:

A) del 99 al 99,99% en peso de al menos un homo o copolimerizado de polioximetileno,

B) del 0,01 al 1% en peso de un agente de reticulación.

- 5 Los porcentajes en masa del homo o copolimerizado de polioximetileno y del agente de reticulación son a este respecto en cada caso con respecto al trioxano o formaldehído utilizado para la producción del homo o copolimerizado de polioximetileno.

10 La ventaja del polimerizado de polioximetileno, que está constituido por al menos un homo o copolimerizado de polioximetileno y del 0,01 al 1% en peso de un agente de reticulación, es que éste presenta un mayor intervalo de reblandecimiento que los termoplásticos parcialmente cristalinos conocidos. Esto permite una utilización mejorada también en procedimientos de conformación en caliente. Habitualmente los termoplásticos parcialmente cristalinos sólo pueden conformarse en torno al o por encima del punto de fusión de la unidad cristalina. El intervalo de temperatura adecuado es a este respecto muy estrecho. Una temperatura demasiado elevada conduce a que los productos semiacabados se licuen, en el caso de una reducción de la temperatura sólo mínima los productos semiacabados son ya demasiado rígidos para la conformación. Por este motivo los termoplásticos parcialmente cristalinos se conforman mediante procedimientos de conformación en caliente en la actualidad habitualmente sólo bajo un control constante, una automatización es posible debido a las propiedades de los termoplásticos parcialmente cristalinos con limitaciones considerables y sólo con un gran despliegue. Estas desventajas se evitan mediante la masa de moldeo de polioximetileno, que contiene el agente de reticulación. En particular la masa de moldeo de polioximetileno muestra un mayor intervalo de reblandecimiento que los termoplásticos parcialmente cristalinos conocidos. Con ésta se posibilita un mayor rango de procesamiento. Ésta permite también una automatización del proceso de moldeo.

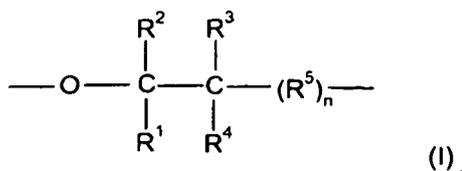
Se denomina intervalo de reblandecimiento al intervalo en el que el producto semiacabado se deforma con la presión de deformación aplicada, sin licuarse.

- 25 Los homo o copolimerizados de polioximetileno son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía.

De manera muy general estos polímeros presentan al menos un 50% en moles de unidades de repetición $-CH_2O-$ en la cadena principal de polímero. En el caso de los homopolímeros de polioximetileno se trata generalmente de polímeros lineales no ramificados, que por regla general contienen al menos un 80%, preferiblemente al menos un 90%, de unidades de oximetileno. Los homopolímeros se producen generalmente mediante la polimerización de formaldehído o sus oligómeros cíclicos, tales como trioxano o tetroxano, preferiblemente en presencia de catalizadores adecuados.

35 Los homopolímeros del formaldehído o trioxano son aquellos polímeros cuyos grupos terminales hidroxilo están estabilizados químicamente de manera conocida frente a la degradación, por ejemplo mediante esterificación o eterificación. Los copolímeros son polímeros de formaldehído o sus oligómeros cíclicos, en particular trioxano, y éteres cíclicos, acetales cíclicos y/o poliacetales lineales.

En el marco de la invención se prefieren copolímeros de polioximetileno como componente A, en particular aquéllos que además de las unidades de repetición $-CH_2O-$ presentan además hasta el 50, preferiblemente del 0,1 al 20, en particular del 0,3 al 10% en moles, y de manera muy especialmente preferida del 0,02 al 2,5% en moles de unidades de repetición



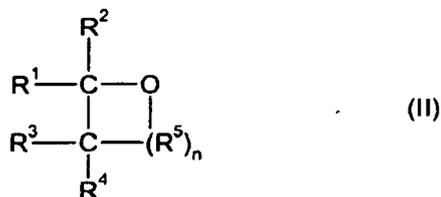
40 en las que

R^1 a R^4 representan independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_4 o un grupo alquilo sustituido con halógeno con de 1 a 4 átomos de C y

45 R^5 representa un $-CH_2-$, CH_2O- , un grupo alquilo C_1-C_4 o metileno sustituido con haloalquilo C_1-C_4 o un grupo oximetileno correspondiente y

n tiene un valor en el intervalo de desde 0 hasta 3.

Ventajosamente estos grupos pueden incorporarse en los copolímeros mediante la apertura de anillo de éteres cíclicos. Éteres cíclicos preferidos son aquéllos de fórmula



5 en la que

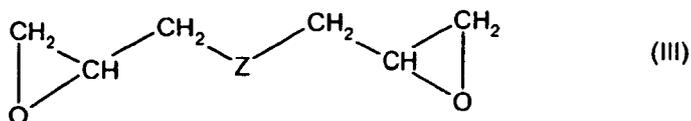
R¹ a R⁵ y n tienen el significado mencionado anteriormente.

Sólo a modo de ejemplo se mencionan óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 1,3-butileno, 1,3-dioxano, 1,3-dioxolano y 1,3-dioxepano como éteres cíclicos así como oligo o poliformales lineales, tales como polidioxolano o polidioxepano, como comonomeros.

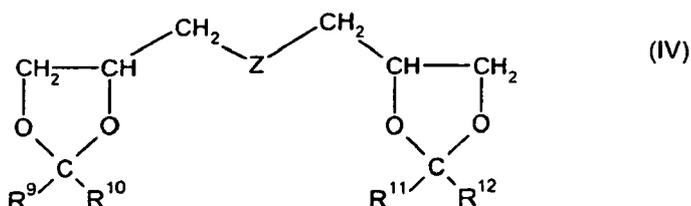
10 Como agente de reticulación B para el procedimiento según la invención se utiliza por ejemplo un compuesto bifuncional, que contiene dos éteres cíclicos superiores de fórmula general (II), que están unidos entre sí a través de la unidad Z.

Preferiblemente el polimerizado de polioximetileno utilizado para el procedimiento según la invención contiene como componente B un compuesto bifuncional de fórmula

15



y/o



en las que

Z es un enlace químico, -O-, -OR⁶O-, -R⁷-, -R⁷OR⁸-, -(O-CH₂-CH₂)_n-O- u -(O-CH₂)_n-O-. En éstos significan

20 R⁶ alquileo C₁-C₈ o cicloalquileo C₃-C₈,

R⁷ y R⁸ en cada caso independientemente entre sí un grupo alquileo C₁-C₁₂ y

n un número entre 1 y 4.

Preferiblemente Z es un enlace químico, -O- u -OR⁶O-, en el que

R⁶ tiene el significado mencionado anteriormente.

25 El elemento de unión Z se selecciona preferiblemente de tal manera que sea estable frente a los iniciadores y catalizadores catiónicamente eficaces conocidos para la polimerización de formaldehído y sus oligómeros cíclicos, tales como trioxano y tetroxano, es decir, que el elemento de unión Z no puede contribuir de manera significativa a reacciones de rotura, transferencia y otras.

Los restos R⁹ a R¹² en el compuesto bifuncional de fórmula (IV) son en cada caso independientemente entre sí hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄. Preferiblemente, los restos R⁹ a R¹² son hidrógeno, de manera muy especialmente preferida se utiliza como agente de reticulación B un compuesto bifuncional de fórmula (IV), en el que Z es oxígeno y los restos R⁹ a R¹² son hidrógeno.

- 5 Monómeros preferidos de este tipo son etilendiglicida, diglicidil éter y diéteres de glicidileno y formaldehído, dioxano o trioxano en una razón molar de 2:1 así como diéteres de 2 moles de compuesto de glicidilo y 1 mol de un diol alifático con de 2 a 8 átomos de C, tal como por ejemplo diglicidil éter de etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, ciclobutano-1,3-diol, 1,2-propanodiol y ciclohexano-1,4-diol, por mencionar sólo algunos ejemplos.

- 10 De manera especialmente preferible se utiliza como componente B diglicerindiformal. Éste puede producirse de manera relativamente sencilla y con buen rendimiento a partir de diglicerina lineal y formaldehído (como disolución acuosa de paraformaldehído o trioxano) en presencia de un catalizador ácido. Como producto principal se obtiene óxido de 4,4'-bis-(1,3-dioxolanilmetilo). Éste está construido de manera correspondiente a la estructura general (IV), en la que

Z es oxígeno y

- 15 los restos R⁹ a R¹² son hidrógeno.

- 20 En caso de usar diglicerina, que está constituida principalmente por el compuesto lineal, pero que contiene además isómeros ramificados, la reacción con formaldehído conduce a una mezcla de isómeros, tales como glicerindiformales, cuyo componente principal lo representa el compuesto mencionado anteriormente. Esta mezcla es igual de adecuada que la sustancia pura. El diglicerindiformal se usa habitualmente en cantidades de desde el 0,01 hasta el 1% en peso, preferiblemente en el intervalo de desde el 0,05 hasta el 0,3% en peso y en particular en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 0,2% en peso, con respecto al peso del trioxano utilizado.

Procedimientos para la producción de los homo y copolímeros descritos anteriormente son conocidos para el experto y se describen en la bibliografía.

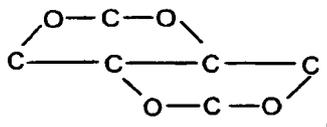
- 25 Los copolímeros de polioximetileno preferidos tienen puntos de fusión de al menos 150°C (DSC, norma ISO 3146) y pesos moleculares (promedio en peso) M_w en el intervalo de desde 5000 hasta 300 000, preferiblemente desde 7000 hasta 250 000 (GPC, patrón PMMA).

Se prefieren especialmente polymerizados de polioximetileno con grupos terminales estabilizados, que presentan en los extremos de cadena enlaces C-C.

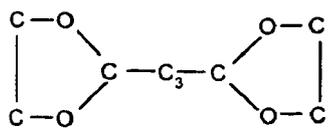
- 30 El índice de fusión (valor MVR 190/2,16) de los polímeros de polioximetileno utilizados se encuentra generalmente en el intervalo de desde 0,5 hasta 50 cm³/10 min. (norma ISO 1133).

Además también son adecuados como agente de reticulación B

eritritoldiformal

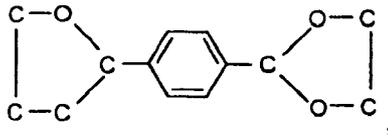


2,2-(trimetilen)-bis-1,3-dioxolano

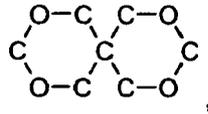


- 35

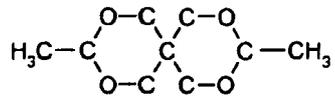
2,2-(fenilen)-bis-1,3-dioxolano



pentaeritritoldiformal

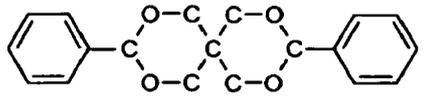


pentaeritritoldiacetal

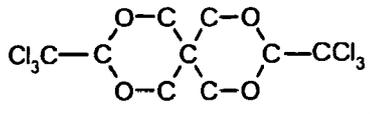


5

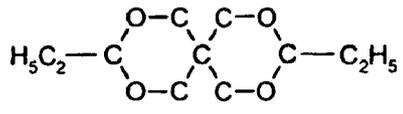
pentaeritritoldibenzal



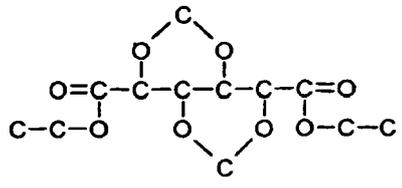
pentaeritritoldicloral



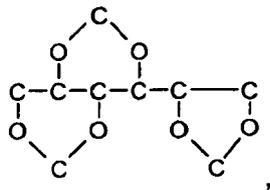
10 pentaeritritoldipropionaldehidoacetal



diformal del sacarato de dietilo

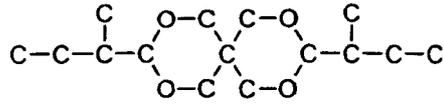


sorbitoltriformal

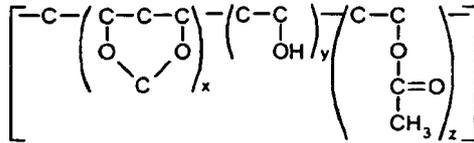


15

pentaeritritoldiisovaleraldehidoacetal

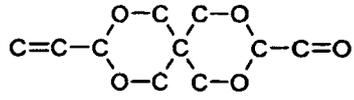


polivinilformal

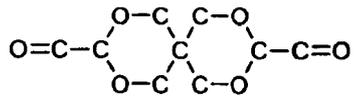


en el que x es preferiblemente 9 o 10 veces mayor que y y z,

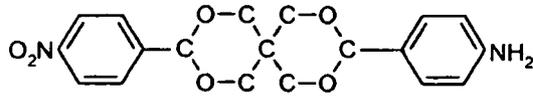
5 pentaeritritoldiacroleinacetal



pentaeritritoldigloxaldeoacetal

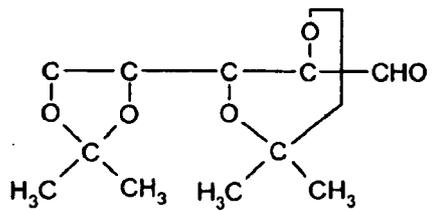


pentaeritritoldi-p-nitrobenzaldeoacetal

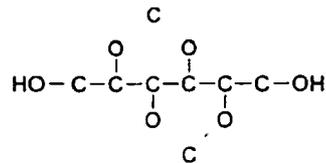


10

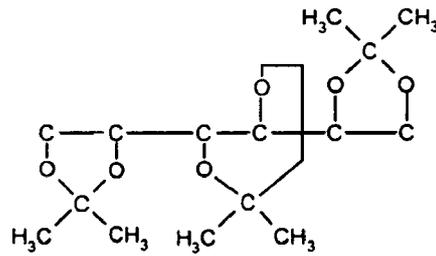
diisopropilidenaldehydo-D-arabinosa



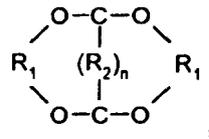
dimetileniditol



15 1,2:3,4:5,6-triisopropilidenmanitol

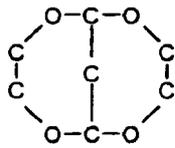


Materiales adecuados adicionales, que contienen anillos dioxacíclicos, comprenden los diacetales de un dialdehído y un alcohol polihidroxiado con la siguiente estructura:



- 5 en la que R¹ se deriva de un alcohol polihidroxiado R¹(OH)₂ con de 1 a 8 átomos de carbono.

De éstos se prefiere el diacetal de malonaldehído y etilenglicol con la siguiente estructura:



Dialdehídos adicionales que pueden usarse son, por ejemplo, oxalaldehído, succinaldehído, glutaraldehído y otros.

- 10 Como alcoholes polihidroxiados son adecuados por ejemplo glicerol, 1,2-propilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,3-propilenglicol, trimetilol-propano, sorbitol y dietilenglicol. El producto semiacabado para la producción de cuerpos moldeados puede contener además hasta el 70% en peso, preferiblemente hasta el 50% en peso, con respecto al 100% en peso de los componentes A y B, de otros aditivos. Aditivos adecuados son por ejemplo

- talco,
- poliamidas, en particular poliamidas mixtas,
- 15 - silicatos alcalinotérreos y glicerofosfatos alcalinotérreos,
- éster o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados,
- éteres, que se derivan de alcoholes y óxido de etileno,
- ceras de propileno apolares,
- cargas, tales como fibras de vidrio, nanotubos, wollastonita, creta, preferiblemente con ácido bórico o sus derivados como sinergistas,
- 20 - polímeros modificados a resistencia elevada al impacto, en particular aquéllos a base de cauchos de etileno-propileno (EPM), cauchos de metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS) o cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM) o poliuretanos termoplásticos,
- retardadores de la llama,
- 25 - plastificantes,
- agentes adherentes,
- colorantes y pigmentos,

- eliminadores de formaldehído, zeolitas o polietileniminas, o condensados de melamina-formaldehído,
- antioxidantes, en particular aquéllos con estructura fenólica, derivados de benzofenona, derivados de benzotriazol, acrilatos, benzoatos, oxanilinas y aminas estéricamente impedidas (HALS = *hindered amine light stabilizers*).

5 Estas sustancias aditivas se conocen y se describen por ejemplo en Gächter/Müller, *Plastics Additives Handbook*, Hanser Verlag München, 4ª edición 1993, nueva impresión 1996.

La cantidad de los aditivos depende del aditivo usado y del efecto deseado. El experto conoce las cantidades habituales. Los aditivos se suministran, en caso de que se usen también, de la manera habitual, por ejemplo individual o conjuntamente, como tales, como disolución o suspensión o preferiblemente como mezcla madre.

10 La masa de moldeo de polioximetileno terminada para la producción del producto semiacabado puede producirse en una única etapa, mezclando por ejemplo el polioximetileno y los aditivos en una prensa extrusora, amasadora, mezcladora u otro dispositivo de mezclado adecuado con fusión del polioximetileno, descargándose la mezcla y granulándose habitualmente a continuación. Sin embargo, ha resultado ser ventajoso mezclar previamente algunos o todos los componentes en primer lugar en una mezcladora en seco o en otro aparato de mezclado y homogeneizar

15 la mezcla obtenida en una segunda etapa con fusión del polioximetileno, dado el caso con adición de componentes adicionales, en una prensa extrusora u otro dispositivo de mezclado. En particular puede ser ventajoso mezclar previamente al menos el polioximetileno y el antioxidante (en caso de que se use también).

La prensa extrusora o el dispositivo de mezclado puede estar dotado de un dispositivo de desgasificación, por ejemplo para eliminar los monómeros residuales u otros componentes volátiles de manera sencilla. La mezcla

20 homogeneizada se descarga de la manera habitual, preferiblemente se granula.

La adición de aditivos puede estar diseñada de manera especialmente protectora, minimizándose el tiempo de residencia entre la descarga desde el dispositivo de desgasificación y el aporte al dispositivo de mezclado, en el que se suministran los aditivos. Para ello, por ejemplo, la cubeta de desgasificación se monta directamente sobre la alimentación de la prensa extrusora, que se usa para el mezclado con los aditivos.

25 El polimerizado de polioximetileno así producido se procesa entonces mediante el procedimiento según la invención para dar piezas moldeadas mediante moldeo por soplado. Para ello el polimerizado de polioximetileno se añade preferiblemente como producto granulado a la prensa extrusora para la producción del tubo flexible. Se prefiere muy especialmente que el producto granulado se precaliente hasta una temperatura en el intervalo de desde 60 hasta 150°C, más preferiblemente en el intervalo de desde 80 hasta 140°C y en particular en el intervalo de desde 100

30 hasta 130°C. Mediante el precalentamiento pueden mejorarse también las propiedades mecánicas de la pieza moldeada.

Para precalentar el producto granulado pueden utilizarse por ejemplo recipientes de almacenamiento adecuados con elementos de calentamiento. Para ello las paredes pueden estar realizadas por ejemplo como camisa doble, por la que fluye un medio de calentamiento. Sin embargo, alternativamente por ejemplo también es posible prever un calentamiento eléctrico. Para ello son adecuados por ejemplo los denominados secadores de aire de recirculación o de aire seco, que insuflan aire caliente al interior de un recipiente. En los secadores de aire seco se extrae

35 previamente el agua del aire. Igualmente es concebible un secado en un secador de vacío. Para obtener un precalentamiento uniforme del producto granulado se prefiere además que el producto granulado se agite en el recipiente de almacenamiento. De este modo puede conseguirse una transferencia de calor mejorada.

40 Alternativamente también es posible, por ejemplo, calentar el producto granulado mediante radiación. Así, puede suministrarse al producto granulado, por ejemplo mediante el uso de radiación infrarroja o radiación de microondas, dado el caso también con agitación, energía y por consiguiente calor, hasta que se alcance la temperatura correspondiente.

La herramienta de moldeo por soplado utilizada para la producción de la pieza moldeada presenta preferiblemente una temperatura en el intervalo de desde 50 hasta 130°C, más preferiblemente en el intervalo de desde 60 hasta 115°C y en particular en el intervalo de desde 80 hasta 100°C. Mediante la atemperación de la herramienta se favorece un buen moldeo de la cavidad de herramienta. A una temperatura de herramienta demasiado reducida se observa un efecto que se asemeja a una ventilación deficiente de la herramienta. Así se perfilan por ejemplo líneas de separación de moldeo claramente sobre la pieza constructiva y la cavidad de herramienta se configura de manera

50 deficiente. También para anticiparse a una contracción posterior al moldeo de la pieza moldeada es necesaria una temperatura de herramienta elevada. Con ello puede evitarse dado el caso un proceso de atemperación posterior, dado que la pieza moldeada producida ya ha alcanzado en su mayor parte la dimensión final y sólo se contrae ligeramente tras el moldeo.

Para generar la pieza moldeada mediante moldeo por soplado, la herramienta está compuesta generalmente por dos mitades, que moldean el tubo flexible producido en la prensa extrusora con la formación de costuras de soldadura por aplastamiento para dar la pieza moldeada. Para ello se unen las dos mitades alrededor del tubo flexible y se introduce un mandril en el tubo flexible. A través del mandril se insufla un gas adecuado en el tubo flexible. La presión a la que se insufla el gas se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 2 hasta 20 bar. Mediante la presión el tubo flexible se presiona contra la herramienta, de modo que el tubo flexible configura la forma negativa de la herramienta. Como gas que se insufla en el tubo flexible se usa habitualmente aire. El gas que se insufla en el tubo flexible también puede atemperarse o, con el fin de una eliminación de calor elevada, enriquecerse con vapor de agua. Además de aire pueden usarse también otros gases, por ejemplo gases inertes con respecto al polimerizado de polioximetileno utilizado. Otro gas adecuado es por ejemplo nitrógeno.

Para obtener una masa fundida homogénea, la prensa extrusora presenta preferiblemente una longitud en el intervalo de desde 15 hasta 30·D. D es a este respecto el diámetro de husillo. Una prensa extrusora adecuada para fundir y extruir el tubo flexible presenta habitualmente, además de la zona de alimentación ranurada, al menos dos zonas adicionales. Habitualmente la zona de alimentación va seguida de una zona de fusión y ésta de una zona de expulsión o zona de dosificación. En la región de las zonas posteriores a la zona de alimentación se calienta la prensa extrusora. El husillo puede presentar una profundidad de filete y un paso de filete constantes, sin embargo alternativamente también es posible utilizar un husillo, en el que varíe el paso de filete, varíe la profundidad de filete o que además de un filete helicoidal utilizado de manera habitual también presenta por ejemplo piezas de mezclado o piezas de corte.

Las piezas de mezclado utilizadas habitualmente son por ejemplo aquéllas en las que en el filo del husillo están configuradas interrupciones, alternativamente también pueden estar previstos en el canal de husillo por ejemplo espigas, además también es posible configurar en la pieza de mezclado un canal con interrupciones dispuesto de manera opuesta al sentido de rosca del canal, además es posible configurar sobre el husillo discos dentados o prever levas en el cilindro y sobre el husillo. También pueden utilizarse las denominadas piezas de mezclado de tipo *Pineapple* o *Rapra*.

Como piezas de corte son adecuadas por ejemplo torpedos de corte, piezas de corte Troester o piezas de corte Maddock o también un anillo sobre el husillo, mediante el que se genera un espacio de acumulación.

Además de las zonas mencionadas anteriormente, además es posible prever por ejemplo también al menos una zona de desgaseificación, en la que se desgaseifica la masa fundida. Las zonas de desgaseificación habituales presentan un mandril por encima del husillo en el cilindro, a través del que se evacua el gas.

El experto conoce los tipos constructivos de husillo adecuados y utilizados habitualmente en prensas extrusoras.

Para mejorar el comportamiento de fusión del polimerizado de polioximetileno también es posible, por ejemplo, utilizar husillos de barrera. En éstos se separa el sólido que aún debe fundirse de la masa fundida mediante un filo de barrera.

La zona de alimentación ranurada presenta preferiblemente una longitud en el intervalo de desde 3 hasta 6·D, siendo también en este caso D el diámetro de husillo. Como diámetro de husillo en el sentido de la presente invención se entiende a este respecto el diámetro externo del husillo. La longitud de la zona de alimentación es de este modo suficientemente grande, para establecer un aumento de presión tan grande del producto granulado de polimerizado de polioximetileno, que se añade a la zona de alimentación, que se garantice un desplazamiento uniforme del polimerizado mediante la prensa extrusora. Una zona de alimentación adecuada para el procedimiento según la invención presenta habitualmente de 4 a 8 ranuras, que discurren en dirección axial. Sin embargo, alternativamente también es posible utilizar por ejemplo ranuras helicoidales. Cuando se utilizan ranuras helicoidales, entonces éstas pueden estar realizadas tanto en el sentido de giro del husillo como en contra del sentido de giro del husillo. Sin embargo, se prefieren las ranuras que discurren axialmente. En el desarrollo de la zona de alimentación la profundidad de ranura disminuye, de modo que las ranuras se reducen hacia el final de la zona de alimentación.

Las ranuras adecuadas para el procedimiento según la invención presentan por ejemplo una sección transversal rectangular, en forma de segmentos circulares o triangular. Preferiblemente se utilizan ranuras con una sección transversal rectangular.

Según la invención la zona de alimentación se calienta hasta una temperatura en el intervalo de desde 100 hasta 230°C. Para ello, en la zona de alimentación en el cilindro están previstos habitualmente canales, por los que puede fluir un medio de atemperación. Como medio de atemperación pueden utilizarse por ejemplo agua, preferiblemente a presión, o aceites de atemperación. Preferiblemente, para calentar la zona de alimentación se usan aceites de atemperación. Además también es posible atemperar la zona de alimentación así como toda la prensa extrusora a través de cintas calentadoras eléctricas con elementos termoeléctricos.

5 Para evitar que se transmita calor desde las zonas posteriores a la zona de alimentación a la camisa de cilindro de la zona de alimentación, es habitual prever entre la zona de alimentación y las zonas posteriores en el cilindro de la prensa extrusora una separación térmica. Una separación térmica de este tipo puede realizarse por ejemplo mediante la utilización de un disco de un material con escasa conducción de calor, que sea estable frente a las temperaturas que se producen en el cilindro de la prensa extrusora. Separaciones térmicas adecuadas son conocidas para el experto y se utilizan también en las prensas extrusoras de un solo husillo habituales hoy en día con zona de alimentación ranurada. Dado que según la invención se calienta la zona de alimentación, en este caso la separación térmica no es sin embargo obligatoriamente necesaria.

10 Para fundir el polimerizado de polioximetileno, las zonas posteriores a la zona de alimentación se calientan hasta una temperatura en el intervalo de desde 180 hasta 230°C. La temperatura se encuentra a este respecto preferiblemente más de 30 K por encima de la temperatura de fusión del polimerizado de polioximetileno. Mediante la temperatura correspondiente tiene lugar en primer lugar una fusión inicial y entonces una fusión completa del polimerizado. Mediante una geometría de husillo adecuada se consigue una homogeneización de la masa fundida. El calentamiento de las zonas posteriores a la zona de alimentación tiene lugar por ejemplo igualmente mediante canales de calentamiento configurados en el cilindro, por los que fluye un medio de atemperación. Como medio de atemperación puede utilizarse el mismo medio de atemperación que se usa también para calentar la zona de alimentación. Habitualmente el cilindro se divide en zonas individuales, que se calientan en cada caso por un circuito de atemperación separado. De este modo también es posible calentar las zonas individuales hasta temperaturas diferentes. En particular se prefiere que la temperatura, hasta la que se calientan las zonas posteriores a la zona de alimentación, disminuya desde la zona de alimentación hacia la herramienta. La diferencia de temperatura entre la temperatura máxima y la mínima se encuentra a este respecto preferiblemente en el intervalo de desde 10 hasta 50 K, en particular en el intervalo de desde 20 hasta 40 K, por ejemplo a 30 K. La temperatura decreciente puede realizarse a este respecto por ejemplo calentando las zonas individuales en cada caso hasta temperaturas diferentes con temperatura decreciente.

25 Además de un calentamiento con un medio de atemperación también es posible un calentamiento de la prensa extrusora mediante elementos de calentamiento eléctricos. Adicionalmente, para la regulación de la temperatura pueden estar previstos, por ejemplo para suavizar picos de temperatura repentinos, dispositivos de enfriamiento, por ejemplo en forma de ventiladores. La atemperación de la prensa extrusora tiene lugar preferiblemente de tal manera que la temperatura de la masa de la masa fundida en la salida de boquilla se encuentra en el intervalo de entre 180 y 230°C.

El polimerizado de polioximetileno así fundido y homogeneizado se extruye entonces mediante una herramienta de extrusión adecuada al final de la prensa extrusora para dar un tubo flexible. El tubo flexible se suministra a la herramienta de moldeo por soplado y se moldea en la herramienta de moldeo por soplado para dar la pieza moldeada.

35 Piezas moldeadas, que pueden producirse mediante el procedimiento según la invención, son por ejemplo recipientes, tanques o depósitos para medios sólidos, pastosos, líquidos o gaseosos, cubetas, cubos, bidones, botellas y cuerpos huecos en sentido general.

40 Recipientes o depósitos, que pueden producirse mediante el procedimiento según la invención, son por ejemplo recipientes y acumuladores de presión para aceites hidráulicos y otros fluidos de la técnica de maquinaria, por ejemplo grasas, agua de enfriamiento, combustibles u otros recursos, recipientes o acumuladores de presión para gases y combustibles gaseosos, en particular como revestimientos internos para sistemas de tanques, contenedores para productos químicos, que deben difundir lo mínimo posible a través de la pared del recipiente, o también recipientes para productos alimenticios, bebidas, piensos, que deben protegerse por ejemplo frente a la permeación en general y frente al oxígeno en particular. Las cubetas o cubos producidos mediante el procedimiento según la invención pueden emplearse por ejemplo para la conservación de mercancías. Éstos pueden cerrarse por ejemplo mediante tapas o láminas soldadas encima.

Contenedores para productos alimenticios o bebidas, que pueden producirse mediante el procedimiento según la invención, son por ejemplo vasos o en particular botellas.

50 Las piezas moldeadas producidas mediante el procedimiento según la invención pueden procesarse posteriormente mediante cualquier procedimiento de procesamiento adicional. Así, las piezas pueden, por ejemplo, teñirse o imprimirse.

55 Además de la producción de piezas moldeadas a partir de sólo un polímero, también es posible producir por ejemplo piezas moldeadas de múltiples capas. Para ello se producen por ejemplo tubos flexibles en el procedimiento de coextrusión, que entonces se conforman en la herramienta de moldeo por soplado para dar la verdadera pieza moldeada.

Ejemplo

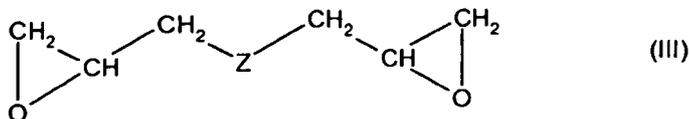
5 A partir de un copolimerizado de polioximetileno, que está constituido por del 96,9 al 96,7% en peso de trioxano, aproximadamente el 3% en peso de butanodiolformal y del 0,1 al 0,3% en peso de diglicerindiformal, se produce un cuerpo hueco mediante un procedimiento de moldeo por soplado. El copolimerizado de polioximetileno se funde en una prensa extrusora con zona de alimentación ranurada, calentándose la zona de alimentación hasta una temperatura de 220°C. El producto granulado suministrado del copolimerizado de polioximetileno presenta una temperatura de 110°C. En la prensa extrusora se ajusta una evolución de la temperatura, que disminuye desde 220° hasta 190°C hacia la herramienta. A partir del copolimerizado de polioximetileno se extruye un tubo flexible, que se suministra a una herramienta de moldeo por soplado. La herramienta se atempera hasta una temperatura de 120°C. 10 Mediante la insuflación de aire a una presión de 8 bar se moldea el cuerpo hueco.

Se fabrica un segundo cuerpo hueco a partir del mismo material, enfriándose la zona de alimentación según los procedimientos habituales hasta 15°C, no precalentándose el producto granulado y enfriándose la herramienta hasta 20°C. Se forma en cada caso un cuerpo hueco, a partir del que se cortan barras sometidas a tracción. Además en cuerpos huecos adicionales se realizan comprobaciones de presión de reventón con presión interna de agua.

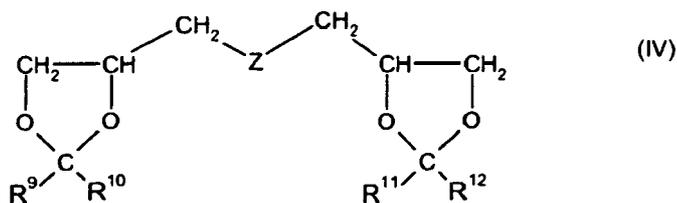
15 Las barras sometidas a tracción producidas a partir de los cuerpos huecos con material calentado, zona de alimentación calentada y herramienta calentada según el procedimiento según la invención presentan un alargamiento a la rotura en el intervalo de desde el 15 al 23%. La presión de reventón de estos cuerpos huecos se determina como de 30 bar. El alargamiento a la rotura de las barras sometidas a tracción que se cortaron del cuerpo hueco, que se produjo mediante el procedimiento con zona de alimentación enfriada, se encuentra en el intervalo de 20 entre el 6 y el 11%. La presión de reventón determinada se encuentra a 25 bar. El procedimiento según la invención permite por consiguiente la producción de cuerpos huecos de polioximetileno con propiedades mecánicas mejoradas significativamente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de piezas moldeadas a partir de un polimerizado de polioximetileno mediante moldeado por soplado, que comprende las siguientes etapas:
 - (a) extruir el polimerizado de polioximetileno para dar un tubo flexible con una prensa extrusora con zona de alimentación ranurada, calentándose la zona de alimentación hasta una temperatura en el intervalo de desde 100 hasta 230°C,
 - (b) introducir el tubo flexible extruido a partir del polimerizado de polioximetileno en una herramienta de moldeado por soplado,
 - (c) generar la pieza moldeada a partir del tubo flexible extruido en la herramienta de moldeado por soplado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polimerizado de polioximetileno se añade a la prensa extrusora como producto granulado, precalentándose el producto granulado hasta una temperatura en el intervalo de desde 60 hasta 150°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la herramienta de moldeado por soplado presenta una temperatura en el intervalo de desde 50 hasta 130°C.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la prensa extrusora presenta una longitud en el intervalo de desde 15 hasta 30·D, siendo D el diámetro de husillo.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la zona de alimentación ranurada presenta una longitud en el intervalo de desde 3 hasta 6·D, siendo D el diámetro de husillo.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las zonas posteriores a la zona de alimentación se calientan hasta una temperatura en el intervalo de desde 180 hasta 230°C.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la temperatura de la masa de la masa fundida en la salida de boquilla asciende a de 180 a 210°C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el polimerizado de polioximetileno está constituido por:
 - A) del 99 al 99,99% en peso de al menos un homo o copolimerizado de polioximetileno,
 - B) del 0,01 al 1% en peso de un agente de reticulación.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el agente de reticulación B) es un compuesto bifuncional de fórmula general



30 y/o



en las que

Z es un enlace químico, -O-, -OR⁶O-, -R⁷-, -R⁷OR⁸-, -(O-CH₂-CH₂)_n-O- u -(O-CH₂)_n-O-,

R⁶ significa alquileo C₁-C₈ o cicloalquileo C₃-C₈,

R⁷ y R⁸ significan en cada caso independientemente entre sí un grupo alquileo C₁-C₁₂

5 R⁹ a R¹² significan en cada caso independientemente entre sí hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ y

n es un número entre 1 y 4.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque Z es oxígeno.

11. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el agente de reticulación es un compuesto bifuncional de fórmula general IV, siendo Z oxígeno y R⁹ a R¹² en cada caso hidrógeno.

10 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque las piezas moldeadas son recipientes, tanques o depósitos para medios sólidos, líquidos, pastosos o gaseosos, cubetas, cubos, bidones, botellas y cuerpos huecos en sentido general.