

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 239**

51 Int. Cl.:

B29C 48/335 (2009.01)

B29C 48/70 (2009.01)

B29C 48/21 (2009.01)

B29C 48/49 (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2012 PCT/EP2012/064140**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2013 WO13011079**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2012 E 12738104 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 2734353**

54 Título: **Boquilla de co-extrusión concéntrica y método de extrusión de una película termoplástica de multicapa**

30 Prioridad:

20.07.2011 GB 201112475

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2020

73 Titular/es:

**PLASTIKA KRITIS S.A. (100.0%)
PO Box 1093, Iraklion
711 10 Crete, GR**

72 Inventor/es:

**LEMPIDAKIS, EMMANOUIL;
MELAS, IOANNIS y
KALARAKIS, MINAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 746 239 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

Boquilla de co-extrusión concéntrica y método de extrusión de una película termoplástica de multicapa

La presente invención se refiere a boquillas de extrusión y, más particularmente, a boquillas de co-extrusión y especialmente las destinadas a extrusión de películas sopladas de gran anchura usando materiales termoplásticos.

5 **Antecedentes**

La función básica de cualquier boquilla de extrusión para película soplada es tomar una o más corrientes fundidas que penetran en la boquilla y distribuirlas hasta obtener una corriente fundida anular concéntrica individual a la salida de la boquilla de la manera más uniforme posible.

Se conoce un número de tipos diferentes de boquilla de extrusor en la técnica. Las boquillas concéntricas de mandril helicoidal son de forma cilíndrica y se montan una sobre otra, fijadas a un componente común para mantener sus posiciones relativas. Existen variaciones de este diseño, por ejemplo, una alimentación central en la que se alimentan todas las corrientes fundidas hasta el centro y posteriormente se separan hasta los canales de salida helicoidal con puertos tubulares dispuestos en sentido radial. Un ejemplo de este tipo se muestra en el documento US 3966377. Otra variación es una boquilla con mandril de alimentación anular en la que las corrientes fundidas fluyen al interior de la boquilla a través de anillos concéntricos de ubicación central y posteriormente, a través de puertos tubulares que se extienden radialmente hacia afuera, llegan a los canales de salida helicoidales. Esta variación se puede implementar en dos sub-variaciones; una con la parte central del bloque de alimentación abierta para la instalación del tubo IBC, y la otra que presenta la corriente de capa interna como tubería central del bloque de alimentación. Los ejemplos se encuentran en el documento US 4182603. Otra variación es una boquilla de mandril de alimentación lateral en la cual cada capa tiene una entrada fundida individual sobre el exterior de la boquilla y la masa fundida posteriormente se distribuye en un par de trayectorias verticales hasta las entradas de los canales de salida helicoidales, estando cada una de las dos trayectorias de distribución sobre la misma superficie cilíndrica que las hélices correspondientes. Un ejemplo se encuentra en el documento US 7811073.

Los mandriles apilados cónicos se apilan uno sobre otro, con una variación de diseño que consiste en mandriles con forma cónica apilados unos sobre otros en el exterior y/o interior de una trayectoria común vertical. También existen diversas opciones como la alimentación de las entradas helicoidales de estas boquillas, por ejemplo, alimentación central de todas las capas o alimentación lateral de las capas con alimentación separada horizontal a diferentes alturas. Los ejemplos se encuentran en el documento US 6702563.

Los mandriles de placas modulares son módulos de dos partes separadas, tal como algunos diseños cónicos, apilados unos sobre otros. Básicamente existen dos opciones; versiones fuera-dentro en las cuales las corrientes fundidas fluyen de fuera a adentro, y versiones dentro-fuera en las cuales las corrientes fundidas fluyen desde el interior hasta el exterior de cada módulo. También es posible una combinación de los dos tipos. Típicamente, la distribución de masa fundida se separa horizontalmente pero también puede combinar ciertas trayectorias verticales para reducir el diámetro.

También es posible combinar los tipos, por ejemplo, siendo la boquilla básica de tipo mandril concéntrico con algunas capas que son de diseño de placa modular, normalmente para las capas externas de la película soplada de multicapa.

El documento WO 01/78966 divulga una boquilla de co-extrusión de forma que uno de los componentes extruidos se alimenta a través de una entrada lateral individual al interior de un canal de alimentación bifurcado que proporciona la salida de boquilla y construcciones similares se muestran en los documentos WO 90/11880 y JP 2011005824.

El documento US 2004/022886 divulga una boquilla de extrusión de capa individual con entradas laterales que alimentan canales de alimentación bifurcados múltiples.

El documento JP 5732918 describe una boquilla circular de multicapa. El documento JP 57152921 describe una boquilla circular rotatoria de multicapa.

El documento DE-3934670 se refiere a una herramienta de extrusión para una red de película de plástico.

El documento FR-2306819 se refiere a una funda de material de multicapa y una boquilla para su implementación.

El documento EP-0549353 se refiere a un proceso de moldeo por soplado de multicapa.

El documento US 2006/0210663 describe un módulo usado en una boquilla de co-extrusión de película soplada modular para la extrusión de materiales poliméricos de multicapa en forma tubular.

La Figura 1 adjunta muestra una boquilla 1 de mandril concéntrico de cinco capas con alimentación central de acuerdo con la técnica anterior. La boquilla mostrada en la Figura 1 tiene un diámetro de 1800 mm, es decir, para la trayectoria anular 1 10 hasta la cual fluyen todas las capas después de emerger. Este diámetro también corresponde al diámetro de los mandriles de la capa media de la boquilla. Debido a que esta boquilla es de tipo alimentación central, todas las entradas de extrusor 401-405 (únicamente dos de las cuales - 401 y 405 se muestran por cuestiones de simplicidad)

a través de las cuales se alimenta el termoplástico fundido, están ubicadas en posición próxima a la parte inferior de la boquilla y se dispersan alrededor del perímetro. Como se puede apreciar, dichas boquillas tienen construcciones internas complejas, que requieren un registro preciso de los componentes en las diferentes capas.

5 Con el fin de restar complejidad a las figuras, únicamente se muestran los elementos principales de las partes de las trayectorias de flujo, pero en detalle cada trayectoria de flujo incluye:

- una parte 401-405 de entrada horizontal, que se extiende hasta el centro de la boquilla para la capa externa y hacia el centro del cuerpo 10 principal de boquilla, pero hasta el punto descentrado para el resto de capas.

- una trayectoria 501-505 en sentido ascendente y que adopta cualesquiera curvas necesarias con el fin de evitar la colisión con otras capas y alcanzar el centro (únicamente se muestra la trayectoria 501 por cuestiones de simplicidad).

10 • puertos 601-605 radiales inclinados múltiples (que también pueden ser horizontales y únicamente se muestra el puerto 601). Cada uno de los puertos inclinados también tiene una trayectoria vertical adicional tan pronto como alcanza el mandril de la capa (el indicado en el dibujo es pequeño, pero existe).

15 La longitud de cada una de las trayectorias de flujo para las capas 201-205 procedentes de la entrada de boquilla hasta el punto de comienzo del canal de salida helicoidal es, a su vez, para las capas desde la capa interna hasta la externa, de 2772 mm, 2776 mm, 2803 mm, 2834 mm y 2893 mm.

20 Las boquillas de película soplada existen desde tamaños de 50 mm a 2500 mm de diámetro. La mayoría de las boquillas que se usan para aplicaciones de películas de envasado son de un diámetro máximo de 900-1000 mm y hasta once capas. Estas boquillas son de mandril concéntrico, modular o cónico o mixto. El mandril apilado cónico y los diseños de placa modulares se pueden implementar hasta un diámetro de 900 mm, ampliado desde 600-700 mm. Existen boquillas de diseño de placa modular están ampliadas hasta 1300 mm desde 600-700 mm y tienen trayectorias de flujo en masa fundida de ampliación muy grande.

25 Las boquillas grandes (hasta 2500 mm) son típicamente de tres a cinco capas y normalmente son boquillas de mandril anular o central, típicamente usadas para aplicaciones agrícolas (por ejemplo, películas para invernadero) en las que se requieren dimensiones de película grandes (por ejemplo, una circunferencia de burbuja de 8 a 22 mm, 100-200 µm de espesor) o para aplicaciones de geomembrana (circunferencia de burbuja de 6 a 8 m, 500-2500 µm de espesor).

30 En las boquillas concéntricas existentes de diseño de alimentación lateral, el material sigue una configuración de canal de alimentación de distribución separada binaria a partir de la entrada lateral individual de la capa hasta el punto de partida de cada salida helicoidal de extrusión. A medida que la boquilla se hace de diámetro más grande, la longitud de este canal de flujo aumenta más y más. Como consecuencia de ello, se desarrollan presiones en masa fundida más elevadas durante el uso y el tiempo de residencia del material aumenta, dando como resultado mayores temperaturas de fusión y degradación del material. Como resultado de ello, las boquillas de mandril concéntrico de alimentación lateral se han limitado a un diámetro de boquilla de aproximadamente 1200 mm.

35 En una boquilla típica de película soplada grande que tiene de 3 a 5 capas y un diámetro de boquilla de 1800 mm todas las capas se alimentan de forma central. Para la capa media de la boquilla, esto tiene como resultado una longitud total entre la entrada de la boquilla hasta la salida helicoidal de más de 2700 mm (véase la referencia anterior a la figura 1).

40 Como consecuencia de ello, el tiempo promedio de residencia, así como también la cola de distribución de tiempo de residencia se vuelven muy grandes. Además, el tamaño de la boquilla no permite reducir el espesor de una capa específica al tiempo que se mantiene una buena uniformidad de espesor de dicha capa, debido a las trayectorias muy largas que debe asumir el flujo de masa fundida a través de la boquilla y la escasa cantidad de material necesaria para dicha capa. Además, la retro presión desarrollada entre la entrada de capa y el comienzo de la salida helicoidal se vuelve muy elevada, reduciendo la presión disponible restante que se puede usar para la sección de salida helicoidal de la capa con el fin de mejorar la uniformidad de espesor debido al hecho de que la presión total disponible es limitada.

45 El tiempo de residencia y la distribución en masa fundida alrededor de la circunferencia también constituyen cuestiones críticas para las boquillas de gran tamaño, especialmente para materiales sensibles debido a la acumulación de carbono, elevado tiempo de purga, residuos, depósitos, etc. (las partículas que se mueven lentamente son susceptibles de degradación y tiempo de purga prolongado).

50 Un ejemplo es una boquilla de mandril concéntrica de cinco capas y 2 m de diámetro donde la capa media está diseñada para la extrusión de una película de copolímero de alcohol etilen vinílico (EVOH) con un rendimiento y porcentaje muy bajos (por ejemplo, menos de un 4 %) y con una distribución de tolerancia de espesor muy buena alrededor de la circunferencia de la boquilla.

55 Es necesario procesar dichos materiales con un tiempo de residencia muy reducido y también es necesario el uso en porcentajes muy bajos debido a su coste significativamente más elevado en relación con los materiales convencionales. A modo de ejemplo, EVOH tiene un coste que está dentro del intervalo 5-6 mayor en comparación

con las poliolefinas, por tanto, en caso de una película que combine ambos materiales, se debe usar EVOH en porcentajes pequeños con el fin de que la película tenga un coste razonable al tiempo que mantiene la ventaja de uso de EVOH debido a las propiedades de barrera que aporta.

De este modo, resulta frecuente reducir la distribución de tiempo de residencia, para minimizar el área superficial humectada (el área en la que el polímero entra en contacto con el metal), para minimizar el volumen fundido dentro de la boquilla, con el fin de optimizar la presión, evitar el sobrecalentamiento de la boquilla, permitir una purga rápida para el cambio eficaz de producto y la reducir los residuos de resina, eliminar las líneas de flujo en los productos finales, eliminar la fractura en masa fundida, la inestabilidad en la interfaz, geles, puntos negros, acumulación de carbono, etc., mejorar la flexibilidad operacional en la selección de la resina y los parámetros de procesado, aumentar los niveles de rendimiento y/o eficacia, mejorar las características ópticas de la película y lograr el aislamiento térmico entre las capas especialmente las que tienen temperaturas de procesado significativamente diferentes.

La presente invención va destinada, en particular, a boquillas de co-extrusión para película soplada de gran tamaño (con un diámetro de mandril por encima de 1200 mm) para la producción de burbujas de película de circunferencia grande (de 8 a 22 m).

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una boquilla de co-extrusión concéntrica de acuerdo con la reivindicación 1 y un método de producción de una película termoplástica de multicapa de acuerdo con la reivindicación 15.

Dicha construcción se adapta especialmente a boquillas que tienen un rendimiento de película anular de diámetro por encima de 1200 mm.

Las entradas de material fundido configuradas alrededor de la circunferencia externa de la boquilla de co-extrusión pueden estar conectadas con los canales de alimentación correspondientes por medio de las respectivas trayectorias de entrada que pasan a través de un cuerpo principal de la boquilla separado de los mandriles.

Alternativamente, las entradas de material fundido configuradas alrededor de la circunferencia externa de la boquilla de co-extrusión pueden estar conectadas con los canales de alimentación correspondientes por medio de las respectivas trayectorias de entrada que pasan a través de un bloque de boquilla central a partir de ambos mandriles y el cuerpo principal de la boquilla.

La presente invención se puede implementar para una boquilla de mandril concéntrica o boquilla de alimentación central cónica o una combinación de éstas.

Se ha descubierto que esto acorta significativamente la longitud de trayectoria de flujo entre la entrada de capa y el comienzo del canal de salida helicoidal, en comparación con la longitud de trayectoria de flujo correspondiente para la misma capa del mismo tamaño en una boquilla de mandril concéntrica de alimentación central convencional, así como se acorta significativamente el tiempo de residencia en la boquilla. Además, se minimiza la disminución de presión entre la entrada de capa y el comienzo de los canales de salida helicoidales, en comparación con la disminución de presión a través de la sección correspondiente de la misma capa de la misma boquilla de mandril concéntrica de alimentación central de tamaño similar. La reducción de presión permite que la ganancia de presión se use total o parcialmente en la sección helicoidal de la capa para mejorar la uniformidad de espesor. Estos tienen como resultado un mejor control de la uniformidad de espesor de la presente capa, mediante la optimización de la distribución del flujo en masa fundida alrededor de la circunferencia de la boquilla.

Además, aunque la presencia de entradas múltiples de acceso lateral pueda complicar la construcción de la boquilla ya que las entradas laterales tienen que pasar a través de las otras capas múltiples de la boquilla, evitando la interferencia con los canales en las otras capas, y además es contra-intuitivo, debido a la alimentación periférica del material y las trayectorias de flujo más cortas, la masa fundida se distribuye alrededor de la circunferencia de forma óptima, dando como resultado una distribución de espesor uniforme incluso a porcentajes y rendimientos muy bajos de la(s) respectiva(s) capa(s).

Estos factores son particularmente importantes cuando se usan determinados materiales termoplásticos tales como EVOH, poliamida, PVDC y fluoropolímeros como se ha explicado anteriormente, y en particular en una película de multicapa de composite donde la obtención de las condiciones de ajuste apropiadas entre las películas también es una cuestión importante.

En una boquilla de la invención, el número total de capas de la boquilla puede ser de dos a veintiuna y el número de capas de alimentación laterales de una a once, de manera correspondiente. Las capas de alimentación laterales pueden tener una pluralidad de entradas de material fundido con canales de alimentación bifurcados dispuestos sobre una parte o la totalidad de su longitud en una o más orientaciones vertical, horizontal o cónica de acuerdo con el tipo de mandril usado. Las capas restantes pueden tener alimentación central o anular.

El número de entradas de dichas capas puede estar entre 2 y 16.

Estos tipos de boquillas se pueden instalar en una configuración de soplado bien ascendente o descendente.

También es posible disponer de materiales diferentes para cada uno de los extrusores que suministran al mandril, dando como resultado diferentes propiedades alrededor de la circunferencia de la película y la burbuja resultante.

5 Otra posibilidad consiste en mejorar la tolerancia de espesor por medio del control por separado del rendimiento de cada extrusor que suministra a dicho mandril, y de esta forma corregir las desviaciones de espesor alrededor de la circunferencia de la burbuja. Esto se puede llevar a cabo con o sin bombas de fusión y se pueden conectar con una unidad de medición de espesor para el control de espesor de forma continua.

10 La invención incluye un método de extrusión de una película termoplástica de multicapa que usa una boquilla concéntrica de co-extrusión como se ha definido con anterioridad. El material de particular interés que se puede someter a extrusión a través de al menos una capa de acuerdo con el presente método puede comprender una poliamida o un copolímero de alcohol etilénico vinílico (EVOH) o PVDC o fluoropolímeros. Los materiales adicionales de particular interés para el presente método son poliuretanos termoplásticos (TPU) o polibuteno-1 (PB-1).

Breve descripción de los dibujos

15 Los ejemplos de boquillas anulares concéntricas de multicapa de acuerdo con la técnica anterior y la invención se muestran en los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 (técnica anterior) es una sección longitudinal de un diseño de la técnica anterior de una boquilla de extrusión anular concéntrica de cinco capas;

La Figura 2 (técnica anterior) es una sección longitudinal a través de una boquilla de co-extrusión de alimentación lateral convencional de dimensiones relativamente pequeñas;

20 La Figura 3 (técnica anterior) es una sección longitudinal de un diseño convencional de boquilla de extrusión anular concéntrica de siete capas;

La Figura 4 tiene una vista principal que es una sección longitudinal de un primer ejemplo de una boquilla de co-extrusión anular concéntrica de cinco capas con la trayectoria de flujo en masa fundida de la capa de salida de extrusión media (3ª capa), y una vista secundaria que muestra una sección anular parcial desarrollada a través de la capa media, de acuerdo con la invención;

La Figura 5 muestra, vista en planta, una configuración de extrusores alrededor de la boquilla de co-extrusión de la Figura 4;

La Figura 6 es similar a la Figura 4, pero muestra otra boquilla de co-extrusión con la trayectoria de flujo en masa fundida de la capa externa 5ª y desarrollada de acuerdo con la invención;

30 La Figura 7 es una vista en planta, similar a la de la Figura 5, pero que muestra una configuración de extrusores alrededor de una boquilla de extrusión de siete capas;

La Figura 8 muestra las correspondientes secciones desarrollada y longitudinal para la boquilla de co-extrusión de la Figura 7;

35 La Figura 9 muestra otra realización de las correspondientes secciones desarrollada y longitudinal para la boquilla de co-extrusión de la Figura 7;

La Figura 10 muestra una vista desde arriba de una sección de placa modular que proporciona la capa externa de una boquilla concéntrica;

Las Figuras 11A-11F son vistas en corte transversal parcial de partes de las boquillas concéntricas para ilustrar la forma y posición de los canales con respecto a los componentes de la boquilla; y

40 Las Figuras 12 y 13 ilustran una boquilla concéntrica de multicapa de sección longitudinal y una vista en planta respectivamente, con dos capas de alimentación lateral que se alimentan desde los mismos extrusores.

Descripción detallada de los ejemplos de acuerdo con la invención

45 En los ejemplos descritos a continuación, se muestra que el diámetro de salida del mandril es de 1800 mm. No obstante, las boquillas de co-extrusión de acuerdo con la presente invención pueden tener cualquier diámetro de salida deseado, pero son especialmente apropiadas para diámetros dentro del diámetro de 1300 a 2500 mm. El diseño detallado de todas las partes depende de la aplicación final, así como del tiempo de residencia, presión y otros parámetros reológicos necesarios.

50 En la descripción detallada siguiente, todos los datos mencionados de las boquillas (dimensiones, número de extrusores, número total de capas, número de capas que son de alimentación lateral con entradas múltiples, número de entradas por capa, número de bifurcaciones, número de solapamientos de espirales, número de espirales, número

de puertos radiales, inclinación de los puertos, inclinación de las entradas de alimentación lateral, etc.) son indicativos y únicamente con vistas a los ejemplos.

En la Figura 4, se muestra una sección longitudinal de una primera boquilla de co-extrusión concéntrica, así como una sección anular parcial desarrollada de la capa media. La boquilla de co-extrusión 1 tiene seis mandriles concéntricos 101-106 que definen entre ellos cinco capas 201-205 de extrusión anulares, cuyas salidas 301-305 alimentan una salida anular 110. Los mandriles de boquilla 102, 103 están sobre un soporte en el cuerpo 10 principal de boquilla, parte del cual forma el mandril de boquilla 101, mientras que los mandriles de boquilla 104, 105, 106 están sobre un soporte en el bloque 11 central de boquilla como se describe con más detalle a continuación.

Las capas 201, 202, 204 & 205 tienen configuraciones convencionales de canal de alimentación en las que la masa fundida de cada capa sigue una trayectoria de entrada generalmente horizontal, 401, 402, 404, 405 respectivamente a través del cuerpo 10 principal de boquilla (nótese que debido a la posición de la sección las trayectorias de entrada 402 & 404 no se muestran en la figura 4) hacia el eje central 20 de la boquilla y cada una de las trayectorias se dirige posteriormente en sentido ascendente (como se muestra) a lo largo de los canales de alimentación 501, 502, 504, 505 (adoptando cualesquiera curvas necesarias para evitar la colisión con las trayectorias de flujo de corriente en masa fundida de las otras capas). Al final de los canales de alimentación donde el canal de alimentación alcanza el centro de la boquilla, se separa en un número de canales radiales, 601, 602, 604, 605 respectivamente, típicamente 16 para cada capa, dirigidos del centro a la periferia del cuerpo 10 principal de boquilla. La Figura 4 muestra únicamente uno de estos canales radiales para cada capa.

Las salidas de los canales radiales se distribuyen uniformemente alrededor del cuerpo principal de boquilla en el interior de la circunferencia externa respectiva del mandril respectivo.

Los canales radiales 601 y 602 se extienden hasta el mandril respectivo de la capa correspondiente, donde se separan de forma adicional en dos (no mostrado), y cada fracción separada alimenta un canal 701, 702 de salida helicoidal respectivamente de la capa, de manera que cada canal radial suministra dos salidas helicoidales. Las salidas helicoidales alimentan los respectivos canales anulares 801, 802 que, a su vez, alimentan los canales 901, 902 de salida cónica inclinada que se extienden hasta la salida 110 de boquilla anular como se muestra, donde, durante la operación, todas las capas individuales de la película se juntan en la extrusión anular final. Por otra parte, los canales 604, 605 adoptan una forma ligeramente diferente ya que se extienden hasta un bloque 11 central de boquilla, punto en el que se giran para disponerse generalmente en dirección paralela al eje de boquilla 20 antes de penetrar en el interior de las correspondientes capas de boquilla 204, 205. En otros aspectos, sus trayectorias son similares a la de los canales radiales 601, 602. En el mandril respectivo de la capa correspondiente, se separan de forma adicional en dos (no mostrado) y cada una de las separaciones alimenta un canal 704, 705 de salida helicoidal individual de la capa respectivamente, de forma que cada canal radial suministra a dos salidas helicoidales. En una forma alternativa, los canales 604, 605 se puede separar dentro del bloque 11 central de boquilla, con o sin separaciones adicionales dentro de los mandriles. Las salidas helicoidales alimentan los respectivos canales anulares 804, 805 que, a su vez, alimentan los canales 904, 905 de salida cónica inclinada que se extienden hasta la salida 110 de boquilla anular como se muestra, donde, durante la operación, todas las capas individuales de la película se juntan en la extrusión anular final.

No obstante, la capa 203 se alimenta, de acuerdo con la presente invención, desde un lado, como se indica en la Figura 4, a través de cuatro canales 403 de alimentación de entrada horizontal (únicamente uno de los cuales se muestra en la sección de la Figura 4), extendiéndose directamente desde la circunferencia externa 30 de la boquilla a través del bloque 11 central de boquilla hasta alcanzar la superficie anular externa del mandril 103 correspondiente a la capa media 203 o tercera. Tras alcanzar la superficie del mandril 103, cada canal de alimentación 403 se bifurca tres veces (como se muestra en la sección desarrollada de la Figura 4 en 403.1, 403.2 y 403.3) de forma que, finalmente, cada canal de alimentación 403 alimenta ocho canales 503 de alimentación subsidiaria, cada uno de los cuales a su vez alimenta una salida helicoidal 703 respectiva de la capa 203, siendo de este modo 32 en total para la capa 203. El bloque 11 central de boquilla que se forma como componente anular individual, actúa de interfaz con las superficies anulares inferiores de los mandriles 104, 105, 106, como soporte de los mismos y también con la superficie de circunferencia externa del mandril 103, y proporciona una ruta para los mandriles de alimentación 403 que evita la necesidad de sellado complejo y/o registro entre los mandriles 104, 105, 106 por donde tienen que pasar los canales de alimentación directamente a través de cada uno de esas capas de mandril. De este modo, el bloque 11 central de boquilla acorta eficazmente los mandriles de boquilla 104-106.

La distribución bifurcada de uno de los cuatro canales de alimentación 403 viene indicada en la sección anular parcial desarrollada de la Figura 4. En la Tabla 2 siguiente, se ha calculado la longitud entre las entradas de la capa media hasta la boquilla y la entrada 403.3 de la última bifurcación antes de la entrada de las salidas helicoidales correspondientes. Para la capa tercera o media es de 940 mm. Este ejemplo se puede comparar con la boquilla de la técnica anterior de la Figura 1, donde la longitud de la trayectoria de flujo de la misma capa media del mismo diámetro se calcula que tiene un valor de 2803 mm. Como se puede apreciar, con la longitud de la trayectoria de alimentación de la capa central de la alimentación de boquilla de acuerdo con la técnica anterior siendo 2803 mm como viene indicado en la Tabla 1, aunque la longitud de la misma trayectoria de acuerdo con la presente invención sea de 940 mm (como viene indicado en la Tabla 2 siguiente), existe una reducción de un 66,4 % de la longitud total. Dado que la longitud de la trayectoria tiene un impacto importante en el tiempo de residencia y la retro presión, de manera que la

reducción también hace disminuir el tiempo de residencia y la retro presión, permitiendo de este modo el uso de materiales termosensibles en las boquillas (especialmente las más grandes).

Además, una menor disminución de presión en la sección de distribución de la trayectoria de flujo permite más presión disponible para consumo (total o parcial) en los canales 701-705 de salida helicoidal. Esto mejora la uniformidad de espesor. Si el margen de presión se consume solo parcialmente en las salidas helicoidales o si no se consume en su totalidad, el resultado es una menor retro presión en la entrada de la boquilla, lo cual también resulta ventajoso, ya que una menor presión tiene como resultado una reducción de la temperatura de fusión.

Tabla 1

Cálculo de la longitud de capa de una boquilla de co-extrusión de alimentación central de 5 capas de la técnica anterior		
Capa	Diámetro	Longitud total
A (interna)	1480	2772
B	1640	2776
C (media)	1800	2803
D	1960	2834
E (externa)	2120	2893

La Figura 5 muestra una vista desde arriba del extrusor de boquilla concéntrico de la Figura 4 para una línea de película soplada de cinco capas. En la presente realización, la capa media 203 de la boquilla 1 de extrusión en línea de cinco capas tiene alimentación lateral a partir de cuatro extrusores 2 pequeños, al tiempo que el resto de capas 201, 202, 204, 205 tienen cada una de ellas alimentación central por parte de un extrusor 3 grande individual.

Aunque en las Figuras 4 y 5 se muestran cuatro extrusores, cada uno de ellos correspondiente a cada canal de entrada 403, se podría usar otro número de extrusores con el fin de alimentar la capa tercera o central 203 del extrusor. Por ejemplo, se pueden usar dos o tres extrusores con un número correspondiente de canales 403 de alimentación de entrada.

Además, cualquier capa podría tener suministro con alimentación lateral con cualquier número de extrusores, mientras que también más de una capa (dos, tres, etc.) podría disponer de alimentación lateral de forma simultánea de acuerdo con la presente invención. Además, la boquilla de extrusión puede tener cualquier número de capas igual o mayor que dos y cualquier diámetro, especialmente por encima de 1300 mm.

En otras realizaciones, un extrusor puede alimentar más de una de las citadas capas a partir de cada capa de la boquilla.

En una realización adicional de acuerdo con la presente invención mostrada en la Figura 6, la capa externa 205 tiene alimentación lateral a través del canal de alimentación 405' que pasa a través del mandril 106. En este caso, en referencia a la Tabla 2 siguiente, la longitud de trayectoria de flujo es de 874 mm. La longitud de la trayectoria de flujo para la misma capa de boquilla de acuerdo con la técnica anterior es de 2893 mm como se muestra en la Tabla 1 anterior, proporcionando por tanto una reducción de un 69,7 % de longitud, con respecto al presente ejemplo de la invención.

Tabla 2

Cálculos de longitud de capa para una boquilla de co-extrusión de 5 capas del ejemplo		
Capa	Diámetro	Longitud total
C (media)	1800	940
E (externa)	2120	874

En la Figura 7, se muestra otra realización de acuerdo con la presente invención. En este caso, se muestra una vista desde arriba de una boquilla de siete capas. En estas boquillas, las capas 201, 202, 203, 205, 206, 207 tienen cada una de ellas alimentación central por medio del extrusor 3 respectivo. La capa 204 tiene alimentación lateral por medio

de cuatro extrusores 2 pequeños.

La Figura 8 muestra una primera realización de las secciones desarrollada y longitudinal de la boquilla de 1800 mm de la Figura 7. La alimentación en masa fundida de la capa 204 se implementa con cuatro entradas 404 de acuerdo con la presente invención, con los canales de entrada 404, como el canal de entrada 403 de la Figura 4, pasando a través de un bloque 11 central de boquilla hasta la capa 204. La longitud calculada es de 1020 mm como se muestra con referencia a la Tabla 3 siguiente. Comparando esto con la misma capa del diseño de boquilla correspondiente de la técnica anterior, se puede apreciar que para un diseño de boquilla implementado de acuerdo con la técnica anterior, la longitud correspondiente es de 2968 mm, como se muestra en la Tabla 5 siguiente. Por tanto, de acuerdo con la presente invención, se tiene una reducción de longitud de un 65,6 %.

Tabla 3

Cálculos de longitud de capa para una boquilla de co-extrusión de 7 capas de los ejemplos		
Capa	Diámetro	Longitud total
D (media)	1800	1020
G (externa)	2280	922

La Figura 9 muestra otra realización de las secciones desarrollada y longitudinal de la boquilla de 1800 mm de la Figura 7. La alimentación en masa fundida hasta la capa 204 se implementa con cuatro entradas 404 de acuerdo con la presente invención que penetran en la boquilla directamente a través del cuerpo 10 principal de boquilla y posteriormente giran para adoptar una dirección paralela al eje de la boquilla 20 antes de penetrar en el mandril. Para permitir el maquinizado de la parte paralela 404', se perfora desde la superficie inferior 12 del cuerpo 10 principal de boquilla y posteriormente se cierra la parte inferior 404" por medio de un tapón. La longitud calculada es de 1320 mm como se muestra con referencia a la Tabla 4 siguiente. Comparando esto con la misma capa del diseño de boquilla correspondiente de la técnica anterior, se puede apreciar que para un diseño de boquilla implementado de acuerdo con la técnica anterior la longitud correspondiente es de 2968 mm, como se muestra en la Tabla 5 siguiente. Por tanto, de acuerdo con la presente invención, se tiene una reducción de longitud de un 55,5 %. En una realización adicional (no mostrada) la parte radial de la entrada de canal 404 se puede extender a través de una tubería hasta la parte inferior de la parte de canal 404" en lugar de a través del cuerpo 10 principal de boquilla.

Tabla 4

Cálculos de longitud de capa para una boquilla de co-extrusión de 7 capas de los ejemplos		
Capa	Diámetro	Longitud total
D (media)	1800	1320
G (externa)	2280	922

Para un diseño correspondiente de boquilla concéntrica de alimentación central de siete capas de la técnica anterior de la Figura 3 (de diámetro de boquilla de 1800 mm), las longitudes de cada una de las trayectorias de flujo en masa fundida se muestran en la Tabla 5 siguiente.

Tabla 5

Cálculo de la longitud de capa de un diseño de boquilla de co-extrusión de alimentación central de 7 capas de la técnica anterior		
Capa	Diámetro	Longitud total
A (interna)	1320	2999
B	1480	2902

C	1640	2936
D (media)	1800	2968
E	1960	3023
F	2120	3119
G (externa)	2280	3087

Comparando las Tablas 3 y 4 con la Tabla 5, los inventores concluyen que para la capa externa G los inventores tienen una reducción significativa de longitud en 2165 mm o un 70,1 %.

La alimentación a las otras capas de la boquilla mostradas en las figuras 7, 8 y 9 también se puede implementar de forma similar si se desea.

Los cálculos respecto a una boquilla conocida de mandril concéntrico de cinco capas de diámetro de 450 mm (mostrada en la Figura 2) con alimentación lateral procedente de una entrada individual y canales de alimentación bifurcados también han mostrado que la longitud de trayectoria de flujo para la capa central es de 1141 mm. Esto se compara con la boquilla de 1800 mm de la Figura 4 que muestra una longitud de trayectoria de flujo de 940 mm. De este modo, incluso una boquilla concéntrica de la técnica anterior de diámetro mucho más pequeño tiene trayectorias de flujo más largas que una boquilla de co-extrusión de la invención.

En todas las realizaciones, el canal bifurcado se puede disponer sobre una parte o la totalidad de su longitud, con una o más orientaciones vertical, horizontal o cónica, dependiendo de la construcción y posición como se ilustra, a modo de ejemplo, en las Figuras 11A a 11F. Además, se puede colocar un canal bifurcado BC concreto bien completamente dentro del cuerpo de uno de los mandriles de boquilla M, en la superficie de un mandril particular M (véase por ejemplo las Figuras 11B, 11C y 11F), o bien parcialmente dentro de cada uno de los dos mandriles adyacentes M de la boquilla que pueden tener una orientación vertical, horizontal o cónica (véase por ejemplo las Figuras 11A, 11D y 11E). Además, se pueden implementar las combinaciones de la ubicación anterior del canal, por ejemplo, el canal bifurcado podría estar colocado parcialmente dentro del cuerpo de uno de los mandriles de boquilla sobre una parte de su longitud y parcialmente dentro de cada uno de los dos mandriles adyacentes sobre una parte diferente de su longitud. Cualquier combinación resulta posible dependiendo de los requisitos. De igual forma, el canal bifurcado puede ser con forma de corte transversal diferente, como se muestra en las Figuras 11A a 11F. La forma de corte transversal de los canales de alimentación puede ser circular, oval o cualquier otra que se pueda someter a maquinizado y pueda variar en cuanto a su longitud.

Es posible tener una o más secciones de boquilla de placa modular en la(s) capa(s) externa(s) de una boquilla concéntrica de acuerdo con la invención. En la Figura 10 se muestra dicho diseño, con una placa modular 6 de 1800 mm. En la presente realización, se proporcionan cuatro entradas 403 que se bifurcan de forma similar a los ejemplos anteriores y, en este caso, la longitud de trayectoria de flujo hasta el final de los 32 canales 703 de salida helicoidal es de 1056 mm. De nuevo, es posible una reducción de la longitud de trayectoria de flujo y similar a la lograda en los ejemplos anteriores.

Debe apreciarse que todas las longitudes mencionadas en los ejemplos anteriores y las tablas son indicativas y pueden variar de acuerdo con el diseño de detalle. No obstante, en todos los casos las longitudes de la boquilla implementada de acuerdo con la presente invención son muchos más cortas, en comparación con una boquilla de la técnica anterior de tamaño y número de capas comparable.

En una realización adicional mostrada en la Figura 12, se pueden disponer uno más de los extrusores 2 para suministrar la masa fundida a más de una capa. Por ejemplo, esto se puede lograr separando el canal de salida 21 de un extrusor 2 en dos canales de salida 213, 215, cada uno de los cuales conecta y suministra a una capa de boquilla 207, 204 diferente. En este caso, es posible (pero no necesario) usar bombas de fusión 22 para el control exacto del flujo en cada entrada. La Figura 13 ilustra la configuración como vista en planta para una compresión adicional.

Además, también es posible la disposición de una única entrada, por ejemplo 405', que suministre a más de una capa de la boquilla, por ejemplo 204 y 205.

Además, también es posible que la salida del canal de alimentación bifurcado, por ejemplo 403.1, 403.2 o 403.3, esté dispuesta para suministrar a los canales helicoidales de más de una capa.

Aunque las figuras de los diversos ejemplos de la invención muestran que las bifurcaciones de los canales de entrada se extienden principalmente en los planos normales con respecto al eje 20 de las boquillas, es posible que la bifurcación se ramifique para extenderse al menos parcialmente en la dirección axial de la boquilla, es decir, para que

adopten una dirección sustancialmente paralela con respecto al eje 20 o una dirección formando cierto ángulo con respecto al mismo.

La Tabla 6 siguiente ilustra una comparación de las presiones y tiempos de residencia entre una boquilla de la técnica anterior y una de tamaño similar en la cual la capa media está implementada de acuerdo con la presente invención.

- 5 Específicamente, las presiones y tiempos de residencia se han calculado para la capa media de un diseño de boquilla de co-extrusión de alimentación central concéntrica de 7 capas de la técnica anterior con un diámetro de 1800 mm. Estas presiones y tiempos de residencia se han calculado para tres materiales diferentes de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), poliamida (PA) y alcohol etilen vinílico (EVOH). Además, se han considerado dos niveles de tasa de cizalladura, $10-13 \text{ s}^{-1}$ y 15 s^{-1} . Se ha repetido el mismo cálculo para una boquilla de 7 capas de 1800 mm de
- 10 diámetro en la que se ha implementado la capa media para que tenga alimentación lateral a partir de cuatro entradas de acuerdo con las realizaciones presentadas en las Figuras 8 y 9. Como indica la tabla, se puede lograr una mejora de un 50 a un 60 % en la capa de alimentación lateral tanto para presión como para tiempo de residencia en comparación con la boquilla de alimentación central de la técnica anterior.

Tabla 6

EJEMPLO COMPARACIÓN QUE INDICA LA DISMINUCIÓN DE PRESIÓN Y LA MEJORA DEL TIEMPO DE RESIDENCIA									
DIMENSIONES DE BOQUILLA Y PORCENTAJES DE CAPA USADOS EN EL EJEMPLO									
Diámetro c (mm):	1800								
Número de capas	7								
Rendimiento (Kg/h):	1800								
Espesor total de película (µm):	180								
Ubicación de las capas de la boquilla	interna			media					externa
Número de capas de la boquilla	1	2	3	4	5	6	7		
Código de capas de la boquilla	A	B	C	D	E	F	G		
Porcentaje de capa - ejemplo	18,33 %	15,00 %	15,00 %	3,33 %	15,00 %	15,00 %	18,33 %		
Rendimiento de la capa media (Kg/h):				60					
Espesor de capa media (µm)				6					

A continuación, una simulación (basada en el modelo de Carreau) de la realización mostrada en la Figura 8

Datos para la capa media		Capa media con alimentación central (técnica anterior)				Capa media con alimentación lateral con 4 entradas				C respecto a la técnica anterior)	
Material	de fusión (°C)	Longitud total (mm)	total de presión (bar)	Tiempo de residencia (s)	Tasa de (1/s)	Longitud total (mm)	total de presión (bar)	Tiempo de residencia (s)	Tasa de (1/s)	de presión (%)	Tiempo de residencia (%)
LLDPE	220	2968	283	124	13	1020	112	49	13	60,4	60,
		2968	327	113	15	1020	130	45	15	60,2	60,
PA	230	2968	138	150	10	1020	55	60	10	60,1	60,
		2968	227	115	15	1020	90	46	15	60,4	60,
EVOH	210	2968	290	156	10	1020	115	62	10	60,3	60,
		2968	447	120	15	1020	178	48	15	60,2	60,

A continuación, una simulación (basada en el modelo de Carreau) de la realización mostrada en la Figura 9

Datos para la capa media		Capa media con alimentación central (técnica anterior)				Capa media con alimentación lateral con 4 entradas				Comparación anterior)		
Material	de fusión (°C)	Longitud total (mm)	total de presión (bar)	Tiempo de residencia (s)	Tasa de (1/s)	Longitud total (mm)	total de presión (bar)	Tiempo de residencia (s)	Tasa de (1/s)	de presión (%)	Tiempo de residencia (%)	
LLDPE	220	2968	283	124	13	1320	140	62	13	50,5	50,	
		2968	327	113	15	1320	162	56	15	50,5	50,	
		2968	138	150	10	1320	68	74	10	50,7	50,	
PA	230	2968	227	115	15	1320	112	57	15	50,7	50,	
		2968	290	156	10	1320	143	77	10	50,7	50,	
EVOH	210	2968	447	120	15	1320	221	59	15	50,6	50,	

Carreau es un modelo reológico bien conocido que se usa para simular el comportamiento reológico de plásticos fundidos. El "porcentaje de capa" mostrado en la primera parte de la tabla para cada capa es el porcentaje de material en peso (presumiblemente).

- 5 Simulaciones adicionales han mostrado que es posible operar con EVOH en la capa media de una boquilla de 1800 mm configurada con cuatro (4) extrusores que alimentan la boquilla desde un lado como se propone por medio de la presente invención, y lograr un rendimiento por debajo de 33 kg/h con condiciones de proceso (tensiones de cizalladura, tasa de cizalladura, tiempo de residencia, etc.) de acuerdo con las recomendaciones del proveedor de material.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una boquilla (1) de co-extrusión concéntrica que tiene una salida (110) de extrusión anular y una pluralidad de mandriles (101-106) de boquilla cónica o anular concéntrica que definen entre ellos una pluralidad de capas (201-205) de extrusión anulares que comprenden salidas respectivas (301-305) para alimentar la salida (110) de extrusión anular, comprendiendo cada capa un par de mandriles adyacentes (101-106) de boquilla cónica o anular que definen entre ellos una trayectoria de flujo para material termoplástico fundido a partir de una entrada a una salida (110) de extrusión anular a través de la cual se forma una extrusión tubular de termoplásticos durante el uso, extrusión que a través de las respectivas salidas (301-305) forma un producto de multicapa, caracterizada porque:
- la salida (110) de extrusión anular tiene un diámetro igual o mayor que 1300 mm; y
- al menos una capa (201-205) de extrusión anular de los mandriles (101-106) de boquilla anular o cónica tiene una pluralidad de entradas de material fundido dispuestas separadas alrededor de la circunferencia externa (30) de la boquilla de co-extrusión, estando cada entrada de material fundido conectada a un canal de alimentación (403) que tiene bifurcaciones plurales (403.1-403.3) que proporcionan 2ⁿ canales (503) subsidiarios de alimentación de salida donde n es el número de bifurcaciones, estando cada canal subsidiario de alimentación de salida conectado a un canal (703) de salida helicoidal correspondiente para proporcionar una trayectoria de flujo continua a lo largo del canal (503) subsidiario de alimentación de salida y el correspondiente canal (703) de salida helicoidal.
- 2.- Una boquilla de co-extrusión concéntrica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las entradas (404, 404') de material fundido dispuestas alrededor de la circunferencia externa de la boquilla de co-extrusión están conectadas con los canales de alimentación correspondientes por medio de trayectorias de entrada respectivas que pasan a través de un cuerpo (10) principal de la boquilla separado de al menos algunos de los mandriles (101-108).
- 3.- Una boquilla de co-extrusión concéntrica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las entradas (404) de material fundido dispuestas alrededor de la circunferencia externa de la boquilla de co-extrusión están conectadas con los correspondientes canales de alimentación por medio de trayectorias de entrada respectivas a través de un bloque (11) central de boquilla separado de los mandriles (101-108) y de un cuerpo (10) principal de boquilla.
- 4.- Una boquilla de co-extrusión concéntrica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene dichas capas plurales (204, 207) que presentan cada una de ellas una pluralidad de entradas (404, 407') de material fundido dispuestas alrededor de la circunferencia externa de la boquilla de co-extrusión, estando cada entrada conectada a un canal de alimentación que tiene bifurcaciones plurales.
- 5.- Una boquilla de co-extrusión concéntrica de acuerdo con la reivindicación 4, en la que cada una de dichas capas (204, 207) que tiene una pluralidad de entradas (404, 407') de material fundido tiene el mismo número de entradas o en la que una o más de dichas capas (204, 207) tiene un número diferente de entradas (404, 407') a partir de una o más de las otras de las citadas capas (204, 207).
- 6.- Una boquilla (1) de co-extrusión concéntrica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que los mandriles anulares (101-106) son cilíndricos o cónicos.
- 7.- Una boquilla (1) de co-extrusión concéntrica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en la que el número de bifurcaciones (403.1, 403.2, 403.3) en cada una de las capas (203) que tienen una pluralidad de entradas de material fundido es el mismo en cada una de dichas capas.
- 8.- Una boquilla (1) de co-extrusión concéntrica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en la que el número de bifurcaciones (403.1, 403.2, 403.3) en una o más de las citadas capas (203) que tienen una pluralidad de entradas de material fundido es diferente del número de bifurcaciones en una o más de las otras citadas capas.
- 9.- Una boquilla (1) de co-extrusión concéntrica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que cada citada capa (203) que tiene una pluralidad de entradas de material fundido tiene canales (403.1, 403.2, 403.3) de alimentación bifurcados dispuestos sobre una parte o la totalidad de su longitud en una o más orientaciones vertical, horizontal o cónica.
- 10.- Una boquilla (1) de co-extrusión concéntrica de acuerdo con la reivindicación 9, en la que la orientación de los canales (403.1, 403.2, 403.3) de alimentación bifurcados en todas las citadas capas es la misma, o en la que una o más de las citadas capas (203) tiene una orientación diferente de los canales de alimentación bifurcados a partir de una o más de las otras citadas capas.
- 11.- Una boquilla de co-extrusión concéntrica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además incluye una capa adicional que comprende una placa modular (6) que tiene una pluralidad de entradas (403) para el suministro de polímero fundido y dispuestas para proporcionar la capa externa de película sometida a extrusión.
- 12.- Una boquilla de co-extrusión concéntrica (1) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además incluye una pluralidad de capas adicionales que comprenden cada una de ellas una placa modular (6), presentando cada placa una pluralidad de entradas (403) para el suministro de polímero fundido, estando dispuestas

dichas placas para proporcionar las capas externas de la película sometida a extrusión.

- 5 13.- Un sistema de boquilla de co-extrusión concéntrica que tiene una boquilla de co-extrusión concéntrica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y una pluralidad de extrusores (2) de material termoplástico que suministran material fundido a cada citada capa (204, 207), preferentemente en el que cada extrusor (2) suministra a una o más entradas de una o más capas de la boquilla.
- 14.- Un sistema de boquilla de co-extrusión concéntrica de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la totalidad o parte de dichos extrusores (2) están conectados a las entradas de la boquilla por medio de bombas de fusión (22).
- 10 15.- Un método de extrusión de una película termoplástica de multicapa que usa una boquilla (1) de co-extrusión concéntrica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, preferentemente en el que el material sometido a extrusión a través de al menos una capa (203) comprende un copolímero de poliamida o alcohol etilen vinílico (EVOH) o PVDC o un fluoropolímero o un poliuretano termoplástico (TPU) o polibuteno-1 (PB-1).

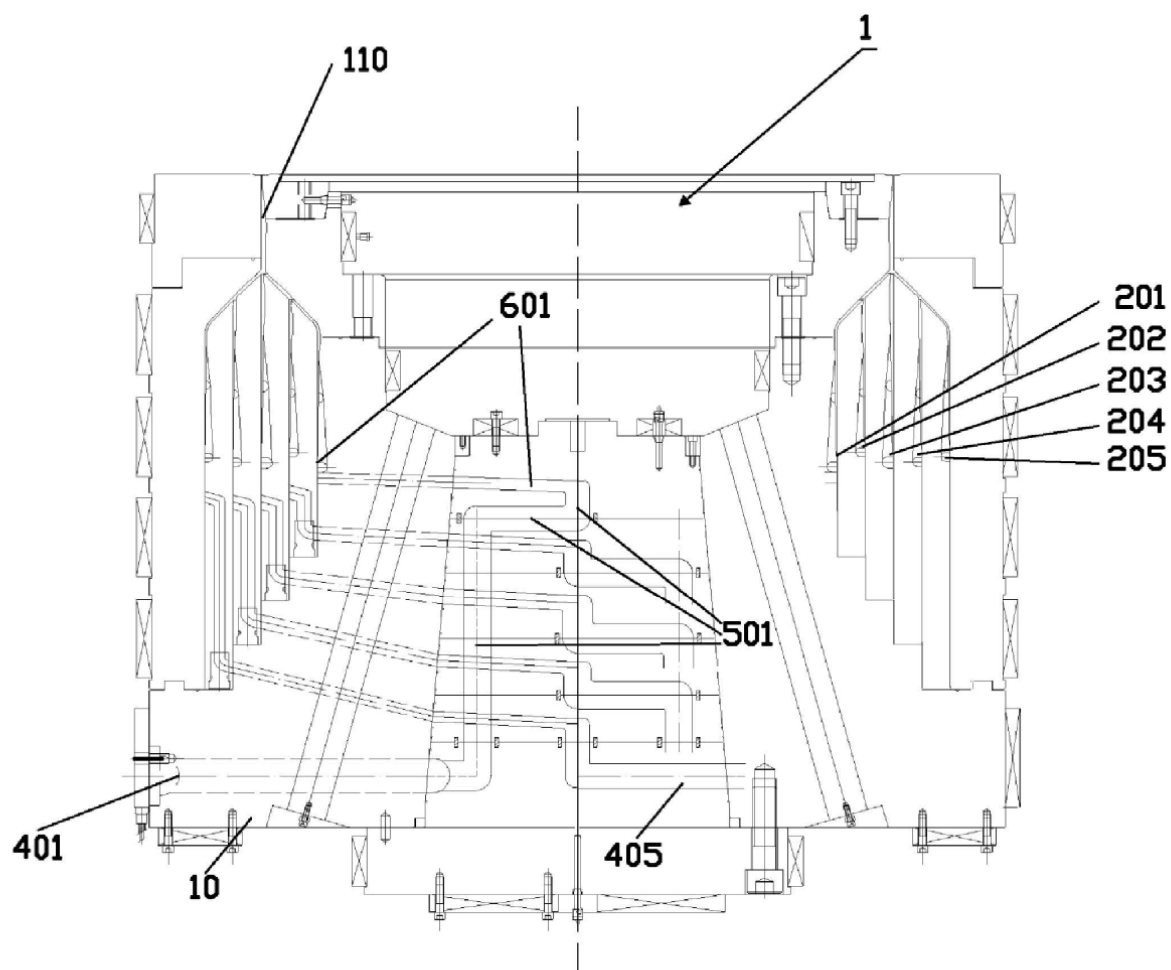


Fig.1 (TÉCNICA ANTERIOR)

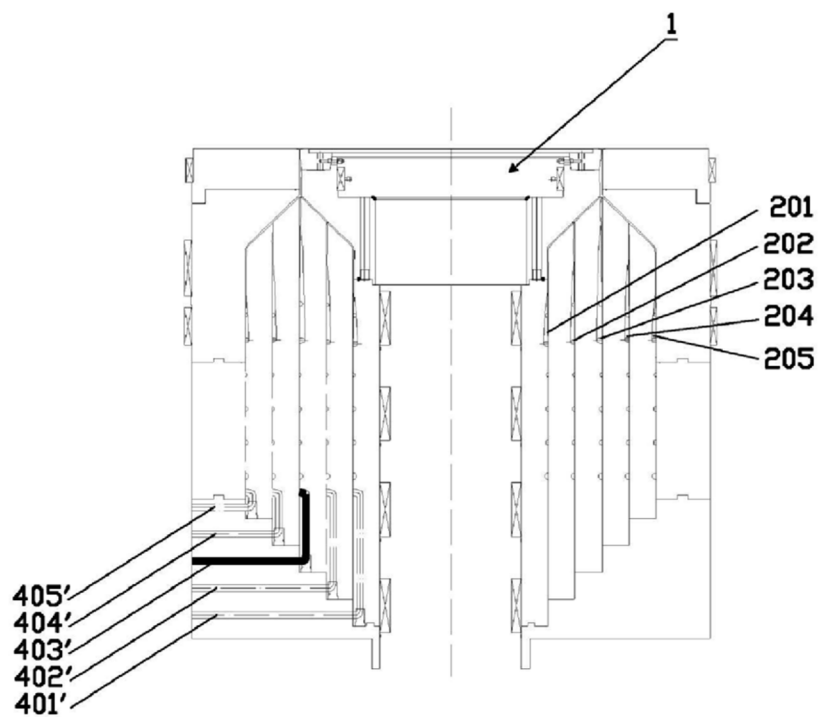


Fig.2(TÉCNICA ANTERIOR)

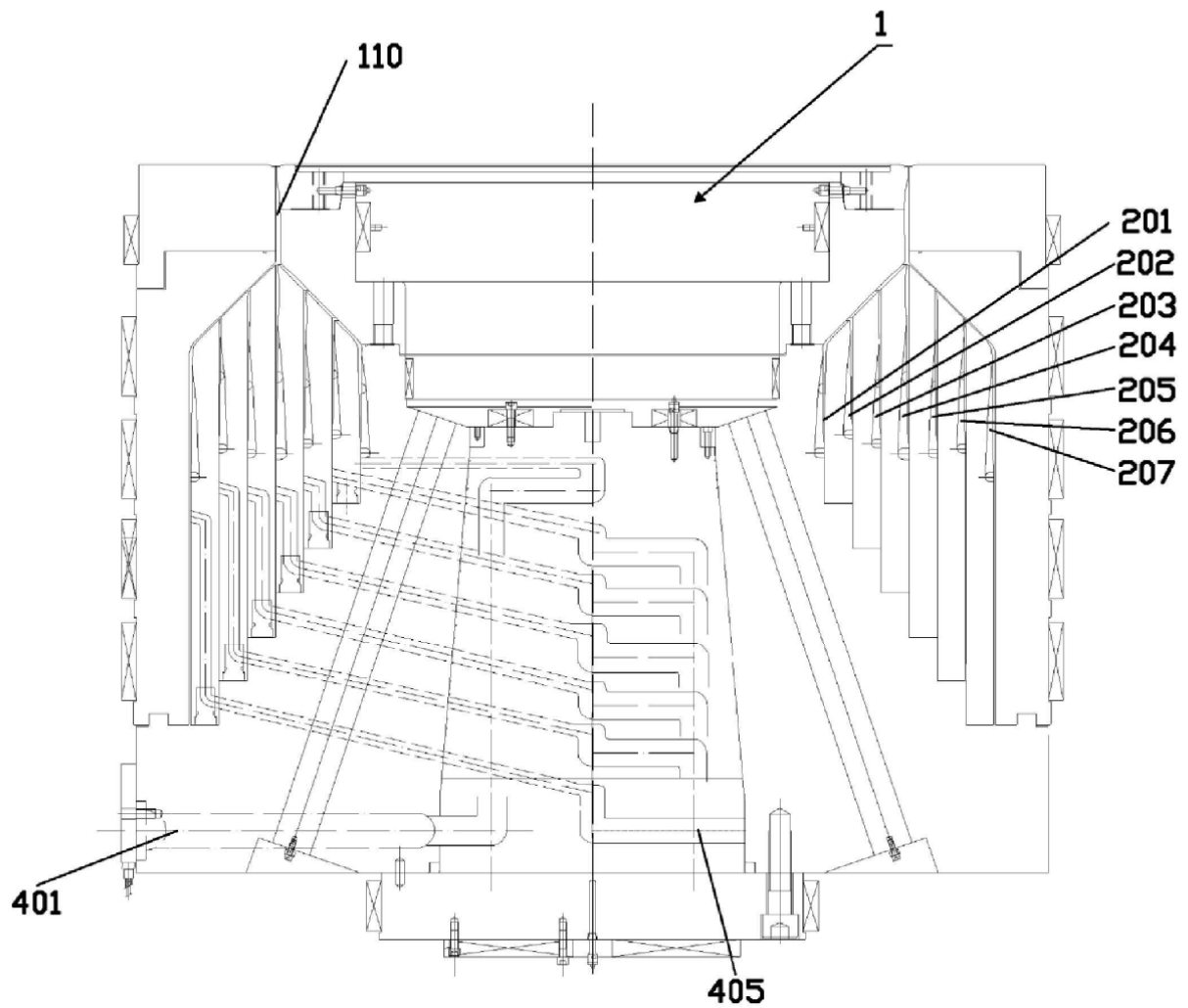


Fig.3(TÉCNICA ANTERIOR)

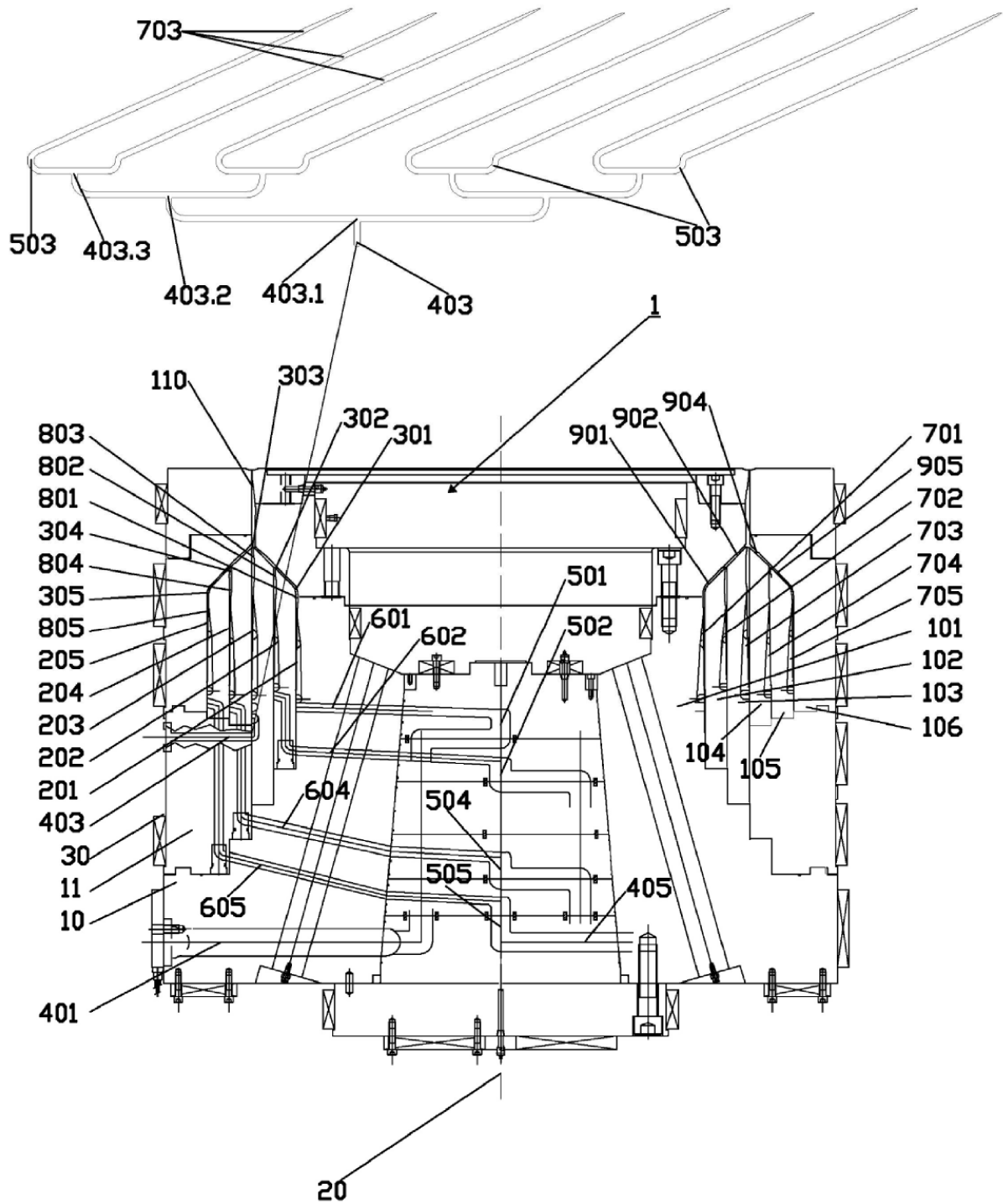


Fig.4

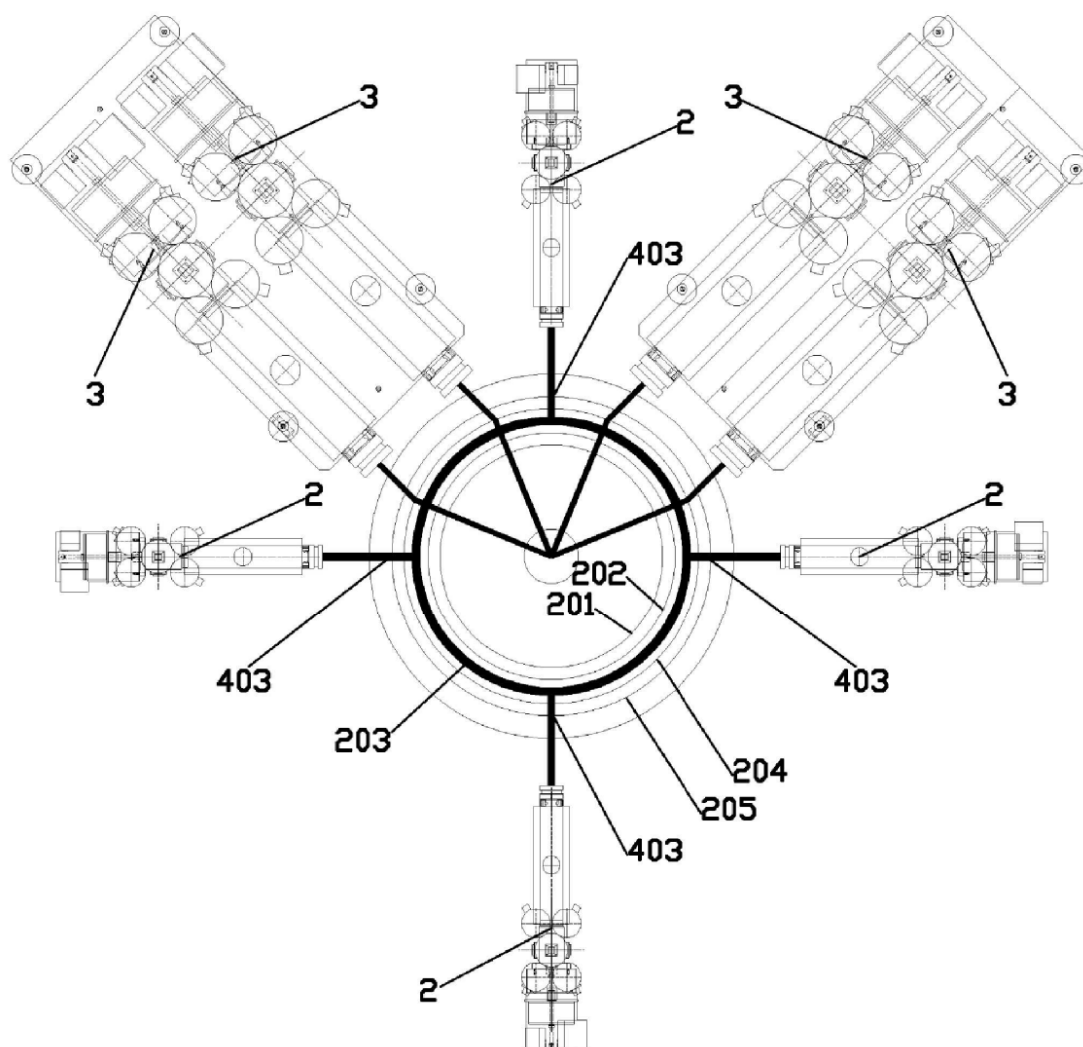


Fig.5

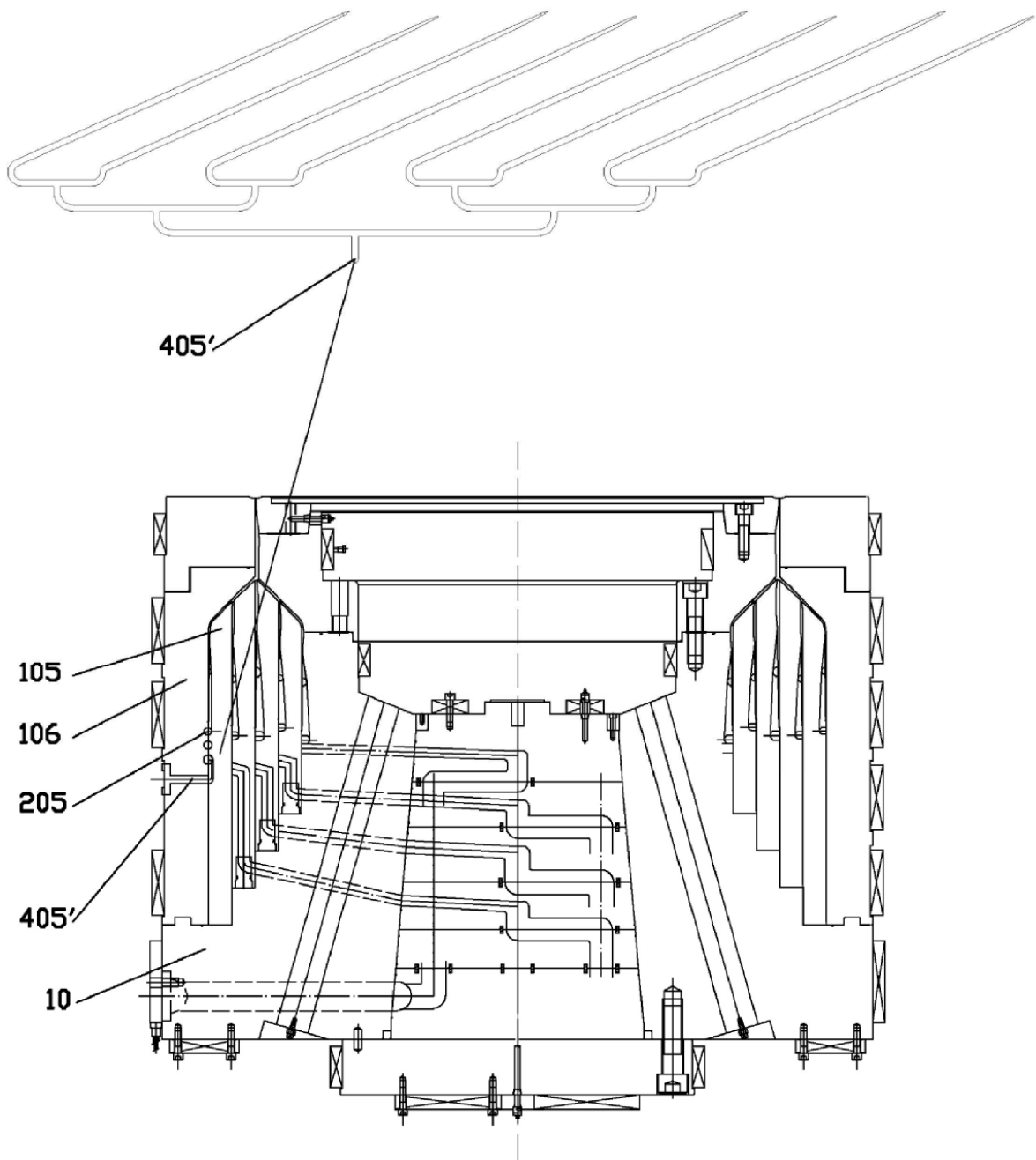


Fig.6

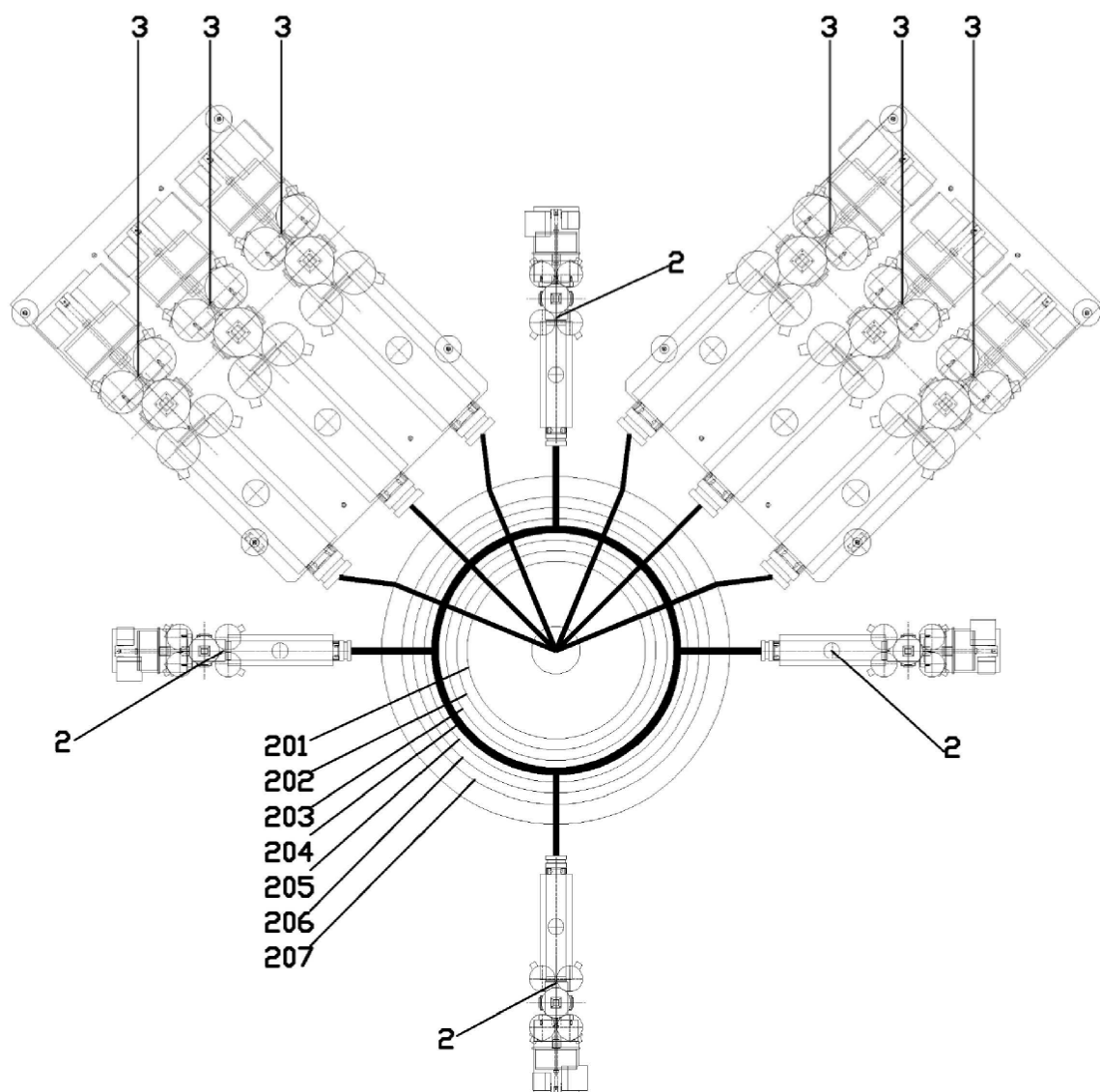


Fig.7

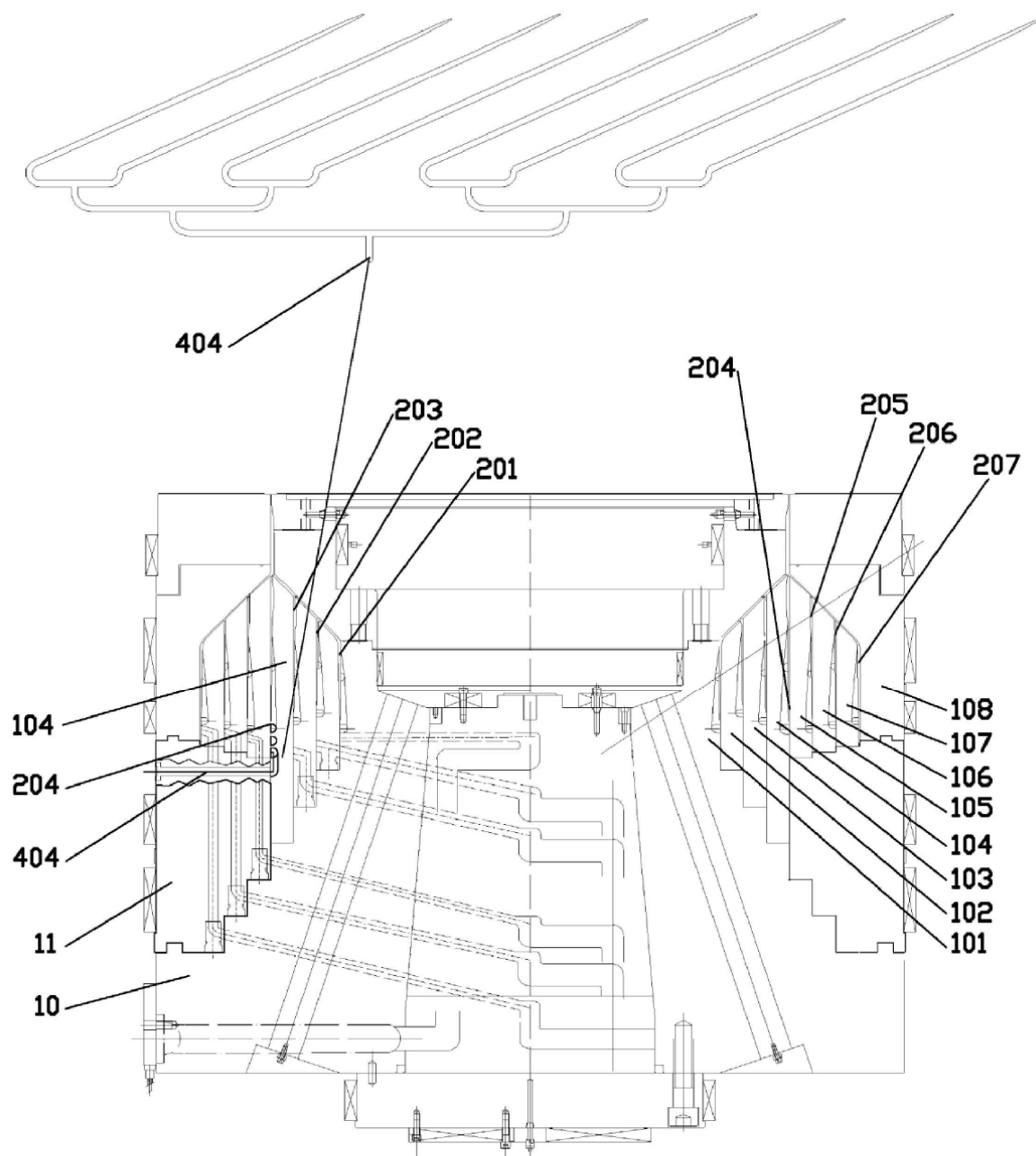


Fig.8

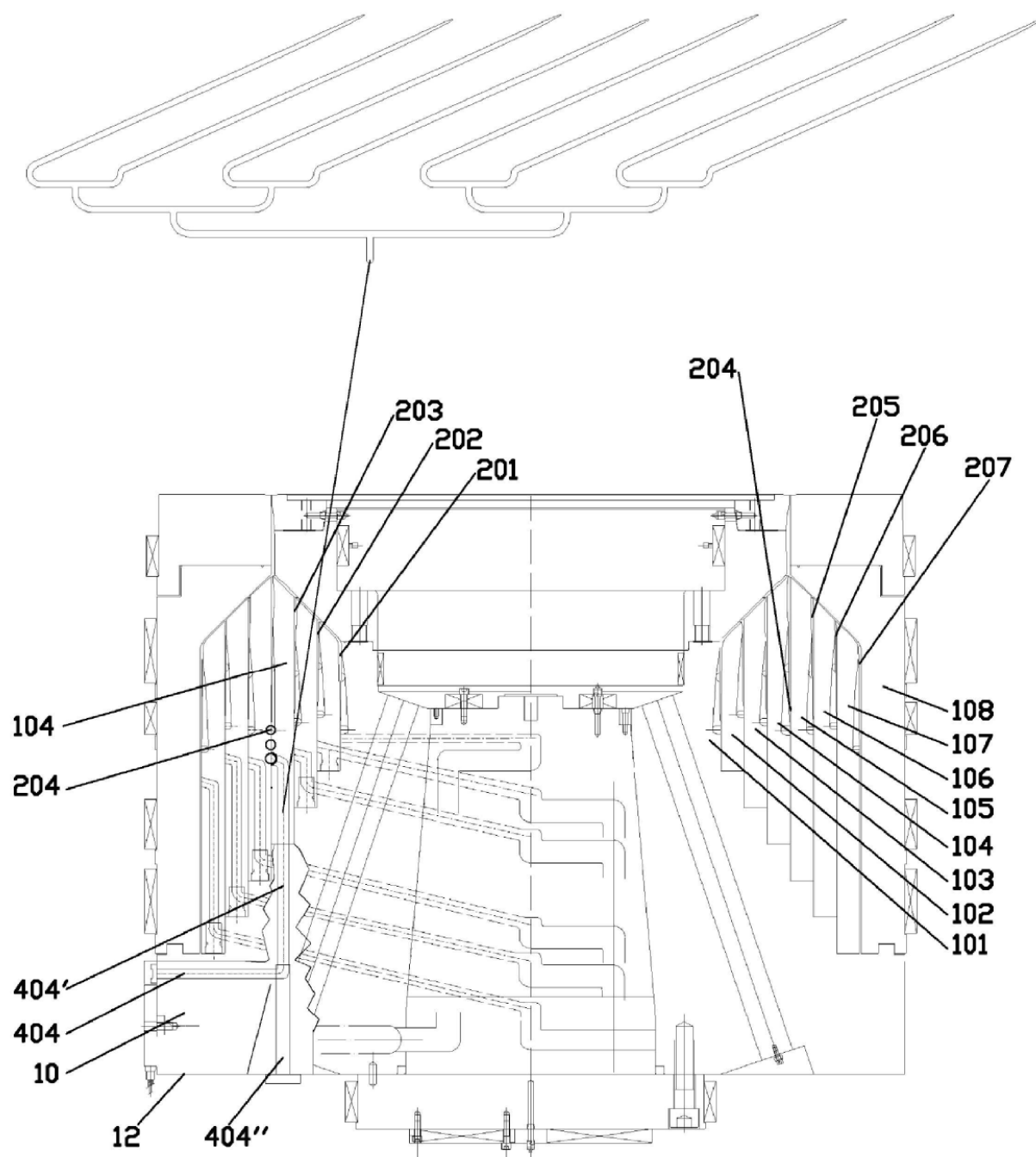


Fig.9

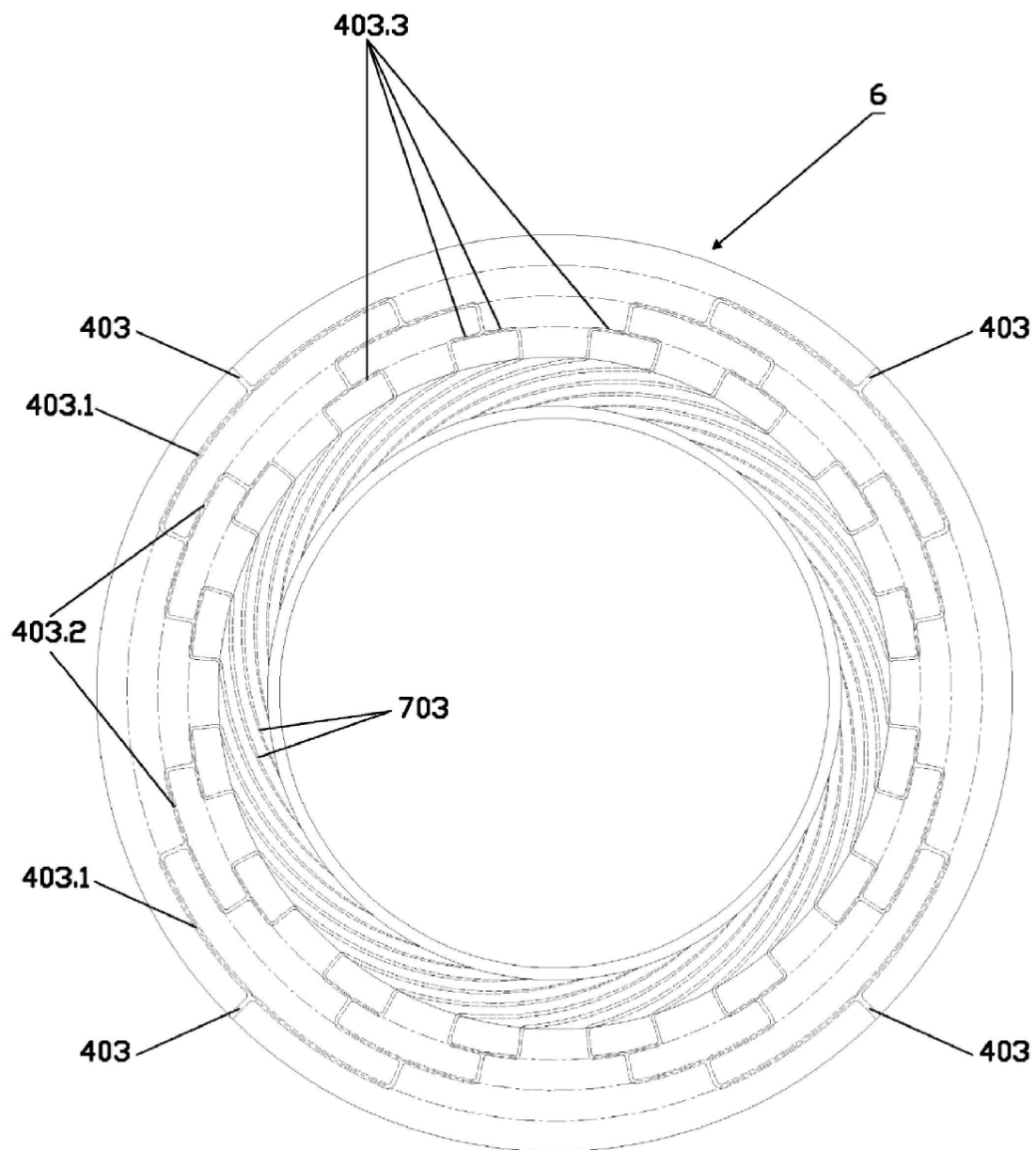


Fig.10

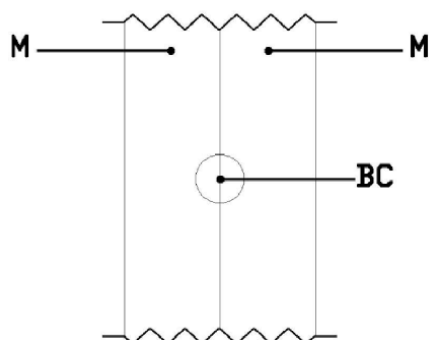


Fig. 11A

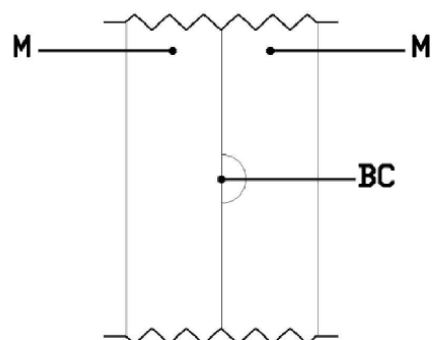


Fig. 11B

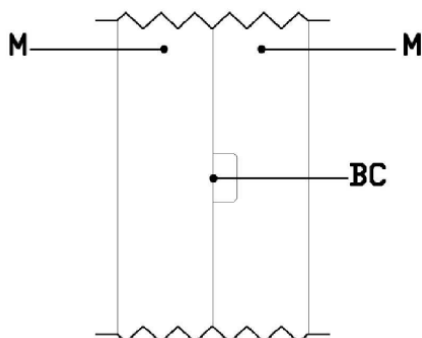


Fig. 11C

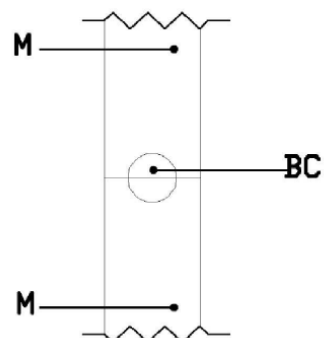


Fig. 11D

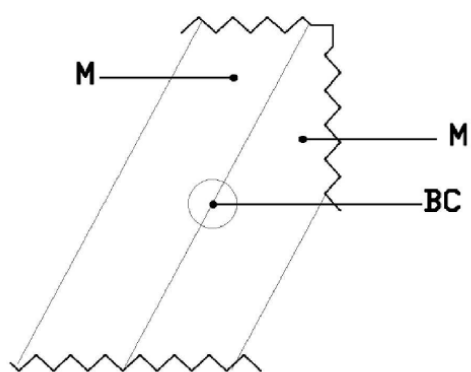


Fig. 11E

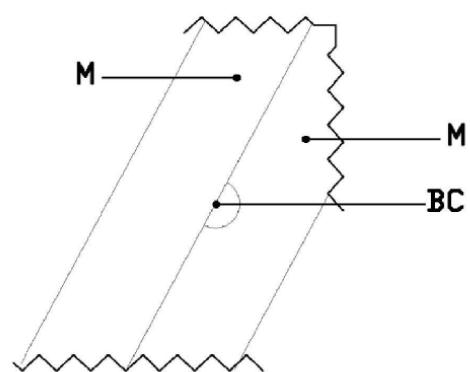


Fig. 11F

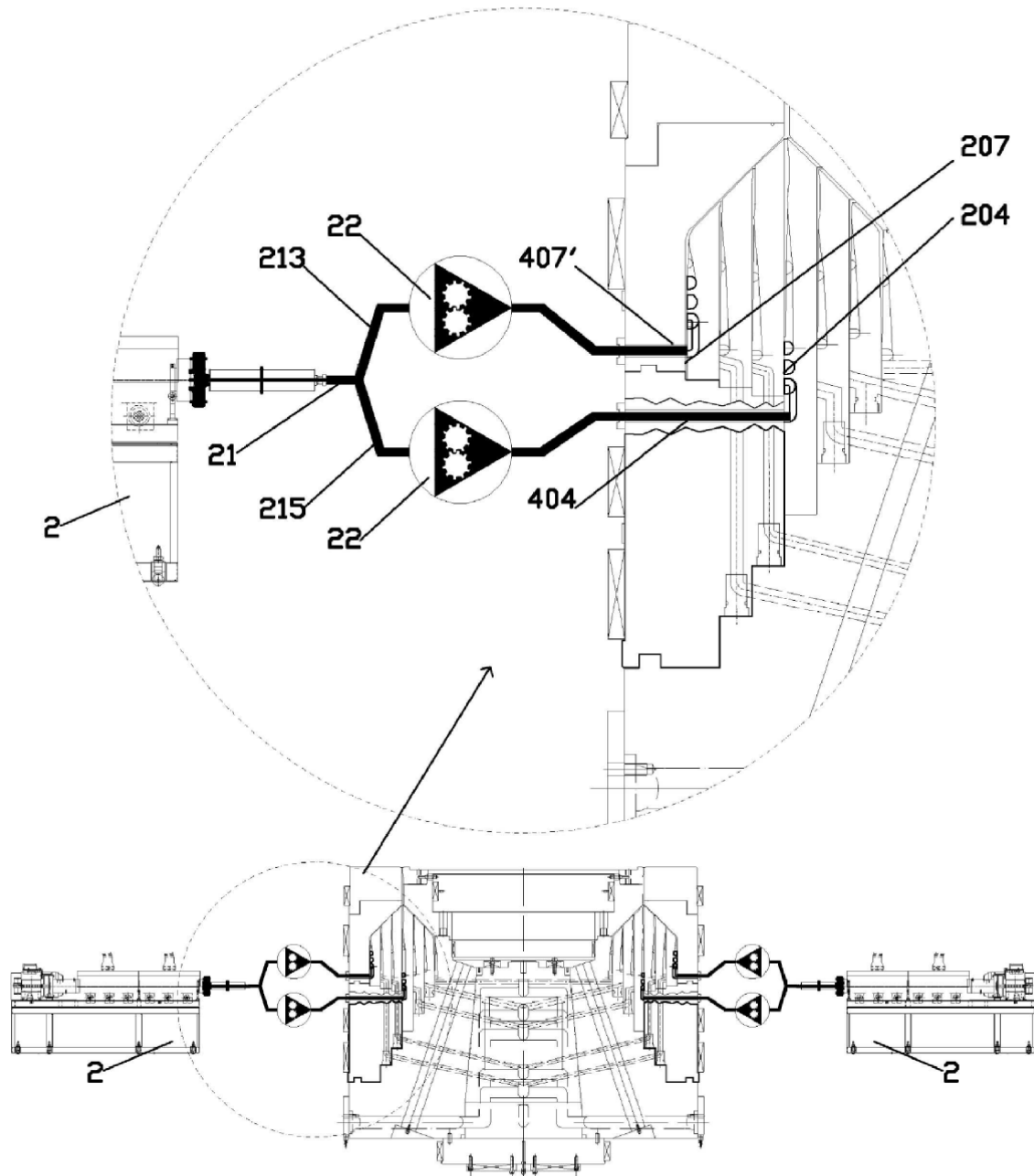


Fig.12

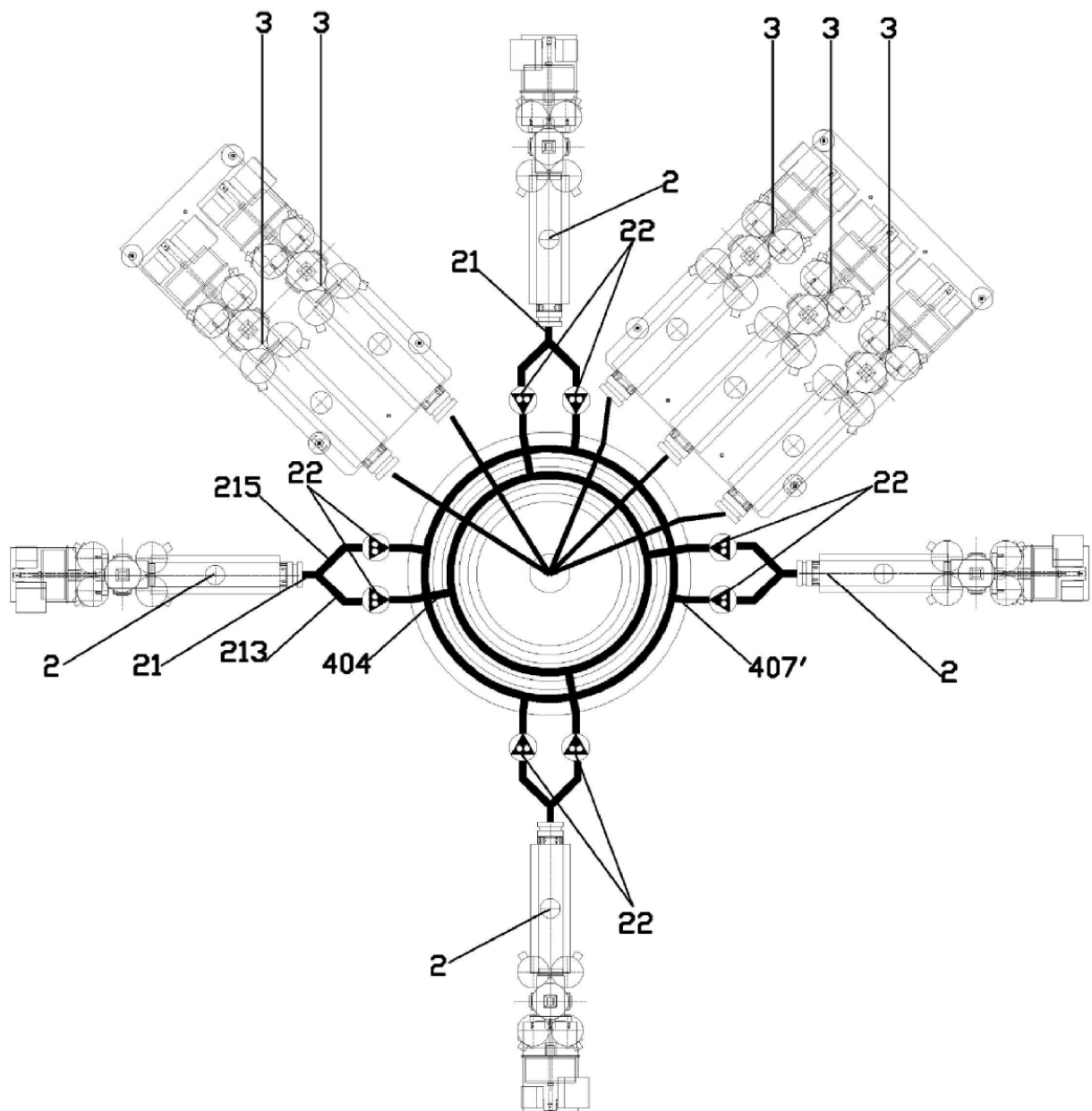


Fig.13