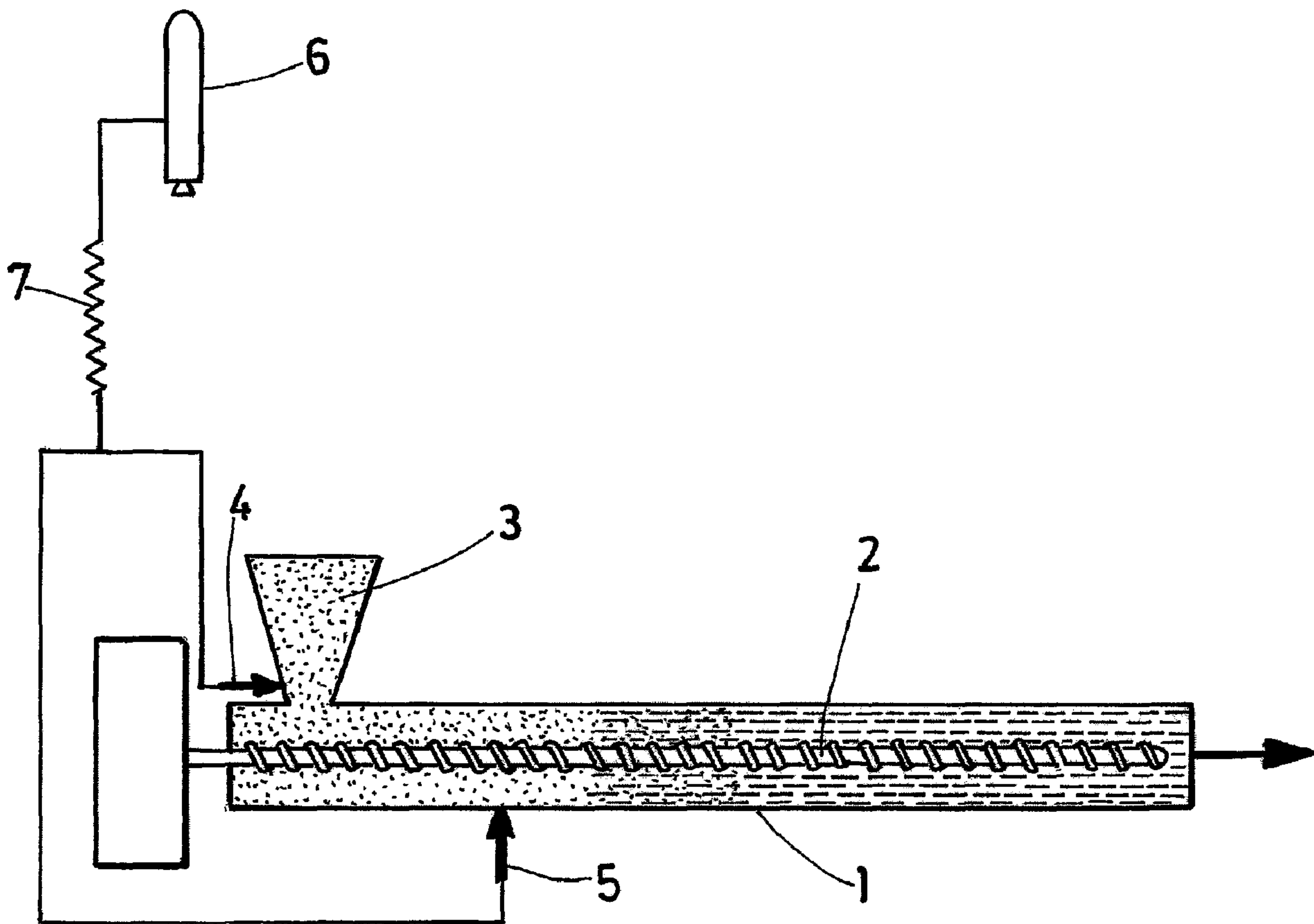




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2004/05/07
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2004/12/02
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2012/08/28
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2005/11/17
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2004/001123
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2004/103681
 (30) Priorité/Priority: 2003/05/21 (FR03/06085)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B29C 45/18* (2006.01),
B29B 13/06 (2006.01), *B29C 45/17* (2006.01),
B29C 47/10 (2006.01)
 (72) Inventeurs/Inventors:
 RAMES-LANGLADE, GERALDINE, FR;
 BENJAMIN, YVES, FR
 (73) Propriétaire/Owner:
 L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE
 ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES
 CLAUDE, FR
 (74) Agent: NORTON ROSE CANADA
 S.E.N.C.R.L.,S.R.L./LLP

(54) Titre : PROCEDE ET DISPOSITIF DE PRODUCTION DE PREFORMES EN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE
 (54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE PRODUCTION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE PREFORMS



(57) Abrégé/Abstract:

Selon l'invention, on dispose : d'une trémie (3) d'alimentation en granulés de polymère en provenance d'un sécheur, de moyens (1, 2) de chauffage, de déplacement, et de mise en pression du polymère, tels une vis sans fin chauffante, de moyens de mise en



(57) **Abrégé(suite)/Abstract(continued):**

forme du polymère, et où l'on procède à l'injection d'un gaz inerte en une localisation (4, 5, ..) située au niveau du sécheur, ou au niveau de la trémie, ou encore en aval de la trémie, le gaz ayant été préchauffé à une température d'au moins 170 °C, préférentiellement dans la gamme de température allant de 170 °C à 250 °C.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

VERSION CORRIGÉE

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
2 décembre 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/103681 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :
B29C 45/18, 45/17, B29B 13/06, B29C 47/10Georges Claude [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris
Cedex 07 (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/001123

(72) Inventeurs; et

(22) Date de dépôt international : 7 mai 2004 (07.05.2004)

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
RAMES-LANGLADE, Géraldine [FR/FR]; 66, rue
Rieussec, F-78220 Viroflay (FR). BENJAMIN, Yves
[FR/FR]; 14, rue de la Côte, F-57700 Hayange Marspich
(FR).

(25) Langue de dépôt : français

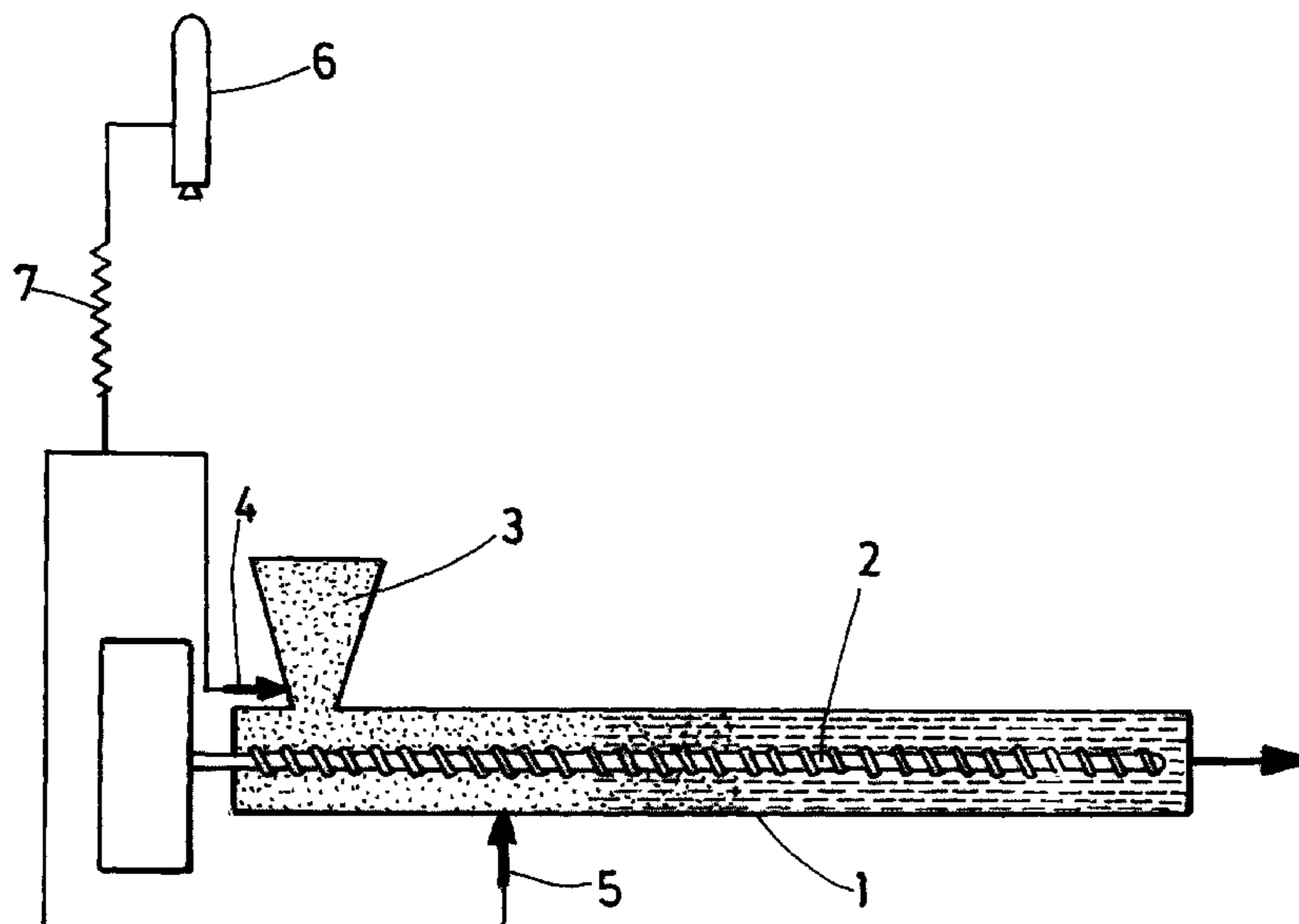
(26) Langue de publication : français

(74) Mandataires : MELLUL-BENDELAC, Sylvie etc.;
L'Air Liquide S.A., 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex
07 (FR).(30) Données relatives à la priorité :
03/06085 21 mai 2003 (21.05.2003) FR(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR
LIQUIDE, Société Anonyme à Directoire et Conseil de
Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE PRODUCTION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE PREFORMS

(54) Titre : PROCEDE ET DISPOSITIF DE PRODUCTION DE PREFORMES EN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE



(57) Abstract: The invention relates to a method and device for the production of polyethylene terephthalate preforms. The inventive device comprises: a feed hopper (3) for polymer granules arriving from a dryer; means (1, 2) for heating, moving and pressurising the polymer, such as a heated screw conveyor; and polymer-shaping means. According to the invention, an inert gas is injected at a point (4, 5, etc.) which is located at the dryer, at the hopper or downstream of the hopper, said gas being pre-heated to a temperature of at least 170 °C and, preferably, within a temperature range of between 170 °C and 250 °C.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/103681 A1

WO 2004/103681 A1

KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

(48) Date de publication de la présente version corrigée:

7 avril 2005

(15) Renseignements relatifs à la correction:

voir la Gazette du PCT n° 14/2005 du 7 avril 2005, Section II

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : Selon l'invention, on dispose : d'une trémie (3) d'alimentation en granulés de polymère en provenance d'un sécheur, de moyens (1, 2) de chauffage, de déplacement, et de mise en pression du polymère, tels une vis sans fin chauffante, de moyens de mise en forme du polymère, et où l'on procède à l'injection d'un gaz inerte en une localisation (4, 5, ..) située au niveau du sécheur, ou au niveau de la trémie, ou encore en aval de la trémie, le gaz ayant été préchauffé à une température d'au moins 170 °C, préférentiellement dans la gamme de température allant de 170 °C à 250 °C.

PROCEDE ET DISPOSITIF DE PRODUCTION DE PREFORMES EN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

La présente invention concerne le domaine de la production d'objets en polyéthylène téréphtalate (PET), notamment de bouteilles pour le conditionnement de boissons telles que les eaux minérales, les boissons gazeuses, non gazeuses, non alcoolisées ou encore les huiles. En effet, le PET, en plus de ses propriétés optiques (très bonne transparence et brillance) et mécaniques (résistance aux chocs, tenue en pression interne), présente des avantages sur le plan écologique (matériaux biodégradables et possibilité de recyclage) et sur le plan commercial (poids, coût de revient, facilité de production). Ainsi, l'utilisation du PET pour les bouteilles tend à croître de façon régulière (on évaluait son utilisation à 5 millions de tonnes en 1999, on prévoit 7 millions de tonnes en 2004 et 10 millions de tonnes en 2010).

L'extrusion ou l'injection du plastique est un procédé connu qui consiste à faire fondre un polymère et alimenter en continu une tête de filière ou d'injection avec le polymère fondu pour le mettre en forme. Ce procédé met en général en œuvre :

- une trémie d'alimentation en polymère, dans laquelle le polymère est introduit sous forme de poudre ou de granulés (en provenance d'un sécheur),
- des moyens de transport, de chauffage et de malaxage mais également de mise en pression du polymère provenant de la trémie, traditionnellement une vis sans fin chauffante,
- des moyens de mise en forme du polymère fondu (comprenant le plus couramment une tête de filière pour produire des profilés ou des films ou encore un moule pour produire des objets en 3 dimensions).

Il est connu qu'au cours de ce type de procédé, et notamment de l'étape de fusion dans la vis sans fin, certains polymères peuvent être sensibles à la présence de l'oxygène, ce dernier dégradant les propriétés finales du plastique mis en forme (jaunissement, réticulation du polymère, variation de la masse moléculaire et de la viscosité).

Or, il est un fait bien connu que le PET est un polymère qui se dégrade. Les réactions de dégradation se produisent sous l'action de la température, de l'oxygène de l'air, de l'humidité, ou encore des contraintes mécaniques. Ces

réactions peuvent avoir lieu lors des différentes étapes intervenant dans la fabrication de telles bouteilles (production du PET, transformation du PET en granulés, stockage et séchage des granulés, transformation du PET en préforme puis en bouteille) mais également lors de l'utilisation de la bouteille en tant que
5 stockage de boisson.

Les différentes études réalisées dans la littérature sur la dégradation du PET montrent que ces réactions conduisent à une diminution de la viscosité du PET, à une diminution des propriétés mécaniques, à une augmentation du taux d'acidité (signe de la dégradation du PET), au jaunissement du matériau etc ...
10 mais également à la formation de composés organiques volatils. Ces composés organiques volatils sont, de par la composition du PET, et compte tenu des conditions opératoires utilisées, principalement l'acétaldéhyde, le formaldéhyde et le monoxyde de carbone. Ces molécules, et en particulier l'acétaldéhyde, se forment dans le PET lorsqu'il est sous forme de granulés, de préformes ou
15 également de bouteilles, et diffusent dans le matériau jusqu'à migrer dans l'eau ou la boisson contenues dans ces bouteilles. La formation de l'acétaldéhyde à partir du PET a été décrite dans la littérature. Cette molécule se forme lors de la dégradation thermique en présence d'oxygène (dégradation thermo-oxydative) mais également en absence d'oxygène (dégradation thermique). La présence
20 d'humidité accélère le processus de dégradation du PET et donc amplifie la formation d'acétaldéhyde. En effet, l'eau peut agir de deux façons : soit elle réagit directement avec un des sous produits de dégradation formé par dégradations thermique ou thermo-oxydative pour donner de l'acétaldéhyde, soit elle dégrade le PET en formant un acide et un alcool, ce dernier réagissant avec ce même
25 sous produits de dégradation pour former aussi de l'acétaldéhyde. La formation du formaldéhyde, molécule également toxique, n'est pas décrite dans la littérature aussi précisément que celle de l'acétaldéhyde mais il peut être supposé que sa formation suive des chemins réactionnels similaires.

Or, on sait que la présence de l'acétaldéhyde, avec un seuil olfactif et
30 organoleptique très bas pour l'homme (typiquement 0,01 ppb dans l'air et 20 µg/l dans l'eau), donne un goût de « plastique sucré » désagréable pour les consommateurs. Ce goût est encore plus accentué dans les eaux minérales à cause de l'absence d'agents ou de produits masquants qui se trouvent habituellement dans les boissons telles que jus de fruit, sodas, etc De plus,

l'acétaldéhyde, exposé à l'air, est instable et conduit par oxydation ou par polymérisation à des sous-produits tels que l'acide acétique. Ainsi, indépendamment des considérations sensorielles, la toxicité de l'acétaldéhyde et des sous-produits formés, notamment l'activité cancérogène, suscite aussi une
5 préoccupation de santé publique même si les concentrations de ces substances restent faibles.

Compte tenu du fait que quelques traces d'acétaldéhyde sont capables d'affecter les propriétés organoleptiques, la conservation des eaux minérales et de tout type de boissons dans des bouteilles en PET est donc critique. C'est
10 pourquoi, il est indispensable de limiter la dégradation du PET afin de réduire la formation des produits de dégradation et plus particulièrement celle de l'acétaldéhyde.

Le problème que se propose de résoudre l'invention est la réduction de la formation de l'acétaldéhyde à partir du PET et plus spécifiquement lors de la
15 mise en forme du PET en préforme. La mise en forme du granulé de PET en préforme s'effectue par injection-moulage : les granulés de PET sont fondus dans une vis d'extrusion chauffée entre environ 260 – 310°C avant d'être injectés dans le moule.

Plusieurs solutions permettant de réduire la formation d'acétaldéhyde d'une
20 préforme de PET ont été évoquées dans la littérature.

Une première solution consiste à ajouter au PET un stabilisant. Ce stabilisant présent dans le granulé de PET va agir lors de sa transformation en préforme par injection-moulage. Ce stabilisant va permettre de réduire le taux d'acétaldéhyde formé soit en minimisant les réactions de dégradation qui ont lieu
25 sous l'action de la température et de l'air soit en réagissant directement avec l'acétaldéhyde au fur et à mesure qu'il se forme pour le transformer.

On pourra par exemple se reporter au document US-5 922 828 qui porte sur l'utilisation d'un nouveau stabilisant de type phosphite. Ce stabilisant a comme fonction principale de détruire les sous produits de dégradation formés à partir de
30 l'oxygène de l'air (composés de type hydro-peroxydes) et susceptibles d'accélérer ce même type de dégradation. Ainsi, la présence d'un stabilisant de type phosphite lors la préparation du PET permet de réduire les dégradations dues à l'oxygène et donc le taux d'acétaldéhyde induit par l'étape de mise en forme est également réduit.

On pourra également se reporter aux documents US 6191209 et EP 1239006 au nom de Ciba Speciality Chemistry, qui concernent l'utilisation de stabilisants pour réduire la formation d'acétaldéhyde. Ces stabilisants sont soit des copolymères d'alcool vinylique et d'éthylène, soit des molécules organiques
5 telles que des hydroxyles d'amines, des oxydes d'amines, des nitrones etc

Cette première solution qui consiste en l'utilisation de stabilisants présente des inconvénients tels que le coût des produits, leur toxicité, leur mise en œuvre qui peut être difficile car ils peuvent ne pas être miscibles au PET ou être sensibles à l'eau, leur utilisation car leur présence engendre des modifications
10 de paramétrage au niveau du fonctionnement de la vis etc

Une seconde solution consiste à exposer les préformes de PET à une atmosphère de dioxyde de carbone. Cette solution est rapportée dans le document US-4 764 323 qui montre que l'exposition de préformes de PET à du dioxyde de carbone dans certaines conditions de pression et de température
15 conduit à une réduction du taux d'acétaldéhyde formé. Les préformes de PET fabriquées sont placées dans un autoclave à une pression de 50 à 100 bars et sont soumises à un flux de vapeur de CO₂ chauffé entre 25 et 90°C. La durée du traitement est de 5 min à 10 heures selon la pression et la température utilisées. Même si cette solution donne des résultats satisfaisants en terme de réduction
20 d'acétaldéhyde, il est difficilement concevable de mettre en pratique ce procédé discontinu en conditions industrielles dans lesquelles la production de préformes est continue et atteint environ 50000 préformes par heure.

Enfin, une troisième solution consiste à supprimer l'oxygène de l'air présent dans la zone où a lieu la transformation du PET et à remplacer cet oxygène par
25 un gaz inerte tel que l'azote. En effet, la suppression de l'oxygène permet de réduire les dégradations du PET dues à l'oxygène et donc de réduire la formation d'acétaldéhyde induite par cette dégradation. On peut citer ici le document US-4 142 040 décrivant un procédé de transformation du PET dans lequel un gaz inerte tel que l'azote est introduit en aval de la trémie alimentant la vis d'extrusion
30 en granulés (à la transition entre la trémie et la vis ou au sein même de la vis). Ainsi, l'atmosphère en contact avec le PET fondu à environ 300°C est appauvrie en oxygène ce qui minimise les dégradations venant de la présence d'oxygène et par conséquent la quantité d'acétaldéhyde formée. A titre d'exemple, à 300°C (température utilisée pour fondre le PET), la quantité d'acétaldéhyde mesurée

dans une atmosphère contenant 0% d'oxygène est de 3,4 ppm alors qu'elle est de 20 ppm dans une atmosphère à 10% d'oxygène. Contrairement aux autres solutions proposées, cette solution est facile à mettre en œuvre, économique et écologique.

5 Des essais comparatifs de dégradation de PET dans des atmosphères d'azote (M. Dzieciol et al, Journal of Applied Polymer Science, 77, 1894 (2000)) et d'air (M. Dzieciol et al, Journal of Applied Polymer Science, 69, 2377 (1998)) ont montré que l'utilisation d'azote permet de réduire d'une part le taux d'acétaldéhyde mais également le taux de formaldéhyde ainsi que le taux de
10 monoxyde de carbone.

Cette solution d'injection d'azote se révèle donc très intéressante mais insuffisante pour faire descendre la teneur en acétaldéhyde mesurée dans la préforme en deçà de 2 ppm comme le prévoient des normes alimentaires en cours d'élaboration par la profession, voire même en deçà de 1.5 ppm dans la
15 durée.

Le problème que se propose de résoudre l'invention est alors la réduction de la formation de l'acétaldéhyde à partir du PET et plus spécifiquement lors de la mise en forme du PET en préforme dans des proportions telles que la teneur en acétaldéhyde dans les préformes puisse être inférieure à 1.5 ppm.

20 Selon l'invention, on injecte un gaz inerte, tel que l'azote, préalablement pré-chauffé à une température d'au moins 170°C, en aval de la trémie d'alimentation préférentiellement dans la zone d'alimentation en granulés de la vis d'extrusion (i.e sensiblement dans la zone de transition entre trémie et vis) ou encore au sein même de la vis d'extrusion.

25 La borne à 170 °C a été choisie en tenant compte du fait que les granulés en amont de la trémie ressortent du sécheur à une température voisine de 180 °C.

Dans le cas de l'injection dans la zone d'alimentation en granulés de la vis d'extrusion, l'invention permet la création d'une zone exempte non seulement
30 d'oxygène mais également d'humidité. Le PET, avant d'être introduit dans la vis d'extrusion et d'être porté à l'état fondu, n'est donc ni en contact avec l'oxygène ni avec l'humidité. Il a été montré que l'injection d'azote à température ambiante permet de réduire la formation d'acétaldéhyde en limitant les réactions de dégradation dues à la présence d'oxygène. L'injection d'azote chaud devrait donc

permettre de limiter les problèmes de dégradation qui sont liés à la présence d'oxygène mais également ceux liés à la présence d'humidité, comme expliqué précédemment.

De plus, l'utilisation d'azote chaud devrait également permettre d'augmenter la température des granulés de PET avant leur entrée dans la vis sans détérioration de celui-ci, ce qui diminuera la quantité d'énergie à apporter lors de la plastification, énergie apportée pour partie par contrainte mécanique.

En limitant à la fois les dégradations du PET dues à l'oxygène, celles dues à l'humidité, et celles dues aux contraintes mécaniques, la réduction de la formation d'acétaldéhyde devrait être d'autant plus élevée.

C'est ce qui sera démontré ci-dessous plus en détails par des résultats d'expérimentation.

Par rapport aux solutions existantes, l'injection d'un gaz inerte chaud présente les avantages suivants:

- 15 - La solution reste moins onéreuse que l'utilisation de stabilisants ou l'exposition au dioxyde de carbone même si l'on prend en compte le coût de l'énergie nécessaire pour préchauffer le gaz,
- Elle est facile à mettre en œuvre,
- Elle n'engendre pas la formation de sous produits toxiques,
- 20 - Elle est plus efficace en termes de réduction d'acétaldéhyde puisqu'elle permet de réduire les réactions de formation d'acétaldéhyde dues à l'oxygène, celles liées à la présence d'humidité, ou encore aux contraintes

L'invention concerne alors un procédé de production de préformes pour le conditionnement de boissons en polyéthylène téréphtalate (PET) avec un dispositif comprenant une trémie d'alimentation en granulés de polymère en provenance d'un sécheur, des moyens de chauffage, de déplacement et de mise en pression du polymère, et des moyens de mise en forme du polymère fondu, le procédé comprenant les étapes de:

30 préchauffer un gaz inerte à une température d'au moins 170 °C; et injecter le gaz inerte préchauffé en une localisation située en une ou plusieurs des localisations suivantes:

- au niveau du sécheur,

- au niveau de la trémie, et
- en aval de la trémie.

Le procédé selon l'invention pourra par ailleurs adopter l'un ou plusieurs des caractéristiques suivantes:

- 5 - le gaz est préchauffé dans la gamme de température allant de 170°C à 250°C.

- 10 - on procède à ladite injection de gaz dans la zone d'alimentation en polymère desdits moyens de chauffage, déplacement et mise en pression i.e sensiblement dans la zone de transition entre la trémie et lesdits moyens de chauffage, déplacement et mise en pression.

- on procède à la dite injection de gaz au sein même desdits moyens de chauffage, déplacement et mise en pression, dans la zone dite de fusion-plastification.

- 15 - l'injection de gaz est réalisée avec un débit compris entre 5 et 20 Nm³/h.

L'invention concerne également un dispositif de production d'objets en polyéthylène téréphthalate (PET), notamment de préformes pour le conditionnement de boissons, ledit dispositif comprenant:

- 20 - une trémie d'alimentation en granulés de polymère en provenance d'un sécheur,

- des moyens de chauffage, de déplacement, et de mise en pression du polymère, tels une vis sans fin chauffante,

- des moyens de mise en forme du polymère fondu, et

- 25 - au moins un moyen d'injection de gaz inerte en une localisation située au niveau du sécheur, ou au niveau de la trémie ou encore en aval de la trémie, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour préchauffer le gaz avant son injection en ladite localisation, à une température d'au moins 170°C.

30 D'autres caractéristiques et avantages ressortiront de la description suivante, donnée uniquement à titre d'exemple et faite en référence à la figure unique annexée qui est une vue schématique d'un équipement conforme à l'invention.

7a

On reconnaît sur la figure l'extrudeuse 1, munie d'une vis 2, alimentée en granulés de polymères au travers de la trémie 3. On notera que l'on a représenté sur la figure une trémie traditionnelle de forme tronconique (la plus couramment pratiquée) mais il est à noter que sur certaines installations industrielles la vis est alimentée en polymère au travers d'une « trémie» adoptant la forme toute simple

d'une canalisation ou colonne, qui bien sur ne doit pas être considérée comme sortant du cadre de la présente invention.

On a illustré sur la figure un mode de réalisation de l'invention selon lequel on procède à l'injection d'un gaz inerte pré-chauffé en aval de la trémie, en deux
5 localisations prises seules ou en combinaison :

- l'injection 4 dans la zone de transition entre trémie et extrudeuse ;
- l'injection 5 dans la portion amont de la vis.

Comme il apparaîtra clairement à l'homme du métier, l'injection devra se faire préférentiellement en une localisation où les granulés sont encore solides, or
10 on sait qu'une telle vis comprend typiquement trois zones :

- la zone d'alimentation de la vis en granulés (ils y sont incontestablement solides) ;
- la zone de fusion-plastification où coexistent des granulés solides et fondus ;
- 15 - la zone de pompage (où les granulés sont fondus) qui met en pression le polymère pour qu'il puisse franchir la filière.

Le gaz provient d'une source 6 et transite avant injection par un moyen de préchauffage 7, par exemple une résistance chauffante ou encore une canalisation entourée d'un ruban chauffant.

20 On conçoit que l'on s'efforcera de positionner le moyen de préchauffage aussi proche que possible du ou des points d'injection.

Comme démontré ci-dessous par des exemples de mise en œuvre, il a été obtenu d'excellents résultats grâce à une installation telle que celle illustrée sur cette figure, sur une presse à injection Husky de 610 kg/h (référence : P100/110
25 E 120).

Cette presse permet de fabriquer des préformes de bouteilles en PET. Les granulés de PET, séchés préalablement à l'air pendant 6h à environ 170°C, sont introduits directement (au travers d'une « trémie rectiligne » comme signalé précédemment) dans la vis d'extrusion via une canalisation étanche. Les
30 granulés, introduits dans une vis d'Archimède, sont portés à des températures comprises entre 260 et 310°C selon la zone de la vis. Le PET à l'état fondu est ensuite injecté dans une presse permettant de fabriquer 48 préformes.

On a mis en œuvre pour ces essais une seule injection d'azote (en position 4), pour cela le conduit d'alimentation de la vis en granulés a été équipé d'un

injecteur de gaz tel que celui décrit dans le document WO 02/22342 au nom de la Demanderesse. Cet injecteur permet une injection d'azote perpendiculaire au flux de granulés, laminaire et homogène dans le conduit d'alimentation. L'injecteur a également été équipé d'un thermocouple pour mesurer la
5 température du gaz au niveau de l'injection.

Le gaz injecté avait été au préalable préchauffé à l'aide d'une bande chauffante enroulée autour de la canalisation du gaz connectée à l'injecteur.

Le débit d'azote, d'une pureté d'au moins égale à 99,9%, était contrôlé via un débitmètre.

10 Le taux d'acétaldéhyde de la préforme d'une même position dans le moule a été déterminé par chromatographie en phase gazeuse, technique habituellement utilisée dans cette application.

Les résultats obtenus dans de telles conditions opératoires sont rapportés dans le tableau ci-dessous, qui montre le taux d'acétaldéhyde obtenu en fonction
15 de chaque condition opératoire. Il est à noter que le débit de gaz n'est pas constant dans le tableau, en effet il a du être diminué afin de pouvoir atteindre des températures de l'ordre de 170°C.

On a d'autre part procédé à un ajout de stabilisants, en position avale de l'injection d'azote, pour certains essais.

20 Les résultats démontrent les points suivants :

- l'injection d'azote permet d'obtenir un taux d'acétaldéhyde plus faible que celui obtenu sans injection d'azote.
- l'exemple en ligne N°3 dans le tableau illustre les résultats comparatifs obtenus à l'aide de gaz non préchauffé (en effet la zone en question
25 est naturellement à température supérieure à la température ambiante, le gaz y a été mesuré à 40 °C) et on le constate ils sont insuffisants et clairement moins favorables que lorsque l'on préchauffe le gaz.
- l'injection de gaz chaud diminue le taux d'acétaldéhyde formé et le taux d'acétaldéhyde est d'autant plus faible que la température du gaz
30 est élevée,
- à 170°C, sous azote, la réduction de l'acétaldéhyde est de 46% par rapport à l'air,
- l'utilisation de 0,06% de stabilisants réduit fortement le taux d'acétaldéhyde (de 2,19 à 0,77 ppm) mais la présence additionnelle d'azote

permet de réduire de moitié environ la quantité de stabilisants (avant dernière ligne du tableau). Le tableau montre d'ailleurs bien que l'on pourrait totalement se passer de cet ajout de stabilisants tout en restant dans les limites de taux que l'on s'est fixé.

5

Injection d'azote	Débit d'azote (Nm ³ /h)	Température d'injection (°C)	Stabilisant (%)	Taux d'acétaldéhyde (ppm)
Non	----	----	0	2,19
Non	----	----	0,06	0,77
Oui	12	40	0	1,5
Oui	12	140	0	1,4
Oui	8	160	0	1,25
Oui	6	170	0	1,19
Oui	6	170	0,03	0,85

Les avantages de l'invention en terme de réduction du taux d'acétaldéhyde formé a été tout particulièrement démontré dans ce qui précède, mais il faut aussi rappeler qu'il est connu que lors de la mise en forme du polyéthylène téréphtalate dans l'air ambiant, celui-ci subit des dégradations de type thermo-oxydante. En effet, soumis à la chaleur, à des contraintes mécaniques et à la présence d'oxygène de l'air, le PET se dégrade pour former des sous-produits comme l'acétaldéhyde. Le mécanisme de formation de l'acétaldéhyde en présence d'oxygène provient de l'arrachement d'un atome d'hydrogène du groupement CH₂ du PET.

Si l'arrachement de l'atome d'hydrogène se produit sur le noyau aromatique, le radical formé sur le noyau aromatique réagit avec l'oxygène et conduit, via un mécanisme radicalaire, à la formation de sous-produits tels que le 2-hydroxy phényl ester ainsi qu'à des groupements semi-quinone et quinone.

Ces espèces sont connues pour absorber fortement la lumière ultra-violette à 340 nm pour le 2-hydroxy phényl ester et entre 400 et 450 nm pour le groupement semi-quinone et le groupement quinone. C'est l'absorption de la lumière UV dans les zones définies ci-dessus qui provoque le jaunissement du PET.

La mise en forme du PET dans une atmosphère substantiellement exempte d'oxygène conformément à la présente invention permet donc de limiter la formation de ces sous-produits responsables du jaunissement.



REVENDICATIONS

1. Procédé de production de préformes pour le conditionnement de boissons en polyéthylène téréphtalate (PET) avec un dispositif comprenant une trémie d'alimentation en granulés de polymère en provenance d'un sécheur, des moyens de chauffage, de déplacement et de mise en pression du polymère, et des moyens de mise en forme du polymère fondu, le procédé comprenant les étapes de:

préchauffer un gaz inerte à une température d'au moins 170 °C; et

injecter le gaz inerte préchauffé en une localisation située en une ou plusieurs des localisations suivantes :

- au niveau du sécheur,
- au niveau de la trémie, et
- en aval de la trémie.

2. Procédé de production d'objets selon la revendication 1, où les moyens de mise en pression du polymère incluent une vis sans fin chauffante.

3. Procédé de production d'objets selon la revendication 1 ou 2, où le gaz est préchauffé dans la gamme de température allant de 170 °C à 250 °C.

4. Procédé de production d'objets selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, où l'on injecte le gaz dans une zone de transition entre la trémie et lesdits moyens de chauffage, déplacement et mise en pression.

5. Procédé de production d'objets selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, où l'on injecte le gaz au sein même desdits moyens de chauffage, déplacement et mise en pression, dans une zone dite de fusion-plastification.

6. Procédé de production d'objets selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où l'on injecte le gaz avec un débit compris entre 5 et 20 Nm³/h.

FIG. UNIQUE

