

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 15717

(54) Procédé et appareil pour former des articles en matériau plastique soufflé et traité thermiquement.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). B 29 D 23/03.

(22) Date de dépôt..... 19 juin 1979, à 15 h 55 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.Q.P.I. — « Listes » n° 2 du 9-1-1981.

(71) Déposant : Société dite : OWENS-ILLINOIS, INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Alain Casalonga,
8, av. Percier, 75008 Paris.

L'invention concerne un procédé et un appareil pour engendrer une cristallisation dans un article en matériau thermoplastique soufflé. Elle a, plus particulièrement, trait au conditionnement thermique d'un article soufflé en téréphtalate de polyéthylène, tel que seules les parties de l'article ayant été moléculairement orientées sont chauffées, de manière à obtenir un article clair dont les propriétés physiques sont améliorées.

Des procédés ont été proposés par divers brevets pour former un film de téréphtalate de polyéthylène orienté biaxialement que l'on soumet à un traitement thermique pour provoquer une cristallisation. On trouvera leur description, par exemple, dans les brevets US 3. 177.277, 2.995.779, 3.107.139 et 2.823.421, ainsi que dans les brevets britanniques 851.874, 915.805 et 1.803.665. Le brevet US 3.733.309, plus récent, décrit une bouteille en téréphtalate de polyéthylène soufflé qui peut être traitée thermiquement.

Mais les procédés antérieurs n'ont pas tenu compte du fait qu'une bouteille en téréphtalate de polyéthylène soufflé peut présenter divers degrés d'orientation moléculaire le long de sa dimension axiale. Un traitement thermique de la totalité de la bouteille, sans discrimination, conduira à une croissance cristalline sphérolitique dans les parties non moléculairement orientées de la bouteille. Par ailleurs, les procédés antérieurs ne suggèrent aucune méthode pour traiter thermiquement une bouteille soufflée en évitant qu'elle se déforme par retrait du matériau au cours du traitement.

On peut estimer en conséquence que, jusque là, les problèmes potentiels et les effets non-souhaitables du traitement thermique des bouteilles thermoplastiques soufflées ont été négligés, et qu'aucune solution n'a été proposée pour résoudre ces problèmes.

L'invention a pour objectif de résoudre les problèmes posés par le traitement thermique des bouteilles thermoplastiques soufflées.

L'appareil conforme à l'invention peut être réalisé sous une, ou deux, ou plusieurs formes. Notamment, on peut effectuer le traitement thermique souhaité en associant des moyens de chauffage aux moules de soufflage eux-mêmes, ou à des organes en forme de moule distincts. Quelle que soit la version, l'appareil comporte deux organes séparables qui coopèrent pour définir une cavité intérieure ayant les dimensions et la forme de l'article soufflé souhaité. Chaque organe séparable comporte des parties thermiquement isolées le long de l'axe de la cavité, et des moyens sont prévus pour chauffer selectivement les parties de chaque organe séparable, pour traiter thermiquement des parties correspondantes des articles soufflés. De préférence, des moyens sont prévus pour exercer une pression hydraulique à l'intérieur de l'article soufflé, au cours de son traitement thermique, afin

d'améliorer le transfert de chaleur et d'éviter le retrait du matériau thermoplastique. De plus, des moyens peuvent être prévus pour faire subir une tension axiale à la paraison au cours de la phase de soufflage ou avant.

Selon le procédé conforme à l'invention, on conditionne thermiquement une paraison de matériau amorphe, soit ayant moins de 5 % environ de cristaux, à une température située dans une gamme pour laquelle se produit une orientation moléculaire. Pour le téréphtalate de polyéthylène, cette gamme de températures se situe entre 75°C et 110°C environ. La paraison est ensuite soufflée à l'intérieur d'un moule de soufflage, alors que le matériau se trouve dans la gamme des températures appropriées ; on obtient un article soufflé avec des parties dont les orientations moléculaires sont différentes. Par exemple, au cours du soufflage, le corps d'une bouteille est étiré et orienté plus fortement que le fond et l'extrémité. La vitesse de soufflage du matériau peut être choisie à l'intérieur de certaines gammes ; mais, de préférence, elle est telle qu'elle amorce une cristallisation par tension interne. Après avoir été soufflé, l'article est soumis à un traitement thermique au cours duquel les parties de cet article, qui sont fortement orientées moléculairement, sont chauffées à une température à même de conduire à une croissance cristalline. Les autres parties de l'article moins fortement orientées, soit l'extrémité et le fond de la bouteille, peuvent être soit refroidies, soit traitées thermiquement à une plus faible température pour limiter l'importance de la croissance cristalline dans ces zones.

L'article soufflé et traité thermiquement conformément à ce procédé, et à l'aide de cet appareil, présente des zones cristallisées différemment, selon la nature de l'orientation et le traitement thermique qu'elles ont subi. Par exemple, la partie qui a été la plus fortement orientée moléculairement au cours du soufflage sera celle qui sera la plus fortement cristallisée après traitement thermique. La structure cristalline obtenue dans cette zone particulière au moyen du procédé décrit aura une texture cristalline formée par tension interne, à l'opposé d'une texture cristalline sphérolitique formée thermiquement, du fait qu'elle a été orientée moléculairement avant traitement thermique. Les autres parties moins fortement orientées de l'article seront moins cristallisées, et seront même pratiquement amorphes, même après soufflage et conditionnement thermique. Par exemple, le matériau thermoplastique du col de la bouteille ne sera pratiquement pas étiré au cours de l'opération de soufflage et ne sera pas, en conséquence, orienté moléculairement. Il est recommandé de refroidir cette partie de l'article au cours du traitement thermique, pour éviter le développement ou la formation de cristaux sphérolitiques qui peuvent conduire à une structure opaque et cassante. D'autres parties de l'article, par exemple le fond, peuvent avoir

une orientation modérément développée et ne subiront qu'un traitement thermique léger pour limiter la formation de cristaux sphérolitiques non souhaitables. Bien entendu, les températures et les durées des traitements thermiques sont fonction de la nature du matériau thermoplastique, de l'importance de l'orientation moléculaire et des propriétés cristallines que l'on souhaite donner au matériau grâce à ces traitements.

L'invention présente donc les avantages qui suivent par rapport à ce qui est connu :

- tout d'abord, elle permet l'obtention de matériaux thermoplastiques avec nombre de propriétés améliorées ; par exemple, la limite d'élasticité, la densité, l'imperméabilité, la résistance d'isolement, la résistance au fluage, la stabilité dimensionnelle et la résistance thermique. Et ces propriétés sont améliorées sans sacrifier dans une mesure importante la clarté du matériau.

- de nombreux avantages résultent de l'amélioration des propriétés du matériau. Par exemple, une bouteille fabriquée conformément à l'invention, et de même épaisseur qu'une bouteille faite jusque là à partir d'une même paraison, aura une plus grande résistance et de meilleures caractéristiques cristallines. Cette dernière caractéristique s'avère extrêmement importante pour réduire la perméabilité au bioxyde de carbone des récipients utilisés pour le conditionnement de boissons contenant du gaz carbonique.

- de plus, en ce qui concerne les caractéristiques que doivent avoir certains conditionnements, l'invention permet d'utiliser des bouteilles plus minces, ce qui est intéressant puisque (a) la quantité de matériau est plus faible, (b) la formation de la paraison est simplifiée, et (c) la paraison est reheaufée dans une moindre mesure avant soufflage.

La suite de la description se réfère aux dessins annexés qui représentent :

Figures 1 à 3, une paraison dans la cavité d'un moule de soufflage, en cours d'étirage et de soufflage,

Figure 4, une bouteille soufflée, entre les parties du moule séparées, les échelles étant modifiées pour mettre en évidence les diverses parties thermiquement isolées du moule qui permettent un conditionnement thermique correct de l'article,

Figures 5 et 6, schématiquement, un agencement dans lequel un article est soufflé dans un premier moule, et transféré dans l'un de plusieurs dispositifs à organes séparables pour le conditionnement thermique.

L'invention concerne donc un procédé et un appareil pour le traitement thermique d'un article en matériau thermoplastique, après que cet article ait été moulé par soufflage. Le traitement thermique peut se faire

dans le moule lui-même, comme illustré figures 1 à 4, ou dans un dispositif distinct, comme illustré figures 5 à 7.

Selon la version illustrée figures 1 à 4, l'article est traité thermiquement dans les parties de moule qui sont plus clairement représentées figure 4. Les deux parties de moule portent les références 12 et 16, et comportent chacune quatre sections thermiquement isolées, 12A à 12D pour l'une, 16A à 16D pour l'autre. L'isolation est assurée par un matériau approprié que l'on a désigné par les références 13A, 13B, 13C, d'une part, et 17A, 17B, 17C, d'autre part. La céramique de verre vendue par Corning Glass Works, sous la marque Macor, est un matériau approprié. En variante, le moule peut être monté sur blocs de moulage, avec intervalles d'air là où on a représenté un matériau d'isolation. Bien entendu, les parties de moule 12 et 16 sont en un matériau métallique approprié et peuvent être montés sur blocs et presses de moulage (non représenté).

Chaque section formée dans les parties de moule peut comporter des moyens appropriés au conditionnement thermique de l'article moulé par soufflage. On a représenté de tels moyens de conditionnement thermique par des conduits internes de fluide 14A à 14D et 18A à 18D. Un fluide de conditionnement thermique peut être envoyé dans ces conduits par des moyens appropriés (non représentés) et par l'intermédiaire d'orifices d'alimentation comme il est classique.

Conformément à l'exemple d'application choisi, les sections 12A et 16A définissent une zone de formation de col, pour la paraison, tandis que les sections 12B et 16B définissent la cavité ou empreinte de formation de la partie de corps tubulaire de l'article soufflé, les sections 12C et 16C définissent la partie de talon annulaire de l'article qui raccorde le corps de cet article au fond formé dans les sections 12D et 16D. Comme il sera exposé dans ce qui suit, on fait circuler de préférence un fluide de refroidissement dans les conduits 14A et 18A afin de réduire la température du matériau plastique au niveau de la bouteille. Le fluide qui circule dans les conduits 14B, 14C, 18B et 18C est de préférence une huile au silicone à température élevée pour traiter thermiquement les parties correspondantes de la bouteille. Quant aux conduits 14D et 18D, ils peuvent recevoir un fluide refroidi ou un fluide chauffé, selon la "morphologie" du matériau plastique dans cette zone de l'article moulé par soufflage.

On reviendra maintenant aux figures 1 à 3. La paraison à souffler 10, illustrée figure 1, est montée sur le noyau 21 du mécanisme d'une canne de soufflage 20, à l'intérieur de la cavité définie par les parties de moule 12 et 16. Avant d'être placée à l'intérieur du moule, la paraison est amenée à une température située dans la gamme des températures

d'orientation moléculaire. S'il s'agit de téréphtalate de polyéthylène, il est recommandé de chauffer la paraison à une température comprise entre 75°C et 110°C, la température exacte dépendant de la viscosité inhérente au matériau. Avant le traitement thermique initial, le matériau thermoplastique est
5 pratiquement amorphe, avec moins d'environ 5 % de cristallinité. Bien entendu, on peut traiter, conformément à l'invention, des matériaux thermoplastiques autres que le téréphtalate de polyéthylène.

Selon l'exemple choisi, la paraison 10 est initialement étirée par une canne de soufflage 22 axialement mobile, comme on peut le voir
10 figure 2. La vitesse d'étirage peut être choisie à volonté pour établir une orientation moléculaire et pour, de préférence, amorcer une cristallisation par déformation ou cristallisation par tension interne, la vitesse étant fonction du matériau thermoplastique choisi, de la température du matériau, de la cristallisation souhaitée et de l'importance de l'orientation moléculaire.
15 Par exemple, pour le téréphtalate de polyéthylène, la vitesse d'étirage peut se situer entre environ 10 % par seconde et environ 500 % par seconde ; on choisira de préférence une vitesse d'environ 100 % par seconde. A la vitesse de 100 % par seconde, une paraison de longueur initiale égale à 5 cm aura une longueur de 10 cm après une seconde. D'autres matériaux thermoplastiques
20 peuvent être étirés à une vitesse de l'ordre de 1000 % par seconde.

Comme on le sait, l'étirage axial initial du matériau conduit à un alignement moléculaire axial et amorce une cristallisation par tension interne, dans ceux de ces matériaux qui sont susceptibles de prendre une telle "morphologie". L'étirage axial peut se faire, soit avant, soit en
25 même temps qu'est introduit le fluide de soufflage à l'intérieur de la paraison.

Pour achever l'opération de moulage, on introduit un fluide sous pression à l'intérieur de la paraison par l'intermédiaire d'orifices radiaux 23 formés dans la canne d'étirage et soufflage 22. La pression
30 peut être choisie dans une certaine gamme pour divers matériaux thermoplastiques. Pour le téréphtalate de polyéthylène, la pression du fluide est, de préférence, comprise entre environ 20 et environ 40 kg/cm², lors de l'introduction du fluide dans la paraison avant toute dilatation ; elle se situe, de préférence, entre 20 et 35 kg/cm². En variante, on peut fournir le fluide
35 à une pression comprise entre environ 7 et 14 kg/cm² au début de l'opération de soufflage, cette pression étant ensuite amenée à environ 20 à 35 kg/cm² juste avant que le matériau se plaque contre les parois du moule. L'orientation due au soufflage complète l'orientation moléculaire et développe plus avant la cristallisation par avant la cristallisation par tension interne.

40 Dans la version ici décrite, on laisse l'article soufflé

25 dans la cavité du moule pour le traitement thermique. Du fait de la configuration de la bouteille, et parce que le matériau a été dilaté dans des mesures différentes au cours des opérations d'étirage et de soufflage, ce matériau présente des "morphologies" différentes selon la partie considérée de la bouteille. Notamment, le matériau au voisinage du col de la bouteille reste pratiquement amorphe, n'ayant été -si tant est qu'il le soit- que très faiblement cristallisé et moléculairement orienté pendant l'opération de conditionnement thermique initial et de moulage. Le corps tubulaire de l'article est la partie qui présente le degré le plus élevé d'orientation moléculaire, puisque c'est dans cette partie que la paraison a subi le plus fort étirage. La partie annulaire de fond de la bouteille présentera une certaine orientation moléculaire, moindre toutefois que dans la partie tubulaire de cette bouteille. Quant au fond de la bouteille, il ne présentera qu'une très faible orientation moléculaire. L'invention se propose de faire subir aux différentes parties de l'article soufflé des traitements thermiques différents, afin de renforcer la "morphologie" d'une cristallisation par tension interne dans le corps de la bouteille, et d'éviter, par refroidissement, une "morphologie" sphérolitique dans d'autres parties de la bouteille.

Par exemple, pour une bouteille en téréphtalate de polyéthylène, le col de la bouteille est refroidi par circulation d'un fluide de refroidissement dans les conduits internes 14A et 18A, afin de maintenir le matériau à l'état pratiquement amorphe. Le corps tubulaire de la bouteille subit un traitement thermique, à une température comprise entre 150 et 220°C environ ; de préférence, cette partie de bouteille est chauffée à environ 180°C, température pour laquelle le taux de cristallisation est maximum. Le talon annulaire de la bouteille peut être chauffé à une température se situant entre environ 100°C et environ 200°C, selon l'importance de l'orientation moléculaire que lui ont donnée les opérations d'étirage et de moulage ; mais des températures plus faibles seront préférables dans le cas où l'orientation serait faible. Le fond de la bouteille sera refroidi dans le cas où l'orientation moléculaire y serait très faible, mais on peut envisager, si nécessaire, un traitement thermique à une température se situant entre 100°C et 200°C.

La durée du traitement thermique peut être choisie en fonction de certaines variables telles que la viscosité inhérente au matériau, son épaisseur et le caractère cristallin souhaité. Pour le téréphtalate de polyéthylène, le cycle de traitement thermique peut être choisi dans une gamme allant de 10 s environ à 10 mn environ, en tenant compte, en premier, du degré de cristallinité souhaité et de la progression de la cristallisation dans l'épaisseur des parois. Par exemple, la surface de l'article soufflé peut être rapidement chauffée pour provoquer une cristallisation seulement

à proximité de la surface, pour renforcer les propriétés du matériau. Il est recommandé d'effectuer le traitement thermique pour que le corps tubulaire de la bouteille ait une cristallinité comprise entre 10 % et 50 % environ. On se reportera au brevet US 2.823.241, déjà cité, pour définir les temps de traitement nécessaires à l'obtention de divers degrés de cristallinité. L'équipement illustré figures 1 à 4 est utilisé de préférence pour des traitements thermiques de courte durée. Pour des traitements thermiques plus longs, il peut être souhaitable de refroidir la bouteille après soufflage à l'intérieur de son moule, puis de la transférer dans une cavité distincte formée par des organes séparables conformes à ceux qui sont illustrés figure 4, afin d'effectuer le traitement thermique.

Dans le mode de réalisation des figures 1 à 4, il est préférable de maintenir la pression de soufflage à l'intérieur de l'article soufflé, afin d'éviter tout retrait du matériau au cours du traitement thermique et de maintenir ce matériau contre les parois de la cavité pour des raisons de forme et de transfert de chaleur. Lorsque le matériau a été convenablement traité thermiquement, les parties de moule sont séparées et la bouteille, éjectée. Par suite du traitement thermique suivi d'un refroidissement, le matériau des différentes parties de la bouteille sera suffisamment autoporteur, c'est-à-dire suffisamment rigide pour assurer son propre support elle-même. Un fluide de refroidissement peut, bien entendu, être mis en circulation dans les conduits 14B, 14C, 18B et 18C, pour refroidir la bouteille après traitement thermique et donner au matériau la rigidité qui convient.

L'article obtenu par ce procédé ne présentera pas de cristaux sphérolitiques, mais sera cristallisé dans les parties qui présentaient une orientation moléculaire importante, pour avoir une "morphologie" de cristallisation par tension interne.

Avec l'équipement illustré figures 5 et 7, l'article est d'abord soufflé dans une cavité définie par deux parties de moule 110 et 120. Ces parties de moule sont pratiquement identiques à celles illustrées figure 4, mais elles ne sont pas constituées par des sections thermiquement isolées et leurs conduits internes sont destinés à recevoir un fluide de refroidissement. Lorsqu'on utilise un tel équipement, on conditionne d'abord thermiquement une paraison thermoplastique pratiquement amorphe, à une température située dans une gamme de développement d'orientation moléculaire. Puis, la paraison est placée dans la cavité formée par les parties 110 et 120, un fluide sous pression de soufflage étant ensuite introduit dans la paraison pour former le récipient. Le matériau est enfin refroidi dans le moule jusqu'à ce qu'il soit autoporteur.

Lorsque l'article est suffisamment refroidi, il est transféré, à l'aide d'une canne 130, depuis le poste de moulage par soufflage jusqu'en une position où il se trouve entre deux organes montés, à la périphérie d'un touret 140, avec d'autres paires d'organes qui, comme les premiers, définissent une cavité à la manière d'un moule. Ces pseudo-moules portent les références 141 à 148 figure 6 ; ils ont de préférence la forme du moule illustré figure 4. Une structure de transfert appropriée (non représentée) peut être utilisée pour le transfert des articles, à l'aide de cannes 130, entre le poste de moulage et le touret ; une telle structure est illustrée dans le brevet US 3.599.280 déjà cité.

Lorsque l'article soufflé et la canne 130 se trouvent dans la position illustrée figure 7, les deux parties de l'organe 141 sont refermées sur l'article pour amorcer le traitement thermique. Presque simultanément, les parties de l'organe 148 sont ouvertes pour permettre l'éjection d'un article ayant subi un traitement thermique. La canne associée à l'organe 148 peut alors être déplacée vers le poste de moulage pour recevoir une nouvelle paraison à souffler. Le touret 140 est entraîné dans le sens anti-horaire, l'organe 141 se trouvant amené dans la position préalablement occupée par l'organe 142. L'organe 148 est alors aligné avec les parties de moule 110 et 120 et peut recevoir l'article soufflé suivant. L'article qui se trouve dans l'organe 141 est alors traité thermiquement à mesure que le touret est entraîné en rotation. Il est fortement recommandé d'introduire du fluide sous pression, en provenance d'une source (non représentée) et par l'intermédiaire de la canne 130, à l'intérieur de l'article, pour éviter le retrait du matériau au cours du traitement thermique. Il apparaît donc qu'avec un équipement tel qu'illustré figures 5 et 7, on puisse traiter thermiquement des articles que l'on souhaite avec une plus grande cristallinité, donc qui requièrent des durées de traitement thermique plus longues.

La bouteille obtenue présente, dans sa partie tubulaire, une morphologie de cristallisation par tension interne qui lui permet d'avoir, dans cette partie, une épaisseur qui la rendrait autrement perméable au gaz carbonique dans le cas d'une utilisation pour le conditionnement de boissons en contenant. Autrement dit, on peut former une bouteille plus mince tout en étant imperméable au gaz carbonique.

Il est bien entendu que la description a été faite à titre d'exemple non-limitatif et que des variantes peuvent être envisagées dans le cadre de l'invention. On peut utiliser d'autres matériaux que le téréphtalate de polyéthylène avec des durées de cycle différentes ; il n'est pas nécessaire d'étirer le matériau avant soufflage ; et la paraison peut être conditionnée thermiquement à la température de soufflage correcte en la refroidissant après moulage par injection.

REVENDICATIONS

1. Procédé de cristallisation d'un article formé par soufflage d'un matériau thermoplastique pouvant cristalliser à température élevée, caractérisé en ce que, à la suite d'une opération de moulage par soufflage, on enferme un article soufflé en matériau thermoplastique moléculairement orienté dans une empreinte ou cavité dont les dimensions et la forme correspondent à celles de l'article, et, simultanément (a) on met sous pression l'intérieur de l'article pour maintenir le matériau thermoplastique contre les parois de la cavité et éviter son retrait, (b) on chauffe uniquement les parties de l'article ayant subi une orientation moléculaire importante à une température susceptible de favoriser la cristallisation, afin de donner à ces parties une "morphologie" résultant d'une cristallisation par tension interne.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour effectuer les opérations de mise sous pression et de chauffage, on maintient l'article soufflé enfermé dans l'empreinte de moulage après l'opération de moulage par soufflage.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on moule l'article par soufflage dans une première cavité, on refroidit l'article pendant qu'on le maintient dans cette première cavité, jusqu'à une température pour laquelle le matériau thermoplastique assure essentiellement son propre support, et on transfère ensuite l'article soufflé dans une seconde cavité pour effectuer les opérations de mise sous pression et de traitement thermique.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on refroidit simultanément les parties d'article n'ayant pas subi une orientation moléculaire importante pendant le chauffage des autres sections de l'article.

5. Procédé selon la revendication 1, l'article étant une bouteille comprenant un col, un fond convexe raccordé à un talon annulaire, et un corps tubulaire raccordant le col et le talon annulaire, caractérisé par le fait que l'on chauffe le corps tubulaire à une température T_1 et le talon jusqu'à une température $T_2 \leq T_1$ et on refroidit le col.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on refroidit le fond convexe de la bouteille.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on chauffe le fond convexe de la bouteille.

8. Procédé selon la revendication 5, le matériau thermoplastique étant du téréphtalate de polyéthylène, caractérisé par le fait que l'on chauffe le corps de la bouteille à une température comprise entre

450°C et 200°C environ, on chauffe le talon jusqu'à une température comprise entre 100°C et 200°C environ, et on applique, à l'intérieur de l'article, une pression comprise entre 21 et 35 kg/cm² environ.

5 9. Procédé de moulage par soufflage impliquant une cristallisation par tension interne, caractérisé par le fait que :

(a) on ferme les parties d'un moule de soufflage sur une paraison soufflable en téréphtalate de polyéthylène pratiquement amorphe ;

10 (b) pendant que la paraison se trouve à température favorisant une orientation moléculaire, (i) on étire axialement cette paraison pour y induire un alignement moléculaire axial et amorcer une cristallisation par tension interne et (ii) on introduit de l'air de soufflage sous pression dans la paraison étirée, afin de dilater radialement le téréphtalate de polyéthylène sous la forme d'un article soufflé pour y induire une orientation bi-axiale et renforcer le développement d'une cristallisation par
15 tension interne, et

(c) on chauffe les seules parties de l'article soufflé dans lesquelles se trouvent une quantité importante de cristaux orientés bi-axialement pour établir dans les cristaux orientés une croissance induite par la température.

20 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on effectue l'opération de chauffage dans le moule de soufflage tout en maintenant simultanément une pression de fluide comprise entre 21 et 35 kg/cm² à l'intérieur de l'article.

25 11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on refroidit dans l'empreinte du moule l'article soufflé jusqu'à ce qu'il soit capable de se supporter lui-même, puis, on retire l'article du moule de soufflage puis on enferme l'article refroidi dans une cavité dont la forme correspond à la forme extérieure de l'article et dans laquelle on effectue le chauffage tout en maintenant simultanément une pression à l'intérieur de
30 cet article par l'intermédiaire d'un fluide gazeux.

12. Procédé de traitement thermique différentiel d'un article soufflé, ce procédé impliquant une cristallisation par tension interne et étant caractérisé en ce que :

35 (a) on dilate une paraison thermoplastique soufflable, alors qu'elle se trouve dans une empreinte de moule de soufflage à une température favorisant une orientation moléculaire, de manière à obtenir un article soufflé ayant la forme et les dimensions de ladite empreinte ;

(b) au cours de la phase (a), on dilate, dans des proportions différentes, des parties de la paraison pour établir, dans l'article formé, des zones d'orientations moléculaires différentes, puis

40 (c) on chauffe et refroidit, dans des proportions différentes

des parties distinctes et séparées de l'article soufflé pendant qu'il est enfermé dans une empreinte ou cavité sous pression interne, les parties de l'article présentant la plus forte orientation moléculaire étant soumises à une température élevée se situant dans une gamme favorisant la croissance cristalline du matériau, les parties ne présentant pas une forte orientation moléculaire étant traitées thermiquement à des températures plus basses, et les parties ne présentant pratiquement pas d'orientation moléculaire étant refroidies.

13. Procédé pour former un article traité à chaud en téréphtalate de polyéthylène ce procédé impliquant une cristallisation par tension interne et étant caractérisé en ce qu

(a) on ferme les parties d'un moule de soufflage sur une paraison soufflable de téréphtalate de polyéthylène essentiellement amorphe, de manière à enserrer une extrémité de la paraison dans une empreinte de moule en forme de col et de manière à enfermer la majeure partie de la paraison dans une empreinte en forme de bouteille ;

(b) pendant que le téréphtalate de polyéthylène se trouve à température favorisant une orientation moléculaire, on dilate la paraison dans l'empreinte pour former une bouteille comportant un fond, un corps tubulaire dans son ensemble, un talon raccordant le fond au corps tubulaire et un col, la dilatation favorisant une orientation moléculaire plus forte dans le corps que dans le fond et le talon et le col ne présentant pratiquement pas d'orientation moléculaire, et

(c) on enferme l'article soufflé dans une empreinte ayant la forme et les dimensions de l'article, et simultanément (i) on met sous pression l'intérieur de la bouteille, (ii) on chauffe le corps pour traiter thermiquement le téréphtalate de polyéthylène.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on chauffe le corps de la bouteille à une température comprise entre 150°C et 200°C environ, on chauffe le talon jusqu'à une température comprise entre 100°C et 200°C environ, et on refroidit le col.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'on maintient la bouteille formée par soufflage à l'intérieur des parties du moule de soufflage pendant le traitement thermique.

16. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que, au cours de l'opération (b), on étire d'abord la paraison axialement, puis on la dilate radialement à l'aide d'un fluide de soufflage sous pression.

17. Récipient en matériau thermoplastique soufflé comportant un col, un corps et un fond, caractérisé en ce que le corps présente une "morphologie" résultant d'une cristallisation par tension interne obtenue (a) en dilatant le matériau au cours d'une opération de moulage par soufflage

pour favoriser une orientation moléculaire et amorcer une cristallisation par tension interne, puis (b) on traite thermiquement le matériau pour développer la cristallisation par tension interne, le matériau du col étant essentiellement amorphe et celui du fond ayant une "morphologie" se situant entre celle d'un matériau pratiquement amorphe et le "morphologie" de cristallisation par tension interne du corps.

18. Bouteille en téréphtalate de polyéthylène obtenue par un procédé impliquant une cristallisation interne et comportant un col, un corps, un talon et un fond, caractérisée en ce que les différentes parties de cette bouteille ne comportent essentiellement pas de cristaux sphérolitiques, le matériau du col étant essentiellement amorphe, le matériau du corps étant moléculairement orienté et ayant une cristallinité renforcée d'au moins environ 10% jusqu'à 50% maximum, le talon et le fond étant moins cristallins que le corps.

19. Récipient en téréphtalate de polyéthylène comportant un col, un corps et un fond, caractérisé en ce que ces différentes parties ne comportent essentiellement pas de cristaux sphérolitiques, le matériau du col étant essentiellement amorphe et plus épais que le matériau du corps et celui du fond afin d'y éviter toute pénétration de CO_2 , le matériau du corps étant sensiblement orienté et ayant une "morphologie" de cristallisation par tension interne, avec une cristallisation d'au moins 10% environ, et l'épaisseur du matériau du corps étant telle qu'elle permettrait une pénétration importante de CO_2 si la "morphologie" de ce corps n'était pas celle d'une cristallisation par tension interne.

20. Appareil pour le traitement thermique avec cristallisation par tension interne d'un article en matériau thermoplastique soufflé, caractérisé en ce que :

- il comporte des organes séparables coopérant pour définir une empreinte ou cavité intérieure avec un axe longitudinal qui a essentiellement la forme et les dimensions de l'article,

- chaque organe séparable comporte des parties séparées du point de vue thermique le long de l'axe longitudinal de la cavité, et

- il comporte des moyens pour chauffer au moins une partie correspondante dans chaque organe séparable, pour traiter thermiquement une section annulaire d'un article soufflé maintenu dans ladite empreinte.

21. Appareil selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il comporte, de plus, des moyens pour appliquer la pression d'un fluide à l'intérieur de l'article pendant le traitement thermique de cet article.

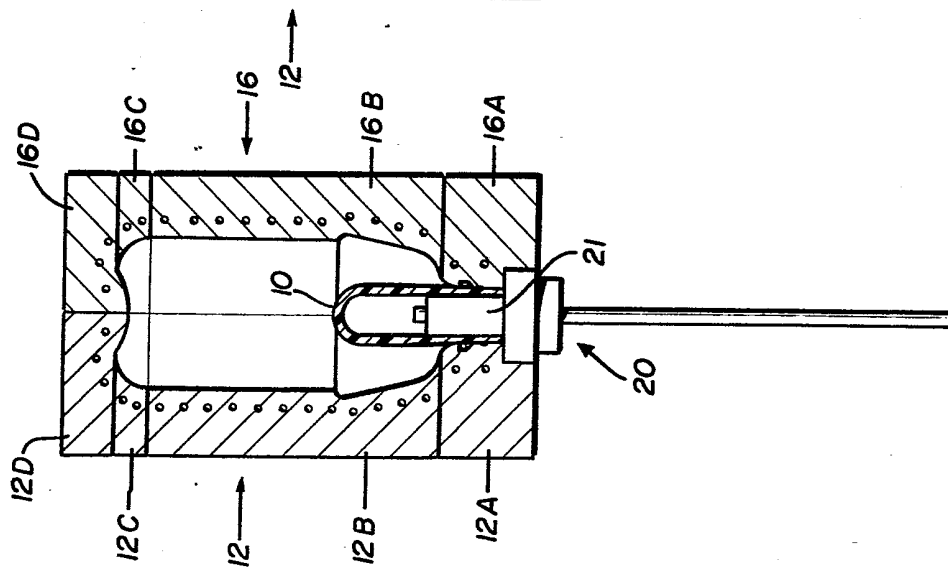
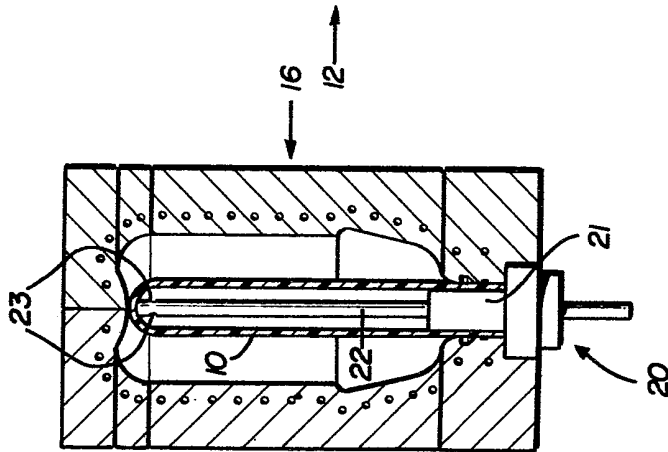
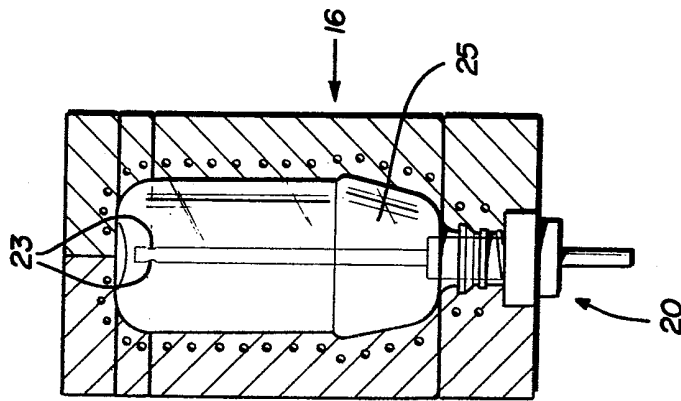
22. Appareil selon la revendication 21, caractérisé en ce que les organes séparables servent de moule de soufflage pour la formation de l'article soufflé.

23. Appareil selon la revendication 21, caractérisé en ce que les organes séparables sont distincts et espacés du moule de soufflage dans lequel l'article soufflé est formé.

5 24. Appareil selon la revendication 21, caractérisé en ce que les organes séparables définissent une empreinte ou cavité intérieure correspondant aux dimensions et à la forme d'une bouteille pourvue d'un col, d'un corps, d'un fond et d'un talon annulaire raccordant le fond au corps, lesdites organes séparables comportant quatre parties séparées du point de vue thermique et correspondant aux parties précitées de la
10 bouteille, et des moyens de chauffage à conduits internes de fluide étant montés dans les parties qui correspondent au corps et au talon de la bouteille, des moyens étant prévus pour envoyer un fluide chauffé dans lesdits conduits internes.

15 25. Appareil selon la revendication 24, caractérisé en ce que les parties des organes séparables qui correspondent au col et au fond de la bouteille comportent des conduits de fluide internes, des moyens étant prévus pour envoyer un fluide de refroidissement dans les conduits internes de la partie correspondant au col.

20

FIG. 1FIG. 2FIG. 3

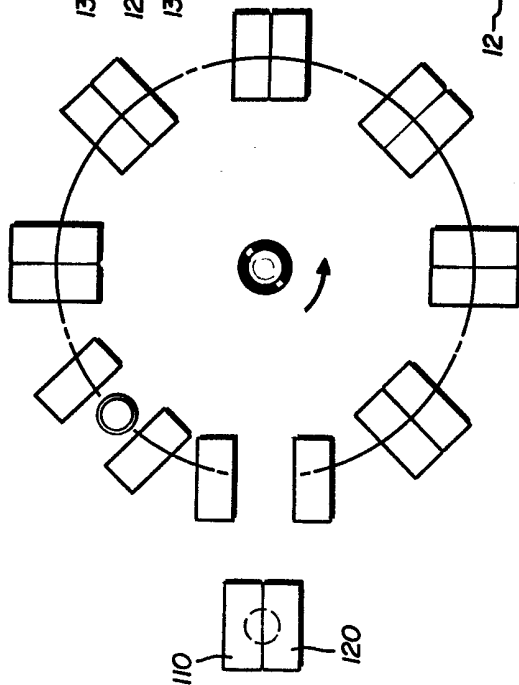
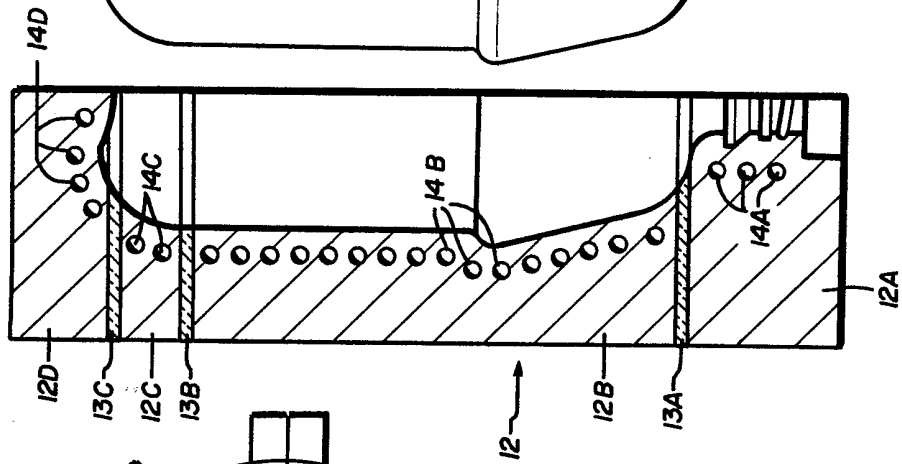
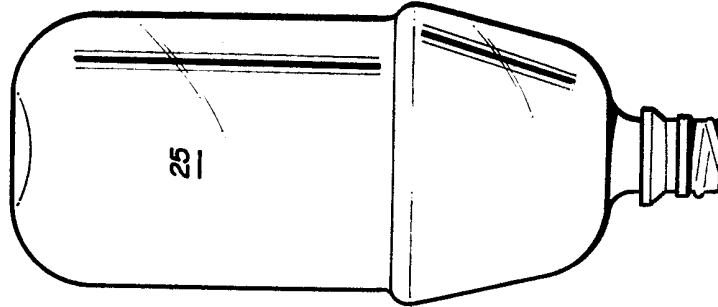
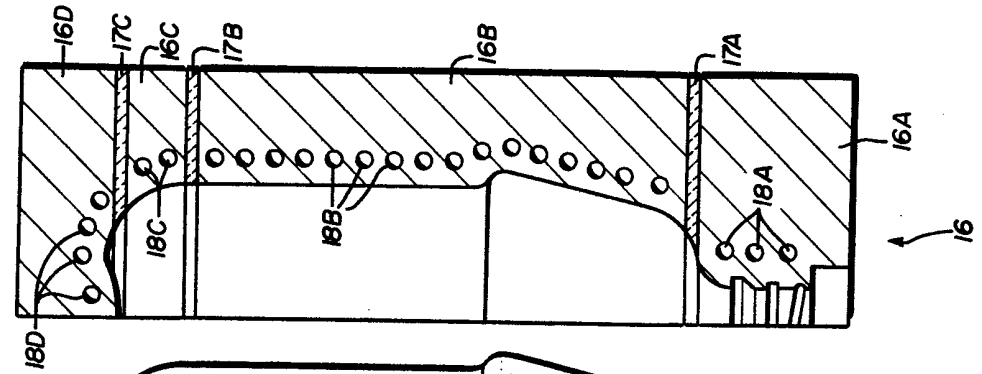


FIG. 4

FIG. 5

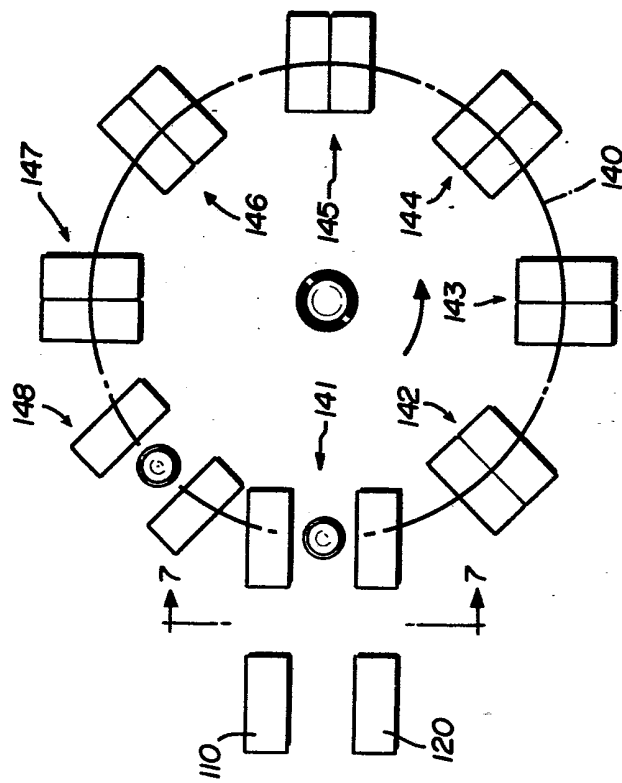


FIG. 6

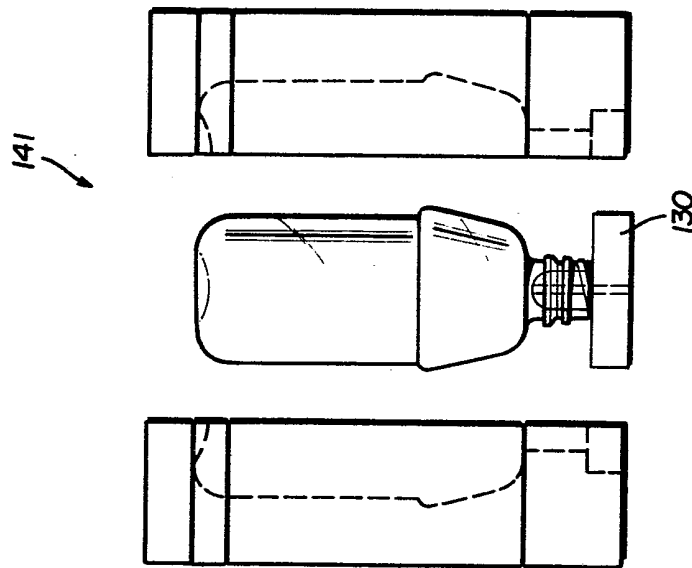


FIG. 7