

275541

P - 22.447



16 MAR. 1962  
275 541

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E   D E   I N T R O D U C C I O N

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de DOW-UNQUINESA, S.A., entidad española, establecida en Axpe-Bilbao, por:

«UN PROCEDIMIENTO DE EXTRUSION DE POLIMEROS SOLIDOS DE ETILENO»

---

La presente Patente de Introducción coincide exactamente con la Patente norteamericana nº 2.956.306, de 18 de Octubre de 1960, de E.I. du Pont de Nemours and Company.

5 Este invento se refiere a la extrusión de polímeros sólidos de etileno en forma de filamentos, películas, fibras, láminas bandas, y otros perfiles, así como la preparación de composiciones de polímeros superiores, de etileno para tales aplicaciones.

10 Se conocen muchos tipos diferentes de procedimientos para la extrusión de materiales plásticos. Estos procedimientos incluyen la extrusión de soluciones y otros tipos de composiciones que contienen plásticos a través de toberas para formar fi-

275541



lamentos, la extrusión de composiciones plásticas pastosas y fundidas a través de ranuras para producir láminas, tubos, cilindros, y otros objetos. Elevados costos de materiales y aparatos con gastos generales hacen imperativos que las velocidades de extrusión se aumenten tanto como permitan la calidad del producto y la capacidad del equipo.

Un objeto de este invento es aportar un procedimiento para obtener una composición polímera de etileno que puede extruirse en fundido a elevada velocidad. Otro objeto es aportar un coadyuvante de estirado del fundido que permite la producción rápida de filamentos, películas, fibras, láminas, bandas y parecidos de polímeros sólidos de etileno. Otros objetos y ventajas del invento aparecerán a continuación.

Los anteriores y otros objetos se cumplen por este invento que constituye una composición de polímero sólido de etileno capaz de ser extruída a altas velocidades del estado fundido en moldes, conteniendo el polímero un coadyuvante de estirado y estando rodeado durante la extrusión, con preferencia, por una atmósfera cerrada.

Se ha encontrado que el coadyuvante de estirado, descrito más tarde de modo más específico, es capaz de mejorar notablemente la velocidad a la cual el polímero fundido puede ser estirado después de extruído. Además, el invento proyecta el uso, con o sin el coadyuvante de estirado, de un ambiente cerrado en el cual o a través del cual se extruye el polímero.

Las películas de polímeros sólidos de etileno pueden fabricarse de varias formas. Un procedimiento muy seguido en la práctica comercial es extruir una película comparativamente gruesa y a continuación, mientras está aún plástica, estirla hasta una película delgada aumentando la velocidad.

275541

16



La perspectiva en sección transversal de la figura ilustra sobre un tipo de aparato adecuado para la extrusión de polímeros sólidos de etileno de un fundido en una película delgada. El número 1 designa una tolva en la cual se carga fundido, un  
5 polímero de etileno normalmente sólido, a una temperatura entre 200 y 350° C, por medio de un tornillo sin fin de un mecanismo adecuado de extrusión o por otro medio conocido en el arte, no indicado. La tolva 1 está provista de una lámina estacionaria  
10 2 y una lámina ajustable 3, siendo realizado el ajuste por medio de los tornillos muleteados 4 roscados a los espárragos 5, estando estos últimos unidos a una pared de la tolva en el lado opuesto de la lámina fija, como está indicado. Por este medio, la lámina 3 puede acercarse o alejarse de la lámina 2 para  
ajustar la anchura de la ranura a través de la cual se fuerza  
15 el polímero fundido. El tanque 7 se coloca debajo de la tolva y lleno hasta el nivel indicado con un líquido adecuado para solidificar por enfriamiento la película del polímero 8. Se ha previsto un espacio adecuado entre la ranura 6 y la superficie del líquido de enfriamiento.

20 En este espacio el polímero, mientras está todavía plástico, después de la extrusión de la ranura 6 es estirado hasta el espesor de película deseado, que puede ser de 1/2 a 1/100 del ajuste de la ranura 6. La película delgada entra a continuación al tanque de enfriamiento, que contiene agua con preferen-  
25 cia, aunque puede ser cualquier otro líquido de enfriamiento no disolvente. La película 8 entra en el fluido del tanque rodeando un cilindro guía 9 del cual la película es estirada por un par de rodillos receptores, no indicados, que giran a una velocidad suficiente para obtener el espesor de película deseado a la ca-  
30 pacidad de extrusión a la cual opera el aparato. En unas con-

275541



diciones de extrusión previamente determinadas de temperatura, salida del fundido, capacidad volumétrica de extrusión, apertura de la ranura, longitud del espacio de aire y anchura de la película, un aumento de la velocidad lineal producirá una disminución del espesor de la película. Es bien conocido en esta técnica que en tales condiciones, se alcanza un espesor mínimo (o una velocidad lineal máxima) pasado el cual se rompe la película. El invento se orienta hacia medios para aumentar la velocidad lineal máxima de extrusión hasta rotura (es decir, disminuyendo el espesor mínimo de la película).

Una forma de llevar a la práctica el invento consiste en mantener una atmósfera cerrada alrededor de la película durante el recorrido desde su extrusión en la ranura 6 y su inmersión en el baño de enfriamiento. Durante este periodo pasa a través de la atmósfera que existe en la cámara 10. Se puede pasar a esta cámara cerrada un gas inerte que puede ser aire o cualquier otro gas adecuado, el cual penetra en la cámara 10 por el conducto 11 y sale por el conducto 12. En la cámara 10 se colocan láminas deflectoras adecuadas, no indicadas, para evitar el choque directo de la corriente de gas sobre la película. La temperatura del gas debe ser superior a 100° C, generalmente en el intervalo de 120° a 150° C.

La atmósfera cerrada alrededor del polímero extruido antes de su solidificación (ya sea el polímero solidificado y enfriado en un baño líquido como se ha indicado o por enfriamiento más lento a través de un baño de vapores), no solamente aumenta la posible velocidad lineal a la cual puede realizarse la extrusión sino que también mejora la calidad del producto extruido. La razón de esta mejora no se ha explicado perfectamente. Sin la atmósfera cerrada alrededor del orificio o ranu-

27554 I

10 MAR



ra a través del cual se extruye el polímero fundido, se adhieren  
pequeñas partículas de polímero a los bordes del orificio o ranura  
produciendo vetas o estrias en la película terminada. Como consecuencia,  
la velocidad inicial lineal a la cual es posible tirar del polímero fundido  
sin rotura, es menor que la que se puede obtener con una atmósfera cerrada  
alrededor del polímero extruido fundido. Los defectos descritos son apreciados  
especialmente al poner en marcha después de una parada del proceso de  
extrusión normal, y el empleo de la atmósfera cerrada evita este caso.  
Cuando se prepara una atmósfera cerrada alrededor del borde del orificio o  
ranura, la acumulación de polímero en el borde del orificio o ranura es  
mínima. Cuando se provee de esta atmósfera cerrada, los vapores, que  
contienen aceites y ceras, desprendidos durante el proceso de extrusión,  
parece que lubrican el borde del orificio o ranura, evitando la adhesión  
de partículas de polímero, evitando así la formación de vetas o estrias.

El dibujo ilustra sobre un tipo de aparato que puede utilizarse para llevar a la práctica el invento. Cualquier técnico experto en este arte puede apreciar que se puede preparar un aparato similar para extruir el polímero fundido de una hilera, ranura o abertura no rectangular a través de una cámara de una forma adecuada en un baño de fluido, líquido o vapor, como se ha indicado, o a través de un tubo o cámara de suficiente longitud para solidificar el polímero antes de su recogida.

Los productos mejorados obtenidos y el aumento de velocidad lineal de tracción permitido por la atmósfera cerrada alrededor del polímero recién extruido se aumentan aún más si se incorpora al polímero antes o durante la extrusión 2,6-di-t-butil-4-metilfenol. Este coadyuvante de estirado puede

275541



16 MAR

incorporarse al polímero en cualquier momento anterior a su extrusión, justamente antes o durante la extrusión. Por ejemplo, puede mezclarse con el polímero sólido antes de su calentamiento para pasar al estado de fusión o puede añadirse justamente después de la polimerización de etileno para formar polímeros normalmente sólidos. Solamente se necesitan pequeñas cantidades para producir notables mejoras en la operación, siendo efectivas cantidades tan bajas como 0,0005 % en peso, mientras que cantidades superiores a 0,02 % parecen poco deseables. Generalmente hablando el 2,6-di-t-butil-4 metil-fenol debe estar presente desde 0,001 a 0,02 % y en preferencia entre 0,005 y 0,01 % en peso del polímero.

Este coadyuvante del estirado se usa en cantidades muy inferiores a las necesarias para proteger los polímeros de la oxidación durante el proceso de extrusión, las cuales están entre 0,1 y 1,0 % en peso del polímero aproximadamente. Estas cantidades producen invariablemente olor desagradable durante la elaboración, aumentando la adherencia entre las películas y el coeficiente de fricción o produciendo películas coloreadas e inadecuadas para envasar comestibles. Además, la transparencia de la película se mejora con 0,02 % en peso paroximadamente del 2,6-di-t-butil-4-metilfenol cuando se extruye a temperaturas de 250° C a 300° C. La adherencia de las películas cuando están apiladas es ligera por debajo de 0,02 %, pero aumenta por encima de este porcentaje de coadyuvante de estirado.

Los resultados ventajosos del invento se ilustran por medio de este ejemplo. Polímeros sólidos de etileno extruído a una temperatura de 300° C y que no contiene ningún coadyuvante de estirado, cuando se extruye en agua en un aparato como el que se ilustra en el dibujo, y con aire a una temperatu-



ra entre 120° y 150° C circulando a través de la cámara 10, producen una película a una velocidad lineal de 10 a 15 % superior a la que se obtiene cuando no existe atmósfera cerrada alrededor de la película extruída. Con 0,005% de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol en el polímero, la velocidad lineal de la producción de película se aumentó adicionalmente del 20 al 60% dependiendo de la facilidad de extrusión inicial del polímero.

La notable propiedad del coadyuvante de estirado para mejorar la velocidad a la cual un polímero sólido de etileno que lo contiene puede ser extruído aparece ilustrada en la siguiente tabla. El cambio por ciento en el estirado sobre un control que no contiene ningun coadyuvante de estirado y sobre otros compuestos adicionados al polímero para el mismo objeto se indica a continuación.

Tabla

Cambio por 100 en estirado sobre control

t- Hexadecil mercaptano .....	+ 13
2- Mercapto benzimidazol.....	+ 20
Tiodipropionato estearílico.....	- 6
Producto de condensación de 9 moles de p-cresol y 1 mol de t-butyl-p-cresol con butiraldehído	+ 18
Galato de propilo .....	+ 3
2,6-di-t-butyl-4-metilfenol.....	+ 23

Está también dentro de los fines de este invento el extruir polímeros de etileno normalmente sólidos de fundidos con el coadyuvante de extrusión o con la atmósfera cerrada o con ambos, el coadyuvante y la atmósfera; para producir moldes sólidos

275541



lidos y formas de comparativamente grandes dimensiones en sección transversal, aunque las ventajas óptimas del invento se consiguen con objetos de área de sección transversal que tiene al menos una dimensión pequeña.

5

N O T A

Los puntos de invención no nueva, pero no practicada, establecida ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

1<sup>º</sup>. - Un procedimiento para la extrusión de polímeros sólidos de etileno en perfiles alargados y para estirar el perfil formado, que incluye las etapas que comprenden fundir un polímero de etileno normalmente sólido, que contiene de 0,0005 % a 0,02 % en peso de 2,6-di-t-butil-4 metilfenol, extruyendo el fundido en un perfil alargado y después de esto mientras el polímero permanece plástico, estirar el perfil hasta un espesor de 1/2 a 1/100 de su espesor original.

2<sup>º</sup>. - Un procedimiento para la extrusión de polímeros sólidos de etileno en perfiles alargados y para estirar el perfil formado, que incluye las etapas que comprenden fundir un polímero de etileno normalmente sólido, que contiene de 0,005 % a 0,01 % en peso de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, extruyendo el fundido en un perfil alargado y después de esto, mientras el polímero permanece plástico, estirar el perfil hasta un espesor de 1/2 a 1/100 de su espesor original.

3<sup>º</sup>. - Un procedimiento para aumentar la capacidad de producción de película de un polímero de etileno, que inclu-

275541

16 MAR



5 ye las etapas que comprenden fundir un polímero de etileno normalmente sólido, que contiene de 0,0005 % a 0,02% en peso de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, extruyendo el fundido en el perfil de una película y después de esto, mientras la película permanece plástica, estirar la película hasta un espesor de 1/2 a 1/100 del espesor original.

4º. - Un procedimiento de extrusión de polímeros sólidos de etileno.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 16 MAR. 1962

P. A.

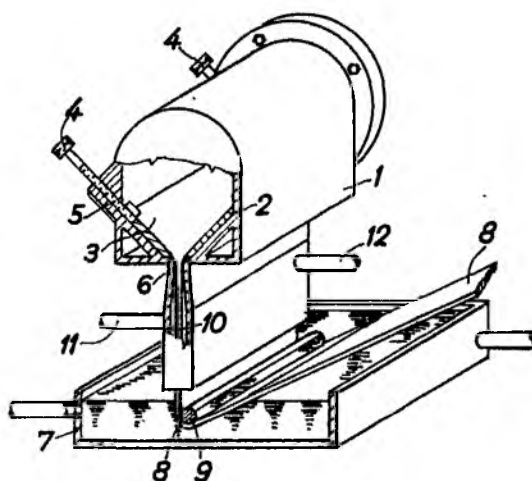
Alberto de Elzaburu  
Por Poder

AC.

16 MAY 1954



28554



*Alberto de Elizaburu*  
Por Poder