

282002



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento y aparato para la obtención continua
de película contráctil de polietileno degradado"

Solicitante:

W.R. GRACE & CO. entidad norteamericana,
residente en 7 Hanover Square, New York, 5,
New York, EE. UU. de A.

Este invento se refiere a un procedimiento continuo para fabricar película contráctil de polietileno y que, en resumen, comprende las etapas siguientes:

5. (1) Preparación de una mezcla prác-

282002



-2-

ticamente homogénea de un polietileno normalmente sólido, con un agente de degradación, con preferencia un peróxido orgánico;

5. (2) Moldeo de la mezcla, en forma de tubo, por extrusión a temperaturas suficientes para fundir el polietileno, pero inferiores al punto de gelificación de la mezcla;

10. (3) Introducción del tubo, al salir de la máquina de extrusión, en una zona de curado mantenida a temperaturas suficientes para calentar aquél, por lo menos a la temperatura de descomposición del agente de degradación, y con preferencia en una atmósfera inerte;

15. (4) Paso del tubo a través de dicha zona, a un ritmo suficiente para descomponer por lo menos alrededor del 85% en peso del agente de degradación, por cuyo medio el tubo se "cura" o sea, el polietileno se degrada;

20. (5) Dilatación del tubo de polietileno degradado, por la técnica de "burbuja encerrada" y recuperación de la película obtenida.

25. La película resultante puede utilizarse a continuación para los usos corrientes de las películas de polietileno. Su elevada capacidad de contracción, su resistencia y su transparencia, la hacen especialmente adecuada para el embalaje por contracción o ajuste en caliente, de numerosos artículos tales como víveres, etc. O sea, puede usarse para envolver jamones, pollos, etc., expulsando a continuación el aire encerrado entre la película

30.

282002

30 OCT 1966



-3-

y el objeto envuelto, y calentando finalmente el objeto protegido, para contraer la película estrechamente contra el mismo.

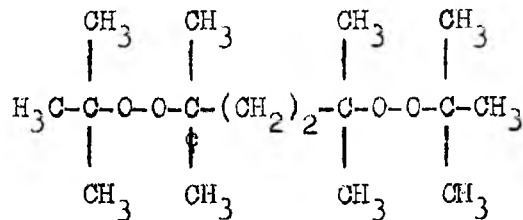
En el ejemplo siguiente se describe un tipo de este invento.

5.

EJEMPLO 1 -

El polietileno empleado era un tipo comercialmente disponible, de baja densidad (0,92) de cadena ramificada obtenido por el bien conocido procedimiento de presión elevada. El peróxido usado era el 2,5-dimetil-2,5-di(butilperoxi-terciario)hexano, de la fórmula

10.



Se roció una solución de 30 g de peróxido en 200 cc de éter de petróleo, sobre gránulos de polietileno, en un mezclador gemelo, para revestir los gránulos con alrededor de 0,75% de peróxido, en peso.

15.

La mezcla homogénea polietileno-peróxido así preparada, se cargó luego en un expulsor para tubos; este aparato puede ser de cualquier tipo convencional para la extrusión de tubería de polietileno. En este aparato especial, el material se alimentaba mediante un tornillo, a través de un cilindro de 2,54 cm de diámetro y 50 cm de largo, calentado, ha-

20.

282002

-4-



5. ciéndolo pasar a una matriz para tubería, de 2,54 cm de diámetro y 0,05 mm de espesor de pared. El expulsor se conservó a temperaturas de 110 a 140°C (110 en la tolva de alimentación a 149 en la matriz), y se hizo funcionar para producir entre 1,134 y 2,900 kg de tubería por hora. En estas condiciones se conservó al mínimo la degradación en el cilindro expulsor o matriz, (menos del 2% de formación de gel).
10. El tubo expulsado, se curó o degradó haciéndolo pasar a través de un horno, en dirección ascendente. El interior del horno puede tener un diámetro igual a varias veces el del tubo, y de 10 a 12 veces su longitud. En este ensayo especial, el interior del horno tenía 75 mm de diámetro interior y 30 cm de largo. El caldeo se conseguía mediante alambre de resistencia eléctrica. La temperatura en el interior del horno era de unos 260°C. El período de permanencia en el horno, era de unos 40 segundos. El interior del horno se inundó continuamente con nitrógeno previamente calentado, para reducir al mínimo la degradación oxidativa. Estas condiciones proporcionaron un contenido de gel del tubo curado, del 60% aproximadamente, determinado por extracción de una muestra en tolueno en ebullición.
- 15.
- 20.
- 25.

30. La temperatura del horno es importante; debe ser suficientemente elevada para proporcionar la rápida degradación y, sin embargo, no ha de ser tan alta que tueste el tubo. La degradación rápida es esencial, ya que el tubo no se sostiene

282002



-5-

- así mismo antes de degradarse. Por ejemplo, en las condiciones descritas en este ejemplo, el tubo solo se degradó alrededor de 1/3 (20% de gel) a una temperatura del horno de 144°C, y resultaba muy difícil de sostener a causa de su baja viscosidad en fusión. Incluso a 176°C, existía todavía una ligera corriente. A 204°C, el tubo se transformó en auto-sustentador y se aproximó a la resistencia máxima, entre 232 y 288°C. Por encima de esta última temperatura, se registró la evidencia de tostación, permaneciendo el tubo en el horno, los períodos normales.
- 5.
- 10.

- El tubo curado puede enfriarse y enrollarse plano como cinta, o puede dilatarse inmediatamente en la próxima operación mientras se halla todavía en su punto de fusión.
- 15.

- Para dilatar el tubo, se utiliza la técnica de burbuja encerrada. Esta técnica es bien conocida, y se describe, por ejemplo, en el volumen 14, pags. 751-752 de la Enciclopedia de Tecnología Química de Kirk-Othmer, Tal como se aplica en este caso, una longitud de tubo de unos 90 cm (aproximadamente al punto de fusión del polietileno, o sea 100°C) se estira y sujeta entre un primero y un segundo juego de rodillos. Esta sección contiene nitrógeno, aire y algún otro gas inerte sometido a presión. El gas puede añadirse mediante una jeringa, y el orificio de ésta cerrarse con tira de celulosa. Cuando el tubo se hace avanzar hacia el segundo dispositivo de rodillos, la presión del gas
- 20.
- 25.
- 30.

282002



-6-

- dilata el tubo en avance, en forma de burbuja, que permanece en la misma forma cuando el tubo avanza continuamente a su alrededor. La expansión de la burbuja dá por resultado la orientación bi-axil
5. de la película resultante. La relación del diámetro de la burbuja al diámetro del tubo, puede variar entre amplios límites, dependiendo del espesor de la película que se desee, y del grado de tensión deseado. Una relación corriente es la de 5:1. Así,
10. para un diámetro de 2,54 mm del tubo, el diámetro de la burbuja tiene en general alrededor de 7'5 cm y la tensión transversal tiene un factor de 5, de tal modo que (sin tensión longitudinal) un tubo de 20 mi lésimas de pulgada se tensa al estado de una película
15. de $20 \div 5 \div 5$, o sea 0,2 mm.
- La película tubular así formada, o se enrolla al fabricarse, o se corta en los bordes y se enrolla en forma de película plana en dos orillos separados.
20. La película biaxilmente orientada y degradada con peróxido, preparada por el procedimiento de este invento es en general análoga a la película orientada y degradada por radiación. Sin embargo, con respecto a determinadas propiedades importantes en el campo del embalaje de víveres, resulta superior, como indican los datos comparativos siguientes.
- 25.

282002

130001



-7-

| <u>Propiedad</u> | <u>Degradado por radiación</u> | <u>Degradado por peróxido</u> |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|
| % de contracción a 101,6°C | | |
| Longitudinal | 36-42 | 37-60 |
| Transversal | 49-58 | 51-78 |
| 5. % de claridad óptica | 5-18 | 3-10 |
| Permeabilidad para el oxígeno (cc/milésimas de pulgada/at- mósfera/m ² /día) | 7,000-9,000 | 9,900-10,200 |
| 10. La mezcla homogénea de resina de poli- etileno normalmente sólida y agente de degradación generador de radicales libres, puede prepararse de cualquier modo adecuado. Un método apropiado para la mezcla comprende el disolver el agente de degra- dación en un disolvente inerte para el polietileno 15. (tal como éter de petróleo) el mezclar la solución en cantidades apropiadas, con gránulos de resina de polietileno y el calentar gradualmente la mezcla a una temperatura suficiente para evaporar el disol- vente pero no tan elevada que descomponga el agente 20. de degradación. En este método, el producto resul- tante comprende pedazos o gránulos de polietileno con un revestimiento superficial uniformemente dis- tribuido de agente de degradación. En otro método, las partículas de resina de polietileno y el agente 25. líquido o pulverizado de degradación, se mezclan en seco hasta que el agente mencionado se halla uniformemente distribuido en toda la masa. Como ejem- plo, se mezclaron gránulos de polietileno (99,25% en peso) y 2,5-dimetil-2,5-di(butilperoxi-terciario) 30. hexano para obtener una masa de mezcla homogénea, | | |

282002



-8-

- después de 20 minutos a la temperatura ambiente, en un mezclador gemelo Patterson-Kelley, de dos cuerpos. La resina y el agente de degradación pueden mezclarse muy íntimamente trabajando la mezcla en un molino de dos rodillos o en un mezclador Banbury, a temperaturas inferiores al punto de gelificación de la mezcla, si se desea. Este último método de mezcla, no proporciona ningún grado apreciablemente superior de homogeneidad con respecto a lo obtenido por la aplicación de los métodos de mezcla en seco o en disolvente, antes descritos, y por tanto resulta corrientemente antieconómico.
- 5.
- 10.

- En el procedimiento de este invento, el agente de degradación se utiliza en una proporción comprendida entre 0,2 a 4% aproximadamente, en peso, sobre la base del peso de la resina de polietileno. Las proporciones preferidas del agente de degradación son de 0,5 a 1% en peso aproximadamente, sobre la base del peso de polietileno. Las concentraciones de agente de degradación entre los límites corrientes, no ejerce efectos apreciables -a veces no lo ejercen de ningún modo- sobre la proporción de producción del expulsor, comparada con el caso de polietileno sin adición alguna. La concentración preferida proporciona la mejor combinación de economía en el procedimiento y de eficiencia en el trabajo. Está también previsto por este invento, el añadir otros ingredientes conocidos, tales como pigmentos, tintes, cargas, estabilizadores, etc.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

282002

-9-



degradación, normalmente sólidos al preparar película contráctil para usarse en el embalado de víveres, es generalmente innecesario y a menudo inconveniente (a causa de la posible toxicidad u otros problemas fisiológicos) el utilizar aditivos distintos del agente de degradación generador de radicales libres.

En la segunda etapa del procedimiento descrito en estos párrafos, la mezcla prácticamente homogénea de polietileno y agente de degradación, se moldea en un tubo por extrusión a temperaturas suficientes para fundir el polietileno, pero inferiores al punto de gelificación de la mezcla, aproximadamente. Con preferencia, la expulsión del tubo se lleva a cabo en cualquiera de los bien conocidos dispositivos rotativos de expulsión, por tornillo.

La denominación "punto de gelificación" tal como se emplea en este caso significa las temperaturas a que existe descomposición suficiente del agente de degradación para dar lugar a la formación de gel en el polietileno. El punto de gelificación de cualquier mezcla específica, depende de numerosos factores que comprenden, por ejemplo, el polietileno y el agente de degradación determinados, la cantidad de agente de degradación, y la media vida del agente de degradación a distintas temperaturas de moldeo. Dado que el punto de gelificación de cualquier mezcla determinada depende de tantos factores, se determina mejor por métodos empíri-

282002



-10-

- cos, o sea expulsando una pequeña muestra y observando o determinando si se han formado partículas de polietileno gelificado. Como previamente se indicó, la etapa de moldeo de este procedimiento, ha de realizarse con la formación de no más del 2% de gel en peso, aproximadamente. Así, la denominación "punto de gelificación ha de considerarse que comprende temperaturas hasta las que dan lugar a este resultado. Los medios para reducir al mínimo o evitar la formación de gel durante la etapa de moldeo, comprenden el ajustar la temperatura del tubo del expulsor y de la matriz; el ajustar la proporción de producción del expulsor; el variar la proporción de agente de degradación o el cambiar el agente de degradación determinado que se emplee. Con preferencia, la expulsión se realiza con la contrapresión mínima, eliminando las rejillas intermedias y la placa de división, y utilizando matrices aerodinámicas. Al hacer funcionar el expulsor de este modo, existen pocas probabilidades de persistencia de las zonas de temperaturas elevada, o en la matriz tubular del expulsor, susceptibles de dar lugar a la degradación prematura.
- El tubo que contiene el polietileno con el agente de degradación distribuido prácticamente de modo uniforme en el mismo, se alimenta corrientemente en la zona de degradación a elevada temperatura, impulsando en dirección ascendente a través de la zona de curado, o suministrando por la acción de la gravedad en una dirección prácticamente
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

282002



-11-

- vertical y descendente. La alimentación en dirección horizontal o en sentidos distintos del prácticamente vertical, puede llevarse a cabo empleando equipo especializado que no se oponga físicamente o perjudique de otro modo al tubo expulsado en caliente y que, al mismo tiempo proporcione medios para impedir que el tubo se aplaste sobre sí mismo. A causa de la sencillez inherente del "ensartado" por gravedad, se prefiere expulsar el tubo en dirección descendente a través de la zona calentada. En la expulsión en sentido descendente, puede presentarse algún agolletamiento o estricción en o inmediatamente debajo del tubo expulsor antes de que el tubo expulsado pueda sostenerse por sí mismo. Sin embargo, este pequeño inconveniente puede evitarse iniciando el curado del tubo en cuanto sea posible después de salir del expulsor.
- 5.
- 10.
- 15.

- El curado del tubo expulsado, se realiza haciéndolo pasar a través de una zona calentada de curado; o una serie de zonas de curado calentadas y continuas, mantenidas a distintas temperaturas. Una zona calentada muy satisfactoria, es un horno tubular que se eleva a las temperaturas de curado por medio de caloríferos de resistencia eléctrica.
- 20.
- 25.
- 30.

30001



282002

-12-

- polietileno y/o el retardo de la elevación de degradación. Un método para proporcionar una atmósfera inerte, es el llenar continuamente la zona de curado, con un gas inerte (tal como nitrógeno, helio, argon o similar) que contenga cantidades mínimas (con preferencia menos de 50 partes por millón) de impureza de oxígeno. El empleo de dióxido de carbono como gas de inundación se ha comprobado que proporciona resultados especialmente interesantes, ya que induce la formación de grupos carbonilo en la película producto final, aumentando así la capacidad de impresión de la misma. Un inconveniente del empleo del dióxido de carbono es que inhibe en cierto grado la acción de degradación (como se evidencia por el inferior contenido de gel del tubo curado). Este inconveniente, sin embargo, se reduce empleando concentraciones del agente de degradación más elevadas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Por lo menos una parte de la zona de curado calentada, a través de la cual se hace pasar el tubo expulsado (con objeto de degradar el polietileno) se mantiene a temperaturas superiores a la precisa para calentar el tubo de polietileno a la temperatura de descomposición del agente de degradación. Tal como se emplea en esta Memoria, la denominación "temperatura de descomposición" significa una temperatura a la que el agente de degradación tiene una vida media inferior a 1 minuto aproximadamente, y con preferencia, inferior a 30 segundos aproximadamente. No existe medio práctico para determinar la temperatura exacta del tubo de polietileno, sin
- 20.
- 25.
- 30.

282002

30 OCT. 19



-13-

deteriorar éste. Así pues, la temperatura exacta a que la zona de curado ha de elevarse, se determina por métodos empíricos. Los ejemplos citados más adelante, proporcionan guías suficientes para determinar dichas temperaturas, y el ulterior ajuste para obtener las condiciones óptimas, resultaran inmediatamente evidentes para los peritos en la materia después de un ligero estudio de aquellos.

- 5.
10. El tubo de polietileno, se hace pasar a través de la zona de curado calentada, a un ritmo que proporciona un período de permanencia (a las temperaturas de descomposición) por lo menos igual a (3) tres veces la vida media del agente de curado, o sea el tiempo de permanencia es suficiente para descomponer alrededor del 85% o más del agente de degradación. La denominación "período de permanencia" tal como aquí se usa se determina por el empleo de la ecuación siguiente:
- 15.

$$\text{Período de permanencia} = \frac{L_1}{\frac{L_2}{T}}$$

20. en la que L_1 = a longitud de la zona de curado calentada, en la que el tubo está por encima de la temperatura de descomposición, y $\frac{L_2}{T}$ = a ritmo (en longitud por unidad de tiempo) a que el tubo de polietileno se retira de la zona; y L_1 y L_2 se expresan en las mismas unidades (por ejemplo, metros, pies, pulgadas, etc). Los períodos de permanencia precisos, se obtienen facilmente variando la longitud L_1 , o el ritmo a que el tubo de polietileno se retira de la zona calentada, o ambas cantidades.
- 25.

El curado del tubo de polietileno, ha

282002

30 OCT



-14-

- de ser lo más rápido posible para que el tubo se convierta, lo antes posible, en auto-sustentador (o sea adquiriera condiciones tales que no se distorsione) al salir del expulsor. La proporción de curado necesaria para obtener este resultado, no puede decirse con precisión. Para el polietileno de peso molecular elevado, el curado a un 10% de gel aproximadamente, es bastante. En otros casos, puede precisarse hasta el 20% de gel. Las temperaturas y períodos de permanencia necesarios para conseguir este grado de curado, dependen de variables tales como la temperatura del tubo al salir de la matriz expulsora (o sea la temperatura en que la mezcla se encuentra por debajo del punto de gelificación, el agente o agentes específicos de degradación empleados; la cantidad de dichos agentes, etc. Con objeto de reducir al mínimo o evitar la distorsión del tubo, se preferirá corrientemente introducirlo en la zona de curado inmediatamente después de abandonar el expulsor, y ajustar las condiciones reinantes en la parte inicial de la zona de curado (la parte en la que se introduce primeramente el tubo expulsado) para proporcionar por lo menos alrededor del 20% de gel en el plazo de 5 a 10 segundos o menos. El curado puede completarse luego en las mismas condiciones o a ritmo inferior, en condiciones más moderadas, como se desee.
- El tubo de polietileno curado, obtenido del modo descrito anteriormente, tiene niveles finales de gel superiores al 20% en peso aproxima-

282002

30 OCT 1962



-15-

- damente. En condiciones óptimas, el porcentaje de gel varía desde 50 a 75% aproximadamente en peso. El porcentaje de gel indicado en los ejemplos, se determina por extracción de una mezcla de tubería
5. que pese alrededor de 0,5 g en una solución de reflujo de tolueno o xileno que contenga 0,3% en peso de 2,6-di(butiloterciario)-4-metilfenol durante unas 20 horas, y secando luego y pesando el residuo no extraído (gel). El peso del residuo no extraído
10. dividido por el peso de la muestra primitiva, se multiplica por 100, para calcular el porcentaje de gel. Los resultados de las operaciones de ensayos en muestras obtenidas a distintas profundidades de la sección transversal del tubo, han demostrado que
15. el porcentaje de gel no varía más que alrededor del 2%, indicando que la degradación se realiza de modo uniforme en toda la sección transversal del tubo.

- El tubo de polietileno curado que sale de la zona calentada de curado, se enfría a una temperatura inferior a la en que se adhiere así mismo. La temperatura a que el tubo curado ha de enfriarse, depende del tipo especial (o sea de la densidad elevada o reducida) del polietileno del mismo, del grado en que se ha degradado el polietileno, y de
20. otros factores. Se ha comprobado que los tubos curados de polietileno de baja densidad (alrededor
25. de 0,91 a 0,925) han de enfriarse por debajo de unos 70°C antes de enrollarlos o manejarlos mecánica o manualmente de otro modo. El polietileno de
30. densidad elevada (0,95 a 0,98) puede manejarse des



- pués de enfriarse por debajo de unos 100°C. Un método especialmente preferido de refrigeración es por enfriado rápido en por ejemplo un baño de líquido inerte, tal como agua. El enfriado rápido, aumenta
5. en alto grado la claridad o transparencia de la película de polietileno producto final, aumentando así su valor como material para el embalaje. Otros métodos de enfriamiento tales como la refrigeración por aire, el paso a través de anillos de refrigeración, etc. pueden usarse si así se desea.
- 10.

- El tubo curado y enfriado puede recogerse y almacenarse para uso posterior, o puede dilatarse inmediatamente después de la refrigeración. En cualquiera de los casos, el tubo ha de recalentarse
15. a una temperatura a la que se dilate. Estas temperaturas de recalentamiento, dependen especialmente del tipo de polietileno empleado para la obtención del tubo. Para polietilenos de baja densidad, las temperaturas de expansión están comprendidas entre
20. 80°C. y 110°C con preferencia entre 90°C y 105°C. como es bien sabido en la técnica. Las temperaturas para polietileno curado de densidad elevada son desde 20°C a unos 30°C más elevadas que las utilizadas para tubería de polietileno de baja densidad.
25. Como antes se indicó, los detalles del procedimiento y de los aparatos empleados en la expansión de la tubería de polietileno para la preparación de películas, son conocidos en la técnica y por tanto no es preciso repetirlos.

30. En el proceso completamente continuo

282002



-17-

- de este invento, la tubería de polietileno curada, se enfría como antes se ha descrito (con preferencia por enfriamiento rápido) se introduce inmediatamente en un segundo dispositivo de cambio de calor (por ejemplo un calorífero infra-rojo, un baño calentado de líquido inerte tal como agua, aceite, aceite mineral o un horno, estufa, etc) en el que se recalienta para llegar a las temperaturas de expansión y luego pasa por entre 2 pares de rodillos de sujeción donde se dilata por medio de un gas inerte, para la formación de la película tubular.
- 5.
- 10.

- Cualquiera de los tipos distintos y bien conocidos de polietileno es de uso posible para la obtención de películas por este procedimiento, Estos polietilenos comprenden los materiales ramificados de baja densidad (por ejemplo de 0,910 a 0,925 aproximadamente) ya descritos en el ejemplo 1 anterior, así como los materiales de densidad media y los nuevos materiales de cadena lineal y densidad elevada (entre 0,950 a 0,980) preparados por el proceso Ziegler ($TiCl_4$ alquil aluminio como catalizador) y el proceso Phillips (cromo hexavalente sobre soporte de sílice-alúmina). Los polietilenos de cadena lineal tienen puntos de fusión del orden de 120-136°C y por tanto requieren peróxidos (u otros agentes de degradación generadores de radicales libres) que proporcionen puntos de gelificación más elevados que estas temperaturas.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los agentes de degradación no tienen corrientemente un punto de descomposición acusado o
- 30.

282002



-18-

- brusco, excepto posiblemente a temperaturas muy elevadas. En el caso corriente el agente precisa varios minutos para descomponerse cuantitativamente en la práctica, y la proporción de descomposición en un instante dado, es en general proporcional a la cantidad de material. Consiguientemente, la proporción de descomposición para un material dado, a una temperatura determinada, puede averiguarse por su vida media a dicha temperatura. La vida media de cualquier agente generador de radicales libres puede determinarse fácilmente por un perito en la materia. En el caso de peróxidos, por ejemplo, la determinación implicada, se describe en la obra de Doehnert y otros "Evaluación de peróxidos orgánicos en las bases de media vida; datos. Ann. Tech. Management Conf., Reinforced Plastics Div. Soc. Plastics Ind., Inc. 13, Sect. 1-B, 1-8 (1.958); Chem. Abs. 53, 18534 i (1959).

- Los agentes de degradación generadores de radicales libres susceptibles de usarse en el procedimiento de este invento, comprenden compuestos de peróxidos orgánicos, y azonitrilos. Los compuestos de peróxidos orgánicos adecuados, son los peróxidos diacíclicos, tales como los peróxidos de benzoilo y de laurilo; peróxidos dialcíclicos tales como peróxido dietílico, hidropéroxido de di(butilo terciario), peróxido de diisopropilo o similares; hidropéroxidos tales como hidropéroxido de butilo terciario o similares; perácidos, tales como acetoperácido, benzo-perácido, monoperácido succínico y análogos; per-

282002

30 OCT



-19-

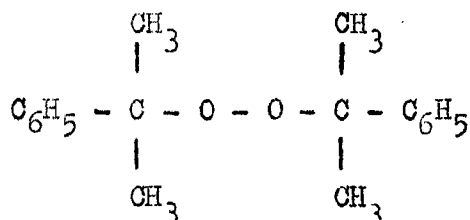
- esteres, tales como perbenzoato de etilo, perbenzoato de butilo y similares; y peróxidos diaralkílicos tales como peróxido dibencílico, peróxido dicumílico y análogos. Los azonitrilos apropiados, comprenden el α, α' -azodiisobutirato de dimetilo, carbonitrilo de azodiciclohexano, y otros compuestos similares. Constituyen ejemplos específicos de compuestos de degradación generadores de radicales libres los siguientes, de los que se indican las vidas medias.

| | <u>Agente de degradación</u> | <u>Vida media</u> |
|-----|--|--------------------|
| | Peróxido de di(butilo terciario) | 1 minuto a 190°C |
| | Hidroperóxido de butilo terciario | 1 minuto a 230°C |
| | Peróxido de diclorobencilo | 1 minuto a 112°C |
| 15. | Peracetato de butilo terciario | 0,5 minuto a 178°C |
| | Peróxido de dicumilo | 0,6 minuto a 182°C |
| | Peróxido de dietilo | 1 minuto a 198°C |
| | Peróxido de di(amilo terciario) | 1 minuto a 182°C |
| | Peróxido de ciclohexilo | 0,5 minuto a 226°C |
| 20. | 2,5-dimetil-2,5-di-(butil-peroxi terciario) hexano | 0,6 minuto a 185°C |
| | 2,5-dimetil-2,5-di(butil-peroxi terciario)-3-hexino | 0,6 minuto a 192°C |
| | α, α' -azobis(α, γ, γ -trimetilvalero-nitrilo) | 2 minutos a 91°C |
| 25. | α, α' -azobis(α -ciclopropil-propionitrilo) | 1 minuto a 118°C |
| | α, α' -azodiisobutirato de dimetilo | 2 minutos a 138°C |
| | α, α' -azodiisobutironitrilo | 2 minutos a 130°C |
| | Carbonitrilo de azodiciclohexano | 2 minutos a 166°C |
| 30. | β -hidroxietilazo- α, γ -dimetilvalero-nitrilo | 2 minutos a 182°C |

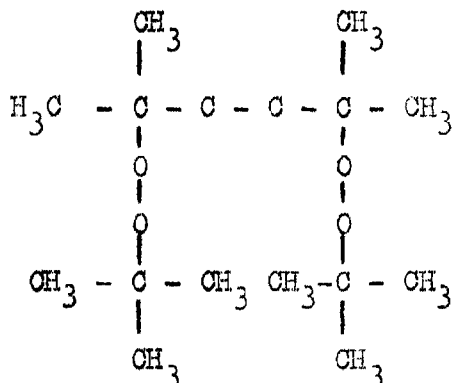
282002



Los agentes de degradación especialmente preferidos que se utilizan en el procedimiento de este invento son el peróxido de dicumilo.



5. 2,5-dimetil-2,5-di-(butilperoxi-terciario)hexano (fórmula indicada en el ejemplo 1 anterior) y 2,5-dimetil-2,5-di-(butilperoxi-terciario)-3-hexano.



10. Se prefiere muy especialmente para utilizar en la obtención de películas destinadas a usarse en la industria de embalaje de víveres, el 2,5-dimetil-2,5-di-(butilperoxi-terciario)hexano.

15. Los agentes de degradación pueden utilizarse solos o en combinación. Solo es necesario que el "punto de gelificación" de la mezcla sea suficientemente elevado para permitir el moldeo de la mezcla en un expulsor tubular, a temperaturas superiores al punto de fusión de la resina polietilénica de base. A causa de esta limitación, algunos

282002



-21-

- agentes de degradación, por ejemplo los peróxidos diacíclicos, no pueden utilizarse solos ya que se descomponen con demasiada rapidez a temperaturas de expulsión. Sin embargo, pueden emplearse en pequeñas
5. proporciones (por ejemplo 1/20 a 1/10 de la cantidad total de agente de degradación) junto con agentes que tengan vidas medias muy superiores a temperaturas de expulsión. Estas pequeñas proporciones no reducirán apreciablemente el punto de gelación
10. de la mezcla y además, son interesantes para ayudar a cumplir la característica de curado rápido del tubo moldeado, después de abandonar el expulsor, para evitar la distorsión.

- La fig. 1 es una representación esquemática de un montaje de aparatos adecuado para aplicar el procedimiento de este invento de modo completamente continuo.
- 15.

- Como se representa en la fig. 1, las referencias 20 y 21 indican tolvas adecuadas de almacenaje de resina de polietileno normalmente sólida en forma de partículas (granulada o troceada) y de agente de degradación, respectivamente. Como antes se indicó, el agente de degradación puede utilizarse en su forma disponible, (en polvo o líquido)
20. o en solución en un disolvente inerte. El agente de degradación y el polietileno, se introducen en proporciones adecuadas en el mezclador 22 en el que se transforman en una mezcla prácticamente homogénea.
25. Esta mezcla puede almacenarse si se desea, o trasladarse inmediatamente a la artesa de alimentación o su-
- 30.

282002

30 OCT. 1951



-22-

- ministro 2 del expulsor 1 de tornillo giratorio. La hélice del expulsor (no representada) se impulsa por un generador de potencia 24 que hace girar el árbol de transmisión 25 conectado a dicha hélice. El expulsor se calienta de modo conocido a una temperatura suficiente para fundir el polietileno, pero a temperaturas inferiores a las de descomposición del agente de degradación. La masa fundida de polietileno, se empuja al exterior del expulsor a través del adaptador 3, a una matriz tubular 4 que se halla dirigida en sentido vertical descendente. El tubo de polietileno T formado por la matriz, cae por la acción de la gravedad a través del anillo de refrigeración 5 y al interior de zonas calentadas 6A, 6B y 6C situadas inmediatamente debajo del anillo de refrigeración. Este, impide la transmisión de calor desde la zona calentada superior 6A, a la matriz 4. Esta transmisión de calor, podría dar lugar a la degradación prematura del tubo en la matriz.
20. Para la mejor comprensión, las zonas calentadas 6A, 6B y 6C se representan en corte transversal parcial. Cada una de las zonas, en la instalación preferida, está constituida por un horno cilíndrico para trabajo pesado, calentado por resistencias eléctricas (no representadas). Los hornos pueden tener instalaciones, tales que dispongan de zonas calentadas de control individual, o cada uno de los hornos puede regularse en forma de conjunto. A través de las tuberías 28 a 30, se introduce un gas inerte tal como nitrógeno, a través de válvulas 26 y 27,

282002



-23-

respectivamente, y desde dichos tubos, divisores 31 y 32, respectivamente, situados de modo conveniente en la parte superior e inferior de los hornos conectados contiguamente. Con facilidad se comprenderán otros medios para mantener una atmósfera inerte en el interior de los hornos.

5. El tubo T de polietileno se cura al pasar a través de los hornos 6A a 6C hasta un porcentaje de gel superior al 20% aproximadamente y, con preferencia, superior al 50% aproximadamente, mediante el ajuste adecuado de la temperatura y del período de permanencia en el horno, como antes se ha descrito.

10. Al salir del horno, el tubo curado se enfría a una temperatura inferior a la en que se adhiere así mismo. El enfriamiento puede realizarse de cualquier modo deseado. En la instalación preferida, representada en la fig. 1, el tubo curado se hace pasar al interior de un depósito de refrigeración 7 que contiene un líquido inerte 8 adecuado (tal como agua) que se mantiene a temperaturas inferiores a 70°C aproximadamente para tubos de polietileno de baja densidad, o inferiores a unos 110°C para tuberías de polietileno de densidad elevada.

15. Después del enfriamiento rápido, el tubo se hace pasar por debajo del rodillo 11 que puede ser un rodillo conducido, si se desea, y desde éste, a los rodillos de presión 12a y 12b, que giran en sentidos contrarios. En este punto del procedimiento, el tubo puede enrollarse como una cinta y almacenarse

20.

25.

30.

282002

30087



-24-

o expedirse como tal si se desea o prefiere.

- En la construcción preferida de este invento, el tubo se hace pasar entre los rodillos 12a y 12b y desde estos a otro par de rodillos de movimiento en sentidos contrarios 13a y 13b dispuestos en el depósito 9. Se utiliza un líquido inerte 10 en el depósito 9 para recalentar el tubo a una temperatura a la que pueda dilatarse, por ejemplo entre 85 y 110°C aproximadamente, para
5. tubería curada de polietileno de baja densidad. El líquido inerte 10 ha de tener necesariamente un punto de ebullición superior a 110-135°C cuando el tubo curado es de polietileno de densidad media o elevada. En tal caso, se prefiere generalmente colocar un
10. horno, una estufa o un calorífero infra-rojo entre los pares de rodillos 13a-13b y 14a-14b, en lugar de utilizar el depósito 9 y el baño de líquido 10. El resto del aparato representado, que comprende
15. los rodillos 14a y 14b; la burbuja 19 llena de gas inerte 16; los rodillos 15a y 15b; el rodillo 17 y el dispositivo de enrollamiento 18, es análogo al empleado en la producción de otras películas orientadas (ver, por ejemplo Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química Vol. 14, pag. 751) y no precisa ulterior descripción en este punto.
20. 25.

En los ejemplos siguientes, se utilizaron aparatos tales como el que acaba de describirse, para fabricar continuamente tubería de polietileno degradado, en distintas condiciones.

282002



-25-

EJEMPLOS 2 a 24 -

- En estos ejemplos, el polietileno empleado era corriente en el comercio, de baja densidad, (0,92 y la resina se encontraba en forma granular. El agente de degradación, era 2,5-dimetil-2,5-di(butilperoxi-terciario) hexano. Los gránulos de polietileno se mezclaron con 0,75% en peso (sobre la base del peso del polietileno) del peróxido líquido, durante 20 minutos a la temperatura ambiente, en un mezclador de cuerpos gemelos Patterson-Kelley, para obtener una mezcla prácticamente homogénea.
- 5.
- 10.

- La mezcla se introdujo en un expulsor de hélice giratoria de 25 mm, de una relación longitud a diámetro de 20 a 1, y una relación de compresión de 4 a 1. No se utilizó placa de separación ni pantalla divisoria. El polietileno se expulsó a través de un adaptador y pasando por una matriz tubular de 6,35 mm por 1 mm, en dirección vertical descendente desde una plataforma a una altura de 3 metros, en la que estaba montado el conjunto del expulsor. Las tres secciones del tubo del expulsor se conservaron a 104, 116 y 127°C, respectivamente, con las temperaturas inferiores en el extremo de alimentación. Las temperaturas medidas en la matriz estaban comprendidas entre los límites de 127 a 154°C.
- 15.
- 20.
- 25.

- Directamente debajo de la matriz (unos 5 cm) se disponía una zona calentada de curado constituida por tres hornos de trabajo pesado caldeados
- 30.

282002



-26-

- por resistencias. El horno 1 (correspondiente a la zona 6A de la fig. 1) era un horno de 300 watos, de 67,3 cm de largo con una cámara de caldeo de un diámetro de 79 mm. Existían 3 zonas controladas de caldeo en dicho horno, de longitudes respectivas 88,9, 304,8, 216 mm. Invirtiendo el horno, la zona superior (más cerca a la matriz) podía ser de 88,9 o de 216 mm de longitud. En estos ejemplos, se utilizó una zona superior individualmente controlada de 216 mm, en el horno 1. El horno 2, correspondiente a la zona 6B de la fig. 1, era un horno de 1.900 watos, 63,5 cm de longitud y una cámara de caldeo de 88,9 mm de diámetro, con un control de temperatura situado en su centro. El horno 3, (correspondiente a la zona 6C) tenía una cámara de 61,9 mm de diámetro. El horno 3 se utilizó como cámara de temple o endurecimiento en este ejemplo, de tal modo que no se le suministraba potencia de caldeo. Los anillos divisores para introducir el nitrógeno en el horno, se dispusieron en la parte superior del horno 1 y en la inferior del horno 3. En la matriz se utilizó un pequeño tubo acicular para introducir una pequeña cantidad de gas inerte, tal como nitrógeno, en el interior del tubo que salía del expulsor, para impedir que dicho tubo se aplastara sobre sí mismo antes de curarlo. Otro tubo análogo adyacente al primero, servía para eliminar los productos gaseosos formados por descomposición del agente de degradación, al avanzar la etapa de curado. Los medios para advertir la cantidad de gas
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

282002

30 OCT.



-27-

- inerte y regular la eliminación de los productos de descomposición para evitar la dilatación del tubo antes de su curado, serán fácilmente comprendidos por los peritos en la materia. Para evitar el recalentamiento de la matriz, entre ésta y la parte superior del horno 1 se colocó un anillo de enfriamiento de 35 mm de espesor.
5. Se realizaron una serie de ensayos en el aparato descrito y en la tabla inferior figuran datos significativos. En cada uno de los casos, el tubo se introducía a un depósito de enfriamiento rápido lleno de agua, que se mantenía a temperaturas inferiores a 70°C. Las temperaturas del horno indicadas en la tabla, son las medidas en la zona superior del horno 1, en la parte media del horno 1 y en la parte media del horno 2. Como antes se ha dicho el horno 3, se utilizó como cámara de templado o endurecimiento y, por tanto, no se calentó.
10. Algunos de los ensayos que figuran en la tabla I, duraron bastante más de 15 horas en todos los casos, se obtuvieron resultados susceptibles de reproducción. El porcentaje de gel en toda la sección transversal de la tubería obtenida, no variaba más del 2%, mostrando que la degradación era uniforme. El tubo curado se transformó fácilmente en película tubular, haciéndolo pasar a través de un baño de agua caliente para recalentarlo de 95 a 100°C aproximadamente, y dilatarlo por la técnica de la burbuja encerrada. La
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

282002

-28-



película obtenida era adecuada para utilizarse
en el embalaje por contracción de distintos pro
ductos alimenticios.



282002

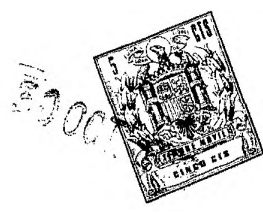
2

T A B L A I

Producción continua de tubería d

| Ensayo Nº | Velocidad del expulsor de hélice (r.p.m.) | Producción del expulsor (g/m.) | Temperaturas de la zona de caldeo de curado, °F | | |
|--------------|--|--------------------------------------|--|-----------------------|-----------------------|
| | | | Zona superior Horno 1 | Zona media Horno 1 | Zona media Horno 2 |
| 2 | 30 | 30.0 | 850 | 550 | 500 |
| 3 | 40 | 41.9 | 850 | 550 | 500 |
| 4 | 30 | 31.0 | 950 | 550 | 500 |
| 5 | 40 | 42.2 | 950 | 550 | 500 |
| 6 | 30 | 30.0 | 1050 | 550 | 500 |
| 7 | 40 | 42.5 | 1050 | 550 | 500 |
| 8 | 30 | 32.0 | 1150 | 550 | 500 |
| 9 | 40 | 42.5 | 1150 | 550 | 500 |
| 10 | 30 | 29.5 | 850 | 550 | 550 |
| 11 | 40 | 42.0 | 950 | 550 | 550 |
| 12 | 30 | 31.0 | 1050 | 550 | 550 |
| 13 | 40 | 40.8 | 1050 | 550 | 550 |
| 14 | 40 | 41.5 | 1150 | 550 | 550 |
| 15 | 30 | 30.0 | 900 | 550 | 500 |
| 16 | 40 | 42.0 | 900 | 550 | 500 |
| 17 | 30 | 31.0 | 925 | 550 | 500 |
| 18 | 40 | 41.5 | 925 | 550 | 500 |
| 19 | 30 | 30.8 | 950 | 550 | 500 |
| 20 | 40 | 41.8 | 950 | 550 | 500 |
| 21 | 30 | 30.0 | 975 | 550 | 500 |
| 22 | 40 | 42.0 | 975 | 550 | 500 |
| 23 | 30 | 29.5 | 1000 | 550 | 500 |
| 24 | 40 | 41.0 | 1000 | 550 | 500 |

B2002



polietileno curado

| Producción Pies de tubería curada/minuto | Dimensiones del tubo | | |
|---|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| | Espesor de pared (pulgadas) | Espesor plano en reposo (pulgadas) | % de gel (en tolueno hirviendo) |
| 21'2" | 0.018 | 1/4 | 55.5/53.6 |
| 26'6" | 0.019 | 3/16 | 49.8/45.2 |
| 18'11" | 0.018 | 1/4 | 54.4/56.7 |
| 24'7" | 0.022 | 1/4 | 59.0/59.5 |
| 16'7" | 0.021 | 1/4 | 61.2/54.4 |
| 21'1" | 0.020 | 1/4 | 55.6/54.8 |
| 15'8" | 0.020 | 1/4 | 50.8/48.5 |
| 19'5" | 0.022 | 1/4 | 51.5/54.6 |
| 18'11" | 0.018 | 1/4 | 56.5/56.7 |
| 22'2" | 0.018 | 1/4 | 56.9/57.7 |
| 15'4" | 0.019 | 5/16 | 51.7/53.4 |
| 19'1" | 0.020 | 5/16 | 57.6/56.7 |
| 16'11" | 0.022 | 5/16 | 53.1/52.5 |
| 17'2" | 0.016 | 5/16 | 53.4/54.1 |
| 22'1" | 0.018 | 1/4 | 60.0/56.8 |
| 16'9" | 0.016 | 5/16 | 53.5/53.1 |
| 22'3" | 0.020 | 1/4 | 56.6/58.9 |
| 16'9" | 0.021 | 1/4 | 56.6/58.8 |
| 21'1" | 0.018 | 1/4 | 59.8/58.5 |
| 16'8" | 0.018 | 1/4 | 56.6/57.8 |
| 20'9" | 0.020 | 5/16 | 57.9/57.3 |
| 15'7" | 0.018 | 1/4 | 53.5/55.3 |
| 20'1" | 0.021 | 1/4 | 56.1/56.6 |

282002

300000



-30-

EJEMPLOS 25 a 26 -

- En estos ejemplos el polietileno empleado era una resina de densidad elevada (0,950) con un índice de fusión de 5, y en forma de copos o grumos. Se preparó una solución que contenía 30 g de 2,5-dimetil-2,5-di-(butilperoxi-terciario)-3-hexino por 200 cc de éter de petróleo. La solución de resina y peróxido se mezclaron en un mezclador gemelo, en proporciones adecuadas para proporcionar 0,75% en peso de peróxido, sobre la base del peso del polietileno.
- 5.
- 10.

- Se introdujeron porciones de dicha mezcla a través del expulsor utilizado en los ejemplos 2 a 24 anteriores y a través de una matriz de 6,35 mm por 0,94 mm, tubular. Tampoco se utilizaron pantallas ni placas divisoras. Las tres secciones del tubo expulsor se conservaron a 127, 138 y 149°C respectivamente, con las temperaturas inferiores en el extremo de entrada. La temperatura media en la matriz era de 160°C. La hélice del expulsor giraba a 40 revoluciones por minuto.
- 15.
- 20.

- El tubo moldeado, se desplazaba verticalmente en dirección descendente, a través de una zona calentada de curado, esencialmente igual a la descrita en los ejemplos 2 a 24 anteriores, empleando una zona superior de 216 mm, en el horno 1. El tubo curado obtenido, se enfrió rápidamente en un baño de agua a 7,22°C.
- 25.

- Los datos referentes a estos ejemplos, se indican en la tabla II. Las temperaturas del hor-
- 30.

282002



-31-

no indicadas, son las que se midieron en la parte superior del horno 1, y en la parte inferior del mismo, y aproximadamente en la parte central del horno 2. El horno 3 se utilizó como cámara de recocido.

5.



T A B L A 1

Producción continua de tubería

| Ensayo Nº | Velocidad del expulsor de hélice (r.p.m.) | Producción del expulsor (g/m.) | Temperaturas de la zona de caldeo de curado, °F | | |
|--------------|--|--------------------------------------|--|-----------------------|-----------------------|
| | | | Zona superior Horno 1 | Zona media Horno 1 | Zona media Horno 2 |
| 25 | 40 | 34.0 | 870 | 505 | 380 |
| 26 | 40 | 34.0 | 965 | 500 | 385 |

282002



de polietileno curado

| <u>Producción</u> Pies de tubería curada/minuto | <u>Dimensiones del tubo</u> | | |
|--|---------------------------------------|--|--|
| | <u>Espesor de pared</u> (pulgadas) | <u>Espesor plano en reposo</u> (pulgadas) | <u>% de gel</u> (en xileno hirviendo) |
| 21'3" | 20 | 1/4 | 53.2 |
| 21'2" | 20 | 1/4 | 56.3 |

282002



-33-

5. La tubería de polietileno curado de densidad elevada obtenida en estos ejemplos, tiene una resistencia excelente a los disolventes. Además, a causa de su excelente resistencia a la distorsión o estallido a temperatura y presión elevada, sirve de modo ideal para utilizarse en las conducciones de agua caliente.

10. La tubería de polietileno de alta densidad, curada, se dilató para formar una película después de su recalentamiento a temperaturas de 125 a 135°C aproximadamente. La película así obtenida, es muy nítida y brillante. Estas propiedades no se han conseguido con anterioridad en películas obtenidas por degradación mediante irradiación de polietileno de densidad elevada.

15. Por lo que se sabe, nadie ha podido hasta ahora obtener tuberías de polietileno químicamente degradado y sin carga a las velocidades comerciales indicadas en los ejemplos 2 a 25 (anteriores) sin algún medio para sostener el tubo entre las etapas de moldeo y curado.

20. Así, se comprueba que este invento proporciona un procedimiento y aparato para la producción continua de tubería de polietileno químicamente degradado, sin carga ni soportes y, además, para la producción continua de película contráctil de polietileno degradado, dotada de propiedades que la hacen un material deseable para usarse en distintas industrias de embalado, especialmente en la industria de embalado de víveres.

30.

282002

-34-

N O T A



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente, presentada en Norteamérica con fecha 31 de enero de 1.962, nº Ser. 170.214 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA OBTENCIÓN CONTINUA DE PELÍCULA CONTRACTIL DE POLIETILENO DEGRADADO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª - Procedimiento para la obtención continua de película contráctil de polietileno degradado, caracterizado por comprender el preparar una mezcla prácticamente homogénea, de un polietileno normalmente sólido y de alrededor de 0,2 a 4% aproximadamente, en peso, sobre la base del peso de polietileno, de un agente de degradación; el moldear dicha mezcla en forma de tubo, expulsándola a temperaturas comprendidas entre el punto de fusión del polietileno y el punto de gelificación de la mezcla; el introducir el tubo expulsado, en una zona calentada de curado, mantenida a temperaturas suficientes para calentar la mezcla por en-



- cima de la temperatura de descomposición del agente de degradación; el hacer pasar dicho tubo a través de la mencionada zona de curado, a un ritmo suficiente para proporcionar un período de permanencia en dicha zona, por lo menos igual a tres veces la vida media del agente de degradación; el enfriar el tubo así curado, a una temperatura inferior a la en que se adhiere así mismo; el recalentar el tubo curado y enfriado, a temperaturas en las que pueda dilatarse, y el dilatar el tubo recalentado, para formar una película tubular del mismo.
5. 10.

2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente de degradación es un compuesto de peróxido orgánico.

- 15.
- 3ª - Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el agente de degradación se emplea en una proporción comprendida entre 0,5% y 1% aproximadamente, en peso.

- 20
- 4ª - Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el agente de degradación es el peróxido de dicumilo.

- 25.
- 5ª - Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el agente de degradación es 2,5-dimetil-2,5-di-(butilperoxi terciario)hexano.

6ª - Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el agente de degradación es 2,5-dimetil-2,5-di(butilperoxi terciario)-3-hexino.

- 30.
- 7ª - Procedimiento, según reivindi-

282002

3000



-36-

cación 1ª, caracterizado porque el tubo se expulsa en dirección prácticamente vertical descendente, y se introduce por gravedad en la zona de curado.

5. 8ª - Procedimiento, según reivindicación 7ª, caracterizado por mantenerse una atmósfera de gas inerte en la zona de curado calentada.

10. 9ª - Procedimiento, según reivindicación 8ª, caracterizado porque el gas inerte es un elemento del grupo formado por nitrógeno y dióxido de carbono.

15. 10ª - Procedimiento para la obtención continua de película contráctil de polietileno degradado, caracterizado por comprender el preparar una mezcla prácticamente homogénea de una resina de polietileno normalmente sólida, de una densidad comprendida entre 0,91 y 0,925 aproximadamente, con de 0,5 a 1% aproximadamente, en peso, de 2,5-dimetil-2,5-di-(butilperoxi terciario)-hexano; el moldear la mezcla en forma de tubo, expulsándola continuamente a temperaturas comprendidas entre 116º y 154º C aproximadamente y en una dirección prácticamente vertical descendente; introduciendo inmediatamente, por la acción de la gravedad, el tubo expulsado, en una zona de curado mantenida a una temperatura suficiente para calentar la mezcla moldeada a una temperatura en la que el 2,5-dimetil-2,5-di-(butilperoxi terciario)-hexano tiene una vida media inferior a unos 0,5 minutos; el hacer pasar continuamente dicho tubo
- 20.
- 25.
- 30.

282002



-38-

- mente; el hacer pasar continuamente dicho tubo a través de la zona de curado a un ritmo suficiente para proporcionar un período de permanencia a la temperatura últimamente citada, por lo menos igual a tres veces la vida media del 2,5-dimetil-2,5-di-(butilperoxi terciario)-3-hexino, por cuyo medio el tubo se somete al curado; el introducir continuamente el tubo curado en una zona de refrigeración en la que se enfría rápidamente a temperaturas inferiores a unos 100°C; el recalentar el tubo curado y enfriado, a temperaturas del orden de 100 a 140°C aproximadamente, el dilatar el tubo recalentado para formar con el mismo una película contráctil y el recoger dicha película.
5. 12^a - Procedimiento para la obtención continua de película contráctil de polietileno degradado, caracterizado por comprender el preparar una mezcla prácticamente homogénea de un polietileno normalmente sólido y de 0,2 a 4% aproximadamente, en peso, sobre la base del peso del polietileno, de un agente de degradación; el moldear la mezcla en forma de tubo, expulsándola a temperaturas entre el punto de fusión del polietileno y el punto de gelificación de la mezcla; el introducir el tubo expulsado, dentro de una zona caliente de curado, mantenida a temperaturas suficientes para calentar la mezcla por encima de la temperatura de descomposición del agente de degradación; el hacer pasar el tubo a través de dicha zona de curado, a un ritmo suficiente para proporcionar un período de permanencia en
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

282002



-39-

dicha zona, por lo menos igual a tres veces la vida media aproximadamente del agente de degradación, y el enfriar el tubo así curado a una temperatura inferior a la que se adhiere así mismo.

5. 13ª - Procedimiento, según reivindicación 12ª, caracterizado porque el agente de degradación es un compuesto de peróxido orgánico.
10. 14ª - Procedimiento, según reivindicación 13ª, caracterizado porque el agente de degradación se utiliza en una proporción comprendida entre 0,5% y 1% aproximadamente, en peso.
15. 15ª - Procedimiento, según reivindicación 13ª, caracterizado porque el agente de degradación es peróxido de dicumilo.
20. 16ª - Procedimiento, según reivindicación 13ª, caracterizado porque el agente de degradación es 2,5-dimetil-2,5-di-(butilperoxi terciario) hexano.
25. 17ª - Procedimiento, según reivindicación 13ª, caracterizado porque el agente de degradación es 2,5-dimetil-2,5-di-(butilperoxi terciario)-3-hexino.
30. 18ª - Procedimiento, según reivindicación 12ª, caracterizado porque el tubo se expulsa en dirección prácticamente vertical descendente, y se introduce por gravedad en la zona de curado.
- 19ª - Procedimiento, según reivindicación 18ª, caracterizado por mantenerse una atmósfera de gas inerte en la zona de curado calen-

282002

-40-



tada.

- 20^a - Procedimiento para la obtención continua de película contráctil de polietileno degradado, caracterizado por comprender el preparar
5. una mezcla prácticamente homogénea de una resina de polietileno normalmente sólida, de una densidad de 0,910 a 0,125 aproximadamente, con de 0,5 a 1% en peso, aproximadamente, de 2,5-dimetil-2,5-di(butilperoxiterciario)-hexano; de moldear la mezcla en
10. forma de tubo, expulsándola continuamente a temperaturas comprendidas entre 116° y 154°C aproximadamente y en una dirección prácticamente vertical descendente; el introducir inmediatamente por la acción de la gravedad el tubo expulsado en una zona de curado calentada, mantenida a temperaturas suficientes
15. para calentar la mezcla moldeada a una temperatura en la que el 2,5-dimetil-2,5-di-(butilperoxi terciario)-hexano tiene una vida media inferior a 30 segundos; el hacer pasar continuamente dicho tubo a
20. través de la zona de curado indicada, a un ritmo suficiente para proporcionar un período de permanencia a la última temperatura citada, por lo menos igual a tres veces la vida media del 2,5-dimetil-2,5-di-(butilperoxi terciario)-hexano, por cuyo medio el tubo se somete al curado; y el introducir
25. continuamente el tubo curado en una zona de refrigeración en la que se enfría rápidamente a temperaturas inferiores a unos 70°C.

- 21^a - Procedimiento, caracterizado
30. por comprender el preparar una mezcla prácticamen-

282002

30000



-41-

- te homogénea de una resina de polietileno normalmente sólida, de una densidad de 0,95 a 0,98 aproximadamente, con 0,5 a 1,0% aproximadamente, en peso, de 2,5-dimetil-2,5-di-(butilperoxi terciario)-3-hexino, el moldear la mezcla en forma de cubo expulsándola continuamente a una temperatura comprendida entre 127 y 154°C y en dirección prácticamente vertical descendente; el introducir inmediatamente el tubo expulsado, en una zona calentada de
- 5.
10. curado, mantenida a temperaturas suficientes para calentar la mezcla moldeada a una temperatura en la que el 2,5-dimetil-2,5-di-(butilperoxi terciario)-3-hexino, tiene una vida media inferior a 0,5 minutos aproximadamente; el hacer pasar continuamente dicho tubo a través de la zona de curado, a un ritmo suficiente para proporcionar un período de permanencia a dicha temperatura últimamente citada, por lo menos igual a 3 veces la vida media del 2,5-dimetil-2,5-di-(butilperoxi terciario)-3-hexino, por
- 15.
20. cuyo medio el tubo se somete al curado, y el introducir continuamente el tubo curado en una zona de refrigeración en la que se enfría rápidamente a temperaturas inferiores a unos 100°C.

- 22^a - Aparato para la aplicación práctica del procedimiento según queda sustancialmente descrito en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por comprender un expulsor; medios para calentarlo; una matriz tubular en el extremo de salida del expulsor; una zona calentada a temperatura elevada, alineada con dicha matriz, de tal modo que
- 25.
- 30.



- el tubo expulsado de la matriz pase a través de la zona calentada; medios para calentar esta zona; medios para enfriar el tubo al salir de la zona calentada; medios para suministrar el tubo enfriado
5. a una zona de caldeo a baja temperatura, para recalentar el mencionado tubo a la temperatura de dilatación; medios para dilatar el tubo recalentado, con objeto de obtener del mismo una película tubular, y medios para recoger dicha película.
10. 23ª - Aparato, según reivindicación 22ª, caracterizado además por comprender medios de mezcla para preparar una mezcla prácticamente homogénea de polietileno y un agente de degradación, y medios para introducir dicha mezcla en el expulsor.
15. 24ª - Aparato, según reivindicación 22ª, caracterizado porque el expulsor es del tipo de hélice rotativa.
20. 25ª - Aparato, según reivindicación 22ª, caracterizado porque la zona calentada a temperatura elevada, es un horno de resistencia calentado eléctricamente.
25. 26ª - Aparato, según reivindicación 22ª, caracterizado porque la zona calentada a temperatura elevada, comprende una serie de hornos de resistencia conectados contiguamente y eléctricamente calentados.
30. 27ª - Aparato, según reivindicación 22ª, caracterizado porque se disponen medios para mantener una atmósfera inerte en la zona calentada a temperatura elevada.

282002



-43-

- 28ª - Aparato, según reivindicaciones 22ª a 27ª, caracterizado por comprender un expulsor de hélice rotativa, provisto de medios para recibir la mezcla; medios para calentar el expulsor a temperaturas suficientes para fundir el polietileno; un adaptador que conecta el extremo de salida del expulsor con una matriz para el tubo; una matriz para el tubo en el extremo de salida del adaptador, situada para expulsar el tubo en una dirección prácticamente vertical descendente; una serie de hornos de resistencia inmediatamente debajo de la matriz con ejes centrales prácticamente alineados con el eje central de dicha matriz; medios para calentar los hornos a una temperatura suficiente para el curado del tubo de polietileno que los atraviesa; medios de refrigeración entre el horno superior y la matriz; un anillo de división en la parte superior del horno más elevado; un anillo de división en el extremo inferior del horno más bajo; conductos unidos a los anillos de división para el suministro de gas inerte a los mismos; un depósito para el enfriamiento rápido, dispuesto por debajo del horno inferior y que contiene un líquido inerte mantenido a una temperatura suficiente para enfriar el tubo de polietileno curado, por debajo de la temperatura en la que se adhiere así mismo; medios para desplazar el tubo curado y enfriado desde el depósito de enfriamiento rápido; medios para recibir el tubo procedente de los medios de desplazamiento, y para recalentar dicho tubo a tem
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

282002



-44-

peraturas suficientes para permitir la dilatación del mismo; medios para dilatar el tubo con objeto de formar una película biaxialmente orientada, y medios para recoger dicha película.

5. 29^a - Aparato, según reivindicación 28^a, caracterizado porque los medios de refrigeración entre la matriz y el horno superior están constituidos por un anillo de enfriamiento.

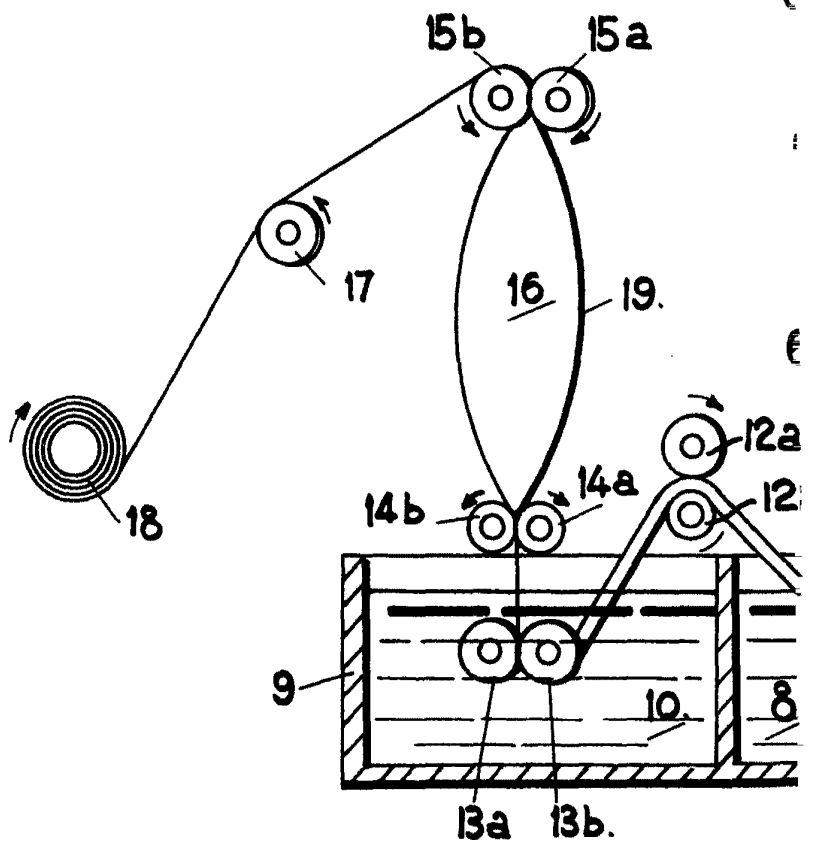
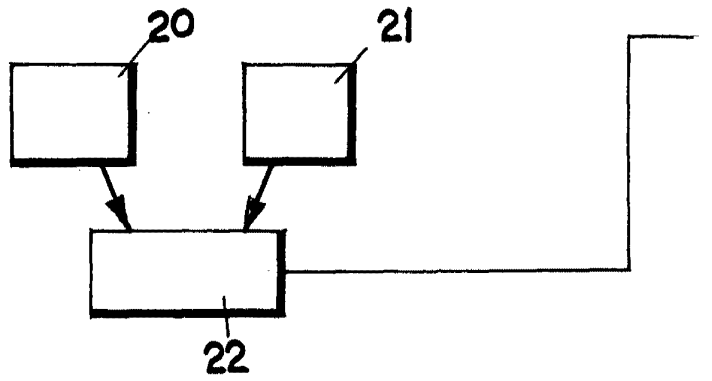
10. 30^a - Procedimiento y Aparato para la obtención continua de película contráctil de polietileno degradado, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de cuarenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

10 OCT 1962

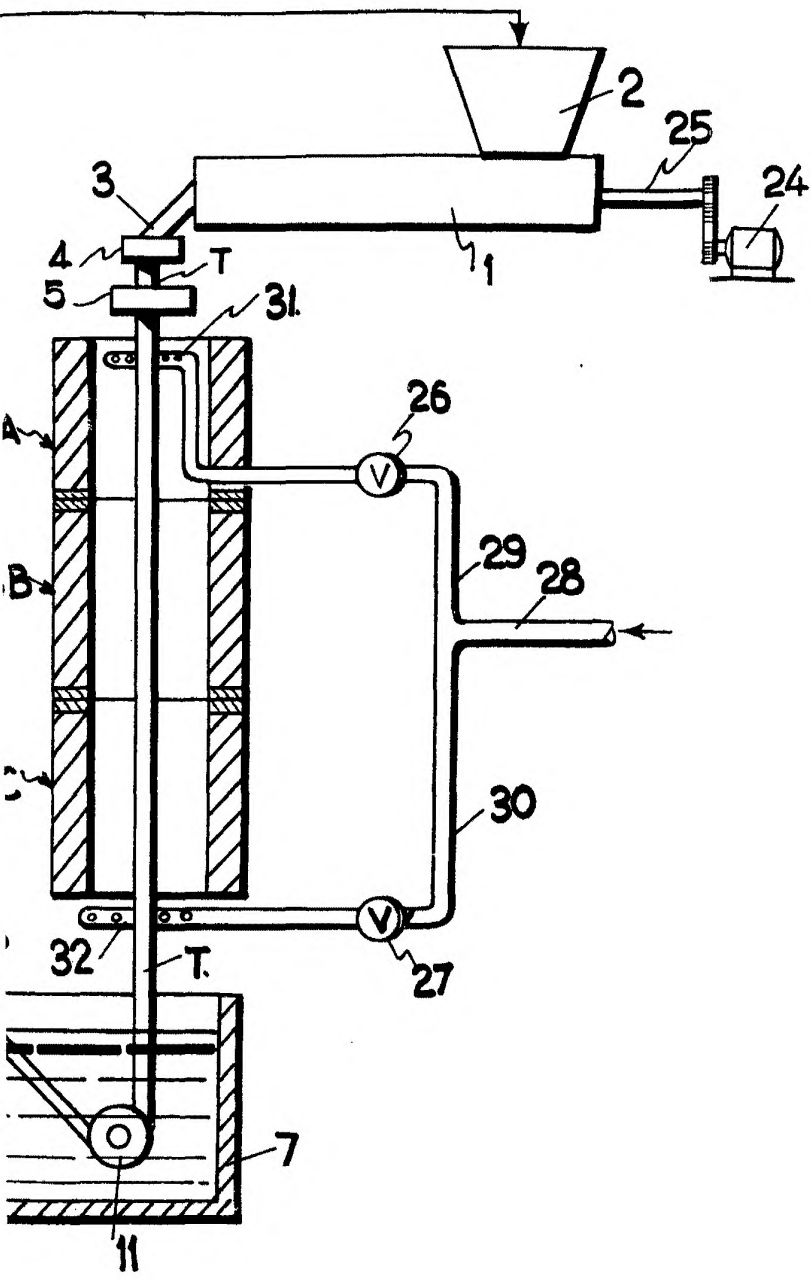
Madrid,

W.R. GRACE & CO.,
J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
S. S.



ESCALA

27



VARIABLE

MADRID. DE 1962.
W. R. GRACE & CO.

