

29 MAR 1924

P.- 28.836

P 1219 Sp.



311 149

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

"PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UN POLIMERO EXPANDIDO"

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar un polímero expandido, partiendo de un polímero orgánico sintético termoplástico, por extrusión de una mezcla que comprende el polímero y un agente orgánico volátil de expansión inyectado directamente en el extrusor, en el cual procedimiento la mezcla que sale de la boquilla se expande hasta formar una espuma. La presente invención se refiere también a los polímeros expandidos obtenidos por este procedimiento.

5
10

Según el método descrito en la Memoria descriptiva



de la patente británica 837.723, se prepara en un extrusor, a una temperatura de 90 a 200°C, una mezcla a partir de polietileno y 1,2-diclorotetrafluoroetano como agente volátil de expansión; después se comprime dicha mezcla a través de la boquilla, y se expande hasta formar una espuma de polietileno, debido a la evaporación del agente volátil de expansión. En la Memoria descriptiva de la patente británica 822.425 se describe una preparación similar de una espuma de polietileno, en la que también se pueden usar otros halohidrocarburos como agentes volátiles de expansión. Sin embargo, en este método se ha de exponer el polietileno de la mezcla a una radiación ionizadora, antes de que se pueda expandir. Por la Memoria descriptiva de la patente belga 618.410 se conoce la manufactura de espumas a partir de otros polímeros termoplásticos, por ejemplo poliestireno, por extrusión usando como agentes volátiles de expansión, entre otros, hidrocarburos alifáticos de bajo punto de ebullición. Dicha Memoria descriptiva indica que la presión de la masa en el extrusor, después de haberse añadido a la misma el agente volátil de expansión, se debe aumentar antes de que la mezcla llegue a la boquilla.

En dichos procedimientos conocidos, el agente volátil de expansión se puede añadir a la masa por inyección directa en el extrusor. Según el procedimiento descrito en la Memoria descriptiva de la patente belga, el agente volátil de expansión se inyecta en la masa con un exceso de presión considerable, de, por ejemplo, 70 atm. Además, en estos métodos se puede incluir al mismo tiempo en la mezcla una o más sustancias sólidas inorgánicas finamente divididas, tal como sílice, silicato, cálcico o estearato de cinc, con el fin de controlar el tamaño de las celdas y la distribución del tamaño de las celdas de la espuma resultante.

3 1 1 1 4 9



Los solicitantes han descubierto que estos procedimientos, en los que se usan dichas sustancias sólidas con el fin de controlar el tamaño de las celdas de la espuma, - no son satisfactorios en la práctica. En un procedimiento
5 continuo usando dichas sustancias sólidas solo se puede obtener una espuma de bajo peso específico y con pequeño tamaño de las celdas si se emplea el agente volátil de expansión en grandes concentraciones. La acción de dichos compuestos - sólidos tampoco es satisfactoria en cuanto a que una espuma
10 de peso específico aceptablemente bajo, obtenida de esta forma, tiene una superficie que no es muy atractiva. En este caso, la espuma muestra en su superficie una estructura de celdas no cerradas, apareciendo en diversos sitios grandes ampollas producidas por reventamiento. También se ha descubierto
15 que es muy difícil, si no imposible, fabricar de forma continua productos que tengan una calidad constante de la espuma, cuando se usa un extrusor en el que se aumenta la presión de la masa entre el punto en el que se inyecta el agente volátil de expansión y la boquilla, como se indica en el método conocido por la Memoria descriptiva de la patente belga 618.410.
20 En este caso, la cantidad de agente volátil de expansión presente en la mezcla varía, de hecho, con el tiempo, de tal forma que tampoco permanecen constantes el peso específico de la espuma y su tamaño de las celdas y distribución del tamaño de
25 las celdas, considerados en periodos de producción más largos.

La presente invención comprende ahora un procedimiento para fabricar un polímero expandido, partiendo de un polímero orgánico sintético termoplástico, por extrusión de una mezcla que comprende el polímero y un agente orgánico volátil
30 de expansión, inyectado directamente en el extrusor, la cual



mezcla, al salir de la boquilla, se expande hasta formar una espuma; y se caracteriza por el hecho de que tambien se incluye en la mezcla un agente orgánico de soplado, que se descompone térmicamente, el cual agente de soplado se descom5 pone en la misma a una temperatura no mayor de 60°C por debajo de la máxima temperatura de la masa, reinante en el extrusor, y de que la mezcla, después de haberse inyectado en la misma el agente volátil de expansión, se homogeneiza de forma intensa al tiempo que se transporta en dirección a la 10 boquilla, permaneciendo constante, o disminuyendo, la presión de la mezcla durante este transporte.

El polímero que se usa como material de partida en el presente procedimiento puede ser tanto un homopolímero como un copolímero. El término "polímero termoplástico" 15 comprende en la presente Memoria descriptiva solamente aquellos materiales que no tienen naturaleza, o por lo menos que no tienen predominantemente naturaleza análoga al caucho. Entre los polímeros adecuados se incluyen particularmente los polímeros de alqueno, tal como polipropileno y polietileno de baja o 20 alta densidad, y tambien polímeros de un monómero vinílico halogenado, tal como cloruro de vinilo, y de un monómero vinílico aromático, tal como estireno y alfa-metilestireno. Si se desea, los polímeros pueden contener una cierta cantidad de material tipo caucho, con tal de que, como se ha mencionado 25 anteriormente, no predominen las propiedades del caucho en el material que se ha de expandir. Son ejemplos de materiales adecuados que contienen caucho, entre otros el poliestireno o policloruro de vinilo que tienen elevada resistencia al impacto. Tales materiales se pueden preparar de forma conocida, 30 mezclando el polímero con un caucho sintético o natural, o interpolimerizando una solución del caucho en el monómero.

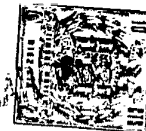
3 1 1 1 4 9



En el procedimiento según la presente invención, el polímero termoplástico se puede emplear en cualquier forma deseada, por ejemplo en forma de gránulos, granos, bolitas, polvos o perlas. Aunque normalmente se utilizarán polímeros que no contengan agente volátil de expansión, se puede usar como material de partida, si se desea, un polímero que contenga una pequeña cantidad de agente volátil de expansión. Sin embargo, dicha cantidad debe ser tan pequeña que no se pueda producir una espuma que tenga el bajo peso específico deseado cuando se elabora el polímero para formar una espuma mediante la extrusión usual y sin más adición de agente volátil de expansión. Un ejemplo de uno de tales polímeros que contienen una pequeña cantidad de agente de expansión es un poliestireno que había contenido originalmente de 6 a 7% en peso de pentano (el llamado poliestireno expandible), pero que durante el almacenamiento, o por envejecimiento bajo las condiciones atmosféricas, ha perdido la parte predominante del pentano, como resultado de una evaporación.

Como agentes orgánicos volátiles de expansión se pueden usar de forma adecuada los compuestos que tienen un punto de ebullición que no exceda de 120°C. Son buenos agentes de expansión los halohidrocarburos volátiles tales como los clorometanos, por ejemplo cloroformo; los cloro-fluoroetanos, -propanos o -butanos, tales como el diclorodifluoroetano monoclorotrifluoroetano, dicloropentafluoropropano, monocloroheptafluorociclobutano; y similares. Otros agentes de expansión adecuados son los éteres, alcoholes o cetonas de bajo punto de ebullición, tales como el éter dietílico, metanol o acetona. En particular los hidrocarburos alifáticos que tienen un intervalo de ebullición comprendido entre 10 y 100°C, especialmente el pentano, han resultado ser muy adecuados en el

3 1 1 1 4 9



procedimiento según la presente invención. En general, es necesario escoger el agente volátil de expansión de tal forma que se pueda añadir en forma líquida a la masa a extruir, en las condiciones de presión y temperatura reinante en el extru
5 sor durante la inyección. Si se desea, se pueden emplear mezclas de agentes volátiles de expansión; así, en la preparación de una espuma de policloruro de vinilo se puede usar de forma adecuada, como agente volátil de expansión, una mezcla de pen
tano y acetona. Generalmente, las cantidades de agente de ex
10 pansion inyectadas directamente en el extrusor en el presente procedimiento no son mayores del 20% en peso, basado en el po
límero, considerándose aproximadamente un 2% en peso como el límite inferior. Preferiblemente, la mezcla a extruir contendrá de 5 a 10% en peso de agente volátil de expansión.

15 En la presente Memoria descriptiva, se entiende que los agentes orgánicos de soplado que se descomponen térmicamen
te significan compuestos orgánicos que liberan gas, los cuales se descomponen de esta forma a una temperatura elevada, estan
do esta temperatura, en general, en el intervalo de temperatu
20 ras en el que los diversos polímeros termoplásticos se convier
ten normalmente en artículos tales como películas, hojas, vari
llas, tubos, fibras, filamentos, botellas, o piezas moldeadas macizas. Por tanto, en este caso la descomposición no se inicia
por reacción química con otros compuestos tales como ácidos o
25 bases. Un factor que se ha de tener en cuenta para la elección de compuestos adecuados es que la temperatura a la que se des
compone el compuesto en la mezcla a extruir según la presente invención no es la misma que la temperatura a la que se descom
pone la sustancia en el aire. Esta última temperatura es, en
30 general, mayor que la temperatura de descomposición existente en la mezcla a extruir. Así, por ejemplo, el agente de soplado

3 1 1 1 4 9



benceno-m-disulfhidrazida se descompone en el aire a 146°C, mientras que la temperatura de descomposición en la mezcla puede variar entre 115 y 130°C, según las condiciones reinantes. En el procedimiento según la presente invención solo se usan aquellos compuestos que se descomponen en la mezcla a una temperatura que no sea mayor de 60°C, y preferiblemente no mayor de 40°C, por debajo de la máxima temperatura de la masa reinante en el extrusor. Por temperatura de la masa se quiere decir la temperatura del polímero ya fundido o plastificado que se encuentra en el extrusor. Esta temperatura se puede determinar fácilmente, por ejemplo midiéndola con termoelementos. Si se conoce la relación entre la temperatura del polímero que se encuentra en el extrusor y la temperatura del cilindro del extrusor, bastará con medir la temperatura del cilindro para determinar la máxima temperatura de la masa. Esta relación se puede hallar de forma sencilla en unos pocos experimentos rutinarios, midiendo la temperatura de la masa y la del cilindro. En general, puede decirse que en la extrusión según la presente invención la máxima temperatura de la masa será, por regla general, de aproximadamente 10 a 15°C mayor que la temperatura más alta existente en el cilindro.

Los agentes adecuados de soplado que se descomponen térmicamente, que en el procedimiento de la presente invención se usan generalmente en concentraciones de 0,01 a 5% en peso, basado en el polímero, se conocen por si mismos como agentes de soplado que se han de usar para convertir en polímeros expandidos los polímeros termoplásticos. Preferiblemente se usan agentes de soplado que liberan nitrógeno. Por regla general, la cantidad de gas liberado por descomposición térmica del agente de soplado debe ser de por lo menos 0,5 moles, y



preferiblemente por lo menos 1 mol de gas por mol de agente de soplado. Para la producción de espumas de polipropileno, ha resultado ser adecuada, en particular, la azodicarbonamida. Se pueden mencionar la 4,4'-oxidi(bencenosulfohidrazida) y difenilsulfon 3,3'-disulfohidrazida como compuestos muy útiles para el polietileno y policloruro de vinilo. Análogamente, el último compuesto o la azodicarbonamida se pueden usar convenientemente en la extrusión de poliestireno. Otros compuestos adecuados son la N,N'-dinitroso-pentametiléntetramina, diazosaminobenceno, bencenosulfohidrazida, benceno-m-disulfohidrazida, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosoftalamida, azodiisobutironitrilo y N,N'-etiléndibenzamida.

La función del agente de soplado que se descompone térmicamente, tal como se usa en el presente procedimiento, es doble. La primera función, y con mucho la más importante es controlar el tamaño de las celdas y la distribución del tamaño de las celdas de la espuma a fabricar, con el fin de obtener un tamaño muy pequeño de celdas y una distribución homogénea del tamaño de las celdas en los productos expandidos que se pretende fabricar. En este caso, el agente de soplado que se descompone térmicamente se comporta como un llamado agente de formación de núcleos. La segunda función, que solo tiene una importancia secundaria, comprende el comportamiento usual como agente de soplado, de forma que los gases, liberados en la descomposición térmica contribuyen a la expansión de la mezcla, al salir de la boquilla. Desde luego, con el fin de obtener una espuma con la deseada estructura homogénea de pequeñas celdas, es esencial que el agente de soplado se descomponga térmicamente de hecho, en la mezcla, de

3 1 1 1 4 9



forma que es necesario que la temperatura de descomposición que se escoja sea menor que la máxima temperatura de la masa. Sin embargo, en general, la expansión del polímero será realizada, en su mayor parte, por la evaporación del agente volátil de expansión, de manera que, normalmente, los compuestos que liberan gas se usan en menores concentraciones que el agente volátil de expansión. Preferiblemente, la mezcla presente en el extrusor solo contiene ligeras concentraciones, es decir, de 0,25 a 1% en peso, del agente de soplado que se descompone térmicamente. Este último se introduce en el extrusor, por lo general, a través de la tolva, junto o mezclado con el polímero. Si se desea, también se puede inyectar el compuesto que libera gas en el extrusor junto con el agente volátil de expansión, por ejemplo en forma de una solución o suspensión.

El procedimiento según la presente invención hace posible, partiendo de polímeros que contienen agente de expansión, la fabricación de espumas en un funcionamiento único del procedimiento, con inyección directa de cantidades relativamente pequeñas de agente volátil de expansión, teniendo dichas espumas un peso específico particularmente bajo -de hasta aproximadamente 15 g/litro- y una distribución homogénea de celdas muy pequeñas -de hasta aproximadamente 0,1 mm. Los productos expandidos fabricados según el presente procedimiento poseen una estructura de celdas predominantemente cerradas, no solo en sino también debajo de la superficie. Se ha descubierto que la acción de formación de núcleos de los agentes orgánicos de soplado empleados, que se descomponen térmicamente, es suficiente, de forma que no es necesario el uso de sustancias inorgánicas sólidas finamente divididas,



que no se descomponen, tales como estearato cálcico, sílice, óxido cálcico o estearato de cinc. Este último método es ven tajoso, entre otras cosas, cuando el presente procedimiento se efectúa con un extrusor que está provisto, a la entrada -
5 de la boquilla, de un filtro o masa filtrante que se usa a menudo para separar por tamizado las partículas de polímero que no han fundido o que están insuficientemente plastificadas. Debido a que no es necesario que dichas sustancias sólidas es tén presentes en la mezcla a extruir, hay menos posibilidades
10 de que se obture la masa filtrante durante la extrusión.

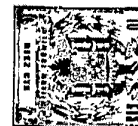
En el procedimiento de la presente invención es esen cial que la presión de la masa en el extrusor, después de haberse añadido a la misma el agente volátil de expansión, no aumente durante el transporte en dirección a la boquilla. Por
15 esta razón, el extrusor a usar no debe comprender en la zona de mezclado, definida más adelante, ninguna zona de compresión o cualquier otra zona que pueda ejercer una acción de aumento de presión, y la presión de la masa, incluso antes de que entre en la zona de mezclado, se debe elevar hasta una presión
20 que sea por lo menos igual a la presión a la entrada de la boquilla. (Por zona de compresión se entiende generalmente una zona de un extrusor en la que la profundidad del canal del - tornillo disminuye repentinamente o gradualmente, y la veloci dad del tornillo permanece constante. Un ejemplo de otra zona
25 que puede ejercer una acción de aumento de presión es una zona en la que la profundidad del canal del tornillo permanece constante, y disminuye el paso del tornillo. Además, en algunos casos, una llamada zona de medida, caracterizada por tener una profundidad de canal constante y un paso constante del
30 tornillo, puede ejercer una acción de aumento de presión).

3 1 1 1 4 9



Una ventaja importante del procedimiento según la presente invención es que permite la fabricación continua de productos con calidad constante de la espuma. Además, el presente procedimiento se puede efectuar con éxito con ayuda de
5 extrusores que tengan una relación L/D menor de 35. En este caso, L es la longitud del extrusor, calculada desde la tolva hasta el comienzo de la boquilla, siendo D el diámetro interior del cilindro del extrusor. Esta ventaja tiene, en primer lugar, importancia económica, puesto que la relación L/D
10 de los extrusores disponibles en el comercio está restringida a aproximadamente 36, y es muy caro trabajar con un extrusor que tenga una relación L/D de 40 o 50, ya que en unos - extrusores tan excepcionalmente largos existen fuerzas de - torsión extremadamente grandes en el tornillo, durante la -
15 extrusión. Con el fin de contrarrestar las objeciones de estas grandes fuerzas de torsión, en tales extrusores se han - de tomar medidas especiales y a menudo caras.

Por lo demás, no es esencial que el procedimiento se mantenga constante, o bien se disminuya la presión de la
20 masa, durante su transporte a través de la totalidad de la zona de mezclado. Es posible que en la primera parte de la zona de mezclado disminuya la presión de la masa y que permanezca constante la presión en la última parte, o viceversa. Con el fin de mezclar el agente de expansión inyectado en el
25 extrusor, se pueden usar dispositivos usuales; por ejemplo, se puede transportar la masa a través de una zona de medida que tenga un paso estrecho para el flujo, con tal de que no aumente la presión de la masa durante dicho transporte. Esto origina un efecto de mezclado, debido a que el flujo de la -
30 masa se somete a considerables esfuerzos de cizalla, que es-



tán dirigidos transversalmente en relación al eje longitudinal del extrusor. Estos esfuerzos de cizalla está provocados principalmente por las resistencias de la superficie interior del cilindro del extrusor y de la superficie exterior del vástago, que se encuentra opuesta a la superficie interior del cilindro. Sin embargo, cuando la zona de mezclado está com -
5 puesta exclusivamente por una zona de medida, la mezcla no se homogeneiza, en general, con la suficiente intensidad, mientras que, además de esto, la capacidad de producción de dicha
10 zona de medida es pequeña, debido al estrecho paso de flujo requerido. Se puede obtener ya una homogeneización intensa de la mezcla en una zona de mezclado relativamente corta, sometiendo repetidamente la masa, durante su transportes en dirección a la boquilla, a sucesivas fuerzas considerables y menos
15 considerables. Preferiblemente, en el procedimiento según la presente invención se homogeneiza intensamente la masa someténdola repetidamente, por lo menos en la mayor parte de la zona de mezclado, y todavía más preferiblemente en la totalidad de la zona de mezclado, a sucesivas fuerzas tangenciales
20 considerables y menos considerables.

La operación de someter alternativamente a fuerzas dirigidas tangencialmente, considerables y menos considerables se efectua preferiblemente haciendo pasar la masa a través de un cierto número de elementos mezcladores acanalados, que
25 están separados entre si por zonas de flujo anular cortas, relativamente estrechas, y que dividen a la corriente anular de la masa en un cierto número de corrientes separadas. Para este fin se diseñan los elementos mezcladores en forma de collarines sobre el vástago rotatorio. Para mayor conveniencia,
30 los surcos de dichos collarines pueden tener forma de torni-

3 1 1 1 4 9



llo, con un ángulo de hélice de aproximadamente 30° en relación al eje central. Como resultado de la rotación del vástago del extrusor con los elementos mezcladores, la masa, cuando se hace pasar en sus corrientes separadas a través de los
5 surcos de los elementos mezcladores, se somete a fuerzas tangenciales considerables, y cuando se hace pasar a través de las zonas de flujo anular se somete a fuerzas tangenciales - menos considerables.

El procedimiento de la presente invención se puede
10 efectuar de forma muy adecuada en un extrusor que tenga una longitud de 20 a 30 D. La relación de la longitud de la zona de mezclado a la longitud total de la parte de tornillo del extrusor puede variar. Preferiblemente, se usa una zona de - mezclado de por lo menos 7 D, y como máximo 15 D de longitud.
15 Además, la longitud de los elementos mezcladores de la zona de mezclado, así como la longitud de las zonas de flujo anular que separan a dichos elementos mezcladores entre si, puede tener diversos valores. Son muy adecuados, por ejemplo, los elementos mezcladores que tienen una longitud de 0,1 a 0,8 D, en particular los que tienen una longitud de 0,2 D. Dichos elementos mezcladores están separados por zonas de flujo anular que tienen una longitud de 0,05 a 0,3 D, prefiriéndose una - longitud de 0,1 D. También se puede usar una zona de mezclado que esté dividida en una zona de mezclado primaria y una secun
25 daria. En este caso, la zona primaria contiene elementos de mezclado cortos, de la longitud anteriormente mencionada, y en la zona de mezclado secundaria hay elementos de mezclado más largos, por ejemplo con una longitud de 1,0 a 1,5 D. Sin embargo, preferiblemente se usan elementos de mezclado cortos
30 en toda o sustancialmente toda la longitud de la zona de mez-



clado. La abertura de suministro, respectivamente la primera abertura de suministro para la inyección del agente volátil de expansión, puede salir entre el primero y segundo elemento mezclador, o sobre el primer elemento mezclador, en este caso, por tanto, extendiéndose los elementos mezcladores también por aquella parte del extrusor que precede inmediatamente a la zona de mezclado, tal como se define más adelante.

Con referencia al dibujo, se ilustrará más una realización adecuada del procedimiento de la presente invención y del extrusor usado en este procedimiento. La fig. 1 muestra una sección transversal diagramática de la dirección longitudinal de parte del extrusor, y la fig. 2, análogamente, muestra un diagrama de una sección transversal de un elemento mezclador adecuado.

El polímero termoplástico y el agente de soplado que se descompone térmicamente se introducen en el extrusor a través de la tolva 1. En la zona de plastificación o de fusión, 2, el polímero se funde o plastifica, y al mismo tiempo se eleva la presión de la masa. La parte 2 del tornillo puede tener diversas formas; en el extrusor del dibujo, el espacio de flujo de la zona de plastificación o de fusión está dividido por el tornillo en una zona de transporte 5, una zona de compresión 6, y una zona de medida 7, siendo posible variar la longitud de cada una de estas zonas. Al final de la zona de medida puede haber una zona corta 3 que actúa como resistencia al flujo (llamada ampolla), cuyo paso de flujo es considerablemente menor que el de la zona de medida que la precede y, análogamente, es menor que el de la zona de mezclado que la sigue. Después de esta zona 3, la masa plastificada

3 1 1 1 4 9



o fundida se encuentra bajo una presión menor que antes de
élla, como resultado de lo cual se puede evitar que el agen-
te volátil de expansión, inyectado en el comienzo de la zona
de mezclado, fluya hacia atrás hacia la abertura de suminis-
5 tro 1, y que se escape el agente de expansión.

Después de la zona de plastificación o fusión, la
masa fluye, por la ampolla 3 si existe, a la zona de mezcla-
do 8. El comienzo de esta zona de mezclado se define aquí co-
mo el punto en el que se inyecta al extrusor el agente volá-
10 til de expansión. Esta inyección se puede realizar a través
de una o más aberturas de suministro 9; cuando se usan varias
aberturas de suministro en el comienzo de la zona de mezclado
se pueden disponer, para mayor ventaja, de forma simétrica al
rededor de la circunferencia del cilindro. Además, es comple-
15 tamente posible emplear varias aberturas de suministro, situa-
das en puntos variables en la dirección longitudinal de la zo-
na de mezclado. Esto conduce a un aumento gradual, en cada -
punto de inyección, del contenido en agente de expansión de
la masa que fluye al interior del extrusor. En este caso, el
20 comienzo de la zona de mezclado está situado, evidentemente,
en el primer punto de inyección. En consecuencia, el término
"zona de mezclado", siempre que se use en la presente Memoria
descriptiva, se refiere a aquella parte del extrusor que está
situada entre la entrada a la boquilla y el primer punto en -
25 que se inyecta agente volátil de expansión. La inyección se -
puede efectuar axial, radial o tangencialmente. La inyección
del agente volátil de expansión puede tener lugar incluso -
cuando se usan pequeños excesos de presión, por ejemplo de -
unas pocas atmósferas.

30 En la zona de mezclado, el vástago rotatorio del -



extrusor está provisto de un cierto número de elementos mezcladores acanalados 10, separados entre sí por zonas de flujo anular 11, que tienen preferiblemente un paso de flujo relativamente pequeño, y poca longitud. Preferiblemente, la dirección de la rotación de los surcos es la misma que la rotación de los hilos de la zona de plastificación. Los surcos pueden tener diversas secciones transversales; en la fig. 2 se muestra una realización adecuada (sección AA'). La masa que sale de la zona de mezclado fluye a continuación a través de la boquilla 12, a un ambiente de presión atmosférica, expandiéndose casi inmediatamente el producto extruido, hasta formar una espuma 13.

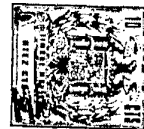
El cilindro del extrusor está provisto de medios (que no se muestran en el dibujo) que permiten calentar o enfriar la masa del interior del cilindro. En la zona de plastificación o de fusión se eleva la temperatura de la masa por calor de conducción y de fricción, de tal forma que la temperatura de la última parte de dicha zona es, generalmente, de 100 a 300°C. También en la primera parte de la zona de mezclado, se puede mantener de forma adecuada la temperatura de la masa en un valor elevado. Por tanto, en la parte restante se puede disminuir la temperatura de la masa durante su transporte en dirección a la boquilla, por enfriamiento de la masa con intensidad cada vez mayor, de forma que la temperatura de la mezcla que sale por la boquilla esté comprendida generalmente entre 100 y 160°C. Dichos límites de temperatura son diferentes para los diversos polímeros. Así, en la extrusión de polipropileno, en general es adecuada una temperatura máxima de la masa comprendida entre 180 y 280°C. Los límites preferidos en este caso son de 200 a 240°C. La temperatura de la mez-



cla que sale por la boquilla está comprendida ahora preferi-
blemente entre 140 y 170°C. En el caso del polietileno, la -
máxima temperatura de la masa está comprendida generalmente
entre 100 y 260°C, preferiblemente entre 160 y 200°C, siendo
5 la temperatura del producto extruido, preferiblemente, de -
105 a 120°C. En el caso del policloruro de vinilo, las tempe-
raturas máximas adecuadas de la masa pueden variar corriente-
mente entre 140 y 220°C, preferiblemente entre 160 y 200°C, mi-
entras que se pueden mencionar como límites preferidos de la
10 temperatura del producto extruido los límites de 135 a 155°C.
En el caso del poliestireno se usará normalmente una tempera-
tura máxima de la masa comprendida entre 150 y 280°C. En este
caso se dá preferencia a una temperatura máxima de la masa y
una temperatura del producto extruido comprendidas, respecti-
vamente, entre 200 y 240°C y entre 130 y 145°C.

Los polímeros que se convierten en polímeros expandi-
dos en el procedimiento de la presente invención pueden conte-
ner los aditivos usuales, tales como estabilizantes al calor,
antioxidantes, estabilizantes a la luz, pigmentos, cargas,
20 agentes antiestáticos, lubricantes o plastificantes, agentes
extintores de llama o retardadores de llama, y compuestos de
agentes contra la adhesión o antideslizantes. Cuando en el -
procedimiento de la presente invención se usa policloruro de
vinilo como polímero termoplástico, puede ser tanto policloru-
25 ro de vinilo flexible, es decir, que contenga una cantidad -
grande de plastificante, por ejemplo 35% en peso, como poli-
cloruro de vinilo rígido. Este último no contiene generalmen-
te más de 10% en peso del plastificante.

Haciendo uso de diversos orificios de extrusión, la
30 espuma se puede obtener en forma de placas, hojas, películas,



tubos, varillas, cordones, barras, tuberías, y similares. También se puede aplicar la espuma como revestimiento sobre hilos o cables. Con este fin, el hilo o cable se saca a través de la boquilla por arrastre, junto con el producto extruido, usándose ventajosamente para este fin una boquilla transversal.

Las películas u hojas expandidas resultantes, que tienen un espesor comprendido entre 0,1 y 1 mm, son muy flexibles y poseen buenas propiedades de admisión de escritura; entre otras cosas, se pueden usar como sustitutos de ciertos tipos de papel, tal como papel de embalaje o papel para empapelar paredes. Además, se puede dar forma adecuada a las hojas que tienen un espesor comprendido entre 0,5 y 5 mm, con ayuda de las técnicas conocidas para dar forma, tal como mediante vacío, para obtener artículos con forma, tal como fuentes, vasos, platos o recipientes para diversos fines de embalaje. En particular, las películas que tienen un espesor comprendido entre 2 y 10 mm. se pueden usar como materiales aislantes acústicos o térmicos.

Las espumas de polipropileno y polietileno se pueden aplicar de modo particularmente adecuado como materiales aislantes eléctricos.

A continuación se ilustrará más la presente invención con referencia a los siguientes ejemplos.

25

Ejemplo 1

A. Se hizo uso de un extrusor del tipo que se muestra en el dibujo, que tenía un diámetro interior del cilindro igual a 60 mm y una longitud de 32 D. Las longitudes de la -

30

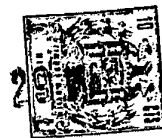
311149



zona de suministro 5, zona de compresión 6, zona de medida 7, ampolla 3 y zona de mezclado 8 fueron 14,5 D, 1 D, 5 D, 1,5 D y 10 D, respectivamente. La relación de compresión del tornillo (es decir, la relación entre la profundidad del canal en la zona de transporte y en la zona de medida) 5
fué de 3:1. La boquilla del extrusor tenia un orificio anular con un diámetro de 4 mm. La velocidad de rotación del extrusor, en este experimento, fué de 31 rpm.

El material de partida usado fué un polipropileno isotáctico que tenia un índice de fluidez comprendido entre 2 y 4. El agente de soplado que se descompone térmicamente usado fué azodicarbonamida, que se descompone en la mezcla del estrusor a aproximadamente 180°C; se introdujo en el extrusor, a través de la tolva, junto con el polímero, en cantidad de 0,5% en peso, basado en el polipropileno. La temperatura de la mezcla se aumentó, por calor de conducción y fricción, en tal grado que fué de 220°C al final de la zona de medida, siendo ésta, al mismo tiempo, la máxima temperatura de la masa reinante en el extrusor. En el comienzo de la zona de mezclado se inyectó en la masa 8% en peso de n-pentano, basado en el polímero. En la zona de mezclado se redujo gradualmente la temperatura de la masa, siendo 146°C la temperatura de la masa que salia por la boquilla. La presión de la masa en la zona de mezclado se midió sucesivamente en el comienzo de la zona de mezclado (es decir, en la abertura de inyección), exactamente en la mitad de la zona de mezclado, y al final de la misma (es decir, a la entrada de la boquilla). Estas presiones fueron 335 atm, 290 atm y 210 atm, respectivamente.

La masa que salia por el orificio de la boquilla



se expandió inmediatamente, formando una espuma en forma de varilla que tenía un diámetro de 16 mm y una estructura homogénea de celdas cerradas, incluso en la superficie. El tamaño de las celdas de la espuma fué de 0,3 mm, y el peso específico fué igual a 40 g/litro. Esta calidad de espuma permaneció igual en todo este experimento, que se efectuó continuamente durante 20 horas. El rendimiento en producto fué de 11 kg/h.

B. Se repitió el experimento bajo las mismas condiciones, pero en este caso se añadió a la mezcla 2% en peso de CaO finamente dividido. El tamaño de las celdas y el peso específico de la espuma no disminuyeron.

Con fines de comparación, se efectuaron los siguientes experimentos:

C. Se repitió el experimento A bajo las mismas condiciones, salvo en que no se incluyó azodicarbonamida en la mezcla. La espuma resultante tenía ahora una estructura basta e irregular de celdas. Se observaron en la superficie grandes ampollas de reventamiento de gas. Por debajo de la superficie, el tamaño de las celdas variaba entre 0,5 y 2,5 mm, habiendo también localmente cavidades más grandes, y el peso específico de la espuma fué de aproximadamente 50 g/litro.

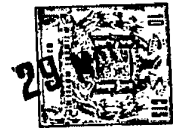
D. Se repitió varias veces el experimento A, bajo las condiciones descritas, con exclusión del agente volátil de expansión. En este caso, las concentraciones de la azidi carbonamida usada variaron entre 0,5 y 5% en peso. La espuma resultante tenía una estructura de celdas muy finas, con celdas menores de 0,1 mm. Cuando se usó 0,5% en peso de azidicarbonamida, el peso específico de la espuma fué de 430

3 1 1 1 4 9



g/litro; cuando se usó de 2 a 5% en peso, el menor peso es específico que se pudo obtener fué de 350 g/litro; mientras que con 5% en peso, muchas de las celdas de la espuma habian reventado.

- 5 E. Se repitió el experimento A bajo las mismas condiciones, salvo en que en este experimento se usó azodiisobutironitrilo en lugar de azodicarbonamida. Bajo las condiciones usadas en la mezcla, el agente de soplado que se descompone térmicamente tenia una temperatura de descomposición
- 10 de aproximadamente 115°C. Las concentraciones de este material, usado en unos pocos experimentos, variaron entre 0,5 y 1,5% en peso, Las propiedades halladas en la espuma fueron las mismas que aquellas del experimento en el que no se usó azodicarbonamida (experimento C).
- 15 F. Tambien se consiguieron los resultados descritos bajo el experimento C en un experimento efectuado usando 0,5% en peso de sílice, en lugar de azodicarbonamida, y, por lo demás, bajo las mismas condiciones mencionadas en el experimento A. Cuando se elevó la concentración al 5%
- 20 en peso, la espuma resultante tenia una estructura correspondiente a aquella del producto obtenido cuando se usaba 5% en peso de azodicarbonamida, pero sin agente volátil de expansión (véase en D).
- G. En este experimento se utilizó un extrusor que
- 25 tenia una zona de compresión en la zona de mezclado. Las longitudes de la zona de transporte 5, zona de compresión 6, zona de medida 7, ampolla, 3 y zona de mezclado fueron 10,5 D, 1 D, 5 D, 0,5 D y 15 D, respectivamente. La primera parte de la zona de mezclado se dividió sucesivamente
- 30 en 2,5 D de zona de medida, 2 D de zona de compresión y 0,5 D de zona de medida, mientras que la última parte, que



tenia una longitud de 10 D, fué idéntica a la zona de mezclado del extrusor descrito en A, es decir, toda su longitud estaba provista de elementos de mezclado del tipo que se muestra en el dibujo. Las relaciones de compresión de la parte del tornillo antes y después de la ampolla fueron
5 ambas iguales a 3:1.

En este experimento, la presión de la masa de la zona de medida se midió en puntos que estaban situados a distancias de 15 D, 10 D, 5 D y 0 D, respectivamente, desde el final de la zona de mezclado, es decir, a la entrada
10 de la boquilla.

Igual que en el experimento A, se añadió al poli propileno 0,5% en peso de azodicarbonamida, a través de la tolva, y n-pentano a través de la abertura de inyección.
15 La curva de temperaturas de la mezcla del extrusor fué igual a la mencionada en A.

En este experimento no fué posible mantener constante la calidad de la espuma. En la abertura de inyección, la presión varió de 200 a 340 atm, en un periodo cíclico de aproximadamente 4 min. Las fluctuaciones de la presión
20 en la mezcla se propagaron por la mezcla durante su transporte en dirección a la boquilla, amortiguándose solo ligeramente las fluctuaciones: la variación de presión en el punto de medida al final de la zona de mezclado fué aproximadamente de 230 a 310 atm. Como resultado de estas fluctuaciones de presión, no fué posible inyectar continuamente 8% en peso de pentano. La espuma se obtuvo con rendimiento irregular, la variación del tamaño de las celdas de la
25 espuma, calculada en un periodo de producción de 0,5 horas, varió con un factor igual a 3, difiriendo con un factor -
30

311149



igual a 2 los pesos específicos menor y mayor observados.

Ejemplo 2

5 H. Se fabricó una espuma de polietileno, usando el mismo extrusor descrito en el Ejemplo 1, A. El polietileno tenía un peso específico igual a 0,925, y un índice de fluidez de 0,3. La velocidad del extrusor fué de 20 rpm. Se inyectó 10% en peso de n-pentano como agente volátil de expansión, y como agente de soplado que se descompone térmicamente se usó 0,5% en peso de 4,4'-oxi-bis(bencenosulfonhidrazida), que se descompone en la mezcla a aproximadamente 125°C. En este experimento, la máxima temperatura de la masa alcanzada en la mezcla, inmediatamente antes de la ampolla, fué de 175°C. La presión de la mezcla en la zona de mezclado fué de 280 atm en el punto de inyección, de 210 atm a la mitad de la zona de mezclado, y de 125 atm a la entrada de la boquilla. Durante su transportes hacia la boquilla, la mezcla de la zona de mezclado se enfrió hasta que la temperatura de la mezcla que salía por la boquilla fué de 113°C. Esta mezcla se expandió inmediatamente, formando una espuma que se enfrió rápidamente soplando aire.

25 Durante un periodo de producción de 20 horas, el tamaño de las celdas permaneció invariablemente en 1 mm, y el peso específico en 95 g/litro. La distribución de tamaños de las celdas en la espuma fué homogénea.

Con fines de comparación, se efectuaron los siguientes experimentos:

30 I. Se repitió el experimento H bajo las mismas condiciones, prescindiendo sin embargo, del agente de soplado



que se descompone térmicamente. La espuma resultante tenía grandes celdas con dimensiones comprendidas entre 5 y 10 mm. En este caso, la distribución del tamaño de las celdas fué muy irregular, y en la superficie había grandes ampollas de reventamiento de gas. El peso específico medio de la espuma fué de aproximadamente 160 g/litro.

J. Se repitió el experimento H usando 0,5% en peso de bencenosulfonhidrazida, siendo por lo demás iguales las condiciones. Este agente de soplado se descompone en la mezcla a aproximadamente 100°C. Las propiedades de la espuma producida fueron sustancialmente las mismas que las del experimento II, I: la distribución de tamaños de las celdas fué muy irregular, y muchas celdas tenían un diámetro de aproximadamente 10 mm.

15

Ejemplo 3

K. El extrusor en este experimento tenía una longitud de 20 D y un diámetro $D = 60$ mm; este extrusor fué también del tipo que se muestra en el dibujo. La zona de transporte 5, zona de compresión 6, zona de medida 7, ampolla 3 y zona de mezclado 8 tenían una longitud de 5 D, 1 D, 3,5 D, 0,5 D y 10 D, respectivamente. La relación de compresión del tornillo fué, de nuevo, igual a 3:1, la boquilla estaba provista de un orificio anular con un diámetro de 4 mm. La máxima temperatura empleada de la masa fué de 175°C, midiéndose esta temperatura en la masa inmediatamente antes de la ampolla. La temperatura de la mezcla, durante la expansión para formar una espuma, fué de 141°C. Las medidas de la presión en el punto de inyección, exactamente en la mitad de la zona de mezclado, y a la entrada de la boquilla, proporcionaron unos vapores constantes de 130, 100 y 70 atm, -

30

3 1 1 1 4 9



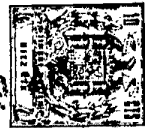
respectivamente.

Partiendo de una composición de policloruro de vinilo que contenía 10 partes en peso de ftalato de diocti-
lo, 3 partes en peso de sulfato básico de plomo, 1 parte -
5 en peso de estearato cálcico y 2 partes en peso de monoestearato de glicerina por 100 partes en peso de polímero, y usando 0,5% en peso, basado en la composición, de difenilsulfon-3,3'-disulfhidrazida como agente de soplado que se descompone térmicamente (temperatura de descomposición en la -
10 mezcla aproximadamente igual a 125°C), se produjo por extrusión una espuma en forma de varilla de 15 mm de diámetro, peso específico de 60 g/litro y un tamaño homogéneo de celdas igual a 0,3 mm, bajo inyección de una mezcla consistente en 50% en volumen de acetona y 50% en volumen de n-penta-
15 no, en cantidad de 7,5% en peso, basado, igualmente, en dicha composición. El color del producto fué blanco transparente. El rendimiento, a una velocidad de 18 rpm, fué de 12 kg/h. El experimento se continuó durante 15 horas sin interrupción, sin que se observara cambio alguno de la calidad
20 de la espuma en este periodo.

Con fines de comparación, se presentan los siguientes experimentos:

L. El extrusor y condiciones empleadas fueron iguales que los empleados en el experimento K, prescindiendo, sin embargo, del agente de soplado que se descompone térmicamente. El producto obtenido apenas podía llamarse espuma. Las paredes de las celdas reventaron durante la expansión, y después del enfriamiento quedó un material arrugado.

M. Se repitió el experimento K bajo las mismas condiciones. Sin embargo, esta vez se prescindió de la inyección



de agente volátil de expansión. El producto con forma tenia pequeñas celdas homogéneas, y el peso específico fué de 750 g/litro.

5 Mayores concentraciones de agente de soplado que se descompone térmicamente, de hasta 10% en peso, produjeron pesos especificos no menores de 270 g/litro. El uso de con - concentraciones todavia mayores resultó ser apenas posible, debido a que no se podia obtener en el extrusor una mezcla - bien homogeneizada.

10 N. También se tropezó con importantes dificultades usando un extrusor cuya zona de mezclado estaba provista de una zona de compresión. En este extrusor, la parte del tornillo hasta e incluyendo la ampolla fué idéntica a la del extrusor descrito anteriormente en el Ejemplo 1, G. La primera parte de la zona de mezclado contenia, sucesivamente, 15 una zona de compresión que tenia una longitud de 3 D, con una relación de compresión de 3:1, y una zona de medida de 2 D. La última parte de la zona de mezclado estaba provista totalmente de elementos mezcladores, siendo la longitud de 20 esta parte igual a 10 D.

 Las condiciones empleadas en este experimento fueron, por lo demás, las mismas que en el experimento K, salvo en las presiones medidas en la zona de mezclado, que - fluctuaron muy fuertemente, de forma que no fué posible realizar una inyección continua de 7,5% en peso del agente volátil de expansión. La calidad de la espuma producida varió 25 con el tiempo, exactamente como se ha descrito anteriormente en el experimento 1, G.

 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda con fecha 31 de Marzo de 1.964 bajo el 30

3 1 1 1 4 9



núm. 6403440, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para fabricar un polímero expandido partiendo de un polímero orgánico sintético termoplástico, por extrusión de una mezcla que comprende el polímero y un agente volátil orgánico de expansión inyectado directamente en el extrusor, la cual mezcla, al abandonar la boquilla, se expande hasta formar una espuma; caracterizado por el hecho de que también se incorpora en la mezcla un agente orgánico de soplado que se descompone térmicamente, el cual agente de soplado se descompone en la misma a una temperatura que no es mayor de 60°C por debajo de la máxima temperatura de la masa reinante en el extrusor, y de que la mezcla, después de haberse inyectado en la misma el agente volátil de soplado, se homogeneiza de forma intensa mientras se transporta en dirección a la boquilla, permaneciendo constante, o disminuyendo, la presión de la mezcla durante dicho transporte.

2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que el agente de soplado que se descompone térmicamente es un compuesto orgánico que se descomp



ne en la mezcla a una temperatura que no es mayor de 40°C por debajo de la máxima temperatura de la masa reinante - en el extrusor.

5 3.- Procedimiento según el punto 1 o 2, caracterizado por el hecho de que el agente de soplado que se descompone térmicamente se usa en una concentración de 0,01 a 5% en peso, basado en el peso del polímero.

10 4.- Procedimiento según el punto 3, caracterizado por el hecho de que la concentración usada está comprendida entre 0,25 y 1% en peso.

5.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el agente de soplado que se descompone térmicamente es un compuesto orgánico que libera nitrógeno.

15 6.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el agente volátil de expansión se usa en una concentración de 2 a 20% en peso, basado en el polímero.

20 7.- Procedimiento según el punto 6, caracterizado por el hecho de que la concentración usada está comprendida entre 5 y 10% en peso.

25 8.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 7, caracterizado por el hecho de que como agente volátil de expansión se usa un hidrocarburo alifático con un punto de ebullición comprendido entre 10 y 100°C.

9.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 8, caracterizado por el hecho de que el agente volátil de expansión es pentano.

30 10.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 9, caracterizado por el hecho de que se usa poli-

311149



propileno como polímero, y de que la masa presente en el extrusor se calienta a una temperatura de 200 a 240°C, y se enfria después en tal medida que la mezcla que sale - por la boquilla tiene una temperatura de 140 a 170°C.

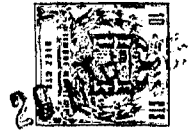
5 11.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 9, caracterizado por el hecho de que se usa polietileno como polímero, y de que la masa presente en el extremo se - calienta a una temperatura de 160 a 200°C, y se enfria después en tal medida que la mezcla que sale por la boquilla
10 tiene una temperatura de 105 a 120°C.

12.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 9, caracterizado por el hecho de que se usa policloruro de vinilo como polímero, y de que la masa presente en el extrusor se calienta a una temperatura de 160 a 200°C, y se
15 enfria después en tal medida que la mezcla que sale por la boquilla tiene una temperatura de 130 a 145°C.

13.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 9, caracterizado por el hecho de que se usa poliestireno como polímero, y de que la masa presente en el extrusor
20 se calienta a una temperatura de 200 a 240°C, y se enfria después en tal medida que la mezcla que sale por la boquilla tiene una temperatura de 130 a 145°C.

14.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 13, caracterizado por el hecho de que la masa se homoge
25 neiza de manera intensa, sometiéndola repetidamente, al menos durante la mayor parte de la zona de mezclado, a fuerzas tangenciales sucesivamente considerables y menos considerables.

15.- Procedimiento según cualquiera de los puntos
30 1 a 14, caracterizado por el hecho de que la masa presente



en la zona de mezclado se homogeneiza de manera intensa, pasándola a través de un cierto número de elementos mezcladores acanalados, que están separados entre si por zonas de flujo anular cortas y estrechas, y que dividen a -
5 la corriente anular de la masa en un cierto número de corrientes separadas, estando sometida la masa, cuando se le hace pasar en corrientes separadas a través de los surcos de los elementos mezcladores y a través de las zonas de flujo anular, a fuerzas tangenciales respectivamente considerables
10 y menos considerables.

16.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 15, caracterizado por el hecho de que el procedimiento se efectua en un extrusor de relación L/D comprendida entre 20 y 35.

15 17.- Procedimiento según el punto 16, caracterizado por el hecho de que el procedimiento se efectua con ayuda de un extrusor que está provisto de una zona de mezclado que tiene una longitud de 7 a 15 D, la cual contiene, a lo largo de toda o sustancialmente toda la longitud de la misma, elementos mezcladores que tienen una longitud de 0,1 a
20 0,8 D, los cuales elementos mezcladores están separados entre si por zonas de flujo anular que tienen una longitud - de 0,05 D a 0,3 D.

18.- Procedimiento para fabricar un polímero expandido.
25

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con - los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.
30

311149



Madrid,

29 MAR. 1965

P.A.

Alberto de Ezabura
Por Poder

