

405948

23 S



P.- 51.772

Dow Case 15.588 F

Int. Cl.²: B29D

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 929 East Main Street, Midland, Michigan, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO PARA LA PREPARACION DE UNA ESPUMA
DE RESINAS SINTETICAS TERMOPLASTICAS"

(Clase Internacional B29d)

405948



Este invento se refiere a un método para la preparación de espuma de resinas sintéticas y termoplásticas.

Las espumas termoplásticas y los procedimientos para la producción de las mismas mediante la extrusión de materiales termoplásticos que incluyen un espumante o agente productor de gas son bien conocidos. Una manera particularmente deseable de producir tales espumas termoplásticas o materiales espumables mediante un procedimiento de extrusión es proporcionar una corriente de material termoplástico plastificado por calor y añadir o inyectar en la corriente un agente espumante líquido y volátil, siendo generalmente el agente espumante líquido no disolvente para el polímero a la temperatura de extrusión, mezclar el agente espumante con el gel plastificado por calor, llevar el gel a la temperatura de extrusión deseada, que puede ser superior o inferior a la temperatura de espumación, dependiendo de si se desea un producto espumado o un producto espumable. Desde un punto de vista práctico dicho procedimiento se ha encontrado que tiene limitaciones, particularmente en lo que se refiere a la densidad de la espuma que puede ser producida por el mismo. Por ejemplo, con una resina termoplástica da-

405948

23 1972

da tal como poliestireno, se puede extruir fácilmente una pequeña varilla espumada redonda, tal como una varilla que tenga un diámetro de 2,5-5 cm. de espuma de muy baja densidad. Sin embargo, los intentos para emplear idénticas o similares condiciones para extruir un cuerpo de espuma de sección transversal más grande, por ejemplo, una pieza de 30 cm. de espesor y 60 cm. de anchura, puede dar lugar a resultados no satisfactorios; el producto puede combarse, enrollarse y deformarse. Frecuentemente, en una sección transversal de una pieza de espuma extraída en un plano generalmente perpendicular a la dirección de extrusión, existen regiones de densidad variable y de tamaño de celdas variables. Algunas veces esto ocurre en una dirección radial; en otros casos ocurre en una dirección generalmente transversal.

Una amplia variedad de equipo ha sido empleada para preparar espumas termoplásticas por extrusión; equipos representativos se describen en las siguientes Patentes de EE.UU.: 2.669.751; 2.753.595; 2.740.157; 3.151.192 y 3.160.688. Son conocidos otros procedimientos de extrusión más complejos. Sin embargo, a medida que se hace el equipo más complejo, usualmente existe más dificultad para el

405948



mantenimiento y el grado de fiabilidad inferior que puede ser obtenido en el funcionamiento día a día. Tal mantenimiento aumenta rápidamente cuanto más elementos y partes móviles sean empleados, y muchas veces el consumo de energía por unidad de producción es aumentado.

En la preparación de espumas sintéticas, frecuentemente es deseable añadir diversos materiales modificadores que incluyen materiales finamente divididos tales como silicato de calcio, colorantes, pigmentos, o retardadores de la llama, u otros materiales incompatibles sólidos finamente divididos que actúan como agentes de nucleación, es decir, agentes que afectan al tamaño de las celdas y originan generalmente la reducción de las mismas. Generalmente en la preparación de espumas se requieren cantidades mínimas de aditivos con el fin de obtener la nucleación deseada y propiedades similares. Frecuentemente dichos aditivos son más caros que el material termoplástico empleado para preparar la espuma y es deseable que dichos aditivos sean utilizados en condiciones mínimas. Muchas veces tales aditivos, aunque contribuyen a conferir efectos deseables, también contribuyen a conferir uno o más efectos indeseables.

405948



Sería deseable si fuera posible un método mejorado y un aparato para la preparación de espumas termoplásticas de resinas sintéticas.

5 También sería deseable si fuera posible un método mejorado y un aparato para la preparación de espumas termoplásticas de resinas sintéticas que proporcionara un producto mejorado y productos que necesitaran menos cantidades de aditivos.

10 Además sería deseable si fuera posible un método y un aparato para la preparación de espumas de resina sintéticas que utilizaran un procedimiento y un aparato de un consumo de energía bajo y simplificado.

15 Estos beneficios y otras ventajas de acuerdo con el presente invento pueden conseguirse con un método para la preparación de espuma de resinas sintéticas termoplásticas, en donde un agente espumante líquido y volátil, que no es disolvente para la resina, se mezcla con una resina plástica por calor para formar un gel susceptible de fluir y es extruido en una región de presión y temperatura más bajas, que comprende la mejora de hacer pasar la resina plastificada por calor y el agente espumante a través de un generador de superficie interfacial antes de la extrusión en una zo-

20

25

405948

23



na de presión más baja.

También se considera dentro del alcance del presente invento un aparato para la preparación de espuma de resina sintética, comprendiendo el aparato en combinación eficaz una fuente de material
5 resinoso sintético plastificado por calor, medios para introducir un agente espumante flúido y volátil en la corriente plastificada por calor, un generador de superficie interfacial en comunicación de funcionamiento con la fuente, teniendo el genera-
10 dor de superficie interfacial un extremo de entrada y un extremo de salida, recibiendo el extremo de entrada la resina plastificada por calor, descargando en el extremo de descarga la resina plastificada
15 por calor y el agente espumante, una matriz que define una abertura de descarga de una configuración deseada, estando la matriz en comunicación de funcionamiento con el extremo de descarga del generador de superficie interfacial.

20 Por la expresión "generador de superficie interfacial" se indica un mezclador inmóvil en la tubería, denominado algunas veces como un mezclador estático o un mezclador de tubería estática, cuyo mecanismo de mezcla no está generalmente relacio-
25 nado con el caudal, cuando el caudal está circulan-

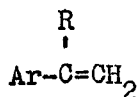


do en la región de flujo laminar. Tales mezcladores pueden ser considerados como mezcladores de capas, en donde la corriente que circula es dividida en dos partes componentes formadas de nuevo y unidas conjuntamente de tal modo que la interfase entre los elementos originales de la corriente está aumentada sustancialmente. Tales mezcladores son bien conocidos en la técnica y algunos de estos mezcladores y su modo de funcionamiento están descritos en las siguientes Patentes de EE.UU.: 3.051.542; 3.051.453; 3.195.865; 3.206.170; 3.239.197; 3.286.992; 3.328.003; 3.358.749; 3.382.534; 3.394.924; 3.404.869; 3.406.947 y 3.506.244.

Los polímeros espumables extruibles que incorporan un agente espumante flúido y volátil son bien conocidos en la técnica y son bien conocidos comercialmente. Dichos polímeros incluyen polímeros resinosos alquenil-aromáticos. Por la expresión "polímeros resinos alquenil-aromáticos" se indica un polímero sólido de uno o más compuestos alquenil-aromáticos polimerizables. El preferido es un polímero o copolímero que comprende, en forma químicamente combinada, al menos 50% en peso de al menos un compuesto alquenil-aromático correspondiente a la fórmula general:

405948

23



5 en donde Ar representa un radical hidrocarbonado
aromático, o un radical hidrocarbonado aromático
halogenado de la serie del benceno, y R es hidróge-
no o el radical metilo. Ejemplos de tales resinas
alquenil-aromáticas son los homopolímeros sólidos
de estireno, alfa-metilestireno, o-metilestireno,
10 m-metilestireno, p-metilestireno, ar-etilestireno,
ar-vinilxileno, ar-cloroestireno, o ar-bromoestire-
no; los copolímeros sólidos de dos o más de dichos
compuestos alquenil-aromáticos con cantidades meno-
res de otros compuestos olefínicos fácilmente poli-
15 merizables tal como metacrilato de metilo o acriloni-
trilo.

Son ejemplos típicos de dichos polímeros
el polietireno, los polímeros de estireno/acriloni-
trilo, y los polímeros de estireno/anhídrido ma-
20 leico. Otros polímeros espumables incluyen las po-
liolefinas tales como polietileno, polipropileno,
o copolímeros de etileno y propileno, policaprolac-
tama; polímeros de nylon 66, el producto de conden-
sación de hexametildiamina y ácido adípico; copo-
25 límeros de etileno/acetato de vinilo; poli(cloruro



de vinilo), cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo; poli(metacrilato de metilo); y poli(acrilato de etilo).

5 El presente invento se aplica con beneficio particular a las resinas alquenal-aromáticas tales como poliestireno o polímeros de estireno/acrilonitrilo, así como a polímeros de estireno reforzados con caucho y polímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno reforzados con caucho.

10 Empleando el método y el aparato del presente invento pueden obtenerse una uniformidad sustancialmente mejorada del producto extruído en forma de una espuma o en forma de una resina espumable. Para polímeros en la forma espumada, son muy
15 fácilmente determinadas las irregularidades por apreciación de la uniformidad del tamaño de las celdas. Los polímeros no espumados son evaluados generalmente determinando el contenido de agente espumante a través de una sección transversal del producto extruído.
20

En los dibujos que ilustran realizaciones del invento,

La Figura 1 representa esquemáticamente una realización del invento.

25 La Figura 2 representa esquemáticamente

405948



una realización alternativa del invento.

En la Figura 1 se muestra esquemáticamente un aparato para la extrusión plástica de espuma designado por el número de referencia 10, que pueden ser empleado convenientemente para ilustrar el invento y la técnica anterior. El aparato 10 comprende en combinación de funcionamiento un extrusor 11, que es una fuente de material resinoso sintético plastificado por calor. Un depósito 12 para el agente espumante líquido y volátil está en combinación de eficaz con el extrusor 11 y proporciona el agente espumante líquido y volátil para el gel plastificado por calor en el interior del extrusor. El extrusor 11 tiene una tubería de descarga 13 que está en combinación de funcionamiento con una primera corriente de gel o la unidad 15 de tratamiento del polímero espumable. La unidad 15 a su vez descarga en una segunda unidad de tratamiento 16. La unidad 16 a su vez descarga en una tercera unidad de tratamiento 17, que a su vez descarga en una cuarta unidad de tratamiento 18. La unidad 18 a su vez descarga en una matriz de extrusión 19. El gel plastificado por calor se descarga a su vez como cuerpo conformado alargado espumado o espumable 20. La función de las dos primeras unidades de tratamiento 15 y 16 es generalmente proporcionar la

16.9.72



mezcla adecuada del agente espumante con el polí-
ro plastificado por calor. Como el agente espuman-
te o el agente espumante flúido y volátil no es ge-
neralmente disolvente para el polímero a las tempe-
5 raturas de extrusión, frecuentemente dicha incorpo-
ración del agente espumante se consigue con difi-
cultad. Generalmente, las unidades de tratamiento
tercera y cuarta, tales como las unidades 17 y 18
retiran calor del gel plastificado por calor y lle-
van el material a la temperatura de extrusión desea-
10 da antes de descargar desde la matriz.

Aunque en la Figura 1 se han representado
cuatro unidades de tratamiento, el número puede ser
mayor o menor, dependiendo del diseño particular
15 del equipo. En algunos casos, por ejemplo, la ex-
trusión de espuma se consigue uniendo la matriz di-
rectamente al extrusor y consiguiendo el calenta-
miento deseado, mezclando y enfriando en el interior
de un aparato de una única pieza. Sin embargo, las
20 funciones básicas que se han descrito en la Figura
1 se mantienen.

Una manera particularmente ventajosa de
preparar espumas plásticas, como se ha indicado en
la técnica anterior es como se indica en la Patente
25 de los EE.UU. N° 2.669.751 en donde, en esencia, el



gel plastificado por calor que contiene el agente
espumante es descargado en una unidad de tratamien-
to que contiene una o más prensas extrusoras de hu-
sillo o dispositivos similares montados en serie
5 para someter al gel a condiciones de mezcla y en-
friamiento antes de la extrusión desde la matriz.
Cada una de dichas unidades requiere un accionador
que usualmente consiste en un motor eléctrico y un
reductor de engranajes.

10 De acuerdo con el presente invento, el
tren de tratamiento de gel, es decir, las funcio-
nes equivalentes a las unidades de tratamiento pri-
mera y segunda 15 y 16, son fácilmente reempla-
das con ventajas sustanciales por un generador de
15 superficie interfacial, tal como se describen en
las Patentes de los EE.UU. 3.051.452; 3.051.453 y
3.195.865. Sorprendentemente, cuando se efectúa di-
cho reemplazamiento, pueden obtenerse resultados
sustancialmente mejorados. El consumo de energía
20 para el tren de extrusión desciende significativa-
mente porque los mezcladores o extrusores rotatorios
que realizan las funciones de mezclado de las uni-
dades 15 y 16 son eliminadas sin ningún aumento im-
portante en el consumo de energía requerido para el
25 extrusor 11. La elección de un generador de superfi-



5 cie interfacial o generadores de superficie inter-
facial, para instalarlos en calidad de las unida-
des de tratamiento 15 y 16, debe ser hecha con re-
lación a la disminución de presión que ocurre du-
rante el flujo viscoso del material dentro de la -
tubería. Las selección de un tamaño adecuado del
generador de superficie interfacial para cualquier
operación de tratamiento de un polímero particular
está también dentro de la experiencia del diseñador
10 de tal equipo.

 Ventajosamente, las unidades de tratamien-
to tales como las unidades 17 y 18, que sirven pa-
ra reducir la temperatura de la corriente espumable
plastificada por calor hasta las temperaturas de
15 extrusión deseadas pueden ser también generadores
de superficie interfacial. Debido a las caracterís-
ticas de capa del generador de superficie interfa-
cial, puede ser empleada con gran ventaja la cale-
facción por camisa envolvente para proporcionar una
20 camisa o envolvente de intercambio de calor alrede-
dor del exterior del generador de superficie inter-
facial, lo que dará como resultado un gradiente de
temperatura muy pequeño entre los diversos elemen-
tos de la corriente después de generar al menos,
25 teóricamente, muchos miles de capas.

405948

23 3



En la Figura 2 se describe una realización alternativa del aparato de extrusión del presente invento designado generalmente por el número de referencia 30. La realización 30 comprende en combinación de funcionamiento una fuente de material resinoso sintético plastificado por calor o un extrusor 31 en comunicación de funcionamiento con un primer generador de superficie interfacial 32, un segundo generador de superficie interfacial 33 y un tercer generador de superficie interfacial 34, estando esencialmente conectados en serie los generadores de superficie interfacial; es decir en donde el primero descarga en el segundo, y el segundo en el tercero. El tercer generador de superficie interfacial 34 descarga en una matriz 35 que generalmente puede ser considerada como idéntica a la matriz 19 de la Figura 1. La fuente de agente espumante volátil y fluido 37 está en comunicación de funcionamiento y selectiva con la fuente 31 por medio del conducto 39 que tiene dispuesto en el mismo una válvula 41. La fuente 37 está también en comunicación selectiva con el primer generador de superficie interfacial 32 a través del conducto 39a que tiene dispuesto en él una válvula 41a.

En la realización de la Figura 2, el agente



te espumante flúido y volátil puede ser añadido di-
rectamente a la fuente de polímero en la entrada
del primer generador de superficie interfacial o
puede ser añadido al interior del generador de su-
5 perficie interfacial. Alternativamente, dependiendo
de la temperatura de la fuente, puede ser añadida
una parte del agente espumante flúido antes de en-
trar en el generador de superficie interfacial y
la parte restante es añadida subsiguientemente den-
10 tro del generador de superficie interfacial. La
adición doble o múltiple es particularmente venta-
josa cuando son añadidas al polímero plastificado
por calor cantidades relativamente grande del agen-
te espumante. En la técnica de mezcla que emplea
15 generadores de superficie interfacial, generalmen-
te no se considera deseable utilizar un generador
de superficie interfacial con materiales que tiene
viscosidades muy diferentes debido al efecto de for-
mación de canales y similares.

20 Los siguientes ejemplos ilustran adicio-
nalmente al invento:

EJEMPLO 1

Se prepara espuma de poliestireno emplean-
25 do como material de alimentación 100 partes en peso

405948

23



de poliestireno 10 partes en peso de un agente es-
pumante que está constituido por una mezcla de 50
partes de diclorodifluorometano y 50 partes de clo-
ruro de metilo. Un extrusor de 32 mm. es empleado
5 como un medio para plastificar por calor el polies-
tireno. El agente espumante es introducido a tra-
vés de una abertura de inyección lateral situada al
lado del extremo de descarga del husillo y aproxi-
madamente a $3/4$ de la distancia entre la abertura
10 de alimentación y el extremo de descarga del husi-
llo. La descarga del extrusor es pasada a un gene-
rador de superficie interfacial que tiene elementos
mezcladores 28 o etapas que tienen un diagrama de
flujo tal como el descrito en la Patente de EE.UU.
15 3.406.947. La descarga del generador de superficie
interfacial está en combinación de funcionamiento
con una matriz de tamaño apropiado para proporcionar
una banda de espuma de aproximadamente 1,27 cm. de
espesor y 30 cm. de anchura. La espuma extruída ob-
20 tenida tiene una densidad de aproximadamente 0,0288
g./cc. y cuando es cortada muestra una excelente uni-
formidad del tamaño de celdas en su sección trans-
versal. Para fines de comparación, los generadores
de superficie interfacial son reemplazados con un
25 segundo extrusor de 32 mm., girando ambos husillos

16.9.72



a la misma velocidad que en el experimento original que emplea los generadores de superficie interfacial. La máxima cantidad de agente de soplado que puede ser empleada sin la formación de agujeros de soplado e irregularidades grandes en la espuma es de aproximadamente 8 partes de agente espumante por 100 partes de polímero. En cada caso, se emplearon polímeros y mezclas de agentes espumantes idénticos y las condiciones fueron hechas óptimas para obtener las máximas velocidades de producción con calidad uniforme.

EJEMPLO 2.

Un tren de extrusión de poliestireno que utiliza un extrusor de 62,5 mm. y un refrigerante rotatorio similar al descrito en la Patente de EE.UU. 2.669.751 se pone en funcionamiento para hacer óptima la espuma extruída, proporcionando una espuma de densidad baja generalmente uniforme y utilizando una cantidad máxima de agente de soplado. El agente espumante es una mezcla de 60 partes en peso de cloruro de metilo y 40 partes en peso de diclorodifluorometano. Las condiciones de funcionamiento son como siguen: presión del extrusor 99,4 kg./cm². ; presión en la matriz 46,9 kg./cm².;

405948

23 S



temperatura del extrusor 208°C; temperatura de es-
pumación 113°C; 0,03 partes de óxido de magnesio y
0,04 partes de índigo por cien partes de poliesti-
reno se emplearon a una velocidad de alimentación
5 fija de 45 kilos por hora de poliestireno. La can-
tidad máxima de agentes espumante que pueden ser
incorporada en la espuma extruída es 8 partes por
cien partes de poliestireno sin producir una espu-
ma no satisfactoria. La densidad de la espuma es
10 0,0476 g./cc. Un generador de superficie interfa-
cial de 10 etapas que tienen un diagrama de flujo
como el descrito en la Patente de EE.UU. 3.406.947
es incorporado al tren de extrusión y el polímero
es recibido directamente desde el extrusor. Las con-
15 diciones de extrusión son después hechas óptimas
para determinar la cantidad máxima de agente espu-
mante que puede ser incorporada en el polímero y
proporcionar una espuma de poliestireno uniforme
comercialmente aceptable, empleando un caudal de
20 alimentación de 45 kilos por hora de poliestireno,
junto con 0,03 partes de óxido de magnesio y 0,01
partes de índigo por cien partes de poliestireno.
Las condiciones de extrusión son las siguientes:
25 presión en el extrusor 77 kg./cm².; presión en la
matriz 37,8 kg/cm².; temperatura del extrusor 212°C;

405948



23 SET. 1972

temperatura de formación de la espuma 113°C. Se usan diez partes de agente espumante por cien partes de poliestireno y se obtiene una espuma comercialmente aceptable que tiene una densidad de 0,0336 g./cc.

5

EJEMPLO 3

Se hace una comparación generalmente similar empleando un tren de extrusión de espuma de poliestireno más grande en el que un generador de superficie interfacial de 10 etapas, como el que se describe en la Patente de los EE.UU. 3.406.947, es insertado inmediatamente después del extrusor. Se emplea una velocidad de alimentación de 820 kg. por hora de poliestireno. La mezcla de agente espumante está constituida por partes iguales en peso de cloruro de metilo y diclorodifluorometano y se emplean pequeñas cantidades de agentes auto-ignífugo y de nucleación en cantidades iguales en ambos casos. Los resultados se exponen en la Tabla siguiente:

10

15

20

25

16.9.72

405948

TABLA

CONDICIONES	Presión en el extrusor	Presión en la matriz	Temperatura del gel extruido	Temperatura de espumación	Agente espumante	Densidad de la espuma
Con generador de superficie interfacial	82,6	42,7	215	114	14,0	0,0256
Sin generador de superficie interfacial	77	40,6	220	115	11,5	0,032

La presente solicitud que corresponde a
 15 la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 19 de Agosto de 1971, bajo el Número 173.130, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

25

16.9.72

- 20 -

405948

23



5

- REIVINDICACIONES -

10

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:

15

1.- Un método para la preparación de una espuma de resinas sintéticas termoplásticas, en donde un agente espumante flúido y volátil que no es disolvente para la resina, es mezclado con la resina plastificada por calor para formar un gel susceptible de fluir y la mezcla es extruída en una región de presión y temperaturas más bajas, caracterizado por pasar la resina plastificada por calor y el agente espumante a través de un generador de superficie interfacial antes de extruirlos en una zona de presión más baja.

25

2.- Un método según la reivindicación 1,

16.9.72

- 21 -

Rg

405948

23



72

en donde una parte del agente espumante es introducida en la resina plastificada por calor antes de entrar en el generador de superficie interfacial y el agente espumante restante es introducido en el generador de superficie interfacial.

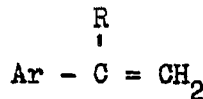
5

3.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, en donde la resina es una resina alquenil-aromática.

10

4.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, en donde la resina es un polímero o copolímero que comprende, en forma químicamente combinada al menos 50% en peso de al menos un compuesto alquenil-aromático que corresponde a la fórmula

15



en donde Ar representa un radical hidrocarbonado aromático o hidrocarbonado halogenado de la serie del benceno, y R es hidrógeno o metilo.

20

5.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, en donde la resina es poliestireno.

25

6.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el agente espumante es una mezcla de cloruro de metilo y diclorodifluorometano.

16.9.72

Ag

405948



7.- Un método para la preparación de una espuma de resinas sintéticas termoplásticas.

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

Esta Memoria consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

-2 ABR. 1973

P.A.

Alberto de Eizaburu
Per Foder



15.3.73
MCM

- 23 -

Rey

405948

23

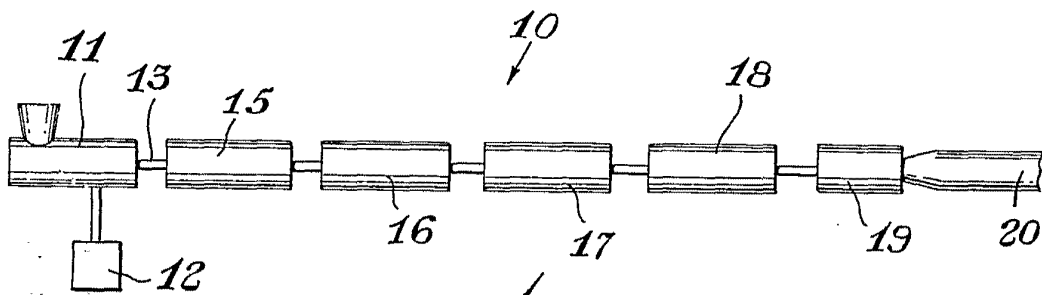


Fig. 1

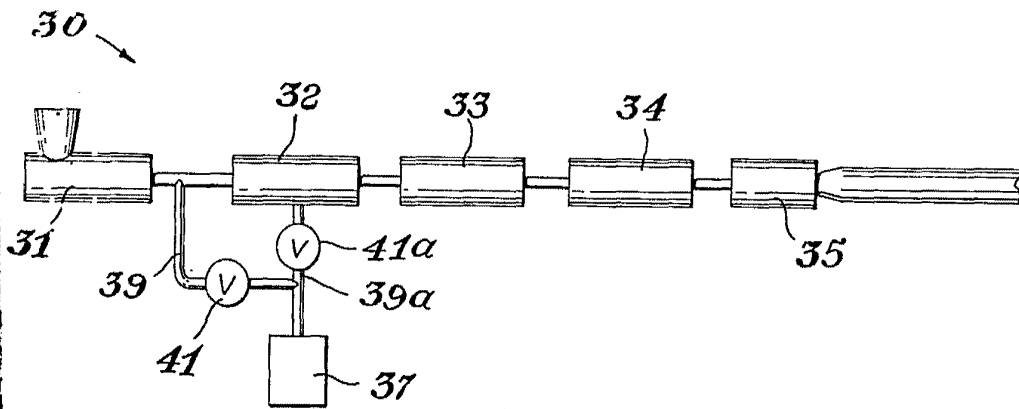


Fig. 2

Alberto de Elzaburu
Per Poder