

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ES

(1)

(2)

(3)

NUMERO

441.110

FECHA DE PRESENTACION

19.9.75.



PATENTE DE INVENCION

(1) NUMERO DE REGISTRO (2) NUMERO	(3) FECHA	(4) PAIS
74.31.669	19 Septiembre de 1.974	Francia.
(5) FECHA DE PUBLICIDAD	(6) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(7) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29F; C08L	
(8) TITULO DE LA INVENCIÓN		
PROCEDIMIENTO MEJORADO DE EXTRUSION DE ESPUMA DE POLIETILENO.		
(9) SOLICITANTE (B)		
Société Anonyme dite: S.T.DUPONT, entidad francesa.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Tour Maine Montparnasse, 33, Avenue du Maine, 75015 PARIS, Francia.		
(10) INVENTOR (B)		
Tony KAWAM, Ing.		
(11) REPRESENTANTE		
(12) REPRESENTANTE		
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.,		

UNE A 4 N 11 1100

UTILÍZSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

**POOR
QUALITY**



PATENTE DE INVENCION

Ref. 41.427/61

ZE 625

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO MEJORADO DE EXTRUSION DE ESPUMA DE POLIETILENO.

Solicitante: SOCIETE ANONYME DITE: S.T. DUPONT, entidad francesa, residente en Tour Maine Montparnasse 33, Avenue du Maine, 75015 PARIS, Francia.

La invención concierne a un procedimiento conjunto de reticulación, de expansión y de extrusión de espuma de polietileno, en vista de la producción directa, en una sola etapa y sin tratamiento ulterior, de espumas de polietileno, principalmente de espumas de polie

5



tileno con densidad y grado de reticulación débiles.

Existen actualmente varios procedimientos industriales de fabricación de espumas de polietileno reticuladas. La reticulación confiere, en efecto, ciertas propiedades ventajosas a las espumas de polietileno como, por ejemplo, una mayor resistencia a la deformación y una mejor estabilidad a alta temperatura, una mejor resistencia a los disolventes, etc...

Estos procedimientos se dividen en dos grandes categorías, según que la reticulación o restructuración del polietileno se haga por irradiación o por un medio químico que consiste en utilizar un peróxido orgánico.

La reticulación química ofrece la ventaja de la flexibilidad, bien en la producción continua de espuma bajo presión atmosférica como en la producción en discontinuo bajo presión.

Este medio de reticulación por tanto corrientemente empleado en los procedimientos de fabricación de espuma de polietileno reticulada que contienen una operación de extrusión.

En la práctica, la reticulación o restructuración del polietileno se hace posteriormente al proceso de extrusión. Con este fin, la extrusión se hace a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del peróxido y, una vez acabada la extrusión, se procede a un tratamiento de calentamiento del producto extrusionado para realizar la reticulación. Este modo operatorio es corrientemente utilizado, en particular, para la fabricación de productos extrusionados de espuma de polietileno reticulada, en vista de ciertas aplicaciones específicas.



Sin embargo, este procedimiento en varias etapas ofrece el inconveniente de que el tratamiento posterior a la extrusión, necesario para efectuar la descomposición del peróxido y la formación de los enlaces transversales que conducen a la reticulación, así como para obtener o completar la formación de la espuma, resulta ser complejo y costoso. Así, como está descrito en "Modern Plastics Encyclopedia 1972 - 1973, página 269: Cross-linked PE foams" un procedimiento de fabricación de espuma de polietileno reticulada y extrusionada consiste en mezclar primero la resina de polietileno, el agente expansionante, el agente de reticulación, y otros aditivos o adyuvantes, luego extrusionar esta mezcla a una temperatura tan baja como sea posible, a fin de evitar la descomposición del peróxido orgánico y del agente expansionante; luego, el producto extrusionado se coloca en un molde y se calienta a una temperatura por encima del punto de descomposición del agente expansionante, y bajo presión. La reticulación tiene lugar y el agente expansionante se descompone, el producto llena el molde. Después del enfriamiento, se calienta de nuevo en un horno para acabar la formación de la espuma. Las temperaturas, el número de las etapas y su duración, la presión varían en función de la naturaleza de la resina de base, del agente de reticulación, de la combinación del agente expansionante y de otros aditivos o adyuvantes.

La invención aspira a proponer un procedimiento más simple que los de la técnica anterior, para la extrusión de espumas de polietileno.

Con este efecto, la invención tiene por objeto un perfeccionamiento de los procedimientos de extrusión de espuma



de polietileno, caracterizado porque se procede a la reticulación y a la expansión del polietileno en el mismo cuerpo de la extrusionadora, previamente a la extrusión.

5 Más precisamente, la invención concierne a una forma de puesta en práctica de un tal procedimiento, caracterizada porque se calienta, en el cuerpo de la extrusionadora, hasta la obtención de una fase líquida, una mezcla que contiene una resina de polietileno, eventualmente modificada por otras resinas, un agente expansionante, un peróxido orgánico que sirve de agente de reticulación, y eventualmente 10 adyuvantes y lubricantes, porque se introduce luego en la mezcla líquida un disolvente apto para disolver la resina fundida y mantenerla en solución sin oponerse a sus desplazamientos en la extrusionadora y la trefiladora, porque se 15 mantiene dicha solución en la extrusionadora a una temperatura y durante un tiempo suficiente para permitir la expansión y la reticulación deseadas de la resina de polietileno, y porque se procede luego a la extrusión de dicha resina.

20 Así pues, el procedimiento según la invención corresponde a un modo operatorio inverso de la técnica anteriormente descrita, y puede ser realizado gracias a la puesta en práctica simple de una formulación especial para la mezcla a extrusionar, combinada con un perfil particular de 25 extrusión, es decir con una curva de temperatura en función del tiempo de permanencia en la extrusionadora, bien específico, la combinación de la formulación y del perfil de extrusión según la invención es diferente de la utilizada en la técnica actual.

30 En cuanto a la formulación de la mezcla a extrusionar



la elección de cada uno de los elementos y su dosis son función de sus propias características, de las de los otros ingredientes y de la naturaleza de la espuma que se quiere obtener:

5. - La resina de polietileno, que puede ser eventualmente modificada por otras resinas, es una resina comercial corriente, no reticulada;

10 - Como ejemplos de disolventes capaces de disolver la resina fundida y de mantenerla en solución sin oponerse a su movimiento en las trefiladoras durante el proceso de reticulación, se puede citar el triclorofluormetano, el diclorodifluormetano, el clorodifluormetano, el triclorotrifluor-etano, etc..., productos comercializados bajo la apelación de "freones";

15 - El agente expansionante según la invención, que se descompone a cierta temperatura específica para liberar gases que controlan la dimensión de las células y la densidad es, preferentemente, un compuesto de la hidrazina;

20 - El peróxido orgánico que se descompone a una temperatura crítica elevada es un producto que libera radicales libres y provoca la reticulación;

- La mezcla a extrusionar puede contener eventualmente adyuvantes y lubricantes.

25 Por otra parte, el perfil de extrusión se escoge ventajosamente en función de la formulación definida anteriormente. Se puede utilizar una extrusionadora de tornillo único o, preferentemente, una máquina extrusionadora de dobles tornillos acoplados. La reacción de reticulación o restructuración de la resina de polietileno tiene lugar durante el
30 proceso de extrusión, mediante la puesta en práctica de un



perfil de extrusión especial.

Tal perfil de extrusión está representado en la figura única del dibujo anexo.

5 Este perfil que ilustra un ejemplo de puesta en práctica preferido de la invención contiene tres zonas de extrusión:

10 - Zona 1: en esta zona la mezcla a extrusionar según la formulación anterior, pero sin el disolvente, se calienta a la temperatura necesaria para fundir la resina. Esta temperatura es inferior a la temperatura de descomposición del peróxido orgánico, agente de reticulación.

15 - Zona 2: a la salida de la zona 1, se inyecta bajo presión el disolvente que se mezcla a la masa resinosa, que se calienta luego en condiciones de temperatura y de tiempo establecidas de manera que tenga el equivalente de, al menos, la mitad de la vida media y, preferentemente, 1 a 2 vidas medias de peróxido orgánico, en función de su concentración y de su naturaleza.

20 - Zona 3: se empieza a enfriar la masa para acondicionarla a la temperatura necesaria de salida de la trefiladora. Esta temperatura está próxima al punto de solidificación de la poliolefina; de otra manera, si la temperatura es excesivamente alta, se produce un hundimiento y una ruptura de las paredes de las células.

25 Así, el perfil de extrusión según la invención se establece de manera que se utilice un disolvente que se inyecta en la extrusionadora justo antes del comienzo de la reacción de reticulación, esto con el fin de mantener la masa, que tiende a gelificar, en un estado de fluidez suficiente
30 para correr en la extrusionadora. La inyección del disol-



5 vente es inmediatamente seguida por un tratamiento térmico
de la masa apto para provocar un ligero grado de enlaces
transversales o reticulación, por medio de un mecanismo de
radicales libres producidos por la descomposición térmica
10 del peróxido orgánico. La temperatura y duración del calen-
tamiento, durante este tratamiento en la zona 2, después
de la inyección del disolvente, son pues función de la na-
turaleza y de la concentración del peróxido utilizado, dos
factores que, por otra parte, se escogen en función de las
15 características que se buscan para la espuma extrusionada.

La presente invención tiene por objeto preferido la
obtención de una espuma de polietileno con un grado de re-
ticulación débil por comparación con los productos fabrica-
dos corrientemente con la técnica actual. El fin buscado
15 por la demandante va pues aquí en contra de la tendencia ge-
neral de la industria que, por la reticulación del polie-
tileno corriente del comercio quiere conferirle propiedades
superiores de estabilidad térmica y mecánica y de insolubi-
lidad apelando grados de reticulación relativamente eleva-
20 dos. Ciertas aplicaciones propuestas para las espumas de
polietileno según la invención no requiere una gran estabi-
lidad térmica ni mecánica, pero apelan su comportamiento
frente a líquidos orgánicos del tipo de los hidrocarburos
saturados e insaturados, alifáticos o aromáticos, líquidos
25 o licuados en una gama de temperatura que va desde tempera-
turas bajas hasta temperaturas moderadamente elevadas. Las
propiedades buscadas, frente a estos líquidos para las es-
pumas según la invención son la insolubilidad, conjugada con
un gran poder de retención o de absorción del líquido, fenó-
30 meno que se acompaña de un incremento de la espuma en con-



tacto con el líquido. Un débil grado de reticulación confiere a la espuma de polietileno ordinario propiedades óptimas de retención o de absorción del líquido, al mismo tiempo que asegura su insolubilidad en éste en la gama de temperaturas de estas aplicaciones. Un ejemplo de las aplicaciones propuestas por la invención, pero sin que eso constituya una limitación, se proporciona en la patente francesa nº 71 32 946 del 13 de septiembre de 1971, y sus dos certificados de adición nº 72 20 346 del 6 de junio de 1972 y nº 73 10 590 del 23 de marzo de 1973, a nombre de la solicitante. Esta solicitud de patente cubre un procedimiento y aparatos de stock bajo forma líquida de un producto que se pueda licuar (hidrocarburo saturado tal como el propano, butano, pentano o una mezcla de éstos) en vista de su distribución bajo forma gaseosa en un medio cuya presión es inferior a la presión de stock. El recinto de stock correspondiente contiene, juntamente con el producto líquido a distribuir, un polímero frente al cual el líquido se comporta como un agente expansionante. Las espumas de polietileno con débil densidad, ligeramente reticuladas según la presente invención, son ejemplos de tal polímero, porque, puestas en contacto con hidrocarburos licuados utilizados en las aplicaciones anteriores los absorben al mismo tiempo que se expansionan y esta retención facilita luego la distribución bajo forma gaseosa del líquido no contaminado por la espuma.

Los procedimientos actuales de reticulación o puenteo del polietileno (bajo forma de espuma o no) utilizan habitualmente proporciones de 0,3 a 20 % (en relación con el peso de la resina de etileno), y preferentemente de 0,5 a 5 %, de un peróxido orgánico, del cual numerosos ejemplos están



descritos en la patente US 3 079 370. La presente invención al contrario, concierne preferentemente a espumas de polietileno con débil densidad y con un grado de reticulación muy bajo, que corresponde a la puesta en práctica, para realizar la reticulación durante la extrusión, de una cantidad de peróxido orgánico que va de más o menos 0,01 % a más o menos 0,20 % del peso de la resina de polietileno.

Los ensayos siguientes, referidos 1 a 3, ilustran un modo de ejecución preferencial de la invención y corresponden a tres formulaciones para la extrusión de una resina de polietileno con débil densidad, que difieren entre sí por la concentración del peróxido orgánico utilizado, el dicumil peróxido o bis (α , α -dimetil benzil) peróxido. El perfil de extrusión que se sigue es el del dibujo anexo.

Las tres espumas obtenidas en esos ensayos se prueban por sus propiedades de absorción / inflamamiento en el butano licuado, se prueban comparándolas con una espuma control que es una espuma de polietileno comercial fabricada por Dow Chemical; este producto no está reticulado.

I FORMULACION: (peso en gramos)

- a) resina de polietileno *
- b) polvo de silicato de magnesio *
- c) emulsificante (glicerido) *
- d) agente expansionante *
- e) dicumil peróxido (sol. al 40%) *
- f) disolvente *

	1	2	3
a)	9060	id	id
b)	180		
c)	90		
d)	18		
e)	10	15	5
f)	45	id	id

* Nombres comerciales: a) con baja densidad (0,912)

b) Mistron 43C



- c) Atmos 150
- d) Celogen OT, p,p-oxi bis-(benceno sulfonilhidrazida)
- e) Di-cups 40
- f) Freon 11 y/o Freon 12.

5

II EXTRUSION: Extrusionadora de dobles tornillos acoplados, modelo LMP Colombo RC - 91 E; extrusión en forma de banda de dimensiones 1,27 x 7,62 cm.

PERFIL DE EXTRUSION:

10

III TEST DE RESULTADO DE PRUEBAS

15

	Testigo	Espumas obtenidas como anteriormente		
		1	2	3
Densidad (g/cc)	0,096	0,08	0,09	
Indice de absorción del butano	1,13	3,53	3,12	3,31

20

El indice de absorción esta definido como la cantidad del butano licuado absorbida por cada gramo de espuma después de haber alcanzado el equilibrio de inflamamiento (24 h.).

La espuma testigo es una espuma de polietileno no reticulada comercial, preparada por extrusión, de Dow Chemical.

25

Las propiedades absorción expansión frente al butano licuado de las tres espumas fabricadas según la invención



son muy superiores a las de la espuma testigo no restructurada y muy satisfactorias para una de las aplicaciones propuestas, la que esta descrita anteriormente.

En cuanto a la producción de espuma de polietileno con grado de reticulación normal, fabricada según las técnicas actuales de extrusión y post-tratamiento, el cuadro siguiente da un ejemplo de sus características:

FORMULACION: (partes en peso)

polietileno (densidad 0,915)	100
agente expansionante *	2 a 20
peróxido orgánico **	0,5 a 5,0
adyuvantes y otros aditivos	-

* por ejemplo, el Celogen OT anterior,

** por ejemplo, el dicumil peróxido.

EXTRUSION: la temperatura es inferior a la temperatura de descomposición del peróxido, por ejemplo entre 100 y 140°C.

TRATAMIENTO DESPUES DE EXTRUSION:

- Reticulación o termoendurecimiento a una temperatura apropiada para asegurar la descomposición del peróxido, por ejemplo 150- 200°C.

- Eventualmente también la espumación o la definición de ésta, si no ha tenido lugar durante la extrusión.

La descripción y los ejemplos anteriores hacen aparecer claramente las ventajas del procedimiento según la invención en relación con los procedimientos clásicos de producción de espuma de polietileno extrusionada y reticulada: este procedimiento contiene una operación simple y rápida que realiza simultáneamente la reticulación, la expansión y la extrusión de una resina de polietileno, aportando así



una economía importante en duración, en material en energía y en mano de obra.

N O T A

5 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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el número 74.31.669 de 19 de septiembre de 1974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de invención por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO MEJORADO DE EXTRUSION DE ESPUMA DE POLIETILENO; caracterizándose por lo siguiente:

10 1.- Procedimiento mejorado de extrusión de espuma de polietileno, caracterizado porque se procede a la reticulación y a la expansión del polietileno en el mismo cuerpo de la extrusionadora, previamente a la extrusión.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se calienta, en el cuerpo de la extrusionadora, hasta la obtención de una fase líquida, una mezcla que contiene una resina de polietileno, eventualmente modificada por otras resinas, un agente expansionante, un peróxido orgánico que sirve de agente de reticulación, y eventualmente adyuvantes y lubricantes; se introduce luego en la mezcla líquida un disolvente apto para disolver la resina fundida y para mantenerla en solución sin oponerse a sus desplazamientos en la extrusionadora y la trefiladora; se man-





tiene dicha solución en la extrusionadora a una temperatura y durante un tiempo suficiente para permitir la expansión y la reticulación deseadas de la resina de polietileno; y se procede luego a la extrusión de dicha resina.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho disolvente se introduce en dicha mezcla antes de que empiece la reacción de reticulación.

10 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque la duración de la fase de reticulación en la extrusionadora es igual, al menos, a la mitad de la vida media y, preferentemente, a 1 a 2 vidas medias aproximadamente del peróxido orgánico utilizado, a la temperatura escogida para la reticulación.

15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque, en vista de obtener un bajo grado de reticulación de polietileno, la concentración en peróxido orgánico está comprendida entre 0,01 y 0,2 % aproximadamente del peso de la resina de polietileno.

20 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque el agente expansionante es un compuesto de la hidrazina, y preferentemente el p,p - oxibis - (bencenosulfonilhidrazida).

25 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque el disolvente es un hidrocarburo clorofluorado, y preferentemente un clorofluorometano o un clorofluoretano conocidos bajo la apelación comercial de "freones".

30 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque el peróxido orgánico es el dicumil peróxido o bis (α , α -dimetil bencil) - peróxido.





9.- Procedimiento mejorado de extrusión de espuma de polietileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y en los dibujos adjuntos.

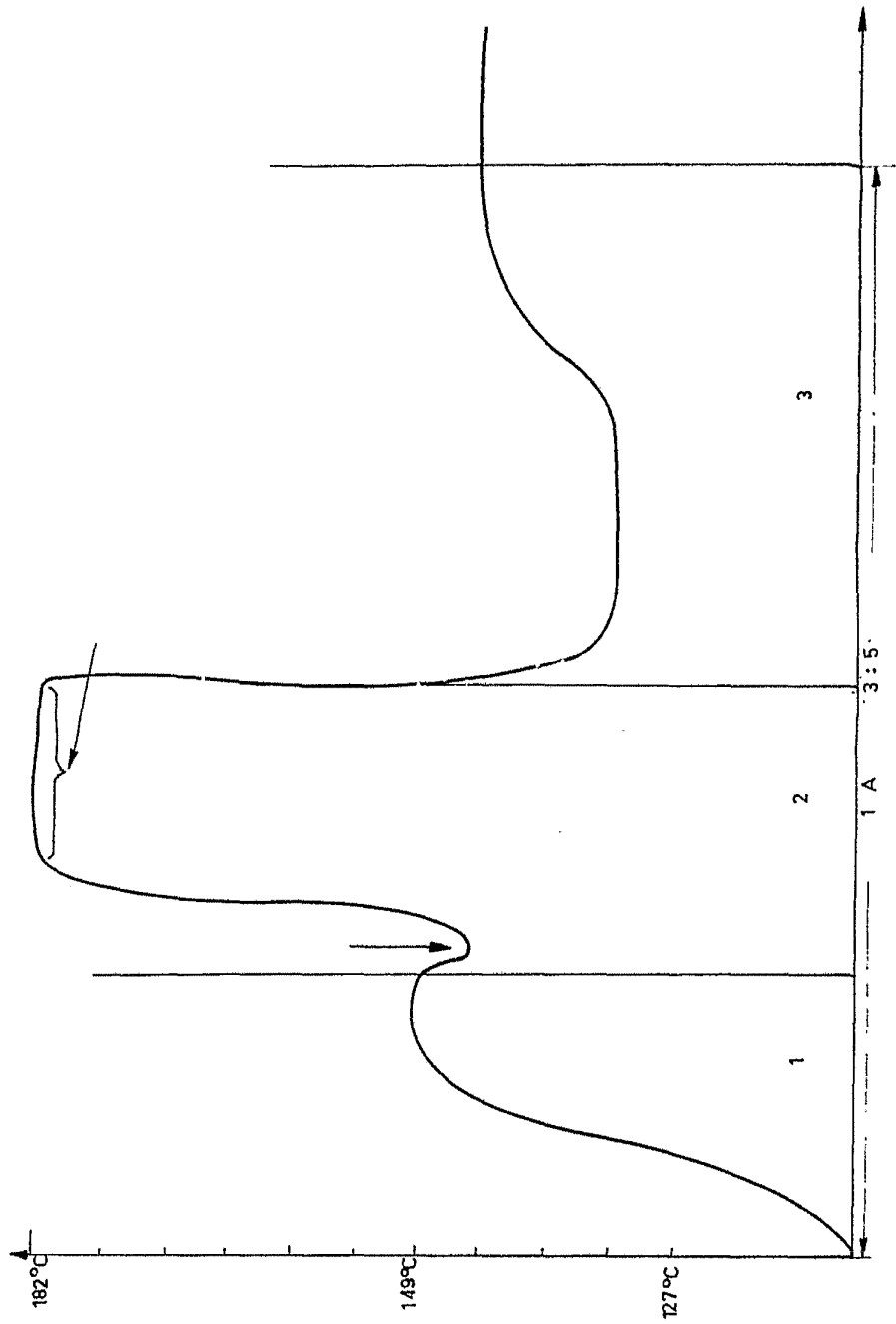
5 Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 FEB. 1976

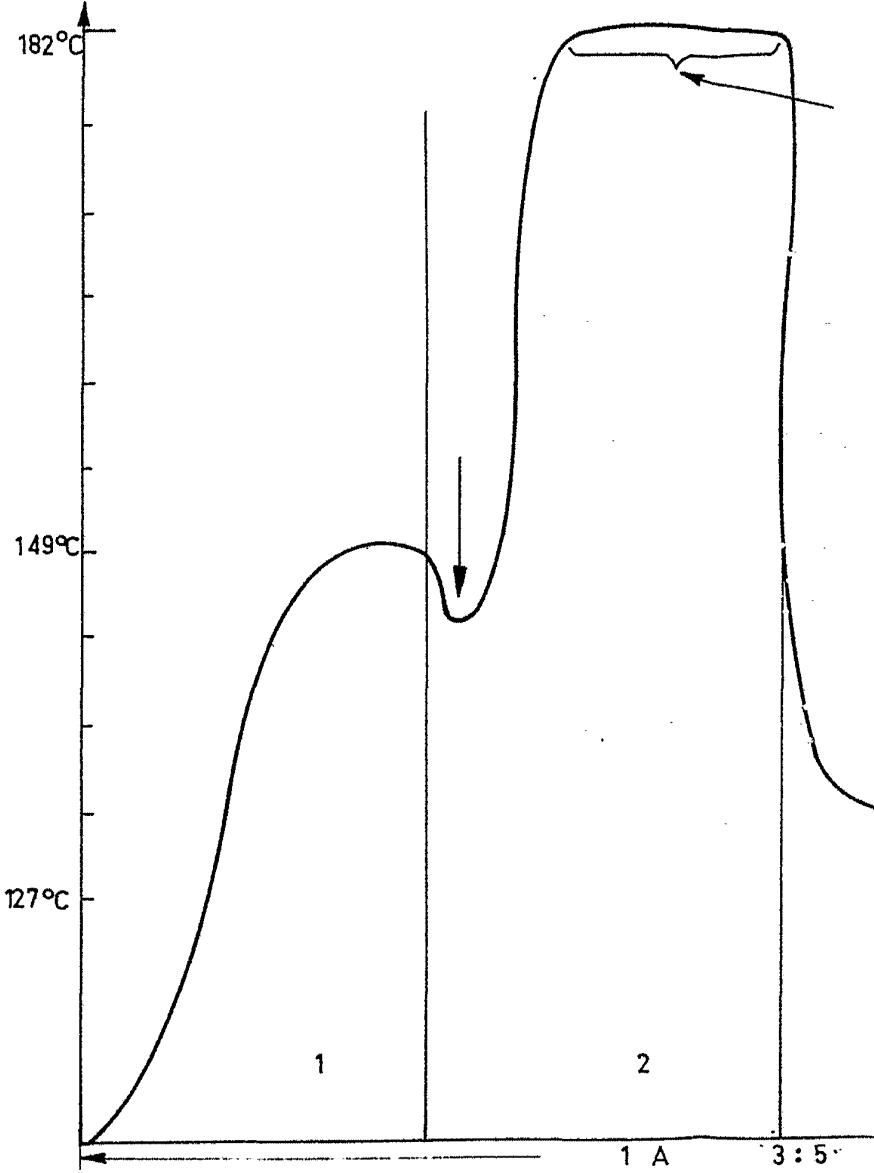
S.T. DUPONT.

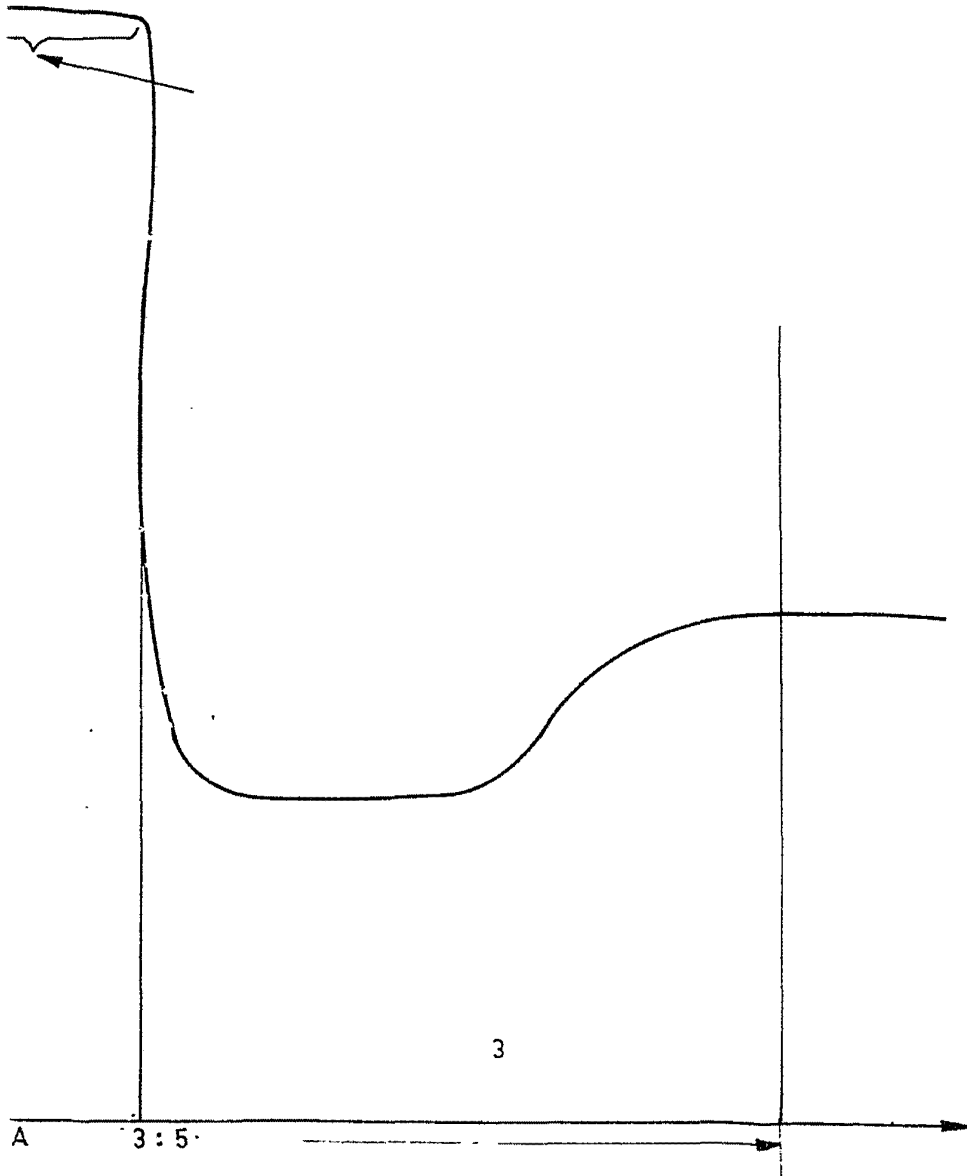
J. GOMEZ ACEBU Y MORDER
p. p. Firmado: L. Goñiz Fernández





10 FEB. 1978
J. BUNIEL ALONSO Y URRUTIA
Instituto de Estudios Científicos y Tecnológicos





10 FEB. 1976

J. GOMEZ ACEDO Y MORALES
de la Empresa La Granja Fecundadora