



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	449151	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

(10) PRIORIDADES	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
589.964	24 de junio de 1.975	EE.UU. de A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29F	

(64) TITULO DE LA INVENCION
" PROCEDIMIENTO CONTINUO DE EXTRUSION EN FUNDIDO "

(71) SOLICITANTE (ES)
AMERICAN CYANAMID COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

(72) INVENTOR (ES)
George K.Klausner, Robert P.Kreahling, Vinod T.Sinha.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.

Esta invención se relaciona con la extrusión en fundido de polímeros orgánicos del tipo refractario, en combinación un auxiliar de la función. Más particularmente, la invención se relaciona con el transporte y extrusión en fundido de dichos polímeros, junto con sus auxiliares de fusión, empleando un extruder de husillo. De un modo más particular, la invención se relaciona con un método para evitar el escape de vapores del auxiliar de fusión, que surgen por la volatilización en la zona de fusión del polímero, retrocediendo dicho escape a través del extruder de husillo y saliendo por la entrada de alimentación.

5.

10.

Constituye una práctica normal, en la industria de plásticos, el utilizar extruder de husillo para conformar objetos útiles a partir de polímeros orgánicos que puedan ser adecuadamente procesados. Basicamente, los extruder de husillo comprenden una entrada de alimentación, una sección de transporte tubular o cilindro, para el transporte del polímero a las distintas zonas incluyendo una zona de fusión antes de forzar la fusión a través de un orificio conformado. Dentro de las diversas zonas en las cuales se transporta el polímero, el polímero se comprime primeramente por la acción de un husillo, paso del husillo y diámetro en cooperación con el cilindro. A continuación, el polímero se descomprime y se calienta a su temperatura de fusión o por encima de la misma durante un periodo de tiempo suficiente para producir una fusión líquida. El polímero fundido se dosifica entonces por medio del husillo o bombas de engranaje a través de un orificio conformado o boquilla y,

15.

20.

25.

- a continuación, se enfria fuertemente por debajo de su temperatura de fusión para estabilizar la forma deseada. Se crean altas presiones dentro del extruder debido a la compresión del polímero y fusión de este último, así como debido a otros factores. Esta elevada presión en la zona de fusión tiende a expansionarse retrocediendo hacia las presiones más bajas de la zona de alimentación hasta que por último escapa por la entrada de alimentación hacia la atmósfera. Este fenómeno se denomina normalmente como "soplado".
5. Dichos fenómenos son perjudiciales para la operación de extrusión. Existe poca o ninguna tendencia para que la presión se escape a través de la zona de fusión, debido a la elevada viscosidad y densidad de la fusión de polímero, así como a las restricciones impuestas por la boquilla.
- 10.
15. Si el polímero tiene un punto de fusión definido, bastante por debajo de su temperatura de degradación, el mismo se puede procesar fácilmente en un extruder de husillo. Sin embargo, ciertos tipos de polímero no funden fácilmente o lo hacen a temperaturas por encima de sus temperaturas de degradación, por lo que dichos polímeros son denominados polímeros refractarios. Con los polímeros del tipo refractario, la operación de conformado resulta muy difícil, y acaso imposible, sin tener que recurrir a aditivos especiales.
- 20.
25. Un tipo de tales aditivos especiales consiste en un plastificante. Un plastificante es un material incorporado en un plástico para incrementar su capacidad de tra-

- bajo y disminuir la viscosidad en fundido. Los plastificantes tienen bajas presiones de vapor y, en consecuencia, elevados puntos de ebullición, de modo que se pueden emplear con los plásticos a los puntos de fusión de estos últimos, a presión atmosférica, en aplicaciones de molturación en caliente. Igualmente, un plastificante tiene una capacidad de solvatación o puede ser solvatado por el plástico con el resultado de que, a temperaturas normales, la combinación de plástico y plastificante puede trabajarse fácilmente para formar una masa densificada que evita que las elevadas presiones se escapen a través de la entrada de alimentación, eliminando con ello las perturbaciones del proceso de extrusión. Los plastificantes, y una vez incorporados en el plástico, permanecen asociados con el mismo en el producto final obtenido.
- 5.
- 10.
- 15.

- Para ciertas finalidades, la presencia de plastificante en el producto final resulta inaceptable. Esto es particularmente cierto en la preparación de artículos conformados en donde el plastificante perjudica las propiedades deseadas del polímero. Por consiguiente, y en tales casos, no es conveniente incorporar un plastificante en el polímero a procesar. En su lugar, se hace uso de auxiliares de la fusión para preparar el fundido de polímero para la extrusión del mismo. Los auxiliares de la fusión no son disolventes del polímero y no son compatibles con el polímero bajo las condiciones normales. Los auxilia-
- 20.
- 25.

- res de la fusión son líquidos de bajo punto de ebullición que hierven a presión atmosférica a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión de la composición polímero-auxiliar de fusión. Como resultado, es necesario usar el auxiliar de la fusión a presión superatmosférica. A dicha presión, el auxiliar de la fusión se mantiene en forma líquida a temperaturas elevadas, tras lo cual la composición polímero-auxiliar de fusión funde para proporcionar un fundido de una sola fase que funde por debajo de la temperatura de degradación del polímero pero por encima de la temperatura de ebullición a presión atmosférica del auxiliar de la fusión. En el procesado de la combinación polímero-auxiliar de fusión, es esencial por lo tanto que se desarrolle y mantenga una presión superatmosférica suficiente en la zona de fusión del polímero, de modo que pueda obtenerse la fusión deseada.
- 5.
- 10.
- 15.

- El problema de retener presión dentro de un extruder es particularmente difícil en aquellos casos en donde se requiere un auxiliar de fusión para obtener un fundido de polímero. La combinación de auxiliar de fusión y polímero no proporciona una masa plástica hasta que se alcanzan las temperaturas de fusión, formando la mezcla un polvo grumoso y frágil con poca o ninguna resistencia a la presión antes de alcanzar dichas temperaturas. Los vapores de auxiliar de fusión generados en la zona de fusión, se
- 20.
- 25.

- mueven hacia el polvo, antes de la zona de fusión, debido a la presión generada en la zona de fusión. Estos vapores se pueden mover a través del polvo suelto y escapar mediante soplado a través de la entrada de alimentación. Para
5. evitar el soplado, los vapores son eliminados a veces por ventilación controlada de la zona de fusión, al objeto de reducir la presión interna y reducir al mínimo la diferencia con respecto a la zona de alimentación. Sin embargo, este remedio disminuye claramente la concentración de auxiliar de fusión que se necesita para una fusión adecuada del polímero.
- 10.

- Por consiguiente, lo que realmente es necesario es un procedimiento para la extrusión de una composición de polímero y auxiliar de fusión que pueda retener la presión y auxiliar de fusión dentro del extruder y permitir un procesado continuo sin las dificultades asociadas con el soplado y/o pérdida de auxiliar de fusión, como se encuentra en los procedimientos de la técnica anterior.
- 15.

- De acuerdo con la presente invención, se proporciona una mejora en un proceso de extrusión en fundido continuo, comprendiendo dicho proceso las etapas de alimentar un polímero refractario y un auxiliar de fusión a una zona de alimentación de un extruder de husillo, comprimir dicho polímero y auxiliar de fusión en una zona de compresión del extruder y calentar dicho polímero y auxiliar de fusión,
- 20.
- 25.

- en una zona de fusión del extruder, para formar una fusión, de única fase, del polímero y auxiliar de fusión, a una temperatura por encima del punto de ebullición atmosférico de dicho auxiliar de fusión, antes de salir por una salida conformadora del extruder, comprendiendo la mejora establecer, en una zona intermedia entre las citadas zonas de compresión y fusión dentro del extruder, un tapón poroso de polímero compactado-auxiliar de fusión, a una temperatura por debajo del punto de ebullición atmosférica del auxiliar de fusión, conteniendo dicho tapón poroso auxiliar de fusión condensado dentro de los poros del tapón, y avanzar dicho tapón hacia la salida del extruder a una velocidad lineal igual a la velocidad con la cual el auxiliar de fusión, condensado dentro de los poros del tapón, se mueve hacia la zona de alimentación del extruder debido a la presión de vapor generada dentro de la zona de fusión.
- 5.
- 10.
- 15.

- El procedimiento de la presente invención, y debido al establecimiento del tapón poroso de polímero como se ha indicado, retiene los vapores de auxiliar de fusión y la presión generada con ello, dentro del extruder de husillo y, de este modo, el proceso puede ponerse en práctica continuamente para proporcionar los artículos con la configuración deseada. El auxiliar de fusión está contenido en el artículo conformado resultante como una fase separada y puede eliminarse fácilmente de la misma por evaporación o
- 20.
- 25.

extracción para proporcionar un artículo conformado del polímero refractario, sustancialmente libre de material añadido que afecte a la procesabilidad del polímero refractario a través del extruder de husillo.

5. La barrera de presión, que comprende el tapón poroso de polímero conteniendo vapores condensados de auxiliar de fusión, es una barrera dinámica y puede operarse dentro de la definición de la invención solo cuando la alimentación de polímero es igual a aquella de la extrusión de polímero y cuando existen condiciones del extruder de "régimen constante". La construcción de los tapones porosos es también crítica, tal y como más adelante se describirá. La porosidad del tapón es tal que aproximadamente la mitad del peso total del mismo, se puede atribuir al auxiliar de fusión condensado. La construcción del tapón es necesariamente compleja y su densidad o porosidad dependerán del tamaño de partícula del polímero, ángulo del paso del husillo y caudal del polímero. En adición, el flujo de retroceso del auxiliar de fusión en el tapón, será afectado también por la presión interna generada y por la viscosidad del auxiliar de fusión a la temperatura del tapón. Aunque estas variables pueden ser discutibles en cierto grado, puede ser necesario llevar a cabo ciertos experimentos para establecer los parámetros necesarios a utilizar con los polímeros y auxiliares de fusión específicos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- En la siguiente descripción, se hace referencia a los dibujos, en los cuales la única figura muestra esquemáticamente una forma de realización preferida de la presente invención, con respecto a un dispositivo de extrusión del tipo de doble husillo, que incluye una sección transversal de un tapón poroso típico y un perfil típico de contenido en auxiliar de fusión que se muestra gráficamente en una forma de realización en donde se utiliza agua como auxiliar de fusión con un polímero de acrilonitrilo.
- 5.
10. Los polímeros refractarios útiles en el proceso de esta invención son polímeros que resultan difíciles o imposibles de reblandecer bajo calor sin degradación o empleo de temperaturas excesivamente altas. Los polímeros refractarios de principal importancia comercial en la actualidad, para el conformado en fibras, son los polímeros de acrilonitrilo. Si bien los principios y condiciones de esta invención se pueden usar para la extrusión en fundido de filamentos a partir de fusiones de única fase de un auxiliar de fusión y polímero de acrilonitrilo, se pueden usar otros polímeros refractarios con los auxiliares de fusión adecuados, tales como los diversos acetatos de celulosa, haluros de polivinilo, alcohol polivinílico, poliamidas, poliimidas y poliésteres de peso molecular muy elevada y poliamidas, poliimidas y poliésteres refractarios derivados de monómeros aromáticos. Aunque la invención no debe considerarse
- 15.
- 20.
- 25.

limitada de este modo, la descripción adicional aquí realizada se referirá principalmente a los polímeros de acrilonitrilo comercialmente importantes, al objeto de resumir la invención.

5. Un auxiliar de fusión es un material, normalmente líquido, que es capaz, cuando se utiliza bajo presión suficiente para evitar la ebullición a temperaturas por encima de su punto de ebullición atmosférico, de reducir el punto de fusión del polímero de acrilonitrilo, cuando se
10. usa en concentración adecuada, a una temperatura preferiblemente por debajo de la gama de degradación para el polímero de acrilonitrilo, y de formar una fusión de una sola fase de polímero y auxiliar de fusión. Los auxiliares de fusión no incluyen materiales que son buenos disolventes para los
15. polímeros de acrilonitrilo. En la técnica anterior se han ofrecido ciertas consideraciones teóricas útiles a la hora de elegir sustancias que son eficaces como auxiliares de fusión. Las sustancias que reúnen las consideraciones citadas, son relativamente volátiles, es decir tienen puntos de
20. ebullición a temperaturas por debajo de aquellas a las cuales disminuye el punto de fusión de los polímeros y, por lo tanto, tienen puntos de ebullición a presión atmosférica por debajo de la temperatura de extrusión de la fusión. Auxiliares de fusión adecuados, elegidos según las anteriores
25. consideraciones teóricas, incluyen agua, alcohol metílico,

- alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol iso-butílico, alcohol sec-butílico, alcohol t-butílico, nitrometano, nitroetano, piridina, piperidina, morfolina, n-butilamino, isobutilamina, sec-butilamina, t-butilamina, acetonitrilo, propionitrilo, ácido acético, ácido fórmico, acetilacetona, etilenglicolmonoetiléter, 1,3-dioxano, dimetilfurano, silvano, 1-cloro-2-hidroxi-etano, propilmercaptán, butilmercaptán, metiltiocianato, dialilsulfona y mezclas de estos compuestos entre sí o con disolventes o agentes de hinchamiento conocidos para los polímeros de acrilonitrilo, tales como dimetilformamida-agua, acetonitrilo-agua, dimetilacetamida-agua, alcohol metílico-agua, alcohol metílico-dimetilformamida, fenol-agua, fenol-metanol, glicol-agua, glicerol-agua, soluciones acuosas diluídas de tiocianato sódico, cloruro de zinc, bromuro de litio, tiocianato de guanidina, ácido nítrico, etc. Si bien todos los auxiliares de fusión son útiles en la práctica de la presente invención, para producir las ventajas de la operación del extruder de husillo a régimen constante y proporcionar la junta del tapón resistente a la presión que sirve para confinar los vapores de auxiliar de fusión dentro de las cámaras del extruder, el agua es un auxiliar de fusión grandemente preferido puesto que proporciona también las ventajas adicionales de evitar la necesidad de lavar el producto para liberarlo de auxiliar de fusión y, por lo
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

tanto, elimina la necesidad de utilizar sistemas de recuperación para los auxiliares de fusión.

- Como polímeros de acrilonitrilo que pueden ser usados en la práctica de la presente invención, se incluyen
5. aquellos polímeros o mezclas de polímeros que contienen más de un 50 % en peso aproximadamente de acrilonitrilo combinado. Además del homopolímero de acrilonitrilo, pueden usarse copolímeros de acrilonitrilo con uno o más monómeros monoolefínicos copolimerizables. Dichos polímeros incluyen ácidos
 10. acrílico, alfa-cloroacrílico y metacrílico; los metacrilatos, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de metoximetilo, metacrilato de beta-cloroetilo y los correspondientes ésteres de ácidos acrílico y alfa-cloroacrílico; bromuro de vinilo, cloro
 15. cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, bromuro de vinilideno, cloruro de vinilideno, cloruro de alilo, 1-cloro-1-bromoetileno, metacrilonitrilo; acrilamida, metacrilamida, alfa-cloroacrilamida y productos de mono-alquil-sustitución de los mismos; metilvinilcetona; vinilcarboxilatos, tales como
 20. formato de vinilo, acetato de vinilo, cloroacetato de vinilo, propionato de vinilo, estearato de vinilo y benzoato de vinilo; N-vinilimidaz, tales como N-vinilftalimida y N-vinil succinimida; ésteres metilenmalónicos, ácido itacónico y ésteres itacónicos; N-vinilcarbazol; vinilfurano; alquil-
 25. viniléteres; ácidos vinilsulfónicos tales como ácido vinil-

- sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido p-metaliloxibencenosulfónico y sus sales; ácidos etilen-alfa,beta-dicarboxílicos y sus anhídridos y ésteres, tales como citraconato de dietilo y mesaconato de dietilo;
5. estireno y dibromoestireno; vinilnaftaleno; aminas heterocíclicas terciarias vinil-sustituídas, tales como las vinil piridinas y vinilpiridinas alquil-sustituídas, por ejemplo 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina y similares; 1-vinilimidazol y 1-vinilimidazones alquil-sustituídos, tales como 2-, 4- y 5-metil-1-vinilimidazones;
10. vinilpirrolidona; vinilpiperidina y otros monómeros mono-olefínicos copolimerizables. Los polímeros de acrilonitrilo o mezclas de polímero contendrán generalmente diversas cantidades de uno o más comonómeros hasta un 50 % basado en el peso total de polímero y en general tendrán pesos moleculares entre 10.000 y 200.000 aproximadamente. La cantidad de comonómero y el peso molecular puede variar fuera de estas gamas indicadas, ya que la presente invención no depende
15. de estas características para la eficacia aunque tales variaciones pueden ser indicadas por la consideración adecuada de las propiedades de los productos finales en sus usos proyectados.
- 20.

- Según la práctica normal de la presente invención, el polímero de acrilonitrilo en polvo, auxiliar de fusión y cualquier aditivo opcional deseado, se mezclan entre
- 25.

- en cualquier instalación adecuada, o pueden mezclarse por separado a un extruder y mezclarse entonces. La relación de polímero a auxiliar de fusión es normalmente de 2/1 a 20/1 aproximadamente, en función de las composiciones químicas del polímero utilizado y del auxiliar de fusión usado.
5. Con preferencia, y en el caso que los polímeros de acrilonitrilo contengan como mínimo un 70 % en peso de acrilonitrilo, junto con agua como auxiliar de fusión, la relación será de 5,5/1 aproximadamente.
10. La mezcla resultante de polímero y auxiliar de fusión permanece como un polvo que tiende a aglomerarse tras la compresión para formar una masa porosa que tiene espacios o conductos entre las partículas poliméricas. En la relación de polímero a auxiliar de fusión anteriormente definida,
15. parte del auxiliar de fusión es absorbido en el polímero y en forma de una película superficial. Cuando la mezcla se aglomera por compresión a temperaturas por debajo del punto de fusión del polímero en el ambiente del auxiliar de fusión, no existe reblandecimiento de las partículas poliméricas y
20. tiende a resistir una deformación similar a la situación implicada en el intento de compactar arena húmeda. Según la práctica preferida de la invención, se alimenta continuamente una mezcla del tipo anterior a un dispositivo de extrusión en fundido del tipo esquemáticamente mostrado en la
25. figura 1. El extruder es convenientemente del tipo de doble

5. husillo, es decir existen dos husillos paralelos de intermezclado, girando ambos en la misma dirección mediante un mecanismo accionador común y extendiéndose los husillos de extrusión desde el extremo de alimentación del cilindro de extrusión, en la entrada, hacia el extremo de salida del extruder, el cual está acoplado con un dispositivo de conformado adecuado.

10. Con referencia a la figura 1, el extruder 10 mostrado está dotado de una entrada o tolva de alimentación 11 que está en comunicación con un cilindro interno 22 del extruder. El conjunto del husillo 23 está situado dentro del cilindro para transportar el polímero 21 desde la entrada del cilindro a una bomba de dosificación 18 en la salida del cilindro. Solamente se muestra un conjunto de husillo, 15. si bien es preferible utilizar husillos dobles que operan en una disposición de lado con lado.

20. El conjunto de husillo de extrusión, o ambos cuando se utilizan dos, está constituido de distintas secciones dependiendo de la función o funciones deseadas a realizar. En el dibujo, se muestran cuatro secciones distintas, A, B, C y D. En la primera sección del extruder "A", la rosca del husillo 12 es relativamente basta y abierta, de modo que cada filete del husillo se acomoda en un volumen relativamente grande. En la sección ulterior "B", la rosca 13 es 25. algo más fina de modo que se acomoda un volumen reducido

en cada filete del husillo. En la tercera sección "C", la rosca 15 vuelve a un paso más abierto y por último en la cuarta sección "D", la rosca 17 se hace de nuevo más fina, de modo que se obtienen una reducción en volumen acomodado por un filete. La función de cada configuración de paso será .

5. más evidente por la siguiente descripción detallada de la historia física de la mezcla a medida que se transporta a través del cilindro del extruder desde la entrada a la salida. Cada sección puede contener más de un solo elemento de husillo y cada elemento puede ser de distinto paso de husillo.

10.

Debe observarse que el cuerpo del extruder, en la proximidad de la sección "B", contiene conductos internos 14 a través de los cuales se pasa agua de refrigeración para mantener la mezcla en dicha sección del cilindro del extruder a una temperatura adecuadamente baja en comparación con la temperatura relativamente alta de la sección "D". En el área de la sección "D", el cuerpo del extruder está dotado con medios adecuados para calentar la mezcla en el cilindro del extruder en el grado necesario para efectuar la fusión.

15. Los medios de calefacción pueden ser arrollamientos de resistencia eléctrica o, alternativamente, pueden comprender conductos 16 proporcionados dentro del cuerpo del extruder para la circulación de fluidos calientes. En el extremo de salida del conjunto del extruder está acoplado al conjunto

20.

25.

de bomba calentado 18 y dispositivo de conformado calentado, tal como una hilera 19. El polímero fundido se pasa desde el extruder a la entrada de la bomba y se dosifica a la hilera. La integridad líquida de la fusión de polímero se mantiene hasta que se fuerza a través de los orificios de la hilera y se enfría para formar un producto polimérico sólido, conformado, 20.

En funcionamiento, la mezcla 21, compuesta de polímero y auxiliar de fusión, se carga a la tolva de alimentación 11 del extruder, mientras se hace circular agua de refrigeración a través del conducto 14 de la sección "B", para mantener la temperatura de la mezcla bastante por debajo del punto de ebullición del auxiliar de fusión y, en la práctica, es preferible enfriar el material de la sección "B" a una temperatura al menos tan baja como la temperatura ambiente. La primera sección "A" del husillo de extrusión sirve para transportar el polvo e iniciar la compactación de la mezcla al mismo tiempo que se hace avanzar también la mezcla hacia la segunda sección "B" en la cual se presenta una compactación apreciable de la masa. La cantidad de compactación que tiene lugar en la sección "B" determina la composición física del tapón de polvo de la invención. El grado de compactación dependerá de diversas variables, incluyendo el tamaño de partícula y forma del polímero, el ángulo del paso de husillo y el caudal de la mez-

5. cla. El grado de compactación determina adicionalmente la densidad y porosidad del tapón de polvo. La porosidad del tapón de polvo es un factor crítico a la hora de obtener las ventajas de la invención, ya que dentro de los conductos capilares del tapón poroso frío es donde el auxiliar de fusión líquido se acumula para formar una barrera de presión.

10. El tapón se muestra esquemáticamente como "E" en el dibujo. Un perfil típico del contenido en auxiliar de fusión del tapón se muestra gráficamente en "F" en donde el auxiliar de fusión es agua.

15. Una vez formado el tapón en la forma descrita, el mismo avanza a la sección "C" en donde el tapón se desintegra en trozos particulados por la acción del husillo 15 contra la cara del tapón en avance. A medida que la mezcla así desintegrada pasa al interior de la última sección "D" del cilindro de extrusión, se alcanzan temperaturas sucesivamente más grandes en la mezcla por los medios utilizados para calentar la sección "D". En la última sección del cilindro de extrusión, "D", la mezcla alcanza una temperatura por encima del punto de ebullición atmosférica del auxiliar de fusión y por encima de la temperatura de fusión de la mezcla polímero-auxiliar de fusión. El peso de los husillos del extruder en la sección "D" son más finos al objeto de comprimir la fusión en un tapón fundido y proporcionar cier-

20.

25.

- to mezclado. En esta etapa de la extrusión, la presión interna del extruder supera a la presión de vapor del auxiliar de fusión. El gas vaporizado y el auxiliar de fusión líquidos se encuentran en equilibrio a una temperatura bastante por encima del punto de ebullición atmosférico del auxiliar de fusión. Normalmente, el vapor bajo esta presión se ventilaría retrocediendo a la zona de presión más baja en la sección de entrada del extruder y escaparía, causando así el soplado. Sin embargo, la temperatura, construcción y movimiento hacia adelante del tapón de polvo poroso, según la presente invención, son tales que se evita el escape de auxiliar de fusión vaporizado, normalmente suficiente para causar el soplado. El vapor caliente se dirige hacia atrás hacia la sección de entrada del extruder y se pone en contacto con la superficie delantera del tapón de avance. El vapor se condensa tras contacto con el tapón frío y se absorbe en los capilares del tapón, causando así que el tapón se sature con vapor condensado durante una distancia indeterminada. Bajo condiciones de régimen constante, la distancia de saturación debe ser suficiente para proporcionar una junta de presión y no se debe extender por toda la longitud del tapón, puesto que, de otro modo, el tapón podría escaparse y se produciría el soplado a través de la sección de entrada. Por consiguiente, la invención proporciona aquellas condiciones de equilibrio dinámico por las cuales la difusión lineal de retroceso del vapor condensado en el tapón
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- poroso es igual a la velocidad lineal hacia adelante del tapón poroso, bajo condiciones operaciones de regimen constante en todo el extruder. Sin embargo, pueden existir breves periodos de condiciones operacionales de regimen inconstante, cuando puede existir dicho equilibrio dinámico, pero tales breves periodos no son estables cuando se consideran en términos de una operación en estado estable en donde las condiciones de equilibrio dinámico se mantienen durante largos periodos de tiempo y son interrumpidas a voluntad.
- 5.
10. El tapón poroso de polvo de la presente invención está caracterizado generalmente por tener una estructura de vacíos internos de aproximadamente el 50 % de su volúmen total. De este modo, y cuando se conforma de un modo adecuado, el tapón deberá ser generalmente capaz de absorber aproximadamente su propio peso de auxiliar de fusión. Estas cantidades no intentan ser críticas, sino que se sugieren como una guía a base de la experiencia obtenida en el desarrollo de la presente invención. En la práctica real, la formación de vacíos o porosidad del tapón de polvo, se determina por
- 15.
20. los factores previamente anotados, tales como forma y tamaño de las partículas poliméricas y grado de compactación.
25. En el caso de polímeros de acrilonitrilo, la experiencia ha demostrado que resultan idealmente adecuados aquellos polímeros preparados por polimerización en suspensión y que tienen partículas esféricas de aproximadamente 10 a 100 micras. Tales métodos de polimerización son bien conocidos en la técnica y se utilizan ampliamente a escala

- comercial. El grado de compactación dependerá enormemente de los parámetros mecánicos del extruder. El ángulo de paso del extruder es significativo en dichos parámetros. Igualmente, el grado de compactación vendrá afectado por otros factores tales como velocidad de alimentación de polímero y longitud y diámetro del cilindro. Todos estos criterios son interdependientes y requieren un equilibrio adecuado para obtener los resultados deseados. Por consiguiente, estos criterios interrelacionados no pueden ser descritos individualmente de un modo significativo, excepto en términos de las características del tapón. Como anteriormente se ha descrito, el tapón es una masa porosa. Sobre una base en volúmen, el tapón es normalmente de un 50 % aproximadamente de vacíos, pero puede variar entre 30 y 70 % de vacíos aproximadamente. Los vacíos surgen como especies entre partículas poliméricas adyacentes que forman la masa. Los vacíos pueden estar interconectados o aislados, pero son suficientemente grandes, numerosos y disponibles para permitir el flujo libre de auxiliar de fusión por medios capilares o por otros medios físicos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

La velocidad de flujo del auxiliar de fusión a través del tapón poroso es influenciada por la porosidad o densidad del tapón, presión diferencial a través del tapón y viscosidad del auxiliar de fusión. Estas dos últimas variables no son variables controladas. Por consiguiente, y

25.

en la práctica, la velocidad de difusión de retroceso del auxiliar de fusión a través del tapón, es contrarrestada por la velocidad de alimentación o velocidad de avance lineal del tapón de polvo.

5. En el caso de extruir polímeros de acrilonitrilo con agua como asistente de fusión, pueden usarse los siguientes detalles específicos para proporcionar el tapón poroso y llevar a cabo la extrusión de la fusión de polímero en formas útiles, tales como fibras.
10. Se prepara en primer lugar un copolímero de acrilonitrilo de acuerdo con el método de polimerización en suspensión continuo, descrito en la patente USA No. 2.847.405, concedida a Mallison el 12 de agosto de 1.958. El grumo húmedo de polímero se seca uniformemente a un bajo nivel de humedad y a continuación se mezcla con agua suficiente para dar una mezcla uniforme de polímero y agua en la cual el contenido en agua asciende a 16 % en peso del peso total de polímero y agua. La mezcla, que es de naturaleza de particulados sólidos húmedos, se carga en el extruder y se hace avanzar hacia la zona de formación del tapón, en donde se enfría a menos de 100°C. El cilindro del extruder tiene un diámetro interno de 28 mm y el peso del husillo, en la zona de formación del tapón, es de 15 mm y opera a 150 rpm. Se forma un tapón que tiene una longitud total de 60 mm. El movimiento continuo hacia adelante del tapón le conduce a la zona de
- 15.
- 20.
- 25.

desintegración en donde el tapón se disgrega en pequeños fragmentos antes de entrar en la zona de fusión, en donde la mezcla se calienta a unos 100°C. La mezcla reblandece en primer lugar a una masa plástica y se revuelve a temperatura elevada por la acción de los husillos con el resultado de que la mezcla flulle a una masa coherente, continua, homogénea, mientras que 1 % del agua se convierte en vapor de agua. La masa plástica se calienta adicionalmente a 150°C e incluso 180°C, para llevar a cabo la fusión uniforme de la mezcla. A estas temperaturas, se generan presiones de vapor de agua superiores a 5,25 kg/cm², y con frecuencia superiores a 7 kg/cm², dentro del cilindro del extruder asociado con la zona de fusión.

El vapor de agua en contacto con la superficie del tapón poroso frío se condensa y satura el tapón en movimiento hacia adelante durante una distancia hacia atrás desde el material extremadamente caliente bajo presión a través de la mezcla polimérica enfriada bajo compactación. El tapón poroso enfriado en cooperación con el vapor de agua condensado contenido en el mismo, sirve para proporcionar la barrera de presión necesaria para contener el vapor de agua bajo presión en la zona de fusión, al objeto de evitar el escape del extruder y la pérdida a través de la evaporación del agua, según el proceso de esta invención.

En la configuración de husillo anteriormente des-

- crita y en los siguientes ejemplos, se hace repetidas referencias al ángulo de paso del husillo y distancia o longitud del husillo. Un husillo de extruder es el complemento total de una colección de elementos individuales de husillo. Cada
5. elemento comprende varios filetes de husillo y tiene una longitud global normalmente medida en milímetros. Un filete de husillo es el volumen definido por dos roscas adyacentes que completan una vuelta completa del eje del husillo. Aunque el ángulo del paso de husillo puede ser determinado,
10. la unidad más convencional ofrecida es en mm. Un paso en mm es la distancia medida a lo largo del eje de husillo requerida para completar una revolución de rosca de husillo. Así, por ejemplo, una sección de husillo de 60 mm que tiene una rosca de husillo de 15 mm, describirá 60 mm de longitud
15. de husillo a lo largo de su eje en donde cada rosca de husillo hace una revolución cada 15 minutos. En 60 mm, existirán cuatro revoluciones completas y tres filetes. Estos conceptos son bien conocidos para los expertos en la técnica.
20. La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos en donde todos los porcentajes se ofrecen en peso a menos que se diga lo contrario.

EJEMPLO 1

25. Se mezcla una cantidad suficiente de polímero de acrilonitrilo seco, de color hueso, para operación con-

- tínua, con una cantidad suficiente de agua para proporcionar una mezcla de extrusión que contiene 16,5 % de agua. El polímero tiene una composición de 90 % de acrilonitrilo y 10 % de metacrilato de metilo. El mezclado se utiliza
5. utilizando un mezclador de doble carcasa de laboratorio Patterson Kelly. Se proporciona una varilla intensificadora a través de la cual se pulveriza agua sobre el polímero en rotación, para lograr un mezclado uniforme. La mezcla se transfiere a un aparato de alimentación cónico en asociación
10. con un extruder co-rotativo, de doble husillo, Werner and Pfleiderer, modelo ZDS-K-28, que tiene una longitud total de husillo de 771 mm y un diámetro de cilindro de 28 mm. La configuración del husillo es preestablecida del siguiente modo. Los primeros 15 mm de husillo desde el extremo de entrada, tienen un paso de 15 mm. Esta primera zona sirve solo
15. para recoger la mezcla de alimentación y transportarla a la segunda zona que tiene un paso de 30 mm para 2500 mm de husillo. En la tercera zona, el paso de husillo disminuye a 24 mm para una distancia de 48 mm y en la cuarta zona a
20. 15 mm durante una distancia de 60 mm, sirviendo las zonas tercera y cuarta como la sección de compactación del husillo. Inmediatamente después, y en una quinta zona, el paso del husillo aumenta a 45 mm durante una distancia de 105 mm, sirviendo esta zona para desintegrar o disgregar el tapón
25. compactado. En una sexta zona, el peso del husillo aumenta de nuevo a 24 mm, durante una distancia de 232 mm, y en

5. una séptima zona se presenta un paso de 15 mm durante una distancia de 60 mm. Las zonas sexta y séptima sirven para fundir y densificar la masa polimérica. Se utilizan un separador de 1 mm de longitud entre las zonas sexta y séptima, al objeto de completar la longitud total del husillo de 771 mm.

10. La mezcla polimérica se alimenta al extruder a una velocidad de alimentación de 40 g por minuto mientras se hace girar el husillo a 150 rpm, después de haberse llenado el extruder con mezcla polimérica. La temperatura de la mezcla polimérica, a lo largo de toda la longitud del cilindro del extruder, se ajusta mediante enfriamiento o calefacción con medios adecuados, como anteriormente se ha descrito. Los instrumentos registradores de temperatura, indican que
15. la temperatura dentro de la sección de transporte parte de 49°C y aumenta a 66°C antes de compactarse a 82°C. Durante la fusión, la temperatura se mantiene en 160°C, hasta que la fusión abandona el extruder. Se obtiene una presión interna de 6,3 kg/cm² relativos aproximadamente.

20. El extruder se hace funcionar durante más de 6 horas sin incidente alguno, antes de desconectarse. Los husillos son retirados del extruder. Las determinaciones de humedad de la mezcla polimérica a lo largo del extruder, indican que en la cuarta zona se presentó un fuerte aumento de contenido en agua de 16,5 a 50 % aproximadamente. Du-
25. rante todo el experimento, no se observaron caídas de pre-

sión, sopladors de retroceso, interrupciones de la alimentación o sobrecarga de par torsor. Por consiguiente, dicha operación representa una operación típica del proceso de ésta invención.

5.

EJEMPLO COMPARATIVO A

Se repite el ejemplo 1 en cada detalle, excepto que el calentamiento se aplica a la zona de compactación, la cuarta zona del husillo, de modo que la temperatura de la mezcla polimérica es de 160°C. Después de solo 30 minutos de operación, existen interrupciones de la alimentación acompañadas por un par torsor excesivo en el husillo rotativo. El husillo es retirado y en consecuencia se produce el paro del extruder.

10.

EJEMPLO 2

15.

Se repite de nuevo el procedimiento del ejemplo 1 en todos sus detalles, excepto que la temperatura de la cuarta zona del husillo se calienta a 100°C. La operación parece ser aceptable. La temperatura de la cuarta zona se deja que alcance lentamente los 103°C, tras lo cual se registra una caída de presión y la operación del extruder llega a ser marginal. La temperatura de la zona se devuelve entonces a un valor por debajo ligeramente de 100°C, tras lo cual deja ya de registrarse una caída de presión y la operación vuelve a ser normal.

20.

25.

Este ejemplo ilustra la criticalidad de la

temperatura en la zona de compactación en donde se proporciona el tapón poroso. La temperatura de esta zona puede mantenerse por debajo del punto de ebullición atmosférico del auxiliar de fusión, que, en el caso de agua, es de 100°C.

5.

EJEMPLO COMPARATIVO B

Como en el ejemplo 1, se lleva a cabo un experimento de extruder que tiene aproximadamente el mismo perfil de temperatura, es decir, la temperatura antes y alrededor del tapón poroso es inferior a 88°C, a excepción de que la configuración del husillo se presenta de forma diferente.

10.

En éste experimento, se utiliza una primera zona de husillo de 15 mm de paso durante una distancia de 15 mm, seguido por una segunda zona de 45 mm de paso durante una distancia de 15 mm. Las zonas tercera y cuarta son, respectivamente, de 30 mm de paso durante una distancia de 160 mm y de 24 mm de paso durante una distancia de 144 mm. Para fines de compactación adicional, se utiliza una quinta zona de 300 mm de paso inverso durante una distancia de 30 mm. Esta zona tiende a alimentar mezcla polimérica hacia atrás hacia la entrada de alimentación, causando un tapón muy denso. El tapón avanza hacia una sexta zona de 45° de paso durante una distancia de 30 mm, en donde se desintegra o disgrega. A continuación, existen

15.

20.

25.

las zonas séptima y octava de, respectivamente, 30 mm de paso durante 232 mm y 24 mm de paso durante 145 mm.

- La mezcla de polímero se alimenta al extruder con una velocidad de rotación del husillo de solo
5. 50 rpm. La operación constante del extruder no pudo conseguirse debido al constante sobre-par torsor del husillo. Esta condición fue atribuida al hecho de que el grado de compactación de la mezcla polimérica en la zona de formación de tapón, era demasiado grande. En ningún caso se
10. encontró ser aceptable el empleo de elementos de husillo de paso a izquierda o inverso en la zona de formación del tapón.

- A partir de los datos experimentados adicionales, es evidente que una configuración de husillo preestablecida, que contiene un ángulo de paso igual o
15. en aumento a través de la zona de compactación, se traduciría en muy poca compactación de la mezcla polimérica para proporcionar un tapón poroso aceptable. Para una operación adecuada, es necesario disponer de un ángulo de paso constantemente en disminución a través de la zona de compactación, para formar el tapón poroso deseado sin recurrir a
20. un paso inverso.

- 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.
- 25.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento continuo de extrusión en fundido, que comprende las etapas de alimentar un polímero refractario y un auxiliar de fusión al interior de una zona de alimentación de un extruder de husillo; comprimir dicho polímero y auxiliar de fusión en una zona de compresión del extruder; y calentar el polímero y auxiliar de fusión en una zona de fusión para formar una fusión de única fase del polímero y auxiliar de fusión, a una temperatura por encima del punto de ebullición atmosférico del auxiliar de fusión, antes de salir por un orificio con formador existente en el extruder; caracterizado porque comprende establecer, en una zona intermedia entre dichas zonas de compresión y de fusión, dentro del extruder, un tapón poroso de polímero compactado y auxiliar de fusión, a una temperatura por debajo del punto de ebullición atmosférico del auxiliar de fusión, conteniendo dicho tapón poroso auxiliar de fusión condensado dentro de los poros del tapón; y avanzar dicho tapón hacia la salida del extruder a una velocidad lineal igual a la velocidad con la cual el auxiliar de fusión, condensado dentro de los poros del tapón, se mueve hacia dicha zona de alimentación del extruder como resultado de la presión generada dentro de la zona de presión y fuerzas capilares dentro del tapón poroso.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha operación continua se lleva a cabo en condiciones de régimen constante.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero refractario es un polímero de acrilonitrilo.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el auxiliar de fusión es agua.

10. 5.- Procedimiento continuo de extrusión en fundido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 JUN. 1976

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

GUINEZ ACERTE Y ROJAS
C. P. Firmados L. Goñi Forastado



