

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	20	NUMERO	10 A 1
	21	451.873	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		25-9-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.043
39606/75/SPA/
CER/P

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
39606/75	26-9-75	Gran Bretaña

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29D	

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO DE FABRICAR UN PRODUCTO RETICULADO EXTRUIDO"

71 SOLICITANTE (S)
BICC LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
21 Bloomsbury Street, Londres WCLB 3QN, Inglaterra

72 INVENTOR (ES)
Michael John Poole

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

1 Este invento se refiere a la fabricación de pro-
ductos extruidos, especialmente, pero no exclusivamente, ca-
bles eléctricos y tuberías, que son de polímeros de cadena
5 carbonada reticulados, haciendo reaccionar primeramente el
polímero con un silano insaturado hidrolizable en presencia
de un generador de radicales libres, tal como un peróxido,
y después exponer el material injertado a los efectos de la
humedad y un catalizador de condensación de silanol. Los rea-
tivos adecuados han sido descritos en la memoria descripti-
10 va de la patente británica 1.288.460. Es conocido, sin em-
bargo, que el procedimiento es aplicable a una variedad de
polímeros distintos del polietileno y al polietileno modifi-
cado citado en dicha memoria descriptiva, por ejemplo polieti-
lenos clorados y pueden ser tratados una amplia gama de co-
15 polímeros olefínicos, y en la práctica del presente invento
las condiciones de reacción expuestas no necesitan en todos
los casos ser cumplidas estrictamente.

Primitivamente la fabricación de productos extrui-
dos por la técnica de reticulación con silano era un proce-
20 dimiento de tres etapas: primero se preparaba el polímero
injertado, en segundo lugar se conformaba y en tercer lugar
se curaba el artículo conformado. Usualmente el catalizador
se incorporaba en la segunda etapa, aunque se ha sugerido
que podría introducirse antes o durante la reacción de in-
25 jerto. Sin embargo en la solicitud de patente española Nº
443.269 la solicitante y Etablissements Maillefer, S.A. han
propuesto un método de preparar un producto extruido reti-
culado que comprende: dosificar en una máquina extrusora de
tornillo un polímero capaz de ser reticulado mediante el em-
30 pleo de un silano insaturado hidrolizable junto con ingre-

1 dientes de amasado que comprenden un silano insaturado hi-
drolizable, un generador de radicales libres y un cataliza-
dor de condensación de silanol; mezclar los ingredientes de
5 amasado con el polímero en el cuerpo cilíndrico de dicha má-
quina extrusora y elevar la temperatura suficientemente pa-
ra efectuar el injerto de los grupos silano en el polímero,
siendo la cantidad de generador de radicales libres suficien-
10 temente baja para limitar la reticulación directa por radi-
cal libre a un nivel que no impedirá la extrusión del mate-
rial; extruir la mezcla de reacción desde la extrusora a
través de una matriz de extrusión para formar un producto
conformado alargado; y reticular el polímero injertado en
el producto conformado por la acción de humedad. Si se re-
15 quiere, la reticulación puede efectuarse a una temperatura
inferior al punto de reblandecimiento del polímero injerta-
do de modo que se evite el riesgo de distorsión.

El presente invento se refiere a una modificación
de este método que proporciona facilidades de control adi-
cionales.

20 De acuerdo con el invento, un método de fabricar
un producto extruido reticulado comprende: dosificar en una
primera máquina extrusora de tornillo un polímero capaz de
ser reticulado mediante el empleo de un silano insaturado
hidrolizable junto con ingredientes de mezcla o amasado se-
25 cos, que comprenden un silano insaturado hidrolizable, un
generador de radicales libres y un catalizador de condensa-
ción de silanol; mezclar los ingredientes de amasado con el
polímero en el cuerpo cilíndrico de la primera máquina ex-
trusora; alimentar la mezcla de los ingredientes directamen-
30 te sin exposición a la atmósfera a una segunda máquina extru-

1 sora de tornillo y elevar su temperatura suficientemente
en el cuerpo cilíndrico de la segunda máquina extrusora pa-
ra efectuar el injerto de los grupos silanos en el polímero,
siendo la cantidad de generador de radicales libres suficien-
5 temente baja para limitar la reticulación directa por radi-
cales libres hasta un nivel que no impedirá la extrusión del
material; extruir la mezcla de reacción desde la segunda má-
quina extrusora a través de una matriz de extrusión para for-
mar un producto conformado alargado; y reticular el políme-
10 ro injertado en el producto conformado mediante la acción
de humedad. No se requiere la esmerpulosa exclusión de hu-
medad de los materiales alimentados a la extrusora, pero, co-
mo en los procedimientos de extrusión convencionales, normal-
mente no deben estar presentes grandes cantidades de agua,
15 y en casos particulares puede ser necesario una operación de
secado específica. Si se requiere, la reticulación puede
efectuarse a una temperatura inferior al punto de reblanda-
cimiento del polímero injertado de modo que se evite un ries-
go de distorsión.

20 Las velocidades de los dos tornillos de las extru-
soras pueden controlarse independientemente, de modo que pro-
porcionen una variable controlada adicional; por ejemplo la
velocidad del primer tornillo extrusor puede regularse me-
diante un método según la patente británica 1.315.662 de la
25 firma solicitante.

Pueden emplearse otros ingredientes de amasado,
por ejemplo antioxidantes, cargas y pigmentos, y en la ma-
yor parte de los casos estos pueden mezclarse con los otros
ingredientes en la primera máquina extrusora.

30 Algunos pigmentos que son difíciles de dispersar

1 (por ejemplo el negro de humo conductor) pueden preamasarse
mejor con el polímero antes de que éste se alimente a la
primera máquina extrusora. El empleo de cargas en el proce-
dimiento convencional de reticulación con silano de tres
5 etapas puede estar estorbado por el hecho de que se vea per-
judicada frecuentemente la estabilidad al almacenamiento.

Para el tratamiento de polímeros olefinicos, los
ingredientes de amasado preferidos son vinil-tri-metoxi-si-
lano, un peróxido que se descompone rápidamente a la tempe-
10 ratura de tratamiento, y dilaurato de dibutil-estaño, pero
en las circunstancias adecuadas puede emplearse cualquiera
de los reactivos alternativos enumerados en la memoria des-
criptiva de la patente británica 1.286.460. Los peróxidos
preferidos son el peróxido de dicumilo y el 1,3-bis-(terc-
15 butil-peroxi-iso-propil)-benceno (vendido con la marca re-
gistrada Perkadox 14).

Preferiblemente el polímero y los ingredientes de
amasado se dosifican y mezclan previamente en la tolva de
la primera máquina extrusora. El aparato adecuado está dis-
20 ponible en el comercio procedente de la firma Colortronic
Reinhard & Co. K-G de 6382 Friedrichsdorf/Taunus 2, Otto-
Hahnstrasse 18-20, República Federal Alemana y comprende
una tolva con un mezclador de tornillo central accionado me-
cánicamente y encima hasta 4 dispositivos de dosificación
25 digitalmente controlados; para dosificar materiales sólidos
un rotor que tiene una serie de cámaras de dosificación car-
gadas desde arriba y que descargan hacia abajo en un lugar
separado es controlado girando, generalmente de modo discon-
tinuo, a la velocidad requerida, mientras que para los lí-
30 quidos se emplea una bomba dosificadora de diafragma ajus-

1 table.

Si el número de ingredientes de amasado requeridos lo hace necesario, o si se desea, pueden mezclarse previamente y dosificarse como una mezcla de combinaciones adecuadas; por ejemplo, el catalizador de condensación puede 5 disolverse usualmente en un silano líquido y dosificarse en forma de solución.

Los cuerpos cilíndricos de las dos extrusoras pueden estar integralmente conectados, con la condición de que 10 tengan tornillos separados, no acoplados directamente de un modo mecánico uno con el otro, sino actuando en serie uno con el otro.

La primera máquina extrusora ordinariamente necesitará disponer de una zona de pre-mezcla y una zona de 15 homogeneización. Preferiblemente la zona de homogeneización es de la clase, descrita y reivindicada en la patente británica 964.428 de Maillefer S.A. en la cual el material que ha de extruirse se fuerza sobre las aletas del tornillo extrusor desde una ranura de convergencia hasta una ranura de 20 divergencia, siendo una ventaja de esta disposición que se inhibe el arrastre del material en partículas insuficientemente ablandado. La segunda extrusora ordinariamente necesitará disponer de una zona de reacción y una zona de dosificación.

25 Desde la zona de dosificación de la extrusora la mezcla homogeneizada e injertada pasa a la matriz de extrusión, que normalmente estará montada en una cruceta en el caso de la fabricación de cables. El producto extruido puede enfriarse en agua del modo usual, preferiblemente emplean 30 do temperaturas graduadas en la cubeta de enfriamiento de

1 la forma conocida para el polietileno ordinario. El producto acabado puede reticularse por exposición a agua o una atmósfera húmeda a una temperatura adecuada, como en la técnica conocida de injerto de silano de tres etapas.

5 El método del invento evita la necesidad de las dos etapas de tratamiento a temperatura elevada y del almacenamiento de los productos intermedios sensibles a la humedad, tal como el polímero injertado, mientras que se retiene la ventaja de la técnica de injerto con silano, consistente en que el producto extruido puede enfriarse y examinarse en un período de tiempo muy corto, comparado con los métodos de reticulación química y de vulcanización que implican el tratamiento a temperatura elevada del producto extruido para efectuar la reticulación.

10 El invento será ilustrado adicionalmente mediante una descripción a modo de ejemplo y con referencia a los dibujos que se acompañan en los cuales:

15 La Figura 1 es una vista en planta esquemática de una disposición de instalación que comprende dos máquinas extrusoras dispuestas para empleo en el método del presente invento.

20 La Figura 2 es una vista en alzado lateral esquemático de las dos extrusoras mirando en la dirección de la flecha A existente en la Figura 1.

25 La Figura 3 es un corte ampliado que ilustra la interconexión entre los cuerpos cilíndricos de las dos extrusoras, y

30 La Figura 4 es una vista lateral fragmentaria esquemática parcialmente en corte y parcialmente en alzado del cuerpo cilíndrico y el tornillo de la segunda máquina

1 extrusora.

La instalación (Figura 1) comprende una unidad de alimentación 1 desde la cual se estira el alambre W, si se desea, a través de un dispositivo de precalentamiento de alambre 2, en una matriz de cruceta 3 de la segunda de las dos máquinas de extrusión de tornillo 11 y 12, dispuestas en serie, en las que se aplica al alambre una capa de material reticulable. El alambre recubierto pasa a través de una cubierta de enfriamiento 4 u otro dispositivo de enfriamiento hasta una zona de recogida 6 en el que es enrollado en un carrete o embobinado en un recipiente.

Las dos máquinas extrusoras de tornillo 11 y 12 están accionadas independientemente por unidades motrices 15 y 16; la unidad motriz 15 se controla del modo descrito en la memoria descriptiva de la patente británica 1.315.662. La primera máquina 11 (haciendo ahora referencia a la Figura 2) tiene un tornillo 13 con una relación L/D (en la que L es la longitud del tornillo y D es el diámetro externo de la rosca del tornillo) de 20:1; esta extrusora está provista de un dispositivo de dosificación 6 que alimenta a ella el polímero y los ingredientes de amasado, que se reblandecen y mezclan uniformemente en la extrusora 11 y luego alimentan a una temperatura controlada a la segunda extrusora 12.

La expansión del cuerpo cilíndrico 17 de la primera máquina 11 bajo la expansión térmica se acomoda permitiendo el desplazamiento del extremo de entrada de la misma con respecto a la segunda máquina 12. Como se verá, haciendo referencia a la Figura 2, la acomodación para tal desplazamiento se consigue mediante la fijación rígida del extremo de salida del cuerpo cilíndrico 17, por medio de un pedestal de

1 anclaje 19, a una placa de base estacionaria 20 para ambas
máquinas, y permitiendo que el cuerpo de la máquina 11 se
mueva sobre cojinetes de deslizamiento 21 en una dirección
con respecto al pedestal de anclaje.

5 A la salida de la primera extrusora 11 el mate-
rial mezclado pasa a través de una placa rompedora 25 (Fi-
gura 3) y rellenos de tamiz (no mostrados). Luego pasa a
través de una tubería de alimentación pequeña curvada 22 al
cuerpo cilíndrico 18 de la segunda extrusora 12 a través de
10 una entrada 24. La tubería de alimentación 22 es suficien-
temente larga para darle suficiente flexibilidad permitien-
do la pequeña expansión transversal del cuerpo cilíndrico
18 de la segunda extrusora 12 y la expansión axial de la par-
te de la primera máquina 11, entre el pedestal de anclaje 19
15 y el cuerpo cilíndrico 18 de la segunda máquina, pero no es
lo suficientemente larga para causar una acumulación de pre-
sión indebida en la primera máquina.

El tornillo 14 de la segunda extrusora 12 (Figura
4) está rodeado por zonas calentadoras 28 y comprende una
20 sección de alimentación 30, una corta sección de compresión
32 y una sección de dosificación 34. La tubería de alimenta-
ción 22 descarga en un orificio 24 que divide en dos el tra-
mo a lo largo de la sección de alimentación 30.

Ejemplo

25 (Todas las partes del ejemplo son en peso)

100 partes de un polietileno de baja densidad (ven-
dido por Imperial Chemical Industries Limited con la marca
registrada "Alkathene" tal como Alkathene XNM68) se volteó
en un mezclador "Rotocube" (marca registrada) comercialmente
30 disponible con 0,5 partes de dimetil-hidroquinoleína polime-

1 rizada (vendida con la marca registrada "Flectol H"). Una
solución homogénea que comprende 2,5 partes de vinil-trime-
toxi-silano, 0,265 partes de peróxido de dicumilo (vendido
5 con la marca registrada "Dicup R") y 0,05 partes de dilaura-
to de dibutil-estaño se añadieron y se continuó el volteo
durante 20 minutos más.

La mezcla previa resultante de los ingredientes se
alimentó luego y se extruyó en una instalación exactamente
como la que acaba de describirse, excepto que se omitió la
10 unidad de dosificación 6, para aislar un alambre de cobre de
1,2 mm de diámetro hasta un espesor radial nominal de 1,0 mm.
La temperatura de la primera máquina extrusora se mantuvo a
130°C (demasiado baja para producir un injerto significati-
vo), la tubería de conexión a 140°C y elevándola la tempera-
15 tura gradualmente en la segunda o extrusora principal para
alcanzar 230°C en la zona final del tornillo y en la cruce-
ta.

Después de enfriar en la cubeta de agua del modo
usual, el alambre aislado se sometió a ebullición en agua
20 durante dos horas para efectuar el curado. El contenido de
gel del material era entonces alrededor del 76% y se midie-
ron las siguientes propiedades físicas para las dos muestras
(preparadas con la segunda extrusora funcionando a diferen-
tes velocidades):

25 Resistencia a la tracción: 15,6 MN/m², 13,2 MN/m²
Límite elástico: 11,2 MN/m² 10,6 MN/m²
Alargamiento en la rotura: 320%, 310%.

Las recetas de amasado dadas en los ejemplos de
la solicitud de patente española Nº 443.269 pueden emplearse
30 en el método de esta solicitud.

REIVINDICACIONES

1
5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método de fabricar un producto reticulado extruido que comprende: dosificar en una primera máquina extrusora de tornillo un polímero capaz de ser reticulado mediante el empleo de un silano insaturado hidrolizable junto con ingredientes de mezcla o amasado, que comprenden un silano insaturado hidrolizable, un generador de radicales libres y un catalizador de condensación de silanol; mezclar dichos ingredientes de amasado con dicho polímero en el cuerpo cilíndrico de dicha primera extrusora para formar una mezcla homogénea; alimentar dicha mezcla, directamente sin exposición a la atmósfera, a una segunda máquina extrusora de tornillo y elevar su temperatura suficientemente en dicha segunda máquina extrusora para efectuar el injerto de los grupos silano en el polímero, siendo la cantidad de generador de radicales libres utilizada suficientemente baja para limitar la reticulación directa por radicales libres a un nivel compatible con la extrusión del material; después de dicho injerto extruir dicha mezcla desde dicha segunda máquina extrusora a través de una matriz de extrusión para formar un producto conformado y alargado; y reticular dicho polímero en dicho producto conformado mediante la acción de humedad.

20
25
30 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el cual los tornillos de la primera y segunda máquinas de extru

1 sión se controlan de modo independiente.

3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el cual la reticulación se efectúa a una temperatura inferior al punto de reblandecimiento de dicho producto conformado.

5 4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho polímero y al menos uno de dichos ingredientes de amasado se dosifican y premezclan en una tolva en la entrada de la primera máquina extrusora.

10 5ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que al menos uno de dichos ingredientes de amasado se dosifica como componente de una mezcla.

6ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho generador de radicales libres es un peróxido que se dosifica como una mezcla madre con el polímero.

15 7ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho generador de radicales libres es un peróxido que se dosifica como un revestimiento sobre las partículas del polímero o la carga.

20 8ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que una carga se dosifica en forma de una mezcla predispersada con al menos parte de dicho polímero.

9ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho catalizador de condensación se dosifica en forma de una solución en un silano líquido.

25 10ª.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos uno de dichos ingredientes de amasado es un líquido y se inyecta a la base de la tolva en la entrada de dicha primera máquina extrusora.

30 11ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el

1 que el polímero es polietileno y los ingredientes de amasa-
do comprenden viniltrimetoxisilano, un peróxido y dilaurato
de dibutilestaño.

5 12ª.- Un método según la reivindicación 11ª, en el
que el peróxido es peróxido de dicumilo.

13ª.- Un método según la reivindicación 11ª, en el
que el peróxido es 1,3-bis-(ter-butil-peroxi-iso-propil)-ben-
ceno.

10 14ª.- Un método de fabricar un producto reticulado
extruido.

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

15 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid, 05. OCT. 1976

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Poder

Oscar de Elizabury
Por Poder

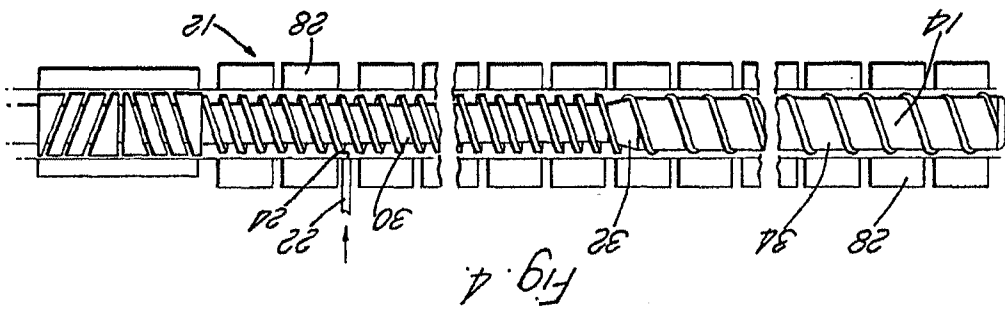


Fig. 4.

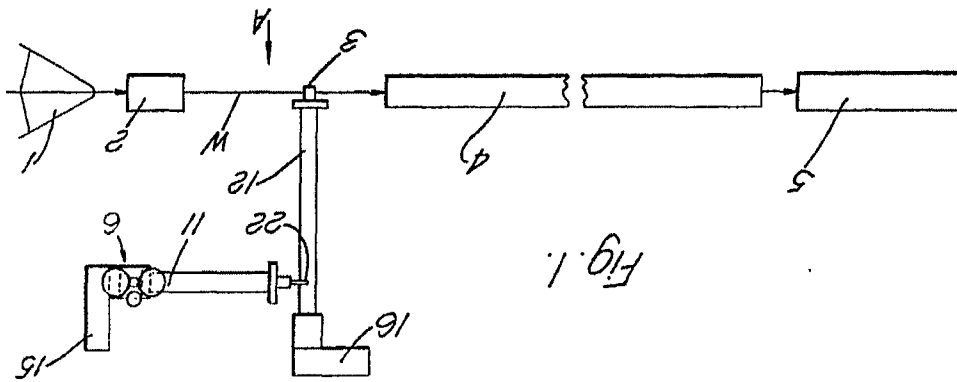


Fig. 1.

