



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 282 509**

(51) Int. Cl.:
B29C 47/00 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02795342 .1**
(86) Fecha de presentación : **25.10.2002**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1438175**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2004**

(54) Título: **Procedimiento de producción de una composición termoplástica a base de alcohol polivinílico exenta de partículas infundidas y de degradación.**

(30) Prioridad: **25.10.2001 FR 01 13776**

(73) Titular/es: **Multibase S.A.S.**
Zone Industrielle du Guiers
38380 Saint Laurent du Pont, FR

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2007

(72) Inventor/es: **Berruyer, Yannick**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2007

(74) Agente: **Gallego Jiménez, José Fernando**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de una composición termoplástica a base de alcohol polivinílico exenta de partículas infundidas y de degradación.

Ámbito de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de producción de una composición termoplástica a base de alcohol polivinílico que sea homogénea y exenta de degradación que se manifieste con una coloración amarillenta.

La invención se refiere más particularmente a un procedimiento de producción por extrusión de una composición termoplástica a base de alcohol polivinílico que contiene por lo menos un agente plastificante, siendo la composición obtenida homogénea, es decir exenta de cristales de alcohol polivinílico infundidos y que no es objeto de ninguna degradación durante la extrusión, manifestándose una degradación de este tipo con la aparición de una coloración amarillenta.

La invención se refiere muy particularmente a un procedimiento de producción por extrusión de una composición termoplástica que se presenta en forma de geles o de gránulos, estando estos productos de extrusión exentos de partículas infundidas y de degradación que se manifieste con una coloración amarillenta de dichos productos de extrusión.

La invención se refiere finalmente a un procedimiento de producción por extrusión de una composición termoplástica de alcohol polivinílico en forma de geles o de gránulos, exenta de partículas infundidas y de coloración amarillenta, estando los productos de extrusión destinados a utilizarse, más adelante, como materia prima en la realización de unos productos acabados o artículos mediante uno u otro de los procedimientos de transformación conocidos como pueden ser por ejemplo la extrusión, la extrusión-soplado, la inyección, el moldeo, el calandrado, el slush-moulding u otros, estando los artículos acabados exentos de defectos como pueden ser unas partículas infundidas y/o desprovistos de coloración amarillenta, señal habitual de una degradación más o menos pronunciada de la materia polímera constitutiva.

Estado de la técnica

El alcohol polivinílico resulta de la hidrólisis del acetato de polivinilo en solución alcohólica en presencia de un catalizador de hidrólisis ácida o básica. El alcohol polivinílico así obtenido se presenta en forma de cristales blancos cuya tasa de hidrólisis medida por el número de grupos acetato sustituido por el grupo hidroxilo -OH puede variar de alrededor del 100 mol % al 60 mol %.

Las propiedades y características diversas de los alcoholes polivinílicos que resultan de la reacción catalítica de hidrólisis dependen no solamente de la tasa de hidrólisis sino también de su tasa de polimerización que a su vez depende de la tasa de polimerización del acetato de polivinilo.

Los alcoholes polivinílicos ofrecen unas propiedades extraordinarias e interesantes que son su biodegradabilidad, su cualidad relativa de transparencia, su carácter hidrosoluble, su función de "barrera" contra los gases, contra las radiaciones ultravioletas, su buena resistencia a los hidrocarburos, los aceites y otras materias también. Unas cualidades de este tipo hacen que los alcoholes polivinílicos resulten muy atractivos en unos sectores de utilización muy diversos.

Se conocen numerosas aplicaciones para los alcoholes polivinílicos. Por ejemplo, un campo de aplicación particular se refiere al embalaje mediante las películas, el envasado en frascos y otros contenedores, realizándose todos estos objetos mediante los métodos desarrollados por la técnica de los plásticos. Sin embargo, la utilización de los alcoholes polivinílicos aún se enfrenta hoy en día a dos dificultades mayores que son la presencia de cristales de alcohol polivinílico infundidos en la masa fundida de los polímeros durante la realización de artículos por medio de estos polímeros y una tendencia marcada hacia una evolución de su coloración bajo el efecto de las condiciones térmicas y mecánicas que se les aplica para colocarlos en un estado fundido apto para su utilización, pasando esta coloración de un estado de origen opalescente a otro estado más o menos amarillento después de la extrusión.

De hecho, es evidente que las dos dificultades así evocadas dependen estrechamente la una de la otra, ya que la temperatura de fusión de los alcoholes polivinílicos está muy cercana a su temperatura de descomposición, que puede originar la evolución de su coloración por degradación térmica: esta pequeña diferencia entre las temperaturas de fusión y de descomposición dificulta particularmente la explotación industrial de estos polímeros.

Es cierto que, en la práctica, durante la fusión de los cristales de alcohol polivinílico, por ejemplo en el transcurso de una extrusión, la temperatura de la materia polímera fundida puede alcanzar un nivel térmico del orden de 230°C que puede ser sobrepasado y alcanzar 250°C, nivel térmico que parece necesario para fundir los últimos cristales en el núcleo de la materia y para que esta materia fundida sea homogénea, es decir exenta de partículas infundidas. Ahora bien, la materia polímera fundida puede ser la sede -en el transcurso de esta fusión/extrusión amasadora- de choques térmicos puntuales importantes que pueden sobrepasar el umbral de la temperatura máxima evocada anteriormente,

por el hecho de que dicha materia polimérica está sometida asimismo a unos efectos locales de subida de temperatura que resultan de los esfuerzos mecánicos de trituración de la que es objeto durante el amasado y la extrusión.

A partir de ese momento, el alcohol polivinílico puntualmente sobrecalentado es objeto de una descomposición de sus cadenas cuyas manifestaciones aparentes son una liberación de los grupos hidroxilos, la escisión de sus moléculas, la producción de subproductos de descomposición, la aparición de una coloración amarillenta de la materia, una evolución de sus características físico-químicas y una caída de las propiedades mecánicas de los artículos realizados a partir de alcoholes polivinílicos así implementados.

Por esta razón parece evidente que la eliminación de las "partículas infundidas" mediante elevación de la temperatura para la obtención de alcohol polivinílico homogéneo en estado fundido no puede hacerse por este medio ya que conduce a una degradación de sus cadenas, y a partir de ese momento, a una variación de sus características físico-químicas, en particular mecánicas y a la aparición de una coloración amarillenta significativa que hace que esta materia polimérica ya no pueda utilizarse para la realización de artículos.

Así se impone la exigencia de la búsqueda de un compromiso entre un mínimo de cristales infundidos en la masa de polímeros fundidos y la menor evolución posible del color hacia el amarillo provocado por la degradación térmica de la materia, debiéndose buscar este compromiso en la temperatura que se ha de practicar durante la fusión y la extrusión del alcohol polivinílico.

Numerosas publicaciones dan fe de la búsqueda de este compromiso a través de la importancia de los trabajos llevados a cabo para resolver simultáneamente las dos dificultades evocadas anteriormente y encontradas durante la explotación de los alcoholes polivinílicos que son:

- la presencia de cristales infundidos en la masa de polímeros de alcohol polivinílico después de su fusión-amasado,
- el efecto de los choques térmicos impuestos a los polímeros de alcoholes polivinílicos en el transcurso de la operación de fusión-amasado que conduce a una materia extruida de color amarillento que manifiesta un inicio de degradación de las cadenas moleculares.

Se han explorado varias vías, que tratan de la búsqueda de unas composiciones susceptibles de resistir a unos choques térmicos y/o que tratan de unos procedimientos de implementaciones de estas composiciones.

Según una primera vía de investigación, para favorecer la fusión completa de los cristales de alcohol polivinílico y obtener por fusión-amasado una masa polimérica fundida exenta de partículas infundidas, se han preparado particularmente unas composiciones a base de alcohol polivinílico y su modo de preparación, así como los procedimientos de extrusión de estas composiciones.

Se ha propuesto, por ejemplo:

- En la patente US 3,997,489, una composición mejorada a base de alcohol polivinílico que consiste en una mezcla que comprende alcohol polivinílico, eventualmente un agente plastificante que es, por ejemplo, un alcohol polihídrico y que comprende asimismo para favorecer la fusión de los cristales de polímeros, una cera de peso molecular bajo, siendo esta cera por ejemplo un ácido graso, y un homo- o copolímero a base de etileno de peso molecular más elevado. Se prepara esta composición mejorada mediante mezcla de los diversos constituyentes y luego se extruye a una temperatura comprendida entre 240°C y 250°C. Pero este nivel de temperatura parece demasiado elevado para no originar un riesgo de degradación de la composición: la presencia de una cera y de un polímero de etileno, y eventualmente de un plastificante, no puede crear una protección suficientemente eficaz de la composición contra los choques térmicos.
- En la patente US 4,119,604 otra composición mejorada destinada a la realización de unas películas a base de alcohol polivinílico que consiste en: (i) una mezcla que comprende un alcohol polivinílico de peso molecular bajo y un alcohol polivinílico de peso molecular medio, y eventualmente un copolímero de alcohol vinílico, y que comprende un éster etilénico insaturado, y (ii) un plastificante que es un polietilenglicol. Se prepara esta composición mediante mezcla en seco de diversos constituyentes sólidos, introduciéndose el plastificante en forma de una solución acuosa mediante pulverización en la mezcla pulverulenta (i), y luego se extruye esta mezcla en estado fundido a una temperatura que se sitúa entre 180°C y 250°C. Pero este nivel de temperatura es asimismo demasiado elevado para que la composición no sea objeto de un inicio de degradación y la presencia de un plastificante y de agua de pulverización en la composición no constituya en este caso un factor que disminuya el riesgo de degradación térmica.
- En la patente US 4,469,837 una composición mejorada a base de alcohol polivinílico para la producción de artículos como pueden ser unas películas. Esta composición consiste en una mezcla seca de alcohol polivinílico que contiene originalmente humedad absorbida con uno o varios monómeros de alcoholes polihidroxidos en estado sólido que disponen de un punto de fusión comprendido entre 160°C y 230°C. Se funde y se extruye esta mezcla a unas temperaturas comprendidas entre 180°C y 240°C según la tasa de hidrólisis y la viscosidad del alcohol polivinílico implementado y según el porcentaje de alcoholes

polihidróxidos introducidos en la mezcla. Pero esta composición en particular no elimina el fenómeno de coloración amarillenta que resulta de una degradación térmica de los polímeros.

Así, aunque todas las composiciones evocadas anteriormente hayan sido estudiadas particularmente para favorecer la fusión de los cristales de alcohol polivinílico y eliminar las partículas infundidas, las condiciones de temperaturas elevadas practicadas durante su extrusión provocan un inicio de descomposición de las cadenas macromoleculares de estos polímeros que se manifiesta con una evolución de sus características físico-químicas y potencialmente con una disminución de sus propiedades mecánicas y la aparición de una coloración marcada de amarillo, que es la manifestación más inmediatamente aparente de la degradación térmica. Por esta razón parece difícil trabajar por extrusión una composición a base de alcohol polivinílico a unas temperaturas tan elevadas para eliminar los cristales de alcohol polivinílico infundidos.

A partir de ese momento, para un desarrollo industrial de estos polímeros, se han explorado otras vías técnicas, para intentar tener controlados los efectos perturbadores observados y aportar unas mejoras a las composiciones a base de alcoholes polivinílicos, a los modos de preparación de las mezclas para extruir y a las condiciones de extrusión de estas composiciones formadas por las mezclas así preparadas.

La exploración de estas otras vías técnicas pretende eliminar los efectos nefastos observados, es decir pretende obtener la fusión completa de las composiciones a base de alcoholes polivinílicos durante operaciones de amasado, fusión, extrusión por las que deben pasar dichas composiciones, sin que haya manifestaciones de degradaciones de dichas composiciones.

Estas otras vías técnicas pretenden por consiguiente la homogeneidad de las composiciones extruidas a base de alcohol polivinílico y mejor dicho, pretenden la fusión completa de estas composiciones polímeras de tal modo que estén exentas de partículas infundidas en su masa sin ser objeto sin embargo de daños por degradación térmica que se manifieste con un efecto de coloración amarillenta más o menos pronunciado.

Para obtener esta fusión completa de los cristales de alcoholes polivinílicos, se han explorado otros medios que los evocados anteriormente, de los cuales se citan algunos casos a título ilustrativo.

- La patente US 4,206,101 describe una composición a base de alcohol polivinílico, que comprende también un agente plastificante que es el polietilenglicol que tiene un peso molecular comprendido entre 325 y 550. Se describen diversos métodos para la preparación y la implementación de esta composición. Por ejemplo, uno de los métodos consiste en pulverizar el agente plastificante tal cual o en solución acuosa en el alcohol polivinílico y en extruir fundida dicha composición tal como está preparada. Otro método consiste en introducir a la cabeza de una extrusionadora una mezcla pulverulenta compuesta por alcohol polivinílico y por un agente antideslizante, por la tolva de alimentación de la extrusionadora, y luego, mientras se realiza la fusión de esta mezcla, en inyectar el agente plastificante en la primera sección de la extrusionadora dentro de la mezcla fundida formada por dichos alcoholes polivinílicos y dicho agente antideslizante, finalmente en extruir la composición que resulta de la mezcla en la extrusionadora a una temperatura del orden de 210°C, temperatura más baja que las evocadas anteriormente.
- La patente US 5,137,969 describe otra composición a base de alcohol polivinílico que se compone de un alcohol polivinílico, de un plastificante para mejorar sus características de colabilidad, siendo este plastificante por ejemplo el polietilenglicol, de un agente de dispersión para facilitar la mezcla de los componentes y/o de un ácido como puede ser el ácido fosfórico susceptible de actuar sobre la estabilidad térmica del alcohol polivinílico. Según la descripción que se hace de ella, se puede preparar la composición en una cámara de premezcla mediante introducción del alcohol polivinílico y del agente de dispersión, introduciéndose el plastificante y el ácido fosfórico en mezcla en forma de una pulverización. En este caso, la temperatura de la composición en preparación en la cámara de mezcla se sostiene a un nivel inferior a 105°C y preferentemente de a lo sumo 95°C.

La extrusión de la composición así preparada se hace entonces en una extrusionadora a una temperatura adecuada, más baja que las practicadas en los procedimientos citados anteriormente, comprendida entre 150°C y 230°C según las zonas consideradas de la extrusionadora, para evitar o limitar los fenómenos de degradación del alcohol polivinílico.

Sin embargo, según una variante, mientras se va introduciendo el alcohol polivinílico a la cabeza de la extrusionadora por la tolva de alimentación, la mezcla líquida constituida por el plastificante (glicerol), el ácido de origen mineral (H_3PO_4) y el agente de dispersión (monooleato de glicerol) se inyecta en la extrusionadora a una distancia de alrededor de 3 diámetros más abajo de la zona de introducción del alcohol polivinílico. De esta manera, se introducen los tres aditivos evocados más arriba en el alcohol polivinílico, y luego la mezcla así obtenida se somete muy rápidamente a fusión, se tritura y se extruye a una temperatura comprendida entre 150°C y 230°C evitando un contacto más prolongado a una temperatura elevada en una cámara de premezcla.

Pero según se practique la preparación de la composición:

- en una cámara de premezcla, seguida de la introducción de la mezcla en una extrusionadora y su extrusión,

- o bien, según la variante, en una extrusionadora mediante mezcla del alcohol polivinílico introducido a la cabeza de la extrusionadora, con unos adyuvantes líquidos inyectados en mezcla a una distancia de a lo sumo 3 diámetros de la zona de alimentación con alcohol polivinílico,

5 la composición extrudida presenta siempre por lo menos uno de los dos defectos mayores evocados anteriormente que son la presencia de cristales de alcohol polivinílico infundidos en la masa y/o una evolución del color de dicha composición extrudida hacia el amarillo más o menos sostenido, la cual evolución de coloración manifiesta un inicio de degradación no controlada del alcohol polivinílico que resulta de una temperatura de extrusión aún demasiado elevada.

10 • Finalmente, la solicitud internacional de patente WO 97/22 658 propone una composición a base de alcohol polivinílico así como un método de preparación de la composición y su implementación en extrusionadora:

15 - la composición propuesta está formada por alcohol polivinílico, por un agente plastificante a razón de un 5% a un 25% del peso con respecto al alcohol polivinílico y de agua añadida en exceso en una cantidad determinada con el objetivo de impedir la descomposición térmica y por lo tanto la aparición de un amarilleamiento del alcohol polivinílico. Tal como está expresada en la descripción de esta solicitud de patente, la presencia de agua añadida en exceso en la composición a base de alcohol polivinílico podría ser susceptible de impedir la descomposición térmica del alcohol polivinílico a partir del momento en que dicha composición alcanza la temperatura de por lo menos 150°C al intervenir en el equilibrio de la reacción de descomposición por la presencia de este exceso de agua.

25 - El procedimiento implementado para la preparación de dicha composición y su extrusión, para producir unos gránulos por ejemplo, consiste:

30 a) en una primera etapa, en mezclar los diferentes constituyentes de la composición en una extrusionadora, es decir el alcohol polivinílico, los agentes plastificantes y el agua en exceso, sometiendo estos constituyentes a una energía mecánica de trituración y una energía calorífica aplicando un perfil de temperatura progresivo entre la zona de alimentación a 140°C y la zona de recuperación de la composición homogeneizada a 230°C, estando la energía total suministrada a la composición comprendida entre 0,2 y 1,4 kWh/Kg y

35 b) en una segunda etapa, en eliminar el agua presente, es decir y en particular el agua añadida en exceso de tal modo que el grado de humedad presente sea inferior o igual a un 0,1% (método Karl Fischer a 200°C).

40 Sin embargo, los gránulos y/o artículos realizados según los métodos de la técnica de los plásticos, en particular por extrusión, no son totalmente homogéneos y resulta que contienen aún cierta tasa de cristales de alcohol polivinílico infundidos, ciertamente de tamaños pequeños. Pero estos gránulos y/o artículos pueden desarrollar cierta propensión aleatoria a la degradación de su composición que se manifiesta con la aparición de un color amarillento en la masa que difícilmente se puede controlar de un lote a otro de alcohol polivinílico implementado: las composiciones a base de alcohol polivinílico marcadas por un inicio de degradación acaban siendo entonces inutilizables, no solamente a causa de las pérdidas de sus propiedades físico-químicas y mecánicas, sino también a causa de la evolución no controlada del color amarillento de un lote de producción a otro.

Objetos de la invención

50 • Un primer objeto de la invención es crear un procedimiento que permite producir en forma de geles o de gránulos termoplásticos, unas composiciones a base de alcohol polivinílico en las cuales la integridad de las características físico-químicas y mecánicas está asegurada.

55 • Otro objeto de la invención es crear un procedimiento que permite producir unas composiciones termoplásticas a base de alcoholes polivinílicos en forma de geles o de gránulos sobre los cuales se tienen controlados los efectos térmicos y se mantienen sus niveles de temperaturas más elevados a unos umbrales inferiores a los practicados anteriormente.

60 • Otro objeto de la invención es crear un procedimiento que permite producir unas composiciones termoplásticas a base de alcoholes polivinílicos que contienen asimismo por lo menos un plastificante compatible con dichos polímeros para mejorar su colabilidad y disminuir notablemente los fenómenos de trituración mecánica mediante una implementación mecánica y térmica particular.

65 • Otro objeto de la invención es crear un procedimiento absolutamente reproducible, es decir no aleatorio en el tiempo, que permite producir unos geles o unos gránulos termoplásticos a base de alcohol polivinílico, a la vez que está exento de los defectos de partículas infundidas y de coloración de amarillo.

• Otro objeto de la invención es crear un procedimiento que permite producir unos geles o unos gránulos termoplásticos a base de alcohol polivinílico que se pueden transformar en artículos acabados mediante

uno u otro de los procedimientos de la técnica de los plásticos, en particular en el sector del embalaje, sin que se manifiesten unos defectos de partículas infundidas y/o de aparición de coloración en el transcurso de la transformación de los gránulos.

5 Sumario de la invención

Los diversos objetos enunciados anteriormente asignados a la invención se pueden alcanzar gracias al procedimiento de producción de una composición termoplástica a base de alcohol polivinílico que elimina los inconvenientes señalados durante el examen del estado de la técnica y aporta, además, sustanciales mejoras a los medios descritos anteriormente, que permite obtener una composición termoplástica que, después de la extrusión, está exenta de partículas infundidas y de todo fenómeno de degradación físico-química que se manifiesta habitualmente con un amarilleamiento del artículo realizado.

Según la invención, como se describe en la reivindicación 1, el procedimiento de producción por amasado - fusión - extrusión de una composición termoplástica a base de por lo menos un alcohol polivinílico exento de partículas infundidas y de degradación físico-química de dicho alcohol polivinílico que se manifiesta con un amarilleamiento, la cual composición comprende asimismo por lo menos un agente plastificante de dicho alcohol polivinílico y eventualmente otros agentes, el cual procedimiento incluye unas zonas de acciones que consisten en:

- la introducción de los alcoholes polivinílicos cristalinos y de los agentes plastificantes, en una zona de alimentación donde se les mezcla con agitación, llevándose la mezcla a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de dicha mezcla,
- la fusión a una temperatura apropiada en una zona de fusión de la mezcla caliente procedente de la zona de alimentación y de mezcla con agitación,
- la desgasificación de la mezcla fundida procedente de la zona de fusión en una zona de desgasificación para eliminar todos sus compuestos volátiles que resultan de la fusión de la mezcla,
- la compresión en una zona de compresión de la mezcla fundida desgasificada y su extrusión a una temperatura apropiada,

se caracteriza porque, entre la zona de introducción y de mezcla de los componentes y la zona de fusión de la mezcla de los componentes, se crea una zona de absorción total del agente plastificante por los cristales de alcohol polivinílico hasta el núcleo de dichos cristales, teniendo lugar la absorción bajo una acción de amasado con grado de trituración bajo y a una temperatura baja y controlada de modo que no se produzca la fusión de los cristales de alcohol polivinílico que han absorbido en su núcleo el agente plastificante.

La determinación de la conservación del color opalescente de la composición después de la extrusión puede hacerse mediante los métodos de colorimetría conocidos por el entendido en el arte. Esta determinación puede hacerse en particular a partir de películas-muestras destinadas a estar sometidas a un examen técnico de colorimetría mediante la medición en valor absoluto del parámetro b^* en el sistema de clasificación de los colores según la técnica CIELAB y la escala que se deriva de ella, que incluye los parámetros a^* , b^* y l^* , según la cual el parámetro b^* debe ser inferior a 10 para expresar la blancura de la composición.

45 Descripción detallada de la invención

Si bien se sabe, como lo confirma el estado de la técnica, que en una composición a base de alcohol polivinílico, la razón de ser de la presencia de un agente plastificante es buscar una reducción de la temperatura de fusión de la mezcla con respecto a la temperatura de fusión del alcohol polivinílico solo:

- para limitar la importancia de choques térmicos que puedan originar la degradación de dicho alcohol polivinílico e intentar tener controlada y gestionar la aparición del amarilleamiento,
- para disminuir y hasta incluso eliminar la presencia de los cristales de alcohol polivinílico infundidos en la mezcla extruida,

resulta en vista del estado de la técnica que las condiciones del modo de realización de la mezcla son determinantes para la obtención de una composición a base de alcohol polivinílico a la vez homogénea, es decir exenta de partículas infundidas, y no degradada térmicamente, es decir que se protegen y conservan sus propiedades iniciales físico-químicas en el transcurso de la formación por extrusión de los productos de extrusión o en el transcurso de la realización de artículos acabados mediante la utilización de dichos productos de extrusión.

Es cierto que, en el estado de la técnica, se implementa el agente plastificante en las composiciones a base de alcohol polivinílico para reducir su punto de fusión y, a partir de ese momento, diferenciarlo notablemente de su temperatura de descomposición generalmente más cercana al punto de fusión y evitar así una degradación segura del alcohol polivinílico por choque térmico.

Pero es cierto asimismo que, en este mismo estado de la técnica, las mejoras deseadas que se refieren a la vez a la eliminación de las partículas infundidas y/o a la ausencia de coloración después de la extrusión de la composición, no se alcanzan plenamente a través de los medios descritos en el estado de la técnica y que, a partir de ese momento, hay que buscar sus causas para eliminar estos defectos principales.

Ahora bien, de conformidad con este estado de la técnica, las composiciones a base de alcohol polivinílico que contienen asimismo por lo menos otro componente que es un plastificante de dicho polímero, se preparan generalmente en condiciones de trituración fuerte y con un perfil de temperaturas demasiado elevadas, mediante la mezcla de los diversos componentes previamente a la fusión o simultáneamente a la fusión del alcohol polivinílico:

- en premezclador dinámico independiente de los medios de fusión y de extrusión, efectuándose la fusión y la extrusión de dicha mezcla obtenida inmediatamente después de su formación,
- o directamente en extrusionadora, en el lugar donde se efectúa en continuo y sucesivamente la mezcla de los componentes, pudiendo estar el polímero en estado fundido, seguida de su extrusión.

En el caso en que, según el estado de la técnica, esta preparación de la mezcla tiene lugar en un premezclador dinámico independiente de los medios de fusión y de extrusión, se puede introducir el plastificante en los cristales de alcohol polivinílico en una forma diluida en un medio líquido apropiado, o no diluida, mediante un medio como puede ser por ejemplo la introducción simultánea con los cristales, o mediante una pulverización en dichos cristales, estando la mezcla obtenida sometida a una acción mecánica de removido con efecto triturador y a un calentamiento que lleva la mezcla a unas temperaturas a menudo demasiado elevadas, es decir que alcanzan unos niveles que provocan por lo menos un inicio de fusión de la mezcla formada por los cristales de alcohol polivinílico y del plastificante.

En el caso en que, según el estado de la técnica, esta preparación de la mezcla se efectúa directamente en una extrusionadora, la introducción de los componentes puede tener lugar:

- simultáneamente por la tolva de alimentación, efectuándose la mezcla en la primera zona seguida de una fusión rápida a alta temperatura en la zona siguiente,
- o por separado, y en este último caso, introduciéndose los cristales de alcohol polivinílico en la extrusionadora por la tolva de alimentación e introduciéndose el plastificante en la extrusionadora mediante inyección directa dentro del alcohol polivinílico en proceso de amasado que está colocado en un estado cercano a la fusión o totalmente fundido. Y luego la fusión completa de la mezcla se lleva a cabo y finaliza rápidamente en condiciones de amasado triturador después de la inyección del plastificante en el polímero. La inyección del plastificante se efectúa, por ejemplo, a una distancia de a lo sumo 3 D (siendo D el diámetro del husillo) del extremo situado más arriba de la extrusionadora.

Ahora bien, según la invención, y contrariamente a lo que está mencionado en el estado de la técnica, ha resultado posible conseguir unas composiciones a base de alcohol polivinílico muy homogéneas y no degradadas, extruidas mediante la implementación de unos medios clásicos de fusión-extrusión, pudiendo tener lugar la fusión de la composición en un intervalo de temperaturas que puede situarse entre un valor un poco inferior y un valor un poco superior a la temperatura de fusión del alcohol polivinílico solo, y, sin que por ello haya degradación por descomposición, a condición de que:

- los cristales de alcohol polivinílico absorban totalmente, especialmente en su núcleo, por lo menos un agente plastificante de dichos polímeros,
- esta absorción tenga lugar a una temperatura baja y controlada de modo que no haya ningún inicio de fusión de los cristales de alcohol polivinílico que han absorbido en su núcleo el agente plastificante.

La temperatura de la mezcla de alcohol polivinílico y del plastificante, para que se produzca una absorción del plastificante en el núcleo de los cristales de alcohol polivinílico, debe ser inferior de por lo menos 10°C a la temperatura de fusión de los cristales de alcohol polivinílico que han absorbido en su núcleo el agente plastificante llamado más adelante alcohol polivinílico plastificado.

Para ello, la zona de absorción según la invención creada entre la zona de alimentación con alcohol polivinílico y con plastificante de dicho polímero por una parte, zona donde se les mezcla, y la zona de fusión de la mezcla por otra parte, constituye una zona de trabajo en la cual se efectúa la absorción completa del agente plastificante hasta el núcleo de los cristales de alcohol polivinílico.

Esta zona de absorción:

- está provista de unos medios mecánicos que favorecen la mezcla íntima de los componentes y la transferencia de la mezcla, pero que no desarrollan ningún fenómeno de trituración que pueda originar unos choques térmicos importantes y que pueda originar la degradación del alcohol polivinílico,

- cuenta con unos medios de calentamiento y de regulación térmica de tal modo que no haya fusión o inicio de fusión de los cristales de alcohol polivinílico plastificados, siendo la temperatura inferior de por lo menos 10°C y preferentemente de por lo menos 20°C a la temperatura de fusión de dichos cristales de alcohol polivinílico plastificados, y de modo que el tiempo de permanencia de la mezcla sea suficiente para que los cristales de alcohol polivinílico estén bien impregnados en su núcleo por el plastificante, que dicho plastificante sea completamente absorbido por la masa de alcohol polivinílico, especialmente hasta el núcleo de los cristales, y que la mezcla obtenida constituya una masa absolutamente homogénea.

De conformidad con la invención, en la zona de absorción total del agente plastificante por los cristales de alcohol polivinílico hasta el núcleo de sus cristales, la absorción tiene lugar bajo una acción mecánica suave de removido y a una temperatura baja y controlada de modo que no se produzca la fusión de los cristales de alcohol polivinílico que han absorbido en su núcleo el agente plastificante. En efecto, dicha absorción tiene lugar a una temperatura baja y controlada y bajo la acción de un amasado con grado de trituración bajo cuyo grado puede variar de alrededor de 10 segundo⁻¹ a 10³ segundo⁻¹ y más preferentemente de 10 a 500 segundo⁻¹.

Así, según la invención, la zona denominada de absorción:

- en el caso en que es una zona de premezcla independiente de una extrusionadora, debe permitir a la mezcla un tiempo de permanencia suficiente en condiciones de amasado poco triturador y a una temperatura controlada inferior a la temperatura de fusión de los cristales de alcohol polivinílico plastificados, de modo que la temperatura de la mezcla formada por el alcohol polivinílico y por el agente plastificante en proceso de absorción total sea inferior de por lo menos 10°C y preferentemente de por lo menos 20°C a la temperatura de fusión de los cristales de alcohol polivinílico plastificados, es decir que han absorbido en su núcleo el agente plastificante;
- en el caso en que es una zona incorporada en un amasador continuo del tipo extrusionadora, tiene una longitud determinada para dar un tiempo de permanencia suficiente a la mezcla formada y para permitir que los cristales de alcohol polivinílico absorban hasta el núcleo dicho agente plastificante, especialmente en condiciones de amasado preferentemente con trituración baja y a una temperatura controlada y regulada, inferior a la temperatura de fusión de los cristales de alcohol polivinílico plastificados. Esta zona puede tener una longitud comprendida entre un 10% y un 70% de la longitud total del husillo de la extrusionadora. La longitud total del husillo de la extrusionadora está constituida por su parte activa, es decir que esta longitud excluye toda la parte que permite el acoplamiento y el arrastre mecánico de dicho husillo.

Según la invención, se puede practicar la preparación de la composición en una cámara de premezcla, efectuándose más adelante la fusión y la extrusión de dicha mezcla obtenida en un amasador del tipo extrusionadora.

Según la invención, en el caso de un amasador del tipo extrusionadora, el origen de la zona de absorción del plastificante en el núcleo de los cristales de alcohol polivinílico se sitúa a una distancia expresada en % con respecto a la longitud total del husillo, preferentemente comprendida entre un 8% y un 25% del extremo situado más arriba del husillo de dicho amasador.

A partir de ese momento, y según la invención, se puede introducir el agente plastificante del alcohol polivinílico:

- En el amasador del tipo premezclador simultáneamente con el alcohol polivinílico o bien preferentemente por separado después de que se haya llevado el alcohol polivinílico a un nivel de temperatura favorable, inferior de por lo menos 10°C y preferentemente de por lo menos 20°C a la temperatura de fusión de los cristales de alcohol polivinílico plastificados en su núcleo.
- En el amasador del tipo extrusionadora a una distancia del extremo situado más arriba del husillo comprendida entre un 0% y un 33% y preferentemente comprendida entre un 8% y un 25%.

En el caso en que se lleva a cabo la preparación de la composición según la invención en un amasador del tipo premezclador, se puede practicar esta preparación en un dispositivo como puede ser por ejemplo un Farrel®, un Buss® o un Guédu®, que incluye unos medios de mezcla con grado de trituración y de regulación térmica bajo, llevándose a cabo más adelante la fusión y la extrusión de dicha composición obtenida en un amasador del tipo extrusionadora.

Los alcoholes polivinílicos utilizados en el procedimiento según la invención se preparan generalmente de manera conocida, mediante saponificación, preferentemente mediante hidrólisis de ésteres polivinílicos, preferentemente de acetato de polivinilo, teniendo estos alcoholes polivinílicos un peso molecular comprendido entre 10.000 y 200.000 y un grado de hidrólisis comprendido entre un 50% y un 100%, preferentemente comprendido entre un 73% y un 99,5%.

El agente plastificante implementado según la invención debe ser compatible con el alcohol polivinílico implementado. Se puede elegir este agente plastificante dentro del grupo constituido por los polioles alifáticos y sus derivados, en particular el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol y los polietilenglicoles de peso molecular relativamente bajo, los polioxietilenglicoles, el trimetilenglicol, el propilenglicol, el neopentilglicol, los propanodíoles, los butanodíoles, los pentanodíoles, el propanotriol o glicerol o glicerina, el trimetilolpropano, los hexanotrioles, el pentaeritritol, el sorbitol y sus derivados cogidos solos o en mezcla.

ES 2 282 509 T3

La concentración de agente plastificante introducido en la composición según la invención es de a lo sumo un 90% del peso con respecto al peso total de la composición, es decir con respecto al peso total de la mezcla que comprende el alcohol polivinílico, el agente plastificante y todos los otros eventuales agentes conocidos que entran en unas composiciones de este tipo, y en particular las cargas minerales u orgánicas. Esta concentración de agente plastificante está comprendida entre un 90% y un 50% del peso de la mezcla cuando la composición está destinada a la producción de un gel, y comprendida entre un 1% y a lo sumo un 50% del peso, preferentemente comprendida entre un 15% y un 45% del peso de la mezcla cuando la composición está destinada a la producción de gránulos.

Según la invención, es posible introducir asimismo, en la composición a base de alcohol polivinílico, un agente de dispersión compatible con los alcoholes polivinílicos implementados que favorece la difusión del plastificante en los cristales de alcohol polivinílico y que, a partir de ese momento, es propenso a disminuir los tiempos de absorción completa de dicho plastificante en el núcleo de los cristales de alcohol polivinílico. Se puede elegir un agente de dispersión de este tipo, que es conveniente utilizar, entre los compatibles con los alcoholes polivinílicos y más particularmente, por ejemplo, entre los mono- o diésteres de glicerol y de ácido graso preferentemente de C₆ a C₁₈.

La concentración de este agente de dispersión está comprendida generalmente entre 0,05 parte del peso y 1 parte del peso y preferentemente de 0,1 parte a 0,5 parte del peso de la mezcla constituida por el alcohol polivinílico y el plastificante.

Según la invención, también es posible introducir en la composición a base de alcohol polivinílico, otros agentes ampliamente conocidos del estado de la técnica. Estos diversos agentes pueden ser, por ejemplo, estabilizantes térmicos o fotoquímicos, antioxidantes, lubricantes, agentes antiestáticos, productos retardadores del fuego, colorantes, aromas, perfumes u otros también que se pueden introducir según las cantidades ampliamente conocidas del entendido en el arte.

Se pueden introducir asimismo ciertas cargas como pueden ser unas materias pulverulentas minerales u orgánicas en la composición creada según la invención, inclusive las nanocargas.

Se pueden elegir las materias pulverulentas minerales referidas entre unas sales y/o unos óxidos minerales que han sido objeto o no de un tratamiento de superficie, como pueden ser los carbonatos de calcio, de magnesio, de cinc, la dolomita, la cal, la magnesia, el trihidróxido de aluminio, la alúmina, unas arcillas y otros sílico-aluminosos, preferentemente el talco, el caolín, la mica, la bentonita, la wolastonita o también unas materias minerales pulverulentas sintéticas como pueden ser las bolas de vidrio, las nanocargas.

Se pueden introducir también las materias pulverulentas orgánicas de origen natural o sintético, como pueden ser por ejemplo los polímeros naturales biodegradables, en particular los glúcidos como pueden ser unos polisacáridos y, entre ellos, el almidón, la celulosa en forma de polvo de madera y/o de fibras de celulosa, el negro de carbón, los polvos de polímeros sintéticos, en particular los polvos de polímeros termoduros.

Se pueden implementar todas estas materias pulverulentas de origen mineral u orgánico solas o en combinación.

Las dimensiones de estas materias pulverulentas minerales u orgánicas están comprendidas generalmente entre 0,01 y 300 μm y preferentemente entre 0,1 y 100 μm . En el caso particular de las nanocargas, su mayor dimensión está comprendida entre 100 nanómetros y 200 nanómetros.

Se pueden introducir las materias pulverulentas minerales u orgánicas en las composiciones según la invención a razón de un 0,01% a un 70% del peso con respecto al peso total de la composición y preferentemente a razón de un 5% a un 30% del peso con respecto al peso total de dicha composición.

Según la invención, y como ya se ha evocado anteriormente, en la zona de alimentación que corresponde a la introducción del alcohol polivinílico y del agente plastificante, se asegura la puesta a temperatura de la mezcla física formada por estos componentes, siendo esta temperatura siempre inferior al punto de fusión de los cristales de alcohol polivinílico plastificados, de tal modo que no se produzca un inicio de fusión en esta zona: la temperatura de la mezcla física de los constituyentes citados anteriormente debe ser inferior de por lo menos 10°C y preferentemente de por lo menos 20°C a la temperatura de fusión de dichos cristales plastificados en su núcleo.

En el caso en que esta zona de alimentación está incluida en un amasador continuo del tipo extrusionadora, esta zona de alimentación tiene una longitud comprendida entre un 8% y un 25% y preferentemente entre un 16% y un 21% de la longitud total del husillo de la extrusionadora.

Como se ha dicho anteriormente según la invención, en la zona de absorción total del agente plastificante por los cristales de alcohol polivinílico calientes, la temperatura de la mezcla constituida por el alcohol polivinílico y el plastificante en proceso de absorción total debe ser inferior a la temperatura de fusión de los cristales de alcohol polivinílico plastificados de por lo menos 10°C y preferentemente de por lo menos 20°C para que dicha absorción tenga lugar completamente en el núcleo de los cristales y sin que haya inicio de fusión de dichos cristales.

Según la invención, en la zona de fusión de la mezcla constituida por los cristales de alcohol polivinílico impregnados en su núcleo del agente plastificante, se elige la temperatura a la cual se lleva la mezcla en un intervalo alrededor

ES 2 282 509 T3

de la temperatura de fusión de dicho polímero solo para asegurar la fusión de casi todos los cristales de alcohol polivinílico impregnados de dicho plastificante y preferentemente ligeramente superior a dicha temperatura de fusión del alcohol polivinílico.

5 Generalmente se elige la temperatura de dicha mezcla en esta zona de fusión en un intervalo de alrededor de más o menos 30°C con respecto a la temperatura de fusión del alcohol polivinílico solo y preferentemente de alrededor de más o menos 15°C, cuyo centro es la temperatura de fusión de dicho alcohol polivinílico solo.

10 Se elige la velocidad de incremento de temperatura de la mezcla en la zona de fusión de tal modo que la fusión de los cristales de alcohol polivinílico que han absorbido en su núcleo el plastificante sea rápida y completa, es decir uniforme y homogénea. La energía térmica aportada para esta fusión es en parte de origen mecánico, es decir que es en parte suministrada por un efecto mecánico de trituración. Para ello, la zona de fusión cuenta con unos medios de calentamiento y de regulación térmica de tal modo que la fusión de los cristales de alcohol polivinílico plastificados tenga lugar sin choque térmico y a la temperatura elegida para dicha fusión.

15 Para ello, dicha zona de fusión es la más corta posible y su longitud está comprendida entre un 10% y un 25% y preferentemente comprendida entre un 15% y un 21% de la longitud total del husillo.

20 Según la invención, a la salida de la zona de fusión, se somete la mezcla fundida de alcohol polivinílico y del plastificante, en una zona apropiada, a un enfriamiento rápido mediante reducción de su temperatura a un nivel de temperatura comprendido entre la temperatura de fusión del alcohol polivinílico plastificado en su núcleo y la temperatura de fusión del alcohol polivinílico solo, es decir no plastificado. Este nivel de temperatura es siempre inferior al punto de fusión del alcohol polivinílico solo pero muy ligeramente superior al punto de fusión de los cristales de alcohol polivinílico plastificados para evitar y tener controlado el riesgo de degradación de la mezcla intentando conseguir una evolución térmica ascendente: el nivel de temperatura es generalmente superior de por lo menos 3°C y preferentemente de por lo menos 5°C a la temperatura de fusión del alcohol polivinílico plastificado.

30 En esta misma zona de enfriamiento, se produce asimismo la desgasificación por vacío de la mezcla fundida y en proceso de enfriamiento, de tal modo que se eliminan de dicha mezcla fundida todos los compuestos volátiles durante el calentamiento de dicha mezcla en el transcurso de las operaciones de amasado y de fusión.

La zona de enfriamiento y de desgasificación tiene una longitud comprendida preferentemente entre un 12% y un 21% de la longitud total del husillo.

35 Finalmente, la mezcla a base de alcohol polivinílico y de plastificante, fundida, enfriada y desgasificada, se somete simultáneamente en una zona adecuada a una compresión y a un enfriamiento más fuerte con el fin de colocar dicha mezcla a un nivel de viscosidad apto para su extrusión y producir un perfil extruido por extrusión destinado a ser utilizado más adelante en la producción de artículos según los métodos desarrollados en la técnica de los plásticos.

40 Para permitir la producción más fácil aún de una composición a base de alcohol polivinílico exenta de degradación, es posible, según la invención, que la mezcla-amasado, la absorción, la fusión, el enfriamiento y la extrusión de dicha composición tengan lugar en atmósfera controlada, preferentemente exenta de oxígeno libre, como puede ser por ejemplo en una corriente de nitrógeno.

45 Según la invención, asimismo el procedimiento de producción por amasado - fusión - extrusión por medio de un amasador del tipo extrusora de una composición termoplástica a base de por lo menos un alcohol polivinílico exenta de partículas infundidas y de degradación físico-química de dicho alcohol polivinílico que se manifiesta a partir de ese momento con un amarilleamiento, que comprende asimismo por lo menos un agente plastificante de dicho alcohol polivinílico, el cual procedimiento incluye unas zonas de acciones que consisten en:

- 50
- la introducción de los alcoholes polivinílicos cristalinos y de los agentes plastificantes, para que se mezclen en ellas con agitación, llevándose la mezcla a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de dicha mezcla,
 - 55 - la fusión a una temperatura apropiada en una zona de fusión de la mezcla caliente procedente de la zona de alimentación y de mezcla con agitación,
 - la desgasificación de la mezcla fundida procedente de la zona de fusión en una zona de desgasificación para eliminar todos sus compuestos volátiles que resultan de la fusión de la mezcla,
 - 60 - la compresión en una zona de compresión de la mezcla fundida desgasificada y su extrusión a una temperatura apropiada,

se caracteriza porque, entre la zona de introducción del alcohol polivinílico y de fusión de la composición que resulta de la mezcla de los componentes, se crea:

- 65
- una zona de introducción del agente plastificante del alcohol polivinílico situada a una distancia comprendida entre un 12% y un 21% del extremo situado más arriba de dicho amasador y,

ES 2 282 509 T3

- una zona de absorción total del agente plastificante por los cristales de alcohol polivinílico y en el núcleo de sus cristales, teniendo lugar la absorción bajo una acción mecánica suave de removido y a una temperatura baja y controlada de modo que no se produzca la fusión de los cristales de alcohol polivinílico que han absorbido en su núcleo el agente plastificante.

Así y según la invención, resulta que el procedimiento creado se distingue de los procedimientos del estado de la técnica por el hecho de que incluye entre las zonas constitutivas de un amasador del tipo extrusora, cinco zonas principales de acciones sucesivas que consisten:

- en una primera zona principal, denominada zona de alimentación, en introducir el componente polímero por la tolva de alimentación, y luego en someter simultáneamente el componente polímero a un amasado suave bajo una acción ligera de trituración, a un arrastre mecánico en el eje del amasador y a una subida de temperatura para llegar a una temperatura clásica en una zona de alimentación y eventualmente en inyectar en dicha primera zona todo o parte del agente plastificante del alcohol polivinílico,
- en una segunda zona principal, denominada más adelante zona de absorción, y si no se ha realizado la inyección o si sólo se ha realizado en parte en la primera zona, en inyectar en la masa caliente pero no fundida de los cristales del polímero, el plastificante o la otra parte del plastificante que desempeña un papel de lubricante del husillo del amasador mientras se siguen realizando simultáneamente las acciones de amasado suave, de arrastre mecánico de la mezcla y de mantenimiento a temperatura de la mezcla hasta que los cristales calientes pero no fundidos de alcohol polivinílico hayan absorbido la totalidad del agente plastificante, teniendo lugar esta absorción total en el núcleo de dichos cristales calientes, no fundidos, que se dilatan y se reblandecen bajo el efecto combinado del plastificante y de la temperatura del medio que tiene el valor más bajo posible de tal modo que esta temperatura sea siempre inferior a la temperatura de fusión de los cristales de alcohol polivinílico plastificados;
- en una tercera zona principal, en provocar la fusión completa y rápida de los cristales de alcohol polivinílico que han absorbido la totalidad del plastificante llevándolos brevemente a una temperatura bajo control cercana por exceso o defecto a la temperatura de fusión de dicho polímero solo para que la fusión sea homogénea y no degradante;
- en una cuarta zona principal, en reducir rápidamente la temperatura de la mezcla fundida a un nivel muy ligeramente superior al punto de fusión de los cristales de alcohol polivinílico que han absorbido en su núcleo el agente plastificante para tener controlado el riesgo de degradación térmica y en desgasificar la mezcla fundida y enfriada para eliminar todos sus compuestos volátiles;
- en una quinta zona principal, en comprimir la mezcla fundida y desgasificada, mientras se sigue realizando el enfriamiento para impedir toda degradación de la mezcla fundida para que quede a un nivel de temperatura siempre muy ligeramente superior al punto de fusión de los cristales de alcohol polivinílico plastificados en su núcleo y colocar dicha mezcla fundida y desgasificada a un nivel de viscosidad necesario para su extrusión.

Según una variante de la invención, la inyección del agente plastificante puede tener lugar por una parte en la primera zona principal de alimentación y por otra parte, en la segunda zona principal de absorción de tal modo que se introduzca la totalidad del agente plastificante en el amasador del tipo extrusora a una distancia de su extremo situado más arriba comprendida entre un 0% y un 33% y preferentemente entre un 8% y un 25% de la longitud del husillo.

El amasador del tipo extrusora utilizado para la producción según la invención de una composición termoplástica a base de alcohol polivinílico en forma de productos de extrusión, puede ser del tipo, por ejemplo, MARIS, CLEXTRAL, WERNER-PFLEIDERER, de husillo doble, corrotante y contrarrotante, cuyo manguito está dividido en unas zonas que poseen cada una un sistema de calentamiento y un sistema de enfriamiento para tener controlada correctamente la temperatura de la mezcla en cada zona.

El amasador del tipo extrusora está equipado asimismo con varias entradas de materiales sólidos o líquidos que se refieren al alcohol polivinílico, al agente plastificante, eventualmente a unas cargas minerales y a otros agentes conocidos que asimismo se pueden introducir.

La velocidad de rotación de los husillos del amasador está comprendida preferentemente entre 100 y 600 revoluciones por minuto, es decir que esta velocidad de rotación es más bien baja, de tal modo que el grado de trituración aplicado a la mezcla de alcohol polivinílico y de plastificante sea el más bajo posible para limitar la subida de temperatura mecánica de dicha mezcla y que el tiempo de permanencia de dicha mezcla sea suficiente para que la absorción total del agente plastificante por el alcohol polivinílico tenga lugar totalmente en el núcleo de los cristales de dicho alcohol polivinílico.

Se puede extrudir la composición según la invención a base de alcohol polivinílico en forma de productos de extrusión enfriados, pudiendo efectuarse el enfriamiento:

ES 2 282 509 T3

- por medio de un fluido gaseoso que puede ser aire,
- o mediante un fluido líquido, no solvente del alcohol polivinílico, pudiendo ser un fluido de enfriamiento de este tipo una solución acuosa salina saturada.

5 Mediante el procedimiento según la invención, es posible producir, de manera reproducible unos geles o unos gránulos de alcohol polivinílico homogéneos y exentos de degradación, destinados a implementarse mediante fusión-extrusión según las técnicas aplicadas a las materias plásticas en la producción de artículos como pueden ser por ejemplo unas películas respirables o no para los sectores alimentario, médico, paramédico o también de otros artículos como pueden ser unos frascos u otros contenedores. Todos estos artículos pueden ser, según las necesidades de sus aplicaciones y de su eliminación, por lo menos en parte biodegradables, o también hidrosolubles en el agua fría o el agua caliente, según el alcohol polivinílico utilizado.

Ejemplo 1

15 *Se refiere a la invención*

Se ha preparado, en forma de gránulos y según el procedimiento de la invención, una composición termoplástica a base de alcohol polivinílico que comprende asimismo un agente plastificante por medio de una extrusionadora continua.

La fórmula de la composición es la siguiente:

- 25 - alcohol polivinílico que tiene una tasa de hidrólisis de un 88% y un punto de fusión de 188°C: un 75% del peso
- agente plastificante: glicerina o glicerol: un 20% del peso
- 30 - agente antibloqueo: talco: un 5% del peso.

La extrusionadora implementada es una extrusionadora MARIS, de doble husillo, del tipo corrotante de diámetro D = 40 mm y de longitud 44 D, cuya velocidad de rotación es de 150 r.p.m.

35 El manguito de dicha extrusionadora está dividido en 11 zonas que comprenden entre sí las 5 zonas principales de acción definidas en la invención.

Cada una de las zonas posee un sistema de calentamiento y un sistema de enfriamiento mediante circulación de agua y un sistema de regulación de la temperatura.

40 Esta extrusionadora incluye:

- en la primera zona, una entrada del alcohol polivinílico,
- en la segunda zona, un inyector del agente plastificante,
- 45 - en las zonas 4 y 6, dos entradas laterales posibles para la introducción de cargas minerales,
- en las zonas 5 y 7, dos entradas posibles para otros agentes líquidos,
- 50 - en la zona 9, una salida de desgasificación por vacío,
- una boquilla con agujeros, montada en el extremo del husillo, que permite una extrusión en forma de juncos que se enfrían y se recortan en gránulos.

55 Las cinco zonas principales de acciones definidas en el marco de la invención, en las cuales las temperaturas indicadas son las controladas en el manguito de la extrusionadora, son las siguientes:

- 60 • La zona principal de alimentación recubre las tres primeras zonas del manguito: su longitud es de 10 D. Se introduce primero el alcohol polivinílico y se inyecta el agente plastificante a una distancia de 6 D. Se comprime la mezcla y se incrementa su temperatura de 100°C (zona 1) hasta 130°C (zona 3), es decir a una temperatura máxima inferior de 50°C a la de la temperatura de fusión de los cristales del alcohol polivinílico plastificado.
- 65 • La zona principal de absorción según la invención recubre toda o parte de las zonas de 3 a 5 del manguito, su longitud es de 10 D. Constituye la zona principal más importante del procedimiento según la invención ya que tiene por objetivo hacer que los cristales de alcohol polivinílico absorban totalmente el agente plastificante. Esta zona de absorción está equipada con unos elementos mecánicos de removido que favorecen la mezcla de las fases sólida y líquida, sin trituración excesiva, de tal modo que la absorción del agente

ES 2 282 509 T3

plastificante por el alcohol polivinílico en el núcleo de los cristales tiene lugar sin inicio de fusión de la mezcla ni degradación. A partir de ese momento, esta zona de absorción en la que se produce una acción de mezcla de los componentes por separación y cruce de flujo de materia, no recibe ningún exceso de energía mecánica y, por este hecho, controla bien la temperatura de la masa que resulta de la mezcla.

Esta temperatura es de alrededor de 140°C en el extremo situado más arriba y de 150°C en el extremo situado más abajo de la zona de absorción. La temperatura de la mezcla formada por el alcohol polivinílico y el plastificante es inferior a la temperatura de fusión de dicho alcohol polivinílico solo.

La temperatura de fusión medida del alcohol polivinílico que ha absorbido en su núcleo el agente plastificante es de 163,7°C.

El grado de trituración aplicado a la mezcla en la zona de absorción es del orden de 10 a 100 segundo⁻¹.

El tiempo de permanencia de la mezcla formada por el alcohol polivinílico y el plastificante en dicha zona de absorción es de alrededor de 25 a 30 segundos.

- La zona principal de fusión recubre las zonas 6 y 7 del manguito. Su longitud es de 8 D. En esta zona de fusión el incremento de temperatura es rápido de un extremo (180°C) al otro (190°C) en vista de que a la entrada de la zona principal de fusión, la temperatura de la mezcla está cercana a alrededor de 150°C. A partir de ese momento, la fusión de la mezcla en esta zona es rápida, completa, sin degradación del alcohol polivinílico, en esta zona relativamente corta, aunque se utilicen en esta zona unos elementos mecánicos simultáneamente para la trituración y el transporte, esta doble función permite homogeneizar la energía térmica desarrollada y borrar las zonas de sobrecalentamiento que, en el estado de la técnica, provocan la degradación del alcohol polivinílico.
- La zona principal de enfriamiento rápido y de desgasificación recubre las zonas 8 y 9 del manguito. Su longitud es de 8 D. En esta zona de enfriamiento rápido y de desgasificación, la temperatura de la mezcla fundida disminuye del extremo situado más arriba (190°C en el manguito) a su extremo situado más abajo (150°C en el manguito) de manera que se mantenga la mezcla fundida a un nivel de temperatura muy cercano a su temperatura de fusión. En esta misma zona principal se efectúa la desgasificación por vacío de la mezcla fundida con el fin de eliminar los vapores del agente plastificante y los vapores de agua, que resultan del agua absorbida y/o de constitución por los cristales de alcohol polivinílico y liberada durante el calentamiento y la fusión de la materia.
- La zona principal de compresión y de extrusión recubre las zonas 10 y 11 del manguito: la longitud de esta zona es de 8 D. En esta zona, se somete nuevamente la mezcla en estado fundido y ya enfriada a un enfriamiento suplementario para darle la correcta fluidez antes del paso por la boquilla. Se somete la mezcla en estado fundido a una compresión para eliminar las últimas fracciones gaseosas, homogeneizarla y limitar el riesgo de degradación del alcohol polivinílico mediante choque térmico. En esta zona se reduce la temperatura del manguito de 150°C (a la entrada) a 130°C, de tal modo que la temperatura de la mezcla fundida antes de su extrusión se reduzca a alrededor de 175°C para asegurar su extrusión. Así, el perfil de temperatura del husillo es de:

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temperatura del manguito	100	130	130	140	150	180	190	190	150	130	130

La temperatura de la boquilla en el momento de la extrusión es de 160°C. A la salida de la boquilla, se enfrían los juncos formados cuando pasan por un medio acuoso salino mantenido a una temperatura apropiada. Se cortan los juncos enfriados para formar los gránulos. Las características de funcionamiento de la extrusionadora son:

* potencia motor: 38 Kw

* amperaje: 54 A

* caudal: 35 Kg/H.

El tiempo de permanencia total de la materia en la extrusionadora es de alrededor de 1 minuto y 25 segundos.

La composición preparada y transformada en gránulos según el procedimiento de la invención:

- ofrece un color traslúcido opalescente equivalente al de los cristales de alcohol polivinílico y que tiene un valor de b* igual a 5,2

ES 2 282 509 T3

- revela, mediante observación de cintas extruidas una casi ausencia de partículas infundidas.

Ejemplo 2

5 Se refiere a la invención

Se ha preparado, en forma de gránulos y según el procedimiento de la invención, una composición termoplástica a base de alcohol polivinílico que comprende asimismo un agente plastificante por medio de una extrusionadora continua.

La fórmula de la composición es la siguiente:

- alcohol polivinílico que tiene una tasa de hidrólisis de un 98% y un punto de fusión de 210°C: un 80% del peso
- agente plastificante: glicerina o glicerol: un 15% del peso
- agente antibloqueo: talco: un 5% del peso.

La extrusionadora implementada es la misma que la del ejemplo 1, es decir que es una extrusionadora MARIS, de doble husillo, del tipo corrotante de diámetro D = 40 mm y de longitud 44 D, cuya velocidad de rotación es de 150 r.p.m.

El manguito de dicha extrusionadora está dividido en 11 zonas que comprenden entre sí las 5 zonas principales de acción definidas en la invención, entre las cuales en particular la zona principal de absorción que asegura la absorción del agente plastificante separado por los cristales de alcohol polivinílico hasta el núcleo de dichos cristales.

Cada una de las zonas posee un sistema de calentamiento y un sistema de enfriamiento mediante circulación de agua y un sistema de regulación de la temperatura.

El perfil del husillo es asimismo el mismo que el del ejemplo 1.

El perfil de temperatura en cada zona de la extrusionadora es de:

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temperatura del manguito	60	140	150	160	180	190	210	210	180	170	170

A la salida de la boquilla, se enfrían los juncos formados cuando pasan por un medio acuoso salino mantenido a una temperatura apropiada. Se cortan los juncos enfriados para formar los gránulos. Las características de funcionamiento de la extrusionadora son:

* potencia motor: 38 Kw

* amperaje: 60 A

* caudal: 36 Kg/H.

La composición preparada y transformada en gránulos según el procedimiento de la invención:

- ofrece un color traslúcido opalescente equivalente al de los cristales de alcohol polivinílico y que tiene un valor de b* igual a 9,0
- revela mediante observación de cintas extruidas una casi ausencia de partículas infundidas.

Ejemplo 3

Se refiere a la invención

Se ha preparado, en forma de gránulos y según el procedimiento de la invención, una composición termoplástica a base de alcohol polivinílico que comprende asimismo un agente plastificante por medio de una extrusionadora continua.

ES 2 282 509 T3

La fórmula de la composición es la siguiente:

- alcohol polivinílico:

* que tiene una tasa de hidrólisis de un 98% y un punto de fusión de 210°C: un 35% del peso

* que tiene una tasa de hidrólisis de un 88% y un punto de fusión de 188°C: un 20% del peso

* que tiene una tasa de hidrólisis de un 92% y un punto de fusión de 202°C: un 20% del peso

- agente plastificante: glicerina o glicerol: un 20% del peso

- agente antibloqueo: talco: un 5% del peso.

La extrusionadora implementada es la misma que la del ejemplo 1, es decir que es una extrusionadora MARIS, de doble husillo, del tipo corrotante de diámetro D = 40 mm y de longitud 44 D, cuya velocidad de rotación es de 180 r.p.m.

El manguito de dicha extrusionadora está dividido en 11 zonas que comprenden entre sí las 5 zonas principales de acción definidas en la invención, entre las cuales en particular la zona principal de absorción que asegura la absorción del agente plastificante separado por los cristales de alcohol polivinílico hasta el núcleo de dichos cristales.

Cada una de las zonas posee un sistema de calentamiento y un sistema de enfriamiento mediante circulación de agua y un sistema de regulación de la temperatura.

El perfil del husillo es asimismo el mismo que el del ejemplo 1.

El perfil de temperatura en cada zona de la extrusionadora es de:

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temperatura del manguito	100	180	180	190	200	210	240	240	190	170	170

A la salida de la boquilla, se enfrían los juncos formados cuando pasan por un medio acuoso salino mantenido a una temperatura apropiada. Se cortan los juncos enfriados para formar los gránulos. Las características de funcionamiento de la extrusionadora son:

* potencia motor: 38 Kw

* amperaje: 54 A

* caudal: 40 Kg/H.

La composición preparada y transformada en gránulos según el procedimiento de la invención:

- ofrece un color traslúcido opalescente equivalente al de los cristales de alcohol polivinílico y que tiene un valor de b* igual a 9,6

- revela mediante observación de cintas extruidas una casi ausencia de partículas infundidas.

Ejemplo 4

Se refiere al estado de la técnica

La composición termoplástica del ejemplo 1 a base de alcohol polivinílico, que comprende también un agente plastificante, se ha preparado en forma de gránulos por medio de la extrusionadora MARIS descrita en dicho ejemplo 1.

Sin embargo, la extrusionadora MARIS implementada en el presente ejemplo está desprovista de la zona principal de absorción, objeto de la invención.

Por otro lado, para estar conforme con el estado de la técnica, el perfil del husillo utilizado en el presente ejemplo es tal que combina trituración y calor impuestos a la mezcla formada por los componentes ya que para obtener unos

ES 2 282 509 T3

gránulos sin partículas infundidas, el grado de trituración debe ser importante para romper, calentar y dispersar los cristales de alcohol polivinílico.

Del mismo modo, mientras se van introduciendo los diversos componentes en la extrusionadora como en el ejemplo 1, el perfil de temperatura del husillo es diferente de aquél ya que la fusión de la mezcla formada por el alcohol polivinílico y por el agente plastificante que, en el caso presente, no es absorbido en el núcleo de los cristales de dicho alcohol, se lleva a cabo rápidamente y se realiza totalmente en el extremo situado más abajo de la zona 3 del manguito.

El perfil de temperatura en cada zona de la extrusionadora es de:

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temperatura del manguito	80	140	200	190	150	150	140	140	170	170	170

La temperatura de la boquilla en el momento de la extrusión es de 160°C.

Las condiciones de enfriamiento de los juncos extruidos y de granulación no han cambiado.

Las características de funcionamiento de la extrusionadora según el estado de la técnica son:

* potencia motor: 38 Kw

* amperaje: 60 A

* caudal: 30 Kg/H.

Los gránulos obtenidos ofrecen un color relativamente amarillento con respecto al color opalescente de los cristales de alcohol polivinílico. Una observación al microscopio muestra la presencia de un cierto número de partículas infundidas ($b^* = 11,5$).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción por amasado - fusión - extrusión de una composición termoplástica a base de por lo menos un alcohol polivinílico, exenta de partículas infundidas y de degradación físico-química de dicho alcohol polivinílico que se manifiesta con un amarilleamiento, la cual composición comprende asimismo por lo menos un agente plastificante de dicho alcohol polivinílico y eventualmente otros agentes, el cual procedimiento incluye unas zonas de acciones que consisten en:

- la introducción de los alcoholes polivinílicos cristalinos y de los agentes plastificantes, en una zona de alimentación donde se les mezcla con agitación y se les lleva a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de dicha mezcla,
- la fusión a una temperatura apropiada en una zona de fusión de la mezcla caliente procedente de la zona de alimentación y de mezcla con agitación,
- la desgasificación de la mezcla fundida procedente de la zona de fusión en una zona de desgasificación para eliminar todos sus compuestos volátiles que resultan de la fusión de la mezcla,
- la compresión en una zona de compresión de la mezcla fundida desgasificada y su extrusión a una temperatura apropiada,

procedimiento en el cual, entre la zona de introducción y de mezcla de los componentes y la zona de fusión de la mezcla de los componentes, se crea una zona de absorción total del agente plastificante por los cristales de alcohol polivinílico hasta el núcleo de dichos cristales, teniendo lugar la absorción bajo la acción de un amasado con grado de trituración bajo y a una temperatura baja y controlada de modo que no se produzca la fusión de los cristales de alcohol polivinílico que han absorbido en su núcleo el agente plastificante.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la zona de absorción total del agente plastificante en el núcleo de los cristales de alcohol polivinílico es una cámara de premezcla independiente de un amasador del tipo extrusionadora, efectuándose más adelante la fusión y la extrusión de la mezcla obtenida en un amasador del tipo extrusionadora.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las zonas de acción del procedimiento se efectúan en su totalidad en un amasador del tipo extrusionadora.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el amasador del tipo extrusionadora incluye, entre estas zonas constitutivas, cinco zonas principales de acciones sucesivas que consisten:

- en una primera zona principal, denominada zona de alimentación, en introducir el componente polímero por la tolva de alimentación, y luego en someter simultáneamente el componente polímero a un amasado suave bajo una acción ligera de trituración, a un arrastre mecánico en el eje del amasador y a una subida de temperatura para llegar a una temperatura clásica en una zona de alimentación y eventualmente en inyectar en dicha primera zona todo o parte del agente plastificante del alcohol polivinílico,
- en una segunda zona principal, denominada zona de absorción, y si no se ha realizado la inyección o si sólo se ha realizado en parte en la primera zona, en inyectar en la masa caliente pero no fundida de los cristales del polímero, el plastificante o la otra parte del plastificante mientras se siguen realizando simultáneamente las acciones de amasado suave, de arrastre mecánico de la mezcla y de mantenimiento a temperatura de la mezcla hasta que los cristales calientes pero no fundidos de alcohol polivinílico hayan absorbido la totalidad del agente plastificante, teniendo lugar esta absorción total en el núcleo de dichos cristales calientes y no fundidos;
- en una tercera zona principal, en provocar la fusión completa y rápida de los cristales de alcohol polivinílico que han absorbido la totalidad del plastificante llevándolos brevemente a una temperatura bajo control cercana por exceso o defecto a la temperatura de fusión de dicho polímero solo para que la fusión sea homogénea y no degradante;
- en una cuarta zona principal, en reducir rápidamente la temperatura de la mezcla fundida a un nivel muy ligeramente superior al punto de fusión de los cristales de alcohol polivinílico que han absorbido en su núcleo el agente plastificante para tener controlado el riesgo de degradación térmica y en desgasificar la mezcla fundida y enfriada para eliminar todos sus compuestos volátiles;
- en una quinta zona principal, en comprimir la mezcla fundida y desgasificada, mientras se sigue realizando el enfriamiento para impedir toda degradación de la mezcla fundida para que quede a un nivel de temperatura siempre muy ligeramente superior al punto de fusión de los cristales de alcohol polivinílico plastificados en su núcleo y colocar dicha mezcla fundida y desgasificada al nivel de viscosidad necesario para su extrusión.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la zona de absorción total del agente plastificante en el núcleo de los cristales de alcohol polivinílico está provista de unos medios mecánicos que favorecen la mezcla íntima de los componentes y la transferencia de la mezcla, sin desarrollar un fenómeno de trituración que pueda originar unos choques térmicos importantes y que pueda originar la degradación del alcohol polivinílico.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la zona de absorción total del agente plastificante en el núcleo de los cristales de alcohol polivinílico está provista de unos medios de calentamiento y de regulación térmica de manera que la temperatura de la mezcla formada por el agente plastificante y por el alcohol polivinílico sea inferior de por lo menos 10°C y preferentemente de por lo menos 20°C a la temperatura de fusión de los cristales de alcohol polivinílico plastificados.

7. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la zona de absorción que está incorporada en un amasador del tipo extrusora tiene una longitud comprendida entre un 10% y un 70% de la longitud total del husillo de la extrusora.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el origen de la zona de absorción se sitúa a una distancia comprendida entre un 8% y un 25% del extremo situado más arriba del amasador del tipo extrusora, con respecto a la longitud total del husillo.

9. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 2 y 3, **caracterizado** porque se introduce el agente plastificante del alcohol polivinílico dentro del alcohol polivinílico después de que se haya llevado dicho alcohol a una temperatura inferior de por lo menos 10°C y preferentemente de por lo menos 20°C a la temperatura de fusión de los cristales de alcohol polivinílico plastificados en su núcleo.

10. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque se introduce el agente plastificante del alcohol polivinílico en el alcohol polivinílico a una distancia del extremo situado más arriba de la extrusora comprendida entre un 0% y un 33% y preferentemente comprendida entre un 8% y un 25%, expresándose el porcentaje con respecto a la longitud del husillo.

11. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones de 1 a 10, **caracterizado** porque los alcoholes polivinílicos implementados tienen un peso molecular comprendido entre 10.000 y 200.000.

12. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones de 1 a 11, **caracterizado** porque los alcoholes polivinílicos implementados tienen un grado de hidrólisis comprendido entre un 50% y un 100% y preferentemente comprendido entre un 73% y un 99,5%.

13. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones de 1 a 12, **caracterizado** porque se elige el agente plastificante dentro del grupo constituido por los polioles alifáticos y sus derivados, en particular el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol y los polietilenglicoles de poco peso molecular, los polioxietilenglicoles, el trimetilenglicol, el propilenglicol, el neopentilglicol, los propanodiolos, los butanodiolos, los pentanodiolos, el propanotriol, el trimetilolpropano, los hexanotrioles, el pentaeritritol, el sorbitol y sus derivados, cogidos solos o en mezcla.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque la concentración de agente plastificante introducido en la composición es de a lo sumo un 90% del peso con respecto al peso de la composición.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque la concentración de agente plastificante está comprendida entre un 90% y un 50% del peso de la mezcla cuando la composición está destinada a la producción de un gel.

16. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque la concentración de agente plastificante está comprendida entre un 1% y a lo sumo un 50% del peso y preferentemente comprendida entre un 15% y un 45% del peso de la mezcla cuando la composición está destinada a la producción de gránulos.

17. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones de 1 a 16, **caracterizado** porque se introduce un agente de dispersión que favorece la dispersión del agente plastificante en el alcohol polivinílico y elegido dentro del grupo constituido por los mono- o diésteres de glicerol y de ácido graso preferentemente de C₆ a C₁₈.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado** porque la concentración de agente de dispersión está comprendida entre 0,05 parte del peso y 1 parte del peso y preferentemente de 0,1 parte a 0,5 parte del peso de la mezcla constituida por el alcohol polivinílico y el plastificante.

19. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones de 1 a 18, **caracterizado** porque se introducen en la composición a base de alcohol polivinílico, otros agentes elegidos dentro del grupo constituido por los estabilizantes térmicos o fotoquímicos, los antioxidantes, los lubricantes, los agentes antiestáticos, los productos retardadores del fuego, colorantes, aromas, perfumes, según las cantidades ampliamente conocidas.

20. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones de 1 a 19, **caracterizado** porque se introducen en la composición a base de alcohol polivinílico unas materias pulverulentas minerales elegidas entre unas sales y/o

ES 2 282 509 T3

unos óxidos minerales que han sido objeto o no de un tratamiento de superficie, en particular los carbonatos de calcio, de magnesio, de cinc, la dolomita, la cal, la magnesita, el trihidróxido de aluminio, la alúmina, unas arcillas y otros sílico-aluminosos, preferentemente el talco, el caolín, la mica, la bentonita, la wolastonita y unas materias minerales pulverulentas sintéticas en particular las bolas de vidrio, las nanocargas.

5

21. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones de 1 a 18, **caracterizado** porque se introducen en la composición a base de alcohol polivinílico unas materias pulverulentas orgánicas que pertenecen al grupo constituido por los polímeros naturales biodegradables, en particular los glúcidos como pueden ser los polisacáridos y más particularmente el almidón, la celulosa en forma de polvo y/o de fibras, el negro de carbón, los polvos de polímeros sintéticos, en particular los polvos de polímeros termoduros.

10

22. Procedimiento según las reivindicaciones 20 o 21, **caracterizado** porque las materias pulverulentas minerales u orgánicas tienen una dimensión comprendida entre 0,01 y 300 μm y preferentemente comprendida entre 0,1 y 100 μm y entre 100 y 200 nanómetros para la mayor dimensión de las nanocargas.

15

23. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones de 20 a 22, **caracterizado** porque se introducen las materias pulverulentas minerales u orgánicas en la composición a razón de un 0,01% a un 70% del peso y preferentemente de un 5% a un 30% del peso con respecto al peso total de dicha composición.

20

24. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la zona de alimentación incluida en un amasador del tipo extrusionadora tiene una longitud comprendida entre un 8% y un 25% y preferentemente entre un 16% y un 21% de la longitud total del husillo de la extrusionadora.

25

25. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones de 1 a 24, **caracterizado** porque la zona de fusión, en el amasador del tipo extrusionadora, de la mezcla formada por los cristales de alcohol polivinílico que han absorbido en su núcleo el agente plastificante tiene una longitud comprendida entre un 10% y un 25% y preferentemente comprendida entre un 15% y un 21% de la longitud total del husillo.

30

26. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones de 1 a 25, **caracterizado** porque la temperatura en la zona de fusión del amasador del tipo extrusionadora está comprendida en un intervalo de más o menos 30°C y preferentemente de más o menos 15°C cuyo centro es la temperatura de fusión del alcohol polivinílico solo.

35

27. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones de 1 a 26, **caracterizado** porque la mezcla fundida procedente de la zona de fusión, pasa por una zona de enfriamiento rápido y de desgasificación por vacío, reduciéndose la temperatura de la mezcla fundida a una temperatura siempre inferior a la temperatura de fusión del alcohol polivinílico solo y llevándose a una temperatura superior de por lo menos 3°C y preferentemente de por lo menos 5°C a la temperatura de fusión de los cristales de alcohol polivinílico plastificados en su núcleo.

40

28. Procedimiento según la reivindicación 27, **caracterizado** porque la zona de enfriamiento y de desgasificación de la mezcla fundida tiene una longitud comprendida entre un 12% y un 21% de la longitud total del husillo.

45

29. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones de 4 a 26, **caracterizado** porque mezcla, amasado, absorción, fusión, enfriamiento y extrusión de la composición tienen lugar en atmósfera controlada de nitrógeno.

50

30. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque se introduce el agente plastificante, por una parte, en la zona principal de mezcla y, por otra parte, en la zona principal de absorción.

55

60

65

70

31. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones de 4 a 30, **caracterizado** porque la velocidad de rotación de los husillos del amasador está preferentemente comprendida entre 100 y 600 revoluciones por minuto.