

02 NOV 1964



305965

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "UN PROCEDIMIEN

TO PARA TEÑIR GRANULOS DE POLIMERO DE ESTIRE

NO TERMOPLASTICO"

a favor de

KOPPERS COMPANY, INC.

domiciliado en 436 Seventh Avenue, Pittsburgh,

Pennsylvania, ESTADOS UNIDOS.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente estado
unidense nº 385.416 del 27 de ju-
lio de 1.964.

INVENTOR: HAROLD LESLIE NICHOLSON, de nacio-
nalidad estadounidense.

305965

- 2 -

305965



12 N

Este invento se refiere, por lo general, al teñido de gránulos de polímero de estireno termoplástico, y más particularmente, al teñido de gránulos de polímero de estireno en una suspensión acuosa que utiliza colorantes solubles en aceite.

5 Las estructuras esponjosas de polímero de estireno se usan en una gran variedad de aplicaciones como son: refrigeradores y congeladores, artesanados para la edificación, enfriadores, tazas para beber, boyas, juguetes, objetos de arte y artículos para exhibición. Estas estructuras están hechas de -
10 cuentas, píldoras o gránulos de polímeros de estireno termoplástico que incorporan en su composición de 3 a 15 partes, - por peso de polímero, de un agente de soplado que hace que los gránulos se dilaten cuando son calentados.

15 Normalmente, las estructuras o artículos hechos de gránulos extensibles son blancas. Los artículos blancos resultan satisfactorios para muchos propósitos, pero a menudo es conveniente fabricar artículos de color. Los intentos que se hacen para colorear artículos acabados comprenden etapas adicionales y, lo que es más importante, resulta difícil obtener colores
20 uniformes y reproducibles. La pintura está limitada al uso de pinturas basadas en agua o en alcohol, ya que otros solventes tienden a atacar y a degradar la superficie de los artículos.

25 Por lo tanto, es conveniente teñir los gránulos individuales antes de que sean moldeados; la patente norteamericana de Bianco nº 3.020.247 describe un procedimiento para teñir cuentas extensibles de poliestireno. El procedimiento de tinte
30 ra que se expone en la patente Bianco es difícil de controlar. Además, las cuentas solo pueden teñirse en su superficie, porque el procedimiento tiene límites precisos en cuanto a tiempo y a temperatura. Por ejemplo, las temperaturas superiores a -

305965

- 3 -



92 NIMI

5 90°C, producen la dilatación de las cuentas. Si las cuentas se sumergen por más de 30 minutos en el baño de color, pierden tal cantidad de agente de soplado que al moldearse y_a no pueden dilatarse en una densidad baja y son degradadas y atacadas por el solvente colorante.

10 Nosotros hemos descubierto que los gránulos de polímero de estireno pueden teñirse suspendiendo los gránulos en un medio acuoso e introduciendo a presión o difundiendo un colorante orgánico, insoluble en agua y soluble en solventes, en los gránulos por medio de una sustancia penetrante, en condiciones de temperatura elevada y de presión autógena o superautógena; la sustancia penetrante constituye un solvente para el colorante y es un líquido en las condiciones en que se efectúa la tintura.

15 De acuerdo con el invento, el colorante penetra o se difunde por el exterior y se introduce en el interior de la partícula de polímero.

20 Conforme a este invento, pueden obtenerse gránulos de polímero que tengan color dentro de las partículas, la profundidad que alcanza el colorante dentro de las partículas se controla fácilmente haciendo variar parámetros tales como el tiempo, la temperatura y la presión. De manera conveniente, los gránulos de polímero teñidos se coloran de un modo esencial y uniformemente disperso en toda la extensión de los gránulos de polímero.

25 El presente invento propone un procedimiento para teñir gránulos de polímero de estireno termoplástico, caracterizado por la dispersión de un colorante orgánico, insoluble en agua, soluble en solvente, de una sustancia penetrante y de dichos gránulos en un medio acuoso; se caracteriza también por mante
30

305965

02 NOV



ner esa dispersión a una presión autógena, cuando menos, y a una temperatura elevada hasta que ese colorante penetra en dichos gránulos; y por separar a esos gránulos de ese medio.

5 El gránulo teñido y extensible de polímero de estireno termoplástico, que se obtiene por el invento, se caracteriza por una superficie tersa, curva y convexa que tiene, de un modo esencial y uniformemente disperso, por 100 partes de polímero, de 3 a 15 partes de un agente de soplado, de 0,01 a 5 - por ciento de un colorante orgánico, insoluble en agua y soluble en colorante.

10 Una ventaja de este invento consiste en que los gránulos conservan su tamaño y configuración originales en todo el curso del proceso. Así pues, salvo por un cambio en el color, las partículas que se tratan conforme a este invento, tienen el mismo aspecto físico que el material de aprovisionamiento.

15 Por ejemplo, los gránulos teñidos, además de poseer un color uniforme, son tersos y brillantes en su superficie y transparentes cuando el material de aprovisionamiento inicial tiene esas características. Las partículas que se elaboran conforme a este invento resisten la prueba de solidez del color (los colores no se borran), y porciones sucesivas de diferentes colores pueden extenderse de antemano y moldearse en el mismo equipo sin que aparezcan manchas transversales.

20 Un auxiliar de colorante puede usarse en el procedimiento del invento, si se estima conveniente, para contribuir a que el colorante sea absorbido con más facilidad en los gránulos de polímero. Se ha descubierto que los aceites grasos epoxidícos son compuestos especialmente adecuados para este propósito.

25 Una ventaja particularmente considerable de este invento estriba en que el orden en el cual se lleven a cabo las eta

30

305965

- 5 -

02



pas del proceso no debe ser escrupulosamente exacto. Por ejemplo, las partículas de polímero pueden ser suspendidas en un medio acuoso y agregarse el colorante después, o bien, el colorante puede incorporarse al medio acuoso y luego agregarse a éste los gránulos. La sustancia penetrante puede incorporarse en cualquier tiempo. En realidad, una parte, o la totalidad, de la sustancia penetrante puede dispersarse dentro de los gránulos de polímero, antes de que los gránulos se incorporen al medio acuoso o antes de que el colorante se agregue a la suspensión acuosa de los gránulos. De manera sorprendente, la sustancia penetrante es efectiva aunque se incorpore a los gránulos al principio del proceso de este invento. Lo anterior se funda, según se cree, en que una cantidad suficiente de sustancia penetrante se difunde continuamente fuera de las partículas y en el interior del medio acuoso, para disolver el colorante, y luego regresa dentro del gránulo llevando consigo, al interior de los gránulos, al colorante, de manera que el colorante entra a presión en los gránulos.

De manera alternativa, el medio acuoso puede prepararse incorporando el colorante y la sustancia penetrante directamente a la reacción de polimerización, donde el monómero de estireno ha sufrido una reacción de suspensión de polimerización, y donde la polimerización se integra esencialmente. Se ha descubierto que el hecho de agregar el colorante a la suspensión en el momento en que la polimerización ya ha empezado, de modo que solo del 90% al 95% del monómero se convierte en polímero, entorpece la coloración de los gránulos y la conclusión de la polimerización. Por otra parte, si se agrega el colorante cuando materialmente ha acabado la polimerización, por ejemplo, cuando solo queda por polimerizarse un 0,3% del monómero, es un he

305965

- 6 -

92



cho que, según se ha observado, resulta satisfactorio.

Al parecer, la suspensión de las partículas en un medio acuoso contribuye a dispersar el colorante y la sustancia penetrante de un modo uniforme en el medio e impide cualquier aglomeración de los gránulos de polímero que tienda a presentarse, así las partículas se vuelven pegajosas a las elevadas temperaturas que se utilizan en el procedimiento,

Las partículas de polímero pueden suspenderse en el medio acuoso mediante agentes de suspensión, como los que se emplean comunmente en la polimerización de suspensión de monómeros de estireno. Por ejemplo, entre los sistemas característicos de suspensión se encuentran los siguientes: alcohol de polivinilo; fosfato de tricalcio y sulfonato de sodio dodecilo; celulosa hidroxietílica y monolaurato de sorbitano polioxietilénico; etc.

Los colorantes que resultan útiles en el presente invento son las materias colorantes orgánicas, insolubles en agua y solubles en aceite, que son solubles en solventes orgánicos. Resultados especialmente favorables se obtienen con las materias colorantes insolubles en agua y solubles en aceite de las series azo, antraquinona y quinolina. Una lista parcial de colorantes (con el índice de color, cuando éste es disponible) que producen resultados provechosos en particular, es la siguiente.

TABLA 1

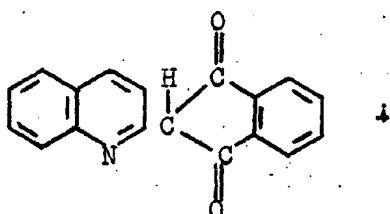
<u>Colorante</u>	<u>IC</u>	<u>Color</u>
1,4-Dietilaminoantraquinona	-	azul
1-Metilaminoantraquinona	-	rojo
1-(o-Tolilazo)-2-naftol	12100	anaranjado
1,4-di-(p-toluidino)antraquinona	61565	verde



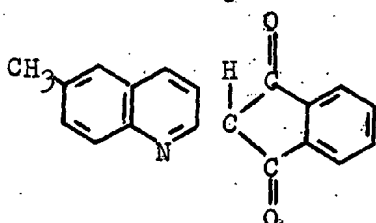
305365

- 1,4-Diisopropilaminoantraquinona - azul
- 1-Toluidino-4-hidroxiantraquinona - violeta

5

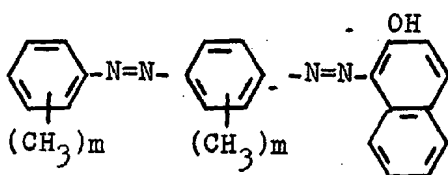


10



47000 amarillo

15



- rojo

donde m y n puede ser 1 ó 2.

20

La cantidad de colorante que se use depende de la intensidad del color que se desee y varía, en todo caso, de 0,01 a 5% por peso de polímero. El límite superior está determinado comunmente por consideraciones de índole económica, ya que no se presenta, esencialmente, ningún aumento en la intensidad del color resultante cuando se emplea más del 5% por peso del colorante.

25

Es significativo el hecho de que materialmente la totalidad del colorante que se incorpora al medio acuoso penetra en los gránulos. Por ejemplo, si se prepara el medio acuoso, se incorpora el colorante a él y después se agregan los gránulos de polímero y la sustancia penetrante, se descubrirá poco tiempo después de que el proceso se ha iniciado que parece que el colorante se acumula sobre la superficie de los gránulos y que el medio acuoso está materialmente claro e incoloro. En

30

305365

- 8 -

02 NOV



5 seguida, el colorante penetra en el interior de los gránulos, a medida que el proceso continua. Por lo tanto, hay poco desperdicio en el efluente que sale del proceso y los gránulos pueden ser separados del medio acuoso, y el medio acuoso puede vaciarse sin temor de que él vaya ninguna parte de colorante que pudiera haber quedado en el efluente acuoso. Lo anterior permite que los gránulos puedan separarse del medio acuoso por una centrífuga común. También significa que el colorante se ha utilizado totalmente, lo que establece un procedimiento muy económico.

10 Las sustancias penetrantes que resultan útiles en el presente invento incluyen solventes orgánicos para colorantes solubles en aceite, los cuales penetran en los gránulos de polímero sin alterar el aspecto físico de los gránulos. De manera conveniente, la sustancia penetrante se selecciona del grupo de materiales orgánicos que pueden actuar como agentes de soplado para los polímeros de estireno extensibles; los cuales incluyen, aunque sin limitarse a ellos, hidrocarburos alifáticos que contienen de 1 a 7 átomos de carbono en la molécula, por ejemplo, metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, heptano, isopentano, ciclohexano, así como sus derivados halógenos que hierven por debajo del punto de reblandecimiento del polímero de estireno, y mezclas de ellos.

25 Por lo general, la densidad del polímero de estireno extensible, por ejemplo, cuando está sometido a calor para producir una estructura esponjosa, es inversamente proporcional a la cantidad de agente de soplado que se incorpora en el polímero. En la práctica de este invento, en el cual la sustancia penetrante se selecciona de la clase de materiales que actúan como agente de soplado para el polímero extensible, la

30

305965

- 9 -

02



5 cantidad de sustancia penetrante que debe usarse se calcula de tal modo que proporcione, en el producto final, la cantidad de agente de soplado necesaria para obtener gránulos de polímero teñidos que contengan la cantidad necesaria de agente de soplado para que los gránulos se dilaten a la densidad esponjosa que se desee. Por lo tanto, si los gránulos de polímero no contienen agente de soplado se requiere un producto final que contenga alrededor de 6,5%, por peso de polímero, de un agente de soplado, como el n-pentano, debe incorporarse entonces alrededor del 8,5% de n-pentano al medio acuoso para que sirva como sustancia penetrante. Si los gránulos ya contienen el 5% de n-pentano, debe incorporarse entonces al medio acuoso el 3-4% adicional de n-pentano o de alguna otra sustancia penetrante como el cloruro de isopropilo. Es necesario que haya exceso de sustancia penetrante puesto que una porción de la sustancia penetrante permanece en la fase de vapor. Por regla general, se emplean cantidades de sustancia penetrante que varían del 3 al 15% por peso de polímero. Las cantidades inferiores, que llegan, hasta un mínimo de 0,5% de sustancia penetrante son eficaces para teñir los gránulos, pero en este límite la sustancia penetrante presente es demasiado poca para que los gránulos puedan dilatarse.

25 En algunos casos, especialmente cuando se utilizan colorantes, azoicos, se ha descubierto que es conveniente agregar un compuesto al medio acuoso, que actúe como auxiliar del colorante. El auxiliar contribuye a solubilizar el colorante en la sustancia penetrante, y también ayuda a que el colorante y la sustancia penetrante se difundan en el interior de los gránulos de polímero. Entre los auxiliares de colorante, especialmente convenientes, se encuentran los compuestos que se prepa-

30

305965

- 10 -

12 NOV



ran por la epoxidación de los aceites grasos naturales, que son mezclas de ésteres de ácido graso como el aceite de soya y el de semilla de linaza. Estos compuestos, cuya preparación se describe, por ejemplo, en la patente nº 2.485.160 de los Estados Unidos de América, resultan útiles, según se ha observado, puesto que no afectan de un modo adverso las propiedades de moldeo de los gránulos cuando se emplean en la escala necesaria de concentración, que varía de 0,1 a 2,0%, basado en el peso del polímero.

El medio acuoso se mantiene a una temperatura elevada para permitir que el colorante se dispersa rápidamente en toda la extensión de cada gránulo de polímero. El límite superior de la temperatura depende de la aptitud que tenga el agente de suspensión para impedir que los gránulos de polímero se aglomeren y cambien de tamaño mientras se tiñen, pero no debe exceder de 200°C., pues a esta temperatura el polímero es casi líquido. El tiempo de tintura es función de la temperatura, el tiempo de tintura aumenta a medida que la temperatura disminuye, y viceversa, mientras la temperatura aumenta disminuye el tiempo de tintura. De modo conveniente, la temperatura del medio acuoso se mantiene entre 50° y 135°C. ya que a temperaturas inferiores a 50°C. se necesita un tiempo de tintura excesivamente prolongado para obtener la penetración de los gránulos por el colorante, y a temperaturas superiores a 135°C, es difícil mantener a los gránulos en suspensión.

De manera conveniente, se mantiene una presión superautógena en el sistema, mediante una combinación de la presión parcial, debido a la vaporización de una parte de la sustancia penetrante, y de preferencia, de un gas inerte como el nitrógeno. A medida que la sustancia penetrante entra en los gránulos

305965

- 11 -

92



5. los, la presión parcial debida a la sustancia penetrante disminuye, y puede agregarse más gas inerte para conservar la presión conveniente. Desde luego, puede obtenerse el mismo efecto aumentando gradualmente la temperatura del sistema. La presión se mantiene por encima de la presión atmosférica, con el fin de que la sustancia penetrante se encuentre en forma líquida, a las temperaturas que se emplee, y para hacer que el colorante y la sustancia penetrante se introduzcan en los gránulos. La proporción del teñido aumenta al elevarse la presión. De manera conveniente, la presión se mantiene entre 2,04 y 10,5 atmósferas.

10 El tiempo necesario para teñir gránulos de una escala particular de tamaños, con cualquier colorante y sustancia penetrante determinados, depende de la temperatura y de la presión que se apliquen. A una temperatura de 90°C y a una presión de 4,9 atmósferas, se requiere un tiempo promedio de tintura de 10 horas, aproximadamente, usando el 8,5% de pentano como sustancia penetrante. A una presión autógena, el aumento en la temperatura se acompaña de un descenso en el tiempo de tintura, como se deduce de ejemplos característicos:

110°C. 6 horas.

115°C. 4 horas.

120°C. 2 horas.

130°C. 1 horas.

25 Como se expone con anterioridad, el procedimiento puede adaptarse para teñir gránulos en la suspensión de polimerización, después de que ha concluido la polimerización, así como gránulos que se han recuperado de la mezcla de polimerización. Sin embargo, es esencial que la polimerización esté materialmente completa antes de que se incorpore el colorante.

30

305965.

- 12 -

12



De otro modo, el monómero que no ha reaccionado y los peróxidos que hay en el sistema ocasionan un deterioro de los colorantes, lo que redundaría en un tinte defectuoso de los gránulos y en una dificultad para completar la polimerización. De manera conveniente, los gránulos son teñidos después de que han sido recuperados de la mezcla de polimerización y tamizados según su tamaño, ya que esto evita la necesidad de practicar un tamizado adicional después de que los gránulos han sido teñidos, elimina los problemas de la contaminación o manchas en los depósitos de tamizado, y la necesidad de disponer instalaciones separadas de tamizado en la planta.

El invento puede aplicarse para obtener una variedad de polímeros de estireno extensibles y coloreados. El término "polímero de estireno", como se usa en la presente, incluye varios homopolímeros y copolímeros derivados de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen los siguientes: estireno, divinilbenceno, viniltolueno, isopropilestireno, alfa-metilestireno, dimetilestirenos nucleares, cloroestireno, vinilnaftaleno, etc. así como copolímeros que se preparan por la polimerización de un monómero aromático de vinilo con cantidades pequeñas de monómeros, como el butadieno, el isobutileno, el acrilonitrilo, el ácido itacónico, el metil-metacrilato, etc.

Los gránulos de polímero de estireno que se forman por la polimerización en suspensión son esféricos, o derivan de una forma esférica, según el agente de suspensión que se utiliza durante la polimerización. Después de que esos gránulos han sido sometidos al procedimiento de este invento, los gránulos conservan aun su aspecto físico, salvo por un cambio en el color que pueda haberse registrado. Este color se extiende desde la superficie hasta el interior de los gránulos, en cualquier

305965

- 13 -



grado conveniente, Desde luego, de manera ventajosa, los gránulos se impregnan homogéneamente con el colorante.

5 Las propiedades esponjosas, de expansión y de fusión, de las partículas de polímero, no son afectadas por la presencia del colorante. Por ejemplo, si una parte alícuota de una tanda de gránulos poliméricos extensibles, que se adquiere en el mercado, como, por ejemplo, el poliestireno extensible DYLITE[®] F-40B, se extiende de antemano hasta una densidad aproximada de 16,0188 gramos/litro y se moldea luego, mientras que una segunda parte alícuota, tomada de la misma tanda, es teñida por el procedimiento de este invento, de acuerdo con las fórmulas y condiciones que se describen con anterioridad, antes de que sea extendida en un pre-expansor, y moldeada del mismo modo que la primera parte alícuota, los resultados serán esencialmente iguales en cuanto a densidad, fusión, etc. salvo que mientras que la estructura que resulta de la primera parte alícuota es una estructura totalmente blanca, la estructura esponjosa de la segunda parte alícuota estará uniforme y completamente teñida, .Así pues, si la estructura esponjosa de esta segunda parte alícuota se corta, por ejemplo con una sierra, se observará que el color es uniforme desde la superficie hasta el centro de la unidad.

15 Esta uniformidad de color en la totalidad de la estructura, posible gracias a este invento, constituye una gran ventaja cuando se le compara con estructuras que se preparan con gránulos de polímero que solo son teñidos en la superficie. La razón de lo anterior estriba en que para muchas operaciones comerciales es conveniente cortar o moler estructuras esponjosas, con el fin de obtener un artículo que posea la configuración determinada que se desea. Hasta ahora, si se cortaba la estructura teñida, los centros blancos de los gránulos darían

305965

- 14 -

12 NOV



5 a la superficie cortada un aspecto moteado. Actualmente, los artículos cortados tienen un color uniforme en todas las superficies y pueden producirse utilizando gránulos de polímero que hayan sido homogéneamente teñidos por el procedimiento del invento.

La figura 1 muestra, mediante un esquema del proceso, un procedimiento para obtener el producto de este invento.

10 La figura 2 muestra una porción hemisférica de un gránulo de polímero teñido, producido por el procedimiento de este invento.

La figura 3 muestra un bloque de esponja moldeado con el producto de este invento, que ha sido cortado para exponer una porción del interior del bloque.

15 El invento se ilustra además, aunque no se limita, con los siguientes ejemplos, en los cuales las porciones se indican en partes por peso.

EJEMPLO 1

20 En una caldera Pfaudler se vierten 120 partes de agua, y luego, los agentes de suspensión, 0,60 partes de fosfato tricalcico, 0,0032 partes de sulfonato de sodio dodecibenceno y, posteriormente, 0,25 partes de un colorante azul, la 1,4-dietilaminoantraquinona. La mezcla fue agitada con un agitador de tres espas, a una velocidad de 110 RPM, la acción mezcladora y los agentes de suspensión hicieron que las partículas colorantes se dispersaran en la totalidad del medio acuoso. Ochenta partes de gránulos de poliestireno DYLENE 8[®] (un grado de moldeo por inyección de poliestireno que no contiene agente de soplado) se incorporaron después. La caldera cargada fue purgada con nitrógeno durante 10 minutos. La temperatura del sistema se elevó entonces a 50°C por 30 minutos, aproximadamente, bajo

25

30

305965

- 15 -

12



una atmósfera de nitrógeno de 0,34 atmósferas. La acción mezcladora y los agentes de suspensión hicieron que las partículas colorantes y los gránulos de polímero se dispersaran en la totalidad del medio acuoso, sin que se observara materialmente ninguna afinidad entre las partículas colorantes y los gránulos. La incorporación continua de 8,5 partes de la sustancia penetrante, el n-pentano, se inició cuando la temperatura llegó a 50°C y la temperatura se elevó a 90°C, durante un periodo aproximado de 60 minutos. La presión había disminuido a 3,85 atmósferas, debido al aumento en la temperatura. La temperatura se mantuvo a 90°C, durante 40 minutos, aproximadamente, en cuyo tiempo concluyó la incorporación de la sustancia penetrante y la presión había llegado a 4,54 atmósferas. En seguida, se elevó la temperatura a 110°C., durante un periodo aproximado de 60 minutos, y se mantuvo entre 110 y 116°C, durante 360 minutos, en cuyo tiempo la presión se conservó constante a 5,9 atmósferas, aproximadamente, por la incorporación de nitrógeno, a medida que era necesario. Luego se enfrió la pasta a 40°C se acidificó a un pH de 1,8 con ácido clorhídrico al 37%, para destruir los fosfatos y se centrifugó para recuperar los gránulos. El efluente era claro pero de un color canela. Los gránulos fueron lavados con agua y secados al aire en artesas abiertas. Los gránulos eran de un color azul intenso y tenían una superficie tersa y brillante. El corte de varios de estos gránulos azules y secos, para exponer una sección transversal del interior, demostró que el colorante azul estaba uniformemente disperso en la totalidad de los gránulos. Las cuentas de polímero contenían el 7,5% de n-pentano, lo que se determinó midiendo la pérdida de peso de un gramo de cuentas secas calentadas durante 2 horas a 150°C.

305965

- 16 -

92



EJEMPLO II

Una porción de los gránulos que se prepararon conforme al ejemplo I, se extendió previamente en un pre-expansor Rodman (Patente nº 3.023.175 de los Estados Unidos de América) hasta una densidad aproximada de 16,0188 gramos/litro.

Las cuentas extendidas previamente fueron colocadas en un molde convencional, constituido por una cavidad porosa de molde, cuyas dimensiones eran de 50,80 x 50,80 x 30,48 cm. rodeado por una cámara de vapor. Se introdujo vapor a 2,109 gramos/cm², al interior de la cámara de vapor, para hacer que los gránulos se extendieran y se fusionaran. Después de suspender el vapor, se hizo circular agua fresca por la cámara de vapor para enfriar el bloque moldeado hasta que fue autoestable. En seguida, se separó del molde el bloque resultante.

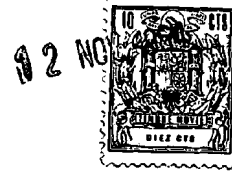
El bloque tenía una densidad de 1 pef. Presentaba una superficie lustrosa de color azul medio, uniforme. Cuando se aserró el bloque para descubrir el interior, la superficie cortada de la esponja tenía el mismo color que la superficie externa del bloque. La fusión en la estructura celular del bloque esponjoso era comparable a los bloques que se moldean usando cuentas de poliestireno extensibles y no teñidas.

EJEMPLO III

Se repitió el ejemplo I, con la excepción de que en lugar de 8,5 partes de la sustancia penetrante, n-pentano, se emplearon 11,0 partes de penetrante que fue el cloruro de isopropilo. Los gránulos teñidos contenían 8,5% de cloruro de isopropilo por peso de polímero y fueron teñidos de un azul intenso. Cuando se moldeó una porción de las cuentas, conforme el procedimiento del ejemplo II, el bloque moldeado podía compararse en color y calidad al bloque obtenido por el ejemplo II.

305365

- 17 -



EJEMPLO IV

A una caldera Pfaudler se cargaron, en sucesión, 100 partes de agua, los agentes de suspensión, 0,94 partes de fosfato tricálcico y 0,013 partes de sulfonato de sodio dodecilo benceno, y 0,25 partes del colorante azul 1,4-dietilaminoantraquinona. La mezcla fue agitada con un agitador de tres aspas, a una velocidad de 110 rpm, y se agregaron 100 partes de poliestireno extensible F-40B DYLITE[®]. El poliestireno extensible F-40B DYLITE[®] es un producto comercial que consta de poliestireno en forma de cuentas blancas, esféricas, transparentes, de superficie lustrosa, y tersa, que contienen un agente de soplado. Esta muestra contenía 6,9% por peso de n-pentano. La caldera cargada fue purgada con nitrógeno durante 10 minutos. En seguida se elevó la temperatura a 50°C en 30 minutos, aproximadamente, bajo una atmósfera de nitrógeno de 0,34 atmósferas, en cuyo tiempo se inició la incorporación de 2,0 partes de la sustancia penetrante, n-pentano. La temperatura se elevó a 90°C, durante 60 minutos, aproximadamente, en cuyo tiempo se elevó la presión a 3,84 atmósferas. La temperatura se mantuvo a 90°C durante 40 minutos, aproximadamente, en cuyo tiempo concluyó la incorporación de la sustancia penetrante, n-pentano, y la presión había llegado a 4,54 atmósferas. Luego se elevó la temperatura a 110°C durante un periodo aproximado de 60 minutos y se mantuvo a 110°C aproximadamente, durante 180 minutos, en cuyo tiempo la presión se conservó sobre 5,9 atmósferas, aproximadamente, mediante la incorporación de nitrógeno, a medida que era necesario. En seguida se enfrió la pasta a 40°C, se acidificó a un pH aproximado de 1,8 con ácido clorhídrico a 37%, para destruir los fosfatos y se centrifugó para recuperar las cuentas teñidas. El efluente era claro

305965

- 18 -

92



5 e incoloro. Las cuentas fueron lavadas con agua y secadas al
aire en artesas abiertas. Las cuentas eran esferas transparen
tes de un azul intenso y superficie tersa. El corte de varias
cuentas a través de sus centros demostró que el colorante azul
estaba uniformemente disperso en toda su extensión. Las cuen
tas contenían 7,5% de n-pentano, determinado por la pérdida
de peso. Una porción de las cuentas fue extendida previamente
y moldeada de acuerdo con el procedimiento del ejemplo II. Se
obtuvo un bloque moldeado de color azul medio uniforme, cuyas
10 características eran comparables con las del bloque moldeado
del ejemplo II. Asimismo, se moldearon porciones de las cuen
tas extendidas previamente, para convertirlas en copas espon
josas de color azul.

EJEMPLO V

15 Se repitió el ejemplo IV, salvo en que en lugar de
2,0 partes de la sustancia penetrante, n-pentano, se emplearon
3,0 partes de la sustancia penetrante, triclorofluormetano. -
Las cuentas teñidas del producto contenía 8,0 partes por peso
de n-pentano y triclorofluormetano combinados. El corte de va
20 rias de las cuentas teñidas de azul, a través de sus centros,
demostró que el colorante azul estaba uniformemente disperso
en toda su extensión. Se extendió previamente una porción de -
las cuentas, conforme al procedimiento del ejemplo II, después
de lo cual, las cuentas fueron moldeadas para convertirlas en
25 atractivos enfriadores de color azul.

EJEMPLO VI

30 Se repitió el ejemplo IV, salvo que en lugar de las
cuentas de poliestireno extensibles, que contenían n-pentano,
se usaron cuentas de copolímero de estireno-acrilonitrilo (98%
/2%) por peso de estireno/acrilonitrilo), que contenían 7% por
peso de polímero de butano. Las cuentas de polímero del produc

305965

92



to contenían un total de 7,7% de butano y n-pentano combinados, que se determinó por la pérdida de peso y que tenían un color azul uniforme en toda su extensión.

EJEMPLO VII

5 A una caldera Pfaudler se cargaron 100 partes de agua los agentes de suspensión, 0,94 partes de fosfato tricálcico y 0,0032 partes de sulfonato de sodio dodecibenceno, el auxiliar de colorante, 0,3 partes de aceite de semilla de linaza epoxídico, y el colorante rojo, 0,5 partes de 1-metilaminoantraquinona. La mezcla fue agitada a una velocidad de agitador de 110 rpm. y se incorporaron 100 partes de cuentas de poliestireno extensibles, F-40 DYLITE[®], que contenían 4% de n-pentano. La caldera fue purgada con nitrógeno durante 10 minutos y luego se calentó la mezcla a 50°C en 30 minutos, aproximadamente, bajo una atmósfera de nitrógeno de 0,7 atmósferas. En seguida se inició la incorporación de 4,5 partes de la sustancia penetrante n-pentano, . Se elevó la temperatura a 90°C, durante 60 minutos, aproximadamente, completándose la incorporación del n-pentano aproximadamente 120 minutos después de iniciarse la incorporación. La presión se elevó a 9,04 atmósferas por la incorporación del nitrógeno. La temperatura se mantuvo a 90°C, durante 360 minutos mas, después de completarse la incorporación del n-pentano. En seguida se enfrió la pasta acuosa a 40°C, se acidificó a un pH de 1,8 con ácido clorhídrico al 37% y las cuentas se recuperaron del medio acuoso por centrifugación. El efluente era claro y de color de rosa muy débil. Las cuentas fueron lavadas con agua fría y secadas al aire en artesas abiertas. Las cuentas secas eran de un color castaño intenso, y una sección transversal de las cuentas mostró que el colorante estaba uniformemente disperso en toda

10

15

20

25

30

305965



la extensión de las cuentas de polímero. Una porción de las cuentas fue extendida previamente y moldeada, usando el procedimiento del ejemplo II, obteniéndose una estructura esponjosa, de color rojo medio uniforme.

5

EJEMPLO VIII

Se repitió el ejemplo IV, pero en lugar de usar la 1,4-dietilaminoantraquinona, se emplearon los colorantes a las concentraciones que se indican en la tabla II, que aparece en seguida, y salvo que en lugar de una temperatura final de 110 °C, se aplicó la de 115°C a una presión de 5,9 atmósferas. El tiempo total, a 115°C fue de 180 minutos, manteniéndose la temperatura a 115°C, durante 60 minutos más. Las cuentas teñidas se moldearon de acuerdo con el procedimiento que establece en el ejemplo II.

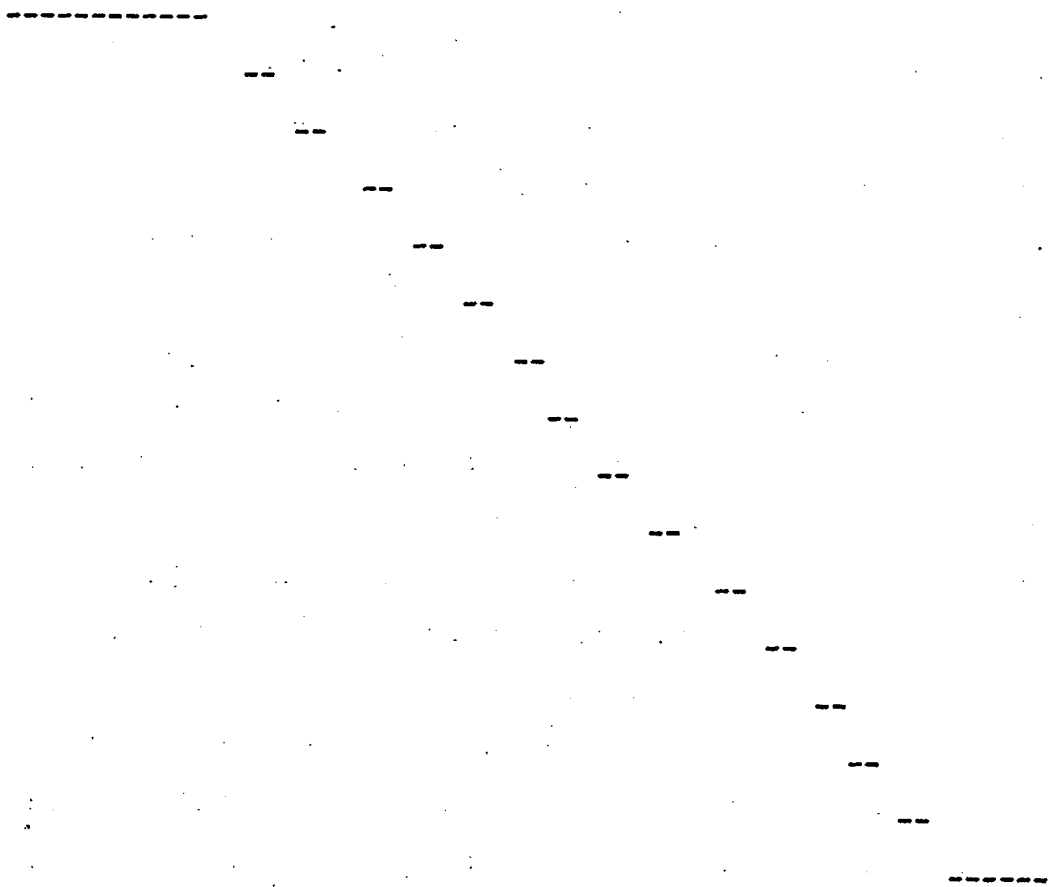
10

15

20

25

30



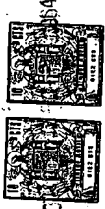
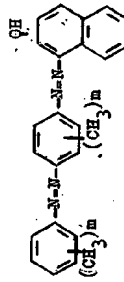
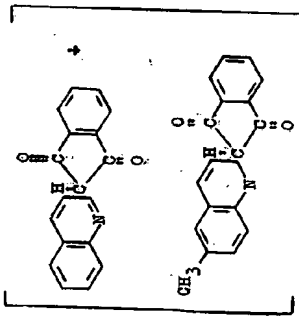


Tabla II

Colorante	IC	Nombre del IC	% de la concepción fracción del colorante	Matiz de las partículas teñidas	Cuentas moldeadas
1-(o-tolilazo)-2-naftol	12100	Solvente anaranjado 2	0,5	Anaranjado brillante	Anaranjado medio
1,4-di-(p-toluidino)-antraqinona	61565	Solvente verde 3	0,5	Verde intenso	Verde medio
1,4-Diisopropilaminoantraqinona	-	-	0,1	Azul medio	Azul pastel



en donde m y n puede ser 1 ó 2.

1-toluidino-4-hidroxi antraqinona

47000	Solvente amarillo 33	0,25	Amarillo intenso	Amarillo brillante
-	-	1,0	Castaño intenso	Rojo profundo
-	-	0,25	Púrpura intenso	Violeta pastel

305965

- 22 -

EJEMPLO IX

A una caldera Pfaudler se cargaron, sucesivamente, 100 partes de monómero de estireno, los catalizadores, 0,37 partes de peróxido de benzoilo y 0,10 partes de perbenzoato de t-butilo, 102 partes de agua y 0,10 partes de pirofosfato de tetrasodio. La mezcla fue agitada a una velocidad de impulsor de 80 rpm. calentada a 92°C y mantenida a esa temperatura durante 360 minutos. Aproximadamente 80 minutos después de llegar a los 92°C se agregaron 0,10 partes del agente de suspensión, celulosa de hidroxietilo, y la velocidad del impulsor aumentó a 110 rpm. Después de que habían transcurrido los 360 minutos a 92°C, la temperatura se elevó a 115°C, durante 300 minutos, para completar la polimerización. En este tiempo los gránulos de polímero, por muestra, contenían menos del 0,2% de monómero residual. A esta suspensión se agregaron 0,20 partes del agente de suspensión, monolaurato de sorbitan polioxi etileno, 0,1 partes del colorante amarillo solvente 33 y 8,5 partes de la sustancia penetrante, n-pentano, La incorporación del pentano concluyó en 60 minutos. La presión se ajustó a 7 atmósferas, incorporando nitrógeno, y se mantuvo a 7 atmósferas mediante nitrógeno adicional, incorporado a medida que era necesario. Después de 200 minutos de concluir con el pentano, la mezcla fue enfriada a 40°C., y el polímero de estireno, que tenía la forma de gránulos amarillos transparentes, materialmente esféricos, de superficie lustrosa y tersa, se recuperó por centrifugación. El efluente era claro e incoloro. Las cuentas fueron lavadas con agua fría y secadas al aire en artesas abiertas. Una porción de los gránulos, que tenían un color amarillo medio, se extendieron previamente, conforme al procedimiento del ejemplo II, y se moldearon en copas esponjo



305065

sas que tenían un tono amarillo pastel.

EJEMPLO X

5 Se repitió el ejemplo IX, salvo que las 0,2 partes del agente de suspensión, monolaurato de sorbitan polioxietileno, y las 8,5 partes de la sustancia penetrante, n-pentano, se incorporaron después de que la temperatura se había mantenido a 92°C durante 360 minutos y antes de que la temperatura se elevara a 115°C para completar la polimerización. Después de concluir con la polimerización, se incorporaron 0,1 partes del colorante de amarillo solvente 33 a la suspensión, completándose el proceso de coloración y recuperándose los gránulos como en el ejemplo IX. Los gránulos podían compararse en color y en propiedades de moldeo a los que se prepararon conforme al ejemplo IX.

10
15 La descripción anterior se refiere a un procedimiento nuevo para producir gránulos teñidos, termoplásticos y extensibles. Según ese procedimiento se obtienen gránulos que están teñidos uniformemente en toda su extensión. Los artículos esponjosos que se obtienen a partir de los gránulos que se tiñen uniformemente, tienen un color uniforme. El procedimiento no altera las propiedades de los gránulos con respecto a sus características de tamaño, superficie o moldeo.

20
25 Además, el procedimiento resulta económico, puesto que no hay necesidad de disponer instalaciones adicionales de planta para teñir los gránulos y, en realidad, si se estima conveniente, la tintura y la impregnación de los gránulos con un agente de soplado puede efectuarse de un modo simultáneo.

30 En relación a la figura 1, que muestra un esquema del procedimiento deberá observarse que las letras indicadas en dicha figura, tienen el siguiente significado: A = colorante au

305965

- 24 -

12 NOV



xiliar, B = sustancia penetrante; C = colorante; D = agua; E = agente de suspensión; F = gránulos de polímero; G = presión; H = calor; I = enfriamiento; J = centrifugación; K = lavado y L = secado.

5 En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Un procedimiento para teñir gránulos de polímero de estireno termoplástico, caracterizado por: dispersar un colorante orgánico, insoluble en agua y soluble en solvente, una sustancia penetrante y dichos gránulos, en un medio acuoso; man-
tener esa dispersión a una presión autógena cuando menos, y a una temperatura elevada, hasta que ese colorante penetre en esos gránulos y separe a esos gránulos de ese medio.

15 2. Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, caracterizado porque en esa dispersión se incluye un auxiliar de colorante.

20 3. Un procedimiento como el que se describe en las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el secado de esos gránulos.

25 4. Un procedimiento como el que se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la cantidad de colorante que se emplea varía entre 0,01 y 5,0 por ciento, por peso de los gránulos de polímero, y en que la cantidad de sustancia penetrante oscila entre 0,25 y 15 por ciento, por peso de los gránulos de polímero.

30 5. Un procedimiento como el que se describe en las reivindicaciones 2, 3 ó 4, caracterizado en que la cantidad de auxiliar de colorante, que se emplea, es de 0,1 a 2,0 por ciento por peso de los gránulos de polímero.

305965

- 25 -

12



6. Un procedimiento como el que se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el auxiliar de colorante es un aceite graso epoxídico.

5 7. Un procedimiento como el que se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que se usa un agente de suspensión para ayudar a dispersar los ingredientes.

10 8. Un procedimiento como el que se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la sustancia penetrante es un hidrocarburo alifático saturado que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, o derivados halógenos del mismo, cuya temperatura de ebullición es inferior a la temperatura de reblandecimiento del polímero.

15 9. Un procedimiento como el que se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la presión es superior a 2,04 atmósferas y en que la temperatura es superior a 40°C, e inferior a 200°C.

20 10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita "UN PROCEDIMIENTO PARA TENER GRANULOS DE POLIMERO DE ESTIRENO TERMOPLASTICO".

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinticinco páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 12 de noviembre de 1.964

ALFONSO UNGRIA

P.p.

30

305900

NO 2

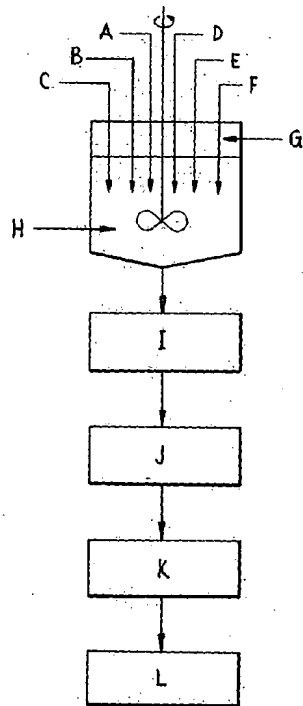


FIG. 1

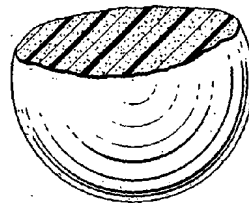


FIG. 2

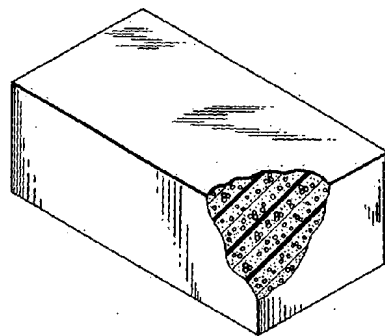


FIG. 3

ESCALA VARIABLE
MADRID, 12 DE noviembre, DE 1964.
ALFONSO UNGRÍA

P.P.
[Handwritten signature]