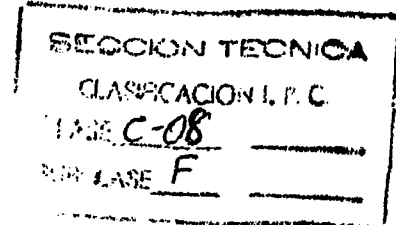


360242



Cas 2-13/68

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N



por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CONTINUA DE PRODUCTOS POLIMERICOS GRANULARES, DILATABLES", a favor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA RESINE S.p.A., residente en MILAN (Italia) Via Grazioli 33.

== . ==

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar composiciones termoplásticas dilatables.

Se conocen en la práctica diversos procedimientos para preparar composiciones dilatables de este tipo a partir de polímeros de vinilo.

Según un procedimiento anterior, se impregna con un agente dilatante un polímero en forma de partículas, mientras se mantienen la presión y la temperatura por encima de la presión y la temperatura del ambiente. Sin embargo, este procedimiento es antieconómico y no puede lograrse

**POOR
QUALITY**



con el homogeneización satisfactoria.

- En otros procedimientos conocidos, se funde la resina y se la mezcla con el agente dilatante dentro de un aparato, tal como una extrusora, en la que se mantiene presión alta, mientras se hace dilatar la composición a la salida del aparato para obtener así producto de densidad baja. No obstante, no resulta conveniente preparar los materiales en forma dilatada, por cuanto luego es difícil obtener la dilatación en las diversas formas requeridas comercialmente; además, el transporte de productos tan voluminosos resulta oneroso.
- 5.
- 10.

- El invento proporciona un procedimiento sencillo y barato que evita las desventajas de los procedimientos anteriores y con el cual pueden obtenerse de manera continua composiciones resinosas dilatables, en forma de gránulos y cuya densidad en estado sólido es semejante a la del polímero no tratado. En el procedimiento de este invento la mezcla de polímero y agente dilatante se homogeneiza y al mismo tiempo se enfría en progresión regulada de modo que la mezcla no se dilate al salir del aparato.
- 15.
- 20.

- El procedimiento según este invento comprende cargar en una extrusora un polímero o copolímero termoplástico del tipo vinílico, fundido, inyectar en una región intermedia de la extrusora un agente espumante, mantener la temperatura del polímero en la zona de inyección del agente dila-
- 25.



5. tante entre 190°C y 230°C y mantener la presión suficientemente alta para que el agente espumante siga en fase líquida, homogeneizar el polímero o copolímero y el agente espumante o dilatante mientras se reduce gradualmente la temperatura de la mezcla dentro de la extrusora para que la mezcla se descargue de ésta a temperatura de 100 a 130°C y granular el producto mientras se le enfría hasta una temperatura a la que el agente dilatante se mantiene líquido.

10. El polímero termoplástico utilizado en este procedimiento puede ser un homopolímero de un monómero vinílico (como el poliestireno), un copolímero de un monómero vinílico con menos del 1% en peso de otro monómero (como el divinilbenceno) o un copolímero de estireno con menos de 20% en peso de uno o más elastómeros (como el caucho o el acrilonitrilo).

20. Polímeros particularmente preferidos son los polímeros de vinilo esencialmente exentos de productos ligeros; estos polímeros pueden prepararse preferentemente por una polimerización continua y en masa de los monómeros, la cual consiste fundamentalmente en preparar un jarabe de monómero-polímero, eliminar parcialmente el monómero del jarabe y por último completar la polimerización por calentamiento (véase, por ejemplo, nuestra solicitud de patente española Nº 355.257, del 20 de junio de 1968; los polímeros fundidos
25. que así se obtienen pueden utilizarse directamente para preparar composiciones dilatables por el procedimiento de este invento.



Como agentes dilatantes pueden usarse sustancias orgánicas que no disuelvan el polímero vinílico y que tengan un punto de ebullición inferior al punto de reblandecimiento del polímero. Agentes dilatantes particularmente preferidos

5. son los hidrocarburos alifáticos o los hidrocarburos alifáticos halogenados que tienen un punto de ebullición, a presión normal, de -40°C a $+60^{\circ}\text{C}$ o, preferentemente, de -30°C a $+30^{\circ}\text{C}$. Pueden usarse, por ejemplo, el n-pentano, los éteres de petróleo con intervalos de destilación de 20° a 50°C o los
10. polihaloalcanos (clorofluoroalcanos) líquidos del tipo Freon, como los conocidos con los nombres comerciales de "Freon 12", "Freon C 318", "Freon 114", "Freon 21" y "Freon 11", solos o apropiadamente mezclados entre si.

- La cantidad de agente dilatante que se usa es preferentemente de 5 a 10% en peso respecto al polímero vinílico.
- 15.

- Es esencial para los fines de este invento mantener el agente dilatante en forma líquida durante la mezcla y la homogeneización con el polímero fundido, y por lo tanto
20. la distribución de las temperaturas en la extrusora desde la introducción del polímero fundido hasta la conversión en gránulos de la composición dilatante debe ser mantenida dentro de los intervalos que se han indicado.

- El polímero fundido y el agente dilatante se ponen
25. pues en contacto dentro de la extrusora a temperatura de



- 190° a 230°C, mientras se mantiene la presión a un nivel tal que el agente dilatante esté en fase líquida. Se usa apropiadamente una extrusora de uno o dos tornillos, que permita la homogeneización completa del polímero y del agente espumante y que produzca el movimiento axial de la masa en el curso de un gradiente de temperatura. A medida que se homogeneiza la masa, se rebaja gradualmente la temperatura, de modo que la composición salga de la extrusora a temperatura de 100° a 130°C. El tiempo de permanencia de la masa
5. debe ser tal que proporcione una homogeneización completa.
- 10.

- El producto que sale de la extrusora puede formarse primeramente en hilos, por ejemplo exprimiéndolo a través de una placa agujereada, y luego se convierte en gránulos del tamaño deseado cortando los hilos; de preferencia se emplea
15. la técnica conocida como "corte en cabeza". Durante estas operaciones de granulación es esencial enfriar bruscamente el producto, por ejemplo mediante un chorro de agua fría, hasta una temperatura a la cual el agente dilatante esté líquido, o sea generalmente hasta la temperatura del ambiente o ligeramente superior a ésta, para evitar la dilatación
20. prematura.

- Pueden aportarse a la extrusora aditivos especiales junto con el polímero; aditivos de esta índole son, por ejemplo, el ácido cítrico, el ácido oxálico y el ácido tartárico o sus sales, particularmente las sales alcalinometá-
- 25.



licas. Estos aditivos se agregan preferentemente en cantidad de 0,2 a 1,0% en peso respecto al polímero vinílico.

Las composiciones granulares obtenidas por el procedimiento de este invento contienen agente dilatante aprisionado y son aptas para la dilatación, por ejemplo para

5. fabricar por los procedimientos convencionales artículos de una densidad de 20 a 200 kg/m³.

Los ejemplos que siguen contribuyen a ilustrar este invento. Todos los porcentajes se entienden en peso.

10. EJEMPLO 1 (Preparación)

- En un reactor que comprendía un caldero con camisa y que estaba provisto de agitador se cargó continuamente estireno monómero que contenía 0,1% de peróxido de dibutilo terciario, 0,05% de tercidodecilmercaptano y 1% de aceite de vaselina. Después de unas 8 horas de permanencia a temperatura de 110°C, se obtuvo un jarabe de monómero-polímero que contenía 38 a 40% de polímero.
- 15.

- Se trasladó luego la masa a otro recipiente provisto de agitadores de palas, en el cual se la agitó por unas 5 horas a temperatura de 120°C; se obtuvo un jarabe de monómero-polímero que contenía 60 a 65% de polímero. A continuación se pasó la mezcla a una extrusora a la que se aplicó una presión de unos 100 mm de Hg y se retiró a 20% de estireno monómero.
- 20.



El producto emanante de la extrusora contenía alrededor de 95% de polímero, que se traladó a un reactor tubular en el que se completó el polímero en un período de 5 horas a temperatura de 240°C.

5. Se obtuvo un polímero poliestirénico blanco y transparente, que contenía 0,4% en peso de sustancias volátiles y presentaba un índice de fusión de 6,2 (ASTM D - 1238).

EJEMPLO 1

- Se aportó continuamente al extremo de alimentación de una extrusora de dos tornillos del poliestireno producido en el Ejemplo de Preparación 1, y 0,5% en peso del poliestireno de ácido cítrico. Se mezclaron ambos entre sí y se calentó la mezcla a medida que pasaba por la extrusora mediante la acción de los tornillos; en la región central de la extrusora el polímero estaba a temperatura de 200°C y fundido. En esta zona se cargó continuamente en la extrusora, a presión de 100 kg/cm², 5% en peso del poliestireno de una mezcla de 80 partes de diclorodifluoruro de carbono ("Freon 12") y 20 partes de tricloromonofluoruro de carbono ("Freon 11"), como agente dilatante. Se pasó la mezcla de agente dilatante líquido y polímero por la extrusora, homogeneizándola mientras se rebajaba gradualmente su temperatura; salió por el extremo de cabeza de la extrusora a 110°C, en forma de una masa sólida.



- Luego se pasó la masa caliente por una placa agujereada que tenía agujeros de 2 mm de diámetro, y se procedió al "corte en cabeza" para formar gránulos de poliestireno dilatado de unos 2 mm de diámetro y una densidad aparente de 0,6 aproximadamente. Durante el corte se roció sobre el producto agua a temperatura de 20°C.
- 5.

El producto resultó útil para fabricar artículos dilatados con densidad de 20 a 200 kg/m².

EJEMPLO 2 (Preparación)

10. Se repitió el Ejemplo de preparación 1, pero sacando de la extrusora 10% del estireno monómero (a temperatura de 170 a 180°C), el producto saliente de la extrusora contenía alrededor de 90% de polímero y la polimerización se completó en el reactor tubular en el curso de 8 horas y
15. a temperatura de 220°C. El producto final contenía 0,7% de material volátil y tenía un índice de fusión de 8,1.

EJEMPLO 2

- Se repitió el Ejemplo 1, pero en lugar de la mezcla de "Freon" se utilizó como agente dilatante un éter
20. de petróleo con un intervalo de destilación de 30° a 50°C. La temperatura del polímero era de 205°C en la región central



donde se inyectó el agente dilatante y de 105°C en el extremo de cabeza de la extrusora.

El poliestireno granular obtenido tenía fundamentalmente las mismas propiedades que el producto del Ejemplo 1.

5. EJEMPLO 3

Se repitió el Ejemplo 1, pero se mezcló al polímero fundido (además del ácido cítrico) éster pentabromofenil-alílico en cantidad de 1% en peso respecto al polímero.

10. Se obtuvieron productos del tipo que se ha descrito en el Ejemplo 1, los cuales mostraban además grandes propiedades de autoextinción.

EJEMPLO 4

15. Se repitió el Ejemplo 1, pero utilizando como polímero un copolímero de poliestireno y 6% de caucho natural, obtenido polimerizando estireno en presencia de caucho; el copolímero contenía 0,5% en peso de material volátil y presentaba un índice de fusión de 4,5.

20. El producto granular dilatante obtenido resultó útil para fabricar artículos de propiedades mecánicas mejoradas.

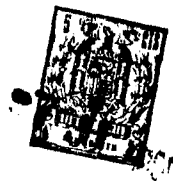


EJEMPLO 5

Se repitió el Ejemplo 1, pero utilizando como polí-
mero un copolímero de 15% de polibutadieno, 20% de acriloni-
trilo y 65% de estireno; el copolímero contenía 0,3% de
5. materia volátil y presentaba un índice de fusión de 1,2.

La temperatura del polímero fue de 230°C en el
extremo de alimentación, de 210°C en la zona de inyección
de la mezcla de "Freon" y de 130°C en el extremo de cabeza.

Se obtuvo un producto granular dilatado, con una
10. densidad aparente de 0,65 aproximadamente. El producto
resultó útil para preparar artículos dilatados, de una densi-
dad de 20 a 200 kg/m³, que tienen mucha resistencia a los
disolventes.



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente nº 18979-A/68 del 15.7.68, expedida el 1º de Marzo de 1969, bajo el núm.

5. 839.023.

1. Procedimiento para la preparación continua de productos poliméricos granulares, dilatables, de densidad semejante a la del polímero utilizado como material de partida, en el que se mezcla polímero fundido con un agente dilatante
10. en una extrusora bajo presión, caracterizado por: cargar en una extrusora un polímero o copolímero termoplástico del tipo vinílico, fundido, inyectar en una zona intermedia de la extrusora un agente dilatante, mantener la temperatura del polímero en la zona de inyección del agente
15. dilatante entre 190°C y 230°C y mantener la presión suficientemente alta para que el agente dilatante siga en fase líquida, homogeneizar el polímero o copolímero y el agente dilatante mientras se rebaja gradualmente la temperatura de la mezcla dentro de la extrusora, para que la mezcla se
20. descargue de la extrusora a temperatura de 100° a 130°C,



y granular el producto mientras se le enfría hasta una temperatura a la que el agente dilatante permanezca líquido.

2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el agente dilatante utilizado tiene un punto de ebullición de -40°C a $+60^{\circ}\text{C}$ a la presión atmosférica.
3. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado en que el agente dilatante es un hidrocarburo alifático, un éter de petróleo o un polihaloalcano.
4. Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el agente dilatante se mezcla en cantidad de 5 a 10% en peso respecto al peso del polímero.
5. Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por usarse un polímero de estireno o un copolímero de estireno y hasta 20% en peso de uno o varios elastómeros.
6. Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la granulación se efectúa exprimiendo por una placa agujereada el producto que se descarga de la extrusora y cortando a continuación en gránulos hilos resultantes.



7. Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por enfriarse el producto, durante la granulación, hasta la temperatura ambiente o temperatura ligeramente superior a ésta.

5. 8. Procedimiento para la preparación continua de productos poliméricos granulares, dilatables.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 17 JUL 1969

P.A.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ