

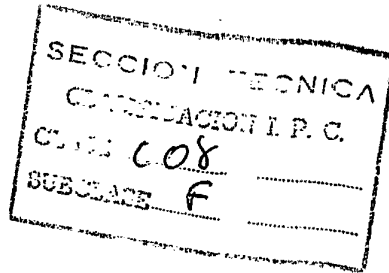


389889

P. 47.519.-

U.S. Ser  
No 96.567  
Case 67S528B

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SINCLAIR-KOPPERS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 436 Seventh Avenue, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PARTICULAS PARA EMBALAJE DE POLIMERO TERMOPLASTICO ESPUMADO"  
(Clase Internacional CO8f)



389889

La presente invención se refiere, en general, a la preparación de partículas de polímero termoplástico espuma que tienen una forma definida, adecuado como material para embalaje por relleno sin compactar.

5 Se conoce por la patente EE.UU. 3.188.264 la extrusión de gránulos termoplásticos expandibles, a una forma de varillas que tienen configuraciones de sección recta irregular, y el corte de diversas longitudes para formar partículas que tienen una forma capaz de entrecruzamiento y que son adecuadas como materiales para embalaje por relleno sin compactar. La patente EE.UU. 3.400.037 se refiere a la extrusión de varillas espumables cilíndricas que, cuando son cortadas en longitudes pequeñas y se las hace alabeo por calor, forman diversas formas que también son adecuadas como embalaje por relleno sin compactar.

10

15

Ambos de estos métodos implican el uso de un equipo de extrusión relativamente caro, para obtener las formas espumables.

20

Se ha hallado ahora que se pueden preparar partículas de polímero termoplástico espumado adecuadas para ser usadas como material para embalaje por relleno sin compactar, sin necesidad de equipo caro de extrusión durante el procedimiento de formación de espuma. Así, gránulos de polímero disponible en el comercio son suspendidos en un medio acuoso, impregnados con un agente orgánico de expansión y preferiblemente con un material ignífugo o retardador de fuego, a una temperatura superior a la del punto de ablandamiento del polímero, separados y expandidos por uso de calor, para formar una partícula espumada de forma definida, que tiene bordes ondulados, una densidad menor

25

30



MAY. 1971

389889

de  $16,2 \text{ kg/m}^3$ , un diámetro de aproximadamente 25,4 a 38 mm, y un índice de planeidad de al menos 3,0.

Breve descripción de los dibujos

5

La fig. 1 es un diagrama esquemático que ilustra una realización típica del procedimiento de la invención.

La fig. 2 es una vista lateral de los gránulos biconvexos con forma de disco, tras la impregnación, pero antes de la expansión.

10

La fig. 3 es una vista lateral de una variación de unas partículas de polímero espumado con forma definida, que pueden ser producidas por la presente invención.

La fig. 4 es una vista tomada según la línea IV-IV de la fig. 3.

15

La fig. 5 es una vista lateral de otra variación de unas partículas de polímero espumado, con forma definida, que pueden ser producidas por la presente invención.

La fig. 6 es una vista en sección de la partícula de la fig. 5, que muestra la estructura interior, más densa, presente en algunas partículas.

20

La fig. 7 es una vista lateral de una partícula plana, con forma de disco, que puede ser producida por la presente invención.

25

La fig. 8 es una vista en sección de la partícula plana de la fig. 7, mostrando una estructura interna de densidad uniforme.

Descripción detallada de la invención

30

Según la presente invención, se puede preparar una variedad de homopolímeros y copolímeros termoplásticos

29.4.71



1971

389889

5 expandibles que se derivan de monómeros vinilaromáticos, incluyendo estireno, viniltolueno, isopropilestireno, p-terc-butilestireno, alfa-metilestireno, metilestireno nuclear, cloroestireno, etc, así como copolímeros de ellos con monómeros tales como butadieno, metacrilatos de alcohol, acrilatos de alcohol y acrilonitrilo, donde el monómero vinilaromático está presente en al menos 50% en peso. Para mayor conveniencia, estos polímeros son denominados en lo sucesivo polímeros de estireno. Los polímeros de estireno, desde luego, pueden ser preparados por cualquiera de las técnicas usuales de polimerización.

10 Las formas físicas posibles de los polímeros de estireno útiles en la presente invención son gránulos o trozos de polímero de estireno en partículas, o incluso hojas desmenuzadas de tal polímero. Preferiblemente se usan polímeros de estireno en forma de gránulos. Se dispone normalmente de tales granos en el comercio, de cualquiera de los fabricantes conocidos. Tales gránulos tienen normalmente aproximadamente 3,2 mm de diámetro, y están cortados en longitudes que varían entre 3,2 y aproximadamente 6,4 mm, a partir de hebras extruidas enfriadas. Las hebras enfriadas se cortan normalmente estando bajo tensión, causando así tensiones longitudinales residuales en los gránulos. Tales gránulos disponibles en el comercio son, por ejemplo Dylene 2 o Dylene 8, disponibles de Sinclair-Koppers Company.

25 Los polímeros pueden estar también en forma de gránulos de polímero expandible de desecho, extruidos nuevamente, que contienen de 3 a 7% de un agente de expansión tal como n-pentano y, si se desea, un retardador de fuego.



389889

El material de desecho es extruído de nuevo a aproximada-  
mente 165°C, menor que las temperaturas de extrusión nor-  
males de 190-205°C, con el fin de conservar algo del  
agente de expansión en los gránulos. Se puede usar la me-  
5 nor temperatura de extrusión por la acción lubricante del  
agente de expansión en el polímero. Las hebras extruidas  
son enfriadas, puestas bajo tensión, y luego cortadas en  
longitudes de aproximadamente 6,4 mm, para formar gránulos  
que contienen tensiones longitudinales debidas a los pro-  
10 cedimientos de extrusión y corte.

Los gránulos son suspendidos en un medio acuoso me-  
diante sistemas de agente de suspensión adecuados, para  
evitar que los gránulos se aglomeren a las temperaturas  
elevadas empleadas durante la etapa de impregnación. Son  
15 sistemas adecuados, por ejemplo, los agentes de suspensión  
inorgánicos descritos en la patente EE.UU. 2.983.692, de  
D'Alelio, tales como fosfato tricálcico en combinación  
con un agente tensioactivo aniónico, y los agentes de sus-  
pensión orgánicos descritos en la patente EE.UU. 2.950.251,  
20 de Buchholtz y otros.

La suspensión de gránulos en agua es calentada lue-  
go a una temperatura igual o superior al punto de ablan-  
damiento del polímero termoplástico, para ablandar el  
gránulo durante la penetración en el gránulo del agente  
25 de soplado, y del agente retardador de fuego, si se usa.  
La suspensión es mantenida a una temperatura igual o su-  
perior al punto de ablandamiento del polímero hasta que  
se completa la impregnación por el agente de expansión.

La impregnación se efectúa usualmente a temperaturas  
30 comprendidas entre aproximadamente 80 y 150°C, preferi-



MAY. 1971

389889

blemente de 90 a 120°C. El aumento de la temperatura hace que la impregnación transcurra a mayor velocidad. El tiempo de impregnación puede variar entre 3 y 10 horas. Los tiempos más largos sirven para dejar que el agente de expansión penetre más a fondo en los gránulos. La impregnación a la temperatura superior al punto de ablandamiento del polímero permite la completa penetración del agente de expansión en el gránulo y la relajación de tensiones internas en el gránulo, con la consiguiente distorsión del gránulo a gránulo biconvexo, con forma de disco, que tiene un diámetro de 6,4 a 9,6 mm, y un espesor de 1,6 a 3,2 mm.

Así, los gránulos impregnados tienen un índice de planeidad, medido como proporción entre el diámetro de la porción de disco y el espesor del gránulo, de 2,0 a 6,0.

Los agentes de expansión son compuestos que eran líquidos normalmente, pero que producirá gases por calentamiento. Entre los agentes de expansión preferidos se incluyen los hidrocarburos alifáticos que contienen de 1 a 7 átomos de carbono en la molécula, por ejemplo éter de petróleo o metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, isopentano, y sus derivados halogenados que hierven a una temperatura inferior al punto de ablandamiento del polímero. Los agentes se usan normalmente en cantidades de 5 a 9% en peso de las partículas de polímero.

Generalmente es preferible que las partículas expandibles para embalaje por relleno sin compactar sean auto-extinguibles, para proporcionar un embalaje menos peligroso. Para conseguir esta característica se puede añadir uno



4 MAY. 1971

389889

o más aditivos retardadores de fuego a la suspensión de gránulos de polímero, y estas adiciones quedarán como impregnación junto con el agente de expansión.

5 El agente retardador de fuego puede ser cualquiera de los agentes conocidos, tal como los fosfatos halogenados de la patente EE.UU. 3.001.954, las mezclas de compuestos halogenados orgánicos con peróxidos, de las Patentes EE.UU. 3.058.926, 3.058.927, 3.058.928 y 3.058.929, o el tetrabromobicyclononano de la patente EE.UU. 3.511.796.

10 El agente se usa normalmente en cantidades de 1 a 20% en peso. Las cantidades menores de agente de autoextinción pueden ser usadas si se usa simultáneamente un peróxido como agente sinérgico.

15 Los gránulos impregnados son separados de la fase acuosa, tras enfriar hasta al menos 40°C, lavados con ácido clorhídrico, aclarados con agua, y secados. En la fig. 2 del dibujo se muestra uno de tales gránulos.

20 La expansión de los gránulos biconvexos, con forma de disco, hasta la forma final de embalaje sin compactar, se efectúa calentando los gránulos en equipo diseñado para la expansión previa de polímeros espumables. Tal equipo puede ser, por ejemplo, expansores previos tales como los descritos en la patente EE.UU. 3.023.175, de Rodman, o en la patente EE.UU. 3.494.988, de Adams y otros.

25 El calentamiento en el expansor previo se efectúa normalmente mediante vapor de agua, aunque también son eficaces otros medios, tales como calor radiante o quemadores por debajo del expansor. La expansión se efectúa usualmente a temperaturas de aproximadamente 80 a 120°C. La  
30 temperatura deseada es normalmente superior al punto de



1971

389889

ebullición del agente de expansión, e igual o ligeramente superior al punto de ablandamiento del polímero. Si la temperatura es demasiado baja, la expansión es incompleta. Una temperatura demasiado alta hace que las partículas expandidas se deshinchén y arruguen.

5

Las partículas de polímero expandible resultantes tienen una forma definida y variable, según se ilustra en las figs. 3 a 8 de los dibujos. Así, las partículas tienen una periferia lo irregular. Las partículas pueden tener un surtido de formas que varían entre discos relativamente planos, con forma de moneda (véanse figs. 7 y 8) y discos ligeramente ondulados, con forma de copos de cereal (véanse figs. 5 y 6) hasta discos muy arrugados, con forma de patata frita (véanse figs. 3 y 4). Las partículas individuales se alabean a una forma más o menos ondulada según los grados de penetración del agente de expansión, la distorsión en el gránulo impregnado, y la historia térmica de la partícula durante el procedimiento de expansión. Los tiempos de retención mayores en presencia de la fuente de calor tienden a producir encogimientos de la partícula mayores que los producidos por un tiempo más corto a la misma temperatura. La presencia de las formas y tamaños surtidos en cualquier grupo de partículas tiende a aumentar las posibilidades de entrecruzamiento de partículas, y por tanto mejoran la utilidad del grupo como material para embalaje por relleno sin compactar.

10

15

20

25

30

La estructura interior de los gránulos puede consistir en porciones ll más densas rodeadas por material l3 menos denso, como se muestra en la fig. 6, o puede ser de densidad uniforme en todo el gránulo, como se muestra en



971

389889

las figs. 4 y 8.

Las características de aptitud para fluir y de autoextinción de las partículas expandidas fueron medidas por métodos de ensayo esquematizados en la descripción de compra de la Administración de Servicios Generales "FSN-8135-935-0983 - Material para almohadillado".

El ensayo de aptitud para fluir consiste en llenar un embudo normalizado con una cantidad medida del material a ensayar, y registrar el tiempo requerido para que el material fluya del embudo. El embudo ha de tener una capacidad de 84 litros, con un tubo de extensión de 152 mm de diámetro interior y una pendiente de 45° en la pared del embudo. El material que sale del embudo en 30 segundos o menos se considera como libremente fluído y aceptable en el ensayo.

El ensayo de las características de autoextinción de las partículas expandidas consiste en llenar de partículas una cesta de alambre de tamaño normalizado, poner sobre el material de la cesta una tableta de combustión (tabletas reactivas Methenamine número 1588, de Eli Lilly and Company), y registrar el tiempo que pasa cuando se extingue la llama o cuando la tableta se ha abierto paso por combustión hasta el fondo de la cesta y está ardiendo por sí misma sin evidencia de llama en el material de almohadillado ni en su residuo fundido. La cesta tendrá 102 mm por 102 mm en cuadrado por 152 mm de profundidad, y está hecha de tela metálica de 6,4 mm. En este ensayo se consideran autoextinguibles los materiales que tienen un lapso de tiempo de 41 segundos o menos.

La invención se ilustra más mediante el diagrama de



1971

389889

flujo de la fig. 1 del dibujo, y por los siguientes ejemplos, en los que las partes son partes en peso, a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

5           En un recipiente provisto de agitador se añadieron  
100 partes de agua, 1,0 parte de fosfato tricálcico como  
agente de dispersión, 0,04 partes de dodecilbencenosulfo-  
nato sódico como agente tensoactivo aniónico, 2,2 partes  
de trifosfato de 2,3-dibromopropilo como agente de auto-  
10       extinción, 0,35 partes de peróxido de dicumilo como siner-  
gístico del agente de autoextinción, y 100 partes de gránulos  
de poliestireno (gránulos de Dylene 8G cristal, de Sinclair  
-Koppers Company, cortados de hebras extruidas enfriadas).  
La mezcla fué calentada con agitación hasta una tempera-  
15       tura de 90°C, durante un periodo de 1,5 horas. La suspen-  
sión fué mantenida a 90°C durante 4 horas, para permitir el  
ablandamiento total de los gránulos. Se añadieron a la mez-  
cla 9 partes de n-pentano durante un periodo de 1 hora. La  
totalidad fué mantenida a 90°C durante 1 hora adicional,  
20       y luego se elevó la temperatura a 110°C durante 5 horas,  
para permitir que los gránulos quedasen impregnados de  
pentano. Luego se enfrió el reactor hasta 40°C y se volcó  
para separar los gránulos impregnados, que luego fueron  
acidificados con solución diluída de ácido clorhídrico,  
25       lavados hasta estar exentos de ácido, y secados. Los grá-  
nulos fueron gránulos biconvexos en forma de disco, que  
tenían un diámetro de aproximadamente 8,0 mm, un índice  
de planeidad de aproximadamente 4,0, una densidad aparen-  
te de 630 kg/m<sup>3</sup>, y contenía 7,07% de n-pentano.



1971

389889

Ejemplo 2

5 Los gránulos obtenidos en el ejemplo 1 fueron  
expandidos en un expansor de tambor rotatorio, y fueron  
calentados con vapor de agua de  $1 \text{ kg/cm}^2$  manom., a una  
temperatura de  $95^\circ\text{C}$ , con caudales de alimentación de 20,5  
10 kg/hora en un caso y 47,5 kg/hora en otro caso. Las par-  
tículas expandidas tenían densidades de 12,5 a  $15,4 \text{ kg/m}^3$ ,  
según el tiempo total de retención en el expansor. Las  
partículas eran obleas circulares, de tamaño al azar, que  
15 fluían libremente y eran autoextinguibles, según se mide  
por los ensayos antes esquematizados. El tamaño global  
de las partículas expandidas fué aproximadamente 38,1  
mm de diámetro, con un índice de planeidad de aproxima-  
damente 6,0. Estas partículas son especialmente útiles  
20 como material para embalaje por relleno sin compactar, ya  
que su forma permite en general un empaquetado íntimo de  
las partículas.

Ejemplo 3

20 En un recipiente provisto de agitador se añadieron  
100 partes de agua, 2,0 partes de fosfato tricálcico,  
0,05 partes de dodecilbenceno-sulfonato sódico y 100 par-  
tes de gránulos de poliestireno cortados en frío, y vuel-  
tos a extruir, que contienen aproximadamente 5% de penta-  
no. El reactor fué calentado a  $90^\circ\text{C}$  con agitación, y se  
25 añadieron 3,0 partes adicionales de n-pentano. La mezcla  
fué mantenida a  $90^\circ\text{C}$  durante 4 horas, y luego se elevó  
la temperatura a  $120^\circ\text{C}$  y se mantuvo a la mayor temperatura  
durante 5 horas. Los gránulos impregnados fueron separados,  
30 acidificados con ácido clorhídrico, lavados con agua, y  
secados a  $35-38^\circ\text{C}$ . El producto fué unos gránulos bicon-



1971

389889

vexos, con forma de disco, que tenían un diámetro de aproximadamente 9,6 mm, un índice de planeidad de aproximadamente 6,0, una densidad aparente de aproximadamente  $650 \text{ kg/m}^3$ , y un contenido de pentano de 6,5%.

5 La expansión de los gránulos por el método del ejemplo 2 dió partículas expandidas que tenían diámetros variables entre 25,4 y 38,1 mm, e índices de planeidad de 3,0 a 6,0. El producto fué una mezcla de partículas que tenían grados variables de alabeo, que iban desde discos  
10 relativamente planos hasta formas de patata frita considerablemente arrugada. Las partículas expandibles tenían una densidad aparente menor de  $12,2 \text{ kg/m}^3$ , y fluían libremente cuando fueron ensayadas por el ensayo FSN de la Administración de Servicios Generales antes descrito.  
15 Las partículas expandibles producidas por este ejemplo se podrían haber hecho autoextinguibles por adición de los retardadores de fuego apropiados, según se describe en el ejemplo 1.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 9 de Diciembre de 1970, bajo el Núm. 96.567, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25 - REIVINDICACIONES -

30 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes

29.4.71

MG



Y. 1971

389889

tes:

5           1º.- Un procedimiento para la preparación de partículas para embalaje de polímero termoplástico espumado, que tienen forma de disco plana, con una periferia irregular, que comprende: (a) suspender gránulos del polímero termoplástico que tienen tensiones longitudinales internas en un medio acuoso; (b) añadir un agente de expansión normalmente líquido para impregnar dichos gránulos; (c) calentar a una temperatura ligeramente superior a la del punto de  
10           ablandamiento del polímero para formar gránulos de forma biconvexa impregnados; (d) separar dichos gránulos impregnados de la fase acuosa y (e) expandir dichos gránulos impregnados a una temperatura de entre 80 y 120°C para obtener las deseadas partículas para embalaje espumadas.

15           2º.- El procedimiento de la reivindicación 1 donde dicho polímero termoplástico es poliestireno.

          3º.- El procedimiento de la reivindicación 1 donde dicho agente de expansión normalmente líquido es n-pentano.

20           4º.- El procedimiento de la reivindicación 1 donde un retardador de llama orgánico se añade antes del calentamiento, haciendo de esta forma autoextinguible los gránulos impregnados.

25           5º.- El procedimiento de la reivindicación 4 donde dicho retardador de llama orgánico es fosfato de tris-2,3-dibromopropilo con una cantidad sinérgica de peróxido de dicumilo.

30           6º.- Un procedimiento para la preparación de gránulos de polímero termoplástico espumable que tienen forma semejante a un disco biconvexo que comprende: (a) suspen-

*ME*



MAY 1971

389889

der los gránulos de polímero termoplástico que tienen tensiones internas longitudinales en un medio acuoso que consiste esencialmente en un agente inorgánico de suspensión en combinación en agua con un agente tensioactivo aniónico;

5 (b) añadir un agente de expansión normalmente líquido para impregnar dichos gránulos; (c) calentar a una temperatura ligeramente superior al punto de ablandamiento del polímero para formar gránulos impregnados; y (d) separar dichos gránulos impregnados de la fase acuosa, para obtener gránulos impregnados que al expansionarse por el calor producen partículas espumadas para embalaje.

10 7º.- El procedimiento de la reivindicación 6 en donde se añade un retardador de llama orgánico antes del calentamiento haciendo de esta forma autoextinguibles los gránulos impregnados.

15 8º.- Un procedimiento para la preparación de partículas para embalaje de polímero termoplástico espumado.

. Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

4 MAY. 1971

P.A.

25

ME

Alberio de...  
For Epoch



389889

EXPLICACION DE LAS LEYENDES DE LA FIGURA 1  
DE LOS DIBUJOS

---

- I.- Suspensión
- II.- Impregnación
- III.- Discos biconvexos
  - a.- Gránulos de polímero
  - b.- Agente tensoactivo
  - c.- Agua
  - d.- Agente de expansión
  - e.- Separación, acidificación, lavado y secado
  - f.- Producto final

257019

4 MAY 1971

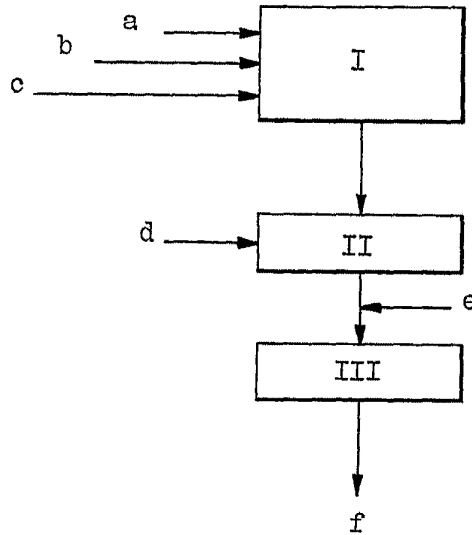


FIG. 1



FIG. 2

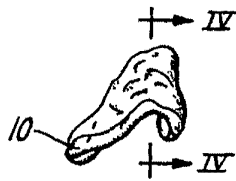


FIG. 3



FIG. 4



FIG. 5




FIG. 6



FIG. 7



FIG. 8

Alberto   
Por Poder