



CASE 13/72

418877

Int. Cl.<sup>2</sup>. B29B

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE GRANULADO SINTERIZADO" a favor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A., residente en Via Grazioli 33 MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de granulado sinterizado, a partir de copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno en forma de polvo, que se caracteriza por presentar una densidad volumétrica utilizable y porque pueden incorporarsele fácilmente y sin formación de polvo aditivos pulverizados, particularmente pigmentos.

Los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, a los que en lo sucesivo se les denominará con la abreviación de copolímeros de ABS, se preparan mezclando copolímeros gomosos de butadieno-acrilonitrilo

5.

10.

418877



5. con copolímeros de estireno-acrilonitrilo y mediante polimerización de estireno y acrilonitrilo monoméricos en presencia de un latex de polibutadieno. Este último procedimiento, que es un procedimiento de copolimerización de injerto, puede llevarse a cabo en emulsión, en masa, en suspensión o en solución. Los copolímeros de ABS obtenidos se elaboran, por ejemplo, para obtener productos semiacabados y productos acabados tales como láminas, tubos y varillas mediante inyección moldeo o
10. extrusión o se elaboran ulteriormente mediante el calandrado de láminas y la formación en caliente de láminas. En este procedimiento los copolímeros de ABS se utilizan, por lo general, en forma de granulado pigmentado, que puede contener también otros aditivos, tales como plastificantes, rellenos y estabilizadores.
- 15.

20. Con la copolimerización de injerto de estireno y acrilonitrilo monoméricos en presencia de un latex de polibutadieno mediante el método de emulsión, el procedimiento utilizado más ampliamente, se obtiene un latex del que se obtiene el polímero por coagulación o evaporación del latex. En la coagulación se adicionan al latex soluciones de electrolitos a temperaturas, por lo general superiores a 80°C. Esto hace que se interrumpa la emulsión. Las partículas de polímero resultantes
25. se pegan entre sí y forman grumos que, por lo general, tienen un tamaño de partícula de, por lo menos, 0,84  $\mu$ m. Ejemplos de electrolitos que pueden utilizarse son las sales, como el cloruro cálcico, sódico y aluminico y el sulfato de aluminio potásico, los ácidos como el ácido

418877



- sulfúrico, el ácido acético y mezclas de estas sales con los ácidos citados o con glicocola (glicina), óxido de polietileno o óxido de polipropileno, que se conocen también como polietilenglicoles y polipropilenglicoles respectivamente. Luego los grumos coagulados se liberan de agua y de coagulante, por ejemplo, mediante filtración, centrifugación o tamizado y se secan luego en secadores convencionales. Se obtienen polvos que tienen una fracción de alrededor del 60 al 70% con un tamaño de partícula inferior a 0,7 mm.
- 5.
- 10.

Los copolímeros de ABS en polvo se obtienen también mediante secado por pulverización del latex en cámaras de aire caliente. Con este procedimiento se obtiene un polvo cuyo tamaño de partícula es constantemente menor de 0,7 mm.

15.

Otro procedimiento consiste en el secado directo del latex en rodillos calientes o dispositivos similares. En este caso se separa el agua por evaporación de la emulsión sobre los rodillos calientes. El polímero se desprende de los rodillos. Se obtiene el polímero en forma de escamas de baja consistencia y con densidad volumétrica muy baja. Al desmenuzar estas escamas se obtiene un polvo dotado de un tamaño de partícula que, por lo general, está comprendido entre los valores obtenidos con los dos procedimientos antes descritos. Surgen dificultades para convertir este polvo en un granulado pigmentado apto para la producción de artículos acabados.

20.

25.

Por consiguiente, en un procedimiento conocido, se mezcla en seco el copolímero de ABS en forma de polvo

418877



con pigmentos y otros aditivos y se extruye la mezcla homogeneizada. Se obtienen varillas (spaghetti), que se cortan en pequeños cilindros.

5. El copolímero de ABS pigmentado y homogeneizado pueden también elaborarse en mezclas de rodillos. Este procedimiento tiene la ventaja de que el polímero de ABS puede mezclarse, de forma efectiva, con el pigmento y con otros aditivos. Sin embargo, el procedimiento tiene ciertas desventajas:

10. - el granulado pigmentado presenta una densidad volumétrica baja, por lo general comprendida entre 0,25 y 0,35 g/cm<sup>3</sup>,
15. - la mezcla del copolímero de ABS y el pigmento en forma de polvo es de difícil alimentación. Debido al fenómeno conocido como "pulsing" resulta prácticamente imposible la alimentación uniforme en la máquina de elaboración. Esto da por resultado el deterioro de la calidad mecánica y de la profundidad de la coloración de los artículos acabados,
20. - se produce polvo durante la introducción y mezcla del copolímero de ABS y el pigmento, de lo que resulta la contaminación de otras máquinas.

25. Para evitar estas desventajas se utilizan actualmente copolímeros de ABS sin pigmento en forma de gránulos cilíndricos o cúbicos. Para este fin se granula primero el copolímero de ABS en polvo mediante extrusión o ca-landrado en la ausencia de pigmento o aditivos. El "neutro" resultante, o sea el granulado libre de pigmento se mezcla luego con el pigmento y con cualquier otro adi-

418877



5. tivo y se elabora para formar granulado pigmentado. En este procedimiento se evitan las desventajas antes citadas ya que la densidad volumétrica del granulado es relativamente elevada; por lo general es del orden de  $0,6 \text{ g/cm}^3$ ; la máquina de elaboración puede alimentarse de forma uniforme aún con gran rapidez, sin el empleo de dispositivos como tornillos o similares, que son absolutamente necesarios cuando han de elaborarse polvos. No se produce polvo.

10. Sin embargo, este procedimiento todavía tiene ciertas desventajas del tipo siguiente:

- el costo de la conversión de los polvos de copolímero de ABS en granulado neutro es muy elevado,
- la mezcla o dispersión del pigmento en el granulado neutro es muy difícil.

15. De esto se deriva una disminución de la calidad mecánica, por ejemplo la resistencia al impacto, cuando se utilizan pigmentos inorgánicos como el dióxido de titanio o el negro de humo.

20. La finalidad de este invento consiste en proporcionar un procedimiento sencillo económico para la producción de un granulado a base de copolímero de ABS en los que pueden mezclarse o dispersarse con facilidad pigmentos. Este objetivo se logra con el invento.

25. Por consiguiente, el objeto del invento radica en un procedimiento para la producción de granulado sinterizado a partir de copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno en forma de polvo, que se caracteriza porque el polvo de copolímero se extruye a través de toberas de una matriz, en un dispositivo apropiado,

418877



5. bajo una elevada presión y a una temperatura inferior al punto de fusión del copolímero que se trata. De este modo se da al polvo la forma de varillas o macarrones sinterizados que luego se cortan para formar pequeños cilindros (granulado). También puede obtenerse el granulado sinterizado en forma de cubos mediante el empleo de un granulador apropiado de dados o tiras (formador de dados).

10. Puede apreciarse que cuando el polvo de polímero se calienta a temperaturas considerablemente inferiores al punto de fusión del polímero el polvo no funde de forma completa. La fusión tiene lugar, a lo sumo, en una reducida extensión sobre la superficie de las partículas, que de este modo se sinterizan entre sí.

15. El procedimiento del invento para la producción de granulado sinterizado se efectúa, de preferencia, con copolímero de ABS en polvo obtenido por copolimerización de injerto de estireno y acrilonitrilo monómeros sobre un latex de polibutadieno mediante el procedimiento de polimerización por emulsión, seguido de coagulación, separación del coágulo y secado del polímero de injerto. Es bien sabido que del 60 al 70%, aproximadamente, del copolímero de ABS en polvo está constituido por partículas que tienen un tamaño de partícula inferior a 0,7 mm.

25. El procedimiento del invento puede llevarse a cabo, asimismo, con el polvo de copolímero de ABS obtenido mediante secado por pulverización de un latex de copolímero de injerto o mediante el secado del latex sobre ro-

418877



rodillos calientes.

5. En el procedimiento del invento el copolímero de injerto en polvo se expone, de preferencia, a una presión de 300 a 500 atmósferas, aproximadamente, y a una temperatura comprendida entre unos 120 y unos 150°C y se extruye a través de toberas de una matriz con un diámetro de 1,5 a 4 mm. aproximadamente. Luego el producto extruido se corta para formar el granulado.

10. En el procedimiento del invento se alimenta el copolímero de ABS en una estrusora para granulado que tiene cuchillas en su matriz las cuales cortan los macarrones para formar el granulado. En estos dispositivos, la matriz o la cuchilla son estáticas, o sea la matriz está estacionaria cuando gira la cuchilla o viceversa. El polvo polimérico se comprime y calienta bajo la acción de la fricción de los componentes estáticos y giratorios. Las máquinas apropiadas para esta finalidad son, por ejemplo, el molino de pellas "Kubex", modelo DMFJ y DMFC o la "Hydrex", modelo DMFZ fabricada por Bühler, Uzwil, Suiza. Estos molinos de pellas se utilizan, normalmente, para la producción de, por ejemplo, piensos animales o fertilizantes granulados. En estos molinos de pellas el polvo se comprime y calienta bajo condiciones controladas para obtener la elevada presión requerida entre la matriz giratoria y los rodillos de presión. Estos molinos de pellas se equipan también con rascadores que cortan el material que emerge en cubos o cilindros de cierta longitud.

25. La velocidad de giro de la matriz se ajusta de

418877



5. modo que se obtiene la fricción necesaria para que el polvo se caliente a una temperatura superficial de unos 120 a unos 150°C, aproximadamente. Para obtener la presión necesaria de unas 300 a 500 atmósferas se utiliza una matriz que tiene aberturas de un diámetro apropiado. La presión que puede obtenerse disminuye al aumentar el diámetro de las aberturas.

10. En el procedimiento del invento se obtienen resultados óptimos si se ajusta la presión a unas 400 atmósferas y la temperatura a unos 135°C y si se extruye el polvo a través de una matriz cuyas toberas tienen un diámetro de unos 2,5 mm.

15. El procedimiento del invento proporciona un granulado sinterizado de copolímeros de acrilonitrilo - butadieno-estireno con densidades volumétricas relativamente elevadas, por lo general del orden de 0,45 g/cm<sup>3</sup>. El granulado sinterizado producido de conformidad con el invento tiene todas las ventajas del granulado neutro producido con el procedimiento conocido en extrusoras o en el granulador de tiras o formador de dados, pero posee las ventajas sobre los granulados conocidos de que puede dispersarse y mezclarse con pigmentos más fácilmente. La dispersabilidad del pigmento con el granulado sinterizado producido de conformidad con el invento a partir de copolímeros de ABS es muy similar a la de dispersión o mezcla del pigmento con copolímero de ABS en polvo. Además, el procedimiento del invento, para la producción de un granulado sinterizado, es ventajoso económicamente en relación con los procedimientos

20.

25.

418877



conocidos para la producción de granulados mediante extrusoras o en un granulador de tiras o formador de dados.

5. El procedimiento del invento para la producción de un granulado sinterizado se ha expuesto en conexión con el copolímero de ABS en polvo. Sin embargo, el procedimiento también puede efectuarse con otros polímeros, tales como cloruro de polivinilo, copolímeros de estireno y/o alfa-metilestireno y acrilonitrilo y/o ésteres de alquilo de ácido acrílico o ácido metacrílico o mezclas de estos polímeros con copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

10.

Los ejemplos ilustran el invento.

EJEMPLO 1

En este ejemplo se utilizó polvo de copolímero de ABS que tiene la composición siguiente:

15.

butadieno	15% en peso
estireno	65% en peso
acrilonitrilo	20% en peso

El copolímero de ABS se preparó mediante copolimerización de injerto de estireno monomérico y acrilonitrilo en un latex de polibutadieno con el procedimiento de emulsión. El tamaño de las partículas del producto se determinó según un análisis de tamiz con tamices dotados de ancho de malla de 0,15 a 2 mm:

20.

25. Tamaño de partícula superior a 2 mm = 2 a 3% en peso,  
superior a 1,4 mm = 5 a 6% en peso,  
superior a 1,2 mm = 2 a 3% en peso,  
superior a 1,0 mm = 2 a 3% en peso,

418877



5.

superior a 0,7 mm = 12 a 15% en peso,  
superior a 0,6 mm = 3 a 6% en peso,  
superior a 0,3 mm = 20 a 30% en peso,  
superior a 0,25 mm = 10 a 15% en peso,  
superior a 0,15 mm = 15 a 20% en peso,  
inferior a 0,15 mm = 10 a 20% en peso.

10.

Este polvo se elabora en un molino de pallas, por ejemplo del tipo "Kubex" modelo DMFC fabricado por Bühler. Este molino de pallas se equipa con una matriz provista de aberturas de 2,5 mm de diámetro. La longitud de las aberturas es de 5 mm y el ancho de la matriz de 62,5 mm. La presión es de 400 atmósferas y la temperatura de 135°C. El material que sale por la matriz se corta en cilindros de unos 5 mm de largo. Se obtiene un granulado cilíndrico sinterizado que funde parcialmente en su superficie y que tiene una densidad volumétrica de 0,4 a 0,45 g/cm<sup>3</sup>.

15.

20.

25.

Este granulado sinterizado puede elaborarse fácilmente y no ofrece dificultades en su alimentación en la extrusora. Las propiedades mecánicas del polímero no se ven perjudicadas por el procedimiento. Esto viene evidenciado por los valores de la elasticidad al impacto Izod en kg.cm/cm (ASTM D 256) y la temperatura de distorsión por calor (ASTM D 648), en comparación con muestras obtenidas a partir del copolímero de ABS en polvo y del granulado sinterizado producido con éste.

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

#### EJEMPLO 2

Se utiliza un copolímero de ABS obtenido por

418877



copolimerización de injerto de acrilonitrilo y estireno monoméricos sobre un latex de polibutadieno con el procedimiento de emulsión.

El copolímero tiene la composición siguiente:

5.	butadieno	35% en peso
	estireno	50% en peso
	acrilonitrilo	15% en peso

10. La distribución del tamaño de partícula del polvo de copolímero de ABS obtenido es similar a la del polvo de copolímero de ABS utilizado en el ejemplo 1.

15. El polvo se convierte en granulado sinterizado de conformidad con el ejemplo 1. Los valores/la elasticidad al impacto Izod y la temperatura de distorsión por calor de las muestras obtenidas del polvo y del granulado sinterizado se exponen en la Tabla 1. El granulado sinterizado obtenido puede dispersarse fácilmente con pigmento.

20. El valor de la elasticidad al impacto de las muestras obtenidas a partir del polvo polimérico y el granulado sinterizado, pigmentado con 1,0% en peso de amarillo de cadmio y con 9,0% en peso de dióxido de titanio, se exponen en la Tabla 2. Se ofrecen los valores correspondientes de muestras obtenidas con granulado neutro obtenido según los procedimientos conocidos y pigmentado con 1,0% en peso de amarillo de cadmio y con 9,0% en peso de dióxido de titanio.

EJEMPLO 3

Se utiliza un polvo de copolímero de ABS obtenido por copolimerización de injerto de acrilonitrilo y estireno monoméricos sobre un latex de polibutadieno con

418877



al procedimiento de emulsión.

El polímero tiene la composición siguiente:

- butadieno 30% en peso
- estireno 50% en peso
- acrilonitrilo 20% en peso

5.

La distribución del tamaño de partícula del polvo polimérico es similar a la del polvo polimérico utilizado en el ejemplo 1. El polvo se convierte en granulado sinterizado de conformidad con el ejemplo 1.

10.

Los valores para la elasticidad al impacto Izod y la temperatura de distorsión por calor de las muestras obtenidas a partir del polvo y del granulado sinterizado se exponen en la Tabla 1. Los valores para la elasticidad al impacto de las muestras obtenidas a partir del

15.

granulado sinterizado y del polvo polimérico, pigmentado con 1,5% en peso de amarillo de cadmio, 2,0% en peso de dióxido de titanio y 9,0% en peso de dióxido de titanio se exponen en la Tabla 2. Se ofrecen también los valores correspondientes de muestras obtenidas con el granulado

20.

neutro obtenido según el procedimiento conocido y pigmentado con las mismas cantidades de pigmento.

EJEMPLO 4

Se utiliza un copolímero de ABS en polvo producido por copolimerización de injerto de acrilonitrilo y estireno monomérico sobre un latex de polibutadieno con el procedimiento de emulsión.

25.

El polímero tiene la composición siguiente:

- butadieno 25% en peso
- estireno 58% en peso

418877



acrilonitrilo 17% en peso

La distribución del tamaño de partícula de este polvo polimérico es similar a la del polvo polimérico del ejemplo 1. El polvo se convierte en granulado sinterizado de conformidad con el ejemplo 1. Los valores para la elasticidad al impacto y la temperatura de distorsión por calor de las muestras obtenidas tanto del polvo como del granulado sinterizado se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1

Ej.	Elasticidad al impacto kg. cm/cm		Temperatura de distorsión por calor (°C)	
	Polvo	Granulado sinterizado	Polvo	Granulado sinterizado
1	9,9	9,6	90	89
2	25,7	26,8	85	85
3	29	29	83	84
4	14,8	13,5	86	86,5

Tabla 2


Ej.	Pigmento	Cantidad de pig- mento	Elasticidad al impacto kg. cm/cm		
			Polvo	Granulado sinteriza- do	Granulado neutro
2	Amarillo de cadmio	1	24,9	24,0	23,1
2	Dióxido de titanio	9	21,7	17,5	15,2
3	Amarillo de cadmio	1,5	28,5	28	27,7
3	Dióxido de titanio	2	27,5	25,3	24,1
3	Dióxido de titanio	9	24,9	20	18,2



418877

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 29428 A/72 del 20 de Septiembre de 1972.

5. 1. Procedimiento para la producción de granulado sinterizado a partir de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno en polvo, caracterizado porque el polvo de copolímero se expone a elevada presión, se calienta a una temperatura inferior al punto de fusión y se extruye a través de toberas, cortándose el producto extruido para formar el granulado.
10. 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero en polvo se expone a una presión comprendida entre unas 300 y unas 500 atmósferas y una temperatura comprendida entre unos 120 y unos 150°C y se extruye a través de toberas con un diámetro de 1,5 a 4 mm, aproximadamente, cortándose el producto extruido para formar el granulado.
15. 3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero en polvo se expone a una presión de unas 400 atmósferas y una temperatura de unos 135°C y se extruye a través de toberas que tienen un diámetro de unos 2,5 mm, cortándose el producto extruido para formar el granulado.
20. 4. Procedimiento para la producción de granulado
25. 



**418877**

sinterizado.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid , a 19 de Septiembre de 1973

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

C