



19	ES	18	NUMERO	10	A1
20	4290	21	4785	22	ENE 1976

PATENTE DE INVENCION

23	PRIORIDADES:	24	FECHA	25	PAIS
26	NUMERO	27	31 de enero de 1.975	28	Inglaterra
29	4290/75				

30	FECHA DE PUBLICIDAD	31	CLASIFICACION INTERNACIONAL	32	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08 J		

33	TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA INCORPORAR ADITIVOS PARTICULADOS EN POLIMEROS TERMOPLASTICOS	

34	SOLICITANTE (S)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED	

35	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.	

36	INVENTOR (ES)
Hubert Laves	

37	TITULAR (ES)

38	REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO	

3 FEB. 1977
CONCEDIDA

Esta invención se relaciona con un procedimiento para mezclar aditivos particulados con polímeros termoplásticos, tal como polietileno de baja densidad, que se obtienen mediante procedimientos que producen polímeros en estado fundido.

Los polímeros que se producen en estado fundido se convierten convencionalmente en gránulos sólidos al objeto de facilitar su manejo, debiendo someterse los gránulos a una fusión ulterior en el caso de que se desee mezclar aditivos sólidos en el polímero y obtener una composición altamente uniforme. Desafortunadamente, los aditivos sólidos tienden a aglomerarse en grumos cuando se mezclan con polímeros fundidos y, a menos que se disgreguen los grumos durante la operación de mezclado, dichos grumos estarán presentes en la composición final. Por ejemplo, se obtienen composiciones que comprenden grumos de aditivos sólidos en el caso de que el mezclado se efectue utilizando un extruder de husillo convencional. Esto sucede debido a que un extruder de husillo convencional funde el polímero por medio de una fuente de calor externa, tal como una camisa de vapor de agua o un elemento de calentamiento eléctrico, y, en consecuencia, la carga de polímero y aditivo se convierte rápidamente en una masa demasiado fluida para que el extruder sea capaz de someter la carga a un esfuerzo cortante suficientemente grande para disgregar los grumos de aditivo.

Las composiciones de mezclas madre, altamente uniformes, comprenden, por ejemplo, negro de humo y polietileno de baja densidad, que son suficientemente uniformes para utilizarse en la fabricación de películas o aislamientos eléctricos, de alta calidad, se pueden producir utilizando un mezclador interno a condición de que se tomen diversas me-

5 didas. Un mezclador interno consiste en un mezclador que funde
el polímero pero utilizando el calor generado internamente
del polímero como resultado del trabajo mecánico llevado a
cabo por el mezclador sobre el polímero. El mezclador Banbury,
descrito en las páginas 411 a 413 del libro "Polythene"
(2ª Edición) editado por A Renfrew y P Morgan y publicado
por Iliffe, constituye un ejemplo típico de un mezclador in-
terno. Sin embargo, incluso un mezclador interno no produci-
rá una composición altamente uniforme a menos que se tomen me-
10 didas ciertamente incómodas para incrementar la capacidad tér-
mica de la carga en el mezclador. Esto es necesario debido a
que la acción cortante del mezclador solo es suficiente para
disgregar aglomerados de aditivo cuando la temperatura de la
carga se encuentra en o ligeramente por encima del punto de
15 fusión del polímero. Evidentemente, al aumentar la capacidad
térmica de la carga, incrementa el tiempo necesario para que
se caliente la carga a través de esta gama de temperatura,
sometiéndose, la carga, en consecuencia, a la acción cortante
del mezclador durante un periodo superior de tiempo. En la
20 práctica, la capacidad térmica se eleva introduciendo agua en
la carga, normalmente utilizando aditivos humectantes. Desa-
fortunadamente, el empleo de cargas que contienen agua, aumen-
ta el tiempo de residencia de la carga en el mezclador, de
modo que, a escala comercial, se producen atascos en las ope-
25 raciones de mezclado interno. En adición, la presencia de agua
en la carga conduce a la generación de vapor de agua que se
escapa del mezclador bajo presión, constituyendo un peligro
potencial, una fuente de corrosión y también un medio por el
cual el aditivo puede desprenderse del mezclador contaminando
30 la atmósfera. Por consiguiente, un objeto de esta invención

consiste en acelerar las operaciones de mezclado interno y evitar la necesidad de utilizar agua en las operaciones de mezclado interno, conduciendo así a procedimientos más seguros y limpios.

5 Otra desventaja de los procedimientos de mezclado interno consiste en que, incluso cuando se utilizan aditivos húmedos, el mezclador interno solo se puede utilizar con cargas que contienen polímeros que funden para dar fusio-
10 nes altamente viscosas. Por ejemplo, los mezcladores internos solamente se utilizan a escala comercial para mezclar cargas que comprenden polietileno de baja densidad con un índice de flujo en fundido inferior a 15-20 g/10 minutos aproximadamente (medido según la norma británica 2782: Parte 1/105C/1970 utilizando una carga de 2,16 kg). Otro objeto de esta invención
15 consiste en incrementar la gama de polímeros que puede ser sometida con utilidad a los procedimientos de mezclado interno.

La presente invención proporciona un método más rápido para el mezclado de aditivos particulados con polímeros termoplásticos que han sido preparados mediante un
20 procedimiento que da lugar a un polímero en estado fundido, comprendiendo dicho método las etapas siguientes:

- 25 a) someter el polímero, en forma de un polvo, del cual el 95 % en peso es capaz de pasar a través de un tamiz de 2.000 μ m, y el aditivo particulado, a la acción de mezclado de un mezclador de paletas rotativas, en el cual las paletas giran a una velocidad suficiente para fluidificar la mezcla;

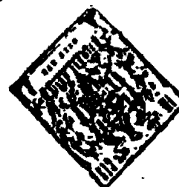
30 y a continuación

b) someter la mezcla producida en el mezclador de paletas rotativas a otra acción mezcladora de un mezclador interno.

5 El empleo de este método para mezclar negro de humo en polietileno de baja densidad, se puede traducir en una reducción del tiempo, del orden de 10 veces, necesario para que el mezclador interno produzca composiciones de mezclas madre adecuadas para utilizarse en la fabricación de películas y aislamientos eléctricos de alta calidad.

10 Un mezclador de paletas rotativas consiste en un mezclador tal como el mezclador Henschel 500 FM o el mezclador R 600 Diosna, comprendiendo ambos dos o más paletas horizontales montadas giratoriamente dentro de un recipiente y medios para hacer girar las paletas a una velocidad suficiente para fluidificar el material particulado cargado al
15 recipiente. Con preferencia, la suma de las velocidades lineales de las extremidades de las paletas, no deberá ser inferior a 1.000 cm/segundo, lo cual supone que las dos paletas del mezclador Henschel deben girar para proporcionar una velocidad de rotación de como mínimo 500 cm/segundo para cada pala-
20 ta, debiendo girar las cuatro paletas del mezclador Diosna para proporcionar una velocidad de rotación de 250 cm/segundo para cada paleta. Los mejores resultados se obtienen normalmente cuando la suma de las velocidades de rotación reside en
25 la gama de 4.000 a 40.000 cm/segundo.

30 Las paletas del mezclador de paletas rotativas ejercen un efecto fluidificante sobre una carga de material particulado en el recipiente y generan corrientes dentro de la carga causantes de que las partículas de la carga circulen en direcciones que tienen una componente vertical. Durante el



mezclado, las partículas adyacentes se frotan entre sí y, al menos en el caso de polietileno particulado de baja densidad, existe cierta tendencia para que las partículas sólidas de aditivo se adhieran a la superficie de las partículas de polietileno. Parece ser que cuando la mezcla se transfiere al mezclador interno para su mezclado adicional, esta adherencia de las partículas sólidas a las partículas poliméricas resulta suficiente para evitar la formación de grandes cantidades de nuevos aglomerados durante el periodo existente antes de que el mezclador interno comience a fundir el polietileno.

El polímero cargado al mezclador de paletas rotativas deberá haber sido molturado a un polvo, del cual el 95 % y con preferencia el 99 % en peso sea capaz de pasar a través de un tamiz de 2.000 μm , es decir un tamiz compuesto de aberturas cuadradas de 2.000 μm . Con preferencia, el 99% en peso del polvo deberá pasar a través de un tamiz de 1.200 μm y preferiblemente no más del 35 % en peso del polvo deberá pasar a través de un tamiz de 300 μ .

El procedimiento de esta invención es especialmente adecuado para utilizarse con polietileno de baja densidad y copolímeros de etileno fabricados mediante el procedimiento de polimerización por radicales libres. El polietileno de baja densidad tiene una densidad inferior a 0,94 g/cm^3 . Copolímeros de etileno adecuados son los copolímeros de etileno con comonomeros tales como ácidos acrílicos o metacrílico o sus ésteres de metilo, etilo o butilo o acetato de vinilo. Los copolímeros toleran normalmente niveles de aditivos mucho más elevados que los homopolímeros y, en consecuencia, resultan particularmente adecuados para mezclas madre o para composiciones aislantes del sonido.

Otros polímeros que se preparan mediante procedimientos productores de polímero fundido, incluyen las diversas poliamidas y tereftalato de polietileno.

5 Hasta el presente, los mezcladores internos han sido incapaces de producir buenas dispersiones de aditivos sólidos en polietilenos que tienen índices de flujo en fundido superiores a 15-20 g/10 minutos aproximadamente. Esto ha supuesto que debían ser utilizadas mezclas madre de bajo índice de flujo en fundido, incluso con polímero virgen
10 de elevado índice de flujo en fundido, a pesar de las dificultades existentes en el mezclado de polímeros de índices de flujo en fundido ampliamente distintos. El procedimiento de esta invención permite la obtención de composiciones de mezclas madre altamente uniformes a partir de polietilenos de
15 baja densidad o a partir de copolímeros de etileno que tienen índices de flujo en fundido del orden de 20 a 250 g/10 minutos. En consecuencia, esta invención proporciona también una composición que comprende un polietileno de baja densidad o un copolímero de etileno con un ácido o éster insaturado que
20 tiene un índice de flujo en fundido del orden de 20 a 250 y de 10 a 80 % en peso (basado en el peso de la composición) de un aditivo sólido, siendo la composición de una uniformidad suficientemente elevada para utilizarse en la fabricación de películas o aislamientos eléctricos de elevada calidad.
25 En particular, la composición es capaz de mezclarse en fundido con polímero virgen al objeto de producir una composición polimérica que comprende 3 % en peso de aditivo que satisface las normas de dispersión establecidas en la norma británica 3412 de 1.966. Aunque la norma británica se refiere de forma
30 explícita al negro de humo, la técnica descrita es aplicable

a todos los aditivos capaces de hacerse visibles bajo aumento.

El procedimiento de ésta invención se puede utilizar con una amplia gama de aditivos sólidos, incluyendo negro de humo y los pigmentos "Nigrosine" y azul de isoftalocianina que son difíciles de dispersar. Otros aditivos incluyen talco, sílice, dióxido de titanio y caucho butílico. Los aditivos tales como antioxidantes, agentes antiestáticos y agentes reticulantes, pueden incrementar el tiempo de residencia en la carga en el mezclador interno, pero todavía los tiempos de residencia son más corto que los que se pueden conseguir utilizando el procedimiento antiguo.

La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos, de los cuales los ejemplos A y B se ofrecen con fines comparativos.

Los diámetros en media aritmética de los negros de humo, indicados en los ejemplos, se obtienen por las mediciones tomadas a partir de micrografías electrónicas de los negros. Las áreas superficiales de los negros de humo se determinan por absorción de nitrógeno utilizando el método de Brunauer-Emett-Teller. Las densidades de los polietilenos indicadas, se miden según la norma británica 3412 de 1,966.

EJEMPLOS A y B

Se agitan entre sí, en una cubeta en U, 44 kg de agua y 55 kg de partículas de negro de humo que tienen un área superficial y un diámetro en media aritmética tal y como se especifican en la tabla siguiente, utilizando una paleta rotativa, hasta que las partículas de negro de humo se han mojado totalmente.

En un mezclador Banbury, se carga el negro

de humo húmedo y 110 kg de polietileno que tiene una densidad y un índice de flujo en fundido como se especifican en la tabla. El polietileno se encuentra en forma de gránulos cúbicos que tienen un volumen de 30 mm³. El mezclador se hace funcionar durante 25 minutos y produce una composición de mezcla madre que comprende aproximadamente 30 % en peso de negro de humo y 70 % en peso de polietileno. Durante la operación del proceso de mezclado, puede apreciarse el desprendimiento, del mezclador, de vapor de agua y negro de humo.

La composición de mezcla madre obtenida es capaz de diluirse a una composición de 3 % en peso de negro de humo, mezclándola con una cantidad adicional de los mismos gránulos de polietileno, utilizando un extruder de husillo convencional del tipo utilizado en el revestimiento de alambres. La composición diluida tiene una dispersión altamente uniforme de negro de humo que satisface lo establecido en la Norma Británica 3412.

EJEMPLO 1 a 4

En un mezclador de paletas rotativas Henschel, se cargan 55 kg de partículas de negro de humo que tiene áreas superficiales y diámetros en media aritmética como los especificados en la tabla, junto con 110 kg de polietilenos que tienen densidades e índices de flujo en fundido como los especificados en la tabla. El polietileno se encuentra en forma de un polvo del cual el 99 % en peso pasa a través de un tamiz de 850 μ m, reteniéndose el 48 % del mismo en un tamiz de 300 μ m.

Se hacen girar durante un minuto ambas paletas del mezclador Henschel con el fin de proporcionar, en la extremidad de cada paleta, una velocidad lineal de 6.979

cm/seg. y, a continuación, se hacen girar las paletas a una velocidad más rápida para proporcionar, en la extremidad de cada paleta, una velocidad lineal de 13.912 cm/seg. Las paletas se hacen girar a esta velocidad más rápida hasta que la temperatura de la carga alcanza 60°C, lo cual se presenta en el espacio de 5 a 10 minutos, si bien el tiempo real necesario varía de forma no predecible dentro de ésta gama.

La mezcla del mezclador de paletas rotativas se carga al mismo mezclador Banbury utilizado en los ejemplos A y B y se determina el tiempo necesario para que el mezclador Banbury produzca una composición de mezcla madre que sea al menos tan uniforme como las obtenidas en los ejemplos A y B. Estos tiempos se resumen en la tabla.

La ausencia de aditivos húmedos en la carga no solo evita la generación de vapor de agua si no que conduce solamente a una reducción del volumen de la carga lo cual de hecho, supone que podría haber sido alimentada una cantidad extra de carga al mezclador Banbury si ello fuera necesario y esto incrementaría naturalmente la capacidad del mezclador conduciendo a otra reducción del efecto de atasco de los procedimientos de mezclado interno.

EJEMPLOS 5 a 8

Se repite el procedimiento de los ejemplos 1 a 4, excepto que la proporción de negro de humo cargado al mezclador de paletas rotativas, se ajusta a un valor tal que produzca composiciones de mezclas madre finales conteniendo 10 %, 25 % ó 40 % en peso de negro de humo, tal y como se muestra en la Tabla.

EJEMPLO 9

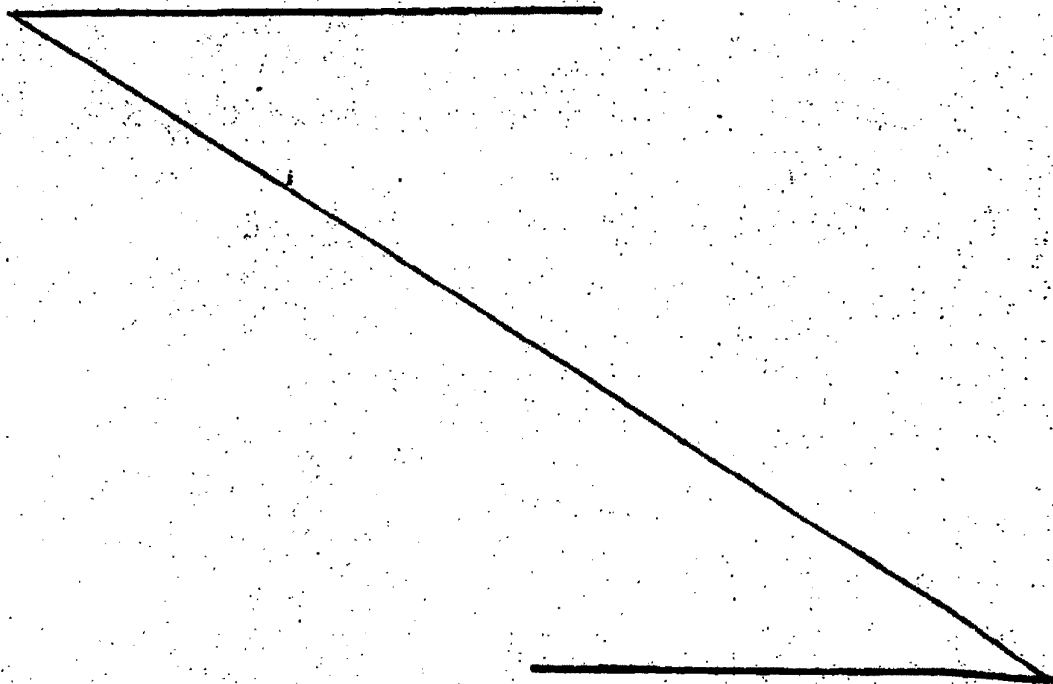
Se repite el procedimiento de los ejemplos

1 a 4 utilizando un polietileno que contiene 3 % en peso del antioxidante 2,2'-metilen-bis/6(alfa-metilciclohexil)4-metilfenol/ como se indica en la Tabla 1, la presencia del antioxidante necesita un periodo de mezclado interno ligeramente más largo en comparación con el ejemplo 1.

EJEMPLO 10

Se repite el ejemplo 1 utilizando un copolímero de etileno y 18 % en peso de acetato de vinilo, en lugar del polietileno usado en el ejemplo 1. El copolímero tiene un índice de flujo en fundido de 10.

La composición de mezcla madre obtenida podría ser diluida con polietileno virgen como en el ejemplo A ó con copolímero de etileno virgen/acetato de vinilo de índice de flujo en fundido de 10. En ambos casos, resulta posible obtener composiciones que comprenden 3 % en peso de negro de humo que son, al menos, tan uniformes como las obtenidas en los ejemplos A y B.



TABLA

Ejemplo	Negro de humo usado		Polietileno usado		Tiempo transcurrido en el mezclador Banbury	% en peso de negro de humo en la composición
	Area superficial m ² /g	Diámetro medio milimicras	Densidad g/cm ³	Índice de flujo en fundido g/10 mins		
A	30	60	0,927	2,0	25	30
B	115	22	0,920	2,0	20	30
1	30	60	0,927	2,0	3	30
2	30	60	0,917	7,0	2,5	30
3	115	22	0,920	20	1,75	30
4	30	60	0,912	200	2	30
5	30	60	0,917	7,0	1,75	10
6	30	60	0,917	7,0	2	25
7	30	60	0,917	7,0	3,5	40
8	30	60	0,927	2,0	5,0	40
9	30	60	0,927	2,0	3,5	30

* contiene antioxidante

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

10 1.- Procedimiento para incorporar aditivos particulados en polímeros termoplásticos, cuyos polímeros han

sido obtenidos mediante un procedimiento que produce un polímero en estado fundido, caracterizado porque comprende las etapas:

5 a) someter el polímero, en forma de un polvo del cual el 95 % en peso es capaz de pasar a través de un tamiz de 2.000 μ , y el aditivo particulado, a la acción de mezclado de un mezclador de paletas rotativas en el cual se hacen girar las paletas a una velocidad suficiente para fluidificar la mezcla.; y

10 b) someter la mezcla producida en el mezclador de paletas rotativas a la acción mezclante adicional de un mezclador interno.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es polietileno de baja densidad.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque las paletas del mezclador de paletas rotativas se hacen girar de modo tal que la suma de las velocidades lineales de las extremidades de las paletas no sea inferior a 1.000 cm/seg.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la suma de las velocidades lineales de las extremidades es del orden de 4.000 a 40.000 cm/seg.

25 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el 99 % en peso del polvo polimérico es capaz de pasar a través de un tamiz de 1.200 μ m.

30 6.- Procedimiento para incorporar aditivos particulados en polímeros termoplásticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

