

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

| | | |
|---------|-----------------------|---------|
| (19) ES | (11) NUMERO | (10) A1 |
| (21) | 455413 | |
| (23) | FECHA DE PRESENTACION | |
| | 28 Enero 1.977 | |

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|-------------------|------------|-----------|
| (30) PRIORIDADES: | (32) FECHA | (33) PAIS |
| (31) NUMERO | | |

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|--|
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|--------------------------|----------------------------------|--|

| |
|--|
| (64) TITULO DE LA INVENCION |
| "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCESOS DE INCORPORACION CON DISPERSION DE ADITIVOS EN MASAS VELLOAS DE POLIMEROS SOLIDOS" |

| |
|----------------------------|
| (71) SOLICITANTE (S) |
| PHILLIPS PETROLEUM COMPANY |

| |
|--------------------------------|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A. |

| |
|--------------------|
| (72) INVENTOR (ES) |
| Olaf Eugene Larsen |

| |
|-------------------|
| (73) TITULAR (ES) |
| |

| |
|--|
| (74) REPRESENTANTE |
| MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial. |

La presente invención se refiere a ciertos perfeccionamientos introducidos en la dispersión de aditivos en una masa vellosa de polímero sólida. En un aspecto esta invención se refiere a un método para dispersar aditivos en partículas en seco y aditivos líquidos en una masa algodónosa o vellosa de polímero.

Los polímeros olefínicos tienen propiedades que los hacen muy deseables para su empleo en artículos de extrusión. Un polímero olefínico especialmente adecuado se produce por polimerización de una olefina, o por copolimerización de una mezcla que comprende dos olefinas, con un catalizador adecuado, en un diluyente hidrocarburo a una temperatura tal que todo el polímero sea sustancialmente insoluble en el diluyente hidrocarburo. Una poliolefina de este tipo que a veces se denomina como "polímero en forma de partículas" o más sencillamente "vellón polimérico" tiene una resistencia muy elevada a las fracturas por tensiones, mayor duración de resistencia a la tensión y elevada resistencia a la tensión cíclica, apreciándose todos estos efectos de forma especial a temperaturas elevadas.

Los métodos convencionales de incorporación de aditivos tales como pigmentos, antioxidantes, auxiliares del tratamiento y similares, a estos polímeros resinosos sólidos requiere por lo menos una etapa de mezcla a una temperatura elevada. En un método de incorporación de aditivos con un polímero resinoso, se mezclan los aditivos en polvo con el polímero y la mezcla resultante se somete a una operación mecánica, tal como a un mezclador Banbury o a un molino de rodillos. Para obtener una dispersión satisfactoria del pigmento en el producto sólido en la extrusión o moldeo, se

- [acostumbra a emplear una etapa adicional de mezcla madre en]
la cual los gránulos del polímero y una gran cantidad del
pigmento se mezclan íntimamente en un molino de rodillos o
en un mezclador Banbury o aparato similar y el concentrado
5 de polímero y pigmento resultante se emplea para colorear
el polímero virgen en la operación de moldeo o extrusión.
Cuando se requieren aditivos líquidos, este procedimiento de
concentrado suele dar malos resultados.

Se han hecho intentos para mejorar la dispersión
10 del pigmento utilizando la citada etapa de mezcla madre,
mezclando el concentrado pigmentado con el polímero virgen y
triturando la mezcla resultante hasta obtener un polvo.

Cada uno de los métodos anteriores imparte una
historia térmica al polímero. Sin embargo, es deseable que
15 el polímero tenga muy poca o ninguna historia térmica previa
a la extrusión o moldeo. Se ha propuesto que la masa vello-
sa de polímero sea utilizada directamente como alimenta-
ción del equipo de extrusión o moldeo; sin embargo ha sido
difícil alcanzar una dispersión adecuada de aditivos en el
20 polímero por éste método particularmente de aditivos líqui-
dos, en pequeñas cantidades.

En la práctica, se ha adoptado una solución com-
prometida. Se emplea una porción del vellón de polímero
como mezcla madre con los diversos aditivos. La mezcla madre
25 se granula y después se tirtura en partículas finas. Las par-
ticulas finas de la mezcla madre se mezclan entonces en seco
con el vellón de polímero y otros aditivos, líquidos, en
un mezclador de tambor o cónico. Aunque este método repre-
senta una mejora de la técnica, es difícil conseguir una
30 [dispersión adecuada de los aditivos líquidos. Otra desven-

- [taja de éste método es que al preparar gránulos de mezcla madre con 25 por ciento de negro de carbón para añadir al polímero virgen en una relación de 1:9 se emplea un 7-1/2 por ciento en peso aproximadamente de un polímero con una fluidez al fundido más elevada para permitir una mayor dispersión con el fin de conseguir una carga de negro de carbón de 2-1/2 por ciento en peso en la composición final.

5 Otra solución comprometida que se emplea corrientemente es obtener una mezcla madre con una porción del vellón de polímero con cantidades menores de aditivos secos y aditivos líquidos en un mezclador intensivo tipo Henschel. Por ello, esta mezcla compuesta se dosifica a la corriente principal de vellón de polímero, el aditivo colorante, tal como negro de carbón, y la mezcla final se introduce en un mezclador continuo, tal como un Farrel CFM, y de aquí a un extrusor de granulado. Este método es incómodo, inflexible y caro. Otra desventaja del sistema antes mencionado es que aproximadamente un 25 por ciento de aditivos líquidos se pierden en la atmósfera por este procedimiento, de manera que se necesita añadir el equivalente de aproximadamente 1,10 por ciento de líquido al concentrado para alcanzar 0,8 por ciento en el producto final.

10 15 20 25 Un objeto de esta invención es proporcionar un método mejorado para la mezcla en seco de una masa vellosa de polímero, al menos un aditivo polímero seco y un aditivo líquido.

De acuerdo con la presente invención se proporciona un método mejorado para incorporar aditivos con un polímero sólido que comprende la composición de un vellón de polímero y al menos un aditivo seco, la introducción de la

30 [

mezcla resultante en un molino del tipo de disco mientras se introduce simultáneamente un agente lubricante líquido al molino, mezcla del vellón de polímero, aditivo y agente lubricante en el molino y retirada del mismo de la mezcla resultante.

Los polímeros con los que se incorporan los aditivos son aquellos polímeros termoplásticos normalmente sólidos que pueden recuperarse a partir de la solución en forma vellosa ó algodonosa. Tales polímeros incluyen los polímeros resinosos de monocolefinas que tienen de 2 a 8 átomos de carbono por molécula. Entre los ejemplos de 1-olefinas adecuadas están el etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-etil-1-hexeno y 6-metil-1-hepteno.

Los polímeros de etileno sólidos pueden obtenerse por copolimerización de etileno con 30 por ciento o menos, preferiblemente menos, que un 15 por ciento en peso de sistema monómero, de los comonómeros propileno, 1-buteno y/o 2-buteno.

Los polímeros sólidos pueden prepararse a partir de mono-1-olefinas que tengan de 2 a 8 átomos de carbono por molécula poniendo en contacto el monómero o la mezcla de monómeros en las condiciones de polimerización con un catalizador de polimerización que comprende una suspensión de un catalizador que contiene óxido de cromo en un diluyente a base de hidrocarburo líquido a una temperatura tal que sustancialmente todo el polímero producido sea insoluble en el diluyente y esté en forma de partículas sólidas.

También se pueden emplear otros métodos de polimerización de 1-olefinas para dar materiales resinosos sólidos.

Por ejemplo, se pueden utilizar polímeros olefínicos sólidos preparados por procesos a baja presión que emplean sistemas catalíticos que contienen un haluro metálico del Grupo IV y un organometal o un haluro organometálico.

5 También se pueden utilizar métodos convencionales de polimerización de 1-olefinas por procedimientos a alta presión, tal como el proceso de alta presión para polimerización de etileno, en cuyo caso el polietileno se disuelve en un disolvente y se precipita con objeto de situarlo en la
10 forma deseada. Cuando una solución del polímero no es producto de un proceso de polimerización, tal solución puede obtenerse por subsiguiente precipitación del polímero.

Los aditivos que se incorporan al vellón de polímero olefínico de acuerdo con la invención incluyen cualquier tipo de aditivo sólido seco en polvo tal como pigmentos,
15 antioxidantes, estabilizadores, modificadores y similares.

El agente lubricante puede ser glicerina, etilenglicol, una mezcla de una cera de elevado peso molecular en glicerina, una mezcla de glicerina y la amida, y la amida de
20 un ácido graso superior y similares.

Para mejor comprensión del proceso que se ha descrito, se acompaña un esquema ilustrativo de la esencialidad de una instalación de tratamiento el cual comprende, en combinación, una cubeta de almacenamiento de polímero (2), dispositivos dosificadores de polímero (4), cubeta de almacenamiento de colorante (6), dispositivos dosificadores de colorante (8),
25 cubeta de almacenamiento de aditivos (10), dispositivos dosificadores de aditivos (12), un primer dispositivo transportador (14), molino de disco (16) que lleva un dispositivo de
30 entrada (18), un dispositivo de distribución de líquidos (20).

455413

- [dispositivos de salida (22), dispositivo de almacenamiento
del agente lubricante (24) con dispositivo de calentamiento
(26), dispositivo (28) de bombeo dosificador de agente lu-
bricante, conducción revestida de transferencia (30), un se-
5 gundo dispositivo transportador (32) y, opcionalmente un pu-
limentador (34).]

La masa vellosa de polímero en la cubeta (2) de
almacenado de polímero se hace pasar por el dispositivo dosi-
ficador de polímero (4) al dispositivo transportador (14).
10 De manera similar, el colorante en la cubeta de almacenamien-
to de colorante (6) y los aditivos en la cubeta (10) de alma-
cenamiento de aditivos se hacen pasar a través de sus corres-
pondientes dispositivos dosificadores (8 y 12) hacia el dis-
positivo transportador (14). El dispositivo transportador des-
15 carga la mezcla de la masa vellosa de polímero, colorante y
aditivos en el dispositivo de entrada (18) del molino de dis-
cos (16).

El molino (16) es un molino de discos convencional
tal como el descrito en la Patente Estadounidense 3.584.799,
20 que ha sido modificado por la adición de un dispositivo dis-
tribuidor de líquido (20), hacia la entrada (18) del molino
(16).

El agente lubricante del dispositivo de almacena-
miento de lubricante (24) calentado por el dispositivo de ca-
25 lentamiento (26), se bombea por medio de la bomba dosificado-
ra (28) a través del conductor revestido de transferencia
(30) hacia el dispositivo distribuidor de líquido (20) a la
entrada (18) del molino (16). El agente lubricante calentado
se inyecta en la mezcla de masa vellosa del polímero, colo-
30 rante y aditivos introduciéndose en la entrada (18) del mo-

- [lino (16). La mezcla resultante se somete a un mezclado inten
sivo según va pasando a través de los discos del molino.]

Las partículas sólidas se descargan del molino (16) a través de la salida (22) al segundo dispositivo trans
5 portador (32) que conduce el material al depósito o a un con-
ducto de extrusión o moldeo, no representado.

El colorante se utiliza bien como un concentrado de color, es decir, como mezcla madre, o como pigmento en
forma pulverulenta. Los concentrados de color son mezclas gra-
10 nuladas de pigmento en la resina que contiene una elevada
carga del pigmento. Los colorantes se diluyen en la masa ve-
llosa del polímero en relaciones que varían del 100:1 hasta el
3:1.

En una primera realización de la presente inven-
15 ción, el colorante se emplea en la forma de gránulos de mez-
cla madre. Estos gránulos se trituran finamente en el molino
de disco (16) hasta aproximadamente el mismo tamaño de partí-
culas que la masa vellosa de polímero, obteniéndose una
mezcla muy uniforme.

20 En una segunda realización de la presente inven-
ción, se emplea pigmento en lugar de los gránulos de mezcla
madre. Esta realización requiere la etapa adicional de mezcla
del material descargado del molino de disco (16) en un puli-
mentador (34), tal como el descrito en la Patente Estadouni-
25 dense 3.472.491. El material sólido se descarga del pulimen-
tador al segundo dispositivo transportador (32).

Los colorantes que se emplean en la presente in-
vención pueden ser cualesquiera de los pigmentos inorgánicos
y/u orgánicos, bien conocidos, corrientemente mezclados con
30 [polímeros olefínicos. Ejemplos de colorantes inorgánicos]

- [adecuados son el dióxido de titanio, sulfuro de zinc, óxido de zinc, sulfoseleniuro de cadmio, óxido de hierro, cromo-estaño, sulfuro de cadmio, aluminato de cobalto y similares.

Entre los ejemplos de colorantes orgánicos adecuados se incluyen negro de carbón, quinacridona, violeta de dioxazina, isoindolinona, Pigmento rojo 139, Pigmento amarillo 93, y azul de ftalocianina.

El molino de tipo de discos se hace trabajar a la temperatura ambiente. Como se señala en la Patente estadounidense 3.584.799, un molino de este tipo tiene orificios de entrada de aire de refrigeración que permite una corriente de aire en el alojamiento del molino. Este aire fluye sobre el disco rotatorio para refrigeración del mismo y después se combina con el aire arrastrado inicialmente con el material y puede servir como aire de convección auxiliar para el material. El molino también puede ser refrigerado por agua si se desea.

El agente lubricante se suministra al molino de tipo de disco en estado caliente. La temperatura a la que el agente lubricante se ha de calentar depende, entre otras cosas, del agente lubricante particular y del dispositivo de distribución de líquido (22), que se emplee. La temperatura se debe determinar en las condiciones de funcionamiento. Por ejemplo, cuando se emplea una mezcla de aproximadamente 7 partes de glicerina y aproximadamente 1 parte de una cera de elevado peso molecular, tal como Carbowax, producto comercial conocido como agente lubricante, la mezcla se calienta hasta aproximadamente 60°C (aproximadamente 140°F).

30 [Cuando se utiliza el pigmento en forma pulverizada, mejor que concentrado de color granulado para colorear la]

455413

- [masa vellosa del polímero virgen, se emplea el pulimentador
(34) a una temperatura en que el estado de la mezcla seca de
la masa vellosa del polímero, pigmento y otros aditivos
sea tal que el pigmento y los aditivos se adhieran a las
5 partículas de la masa vellosa. Se hace funcionar la puli-
mentadora para que se produzca una elevación de temperatura
entre la entrada y la salida de la pulimentadora. Esto puede
conseguirse modificando el tiempo de permanencia del mate-
rial variando la velocidad de marcha de la pulimentadora,
10 dejando que el calor del funcionamiento mecánico producido
por el trabajo del material para producir el deseado aumento
de temperatura; o el pulimentador puede calentarse por medios
externos de calentamiento. Sea cual fuere el método que se
utilice, es importante que la temperatura máxima del vellón
15 - de polímero en el pulimentador no exceda de la temperatura
de fusión del polímero.

Ya que la mayoría de los polímeros resinosos no
tienen puntos de fusión fijos, sino que por el contrario pue-
den oscilar en un intervalo de quizá 3-8°C (5-15°F), no es
20 posible establecer la temperatura máxima de pulimentado para
todos los polímeros que puedan utilizarse en la presente in-
vención. La determinación de esta temperatura deberá hacerse
para cada polímero empleado.

El pulimentador se hace trabajar en un intervalo
35 de temperatura relativamente corto, esto es, de aproximadamente
6°C (10°F) por debajo de la temperatura de fusión del polí-
mero hasta la temperatura de fusión del polímero. Tal como
aquí se emplea el término "temperatura de fusión" significa
la temperatura a la cual el polímero comienza a fundir. A
30 [unos pocos grados por encima de la temperatura de fusión, la

455413

- [masa vellosa de polímero se hace lo suficientemente pegajosa de manera que las partículas tienden a aglomerarse. A temperaturas inferiores a 5-6°C (10°F) por debajo de la temperatura de fusión del polímero, al menos una porción del colorante libre tiende a permanecer desligado de la masa vellosa del polímero. Por ejemplo, en el caso de un polietileno que tenga una temperatura de fusión de 132°C (270°F), el pulimentador se hará funcionar de manera que la temperatura del material dentro del pulimentador se encuentre comprendida dentro del intervalo de 127-132°C (260-270°F).

Ya que la subida de temperatura no es instantánea, es suficiente medir la temperatura del material a la salida del pulimentador y ajustar las condiciones de funcionamiento consecuentemente para conseguir mantener la temperatura dentro del intervalo anteriormente especificado.

Las ventajas de la presente invención son que en la primera realización al emplear gránulos de mezcla madre, la mezcla se lleva a cabo en el molino y se elimina la utilización de un mezclador cónico. En la segunda realización, empleando pigmento libre la mezcla se lleva a cabo sustancialmente sin que se aplique ninguna historia térmica al material y también sin añadir ningún coste de una etapa de mezclado de la mezcla madre. El empleo de la invención permite añadir los aditivos líquidos sin ninguna pérdida sustancial en comparación con el sistema de mezclador Banbury descrito anteriormente. Por ejemplo la adición de un 0,8 por ciento en peso de aditivos produce un 0,8 por ciento en peso en la mezcla. El método de la invención permite mezclar en forma continua mejor que por un método discontinuo como se precisa con un mezclador cónico.

REIVINDICACIONES:

1). Perfeccionamientos en los procesos de incorporación con dispersión de aditivos en masas vellosas de polímeros sólidos, especialmente a una 1-olefina alifática que tiene de 2 a 8 átomos de carbono por molécula, c a r a c t e r i z a d o s porque el polímero se presenta a modo de masa vellosa de polímero y se mezcla con por lo menos un aditivo sólido y la mezcla resultante se pasa por un molino del tipo de discos simultáneamente con por lo menos un aditivo líquido.

2). Perfeccionamientos en los procesos de incorporación con dispersión de aditivos en masas vellosas de polímeros sólidos, según la reivindicación 1), caracterizados porque comprende adicionalmente introducir la mezcla obtenida de dicho molino en una pulidora, pulimentar dicha mezcla en dicha pulidora y retirar de la misma la mezcla pulida resultante.

3). Perfeccionamientos en los procesos de incorporación con dispersión de aditivos en masas vellosas de polímeros sólidos, según la reivindicaciones 1) ó 2) caracterizados porque el aditivo líquido es un agente lubricante.

4). Perfeccionamientos en los procesos de incorporación con dispersión de aditivos en masas vellosas de polímeros sólidos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3), caracterizados porque dicho polímero se selecciona entre el grupo constituido por homopolímero de etileno y copolímeros de etileno con por lo menos un comonomero seleccionado entre el grupo consistente en propileno, 1-buteno y 2-buteno.

5). Perfeccionamientos en los procesos de incor-

poración con dispersión de aditivos en masas vellosas de polímeros sólidos, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque al menos uno de dicho aditivo en partículas sólidas es un concentrado de color.

5 6). Perfeccionamientos en los procesos de incorporación con dispersión de aditivos en masas vellosas de polímeros sólidos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 4), caracterizados porque por lo menos uno de dichos aditivos en partículas sólidos es un pigmento.

10 7). Perfeccionamientos en los procesos de incorporación con dispersión de aditivos en masas vellosas de polímeros sólidos, según una cualquiera de las reivindicaciones 2) a 6), caracterizados porque dicha pulidora se hace funcionar para proporcionar una temperatura de salida que va desde el punto de fusión de dicho polímero a 6°C (10°F) a por debajo de dicho punto de fusión.

15 8). Perfeccionamientos en los procesos de incorporación con dispersión de aditivos en masas vellosas de polímeros sólidos, según una cualquiera de las reivindicaciones 5) a 7), caracterizados porque el colorante o pigmento es negro de carbón.

20 9). Perfeccionamientos en los procesos de incorporación con dispersión de aditivos en masas vellosas de polímeros sólidos, según una cualquiera de las reivindicaciones 3) a 8), caracterizados porque dicho agente lubricante es etilenglicol, glicerina, una mezcla de glicerina y una cera de elevado peso molecular y en alternativa una mezcla de una amida de un ácido graso más elevado y glicerina.

25 30 10). "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCESOS DE INCORPORACIÓN CON DISPERSIÓN DE ADITIVOS EN MASAS VELLOAS DE

- POLIMEROS SÓLIDOS"

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de catorce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, y una hoja de dibujos que con la misma se acompaña.

MADRID, 28 de Enero de 1.977.

P.A.

Modesto Polo
F. P.

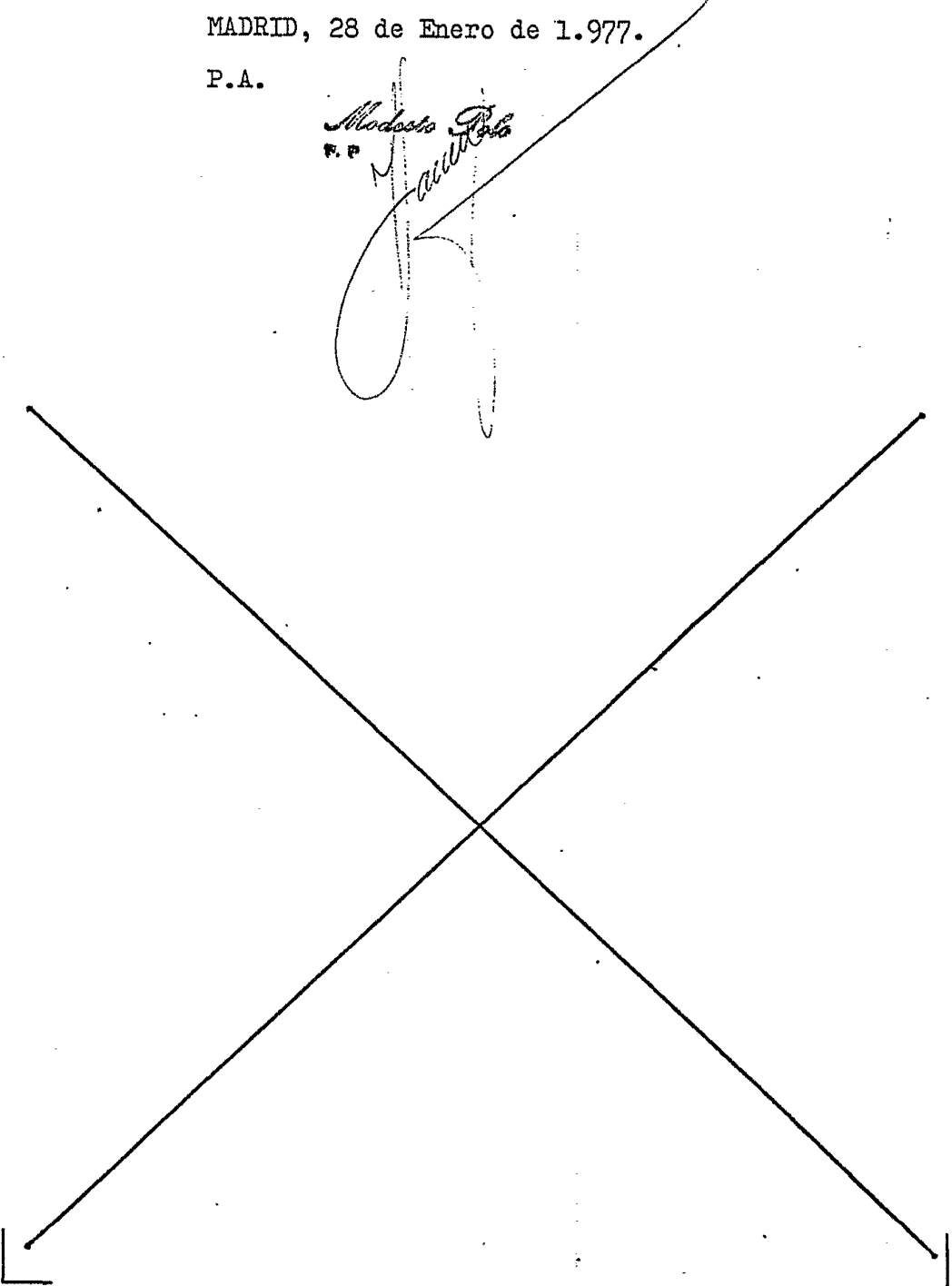
5
10

15

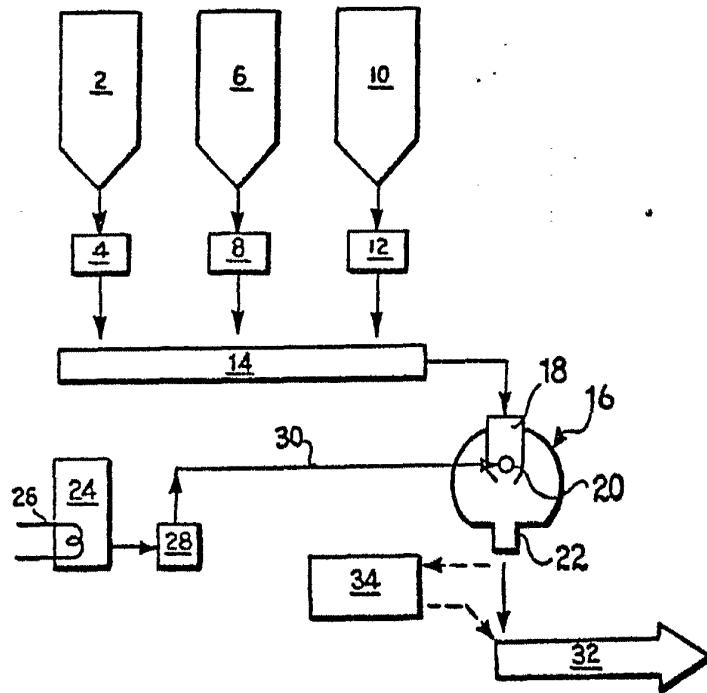
20

25

30



455413



MADRID, 28 ENE. 1977

Modesto Polo
F.E.

ESCALA VARIABLE