

MINISTERIO DE INDUSTRIA

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 NOV 1978

Concedido el Registro de Patentes con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	408980		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
77.235	29.4.1977	Luxemburgo
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08K, F	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE ACONDICIONAMIENTO DE ESTABILIZANTES DE RESINAS SINTETICAS.		
71 SOLICITANTE (S)		
S.A. FLORIDIENNE N.V.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Quai des Usines, 12, B-7800 ATH (Belgique)		
72 INVENTOR (ES)		
Jules Horlait		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. Juan Botella Pradillo		

POOR
QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento de acondicionamiento, por vía seca, de estabilizantes y en particular, de estabilizantes tóxicos, destinados a las resinas sintéticas tal como, especialmente, los polímeros y copolímeros del cloruro de vinilo, con el fin de obtener estabilizantes no polvorientos y teniendo unas buenas propiedades de flujo, manteniendo al mismo tiempo una "dispersabilidad" perfecta en las preparaciones de resina. La invención se refiere también a los estabilizantes acondicionados obtenidos según este procedimiento.

Numerosos estabilizantes utilizados en la industria de la transformación de las materias plásticas son componentes pulverulentos de metales pesados tóxicos, especialmente compuestos de plomo, bario y cadmio. La puesta en obra de estos compuestos en estado pulverulento acarrea cierto número de inconvenientes, de los cuales el más importante es sin duda el riesgo de intoxicación del personal, pero también las dificultades de flujo (Estancamiento en las tolvas de almacenaje) y de pesada de los productos.

Diferentes procedimientos han sido propuestos para evitar la formación de polvos tóxicos de estabilizantes en el momento de su utilización durante la transformación de las materias plásticas. Por ello, se ha propuesto el dispersar los componentes de plomo en un plastificante líquido. Se obtiene una pasta de estabilizantes que, si reduce los riesgos de emisión de polvos tóxicos, resulta sin embargo difícil de añadir de forma dosificada a las materias plásticas.

Por otra parte, se ha propuesto el granular los estabilizantes. En los diferentes procedimientos conocidos, se

mezclas estabilizantes para resinas sintéticas, finamente divididos, formados por un compuesto de un metal y presentado un punto de fusión superior al punto de reblandecimiento de la resina, con aditivo de un punto de fusión que no rebase el punto de reblandecimiento de la resina, especialmente algunos jabones metálicos y los lubricantes habituales usados en la transformación de los plásticos. Las mezclas obtenidas son calentadas a una temperatura suficiente, generalmente superior a 100°C para obtener una masa pastosa susceptible de ser granulada por diferentes técnicas conocidas: triturado, proyección en una corriente gaseosa caliente, desenchado sobre cilindro enfriador de rascador, agitación en una cuba refrigerada, formación en prensa o molde giratorio... etc.

Otra aproximación del problema está descrita en la patente belga 769.094. Según dicha patente, unos aditivos - polvos usuales (en particular los estabilizantes) son absorbidos en las resinas polivinílicas. El procedimiento consiste en calentar una mezcla aditivo-resina a una temperatura suficiente para asegurar la absorción completa del aditivo en el polímero, pero sin iniciar la aglomeración de las partículas de plásticos entre sí, y en enfriar luego el producto conseguido, se obtiene de esta forma un estabilizante "pregelificado" con la resina. Las principales características de este procedimiento son:

- La puesta en obra de un turbomezclador girando a una velocidad muy grande (1.600 rpm)

- el calentamiento de las materias (resinas y aditivos) a temperaturas altas (110°C): utilización de calorías externas (calentamiento por doble envoltura) y de calorías

internas (fricción)

- un ciclo operacional complejo:
- mezcla a baja velocidad con calentamiento externo
- mezcla a alta velocidad con calentamiento externo

5 e interno.

- mezcla con refrigeración externa
- duraciones de ciclo relativamente largas: 14 a 18 mm. para la etapa de gran velocidad y alta temperatura, tan sólo.

10 La presente invención pretende preparar por vía seca estabilizantes o mezclas de estabilizantes o mezclas de estabilizantes con cargas, pigmentos, colorantes, agentes antioxidantes, antiestáticos e ignifugantes, lubricantes y otros aditivos interesantes para la transformación de las
15 resinas sintéticas, especialmente polímeros y copolímeros del cloruro de vinilo, en una forma no polvorienta, teniendo buenas propiedades de flujo y fáciles de dispersar en la resina.

Según la presente invención, se introduce uno o varias aditivos pulverulentos en una carga de resina activada por un compuesto de tipo plastificante, lubricante u otra sustancia compatible con los polímeros, y se mezcla luego hasta homogeneización y desaparición de los polvos a la temperatura corriente, la relación entre aditivo y polímero -
20 pudiendo variar de 90:10 a 10:90 y el agente activador siendo introducido a razón de 0,2 a 5 partes por 100 partes de la mezcla aditivo-resina.

Se explota así la gran superficie específica de los polímeros y la acción activadora de ciertos aditivos líquidos, compatibles con la resina, por ejemplo, un plastifican
30

te o un lubricante añadidos en cantidad muy pequeña. El polímero así activado en ciertas condiciones experimentales, fija en su superficie las partículas finas (del orden de la micra) de los aditivos pulverulentos añadidos y les quita, en particular, todo carácter polvoriento.

Las ventajas notables del procedimiento se sitúan a la vez en el plano técnico y en el plano económico.

Durante la preparación, los constituyentes de la mezcla no son sometidos a ninguna sollicitación térmica e incluso se aconseja enfriar la mezcla exteriormente para evitar la absorción del agente activador por la resina. Si se abre que los efectos destructores del calor sobre el polímero son acumulativos, se comprenderá todo el interés del método propuesto.

Desde el punto de vista económico, hay que subrayar la ausencia de gasto de calorías, la operación realizándose a la temperatura corriente es decir una temperatura de 15 a 25°C y la rapidez del proceso (duración total del orden de 10 minutos, incluida la adición de los constituyentes), que asegura una excelente productividad de los mezcladores utilizados.

Por otra parte, aparatos relativamente lentos del tipo turbomezclador de baja velocidad (10 m/sg. en el extremo de la hélice), mezcladores de rejas de arado, mezcladores cónicos de tornillo sinfín... son susceptibles de ser utilizados con éxito para la puesta en obra del procedimiento de la presente invención.

Comparada con los procedimientos del estado de la técnica, en particular el procedimiento de la patente belga 769.094, la invención aporta por lo tanto un avance -

técnicos notable. La posibilidad de obtener este avance técnico por medios sencillos es inesperada, ya que el estado de la técnica hacia pensar que el recurso a medios complicados sería necesario.

5 Las resinas en las cuales se introducen los aditivos pulverulentos pueden ser los homopolímeros así como copolímeros del cloruro de vinilo u otros monómeros copolimerizables, polimerizados en suspensión, en emulsión o en masa.

10 Las aditivos pulverulentos puestos en obra son esencialmente las sales de plomo, neutras o básicas, derivadas de los ácidos minerales como el ácido sulfúrico, el ácido fosforoso, el ácido carbónico, o bien sales de plomo, neutras o básicas, derivadas de los ácidos orgánicos como el ácido laurico, el ácido palmítico, ácido esteárico y otros
15 ácidos grasos, el ácido tartálico, el ácido maléico, el ácido fumárico, el ácido salicílico y otros ácidos orgánicos. Pueden ser también jabones de cadmio, bario, calcio, estroncio, magnesio y cinc.

20 Como agentes activadores utilizables para la puesta en obra de este procedimiento, se deben citar los plastificantes, lubricantes y cualquier otra sustancia compatible con el cloruro de polivinilo, líquidas o sólidas presentando un carácter pegajoso, viscoso a la temperatura de trabajo, sea aproximadamente 20°C.

25 El procedimiento según la invención quedará mejor descrito por los ejemplos siguientes, referentes al cloruro de polivinilo y a algunos estabilizantes con plomo, pero que se dan de forma únicamente explicativa y no limitativa.

Ejemplo 1

30 En un turbomezclador de 10 l, girando a 850 rpm (ve-

locidad lineal en el extremo de la hélice igual a ± 10 m/
seg., equipado con una herramienta "baja fricción" y enfria-
do exteriormente por agua, se añade sucesivamente:

5 - 2kg. de resina SOLVIC 264 GA producida por la Soc
 ciedad SOLVIC S.A.

 - 40 kg. de ftalato de octilo (DOP) en 2 minutos apro-
xim.

 - 2 kg. de sulfato de plomo tribásico,
y se mezcla durante unos 8 minutos suplementarios al cabo -
10 de los cuales se descarga el producto.

 La duración total de la operación es de 10 minutos
aprox. la temperatura de la mezcla es de 180C.

 Las propiedades de flujo y el carácter no pulverulen-
to de la mezcla obtenida son notables; por puestas de mani-
15 fiesto por los métodos descritos más adelante y los resul-
tados obtenidos figuran el cuadro 2 en anexo.

Ejemplos 2 a 34

 La técnica según el ejemplo 1 ha sido aplicada a las
composiciones del cuadro 1, expresadas en pesos relativos,
20 las cantidades totales de mezcla variando de 3 a 4 kgs.

Ejemplo 35

 En un turbomezclador de 500 l. girando a 425 rpm y en-
friando exteriormente por agua, se añade sucesivamente:

 - 80 kg. de resina SOLVIC 264 GA;

25 - 1,2 kg. de lubricante tipo estearato de isotri-
decilo en 2 mn. aprox.

 - 120 kg. de fosfito de plomo dibásico

 Después de 8 minutos de mezcla, se descarga la materia que
se presenta en forma de gránulos de 60 a 250 micras, "Free-
30 flowing" y no polvorientos, la temperatura en la masa es de

2090 al final de la operación.

Ejemplo 36

En un mezclador de rejas de arado de 200 l. de eje horizontal girando a 80 rpm aproximadamente, se introduce sucesivamente:

5

- 50 kg. de resina SOLVIC 271 GA

- 0,5 kg. de ftalato de octilo (DOP) en 2 minutos aproximadamente

- 50 kg. de estearato de plomo dibásico.

10

Se mezcla durante 8 min. después de adición de sal de plomo para obtener el efecto deseado.

La aptitud al flujo de las mezclas ha sido medidas mediante el "Hall Flowmeter" corrientemente usado en metalurgia de los polvos (MPIF STANDARD No 03). Se determina el tiempo preciso para hacer pasar 20 g. de materia a través de un embudo calibrado; los valores comparativos obtenidos están reunidos en el cuadro 2.

15

Para evaluar el carácter no polvoriento de los productos, se somete una muestra de 20 g. a la acción de una corriente de aire durante 5 min. para cada caudal elegido y se mide la pérdida de peso, es decir, la materia arrastrada, en cada etapa de la experiencia.

20

Los resultados obtenidos para los diferentes ejemplos dados en apoyo del procedimiento reivindicado, sobre ciertos productos obtenidos por "pregelificación" en caliente y sobre algunas materias primas estan consignados tambien en el cuadro 2.

25

Ej.	SOLVIC	SOLVIC	SOLVIC	DOP	LUBRIFI	SULFATO	POBFINO	ESTEARATO
Nr	264 GA	271 GA	258 RD		CANTE	DE PLOMO	DE PLOMO	DE PLOMO
						TRIFASICO	DIBASICO	DIBASICO
	50	-	-	0,5	-	50	-	-
5	40	-	-	1,2	-	60	-	-
	40	-	-	0,6	-	60	-	-
	30	-	-	1,4	-	70	-	-
	30	-	-	0,7	-	70	-	-
	20	-	-	1,6	-	80	-	-
10	20	-	-	0,8	-	80	-	-
	10	-	-	0,9	-	90	-	-
	10	-	-	1,8	-	90	-	-
	50	-	-	-	0,25	-	50	-
	50	-	-	-	0,1	-	50	-
15	-	50	-	-	2,	-	50	-
	-	40	-	-	2	-	60	-
	-	30	-	-	2	-	70	-
	-	20	-	-	2	-	80	-
	50	-	-	-	2	-	50	-
20	40	-	-	-	2	-	60	-
	30	-	-	-	2	-	70	-
	20	-	-	-	2	-	80	-
	50	-	-	-	1	-	50	-
	30	-	-	-	1	-	70	-
25	30	-	-	-	0,5	-	70	-
	-	-	40	-	2	-	60	-
	-	-	30	-	2	-	70	-
	-	-	20	-	2	-	80	-
	-	-	50	-	2	-	-	50
30	-	-	50	-	1	-	-	50

	29	50	-	-	-	1	-	-	50
	30	50	-	-	0,5	-	-	-	50
	31	30	-	-	1,4	-	-	-	70
	32	30	-	-	0,7	-	-	-	70
5	33	40	-	-	0,6	-	40	-	20
	34	50	-	-	0,5	-	-	40	10

CUADRO 2

Carácter pulverulento y aptitud para el flujo—resultado de las mediciones

Muestra	Pérdida de peso en %				Flujo
	400 l/h*	600 l/h*	800 l/h*	1000 YH*	
5 Solvic 264 GA	1,15	3,85	9,95	19,05	TB
Solvic 271 GA	0,0	1,55	4,75	25,9	TB
Solvic 258 RD	1,4	4,85	11,1	21,5	TB
Sulfato de plomo bifibásico	1,1	2,7	9,6	16,9	M
10 Fosfito de plomo dibásico	2,8	8	15,75	23,7	M
Estearato de plomo dibásico	15,4	23,95	33,95	49,85	M
Mezcla plegatificada	9,45	14,2	17,15	22,8	TB
15 Mezcla plegatificada	3,7	6,2	8	10,6	TB
Ejemplo 1	1,2	2,5	4,1	6,5	TB
Ejemplo 2	2,25	3,1	4,75	7,9	TB
Ejemplo 3	1,85	2,55	3,45	7,2	TB
Ejemplo 4	2,75	5,05	7	8,9	B
20 Ejemplo 5	2,55	5,2	7,25	9,1	B
Ejemplo 6	2,25	4	5,75	7,5	B
Ejemplo 7	4,3	7,4	7,8	8,9	AB
Ejemplo 8	1,95	3,6	5,85	8,95	AB
Ejemplo 9	1,4	3,7	6,1	8	AB
25 Ejemplo 10	0,0	0,9	2,3	5,6	AB
Ejemplo 11	1,95	3,2	6	8,65	TB
Ejemplo 12	0,65	1,5	2,5	6	TB
Ejemplo 13	1,05	1,85	2,8	4,3	TB
Ejemplo 14	0,85	1,45	2,3	4,05	TB
30 Ejemplo 15	1,35	2,25	3,35	4,1	TB

	Ejemplo 16	1,4	2,7	3,45	5,2	TB
	Ejemplo 17	0,4	1,05	1,9	4,85	TB
	Ejemplo 18	0,5	1,25	2	3,5	TB
	Ejemplo 19	0,8	1,4	2,55	3,45	TB
5	Ejemplo 20	1,1	1,6	1,95	2,8	TB
	Ejemplo 21	0,5	0,65	1,3	2,55	TB
	Ejemplo 22	1,25	1,8	2,3	3,15	TB
	Ejemplo 23	0,9	1,7	2,3	4	TB
	Ejemplo 24	1,1	2,4	3,5	5,25	TB
10	Ejemplo 25	0,95	1,95	3,7	5,95	B
	Ejemplo 26	2,3	3,5	5,25	6,3	TB
	Ejemplo 27	0,7	1,7	3,9	8,55	TB
	Ejemplo 28	0,9	2	4,5	9	TB
	Ejemplo 29	1,85	2,9	5,35	11	B
15	Ejemplo 30	3,6	5,85	8,85	13	B
	Ejemplo 31	0,8	2,55	5,3	8,85	M
	Ejemplo 32	0,75	3,6	6,1	13,5	M
	Ejemplo 33	2,9	5,1	7,75	11,5	B
	Ejemplo 34	5,5	7,75	9,5	14	B
20	Ejemplo 35	2,5	4,9	6,85	9,2	B
	Ejemplo 36	3	5,7	9	13,6	B

* Los caudales horarios indicados corresponden a velocidades lineales del aire crecientes e iguales a 10,5; 15,8; 21 y 26,3 cm/seg.

25 * TB= muy bueno; B= bueno; AB= regular; M= malo.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de acondicionamiento de estabilizantes de resinas sintéticas, a baja temperatura de los aditivos para los mismos como, especialmente, las resinas clorovinílicas en particular de los estabilizantes, para conferirles buenas propiedades de flujo, hacerlas no polvorientas, manteniendo al mismo tiempo una buena dispersibilidad en los polímeros, caracterizado por que se introduce uno o varios aditivos pulverulentos en una carga de resina activada por un compuesto del tipo plastificante, lubricante u otra sustancia compatible con los polímeros y que se mezcla después hasta su homogeneización y desaparición de los polvos a la temperatura corriente, pudiendo variar la relación del aditivo con el polímero de 90:10 a 10:90 y siendo introducido el agente activador a razón de 0,2 a 5 partes por - 100 partes de la mezcla aditivo-resina.

2.- Procedimiento de acondicionamiento de estabilizantes de resinas sintéticas, según la reivindicación 1 caracterizado porque la mezcla se efectúa a una temperatura de 15 a 25° C durante un tiempo del orden de 10 minutos.

3.- Procedimiento de acondicionamiento de estabilizantes de resinas sintéticas, según la reivindicación 1 o 2 caracterizado porque los aditivos pulverulentos puestos en obra son sales de plomo, neutras o básicas, derivadas del ácido sulfúrico, del ácido sulfuroso, del ácido fosforoso, del ácido carbónico, o bien de las sales de plomo, neutras o básicas derivadas del ácido láurico, del ácido palmético, del ácido estearico, del ácido itálico, del ácido maléico, del ácido fumárico, del ácido salicílico u - otros ácidos orgánicos o jabones de cadmio, de bario, de -

5 calcio, de estrontio, de magnesio y de cinc, eventualmente con otros aditivos habitualmente utilizados en el cloruro de polivinilo como lubricantes, cargas, pigmentos colorantes, agentes antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes anti-fuego, agentes fungicidas y antibacterianos.

10 4.- Procedimiento de acondicionamiento de estabilizantes de resinas sintéticas, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las resinas - en las cuales se introducen los aditivos pulverulentos son homopolímeros o copolímeros del cloruro de vinilo, polimerizados en suspensión, en emulsión o en masa.

15 5.- Procedimiento de acondicionamiento de estabilizantes de resinas sintéticas, según una cualquiera de las reivindicaciones a 1 a 4, caracterizado porque los agentes activadores de la resina son lubricantes, plastificantes y todas otras sustancias cualesquiera, compatibles líquidas o sólidas, presentando un carácter pegajoso, viscoso o temperatura ambiente.

20 6.- PROCEDIMIENTO DE ACONDICIONAMIENTO DE ESTABILIZANTES DE RESINAS SINTÉTICAS.

Todo conforme se describe en la memoria que antecede se ilustra como ejemplo de ejecución, y se reivindica.

Esta memoria consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

25

Madrid, 20 de Abril de 1978

S.A. FLORIDIENNE N.V.

P.A.