

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 608**

51 Int. Cl.:

C08F 36/18 (2006.01)

C08C 1/15 (2006.01)

C08L 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2012 E 12714014 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2699607**

54 Título: **Sólido de policloropreno con propiedades tixotrópicas**

30 Prioridad:

21.04.2011 EP 11163557

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.06.2015

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**NEUNER, THOMAS-OLIVER;
STANGE, HEINER;
JOSTEN, ROLF;
FELLER, ROLF y
FIDAN, MESUT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 537 608 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sólido de policloropreno con propiedades tixotrópicas

5 La invención se refiere a un sólido de policloropreno, a su procedimiento de obtención y de aislamiento así como a su uso para la fabricación de vulcanizados de caucho.

10 La preparación de policloropreno se conoce desde hace tiempo. Mediante polimerización en emulsión por radicales de cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno) se preparan látex de policloropreno. Los látex de este tipo se designan en el contexto de esta solicitud también como "látex de policloropreno" o "dispersiones de policloropreno".

15 En la preparación se mezclan en un medio acuoso los monómeros en un sistema de emulsionante. Éste es por regla general de naturaleza aniónica, en raros casos se usan también sistemas no iónicos o catiónicos. El intervalo de temperatura en el que se realiza la polimerización comprende valores de aproximadamente 0 °C a por encima de 80 °C. Por consiguiente, la polimerización puede iniciarse mediante agentes formadores de radicales que se descomponen térmicamente o mediante sistemas redox. Por regla general se usan también agentes reguladores del peso molecular tales como mercaptanos o disulfuros de xantogeno. En algunos casos se ajusta el peso molecular del producto final también mediante copolimerización con azufre y disociación posterior de los enlaces sulfídicos que se producen a este respecto. La conversión deseada se ajusta mediante detención de la reacción con un reactivo adecuado.

20 Los polímeros de policloropreno se caracterizan por tres criterios esenciales, concretamente la tendencia a la cristalización, la viscosidad del polímero y entre otros el grado de reticulaciones previas.

25 Por el estado de la técnica se conocen polímeros de policloropreno que presentan tendencias a la cristalización muy bajas, bajas, de intensidad media y especialmente intensas. Aquéllos con tendencia a la cristalización especialmente intensa se usan exclusivamente para la aplicación en el área de adhesivos. Los demás con tendencia a la cristalización menos intensa se usan en la fabricación de artículos técnicos de caucho, engomados de material textil, cables, tubos flexibles, artículos moldeados y moldeados por inyección y perfiles de caucho celular.

30 Por tanto, para el procesamiento desempeñan las tendencias a la cristalización un papel muy importante. Como cristalización se entiende un aumento de la dureza que se produce de manera reforzada especialmente a temperaturas bajas dependiendo del tiempo de almacenamiento. El endurecimiento es un proceso reversible y puede anularse con frecuencia de manera discrecional mediante calentamiento o sollicitación dinámica del material cristalizado.

35 La tendencia a la cristalización puede ajustarse mediante la elección de la temperatura de polimerización durante la polimerización. A temperaturas de polimerización inferiores a 20 °C se preparan polímeros de policloropreno con tendencia a la cristalización intensa, que son adecuados especialmente para la aplicación de adhesivos. A una temperatura de polimerización por encima de 30 °C se obtienen polímeros de policloropreno que presentan una tendencia a la cristalización baja y son adecuados para vulcanizados o productos de caucho.

40 Además es adecuado también el uso de comonómeros para influir en la tendencia a la cristalización de policloropreno.

45 En el número de casos ampliamente predominante se desmonomeriza la dispersión así obtenida de policloropreno en agua a continuación por medio de conducción de vapor de agua. Una parte del producto obtenido a este respecto se usa industrialmente de manera directa como látex, la mayor parte sin embargo se libera del agua adherida mediante coagulación y se alimenta como producto sólido a su uso definitivo.

50 Los sólidos de policloropreno (sólido de CR) así como los vulcanizados preparados a partir del mismo se caracterizan con correspondiente creación de mezcla por alta estabilidad frente a la intemperie y frente al ozono, por inflamabilidad, propiedades de envejecimiento muy buenas, estabilidad frente a aceites media así como por resistencia considerable frente a muchos productos químicos. Éstos tienen buenas propiedades mecánicas, un comportamiento elástico favorable y una alta resistencia al desgaste.

55 Los vulcanizados de látex de policloropreno (látex de CR) presentan con respecto a la elasticidad, resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y módulo valores que se parecen mucho a aquéllos de vulcanizados de látex natural, al mismo tiempo éstos muestran también una buena resistencia a disolventes, productos químicos, aceites y grasas.

60 Tal como se ha mencionado anteriormente, la separación del sólido del policloropreno de la dispersión se realiza habitualmente mediante coagulación. Para ello se conoce una serie de distintos procedimientos. Mediante mezclado de los látex de policloropreno con un agente de coagulación se rompe la emulsión. Para este fin puede usarse cualquier agente de coagulación habitual. Así por ejemplo a partir de los látex de CR que se prepararon en condiciones alcalinas puede coagularse el sólido mediante acidificación, por ejemplo con un ácido mineral o un ácido

orgánico. En muchos casos no es suficiente la mera acidificación para la coagulación completa del policloropreno, de modo que debe añadirse adicionalmente al ácido aún electrolitos fuertes (sales que contienen cationes polivalentes tales como Mg^{2+} , Ca^{2+} o Al^{3+}).

5 Es desventajoso en este procedimiento la gran cantidad de ácido o electrolitos para conseguir una precipitación completa del sólido. A este respecto permanecen cantidades relativamente grandes de agente de precipitación en el producto, lo que puede conducir a un empeoramiento de las propiedades del producto importantes. Por tanto se lava el sólido coagulado para la separación del agente de precipitación con cantidades de agua relativamente grandes, lo que conduce a problemas económicos y ecológicos. A este respecto precipita el policloropreno parcialmente en forma de grandes grumos que contienen en su interior o bien látex de CR que aún no ha precipitado o agente de precipitación en exceso.

10 También se conoce por el estado de la técnica posibilitar la coagulación mediante acción de temperaturas más altas y/o presiones elevadas así como mediante acción adicional de electrolitos y fuerzas de cizallamiento. Un producto de este tipo se expone a una carga térmica considerable, lo que conduce a un empeoramiento de las propiedades del producto.

15 Habitualmente se separa policloropreno de dispersiones acuosas mediante congelación. A este respecto se congela mediante enfriamiento por debajo del punto de congelación de la fase acuosa del látex de CR. En la descongelación posterior en condiciones adecuadas se encuentra el policloropreno como material coagulado y puede separarse de la fase acuosa.

20 Para producir técnicamente velocidades de coagulación suficientemente grandes se congela el látex de CR en capas delgadas. Para ello se desarrollaron cilindros de coagulación que pueden enfriarse desde el interior, que se sumergen en el látex de CR de manera giratoria y a este respecto arrastran una capa de látex delgada al girar y se congelan en la superficie (documento US-B 2.187.146). La película delgada compuesta de material coagulado de CR y hielo se quita del cilindro con una rasqueta y se transmite.

25 Por el estado de la técnica se conocen otros procedimientos de aislamiento. El documento US 4.103.074 describe un procedimiento para la coagulación de un látex de polímero usando una prensa extrusora de husillo, en el que se coagula el látex de polímero durante el transporte en el paso de rosca helicoidal.

30 El documento US 3.926.877 describe un procedimiento para el aislamiento de un caucho de CR, en el que el látex de CR se mezcla con dispersión acuosa de hollín, antes de que éste se mezcle con un agente de coagulación. El producto coagulado se separa de la fase acuosa.

35 El documento DE 30 31 088 C2 da a conocer un procedimiento para la preparación de un látex coagulado de un polímero sintético, en el que se aplica un agente de coagulación gaseoso o líquido en forma de una niebla por medio de una boquilla de pulverización sobre la gota de látex de polímero, de modo que precipitan esferas pequeñas de polímero.

40 El documento GB 1 397 658 A describe la coagulación de látex con vapor, pudiéndose añadir antes de la adición del vapor una sustancia que desestabiliza el látex. Las sustancias que desestabilizan el látex son ácidos y sales metálicas polivalentes. El uso de vapor que contiene sustancias que desestabilizan el látex y cloropreno tixotrópico no se da a conocer.

45 El documento EP 0 353 802 A describe la recuperación de grumos de caucho que se prepararon mediante polimerización en emulsión. Entre los monómeros para la polimerización en emulsión se menciona también neopreno. El látex se coagula en la prensa extrusora mediante adición de agua, vapor y ácido fuerte. El uso de vapor que contiene sustancias que desestabilizan el látex y cloropreno tixotrópico no se da a conocer.

50 El documento GB 1 475 328 A describe la coagulación y el aislamiento de cloropreno del látex de cloropreno con soluciones salinas como agente de coagulación. El uso de vapor que contiene sustancias que desestabilizan el látex y cloropreno tixotrópico no se da a conocer.

55 Los sólidos de policloropreno aislados se almacenan temporalmente para la aplicación como vulcanizados de CR. Aunque éstos presentan estabilidad frente al envejecimiento a largo plazo excelente, sin embargo no tienen tampoco estabilidad ilimitada y capacidad de almacenamiento. Durante el almacenamiento se produce con el transcurso del tiempo una modificación de la propiedad del polímero, en particular un aumento de la capacidad de flujo que conduce a una alteración considerable de la procesabilidad. Esta alteración de la procesabilidad se muestra en particular en una peor capacidad de amasado, de extensión y de emulsión de los policloroprenos así como en otro comportamiento desfavorable durante el procesamiento mecánico.

60 Para evitar estos inconvenientes se mastica el sólido de policloropreno para obtener tipos de policloropreno de baja viscosidad como cauchos sólidos. La masticación de cauchos sintéticos discurre como es sabido no tan fácilmente como la del caucho natural, en particular cuando los cauchos tienen sustituyentes aceptores de electrones, tales

como Zn, Cl. Por el estado de la técnica existen procedimientos para la degradación de CR termooxidativa. A este respecto se usan por ejemplo los disulfuros de dialquixantogeno como agentes reguladores del peso molecular.

5 Los tipos de CR de baja viscosidad preparados de esta manera tienen el inconveniente de que presentan cantidades de agentes reguladores muy altas. También se conoce la degradación termooxidativa por medio de sollicitación por cizallamiento mediante el uso de prensas extrusoras mediante reducción del peso molecular. Esta denominada masticación es muy larga y puede originar posiblemente altos costes de procesamiento.

10 Por el estado de la técnica existen numerosos intentos de influir en las propiedades del producto de policloropreno. Por ejemplo, mediante adición de agentes de transmisión de cadena orgánicos que contienen azufre tales como por ejemplo mercaptanos se controla el peso molecular del polímero producido. También se conoce la preparación de polímeros de cloropreno altamente viscosos mediante adición en porciones del agente de transmisión de cadena durante la polimerización. El número y la cantidad de las adiciones de agentes reguladores dependen sin embargo de la temperatura de polimerización, del grado de conversión y de la viscosidad del polímero objetivo. Las adiciones de agentes reguladores deben realizarse además en determinadas conversiones de monómeros.

15 Es ahora objetivo de la invención proporcionar un sólido de policloropreno que presente un comportamiento de flujo, que aporte ventajas para la procesabilidad así como un procedimiento para su obtención y aislamiento.

20 Para conseguir este objetivo se proporciona un sólido de policloropreno a base de dispersión de policloropreno, que presenta propiedades tixotrópicas.

25 Por tixotropía se entiende en general una modificación de la viscosidad dependiendo del tiempo con cizallamiento constante. Se producen estos efectos por regla general mediante superestructuras que se modifican durante la duración de la medición. En el caso de la presente invención se observa entre otras cosas la propiedad de sustancias líquidas que a temperatura constante mediante acción mecánica/cizallamiento (por ejemplo agitación, sacudida o amasado) se convierten temporalmente en un estado de viscosidad más baja. Esta propiedad depende de la duración de la acción mecánica.

30 Sorprendentemente, una solución de sólido de policloropreno de acuerdo con la invención tratada previamente mediante cizallamiento presenta una degradación de estructura y al mismo tiempo en el estado de reposo una formación de estructura. Esta propiedad tiene la ventaja de que los sólidos de CR pueden mezclarse, amasarse y procesarse con otros aditivos de manera excelente.

35 Preferentemente se produce la modificación de la viscosidad en el transcurso del tiempo. Por consiguiente pueden adaptarse los distintos tipos de CR en su comportamiento de procesamiento a los requerimientos de la industria procesadora de caucho.

40 Preferentemente se determina la propiedad tixotrópica por medio del procedimiento de viscosidad Brookfield. Para la determinación de la propiedad tixotrópica se disuelve el sólido de policloropreno de acuerdo con la invención, preferentemente en disolventes orgánicos, tal como por ejemplo en benceno, tolueno, ciclohexano. Entonces se somete la solución de sólido de policloropreno a un pretratamiento mediante cizallamiento por medio de un agitador de hélice y se mide la viscosidad frente al tiempo.

45 Otra propiedad del sólido de policloropreno de acuerdo con la invención es la modificación de la viscosidad en fundido tras un pretratamiento sobre un cilindro de homogeneización. Preferentemente se reduce la viscosidad en fundido (Mooney 1+4 a 100 °C, norma ASTM D 1646), dependiendo de la frecuencia del pretratamiento sobre un cilindro de homogeneización. Se determinó también que la viscosidad en fundido disminuye tan solo lentamente tras aproximadamente 20 revoluciones sobre el cilindro de homogeneización, lo que ha de atribuirse a la reducción de la longitud de la cadena.

50 Como cilindro de homogeneización se entiende en este caso un cilindro que no es adecuado para la masticación de un caucho. El cilindro de homogeneización se diferencia del cilindro de masticación en su entrada de energía específica más baja. Una entrada de energía alta, tal como es este el caso en el cilindro de masticación, produce una destrucción de la cadena polimérica y con ello una reducción de la viscosidad en fundido.

55 Se determinó que el sólido de policloropreno de acuerdo con la invención se obtiene preferentemente a partir de una dispersión de policloropreno, que se preparó por medio de una polimerización en emulsión a una temperatura de polimerización superior a 30 °C, preferentemente entre 35 °C y 50 °C.

60 Además, la invención se refiere a un procedimiento para el aislamiento y la obtención de sólidos de policloropreno, en el que se lleva a contacto una dispersión acuosa de policloropreno con vapor de agua que contiene agente de coagulación, de modo que coagula el sólido de policloropreno de acuerdo con la invención.

65 Sorprendentemente se determinó que la propiedad de producto del sólido de policloropreno se veía influida por el procedimiento de acuerdo con la invención y se modificaba, aunque la dispersión de policloropreno se preparó

según el procedimiento convencional.

A este respecto se coagula éste preferentemente en forma de cadena o como grumos.

5 El sólido de policloropreno precipitado se separa a continuación de la suspensión de coagulación y entonces se deshidrata preferentemente en un dispositivo de deshidratación. Por ejemplo puede usarse en este caso un tornillo sinfín con filtro o cilindros de deshidratación. Otros dispositivos de deshidratación conocidos son igualmente concebibles.

10 A continuación se seca el sólido de policloropreno deshidratado por medio de un dispositivo de secado. En el caso del dispositivo de secado se trata por ejemplo de una prensa extrusora con doble husillo, un tornillo sinfín de secado o una amasadora de secado. Preferentemente pueden añadirse en el dispositivo de secado aditivos y/o compuestos inertes. Por consiguiente pueden verse influidas de manera óptima las propiedades del producto del sólido de policloropreno de acuerdo con la invención para cada requerimiento. Los aditivos para la influencia sobre las propiedades del producto son preferentemente por ejemplo estabilizadores, agentes aceleradores, emulsionantes, lejías, agentes protectores frente al envejecimiento, coadyuvantes de procesamiento que influyen en la viscosidad. Pueden usarse todos los aditivos convencionales. Los compuestos inertes son por ejemplo nitrógeno, argón, dióxido de carbono que se usan para la influencia sobre las temperaturas de masa fundida polimérica.

20 El sólido de policloropreno de acuerdo con la invención se granula preferentemente por medio de la granulación subacuática y se enfría.

25 Preferentemente, en el caso de la dispersión de policloropreno se trata de un látex que se preparó por medio de la polimerización en emulsión. La polimerización se realiza a más de 30 °C, preferentemente entre 35 °C y 50 °C, de manera especialmente preferente entre 35 °C y 45 °C, de temperatura de polimerización, encontrándose la conversión de polimerización entre el 50 % y el 80 %. El monómero en exceso se separa por medio de desgasificación a vacío en un intervalo de 1000 ppm a 1 ppm. Los procedimientos de polimerización en emulsión se conocen por el estado de la técnica y pueden usarse en este caso.

30 Para la polimerización pueden añadirse preferentemente a cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno) también distintos comonómeros, tales como por ejemplo 2,3-diclorobutadieno, para el control de la cristalización.

35 La dispersión de policloropreno presenta preferentemente una proporción de sólido entre el 20 - 45 % en peso y una proporción de gel entre el 0 - 10 % en peso. La proporción de gel puede elevarse sin embargo también de manera dirigida.

40 Preferentemente se forma el vapor de agua que contiene agente de coagulación por medio vapor de agua y una solución acuosa de agente de coagulación. Como solución de agente de coagulación se usa preferentemente una solución acuosa de un agente de coagulación de sales inorgánicas, preferentemente de metales del segundo y tercer grupo principal del sistema periódico.

Como agente de coagulación se usa preferentemente cloruro de calcio, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, cloruro de aluminio y/o sulfato de aluminio.

45 Preferentemente, la solución de agente de coagulación presenta una concentración de agente de coagulación entre el 1 % en peso y el 60 % en peso, preferentemente entre el 2 % en peso y el 55 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 10 % en peso y el 35 % en peso, con respecto a la solución de agente de coagulación.

50 Preferentemente, la dispersión de policloropreno se diluye antes del contacto con el vapor de agua que contiene agente de coagulación.

55 A este respecto se diluye la dispersión de policloropreno preferentemente hasta un contenido en sólidos del 38 % en peso al 45 % en peso, preferentemente del 28 % en peso al 35 % en peso y de manera especialmente preferente del 20 % en peso al 28 % en peso, con respecto a la dispersión de policloropreno.

Para la dilución se usa preferentemente agua, de manera especialmente preferente agua desmineralizada.

60 La dilución es importante en este sentido, dado que no sólo se impide o se reduce la adhesión y la obstrucción el dispositivo de flujo/coagulación, si no que también puede garantizarse una coagulación óptima, de manera condicionada por el contacto entre la dispersión de CR y el vapor de agua que contiene agente de coagulación.

65 De manera especialmente preferente se usan de 80 a 1.000 kg de vapor de agua por tonelada de sólido de la dispersión de policloropreno, preferentemente de 80 a 300 kg de vapor de agua por tonelada de sólido de la dispersión de policloropreno.

Además se usan de 10 a 40 kg de agente de coagulación por tonelada de sólido de la dispersión de policloropreno, preferentemente de 10 a 25 kg de agente de coagulación por tonelada de sólido de la dispersión de policloropreno.

5 Para la coagulación se agrega la dispersión acuosa de policloropreno a un dispositivo de flujo/coagulación, presentando el dispositivo de flujo/coagulación escotaduras a través de las cuales puede pasar el vapor de agua que contiene agente de coagulación y en el dispositivo de flujo/coagulación tropieza con la dispersión de policloropreno. A este respecto coagula el sólido de policloropreno de acuerdo con la invención.

10 Preferentemente se deshidrata el sólido de policloropreno en el dispositivo de deshidratación hasta obtener una humedad residual del 10 % en peso al 15 % en peso, preferentemente del 1,0 % en peso al 9 % en peso, con respecto al sólido de policloropreno.

15 En el dispositivo de secado se seca preferentemente el sólido de policloropreno deshidratado hasta obtener una humedad residual del 1 % en peso al 1,5 % en peso, preferentemente del 0,5 % en peso al 1 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 % en peso al 0,5 % en peso, con respecto al sólido de policloropreno deshidratado.

20 Al final de la fase de secado en el dispositivo de secado, el sólido de policloropreno se encuentra como masa fundida de caucho. La masa fundida sale por una placa superior y se confecciona con un dispositivo de corte y se enfría en la granulación subacuática mediante agua y se transporta.

Preferentemente se añade al agua en la granulación subacuática un agente de separación. Como agente de separación se tienen en cuenta en este caso por ejemplo talco, estearatos metálicos. Son igualmente concebibles otros agentes de separación convencionales.

25 Otra invención es el uso del sólido de policloropreno de acuerdo con la invención para la fabricación de vulcanizados. Igualmente son objeto de la invención los vulcanizados que contienen el sólido de policloropreno de acuerdo con la invención.

A continuación se explica en más detalle la invención por medio de ejemplos y el dibujo:

30

Ejemplos

Preparación de una dispersión de policloropreno

35 La preparación de una dispersión de policloropreno se realiza usando la fórmula básica mencionada a continuación (las indicaciones son en partes en peso por 100 partes en peso de cloropreno usado):

| | |
|--------------------|--|
| 125 partes en peso | agua |
| 100 partes en peso | monómeros |
| 40 | (2-cloro-1,3-butadieno o una mezcla de 2-cloro-1,3-butadieno y 2,3-diclorobutadieno) |
| 3 partes en peso | sal de sodio del ácido abiético desproporcionado |
| 0,5 partes en peso | hidróxido de potasio |
| 0,2 partes en peso | n-dodecilmercaptano |
| 45 | 0,5 partes en peso sal de sodio del ácido naftalenosulfónico condensado con formaldehído |

50 La dispersión de policloropreno se prepara mediante polimerización en emulsión por radicales entre 40 °C y 45 °C a partir de los componentes mencionados anteriormente según procedimientos habituales (por ejemplo Ullmanns Enciclopedia of Industrial Chemistry, volumen 23A, página 252-262.). La polimerización se detiene con una conversión entre el 50 % y el 70 % y la dispersión se libera de los monómeros residuales mediante desgasificación a vacío.

Procedimiento para el aislamiento y la obtención de un sólido de policloropreno de acuerdo con la invención

55 La figura 1 muestra una estructura esquemática de un procedimiento de acuerdo con la invención.

La dispersión de policloropreno mencionada anteriormente se transporta desde un parque de tanques de almacenamiento 1 hacia un dispositivo de flujo/coagulación 3. Antes de la entrada al dispositivo de flujo/coagulación 3 puede diluirse la dispersión de policloropreno con agua.

60 Desde otro parque de tanques de almacenamiento 2 se alimenta el agente de coagulación acuoso, que se mezcló previamente con vapor de agua, al dispositivo de flujo/coagulación 3 y a través de sus escotaduras se lleva a contacto con la dispersión de policloropreno. Según esto se hace precipitar la dispersión de policloropreno en el dispositivo de flujo/coagulación 3 y en el tubo de precipitación 4 posterior de manera cuantitativa.

65 El tubo de precipitación 4 desemboca en la zona de entrada del dispositivo de deshidratación 5, a este respecto se deshidrata el sólido de policloropreno precipitado de acuerdo con la invención.

El sólido de policloropreno deshidratado se alimenta o bien como cadena o como grumos al dispositivo de secado 7 y se seca. Para influir sobre las propiedades del producto del sólido de policloropreno de acuerdo con la invención pueden dosificarse aditivos o compuestos inertes en el tornillo sinfín de alimentación 6 o en la siguiente zona del dispositivo de secado 7.

5 Por los domos 8 que se encuentran a vacío se extraen los vapores y se garantiza la retención de partículas de caucho con tornillos sinfín de compactación en los domos 8. Por detrás de los domos 8 se encuentran separadores 9, en los que se separan las partículas de caucho arrastradas y a continuación se alimentan a un dispositivo lavador de aire de escape 10.

10 La masa fundida de caucho caliente del dispositivo de secado 7 se corta en la granulación subacuática a través de una placa superior y cuchillas cortadoras en pastillas. El enfriamiento y el transporte de las pastillas se realiza a través de un flujo de agua 11, que puede estar mezclado opcionalmente con aditivos (por ejemplo agentes de separación).

15 Las pastillas se separan del agua en primer lugar a través de una rampa deslizante de cribado. La energía residual de las pastillas evapora el agua adherida a la superficie. De manera complementaria, un flujo de aire caliente puede fomentar la separación del agua adherida.

20 El sólido de policloropreno de acuerdo con la invención así obtenido se usa para las posteriores determinaciones de propiedades.

Propiedad tixotrópica por medio del procedimiento de viscosidad Brookfield

25 Para la determinación de la propiedad tixotrópica se disuelven en tolueno el sólido de policloropreno de acuerdo con la invención y un ejemplo comparativo.

30 Como ejemplo comparativo se usa un sólido de policloropreno que se obtuvo a partir de la dispersión de policloropreno mencionada anteriormente por medio de una coagulación mediante congelación habitual con secado posterior en la secadora de paso continuo con boquilla.

35 Se pesan respectivamente 8,6 g de sólido de policloropreno con 91,4 g de tolueno en un matraz Erlenmeyer y se agitan por medio de un agitador magnético hasta obtener la solubilidad completa del sólido de policloropreno a temperatura ambiente.

Para la introducción de cizallamiento se tratan previamente las dos soluciones toluénicas de policloropreno mediante agitación rápida con un agitador de hélice con 500 rmin⁻¹ durante aproximadamente 1 minuto.

40 La medición de la viscosidad se realiza por medio de un viscosímetro giratorio de la marca Brookfield DV-II+ a 60 rmin⁻¹, husillo 2 a 25 °C.

Tabla 1: desarrollo de la viscosidad tras cizallamiento

| Duración de medición /min | Viscosidad /mPas |
|---------------------------|------------------|
| 00:00 | 170 |
| 00:01 | 178 |
| 00:02 | 182 |
| 00:07 | 186 |
| 00:22 | 188 |

45 El desarrollo de la viscosidad mostrado en la tabla 1 resulta tras el pretratamiento descrito anteriormente con medición de la viscosidad posterior.

Tabla 2: desarrollo de la viscosidad tras almacenamiento

| Duración de medición /min | Viscosidad /mPas |
|---------------------------|------------------|
| 00:00 | 230 |
| 00:01 | 202 |
| 00:02 | 198 |
| 00:05 | 193 |
| 00:10 | 191 |

50 El desarrollo de la viscosidad mostrado en la tabla 2 resulta tras el almacenamiento de la solución de polímero descrita en la tabla 1 durante 30 minutos a 25 °C sin cizallamiento.

5 La solución polimérica preparada con el sólido de policloropreno de acuerdo con la invención se comporta de manera tixotrópica. Su viscosidad depende del tiempo de cizallamiento y se desarrolla con cizallamiento constante de manera asintótica frente a un equilibrio. A partir del estado de reposo disminuye según esto la viscosidad en una medición hasta obtener un equilibrio. Si en esta solución se introduce energía de cizallamiento adicional por medio del agitador de hélice mencionado anteriormente y se mide inmediatamente la viscosidad, entonces se observa un comportamiento opuesto, la viscosidad aumenta frente a la misma viscosidad de equilibrio.

10 Una solución polimérica preparada con el ejemplo comparativo no muestra este comportamiento. La solución polimérica se comporta de manera viscosa en estructura, sin embargo no de manera tixotrópica. La medición tras almacenamiento y pretratamiento da como resultado con igual duración de medición siempre un valor constante de 104 mPas.

Desarrollo de la viscosidad en fundido tras el pretratamiento sobre un cilindro de homogeneización

15 Para la determinación se compararon el ejemplo de acuerdo con la invención mencionado anteriormente y el ejemplo comparativo mencionados anteriormente. La introducción de cizallamiento se realiza a 25 °C en un cilindro de laboratorio, presentando éste una anchura de cilindro de 30 cm y una abertura entre cilindros de 1 mm y una rotación de 10 rmin⁻¹/10 rmin⁻¹ (cilindro delantero/trasero).

20 Respectivamente se usaron aproximadamente 200 g de sólido de policloropreno. Se midió una viscosidad Mooney según la norma ASTM D 1646 (Mooney 1+4 a 100 °C).

Tabla 3: desarrollo de la viscosidad en fundido

| Tipo / pretratamiento | Ejemplo de acuerdo con la invención | Ejemplo comparativo |
|--|--|----------------------------|
| | ML1+4/ME | ML1+4/ME |
| sólido de policloropreno de acuerdo con la invención, valor 0 | 56 | 51 |
| sólido de policloropreno de acuerdo con la invención, 10 revoluciones en el cilindro | 48 | 50 |
| sólido de policloropreno de acuerdo con la invención, 20 revoluciones en el cilindro | 46 | 51 |

25 Se encontró sorprendentemente que el sólido de CR de acuerdo con la invención muestra una superestructura, es decir la viscosidad en fundido (Mooney 1+4 a 100 °C) depende del pretratamiento del polímero. Mientras que el ejemplo comparativo a pesar de un pretratamiento presenta una viscosidad constante, la viscosidad en el sólido de policloropreno de acuerdo con la invención disminuye. La reducción se realiza de manera asintótica frente a un valor de equilibrio.

30 **Propiedades de envejecimiento de vulcanizados**

35 Se determinó que las propiedades de envejecimiento de los vulcanizados que se prepararon con el sólido de policloropreno de acuerdo con la invención, se modifican o que su endurecimiento se reduce durante el almacenamiento bajo atmósfera normal durante 7 días a 100 °C.

Para la medición de las propiedades se usó la siguiente fórmula de mezcla:

Tabla 4: fórmula de mezcla para la fabricación de los vulcanizados

| Denominación de la mezcla básica: | Partes /phr |
|--|--------------------|
| Polímero | 100 |
| hollín N772 | 30 |
| ácido esteárico | 0,5 |
| MgO | 4 |
| ETU | 0,4 |
| ZnO | 5 |

40 Como polímero se usan el sólido de policloropreno de acuerdo con la invención y el ejemplo comparativo, tal como se ha descrito anteriormente.

45 Como hollín se usó un hollín Regal SRF N772 de Cabot.

Como donador de azufre etilentiourea de la empresa Rheinchemie "Rhenogran ETU-80". "phr" significa partes por ciento de caucho.

La mezcla se preparó en una "Standard Internal Mixer" según la norma ASTM D3182. La vulcanización se realizó a 160 °C durante un espacio de tiempo de 30 minutos. Las probetas se prepararon según la norma ASTM D 3182.

5 Los ensayos de alargamiento por tracción se realizaron antes y tras el envejecimiento con calor a 100 °C durante 7 días (norma DIN 53508) en una barra de tracción S2 (según la norma DIN 53504) a temperatura ambiente.

La dureza se midió según la norma DIN 53505 como dureza Shore A a temperatura ambiente.

Tabla 5: valores iniciales de alargamiento por tracción y dureza

| Tipo y temperatura de envejecimiento durante 7 d | | Ejemplo comparativo | Ejemplo de acuerdo con la invención |
|--|-----|---------------------|-------------------------------------|
| valor de tensión S 10 | MPa | 0,5 | 0,5 |
| valor de tensión S 25 | MPa | 0,9 | 1 |
| valor de tensión S 50 | MPa | 1,4 | 1,6 |
| valor de tensión S 100 | MPa | 2,4 | 2,7 |
| valor de tensión S 300 | MPa | 15,0 | 16,8 |
| alargamiento de rotura | % | 370 | 377 |
| resistencia a la tracción | MPa | 20 | 23 |
| dureza | ShA | 59 | 61 |

10 Tal como es evidente a partir de la tabla 5, los vulcanizados preparados a partir del sólido de policloropreno preparado de manera convencional (ejemplo comparativo) y a partir del sólido de policloropreno de acuerdo con la invención muestran casi las mismas propiedades de vulcanizado en el alargamiento por tracción. También muestran durezas Shore similares.

15 **Tabla 6: propiedades de vulcanización tras envejecimiento durante 7 días a 100 °C bajo atmósfera normal**

| Tipo y temperatura de envejecimiento durante 7 d | | Ejemplo comparativo 100 °C | Ejemplo de acuerdo con la invención 100 °C |
|--|-----|----------------------------|--|
| modificación de S 10 | % | 80 | 60 |
| modificación de S 25 | % | 100 | 50 |
| modificación de S 50 | % | 121 | 67 |
| modificación de S 100 | % | 154 | 77 |
| modificación de S 300 | % | | |
| modificación de alargamiento de rotura | % | -48 | -37 |
| modificación de resistencia a la tracción | % | -27 | -29 |
| modificación de dureza ShA | ShA | 12 | 9 |

20 La tabla 6 describe las propiedades de alargamiento por tracción de una barra de tracción S2 almacenada a 100 °C durante 7 días bajo atmósfera normal del ejemplo comparativo. Mediante diversos procesos de envejecimiento se produce un endurecimiento de la probeta de vulcanizado del ejemplo comparativo, aclarado mediante el aumento de los valores de tensión con un alargamiento predeterminado y mediante el aumento de la dureza Shore.

25 Puede distinguirse claramente un endurecimiento más bajo en la probeta de vulcanizado preparada con el sólido de policloropreno de acuerdo con la invención. Esto conduce o bien a una temperatura de funcionamiento continuo más alta del vulcanizado o en caso de igual temperatura a una duración de funcionamiento elevada y con ello a una clara mejora del vulcanizado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sólido de policloropreno a base de una dispersión de policloropreno, **caracterizado por que** presenta propiedades tixotrópicas.
2. Sólido de policloropreno según la reivindicación 1, **caracterizado por que** una solución de sólido de policloropreno tratada previamente mediante cizallamiento presenta una degradación de estructura y en el estado de reposo una formación de estructura de la misma solución de sólido de policloropreno.
- 10 3. Sólido de policloropreno según la reivindicación 2, **caracterizado por que** la propiedad tixotrópica (modificación de la viscosidad) se produce en el transcurso del tiempo.
4. Sólido de policloropreno según la reivindicación 3, **caracterizado por que** la propiedad tixotrópica se determina por medio del procedimiento de viscosidad Brookfield.
- 15 5. Sólido de policloropreno según la reivindicación 4, **caracterizado por que** se obtiene a partir de una dispersión de policloropreno que se preparó por medio de una polimerización en emulsión a una temperatura de polimerización mayor de 30 °C, preferentemente entre 35 °C y 50 °C.
- 20 6. Sólido de policloropreno según la reivindicación 5, **caracterizado por que** mediante el pretratamiento se reduce la viscosidad en fundido (Mooney 1+4 a 100 °C, norma ASTM D 1646).
7. Sólido de policloropreno según la reivindicación 6, **caracterizado por que** el pretratamiento para la viscosidad en fundido se realiza por medio de un cilindro.
- 25 8. Procedimiento para el aislamiento y la obtención de sólidos de policloropreno según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se pone en contacto una dispersión acuosa de policloropreno con vapor de agua que contiene agente de coagulación, coagulando el sólido de policloropreno.
- 30 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el sólido de policloropreno se separa de la suspensión de coagulación.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** el sólido de policloropreno se deshidrata por medio de un dispositivo de deshidratación.
- 35 11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por que** el sólido de policloropreno deshidratado se seca por medio de un dispositivo de secado.
- 40 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por que** al sólido de policloropreno deshidratado se añaden en el dispositivo de secado aditivos y/o compuestos inertes.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por que** el sólido de policloropreno deshidratado y secado se granula por medio de la granulación subacuática y se enfría.
- 45 14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado por que** la dispersión de policloropreno es un látex.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado por que** la dispersión de policloropreno se prepara por medio de la polimerización en emulsión, siendo la temperatura de polimerización mayor de 30 °C, preferentemente entre 35 - 50 °C.
- 50 16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado por que** el vapor de agua que contiene agente de coagulación se forma por medio de vapor de agua y de una solución acuosa de agente de coagulación.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado por que** como solución de agente de coagulación se usa una solución acuosa de sales inorgánicas (agente de coagulación), preferentemente de metales del segundo y del tercer grupo principal del sistema periódico.
- 55 18. Procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado por que** como agente de coagulación se usa cloruro de calcio, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, cloruro de aluminio y/o sulfato de aluminio.
- 60 19. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado por que** la solución de agente de coagulación presenta una concentración de agente de coagulación entre el 1 % en peso y el 60 % en peso, preferentemente entre el 2 % en peso y el 45 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 10 % en peso y el 35 % en peso, con respecto a la solución de agente de coagulación.
- 65

20. Procedimiento según la reivindicación 19, **caracterizado por que** la dispersión de policloropreno se diluye antes del contacto con el vapor de agua que contiene agente de coagulación.
- 5 21. Procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado por que** la dispersión de policloropreno se diluye hasta un contenido en sólidos del 38 % en peso al 45 % en peso, preferentemente del 28 % en peso - 35 % en peso y de manera especialmente preferente del 20 % en peso - 28 % en peso, con respecto a la dispersión de policloropreno.
- 10 22. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado por que** se usa de 80 kg a 1.000 kg de vapor de agua / t de sólido de la dispersión de policloropreno, preferentemente de 80 kg - 250 kg de vapor de agua / t de sólido de la dispersión de policloropreno.
- 15 23. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado por que** se usa de 10 a 40 kg de agente de coagulación / t de sólido de la dispersión de policloropreno, preferentemente de 10 kg - 25 kg de agente de coagulación / t de sólido de la dispersión de policloropreno.
- 20 24. Procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado por que** la dispersión acuosa de policloropreno atraviesa un dispositivo de flujo/coagulación, en donde el dispositivo de flujo/coagulación presenta escotaduras a través de las cuales puede penetrar el vapor de agua que contiene agente de coagulación y en el dispositivo de flujo/coagulación coincide con la dispersión de policloropreno.
- 25 25. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por que** el sólido de policloropreno se deshidrata en el dispositivo de deshidratación hasta tener una humedad residual del 10 % en peso al 15 % en peso, preferentemente del 1,0 % en peso al 9 % en peso, con respecto al sólido de policloropreno.
- 30 26. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por que** el sólido de policloropreno deshidratado se seca en el dispositivo de secado hasta tener una humedad residual del 1 % en peso al 1,5 % en peso, preferentemente del 0,5 % en peso al 1 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 % en peso al 0,5 % en peso, con respecto al sólido de policloropreno deshidratado.
- 35 27. Procedimiento según la reivindicación 26, **caracterizado por que** el sólido de policloropreno secado se encuentra al final de la fase de secado en el dispositivo de secado como masa fundida de caucho.
28. Procedimiento según la reivindicación 27, **caracterizado por que** al agua en la granulación subacuática se le añaden agentes de separación.
- 40 29. Uso del sólido de policloropreno según una de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de vulcanizados.
30. Vulcanizados según la reivindicación 29.

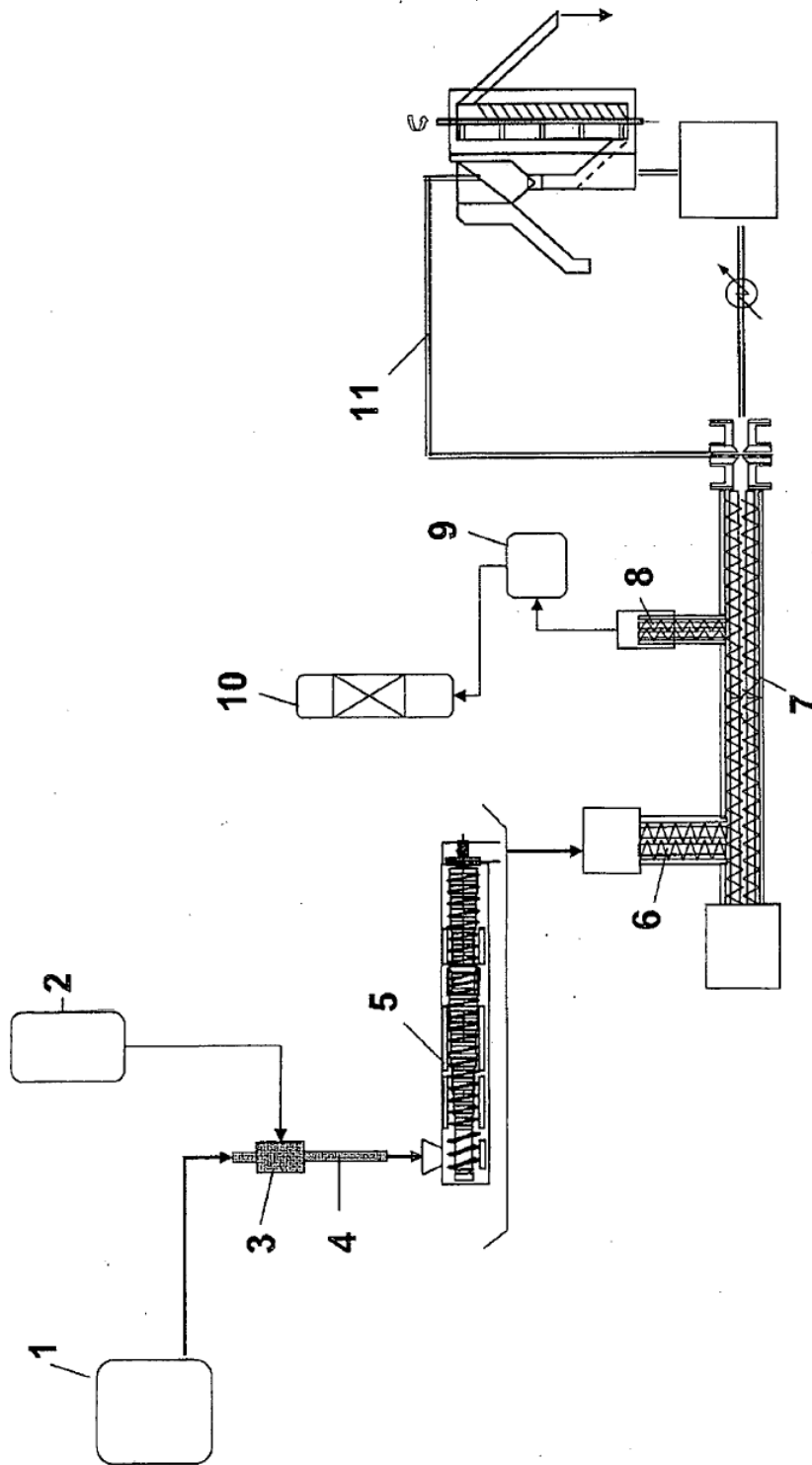


Fig. 1