

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 703**

51 Int. Cl.:

C08L 19/00 (2006.01)

C08J 3/16 (2006.01)

C08F 6/22 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

C08L 101/02 (2006.01)

C08J 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2009 E 09164716 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2143755**

54 Título: **Composición termoplástica reciclada que comprende un material de desecho termoestable y métodos de fabricación**

30 Prioridad:

11.07.2008 US 134581 P
29.05.2009 US 217282 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.08.2017

73 Titular/es:

ROHM AND HAAS COMPANY (100.0%)
100 INDEPENDENCE MALL WEST
PHILADELPHIA, PA 19106-2399, US

72 Inventor/es:

LAU, WILLIE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 628 703 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

Composición termoplástica reciclada que comprende un material de desecho termoestable y métodos de fabricación

La presente invención se refiere a métodos para fabricar materiales compuestos conformables y artículos conformados de sustancialmente todos los materiales de desecho reciclados a partir de polímeros de aguas blancas y materiales termoestables de desecho, y a materiales fabricados por tales métodos. Más particularmente, se refiere a materiales compuestos moldeables o conformables de agua blanca que comprenden polímeros coagulados en dispersión o emulsión y materiales termoestables de desecho, tales como caucho vulcanizado o artículos vulcanizados y termoestables fabricados a partir de los materiales compuestos.

En la producción comercial de polímeros en emulsión y dispersión, se genera mucho material durante la limpieza o el lavado del reactor al final del lote; y este material se desecha como desecho. El producto del lavado, también conocido como "agua blanca", contiene los mismos polímeros que se usan en los polímeros comerciales pero con un tamaño de partícula promedio demasiado bajo (50-350 nm) para permitir su concentración por centrifugación u otros métodos de procesamiento conocidos. El producto del lavado también tiene una concentración mucho menor que los polímeros comerciales, por ejemplo, 0,1 a 2% en peso de sólidos totales de polímero. Como no existe una forma rentable de utilizar el polímero del agua blanca con bajas concentraciones de sólidos, el agua blanca se procesa como material de desecho.

En el procesamiento de los desechos, los polímeros de aguas blancas usualmente se coagulan para producir una suspensión, seguido de la mezcla de la suspensión con otros subproductos tales como biosólidos o lodos, y deshidratación. El material resultante se deposita en un vertedero incluso aunque pueda contener polímero al 30% en peso de sólidos. Además de los desechos en sí mismos, el uso de los métodos de procesamiento actuales implica un gasto sustancial, que incluye el costo de procesar una tonelada de lodo al 30% en sólidos, el costo de colocar los desechos en un vertedero disponible, y el costo de fabricar una nueva cantidad equivalente de polímero.

Incluso aunque la cantidad de agua blanca generada en la producción de un polímero en emulsión sea de 1% en peso o menos de la cantidad de polímero producido, la cantidad total generada es enorme, llegando a millones de kilogramos de polímero de desecho depositados cada año en vertederos. Así, sigue existiendo una tremenda necesidad de utilizar eficazmente la corriente residual de la fabricación de polímeros en emulsión o dispersión.

La técnica de la patente de EE.UU. 5 824 673, de Khait, describe métodos de preparación de partículas de polímeros, que comprenden proporcionar un suministro de material polímero, efectuar un cambio químico en el material polímero mediante la aplicación de energía mecánica al mismo mediante pulverización cizallante en estado sólido en presencia de enfriamiento suficiente para mantener el material en estado sólido durante la pulverización, y descargar las partículas resultantes. Los productos de Khait pueden ser procesados como termoplásticos. Khait no divulga los líquidos residuales que contienen polímeros y no aborda cómo manejar tales residuos líquidos que, por ejemplo, incluyen agua blanca que contiene polímeros en emulsión o en dispersión.

El documento SU 694516 describe la producción de miga de caucho residual no vertido. El documento KR 2001 0065946 describe un método para la fabricación de láminas de caucho impermeables que utiliza residuos de neumáticos. El documento JP-A-05 146779 describe el tratamiento de aguas residuales que contienen látex para formar resinas. El documento US 2478703 describe la recuperación de polímeros similares al caucho a partir de agua de purga.

Los presentes inventores se han esforzado por resolver el problema de la utilización económica de polímeros de residuos líquidos, tales como polímeros de aguas blancas, para fabricar materiales conformables y productos moldeados útiles.

Exposición de la invención

De acuerdo con la presente invención, los métodos para fabricar materiales compuestos conformables comprenden formar una suspensión de miga, en cualquier orden o simultáneamente, (i) aumentando el tamaño de partícula de una composición acuosa que comprende agua residual blanca de uno o más polímeros termoplásticos en emulsión o dispersión (polímero de desecho) que se genera durante la limpieza o enjuague de un reactor al final de un lote en la producción comercial del polímero, por ejemplo coagulándolo hasta un tamaño de partícula promedio en peso del polímero de 1 μm o más, y (ii) combinando una composición que comprenda agua residual blanca de uno o más polímeros en emulsión o dispersión, es decir, polímero de desecho, con uno o más materiales termoestables de desecho, preferiblemente un vulcanizado, (iii) opcionalmente, deshidratando la suspensión de miga para formar una mezcla de miga, donde la deshidratación puede tener lugar después de (i) o después (ii); y procesando la suspensión o mezcla de miga como un material termoplástico, preferiblemente en una extrusora desvolatilizante, para formar el material compuesto conformable que comprende del 10 al 90% en peso del material termoestable de desecho y el resto del polímero de desecho, basado en el peso total del material termoestable de desecho y polímero termoplástico de desecho. El polímero de desecho comprende uno o más polímeros termoplásticos en emulsión o en dispersión. Preferiblemente, para facilitar la coagulación, el agua blanca residual comprende 30% en peso o más, ó 50% en peso o más de uno o más polímeros en emulsión o dispersión metaestable, en base al peso total de sólidos de polímero de desecho.

- En una realización, el agua residual blanca puede además comprender una o más composiciones acuosas de polímeros termoplásticos de desecho fuera de especificaciones que no pueden ser utilizados o vendidos. Las composiciones poliméricas fuera de especificaciones adecuadas tienen un contenido de sólidos de polímero de 20% en peso o menos, preferiblemente 12% en peso o menos, o pueden diluirse hasta tal contenido de sólidos de polímero. El polímero del agua residual blanca puede contener tanto como 99% en peso de polímero de desecho fuera de especificaciones, basado en el peso total de sólidos de polímero de desecho.
- En una realización preferida de la presente invención, la coagulación o floculación de la composición acuosa que comprende polímero de agua residual blanca incrementa el tamaño de partícula promedio en peso del polímero de desecho en la composición tratada a 20 μm o más.
- El material termoestable de desecho debe tener un tamaño de partícula de tamiz de 5000 μm o menos, preferiblemente, 2500 μm o menos, o, más preferiblemente, 600 μm o menos. El límite inferior del material termoestable de desecho no está limitado. Sin embargo, en la práctica alcanza 50 μm o más.
- El material termoestable de desecho preferiblemente comprende vulcanizados de caucho, tales como caucho de neumáticos molido (GTR). Preferiblemente, las composiciones que comprenden agua residual blanca comprenden polímeros acrílicos o vinílicos.
- En una realización de la presente invención, los métodos comprenden formar una suspensión de miga que tenga un contenido de sólidos de 40% en peso o menos, en orden o simultáneamente, (i) coagulando una composición acuosa que comprende el agua residual blanca de uno o más polímeros termoplásticos en emulsión o dispersión y (ii) combinando el agua residual blanca de uno o más polímeros en emulsión o dispersión con uno o más materiales termoestables de desecho que tengan un tamaño de partícula de tamiz de 600 μm o más; y (iii) moliendo por vía húmeda la suspensión de miga para reducir el tamaño de partícula de tamiz de los sólidos de la suspensión de miga hasta 600 μm o menos; (iv) opcionalmente, deshidratando la suspensión molida por vía húmeda, p. ej., filtrando; (v) opcionalmente además, lavando o secando o lavando y secando la suspensión deshidratada molida por vía húmeda; y, (vi) procesando la suspensión de miga molida por vía húmeda como un material termoplástico para formar un material compuesto conformable, p. ej., un pelet, polvo, o un artículo conformado.
- De acuerdo con la presente invención, los métodos de molienda por vía húmeda pueden elegirse entre la pulverización por cizallamiento en estado sólido (S^3P), la molienda con muelas y otros métodos de molienda por vía húmeda conocidos.
- De acuerdo con la presente invención, los métodos para el procesado de materiales termoplásticos pueden seleccionarse de métodos conocidos limitados solamente por la fluidez de la miga en condiciones de procesado de materiales termoplásticos. Tales métodos pueden incluir, por ejemplo, extrusión, extrusión granulante, calandrado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo rotacional, y combinaciones de los mismos. En una realización, por ejemplo, un material extruido granulado es moldeado por compresión.
- Los métodos permiten la formación de un material compuesto conformable y de artículos que comprenden de 10 a 90% en peso de material termoestable de desecho, preferiblemente 30% en peso o más, ó 50% en peso o más, y el resto de polímero de desecho, basado en el peso total de material termoestable de desecho y polímero de desecho.
- De acuerdo con la presente invención, los materiales compuestos conformables pueden comprender sustancialmente todos los materiales de desecho y pueden tomar la forma de un material compuesto moldeable finamente dividido o un artículo fabricado mediante procesado de materiales termoplásticos. Por consiguiente, el material compuesto conformable fabricado mediante procesado de materiales termoplásticos puede comprender, por ejemplo, pellets, polvos, gránulos, láminas o películas, y otros artículos conformados termo-conformados.
- En una realización alternativa, los materiales compuestos conformables pueden además comprender polímero termoplástico virgen añadido. El polímero termoplástico virgen puede añadirse en cualquier momento antes o durante el procesado de la suspensión o mezcla de miga como un material termoplástico.
- En una realización de la presente invención, los materiales compuestos conformables consisten esencialmente en composiciones que no se reticulan durante el procesado, tales como, por ejemplo, un polímero termoplástico derivado al menos en parte de agua residual blanca y de 10 a 90% en peso de un material termoestable de desecho, basado en el peso total de material termoestable de desecho y el polímero termoplástico.
- A menos que se indique lo contrario, cualquier término que contenga paréntesis se refiere, alternativamente, a todo el término como si no hubiera paréntesis y el término sin ellos (es decir, excluyendo el contenido de los paréntesis), y combinaciones de cada alternativa. Por lo tanto, el término "(met)acrílico" se refiere a cualquiera de acrílico, metacrílico, y mezclas de los mismos.
- Todos los rangos son inclusivos y combinables. Por ejemplo, un tamaño de partícula promedio en peso de 1 μm o más, ó 10 μm o más, o hasta 5000 μm , o hasta 1000 μm , o, preferiblemente, 20 μm o más, o, preferiblemente, hasta 600 μm incluye intervalos de 1 a 10 μm , de 1 a 20 μm , de 1 a 600 μm , de 1 a 1000 μm , de 1 a 5000 μm , de 10 a 20 μm , de 10 a 600 μm , de 10 a 1000 μm , de 10 a 5000 μm , de 20 a 600 μm , de 20 a 1000 μm , de 20 a 5000 μm , de 600 a 1000 μm , de 600 a 5000 μm y de 1000 a 5000 μm .

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "acrílico" se refiere a materiales fabricados a partir de una proporción importante de monómeros, polímeros o resinas de acrilato, metacrilato, ácido acrílico o metacrílico o (met)acroleína.

5 Tal como se usa en la presente memoria, la frase "acuoso" incluye agua y mezclas que comprenden 50% en peso o más de agua en una mezcla de agua con disolventes miscibles con agua.

Tal como se usa en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, la expresión "temperatura de transición vítrea" o "Tg" se refiere a la temperatura de transición vítrea de un material según se determina por Calorimetría Diferencial de Barrido (instrumento TA modelo Q-1000) barriendo entre -90°C y 150°C a una velocidad de 20°C/min. La Tg es el punto de inflexión de la curva.

10 Tal como se usa en la presente memoria, a menos que se indique otra cosa, la expresión "temperatura de transición vítrea calculada" o "Tg calculada" se refiere a la temperatura de transición vítrea de un material determinado por la Ecuación de Fox que fue descrita por Fox en el Bulletin of the American Physical Society, 1, 3, página 123 (1956).

15 Tal como se usa en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, la palabra "polímero" incluye, independientemente, homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, copolímeros de bloque, copolímeros segmentados, copolímeros de injerto, y cualquier mezcla o combinación de los mismos. Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "tamaño de partícula de tamiz" se refiere al tamaño de partícula de un material que pasaría totalmente a través de un tamiz de malla del tamaño de partícula dado. Por ejemplo, a un GTR que pasa a través de un tamiz de 203 µm (micrómetros) (malla 60) se le denomina como que tiene un tamaño de partícula tamizado por 203 µm (micrómetros). Para un material dado, un tamaño de partícula del tamiz de malla será mayor que el tamaño de partícula promedio en peso.

20 Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "sustancialmente todos los materiales de desecho reciclados" se refiere a cualquier material que comprende al menos 97% en peso de polímero de desecho y material termoestable de desecho. Esto excluye las cargas y cualquier material no polímero que pueda separarse físicamente del material, tal como alambre metálico. Así, un material que contiene, por ej., 5 a 10% de agente floculante de arcilla y el resto de polímero de desecho o material termoestable de desecho comprendería material de "materiales de desecho sustancialmente todos reciclados".

25 Tal como se utiliza en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, la expresión "tamaño de partícula promedio en peso" se refiere al tamaño de partícula promedio en peso de un material determinado usando una técnica de difusión de luz con un Analizador de Tamaño de Partícula Malvern Mastersizer 2000TM (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, Reino Unido). Los materiales pueden incluir polímeros coagulados o floculados y aglomerados de los mismos.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "agua blanca" se refiere a desechos generados a partir del procesado de emulsiones o dispersiones acuosas de polímeros, incluyendo el efluente de enjuagar el equipo de procesado así como las emulsiones o dispersiones de polímero de desecho.

35 El método de la presente invención proporciona materiales compuestos conformables fabricados a partir de materiales de caucho y polímeros reciclados así como de artículos conformados fabricados a partir de los mismos. Los presentes inventores han encontrado que el agua blanca a partir del procesado de polímero de desecho puede recuperarse completamente si los sólidos o el tamaño de partícula del polímero termoplástico en emulsión o en dispersión son suficientemente grandes para permitir la deshidratación. Además, los presentes inventores han encontrado que una amplia variedad de sólidos tipo polímeros de desecho aislados del agua blanca formará eficientemente mezclas compatibles con una amplia variedad de materiales termoestables de desecho en el procesado de materiales termoplásticos. Se pueden usar varias corrientes de polímeros de desecho a la vez. Además, no se necesita ningún compatibilizante para fabricar un material compuesto conformable útil y no necesita producirse ninguna reacción química entre el material de desecho termoestable y los polímeros de desecho. La falta de agentes compatibilizantes o reticulantes proporciona la ventaja añadida de que los materiales de acuerdo con la presente invención pueden volver a ser procesados como materiales termoplásticos y, finalmente, reciclarse de nuevo. Además, la presente invención permite la provisión de materiales que contienen una proporción elevada, p. ej. 50% en peso o más, de material termoestable de desechos, especialmente de vulcanizados de desecho como el GTR.

50 Las propiedades mecánicas de los materiales resultantes de la presente invención, que incluyen el alargamiento, la resistencia y el módulo, se comparan con las mismas propiedades de los materiales compuestos fabricados de la misma manera a partir de los mismos polímeros vírgenes, especialmente cuando los polímeros derivados del agua blanca son residuos acrílicos o vinílicos, por ejemplo polímeros de estireno.

55 Las composiciones adecuadas que comprenden agua blanca para uso en la presente invención pueden incluir polímeros termoplásticos de desecho del agua blanca y polímeros termoplásticos de desecho fuera de especificaciones en medios acuosos diluidos de una o más emulsiones o dispersiones acuosas de polímeros termoplásticos, tales como los polímeros elegidos de acrílicos; vinílicos, p. ej., estireno, estireno-acrílico y alquiviléteres; ésteres vinílicos; látex de caucho sintético, tales como isoprenos, butadienos como estireno-butadienos y estireno-acrilonitrilo-butadienos, y cauchos de nitrilo; látex de caucho natural; y mezclas y combinaciones de los mismos. Se prefieren polímeros acrílicos y vinílicos.

60

En una realización preferida para facilitar el procesado para aumentar el tamaño de partícula y/o el contenido de sólidos del polímero de desecho, las composiciones acuosas que comprenden agua blanca incluyen al menos algo de agua blanca de emulsiones o dispersiones metaestables de polímero, es decir, se usan aquellas que comprenden el producto de polimerización de 5% en peso o menos, basado en el peso de sólidos de polímero, de residuos de monómeros dispersables, preferiblemente 3% en peso o menos, o que comprenden 2% en peso o menos, basado en el peso de sólidos de polímero, de tensioactivo, preferiblemente 1% en peso o menos. Las emulsiones metaestables preferidas son emulsiones de polímeros acrílicos o vinílicos. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "monómero dispersable" se refiere a cualquier monómero polimerizable que cuando se polimeriza tenga un grupo funcional ácido, sal de ácido, hidroxilo, amina o sal de amina. La cantidad de polímero metaestable en el polímero del agua residual blanca puede variar entre el 30% en peso o más, o el 50% en peso o más, basada en los sólidos totales de polímero en la composición de polímero de desecho.

Las composiciones que comprenden polímero de agua residual blanca pueden seleccionarse de acuerdo con su temperatura de transición vítrea (Tg) para fabricar materiales compuestos o artículos compuestos conformables para aplicaciones específicas. Por ejemplo, los polímeros que tienen una Tg de 20°C o más generalmente se utilizan en aplicaciones para suelos, azulejos y moldeo, en películas de revestimiento y en aplicaciones adecuadas para materiales, artículos y películas más duros; y los polímeros que tienen una Tg de menos que 20°C encuentran uso en como sellantes y cargas, aplicaciones para asfaltos, y aplicaciones adecuadas para materiales, artículos o películas gomosas o flexibles.

Para lograr una mezcla óptima de polímeros de desecho y materiales termoestables de desecho, el tamaño de partícula de cada uno debe estar lo más cerca posible entre sí. Así, las partículas de polímero del polímero de desecho deben ser tan grandes como sea posible y las partículas del material termoestable de desecho deben ser tan pequeñas como sea posible.

Los presentes inventores han encontrado que la coagulación de composiciones acuosas que comprenden polímeros de agua residual blanca proporciona la manera más eficiente de proporcionar polímeros de desecho con el contenido de sólidos del tamaño de partícula apropiado. Otras formas de aumentar el tamaño de partícula de polímeros de desecho hasta un tamaño de partícula promedio en peso y un contenido de sólidos deseable incluyen floculación, siempre y cuando la cantidad y tipo de agente floculante no perjudique las propiedades mecánicas y la flexibilidad del producto final, la liofilización, y su combinaciones.

Los agentes de coagulación útiles incluyen cualquier agente de coagulación conocido tales como, por ejemplo, cualquiera escogido de una sal, tales como cloruro de sodio o cloruro de hierro (férrico), es decir FeCl_3 , sulfato de hierro (ferroso), es decir $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, alumbre, es decir $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sulfato de magnesio, o preferiblemente FeCl_3 ; un ácido, tal como un ácido carboxílico, p. ej., ácido fórmico o ácido sulfúrico para reducir el pH del polímero del agua blanca a 4,5 ó menos, preferiblemente 4,0 ó menos; un coagulante químico y mezclas de los mismos. Se prefieren los ácidos para reducir la necesidad de lavado repetido del polímero producto. Otros coagulantes químicos pueden incluir alúmina, hidrocioruro de aluminio, óxido de calcio, poliácridamida, aluminato sódico, y silicato de sodio; y los coagulantes de productos naturales pueden incluir quitosano, semillas de moringa oleífera, papaina, semillas de strychnos, e islinglass, entre otros.

Los agentes floculantes adecuados incluyen arcillas, por ej., caolinita, usadas en cantidades convencionales.

Las cantidades útiles de agentes coagulantes o agentes floculantes pueden variar de 0,25 a 10% en peso, preferiblemente de 1 a 7% en peso, basado en el peso total de sólidos poliméricos del agua blanca.

Para combinar con un material termoestable de desecho, las partículas adecuadas de polímero de desecho pueden tener preferiblemente tamaños de partícula promedio en peso tan cerca como sea posible al tamaño de partícula de tamiz del material termoestable de desecho. Sin embargo, los tamaños de partícula promedio en peso adecuados del polímero varían entre 1 μm o más, ó 10 μm o más, o hasta 5000 μm , o hasta 1000 μm , o, preferiblemente 20 μm o más, o, preferiblemente, hasta 600 μm . Por debajo de un tamaño de partícula promedio en peso del polímero de 1 μm , puede ocurrir la pérdida indeseable de polímero de desecho durante la deshidratación o el lavado.

Las composiciones acuosas que comprenden polímeros de aguas blancas se coagulan o floculan adecuadamente para aumentar su contenido de sólidos hasta un contenido total de sólidos de polímero antes de la deshidratación de 2,0% en peso o más, preferiblemente 4% en peso o más, o 5% en peso o más, y hasta el 40% en peso.

En una realización preferida, la relación del tamaño de partícula promedio en peso del polímero de desecho coagulado o floculado al tamaño de partícula promedio de peso del material termoestable de desecho varía de 1:20 a 5:1, o, preferiblemente, 1:10 o más.

En otra realización, las composiciones de polímeros de desecho, es decir, aquellas que tienen un mayor contenido de sólidos, podrían usarse directamente en la preparación de la resina de material compuesto sin deshidratar. La deshidratación y la redispersión permiten un conveniente almacenamiento y transporte del polímero.

El material termoestable apropiado de desecho puede comprender cualquier residuo polímero reticulado en partículas, tal como el obtenido a partir de vulcanizados de caucho, p. ej. GTR o goma de calzado de suelo, uretanos curados, p. ej., espuma de poliuretano, plástico duro molido, tales como de uretanos, policarbonatos, resinas epoxi,

resinas aminoplásticas, resinas fenólicas, p. ej., de fenol-formaldehído y poliolefinas reticuladas (PEX). El material termoestable de desecho puede comprender además cargas, tales como negro de humo, sílice, silicatos y alúmina.

5 El tamaño de partícula de tamiz del material termoestable de desecho adecuado para uso en materiales compuestos puede variar de 50 a 5000 μm , por ejemplo 177 μm o más, ó 180 μm o más. El material termoestable de desecho puede estar, por ejemplo, en forma triturada, en forma de pelets de caucho, hilos de caucho, o en forma de astillas, o polvo.

El polímero de desecho y material termoestable de desecho se combinan mediante molienda o mezcla para formar una suspensión de miga o, si el polímero de desecho se deshidrata antes de combinarlos, una mezcla de miga.

10 La combinación para preparar la suspensión de miga puede opcionalmente comprender una molienda por vía húmeda. La molienda por vía húmeda es seguida por la deshidratación y, si es necesario, el procesado para secar las miga.

15 En una realización de la presente invención en la que el material termoestable de desecho tiene un tamaño de partícula tamiz de 600 μm o más, el material termoestable de desecho y el polímero de desecho combinados se muelen por vía húmeda para reducir el tamaño de partícula promedio en peso del material termoestable de desecho en la mezcla.

20 Las técnicas de molienda por vía húmeda adecuadas incluyen pulverizar la mezcla de material termoestable de desecho y de polímero de desecho como una suspensión, reduciendo de este modo el tamaño de partícula de las partículas del material termoestable de desecho mientras están en contacto íntimo con el polímero de desecho. Por ejemplo, a la mezcla en suspensión de polímero de desecho y material termoestable de desecho se puede aplicar la pulverización por cizallamiento en estado sólido (PEX) por molienda por vía húmeda. La molienda por vía húmeda puede llevarse a cabo en un molino de muelas o en una extrusora de doble husillo o puede comprender pulverización por cizallamiento en estado sólido (S^3P). Otras técnicas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, molienda, por ejemplo, en un molino de rectificado giratorio, molienda con discos, molienda con piedras, molienda de plásticos; así como otras técnicas de pulverización, tales como el pulverizador Berstorff, la pulverización por extrusión, la extrusión por cizallamiento en estado sólido, y la extrusión Brabender. La extrusión por cizallamiento en estado sólido, SSSE, ya sea con calentamiento en estado fundido o bajo condiciones ambientales, puede usarse con mezclas en suspensión acuosa. Preferiblemente, la molienda por vía húmeda comprende S^3P , que se define como la pulverización sin fusión de material termoestable de desecho en presencia de polímero de desecho en el estado sólido para impartir una tensión de cizalla intensa a las partículas sólidas, y se lleva a cabo con el material a temperatura ambiente o con refrigeración

30 La molienda por vía húmeda o S^3P puede no dar lugar a ninguna reacción química del material termoestable de desecho y el polímero de desecho. Sin embargo, la miga formada en los métodos de molienda por vía húmeda de la presente invención puede presentar mejores propiedades de flexión en frío y de deformación a la rotura cuando se compara con la del material termoestable de desecho o los polímeros extraídos del agua blanca sola.

35 Los métodos de la presente invención pueden además comprender la deshidratación de la suspensión de miga y, opcionalmente, el lavado de la miga resultante para eliminar las impurezas antes del procesado del material termoplástico. La deshidratación de la suspensión de miga, puede incluir, por ejemplo, (micro) filtración o centrifugación de los sólidos para eliminar el exceso de agua.

40 Los métodos también pueden comprender el secado de la mezcla de miga resultante de la deshidratación. Opcionalmente, en algunas realizaciones, el material de miga deshidratado puede ser secado por escurrido, prensado o liofilización. También se pueden emplear métodos convencionales de secado que incluyen, por ejemplo, el uso de hornos o secadores tales como secadores de vacío, secadores de aire, secadores de tambor, o secadores de manos.

45 Los métodos de la presente invención además comprenden el procesado del material termoplástico de la mezcla de miga o de la suspensión de miga, y durante dicho procesado puede producirse una reducción adicional del contenido de agua. El procesado del material termoplástico puede comprender amasar el material en forma de miga, con calentamiento opcional y, opcionalmente, desvolatilización. El amasado puede llevarse a cabo utilizando un molino de dos rodillos, o por extrusión del material, tal como en una extrusora de desvolatilización o, en algunos casos, en el momento de su suministro a un equipo de moldeo por inyección. El procesado del material termoplástico puede conformar el material compuesto directamente en un artículo, tal como por vía de extrusión, o puede dar lugar a la formación de materiales compuestos conformables tales como pastillas, gránulos o polvo. Del mismo modo, se puede usar la molienda con dos rodillos junto con el moldeo por compresión para transformar el material en un artículo moldeado.

50 El procesado del material termoplástico puede comprender también el calandrado con o sin calentamiento, moldeo por compresión, moldeo por rotación o moldeo por inyección. Preferiblemente, el proceso del material termoplástico comprende amasar en una extrusora de doble husillo contrarrotante.

55 En una realización de la presente invención, para formar el material compuesto conformable, tales como como gránulos, polvos o gránulos, que posteriormente pueden conformarse en artículos conformados o utilizados como cargas o en sellantes, se puede usar la extrusión o un procedimiento similar de procesado en masa fundida,.

El material compuesto conformable preparado mediante el método de la presente invención puede ser fabricado mediante procesamiento de materiales termoplásticos en materiales finamente divididos o en artículos de cualquier forma, tal como láminas y películas, o usarse como un material de moldeo o conformado. Las películas producidas de acuerdo con la presente invención se pueden usar para formar artículos y laminados multicapa para muchas aplicaciones.

En una realización, el material compuesto conformable preparado por el método de la presente invención comprende sustancialmente todo el material reciclado. Alternativamente, puede añadirse uno o más polímeros termoplásticos vírgenes antes o durante el procesamiento del material termoplástico en cantidades de hasta 50% en peso de la composición de material compuesto total.

Los materiales compuestos conformables pueden comprender adicionalmente varios aditivos según se desee o se requiera de acuerdo con el uso final de la miga de material compuesto, por ejemplo, uno o más de un agente vulcanizante, una resina termoplástica o un polímero, un antioxidante, un estabilizante UV, un ignífugo, un colorante, una carga en forma de, por ejemplo, polvo, fibra, astilla o fragmento; un material reforzante, tal como un tejido no tejido, o tela, un pigmento, una resina o polímero termoestable, una resina o polímero termoendurecible (curable), o un compuesto auxiliar de procesamiento, tal como un agente de desmoldeo y una pequeña cantidad de tensioactivo. Se pueden añadir aditivos antes o durante el procesamiento del material termoplástico.

Los productos finales útiles para los materiales compuestos conformables incluyen, pero no se limitan a, piezas de automoción, tales como neumáticos, amortiguadores, juntas, correas de ventilador, limpiaparabrisas, revestimientos, aislamientos y guarniciones de los bajos, productos para la construcción tales como membranas para techados, tejas de techado o fieltro de techado, geomembranas, paneles aislantes, materiales amortiguadores de sonido, cintas metálicas para juntas, membranas de EPDM modificado para techados, y refuerzo de asfalto; sellantes de asfalto, rellenos de grietas para asfalto y material de hormigón con asfalto para la pavimentación de carreteras; modificación del hormigón; artículos de neopreno modificados; azulejos o soportes de azulejos; soportes de alfombras; materiales de insonorización; capas acústicas para suelos; capas y esteras de pisos; productos industriales tales como revestimientos para vertederos; utilidades deportivas tales como césped y pista artificial; superficies de juegos; esteras y almohadillas; núcleos de bolas; y productos de consumo tales como azulejos de suelos o láminas de pisos; suelas de zapatos; revestimientos; cubiertas; y productos moldeados, tales como macetas de jardinería, accesorios moldeados para el hogar, y artículos decorativos moldeados; y otros usos, tales como relleno de la fricción, soportes del piso de madera, aislamiento de cables, mangueras de jardín, mangos de herramientas y cojines de las patas de los muebles.

En una realización, los adhesivos de fusión en caliente pueden comprender sólidos de polímeros termoplásticos de desecho en cantidades que varían de 40% en peso o más de los materiales conformables.

En otra realización, los materiales conformables pueden conformarse en películas para estratificados. Los estratificados pueden comprender los materiales compuestos como una o dos o más capas, tales como una capa base en membranas de EPDM reforzadas para tejados, soportes de caucho o capas de relleno en láminas flexibles y cintas con una capa adhesiva. Cualquier producto estratificado almacenado como rollo puede tener una capa adhesiva opcional y una capa de desprendimiento para proteger la capa adhesiva.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, las láminas producidas se evaluaron respecto a la resistencia a la tracción, elongación en el punto de rotura (% E) y resistencia al desgarramiento, de acuerdo con los siguientes métodos de ensayo:

Ejemplo de procesamiento 1: Tratamiento del agua blanca de los sólidos al 1% de la torta húmeda

Se tomaron muestras de polímeros en emulsión de agua blanca de una mezcla de polímeros de acrilato de butilo/metacrilato de metilo/ácido metacrílico (BN/MMA/MAA) que variaban de BN 90/MMA 9/MAA 1 (en peso de reaccionantes) a BA 40/MMA 39/MAA 1 de 3 instalaciones de procesamiento en Bristol, PA (Ejemplo 1), Knoxville, TN (Ejemplo 2), y Charlotte, NC (Ejemplo 3).

La cantidad total de sólidos de polímero en el agua blanca se estimó midiendo el contenido de sólidos del agua blanca y se calculó sobre la base del volumen total del pozo de retención. Se añadió disolución de FeCl₃ (40%) a la dispersión de agua blanca bajo agitación suave. El FeCl₃ total fue 6% en peso con respecto al polímero sobre la base de sólidos. El polímero coagulado del látex (~ 5% de sólidos) hundido en fondo del pozo fue bombeado a un dispositivo centrífugo de deshidratación para concentrar el polímero en forma de una torta húmeda. Los sólidos de la torta húmeda se midieron por métodos gravimétricos, y se muestran en la Tabla 1, a continuación.

Tabla 1: Sólidos de polímeros coagulados en el agua blanca

| Ejemplo | Sólidos % |
|---------|-----------|
| 1 | 41,2 |
| 2 | 42,6 |
| 3 | 62,4 |

Ejemplo 2: Formación de la mezcla de miga de caucho de neumáticos molido (GTR)

5 Para preparar 250 g de un material compuesto polímero 35/caucho 65 (p/p), se dispersaron 213 g de la torta húmeda de la muestra A (sólidos 41%) en 875 g de agua y se añadieron con agitación 162,5 g de miga de GTR de 150 µm. La suspensión de material compuesto polímero/caucho (20% en sólidos de polímero y caucho) se mezcló completamente durante 15 minutos y los sólidos se filtraron a través de un calcetín filtrante de 10 µm (micrómetros). El exceso de agua se separó exprimiendo y el sólido de material compuesto húmedo se secó en un horno de vacío a 60°C durante 12 horas.

Ejemplo 3: Procesado termoplástico de mezclas de miga para formar láminas

10 Se procesaron 250 g de la mezcla sólida secada (< 5% en peso de contenido de humedad) en un molino de dos rodillos a 195°C durante 2 minutos y se moldearon por compresión mediante una prensa hidráulica Reliable (Reliable Rubber & Plastics Machinery Company, North Bergen, New Jersey) a 195°C entre placas de acero equipadas con un marco de 0,102 com (espesor) y 25,4 cm x 25,4 cm durante un total de 5 minutos a las siguientes presiones: 1 minuto a 3,45E7 Pascal; 1 minuto a 6,89E7 Pascal y 3 minutos a 1,65E8 Pascal, seguido por
15 enfriamiento a una presión de 1,65E8 Pascal a temperatura ambiente durante 5 minutos en una prensa fría equipada con agua circulante.

Ejemplo 4: Métodos de ensayo de las propiedades mecánicas y la resistencia al desgarro

20 Se cortaron muestras de material compuesto del Ejemplo 3 de láminas moldeadas en tiras rectangulares de 7,62 cm L x 1,27 cm A x 0,102 cm E. La resistencia a la tracción y la elongación se realizaron siguiendo el protocolo del método ASTM D-2370 (ASTM Volume 06.01, Febrero 2008) en una máquina de ensayos de tracción Tinius Olsen H10KS (Tinius Olsen Inc., Horsham, PA). La velocidad de la cruceta fue 2,54 cm/minuto, y una longitud de referencia de 2,54 cm. El ensayo se realizó a una temperatura controlada de 23°C y una humedad relativa controlada de 50%. Con este ensayo se determinaron la elongación en el punto de rotura, el esfuerzo máximo (resistencia a la tracción) y la energía de rotura para cada muestra.

25 La resistencia al desgarramiento se midió según la norma ASTM 0624 (ASTM Volume 09.01, Julio 2008) con una máquina de ensayos Tinius Olsen H10KS. Se aplicó una deformación (y tensión) de desgarro a una probeta de ensayo (cortada con un troquel Tipo C como se describe en la norma ASTM 0624) (ASTM Volume 09.01, Julio 2008) a una velocidad constante de la cruceta trasversal de 50,8 cm/minuto hasta que la cruceta fue completamente desgarrada.

30 En los Ejemplos Comparativos 1A y 2A, el polímero es polímero virgen coagulado y mezclado con material termoestable de desecho mediante la carga de 875 g de agua a un recipiente de mezcla equipado con un agitador mecánico, la adición al agua de 9,4 g de FeCl₃ como una disolución acuosa al 40% en peso, la adición de 125 g de caucho de neumáticos molido (Edge Rubber, Chambersburg, Pensilvania) que tenía un tamaño de partícula de tamiz de 180 µm (malla 80) con agitación hasta que todas las partículas de caucho se dispersaron en la fase acuosa para formar una suspensión, seguida por la adición de 250 g del látex de polímero (50% en peso de sólidos) a la
35 suspensión y agitación durante 15 minutos. La suspensión de polímero/caucho coagulada se dejó equilibrar durante 12 horas y se filtró usando un calcetín filtrante de 10 µm para obtener una mezcla de miga de polímero/caucho. El sólido se lavó tres veces con agua a través del calcetín filtrante. El exceso de agua se separó exprimiendo y el sólido húmedo se secó en un horno de vacío a 60°C durante 12 horas para dar una mezcla de miga seca.

40 Los resultados de los ensayos se presentan en la Tabla 2, a continuación.

Tabla 2: Propiedades mecánicas y de flexibilidad

| Ejemplo | Tg (°C) (máxima) | Resistencia a la tracción máxima (kPa) | Elongación máxima (%) | Resistencia al desgarro |
|-----------------------------|--------------------|--|-----------------------|-------------------------|
| 1 | 14,9/46,2 (ancha) | 4268 | 217 | 149 |
| 2 | -46,7/36,9 (ancha) | 4537 | 110 | 139 |
| 3 | 34,4 (ancha) | 4771 | 377 | 191 |
| Comparativo 1A ¹ | 20 (aguda) | 4695 | 377 | 172 |
| Comparativo 2A ² | -6 (aguda) | 1131 | 448 | 53 |

1. Ejemplo Comparativo 1A BA 47/MMA 52/MAA 1, Tg de 20°C.

2. Ejemplo Comparativo 2A BA 70/MMA 29/MAA 1, Tg de -6°C

5 Las propiedades mecánicas de los Ejemplos 1, 2 y 3 de la invención fueron comparables a las obtenidas a partir de látices de polímero virgen en los Ejemplos Comparativos 1A y 2A. El polímero del Ejemplo Comparativo 1A tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) $> 0^\circ\text{C}$. En las mezclas de polímero de agua blanca, las propiedades de tracción se mantuvieron sorprendentemente buenas incluso cuando contenían polímeros blandos. En el polímero virgen más blando tal como el que se usó en el Ejemplo Comparativo 2A, la resistencia a la tracción disminuyó con un aumento en el % de elongación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar materiales compuestos conformables, que comprende:
 5 formar una suspensión de miga, en cualquier orden o simultáneamente, (i) aumentando el tamaño de partícula de una composición acuosa que comprende agua residual blanca de uno o más polímeros termoplásticos en emulsión o dispersión (polímero de desecho) que se genera durante la limpieza o enjuague de un reactor al final de un lote en la producción comercial del polímero y (ii) combinando una composición que comprenda agua residual blanca de uno o más polímeros termoplásticos en emulsión o dispersión con uno o más materiales termoestables de desecho;
 10 opcionalmente, deshidratando la suspensión de miga para formar una mezcla de miga, donde la deshidratación puede tener lugar después de (i) o después (ii); y
 procesar la suspensión o mezcla de miga como un material termoplástico para formar un material compuesto conformable que comprende del 10 al 90% en peso del material termoestable de desecho y el resto del polímero de desecho, basado en el peso total del material termoestable y del polímero termoplástico de desecho.
- 15 2. El método según la reivindicación 1, donde el agua residual blanca comprende 30% en peso o más de uno o más polímeros en emulsión o dispersión metaestable, basado en el peso total de sólidos de polímero de desecho.
3. El método según la reivindicación 1, donde el agua residual blanca comprende uno o más polímeros acrílicos o vinílicos.
- 20 4. El método según la reivindicación 1, donde el aumento del tamaño de partícula comprende coagulación o floculación.
5. El método según la reivindicación 4, donde el aumento del tamaño de partícula da lugar a una composición de polímero que tiene un tamaño de partícula promedio en peso de 1 μm o más, como se determina usando la técnica de difusión de luz con un analizador de tamaño de partícula Malvern Mastersizer 2000TM.
- 25 6. El método según la reivindicación 5, donde el material termoestable de desecho tiene un tamaño de partícula de tamiz de 600 μm o más, método que además comprende:
 moler por vía húmeda la suspensión de miga antes de cualquier deshidratación para reducir el tamaño de partícula de tamiz de los sólidos de la suspensión de miga hasta 600 μm o menos,
 opcionalmente, deshidratar la suspensión molida por vía húmeda para formar una mezcla de miga; y
 30 opcionalmente, lavar y/o secar la suspensión molida por vía húmeda deshidratada, donde, la suspensión de miga tiene un contenido de sólidos de 40% en peso o menos antes de la molienda por vía húmeda.
7. El método según la reivindicación 6, donde los métodos de molienda por vía húmeda se escogen de pulverización cizallante en estado sólido (S^3P) y molienda con muelas.
- 35 8. El método según la reivindicación 1, donde el procesado de la suspensión o mezcla de miga como un material termoplástico comprende extrusión, extrusión granulante, calandrado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo rotacional, y combinaciones de los mismos.