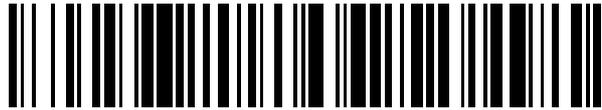


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 964**

51 Int. Cl.:

<b>B29C 47/08</b>	(2006.01)
<b>C11D 1/04</b>	(2006.01)
<b>C11D 1/14</b>	(2006.01)
<b>C11D 1/22</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/37</b>	(2006.01)
<b>C11D 11/00</b>	(2006.01)
<b>C11D 17/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2013 PCT/US2013/027231**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013 WO13130345**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2013 E 13708021 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2819827**

54 Título: **Procedimientos y composiciones para limpiar dispositivos de mezclado para mejorar la producción de polímeros**

30 Prioridad:

**28.02.2012 US 201261604070 P**  
**14.06.2012 US 201261659766 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.10.2017**

73 Titular/es:

**SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V. (100.0%)**  
**Plasticslaan 1**  
**4612 PX Bergen op Zoom, NL**

72 Inventor/es:

**EHRENSBECK, FRANKLIN J.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 638 964 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

Procedimientos y composiciones para limpiar dispositivos de mezclado para mejorar la producción de polímeros

5 **Antecedentes**

La presente divulgación se refiere a procesos para limpiar dispositivos de mezclado que se utilizan para preparar polímeros termoplásticos y mezclas de polímeros. Los procesos tienen por objetivo aumentar la velocidad del proceso de limpieza, proporcionar menor degradación de la resina, y permitir una mayor velocidad de extrusión global. La divulgación se refiere también a composiciones de purga útiles en dichos procesos.

Las extrusoras que utilizan un husillo transportador de masa fundida llevan a cabo una gran parte del procesado en fundido de las resinas termoplásticas. La extrusora se puede utilizar para preparar compuestos, moldeo, aglomeración o formación de películas, láminas o perfiles. Dichas extrusoras tienen normalmente un cilindro de extrusión calentado y uno o dos husillos en el interior del cilindro para comprimir, fundir, y extrudir la resina a través de un orificio o matriz. El cilindro se divide en varias zonas diferentes, tales como las zonas de alimentación, transición, mezclado, dispersión y medición. Cuando dichas máquinas se dedican a preparar un único material en un único color, pueden ser muy eficaces. Sin embargo, cuando la misma máquina se utiliza para preparar varios materiales y/o colores, se necesita una sustitución o cambio entre materiales (es decir, un proceso de sustitución). De otra forma, en esta situación, las impurezas o residuos creados durante la extrusión de la primera resina anterior pueden contaminar la segunda resina posterior. Durante este proceso de sustitución, la extrusora produce una combinación del material/color anterior y del material/color posterior. Como resultado, la combinación puede no cumplir las especificaciones deseadas, por ejemplo, diferencias en la composición, una pérdida de transparencia, un cambio en el color o la viscosidad, o algún otro defecto. Además, el proceso de sustitución conduce a una pérdida de material y a una disminución en la eficacia de preparación.

Estas deficiencias se han resuelto en alguna extensión de diversas maneras. Por ejemplo, se ha utilizado una resina muy viscosa o adherente para empujar el material antiguo. Aunque esto puede ser eficaz, la resina de elevada viscosidad por sí misma debe empujarse fuera de la máquina, conduciendo a ineficacia. En otros casos, se usan resinas reforzadas con fibra de vidrio como compuesto de purga para limpiar la extrusora. Aunque eficaz en algunos sistemas, este proceso conduce de nuevo al problema de eliminar la propia resina de fibra de vidrio.

En otros casos, se usan resinas tales como compuestos de purga basados en polimetilmetacrilato (comercializados como RIDD) para purgar el equipo de procesamiento en fundido a elevadas temperaturas (por ejemplo, más de 250 grados Celsius (°C)). Estas resinas emiten humos olores desagradables que producen irritación a los operarios y a los que se encuentran a su alrededor y cada vez son más inaceptables en un entorno de fabricación moderno.

Por lo tanto, existe la necesidad de procesos y composiciones que sustituyan rápidamente, en una máquina de procesamiento en fundido basada en husillos, un material polimérico por otro material polimérico en un corto periodo de tiempo, sin degradación del polímero y sin humos debido a su uso. De manera deseable, el proceso/composición debería ser aplicable para limpiar de una amplia variedad de contaminantes, especialmente colorantes tales como negro carbón, dióxido de titanio, pigmentos basados en antraquinona y ftalocianina y colorantes, así como para la eliminación de manchas de color negro, resinas reticuladas y geles producidos por la degradación de resinas o aditivos durante la composición en fundido y el procesado en fundido.

El documento JP 2009 143167 A divulga un proceso para limpiar un equipo de procesamiento en fundido utilizado para moldear resinas que contienen un polímero, comprendiendo dicho proceso las etapas de (a) purgar el equipo de procesamiento en fundido con una purga que contiene polvo de ABS, un tensioactivo de sulfonato metálico y agua, y hacer funcionar el equipo de procesamiento en fundido a una temperatura comprendida entre 180°C y 260°C para obtener aglomerados de resina purgada limpiando a la vez el equipo de procesamiento en fundido.

**Breve descripción**

Se divulgan en el presente documento mezclas y procesos de limpieza que utilizan mezclas de limpieza.

En una realización, un proceso para limpiar el equipo de procesamiento en fundido (por ejemplo, utilizado para preparar compuestos, moldear, y/o extrudir resinas que contienen un polímero), comprende: purgar el equipo de procesamiento en fundido con una mezcla de limpieza (purga) y hacer funcionar el equipo de procesamiento en fundido a una temperatura comprendida entre 200 y 380 °C para obtener una resina purgada limpiando a la vez el equipo de procesamiento en fundido. La mezcla de limpieza (purga) comprende: de 70 al 99 % en peso de aglomerados de resina polimérica termoplástica, teniendo los aglomerados una dureza Rockwell R comprendida entre 85 y 140 tal como se determina mediante la norma ASTM D785; y de 1 al 30 % en peso de una solución acuosa que contiene de 0,2 al 30 % en peso de una sal tensioactiva seleccionada entre al menos uno de las siguientes: sales de sulfonato, sales de alquilarilsulfonato, sales de alquilsulfato, sales de ácido carboxílico C6 a C36, y sus mezclas, en la que la solución acuosa tiene un pH de 6,0 a 9,0.

En una realización, una mezcla de limpieza comprende: agua, aglomerados de resina polimérica termoplástica que tienen una dureza Rockwell R comprendida entre 85 y 140 tal como se determina mediante la norma ASTM D785; y una sal tensioactiva seleccionada entre al menos una de las siguientes: sales de sulfonato, sales de alquilarilsulfonato, sales de alquilsulfato, sales de ácido carboxílico C6 a C36, y sus mezclas; en la que la mezcla de limpieza tiene un pH de 6,0 a 9,0.

Estas características limitantes y otras no limitantes se describen más particularmente a continuación.

### Descripción detallada

La presente divulgación puede entenderse más fácilmente en referencia a la siguiente descripción detallada de las realizaciones deseadas y los ejemplos incluidos en la misma. En la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones posteriores, se hará referencia a numerosos términos que deben definirse para que tengan los siguientes significados.

Las formas en singular "un", "una," y "el" o "la", incluyen referencias en plural a menos que el contexto dicte claramente lo contrario.

Como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, el término "que comprende" puede incluir las realizaciones "que consiste en" y "que consiste esencialmente en"

Los valores numéricos en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones de esta solicitud, particularmente en lo que se refiere a los polímeros o las composiciones poliméricas, reflejan valores promedio de una composición que puede contener polímeros individuales de diferentes características. Además, salvo que se indique lo contrario, debe entenderse que los valores numéricos incluyen valores numéricos que son iguales cuando se reducen al mismo número de las figuras significativas y valores numéricos que difieren del valor indicado en menos que el error experimental de la técnica de medición convencional del tipo descrito en la presente solicitud para determinar el valor.

Todos los intervalos divulgados en el presente documento son inclusivos del criterio de valoración enumerado y se pueden combinar de forma independiente (por ejemplo, el intervalo de "entre 2 gramos y 10 gramos" incluye los extremos, 2 gramos y 10 gramos, y todos los valores intermedios). Los extremos de los intervalos y cualesquiera valores divulgados en el presente documento no se limitan al intervalo o valor preciso; son lo suficientemente imprecisos como para incluir los valores que se aproximan a estos intervalos y/o valores.

Como se usa en el presente documento, se puede aplicar un lenguaje de aproximación para modificar cualquier representación cuantitativa que puede variar sin dar como resultado un cambio en la función básica con la cual se relaciona. En consecuencia, un valor modificado por un término o términos, tal como "sustancialmente", no está limitado al valor preciso especificado. En al menos algunos casos, el lenguaje de aproximación puede corresponder a la precisión del instrumento para medir el valor.

Los compuestos se describen utilizando la nomenclatura convencional. Por ejemplo, se entiende que cualquier posición no sustituida por cualquier grupo indicado tiene su valencia llena por un enlace como se indica, o un átomo de hidrógeno. Se usa un guion ("-") que no está entre dos letras o símbolos para indicar un punto de unión para un sustituyente. Por ejemplo, el grupo aldehído -CHO se mediante el carbono del grupo carbonilo.

El término "alquilo" se refiere a una disposición lineal o ramificada de átomos que está compuesta exclusivamente por carbono e hidrógeno. La disposición de átomos puede incluir enlaces simples, enlaces dobles, o enlaces triples (denominados normalmente alcano, alqueno, o alquino). Los grupos alquilo pueden estar sustituidos (es decir uno o más átomos de hidrógeno están sustituidos) o no sustituidos. Los grupos alquilo ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, metilo, etilo, e isopropilo.

El término "arilo" se refiere a una disposición de átomos que tienen una valencia de al menos uno y que comprende al menos un grupo aromático. La disposición de átomos puede incluir heteroátomos tales como azufre, y oxígeno, o puede estar compuesta exclusivamente por carbono e hidrógeno. Los grupos aromáticos no están sustituidos. Los grupos aromáticos ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, fenilo, naftilo, bifenilo, y difenil éter.

En las definiciones anteriores, el término "sustituido" se refiere a al menos un átomo de hidrógeno sobre el radical nombrado que está sustituido con otro grupo funcional, tal como alquilo, halógeno, -OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -COOH, etc.

La presente divulgación se refiere al descubrimiento de que el uso de una mezcla de sal acuosa viscosa recubierta externamente sobre un polímero de resina termoplástica peletizada con una dureza Rockwell R de 85 a 140, es sorprendentemente eficaz en la limpieza del dispositivo de mezcla. El tiempo de limpieza es mucho más rápido, existe menos degradación de la resina, y se puede producir la extrusión a una velocidad mayor.

Se divulga en las realizaciones un proceso para limpiar el equipo de procesamiento en fundido utilizado para

componer, moldear o extrudir resinas termoplásticas. El equipo de procesamiento en fundido se purga con una mezcla de limpieza (mezcla de purga) que comprende del 70 al 99 por ciento en peso (% en peso) de aglomerados de resina termoplástica y del 1 al 30 % en peso de una solución acuosa de sal tensioactiva. La solución acuosa de sal tensioactiva puede contener al menos una de las siguientes sales: sales de sulfonato, sales de alquilarilsulfonato, sales de alquilsulfato, y sales de ácido carboxílico C6 a C36, por ejemplo, en las que la sal está presente en la solución acuosa de 5 al 30 % en peso de la solución. La solución acuosa tiene un pH de 6,0 a 9,0. En algunos casos, la mezcla de limpieza puede tener un pH de 6,0 a 7,9. En otros casos, el pH puede ser de 6,5 a 7,5 o en otros casos más, el pH puede ser ligeramente ácido de 6,0 a 6,9. El equipo de procesamiento en fundido se calienta a una temperatura comprendida entre 200 y 380 °C. La mezcla de limpieza se hace pasar a continuación a través del equipo. La resina de purga termoplástica resultante tras la extrusión (formada a partir de los aglomerados en la mezcla de limpieza con la solución acuosa de sal tensioactiva) puede tener un peso molecular promedio en peso (Mw) comprendido en el 30 % del Mw de los aglomerados de resina termoplástica antes del purgado. La mezcla de limpieza puede prepararse fácilmente cuando se necesita en el equipo de procesamiento. Una vez que la mezcla de limpieza se ha hecho pasar a través del equipo, el equipo puede limpiarse adicionalmente con una resina de limpieza que comprende una resina termoplástica pero que no contiene la solución acuosa de sal tensioactiva.

Se divulga también una mezcla de limpieza que consiste esencialmente en agua; aglomerados de resina polimérica termoplástica que tienen una dureza Rockwell R comprendida entre 85 y 140 tal como se determina mediante la norma ASTM D785; y al menos una de las siguientes sales: sales de sulfonato, sales de alquilarilsulfonato, sales de alquilsulfato, sales de ácido carboxílico C6 a C36, y sus mezclas. La mezcla de limpieza tiene un pH comprendido entre 6,0 y 9,0.

Se ha descubierto que las sales de sulfonato, sales de alquilarilsulfonato, sales de alquilsulfato, y las sales de ácido carboxílico C6 a C36 en una solución acuosa que tiene una viscosidad de 20 a 1000 centipoise tal como se determina mediante la norma ASTM D445 a 23 °C, recubiertas externamente sobre un tipo específico de aglomerado termoplástico, se pueden usar para limpiar o purgar dispositivos de mezclado en fundido. Dichos dispositivos se usan normalmente para componer, moldear, o extrudir la resina. Tras limpiar/purgar, el dispositivo se puede usar para procesar una resina polimérica posterior sin degradar la resina polimérica. El tiempo de sustitución (es decir, el tiempo necesario para limpiar el equipo de una primera resina a fin de comenzar el procesamiento de una segunda resina diferente) queda significativamente disminuido.

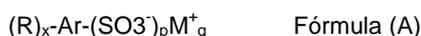
En las realizaciones, la mezcla de limpieza/mezcla de purga utilizada para limpiar/purgar comprende (a) al menos una de las siguientes sales: sales de sulfonato, sales de alquilarilsulfonato, sales de alquilsulfato, sales de ácido carboxílico C6 a C36, y sus mezclas, (b) al menos un aglomerado de resina polimérica, y (c) agua. La mezcla de limpieza tiene un pH comprendido entre 6,0 y 9,0. La mezcla de limpieza debe estar exenta de (es decir, contiene menos de 100 partes por millón en peso (ppm) de) sales de amonio, aminas, aminoácidos, sales de carbonato, sales de bicarbonato, formaldehído, poliformaldehído, formalina, etanol, o metanol. La mezcla de limpieza puede hacerse pasar a través del dispositivo de mezcla para eliminar uno o más restos poliméricos, contaminantes, o colorantes presentes en el dispositivo.

La mezcla de limpieza que contiene el líquido y los aglomerados descritos en el presente documento se puede usar como solución de purga para cualquier tipo de dispositivo de mezcla, que incluye extrusoras de compuestos, extrusoras de láminas y películas, máquinas de moldeo, y cualquier otro dispositivo que se pueda usar para procesar en fundido una resina polimérica termoplástica. Los procesos de purgado de la presente divulgación son especialmente útiles en equipos de procesamiento en fundido continuo que utilizan un husillo transportador tales como extrusoras, incluyendo un equipo de preparación de compuestos, bombas de material fundido, máquinas de moldeo por inyección, extrusoras de películas, láminas y perfiles y máquinas de moldeo por soplado. La mezcla de limpieza es especialmente eficaz en extrusoras de doble husillo engranable. El término "dispositivo de mezcla" se usa en el presente documento para referirse a cualquiera de dichos dispositivos que se puede usar en el procesamiento de resinas poliméricas termoplásticas. En algunos casos, el dispositivo de procesamiento en fundido es una extrusora de husillo único o de doble husillo con una relación longitud/diámetro (L/D) de husillo de 20:1 a 40:1 y un diámetro de husillo de 0,5 a 8,0 pulgadas (1,3 a 20 centímetros (cm)). En otros casos, durante la purga, la extrusora se hace funcionar a una velocidad de 50 a 100 revoluciones por minuto (rpm) y a una temperatura de 200 a 380 °C. En otro caso, el equipo de procesamiento en fundido se hace funcionar a 250 a 350 °C. En otros casos, el dispositivo de procesamiento en fundido es una extrusora de husillo único que tiene un diámetro de husillo de 0,5 a 8,0 pulgadas (1,3 a 20 cm) que es parte de una máquina de moldeo termoplástico. En otros casos, el dispositivo de procesamiento en fundido de husillo único es una máquina de moldeo que puede ser al menos una de las siguientes; una máquina de moldeo por inyección, una máquina de moldeo por soplado, una máquina de moldeo por inyección-soplado, una máquina de moldeo por extrusión-soplado, una máquina de moldeo por estiramiento-soplado, una máquina de moldeo asistida por gas, una máquina de moldeo hidráulica, una máquina de moldeo mecánica y una máquina de moldeo eléctrica.

La mezcla de limpieza contiene una sal tensioactiva. La sal tensioactiva puede ser al menos una de las siguientes sales: sales de sulfonato, sales de alquilarilsulfonato, sales de alquilsulfato, sales de ácido carboxílico C6 a C36, y sus mezclas.

Una sal de sulfonato contiene al menos un grupo sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ). Las sales de alquilarilsulfonato son un subconjunto del grupo de sales de sulfonato, y además de contener al menos un grupo sulfonato contienen también un grupo arilo y al menos un grupo alquilo (es decir, un grupo arilo sustituido con alquilo).

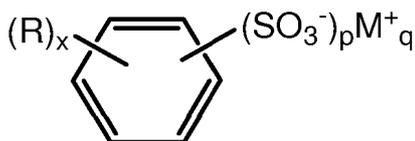
5 En algunas realizaciones, la sal de alquilarilsulfonato puede tener la estructura general de Fórmula (A):



10 en la que cada R es de forma independiente alquilo que tiene de 1 al 36 átomos de carbono; x es un número entero que indica el número de grupos R, y es de 1 al 10; M es un catión de metal alcalino o un catión de metal alcalinotérreo; p es el número de grupos sulfonato; y q es el número de cationes requeridos para neutralizar los grupos sulfonato. En determinadas realizaciones, p es de 1 al 3 y q es también de 1 al 3. El grupo de la sal de sulfonato está directamente unido a un anillo aromático. Al menos un grupo alquilo está presente en la sal de alquilarilsulfonato. En realizaciones más particulares, el al menos un grupo alquilo contiene de 6 a 36 átomos de carbono.

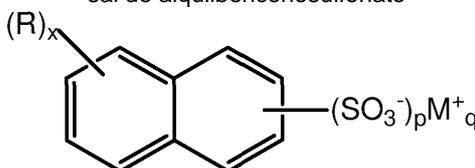
La sal de alquilarilsulfonato contiene generalmente uno o más cationes de metal alcalino o de metal alcalinotérreo. Los cationes ilustrativos incluyen sodio ( $\text{Na}^+$ ), potasio ( $\text{K}^+$ ), y sus mezclas. De forma análoga, la sal de sulfonato puede contener uno, dos, tres o más grupos sulfonato.

20 En las realizaciones, el grupo arilo de la sal de sulfonato es un grupo fenilo, naftilo, bifenilo, o difenil éter. Las sales que tienen estos grupos arilo se representan gráficamente a continuación como Fórmulas (B), (C), (D), y (E):



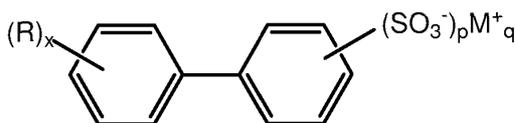
Fórmula (B)

sal de alquilbencenosulfonato



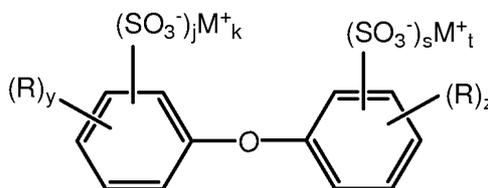
Fórmula (C)

sal de alquilnaftalenosulfonato



Fórmula (D)

sal de alquilbifenilsulfonato



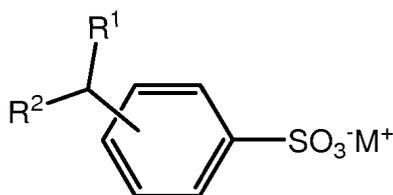
Fórmula (E)

sal de alquildifenil éter sulfonato

45 en las que R, M, p, y q son como se ha descrito anteriormente; y+z es de 1 al 5; y j+s es de 1 al 3. En determinadas realizaciones, y=0 y s=0, es decir, los grupos alquilo y sulfonato están en anillos separados en la Fórmula (E).

En realizaciones específicas de la Fórmula (B), p=q=1. En realizaciones específicas de la Fórmula (E), j=k=s=t=1 e y=z.

En realizaciones específicas, la sal de alquilarilsulfonato es una sal de alquilbencenosulfonato. La sal de sulfonato puede tener la estructura de la Fórmula (F):



Fórmula (F)

- 5 donde M es un catión de metal alcalino o un catión de metal alcalinotérreo; R<sup>1</sup> es un grupo alquilo que contiene de 5 a 35 átomos de carbono; y R<sup>2</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 al 12 átomos de carbono, teniendo R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no más de 36 átomos de carbono en total. Este tipo de sal de alquilarilsulfonato ramificada se prefiere en algunos casos debido a que la ramificación del alquilo permite una degradación biológica más fácil del componente de la solución de limpieza si la purga se envía a instalaciones de tratamiento de aguas residuales convencionales.
- 10 En realizaciones específicas, la sal de alquilarilsulfonato es dodecil bencenosulfonato de sodio.

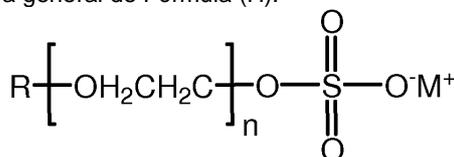
Una sal de ácido carboxílico C6 a C36 contiene un grupo ácido carboxílico y una cadena de alquilo que tiene de 6 a 36 átomos de carbono. El grupo alquilo puede ser lineal o ramificado. Estos tipos de sales de ácido carboxílico se denominan algunas veces jabones. Una sal de ácido carboxílico puede tener la estructura general de Fórmula (G):

15



- en la que R es un alquilo que tiene de 6 a 36 átomos de carbono; y M es un catión de metal alcalino. En muchos casos, estas sales tendrán un catión sodio o potasio. La sales de ácido carboxílico ilustrativas incluyen, por ejemplo, oleato de sodio, oleato de potasio, laurato de potasio, miristato de potasio, y sus mezclas. En algunos casos, la sal de ácido carboxílico mostrará una solubilidad mayor o igual al 5 % en agua a 23 °C. En otros casos, la solubilidad en agua será mayor o igual al 20 %. En otros casos más, la sal de ácido carboxílico formará una suspensión acuosa estable uniforme que se puede usar para recubrir los aglomerados para preparar la mezcla de limpieza.
- 20

- 25 Una sal de alquilsulfato contiene al menos un grupo alquilo y al menos un grupo sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Una sal de alquilsulfato puede tener la estructura general de Fórmula (H):



Fórmula (H)

- 30 en la que R es un alquilo que tiene de 6 a 36 átomos de carbono; M es un catión de metal alcalino; y n es de 0 a 4. R puede ser lineal o ramificado. En muchos casos, la sal de alquilsulfato tendrá un catión sodio o potasio. Los ejemplos de sales de alquilsulfato adecuadas incluyen laurilsulfato de sodio (n.º CAS 151-21-3), dodecilsulfato de litio (n.º CAS 2044-56-6), octilsulfato de sodio (n.º CAS 142-31-4), lauril éter sulfato de sodio (SLES), decilsulfato de potasio, etil hexilsulfato de sodio, miristilsulfato de sodio, dietilenglicol miristil éter sulfato de sodio (n.º CAS 25446-80-4), sulfato de sodio trideceth (n.º CAS 25446-78-0), y sus mezclas. En algunos casos, la sal de alquilsulfato mostrará una solubilidad mayor que o igual al 5 % en agua a 23 °C. En otros casos, la solubilidad en agua será mayor o igual al 20 %.
- 35 En otros casos más, la sal de alquilsulfato formará una suspensión acuosa estable uniforme, que se puede usar para recubrir los aglomerados para preparar la mezcla de limpieza.

- 40 La sal tensioactiva se añade normalmente a la mezcla de limpieza como una solución acuosa que contiene de 5 al 30 % en peso de la sal tensioactiva (basándose en el peso de la solución acuosa), o de 10 al 30 % en peso, o de 15 al 30 % en peso. La solución acuosa puede tener un pH comprendido entre 6,0 y 9,0, en otros casos de 6,0 a 7,0 o de 6,0 a 6,9 (es decir, ligeramente ácida).

- 45 En la preparación de las sales de sulfonato, sales de alquilarilsulfonato, sales de alquilsulfato, o sales de ácido carboxílico C6 a C36, debe tenerse cuidado en evitar la neutralización en exceso. La neutralización en exceso de la sal daría como resultado una solución acuosa con pH superior a 7,0, en algunos casos mayor de 8,0. En algunos casos, la cantidad de base usada para formar la sal para la neutralización del ácido sulfónico, el ácido alquilarilsulfónico, el ácido alquilsulfónico, los ácidos carboxílicos C6 a C36 debe ser estequiométricamente inferior a la del ácido correspondiente. Por ejemplo, el ácido alquilarilsulfónico u otros ácidos deberían neutralizarse hasta del 85,0 al 99,5 %.
- 50

- En algunas realizaciones, la solución acuosa (y la mezcla de limpieza) está sustancialmente exenta de aditivos antimicrobianos (por ejemplo, formaldehído y amoníaco). La solución acuosa (y la mezcla de limpieza) puede contener menos de 100 ppm de aditivos antimicrobianos. En algunos casos será beneficioso tener una solución acuosa (y una mezcla de limpieza) que tenga menos de 100 ppm de aminas, aminoácidos, formaldehído, formalina,
- 55

poliformaldehído, amoníaco o sales de amonio que puedan descomponerse durante el procesamiento en fundido a 250 a 380°C para generar humos desagradables o peli grosos. En otros casos, la solución de jabón (y la mezcla de limpieza) tendrá menos de 1 % de sales de carbonato o bicarbonato que puedan generar dióxido de carbono y produzcan una espumación excesiva durante el purgado a 200 a 380 °C. Análogamente, tener un bajo contenido de fosfato (menos de 100 ppm de fosfato en la solución acuosa/mezcla de limpieza) será importante para cumplir las normativas ambientales con respecto a la liberación de fosfato a los cauces de agua.

En algunos casos es deseable que la sal tensioactiva no se descomponga durante el proceso de purgado a alta temperatura. Se puede usar el análisis termogravimétrico (TGA), por ejemplo el método E1868-10 de la ASTM, para medir la estabilidad de las sales de sulfonato, sales de alquilarilsulfonato, sales de alquilsulfato, y sales de ácido carboxílico C6 a C36. El ensayo se llevará a cabo bajo atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 800 °C. La sal tensioactiva se pesará inicialmente a temperatura ambiente, a continuación se calentará. A 250 °C, la sal tensioactiva debe mostrar una pérdida de menos del 20 % en peso del peso en seco inicial. En otros casos, la pérdida de peso será menor del 10 % del peso en seco inicial. El peso inicial debe basarse en el peso en seco de la sal tensioactiva sustancialmente exenta de cualquier agua absorbida. En algunos casos, la ceniza/residuo de la sal tensioactiva será menor del 10 % del peso original. En otros casos más, la ceniza/residuo del jabón será menor del 5 % del peso original.

En otros casos más, la solución acuosa de sal tensioactiva tendrá menos del 5 % de líquidos inflamables tales como etanol, metanol, acetona, y similares. Niveles mayores de un líquido inflamable en la solución de la sal tensioactiva podrían dar problemas de incendios cuando se usan en un equipo de procesamiento en fundido caliente que funciona por encima del punto de ignición del líquido inflamable en presencia de aire.

La mezcla de limpieza (purga) incluye también al menos un aglomerado de resina polimérica termoplástica. Para los fines de esta solicitud, el término "aglomerado" debe interpretarse en referencia a un material sólido que tiene una longitud mínima en al menos una dimensión de al menos 2 milímetros (mm). Por el contrario, un "polvo" tiene una longitud máxima en cualquier dimensión de 2 mm. El tamaño del aglomerado puede medirse mediante cualquier método convencional que incluya la medición física de un grupo representativo de aglomerados usando una regla o calibre. El tamaño del aglomerado puede también medirse tamizando los aglomerados a través de una malla o criba de una dimensión conocida utilizando, por ejemplo, el método D1921 de la ASTM. Cuando se hace referencia a una mezcla de sólidos poliméricos de tamaños variables, debe considerarse que la mezcla está constituida por aglomerados si al menos el 90 % de la mezcla queda retenido en una criba de malla 10 (2,0 mm), mientras que el polvo no se retendrá en la misma extensión. Los aglomerados poliméricos termoplásticos tendrán una elevada densidad volumétrica que es mayor que la del polvo. En algunos casos, la densidad volumétrica del aglomerado será de 0,50 a 0,90 gramos por centímetro cúbico (g/cc). La densidad volumétrica puede medirse por cualquiera de los diversos métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, los métodos B y C del ensayo D1895 de la ASTM. El(los) aglomerado(s) pueden ser de cualquier conformación o forma. Por ejemplo, los aglomerados pueden tener la forma de cilindros, cubos, hemisferios, ovoides, trozos, rectángulos, pirámides, paralelogramos o formas angulares irregulares. En algunos casos, los aglomerados serán cilindros que tienen un promedio de 2 mm a 6 mm de longitud y 0,5 mm a 4 mm de diámetro. En otros casos, los aglomerados pueden prepararse a partir de partes de hojas retrituras o piezas moldeadas vueltas a triturar (incluyendo hojas y piezas trituradas después del consumo) con una dimensión mayor de 10 mm. En algunos casos puede ser beneficioso mezclar juntos aglomerados pequeños y grandes. En otros casos más, puede ser beneficioso tener aglomerados con al menos una cara en ángulo agudo, por ejemplo, cubos y cilindros, más bien que esferas u ovoides. En otro caso, el material de purga tendrá al menos una cara en ángulo en la que las superficies que definen la cara en ángulo se encuentra en un ángulo de 60 a 120 grados. En otros casos, el material tendrá una cara en ángulo en la que las superficies se encuentran en un ángulo de 80 a 100 grados. Para ser más eficaz, el aglomerado debe tener una viscosidad superior a la resina que se ha procesado previamente en la extrusora; de forma deseable, el aglomerado retiene al menos un 70 % de esta viscosidad inicial mayor durante el proceso de purga.

En algunas realizaciones, la resina polimérica utilizada para los aglomerados de la purga es la misma que al menos un componente de la resina polimérica o la mezcla de resina extrudida o moldeada anteriormente (y que se ha purgado del dispositivo de mezcla). Por ejemplo, se puede usar ULTEM™ 1000 PEI para purgar PEI, PEI-PET, o PEI-policarbonato. Se puede usar una mezcla con al menos 60 % en peso de poli(p-fenilen éter) (PPE) para purgar la resina NORYL™ PPO, las mezclas NORYL™ GTX (Nylon PPE), así como poliestireno o una mezcla de ABS incluyendo al menos un 30 % en peso de caucho de butadieno como el aglomerado de purga de resinas ABS, ASA o SAN.

Los aglomerados de resina polimérica termoplástica pueden ser un homopolímero o un copolímero. En otros casos, los aglomerados de resina pueden ser una mezcla de dos o más polímeros, y otros casos más pueden contener uno o más modificadores de impacto de caucho.

El aglomerado termoplástico puede ser, en algunos casos, polímeros de condensación realizados mediante la reacción de dos o más monómeros para formar un polímero o copolímero con la eliminación de agua o un alcohol. Los ejemplos de polímeros de condensación son: poliésteres, poliamidas, poliimidias, polieterimidias, éteres de polifenileno, polímeros cristalinos líquidos

En otros casos, el aglomerado será un polímero amorfo, por ejemplo, éteres de polifenileno (PPE), poliestirenos, estireno acrilonitrilos (SAN), acrilonitrilo butadieno estirenos (ABS), polieterimidias (PEI), polisulfonas (PSu), poliéter sulfonas (PES), polifenilén éter sulfonas (PPSU), poliuretanos, poliésteres amorfos, y sus mezclas. En otros casos más, el polímero amorfo tendrá una temperatura de transición vítrea (T<sub>v</sub>), medida mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) según la norma ASTM D3418, de 110 °C a 280 °C.

Los ejemplos de resinas de éteres de polifenileno se describen en las patentes de Estados Unidos números 5.719.233; 5.723.539; y 8.029.717. Se describen los ejemplos de resinas de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) en las patentes de Estados Unidos números 6.545.089 y 6.605.659. Se describen los ejemplos de resinas de polieterimida en las patentes de Estados Unidos números 3.803.085; 3.905.942; y 7.041.773. Se describen los ejemplos de resinas de polifenileno sulfona en las patentes de Estados Unidos números 4.176.222 y 8.034.857. Se describen otras resinas termoplásticas, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos números 7.300.742; 4.894.416; y 8.119.761.

En realizaciones más específicas, la resina termoplástica amorfa puede tener un peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) comprendido entre 15.000 y 100.000 daltons (Da), de acuerdo con patrones de poliestireno, incluyendo un intervalo comprendido entre 30.000 y 80.000 daltons. Se puede medir el peso molecular mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), por ejemplo, como en el método D5296 de la ASTM. Las resinas termoplásticas pueden ser polímeros lineales o ramificados.

En otros casos, se pueden preparar los aglomerados de resina a partir de una resina cristalina con un punto de fusión (T<sub>f</sub>), determinado mediante calorimetría de barrido diferencial con una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto como se ha descrito anteriormente, comprendido entre 110 a 320 °C. Los ejemplos de aglomerados de resinas termoplásticas son: poliamidas, poliacetales, poliésteres, poliésteres cristalinos líquidos, polipropilenos, polietilenos, poliolefinas, cloruros de polivinilo, sulfuros de polifenileno, poliéter éter cetonas, policetonas, y sus mezclas. Los polímeros cristalinos pueden comprender resinas lineales y ramificadas, así como homopolímeros y copolímeros. Además, las resinas termoplásticas cristalinas pueden mezclarse con resinas no cristalinas.

En realizaciones más específicas, la resina termoplástica cristalina (a partir de la cual se preparan los aglomerados) puede tener un peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) comprendido entre 15.000 y 100.000 daltons, de acuerdo con patrones de poliestireno, incluyendo un intervalo comprendido entre 30.000 y 80.000 daltons. Se puede medir el peso molecular mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), por ejemplo, como en el método D5296 de la ASTM.

Los aglomerados usados en la purga recubierta con solución acuosa de sal tensioactiva pueden tener una viscosidad en estado fundido, tal como se determina mediante el método D1238 de la ASTM, de 10 al 100 % mayor que la viscosidad en estado fundido de la resina que se está purgando del equipo que se va a limpiar. En otros casos, los aglomerados de la purga tendrán un peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) al menos 10 % mayor que el M<sub>w</sub> de la resina que se está purgando del equipo que se va a limpiar. El peso molecular puede medirse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), por ejemplo, según el método D5296 de la ASTM que utiliza patrones de poliestireno.

Los aglomerados de resina termoplástica no recubiertos tendrán una dureza Rockwell R, tal como se determina mediante el método D785-08 de la ASTM, comprendida entre 85 y 140. En otros casos, la dureza tendrá de 100 a 130 y en otros casos más, la dureza Rockwell R será de 110 a 125. Se cree que antes de la fusión, un aglomerado duro es más capaz de raspar desechos y depósitos del equipo de procesamiento en fundido que los materiales blandos. Sin pretender quedar restringido a cualquier mecanismo o modo de acción específicos, se cree que el recubrimiento externo de jabón acuoso permitirá a los aglomerados sólidos duros desplazarse más por la extrusora, permitiendo que se produzca una acción de raspado en zonas donde los aglomerados sin recubrir, el polvo u otros ingredientes en la mezcla previamente extrudida se han fundido en gran medida y pegado al husillo y al cilindro de metal. Los aglomerados duros facilitan la eliminación de dichos desechos, depósitos y manchas de color negro. La purga con una viscosidad mayor es útil para transportar rápidamente dichos desechos desde el equipo.

Como se ha explicado previamente con anterioridad, en algunos casos, la mezcla de limpieza comprende una sal tensioactiva (sales de sulfonato, sales de alquilarsulfonato, sales de alquilsulfato, o sales de ácido carboxílico C6 a C36), los aglomerados de resinas poliméricas, y agua. En algunos casos, la mezcla de limpieza contiene de 70 % en peso al 99,5 % en peso de aglomerados de resinas termoplásticas con de 0,5 al 30 % en peso de una solución acuosa que comprende de 10 al 40 % en peso de al menos una sal tensioactiva. De esta manera, en algunos casos, cuando se utiliza un 10 % en peso de la solución de la sal tensioactiva, la mezcla de limpieza puede comprender un 99,5 % en peso de aglomerados termoplásticos, 0,05 % en peso de una sal tensioactiva y un 0,45 % en peso de agua (un 99,5 % en peso de mezcla de aglomerado termoplástico con 0,5 % en peso de un 10 % en peso de una solución de sal tensioactiva en agua). Cuando se utiliza un 10 % en peso de una solución acuosa de sal tensioactiva con un 70 % en peso de aglomerados termoplásticos, la mezcla de limpieza puede comprender un 70 % en peso de aglomerados, 3 % en peso de sal de sulfonato y un 27 % en peso de agua. Cuando la mezcla de limpieza comprende un 40 % en peso de una solución de sal tensioactiva, teniendo la mezcla de limpieza un 99,5 % en peso de aglomerados termoplásticos, la mezcla de limpieza puede comprender un 99,5 % en peso de aglomerados, 0,2 %

en peso de sal tensioactiva y un 0,3 % en peso de agua. En los casos donde se usa un 40 % en peso de solución acuosa de sal tensioactiva en la mezcla de limpieza con 70 % en peso de aglomerados termoplásticos, la mezcla de limpieza puede comprender un 70 % en peso de aglomerados, 12 % en peso de sal tensioactiva y un 18 % en peso de agua. De esta manera, en algunos casos, la composición de la mezcla de limpieza que utiliza de 10 al 40 % en peso de solución acuosa de sal tensioactiva, puede variar de 99,5 al 70 % en peso de aglomerados termoplásticos, 0,05 al 12 % en peso de sal tensioactiva y 0,3 al 27 % en peso de agua. En otros casos más, utilizando de 20 al 30 % en peso de solución acuosa de sal tensioactiva, la composición de la mezcla de limpieza puede variar de 99 al 90 % en peso de aglomerados termoplásticos, 0,2 al 3 % en peso de sal tensioactiva y 0,7 al 8 % en peso de agua.

Debe señalarse que la mezcla de limpieza (purga) puede formarse tanto fuera del dispositivo de mezcla como en el interior del dispositivo de mezcla. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la resina polimérica se añade al dispositivo de mezcla en la forma de aglomerados. La sal puede añadirse por separado al dispositivo de mezcla cerca o en la garganta de la extrusora, como una solución acuosa. En otros casos, la mezcla de limpieza se forma fuera del dispositivo de mezcla y se alimenta directamente en la garganta de alimentación del dispositivo de mezcla. Es importante que los aglomerados se recubran externamente con la solución acuosa de sal/jabón.

En el caso en el que la mezcla de la purga se forma fuera de la extrusora, los aglomerados de resina polimérica pueden mezclarse con la solución acuosa de sal tensioactiva en cualquier dispositivo de mezcla convencional. Por ejemplo, mezcladores de pintura, mezcladores en v, mezcladores volteadores, tales como volteadores de tambor, mezcladores de cinta, mezcladores de arado, mezcladores de paleta, mezcladores de cono doble, mezcladores de husillo con cono vertical, mezcladores estáticos, mezcladores no fundentes de elevada intensidad, tales como un mezclador Henschel o similares se pueden usar para formar la mezcla de purga. Los aglomerados de resinas poliméricas deben recubrirse uniformemente sobre todos los lados con la solución de la sal tensioactiva. En algunos casos específicos, el contenido de aglomerado de resina polimérica será del 70 % en peso al 98 % en peso de la mezcla de purga, y la solución de sal tensioactiva será del 2 % en peso al 30 % en peso de la mezcla de purga. En otras realizaciones, el contenido de aglomerado de resina polimérica es del 80 % en peso al 98 % en peso y la solución de sal tensioactiva es de 2 % en peso a 20 % en peso de la mezcla de purga.

El uso de una sal acuosa de sulfonato, sal de alquilarilsulfonato, sal de alquilsulfato, o una solución de sal de ácido carboxílico C6 a C36 potencia la eficacia de la purga proporcionando a la vez la ventaja de utilizar un disolvente inflamable en el equipo de procesamiento en fundido caliente. El agua utilizada en la preparación de la solución de jabón líquido es un disolvente seguro y respetuoso con el medio ambiente.

La mezcla de limpieza se utiliza para limpiar o purgar dispositivos de mezcla que pueden contener una primera resina, antes de que el dispositivo se utilice para preparar una segunda resina diferente. Por ejemplo, el dispositivo de mezcla puede haberse usado en primer lugar para preparar un polímero de un primer color, y ahora se está cambiando para preparar un polímero de un segundo color diferente. Cualquier residuo polimérico en el dispositivo de mezcla que tenga el primer color puede contaminar el polímero que tiene el segundo color.

El dispositivo de mezcla se pone en contacto con la mezcla de limpieza (purga). A continuación, la mezcla de limpieza se hace pasar a través del dispositivo de mezcla para eliminar el residuo polimérico. Generalmente, el dispositivo de mezcla se calienta a una temperatura comprendida entre 200 °C a 380 °C (tal como de 250 °C a 350 °C) a la vez que se hace pasar la mezcla de limpieza. El dispositivo de mezcla puede hacerse funcionar a una velocidad de 50 a 300 rpm durante la limpieza. En realizaciones específicas, el dispositivo de mezcla se calienta a una temperatura comprendida entre 220°C y 380°C y se hace funcionar a una velocidad de 50 a 100 rpm durante la purga/limpieza.

En algunos casos, el dispositivo de mezcla se hace pasar con la mezcla de purga durante de 1 a 20 minutos (min), o en otros casos, de 5 a 15 minutos. Si se desea, el ciclo de limpieza que utiliza la mezcla de limpieza puede ir seguido de un paso de resina de limpieza a través del dispositivo de mezclado. La resina de limpieza contiene una resina de limpieza sin sulfonato, alquilarilsulfonato, alquilsulfato o un aditivo de la sal de ácido carboxílico C6 a C36. A continuación, la mezcla de limpieza se hace pasar con resina de limpieza hasta que está exenta de contaminantes (por ejemplo, colorantes, etc.). La resina de limpieza puede tener cualquier tamaño, forma y origen, por ejemplo, polvo, aglomerados, trozos, materiales reciclados, o cualquier mezcla de los mismos. La mezcla de purga líquida que contiene los aglomerados de resinas poliméricas y el aditivo de la sal efectúa la limpieza de las extrusoras en un tiempo corto y consigue esta limpieza sin descomposición significativa de la resina polimérica de purga. Esto permite que se recircule la resina de purga.

Se consideró anteriormente que se podrían preparar cuatro combinaciones diferentes de polímero termoplástico con un aditivo de sal: (1) la solución de la sal recubierta sobre aglomerados poliméricos, (2) la solución de la sal recubierta sobre polvo de polímero, (3) polvo de sal sólida sobre aglomerados poliméricos; y (4) polvo de sal sólida sobre polvo de polímeros. Sin embargo, la combinación de solución acuosa de sal recubierta sobre aglomerados poliméricos [combinación (1)] era sorprendentemente más eficaz que el resto de opciones como el compuesto de purga o limpieza para un equipo de procesamiento en fundido impulsado por un husillo. La mezcla líquida, particularmente a un pH de 6,0 a 7,9, proporciona una eliminación mucho más rápida de los residuos de resina extrudidos anteriormente y los contaminantes de las otras tres opciones relacionados anteriormente. Una solución

acuosa de sal relativamente más espesa recubierta sobre aglomerados puede ser también tan eficaz como una solución acuosa. Sin embargo, la solución acuosa de sal no debe ser demasiado viscosa, lo que puede ser un impedimento para la mezcla con los aglomerados. De manera deseable, la solución acuosa de sal tiene una viscosidad a 23 °C de 20 a 1000 centipoise, medida mediante el método D445 de la ASTM.

5 Este proceso de purgar rápidamente mezclas poliméricas sin producir la degradación de la resina es especialmente útil en el cambio sobre el equipo de procesamiento en fundido de un color a otro. Los colorantes que se pueden purgar en los procesos de la presente divulgación incluyen: disolvente verde 3, disolvente verde 28, disolvente verde 38, pigmento verde 50, pigmento verde 36, disolvente rojo 52, disolvente rojo 101, disolvente rojo 111, disolvente rojo 135, disolvente rojo 169, disolvente rojo 179, disolvente rojo 207, pigmento rojo 101, rojo disperso 22, Vat rojo 10 41, disolvente naranja 60, disolvente naranja 63, naranja disperso 47, disolvente violeta 13, disolvente violeta 14, disolvente violeta 36, disolvente violeta 50, violeta disperso 26/31, pigmento azul 29, pigmento azul 60, pigmento azul 15.4 de ftalocianina de cobre, azul disperso 73, disolvente azul 97, disolvente azul 101, disolvente azul 104, disolvente azul 122, disolvente azul 138, pigmento amarillo 53, pigmento amarillo 138, pigmento amarillo 139, 15 amarillo disperso 201, disolvente amarillo 33, disolvente amarillo 114, disolvente amarillo 93, disolvente amarillo 98, disolvente amarillo 163, disolvente amarillo 160:1, disolvente amarillo 188, pigmento marrón 24, aminocetona negro, óxidos de cromo, negro carbón, negro canal, pigmento negro 6, sulfuro de cinc, óxido de cinc, dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), y sus mezclas. Se pueden eliminar también los colorantes que tienen una elevada afinidad por las superficies metálicas tales como pigmentos basados en ftalocianina y antraquinona y tintes, negro carbón, negro canal y sus 20 mezclas.

En algunos casos, el colorante TiO<sub>2</sub> se encapsulará en una cubierta inorgánica que comprende sílice, alúmina, sílice alúmina, o una de sus mezclas. En otros casos, la cubierta inorgánica se pasiva adicionalmente con un compuesto de silicio, por ejemplo, un compuesto de silano (funcionalidad Si-H) o un compuesto de alcoxisilano o una de sus 25 mezclas. El TiO<sub>2</sub> puede tener un tamaño de partícula de 0,05 a 10 micrómetros. En otros casos, el tamaño de partícula de TiO<sub>2</sub> será de 0,1 a 1,0 micrómetros.

El(los) aglomerado(s) de resina polimérica que es parte de la mezcla de limpieza se hace pasar a través del dispositivo de mezcla como parte del proceso de limpieza. Tras la salida del dispositivo, esta resina polimérica puede denominarse resina "purgada". Esta resina purgada puede recuperarse para otros usos o recircularse. 30

En algunas realizaciones, el(los) aglomerado(s) de resina polimérica inicial utilizado(s) en la mezcla de limpieza se prepara a partir de una resina termoplástica que tiene un Mw inicial comprendido entre 15.000 a 100.000 tal como se determina mediante el método D5296 de la ASTM utilizando patrones de calibración de poliestireno. En otros casos, 35 el Mw inicial del polímero será de 30.000 a 80.000 daltons. En las realizaciones, la resina termoplástica purgada tendrá un peso molecular promedio en peso (Mw) que está comprendido en un 30 % del Mw de los aglomerados de resina polimérica (anterior a la purga). Dicho de otra forma, el Mw de la resina purgada es al menos un 70 % del Mw del(de los) aglomerado(s) de resina termoplástica inicial(es) que se utilizaron en la mezcla de limpieza. En algún caso, la resina purgada puede tener también un contenido de halógeno de 100 ppm o menos. 40

Se puede determinar el contenido de halógeno, específicamente el contenido de bromo y cloro, mediante diversos métodos conocidos en la técnica, tales como por ejemplo, análisis de combustión, espectroscopía de masas, espectroscopía de emisión atómica, absorción atómica, plasma acoplado inductivamente (ICP) y métodos de rayos X, tales como fluorescencia por rayos x (XRF). Los ejemplos de dichos métodos son los métodos D808, D6247 y 45 D6349 de la ASTM.

En una descripción más detallada, la operación de purga se realiza normalmente llevando a cabo las siguientes etapas. La producción de la extrusión por la extrusora se detiene, es decir, la resina que alimenta a la extrusora se detiene y el husillo de la extrusora se hace funcionar hasta que la extrusora parece vacía de la resina anterior (que puede ser una resina polimérica que contiene un policarbonato o una resina polimérica que contiene otro policarbonato). La boquilla de la extrusora (cabezal de extrusión) que contiene la matriz de extrusión y la placa disyuntora, en caso de haberla, pueden no necesitar extraerse de la extrusora. La temperatura de la extrusora puede mantenerse generalmente a la temperatura de funcionamiento alta. La mezcla de limpieza líquida que comprende los aglomerados de resina polimérica y la sal de alquilarilsulfonato pueden alimentarse en la tolva de alimentación y 50 en la entrada del husillo. El husillo se hace funcionar para alimentar y compactar la mezcla de limpieza a medida que atraviesa la longitud del cilindro de la extrusora, formando prácticamente en algunos casos un flujo pistón de la mezcla de limpieza a medida que sale de la extrusora, eliminando cualquier residuo polimérico (contaminantes tales como restos de colorantes, resinas degradadas, geles y manchas de color negro, carbón) y trasportando esto junto con la resina purgada que sale. La cantidad de mezcla de limpieza necesaria se puede considerar visualmente por la ausencia de contaminantes y residuos procedentes de la extrusora. Al compuesto de purga puede seguir normalmente una resina de limpieza para transportar todos los contaminantes desde la extrusora. A continuación puede procesarse el polímero posterior a través del dispositivo de mezcla. 55 60

En algunos casos, la solución acuosa de sal tensioactiva (sin aglomerados) se añade al equipo de procesamiento en fundido, a menudo una extrusora de un único husillo o de husillo doble, seguido por aglomerados recubiertos con entre un 0,5 a 10 % en peso de la solución acuosa de sal tensioactiva y la extrusora se hace avanzar de 50 a 300 65

rpm para efectuar una limpieza eficaz. En otros casos más la solución tensioactiva se añade a una extrusora a 25 a 150 rpm seguido por aglomerados recubiertos con entre un 0,5 a 10 % en peso de la solución tensioactiva acuosa y la extrusora se hace avanzar de 150 a 500 rpm.

5 En algunos casos, el equipo de transporte en fundido, por ejemplo, una extrusora de preparación de compuestos, puede tener más de una entrada de alimentación. En determinados casos, dichas entradas se localizan en el primer tercio de la extrusora más lejana de la matriz de salida. En estas situaciones a fin de hacer más eficaz la limpieza, resulta ventajoso que la entrada (o entradas) más cercanas a la matriz de salida se obturen o cierren de otra manera cuando los aglomerados recubiertos de tensioactivo de arilsulfonato son alimentados en la entrada más alejada de la matriz de salida. En otros casos con extrusoras que tienen múltiples entradas de alimentación (puertos) en 1/3 del husillo de la extrusora más alejado de la matriz, los aglomerados recubiertos se pueden añadir a la zona de alimentación más cercana a la matriz cuando no están disponibles tapones. En otros casos más, se puede añadir de forma ventajosa la purga de aglomerado recubierta a la entrada de alimentación (puerto de alimentación) cuando se añaden los colorantes. Cualquier entrada posterior (más cercana a la matriz) e incluso en la sección de alimentación/transporte en seco del husillo de la extrusora (usualmente el primer 1/3 del husillo de la extrusora) más alejado de la matriz se puede taponar para evitar una espumación excesiva de la purga fuera del puerto de alimentación cercano. Los venteos de la extrusora situados en la porción del husillo más cercana a la matriz, donde se ha establecido una masa fundida polimérica, usualmente no necesitan taponarse. Señalar que el taponamiento es una mejor práctica opcional, en su lugar, la extrusora puede purgarse sin tapones. El espumado es solo un inconveniente que hace que la purga de aglomerado recubierta con líquido sea menos eficaz.

En otra versión más de proceso de purga (limpieza) para el equipo de transporte en fundido, una primera porción de los aglomerados recubiertos con la solución acuosa de sal tensioactiva se alimenta a la extrusora y se hace pasar a una velocidad más lenta de 25 a 150 rpm seguido por una segunda porción de aglomerados recubiertos con una solución acuosa de sal tensioactiva que se alimenta a la extrusora y se hace pasar a una velocidad más rápida de 150 a 500 rpm. En algunos casos, los aglomerados recubiertos comprenderán de 1 al 10 % en peso de una solución acuosa de sal tensioactiva que tiene un pH de 6,0 a 7,9, una concentración de 10 al 40 % en peso de una sal de alquilarilsulfonato, teniendo la solución acuosa una viscosidad a 23 °C de 20 a 1000 centipoise, medida mediante el método D445 de la ASTM.

En otros casos, el equipo de procesamiento en fundido puede purgarse (limpiarse) utilizando una primera porción de una solución acuosa de sal tensioactiva como se ha descrito anteriormente sin aglomerados de resina, seguido por una segunda porción de purga en la que la solución de sal de sulfonato se recubre sobre el aglomerado de resina termoplástica. En algunos casos, los aglomerados recubiertos comprenderán de 1 al 10 % en peso de una solución acuosa de sal tensioactiva que tiene un pH de 6,0 a 7,9, una concentración de 10 al 40 % en peso de sal tensioactiva, teniendo la solución acuosa una viscosidad a 23 °C de 20 a 1000 centipoise, medida mediante el método D445 de la ASTM.

En algunos casos, por ejemplo, con una extrusora de un único husillo, o una máquina de moldeo por inyección que utiliza un único husillo para el transporte en fundido, si la purga de aglomerados recubiertos está demasiado húmeda (demasiado resbaladiza), la purga de aglomerados recubiertos pueden tender a hacer remolinos (girar en la zona de alimentación sin ser arrastrados hasta el cilindro mediante el husillo). En otros casos puede existir también excesivo espumado. Estas situaciones se producen a menudo en extrusoras de un único husillo cuando la purga de aglomerados se prepara con más de un 10 % de la solución de la sal tensioactiva. En estos casos la purga de aglomerados puede no transportarse eficazmente por la extrusora de husillo único de la máquina de moldeo. Se encontró de forma sorprendente para un bajo nivel de 0,2 al 5 % en peso, específicamente, 0,5 al 5 % en peso, más específicamente, 1 al 3 % en peso, de una solución acuosa de sal tensioactiva que recubre los aglomerados era más eficaz en extrusoras de un único husillo. Igualmente, para uso en una extrusora de husillo único, puede estar presente un 20 % de la solución de sal de sulfonato que comprende solo de 0,2 al 0,6 % en peso de una sal de alquilarilsulfonato en la mezcla de limpieza. Es muy sorprendente que un nivel tan bajo de sal tensioactiva en combinación con el aglomerado termoplástico pueda ser tan eficaz para mejorar la limpieza del equipo de procesamiento en fundido.

Sin pretender quedar restringidos a cualquier mecanismo o modo de acción, se cree que los aglomerados recubiertos con la solución de sal pueden avanzar deslizándose por el husillo de la extrusora además de otros tipos de materiales de limpieza para alcanzar la región de transición del equipo de procesamiento en fundido donde se encuentra más a menudo el nivel más elevado de depósito. Los aglomerados no están completamente fundidos pero están en forma sólida o semisólida o parcialmente fundida permitiendo una acción de abrasión. La solución de sal tensioactiva permite limpiar y levantar adicionalmente los colorantes de las superficies metálicas, pero con una pureza y pH adecuados, no produce la degradación (pérdida de peso molecular) de los aglomerados de resina polimérica. La pérdida de peso molecular del polímero reduce la viscosidad en estado fundido e impide la limpieza y el transporte para eliminar los contaminantes del husillo y el cilindro de la máquina.

Los procesos de la presente divulgación son útiles para evitar o reducir la degradación de los polímeros que se procesan posteriormente en el dispositivo de mezcla. Los procesos son también útiles para mezclas poliméricas, por ejemplo, aquellas que contienen modificadores de caucho, tales como MBS y ABS y polímeros de adición de vinilo

tales como SAN. Los modificadores de caucho ilustrativos son metacrilato butadieno estireno (MBS), butadieno injertado con SAN, copolímeros en bloque de estireno butadieno (SBS) copolímeros en bloque de estireno butadieno hidrogenado (SEBS) así como caucho acrílico, y caucho de acrilato estireno acrilonitrilo (ASA). En otros casos más, la mezcla que contiene el polímero puede comprender también mezclas con poliésteres termoplásticos tales como

- 5 PET (tereftalato de polietileno), PBT (tereftalato de polibutileno), (tereftalato de polipropileno) (PPT), PCT (tereftalato de policiclohexano dimetanol), combinaciones de PEN (naftanoato de polietileno) y PLA (ácido poliláctico) que comprenden al menos uno de los poliésteres anteriores. Las mezclas de poliéster pueden comprender además modificadores de caucho tales como MBS, ABS o sus mezclas.
- 10 La mezcla de limpieza (líquido o solución salina de alquilarilsulfonato y aglomerado de resina polimérica) y limpieza se pueden usar después de cualquier resina coloreada o mezcla de resina que contiene el polímero para limpiar un dispositivo de mezclado. La mezcla de limpieza y la limpieza se pueden usar también después de un cambio en las especies moleculares, por ejemplo, limpiar un polímero o copolímero que contiene bromo, cloro o fosfato o una
- 15 mezcla que contiene un aditivo bromado, cromado o fosfatado antes de hacer pasar un polímero posterior a través del dispositivo de mezclado. Por ejemplo, la mezcla de limpieza se puede usar para limpiar un dispositivo de mezclado tras extrudir un compuesto ignífugo bromado o una mezcla con un fosfato de triarilo.

Las mezclas de limpieza de la presente divulgación ofrecen algunas ventajas sobre los detergentes líquidos de pH elevado comúnmente utilizados (mayores de 9,0). Es necesaria menos resina para purgar el dispositivo de

20 mezclado. La resina que se utiliza para el proceso de purgado está menos degradada y de esta manera puede recuperarse o reciclarse para otros usos. El dispositivo de mezclado puede hacerse funcionar a una mayor velocidad de extrusión. La limpieza y el cambio tardan menos tiempo, y pueden llevarse a cabo más a menudo sin desmontar el equipo y retirar el husillo. Esto permite al dispositivo de mezclado, que representa una gran inversión de capital, estar más disponible para la fabricación y la producción. La temperatura del dispositivo de mezcla se retiene también

25 y no existe espumado del extrudado.

Teniendo las operaciones de purga más eficaces descritas en el presente documento hay menos necesidad de sacar (retirar) el husillo de transporte en fundido del equipo de procesamiento, esto no solo ahorra tiempo (de preparación de una operación de fabricación más eficaz) sino que reduce un posible daño del equipo durante la retirada del husillo. También una reducción en las retiradas del husillo mejora la seguridad reduciendo la exposición del operario al plástico fundido y a posibles humos generados a partir del mismo, durante la retirada y posterior limpieza del husillo.

30

Se muestran a continuación algunos ejemplos de realizaciones del proceso divulgado y la mezcla de limpieza.

35

Realización 1: Un proceso para limpiar el equipo de procesamiento en fundido, por ejemplo, utilizado para preparar compuestos, moldear, y/o extrudir resinas que contienen un polímero, que comprende: purgar el equipo de procesamiento en fundido con una mezcla de limpieza (purga) y hacer funcionar el equipo de procesamiento en fundido a una temperatura comprendida entre 200 y 380 °C para obtener una resina purgada limpiando a la vez el equipo de procesamiento en fundido. La mezcla de limpieza (purga) comprende: de 70 al 99 % en peso de aglomerados de resina polimérica termoplástica, teniendo los aglomerados una dureza Rockwell R comprendida entre 85 y 140 tal como se determina mediante la norma ASTM D785; y de 1 al 30 % en peso de una solución acuosa que contiene de 0,2 al 30 % en peso de una sal tensioactiva seleccionada entre al menos uno de las siguientes: sales de sulfonato, sales de alquilarilsulfonato, sales de alquilsulfato, sales de ácido carboxílico C6 a C36, y sus mezclas, en la que la solución acuosa tiene un pH de 6,0 a 9,0.

40

45

Realización 2: El proceso de la Realización 1, en el que la sal tensioactiva está presente en la solución en una cantidad de 5 al 30 % en peso de la solución.

Realización 3: El proceso de la Realización 1, en el que la sal está presente en la solución del 0,1 al 9 % en peso de la solución.

50

Realización 4: El proceso de la Realización 3, en el que la sal tensioactiva está presente en la solución del 0,2 al 5 % en peso (o 0,5 al 5 % en peso) de la solución.

Realización 5: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-4, en el que el equipo de procesamiento en fundido se hace funcionar durante un periodo comprendido entre 1 minuto a 20 minutos para obtener la resina purgada.

55

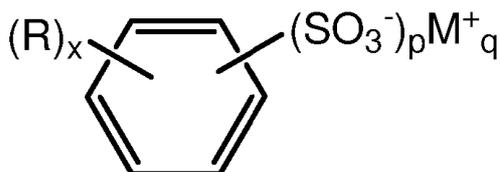
Realización 6: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-5, en el que la solución acuosa tiene un pH de 6,0 a 7,0.

Realización 7: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-6, en el que la sal tensioactiva contiene un catión metálico alcalino seleccionado entre al menos uno de los siguientes: sodio, potasio, y sus mezclas.

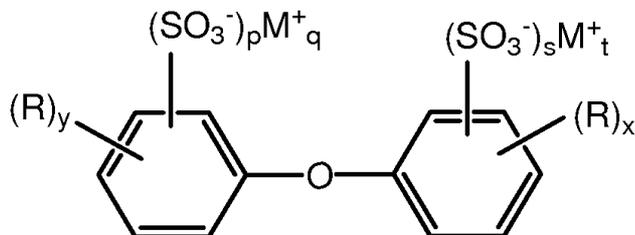
60

Realización 8: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-7, en el que la solución acuosa tiene una viscosidad de 20 a 1000 centipoise tal como se determina mediante el método D445 de la ASTM a 23 °C.

Realización 9: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-8, en el que la sal tensioactiva es una sal de alquilarilsulfonato que tiene al menos una de las siguientes estructuras:



Fórmula (B)



Fórmula (E)

5

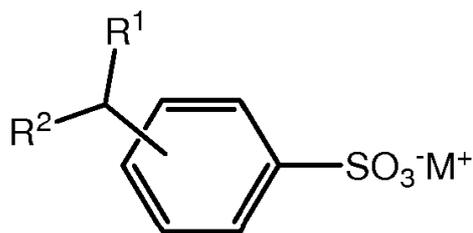
en las que cada M es un catión de metal alcalino; cada R es independientemente alquilo que tiene de 1 al 36 átomos de carbono; x es de 1 a 5; y es de 0 a 5; p es de 1 a 3; q es de 1 a 3; s es de 0 a 3; y t es de 0 a 3.

Realización 10: El proceso de la Realización 9, en el que y es de 1 a 5, y/o s es de 1 a 3, y/o t es de 1 a 3.

10 Realización 11: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 9-10, en el que x=1 e y=1.

Realización 12: El proceso de la Realización 9, en el que la sal de alquilarilsulfonato es una sal de alquilbencenosulfonato.

Realización 13: El proceso de la Realización 9, en el que la Fórmula B tiene la siguiente estructura:



Fórmula (F)

15

donde M es un catión de metal alcalino; R<sup>1</sup> es un grupo alquilo que contiene de 5 a 35 átomos de carbono; y R<sup>2</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 al 12 átomos de carbono, teniendo R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no más de 36 átomos de carbono en total.

20

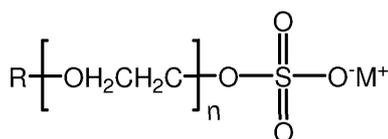
Realización 14: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-8, en el que la sal tensioactiva es una sal de ácido carboxílico de Fórmula (G):



25

en la que R es un alquilo que tiene de 6 a 36 átomos de carbono; y M es un catión de metal alcalino.

Realización 15: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-8, en el que la sal tensioactiva es una sal de alquilsulfato de Fórmula (H):



Fórmula (H)

30

en la que R es un alquilo que tiene de 6 a 36 átomos de carbono; M es un catión de metal alcalino; y n es de 0 a 4.

35

Realización 16: El proceso de la Realización 15, en el que n es de 1 a 4.

Realización 17: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-16, en el que la sal tensioactiva tiene menos de un 10 % de pérdida de peso seco inicial cuando se mide mediante análisis gravimétrico térmico (TGA) a 250°C, en una atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto.

40

Realización 18: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-17, en el que los aglomerados de resina polimérica termoplástica comprenden cilindros con una longitud promedio de 2,0 a 6,0 mm y un diámetro promedio de 0,5 a 4,0 mm.

- Realización 19: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-18, en el que los aglomerados de resina polimérica termoplástica tienen una densidad volumétrica de 0,5 a 0,9 g/cc tal como se determina por el método D1895 de la ASTM.
- 5 Realización 20: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-19, en el que los aglomerados de resina polimérica termoplástica tienen al menos una cara en ángulo y en el que las superficies que definen la cara en ángulo se encuentran en un ángulo de 60 a 120 grados.
- Realización 21: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-20, en el que los aglomerados de resina de policarbonato tienen al menos una cara en ángulo y en el que las superficies que definen la cara en ángulo se encuentran en un ángulo de 80 a 100 grados.
- 10 Realización 22: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-21, en el que los aglomerados de resina polimérica termoplástica comprenden un polímero de condensación.
- Realización 23: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-22, en el que los aglomerados de resina polimérica termoplástica comprenden un polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea (T<sub>v</sub>) de 110 a 280 °C, tal como se determina mediante el la norma ASTM D3418.
- 15 Realización 24: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-23, en el que los aglomerados de resina polimérica termoplástica comprenden al menos uno de los siguientes: éteres de polifenileno, poliestirenos, estireno acrilonitrilos, acrilonitrilo butadieno estirenos, polieterimidias, polisulfonas, poliéter sulfonas, polifenileno éter sulfonas, poliuretanos, poliésteres amorfos, y sus mezclas.
- Realización 25: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-24, en el que los aglomerados de resina polimérica termoplástica comprenden un polímero cristalino que tiene una temperatura de punto de fusión (T<sub>f</sub>) de 110 a 320 °C.
- 20 Realización 26: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-25, en el que los aglomerados de resina polimérica termoplástica comprenden al menos uno de los siguientes: poliamidas, poliacetales, poliésteres, poliésteres cristalinos líquidos, polipropilenos, polietilenos, poliolefinas, cloruros de polivinilo, sulfuros de polifenileno, poliéter éter cetonas, policetonas, y sus mezclas.
- 25 Realización 27: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-26, en el que los aglomerados de resina polimérica termoplástica en la mezcla de limpieza tienen un peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) al menos un 10 % mayor que una resina polimérica que se ha hecho pasar previamente por el equipo de procesamiento en fundido.
- 30 Realización 28: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-27, en el que los aglomerados de resina polimérica termoplástica en la mezcla de limpieza tienen un peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) de 15.000 a 100.000 daltons medido de acuerdo con patrones de poliestireno.
- Realización 29: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-28, en el que los aglomerados de resina polimérica termoplástica son la misma resina y al menos un componente polimérico de la resina previamente procesado en el equipo de procesamiento en fundido que se está limpiando.
- 35 Realización 30: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-29, en el que el equipo de procesamiento en fundido es una extrusora con una relación de longitud a diámetro (L/D) entre 20:1 a 40:1 y tiene un diámetro de husillo de 0,5 a 8,0 pulgadas (1,27 a 20,3 cm) y se hace funcionar a una velocidad de 50 a 100 rpm a una temperatura de 200 a 380 °C.
- 40 Realización 31: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-30, en el que el dispositivo de mezclado tiene un husillo único para el transporte de la masa fundida.
- Realización 32: El proceso de la Realización 31, en el que el dispositivo de mezcla es una extrusora de husillo único que tiene un diámetro de husillo de 0,5 a 8,0 pulgadas (1,27 centímetros (cm) - 20,32 cm) que es parte de una máquina de moldeo termoplástica.
- 45 Realización 33: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 31-32, en el que el husillo único para el transporte de la masa fundida es parte de una máquina de moldeo seleccionada entre al menos una de las siguientes: máquinas de moldeo por inyección, máquinas de moldeo por soplado, máquinas de moldeo por inyección-soplado, máquinas de moldeo por extrusión-soplado, máquinas de moldeo por estiramiento-soplado, máquinas de moldeo ayudadas por gas, máquinas de moldeo hidráulicas, máquinas de moldeo mecánicas y máquinas de moldeo eléctricas.
- 50 Realización 34: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-33, en el que el equipo de procesamiento en fundido está contaminado con un colorante seleccionado entre al menos uno de los siguientes: disolvente verde 3, disolvente verde 28, disolvente verde 38, pigmento verde 50, pigmento verde 36, disolvente rojo 52, disolvente rojo 101, disolvente rojo 111, disolvente rojo 135, disolvente rojo 169, disolvente rojo 179, disolvente rojo 207, pigmento rojo 101, rojo disperso 22, Vat rojo 41, disolvente naranja 60, disolvente naranja 63, naranja disperso 47, disolvente violeta 13, disolvente violeta 14, disolvente violeta 36, disolvente violeta 50, violeta disperso 26/31, pigmento azul 29, pigmento azul 60, pigmento azul 15.4 de ftalocianina de cobre, azul disperso 73, disolvente azul 97, disolvente azul 101, disolvente azul 104, disolvente azul 122, disolvente azul 138, pigmento amarillo 53, pigmento amarillo 138, pigmento amarillo 139, amarillo disperso 201, disolvente amarillo 33, disolvente amarillo 114, disolvente amarillo 93, disolvente amarillo 98, disolvente amarillo 163, disolvente amarillo 160:1, disolvente amarillo 188, pigmento marrón 24, aminocetona negro, óxidos de cromo, negro carbón, negro canal, dióxido de titanio, pigmento negro 6, óxido de cinc, sulfuro de cinc, y sus mezclas.
- 60 Realización 35: El proceso de la Realización 34, en el que el colorante comprende el dióxido de titanio y el dióxido de titanio está encapsulado con una cubierta de sílice, alúmina o sílice-alúmina y tiene un tamaño de partículas de 0,1 a 1,0 micrómetros.
- 65 Realización 36: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-35, en el que la mezcla de limpieza tiene 100

ppm o menos de al menos uno de los siguientes: sales de amonio, aminos, aminoácidos, sales de carbonato, sales de bicarbonato, formaldehído, poliformaldehído, o formalina.

Realización 37: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-36, en el que la mezcla de limpieza contiene menos del 5 % de un líquido inflamable seleccionado entre al menos uno de los siguientes: etanol y metanol.

Realización 38: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-37, en el que la solución tensioactiva acuosa se añade al equipo de procesamiento en fundido seguido por aglomerados recubiertos con entre 0,5 a 10 % en peso de la solución acuosa de sal tensioactiva y la extrusora se hace funcionar de 50 a 500 rpm.

Realización 39: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-38, en el que la solución acuosa de sal tensioactiva se añade al equipo de procesamiento en fundido a 25 a 150 rpm seguido por aglomerados recubiertos con entre 0,5 a 10 % en peso de la solución tensioactiva acuosa y la extrusora se hace avanzar a 150 a 300 rpm.

Realización 40: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-39, en el que el equipo de procesamiento en fundido tiene más de una entrada de alimentación y las entradas se localizan en el primer tercio de las extrusora más lejano de la matriz de salida, en el que las entradas más cercanas a la matriz de salida son taponadas o son cerradas de otra forma cuando los aglomerados recubiertos de la solución acuosa de sal tensioactiva son alimentados en la entrada más lejana de la matriz de salida.

Realización 41: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-40, en el que el equipo de procesamiento en fundido tiene más de una entrada de alimentación y en el que los aglomerados poliméricos termoplásticos recubiertos de la solución tensioactiva acuosa son alimentados en al menos una entrada de alimentación en la que se añade al menos un colorante.

Realización 42: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-41, que comprende además: alimentar una primera porción de aglomerados termoplásticos recubiertos con una solución acuosa de sal tensioactiva en el equipo de procesamiento en fundido, en el que el equipo de procesamiento en fundido se hace avanzar a una velocidad de 25 a 150 rpm; y se alimenta una segunda porción de aglomerados termoplásticos recubiertos con una solución acuosa de sal tensioactiva en el equipo de procesamiento en fundido, en el que el equipo de procesamiento en fundido se hace avanzar a una velocidad de 150 a 500 rpm. Los aglomerados recubiertos comprenderán 1 a 10 % en peso de una solución acuosa de sal tensioactiva que tiene un pH de 6,0 a 7,9, una concentración de 10 al 40 % en peso de sal tensioactiva, teniendo la solución acuosa una viscosidad a 23 °C de 20 a 1000 centipoise, medida mediante el método D445 de la ASTM.

Realización 43: Una mezcla de limpieza, que comprende: agua, aglomerados de resina polimérica termoplástica que tienen una dureza Rockwell R comprendida entre 85 y 140 tal como se determina mediante la norma ASTM D785; y una sal tensioactiva seleccionada entre al menos una de las siguientes: sales de sulfonato, sales de alquilarilsulfonato, sales de alquilsulfato, sales de ácido carboxílico C6 a C36, y sus mezclas; en la que la mezcla de limpieza tiene un pH de 6,0 a 9,0.

Realización 44: La mezcla de limpieza de la Realización 1, en la que la sal tensioactiva está presente en la solución en una cantidad de 5 al 30 % en peso de la mezcla de limpieza.

Realización 44: La mezcla de limpieza de la Realización 43, en la que la sal tensioactiva es de 0,1 a 9 % en peso de la mezcla de limpieza.

Realización 45: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-44, en la que la sal tensioactiva está presente en la solución a un 0,2 a 5 % en peso de la mezcla de limpieza.

Realización 46: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-45, en la que la sal tensioactiva está presente en la solución a un 0,5 a 5 % en peso de la mezcla de limpieza.

Realización 47: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-46, en la que los aglomerados de la resina polimérica termoplástica son del 70 al 99 % de la mezcla de limpieza.

Realización 48: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-47, en la que el agua está presente en una cantidad de 0,9 a 12,0 % en peso de la mezcla de limpieza.

Realización 49: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-48, en la que la sal tensioactiva y el agua forman una solución acuosa con un pH de 6,0 a 7,0.

Realización 50: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-49, en la que la sal tensioactiva y el agua forman una solución acuosa que tiene una viscosidad de 20 a 1000 centipoise tal como se determina mediante el método D445 de la ASTM a 23 °C.

Realización 51: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-50, en la que los aglomerados de resina polimérica termoplástica comprenden cilindros con una longitud promedio de 2,0 a 6,0 mm y un diámetro promedio de 0,5 a 4,0 mm.

Realización 52: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-51, en la que los aglomerados de resina polimérica termoplástica tienen una densidad volumétrica de 0,5 a 0,9 g/cc, tal como se determina mediante el la norma ASTM D1895.

Realización 53: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-52, en la que los aglomerados de resina polimérica termoplástica comprenden aglomerados que tienen al menos una cara en ángulo y en el que las superficies que definen la cara en ángulo se encuentran en un ángulo de 60 a 120 grados.

Realización 54: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-53, en la que la solución acuosa de la sal tensioactiva tiene un pH de 6,0 a 7,0.

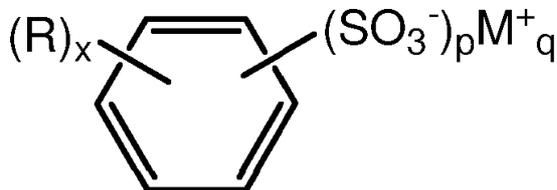
Realización 55: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-54, en la que la sal tensioactiva contiene un catión metálico alcalino seleccionado entre al menos uno de los siguientes: sodio, potasio, y sus mezclas.

Realización 56: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-55, en la que la solución acuosa de

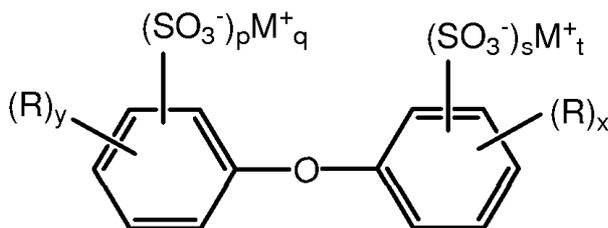
la sal tensioactiva tiene una viscosidad de 20 a 1000 centipoise tal como se determina mediante el método D445 de la ASTM a 23 °C.

Realización 57: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-56, en el que la sal tensioactiva es una sal de alquilarilsulfonato que tiene al menos una de las siguientes estructuras:

5



Fórmula (B)



Fórmula (E)

10

en las que cada M es un catión de metal alcalino; cada R es independientemente alquilo que tiene de 1 al 36 átomos de carbono; x es de 1 a 5; y es de 0 a 5; p es de 1 a 3; q es de 1 a 3; s es de 0 a 3; y t es de 0 a 3.

Realización 58: La mezcla de limpieza de la Realización 57, en el que y es de 1 a 5, y/o s es de 1 a 3, y/o t es de 1 a 3.

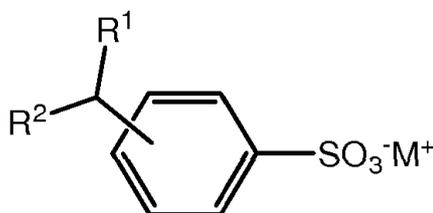
15

Realización 59: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 57-58, en la que x=1 e y=1.

Realización 60: La mezcla de limpieza de la Realización 57, en la que la sal de alquilarilsulfonato es una sal de alquilbencenosulfonato.

Realización 61: La mezcla de limpieza de la Realización 57, en la que la Fórmula B tiene la siguiente estructura:

20



Fórmula (F)

25

donde M es un catión de metal alcalino; R<sup>1</sup> es un grupo alquilo que contiene de 5 a 35 átomos de carbono; y R<sup>2</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 al 12 átomos de carbono, teniendo R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no más de 36 átomos de carbono en total.

Realización 62: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-56, en la que la sal tensioactiva es una sal de ácido carboxílico de Fórmula (G):

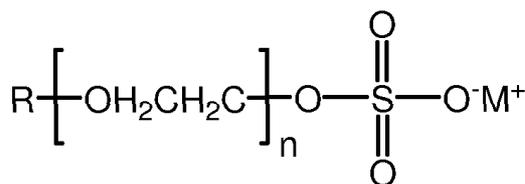
30



en la que R es un alquilo que tiene de 6 a 36 átomos de carbono; y M es un catión de metal alcalino.

Realización 63: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-56, en la que la sal tensioactiva es una sal de alquilsulfato de Fórmula (H):

35



Fórmula (H)

en la que R es un alquilo que tiene de 6 a 36 átomos de carbono; M es un catión de metal alcalino; y n es de 0 a 4.

Realización 64: La mezcla de limpieza de la Realización 63, en la que n es de 1 a 4.

Realización 65: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-64, en la que la sal tensioactiva tiene menos de un 10 % de pérdida de peso seco inicial cuando se mide mediante análisis gravimétrico térmico (TGA) a 250°C, en una atmósfera de nitrógeno, con un a velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto.

Realización 66: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-65, en la que los aglomerados de resina polimérica termoplástica comprenden cilindros con una longitud promedio de 2,0 a 6,0 mm y un diámetro promedio de 0,5 a 4,0 mm.

Realización 67: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-66, en el que los aglomerados de resina polimérica termoplástica tienen una densidad volumétrica de 0,5 a 0,9 g/cc tal como se determina por el método D1895 de la ASTM.

Realización 68: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-67, en la que los aglomerados de resina polimérica termoplástica tienen al menos una cara en ángulo y en el que las superficies que definen la cara en ángulo se encuentran en un ángulo de 60 a 120 grados.

Realización 69: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-68, en el que los aglomerados de resina de policarbonato tienen al menos una cara en ángulo y en el que las superficies que definen la cara en ángulo se encuentran en un ángulo de 80 a 100 grados.

Realización 70: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-69, en la que los aglomerados de resina polimérica termoplástica comprenden un polímero de condensación.

Realización 71: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-70, en el que los aglomerados de resina polimérica termoplástica comprenden un polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea (T<sub>v</sub>) de 110 a 280 °C, tal como se determina mediante el la norma ASTM D3418.

Realización 72: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-71, en la que los aglomerados de resina polimérica termoplástica comprenden al menos uno de los siguientes: éteres de polifenileno, poliestirenos, estireno acrilonitrilos, acrilonitrilo butadieno estirenos, polieterimidias, polisulfonas, poliéter sulfonas, polifenilén éter sulfonas, poliuretanos, poliésteres amorfos, y sus mezclas.

Realización 73: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-72, en el que los aglomerados de resina polimérica termoplástica comprenden un polímero cristalino que tiene una temperatura de punto de fusión (T<sub>f</sub>) de 110 a 320 °C.

Realización 74: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-73, en la que los aglomerados de resina polimérica termoplástica comprenden al menos uno de los siguientes: poliamidas, poliacetales, poliésteres, poliésteres cristalinos líquidos, polipropilenos, polietilenos, poliolefinas, cloruros de polivinilo, sulfuros de polifenileno, poliéter éter cetonas, policetonas, y sus mezclas.

Realización 75: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-74, en la que los aglomerados de resina polimérica termoplástica en la mezcla de limpieza tienen un peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) de 15.000 a 100.000 daltons medido de acuerdo con patrones de poliestireno.

Realización 76: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-75, en la que los aglomerados tienen al menos una cara en ángulo agudo.

Realización 77: La mezcla de limpieza de cualquiera de las Realizaciones 43-76, en la que los aglomerados son diferentes de esféricos u ovoides.

Realización 78: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-42, en el que los aglomerados tienen al menos una cara en ángulo agudo.

Realización 79: El proceso de cualquiera de las Realizaciones 1-43 o 78, en el que los aglomerados que tienen una forma son diferentes de esféricos u ovoides.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar los procesos de la presente invención. Los ejemplos son meramente ilustrativos y no se pretende que limiten la divulgación de los materiales, condiciones, o parámetros de proceso que se muestran en el anterior. Los ejemplos de la invención se designan por el número, los ejemplos comparativos se señalan por una letra.

## Ejemplos

### Ejemplo comparativo A

Diez kilogramos (kg) de resina termoplástica de polieterimida (PEI) ULTEM™ 1010 mezclada con 2,5 % en peso de polvo de dióxido de titanio, 0,013 % de solvent orange 60, 0,03 % de disolvente amarillo 33, 0,01 % de pigmento marrón 24 y 0,001 % de negro carbón, se extrudieron en una extrusora de doble husillo engranable corrotatorio de 30 mm a una temperatura de 600 a 670 grados Fahrenheit (°F) (315 a 354°C) y a una velocidad de aproximadamente 300 rpm. El TiO<sub>2</sub> (n.º CAS 13463-67-7) tenía un tamaño de partícula promedio de 0,2 micrómetros y tenía aproximadamente un 1,5 % en peso de una cubierta de sílice alúmina. La PEI tenía un M<sub>w</sub> de 32.700 daltons. La extrusora se hizo funcionar hasta que se vació (es decir, no quedaba más resina en el cilindro) y se limpiaron la tolva y los alimentadores. A continuación, se hizo funcionar la extrusora con aproximadamente 50 libras (lb) (23 kg) de aglomerados ULTEM™ 1000 y polvo finamente molido para purgar la extrusora. Después de aproximadamente 2 horas, todo el pigmento blanco y las manchas de color negro se habían eliminado quedando hebras de PEI transparentes sin pigmento blanco.

**Ejemplo 1**

Después de hacer pasar de nuevo 10 kg de una mezcla de PEI/dióxido de titanio del Ejemplo comparativo A, limpiar el alimentador y la tolva y hacer funcionar la extrusora hasta que no salió más resina, la extrusora se limpió/purgó utilizando una mezcla de 10 lb (4,5 kg) de aglomerados ULTEM™ 1000 recubiertos uniformemente con 2 lb (0,9 kg) de una solución acuosa que incluía aproximadamente 20 % en peso de dodecil bencenosulfonato de sodio (SDBS) (pH aproximadamente 6,5). Los aglomerados tenían un tamaño promedio de aproximadamente 3-6 mm por aproximadamente 1-3 mm. Los aglomerados ULTEM™ 1000 utilizados para la purga tenían un Mw inicial de 38.000 Da, aproximadamente un 20 % mayor que la PEI ULTEM™ 1010 mezclada con el pigmento blanco y una dureza Rockwell R (tal como se determina por el método D785 de la ASTM) de 125. Los aglomerados cilíndricos tenían una densidad volumétrica de 0,8 g/cc con una cara en ángulo de 80 a 100 grado procedente del cuerpo cilíndrico. Hubo menos de un 10 % de pérdida de peso del peso molecular promedio (Mw) de la resina de purga PEI cuando se hizo pasar a través de la extrusora. Los aglomerados recubiertos limpiaron la extrusora (es decir, las hebras extrudidas no mostraron restos de dióxido de titanio) después solo de aproximadamente 30 minutos utilizando un 80 % menos de resina.

Los aglomerados recubiertos fueron también eficaces en la purga de las manchas de color negro no eliminadas en la mezcla de la purga de aglomerado PEI sin recubrir. La purga de solución acuosa de sal tensioactiva de sulfonato SDBS se comportó bien a una temperatura de procesamiento en fundido elevada sin humos o descomposición. La purga de solución acuosa de aglomerados termoplásticos recubiertos de PEI SDBS tenía la extrusora de doble husillo engranado lista para funcionar en menos de un cuarto del tiempo del Ejemplo comparativo A, dando como resultado un ahorro de resina y un perfeccionamiento en la utilización de la máquina.

**Ejemplos 2, 3 y Ejemplo comparativo B**

Se utilizó una máquina de moldeo por inyección hidráulica de husillo único Demag de 180 ton ( $1,6 \times 10^5$  kg) con un husillo que tenía una L/D de 20 y un diámetro de 35 mm para moldear una resina de polieterimida (PEI) que comprendía los siguientes ingredientes: 97,07 % en peso de polieterimida ULTEM 1010, 0,1 % en peso de ácido esteárico, 2,0 % en peso de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), 0,7 % en peso de pigmento amarillo 138, 0,07 % en peso de solvent orange 60, 0,05 % en peso de disolvente rojo 52 y 0,001 % en peso de negro carbón. El  $\text{TiO}_2$  tenía un tamaño de partícula promedio de 0,25 micrómetros y tenía aproximadamente un 1,5 % en peso de una cubierta de sílice.

La resina de PEI coloreada se secó durante 8 horas (h) a 150 °C y las piezas del ensayo ASTM se moldearon de 340 a 365 °C utilizando un ciclo de 40 segundos (s) que comprendía una inyección de 10 s con un tiempo de espera de 12 s. La temperatura de moldeo fue de 150 °C. En el Ejemplo comparativo B, tras acabarse el moldeo, la máquina se hizo funcionar hasta que no quedó más resina en el cilindro, a continuación, la máquina de moldeo se purgó con (aproximadamente 4 kg) una polieterimida no coloreada transparente (Ultem 1010, Mw 33.000 Da). La PEI no coloreada seca se hizo pasar durante 45 minutos para moldear piezas transparentes sin turbidez o restos procedentes del material de PEI pigmentado que se había hecho pasar previamente. La máquina de moldeo por inyección se consideró limpia y lista para pasar el siguiente material.

En el Ejemplo 2, después de moldear otro conjunto de piezas en la misma máquina utilizando el mismo material de PEI coloreado que se ha descrito anteriormente con los mismos ajustes de la máquina de moldeo por inyección, la máquina de moldeo se purgó con un PEI de elevado Mw (ULTEM 1000, Mw 38.000 Da) recubierta con de 1 % al 20 % en peso de una solución acuosa de jabón de alquil bencenosulfonato de sodio (pH de 6,5). Los aglomerados eran cilíndricos con un diámetro de aproximadamente 2 a 3 mm y tenían una longitud de aproximadamente 4 a 6 mm y una dureza Rockwell R (tal como se determina mediante el método D785-85 de la ASTM) de 125. La cara de corte de los aglomerados tenía un ángulo comprendida entre aproximadamente 80 a 100 grados. Los aglomerados tenían una densidad volumétrica de 0,8 g/cc antes del recubrimiento. Exactamente después de 15 minutos, 1000 gramos (g) de purga de aglomerados PEI recubiertos con sal tensioactiva de alquil bencenosulfonato fueron muy eficaces en la limpieza de la máquina de moldeo para eliminan el material coloreado procesado anteriormente, así como las manchas de color negro, y los geles que se habían acumulado sobre el husillo. Esto tuvo una reducción del 67 % en el tiempo de limpieza de la máquina de moldeo y una reducción del 75 % en la cantidad de resina necesaria para limpiar la máquina de moldeo por inyección.

En otro experimento (Ejemplo 3) posterior, después de que la misma máquina de moldeo, procesara la misma PEI coloreada, se purgó utilizando los aglomerados de PEI sin revestir (ULTEM 1010) del Ejemplo comparativo B. La máquina de moldeo, considerada "limpia", se hizo funcionar a continuación con 1000 g de aglomerados de PEI (ULTEM 1000) recubiertos con la solución acuosa de sal tensioactiva de alquil bencenosulfonato al 1 %. Durante la purga de 15 min (limpieza) la purga de aglomerados recubiertos de la máquina de moldeo por inyección que se había considerado "limpia" mediante inspección visual de las piezas moldeadas, mostró un purgado adicional de manchas de color negro y otros contaminantes que no se habían retirado del husillo mediante la limpieza del Ejemplo comparativo B. La purga de aglomerados PEI recubiertos con sal tensioactiva de alquil bencenosulfonato había eliminado contaminantes que podrían haber salido más tarde durante posteriores ciclos de moldeo proporcionando partes contaminadas que se rechazarían y destruirían.

**Ejemplos 4, 5 y Ejemplo comparativo C**

5 Veinte kg de una mezcla termoplástica de resina de poliestireno (PS) éter de polifenileno (PPE) que comprende 38,807 % en peso de éter de polifenileno (PPE), 58,0 % en peso de poliestireno de alto impacto, que contenía 10,6 % en peso de caucho de butadieno (HIPS3190), 0,9 % en peso de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), 0,05 % en peso de estabilizante de fosfito de triarilo, 0,08 % en peso de óxido de magnesio, 0,08 % en peso de sulfuro de cinc y colorantes que comprenden: 2,0 % en peso de dióxido de titanio, 0,05 % en peso de pigmento marrón 24, 0,03 % en peso de pigmento rojo 101, y 0,003 % en peso de pigmento negro 7 se extrudieron en una extrusora de doble husillo engranado corrotatorio de 30 mm con una L/D de 30 a una temperatura de 270 a 300°C a una velocidad de aproximadamente 400 rpm. El TiO<sub>2</sub> (n.º CAS 13463-67-7) tenía un tamaño de partícula promedio de 0,25 micrómetros y se había encapsulado con aproximadamente un 1,5 % en peso de una cubierta de sílice. El polvo de PPE tenía una viscosidad intrínseca (IV) de 0,46 decilitros por gramo (dl/g). La extrusora se hizo funcionar hasta que se vació (es decir, no quedaba más resina que se pudiera transportar hasta el cilindro) y se limpiaron la tolva y los alimentadores. En el Ejemplo comparativo C, la extrusora se hizo funcionar con aproximadamente 5 kg de aglomerados de poliestireno de alto impacto (HIPS3190) para purgar la extrusora. HIPS 3190 tiene un contenido de butadieno del 10,6 % en peso. Después de aproximadamente 1 hora, los colorantes y las manchas de color negro no se habían eliminado completamente y fue necesario retirar el husillo de la extrusora y limpiar esta con un cepillo de alambre antes de que la extrusora estuviera lista para procesar el siguiente material.

20 En el Ejemplo 4, después de procesar de nuevo 20 kg de la misma mezcla de PPE-PS coloreada en la misma extrusora en las mismas condiciones que anteriormente (Ejemplo comparativo C) y, limpiar el alimentador y la tolva y hacer funcionar la extrusora hasta que no salió más resina, la extrusora se limpió/purgó utilizando una mezcla de 2000 g de aglomerados NORYL™ PKN4752 termoplásticos recubiertos uniformemente con 20 g de una solución tensioactiva acuosa del 20 % en peso de dodecil bencenosulfonato de sodio (SDBS). La solución tenía un pH de 6,5. 25 Los aglomerados recubiertos limpiaron la extrusora (es decir, las hebras extrudidas no mostraron restos coloreados) después de tan solo aproximadamente 30 minutos, no fue necesario retirar el husillo. No solo la extrusora alcanzó un mayor nivel de limpieza sino que de esta manera hubo una reducción del 60 % en la cantidad de resina necesaria para limpiar la extrusora.

30 Los aglomerados NORYL PK4752 de la purga comprendían una mezcla de 70 % en peso de PPE y 30 % en peso de poliestireno que tenía una MVR (viscosidad en estado fundido) alta de 10 cc/ 10 min a 300°C con una carga de 5 kg, una temperatura de transición vítrea (T<sub>v</sub>) de 170 °C. Los aglomerados tenían un tamaño promedio de aproximadamente 3 mm por aproximadamente 1,5 mm y tenían una dureza Rockwell R (tal como se determina mediante el método D785-85 de la ASTM) de 115. Los aglomerados tenían un ángulo de 80 a 100 grados entre el cuerpo cilíndrico y la cara de corte y una densidad volumétrica de aproximadamente 0,7 g/cc. Los aglomerados utilizados para la purga tenían una MVR inicial a 300 °C con una carga de 5 kg de al menos aproximadamente un 20 % más que la mezcla de resina de PPE-PS coloreada que estaba siendo limpiada de la extrusora. Hubo menos de un 10 % de pérdida de la viscosidad en estado fundido inicial (MVR) de la resina de purga NORYL PKN4752 cuando se hizo pasar a través de la extrusora.

40 En otro caso más (Ejemplo 5), tras procesar 20 kg de la misma mezcla de PPE-PS coloreada que en el Ejemplo comparativo C, limpiar el alimentador y la tolva y hacer funcionar la extrusora hasta que no salió más resina, la extrusora se limpió/purgó utilizando una mezcla de 2000 g de aglomerados NORYL™ BN9003 de calidad de moldeo por soplado y alta resistencia al fundido de elevada viscosidad uniformemente recubiertos con 20 g de una solución acuosa de un 20 % en peso de dodecil bencenosulfonato de sodio (SDBS). El recubrimiento se consiguió en 1 minuto agitando en un mezclador de pintura. La solución tenía un pH de 6,5. Los aglomerados recubiertos limpiaron la extrusora (las hebras extrudidas no mostraron restos coloreados) después de tan solo 30 minutos, no fue necesario retirar el husillo. No solo la extrusora alcanzó un mayor nivel de limpieza, sino que lo hizo con una reducción del 60 % en la cantidad de resina necesaria para limpiar la extrusora.

50 Los aglomerados NORYL BN9003 termoplásticos de la purga comprendían una mezcla de un 36 % en peso de PPE, un 54 % en peso de poliestireno de alto impacto y un 12 % en peso de poliestireno modificado con butadieno, un 4 % en peso de un copolímero de etileno acrilato de etilo (EEA) y un 6 % de un copolímero en bloque de poli(estireno etileno butileno estireno) (SEBS) que tenía una MVR (viscosidad en estado fundido) alta de 12 cc/ 10 min a 280 °C con una carga de 5 kg, y una elasticidad en fundido elevada. Los aglomerados tenían un tamaño promedio de aproximadamente 3 mm por aproximadamente 1,5 mm y una dureza Rockwell R (tal como se determina mediante el método D785-85 de la ASTM) de 110. Los aglomerados tenían un ángulo de 80 a 100 grados entre el cuerpo cilíndrico y la cara de corte y una densidad volumétrica de aproximadamente 0,7g/cc. Los aglomerados utilizados para la purga tenían una MVR inicial a 280 °C con una carga de 5 kg de al menos aproximadamente un 20 % más que la mezcla de resina de PPE-PS coloreada que estaba siendo limpiada de la extrusora. Hubo menos de un 10 % de pérdida de la viscosidad en estado fundido inicial (MVR) de la resina de purga Noril BN90003 cuando se hizo pasar a través de la extrusora.

**Ejemplos 6, 7 y Ejemplo comparativo D**

65 Se utilizó una máquina de moldeo por inyección hidráulica de husillo único Van Dorn de 85 ton ( $7.7 \times 10^4$  kg) con un

husillo que tenía una L/D de 20 y un diámetro de 35 mm para moldear una mezcla de resina de éter de polifenileno (PPE)-poliestireno (PS) que comprendía los siguientes ingredientes: 43,067 % en peso de éter de polifenileno (PPE), 42,0 % en peso de poliestireno de alto impacto que contenía 10,6 % en peso de caucho de butadieno (HIPS3190), 10,0 % en peso de caucho SEBS (KRATON G1651), 0,5 % en peso de polietileno de baja densidad (LDPE ),

5 0,1 % en peso de estabilizante de fosfito, 0,15 % en peso de fenol impedido con di-tercbutilo, 0,05 % en peso de óxido de cinc, 0,05 % de sulfuro de cinc y colorantes que comprenden: 4,0 % en peso de dióxido de titanio, 0,05 % en peso de pigmento verde 36, 0,03 % en peso de pigmento azul 15,4 y 0,003 % en peso de negro carbón. El TiO<sub>2</sub> (n.º CAS 13463-67-7) tenía un tamaño de partícula promedio de 0,25 micrómetros y tenía un 1,5 % en peso de una cubierta de sílice alúmina. El polvo de PPE tenía una viscosidad intrínseca (IV) de 0,46 dl/g. La resina de PPE-PS

10 coloreada se moldeó en piezas del ensayo ASTM de 250 a 270°C utilizando un ciclo de 35 s que comprendía una inyección de 6 s con un tiempo de espera de 10 s. La temperatura de moldeo era de 75 °C.

En el Ejemplo comparativo D, después de terminar el moldeo, se hizo funcionar la máquina hasta que no quedó más resina en el cilindro, se purgó con (aproximadamente 4 kg) de aglomerados de poliestireno de alto impacto; HIPS3190 que comprendía un poliestireno modificado con caucho de butadieno con un contenido de caucho del 10,6 % en peso. El HIP3190 seco se hizo pasar durante aproximadamente 45 minutos para moldear piezas sin residuos o manchas de color a partir del material coloreado que se había hecho pasar previamente. La máquina de moldeo por inyección se consideró limpia y lista para pasar el siguiente material.

15

En el Ejemplo 6, después que se moldeara otro conjunto de piezas en la misma máquina utilizando el mismo material y ajustes que en el Ejemplo comparativo D, la máquina de moldeo por inyección se purgó con una mezcla de 1000 g de aglomerados NORYL™ PK4752 termoplásticos recubiertos uniformemente con 10 g de una solución acuosa de un 20 % en peso de dodecil bencenosulfonato de sodio (SDBS). La solución de sal tensioactiva tenía un pH de 6,5. Los aglomerados tenían un tamaño promedio de aproximadamente 3 mm por aproximadamente 1,5 mm y una dureza Rockwell R (tal como se determina mediante el método D785-85 de la ASTM) de 115. Exactamente

20 después de 15 minutos, los aglomerados NORYL PK4735 de la purga recubiertos de una solución acuosa de sal de alquil bencenosulfonato fueron muy eficaces en la limpieza de la máquina de moldeo eliminando el material coloreado que se había procesado anteriormente así como las manchas de color negro y los geles que se habían acumulado sobre el husillo. Esto tuvo una reducción del 67 % en el tiempo de limpieza de la máquina de moldeo y

25 una reducción del 75 % en la cantidad de resina necesaria para limpiar la máquina de moldeo por inyección.

30

Los aglomerados NORYL PK4752 termoplásticos de la purga comprendían una mezcla de 70 % en peso de PPE y 30 % en peso de poliestireno que tenía una MVR (viscosidad en estado fundido) alta de 10 cc/ 10 min a 300°C con una carga de 5 kg, una temperatura de transición vítrea (Tv) de 170 °C. Los aglomerados eran cilíndricos con una cara de corte que tenía un ángulo comprendida entre aproximadamente 80 a 100 grados. Los aglomerados tenían una densidad volumétrica de 0,6 g/cc antes del recubrimiento.

35

En otro experimento (Ejemplo 7) posterior, después de que la misma máquina de moldeo, la misma mezcla de PPE-PS coloreada como se ha descrito anteriormente, se purgó utilizando los aglomerados de HIP3190 sin revestir del

40 Ejemplo comparativo D. La máquina de moldeo, considerada "limpia", se hizo funcionar a continuación con 1000 g de aglomerados NORYL PK4735 recubiertos con la solución acuosa de sal tensioactiva de alquil bencenosulfonato al 1 %. Durante la purga de 15 min (limpieza) la purga de aglomerados recubiertos de la máquina de moldeo por inyección que se había considerado "limpia" mediante inspección visual de las piezas moldeadas, mostró un purgado adicional de manchas de color negro y otros contaminantes que no se habían retirado del husillo mediante

45 la limpieza del Ejemplo comparativo Q. La purga de aglomerados PK4735 recubiertos con sal tensioactiva de alquil bencenosulfonato había eliminado contaminantes que podrían haber salido más tarde durante posteriores ciclos de moldeo proporcionando partes contaminadas que se rechazarían y destruirían.

**Ejemplo 8 y Ejemplo comparativo E**

50 Se utilizó una extrusora de doble husillo engranable corrotatorio de 70 mm con una L/D de 30 para preparar una mezcla ignífuga de un compuesto ABS coloreada. Los ingredientes, incluyendo los colorantes, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1	
Ingrediente FR-ABS	% en peso
SAN (105 kDa de Mw)	43,10
HRG (62 % de caucho)	29,00
TBrBPA	18,50
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,10
TSAN	0,30
cera EBS	0,70
Fosfito	0,30
Fenol impedido	0,20
Estabilizante de hidrotalcita	0,20

Estearato de Mg	0,10
Colorantes	
TiO <sub>2</sub> aproximadamente 2,5 micrómetros	3,086
Negro carbón	0,009
pigmento azul 29	0,006
disolvente rojo 135	0,002
pigmento amarillo 53	0,27
pigmento rojo 101	0,007
pigmento marrón 24	0,12

La mezcla de FR-ABS comprendía: 43,2 % en peso de estireno acrilonitrilo (SAN) que comprende 72 % en peso de estireno y 28 % en peso de acrilonitrilo que tiene un Mw de aproximadamente 105.000 Da, 29,0 % de SAN injertado con caucho de butadieno (62 % en peso de caucho), 18.5 % en peso de tetrabromo bisfenol A (TBrBPA), 4,1 % en peso de óxido de antimonio (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0,3 % en peso de un agente antigoteo PTFE (politetrafluoro etileno) encapsulado en SAN (TSAN), 0,1 % en peso de estearato de magnesio, 0,2 % en peso de un secuestrante de hidrotalcita ácida, 0,3 % en peso de un estabilizante de fosfito, 0,2 % en peso de un antioxidante de fenol impedido, 0,7 % en peso de una etileno bis-estearamida moldeado para liberarse adicionalmente en un envase de color consistente en: 3,05 % en peso de dióxido de titanio con un tamaño de partículas de 2,5 micrómetros encapsulado en un 2 % en peso de una cubierta de sílice, 0,009 % en peso de negro carbón, 0,006 % en peso de pigmento azul 29, 0,002 % en peso de disolvente rojo 135, 0,27 % en peso de pigmento amarillo 53, 0,007 % en peso de pigmento rojo 101 y 0,12 % en peso de pigmento marrón 24.

El procedimiento convencional (Ejemplo comparativo E) para preparar la extrusora para el siguiente material tras procesar la mezcla de FR\_ABS coloreada era purgar con aproximadamente 1000 lb (454 kg) de aglomerados SAN (Mw = 105.000 Da) a 400 rpm durante al menos 1 hora hasta que la extrusora no mostrara color residual en el extrudado de SAN. En algunos casos, por ejemplo, si el siguiente producto que se va a hacer pasar en esta extrusora era un alimento o resina de calidad médica donde existe necesidad de que no esté presente bromo u óxido de antimonio residual, suele ser necesario, incluso después de la purga de los aglomerados SAN, retirar el husillo para limpiar completamente la extrusora. Tras la limpieza, la extrusora se volvería a montar para hacer pasar el alimento o el producto de calidad médica. Esto tarda al menos 3 h.

En el Ejemplo comparativo E, como puede observarse en la Tabla 2, la purga del aglomerado SAN seco convencional tras aproximadamente 1 h fue eficaz para reducir el contenido de antimonio de 37.200 ppm a 349 ppm, pero seguía habiendo antimonio en la purga. Incluso después de 15 minutos más, la purga de aglomerado SAN seca (aproximadamente 60 lb (27 kg)) a 150 rpm seguía teniendo un contenido de antimonio residual (166 ppm) que podría detectarse.

	Purga de SAN seca ppm de Sb (ICP)	Purga de SAN recubierta ppm de Sb (ICP)
FR-ABS Final de ciclo	37200	39200
Después de aproximadamente 1 h purga de aglomerado SAN seca	349	666
5 min de purga adicional	214	137
10 min de purga adicional	152	0
15 min de purga adicional	166	0

Se determinó el contenido del metal antimonio pesando de 0,5 a 1,0 g de muestra de resina en un vaso de precipitados de Teflón de 250 mililitros (ml); añadiendo 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y 3 ml de ácido nítrico concentrado, y calentando la mezcla con resina lentamente en una placa caliente. Una vez que la muestra se disolvió, se diluyó con 50 ml de agua de alta pureza y se analizó mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP). Se determinó el contenido de antimonio como ppm de metal antimonio (Sb).

En un segundo experimento (Ejemplo 8), la misma extrusora se limpió tras procesar la misma mezcla de FR-ABS coloreada del Ejemplo comparativo E. Después de 1 h, el aglomerado de SAN seco (aproximadamente 1000 lb (454 kg)) purgado seguía teniendo un elevado contenido de antimonio (666 ppm). A continuación la extrusora se purgó a 150 rpm con aproximadamente 60 lb (27 kg) de un compuesto de purga preparado recubriendo 50 lb (23 kg) de aglomerados SAN termoplásticos (Mw = 105.000 Da) en un mezclador de pintura durante 1 minuto con 1 % en peso (0,5 lb (0,2kg)) de un 20 % en peso de solución acuosa de la sal de sodio de un ácido alquil benceno sulfónico C10 a C16 (número CAS 68081-81-2). La purga de aglomerados SAN recubiertos con la sal de sulfonato se hizo pasar a través de la extrusora a 150 rpm de 260 a 290 °C. La Tabla 2 muestra la cantidad de antimonio residual. Utilizando la purga de aglomerados SAN recubiertos con la sal tensioactiva de sulfonato, el contenido de antimonio se redujo en 5 minutos a 137 ppm de Sb. A los 10 minutos no hubo antimonio detectable en la muestra. La purga de aglomerados recubiertos fue muy eficaz en la limpieza de la extrusora. No fue necesaria la retirada y la limpieza del husillo.

Los aglomerados SAN, que comprendían 72 % en peso de estireno y 28 % en peso de acrilonitrilo con un Mw de aproximadamente 105.000 Da tenían un tamaño promedio de aproximadamente 3 mm por aproximadamente 1,5 mm, una dureza Rockwell R (tal como se determina mediante el método D785-85 de la ASTM) de 125, una temperatura de transición vítrea (Tv) de 115 °C. Los aglomerados eran cilíndricos con una cara de corte que tenía un ángulo comprendida entre aproximadamente 80 a 100 grados. Los aglomerados tenían una densidad volumétrica de 0,7 g/cc antes del recubrimiento. La presente divulgación se ha descrito con referencia a realizaciones ilustrativas. Obviamente, se producirán modificaciones y alteraciones por otras personas tras la lectura y la comprensión de la descripción detallada anterior. Se pretende que la presente divulgación se tome en consideración incluyendo todas la mencionadas modificaciones y alteraciones en la medida en que quedan comprendidas en el ámbito de las reivindicaciones adjuntas o sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para limpiar un equipo de procesamiento en fundido utilizado para preparar compuestos, moldear, y/o extrudir resinas que contienen un polímero, que comprende:

5

purgar el equipo de procesamiento en fundido con una mezcla de limpieza (purga) que comprende:

del 70 al 99 % en peso de aglomerados de resina polimérica termoplástica, teniendo los aglomerados una dureza Rockwell R comprendida entre 85 a 140, medida mediante el método D785 de la ASTM; y del 1 al 30 % en peso de una solución acuosa, que contiene del 0,2 al 30 % en peso de una sal tensioactiva seleccionada entre al menos uno de los siguientes: sales de sulfonato, sales de alquilarilsulfonato, sales de alquilsulfato, sales de ácido carboxílico C6 a C36, y sus mezclas, en el que la solución acuosa tiene un pH de 6,0 a 9,0; y

10

hacer funcionar el equipo de procesamiento en fundido a una temperatura comprendida entre 200 a 380 °C para obtener una resina purgada limpiando a la vez el equipo de procesamiento en fundido.

15

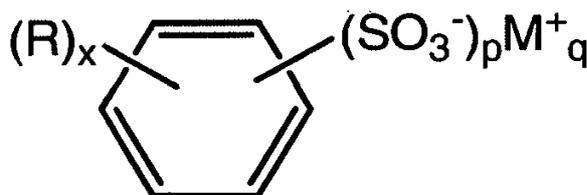
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la sal tensioactiva está presente en la solución en una cantidad del 5 al 30 % en peso de la solución.

20

3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde la solución acuosa tiene un pH de 6,0 a 7,0 y/o conteniendo la sal tensioactiva un catión de metal alcalino seleccionado entre al menos uno de los siguientes: sodio, potasio y sus mezclas.

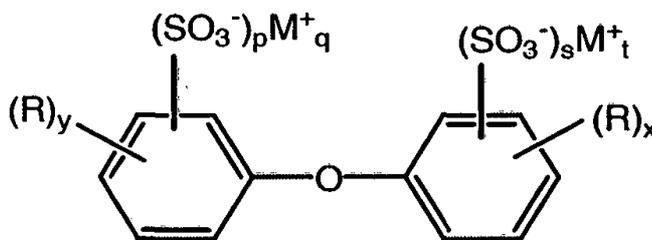
25

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la sal tensioactiva es una sal de alquilarilsulfonato que tiene al menos una de las siguientes estructuras:



Fórmula (B)

30

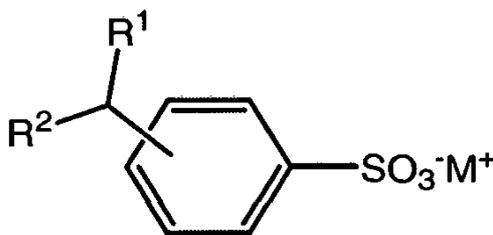


Fórmula (E)

en las que cada M es un catión de metal alcalino; cada R es independientemente alquilo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono; x es de 1 a 5; y es de 0 a 5; p es de 1 a 3; q es de 1 a 3; s es de 0 a 3; y t es de 0 a 3.

35

5. El proceso de la reivindicación 4, en el que la sal de alquilarilsulfonato es una sal de alquilo bencenosulfonato; o en el que la Fórmula B tiene la siguiente estructura:



Fórmula (F)

40

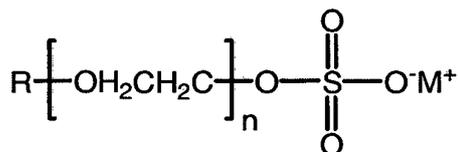
en la que M es un catión de metal alcalino; R<sup>1</sup> es un grupo alquilo que contiene de 5 a 35 átomos de carbono; y R<sup>2</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 al 12 átomos de carbono, teniendo R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no más de 36 átomos

de carbono en total.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la sal tensioactiva es una sal de ácido carboxílico de Fórmula (G):



en la que R es un alquilo que tiene de 6 a 36 átomos de carbono; y M es un catión de metal alcalino; o en donde la sal tensioactiva es una sal de alquilsulfato de Fórmula (H):



Fórmula (H)

en la que R es un alquilo que tiene de 6 a 36 átomos de carbono; M es un catión de metal alcalino; y n es de 0 a 4.

7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde los aglomerados de resina polimérica termoplástica tienen al menos una cara en ángulo y en el que las superficies que definen la cara en ángulo se encuentran en un ángulo de 60 a 120 grados.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde los aglomerados de resina polimérica termoplástica comprenden un polímero cristalino que tiene una temperatura de punto de fusión (Tf) de 110 a 320 °C.

9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el equipo de procesamiento en fundido es una extrusora con una relación de longitud a diámetro (L/D) entre 20:1 a 40:1 y tiene un diámetro de husillo de 0,5 a 8,0 pulgadas (1,27 a 20,3 cm) y se hace funcionar a una velocidad de 50 a 100 rpm a una temperatura de 200 a 380 °C.

10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el equipo de procesamiento en fundido está contaminado con un colorante seleccionado entre al menos uno de los siguientes: disolvente verde 3, disolvente verde 28, disolvente verde 38, pigmento verde 50, pigmento verde 36, disolvente rojo 52, disolvente rojo 101, disolvente rojo 111, disolvente rojo 135, disolvente rojo 169, disolvente rojo 179, disolvente rojo 207, pigmento rojo 101, rojo disperso 22, Vat rojo 41, disolvente naranja 60, disolvente naranja 63, naranja disperso 47, disolvente violeta 13, disolvente violeta 14, disolvente violeta 36, disolvente violeta 50, violeta disperso 26/31, pigmento azul 29, pigmento azul 60, pigmento azul 15.4 de ftalocianina de cobre, azul disperso 73, disolvente azul 97, disolvente azul 101, disolvente azul 104, disolvente azul 122, disolvente azul 138, pigmento amarillo 53, pigmento amarillo 138, pigmento amarillo 139, amarillo disperso 201, disolvente amarillo 33, disolvente amarillo 114, disolvente amarillo 93, disolvente amarillo 98, disolvente amarillo 163, disolvente amarillo 160:1, disolvente amarillo 188, pigmento marrón 24, aminocetona negro, óxidos de cromo, negro carbón, negro canal, dióxido de titanio, pigmento negro 6, óxido de cinc, sulfuro de cinc y sus mezclas.

11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde la mezcla de limpieza tiene 100 ppm o menos de al menos uno de los siguientes: sales de amonio, aminas, aminoácidos, sales de carbonato, sales de bicarbonato, formaldehído, poliformaldehído o formalina.

12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde el equipo de procesamiento en fundido tiene más de una entrada de alimentación y las entradas se localizan en el primer tercio de las extrusora más lejano de la matriz de salida, en donde las entradas más cercanas a la matriz de salida son taponadas o son cerradas de otra forma cuando los aglomerados recubiertos de la solución acuosa de sal tensioactiva son alimentados en la entrada más lejana de la matriz de salida.

13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que comprende además:

alimentar una primera porción de aglomerados termoplásticos recubiertos con una solución acuosa de sal tensioactiva en el equipo de procesamiento en fundido, en donde el equipo de procesamiento en fundido se hace funcionar a una velocidad de 25 a 150 rpm; y

alimentar una segunda porción de aglomerados termoplásticos recubiertos con una solución acuosa de sal tensioactiva al equipo de procesamiento en fundido, en donde el equipo de procesamiento en fundido se hace funcionar a una velocidad de 150 a 500 rpm;

en donde los aglomerados recubiertos comprenden del 1 al 10 % en peso de una solución acuosa de sal tensioactiva, que tiene un pH de 6,0 a 7,9, una concentración del 10 al 40 % en peso de sal tensioactiva, teniendo la solución acuosa una viscosidad a 23 °C de 20 a 1000 centipoise, medida mediante el método D445

de la ASTM.

14. Una mezcla de limpieza, que comprende:

- 5        agua;  
          aglomerados de resina polimérica termoplástica que tienen una dureza Rockwell R comprendida entre 85 a 140  
          medida mediante el método D785 de la ASTM; y  
          una sal tensioactiva seleccionada entre al menos una de las siguientes: sales de sulfonato, sales de  
10        alquilarilsulfonato, sales de alquilsulfato, sales de ácido carboxílico C6 a C36, y sus mezclas;  
          en donde la mezcla de limpieza tiene un pH comprendido entre 6,0 y 9,0.

15. La mezcla de limpieza de la reivindicación 14, en la que la sal tensioactiva supone del 0,1 al 9 % en peso de la  
mezcla de limpieza: y/o en la que los aglomerados de resina polimérica termoplástica suponen de un 70 a 99 % en  
15        peso de la mezcla de limpieza, y/o en la que el agua está presente en una cantidad del 0,9 a 12,0 % en peso de la  
          mezcla de limpieza.

16. La mezcla de limpieza de cualquiera de las reivindicaciones 14-15, en donde la sal tensioactiva y el agua forman  
una solución acuosa con un pH de 6,0 a 7,0.