

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 635**

51 Int. Cl.:

C08J 3/205 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

B29C 47/40 (2006.01)

B29C 47/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2014 PCT/EP2014/063907**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015 WO15000873**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2014 E 14744476 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3019548**

54 Título: **Proceso para la fabricación de composiciones de moldeo de ABS**

30 Prioridad:

02.07.2013 EP 13174792
05.07.2013 EP 13175247

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2019

73 Titular/es:

INEOS STYROLUTION GROUP GMBH (100.0%)
Mainzer Landstrasse 50
60325 Frankfurt, DE

72 Inventor/es:

NIESSNER, NORBERT;
BANASZAK, BRIAN J.;
VERSTRAETEN, RUDY;
MICHELS, GISBERT;
FISCHER, WOLFGANG;
RUTHARD, CHRISTIAN y
JANSEN, ULRICH

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 713 635 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

Proceso para la fabricación de composiciones de moldeo de ABS

5 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de composiciones de moldeo de polímero termoplástico endurecidas, en particular composiciones de moldeo de ABS y de mezclas de polímeros.

Estas composiciones de polímeros termoplásticos para preparar comprenden, o consisten en:

- 10 A) del 20 al 80 % en peso de al menos un componente elastomérico A humedecido con agua, conteniendo hasta el 40 %, preferiblemente hasta el 30 % en peso de agua residual,
 B) del 20 al 80 % en peso de al menos un polímero B termoplástico,
 C) del 0 al 40 % en peso de al menos un polímero C adicional, y
 D) del 0 al 60 % en peso de aditivo(s) D.

15 Los porcentajes en peso se refieren al peso total de la composición polimérica termoplástica, el porcentaje en peso del componente (A) se refiere al peso en seco del componente elastomérico.

20 Las composiciones se preparan mezclando el componente elastomérico A con el polímero termoplástico B y, si está presente, el polímero C adicional y, si está presente, el aditivo o aditivos D en una extrusora. El proceso comprende las etapas de:

- 25 a) precipitación del componente elastomérico A, por separado o junto con partes de uno o varios otros componentes, en una etapa de precipitación acuosa (I), donde la composición acuosa usada para la precipitación contiene menos del 3,5 % en peso de sal o sales, en relación al peso seco del componente elastomérico A
 b) deshidratación mecánica del componente elastomérico A (V), donde los componentes A, B y, si están presentes, C y D se introducen en una extrusora, que tiene al menos dos tornillos que giran en la misma dirección o en direcciones opuestas y que tienen un diámetro de tornillo Ds y, en la dirección de transporte, la extrusora está compuesta esencialmente de:

- 30 – al menos una sección de medición MS en la cual el componente elastomérico A se introduce a la extrusora mediante un dispositivo de medición,
 – al menos una sección de compresión SS que sirve para deshidratar el componente elastomérico A y contiene al menos un primer elemento de retardo y al menos un orificio de deshidratación que está presente aguas
 35 arriba del primer elemento de retardo,
 – al menos una sección de alimentación FS en la que el polímero termoplástico B se introduce como una masa fundida en la extrusora,
 – al menos una sección de plastificación PS provista de elementos de mezcla o amasado,
 – al menos una última sección de desvolatilización VS que está provista de al menos un orificio de
 40 desvolatilización y en la cual el agua restante se elimina como vapor, y
 – una zona de descarga ZZ, donde los componentes C y/o D, si están presentes, se introducen a la extrusora juntos o separados unos de otros

45 donde la etapa de precipitación acuosa (I) va seguida directa o indirectamente por una etapa de sinterización (II), donde el componente precipitado A se aglomera a un tamaño de partícula mayor, caracterizado por usar una temperatura de 100 °C a 125 °C

y donde el componente elastomérico A se lava directa o indirectamente después de la etapa de sinterización (II) con una cantidad de agua que corresponde del 1 al 90 % en peso de agua, en relación con el peso seco del componente elastomérico A.

50 En una etapa del proceso, el componente elastomérico A se precipita en una etapa de precipitación acuosa (I) con menos del 3,5 % en peso de una sal, en relación con el peso seco del componente elastomérico A, en la composición acuosa, y a continuación se trata en una etapa de sinterización posterior (II) a una temperatura de 100 °C a 125 °C, preferiblemente por debajo de 120 °C, más preferiblemente por debajo de 115 °C y con frecuencia
 55 de 100 °C a 110 °C. El proceso comprende una etapa (IV) donde el componente A se lava con agua después de la etapa de sinterización (II). La cantidad de agua de lavado es > 1 %, preferiblemente > 5 %, especialmente preferible > 10 % basada en el peso seco total (100 %) del componente A.

60 La presente invención se refiere además a materiales de moldeo preparados por el proceso y al uso de los materiales de moldeo para la producción de películas, fibras y piezas moldeadas. La presente invención también se refiere a películas, fibras y piezas moldeadas hechas de las composiciones termoplásticas y, si están presentes, otros componentes poliméricos.

65 Los cauchos particulados que pueden ser injertados o no injertados se usan frecuentemente como componentes elastoméricos para endurecer polímeros termoplásticos u otros plásticos. Dichos cauchos, en particular

polibutadieno o poliacrilatos, se preparan habitualmente en sistemas acuosos, por ejemplo mediante polimerización en emulsión o suspensión. Se usan preferiblemente como componente A de esta invención. Las partículas formadas en la polimerización en suspensión o precipitadas en la polimerización en emulsión (por ejemplo, mediante la adición de un agente precipitante coagulante) a menudo se lavan con agua y se deshidratan con un método de deshidratación adecuado, como tamizado, prensado, filtración, decantación, sedimentación, centrifugación o secado térmico parcial, por ejemplo mediante un secador neumático. También es posible la deshidratación parcial mediante secado por pulverización. La patente US 6.165.399 describe un proceso de este tipo, sin embargo, no describe cómo minimizar la concentración de sal proveniente de la etapa de precipitación (I) del componente elastomérico. Las altas concentraciones de sal están dando lugar a "manchas de sal" visibles en la composición final del polímero termoplástico, en particular en productos ABS.

Los cauchos de injerto de uso frecuente (componente A) son cauchos de polibutadieno injertados con un copolímero de estireno/acrilonitrilo (SAN) y cauchos de acrilato de poli-n-butilo injertados con un copolímero SAN o cauchos compuestos de una pluralidad de etapas de injerto y basados en butadieno, estireno, acrilato de n-butilo, acrilato de etil hexilo, metacrilato de metilo y/o acrilonitrilo.

El contenido de agua residual del caucho obtenido después de la deshidratación parcial es de hasta el 60 %, a menudo de hasta el 40 %, a menudo entre el 10 y el 30 % en peso, y generalmente se elimina mediante una etapa de secado de alto consumo energético. El caucho seco obtenido como un polvo se incorpora luego en el componente o componentes termoplásticos presentes como polvo o gránulos con fusión, formándose el producto final. Se conocen procesos en los que los polímeros de caucho y los polímeros de matriz se precipitan y se secan juntos. Debido al contenido de polvo fino, el polvo de caucho tiende a sufrir una ignición espontánea durante el secado y la incorporación a los termoplásticos.

Según la patente DE-A 20 37 784, el caucho de injerto parcialmente deshidratado se puede mezclar en un fundido de copolímero SAN a presión superatmosférica y se puede obtener una composición termoplástica conteniendo este caucho de injerto con la evaporación del agua. Este proceso requiere una cantidad relativamente grande de energía eléctrica. La patente EP -A 0 534 235 describe un proceso para la preparación de termoplásticos endurecidos incorporando un caucho, sometido a deshidratación mecánica parcial, en un termoplástico por encima del punto de reblandecimiento del termoplástico, la incorporación se realiza en una extrusora principal y la deshidratación parcial del caucho se realiza en una extrusora lateral montada al lado de la extrusora principal. El agua residual que queda en el caucho se elimina como vapor durante la incorporación, a través de los orificios de volatilización presentes antes y después del punto de alimentación. Una desventaja de este proceso es la necesidad de operar dos extrusoras para la preparación de las composiciones termoplásticas resistentes al impacto.

La patente DE 94 21 779 U1 describe una extrusora para componer material polimérico húmedo, en el que los desechos de plástico lavado se introducen en la extrusora utilizando un dispositivo de relleno (tornillo de relleno). El agua que se adhiere a las piezas de plástico cortadas se elimina a través de una abertura en la extrusora, y la abertura está provista de un tornillo para retener el plástico.

La patente US 5.151.026 describe una extrusora en la que se deshidratan desechos plásticos triturados y lavados cuyo contenido de agua es de hasta el 50 % en peso. Para este propósito, hay presentes secciones cortas que tienen una rosca hacia la izquierda en el tornillo de la extrusora, que por lo demás tiene una rosca hacia la derecha de la manera habitual. Un orificio de volatilización está presente en la región de las secciones de rosca a la izquierda o inmediatamente antes de las roscas a izquierdas.

El contenido de la extrusora está bajo alta presión (presión máxima) en esta región debido al efecto de retardo de las roscas a izquierdas y, por lo tanto, el orificio de desvolatilización debe cerrarse mediante una extrusora que evite que el polímero emerja. Este sello técnicamente complicado es desventajoso. La patente US 5.232.649 describe el proceso correspondiente.

La patente EP-A 0 233 371 describe un proceso para la preparación de una resina termoplástica, en la que el látex de un caucho de injerto, un agente precipitante soluble en agua y un disolvente orgánico se mezclan para dar una mezcla de dos fases y la fase acuosa se separa. La fase orgánica se desvolatiliza en una extrusora, se mezcla con la masa fundida dosificada de un copolímero de estireno/acrilonitrilo y se desvolatiliza nuevamente y el producto se descarga. Las desventajas de estos procesos costosos es que inicialmente deben usarse grandes cantidades de agua y a continuación eliminarse nuevamente, que deben manipularse solventes orgánicos costosos y que se evaporan rápidamente y que las partículas de caucho del injerto cada vez son más arrastradas por el gas que sale durante la desvolatilización antes de la adición de la masa fundida de SAN.

La patente JP-A 01 123 853 (1989) describe un proceso en el que el látex de un caucho de injerto, un agente precipitante soluble en agua y un producto químico orgánico se mezclan en una amasadora, y el látex se coagula. El látex coagulado se separa en la amasadora y se deshidrata y desvolatiliza en una extrusora. El proceso tiene las desventajas de que deben manejarse grandes cantidades de líquido, con el resultado de que el rendimiento (cantidad de producto por unidad de tiempo) es bajo, que la coagulación del látex es parte del proceso y se realiza en una amasadora técnicamente compleja (en lugar de, por ejemplo, en un recipiente agitado simple), y que la solución del agente precipitante puede causar corrosión en la amasadora.

La patente JP-A 22 86 208 (1990) describe una extrusora de doble tornillo para deshidratar materiales de moldeo termoplásticos, cuyos tornillos con rosca a derechas poseen cada uno dos secciones de roscas a izquierdas. El agua pasa en forma líquida a través de las inserciones de tipo tamiz de "cubiertas Seiher" en el cilindro de la extrusora y emerge como vapor a través de los orificios de volatilización. Sin embargo, las cubiertas Seiher tienden a
 5 bloquearse con el material de polímero emergente, como se describe en la patente DE-A 1579106 para la deshidratación del caucho sintético. La preparación de los materiales de moldeo es por tanto susceptible a problemas. La extrusora debe detenerse para limpiar las cubiertas Seiher bloqueadas por el polímero saliente, y las cubiertas Seiher deben desmontarse, limpiarse y volverse a montar.

10 Estos tiempos de inactividad hacen que los procesos que utilizan cubiertas Seiher sean poco rentables (tiempos de operación cortos).

La patente JP-A 1-202 406 (1989) igualmente describe un proceso en el que los polímeros de tipo caucho húmedo primero se deshidratan parcialmente en una extrusora, en una región provista de cubiertas Seiher, y el agua restante se elimina entonces en una zona de desvolatilización atmosférica y tres zonas de desvolatilización de presión reducida aguas abajo. Además de las cubiertas Seiher susceptibles desventajosas, este proceso también incluye una región de desvolatilización de presión reducida costosa.

20 La patente JP-A 57 16 7303 (1982) describe un proceso en el que las partículas de polímero se separan de su suspensión acuosa (suspensión) por filtración y se deshidratan en una extrusora, y el agua emerge a través de los cubiertas Seiher. El contenido de la extrusora se calienta, se funde a presión, se desvolatiliza dos veces, se mezcla con aditivos y se descarga. La principal desventaja de este proceso es el uso de las cubiertas Seiher en la extrusora, que se bloquean fácilmente, lo que resulta en tiempos de operación cortos.

25 La patente JP-A 4008 754 describe un proceso para la preparación de una resina termoplástica, en la que el látex de un caucho de injerto de dieno se deshidrata en una extrusora de doble tornillo, con el agua que emerge a través de las cubiertas Seiher. El contenido de la extrusora luego se desvolatiliza y se funde, después de lo cual se introduce un fundido de un polímero de vinilo a la extrusora. Este proceso también requiere el uso de las cubiertas Seiher problemáticas.

30 La patente US 4.802.769 describe una extrusora en la que se procesa una suspensión de un polímero de caucho junto con un copolímero de estireno/acrilonitrilo para dar un termoplástico. El agua pasa en forma líquida a través de las cubiertas Seiher y emerge como vapor a través de un proceso de desvolatilización en tres etapas. Además de las cubiertas Seiher que se bloquean, las desventajas son que la parte extrusora provista con cubiertas Seiher se calienta y que se produce una acumulación de presión múltiple debido a elementos retardadores en la parte de desvolatilización, con el resultado de que el material polimérico está sometido a un alto estrés térmico y mecánico.

35 La patente US 6.165.399 describe un proceso que permite la preparación de un termoplástico resistente al impacto comprendiendo al menos un componente elastomérico humedecido con agua y uno o más polímeros termoplásticos y quebradizos de una manera técnicamente simple, en la medida de lo posible en una etapa del proceso. Además, describe un proceso por medio del cual se pueden preparar mezclas de polímeros en una etapa del proceso mezclando el termoplástico con otros polímeros. En particular, se debe proporcionar un proceso que tenga la flexibilidad para permitir la mezcla de incluso los polímeros más diferentes entre sí y también la mezcla de proporciones de mezcla de cantidades muy variables de polímero termoplástico y componente elastomérico (dando termoplásticos endurecidos que tienen una relación de contenido de caucho de baja a muy alta) y que, al mismo tiempo es fiable en funcionamiento. Sin embargo, el documento no describe cómo reducir efectivamente la concentración de sal.

40 La patente EP 0 735 077 A1 describe un proceso para la preparación de termoplásticos endurecidos mediante la deshidratación de un sólido, componente elastomérico humedecido en agua A y mezcla del componente A con un polímero termoplástico B en una extrusora.

La patente US 2012/034478 A1 se dirige a una composición de moldeo termoplástica con propiedades de metalizado mejoradas.

55 La patente DE 24 27 960 B1 se relaciona con un proceso de producción para composiciones termoplásticas a base de polimerizados de látex que tienen una temperatura vítrea inferior a -20 °C.

La patente GB 1 124 911 A describe un material de moldeo comprendiendo una mezcla de un copolímero de injerto y un copolímero de estireno y acrilonitrilo.

60 De acuerdo con esta invención, las composiciones termoplásticas pueden prepararse con una concentración reducida de sal, que tiene una superficie lisa con una baja cantidad de manchas de sal visibles. La invención se refiere en particular a un proceso comprendiendo las siguientes etapas de:

65 a) precipitación del componente elastomérico A, por separado o junto con partes de uno o varios otros

componentes, en una etapa de precipitación acuosa (I), donde la composición acuosa usada para la precipitación contiene menos del 3,5 % en peso de sal o sales, en relación al peso seco del componente elastomérico A, b) deshidratación mecánica del componente elastomérico A en una o más etapas de deshidratación (V),

5 donde los componentes A, B y, si están presentes, C y D se introducen en una extrusora, que tiene al menos dos tornillos que giran en la misma dirección o en direcciones opuestas y que tienen un diámetro de tornillo D_s y, en la dirección de transporte, la extrusora está compuesta esencialmente de:

- 10 – al menos una sección de medición MS en la cual el componente elastomérico A se introduce a la extrusora mediante un dispositivo de medición,
- al menos una sección de compresión SS que sirve para deshidratar el componente elastomérico A y contiene al menos un primer elemento de retardo y al menos un orificio de deshidratación que está presente aguas arriba del primer elemento de retardo,
- 15 – al menos una sección de alimentación FS en la que el polímero termoplástico B se introduce como una masa fundida en la extrusora,
- al menos una sección de plastificación PS provista de elementos de mezcla o amasado,
- al menos una última sección de desvolatilización VS que está provista de al menos un orificio de desvolatilización y en la cual el agua restante se elimina como vapor, y
- 20 – una zona de descarga ZZ, donde los componentes C y/o D, si están presentes, se introducen a la extrusora juntos o separados unos de otros

donde la etapa de precipitación acuosa (I) va seguida directa o indirectamente por una etapa de sinterización (II), donde el componente precipitado A se aglomera a un tamaño de partícula mayor, caracterizado por usar una temperatura de 100 °C a 125 °C

25 y donde el componente elastomérico A se lava directa o indirectamente después de la etapa de sinterización (II) con una cantidad de agua que corresponde del 1 al 90 % en peso de agua, en relación con el peso seco del componente elastomérico A.

30 En una etapa del proceso, el componente elastomérico A se precipita en una etapa de precipitación acuosa (I) con menos del 3,5 % en peso seco de una sal, en relación con el peso del componente elastomérico A en la composición acuosa, y a continuación se trata en una etapa de sinterización posterior (II) a una temperatura de 100 °C a 125 °C, preferiblemente por debajo de 120 °C, más preferiblemente por debajo de 115 °C y con frecuencia de 100 °C a 110 °C.

35 El proceso comprende una etapa (IV) donde el componente A se lava con agua después de la etapa de sinterización II. La cantidad de agua de lavado es > 1 %, preferiblemente > 5 %, especialmente preferible > 10 % basada en el peso seco total (100 %) del componente A.

40 Los materiales de moldeo termoplásticos preparados por los procesos, y el uso de estos materiales de moldeo para la producción de películas, fibras y molduras también son parte de la invención.

Normalmente, la extrusora tiene al menos dos tornillos que giran en la misma dirección o en direcciones opuestas y que tienen un diámetro de tornillo D_s y, en la dirección de transporte, la extrusora está compuesta esencialmente de:

- 45 – al menos una sección de medición MS en la cual el componente elastomérico A se introduce a la extrusora mediante un dispositivo de medición,
- al menos una sección de compresión SS que sirve para deshidratar el componente elastomérico A y contiene al menos un primer elemento de retardo y al menos un orificio de deshidratación que está presente aguas arriba del primer elemento de retardo,
- 50 – al menos una sección de alimentación FS en la que el polímero termoplástico B se introduce como una masa fundida en la extrusora,
- al menos una sección de plastificación PS provista de elementos de mezcla o amasado,
- al menos una última sección de desvolatilización VS que está provista de al menos un orificio de desvolatilización y en la cual el agua restante se elimina como vapor, y
- 55 – una zona de descarga ZZ, donde los componentes C y/o D se introducen a la extrusora juntos o separados unos de otros.

Algunas realizaciones preferidas de las etapas del proceso y la extrusora se describen en la patente US 6.165.399.

60 En una realización preferida, la extrusora es una extrusora de doble tornillo. Sin embargo, también es posible usar una extrusora que tenga tres o más tornillos o una extrusora que tenga un tornillo principal de gran diámetro y, dispuestos alrededor de este, pequeños tornillos (disposición planetaria). Los tornillos de la extrusora, además, preferiblemente giran en la misma dirección. Sin embargo, también es posible la rotación en direcciones opuestas. Se da particular preferencia a una extrusora de doble tornillo que tiene tornillos que giran en la misma dirección.

65 La invención también se refiere a un proceso, donde el componente elastomérico A se precipita, separadamente de

los otros componentes, en una etapa de precipitación acuosa (I), utilizando una composición de precipitación acuosa conteniendo menos del 3,5 % en peso de sal o sales, en relación al peso seco del componente elastomérico A.

- 5 El componente elastomérico humedecido en agua A, conteniendo hasta un 40 % en peso de agua residual es, como norma, un sólido húmedo. Es, por ejemplo, un caucho de injerto que se obtuvo por polimerización en emulsión. En general, es factible la precipitación del componente elastomérico con una concentración de sal bivalente (en una solución del 20 % de elastómero en agua) entre el 0,3 y el 0,7 %, que corresponde a entre el 1,5 % y el 3,5 % en peso de sal por peso seco de elastómero. Se pueden aplicar concentraciones por debajo de estos valores, por ejemplo, para sales trivalentes.
- 10 En una realización preferida de la invención, se usa un 2,5 % en peso de sal con respecto al peso seco del componente elastomérico A. En una realización adicional, la composición acuosa para precipitación comprende aproximadamente el 20 % en peso de contenido de sólidos (por ejemplo, el 18-22 %) donde el sólido es el componente elastomérico A.
- 15 La invención también se refiere a un proceso, donde la sal utilizada para la etapa de precipitación (I) se selecciona de un grupo comprendiendo sulfato de magnesio anhidro, sulfato de magnesio con agua de cristalización, sulfato de aluminio anhidro, sulfato de aluminio con agua de cristalización, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, hidróxido de magnesio y sales bivalentes y sales trivalentes, en particular de magnesio y calcio, con ácido sulfúrico y combinaciones de los mismos.
- 20 La etapa de precipitación (I) es generalmente factible con una variedad de agentes de precipitación. La sal utilizada para la etapa de precipitación (I) se puede seleccionar preferiblemente de entre los siguientes componentes: sulfato de magnesio, sulfato de aluminio (anhidro o con agua de cristalización), cloruro de calcio, cloruro de magnesio, hidróxido de magnesio, pero también ácido sulfúrico, solo o en combinación de ácido sulfúrico con sales.
- 25 La invención también se refiere a un proceso, donde la etapa de precipitación I comprende más de una etapa posterior, que difiere en al menos uno de los parámetros seleccionados de un grupo comprendiendo: sal utilizada para la precipitación, cantidad de sal y/o ácido utilizado para la precipitación, el valor de pH, la temperatura, la concentración de sal y/o ácido utilizado para la precipitación, el tiempo de residencia, el tamaño del recipiente, la presión, la velocidad del agitador y el tipo de agitador.
- 30 La invención también se refiere a un proceso, donde se usa ácido sulfúrico para la etapa de precipitación (I). La etapa de precipitación (I) puede estar en una o consistir en dos, tres o más etapas de precipitación subsiguientes o paralelas. Por ejemplo, en una realización preferida, se usa una primera etapa de precipitación, utilizando uno o más agentes de precipitación (por ejemplo, sulfato de magnesio (anhidro o con agua de cristalización), sulfato de aluminio (anhidro o con agua de cristalización), cloruro de calcio, cloruro de magnesio, hidróxido de magnesio, pero también ácido sulfúrico, solo o en combinación de ácido sulfúrico con sales), seguido de una o más etapas
- 35 adicionales de precipitación donde las etapas individuales difieren en al menos uno de los siguientes parámetros: cantidad de sal de precipitación y/o ácido, valor de pH, temperatura, concentración de sal y/o ácido, tiempo de residencia, tamaño del recipiente, presión, velocidad del agitador y tipo de agitador.
- 40 La invención se refiere a un proceso, donde la etapa de precipitación acuosa (I) va seguida directa o indirectamente por una etapa de sinterización (II), donde el componente precipitado A se aglomera a partículas más grandes, caracterizado por el uso de una temperatura de 100 °C a 125 °C. La invención también se refiere a un proceso, donde la etapa de sinterización (II) se caracteriza por usar una temperatura de 100 °C a 115 °C. La invención también se refiere a un proceso, donde la etapa de sinterización (II) se efectúa a una presión por encima de la presión atmosférica.
- 45 En la subsiguiente etapa o etapas de sinterización (II), el caucho precipitado se aglomera en partículas más grandes, que son adecuadas para su posterior procesamiento. La etapa de sinterización II generalmente funciona a presiones por encima de la presión atmosférica, a temperaturas por debajo de 125 °C, preferiblemente por debajo de 120 °C, especialmente por debajo de 115 °C y en una realización más preferida a 110 °C o por debajo, mientras que la temperatura no debe ser inferior a 100 °C. Los tiempos de residencia preferidos para la etapa de sinterización para la etapa de sinterización son de 40 minutos. En general, el tiempo de residencia para la etapa de sinterización es de
- 50 180 minutos o menos, preferiblemente menos de 60 minutos y preferiblemente de 30 a 40 minutos. El tiempo de residencia total para la etapa de precipitación y la etapa de sinterización es preferiblemente entre 45 y 90 minutos, en particular alrededor de 60 minutos. En la etapa de precipitación, así como en la etapa de sinterización, el agua contiene preferiblemente entre el 18 % y el 22 % en peso de componentes sólidos, lo que corresponde principalmente al peso seco del componente elastomérico A.
- 55 La invención se refiere a un proceso, donde el componente elastomérico A se lava directa o indirectamente después de la etapa de sinterización II con una cantidad de agua que corresponde del 1 al 90 % en peso de agua, en relación con el peso en seco del componente elastomérico A. La invención también se refiere a un proceso, donde el componente elastomérico A se lava directa o indirectamente después de la etapa de sinterización (II) con una cantidad de agua que corresponde del 10 al 50 % en peso de agua, en relación con el peso en seco del componente elastomérico A. En una realización preferida, el componente A se lava con agua después de la etapa de sinterización (II) y durante y/o después de la etapa de centrifugación (III), mientras que la cantidad de agua de lavado es > 1 %, preferiblemente > 5 %, especialmente preferible > 10 % basado en un total de 100 % del componente A seco. Después de la etapa de sinterización (II), el caucho sinterizado se trata en una etapa adicional
- 60 (III) para eliminar agua del agua.

65

En este caso se pueden utilizar todos los procesos técnicamente adecuados, como el secado parcial o la centrifugación. Preferiblemente, se usan una o más etapas de centrifugación. A continuación, el componente A se deshidrata parcialmente hasta un contenido de agua residual de hasta el 60 %, a menudo de hasta el 40 % en peso, donde puede efectuarse la deshidratación parcial, por ejemplo, por filtración, sedimentación, sedimentación, decantación, centrifugación o secado térmico. El contenido de elastómero A conteniendo agua residual se introduce a la sección de medición MS de la extrusora. La sección de medición MS generalmente consiste en un medio de medición automático y el orificio de medición real (o una pluralidad de orificios de medición). Los medios de medición tienen la forma de, por ejemplo, un tornillo de transporte que transporta o fuerza el material transportado hacia el orificio de medición. También es posible medir el componente A con medios de medición gravimétricos o volumétricos adecuados y medirse por gravedad en el orificio de alimentación de la extrusora. El componente A se introduce y se ventila mediante una geometría de tornillo adecuada en la sección de medición MS.

Si hay más de un componente elastomérico A, tal como dos o tres componentes A, estos pueden medirse juntos o separados unos de otros en el mismo orificio de medición o en diferentes orificios de medición de la sección de medición MS.

En una posible realización, una sección de ventilación VeS está situada corriente arriba en la dirección opuesta a la dirección de transporte de la extrusora. Normalmente, tiene uno o más orificios de ventilación a través de los cuales puede escapar el aire ocluido en el componente elastomérico.

Las composiciones a menudo contienen un polímero C adicional, que es diferente de A y B, y además contienen uno o más aditivos D. En una realización, el componente C y/o el componente D o proporciones de la cantidad total añadida de componentes C y/o D se dosifican en el orificio de ventilación o en uno o más orificios adicionales dispuestos en la sección de ventilación VeS. Si se introducen ambos componentes C y D, esto puede hacerse introduciendo dichos componentes juntos a través de un orificio o a través de orificios diferentes (uno para cada uno de C y D).

En otra realización preferida, el componente C y/o el componente D o proporciones de la cantidad total añadida de componentes C y/o D se dosifican en el orificio de medición de la sección de medición MS o en uno o más orificios adicionales dispuestos en la sección de medición MS. Esto también puede efectuarse en una sección de medición adicional MS' que está más abajo de la primera sección de medición MS y para la cual son aplicables esencialmente las afirmaciones hechas en relación con la sección MS.

Los componentes C y D pueden introducirse en las secciones de medición de la extrusora, separados de A o junto con A en una de las siguientes combinaciones: A + C + D, A/C + D, A + C/D, A + D/C y A/C/D (donde / significa por separado, cada uno por medio de un orificio separado, y + significa junto con, a través de un orificio común).

En ambas realizaciones indicadas, los medios de medición para los componentes C y/o D pueden ser, por ejemplo, un tornillo de transporte como en el caso de la medición del componente elastomérico A, una bomba o una extrusora, dependiendo del estado de agregación de C y D.

En la región de las secciones de medición y, si están presentes, en la sección de ventilación VeS, los tornillos de la extrusora se forman, como norma, como tornillos de transporte convencionales. Para los propósitos de esta solicitud, los tornillos de transporte convencionales son, por ejemplo, elementos que tienen un perfil de mezclador de tierra (totalmente auto-purgante), elementos que tienen un borde de empuje, elementos que tienen un perfil trapezoidal y elementos que tienen un perfil rectangular, elementos de tornillo que tienen transporte hilos de paso grande (paso más grande que el diámetro del tornillo) en la dirección de transporte (denominados elementos RGS) o combinaciones de estos elementos, siendo posible también que los tornillos estén equipados con un número mayor o menor de vuelos en comparación con la sección de compresión SS. En este caso también se pueden usar juntos elementos de tornillo de doble vuelo y de vuelo único. Los elementos de tornillo del tornillo de transporte pueden ser idénticos o diferentes en las secciones indicadas; además, pueden tener pasos idénticos o diferentes.

La al menos una sección de compresión SS sirve para deshidratar el componente elastomérico A y a menudo contiene al menos un primer elemento de retardo y al menos un orificio de deshidratación que está presente aguas arriba del primer elemento de retardo a una distancia correspondiente a al menos un diámetro de tornillo D_s.

El componente elastomérico humedecido con agua se transporta aguas abajo a la primera sección de compresión SS. En la primera sección de compresión SS, una parte del agua residual contenida en el componente elastomérico se elimina mecánicamente (compresión). El material se transporta contra un elemento de retardo que actúa como obstáculo y está presente, como norma, al final de la sección de compresión SS. Esto genera una presión, lo que hace que el agua salga del componente elastomérico. La presión se puede acumular mediante diferentes disposiciones de elementos de tornillo, elementos de amasado u otros elementos de retardo, según el comportamiento reológico del caucho. En principio, son adecuados todos los elementos comerciales en el aparato que sirve para acumular la presión.

Ejemplos de posibles elementos retardantes se dan en la patente US 6.165.399 y se incluyen en esta patente. Sin embargo, contrariamente a la patente US 6.165.399, los orificios de deshidratación utilizados pueden comprender pantallas o filtros de malla, pero no son cubiertas Seiher. La temperatura del agua emergente en general es de 20 a 95 °C, preferiblemente de 25 a 70 °C, medida en el orificio de salida.

5 En la primera sección de compresión SS, generalmente se elimina del 10 al 90 %, preferiblemente del 20 al 80 % en peso del agua residual contenida inicialmente, dependiendo del componente elastomérico y del contenido de agua residual inicialmente presente.

10 Para mejorar el rendimiento de deshidratación de la primera sección de compresión SS, puede ser ventajoso utilizar elementos de retardo y/o elementos amasadores en la sección de medición MS o entre la sección de medición MS y el primer orificio de deshidratación. El tipo y número de estos elementos de retardo y/o amasado se seleccionan de modo que el componente elastomérico se someta a un grado de carga mecánica, cambiando así su naturaleza para que sea más fácil deshidratar, pero no, o solo en un grado subordinado, plastificándolo o provocando que se derrita, y ciertamente que no lo derrita por completo.

15 La invención también se refiere a un proceso, donde al menos una parte del agua que sale de los orificios de deshidratación está presente en la fase líquida. Como norma general, la temperatura del agua que sale de la extrusora es de 40 a 130 °C, preferiblemente de 50 a 99 °C.

20 En una realización preferida, el agua eliminada en las secciones de compresión, incluyendo cualquier partícula de elastómero que pueda transportar, puede recogerse y, por ejemplo, usarse en la preparación de los componentes A, B, C y/o D. Por lo tanto, el agua que se saca por compresión, por ejemplo, puede usarse de nuevo en la preparación del componente elastomérico A o para precipitar el caucho a partir de su látex. Este reciclaje del agua mejora la rentabilidad y la compatibilidad ambiental del proceso, ya que hay menos aguas residuales.

25 En la sección de alimentación FS, el componente C y/o el componente D o las proporciones de la cantidad total añadida de los componentes C y/o D pueden introducirse en la extrusora, además de la masa fundida de un polímero B termoplástico. Estos componentes pueden estar presentes como líquido fundido o líquido y, en este caso, generalmente se dosifica mediante medios de medición como también se usa para introducir la masa fundida del polímero B o, si el componente es líquido, por medio de una bomba de líquido. En el caso de los componentes sólidos C y/o D, la medición generalmente se efectúa como se describe en el caso del componente A.

30 Los componentes C y D pueden introducirse a la extrusora por separado de B o junto con B, en una de las siguientes combinaciones: B + C + D, B/C + D, B + C/D, B + D/C y B/C/D (donde / significa por separado, cada uno por medio de un orificio separado, y + significa junto con, a través de un orificio común).

35 Los componentes C y/o D o proporciones de la cantidad total añadida de los componentes C y/o D, en forma no fundida o no completamente fundida, también pueden introducirse a la sección de alimentación FS o las secciones de ventilación y medición de la extrusora descritas anteriormente, VeS y MS, mediante un elemento de medición positivo. Dicho elemento de medición es, por ejemplo, una extrusora, en particular una extrusora de doble tornillo que tiene tornillos de engranaje que trabajan en direcciones opuestas.

40 Se prefiere el uso de una bomba de fusión, de una extrusora (es decir, una extrusora lateral) o de una bomba dosificadora como medio de medición para los componentes C y/o D.

45 En una realización particular adicional de la extrusora, una o más secciones de plastificación PS adicionales están presentes antes de la sección de alimentación FS en la que se introduce la masa fundida del polímero termoplástico, es decir, detrás de la última sección de compresión SS. En esta sección de plastificación PS, el componente elastomérico A' sustancialmente muy deshidratado, por ejemplo el polvo de caucho, primero se homogeneiza y plastifica solo. La masa fundida del polímero termoplástico B y, si es necesario, los componentes C y/o D se introducen en consecuencia en una masa fundida viscosa del componente elastomérico A' en esta realización. En este caso, la sección de plastificación PS aguas abajo de la mezcla de la masa fundida B y C y/o D sirve simplemente para homogeneizar la mezcla de los componentes ya presentes en el estado plástico.

50 La última sección de plastificación PS va seguida de una o más secciones de desvolatilización VS, cada una de las cuales está provista de uno o más orificios de desvolatilización. En las secciones de desvolatilización VS, el agua residual restante que no se eliminó mecánicamente en las secciones de compresión SS se elimina parcial o totalmente. Debido a que las temperaturas del polímero fundido generalmente están por encima de los 100 °C, el agua generalmente emerge completamente como vapor. La energía requerida para evaporar el agua, como norma general, ya se ha introducido en las secciones de plastificación PS. Sin embargo, también es posible suministrar la energía de manera convencional calentando el cilindro de la extrusora.

55 Los orificios de desvolatilización están presentes preferiblemente en la parte superior de la extrusora. Sin embargo, también son posibles otras disposiciones, véanse las afirmaciones hechas en relación con la posición de los orificios de alimentación para la masa fundida del polímero termoplástico B, que también son aplicables en el contexto de los

orificios de desvolatilización.

También se prefiere una disposición lateral (en un lado o en ambos lados) de los orificios de desvolatilización.

5 Los orificios de desvolatilización pueden operarse a presión atmosférica, a presión reducida o a presión superatmosférica, y todos los orificios de desvolatilización pueden tener la misma presión o presiones diferentes. En el caso de presión reducida, la presión absoluta suele ser de 100 a 500 mbar (10-50 kPa); en el caso de la desvolatilización bajo presión superatmosférica, generalmente se establece una presión absoluta de hasta 20 bar (2 MPa). Sin embargo, es preferible operar las secciones de desvolatilización VS bajo presión atmosférica.

10 En una realización preferida, la extrusora tiene, entre la última sección de desvolatilización VS y la zona de descarga ZZ, una sección adicional FxS en la que los componentes C y/o D (o proporciones de la cantidad total añadida de componentes C y/o D) son introducidos a la extrusora, ya sea juntos o separados unos de otros, por al menos un medio de medición. La sección FxS adicional se encuentra, en consecuencia, directamente antes de la zona de descarga ZZ.

15 La última sección de la extrusora es la zona de descarga ZZ. Consiste, por ejemplo, en un tornillo de transporte y una parte de cilindro cerrado que termina en un orificio de descarga definido. La zona de descarga ZZ se calienta preferiblemente.

20 En una realización particular, en lugar de la placa o banda de matriz perforada descrita anteriormente, con la combinación habitual de despegue extruido, baño de agua y granulador, se usa un cabezal de la matriz particular con la posterior granulación bajo el agua.

25 En una realización particular adicional, la zona de descarga ZZ está provista de un aparato para filtrar la masa fundida que sale de la extrusora, estando dicho aparato, visto en la dirección de transporte, antes del cabezal de la matriz.

30 El contenido de agua del polímero emergente (el contenido de humedad del material extrudido) es, por norma general, del 0,05 al 1,5 % en peso, basado en este polímero seco. La temperatura del polímero fundido que emerge del orificio de descarga es, por norma general, de 180 a 350 °C, dependiendo del tipo de polímeros utilizados. Es ventajoso mantener las temperaturas suficientemente bajas para que la tensión térmica sobre el polímero sea lo más pequeña posible, sin que, sin embargo, afecte la preparación satisfactoria del producto deseado.

35 Como se conoce generalmente, las diversas zonas de una extrusora pueden calentarse o enfriarse individualmente para establecer un perfil de temperatura óptimo a lo largo del eje del tornillo. Además, un experto en la técnica está familiarizado con que las secciones individuales de la extrusora usualmente pueden ser de diferentes longitudes. Para lograr propiedades particulares del producto, puede ser especialmente útil enfriar ciertas partes de la extrusora o controlar su temperatura para que se aparte de la del resto de la extrusora.

40 Las temperaturas y longitudes de las secciones individuales a seleccionar en el caso específico difieren dependiendo de las propiedades químicas y físicas de los componentes y sus relaciones, habiéndose mencionado dichas propiedades anteriormente a modo de ejemplo. Lo mismo se aplica a la velocidad del tornillo, que puede variar dentro de un amplio rango. A modo de ejemplo se puede mencionar simplemente una velocidad de los tornillos extrusores de 50 a 1200 rpm.

45 Se prefiere un rango de velocidad de 100 a 700 rpm. Es ventajoso diseñar y operar la extrusora de tal manera que se establezcan velocidades de corte promedio de 15 a 450 s⁻¹ en la región de las secciones de compresión SS a una velocidad del tornillo de 50 a 1200 rpm. Las velocidades de corte de 35 a 260 s⁻¹ se establecen ventajosamente para la velocidad de tornillo preferida de 100 a 700 rpm. Sin embargo, dependiendo del tipo, cantidad y propiedades de los componentes utilizados, puede ser ventajoso operar a velocidades de corte promedio fuera de este rango.

50 Los tornillos extrusores pueden ser cualquier tornillo disponible en el mercado, por ejemplo, un tornillo que tenga un diámetro externo D_s de 10 a 1000 mm. El diámetro del tornillo D_s que es adecuado depende, por ejemplo, del tipo y la cantidad de los componentes medidos en la extrusora. El diámetro externo D_s del tornillo puede ser constante a lo largo de la extrusora o variar dentro de límites particulares.

55 La invención también se refiere a un proceso, donde los elementos de tornillo de la extrusora tienen una relación de profundidad de vuelo DS_{externa}/DS_{interna} de 1,2 a 1,8 y contienen elementos de 3 vuelos, 2 vuelos y 2 vuelos de gran volumen.

60 Dependiendo del tipo y las cantidades de los componentes de la composición, en la extrusora se pueden usar tornillos con una profundidad de vuelo menor o tornillos con una profundidad de vuelo mayor (es decir, tornillos de vuelo profundo). Se da preferencia al uso de tornillos con una relación de profundidad de vuelo DS_{externa}/DS_{interna} de 1,2 a 1,8, preferiblemente de 1,4 a 1,6, y en particular preferiblemente de 1,45 a 1,48. Una realización disponible en el mercado de la extrusora que es adecuada para el nuevo proceso tiene, por ejemplo, una relación de profundidad de vuelo de 1,55, es decir, una gran profundidad de vuelo. En otra realización, se usan tornillos que tienen una

profundidad de vuelo media, particularmente aquellos que tienen una relación de profundidad de vuelo de 1,4 a 1,48. Esta realización de la extrusora también está disponible en el mercado y puede ser ventajosa para ciertos componentes y ciertas cantidades de los componentes. Los tornillos con relaciones de profundidad de vuelo de más de 2 también son adecuados.

5 En particular, se usan cauchos en forma de partículas, tales como cauchos de polibutadieno o acrilatos como componente A. Los cauchos que tienen una cubierta injertada comprendiendo otros polímeros, generalmente no elastoméricos, son particularmente preferidos. En una realización preferida de la invención, los tipos de caucho de injerto introducidos a la extrusora como material parcialmente deshidratado contienen hasta un 50, preferiblemente hasta un 40 % y en particular preferiblemente de un 25 a un 40 % en peso de agua residual con respecto al peso seco del injerto de caucho.

15 Una realización de la invención consiste en un proceso en el que los componentes elastoméricos A utilizados son cauchos de injerto que tienen una estructura de dos etapas o de múltiples etapas y en el que las etapas de base o injerto elastoméricas se obtienen mediante polimerización de uno o más de los monómeros butadieno, isopreno, cloropreno, estireno, alquilestireno, ésteres alquílicos C1-C10 de ácido acrílico o de ácido metacrílico y pequeñas cantidades de otros monómeros, incluidos los monómeros de reticulación, y en los cuales las etapas de injerto duro se obtienen polimerizando uno o más de los monómeros estireno, alquilestireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo.

20 Se prefieren partículas de injerto A de polímeros a base de butadieno/estireno/acrilonitrilo, acrilato de n-butilo/estireno/acrilonitrilo, butadieno/acrilato de n-butilo/estireno/acrilonitrilo, acrilato de n-butilo/metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo/estireno/estireno/metacrilato de metilo, butadieno/estireno/acrilonitrilo/metacrilato de metilo y butadieno/acrilato de n-butilo/metacrilato de metilo/estireno/acrilonitrilo. Pueden estar presentes monómeros polares que llevan hasta un 10 % en peso de grupos funcionales o monómeros de reticulación como unidades polimerizadas en el núcleo o la cubierta.

25 En una realización, se utiliza del 20 al 80 % en peso de copolímeros de estireno/acrilonitrilo (SAN), copolímeros de α -metilestireno y acrilonitrilo, poliestireno, polimetacrilato de metilo, cloruro de polivinilo o mezclas de estos polímeros como polímeros termoplásticos B. Se prefieren los polímeros SAN, los copolímeros de α -metilestireno y acrilonitrilo, el polimetacrilato de metilo (PMMA) o mezclas de estos polímeros, particularmente se prefiere SAN.

30 Además, como polímero B, también se pueden utilizar policarbonatos, tereftalatos de polialquileno, tales como tereftalato de polibutileno y tereftalato de polietileno, polioximetileno, polioximetileno, metacrilato de polimetilo, sulfuro de polifenileno, polisulfonas, poliéter sulfonas y poliamidas y mezclas de estos termoplásticos. Los elastómeros termoplásticos, como el poliuretano termoplástico (TPU), también se pueden usar como polímero B.

35 También pueden usarse como componente B copolímeros a base de estireno/anhídrido maleico, estireno/anhídrido maleico imidado, estireno/anhídrido maleico/anhídrido maleico imidado, estireno/metacrilato de metilo/anhídrido maleico imidado, estireno/metacrilato de metilo, estireno/metacrilato de metilo/anhídrido maleico, metacrilato de metilo/anhídrido maleico imidado, estireno/metacrilato de metilo imidado, PMMA imidado o mezclas de estos polímeros.

40 En todos los polímeros termoplásticos B mencionados, parte o todo el estireno puede reemplazarse por α -metilestireno o por estirenos alquilados en el núcleo o por acrilonitrilo. Entre los últimos polímeros B mencionados, se prefieren SAN y copolímeros basados en α -metilestireno/acrilonitrilo, estireno/anhídrido maleico, estireno/metacrilato de metilo y copolímeros que contienen anhídrido maleico imidado.

45 Los ejemplos conocidos del componente elastomérico A son polímeros de dienos conjugados, tales como butadieno, que tienen una cubierta de injerto exterior basada en un compuesto vinilaromático, por ejemplo copolímeros de SAN. También se conocen los cauchos de injerto basados en polímeros reticulados de los ésteres alquílicos C1-C10 del ácido acrílico, como el acrilato de n-butilo o el acrilato de etilhexilo, injertados con polímeros basados en compuestos vinilaromáticos, como los copolímeros SAN. También se usan convencionalmente cauchos de injerto que contienen esencialmente un copolímero de dienos conjugados y acrilatos de alquilo C1-C10, por ejemplo un copolímero de butadieno/acrilato de n-butilo, y una etapa de injerto exterior comprendiendo copolímero SAN, poliestireno o PMMA.

50 La preparación de dichos cauchos de injerto por los métodos habituales, en particular por polimerización en emulsión o suspensión, es conocida.

55 Los cauchos de injerto basados en polibutadieno injertado con SAN se describen, por ejemplo, en la patente EP-A 0 258 741, y aquellos basados en acrilato de poli-n-butilo injertado con SAN se describen en las patentes DE-A 1260135 y DE-A 3149358. En la patente EP-A 062 901 se dan más detalles de los cauchos mixtos de poli (butadieno/acrilato de n-butilo) injertados con SAN.

60 En el caso de los cauchos de injerto mencionados en el último párrafo, se utilizan copolímeros de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo, como polímeros termoplásticos B. Son conocidos y algunos de ellos también están disponibles en el mercado y tienen, por regla general, un índice de viscosidad VN (determinada según la norma DIN 53 726 a 25 °C, concentración del 0,5 % en peso en dimetilformamida) de 40 a 160 ml/g, correspondiente a un peso molecular promedio Mw de 40.000 a 2.000.000.

65

Los polímeros termoplásticos B se preparan preferiblemente mediante polimerización en masa o en solución continua, introduciéndose la masa fundida obtenida de manera continua y directa a la extrusora, por ejemplo por medio de una bomba de masa fundida, si es necesario después de la eliminación de los disolventes. Sin embargo, también es posible la preparación mediante polimerización por emulsión, suspensión o precipitación, separando el polímero de la fase líquida en una operación adicional. Los detalles de los procesos de preparación se describen, por ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, Editors R. Vieweg y G. Daumiller, Vol. V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag, Múnich, 1969, página 118 y ss.

Si el componente elastomérico A es un polibutadieno injertado con SAN, se forma un material de moldeo conocido como ABS (acrilonitrilo/butadieno/estireno) al incorporar el SAN. Si se utiliza un acrilato de alquilo injertado con SAN como componente A, se forman materiales de moldeo ASA (acrilonitrilo/estireno/acrilato).

En otra realización, se utilizan cauchos de injerto que tienen un contenido de agua residual de hasta el 60 % en peso y se basan en polidienos y/o acrilatos de polialquilo así como SAN y/o PMMA, estando dichos cauchos compuestos por más de dos etapas de injerto.

Ejemplos de dichas partículas de injerto de múltiples etapas son partículas que contienen un polidieno y/o acrilato de polialquilo como núcleo, un poliestireno o un polímero SAN como primera cubierta y otro polímero SAN que tiene una relación en peso diferente de estireno: acrilonitrilo como segunda cubierta, o partículas comprendiendo un núcleo de poliestireno, polimetacrilato de metilo o polímero SAN, una primera cubierta de polidieno y/o acrilato de polialquilo y una segunda cubierta de poliestireno, polimetacrilato de metilo o polímero SAN. Otros ejemplos son cauchos de injerto comprendiendo un núcleo de polidieno, una o más cubiertas de acrilato de polialquilo y una o más cubiertas de polímero de poliestireno, polimetacrilato de metilo o polímero SAN o cauchos de injerto de composición similar que tienen un núcleo de acrilato y cubiertas de polidieno.

También se usan comúnmente copolímeros que tienen una estructura de núcleo-cubierta de múltiples etapas de acrilato de alquilo reticulado, estireno y metacrilato de metilo y una cubierta exterior de PMMA. Dichos cauchos de injerto de múltiples etapas se describen, por ejemplo, en la Solicitud alemana expuesta al público DOS 3.149.046. Los cauchos de injerto basados en acrilato de n-butilo/estireno/metacrilato de metilo y que tienen una cubierta de PMMA se describen, por ejemplo, en la patente EP-A 512 333, siendo también posible cualquier otra composición de la técnica anterior de dichos cauchos de injerto. Dichos cauchos se utilizan como modificadores de impacto para el cloruro de polivinilo y preferiblemente para PMMA resistente a impactos. Una vez más, los copolímeros SAN y/o PMMA indicados se utilizan como polímeros termoplásticos B. Si el componente elastomérico A es un polímero multicubierta de núcleo/cubierta basado en acrilato de n-butilo/metacrilato de metilo y el polímero B es PMMA, en consecuencia se obtiene PMMA resistente al impacto. También en esta realización, los componentes B preferidos son los copolímeros SAN indicados, poliestireno y/o PMMA.

El diámetro de los cauchos de injerto de partículas A generalmente es de 0,05 a 20 μm . Si estos son los cauchos de injerto generalmente conocidos de diámetro pequeño, el diámetro es preferiblemente de 0,08 a 1,5 μm , en particular preferiblemente de 0,1 a 0,8 μm .

En los cauchos de injerto de partículas grandes preparados, por ejemplo, mediante polimerización en suspensión, el diámetro es preferiblemente de 1,8 a 18 μm , en particular de 2 a 15 μm . Dichos cauchos de injerto de gran diámetro se describen, por ejemplo, en la patente DE-A 4.443.886.

La distribución del tamaño de partícula de las partículas de caucho de injerto puede ser estrecha o ancha y puede tener un máximo (monomodal) o bien dos máximos (bimodal). También son posibles distribuciones de tamaño de partícula que tienen más de dos máximos.

Los componentes C son polímeros adicionales, en particular polímeros termoplásticos. Los componentes C adecuados son todos los polímeros que se mencionaron para el polímero termoplástico B. Si los componentes B y C son idénticos, el componente C se introduce a la extrusora en un punto diferente al del componente B.

Si los monómeros de los que están compuestos los polímeros B y C son idénticos, los componentes B y C pueden diferir con respecto a las cantidades de los monómeros; por ejemplo, los polímeros B y C pueden ser copolímeros de estireno/acrilonitrilo que difieren en la relación estireno:acrilonitrilo. Si las cantidades de los monómeros también son idénticas, los polímeros B y C pueden tener diferentes pesos moleculares promedio M_w (B) y M_w (C), medibles, por ejemplo, como diferentes índices de viscosidad VN (B) y VN (C).

Además de los monómeros mencionados, entre otros para el componente B, es decir, estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y cloruro de vinilo, también se pueden usar los siguientes otros compuestos como monómeros esenciales para la preparación de C:

α -metilestireno y estirenos o α -metilestirenos, cada uno de los cuales está sustituido en el núcleo con alquil C1-C8 metacrilonitrilo, ésteres alquílicos C1-C20 del ácido acrílico y del ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico y vinil éteres maleimidas y vinilformamida.

Polímeros basados en α -metilestireno/acrilonitrilo y metacrilato de metilo/acrilato de alquilo, y copolímeros de ésteres alquílicos del ácido acrílico o del ácido metacrílico y estireno o acrilonitrilo o estireno y acrilonitrilo son ejemplos del componente C.

5 Otros polímeros C preferidos son:

copolímeros de estireno/acrilonitrilo que tienen diferentes cantidades de monómeros en comparación con el componente B, o diferentes pesos moleculares medios M_w ,

10 copolímeros de α -metilestireno y acrilonitrilo,

polimetacrilatos de metilo,

policarbonatos,

tereftalato de polibutileno y tereftalato de polietileno,

poliamidas,

15 copolímeros de al menos dos de los monómeros estireno, metacrilato de metilo, anhídrido maleico, acrilonitrilo y maleimidas, por ejemplo copolímeros de estireno, anhídrido maleico y fenilmaleimida,

poliestireno modificado al impacto (HIPS), siendo el componente de caucho del HIPS que se usa, en particular, polibutadieno,

20 ABS preparado mediante polimerización en masa o polimerización en solución, poliuretanos termoplásticos (TPU).

La preparación de estos polímeros es conocida por los expertos en la técnica y, por lo tanto, se analiza brevemente a continuación.

25 Se entenderá que los metacrilatos de polimetilo significan, en particular, metacrilato de polimetilo (PMMA) y copolímeros basados en metacrilato de metilo con hasta el 40 % en peso de monómeros copolimerizables adicionales, como se puede obtener, por ejemplo, bajo los nombres de Lucryl[®] de BASF Aktiengesellschaft o Plexiglas[®] de Rohm GmbH. A modo de ejemplo se puede mencionar simplemente un copolímero del 98 % en peso de metacrilato de metilo y el 2 % en peso de acrilato de metilo como comonómero (Plexiglas[®] 8N, de Rohm).
30 También es adecuado un copolímero de metacrilato de metilo con estireno y anhídrido maleico como comonómeros (Plexiglas[®] HW55, de Rohm).

Los policarbonatos adecuados son conocidos per se. Se pueden obtener mediante policondensación interfacial, por ejemplo, mediante los procesos de la patente DE-B-1 300 266, o haciendo reaccionar carbonato de difenilo con bisfenoles de acuerdo con el proceso de la patente DE-A-14 95 730. Un bisfenol preferido es el 2,2-di (4-hidroxifenil) propano, generalmente denominado bisfenol A. En lugar del bisfenol A, también es posible usar otros compuestos dihidroxilados aromáticos, en particular el 2,2-di (4-hidroxifenil) pentano, 2,6-dihidroxi-naftaleno, 4,4'-dihidroxidifenil sulfona, 4,4'-dihidroxidihenil [sic] éter, 4,4'-dihidroxidifenil sulfito, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 1,1-di (4-hidroxifenil) etano o 4,4'-dihidroxibifenilo o mezclas de los compuestos dihidroxilados mencionados anteriormente.

40 Policarbonatos particularmente preferidos son aquellos basados en bisfenol A o en bisfenol A junto con hasta el 30 % en moles de los compuestos dihidroxi aromáticos mencionados anteriormente.

Los policarbonatos se pueden obtener, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Makrolon[®] (de Bayer), Lexan[®] (de General Electric), Panlite[®] (de Tejin) o Calibre[®] (de Dow). La viscosidad relativa de estos policarbonatos es en general de 1,1 a 1,5, en particular de 1,28 a 1,4 (medida a 25 °C en una solución al 0,5 % en peso en diclorometano).

El tereftalato de polibutileno y el tereftalato de polietileno se preparan como norma de una manera conocida per se, mediante la condensación de ácido tereftálico o sus ésteres con butanodiol o etanodiol bajo catálisis. La condensación se lleva a cabo ventajosamente en dos etapas (precondensación y policondensación).

50 Los detalles se pueden encontrar, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopadie der Technischen Chemie, 4^a edición, volumen 19, páginas 61-88. El tereftalato de polibutileno está disponible en el mercado, por ejemplo, como Ultradur[®] (de BASF).

55 Las poliamidas preferidas son, en general, aquellas que tienen una estructura alifática semicristalina o parcialmente aromática y amorfa de cualquier tipo, y mezclas de las mismas. Los productos apropiados están disponibles, por ejemplo, bajo el nombre comercial de Ultramid[®] (de BASF).

60 El experto en la técnica conoce la preparación de poliestireno modificado al impacto (HIPS) modificado con caucho. Un caucho de polibutadieno generalmente se disuelve en estireno monomérico y la solución resultante de polibutadieno en estireno se polimeriza. La polimerización se lleva a cabo, por ejemplo, en dos etapas, la etapa denominada frecuentemente prepolimerización se lleva a cabo en un primer reactor y la polimerización principal posterior en un reactor posterior. Los iniciadores de polimerización utilizados son los generadores de radicales libres habituales, pero también se pueden usar sistemas redox. Además, entre los ingredientes puede haber, por ejemplo, reguladores de peso molecular. La preparación generalmente se lleva a cabo mediante el proceso continuo en solución (ambas etapas en solución) o por lotes mediante el proceso frecuentemente denominado proceso en

masa/suspensión (primera etapa en masa, segunda etapa en suspensión).

Los detalles se pueden encontrar, por ejemplo, en la patente US 4.362.850 y Ullmanns Encyclopedia of Technical Chemistry, vol. A21 (2003), pág. 644-647. En la patente EP-A 477 764 también se describe un proceso para la

5

Los polímeros preparados por polimerización en solución son conocidos per se. Los polímeros de injerto que consisten en una solución de ABS generalmente tienen un diámetro de partícula promedio d_{50} de 700 a 20.000 nm, preferiblemente de 1000 a 15.000 nm, y por lo tanto son notablemente más grandes que las partículas de injerto de

10

En el proceso de polimerización en solución, en contraste con la polimerización en suspensión o en emulsión, tanto los monómeros como los polímeros producidos a partir de ellos se disuelven en el disolvente seleccionado. La solución de ABS se prepara generalmente de manera similar a la preparación de poliestireno modificado al impacto y modificado con caucho. Un caucho de polibutadieno generalmente se disuelve en una mezcla de estireno monomérico y acrilonitrilo monomérico, y la solución resultante de polibutadieno en estireno/acrilonitrilo se

15

20

25

Los poliuretanos termoplásticos generalmente se preparan haciendo reaccionar diisocianatos orgánicos, preferiblemente aromáticos, como el 4,4'-diisocianato de difenilmetano, con compuestos polihidroxisolados que preferiblemente son esencialmente lineales, por ejemplo, polieteroles, o poliesteroles, tales como polialquilenglicol

30

El componente C además puede comprender esencialmente copolímeros de alquenos C2-C8, tales como etileno, propeno y buteno con:

35

compuestos vinilaromáticos,
comonómeros polares, como el ácido acrílico y el ácido metacrílico, ésteres alquílicos C1-C10 del ácido acrílico y del ácido metacrílico,
otros ácidos mono o polifuncionales etilénicamente insaturados, como ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y sus ésteres, en particular ésteres de glicidilo, ésteres con alcanoles C1-C8 y ésteres con alcanoles C1-C8 sustituidos con arilo, monóxido de carbono,
compuestos de vinilo no aromáticos, como acetato de vinilo, propionato de vinilo y alquil éteres de vinilo,
monómeros básicos, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de dimetilaminoetilo, vinilcarbazol, vinilaniлина,
vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol y vinilformamida,
acrilonitrilo, metacrilonitrilo,
que se preparan de una manera generalmente conocida.

40

45

En una realización preferida, se utiliza un polímero C que puede prepararse a partir del 40-75 % en peso de etileno, el 5-20 % en peso de monóxido de carbono y el 20-40 % en peso de acrilato de n-butilo (disponible en el mercado como Elvaloy[®] HP-4051 (de DuPont), o un polímero que se puede preparar a partir del 50-98,9 % en peso de etileno, el 1-45 % en peso de acrilato de n-butilo y el 0,1-20 % en peso de uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y anhídrido maleico. La preparación de las últimas realizaciones mencionadas se realiza generalmente mediante polimerización por radicales libres y se describe en la

50

55

Los copolímeros de butadieno (o butadienos sustituidos) con comonómeros, preferiblemente, por ejemplo, estireno, metacrilato de metilo o acrilonitrilo también son adecuados, por ejemplo caucho de nitrilo (NBR) o caucho de estireno/butadieno (SBR). Algunos o todos los dobles enlaces olefinicos en estos copolímeros pueden haber sido

60

Otros componentes C adecuados son los copolímeros de butadieno/estireno que tienen estructuras de bloque y no están hidrogenados, están hidrogenados o están parcialmente hidrogenados. Se preparan preferiblemente mediante el método de polimerización aniónica en solución usando compuestos organometálicos, como sec-butil-litio, formándose cauchos de bloques lineales, por ejemplo los que tienen la estructura estireno/butadieno (dos bloques) o estireno/butadieno/estireno (tres bloques). Estos bloques pueden estar separados entre sí por polímeros que tienen

65

una distribución aleatoria, y además los bloques también pueden contener cantidades menores de unidades de los otros monómeros respectivos.

5 La presencia de pequeñas cantidades de un éter, en particular tetrahidrofurano (THF), además del iniciador, da como resultado la formación de cadenas poliméricas que, a partir de un segmento inicial rico en butadieno, tienen un contenido creciente de estireno a lo largo de la cadena y finalmente termina en un segmento terminal de homopoliestireno. Los detalles del proceso de preparación se describen en la patente DE-A 31 06 959. También son adecuados polímeros C que tienen dicha composición y pueden estar hidrogenados o parcialmente hidrogenados.

10 Otros componentes C adecuados son polímeros que tienen una estructura en forma de estrella que se obtienen uniendo una pluralidad de cadenas poliméricas, principalmente polímeros de tres bloques del tipo estireno/butadieno/estireno, a través de moléculas polifuncionales. Agentes de enlace adecuados son, por ejemplo, poliepóxidos, por ejemplo aceite de linaza epoxidado, poliisocianatos, tales como 1,2,4-triisocianatobenceno, policetonas, tales como 1,3,6-hexanetriona, y polianhídridos, así como ésteres dicarboxílicos, tales como como adipato de dietilo y haluros de silicio, tales como SiCl_4 , haluros metálicos, como TiCl_4 , y polivinilaromáticos, tales como divinilbencenos. Otros detalles de la preparación de estos polímeros se encuentran, por ejemplo, en la patente DE-A26 10 068.

20 También es posible usar mezclas de al menos dos de los polímeros indicados previamente para C como componente C. En una realización de la invención, la composición contiene solo los componentes A, B y D. Además del componente elastomérico A y los polímeros B y C, los materiales de moldeo preparados por el proceso pueden contener, como componente D adicional, uno o más aditivos, por ejemplo, ceras, plastificantes, lubricantes y agentes de desmoldeo, pigmentos, colorantes, agentes opacos, agentes ignífugos, antioxidantes, estabilizadores de la luz y estabilizadores del calor, rellenos fibrosos y pulverulentos y agentes de refuerzo y agentes antiestáticos en las cantidades habituales para estos agentes.

25 Los aditivos D pueden estar presentes en forma pura y en estado sólido, líquido o gaseoso o pueden usarse como una mezcla de las sustancias puras entre sí. También pueden usarse en una formulación que facilite la dosificación, por ejemplo, como una solución o como una dispersión (emulsión o suspensión). Una composición o formulación, en forma de un lote maestro, es decir, una mezcla concentrada con un polímero termoplástico compatible con el contenido de la extrusora, también es adecuada y, en muchos casos, se prefiere.

30 Los polímeros C y los aditivos D pueden introducirse a la extrusora en una o más de las secciones de la extrusora indicadas. En una realización preferida, los componentes C y D se introducen en la extrusora, por separado del componente elastomérico A y el polímero B termoplástico, en la sección de ventilación VeS, en la sección de medición MS y/o en la sección de alimentación FS en la que el polímero se introduce a la extrusora. En una realización preferida adicional, los componentes C y/o D se introducen a la extrusora en una sección adicional FxS.

35 Los componentes C y D se pueden medir en la misma sección o secciones o cada uno en diferentes secciones de la extrusora, y tanto el 100 % de C como el 100 % de D pueden introducirse a la extrusora en una sección o distribuirse en una pluralidad de secciones.

40 La realización exacta de la alimentación de C y D depende de las propiedades físicas y químicas establecidas de los componentes A a D y de sus relaciones. Por ejemplo, es posible que los aditivos D que tienen baja resistencia al calor no se introduzcan en la extrusora hasta la zona de descarga ZZ, con el resultado de que se evita sustancialmente la degradación térmica de las sustancias D.

45 La invención también se refiere a una composición termoplástica preparada por un proceso como se describe anteriormente y al uso de la composición termoplástica preparada por un proceso como se describe para la producción de películas, fibras y molduras.

50 Una composición termoplástica se define por la reivindicación 13.

55 Los materiales de moldeo termoplásticos preparados por el proceso pueden procesarse por los métodos generalmente convencionales para dar moldeados. Algunos ejemplos son la extrusión (para tuberías, perfiles, fibras, películas y láminas), el moldeo por inyección (para artículos conformados de todo tipo) y el calandrado y laminado (para láminas y películas).

60 Una ventaja importante del proceso es que una parte considerable del agua residual que está presente en el componente elastomérico A parcialmente deshidratado se retira mecánicamente tan pronto como en las zonas de compresión, por lo que se necesita menos energía térmica en las secciones extrusoras corriente abajo para evaporar el agua restante. Se puede observar un ahorro sustancial de energía.

65 Una ventaja adicional del proceso es que la extrusora puede funcionar a bajas temperaturas que, por ejemplo, en el proceso descrito en la patente EP-A 534 235, de modo que el componente elastomérico A y los polímeros que consisten en los componentes A, B, C y D se procesen de una manera más suave. Además, generalmente es posible prescindir de elementos de tornillo generadores de presión en la parte de desvolatilización VS, que someten al polímero a una considerable tensión térmica y mecánica.

Además, el material de moldeo termoplástico proporcionado por el proceso de acuerdo con la invención permite la

5 preparación de piezas moldeadas que poseen una superficie lisa mejorada. Pueden evitarse ampliamente las manchas visibles en la superficie de las piezas moldeadas debido a un contenido de sal restante en la composición final de polímero termoplástico, resultante de la precipitación del componente elastomérico. Por medio del nuevo proceso, se pueden obtener composiciones termoplásticas con menos del 0,25 %, preferiblemente menos del 0,1 % en peso de sales y particularmente preferibles con menos del 0,1 % en peso de sulfato de magnesio en el producto seco final.

10 Al incorporar un componente elastomérico A parcialmente deshidratado en la masa fundida de un polímero B termoplástico y mezclar otros polímeros C y aditivos D, es posible preparar materiales de moldeo termoplásticos modificados con caucho de tipos muy diferentes y que contienen aditivos muy diferentes con un alto rendimiento en una sola etapa del proceso, suponiendo compatibilidad o al menos compatibilidad parcial del componente elastomérico con los otros componentes y suficiente estabilidad térmica. En particular, se puede preparar una gama muy amplia de mezclas de polímeros mezclando otros polímeros C. Como el proceso permite introducir el polímero B a la extrusora en uno o más puntos, las propiedades del producto pueden cambiarse ventajosamente.

15 La invención se ilustra a continuación con el dibujo de la Figura 1 que muestra un diagrama de flujo de la unidad de proceso de acuerdo con la invención que comprende:

20 una etapa de precipitación (I),
una etapa de sinterización (II),
una etapa de deshidratación parcial (III),
una etapa de lavado (IV),
y una etapa (V) de deshidratación mecánica en una extrusora.

25 En la etapa de precipitación (I), el componente elastomérico A se precipita en una etapa de precipitación acuosa con menos del 3,5 % en peso de una sal, en relación con el peso del componente elastomérico seco A en la composición acuosa. La etapa de precipitación (I) puede ser en una, o consistir en dos, tres o más etapas de precipitación subsiguientes o paralelas.

30 Por ejemplo, en una realización preferida, se usa una primera etapa de precipitación, utilizando uno o más agentes de precipitación (por ejemplo, sulfato de magnesio (anhidro o con agua de cristalización), sulfato de aluminio (anhidro o con agua de cristalización), cloruro de calcio, cloruro de magnesio, hidróxido de magnesio, pero también ácido sulfúrico, solo o en combinación de ácido sulfúrico con sales), seguido de una o más etapas adicionales de precipitación donde las etapas individuales difieren en al menos uno de los siguientes parámetros: cantidad de sal de precipitación y/o ácido, valor de pH, temperatura, concentración de sal y/o ácido, tiempo de residencia, tamaño del recipiente, presión, velocidad del agitador y tipo de agitador. En la subsiguiente etapa o etapas de sinterización (II), el caucho precipitado se aglomera en partículas más grandes, que son adecuadas para su posterior procesamiento. La etapa de sinterización (II) normalmente funciona a presiones por encima de la presión atmosférica, a temperaturas por debajo de 125 °C, preferiblemente por debajo de 120 °C, especialmente por debajo de 115 °C y en una realización más preferida a 110 °C o inferior, mientras que la temperatura no debe ser inferior a 100 °C. Después de la etapa de sinterización II, el caucho sinterizado se trata en una etapa adicional (III) para eliminar parte del agua. En este caso se pueden utilizar todos los procesos técnicamente adecuados, como el secado parcial o la centrifugación. Preferiblemente, se usan una o más etapas de centrifugación. Después de la etapa de sinterización II, el caucho sinterizado se trata en una etapa adicional (III) para eliminar parte del agua. En este caso se pueden utilizar todos los procesos técnicamente adecuados, como el secado parcial o la centrifugación. Preferiblemente, se usan una o más etapas de centrifugación.

45 Después de la etapa de sinterización II, el caucho sinterizado se trata en una etapa adicional (III) para eliminar parte del agua. En este caso se pueden utilizar todos los procesos técnicamente adecuados, como el secado parcial o la centrifugación. Preferiblemente, se usa una o más etapas de centrifugación.

50 En una realización preferida, el componente A se lava con agua después de la etapa de sinterización (II) y durante y/o después de la etapa de centrifugación, mientras que la cantidad de agua de lavado es > 1 %, preferiblemente > 5 %, especialmente preferible > 10 % basado en el 100 % del componente A en seco. En la etapa de deshidratación mecánica V, los componentes A, B y, si están presentes, C y D se introducen en una extrusora, que está compuesta esencialmente por al menos una sección de medición MS, al menos una sección de compresión SS, al menos una sección de alimentación FS, al menos una sección de plastificación PS, al menos una última sección de desvolatilización VS y una zona de descarga ZZ.

55 Los siguientes ejemplos y reivindicaciones describen adicionalmente la invención.

Ejemplos

60 a) Configuración de la extrusora

Se utilizó una extrusora de doble tornillo del tipo ZSK133 de Coperion, Stuttgart, dicha extrusora que consta de 15 secciones. Su disposición en la dirección descendente fue la siguiente:

65 Sección 1 (VeS): 520 mm (longitud 4D), sin calentar, con orificio de medición en la parte superior, que se suministra con medición a través de un tornillo de transporte para el componente elastomérico A.

- Sección 2 (MS): 520 mm (longitud 4D), sin calentar, sin orificios y con tornillo de transporte.
- Sección 3 (SS): 520 mm (longitud 4D), sin calentar, con orificio de deshidratación en la parte superior (orificio en el cilindro de la extrusora en forma de una figura en ocho horizontal con su eje longitudinal en la dirección de transporte), que está provisto de un tornillo de retención y transporte para sacar por compresión el agua del elastómero. La extrusora contiene bloques amasadores.
- Sección 4 (MS'): 260 mm (longitud 2D), sin calentar, sin orificios y con tornillo de transporte.
- Sección 5 (SS'): 520 mm (longitud 4D), sin calentar, con orificio de deshidratación en la parte superior (orificio en el cilindro de la extrusora en forma de una figura en ocho horizontal con su eje longitudinal en la dirección de transporte), que está provisto de un tornillo de retención y transporte para sacar por compresión el agua del elastómero. La extrusora contiene elementos amasadores.
- Sección 6 (SS''): 520 mm (longitud 4D), sin calentar, los filtros de placa Fuji en un lado para sacar por compresión el agua del elastómero con elementos de transporte.
- Sección 7 (FS): 520 mm (longitud 4D), calentada, con un orificio en la parte superior a través del cual se introduce la masa fundida del polímero B con elementos amasadores.
- Sección 8 (MS''): 520 mm (longitud 4D), calentada, sin orificios y con tornillo de amasado y transporte.
- Sección 9 (VS): 520 mm (longitud 4D), calentada, con orificio de desvolatilización en la parte superior y tornillo de transporte, la desvolatilización se realiza bajo presión atmosférica (primera desvolatilización (atmosférica)).
- Sección 10 (FS'): 520 mm (longitud 4D), calentada, con un orificio en la parte superior a través del cual se introduce una segunda dosificación de la masa fundida del polímero B.
- Sección 11 (VS'): 520 mm (longitud 4D), calentada, con orificio de desvolatilización en la parte superior y tornillo de transporte, la desvolatilización se opera a 400-700 mbar (40-70 kPa) (segunda desvolatilización (al vacío)).
- Sección 12 (FxS): 520 mm (longitud 4D), calentada, con un orificio lateral a través del cual se introduce la masa fundida de retrabajo y aditivos a través de una extrusora lateral ZSK70 (de Coperion). Contiene bloques de transporte y amasado.
- Secciones 13-15 (ZZ): 520 mm (longitud 4D), calentadas, sin orificios y con tornillo de transporte (descarga)

Terminación: Cabezal de la matriz con agujeros cilíndricos para la granulación bajo el agua.

- El diámetro del tornillo es $D_s = 133$ mm. El tornillo es de vuelo profundo (gran profundidad de vuelo) y la relación de profundidad de vuelo D_s , externa/ D_s , interna es de 1,55. El tornillo tiene un diseño de dos vuelos.

Componentes de polímero utilizados

- Se utilizaron los siguientes cauchos de injerto como componente elastomérico A:

A: Polímero de injerto a base de butadieno, injertado con SAN

- El butadieno se polimerizó en emulsión, el látex obtenido se aglomeró, se formó un látex con un tamaño de partícula promedio d_{50} de 238 nm, y la polimerización del injerto se efectuó entonces con una mezcla de estireno y acrilonitrilo. En la solicitud publicada alemana DE-A 2.427.960, columna 6, línea 17 a columna 7, línea 27 se dan más detalles. El polímero de injerto se precipita, se sinteriza y se lava como se describe en la tabla.

B: Copolímero de estireno/acrilonitrilo

- Se preparó un copolímero SAN con el 75 % en peso de estireno y el 25 % en peso de acrilonitrilo mediante el método de polimerización en solución continua, como se describe en *Kunststoff-Handbuch*, Editors Vieweg y Daumiller, vol. V "Polystyrol", Hanser-Verlag Múnich 1969, páginas 122-124. El índice de viscosidad VN (determinado según la norma DIN 53726 a 25 °C, 0,5 % en peso en dimetilformamida) fue de 64 ml/g.

- Etapas de procesamiento:

- Una mezcla del 46 % de componente A y del 54 % de componente B en relación con el peso seco de la mezcla se combinó en las condiciones mencionadas anteriormente a temperaturas de fusión de 220-260 °C, se extruyó como gránulos en granulación bajo el agua, se secó 4 horas a 80 °C en un horno o secador caliente y a continuación se moldean en placas de 60 x 60 mm² y 4 mm de espesor y a continuación se almacenan 3 días en agua desionizada a 23 °C. Posteriormente, las placas se retiraron del agua, las gotitas de agua restantes se limpiaron y las placas se colocaron en un horno de vacío calentado a 100 °C durante 1 hora.

Tabla

Muestra n.º	Precipitada con	Concentración del precipitado en el 20 % en peso de suspensión de elastómero	Sinterización a (°C)	Tiempo de sinterización (min)	Agua de lavado	Puntuación
1 (Comparación)	MgSO ₄	0,8 %	124	40	No	1

ES 2 713 635 T3

2	MgSO ₄	0,7 %	124	40	No	1
3	MgSO ₄	0,6 %	124	40	No	1-2
4	MgSO ₄	0,6 %	120	40	No	1-2
5	MgSO ₄	0,6 %	116	40	No	2
6	MgSO ₄	0,6 %	110	40	No	2-3
7	MgSO ₄	0,6 %	108	40	No	2-3
8	MgSO ₄	0,6 %	108	40	300 l/h	2-3
9	MgSO ₄	0,6 %	108	40	600 l/h	2-3
10	MgSO ₄	0,6 %	108	40	900 l/h	3
11	MgSO ₄	0,6 %	108	40	2000 l/h	3

La visibilidad de las manchas en la superficie de las placas, almacenadas en un horno de vacío calentado a 100 °C durante 1 hora, se evaluó de forma independiente por 5 personas diferentes, utilizando las siguientes puntuaciones:

- 5 1 punto: superficie muy rugosa y desigual.
 2 puntos: superficie rugosa
 3 puntos: superficie lisa, motas apenas visibles.
 4 puntos: superficie perfectamente lisa.
- 10 El contenido de magnesio en el producto final se reduce a partir de aproximadamente el 0,6 % al 0,3 % en peso con MgSO₄ reducido del 0,7 al 0,6 % en peso por elastómero en peso seco en la etapa de precipitación a temperaturas de sinterización más bajas de 124 a 108 °C, y a velocidades de lavado más altas. Las especificaciones de la sal se reducen en un factor entre 2 y 3.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una composición polimérica termoplástica o una mezcla polimérica termoplástica, comprendiendo:

- 5
- A) del 20 al 80 % en peso de al menos un componente elastomérico A humedecido con agua conteniendo hasta el 40 % en peso de agua residual
 - B) del 20 al 80 % en peso de al menos un polímero B termoplástico,
 - 10 C) del 0 al 40 % en peso de al menos un polímero C adicional, y
 - D) del 0 al 60 % en peso de aditivo(s) D,

mezclando el componente elastomérico A con el polímero termoplástico B y, si está presente, el polímero C adicional y, si está presente, el aditivo o aditivos D en una extrusora, comprendiendo las etapas de:

- 15
- a) precipitación del componente elastomérico A, por separado o junto con partes de uno o varios otros componentes, en una etapa de precipitación acuosa (I), donde la composición acuosa usada para la precipitación contiene menos del 3,5 %, en relación con el peso del componente elastomérico A seco, de sal o sales,
 - b) deshidratación mecánica del componente elastomérico A en una o más etapas de deshidratación (V), en donde los componentes A, B y, si están presentes, C y D se introducen en una extrusora, que tiene al menos dos tornillos que giran en la misma dirección o en direcciones opuestas y con un diámetro de tornillo D_s y, en la dirección de transporte, la extrusora está compuesta esencialmente de:

- 20
- al menos una sección de medición MS en la cual el componente elastomérico A se introduce a la extrusora mediante un dispositivo de medición,
 - 25 – al menos una sección de compresión SS que sirve para deshidratar el componente elastomérico A y contiene al menos un primer elemento de retardo y al menos un orificio de deshidratación que está presente aguas arriba del primer elemento de retardo,
 - al menos una sección de alimentación FS en la que el polímero termoplástico B se introduce como una masa fundida en la extrusora,
 - 30 – al menos una sección de plastificación PS provista de elementos de mezcla o amasado,
 - al menos una última sección de desvolatilización VS que está provista de al menos un orificio de desvolatilización y en la que el agua restante se elimina como vapor, y
 - una zona de descarga ZZ, donde los componentes C y/o D, si están presentes, se introducen a la extrusora juntos o por separado uno del otro

35 donde la etapa de precipitación acuosa (I) va seguida directa o indirectamente por una etapa de sinterización (II), donde el componente precipitado A se aglomera a un tamaño de partícula más grande, **caracterizado por** usar una temperatura de 100 °C a 125 °C

40 y donde el componente elastomérico A se lava directa o indirectamente después de la etapa de sinterización (II) con una cantidad de agua que corresponde del 1 al 90 % en peso de agua, en relación con el peso seco del componente elastomérico A.

2. Un proceso según la reivindicación 1, donde al menos un componente elastomérico A humedecido con agua contiene hasta un 30 % en peso de agua residual.

45 3. Un proceso según la reivindicación 1 o 2, donde la etapa de sinterización (II) se **caracteriza por** usar una temperatura de 100 °C a 115 °C.

50 4. Un proceso según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, donde la etapa de sinterización (II) se efectúa a una presión por encima de la presión atmosférica.

55 5. Un proceso según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, donde el componente elastomérico A se lava directa o indirectamente después de la etapa de sinterización (II) con una cantidad de agua que corresponde del 10 al 50 % en peso de agua, en relación con el peso seco del componente elastomérico A.

60 6. Un proceso según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, donde la sal usada para la etapa de precipitación (I) se selecciona de un grupo comprendiendo sulfato de magnesio anhidro, sulfato de magnesio con agua de cristalización, sulfato de aluminio anhidro, sulfato de aluminio con agua de cristalización, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, hidróxido de magnesio y sales bivalentes y sales trivalentes con ácido sulfúrico y sus combinaciones.

7. Un proceso según la reivindicación 6, donde las sales trivalentes son magnesio y calcio.

65 8. Un proceso según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, donde se usa ácido sulfúrico para la etapa de precipitación (I).

9. Un proceso según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, donde la etapa de precipitación (I) comprende más de una etapa posterior, que difiere en al menos uno de los parámetros seleccionados de un grupo comprendiendo: sal utilizada para la precipitación, cantidad de sal y/o ácido utilizado para la precipitación, valor de pH, temperatura, concentración de sal y/o ácido utilizado para la precipitación, tiempo de residencia, tamaño del recipiente, presión, velocidad del agitador y tipo de agitador.
- 5
10. Un proceso según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, donde al menos una parte del agua que sale de los orificios de deshidratación está presente en la fase líquida.
- 10
11. Un proceso según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, donde los elementos de tornillo de la extrusora tienen una relación de profundidad de vuelo $DS_{\text{externa}}/DS_{\text{interna}}$ de 1,2 a 1,8 y contienen elementos de 3 vuelos, 2 vuelos y 2 vuelos de gran volumen.
- 15
12. Una composición termoplástica preparada por un proceso según una o más de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Una composición termoplástica de la reivindicación 12, que comprende
- A) del 20 al 60 % en peso seco de un elastómero A
 - B) del 40 al 80 % en peso seco de copolímero SAN
 - C) del 0 al 20 % en peso de al menos un polímero C adicional, y
 - D) del 0 al 20 % en peso de aditivo(s) D,
- 20
- donde la composición contiene menos del 0,25 % en peso de sal o sales.
- 25
14. El uso de la composición termoplástica preparada mediante un proceso según una o más de las reivindicaciones 1 a 11 para la producción de películas, fibras y molduras.

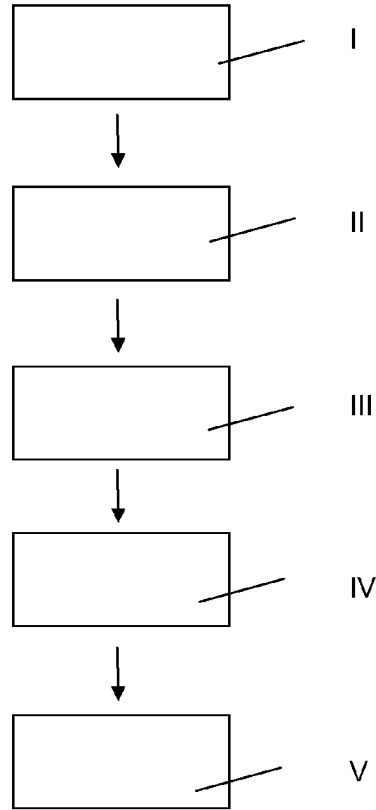


Fig. 1