

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 405**

51 Int. Cl.:

C08C 1/14 (2006.01)

C08F 6/22 (2006.01)

C08J 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2014 PCT/EP2014/073889**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015 WO15074883**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2014 E 14793579 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 3071603**

54 Título: **Procedimiento de coagulación por congelación continuo o semicontinuo para dispersiones poliméricas acuosas**

30 Prioridad:

20.11.2013 EP 13193654

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

09.08.2019

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**STÖRKLE, DOMINIC;
WEBER, ANDREAS;
VORHOLZ, JOHANNES;
JUNGKAMP, MELANIE;
DENGER, MARCUS;
HOFFMANN, NORBERT;
RÜPPEL, MONA;
MÜLLER, REINER y
ALBRECHT, KLAUS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

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

ES 2 722 405 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

Procedimiento de coagulación por congelación continuo o semicontinuo para dispersiones poliméricas acuosas

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de coagulación por congelación continuo o semicontinuo para dispersiones poliméricas acuosas.

10 Por un procedimiento de coagulación por congelación "continuo" se entiende en el sentido de la invención un procedimiento, que presenta un flujo másico continuo con respecto a la etapa de congelación, es decir una alimentación y una descarga continuas.

15 Por un procedimiento de coagulación por congelación "semicontinuo" se entiende en el sentido de la invención un procedimiento, en el que las etapas de llenado, congelación y evacuación tienen lugar sucesivamente. A este respecto, hay preferiblemente un flujo másico continuo con respecto a la etapa de congelación, es decir una alimentación y una descarga continuas promediado a lo largo de un tiempo de 5 horas, preferiblemente promediado a lo largo de un tiempo de 3 horas, preferiblemente promediado a lo largo de un tiempo de 1 hora.

Antecedentes de la invención:

20 Muchos polímeros y en particular agentes de modificación de la resiliencia para polímeros se producen mediante homo- o copolimerización de monómeros adecuados en un medio líquido mediante polimerización en suspensión, emulsión o por precipitación. A este respecto, el polímero precipita en forma de una dispersión sólida en su mayor parte acuosa (látex), de la que tiene que separarse el polímero, siempre que el látex no se use como tal.

25 La separación del polímero de la dispersión tiene lugar habitualmente mediante coagulación, seguida de una separación sólido-líquido. Para ello se conocen una serie de diferentes procedimientos, descritos en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie. Los procedimientos de separación pueden dividirse en tres grupos principales:

- 30 a) separación de la fase acuosa en forma gaseosa
 b) separación de la fase acuosa en forma líquida con la adición de adyuvantes
 c) separación de la fase acuosa en forma líquida sin la adición de adyuvantes

35 En el caso de a) y b) existe en general el problema de que puede producirse un perjuicio de la calidad del plástico, dado que los adyuvantes para la polimerización (por ejemplo, emulsionantes) y/o los adyuvantes para la separación permanecen parcialmente en el polímero y así pueden provocar en el componente de plástico posterior reacciones secundarias no deseadas, tal como, por ejemplo, coloración amarilla o turbidez.

40 El documento DE 19718597 C1 describe un procedimiento de dos etapas para la deshidratación de dispersiones de plástico, que comprende a) la coagulación de la mezcla líquida de dos fases en una primera extrusora y b) la deshidratación del coagulado en una segunda extrusora.

45 El documento US 4 591 632 describe el proceso de la coagulación por congelación en superficies frías. Sin embargo, el documento US 4.591.632 no enseña cómo realizar la etapa de separación sólido-líquido, de tal manera que el factor de separación ascienda al menos a 0,55 y entre la etapa de congelación y la etapa de separación sólido-líquido se suministra agua o vapor de agua a la dispersión congelada.

50 La disposición para un procedimiento de coagulación por congelación continuo de la publicación US 4.857.631 corresponde esencialmente a la disposición correspondiente en el documento US 4.591.632, encontrándose el contenido en polímero en la dispersión polimérica en el documento US 4.857.631 al 57-88% en peso. En el procedimiento según el documento US 4.591.632 además se calienta con el vapor de agua la cinta transportadora con el material de congelación y no directamente el material de congelación directamente.

55 El documento US 2.187.146 enseña un procedimiento de coagulación para una dispersión acuosa de un polímero de halógeno-2-butadieno-1,3. Tras la etapa de congelación tiene lugar la adición de agua caliente y sirve para fundir el coagulado congelado. El documento US 2.187.146 no enseña que el factor de separación en la etapa de separación sólido-líquido deba ascender al menos a 0,55, para que el producto resultante tenga una buena calidad óptica.

60 De manera similar al documento US 2.187.146, B. Elvers *et al.* (Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, vol. A23, páginas 255 - 261) proponen descongelar el coagulado congelado mediante una pulverización con agua. La importancia de un factor de separación P suficientemente alto en la etapa de separación sólido-líquido para la calidad óptica del producto resultante tampoco se reconoce en B. Elvers *et al.*

65 De la publicación US 2006/0281946 A1 tampoco puede extraerse ninguna enseñanza de que la adición de agua y/o vapor de agua entre la etapa de congelación y la etapa de separación sólido-líquido y un factor de separación P de

al menos 0,55 en la etapa de separación sólido-líquido sean esenciales para obtener un producto con una calidad óptica suficientemente alta.

5 Freeze Coagulation of ABS Latex, Adler *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 2156, describe la coagulación por congelación de látex de ABS mediante el contacto con una superficie fría y con CO₂ líquido.

El documento DE 32 30 128 A1, "Gefrierkoagulation von Polymerdispersionen", Bayer Lev., 1982, describe el proceso de la coagulación por congelación en una capa de producto móvil, solicita por cizalladura.

10 El documento EP 0467288 B1 describe la coagulación por congelación discontinua de látex de polímero acrílico, a partir de los que pueden producirse componentes de plástico con buenas propiedades ópticas y buen comportamiento de turbidez en el caso de intervención de agua. A este respecto, se observó que deben preferirse tasas de congelación de 4 cm/hora o menos, dado que en estas condiciones la separación sólido-líquido es posible de buena manera y por consiguiente pueden separarse conjuntamente adyuvantes para la polimerización (por
15 ejemplo, emulsionantes).

Objetivo y solución

20 En vista del estado de la técnica indicado y comentado en el presente documento, el objetivo de la presente invención, con respecto al procedimiento de coagulación por congelación discontinuo conocido en el estado de la técnica, poner a disposición un procedimiento de coagulación por congelación continuo o semicontinuo.

Además existía también el objetivo de que el procedimiento que debe ponerse a disposición sea adecuado para
25 posibilitar el control de las propiedades de producto.

Un objetivo adicional consistía en poner a disposición un procedimiento, mediante el que se obtengan productos de
30 procedimiento, que presenten mejores propiedades ópticas, en particular mejores valores Haze según la norma ASTM D 1003 (1997), en particular tras almacenamiento en agua caliente a 70°C y 80°C, que productos de procedimiento, que pueden producirse según los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. En particular, el objetivo era obtener productos semielaborados, preferiblemente productos semielaborados transparentes, producidos en cada caso con un producto de procedimiento del procedimiento que debe ponerse a disposición, que presenten un valor Haze según la norma ASTM 1003 (1997) de < 20%, preferiblemente < 15%, tras almacenamiento en agua caliente a 70°C, preferiblemente tras almacenamiento en agua caliente a 80°C.

35 Estos objetivos así como otros, que aunque no se mencionan explícitamente, sin embargo pueden deducirse de los contextos comentados en el presente documento o resultan de los mismos, se alcanzan sorprendentemente mediante un procedimiento de coagulación por congelación continuo o semicontinuo para una dispersión acuosa polimérica que comprende una etapa de congelación y una etapa de separación sólido-líquido, caracterizado porque
40 el procedimiento comprende la etapa adicional

- adición de agua y/o vapor de agua entre la etapa de congelación y la etapa de separación sólido-líquido,
estando caracterizada la etapa de separación sólido-líquido por un factor de separación P según la fórmula

$$P = \frac{m_{H_2O, mec}}{m_{H_2O, tot}}$$

45 en la que $m_{H_2O, mec}$ representa la cantidad de agua separada mecánicamente, es decir, la cantidad de la fase acuosa separada, y $m_{H_2O, tot}$ representa la cantidad de agua total como suma del agua, es decir, de la fase acuosa de la dispersión polimérica acuosa utilizada originariamente y del agua y/o vapor de agua añadidos, y siendo $P \geq 0,55$, preferiblemente $\geq 0,8$, preferiblemente $\geq 0,93$, más preferiblemente $\geq 0,95$.

Ese procedimiento según la invención posibilita el control de determinadas propiedades de producto mediante
55 determinados parámetros de proceso como, por ejemplo, tasa de congelación, temperatura de sinterización y porcentaje del agua separada/de la fase acuosa separada.

La ventaja de la presente invención consiste en que se posibilita el control y con ello la optimización de la humedad residual, de la estabilidad del coagulado y de las propiedades técnicas de aplicación (valor Haze) mediante la
60 variación de los parámetros de proceso temperatura de rodillo T_w , número de revoluciones (de rodillo) n_w , profundidad de penetración del rodillo $h_{penetración}$ y temperatura de sinterización T. Esto es una ventaja decisiva con respecto a todos los procedimientos con congelación (en recipientes) estática (discontinua). En estos procedimientos con congelación estática (discontinua) solo es posible una capacidad de control muy limitada y económicamente no óptima a través de la temperatura externa y la geometría del recipiente. Además, mediante el procedimiento según

la invención se consiguen mejores propiedades ópticas que en el procedimiento del estado de la técnica hasta la fecha.

Breve descripción de las figuras:

5 En las siguientes figuras se representan ejemplos de realización y resultados del procedimiento según la invención y se describen por la presente. Muestran

- 10 - Figura 1: un diagrama de flujo de un procedimiento según la invención,
 - Figura 2: una máquina de hielo de rodillo/un enfriador de rodillos,
 - Figura 3: un procedimiento con máquina de hielo de rodillo, sinterización en recipiente discontinua en estufa de secado y centrífuga,
 15 - Figura 4: un procedimiento según la invención con máquina de hielo de rodillo, sinterización discontinua/continua en la cubeta de agitación y centrífuga,
 - Figura 5: un procedimiento según la invención con máquina de hielo de rodillo, sinterización discontinua/continua en la cubeta de agitación y centrífuga.
 20

Lista de signos de referencia de la Figura 1

1	dispersión	11	secado (opcional)
2	congelación	12	gas caliente
3	agua y/o vapor de agua	13	gas de escape
4	calentamiento/estabilización	14	producto (dado el caso secado)
5	agua y/o vapor de agua	15	compactación (opcional)
6	gas de escape	16	producto (dado el caso compactado)
7	recipiente de almacenamiento intermedio (opcional)	17	compoundización (por ejemplo, granulación o extrusión)
8	separación sólido-líquido	18	aditivos
9	agua residual (con porcentaje de sólidos)	19	producto final
10	producto (con humedad residual)	200	agua

25 Lista de signos de referencia de la Figura 2

20	Dispersión
21	Rodillo
22	sentido de giro
23	Hielo
24	profundidad de penetración del rodillo $h_{\text{penetración}}$
25	grosor de la capa de hielo h_{hielo}
26	cuchilla (posición variable)
27	receptáculo (cubeta)
A	principio del perímetro de rodillo sumergido
B	final del perímetro de rodillo sumergido
C	posición de la cuchilla

Lista de signos de referencia de la Figura 3

1	dispersión
9	agua residual (con porcentaje de sólidos)
10	producto (con humedad residual)
30	máquina de hielo de rodillo
31	estufa de secado

32	recipiente (cerrado)
33	centrífuga

Lista de signos de referencia de la Figura 4

1	dispersión
5	agua y/o vapor de agua
6	gas de escape
9	agua residual (con porcentaje de sólidos)
10	producto (con humedad residual)
30	máquina de hielo de rodillo
33	centrífuga
40	cubeta de agitación

5 Lista de signos de referencia de la Figura 5

1	dispersión
3	agua y/o vapor de agua
5	agua y/o vapor de agua
6	gas de escape
9	agua residual (con porcentaje de sólidos)
10	producto (con humedad residual)
30	máquina de hielo de rodillo
33	centrífuga
40	cubeta de agitación

Descripción detallada de la invención:

10 La presente invención pone a disposición un procedimiento de coagulación por congelación continuo o semicontinuo para dispersiones poliméricas acuosas, que comprende una etapa de congelación y una etapa de separación sólido-líquido y caracterizado además porque este procedimiento comprende la etapa adicional:

15 - adición de agua y/o vapor de agua entre la etapa de congelación y la etapa de separación sólido-líquido, estando caracterizada la etapa de separación sólido-líquido por un factor de separación P según la fórmula

$$P = \frac{m_{H_2O, mec}}{m_{H_2O, tot}}$$

20 en la que $m_{H_2O, mec}$ representa la cantidad de agua separada mecánicamente, es decir, la cantidad de la fase acuosa separada, y $m_{H_2O, tot}$ representa la cantidad de agua total como suma del agua, es decir, de la fase acuosa de la dispersión polimérica acuosa utilizada originariamente y del agua y/o vapor de agua añadidos, y siendo $P \geq 0,55$, preferiblemente $\geq 0,8$, preferiblemente $\geq 0,93$, más preferiblemente $\geq 0,95$.

25 A este respecto, se mostró de manera especialmente ventajosa que durante la producción de probetas a partir del producto de procedimiento producido según el procedimiento anterior el valor Haze de estas probetas según la norma ASTM 1003 (1997) se encontraba a $< 20\%$, preferiblemente $< 15\%$, tras almacenamiento en agua caliente a $70^\circ C$, preferiblemente a $80^\circ C$.

30 Este procedimiento según la invención posibilita el control de determinadas propiedades de producto mediante determinados parámetros de proceso como, por ejemplo, tasa de congelación, temperatura de sinterización y porcentaje del agua separada /de la fase acuosa separada.

35 En la Figura 1 se representa esquemáticamente una forma de realización de un procedimiento de coagulación por congelación continuo o semicontinuo según la invención.

Etapa de congelación:

Según la invención, la etapa de congelación puede tener lugar en cualquier aparato técnico, que sea adecuado para la congelación continua o semicontinua de líquidos o dispersiones. Además, son posibles construcciones propias (por ejemplo, haces de tubos), en las que se congela el material.

Ejemplos de aparatos que pueden utilizarse según la invención, que pueden obtenerse comercialmente, que posibilitan una congelación continua son

10 - generadores de hielo en escamas, en particular máquinas de hielo de rodillo o enfriadores de rodillos, (por ejemplo, GEA Refrigeration Technologies, Ziegra Eismaschinen GmbH, Scotsman Ice Systems, Icesta Ice Systems, Higel Kältetechnik e.K., Maja-Maschinenfabrik, Funk GmbH, Gouda, DVA)

15 - generadores de hielo troceado, hielo en pepitas y StreamIce® (por ejemplo, Scotsman Ice Systems, Ziegra Eismaschinen GmbH)

- intercambiador de calor de husillo (por ejemplo, AMF, Celsius)

20 - intercambiadores de calor de cuchara (por ejemplo, HRS, Waukesha, AxFlow, OMVE)

- generadores de hielo en banda (por ejemplo, SAMFI)

- tecnologías de extrusora (por ejemplo, Entex).

25 La etapa de congelación continua se realiza según la invención preferiblemente en un generador de hielo en escamas o un intercambiador de calor. En una forma de realización preferida adicional, el procedimiento según la invención está caracterizado porque la etapa de congelación tiene lugar en un rodillo giratorio, enfriado, preferiblemente en una máquina de hielo de rodillo. A este respecto, se prefiere en particular que el rodillo giratorio, enfriado, preferiblemente la máquina de hielo de rodillo, se sumerja en la dispersión acuosa que debe congelarse.

30 Ejemplos de aparatos que pueden utilizarse según la invención, que puede obtenerse comercialmente, que posibilitan una congelación semicontinua, son

35 - generadores de hielo de tubería o de tubo (por ejemplo, Icesta Ice Systems, Vogt Ice, Sulzer Kristaller)

- máquinas de hielo en placas (por ejemplo, HTT-Buco, Vogt Ice)

- generadores de hielo en bloques (por ejemplo, Icesta Ice Systems, Ziegra Eismaschinen GmbH).

40 En una etapa de congelación semicontinua se usan preferiblemente generadores de hielo de tubería y generadores de hielo en bloque.

45 En los generadores de hielo en tubería se congela agua en tubos erguidos. A continuación se calienta de nuevo la pared de tubo, tras lo cual las barras de hielo congeladas se deslizan hacia fuera y a continuación se cortan mediante una cuchilla en trozos cortos. Estos aparatos están diseñados habitualmente de tal manera que en el centro de la barra de hielo quede un núcleo no congelado, para minimizar la carga por la expansión del agua durante la congelación.

50 La tasa de congelación G se determina según la invención a través de

$$G = \frac{h_{\text{hielo}}}{t_{\text{congelación}}} \quad (1)$$

en la que h_{hielo} representa el grosor de la capa de hielo formada en el tiempo $t_{\text{congelación}}$.

55 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, la etapa de congelación tiene lugar con una tasa de congelación G según la ecuación (1), en la que G se encuentra

- en el intervalo de 1 - 100 cm/h,

60 - preferiblemente en el intervalo de 2 - 70 cm/h,

- preferiblemente en el intervalo de 4 - 65 cm/h,

- de manera especialmente preferible en el intervalo de 5 - 60 cm/h,

- de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 6 - 55 cm/h,
- en particular preferiblemente en el intervalo de 7 - 35 cm/h,
- más en particular preferiblemente en el intervalo de 8 - 25 cm/h y
- sobre todo preferiblemente en el intervalo de 9 - 15 cm/h.

5

10 Determinación de la tasa de congelación en el caso de usar una máquina de hielo de rodillo:

En la Figura 2 se representa a modo de ejemplo para el uso en un procedimiento según la invención una máquina de hielo de rodillo, en la que se congela la dispersión colocada previamente, es decir la dispersión acuosa polimérica, de manera continua en una capa sobre un rodillo giratorio, enfriado.

15

El rodillo con el radio r_w y la anchura b_w gira con el número de revoluciones n_w ajustados en la dispersión colocada previamente (= patrón de dispersión) de temperatura T_D . A este respecto, la temperatura de rodillo T_w , el número de revoluciones n_w y la profundidad de penetración del rodillo $h_{\text{penetración}}$ son variables. En el marco de la presente invención se asume que la temperatura de rodillo T_w es igual a la temperatura del evaporador de la máquina de hielo.

20

La operación de congelación empieza tras la penetración de la superficie de rodillo giratoria con la temperatura de rodillo T_w en el patrón de dispersión. El tiempo de contacto del rodillo con la dispersión $t_{\text{penetración}}$ (= duración de penetración) corresponde al tiempo necesario para recorrer el arco circular A - B (véase la Figura 2). Este tiempo depende del número de revoluciones n_w y del grado de penetración del rodillo. A este respecto, el grado de penetración se define como la relación de la superficie sumergida con la superficie total del rodillo. En el caso preferido de un rodillo cilíndrico, corresponde a la relación de perímetro sumergido $U_{\text{penetración}}$ (= tramo del arco circular A-B en la Figura 2) con el perímetro total del rodillo U_w . La capa de hielo formada recorre tras la salida del patrón de dispersión todavía el tramo B - C (véase la Figura 2), antes de rasparse y descargarse por una cuchilla.

25

30

La invención igualmente comprende también formas de realización, en las que alternativamente también son posibles varias revoluciones del rodillo con formación de hielo, antes de que se retire la capa de hielo. Estas realizaciones pueden reproducirse, por ejemplo, mediante una distancia variable entre la cuchilla y la superficie del rodillo.

35

El llenado del patrón de dispersión puede tener lugar de manera continua o de manera semicontinua (por lotes).

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, el patrón de dispersión se llena de manera continua de tal manera que el grado de penetración o la profundidad de penetración del rodillo $h_{\text{penetración}}$ se mantiene constante o aproximadamente constante durante la operación de congelación.

40

Para la determinación de la tasa de congelación en el marco de la invención se asume como aproximación, que la capa de hielo realmente formada h_{hielo} (véase más adelante) solo se forma sobre la parte sumergida del rodillo (arco circular A - B en la Figura 2) durante el tiempo de penetración $t_{\text{penetración}}$. Sin embargo, el grosor de la capa de hielo h_{hielo} que debe acercarse comprende también dado el caso una parte, que se genera por la película acuosa que humecta la capa de hielo tras la salida también se congela. Por consiguiente se asume que toda la capa de hielo h_{hielo} solo se forma sobre la parte sumergida del rodillo durante el tiempo de penetración $t_{\text{penetración}}$.

45

“Congelado” según la presente invención quiere decir que la dispersión, es decir la dispersión acuosa polimérica, se encuentra en estado agregado sólido. La ventaja de un alto porcentaje de dispersión polimérica acuosa congelada tras la etapa de congelación consiste en que con ello puede conseguirse un porcentaje de polímero lo más pequeño posible en el agua residual.

50

Por tanto, para un procedimiento según la invención usando una máquina de hielo de rodillo según o basado en la Figura 2 y la descripción anterior es aplicable

55

$$G^* = \frac{h_{\text{hielo}}}{t_{\text{penetración}}} \quad (2)$$

y con ello $G^* \approx G$.

60

La duración de penetración $t_{\text{penetración}}$ se define tal como sigue:

$$t_{\text{penetración}} = \frac{1}{n_W} \cdot \text{grado de penetración} = \frac{1}{n_W} \cdot \frac{U_{\text{penetración}}}{U_W} \quad (3)$$

5 Siempre que no puede determinarse experimentalmente, h_{hielo} puede determinarse con ayuda de las corrientes másicas $\dot{m}_{\text{hielo}} = \dot{m}_{\text{Disp}}$ y los siguientes contextos: En el caso de una cantidad constante del patrón de dispersión en el receptáculo a lo largo del tiempo, la corriente másica de dispersión suministrada al receptáculo \dot{m}_{Disp} es igual a la corriente másica de dispersión de hielo descargada del receptáculo \dot{m}_{hielo} , es decir $\dot{m}_{\text{hielo}} = \dot{m}_{\text{Disp}}$. Con la corriente másica \dot{m}_{Disp} conocida, el número de revoluciones del rodillo n_W conocido y los datos de geometría conocidos del rodillo tiene lugar el cálculo de h_{hielo} tal como sigue:

10 Para el volumen de hielo formado por revolución V_{hielo} es aplicable

$$V_{\text{hielo}} = \frac{\dot{m}_{\text{hielo}}}{\rho_{\text{hielo}} n_W} \quad (4)$$

15 en la que para la densidad de la dispersión congelada para la presente invención se asumió un valor numérico de $\rho_{\text{hielo}} = 1015 \text{ kg/m}^3$.

Además es aplicable:

$$V_{\text{hielo}} = \pi (r_W + h_{\text{hielo}})^2 \cdot b_W - \pi r_W^2 \cdot b_W = \pi b_W (2 r_W h_{\text{hielo}} + h_{\text{hielo}}^2) \quad (5)$$

20 De esto resulta la siguiente relación entre el grosor de la capa de hielo h_{hielo} , la geometría del rodillo, el número de revoluciones n_W y la descarga \dot{m}_{hielo} :

$$h_{\text{hielo}}^2 + 2 r_W h_{\text{hielo}} - \frac{\dot{m}_{\text{hielo}}}{\pi \rho_{\text{hielo}} n_W b_W} = 0 \quad (6)$$

25 De la solución de esta ecuación cuadrática (6) se deduce el grosor de la capa de hielo h_{hielo} y de esto con ayuda de la duración de penetración $t_{\text{penetración}}$ (ecuación (3)) la tasa de congelación G^* (ecuación (2)) para un procedimiento según la invención usando una máquina de hielo de rodillo según la Figura 2.

30 Una forma de realización preferida del procedimiento según la invención está caracterizada porque la dispersión acuosa polimérica tras la etapa de congelación está congelada

- en un 90% en peso,

35 - preferiblemente en un 95% en peso y

- de manera especialmente preferible en un 100% en peso,

40 en cada caso con respecto al peso total de la dispersión polimérica acuosa.

Mediante la etapa de congelación tiene lugar un engrosamiento de las partículas de dispersión (se forma un denominad coagulado), que provoca una mejora de la separación del agua líquida o de la fase acuosa, es decir una separación sólido-líquido, o posibilita esta etapa de separación absolutamente por primera vez de manera técnicamente razonable.

45 Adición de agua y/o de vapor de agua:

El procedimiento según la invención contiene obligatoriamente la etapa de la adición de agua y/o vapor de agua entre la etapa de congelación y la etapa de separación sólido-líquido.

50 Esta etapa de adición de agua y/o vapor de agua tiene lugar según la invención preferiblemente mediante la adición de agua durante el paso de la dispersión polimérica acuosa congelada a un dispositivo para la etapa de descongelación y dado el caso de sinterización (véase más adelante; véase también el signo de referencia (3) en la Figura 4 y 5)). Esta también denominada agua de proceso posibilita en particular un paso más fácil del material, es decir de la dispersión polimérica congelada. El paso se facilita en particular cuando la dispersión acuosa polimérica tras la etapa de congelación está congelada en un 100% en peso, con respecto al peso total de la dispersión polimérica acuosa.

La etapa de la adición de agua y/o vapor de agua tiene lugar en particular según la invención preferiblemente mediante la adición de agua y/o vapor de agua directamente al dispositivo para la etapa de descongelación y dado el caso de sinterización (véase más adelante; véase también el signo de referencia (5) en la Figura 5).

5 Según la invención se prefiere muy especialmente tanto una adición de agua durante el paso de la dispersión polimérica acuosa congelada a un dispositivo para la etapa de descongelación y dado el caso de sinterización como una adición de agua y/o vapor de agua directamente al dispositivo para la etapa de descongelación y dado el caso de sinterización.

10 Una etapa de adición de agua y/o vapor de agua puede tener lugar antes, durante o después de una etapa de descongelación y dado el caso de sinterización, teniendo lugar siempre antes de la etapa de separación sólido-líquido.

15 Opcionalmente, en un procedimiento según la invención, preferiblemente en combinación con una de las formas de realización descritas anteriormente, también puede añadirse agua adicionalmente en el patrón de dispersión, por ejemplo, mediante la pulverización del rodillo en el caso de usar una máquina de hielo de rodillo/un enfriador de rodillo (en la Figura 1 esta operación está dotado del signo de referencia 200).

20 El porcentaje de sólidos con respecto al peso (=polímero) de la dispersión polimérica acuosa tras la adición de agua y/o vapor de agua (= $w_{\text{polímero, fuera}}$) se encuentra por debajo del porcentaje de sólidos con respecto al peso (=polímero) de la dispersión polimérica acuosa congelada antes de la adición de agua y/o vapor de agua (= $w_{\text{polímero}}$) y se mueve

25 - en el intervalo del 99,5% - 10%,

- preferiblemente en el intervalo del 75% - 25%,

- preferiblemente en el intervalo del 70% - 30%,

30 - muy preferiblemente en el intervalo del 65% - 35%,

del porcentaje de sólidos con respecto al peso (=polímero) de la dispersión polimérica acuosa antes de la adición de agua y/o vapor de agua. Por "porcentaje de sólidos con respecto al peso" de la dispersión polimérica acuosa debe entenderse el porcentaje en peso de polímero de la dispersión polimérica acuosa.

35 Si se consideran, por ejemplo, 1000 g de dispersión acuosa polimérica con un porcentaje de sólidos (con respecto al peso) (=polímero) de originariamente el 41% en peso, es decir con 410 g de polímero en los 1000 g de dispersión: a esta dispersión se le añade tanta agua, que el porcentaje de sólidos con respecto al peso (=polímero) de la dispersión polimérica acuosa se encuentra después al 20,5% en peso (esto corresponde al 50% del porcentaje de sólidos con respecto al peso colocado de manera previa originariamente del 41% en peso). Para conseguir la reducción del porcentaje de sólidos con respecto al peso (=polímero) de la dispersión polimérica acuosa del 41% en peso hasta el 20,5% en peso, en el presente ejemplo es necesaria una adición de agua y/o vapor de agua de 1000 g a los 1000 g presentes originariamente de dispersión polimérica acuosa (con ello se encuentran los 410 g de polímero en 2000 g de dispersión, es decir el porcentaje de sólidos con respecto al peso (=polímero) de la dispersión polimérica acuosa producida asciende al 20,5% en peso).

50 Según la invención, una adición de agua y/o vapor de agua puede tener lugar adicionalmente en diferentes puntos adicionales del procedimiento según la invención en forma de agua y/o vapor de agua (por ejemplo, como portador de calor, como agua de proceso).

Etapa de descongelación y de sinterización opcional:

55 En una forma de realización preferida adicional del procedimiento según la invención, este comprende adicionalmente una etapa de descongelación y opcionalmente una etapa de sinterización adicional.

Como "etapa de descongelación" se denomina en el marco de la presente invención la operación, en la que la dispersión acuosa polimérica al menos parcialmente congelada se lleva del estado agregado sólido al estado agregado líquido.

60 Como "etapa de sinterización" se denomina en el marco de la presente invención la operación, que tiene lugar a una temperatura de sinterización T (temperatura a la que tiene lugar una etapa de estabilización), encontrándose la temperatura de sinterización T

65 - en el intervalo de $T \geq T^G - 50 \text{ K}$,

- preferiblemente en el intervalo de $T \geq T^G - 30 \text{ K}$,

- preferiblemente en el intervalo de $T^G - 15 K \leq T \leq T^G + 5 K$.

5 En el caso de estos datos de intervalo, T^G representa la temperatura de transición vítrea de la cáscara/capa externa del material polimérico dispersado, es decir de la dispersión polimérica acuosa.

10 Una etapa de sinterización adicional es opcional en un procedimiento según la invención. Puede prescindirse de una etapa de sinterización adicional, cuando mediante la etapa de congelación y la etapa de descongelación siguiente tiene lugar automáticamente una sinterización. Como resultado de la sinterización, la dispersión acuosa polimérica se encuentra en fase líquida, formando las partículas de la dispersión polimérica una película. En el marco de la presente invención, por sinterización se entiende también una estabilización por calentamiento posterior.

15 A este respecto, el propósito de la sinterización radica sobre todo en la estabilización de los aglomerados generados mediante coagulación por congelación, dado el caso puede conseguirse en este caso además un engrosamiento de grano.

La etapa de descongelación o la etapa de sinterización opcional puede tener lugar en cualquier aparato técnico, que sea adecuado para la descongelación y la sinterización de material congelado, líquidos o dispersiones.

20 Ejemplos de aparatos que pueden utilizarse, que pueden obtenerse comercialmente son

- cubetas o reactores (con agitación, sin agitación, continuos, semicontinuos, por lotes) con/sin alimentación de vapor – el hielo pasa a este respecto a una disolución acuosa templada,

25 - tubos erguidos (con/sin templado),

- intercambiadores de calor (por ejemplo, intercambiadores de calor de placas, de haces de tubos o de husillo),

30 - estufas/espacios de secado o de templado y

- cintas transportadores o canales de vibración que pueden calentarse u otros aparatos de transporte para materiales a granel o lodos (por ejemplo, transportador sin fin).

35 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, el procedimiento comprende una etapa de descongelación y una de sinterización, realizándose ambas etapas en un dispositivo. En esta forma de realización preferida, además se prefiere especialmente que el dispositivo para la etapa de descongelación y la de sinterización se haga funcionar de manera continua.

40 Según la invención, se prefiere más que al menos la una o una adición de agua y/o vapor de agua adicional tenga lugar durante la etapa de descongelación y/o de sinterización. Más preferiblemente, la adición de agua y/o vapor de agua en una etapa de descongelación y/o una de sinterización tiene lugar en una cubeta o reactor mediante alimentación de vapor de agua.

45 Tras la etapa de descongelación y dado el caso la de sinterización, las partículas de la dispersión polimérica acuosa se encuentran como coagulado.

Etapa de separación sólido-líquido:

50 La etapa de separación sólido-líquido se realiza separando el coagulado descongelado o sinterizado en un porcentaje de sólidos (con humedad residual) y un porcentaje de líquidos (con porcentaje de sólidos) mecánicamente (por ejemplo, mediante centrifugación) y adicionalmente de manera opcional térmicamente (por ejemplo, mediante secado).

55 La separación del porcentaje de sólidos del coagulado puede tener en cualquier aparato técnico, que sea adecuado para ello.

Ejemplos de según la invención aparatos que pueden utilizarse, que pueden obtenerse comercialmente son

60 - centrífugas (por ejemplo, centrífugas de pelado horizontales o verticales, centrífugas de tracción, centrífugas de vaso de precipitados, etc.),

- decantadores,

65 - secadoras centrífugas u otras

- conceptos de secado, en los que tiene lugar una separación líquida mecánica del agua o de la fase acuosa,

- conceptos de intercambiador de calor y

- instalaciones de eliminación a presión.

5 Preferiblemente, en un procedimiento según la invención la etapa de separación sólido-líquido tiene lugar en una centrífuga.

10 Para la caracterización de la operación de separación se introduce el factor de separación P como relación de la cantidad de agua separada mecánicamente o de la cantidad de la fase acuosa separada $m_{H_2O,mec}$ con respecto a la cantidad de agua total (= suma del agua o de la fase acuosa de la dispersión polimérica acuosa utilizada originariamente y el agua y/o vapor de agua añadido) $m_{H_2O,tot}$:

$$p = \frac{m_{H_2O,mec}}{m_{H_2O,tot}} \quad (7)$$

15 El procedimiento según la invención, preferiblemente según al menos una de las formas de realización preferidas anteriores, está caracterizado porque la etapa de separación sólido-líquido está caracterizada por un factor de separación P según la ecuación (7), en la que $m_{H_2O,mec}$ representa la cantidad de agua separada mecánicamente o la cantidad de la fase acuosa separada y $m_{H_2O,tot}$ representa la cantidad de agua total como suma del agua o de la fase acuosa de la dispersión polimérica acuosa utilizada originariamente y del agua y/o vapor de agua añadidos, y

20 siendo $P \geq 0,55$, preferiblemente $\geq 0,8$, preferiblemente $\geq 0,93$, más preferiblemente $\geq 0,95$.

Etapa de compoundización:

25 Tras pasar por la etapa de separación sólido-líquido, el porcentaje de sólidos separado (con humedad residual; = el material de humedad residual M), según una forma de realización preferida, puede procesarse adicionalmente de manera directa con la adición opcional de aditivos adicionales en una etapa de compoundización, por ejemplo, para dar un extruido y/o un granulado.

30 La etapa de compoundización puede tener lugar en cualquier aparato técnico, que sea adecuado para ello.

Ejemplos de aparatos que pueden utilizarse según la invención, que pueden obtenerse comercialmente son

35 - extrusoras (extrusoras de rodillos planetarias, extrusoras de un solo husillo, extrusoras de doble husillo, en el mismo sentido o en sentido contrario),

- mezcladoras estáticas,

40 - amasadoras o

- molinos de rodillos,

opcionalmente con una granulación, corte en caliente o frío posterior.

45 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, tras la etapa de separación sólido-líquido tiene lugar una etapa de compoundización, preferiblemente en una extrusora de 2 husillos, con granulación posterior.

50 En otra forma de realización preferida adicional del procedimiento según la invención, tras la etapa de separación sólido-líquido tiene lugar una etapa de compoundización mediante una etapa de extrusión en forma de la producción de placas o láminas.

55 Los aditivos adicionales, que pueden añadirse, por ejemplo, en una etapa de extrusión y/o una etapa de granulación en un procedimiento según la invención, se seleccionan preferiblemente del grupo compuesto por (co)polímeros a base de (met)acrilato, en particular masas de moldeo de PMMA en forma de granulado; paquetes de estabilizadores de UV; lubricantes; colorantes, preferiblemente colorantes para la tinción transparente; adyuvantes de procesamiento; antioxidantes y estabilizadores.

60 De manera especialmente preferible se añade un paquete de estabilizadores de UV. Preferiblemente, este paquete de estabilizadores se compone de absorbedores de UV y de estabilizadores de UV. A este respecto, en el caso de los estabilizadores de UV se trata por regla general de aminas impedidas estéricamente (*Hindered Amine Light Stabilizer*; compuestos HALS). En el caso de los absorbedores de UV puede tratarse de benzofenonas, ésteres del ácido salicílico, ésteres del ácido cinámico, oxalanilidas, benzoxazinonas, hidroxifenilbenzotriazoles, triazinas,

benzotriazoles o malonatos de bencilideno. Alternativamente también pueden estar polimerizados absorbedores de UV por medio de un grupo activo para la polimerización en el material de matriz.

Etapa de secado y/o etapa de compactación (opcional):

5 En una forma de realización especial del procedimiento según la invención, el porcentaje de sólidos separado (con humedad residual) pasa tras la etapa de separación sólido-líquido alternativamente a la etapa de compoundización directa todavía por una etapa de secado adicional y/o una etapa de compactación adicional.

10 La etapa de secado alternativa puede utilizarse para la reducción adicional de la humedad residual del porcentaje de sólidos separado. La etapa de compactación igualmente alternativa a la etapa de compoundización directa puede disponerse aguas debajo de la etapa de separación sólido-líquido para la conformación adicional. Según la invención se prefiere además en lugar de la compoundización directa la combinación de

15 a) una etapa de secado para la reducción adicional de la humedad residual y

b) una etapa de compactación dispuesta aguas debajo de esta etapa de secado para la conformación adicional.

Las etapas de secado y compactación pueden tener lugar en cualquier aparato, que sea adecuado para ello.

20 Ejemplos de aparatos que pueden utilizarse para el secado, que pueden obtenerse comercialmente son

- secadoras de contacto (de vacío) (de palas, de discos, de espiral, de platos),

25 - secadoras de convección (de lecho fluidizado, de flujo a la deriva) y

- transportadores de fuerza en espiral.

Ejemplos de aparatos que pueden utilizarse para la compactación, que puede obtenerse comercialmente son

30 - máquinas de formación de comprimidos,

- prensas de matriz anular y

35 - compactadores de rodillos.

Dentro de la etapa de compactación entra también en sentido ampliado

40 - una granulación en capa turbulenta y

- una fusión del porcentaje de sólidos separado (con humedad residual) en la extrusora y posterior granulación.

En el marco de la presente invención, hay una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, cuando entre la etapa de separación sólido-líquido y una etapa de compoundización tiene lugar una etapa de secado y/o una etapa de compactación.

45 Una forma de realización muy especialmente preferida del procedimiento según la invención está caracterizada porque el procedimiento comprende las siguientes etapas sucesivas:

50 - una etapa de congelación con una tasa de congelación G, encontrándose G en el intervalo de 1 - 100 cm/h,

- una adición de agua y/o vapor de agua tras la etapa de congelación y antes de la etapa de separación sólido-líquido,

55 - una etapa de descongelación con suministro de calor mediante vapor de agua y opcionalmente una etapa de sinterización con una temperatura de sinterización T para la que es aplicable $T \geq T^G - 50 \text{ K}$,

- una etapa de separación sólido-líquido en una centrífuga, estando caracterizada la etapa de separación sólido-líquido por un factor de separación P según la fórmula

60

$$P = \frac{m_{\text{H}_2\text{O},\text{mec}}}{m_{\text{H}_2\text{O},\text{tot}}}$$

en la que $m_{H_2O,mec}$ representa la cantidad de agua separada mecánicamente, es decir, la cantidad de la fase acuosa separada, y $m_{H_2O,tot}$ representa la cantidad de agua total como suma del agua, es decir, de la fase acuosa de la dispersión polimérica acuosa utilizada originariamente y del agua y/o vapor de agua añadidos, y siendo $P \geq 0,8$

- 5 - opcionalmente una etapa de secado y/o una etapa de compactación,
- una etapa de granulación o de extrusión con la adición de aditivos adicionales, en particular de (co)polímeros a base de (met)acrilato, absorbedores de UV y/o lubricante(s).
- 10 Una forma de realización muy especialmente preferida adicional del procedimiento según la invención está caracterizada porque el procedimiento comprende las siguientes etapas sucesivas:
- una etapa de congelación con una tasa de congelación G, encontrándose G en el intervalo de 9 - 55 cm/h,
- 15 - una adición de agua y/o vapor de agua tras la etapa de congelación y antes de la etapa de separación sólido-líquido,
- una etapa de descongelación con suministro de calor mediante vapor de agua y opcionalmente una etapa de sinterización con una temperatura de sinterización T para la que es aplicable $T^G - 15 K \leq T \leq T^G + 5 K$,
- 20 - una etapa de separación sólido-líquido en una centrífuga, estando caracterizada la etapa de separación sólido-líquido por un factor de separación P según la fórmula

$$P = \frac{m_{H_2O,mec}}{m_{H_2O,tot}}$$

- 25 en la que $m_{H_2O,mec}$ representa la cantidad de agua separada mecánicamente, es decir, la cantidad de la fase acuosa separada, y $m_{H_2O,tot}$ representa la cantidad de agua total como suma del agua, es decir, de la fase acuosa de la dispersión polimérica acuosa utilizada originariamente y del agua y/o vapor de agua añadidos, y siendo $P \geq 0,95$,
- 30 - una etapa de secado y/o una etapa de compactación,
- una etapa de granulación o de extrusión con la adición de aditivos adicionales, en particular de (co)polímeros a base de (met)acrilato, absorbedores de UV y/o lubricante(s), teniendo lugar la etapa de congelación a través de una máquina de hielo de rodillo.
- 35 Como Als producto de procedimiento (= producto) se obtiene el porcentaje de sólidos separado (con humedad residual) dado el caso con un procesamiento adicional mediante una etapa de compoundización y opcionalmente una etapa de secado y/o etapa de compactación adicional.
- 40 Parámetro de producto:
- Un parámetro del producto de procedimiento obtenido (= producto) es la humedad residual w_{H_2O} del producto al final del proceso (es decir tras la etapa de separación sólido-líquido y opcionalmente la etapa de secado adicional y/u opcionalmente la etapa de compactación adicional)

$$w_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{polímero} + m_{H_2O}} \quad (8)$$

en la que m_{H_2O} representa a este respecto la masa del agua contenida en el producto y $m_{polímero}$ representa la masa del polímero contenido.

- 50 Dispersión polimérica acuosa:
- Para el procedimiento según la invención puede utilizarse cualquier dispersión acuosa polimérica arbitraria. En el marco de la presente invención, por una dispersión polimérica acuosa se entiende también una mezcla de dos o más dispersiones poliméricas acuosas.
- 55

- En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, preferiblemente según al menos una de las formas de realización preferidas anteriores, se trata de una dispersión acuosa polimérica a base de (met)acrilato, preferiblemente a base de polimetacrilato, preferiblemente a base de PMMA (poli(metacrilato de metilo)). La expresión (met)acrilato comprende metacrilato y acrilato así como mezclas de los dos.
- 60

En el sentido de la presente invención se utilizan preferiblemente dispersiones poliméricas acuosas que contienen uno, dos o más modificadores de la resiliencia. Los modificadores de la resiliencia son partículas poliméricas que se producen, por ejemplo, mediante polimerización en perlas o mediante polimerización en emulsión y al final de la etapa de síntesis se encuentran en forma de una dispersión polimérica acuosa. Esta dispersión acuosa polimérica
 5 contiene además del porcentaje de polímero también adyuvantes solubles en agua, polares (emulsionantes, iniciadores y otros componentes redox, etc.), que son necesarios para la realización de la etapa de polimerización.

Los modificadores de la resiliencia están compuestos por regla general por al menos el 40, preferiblemente el 50-70% en peso de metacrilato de metilo, del 20 al 45, preferiblemente del 25 al 42% en peso de acrilato de butilo así como del 0,1 al 2, preferiblemente del 0,5 al 1% en peso de un monómero reticulante, por ejemplo, un (met)acrilato polifuncional tal como, por ejemplo, metacrilato de alilo y dado el caso monómeros adicionales tales como, por ejemplo, del 0 al 10, preferiblemente del 0,5 al 5% en peso de metacrilatos de alquilo C1-C4, tal como acrilato de etilo o metacrilato de butilo, preferiblemente acrilato de metilo, u otros monómeros polimerizables de manera vinílica tal como, por ejemplo, estireno.
 10

Agentes modificadores de la resiliencia preferidos son partículas de polimerizado, que presentan una estructura de núcleo-envuelta de dos o una de tres capas y pueden obtenerse mediante polimerización en emulsión (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 y EP-A 0 683 028). Tamaños de partícula típicos de estos polimerizados en emulsión se encuentran en el intervalo de 100 - 500 nm, preferiblemente de 200 - 400 nm.
 15

Modificadores de la resiliencia preferidos adicionalmente son modificadores de la resiliencia bifásicos según el documento EP 0 528 196 A1, que se usan en particular para la producción de láminas, pero no están limitados a la misma. El documento EP 0 528 196 A1 usa un polimerizado de resiliencia modificada bifásico a partir:
 20

a1) del 10% en peso al 95% en peso de una fase dura cohesiva con una temperatura de transición vítrea T_{mg} de más de 70°C, constituida por
 25

a11) del 80% en peso al 100% en peso (con respecto a a1) de metacrilato de metilo y
 30

a12) del 0% en peso al 20% en peso de uno o varios monómeros polimerizables por radicales, etilénicamente insaturados adicionales, y

a2) del 90% en peso al 5% en peso de una fase viscosa distribuida en la fase dura con una temperatura de transición vítrea T_{mg} por debajo de -10°C, constituida por
 35

a21) del 50% en peso al 99,5% en peso de un acrilato de alquilo C₁-C₁₀ (con respecto a a2)

a22) del 0,5% en peso al 5% en peso de un monómero reticulante con dos o más restos polimerizables por radicales, etilénicamente insaturados, y
 40

a23) dado el caso monómeros polimerizables por radicales, etilénicamente insaturados, adicionales,

estando enlazado covalentemente al menos el 15% en peso de la fase dura a1) con la fase viscosa a2).
 45

Este agente de modificación de la resiliencia bifásico puede generarse mediante una polimerización en emulsión de dos etapas en agua tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 38 42 796. En la primera etapa se genera la fase viscosa a2), que están constituida en al menos el 50% en peso, preferiblemente en más del 80% en peso, por acrilatos de alquilo inferiores, de lo que se obtiene una temperatura de transición vítrea T_{mg} de esta fase de menos de -10°C. Como monómeros reticulantes a22) se utilizan ésteres (met)acrílicos de dioles, tal como, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol o dimetacrilato de 1,4-butanodiol, compuestos aromáticos con dos grupos vinilo o alilo, tal como, por ejemplo, divinilbenceno, u otros reticulantes con dos restos polimerizables por radicales, etilénicamente insaturados, tal como, por ejemplo, metacrilato de alilo como reticulante de injerto. Como reticulantes con tres o más grupos polimerizables por radicales, insaturados, tales como grupo alilo o grupos (met)acrilato, se mencionan a modo de ejemplo cianurato de trialilo, propanotriacrilato y trimetacrilato de trimetilol así como tetraacrilato y tetrametacrilato de pentaeritritol. Ejemplos adicionales a estos se indican en el documento US 4.513.118.
 50

Ejemplos de modificadores de la resiliencia preferidos según la invención son igualmente, por ejemplo,
 60

- modificadores de la resiliencia bifásicos a base de acrilato de butilo, tal como se dan a conocer, por ejemplo, en el documento DE 10 2005 062 687 A1 y

- modificadores de la resiliencia trifásicos a base de acrilato de butilo, tal como se dan a conocer, por ejemplo, en el documento EP 1 332 166 B1.
 65

Un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de un producto semielaborado, de una masa de moldeo o de un cuerpo moldeado, caracterizado porque se utiliza un procedimiento según al menos una de las formas de realización descritas anteriormente. Preferiblemente el producto semielaborado, la masa de moldeo o el cuerpo moldeado es transparente. Preferiblemente se trata en el caso de los productos semielaborados de placas o láminas, en particular láminas de protección frente las inclemencias del tiempo.

Por "transparente" se entiende en el marco de la presente invención, que con un grosor de 3 mm hay una transmisión de al menos el 85%. Más preferiblemente, los productos semielaborados transparentes presentan con un grosor de 3 mm un valor Haze según la norma ASTM 1003 (1997) de < 20%, preferiblemente < 15%, tras almacenamiento en agua caliente a 70°C, preferiblemente a 80°C.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de la etapa:

- adición de agua y/o vapor de agua,

en un procedimiento de coagulación por congelación continuo o semicontinuo para una dispersión acuosa polimérica que comprende una etapa de congelación y una etapa de separación sólido-líquido, teniendo lugar la adición de agua y/o vapor de agua entre la etapa de congelación y la etapa de separación sólido-líquido, para mejorar la calidad óptica del producto de procedimiento, en particular para mejorar los valores Haze.

En una forma de realización preferida, el procedimiento según la invención proporciona un producto en forma de polvo.

En una forma de realización preferida adicional, el procedimiento según la invención proporciona un cuerpo moldeado, siendo el cuerpo moldeado preferiblemente transparente. Preferiblemente, el cuerpo moldeado obtenido es un producto semielaborado, preferiblemente un producto semielaborado transparente, producido con producto de procedimiento del procedimiento según la invención, que presenta un valor Haze según la norma ASTM 1003 (1997) de < 20%, preferiblemente < 15%, tras almacenamiento en agua caliente a 70°C, preferiblemente tras almacenamiento en agua caliente a 80°C.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar más detalladamente y entender mejor la presente invención, pero no la limitan ni su alcance de ninguna manera.

Ejemplos:

Para los ejemplos se produjeron las siguientes dispersiones poliméricas acuosas (dispersiones 1-3):

En un recipiente de polimerización con agitador, enfriamiento externo y recipiente de alimentación se colocaron previamente 60 partes en peso de una fase acuosa, que contenía el 1% en peso de laurilsulfato de sodio, el 0,15% en peso de hidrometilsulfonato de sodio, el 0,02% en peso de ácido acético y el 0,008% en peso de sulfato de hierro II. En el plazo de 2 horas se dosificaron con agitación a una temperatura de 55°C 50 partes en peso de una emulsión I. A continuación se dosificaron durante 2 horas más 100 partes en peso de la emulsión II. Tras el final de la alimentación se enfrió la dispersión hasta 20°C y se filtró a través de acero VA con una anchura de malla ~100 µm. Las emulsiones usadas I y II se obtuvieron mediante la emulsión de los porcentajes en peso indicados a continuación de los siguientes componentes como emulsión en cada caso al 60%:

	dispersión 1	dispersión 2	dispersión 3
emulsión al 60% I			
acrilato de butilo	98	98	99
metacrilato de alilo	2,0	2,0	1
hidroperóxido de terc-butilo (disolución alcohólica-acuosa al 70%)	0,1	0,1	0,1
laurilsulfato de sodio (disolución acuosa al 0,15%)	67	67	67
emulsión al 60% II			
metacrilato de metilo	92	88	98,5
acrilato de butilo	8,0	12	--
acrilato de etilo	--	--	1,5
dodecilmercaptano	1,0	1,0	0,5
hidroperóxido de terc-butilo (disolución alcohólica-acuosa al 70%)	0,1	0,1	0,1
laurilsulfato de sodio (disolución acuosa al 0,15%)	100	100	100

Las dispersiones poliméricas acuosas obtenidas se ajustaron a una concentración de polímero $w_{\text{polímero, fuera}}$ del 41% en peso (dispersiones 1 y 2) o del 40% en peso (dispersión 3). En los presentes ejemplos, como parámetros característicos para el procedimiento se determinaron el factor de separación P (ecuación (7)) y la tasa de congelación G^* (ecuación (2)) y para el producto de procedimiento la humedad residual $w_{\text{H}_2\text{O}}$ (ecuación (8)).

Para la determinación de valores Haze en el sentido de la presente invención y en particular en los ejemplos expuestos se compoundizó el respectivo producto de procedimiento tal como sigue: el respectivo producto de procedimiento se vertió a la tolva de una extrusora de un solo husillo Stork con 35 mm de diámetro de husillo. La temperatura de fusión ascendía a 235°C. De la boquilla de extrusión se extrajeron barras, se enfriaron en baño de agua y se granularon para dar granulado de grano uniforme. Tras la compoundización se moldearon por inyección del granulado obtenido en una máquina de moldeo por inyección Battenfeld BA según la norma ISO 294 probetas con las medidas 65 mm x 40 mm x 3 mm a 250°C. Estas probetas se comprobaron según el método de medición ASTM D 1003 (1997) con un medidor de valor Haze BYK Gardner Hazegard-plus a 23°C, tanto en el estado original ("Haze antes") como tras haber tenido lugar el almacenamiento en agua caliente. Para la determinación de los valores Haze tras almacenamiento en agua caliente a 70°C ("Haze 70°C") y 80°C ("Haze 80°C") tuvo lugar durante 24 h un almacenamiento de las probetas en agua destilada templada a 70°C o 80°C, estando la probeta siempre completamente cubierta con agua.

1.1. Ejemplo comparativo 1

La dispersión 1 se procesó con el procedimiento representado en la Figura 3 mediante coagulación por congelación continua con una máquina de hielo de rodillo de la empresa HIGEL, tipo HEC 400 (representada esquemáticamente en la Figura 2) con un radio de rodillo $r_w = 0,09$ m y una anchura de rodillo $b_w = 0,19$ m, inclusive descongelación/sinterización (lote) y centrifugación.

A este respecto, se variaron el número de revoluciones de rodillo n_w , la temperatura de rodillo T_w y la profundidad de penetración $h_{\text{penetración}}$ y se determinó en cada caso la corriente másica de la dispersión congelada \dot{m}_{Disp} . La tasa de congelación G^* se calculó a través de las ecuaciones (2) - (6).

Tras tener lugar la etapa de congelación se descongeló y sinterizó la dispersión a continuación en un recipiente en una estufa de secado con una temperatura promedio de $T_{\text{TS}} = 80^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ y un tiempo de permanencia de $\tau_{\text{TS}} = 24$ h y a continuación se centrifugó.

Como centrífuga se usó una centrifugadora de ropa de la empresa Thomas, 57290 Neunkirchen, tipo 776 SEK 203 con un tambor con un diámetro interno $d_{i,z} = 0,24$ m, altura $h_z = 0,32$ m, tela de filtro de polipropileno con una anchura de malla = 90 μm , cantidad de llenado máx. = 4,5 kg y un número de revoluciones (máx.) $n_z = 2800/\text{min}$ (indicaciones del fabricante). La dispersión se centrifugó con un tiempo de centrifugación de $\tau_z = 5$ min. La cantidad usada a este respecto se encontraba a $m_z = 3$ kg (máx.).

Tras la centrifugación se determinó la humedad residual $w_{\text{H}_2\text{O}}$ del porcentaje de sólidos separado (=material con humedad residual M).

Los parámetros de funcionamiento y resultados se agrupan en la tabla 1.

Tabla 1: Parámetros de funcionamiento y resultados de ensayo con respecto al ejemplo comparativo 1

N.º	n_w 1/min	$h_{\text{penetración}}$ mm	T_w °C	\dot{m}_{Disp} kg/h	$w_{\text{H}_2\text{O}}$ (de M) kg/kg	G^* cm/h
1.1	4	60	-23	20,0	20,0%	54
1.2	4	110	-23	25,4	16,9%	45
1.3	1,8	60	-28	14,9	18,7%	40
1.4	4	130	-24	25,1	17,8%	39
1.5	1,8	110	-26	17,6	17,1%	31
1.6	1,8	110	-29	17,4	16,4%	30
1.7	1,8	110	-24	17,4	16,0%	30
1.8	1,8	110	-29	17,4	15,2%	30
1.9	1,8	130	-28	18,9	14,9%	29
1.10	1,25	110	-24	15,1	14,9%	26
1.11	1,25	110	-22	15,1	12,9%	26
1.12	1	130	-21	17,1	11,8%	26

N.º	n _w 1/min	h _{penetración} mm	T _w °C	ṁ _{Disp} kg/h	w _{H2O} (de M) kg/kg	G* cm/h
1.13	1	130	-30	15,2	11,5%	23
1.14	0,65	130	-29	14,3	9,7%	22
1.15	0,65	130	-27	13,6	11,6%	21
1.16	0,65	130	-28	13,8	10,9%	21
1.17	0,65	130	-28	13,8	10,7%	21
1.18	0,65	130	-32	13,9	10,4%	21
1.19	0,65	130	-29	13,8	9,2%	21
1.20	0,65	130	-21	12,4	11,7%	19
1.21	0,65	130	-28	12,5	10,0%	19
1.22	0,71	135	-18	9,9	10,5%	15
1.23	0,71	135	-8	6,0	6,3%	9
1.24	0,55	135	-8	5,3	5,4%	8
1.25	0,55	120	-7	4,1	5,3%	7

Ejemplo comparativo 2

5 Se procesó la dispersión 2 con el procedimiento descrito en el ejemplo comparativo 1. A este respecto, se variaron el número de revoluciones de rodillo n_w, la temperatura de rodillo T_w y la profundidad de penetración h_{penetración} y se determinó en cada caso la corriente másica de la dispersión congelada ṁ_{Disp}. La tasa de congelación G* se calculó a través de las ecuaciones (2) - (6).

10 Adicionalmente se produjo para una comparación adicional una muestra con una tasa de congelación muy baja mediante congelación a lo largo de 48 h en un recipiente de boca ancha de PE de 10 l con un diámetro interno de 22 cm a -20°C (procedimiento discontinuo) (congelación de recipiente ensayo 2.1).

15 Para los ensayos 2.2 – 2.6, la descongelación y sinterización tuvo lugar tal como se describe en el ejemplo comparativo 1. La centrifugación tuvo lugar hasta que ya no se observó ninguna corriente de filtrado (máx. 10 min.). El porcentaje de sólidos separado (=material con humedad residual M) se secó en la estufa de secado a 50°C hasta que se alcanzó una humedad residual de w_{H2O} = máx. aproximadamente 1% en peso.

20 Para los ensayos 2.2 – 2.5 se produjo a partir de material secado (con una humedad residual de w_{H2O} = máx. aproximadamente el 1% en peso = M_{seco}) mediante la compoundización descrita anteriormente y el posterior moldeo por inyección de probetas con un grosor de 3 mm. En estas probetas se determinaron los valores Haze.

En un caso (ensayo 2.6) se lavó el material secado M_{seco} con agua y se determinó el valor Haze tras una nueva centrifugación y secado análogos en probetas producidas a partir de este material.

25 Los parámetros de procedimiento y resultados de los ejemplos comparativos 2 se agrupan en la tabla 2.

30 A partir de los resultados de los ensayos puede reconocerse que con una tasa de congelación creciente aumentan los valores Haze tras almacenamiento en agua caliente a 70 y 80°C en el material secado M_{seco}. Mediante un lavado tras la primera centrifugación y secado hasta una humedad residual de w_{H2O} = máx. aproximadamente el 1% en peso con segunda centrifugación y secado conectadas aguas abajo hasta una humedad residual de w_{H2O} = máx. aproximadamente el 1% en peso no se alcanzó ninguna mejora adicional de los valores Haze (véase la muestra 2.5 y muestra 2.6 (= muestra como la muestra 2.5 pero tras una etapa de lavado adicional tal como se describió anteriormente) en la tabla 2).

35 Tabla 2 Parámetros de funcionamiento y resultados de ensayo con respecto al ejemplo comparativo 2

N.º					HAZE antes	HAZE 70°C	HAZE 80°C	
2.1	Congelación de recipiente				3%	24%	44%	
N.º	n _w 1/min	h _{penetración} mm	T _w °C	ṁ _{Disp} kg/h	HAZE antes	HAZE 70°C	HAZE 80°C	G* cm/h
2.2	0,55	135	-9	7	2%	59%	75%	11
2.3	0,55	135	-20	11	2%	52%	66%	16
2.4	2,5	135	-19	21	2%	70%	82%	31
2.5	2,5	60	-19	17	2%	74%	91%	45

N.º				HAZE antes	HAZE 70°C	HAZE 80°C		
2.6	2,5	60	-19	17	2%	78%	90%	45

Ejemplo comparativo 3

5 Se procesó la dispersión 2 con el procedimiento descrito en el ejemplo comparativo 1 con un número de revoluciones de rodillo n_w constante, temperatura de rodillo T_w constante, profundidad de penetración $h_{penetración}$ constante y con ello tasa de congelación G^* constante. Se determinó el flujo másico de la dispersión congelada \dot{m}_{Disp} y se calculó la tasa de congelación G^* a través de las ecuaciones (2) - (6).

10 La dispersión procesada se descongeló y se sinterizó tal como se describen en el ejemplo comparativo 1.

A diferencia de las series de ensayos anteriores (ejemplos comparativos 1 y 2), durante la centrifugación (centrífuga según los ejemplos comparativos 1 y 2) se separaron diferentes porcentajes P de la disolución acuosa. Esto tuvo lugar mediante la variación del tiempo de centrifugación τ_{WS} . A continuación se determinó el respectivo valor para la humedad residual w_{H_2O} del porcentaje de sólidos separado en cada caso (=material con humedad residual M).

15 El material con humedad residual M se secó después en estufa de secado a 50°C hasta una humedad residual de w_{H_2O} = aproximadamente el 1% en peso. Para los ensayos 3.1 – 3.3 se produjeron a partir de material secado (con una humedad residual de w_{H_2O} = máx. aproximadamente el 1% en peso = M_{seco}) mediante la compoundización descrita anteriormente y el posterior moldeo por inyección de probetas con un grosor de 3 mm. En estas probetas se determinaron los valores Haze.

25 En la tabla 3 están los resultados del ensayo 2.2 del ejemplo comparativo 2, en el que en el caso de un tiempo de centrifugación de $\tau_{WS} = 5$ min se alcanzó el ajuste de equilibrio (estimación w_{H_2O} = aproximadamente el 10% en peso), opuesto a los resultados de los ensayos 3.1 – 3.3, en los que mediante tiempos de centrifugación variables y en parte la realimentación de algo de filtrado se ajustaron humedades residuales definidas mayores – antes del secado hasta una humedad residual de w_{H_2O} = aproximadamente el 1% en peso en estufa de secado. En el ensayo 3.3 no tuvo lugar ninguna separación sólido-líquido mecánica (es decir no tuvo lugar una centrifugación), sino que la humedad residual de w_{H_2O} = aproximadamente el 1% en peso se alcanzó exclusivamente a través de secado.

30 Los resultados muestran que a una tasa de congelación constante con un porcentaje decreciente de agua o fase acuosa separada mecánicamente va asociado un aumento de los valores Haze tras almacenamiento en agua caliente a 70 y 80°C.

35 Tabla 3 Parámetros de funcionamiento y resultados de ensayo con respecto al ejemplo comparativo 3 (opuestos a los resultados del ensayo 2.2)

N.º	n_w 1/min	$h_{penetración}$ mm	T_w °C	\dot{m}_{Disp} kg/h	w_{H_2O} (de M) kg/kg	P kg/kg	HAZE antes	HAZE 70°C	HAZE 80°C	G^* cm/h
2.2	0,55	135	-9	7	10%	92%	2%	59%	75%	11
3.1	0,55	135	-9	7	30%	70%	2%	69%	86%	11
3.2	0,55	135	-9	7	40%	54%	2%	93%	98%	11
3.3	0,55	135	-9	7	59%	0%	2%	100%	100%	11

Ejemplo según la invención 4

40 Se procesó la dispersión 2 con el procedimiento representado en la Figura 4 mediante coagulación por congelación continua con una máquina de hielo de rodillo continua de la empresa HIGEL, tipo HEC 400 (representada esquemáticamente en la Figura 2) con un radio de rodillo $r_w = 0,09$ m y una anchura de rodillo $b_w = 0,19$ m, descongelación/sinterización posterior en una cubeta de agitación que puede hacerse funcionar opcionalmente por lotes o de manera continua (CSTR/STR) a la temperatura T (véase la tabla 4) y posterior centrifugación (centrífuga según los ejemplos comparativos 1 - 3).

50 Se usó una cubeta de agitación con un volumen de llenado de $V =$ de 4 l a 16 l, equipada con una dosificación de vapor. Como elemento de agitación se utilizó un Inter-MIG de la empresa EKATO con un diámetro $d_R = 0,9 d_i$, d_i representa a este respecto el diámetro interno de la cubeta de agitación. La cubeta de agitación se hizo funcionar por lotes y en cada caso se añadió una cantidad correspondiente de agua líquida, de modo que se obtuvo una dispersión con una concentración de polímero $w_{polímero}$, fuera según la tabla 4 (la concentración de polímero original ascendía al 41% en peso). Se determinó el flujo másico de la dispersión congelada \dot{m}_{Disp} y se calculó la tasa de congelación G^* a través de las ecuaciones (2) - (6).

La centrifugación tuvo lugar hasta que ya no se observó ninguna corriente de filtrado (máx. 10 min.). Los valores de P obtenidos (como dato en %) se indican en la tabla 4.

5 El material con humedad residual M se secó tras la centrifugación en estufa de secado a 50°C hasta una humedad residual de w_{H_2O} = aproximadamente el 1% en peso. Para los ensayos 4.1 y 4.2 se produjo a partir de material secado (con una humedad residual de w_{H_2O} = máx. aproximadamente el 1% en peso = M_{seco}) mediante la compoundización descrita anteriormente y el posterior moldeo por inyección de probetas con un grosor de 3 mm. En estas probetas se determinaron los valores Haze.

10 Parámetros de funcionamiento y resultados adicionales se agrupan en la tabla 4.

15 En la tabla 4 se oponen adicionalmente los resultados de los ensayos, en los que tuvo lugar una adición de agua en la cubeta de agitación (entre la etapa de congelación y la etapa de separación sólido-líquido) (tabla 4, ensayos 4.1 y 4.2) y el resultado del ensayo 2.2 (del ejemplo comparativo 2), en el que no tuvo lugar ninguna adición de agua entre la etapa de congelación y la etapa de separación sólido-líquido. Mediante la adición de agua antes de la separación sólido-líquido (centrifugación) se consigue una mejora de los valores Haze tras almacenamiento en agua caliente. Tampoco pueden conseguirse ya valores Haze comparables mediante una etapa de lado conectada aguas abajo (véase la tabla 2, ensayos 2.5 y 2.6).

20 Tabla 4 Parámetros de funcionamiento y resultados de ensayo para el ejemplo según la invención 4 (con el ejemplo comparativo 2.2)

N.º	n_w 1/min	$h_{penetración}$ mm	T_w °C	T °C	\dot{m}_{Disp} kg/h	$W_{polímero, fuera}$ kg/kg	w_{H_2O} (de M) kg/kg	P kg/kg	HAZE antes	HAZE 70°C	HAZE 80°C	G* cm/h
4.1	0,55	135	-9	78	7	25%	11%	96%	2%	7%	9%	11
4.2	0,55	135	-9	76	7	20%	18%	94%	2%	12%	15%	11
2.2	0,55	135	-9	-	7	41%	10%	92%	2%	59%	75%	11

Ejemplo según la invención 5

25 Se procesó la dispersión 3 con el procedimiento representado en la Figura 5 mediante coagulación por congelación continua con una máquina de hielo de rodillo continua de la empresa HIGEL, tipo HEC 400 (representada esquemáticamente en la Figura 2) con un radio de rodillo $r_w = 0,09$ m y una anchura de rodillo $b_w = 0,19$ m, descongela/ción/sinterización posterior en una cubeta de agitación que puede hacerse funcionar opcionalmente por lotes o de manera continua (CSTR/STR) a la temperatura T (véase la tabla 5) y centrifugación posterior (centrífuga según los ejemplos comparativos 1 - 3).

35 Se usó una cubeta de agitación con un volumen de llenado de V = de 4 l a 16 l, equipada con una dosificación de vapor. Como elemento de agitación se utilizó un Inter-MIG de la empresa EKATO con un diámetro $d_R = 0,9$ d_i , d_i representa a este respecto el diámetro interno de la cubeta de agitación. La cubeta de agitación se hizo funcionar de manera continua. Se varió la cantidad de la cantidad de vapor alimentada a la cubeta de agitación \dot{m}_D (con temperatura T_D y presión p_D) y con ello la temperatura de sinterización media T que se ajusta en la cubeta de agitación; la corriente másica del agua alimentada \dot{m}_{H_2O} para el paso del material de congelación a la cubeta de agitación se mantuvo constante. Los demás parámetros de funcionamiento número de revoluciones n_w , temperatura de rodillo T_w , profundidad de penetración $h_{penetración}$, número de revoluciones de agitador n_R y tiempo de permanencia en la cubeta de agitación τ igualmente se mantuvieron aproximadamente constantes. Se determinó el flujo másico de la dispersión congelada \dot{m}_{Disp} y se calculó la tasa de congelación G* a través de las ecuaciones (2) - (6).

45 La centrifugación tuvo lugar tal como se describe en el ejemplo comparativo 1. Tuvo lugar hasta que ya no se observó ninguna corriente de filtrado (máx. 10 min.). Los valores de P obtenidos (como dato en %) se indican en la tabla 5.

50 Los parámetros de funcionamiento y resultados adicionales se agrupan en la tabla 5. ΔT representa la diferencia entre la temperatura de sinterización T y la temperatura de transición vítrea de la cáscara o capa externa del material polimérico dispersado T^G (en este caso: 110°C).

Los resultados muestran que la humedad residual w_{H_2O} que puede conseguirse tras la centrifugación del material con humedad residual M disminuye con una temperatura de sinterización creciente.

55

ES 2 722 405 T3

Tabla 5 Parámetros de funcionamiento y resultados de ensayo para el ejemplo según la invención 5

N.º	n _w 1/min	h _{penetración} mm	T _w °C	n _R 1/min	T _D °C	p _D bar	ṁ _D kg/h	ṁ _{H2O} kg/h	ṁ _{Disp} kg/h	T °C	w _{H2O} (de M) kg/kg	P kg/kg	ΔT °C	τ min.	G* cm/h
5.1	0,55	135	-9	89	158	5	2,0	3,4	7,0	83	27%	89%	-27	20	10
5.2	0,55	135	-9	89	159	5	1,9	3,4	6,9	85	25%	90%	-25	19	10
5.3	0,55	135	-9	90	158	5	1,9	3,4	6,9	87	18%	93%	-23	20	10
5.4	0,55	135	-9	90	158	5	2,6	3,4	6,4	91	13%	96%	-19	20	9
5.5	0,55	135	-9	90	158	5	3,3	3,4	6,5	96	9%	97%	-14	19	10

Signo abreviado	Unidad	Significado
b _w	m	anchura del rodillo
d _i	m	diámetro interno de la cubeta de agitación
d _{i,z}	m	diámetro interno de la centrífuga
d _R	m	diámetro del agitador
G	cm/h	tasa de congelación según la ecuación (1)
G*	cm/h	tasa de congelación según la ecuación (2)
h _{penetración}	mm	profundidad de penetración rodillo
H _{hielo}	cm	grosor de la capa de hielo
h _z	m	altura de la centrífuga
m _{H2O}	kg	masa del agua
m _{H2O,mec}	kg	cantidad de agua o fase acuosa separada mecánicamente
m _{H2O,tot}	kg	toda la cantidad de agua (suma del agua o de la fase acuosa de la dispersión polimérica acuosa utilizada originariamente y el agua y/o vapor de agua añadido)
M _{polímero}	kg	masa del polímero
m _z	kg	cantidad de llenado de la centrífuga
ṁ _{Disp}	kg/h	corriente másica de la dispersión
ṁ _{hielo}	kg/h	corriente másica del hielo de dispersión
ṁ _{H2O}	kg/h	corriente másica del agua
M		material con humedad residual
M _{seco}		material seco
n _R	1/min	número de revoluciones del agitador
n _w	1/min	número de revoluciones del rodillo
n _z	1/min	número de revoluciones de la centrífuga
P	kg/kg	factor de separación
p _D	bar	presión del vapor
r _w	m	radio del rodillo
t _{congelación}	h	duración de la congelación
t _{penetración}	h	duración de la penetración
T	°C	temperatura de sinterización
T _D	°C	temperatura del vapor
T ^G	°C	temperatura de transición vítrea de la cáscara/capa externa del material polimérico dispersado
T _{TS}	°C	temperatura de la estufa de secado
T _w	°C	temperatura del rodillo o evaporador
U _{penetración}	m	perímetro de rodillo sumergido
U _w	m	perímetro del rodillo

ES 2 722 405 T3

Signo abreviado	Unidad	Significado
V	L	volumen de llenado de la cubeta de agitación
W_{H_2O}	kg/kg	humedad residual
$W_{polimero}$	kg/kg	porcentaje de sólidos (=polímero) de la dispersión
$W_{polimero, fuera}$	kg/kg	porcentaje de sólidos (=polímero) de la dispersión tras la adición de agua y/o vapor de agua
ρ_{hielo}	kg/m ³	densidad del hielo de dispersión
T	min	tiempo de permanencia en la cubeta de agitación
T_z	min	tiempo de centrifugación
T_{Ts}	min	tiempo de residencia en la estufa de secado
T_{ws}	min	tiempo de centrifugación de la centrífuga

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de coagulación por congelación continuo o semicontinuo para una dispersión acuosa polimérica que comprende una etapa de congelación y una etapa de separación sólido-líquido, caracterizado porque el procedimiento la etapa adicional comprende:

- adición de agua y/o vapor de agua entre la etapa de congelación y la etapa de separación sólido-líquido, estando caracterizada la etapa de separación sólido-líquido por un factor de separación P según la fórmula

$$P = \frac{m_{H_2O,mec}}{m_{H_2O,tot}}$$

en la que $m_{H_2O,mec}$ representa la cantidad de agua separada mecánicamente, es decir, la cantidad de la fase acuosa separada, y $m_{H_2O,tot}$ representa la cantidad de agua total como suma del agua, es decir, de la fase acuosa de la dispersión polimérica acuosa utilizada originariamente y del agua y/o vapor de agua añadidos, y siendo $P \geq 0,55$, preferiblemente $\geq 0,8$, preferiblemente $\geq 0,93$, más preferiblemente $\geq 0,95$.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de congelación tiene lugar con una tasa de congelación G

$$G = \frac{h_{hielo}}{t_{congelación}}$$

en la que h_{hielo} representa el grosor de la capa de hielo formado dentro del tiempo $t_{congelación}$,

y en la que G se encuentra en el intervalo de 1 - 100 cm/h, preferiblemente en el intervalo de 2-70 cm/h, preferiblemente en el intervalo de 4 - 65 cm/h, de manera especialmente preferible en el intervalo de 5-60 cm/h, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 6-55 cm/h, en particular preferiblemente en el intervalo de 7-35 cm/h, más en particular preferiblemente en el intervalo de 8-25 cm/h, sobre todo preferiblemente en el intervalo de 9 - 15 cm/h.

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la etapa de congelación tiene lugar en un rodillo giratorio, enfriado, preferiblemente en una máquina de hielo de rodillo, penetrando el rodillo preferiblemente en la dispersión polimérica acuosa que debe congelarse.

4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la dispersión acuosa polimérica está congelada tras la etapa de congelación en un 90% en peso, preferiblemente en un 95% en peso y de manera especialmente preferible en un 100% en peso, en cada caso con respecto al peso total de la dispersión polimérica acuosa.

5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la dispersión acuosa polimérica es una dispersión acuosa polimérica a base de (met)acrilato, preferiblemente a base de PMMA, conteniendo la dispersión acuosa polimérica preferiblemente uno o varios modificadores de la resiliencia, preferiblemente modificadores de la resiliencia bi- o trifásicos.

6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la dispersión acuosa polimérica tras la adición de agua y/o vapor de agua tiene una porcentaje de sólidos con respecto al peso, que se encuentra en el intervalo del 99,5% - 10%, preferiblemente en el intervalo del 75% - 25%, preferiblemente en el intervalo del 70% - 30%, muy preferiblemente en el intervalo del 65% - 35%, del porcentaje de sólidos con respecto al peso de la dispersión polimérica acuosa antes de la adición de agua y/o vapor de agua.

7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el procedimiento comprende una etapa de descongelación y opcionalmente una etapa de sinterización.

8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el procedimiento comprende una etapa de sinterización, teniendo lugar la etapa de sinterización a una temperatura de sinterización T, que se encuentra en el intervalo de $T \geq T^G - 50$ K, preferiblemente en el intervalo de $T \geq T^G - 30$ K, preferiblemente en el intervalo de $T^G - 15$ K $\leq T \leq T^G + 5$ K.

9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque tras la etapa de separación sólido-líquido tiene lugar una etapa de compoundización, preferiblemente en una compoundizadora de 2 husillos, con la adición opcional de aditivos adicionales, seleccionándose los aditivos adicionales preferiblemente del

grupo compuesto por (co)polímeros a base de (met)acrilato, en particular masas de moldeo PMMA en forma de granulado; paquetes de estabilizadores de UV; lubricantes; colorantes, preferiblemente colorantes para la tinción transparente; adyuvantes de procesamiento; antioxidantes y estabilizadores.

5 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque entre la etapa de separación sólido-líquido y la etapa de compoundización tiene lugar una etapa de secado y/o una etapa de compactación.

11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el procedimiento proporciona un producto, que se obtiene en forma de polvo.

10 12.- Procedimiento para la producción de un producto semielaborado, de una masa de moldeo o de un cuerpo moldeado, caracterizado porque se utiliza un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores.

15 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el producto semielaborado, la masa de moldeo o el cuerpo moldeado son transparentes.

14.- Uso de una etapa de:

- adición de agua y/o vapor de agua,

20 en un procedimiento de coagulación por congelación continuo o semicontinuo para una dispersión acuosa polimérica que comprende una etapa de congelación y una etapa de separación sólido-líquido, teniendo lugar la adición de agua y/o vapor de agua entre la etapa de congelación y la etapa de separación sólido-líquido, en un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, para mejorar la calidad óptica del producto de procedimiento, en particular para mejorar los valores Haze.

25

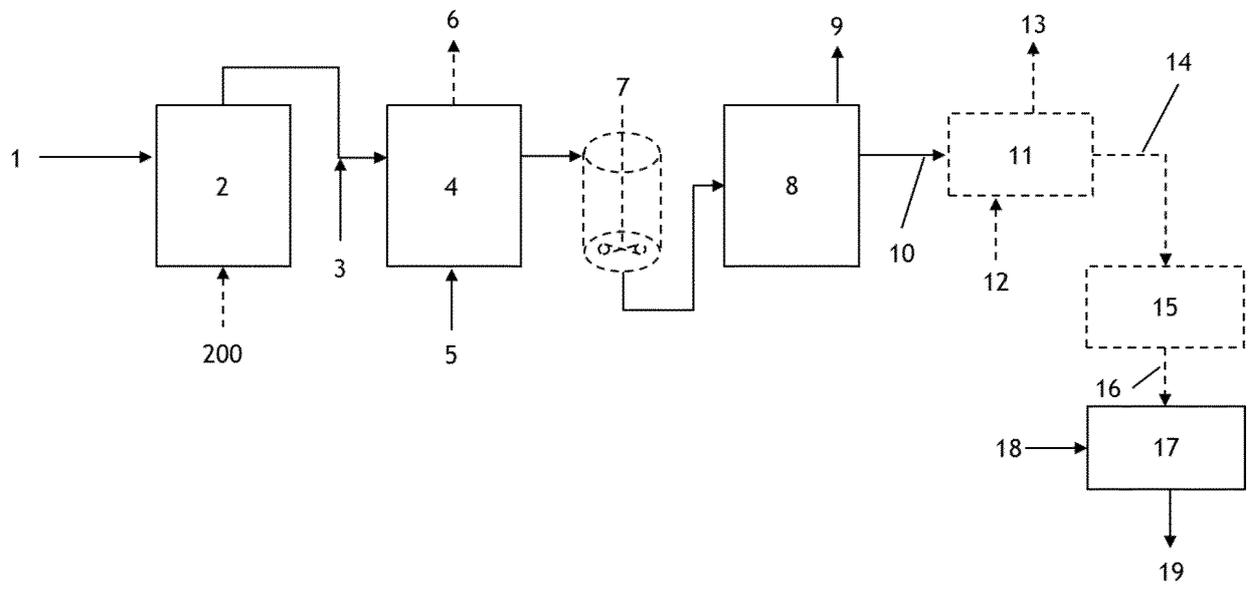


Figura 1

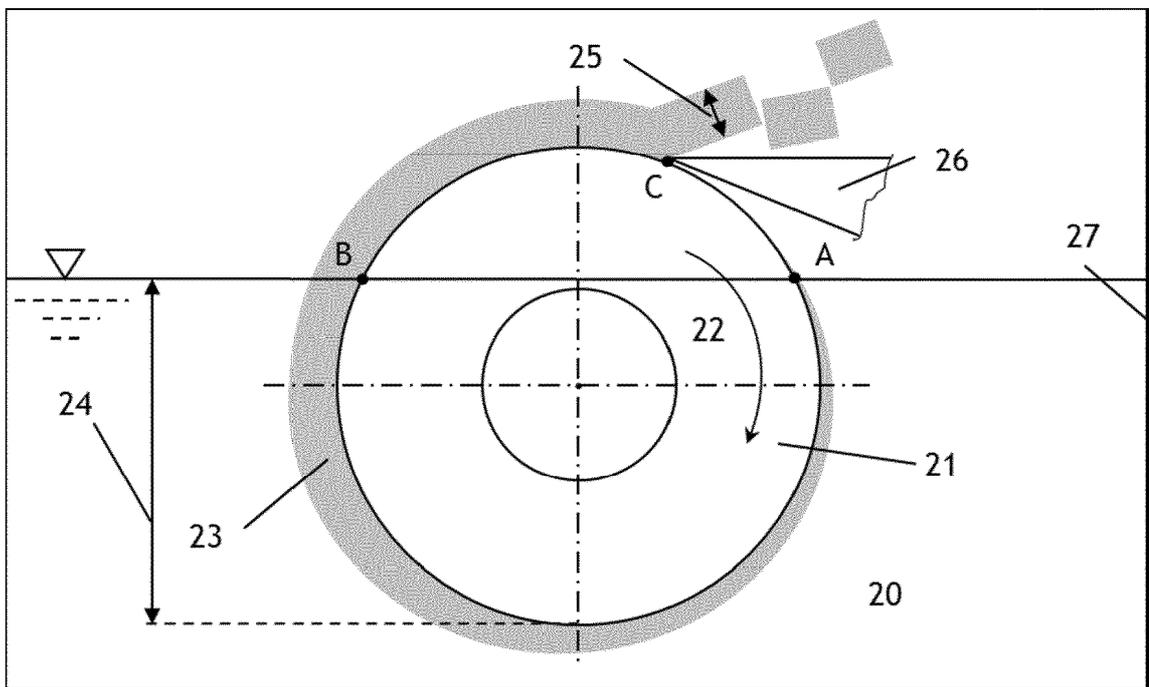


Figura 2

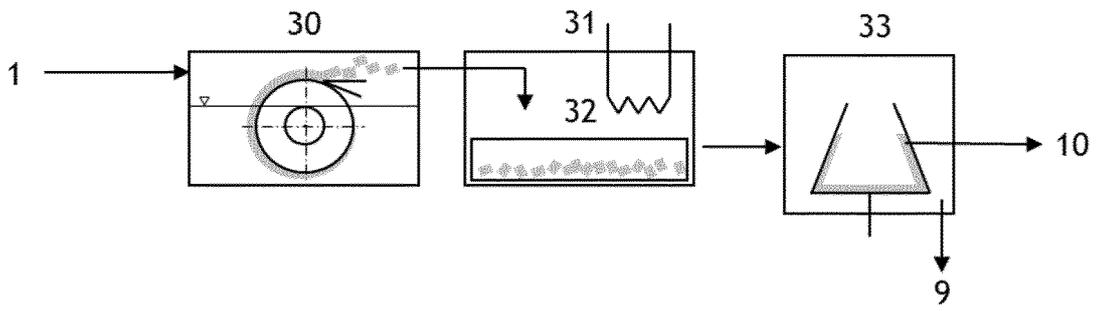


Figura 3

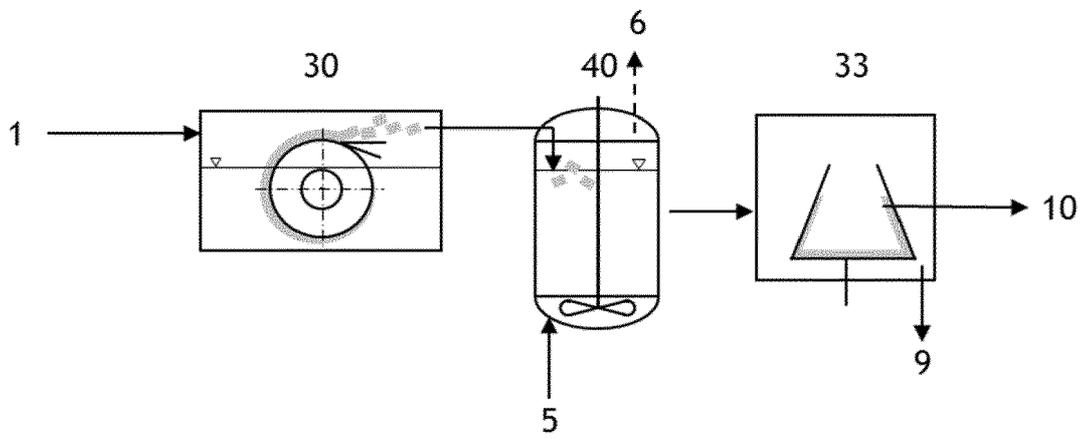


Figura 4

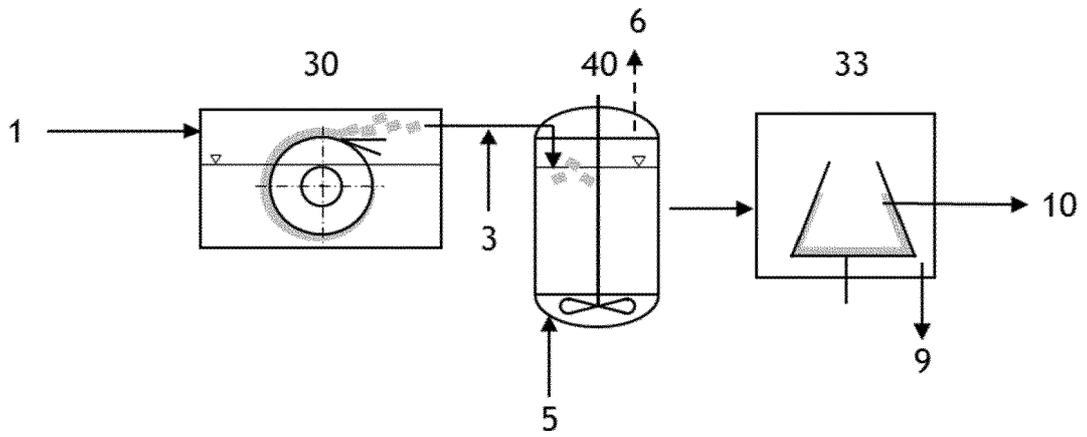


Figura 5