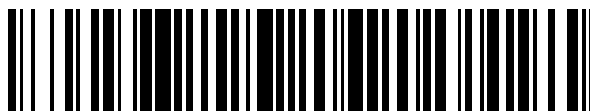


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 182**

51 Int. Cl.:

C08F 8/50	(2006.01)	B29C 48/76	(2009.01)
C08F 8/06	(2006.01)		
C08F 10/00	(2006.01)		
C08K 5/14	(2006.01)		
C08L 23/26	(2006.01)		
B29C 48/285	(2009.01)		
B29C 48/25	(2009.01)		
B29C 48/295	(2009.01)		
B29C 48/53	(2009.01)		
B29C 48/535	(2009.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2013 PCT/EP2013/075303**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14090628**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2013 E 13798681 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020 EP 2931761**

54 Título: **Procedimiento para la degradación de (co)polímeros en una extrusora así como extrusora para llevar a cabo el procedimiento**

30 Prioridad:

12.12.2012 DE 102012222991

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.11.2020

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**KASPER, DIRK;
BRENGER, ANDREAS y
THIERBACH, ILJA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 791 182 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 para la degradación de (co)polímeros en una extrusora así como extrusora para llevar a cabo el procedimiento

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la degradación de (co)polímeros en una extrusora, así como a una extrusora adecuada para llevar a cabo el procedimiento.

10 La degradación de (co)polímeros con ayuda de extrusoras es suficientemente conocida. Mediante la acción de fuerzas de cizallamiento a altas temperaturas, puede reducirse o degradarse de manera dirigida el peso molecular de los (co)polímeros debido a la sollicitación termomecánica generada. Es posible un aumento de eficiencia adicional del proceso de degradación cuando el proceso mencionado se lleva a cabo en presencia de formadores de radicales, tales como, por ejemplo, peróxidos.

15 En este contexto, el documento DE 4000695 C2 describe, por ejemplo, un procedimiento para la producción de poli-alfa-olefinas en gran medida amorfas, que se producen a partir de poli-alfa-olefinas amorfas de alto peso molecular por esfuerzo de cizallamiento por encima del punto de reblandecimiento en presencia de un formador de radicales, en donde la viscosidad en estado fundido de las poli-alfa-olefinas amorfas de alto peso molecular se reduce al menos a la mitad. Las poli-alfa-olefinas amorfas producidas de este modo pueden usarse en masas de recubrimiento pesadas para alfombras o adhesivos termofusibles. Como formadores de radicales adecuados se divulgan, por ejemplo, peróxidos.

25 Se ha demostrado que es desventajoso en el procedimiento mencionado anteriormente que se deben cumplir altos requisitos de seguridad, dado que distintos formadores radicales, tales como, por ejemplo, peróxidos, presentan un alto potencial de riesgo. Además, durante la descomposición de peróxidos se liberan componentes volátiles que puede llevar a la espumación no deseada del polímero degradado en la extrusora. Además, el uso de mayores cantidades de peróxido a menudo conduce a una ineficiencia del procedimiento, dado que estas sustancias representan un alto porcentaje de coste en los costes totales del procedimiento.

30 Además de los peróxidos, pueden usarse también oxígeno o gases que contienen oxígeno para la degradación de polímeros en una extrusora. El documento DE 4413093 A1 divulga, por ejemplo, un procedimiento para la producción de polímeros funcionalizados, de bajo peso molecular de residuos plásticos, en el que los plásticos de alto peso molecular se degradan a temperaturas de 300 °C a 410 °C en presencia de oxígeno o gases que contienen oxígeno con una reducción del peso molecular.

35 Debido a la entrada de oxígeno efectiva difícil de controlar en la masa fundida de polímero, es problemática la reproducibilidad del procedimiento mencionado anteriormente. Además, en el caso del uso único de oxígeno o de un gas que contiene oxígeno en sí a temperaturas muy altas no es posible en todos los casos diseñar el proceso de degradación de manera tan efectiva que se obtengan polímeros con bajas viscosidades.

40 El fin de la presente invención era por lo tanto proporcionar un procedimiento que posibilite superar al menos algunas de las desventajas descritas del estado de la técnica. En particular, el procedimiento permitirá en un proceso económico, energéticamente eficiente y tan seguro como sea posible, producir (co)polímeros degradados con bajas viscosidades, evitándose preferentemente en gran medida una espumación indeseada o descontrolada de los (co)polímeros obtenidos.

45 El presente objetivo se consigue mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, así como mediante las extrusoras adecuadas para llevar a cabo los procedimientos mencionados.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención se basa en la degradación secuencial de (co)polímeros en una extrusora, teniendo lugar en una primera sección de extrusión una degradación del (co)polímero empleado por la acción de al menos un formador de radicales, mientras que en una segunda sección de extrusora se consigue una degradación adicional del copolímero por medio de un gas oxígeno.

55 El procedimiento de acuerdo con la invención para la degradación de (co)polímeros en una extrusora comprende las siguientes etapas:

60 a) alimentar un (co)polímero por medio de una abertura de carga en una primera sección de extrusión de la extrusora;

b) degradar el (co)polímero bajo esfuerzo de cizallamiento en la primera sección de extrusión en presencia de al menos un formador de radicales para la producción de un primer (co)polímero degradado;

65 c) transferir el primer (co)polímero degradado desde la primera sección de extrusión a una segunda sección de extrusión de la extrusora, en el que la primera sección de extrusión está separada de la segunda sección de extrusión por un sellante;

d) alimentar gas oxígeno por medio de una abertura de alimentación a la segunda sección de extrusión, estando dispuesta la abertura de alimentación en la dirección de extrusión detrás del sellante; y

5 e) degradar adicionalmente el primer copolímero degradado con esfuerzo de cizallamiento en la segunda sección de extrusión en presencia de un gas oxígeno para la producción de un segundo (co)polímero degradado;

con la condición de que el sellante sea adecuado para evitar el escape del gas oxígeno desde la abertura de carga.

10 Este procedimiento de acuerdo con la invención se denomina en adelante también primer procedimiento de acuerdo con la invención.

Una extrusora adecuada para llevar a cabo el procedimiento descrito es un objeto adicional de la presente invención. La extrusora de acuerdo con la invención para la degradación de (co)polímeros comprende:

- 15
- un espacio de extrusión que contiene al menos dos secciones de extrusión;
 - una abertura de carga para cargar la primera sección de extrusión con al menos un (co)polímero;
 - dado el caso un medio de adición de formador de radicales para la adición de un formador de radicales a la primera sección de extrusión;

20

 - una abertura de alimentación para la alimentación de un gas oxígeno en la segunda sección de extrusión;
 - un sellante que separa la primera sección de extrusión de la segunda sección de extrusión, que está prevista entre la abertura de carga y la abertura de alimentación, siendo el sellante adecuado para evitar el escape del gas oxígeno alimentado desde la abertura de carga; y
 - dado el caso un medio de degradación, visto en la dirección de extrusión, dispuesto detrás de la abertura de

25

 - alimentación, para degradar el gas oxígeno.

Por un "(co)polímero" se entiende en el sentido de la presente invención, tanto un homopolímero como un copolímero, incluyendo el término también mezclas de distintos homopolímeros y copolímeros, así como mezclas de homopolímeros y copolímeros. (Co)polímeros adecuados son, por ejemplo, homopolímeros de polipropileno o copolímeros de propileno con otros comonomeros, tales como, por ejemplo, etileno y/o alfa-olefinas C₄ a C₂₀.

Por la expresión "extrusora" pueden entenderse en el sentido de la presente invención, preferentemente tanto extrusora de un solo tornillo sin fin como de doble tornillo sin fin. Estos últimos son técnicamente más complejos y se ofrecen en diferentes formas constructivas. A este respecto se diferencia en particular entre tipos constructivos corrotativos o contrarrotativos, estrechamente engranados o tangentes, abiertos o cerrados longitudinal o transversalmente y cilíndricos o cónicos. También pueden emplearse combinadoras, extrusoras de expansión, o extrusoras planetarias. Al menos una extrusora de doble husillo se emplea preferentemente para el procedimiento de acuerdo con la invención.

40 Una extrusora que se emplea puede comprender además una carcasa con un lado de alimentación y un lado de descarga, en el que al menos un tornillo sin fin puede estar montado de manera giratoria, de cuyo núcleo de tornillo sin fin sobresale un nervio que discurre, por ejemplo, helicoidalmente. La carcasa puede presentar en el lado de alimentación al menos una abertura de alimentación para los (co)polímeros que van a procesarse en la extrusora, así como, opcionalmente una o varias aberturas de carga para aditivos, sustancias añadidas y/o coadyuvantes auxiliares y puede presentar, preferentemente al menos cerca del lado de descarga, al menos una abertura de desgasificación, en la que, por ejemplo, puede aplicarse un vacío, en particular para aspirar componentes volátiles del (co)polímero.

La carcasa, en particular, el casquillo para uno o varios tornillos sin fin de extrusora se puede calentar y/o enfriar preferentemente al menos en por zonas, para influir en la temperatura del (co)polímero. Adicional o alternativamente, es concebible equipar un tornillo sin fin con una posibilidad de flujo para un líquido de intercambio de calor. La extrusora puede comprender por lo tanto una o varias zonas de temperatura. Preferentemente, la extrusora presenta una pluralidad de zonas de temperatura diferentes, siendo regulable la temperatura de la misma independientemente entre sí.

55 Una extrusora que se emplea puede comprender también varias zonas de extrusora. En el sentido de la presente invención, se entiende que una zona de extrusora son zonas funcionales de la extrusora, tal como, por ejemplo, una zona de entrada, en la que el (co)polímero que va a procesarse se llena en la extrusora, por ejemplo a través de un embudo en la abertura de alimentación, y se transporta adicionalmente, por ejemplo, por uno o más tornillos sin fin de extrusora; una zona de plastificación o zona de compresión, en particular para fundir o plastificar el (co)polímero o una zona de degradación o zona de alta temperatura. Otro ejemplo de una zona de extrusora que se emplea es una zona de mezclado, una zona de desgasificación o una zona de descarga o dosificación, en la que, por ejemplo, una masa fundida del (co)polímero puede llevarse a la temperatura de procesamiento deseada y homogeneizarse.

65 La extrusora comprende además al menos dos secciones de extrusión. En el sentido de la presente invención, se entiende que una sección de extrusión significa una sección funcional de cualquier configuración y tamaño, que puede contener varias zonas de extrusión, en donde en una primera sección de extrusión tiene lugar preferentemente una

degradación termomecánica del (co)polímero introducido a través de la abertura de alimentación y en la segunda sección de extrusión una degradación adicional del primer (co)polímero degradado preferentemente bajo esfuerzo de cizallamiento en presencia de un gas oxígeno para la producción de un segundo (co)polímero degradado, en el que la primera sección de extrusión está separada de la segunda sección de extrusión por un sellante

5 En particular, a este respecto, como sellante puede usarse una unidad de contención dentro del espacio de extrusión. Lo mismo sirve para reducir el caudal o el paso del (co)polímero degradado en la primera sección de extrusión. En particular, para ello pueden estar previstos elementos de contención que permiten un caudal o paso estrangulado del (co)polímero degradado en la primera sección de extrusión antes de alcanzar la segunda sección de extrusión. Esto
10 puede ser en particular una sección transversal más pequeña del espacio de extrusión para reducir el espacio de paso, una sección transversal más grande de los tornillos sin fin de extrusora para reducir el espacio de paso o una combinación de ambas características, que pueden permitir una contención del (co)polímero degradado en la primera sección de extrusión y, con ello, un efecto de sellado. Además o alternativamente, también es concebible una forma de los tornillos sin fin de extrusora tal que la velocidad de transporte del (co)polímero degradado en la primera sección
15 de extrusión se minimice dentro del espacio de extrusión de tal manera que puede permitirse una contención de este (co)polímero degradado y, con ello, un efecto de sellado. También son concebibles elementos de retorno o zonas de retorno, particularmente a través del diseño especial del/de los tornillo(s) sin fin de extrusora, que mediante la contención de la masa fundida y/o del extruido, es decir, del (co)polímero, permiten un sellado. El sellante de acuerdo con la invención está diseñado de tal manera que el gas oxígeno introducido en la segunda sección de extrusión no
20 llega a la primera sección de extrusión y preferentemente puede evitarse que el gas oxígeno escape de la abertura de carga.

Naturalmente, pueden preverse secciones de extrusión adicionales, en particular, entre las dos secciones de extrusión mencionadas pueden preverse secciones de extrusión adicionales. Opcionalmente, al menos una sección de extrusión
25 adicional puede unirse a la segunda sección de extrusión descrita. De acuerdo con la invención, es concebible que ambas y dado el caso secciones de extrusión adicionales se proporcionen dentro de una extrusora. Como alternativa, sin embargo, también es concebible que se prevea una extrusora separada para cada sección de extrusión utilizada. Sin embargo, preferentemente solo se usa una extrusora para ambas secciones de extrusión, dado que esta estructura puede presentar, por ejemplo, una mayor rentabilidad. La mayor rentabilidad en comparación con una forma de
30 realización con dos extrusoras resulta en particular del menor espacio requerido y los menores costos de mantenimiento para el accionamiento de los tornillos sin fin de extrusora.

En el sentido de la presente invención, el término "degradación" significa el proceso de degradación de acortamiento de la cadena de polímero que tiene lugar bajo la acción de calor y esfuerzo de cizallamiento y reductor del peso
35 molecular del (co)polímero.

En el sentido de la presente invención, se entiende que un "(co)polímero degradado" significa un polímero que, partiendo del (co)polímero empleado, se produce por degradación en una extrusora. A este respecto, el peso molecular promedio en peso (M_w) determinado en condiciones comparables del primer (co)polímero degradado siempre es
40 menor que el peso molecular promedio en peso (M_w) del (co)polímero empleado y el peso molecular promedio en peso (M_w) del segundo (co)polímero degradado es siempre menor que el peso molecular promedio en peso (M_w) del primer (co)polímero degradado.

En el sentido de la presente invención, se entiende que un "formador de radicales" significa una sustancia que se descompone en radicales mediante influencia exterior, tal como calor y/o radiación.
45

El (co)polímero usado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede seleccionarse, por ejemplo, de copolímeros de polipropileno. Copolímeros de polipropileno adecuados contienen en forma polimerizada, además de propileno, al menos un comonomero adicional, que se selecciona preferentemente de etileno y/o alfa-olefinas C_4 a C_{20} . Alfa-olefinas C_4 a C_{20} preferidas abarcan buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno,
50 4-metil-1-penteno, 3,5,5-trimetil-1-hexeno, y 5-etil-1-noneno. En una forma de realización de la invención, como copolímero de polipropileno se usan terpolímeros a base de propileno, etileno y alfa-olefinas C_4 a C_{20} .

Por ejemplo, en el procedimiento de acuerdo con la invención como (co)polímeros pueden emplearse también mezclas de polímeros de (co)polímeros de polipropileno y cauchos de EPR y/o cauchos de $EPDM$.
55

En el sentido de la presente invención, la expresión "caucho de EPR " se refiere a copolímeros elastoméricos de etileno y propileno, donde los polímeros mencionados están modificados dado el caso con monómeros funcionales y/o grupos
60 funcionales.

La expresión "caucho de $EPDM$ " se refiere a terpolímeros elastoméricos, que comprenden propileno, etileno y al menos un dieno, seleccionándose el dieno, por ejemplo, de 1,4-hexadieno, norbornadieno, etiliden-norborneno, dicitropentadieno, butadieno e isopreno. Los terpolímeros mencionados pueden modificarse dado el caso con otros monómeros funcionales y/o grupos funcionales.
65

Los cauchos de EPR y $EPDM$ se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, de Exxon Chemical Company

con el nombre comercial Vistalon® y de DMS Polymers, Inc., con el nombre comercial Kelton®. Cauchos de EPDM modificados funcionalmente, que contienen grupos anhídrido, se comercializan con el nombre comercial Exxelor® por Exxon Chemical Company.

5 La mezcla de polímeros descrita puede producirse, por ejemplo, mezclando mecánicamente al menos un caucho de
EPR/EPDM con al menos un (co)polímero de polipropileno. Como alternativa a esto, la mezcla de polímeros
mencionada anteriormente en forma de una aleación de polímeros también puede producirse in situ mediante
10 polimerización por etapas en un solo reactor o en una serie de reactores paralelos. Un ejemplo de tal producción in
situ es el procedimiento Catalloy desarrollado por Montell North America Inc. Con ayuda del procedimiento Catalloy
pueden obtenerse, por ejemplo, olefinas termoplásticas (TPO) de la variedad Adflex (Montell North America, Inc.), que
representan mezclas o aleaciones de cauchos de EPR con (co)polímeros de polipropileno y pueden usarse
ventajosamente como materiales de partida en el procedimiento de acuerdo con la invención en el sentido de la
presente invención.

15 Si se emplean mezclas de polímeros de (co)polímeros de polipropileno y cauchos de EPR y/o cauchos de EPDM en
el procedimiento de acuerdo con la invención, se prefiere que el porcentaje de cauchos de EPR o de EPDM constituya
del 5 % en peso al 80 % en peso, preferentemente de 20 % en peso al 70 % en peso, en cada caso con respecto a la
cantidad total de (co)polímeros de polipropileno y cauchos de EPR y/o cauchos de EPDM. De esta manera, después
de llevarse a baso el procedimiento de acuerdo con la invención pueden obtenerse adhesivos, tal como, por ejemplo,
20 adhesivos termofusibles, que presentan una alta cohesión así como flexibilidad.

El porcentaje de propileno en el copolímero de polipropileno se encuentra entre el 50 y el 99 % en peso, en particular
entre el 60 y el 95 % en peso y de manera especialmente preferente entre el 65 y el 90 % en peso, en cada caso con
respecto al peso total del copolímero de polipropileno. Copolímeros de polipropileno, que presentan los porcentajes
25 en peso de propileno mencionados anteriormente son especialmente ventajosos, dado que los (co)polímeros
mencionados pueden convertirse de manera especialmente efectiva en los productos de degradación respectivos en
el procedimiento de acuerdo con la invención con una fuerte reducción del peso molecular y disminución de la
viscosidad.

30 Siempre y cuando estén presentes, el contenido de etileno en el copolímero de polipropileno se encuentra
preferentemente entre el 1 y el 35 % en peso y de manera especialmente preferente entre el 2 y el 25 % en peso, en
cada caso con respecto al peso total del copolímero de polipropileno. Copolímeros de polipropileno con los porcentajes
en peso de etileno mencionados anteriormente también pueden convertirse de manera efectiva en los productos de
degradación respectivos.

35 El peso molecular promedio en peso (M_w) de los (co)polímeros empleados en el procedimiento de acuerdo con la
invención asciende preferentemente a de 100.000 g/mol a 300.000.000 g/mol, de manera especialmente preferente
150.000 g/mol a 3.000.000 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 250.000 g/mol a 1.000.000 g/mol,
determinándose en el contexto de la presente invención el peso molecular promedio en peso por medio de
40 cromatografía de permeación en gel (CPG) con el uso de un patrón de poliestireno.

El uso de (co)polímeros de alto peso molecular con un peso molecular promedio en peso de al menos 100.000 g/mol,
preferentemente de al menos 150.000 g/mol y en particular de al menos 250.000 g/mol es ventajoso dado que los
(co)polímeros mencionados pueden producirse de manera económica y pueden descomponerse de manera efectiva
45 en los productos de degradación respectivos.

Debido a la degradación efectuada en el procedimiento de acuerdo con la invención y la reducción de peso molecular
asociada, por regla general no es conveniente que se empleen (co)polímeros de bajo peso molecular con un peso
molecular promedio en peso (M_w) de menos de 100.000 g/mol como materiales de partida.

50 Preferentemente, la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de manera que el peso
molecular promedio en peso (M_w) del primer (co)polímero degradado al entrar en la segunda sección de extrusión
asciende a menos del 70 %, preferentemente menos del 50 %, de manera especialmente preferente menos del 30 %
y muy preferentemente menos del 20 % del peso molecular promedio en peso (M_w) del (co)polímero empleado
55 determinado en condiciones idénticas.

La degradación adicional en la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente
de manera que el peso molecular promedio en peso (M_w) del segundo (co)polímero degradado alcanzado en última
instancia asciende a menos del 70 %, preferentemente menos del 50 %, de manera especialmente preferente menos
60 del 30 % y muy preferentemente menos del 20 % del peso molecular promedio en peso (M_w) del primer (co)polímero
degradado determinado en condiciones idénticas.

El peso molecular promedio en peso (M_w) del segundo (co)polímero degradado asciende preferentemente a de 10.000
g/mol a 90.000 g/mol, de manera especialmente de 20.000 g/mol a 80.000 g/mol, más preferentemente de 30.000
65 g/mol a 60.000 g/mol.

El (co)polímero empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención presenta preferentemente una viscosidad en fundido, determinada a 200 °C, de al menos 300.000 mPa s. En particular, la viscosidad en fundido del (co)polímero determinada a 200 °C se encuentra entre 350.000 mPa s y 20.000.000 mPa s, preferentemente entre 400.000 mPa s y 10.000.000 mPa s y de manera especialmente preferente entre 450.000 mPa s y 5.000.000 mPa s.

En el contexto de la presente invención, la viscosidad en fundido de los (co)polímeros respectivos a 200 °C se determina con ayuda de un viscosímetro Brookfield Thermosell RVT (disponible de Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Stoughton, Mass. EE. UU.). Para viscosidades de hasta 100.000 mPa s se usa un husillo 27, mientras que para la determinación de viscosidades en fundido superiores a 100.000 mPa s se emplea un husillo 29. La velocidad de rotación del husillo empleado se selecciona a este respecto preferentemente de modo que el valor de momento de giro obtenido a 200 °C sea del 10 % al 95 %, en particular el 50 %.

Además es ventajoso cuando la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de manera que la viscosidad en fundido del primer (co)polímero degradado determinada a 200 °C al entrar en la segunda sección de extrusión es menos del 70 %, preferentemente menos del 50 %, de manera especialmente preferente menos del 30 % y muy preferentemente menos del 20 % que la viscosidad en fundido del (co)polímero también determinada a 200 °C.

Además, es ventajoso cuando la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de manera que la viscosidad en fundido alcanzada en última instancia del segundo (co)polímero degradado asciende a menos del 70 %, preferentemente menos del 50 %, de manera especialmente preferente menos del 30 % y muy preferentemente menos del 20 % que la viscosidad en fundido del primer (co)polímero degradado determinada asimismo a 200 °C.

La viscosidad en fundido alcanzada en última instancia del segundo (co)polímero degradado, determinada a 200 °C, asciende preferentemente a de 500 mPa s a 1.000.000 mPa s, de manera especialmente preferente de 1.000 mPa s a 500.000 mPa s, muy preferentemente de 2.000 mPa s a 250.000 mPa s y de manera muy especialmente preferente de 2500 mPa s a 150.000 mPa s.

Mediante la degradación secuencial en el procedimiento de acuerdo con la invención del (co)polímero empleado en la extrusora es posible, incluso con una cantidad relativamente pequeña de formadores radicales, tales como, por ejemplo, peróxidos, y temperaturas relativamente bajas, alcanzar una disminución del peso molecular y la viscosidad extraordinariamente eficiente. Por lo tanto es posible, obtener (co)polímeros altamente degradados después de la segunda sección de extrusión, que presentan un peso molecular extremadamente bajo y una viscosidad en fundido extremadamente baja en comparación con los (co)polímeros empleados.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, por lo tanto

- el peso molecular promedio en peso (M_w) del segundo (co)polímero degradado alcanzado en última instancia asciende a menos del 30 %, preferentemente menos del 20 %, de manera especialmente preferente menos del 10 % y muy preferentemente menos del 5 % del peso molecular promedio en peso (M_w) del (co)polímero empleado determinado en condiciones, y/o
- la viscosidad en fundido alcanzada en última instancia (200 °C) del segundo (co)polímero degradado asciende a menos del 30 %, preferentemente menos del 20 %, de manera especialmente preferente menos del 10 % y muy preferentemente menos del 5 % de la viscosidad en fundido del (co)polímero empleado.

Para controlar eficientemente el procedimiento de degradación en la primera sección de extrusión, es posible que el (co)polímero se añada a la abertura de carga bajo una atmósfera de gas protector, tal como por ejemplo una atmósfera de nitrógeno y/o atmósfera de gas noble. En particular, es ventajoso que toda la etapa de procedimiento a) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleve a cabo bajo una atmósfera de gas protector.

La degradación del (co)polímero tiene lugar bajo esfuerzo de cizallamiento en la primera sección de extrusión en presencia de al menos un formador de radicales, habitualmente a temperaturas por encima de 50 °C, dependiendo la temperatura óptima, entre otras cosas, de la cantidad y la naturaleza química del formador de radicales empleado. Preferentemente, la degradación del (co)polímero tiene lugar en la primera sección de extrusión a una temperatura de 100 °C a 320 °C, de manera especialmente preferente de 120 °C a 290 °C y de manera muy especialmente preferente de 140 °C a 280 °C.

El formador de radicales en sí puede agregarse en la primera sección de extrusión a través de la abertura de carga y/o a través de un medio de adición de formador de radicales.

Los formadores de radicales usados de acuerdo con la invención son preferentemente compuestos que contienen grupos peroxo o diazo, prefiriéndose especialmente peróxidos, tales como, por ejemplo, peróxidos orgánicos, debido a su buena disponibilidad comercial y facilidad de manejo. Formadores de radicales adecuados pueden seleccionarse, por ejemplo, de los siguientes productos o compuestos y/o de cualquier mezcla de los mismos: TRIGONOX 101® (2,5-dimetil-2,5-di-[*tert*-butilperoxil]hexano), TRIGONOX 301® (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperxonano), ambos

comercialmente disponibles de AKZO, peróxido de di-*terc*-amilo, comercialmente disponible de CK Witco como DTAP® y de AKZO como Trigonox 201®, peróxido de dicumilo, peróxido de di-*terc*-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di (*terc*-butilperoxi)-3-hexino, 1,3-bis(*terc*-butilperoxiisopropil)fenilo, 1,1-bis(*terc*-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4-bis(*terc*-butilperoxi)valerato de *n*-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de *p*-clorobenzoílo, peróxido de 2,4-diclorobenzoílo, peroxibenzoato de *terc*-butilo, peroxiisopropilcarbonato de *terc*-butilo, peróxido de diacetilo, peróxido de lauroílo, peróxido de *terc*-butilcumilo, peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo.

Los peróxidos preferidos tienen una vida media determinada en monoclorobenceno a 150 °C de 0,01 ha 10 h, preferentemente de 0,1 h a 5 h y de manera especialmente preferente de 0,3 h a 3 h.

Con respecto a la cantidad total de (co)polímero, es ventajoso en el sentido del procedimiento de acuerdo con la invención que el formador de radicales se añada en una cantidad del 0,02 a 5 % en peso, preferentemente del 0,05 al 2 % en peso y en particular del 0,1 al 1 % en peso.

Preferentemente como formador de radicales se añade un peróxido en una cantidad del 0,05 al 3 % en peso, de manera especialmente preferente de 0,1 al 2 % en peso y en particular del 0,2 y el 1 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de (co)polímero.

Debido a la cantidad descrita de formador de radicales o peróxido, el proceso de degradación puede llevarse a cabo a una temperatura de 100 °C a 320 °C, preferentemente de 120 °C a 290 °C y de manera especialmente preferente de 140 °C a 280 °C, pudiendo realizarse tiempos de permanencia relativamente cortos en la primera sección de extrusión de 0,1 min a 3 min.

En particular, se prefiere que el primer (co)polímero degradado al entrar en la segunda sección de extrusión presente un porcentaje de formadores de radicales que sea menos del 0,01 % en peso, preferentemente menos del 0,005 % en peso y de manera especialmente preferente menos del 0,001 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total del primer (co)polímero degradado.

Mediante la elección de un formador de radicales con una vida media adecuada, el ajuste de una temperatura adecuada y un tiempo de permanencia correspondiente del (co)polímero en la primera sección de extrusión, puede controlarse o influirse en la cantidad de formador de radicales en el primer (co)polímero degradado al entrar en la segunda sección de extrusión.

Es ventajosa una concentración residual de menos del 0,01 % en peso de formador de radicales en el primer (co)polímero degradado al entrar en la segunda sección de extrusión, dado que la pequeña cantidad residual restante de formadores de radicales no ejerce ningún efecto perturbador sobre la degradación adicional en la segunda sección de extrusión. En particular, la seguridad del segundo proceso de degradación se mejora mediante la eliminación casi completa del formador de radicales.

En la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención, el primer (co)polímero degradado se transfiere desde la primera sección de extrusión a una segunda sección de extrusión de la extrusora, en el que la primera sección de extrusión está separada de la segunda sección de extrusión por un sellante mencionado anteriormente.

A continuación se añade un gas oxígeno a la segunda sección de extrusión a través de una abertura de alimentación, estando dispuesta la abertura de alimentación en la dirección de extrusión detrás del sellante. Después de la alimentación del gas oxígeno, tiene lugar una degradación adicional del primer (co)polímero degradado en la segunda sección de extrusión, igualmente bajo esfuerzo de cizallamiento, en particular a temperaturas por encima de 50 °C. En este sentido, se forma un segundo (co)polímero degradado a partir del primer (co)polímero degradado.

La degradación adicional del (co)polímero degradado en la segunda sección de extrusión se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 200 °C a 450 °C, especialmente a de 220 °C a 400 °C y de manera muy especialmente preferente a de 250 °C a 350 °C. Es de destacar que por la primera degradación en presencia de un formador de radicales en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, la temperatura en la segunda etapa de degradación e) en comparación con el procedimiento de degradación, que usan solo gas oxígeno, puede reducirse significativamente. De esta manera, se reduce la demanda total de energía del procedimiento de acuerdo con la invención, lo que mejora claramente la eficiencia energética del procedimiento mencionado.

En el caso del gas oxígeno alimentado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede tratarse de oxígeno puro o de una mezcla de gases que contiene oxígeno. Como mezcla de gases que contiene oxígeno se prefieren en particular aquellas mezclas de gases que presentan un porcentaje de oxígeno de al menos el 5 % en volumen, de manera especialmente preferente de al menos el 10 % en volumen y muy preferentemente de al menos el 20 % en volumen. Por motivos de coste, es especialmente ventajoso usar como gas oxígeno aire ambiente o aire ambiente enriquecido con oxígeno.

Para conseguir, durante el procedimiento de acuerdo con la invención, una mayor funcionalización del (co)polímero degradado, puede añadirse al menos un componente reactivo capaz de una reacción de injerto. La adición puede

tener lugar, por ejemplo, en la primera sección de extrusión a través de la abertura de carga con el (co)polímero o junto con el formador de radicales.

5 Como alternativa a esto, durante y/o después del segundo procedimiento de degradación, el (co)polímero correspondiente puede funcionalizarse adicionalmente conteniendo el gas oxígeno alimentado al menos un componente reactivo capaz de una reacción de injerto. En este contexto, el procedimiento de acuerdo con la invención permite controlar con precisión el contenido respectivo de formadores de radicales durante la reacción de injerto, dado que la cantidad de formadores de radicales restantes puede controlarse o ajustarse mediante las condiciones de la primera etapa de degradación.

10 Componentes reactivos preferidos capaces de una reacción de injerto comprenden al menos un doble y/o triple enlace insaturado. Ejemplos típicos de ello son ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados o sus derivados, tales como, por ejemplo, anhídridos, ésteres, amidas, nitrilos o haluros, compuestos aromáticos o heteroaromáticos sustituidos con vinilo o compuestos vinílicos alifáticos o mezclas de los mismos. Componentes reactivos preferidos capaces de una reacción de injerto son compuestos del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados o sus anhídridos, de los compuestos aromáticos de vinilo o divinilo y de los dienos alifáticos. Se prefieren especialmente anhídrido maleico, estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, éster de ácido acrílico y éster de ácido metacrílico.

15 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, los componentes reactivos capaces de una reacción de injerto se añaden en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,01 al 0,5 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de (co)polímeros degradados.

20 En un perfeccionamiento ventajoso de la presente invención, el gas oxígeno presenta antes de la adición una temperatura de al menos 50 °C. Además, es ventajoso cuando se añade el gas oxígeno con una presión de al menos 5 bar.

25 Para aumentar aún más la eficiencia de degradación del procedimiento de acuerdo con la invención, el segundo (co)polímero degradado puede transferirse desde la segunda sección de extrusión a una sección de extrusión adicional, en el que la segunda sección de extrusión está separada de la sección de extrusión adicional por un sellante y la sección de extrusión adicional presenta una abertura de carga adicional y/o abertura de alimentación. En particular, el sellante puede configurarse como se describe anteriormente y en particular puede ser una unidad de contención descrita anteriormente. Al menos un componente reactivo capaz de una reacción de injerto también se puede agregar en la sección de extrusión adicional, para lograr una mayor funcionalización del (co)polímero.

30 En un perfeccionamiento ventajoso, la segunda y/o la sección de extrusión adicional presenta un medio de degradación dispuesto detrás de la abertura de alimentación en la dirección de extrusión para la degradación del gas oxígeno. De esta manera, puede evitarse o reducirse una espumación no deseada del (co)polímero degradado. Un vacío y/o una etapa de desgasificación inversa son particularmente adecuados como agentes de degradación.

35 En una forma de realización de la presente invención, después de abandonar la segunda sección de extrusión, el segundo (co)polímero degradado se transforma en un material a granel, en particular por medio de un granulador de hebras, un granulador subacuático o un granulador con corte en caliente.

40 En una forma de realización alternativa del procedimiento, la degradación secuencial de (co)polímeros se lleva a cabo invirtiendo las etapas de degradación, de modo que en una primera sección de extrusión el (co)polímero usado se degrada por medio de un gas oxígeno y en la segunda sección de extrusión se logra una degradación adicional del (co)polímero por la acción de al menos un formador de radicales.

45 Este segundo procedimiento para la degradación de (co)polímeros en una extrusora comprende las siguientes etapas:

50 i) alimentar un (co)polímero por medio de una abertura de carga en una primera sección de extrusión de la extrusora, estando un primer sellante dispuesto en la dirección de extrusión detrás de la abertura de alimentación;

55 ii) alimentar gas oxígeno a la primera sección de extrusión por medio de una primera abertura de alimentación, estando la abertura de alimentación dispuesta en la dirección de extrusión detrás de la abertura de carga y detrás del primer sellante;

60 iii) degradar el (co)polímero bajo esfuerzo de cizallamiento en la primera sección de extrusión en presencia de un gas oxígeno para la producción de un primer (co)polímero degradado;

65 iv) transferir el primer (co)polímero degradado desde la primera sección de extrusión a una segunda sección de extrusión de la extrusora, en el que la primera sección de extrusión está separada de la segunda sección de extrusión por un segundo sellante;

v) alimentar al menos un formador de radicales en la segunda sección de extrusión por medio de un medio de adición de formador de radicales, estando el medio de adición de formador de radicales dispuesto en la dirección

de extrusión detrás del segundo sellante;

vi) degradar adicionalmente el primer copolímero degradado con esfuerzo de cizallamiento en la segunda sección de extrusión en presencia de un formador de radicales para la producción de un segundo (co)polímero degradado;

5 con la condición de que el primer sellante sea adecuado para evitar el escape del gas oxígeno desde la abertura de carga y el segundo sellante es adecuado para evitar el escape del gas oxígeno desde el medio de adición de formador de radicales.

10 Una extrusora adecuada para llevar a cabo el segundo procedimiento para la degradación de (co)polímeros comprende:

- un espacio de extrusión que contiene al menos dos secciones de extrusión;
- una abertura de carga para cargar la primera sección de extrusión con al menos un (co)polímero;
- 15 - un primer sellante dispuesto detrás de la abertura de carga en la dirección de extrusión;
- una primera abertura de alimentación dispuesta en la dirección de extrusión detrás de la abertura de carga y detrás del sellante para la adición de un gas oxígeno a la primera sección de extrusión;
- un segundo sellante que separa la primera sección de extrusión de la segunda sección de extrusión, que está previsto en la dirección de extrusión detrás de la primera abertura de alimentación;
- 20 - un medio de adición de formador de radicales dispuesto en la dirección de extrusión detrás del segundo sellante para la adición de al menos un formador de radicales a la segunda sección de extrusión;

25 con la condición de que el primer sellante sea adecuado para evitar el escape del gas oxígeno desde la abertura de carga y el segundo sellante es adecuado para evitar el escape del gas oxígeno desde el medio de adición de formador de radicales.

Siempre que sea aplicable, las formas de realización preferidas mencionadas anteriormente del primer procedimiento de acuerdo con la invención también se refieren explícitamente al segundo procedimiento mencionado anteriormente y en a la extrusora adecuada para llevar a cabo el segundo procedimiento.

30 Esto se aplica en particular al diseño del (co)polímero, del primer (co)polímero degradado, del segundo (co)polímero degradado, de las secciones de extrusión, del formador de radicales, del gas oxígeno, de la abertura de carga, de la apertura de alimentación, del medio de adición de formador de radicales y del sellante.

35 Los (co)polímeros degradados producidos por el primer o segundo procedimiento pueden usarse ventajosamente como constituyentes de adhesivos o adhesivos termofusibles. Estos adhesivos o adhesivos termofusibles pueden usarse, por ejemplo, para pegar sustratos, tales como papel sin pintar o recubierto, láminas de papel pre- y postimpregnadas o cartones correspondientes, láminas, plásticos o vidrio, así como para otras aplicaciones. Con ayuda de los adhesivos o adhesivos termofusibles mencionados, pueden producirse películas multicapa, embalajes, sustratos pegados con madera, libros, filtros, no tejidos, césped artificial o reversos de alfombra o recipientes como 40 cajas plegables, cajas de cartón o bandejas.

Una extrusora que puede usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención se muestra en los dibujos adjuntos. En ellos muestra

45 La figura 1 un corte de una vista lateral en sección de una extrusora de acuerdo con la invención para llevar a cabo un procedimiento de acuerdo con la invención,

La figura 2 una forma de realización alternativa de una extrusora de acuerdo con la invención,

50 La figura 3 otra alternativa de una extrusora de acuerdo con la invención.

La figura 1 muestra un corte de una vista lateral en sección de una extrusora 1 de acuerdo con la invención para llevar a cabo un procedimiento de acuerdo con la invención. La extrusora 1 sirve para la degradación de un (co)polímero y comprende una primera sección de extrusión 21, que prevé la degradación del (co)polímero bajo esfuerzo de cizallamiento en presencia de al menos un formador de radicales para producir un primer (co)polímero degradado. Además, la extrusora 1 comprende una segunda sección de extrusión 22 dispuesta en una dirección de transporte 27 del (co)polímero detrás de dicha primera sección de extrusión 21 y está unida a la misma, en la que está prevista una degradación adicional del primer (co)polímero degradado bajo esfuerzo de cizallamiento en presencia de un gas oxígeno para producir un segundo (co)polímero degradado.

60 En el caso de la extrusora 1 mostrada se trata de una extrusora de varios árboles, más precisamente una extrusora de doble tornillo sin fin, en la que una carcasa 2 que encierra un espacio de extrusión 3 en forma de ocho en vista en corte a través de su pared interior 4 están previstos dos tornillos sin fin de extrusora giratorios 8 dispuestos en paralelo entre sí, que se extienden en la dirección longitudinal de la carcasa 2. Los tornillos sin fin 8 presentan, en particular para transportar la materia prima y/o el material extruido dispuesto en el espacio de extrusión 3 entre la superficie de los tornillos sin fin 8 y la pared interna 4 de la carcasa 2 en su circunferencia exterior, nervios de tornillo sin fin en forma 65

de línea helicoidal 10. Los tornillos sin fin 8 están montados en un lado en la carcasa 2 en un lado de alimentación de la extrusora 1 y, por ejemplo, a través de un árbol de accionamiento 9, en particular por medio de una conexión estriada o una conexión de muelle de ajuste con una sección de engranaje no mostrada y accionado por un motor eléctrico no mostrado. En este sentido puede tratarse de cualquier diseño conocido por el experto en la materia, en particular de una extrusora de doble tornillo sin fin corrotativos tangencial, una extrusora de doble tornillo sin fin estrechamente entrelazada, una extrusora de doble husillo contrarrotativo tangencial o una extrusora de doble husillo contrarrotativo estrechamente entrelazada.

En el lado opuesto con respecto al lado de alimentación, la carcasa 1 presenta una abertura de salida 7. En este caso el extruido, en el presente caso, en particular un adhesivo termofusible producido a partir de un (co)polímero, por ejemplo, un (co)polímero de polipropileno se emite desde la extrusora 1 y se conecta a un granulador no mostrado, en particular un granulador de hebras, granulador subacuático o granulador con corte en caliente, para transformar el adhesivo termofusible en un material a granel. Asimismo, la extrusora 1 puede presentar una pluralidad de elementos de calentamiento, no mostrados, que calientan la carcasa 2 y el (co)polímero dispuesto en la extrusora 1 y que son preferentemente controlables independientemente uno del otro. Sin embargo, los elementos de calentamiento también pueden diseñarse como elementos de enfriamiento. Los elementos de calentamiento pueden diseñarse en particular en forma de cartuchos de calentamiento eléctrico o platos de calentamiento. Además, en particular para enfriar la carcasa 2, pueden usarse por ejemplo circuitos de agua controlables individualmente, no mostrados. De esta manera, puede evitarse el sobrecalentamiento del (co)polímero con la degradación del material asociada. Estas opciones de calentamiento y enfriamiento preferentemente no se usan para fundir el (co)polímero, sino para templar el proceso. La fusión tiene lugar mediante la introducción de energía mediante la rotación de los tornillos sin fin 8.

La extrusora 1 presenta una primera abertura de llenado 5 con una tolva de alimentación 6 en la zona del lado de alimentación, en el que se puede agregar un (co)polímero y opcionalmente otros aditivos bajo una atmósfera de gas protector. La extrusora 1 mostrada comprende una pluralidad de zonas de extrusora en la primera sección de extrusión 21. Por ello pueden entenderse zonas funcionales, tal como, por ejemplo, una zona de entrada, en la que el (co)polímero se llena en la extrusora 1 a través de la abertura de alimentación 5 y se transporta adicionalmente a través de los tornillos sin fin de extrusora 8; una zona de plastificación o zona de compresión, en particular para fundir o plastificar el (co)polímero, en la que por medio de una adición de peróxido 11, una abertura de alimentación en la pared de la carcasa 2, se añade un iniciador en el presente caso al menos un peróxido como formador de radicales. Como alternativa, es posible que el iniciador no solo esté en la zona de plastificación, sino ya se añade en la zona de entrada o en la abertura de llenado 5 con el (co)polímero. También puede preverse una zona de degradación o zona de alta temperatura, en la que en particular puede tener lugar una degradación del iniciador, así como, dado el caso, una zona de aumento de temperatura que cierra la primera sección de extrusión 21 para una degradación adicional del iniciador restante.

La extrusora 1 y en particular los tornillos sin fin 8 están diseñados de tal manera que en la primera sección de extrusión 21 tiene lugar una degradación termomecánica del (co)polímero por esfuerzo de cizallamiento en presencia de dicho peróxido como formador de radicales, para producir un primer (co)polímero degradado. Esta degradación en la primera sección de extrusión 21 tiene lugar en un rango de temperatura de 100 °C a 320 °C. En la zona de la primera sección de extrusión 21, la extrusora 1 también puede tener aberturas de desgasificación, no mostradas, para aspirar componentes volátiles, en particular, el peróxido mediante un vacío aplicado a la abertura de desgasificación.

Para una degradación adicional del (co)polímero degradado de esta manera en la primera sección de extrusión 21, está prevista una transferencia del (co)polímero a la segunda sección de extrusión 22 directamente adyacente. Cuando se transfiere el (co)polímero degradado, todavía presenta una proporción residual de peróxido en la realización ejemplar mostrada, que con respecto a la cantidad total del primer (co)polímero degradado, es inferior al 0,01 % en peso.

En la segunda sección de extrusión está prevista una adición de mezcla de gases 12 en forma de una abertura de alimentación en la pared de la carcasa 2, añadiéndose en este caso al (co)polímero degradado en la primera sección de extrusión 21 oxígeno y/o una mezcla de gases que contiene oxígeno en la segunda sección de extrusión 22, para permitir de ese modo una degradación adicional del primer (co)polímero degradado bajo un esfuerzo de cizallamiento adicional para producir un segundo (co)polímero degradado. Cuando se usa una mezcla de gases que contiene oxígeno, el contenido de oxígeno es de al menos el 5 % en volumen. Dicha degradación en la segunda sección de extrusión 22 tiene lugar en el ejemplo de realización mostrado en un intervalo de temperatura de 200 °C a 450 °C. La extrusora 1 mostrada también presenta medios para templar el oxígeno y/o la mezcla de gases que contiene oxígeno alimentados a la adición de mezcla de gases 12. En el ejemplo de realización mostrado, ha dado buen resultado una temperatura mínima de 50 °C durante la adición. La adición del oxígeno y/o mezcla de gases que contiene oxígeno tiene lugar a una presión de al menos 5 bar.

Para evitar que el oxígeno y/o la mezcla de gases que contiene oxígeno introducidos en la segunda sección de extrusión 22 escapen a la primera sección de extrusión 21 y, en particular, desde la abertura de llenado 5, la primera sección de extrusión 21 está separada de la segunda sección de extrusión 22 por un sellante y la adición de mezcla de gases 12 está dispuesta en la dirección de transporte 27 detrás de un sellante.

El sellante se proporciona en el presente ejemplo de realización por una unidad de contención. Las características esenciales están en este caso en la dirección de transporte 27 delante de la segunda sección de extrusión 22, es decir, engrosamientos anulares 15 de los tornillos sin fin 8 previstos delante de la adición de mezcla de gases 12, que preferentemente presentan como máximo el mismo diámetro que los nervios de tornillo sin fin 10. Asociados con estos engrosamientos 15 hay, por así decirlo, entalladuras anulares 14 en la pared interna 4 de la carcasa 2, que están dispuestas en la dirección de transporte 27 o en la dirección axial del tornillo sin fin 8 delante de los engrosamientos 15. Los engrosamientos 15 conducen a un paso de masa fundida estrangulado entre tornillo sin fin 8 y pared interior 4 de la carcasa 2, de modo que puede proporcionarse una unidad de contención para la masa fundida. Adicionalmente, mediante las entalladuras 14 se proporciona un espacio de contención 16, en el que se acumula la masa fundida acumulada por los engrosamientos 15. La masa fundida contenida de (co)polímero degradado en la primera sección de extrusión 21 sella a este respecto la primera sección de extrusión 21 con respecto a la segunda sección de extrusión 22. De este modo, mediante los engrosamientos 15 y adicionalmente a través de las entalladuras 14 y el espacio de contención 16 así creado, puede proporcionarse un sellante, lo que separa la primera sección de extrusión 21 de la segunda sección de extrusión 22, para evitar que el oxígeno y/o la mezcla de gases que contiene oxígeno introducidos en la segunda sección de extrusión 22 escapen a la primera sección de extrusión 21 y, en particular, desde la abertura de llenado 5.

En la segunda sección de expansión 22, además de alimentar el oxígeno y/o la mezcla de gases que contiene oxígeno a través de la adición de mezcla de gases 12, también es concebible alimentar al menos un aditivo adicional a través de una abertura de alimentación no mostrada.

La extrusora 1 y, en particular, los tornillos sin fin 8 también están diseñados en la segunda sección de extrusión 22 de tal manera que el (co)polímero se degrada termomecánicamente por el esfuerzo de cizallamiento en presencia del oxígeno y/o la mezcla de gases que contiene oxígeno, para obtener un segundo (co)polímero degradado. Se proporciona un agente de desgasificación 13 en la dirección de transporte 27 en un lado de extremo de la extrusora 1 en la zona de la segunda sección de extrusión 22, para aspirar componentes volátiles, en particular el oxígeno introducido a través de la adición de mezcla de gases 12 y/o la mezcla de gases que contiene oxígeno por medio de un vacío aplicado al agente de desgasificación 13.

La figura 2 muestra una forma de realización alternativa de una extrusora de acuerdo con la invención 1, que básicamente presenta las mismas características técnicas que la extrusora 1 mostrada en la figura 1. La extrusora 1 está dividida también en este caso en dos secciones de extrusión 21, 22, en donde en la primera sección de extrusión 21, un (co)polímero introducido a través de la tolva de alimentación 6 y la abertura de llenado 5 se degrada por medio de un peróxido añadido a través de la adición de peróxido 11 bajo esfuerzo de cizallamiento por los tornillos sin fin 8 para producir un primer (co)polímero degradado. En la segunda sección de extrusión 22 que sigue a la primera sección de extrusión 21, se alimenta oxígeno y/o una mezcla de gases que contiene oxígeno a través de la adición de mezcla de gases 12 para una degradación adicional del primer (co)polímero degradado bajo esfuerzo de cizallamiento. La diferencia esencial radica en este caso en el diseño del sellante entre la primera sección de extrusión 21 y la segunda sección de extrusión 22. A diferencia de los nervios de tornillo sin fin 10 usados para la degradación y el transporte de la masa fundida, los tornillos sin fin 8 presentan una sección de contención 17 en la zona del sellante entre dichas secciones de extrusión 21, 22, en las que los nervios de tornillo sin fin 10 presentan un paso más pequeño que en las otras zonas, para permitir en esta zona una reducción en la velocidad de transporte en la dirección de transporte 27 y una contención de la masa fundida en el espacio de contención 16 en la zona de las entalladuras 14 dispuestas en este caso en la dirección de transporte 27 delante de la sección de contención 17. Mediante esta contención puede permitirse un sellado de la segunda sección de extrusión 22 con respecto a la primera sección de extrusión 21, para evitar que el oxígeno y/o la mezcla de gases que contiene oxígeno introducidos en la segunda sección de extrusión 22 escapen a la primera sección de extrusión 21 y, en particular, desde la abertura de llenado 5.

La figura 3 muestra otra alternativa de una extrusora de acuerdo con la invención 1. La extrusora 1 que se muestra en este caso es esencialmente igual que extrusora 1 de la figura 1. En este caso, la adición del peróxido como formador de radicales para la primera sección de extrusión ya se añade a través de la tolva de alimentación 6 a la abertura de llenado 5. La extrusora 1 presenta de nuevo la primera sección de extrusión 21 para la degradación termodinámica del (co)polímero así como un segundo espacio de extrusión contiguo 22 para la degradación adicional del (co)polímero con el uso de un oxígeno o de una mezcla de gases que contiene oxígeno añadidos a través de la adición de mezcla de gases 12. El segundo espacio de extrusión 22 está separado en este caso nuevamente de la segunda sección de extrusión 22 por un sellante proporcionado por entalladuras 14, engrosamientos 15 y espacio de contención 16, de tal manera que puede evitarse de manera fiable el escape del oxígeno y/o la mezcla de gases que contiene oxígeno introducidos en la segunda sección de extrusión 22 a la primera sección de extrusión 21 y en particular desde la abertura de llenado 5. Además, el segundo espacio de extrusión 22 presenta un agente de desgasificación 13 dispuesto en la dirección de transporte 27 detrás de la adición de mezcla de gases 12.

Asimismo, la extrusora 1 representada comprende otra tercera sección de extrusión 28 detrás de la segunda sección de extrusión 22 en la dirección de transporte 27 y contigua a la misma. A este respecto, el segundo espacio de extrusión 22 está separado de dicha tercera sección de extrusión 28 mediante un sellante proporcionado por medio de segundas expansiones 18, segundos engrosamientos 19 y un segundo espacio de contención 20, de tal manera que, en particular, puede impedirse de manera fiable un escape del oxígeno y/o la mezcla de gases que contiene

ES 2 791 182 T3

oxígeno introducidos en la segunda sección de extrusión 22 a dicha tercera sección de extrusión 28.

5 La tercera sección de extrusión 28 presenta una segunda tolva de alimentación 23 y una segunda abertura de llenado 24, a través de la que pueden añadirse aditivos o coadyuvantes adicionales. En el presente ejemplo de realización puede añadirse en este caso, por ejemplo, una resina adhesiva, una cera, un agente de reticulación, un material de relleno, un antioxidante, un promotor de adhesión, un aceite, un plastificante o un elastómero y/o una pluralidad de las mezclas mencionadas y/o cualquier mezcla de los mencionados, por ejemplo a través de la segunda tolva de alimentación 23. Los tornillos sin fin 8 mezclan, después de alimentar el aditivo en sí con el (co)polímero degradado bajo esfuerzo de cizallamiento para la producción del adhesivo termofusible. Además, está prevista una abertura de adición adicional 25 y una abertura de desgasificación adicional 25 en el lado de extremo de la tercera sección de extrusión 28, para aspirar componentes volátiles, en particular para constituyentes residuales del oxígeno y/o la mezcla de gases que contiene oxígeno, por ejemplo por medio de un vacío.

1	extrusora	16	espacio de contención
2	carcasa	17	sección de contención
3	espacio de extrusión	18	segunda entalladura
4	pared interior	19	segundo engrosamiento
5	abertura de llenado	20	segundo espacio de contención
6	tolva de alimentación	21	primera sección de extrusión
7	abertura de descarga	22	segunda sección de extrusión
8	tornillos sin fin	23	segunda tolva de alimentación
9	árbol de accionamiento	24	segunda abertura de llenado
10	nervio de tornillo sin fin	25	abertura de adición adicional
11	adición de peróxido	26	abertura de desgasificación adicional
12	adición de mezcla de gases	27	dirección de transporte
13	agente de desgasificación	28	tercera sección de extrusión
14	entalladuras		
15	engrosamientos		

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la degradación de (co)polímeros en una extrusora (1), que comprende las etapas:

- 5 a) alimentar un (co)polímero por medio de una abertura de carga (5) en una primera sección de extrusión (21) de la extrusora (1);
- b) degradar el (co)polímero bajo esfuerzo de cizallamiento en la primera sección de extrusión (21) en presencia de al menos un formador de radicales para la producción de un primer (co)polímero degradado;
- 10 c) transferir el primer (co)polímero degradado desde la primera sección de extrusión (21) a una segunda sección de extrusión (22) de la extrusora (1), en el que la primera sección de extrusión (21) está separada de la segunda sección de extrusión (22) por un sellante (14, 15, 16, 17);
- d) alimentar gas oxígeno por medio de una abertura de alimentación (12) a la segunda sección de extrusión (22), en el que la abertura de alimentación (12) está dispuesta en la dirección de extrusión (27) detrás del sellante (14, 15, 16, 17); y
- 15 e) degradar adicionalmente el primer copolímero degradado con esfuerzo de cizallamiento en la segunda sección de extrusión (22) en presencia de un gas oxígeno para la producción de un segundo (co)polímero degradado;

con la condición de que el sellante (14, 15, 16, 17) sea adecuado para evitar el escape del gas oxígeno desde la abertura de carga (5).

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el (co)polímero se añade bajo una atmósfera de gas protector a la abertura de carga (5).

25 3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el formador de radicales, siendo este preferentemente un peróxido, se añade en la primera sección de extrusión (21) a través de la abertura de carga (5) y/o a través de un medio de adición de formador de radicales (11).

30 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el primer (co)polímero degradado presenta al entrar en la segunda sección de extrusión (22) presenta un porcentaje residual de formadores de radicales, que, con respecto a la cantidad total del primer (co)polímero degradado, es inferior al 0,01 % en peso.

35 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la degradación del (co)polímero en la primera sección de extrusión (21) se lleva a cabo a una temperatura de 100 °C a 320 °C, y en el que preferentemente la degradación adicional del primer (co)polímero degradado en la segunda sección de extrusión (22) se lleva a cabo a una temperatura de 200 °C a 450 °C.

40 6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el gas oxígeno alimentado es oxígeno puro o una mezcla de gases que contiene oxígeno, presentando la mezcla de gases mencionada un porcentaje de oxígeno de al menos el 5 % en volumen; y
conteniendo el gas oxígeno alimentado preferentemente al menos un componente reactivo capaz de una reacción de injerto.

45 7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el gas oxígeno antes de la adición presenta al menos una temperatura de 50 °C, y preferentemente se añade el gas oxígeno con una presión de al menos 5 bar.

50 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el segundo (co)polímero degradado se transfiere a una sección de extrusión adicional (28), en el que la segunda sección de extrusión (22) está separada de la sección de extrusión adicional (28) por un sellante (18, 19, 20) y la sección de extrusión adicional (28) presenta una abertura de carga adicional (24) y/o abertura de alimentación (25).

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el sellante (14, 15, 16, 17, 18, 19, 20) se forma por un elemento de retorno y/o unidad de contención en el tornillo sin fin de extrusora (8).

55 10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la sección de extrusión segunda y/o adicional (22, 28) presenta un medio de degradación (13, 26) dispuesto en la dirección de extrusión (27) detrás de la abertura de alimentación (5, 24) para degradar el gas oxígeno.

60 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el segundo (co)polímero degradado se transforma en una carga a granel después de abandonar la sección de extrusión segunda o la adicional (22, 28).

12. Extrusora (1) para la degradación de (co)polímeros que comprende:

- 65 - un espacio de extrusión (3) que contiene al menos dos secciones de extrusión (21, 22);
- una abertura de carga (5) para cargar la primera sección de extrusión (21) con al menos un (co)polímero;

- dado el caso un medio de adición de formador de radicales (11, 5) para la adición de un formador de radicales a la primera sección de extrusión (21);
- una abertura de alimentación (12) para la alimentación de un gas oxígeno en la segunda sección de extrusión (22);
- un sellante (14, 15, 16, 17) que separa la primera sección de extrusión (21) de la segunda sección de extrusión (22), que está prevista entre la abertura de carga (5) y la abertura de alimentación (12), siendo adecuado el sellante (14, 15, 16, 17) para evitar el escape del gas oxígeno alimentado desde la abertura de carga (5); y
- dado el caso un medio de degradación (13), visto en la dirección de extrusión (27), dispuesto detrás de la abertura de alimentación (12), para degradar el gas oxígeno.

5

10

13. Extrusora (1) según la reivindicación 12, caracterizada por que como sellante (14, 15, 16, 17), se emplea un elemento de retorno y/o una unidad de contención.

15

14. Extrusora (1) según una de las reivindicaciones 12 o 13, caracterizada por que como medio de degradación (13) se emplea un vacío o una etapa de desgasificación de retorno.

20

15. Extrusora (1) según una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizada por que el medio de adición de formador de radicales (11) para la adición de un formador de radicales al espacio de extrusión (3) está dispuesto en la dirección de extrusión (27) detrás de la abertura de carga (5).

16. Extrusora (1) según una de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizada por que un segundo sellante (18, 19, 20) para proporcionar una posibilidad de sellado adicional, visto en la dirección de extrusión (27), está dispuesto detrás del medio de degradación (13).

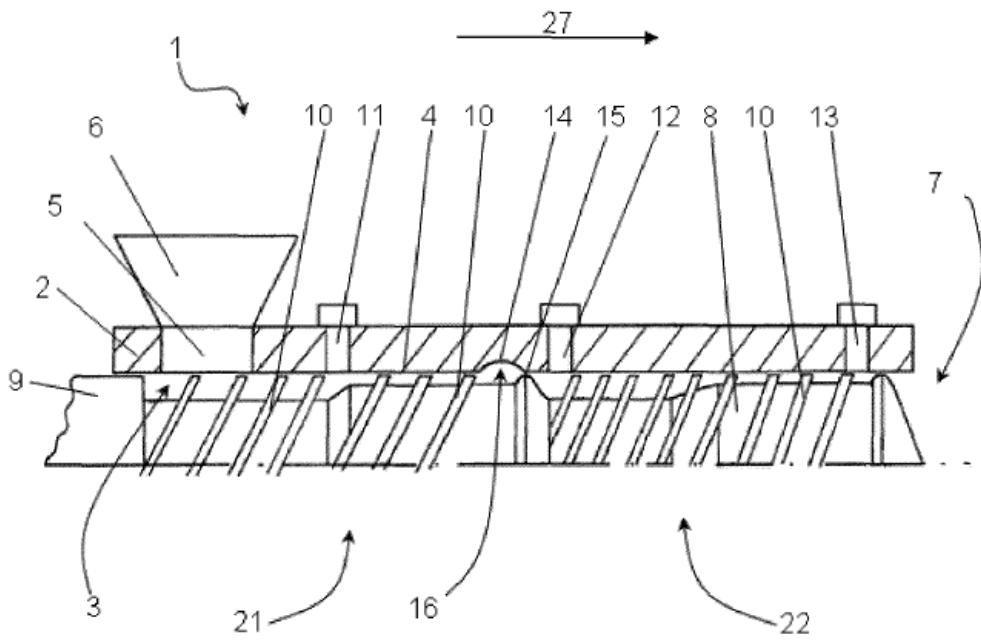


Figura 1

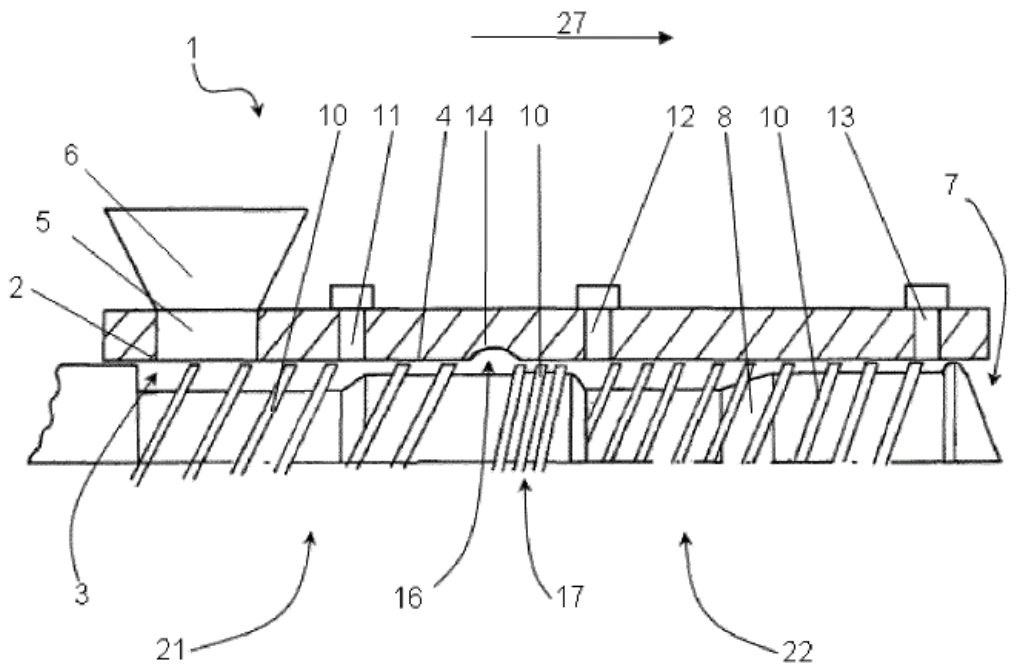


Figura 2

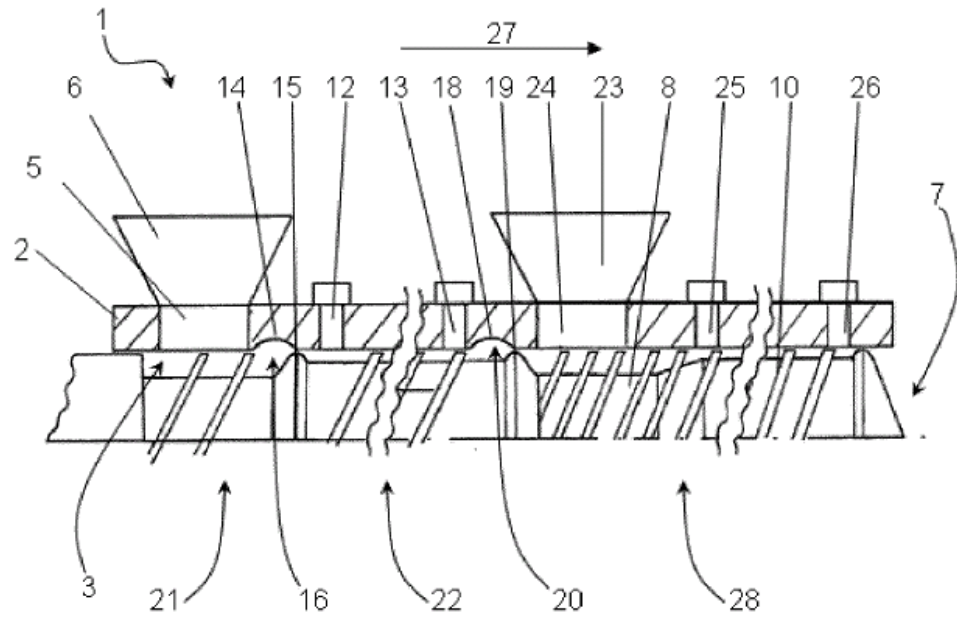


Figura 3