



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 163 211**

51 Int. Cl.:
C08F 2/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **97953687 .7**

96 Fecha de presentación : **21.11.1997**

97 Número de publicación de la solicitud: **0939774**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.1999**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de una dispersión de polímeros a través de una polimerización radical por emulsión acuosa, con una emulsión acuosa de monómeros producida continuamente.**

30 Prioridad: **25.11.1996 DE 196 48 744**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.01.2002**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.10.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.10.2009**

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Keller, Andreas;**
Lawrenz, Sven;
Bauer, Gerhard;
Schmidt-Thümmes, Jürgen;
Bächer, Reinhard;
Hartmann, Jürgen y
Tschang, Chung-Ji

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 163 211 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de una dispersión de polímeros a través de una polimerización radical por emulsión acuosa, con una emulsión acuosa de monómeros producida continuamente.

La presente invención comprende un procedimiento para la obtención de una dispersión de polímeros a través de la polimerización radical de una emulsión acuosa de monómeros.

En general, en la obtención de dispersión de polímeros a través de polimerización por emulsión se distinguen procedimientos batch (por lotes), semibatch (semilotes) y continuos, asimismo, en diferentes métodos se describe la adición de monómeros al recipiente de reacción.

En Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology (Enciclopedia de la tecnología química), 3ª edición, tomo 1, página 397 y siguientes está descrito un procedimiento semibatch para la polimerización por emulsión a partir de un ejemplo de la polimerización de acrilésteres a escala industrial. A su vez, al reactor de polimerización se le agrega, de manera continua, una emulsión de monómeros preparada en un recipiente independiente para la preparación, en dicho reactor se mezcla con la solución acuosa iniciadora y se polimeriza.

En Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology (Enciclopedia de la tecnología química), 3ª edición, tomo 14, página 92 y siguientes, se encuentra una vista comparativa de procedimientos batch, semibatch y continuo para la polimerización por emulsión. Según un modo de proceder general para un procedimiento semibatch, la adición de emulsión puede contener todos los compuestos utilizados para la polimerización por emulsión, por ejemplo, monómeros, sustancias de acción superficial, agua y reguladores, asimismo, la emulsión de monómeros es obtenida en un recipiente de preparación independiente, el denominado feed-tank o tanque de alimentación. Pero en este caso, el iniciador no puede ser mezclado con la emulsión de monómeros, dado que la polimerización podría llevarse a cabo en el tanque de alimentación.

En la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (Enciclopedia de ciencia e ingeniería de polímeros), tomo 6, página 10 y siguientes (1986), también están descritos reactores batch, semibatch y continuos para la polimerización por emulsión. Como ya se ha descrito anteriormente, se describe, como posible variante del procedimiento batch y semibatch, la fabricación de una emulsión de monómeros en un recipiente de preparación independiente que puede contener todos los componentes de la emulsión, a excepción del iniciador. Éste es agregado, en un alimentador por separado, directamente en el reactor de polimerización. En el procedimiento continuo descrito se agregan, a él o los reactores y de modo continuo, los monómeros, ya sea sin un emulsionado previo, junto con la fase acuosa, o en forma de una emulsión de monómeros obtenida por separado y almacenada.

Se prefieren los procedimientos semibatch a los procedimientos batch, dado que en aquellos un alimentador continuo alimenta a un reactor agitador, pero durante la reacción no se extrae producto. De este modo pueden variar, de manera simple, la composición del alimentador y del primer llenado y, con ello, se puede obtener una gran cantidad de diferentes dispersiones en un mismo reactor. Además de estas ventajas, existen otras del procedimiento semibatch en su seguridad elevada, a causa de la cantidad reducida de monómeros en el reactor, en comparación con el procedimiento batch, y una mejor expulsión del calor de reacción, especialmente, en el caso de dispersiones en las que durante la polimerización se produce un fuerte incremento de viscosidad. Además, es ventajosa la posible regulación de las velocidades de suministro de los monómeros o de la emulsión de monómeros y, junto con ello, un control de reacción mejorado.

En el procedimiento semibatch, la alimentación de monómeros al reactor de polimerización puede llevarse a cabo, por ejemplo, independientemente del iniciador, en forma pura, como una sola alimentación, como se describe, por ejemplo, en la memoria EP-A-O 575 625. Otros procedimientos para la adición de monómeros al reactor de polimerización son, como ya se ha descrito, la adición conjunta con la fase acuosa sin un emulsionado previo y la adición de una emulsión de monómeros preparada en un recipiente de preparación independiente.

A su vez, los procedimientos del estado actual de la técnica presentan, al adicionar monómeros en forma no emulsionada o pura, las siguientes desventajas:

- a) la energía requerida para emulsionar los monómeros debe ser generada por el mezclador del reactor de polimerización. Esto requiere, o bien el implemento de mezcladores especiales, costosos, en parte complejos y de difícil limpieza, o un incremento de la entrada de potencia en la masa de reacción, elevando las revoluciones de mezclado o utilizando un mezclador mayor. Las últimas medidas conducen a una mayor carga de cizallamiento de las dispersiones y, con ello, una mayor formación de coágulos.
- b) en el caso de un emulsionado insuficiente en el reactor, se puede generar una configuración de una fase monómera pura en el reactor, es decir, un monómero específicamente más ligero, que aún no se ha descargado, conforma una capa continua, que flota sobre la masa restante. Tras finalizar la alimentación de emulsión se prescinde del efecto de refrigeración de los suministros fríos y puede provocarse un incremento muy fuerte de temperatura en el interior del recipiente por la descarga de esta fase concentrada de monómeros. Además, la reacción de una fase concentrada de monómeros tal conduce a una configuración elevada de coágulos y a un fuerte ensuciamiento del reactor.

ES 2 163 211 T5

La memoria EP-A-0037923 describe un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de polímeros con una proporción de sustancias sólidas de hasta 75% en peso. En este procedimiento, a partir de dos monómeros no copolimerizables solos y con otro, compolimerizable con ambos monómeros se obtiene una emulsión de monómeros agregando una cantidad elevada de un inhibidor de polimerización. La emulsión de monómeros obtenida es utilizada como alimentación para una polimerización tras el procedimiento de alimentación.

La memoria US-A-3 637 563 describe un procedimiento para la obtención de dispersiones de polímeros con una proporción elevada de sustancias sólidas, asimismo, los monómeros y el emulsionante son convertidos a una emulsión estable de agua y aceite, con una proporción de agua de, aproximadamente, 10% en peso, y la emulsión de monómeros obtenida de ese modo es polimerizada tras el proceso de alimentación, por adición en la solución acuosa iniciadora.

Los procedimientos semibatch descritos, correspondientes al estado actual de la técnica, en cuyo caso se agrega continuamente una emulsión de monómeros al reactor de polimerización, requieren todos la obtención y preparación en un recipiente separado antes del inicio de la reacción. La variante de procedimiento presenta, sin embargo, las siguientes desventajas:

- a) el iniciador no puede ser mezclado con la emulsión de monómeros, dado que, en ese caso, debería contarse con una polimerización en el tanque de alimentación. Un suministro del iniciador al reactor, por separado, requiere, sin embargo, una concentración local indeseada de electrolitos en el punto de entrada, lo cual produce una formación incrementada e indeseada de coágulos.
- b) Las emulsiones utilizadas para la polimerización radical por emulsión acuosa no son termodinámicamente estables, es decir, se puede producir una separación de la emulsión de monómeros por coalescencia de las gotas de monómeros y la configuración de una fase de monómeros en el recipiente de alimentación. A su vez, al mismo tiempo se libera un emulsionante que forma micelas en el reactor y, con ello, puede iniciar el crecimiento de otra generación indeseada de partículas. Además, la alimentación de una fase de monómeros obtenida, pura, en el extremo de la alimentación, genera los problemas descritos anteriormente debido a un fuerte incremento de la temperatura, una formación elevada de coágulos y un ensuciamiento del reactor.
- c) en el caso de la obtención de dispersiones concentradas más elevadas, la emulsión de monómeros suministrada al reactor de polimerización debe presentar una proporción elevada de monómeros. Esto produce, en general, emulsiones con una, viscosidad elevada y, con ello, problemas en el transporte de estas emulsiones. Además, las emulsiones acuosas de monómeros de elevada concentración tienden a separarse.

En ninguno de los documentos mencionados anteriormente se encuentra una referencia a la utilización de una emulsión de monómeros acuosa, producida de manera continua durante la polimerización radical por emulsión acuosa, para la obtención de dispersiones de polímeros.

La memoria US-A-5 250 576 describe un procedimiento continuo para la obtención de una emulsión especial de agua en aceite (emulsión de fase interna alta o high internal phase emulsion, HIPE) con una proporción elevada de fase acuosa dispersa y su posterior polimerización y deshidratación para la obtención de espumas absorbentes. El procedimiento comprende:

- a) La obtención de una fase oleosa de monómeros, por ejemplo, estírol y p-metilestírol, comonómeros, por ejemplo, alquilacrilatos y alquilmetacrilatos, butadieno, etc., reticuladores y emulsionantes;
- b) La obtención de una fase acuosa de un electrolito soluble en agua y de un iniciador soluble en agua;
- c) La incorporación simultánea de la fase oleosa y la fase acuosa en una zona dinámica de mezcla;
- d) El emulsionado previo;
- e) La configuración de HIPE en la zona dinámica de mezcla, incrementando la tasa de flujo de la fase acuosa y/o reduciendo la tasa de flujo de la fase oleosa;
- f) El transporte continuo desde la zona de mezcla dinámica a la zona de mezcla estática, atravesada por la mezcla, asimismo, se obtiene una emulsión estable de agua y aceite;
- g) La polimerización y deshidratación.

A diferencia de la polimerización radical por emulsión acuosa, en la cual la polimerización en las micelas no se lleva a cabo en las gotas de monómeros (fase oleosa), en este procedimiento se lleva a cabo la polimerización en la fase oleosa, de modo que debe ser considerada un caso especial de la polimerización de sustancias. El procedimiento tampoco apunta a la obtención de una dispersión de polímeros estable acuosa, sino que sirve para la obtención de una espuma de polímero que puede ser deshidratada hasta obtener un absorbente. Correspondientemente, en la memoria US-A-5 250 576 no juegan ningún papel los problemas específicos para la obtención de dispersiones acuosas de polímeros, por ejemplo, la formación de coágulos.

ES 2 163 211 T5

La presente invención tiene como objetivo presentar un procedimiento para la obtención de dispersiones de polímeros, preferentemente, de elevada concentración, a través de polimerización radical de una emulsión de monómeros acuosa, en la cual se evitan las desventajas descritas, especialmente, la formación multiplicada de coágulos, el ensuciamiento del recipiente de polimerización, así como el incremento de temperaturas poco antes o tras finalizar la adición de monómeros.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el objeto se logra a través de un procedimiento para la obtención de una dispersión de polímeros acuosa en la cual al recipiente de reacción se le suministra continuamente una emulsión de monómeros acuosa, en función del consumo.

El objeto de la invención es entonces un procedimiento para la obtención de una dispersión de polímeros a través de la polimerización radical de una emulsión de monómeros acuosa, caracterizado porque se produce continuamente la emulsión de monómeros, en función del consumo, y la polimerización por emulsión de la emulsión de monómeros producida de modo continuo se lleva a cabo en un procedimiento semi batch. A su vez, acorde a la invención, los componentes de la emulsión de monómeros, son mezclados en, al menos, un dispositivo mezclador hasta obtener una emulsión, asimismo, como dispositivo mezclador se utiliza, al menos, un mezclador en línea dispuesto directamente delante del recipiente de reacción.

El procedimiento acorde a la invención es adecuado para la obtención de homo- y copolimerizados, de modo que, para la obtención continua de emulsión de los monómeros en el dispositivo mezclador, le es suministrado a éste una alimentación que contiene monómeros. La alimentación de múltiples monómeros puede llevarse a cabo por separado o en forma de mezclas generadas, por ejemplo, uniendo las alimentaciones individuales en un conducto tubular común.

A su vez, al dispositivo mezclador le pueden ser suministrados los monómeros en forma pura (fase oleosa) o junto con agua. Preferentemente, a la alimentación de monómeros que contiene agua ya se le adiciona, antes de la entrada al dispositivo mezclador para la obtención de la emulsión de monómeros, una sustancia de acción superficial (emulsionante).

La adición del iniciador se lleva a cabo a través de un suministro independiente, en general, en fase acuosa, pero la alimentación de monómeros y la alimentación del iniciador se pueden unir antes de la entrada al dispositivo mezclador. En caso de desecharlo, el iniciador también puede ser agregado independientemente de la emulsión de monómeros, directamente en el reactor.

La adición de los demás componentes de la emulsión de monómeros que será detallada a continuación, se lleva a cabo según la compatibilidad, junto con una de las alimentaciones mencionadas o por separado, en forma pura, como solución en agua o en un solvente adecuado.

Preferentemente, en la ejecución del procedimiento semibatch acorde a la invención se disponen en el reactor una parte de la fase acuosa así como, eventualmente, uno o múltiples de los monómeros y/o de los demás componentes de la emulsión de monómeros.

La alimentación de los componentes en el dispositivo mezclador puede llevarse a cabo según los procedimientos usuales. Entre ellos se encuentran, por ejemplo, la adición directa de todos los componentes o la formación de mezclas previas adecuadas.

Según un modo de ejecución adecuado del procedimiento acorde a la invención para la obtención de copolimerizados se puede, por ejemplo, reunir una mezcla de uno o múltiples monómeros solubles en agua, de un emulsionante y, eventualmente, de otros aditivos como una primera alimentación, con una solución acuosa de un iniciador como segunda alimentación, por ejemplo, en un tramo de conducto tubular común. A esta mezcla se le puede agregar, por ejemplo, al menos, un monómero insoluble en agua en forma pura (fase oleosa) como tercera alimentación, eventualmente, a través de un dispositivo de dosificación. En función del consumo, la mezcla de las tres alimentaciones es emulsionada continuamente en un dispositivo mezclador y suministrada al recipiente de reacción, como se describe en detalle a continuación.

Como dispositivo mezclador para la obtención continua de la emulsión de monómeros acuosa pueden utilizarse, en el procedimiento acorde a la invención, uno o también múltiples mezcladores, asimismo, se puede tratar de mezcladores del mismo tipo constructivo o de diferentes tipos constructivos, utilizados en orden, disposición y combinación arbitrarios, por ejemplo, en una disposición en serie de todos los mezcladores, en una combinación de disposición en paralelo y en serie o en una disposición en paralelo de todos los mezcladores. Si se utilizan múltiples mezcladores se prefiere la disposición en serie.

Los mezcladores adecuados son, especialmente, mezcladores dinámicos, cuyos órganos mezcladores contienen partes móviles y mezcladores estáticos, es decir, órganos mezcladores sin partes móviles en su interior, que trabajan según el principio en línea.

Preferentemente, los mezcladores están seleccionados entre los sistemas de rotor y estator, preferentemente, molinos coloidales o máquinas de dispersión de corona dentada, homogeneizadores por ultrasonido, homogeneizadores

ES 2 163 211 T5

de alta presión, mezcladores de tubos, dispersores por inyección, mezclador de cizallamiento, termocambiadores y reactores curvados tubulares de paso con un corte transversal esencialmente circular o elipsoide.

Los mezcladores en línea dinámicos adecuados son, por ejemplo, los termocambiadores de superficie raspada descritos en la revista ZFL-Zeitschrift para la tecnología y la técnica de procedimientos para alimentos (1982) 33(3), página 139 y siguientes, máquinas desintegradoras que trabajan según el principio de rotor y estator, por ejemplo, máquinas de dispersión de corona dentada, molinos coloidales y de disco de coridón, así como homogeneizadores de alta presión y por ultrasonido.

Los mezcladores en línea dinámicos adecuados también son los mezcladores de tubos.

Los mezcladores en línea estáticos adecuados son, por ejemplo, los descritos en la revista ZFL-Zeitschrift para la tecnología y la técnica de procedimientos para alimentos (1982) 33(3), página 139 y siguientes, por ejemplo, el mezclador Ross-ISG, en los cuales la corriente de flujo es conducido a través de insertos con perforaciones, que la dividen en corrientes parciales que posteriormente son desplazadas lateralmente y reunidas nuevamente en otro orden, o mezcladores estáticos que comprenden múltiples elementos mezcladores fijos del mismo tipo, montados desplazados respectivamente 90° uno tras otro en un tubo o canal (por ejemplo, mezcladores Kenics, Sulzer SMV y Sulzer SMX).

Otros mezcladores en línea estáticos adecuados son mezcladores de cizallamiento, como los dispersores por inyección descritos en la memoria EP-B-101 007.

Otros mezcladores adecuados son, también, dispositivos para la emulsión en línea, como membranas, mezcladores de chorro y dispositivos curvados tubulares con un corte transversal esencialmente circular o elipsoide.

Como dispositivo mezclador se utiliza, al menos, un mezclador en línea, dispuesto directamente delante del recipiente de reacción.

El dispositivo mezclador comprende, preferentemente, sobre todo, un mezclador dinámico y/o un mezclador estático. Si se utilizan dos mezcladores, éstos están conectados en serie. Como mezclador dinámico se utiliza, preferentemente, un mezclador de tubos o una máquina de dispersión de corona dentada, por ejemplo, del tipo Megatron de la empresa Kinematica.

Preferentemente se utiliza, como dispositivo mezclador, un mezclador de tubos o una máquina de dispersión de corona dentada en combinación con un mezclador estático.

Ventajosamente, como dispositivo mezclador se utiliza un dispositivo tubular con múltiples curvaturas sucesivas con direcciones de curvatura alternadas. Tales dispositivos están descritos en la declaración de patente alemana DE 196 34 450.

El dispositivo con un corte transversal esencialmente circular o elipsoide presenta múltiples curvaturas con direcciones de curvatura alternadas, asimismo, se lleva a cabo una inversión de la dirección de curvatura, a más tardar, cuando a partir del comienzo de un tramo del centro de gravedad de la superficie del corte transversal del tubo, que recorre una curvatura, comprende 200 veces el diámetro del tubo, asimismo, una curvatura puede comprender hasta tres vueltas alrededor del eje de curvatura.

Se entiende por diámetro del tubo, en el caso del corte transversal elipsoide del dispositivo, el valor medio entre el eje mayor y el eje menor.

En el caso del corte transversal elipsoide la relación del semieje mayor respecto del semieje menor se encuentra, preferentemente, en el área de 5:1 a 1:1.

Por curvaturas con direcciones de curvatura alternadas se entiende, en este caso, la sucesión de segmentos curvados de tubo, asimismo, el segmento respectivamente siguiente de tubo (segmento de tubo entre dos inversiones curvadas) conduce a otra dirección, preferentemente opuesta al anterior, es decir, con cada segmento de tubo se lleva a cabo una modificación, preferentemente una inversión de la dirección de curvatura. Este acondicionamiento del dispositivo permite la confección de arrollamientos con una disposición espacial especialmente favorable, es decir, compacta, especialmente adecuada para la aplicación industrial.

La curvatura está configurada, preferentemente, de modo tal que el centro de gravedad de la superficie del corte transversal del tubo de cada curvatura describa un semicírculo.

El radio de curvatura del segmento curvado del tubo es, preferentemente, 0,5 a 100 veces, preferentemente, 1 a 80, 2 a 50 o 2 a 20 veces el diámetro de la superficie del corte transversal del tubo.

Las dimensiones del dispositivo son, en general, tales que la relación del largo respecto del diámetro se halla en el área de 100:1 a 1 000 000:1, preferentemente, de 1000: 1 a 100.000: 1 o 50.000 1.

5 Acorde a un modo de ejecución preferido, visto desde la entrada de corriente, el dispositivo está configurado como un arrollamiento ascendente de una capa con, al menos, dos ejes. Los ejes pueden conformar un ángulo entre sí, pero preferentemente son esencialmente paralelos. En el caso de un arrollamiento no autoportante, estos ejes pueden ser realizados, preferentemente a través de tubos o barras, en forma circular o angular. El término “arrollamiento alrededor de, al menos, dos ejes” sólo se utiliza a modo de ilustración. No es necesario que en la aplicación los ejes también sean realizados, por ejemplo, en forma de tubos o barras.

10 Si un arrollamiento es realizado alrededor de múltiples ejes, preferentemente, dispuestos en un mismo nivel, se obtiene un acondicionamiento en forma de cinta o de pared.

10 Los arrollamientos mencionados son una disposición espacial especialmente favorable y permiten una ejecución compacta del dispositivo acorde a la invención. Son fácilmente transportables, lo cual es una ventaja, especialmente, para trabajos de mantenimiento. La cantidad de arrollamientos superpuestos es arbitraria, se orienta a los requisitos de cada caso.

15 Las emulsiones acuosas de monómeros adecuadas para el procedimiento acorde a la invención comprenden:

- a) al menos, un monómero etilénicamente insaturado,
- 20 b) eventualmente, al menos, un iniciador adecuado para una polimerización por emulsión acuosa,
- c) una o múltiples sustancias de acción superficial,
- d) eventualmente, otros aditivos.

25

Componente a)

30 Los monómeros utilizables para el procedimiento acorde a la invención son mono o diésteres de ácidos mono o dicarboxílicos etilénicamente insaturados C_3-C_6 con alcoholes C_1-C_{20} o dioles C_2-C_{20} , ésteres de alquiltinilo C_1-C_{20} , compuestos vinilaromáticos, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, éteres de alquiltinilo C_1-C_{20} , mono y diolefinas C_2-C_8 , ácidos mono o dicarboxílicos etilénicamente insaturados C_3-C_6 sus sales o sus amidas, alquilamidas N-mono- o N,N-Di- C_1-C_{20} o hidroxialquilamidas, N-vinilactamas, ácidos sulfónicos alquilo o arilo etilénicamente insaturados y/o sus sales y mezclas de diferentes monómeros de un tipo o de diferentes tipos.

35

Ejemplos de monómeros adecuados son alquilacrilatos C_1-C_{12} y alquilmetacrilatos C_1-C_{12} , como ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec.-butanol, tert.-butanol, pentanol, hexanol, 2-etilhexanol, octanol, decanol, dodecanol o alcohol estearílico, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, estírol, α -metilestireno, acrilnitrilo, metacrilnitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, viniletiléter, etileno, propileno, butadieno, isopreno, N-vinilpirrolidona, ácido vinilsulfónico y sus sales alcalinas, ácido acrilamidopropansulfónico y sus sales alcalinas, estírol sulfonado y sus sales alcalinas, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico.

45 Ejemplos de otros monómeros a), que en general se encuentran en una medida inferior, comprenden N-alquilo y N-hidroxialquilamidas de los ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente mencionados anteriormente, los diésteres de alcoholes bivalentes con los ácidos monocarboxílicos insaturados etilénicamente mencionados anteriormente, los vinil- o alilésteres de los ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente, derivados de la N,N'-divinil o N,N'-dialilurea o sustancias divinilaromáticas.

50

Las combinaciones de monómeros especialmente adecuadas para el procedimiento acorde a la invención son, por ejemplo, n-butilacrilato con acetato de vinilo; n-butilacrilato con estírol; n-butilacrilato con etilhexilacrilato; butadieno con estírol; butadieno con acrilnitrilo y/o metacrilnitrilo; butadieno e isopreno con acrilnitrilo y/o metacrilnitrilo; butadieno con ésteres de ácido acrílico; butadieno con ésteres de ácido metacrílico. Todas las combinaciones de monómeros mencionadas pueden, además, contener cantidades reducidas de otros monómeros, preferentemente, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida y/o metacrilamida.

55

Componente b)

60

Como iniciadores de polimerización radical se pueden utilizar todos aquellos que pueden desencadenar una polimerización radical por emulsión acuosa. A su vez, se puede tratar tanto de peróxidos, por ejemplo, de peroxodisulfatos alcalinometálicos, como así también de azocompuestos. También se utilizan sistemas combinados compuestos por, al menos, un reductor orgánicos y, al menos, un peróxido y/o un hidroperóxido, por ejemplo, un tert.-butilhidroperóxido con la sal de sodio del ácido hidroximetansulfónico o peróxido de hidrógeno con ácido ascórbico. También se utilizan sistemas combinados que contienen una cantidad reducida de compuestos metálicos solubles en agente polimerización, cuyos componentes metálicos pueden presentarse en múltiples grados de valencia, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peróxido de hidrógeno, asimismo, en lugar de Ácido ascórbico también se utilizan, frecuentemente, la

65

ES 2 163 211 T5

sal de sodio del ácido hidroximetansulfínico, sulfito de sodio, sulfito de hidrógeno de sodio o bisulfito de sodio y en lugar de peróxido de hidrógeno, tert.- butilhidroperóxido o peroxodisulfatos alcanilos y/o peroxodisulfatos amonio. Los iniciadores preferidos son las sales de amonio o de metales alcalinos de peroxosulfatos o peroxodisulfatos, especialmente, peroxodisulfatos de sodio o de potasio. La cantidad de los sistemas iniciadores radicales implementada es, preferentemente, de 0,1 a 2% en peso en relación a la cantidad total de los monómeros por polimerizar.

Componente c)

La polimerización por emulsión es llevada a cabo en presencia de emulsionantes y coloides protectores adecuados. Estas sustancias se utilizan, usualmente, en cantidades de hasta 10% en peso, preferentemente, de 0,5 a 5% en peso y, especialmente, de 0,5 a 3% en peso, en relación a los monómeros por polimerizar.

Cinco coloides protectores adecuados son, por ejemplo, alcoholes de polivinilo, derivados de la celulosa o copolimerizados en base a vinilpirrolidona. Los emulsionantes adecuados son, especialmente, emulsionantes aniónicos y no iónicos, como mono, di- y trialquilfenoles etoxilados, etoxilados de alcoholes cadena larga, sales alcalinas y de amonio de alquilosulfatos, de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes etoxilados y alquilofenoles etoxilados, de ácidos alquilosulfónicos y de ácidos alquiloarilosulfónicos. Una descripción exhaustiva de los coloides protectores y emulsionantes se encuentra en Houben- Weyl, Methoden der Organischen Chemie (métodos de química orgánica), tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe (sustancias macromoleculares), Editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192-208 y 411-420.

Los emulsionantes no iónicos son emulsionantes aralifáticos o alifáticos, no iónicos, por ejemplo, mono-, di- y trialquilofenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, radical aquilo: C₄-C₁₀), etoxilados de alcoholes de cadena larga (grado de EO: 3 a 50, radical aquilo: C₈-C₃₆) así como copolímeros en bloque de óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Se prefieren los etoxilados de alcoholes de cadena larga (radicales aquilo: C₁₀-C₂₂, grado de etoxilación medio 10 a 50) e inferior, son especialmente preferidos, tales con un radical aquilo C₁₂-C₁₈ lineal y un grado de etoxilación medio de 10 a 50 así como monoalquilfenoles etoxilados.

Emulsionantes aniónicos adecuados son, por ejemplo, sales alcalinas y sales de amonio de alquilsulfatos (radical aquilo: C₈-C₁₂), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes etoxilados (grado de EO: 2 a 50, radical aquilo: C₁₂-C₁₈) y alquilofenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, radical aquilo: C₄-C₉), de ácidos alquilosulfónicos (radical aquilo: C₁₂-C₁₈) y de ácidos alquiloarilosulfónicos (radical aquilo: C₉-C₁₈). Otros emulsionantes adecuado se encuentran en Houben- Weyl, Methoden der Organischen Chemie (métodos de química orgánica), tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe (sustancias macromoleculares), Editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192-208. Como emulsionantes aniónicos también son adecuados éteres de ácido bis(fenilsulfónico) o sus sales alcalinas o de amonio, que en uno o en ambos anillos aromáticos portan un grupo alquilo C₄-C₂₄. Estos compuestos son conocidos, por ejemplo, por la memoria US-A 4 269 749 y se pueden adquirir en el mercado, por ejemplo, como Dowfax® 2A1 (marca comercial de Dow Chemical Company).

Emulsionantes catiónicos adecuados son, preferentemente, halogenuros de amonio cuaternarios, por ejemplo, cloruro de trimetilcetilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio, cloruro de benziltriethylamonio o compuestos cuaternarios de N-alquilpiridinas C₆-C₂₀, N-alquilmorfolinas C₆-C₂₀ o N-alquilimidazoles C₆-C₂₀, por ejemplo, cloruro de N-laurilpiridinio.

Componente d)

Para el control del peso molecular pueden utilizarse reguladores usuales, por ejemplo, compuestos mercapto, como mercaptoetanol, mercaptopropanol, mercaptobutanol, ácido mercapto-ascético, ácido mercaptopropiónico, mercapto-trimetoxisilano, butilmercaptano t-dodecilmercaptano. También son adecuados los compuestos halogenados orgánicos, como tetraclorocarbono o bromotriclorometano. Otros aditivos adecuados son, por ejemplo, agentes reguladores del valor del pH, antioxidantes, desodorantes, biocidas, reticuladores, colorantes y pigmentos.

La emulsión obtenida acorde a la invención es polimerizada en un reactor adecuado. Entre ellos se encuentran, por ejemplo, reactores agitados, cascadas de recipientes. La polimerización por emulsión de las emulsiones de monómeros producidas continuamente se lleva a cabo en un procedimiento semibatch.

En el procedimiento semibatch acorde a la invención, la fase continua puede ser dispuesta parcialmente, es decir, el reactor es llenado proporcionalmente con agua y, eventualmente, una sustancia de acción superficial y/o un monómero.

La polimerización también puede realizarse utilizando un látex sembrado, obtenido al comienzo de la reacción en el recipiente de reacción o y que puede ser agregado como componente de los demás componentes de la emulsión de monómeros antes de entrar al dispositivo mezclador.

El procedimiento acorde a la invención es especialmente adecuado para la obtención de dispersiones de polímeros con una elevada proporción de sustancias sólidas. Esta proporción se halla, preferentemente, en el área de 25 a 75% en peso, de modo especialmente preferido, en, al menos, 50% en peso y de modo preferentemente, sobre todo, en, al

ES 2 163 211 T5

menos 60% en peso. A su vez se evitan las desventajas conocidas en el estado actual de la técnica, especialmente, como consecuencia de una separación parcial o total de emulsiones de monómeros obtenidas por separado (emulsionadas previamente).

5 A continuación se detalla la presente invención, a partir de los siguientes ejemplos no restrictivos.

Ejemplos

10 Para demostrar las ventajas de una polimerización con una producción continua de emulsión en función del consumo, en comparación con la alimentación de un monómero puro o en comparación con la alimentación de una emulsión obtenida por separado en un recipiente de preparación, se efectuaron las cuatro siguientes dispersiones, en cada caso, con los 3 siguientes procesos de dosificación:

15 *Procedimiento de dosificación 1 (comparación)*

Las alimentaciones 1A y 1B, previamente mezcladas por separado se dosificaron a través de un conducto común de una alimentación, sin embargo, sin emulsionado previo, en un recipiente agitado (recipiente de polimerización).

20 *Procedimiento de dosificación 2 (comparación)*

25 Las alimentaciones 1A y 1B fueron emulsionadas en un recipiente de preparación y desde allí fueron dosificadas al recipiente agitado. La alimentación 2 fue dosificada a través de un conducto de alimentación separado al recipiente agitado.

30 *Procedimiento de dosificación 3 (acorde a la invención)*

Las alimentaciones 1A y 2 fueron reunidas en un tramo del conducto tubular. La mezcla de la alimentación 1A y 2 fue dosificada a la alimentación 1B. La mezcla de las alimentaciones 1A, 1B y 2 fueron emulsionadas mediante un elemento mezclador en línea (a o b), dispuesto directamente antes del recipiente agitado en el conducto de alimentación, y fueron conducidos luego al recipiente agitado.

35 Como elementos de mezcla en línea se utilizaron:

40 a) un mezclador estático tipo SMX-S, DN 3,2, conformado por 10 elementos mezcladores de la empresa Sulzer Chemtech,

b) una máquina de dispersión de corona dentada Megatron MT 5000 de la empresa Kinematica.

45 **Dispersión 1**

En un recipiente agitado se dispusieron 13 kg de agua y se calentaron a 90°C. Posteriormente se agregó 5% de la alimentación 1 y 9% de la alimentación 2 y se polimerizó durante 5 min. Luego se le agregaron las cantidades restantes de la alimentación 1A y B así como de la alimentación 2, conservando la temperatura de polimerización dentro de las 3 h tras cada uno de los procedimientos de dosificación descritos. A continuación se efectuó la polimerización posterior, durante 1 h, para finalizar la conversión.

50 **Alimentación 1:**

55 A: 24,94 kg de agua

4,33 kg de emulsionante I

60 1,25 kg de ácido acrílico

1,50 kg de una solución acuosa al 50% en peso de acrilamida

65 B: 25,00 kg de n-butilacrilato

23,00 kg de acetato de vinilo

ES 2 163 211 T5

Alimentación 2

solución de:

0,375 kg de peroxodisulfato de sodio

4,98 kg de agua

Proporción de sustancias sólidas: 52,0%

Dispersión 2

En un recipiente agitado se dispusieron 15 kg de agua y se calentaron a 85°C. Posteriormente se agregó 6% de la alimentación 1 y 10% de la alimentación 2 y se polimerizó durante 10 min. Luego se le agregaron las cantidades restantes de la alimentación 1A y B así como de la alimentación 2, conservando la temperatura de polimerización dentro de las 3,5 h tras cada uno de los procedimientos de dosificación descritos. A continuación se efectuó la polimerización posterior, durante 1h para finalizar la conversión.

Alimentación 1:

A: 19,01 kg de agua y 2,00 kg de emulsionante II

B: 30,00 kg de n-butilacrilato y 20,00 kg de estírol

Alimentación 2:

solución de:

0,30 kg de peroxodisulfato de sodio

4,70 kg de agua

Proporción de sustancias sólidas: 55,6%

Dispersión 3

En un recipiente agitado se dispusieron 4,33 kg de agua y se calentaron a 85°C. Posteriormente se agregó 5% de la alimentación 1 y 8% de la alimentación 2 y se polimerizó durante 5 min. Luego se le agregaron las cantidades restantes de la alimentación 1A y B así como de la alimentación 2, conservando la temperatura de polimerización dentro de las 3,5 h tras cada uno de los procedimientos de dosificación descritos. A continuación se efectuó la polimerización posterior, durante 1h para finalizar la conversión.

Alimentación 1:

A: 10,25 kg de agua

1,33 kg de emulsionante II

1,50 kg de emulsionante III

1,00 kg de ácido acrílico

1,40 kg de una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio

B: 15,00 kg de etilhexilacrilato

34,00 kg de n-butilacrilato

ES 2 163 211 T5

Alimentación 2:

solución de:

0,35 kg de peroxodisulfato de potasio

5,48 kg de agua

Proporción de sustancias sólidas: 68,6%

Dispersión 4

En un recipiente agitado a presión se dispuso una mezcla de 16,7 kg de agua y 0,3 kg de ácido itacónico y se calentó a 85°C. Posteriormente se agregó 4,8% de la alimentación 1 y 9% de la alimentación 2 y se polimerizó durante 10 min. Luego se le agregaron las cantidades restantes de la alimentación 1A y B así como de la alimentación 2, conservando la temperatura de polimerización dentro de las 4,5 h tras cada uno de los procedimientos de dosificación descritos. A continuación se efectuó la polimerización posterior, durante 1,5 h para finalizar la conversión.

Alimentación 1:

A: 19,21 kg de agua

3,00 kg de emulsionante II

0,69 kg de ácido acrílico

0,40 kg de una solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio

B: 31,00 kg de estírol

18,00 kg de butadieno

0,44 kg de tert.-dodecilmercaptano

Alimentación 2:

solución de:

0,35 kg de peroxodisulfato de potasio

5,50 kg de agua

Proporción de sustancias sólidas: 53,7%

Como emulsionante se utilizaron, en este caso:

Emulsionante I: Una solución acuosa al 30% en peso de un semiéster de ácido sulfúrico de isononilfenol etoxilado, grado de EO: 25

Emulsionante II: 15 kg de una solución acuosa al 50% en peso de laurilsulfato de sodio

Emulsionante III: solución acuosa al 20% en peso de isooctilfenol etoxilado, grado de EO 25

A continuación de la obtención de las dispersiones se analizaron:

- la proporción de coágulos > 50 μm

- el ensuciamiento del recipiente de polimerización

- el incremento de la temperatura del recipiente tras las alimentaciones, según los siguientes métodos:

ES 2 163 211 T5

Coágulos

1 kg de la dispersión correspondiente se filtró a través de un trozo de red de nylon de peso conocido y una malla de 50 μm . Los coágulos recogidos fueron lavados intensamente con agua destilada y secados junto con la red de nylon a temperatura ambiente. A través del repesaje se determinó el peso de los coágulos recogidos. Las indicaciones de la cantidad de coágulos se llevan a cabo en porcentajes (en relación a la masa de la dispersión).

Ensuciamiento del recipiente de polimerización

Tras evacuar la dispersión del recipiente agitado éste fue lavado con agua, el ensuciamiento de las paredes y del mezclador se comprobaron visualmente y se evaluaron según los siguientes criterios:

1 muy poco ensuciamiento del mezclador y/o de las paredes del recipiente

2 ligero ensuciamiento del mezclador y/o de las paredes del recipiente

3 ensuciamiento moderado del mezclador y/o de las paredes del recipiente

4 ensuciamiento marcado del mezclador y/o de las paredes del recipiente.

Incremento de temperatura tras las alimentaciones

En este caso la temperatura que reinaba inmediatamente tras las alimentaciones en el recipiente agitado se comparó con la temperatura máxima alcanzada tras las alimentaciones. Las diferencias determinadas ΔT se indican en $^{\circ}\text{C}$.

Los resultados de las pruebas están resumidos en las siguientes tablas 1 a 4.

TABLA 1

Resultados de las pruebas para la dispersión 1				
Dispersión 1:	Procedimiento de dosificación 1	Procedimiento de dosificación 2	Procedimiento de dosificación 3a).	Procedimiento de dosificación 3b)
Coágulos	0,14%	0,09%	< 0,01%	< 0,01%
ΔT tras las alimentaciones	8 $^{\circ}\text{C}$	4 $^{\circ}\text{C}$	--	--
Ensuciamiento del recipiente	4	2	1	1

TABLA 2

Resultados de las pruebas para la dispersión 2				
Dispersión 2:	Procedimiento de dosificación 1	Procedimiento de dosificación 2	Procedimiento de dosificación 3a).	Procedimiento de dosificación 3b)
Coágulos	0,2%	0,11%	0,02%	< 0,01%
ΔT tras las alimentaciones	8 $^{\circ}\text{C}$	7 $^{\circ}\text{C}$	aprox. 1 $^{\circ}\text{C}$	--

Ensuciamiento del recipiente	3	2	1	1
---------------------------------	---	---	---	---

TABLA 3

Resultados de las pruebas para la dispersión 3				
Dispersión 3:	Procedimiento de dosificación 1	Procedimiento de dosificación 2	Procedimiento de dosificación 3a).	Procedimiento de dosificación 3b)
Coágulos	0,15%	0,1%	0,02%	0,01%
ΔT tras las alimentaciones	10°C	7°C	2°C	-
Ensuciamiento del recipiente	4	3	2	1

TABLA 4

Resultados de las pruebas para la dispersión 4				
Dispersión 4:	Procedimiento de dosificación 1	Procedimiento de dosificación 2	Procedimiento de dosificación 3a).	Procedimiento de dosificación 3b)
Coágulos	0,12%	0,08%	< 0,01%	< 0,01%
ΔT tras las alimentaciones	8°C	6°C	--	--
Ensuciamiento del recipiente	3	2	1	1

Como lo demuestran los resultados de las tablas 1 a 4, a través de la producción y adición continua de la emulsión de monómeros durante la obtención de dispersiones de polímeros se reduce la formación de coágulos, se evita el incremento de temperatura tras las alimentaciones y se reduce el ensuciamiento del recipiente. Con ello, el procedimiento acorde a la invención es superior a los procedimientos conocidos hasta ahora.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de una dispersión de polímeros a través de la polimerización radical de una emulsión acuosa de monómeros, en el cual, en función del consumo, se produce continuamente la emulsión de monómeros y se mezclan los componentes de la emulsión de monómeros en, al menos, un dispositivo mezclador hasta obtener la emulsión, asimismo, se utiliza, como dispositivo mezclador, al menos, un mezclador en línea, dispuesto directamente delante del recipiente de reacción, y la polimerización por emulsión de la emulsión de monómeros elaborada continuamente se lleva a cabo en un procedimiento semi-batch.

2. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado** porque como dispositivo mezclador se utiliza, al menos, un mezclador dinámico y/o un mezclador estático.

3. Procedimiento acorde a la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el mezclador está seleccionado entre los sistemas de rotor y estator, preferentemente, molinos coloidales o máquinas de dispersión de corona dentada, homogeneizadores por ultrasonido, homogeneizadores de alta presión, mezcladores de tubos, dispersores por inyección, mezclador de cizallamiento, termocambiadores y reactores curvados tubulares de paso con un corte transversal esencialmente circular o elipsoide.

4. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque como dispositivo mezclador se utiliza un mezclador en línea, especialmente, un mezclador de tubos o una máquina de dispersión de corona dentada, en combinación con un mezclador estático.

5. Procedimiento acorde a la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque como dispositivo mezclador se utiliza un dispositivo curvado tubular con un corte transversal esencialmente circular o elipsoide, que presenta múltiples curvaturas con direcciones de curvatura alternadas, en el cual se lleva a cabo una modificación de la dirección de curvatura, a más tardar, cuando a partir del comienzo de un tramo del centro de gravedad de la superficie del corte transversal del tubo, que recorre una curvatura, comprende 200 veces el diámetro del tubo, asimismo, una curvatura puede comprender hasta tres vueltas alrededor del eje de curvatura.

6. Procedimiento 5, **caracterizado** porque la curvatura está configurada de modo tal que el centro de gravedad de la superficie del corte transversal del tubo por curvatura conforma un semicírculo.

7. Procedimiento acorde a la reivindicación 5 o 6, **caracterizado** porque en el caso del corte transversal elipsoide, la relación del semieje mayor respecto del semieje menor se encuentra en el área de 5:1 a 1:1.

8. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado** porque el dispositivo está configurado como arrollamiento alrededor de, al menos, 2 ejes esencialmente paralelos, preferentemente, dispuestos en un mismo nivel.

9. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado** porque los componentes de la emulsión de monómeros son suministrados en diferentes puntos a lo largo del dispositivo.

10. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la emulsión acuosa de monómeros comprende

- a) al menos un monómero etilénicamente insaturado,
- b) eventualmente, al menos, un iniciador adecuado para una polimerización por emulsión acuosa,
- c) una o múltiples sustancias de acción superficial,
- d) eventualmente, otros aditivos.

11. Procedimiento acorde a la reivindicación 10, **caracterizado** porque los monómeros etilénicamente insaturados están seleccionados entre los ésteres de ácidos mono o dicarboxílicos etilénicamente insaturados C₃-C₆ con alcoholes C₁-C₂₀ o dioles C₂-C₂₀, preferentemente, alquilarilatos y alquilmetacrilatos, ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos C₁-C₂₀, vinilaromáticos, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, éteres de alquilovinilo C₁-C₂₀, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y 1 o 2 dobles enlaces, ácidos mono o dicarboxílicos etilénicamente insaturados C₃-C₆ y sus amidas, N-vinilactamas, ácidos sulfónicos alquilo o arilo etilénicamente insaturados y sus mezclas y/o eventualmente otros monómeros etilénicamente insaturados.

12. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado** porque los monómeros son seleccionados entre alquilacrilatos C₁-C₁₂, alquilmetacrilatos C₁-C₁₂, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, estírol, α-metilestírol, acrilnitrilo, Metacrilnitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, cloruro de vinilo, viniletiléter, etileno, propileno, butadieno, isopreno y N-vinilpirrolidona.