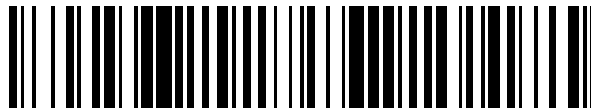


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 410 368**

51 Int. Cl.:

B01J 19/18 (2006.01)

C08J 3/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2009 E 09797463 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 2307132**

54 Título: **Procedimiento para la producción sin disolvente de dispersiones termoplásticas**

30 Prioridad:

16.07.2008 EP 08160557

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

01.07.2013

73 Titular/es:

**TRÜB EMULSIONS CHEMIE AG (100.0%)
Schnydersäcker 454
8262 Ramsen, CH**

72 Inventor/es:

**TRÜB, PETER y
TRÜB, DOMINIC PH.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 410 368 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 producción sin disolvente de dispersiones termoplásticas

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de los procedimientos para fabricar dispersiones de polímero elastomérico termoplástico.

Antecedentes de la invención

10 A partir del campo de los agentes de conservación para metales y superficies revestidas, por ejemplo, se conoce desde hace mucho tiempo la preparación de dispersiones acuosas en un procedimiento sin disolvente, en el que solo se utiliza agua. Por ejemplo, el documento US4693909 desvela un conservante líquido para superficies metálicas metalizadas o no metalizadas y superficies de revestimientos, en forma de una dispersión de cera acuosa que contiene una cera de copolímero de etileno/ácido acrílico especial, que consiste en del 8 al 25 % en peso de unidades ácido acrílico y del 92 al 75 % en peso de unidades etileno, en una forma parcial o completamente neutralizada, si fuera apropiado, como una mezcla con ceras basadas en productos de oxidación de polietileno y/o ceras de hidrocarburo, el uso de esta cera de copolímero de etileno/ácido acrílico especial para conservar las superficies metálicas, metalizadas o no metalizadas, y superficies de revestimientos, y un procedimiento para conservar temporalmente superficies metálicas y superficies de revestimientos. La dispersión se produce en tanto que una cera de copolímero de etileno/ácido acrílico (denominada cera EAA) como material de partida, frecuentemente en forma de gránulos, se emulsiona con la cantidad requerida de agua y la cantidad apropiada de una base en un autoclave de emulsionado de 0,40 a 0,60 MPa (de 4 a 6 bar) y de 140 °C a 160 °C mientras se agita.

20 Los procedimientos más específicos de esta clase que se consideran más eficaces o que conducen a dispersiones estables de pequeño tamaño de partícula o que están basadas en diferentes materiales de partida se desvelan en varios documentos tales como, por ejemplo, los documentos US 5.387.635, US 5.206.279, WO 98/06774, o US 2004/0029977.

25 El documento WO2007/110417 desvela específicamente un procedimiento para la preparación de una emulsión acuosa de caucho (látex artificial), que comprende las etapas de: (a) reducción de tamaño del caucho, mediante lo cual se producen gránulos con un menor tiempo de disolución; (b) formación de cemento, en la que los gránulos de la etapa (a) se disuelven en un disolvente de hidrocarburo adecuado; (c) preparación de una solución acuosa de jabón; (d) emulsionado del cemento formado en la etapa (b) usando la solución acuosa de jabón preparada en la etapa (c), formando de esta manera una emulsión de aceite en agua; (e) retirada del disolvente de hidrocarburo, dando como resultado una emulsión acuosa del caucho y, opcionalmente, (f) concentración de la emulsión, formando un látex artificial con un mayor contenido de sólidos, en el que en la etapa (a) la reducción de tamaño se realiza usando una picadora y/o granulador caracterizado porque se usa un jabón como adyuvante de procesamiento, preferentemente idéntico al jabón usado en las etapas (c) y (d).

35 En lo que respecta a la realización práctica para llevar a cabo tal procedimiento, el documento EP 173 456 propone un procedimiento en el que una resina termoplástica hidrófoba, tal como una resina de olefina y un polímero insoluble en agua o que no se hincha con agua que contiene un grupo de sal del ácido carboxílico se amasan en estado fundido en presencia de agua y ocurre inversión de fase para formar una dispersión que comprende partículas de resina dispersadas en agua, incluso aunque la cantidad de agua sea muy pequeña. Si se incluye un tensioactivo aniónico, opcionalmente junto con un disolvente o aceite, el tamaño de las partículas de resina dispersadas puede reducirse en gran medida incluso aunque una resina que tenga un peso molecular muy alto o se use una alta viscosidad en estado fundido. En el presente documento se propone realizar el procedimiento usando una amasadora, una mezcladora Banbury o una extrusora de tornillo multieje.

40 Se desvelan procedimientos continuos similares usando las extrusoras de los documentos EP 359045, DE 10109992, así como el documento WO 2005/021638.

45 El documento US 5387635 desvela dispersiones acuosas de interpolímeros de etileno/ácido carboxílico α,β -insaturado (por ejemplo, interpolímeros aleatorios de etileno/ácido acrílico), que se forman usando una mezcla de bases a una concentración de al menos 0,2 equivalentes de base por mol de ácido carboxílico α,β -insaturado. Las dispersiones tienen al menos un 10 por ciento en peso de sólidos dispersados y no más del 1 por ciento en peso de polímero inicial en forma no dispersada. Las bases preferidas para su uso en la formación de dispersiones son hidróxido de amonio y/o hidróxidos de metal alcalino. Las dispersiones se describen como particularmente útiles en la formación de revestimientos finos de adhesivo sobre sustratos, tal como papel y láminas metálicas, usando técnicas convencionales.

Sumario de la invención

55 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de dispersiones de polímero termoplástico o elastomérico, preferentemente de una forma sin disolvente.

El procedimiento se caracteriza porque usa un recipiente de reacción que con un primer volumen y un volumen secundario, en el que el primer agitador está localizado y es operativo en dicho primer volumen y un agitador secundario está localizado y es operativo en dicho volumen secundario, en el que el primer volumen es al menos 20 veces mayor que el volumen secundario, preferentemente 40 veces mayor o incluso 50 o 100 veces mayor, y en el que los agitadores en ambos volúmenes son capaces de manejar viscosidades por encima de o iguales a 1000 MPas. El procedimiento en particular incluye las siguientes etapas:

a. cargar el primer volumen del recipiente con una cantidad inicial de polímero y opcionalmente agua y opcionalmente una sustancia alcalina;

b. calentar el recipiente externamente a una temperatura de proceso diana en el intervalo de 80-300 °C (básicamente a una temperatura suficiente para fundir el polímero);

c. hacer funcionar el primer agitador en el primer volumen durante al menos media hora a una velocidad en el intervalo de 10-100 rpm (normalmente esta etapa c tiene lugar al mismo tiempo que la etapa b);

d. añadir agua y opcionalmente una sustancia alcalina al primer volumen (a menos que se haya añadido suficiente agua y opcionalmente sustancia alcalina en la etapa a);

e. conectar el volumen secundario al primer volumen y hacer funcionar el agitador secundario en el volumen secundario a una velocidad por encima de 1000 rpm y reciclar el producto de reacción a través de dicho agitador secundario mientras se mantiene la temperatura operativa básicamente constante durante un intervalo de tiempo mayor que la proporción de reciclado de 3 de la mezcladora primaria y secundaria para formar la dispersión (normalmente durante esta etapa también está funcionando el primer agitador en el primer volumen).

La proporción de reciclado se define como el factor de renovación del fluido de reacción en el primer volumen a través del segundo volumen. Una proporción de reciclado de 3 significa que, estadísticamente, el volumen del fluido de reacción ha circulado a través del volumen secundario tres veces o, en otras palabras, que el flujo de volumen acumulado a través del volumen secundario es 3 veces la cantidad del volumen del fluido de reacción en el volumen primario. Preferentemente, la proporción de reciclado es mayor de 5 y normalmente está en el intervalo de 3-10.

El procedimiento permite producir muy eficazmente dispersiones de polímero termoplástico o elastomérico con un tamaño de partícula promedio (meridiano) por debajo de 20 µm, preferentemente por debajo de 10 µm, más preferentemente por debajo de o igual a 5 µm. Normalmente, el meridiano está en el intervalo de 2-5 µm o el 99 % de las partículas son menores de 10 µm. Adicionalmente, las distribuciones del tamaño de partícula son muy estrechas, normalmente están caracterizadas porque el 90 % de las partículas están localizadas dentro del intervalo de 2-9 µm. Adicionalmente, el procedimiento permite producir muy eficazmente tales dispersiones de polímero elastomérico termoplástico con un valor de pH por debajo de 9, preferentemente por debajo de o a 8,5, preferentemente en el intervalo de 7-8,3, que son altamente estables durante el almacenamiento (más de tres meses) y que tienen un alto contenido de sólidos (en el intervalo del 25-40 % o incluso por encima de este).

De acuerdo con una realización preferida del procedimiento propuesto en la etapa a, el primer volumen solo se carga con polímero o precursor de polímero, por lo que no se añade agua sino solo el polímero, normalmente en forma granular. Después en la etapa b, el primer volumen y el polímero en forma granular en su interior se calientan activamente a una temperatura de proceso en el intervalo de por encima o igual a 155 °C, normalmente a una temperatura de proceso en el intervalo de 155-180 °C. Esto para la mayoría de los materiales de partida de polímero termoplástico o elastomérico de interés conduce a la fusión del material de partida. Simultáneamente al calentamiento dentro de la etapa b, también tiene lugar la etapa de procedimiento c, por lo que el calentamiento tiene lugar con una acción simultánea de agitación del primer agitador en el primer volumen.

Preferentemente ahora la etapa posterior d comprende varias etapas, de la siguiente manera:

En una primera etapa d1, se añade una primera cantidad de agua, en combinación con una sustancia alcalina (normalmente precalentada a una temperatura de al menos 120 °C), normalmente esto se hace con una solución de KOH al 10 % o al 10-40 % (o como alternativa NaOH, aminas, tales como dietiletanolamina (DEMA)) y el valor de pH correspondiente y la cantidad se añade conduciendo a un contenido de sólidos de aproximadamente el 90 %. Esta primera parte de adición continua y lenta de agua y solución alcalina como se ha especificado anteriormente en la etapa d normalmente se realiza durante un espacio de tiempo en el intervalo de 15-60 minutos, preferentemente en el intervalo de 30 minutos. También es posible una adición más rápida de agua y sustancia alcalina, por ejemplo en 2-5 minutos. Durante todo este tiempo, se mantiene una temperatura en el primer volumen de al menos 140 °C. Durante esta primera parte de la etapa d, se mantienen condiciones altamente alcalinas básicamente justo con la cantidad mínima de agua para la reacción eficaz del polímero.

Después de esto, cuando la adición de agua con sustancia alcalina es suficiente y se ha detenido, la mezcla de reacción correspondiente se agita normalmente durante otros 10-30 minutos mientras que preferentemente se mantiene la temperatura básicamente constante.

ES 2 410 368 T3

5 En una segunda etapa d2, que normalmente tarda aproximadamente 60-120 minutos, y durante la cual la temperatura se controla de nuevo preferentemente para que sea básicamente constante y a un nivel de al menos 140 °C se añade lentamente agua (puede no ser alcalina pero también es posible que sea alcalina, con valores de pH en el intervalo de 8-11; también precalentada a una temperatura de aproximadamente 120 °C) y se añade una cantidad conduciendo a un contenido de sólidos en el intervalo del 50-70 %.

Esta segunda etapa d2 tiene como fin la preparación de la dispersión para la agitación posterior en el volumen secundario, para lo cual se usan normalmente elementos de agitación que no pueden hacer frente a contenidos de sólidos por encima del 70 %.

10 De acuerdo con una realización preferida adicional del procedimiento propuesto después de las etapas a-e mencionadas anteriormente, se añade una cantidad adicional de agua precalentada (no alcalina) al primer volumen y/o al volumen secundario para establecer un contenido de sólidos en el intervalo del 30-50 %.

15 Posteriormente, la mezcla de reacción se agita durante otros 5-30 minutos, preferentemente durante aproximadamente cinco minutos, y después la línea de recirculación se dirige a una línea de salida. En esta línea de salida, la mezcla de reacción, que durante la recirculación normalmente está a una temperatura en el intervalo de 140-168 °C, se enfría rápidamente (enfriador de placas o enfriador por agitación, normalmente 80-150 kg/min) a una temperatura de 20-40 °C, normalmente en el intervalo de 30 °C y una etapa de refrigeración por choque. Se permite establecer una dispersión estable con una distribución estrecha del tamaño de partículas y un alto contenido de sólidos. Esencialmente la viscosidad de la dispersión diana está en el intervalo de 500-1500 MPas a un contenido de sólidos del 25-50 %.

20 Como materiales de partida (polímero termoplástico/elastomérico) pueden usarse sistemas tales como EAA (etileno/ácido acrílico), EMAA (etileno/ácido metacrílico), oleína, estearina, rosinas tales como colofonia o mezclas de los mismos. Estos sistemas pueden usarse en solitario o de acuerdo con una realización preferida adicional como sistemas combinados en combinación con sistemas que, tomados en solitario, básicamente no pueden dispersarse en agua, seleccionados entre: copolímeros de estireno (de bloques), tales como SIS (estireno-isopreno-estireno), SBS (estireno butadieno estireno), SEBS (estireno etileno butadieno estireno), SES (estireno etileno estireno), EVA (etileno acetato de vinilo), PP (polipropileno), PE (polietileno), poliéster, PET (polietilentereftalato), PVC (policloruro de vinilo). Cualquiera de estos sistemas puede estar opcionalmente injertado. Si se van a dispersar combinaciones de cualquiera de estos sistemas o una mezcla de estos sistemas, la parte de polímero termoplástico/elastomérico mencionado anteriormente, que actúa básicamente como un adyuvante o vehículo de dispersión, y que realmente reacciona, tiene que estar presente como al menos un 20 por ciento en volumen, preferentemente en el intervalo del 30-40 por ciento en volumen.

Normalmente, la temperatura diana del procedimiento está en el intervalo de 100-200 °C.

35 Preferentemente, el agitador secundario es una bomba de rotor-estator, sin embargo también puede ser de un tipo diferente siempre y cuando se adapte a los criterios anteriores de agitación a alta velocidad durante la formación eficaz de la dispersión.

Normalmente, la velocidad punta del agitador primario, que debe ser capaz de soportar las viscosidades muy altas del polímero termoplástico inicial (normalmente inicialmente en forma granular), es inferior a 50 km/h.

40 De acuerdo con una primera realización preferida, el primer volumen está localizado en una parte inferior del recipiente de reacción y el volumen secundario está localizado en una parte superior del recipiente de reacción, y cuando se carga el recipiente de reacción inicialmente solo la parte inferior que forma el primer volumen se carga con reactivos, en el que preferentemente los agitadores primario y secundario están montados en el recipiente de reacción coaxialmente.

45 De acuerdo con una segunda realización preferida, el agitador secundario es una bomba de rotor-estator cuyo lado de entrada está conectado al fondo del primer volumen a través de una válvula controlable, y cuya salida lateral está conectada a la parte superior del primer volumen y, después de la etapa d, dicha válvula se abre para iniciar la recirculación asistida durante la etapa e.

50 Normalmente, la etapa c se realiza durante al menos una hora, preferentemente durante al menos 3 horas, más preferentemente en 1-5 horas. Normalmente, las dos etapas b y c solapan en el sentido de que el calentamiento de la etapa b tiene lugar en agitación simultánea de acuerdo con la etapa c, y la agitación continua después del calentamiento real a la temperatura diana ha terminado y continúa durante un espacio de tiempo como se ha indicado anteriormente. El cambio de la etapa c a la etapa d normalmente tiene lugar tan pronto como la mezcla de reacción es una dispersión básicamente estable con un tamaño de partícula en el intervalo de 100-500 µm, que normalmente puede reconocerse por un color blanco o parecido a la miel sin separación de fases.

55 Normalmente, la etapa e se realiza durante al menos 5 minutos, preferentemente durante al menos 30 minutos, más preferentemente durante al menos una hora.

Para asegurar que el agua esté líquida durante el procedimiento de formación de la dispersión, durante las etapas c-e, la presión en el recipiente de reacción, en particular en el primer volumen, se mantiene en el intervalo 0,40-2 MPa (4-20 bar).

5 Normalmente, después de la etapa e. el sistema se enfría de nuevo a temperatura ambiente y la dispersión puede diluirse posteriormente a las concentraciones deseadas.

La presente invención desvela adicionalmente la dispersión obtenible u obtenida usando un procedimiento como se ha descrito anteriormente.

10 La presente invención se refiere adicionalmente a un recipiente de reacción para realizar un procedimiento como el dado anteriormente. Tal recipiente comprende un primer volumen con calentamiento externo localizado en una parte inferior y un volumen secundario localizado en una parte superior. El primer volumen es de al menos 20 veces, preferentemente al menos 40 veces mayor que el volumen secundario, los agitadores en ambos volúmenes son capaces de manipular viscosidades por encima de o iguales a 1000 MPas, un primer agitador está localizado en el primer volumen y un agitador secundario está localizado en el volumen secundario y el primer y el segundo agitadores están montados coaxialmente en el recipiente de reacción y pueden funcionar a diferentes velocidades.

15 También es posible que un recipiente de reacción que realice el reciclado anterior de los reactivos con un sistema de tuberías de reciclado o recirculación.

Otras realizaciones de la presente invención se perfilan en las reivindicaciones dependientes.

20 Resumiendo, la presente divulgación se refiere a un proceso para la producción de dispersiones poliméricas con un contenido de sólidos final del 25-65 % en peso, proceso en el cual al menos un polímero y agua se mezclan en un tanque agitado discontinuo. El proceso en particular está caracterizado porque la velocidad del denominado agitador primario está en el intervalo de 100 rpm (velocidad punta 50 km/h) o menor y la velocidad del denominado agitador secundario es de al menos 1000 rpm (puede ser también una bomba mezcladora de tipo rotor-estator). El volumen del recipiente de reacción se divide en un volumen primario para el agitador primario principal y un volumen secundario para la bomba agitadora de rotor-estator (agitador secundario). La proporción de volumen primario y secundario es de al menos 20, preferentemente al menos 40. El proceso se realiza durante un tiempo mayor que la proporción de reciclado de 3 entre las dos partes del recipiente de mezcla.

25 El procedimiento funciona preferentemente cargando el recipiente con los ingredientes poliméricos a dispersar. El recipiente después se calienta externamente a la temperatura del proceso. El agitador principal (primario) funciona a la velocidad indicada anteriormente después de que los materiales se hayan calentado suficientemente durante al menos 1 hora (normalmente aproximadamente 10 h). Después de una mezcla suficiente del ingrediente de polímero termoplástico se añade lentamente una cantidad inicial de agua y opcionalmente base (metal alcalino o amoniaco). El volumen del agitador secundario se conecta entonces al volumen principal y se pone cuidadosamente en marcha el agitador secundario. Se usa un tiempo de al menos 3 veces la proporción de reciclado para mezclar la dispersión concentrada. Esta dispersión puede diluirse después al contenido de sólidos deseado. Para controlar la viscosidad de la dispersión puede controlarse el enfriamiento.

30 Para dispersiones de EAA (pero también para otros sistemas como se ha indicado anteriormente, también para sistemas combinados) se prefiere usar una temperatura de mantenimiento por encima del punto de fusión del polímero para conseguir dispersiones de baja viscosidad. El enfriamiento y dilución final pueden realizarse en un recipiente diferente.

40 Puede añadirse agua y/o base adicional a esta temperatura operativa (a través de la bomba de la mezcladora de rotor-estator secundaria). La temperatura operativa se mantiene suficientemente baja para asegurar una proporción de reciclado de al menos 3 de la mezcladora primaria y secundaria. El material se enfría mientras está a presión a una temperatura por debajo del punto de ebullición del agua. Opcionalmente, el material puede mantenerse a una temperatura de mantenimiento antes de enfriarlo a temperatura ambiente.

45 La presión en el procedimiento puede controlarse/mantenerse independientemente a través de una capa de nitrógeno.

Breve descripción de las figuras

En las figuras adjuntas se muestran las realizaciones preferidas de la invención, en las que:

50 La Figura 1 es una ilustración esquemática de una unidad para realizar el procedimiento de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Se describe un procedimiento como un tanque agitado especial con al menos 2 mezcladoras en combinación con un procedimiento operativo para fabricar dispersiones. El procedimiento inventivo tiene aplicabilidad en el área de las denominadas dispersiones de polímero "autodispersables" así como dispersiones de elastómero termoplástico. El

procedimiento permite el uso de polímeros con mayor viscosidad y produce dispersiones estables durante el almacenamiento a alto nivel de sólidos y bajo pH. El procedimiento puede hacerse funcionar adicionalmente sin la adición de disolventes (la adición de disolventes es posible aunque, sin embargo, da como resultado dispersiones con un nivel residual de VOC).

5 El procedimiento operativo general para dispersiones de etileno/ácido acrílico (EAA) se describe bien en el folleto de Dow "preparación de dispersiones acuosas de copolímeros PRIMACOR" y en lo que respecta a las instrucciones operativas generales este documento se incluye específicamente en la presente memoria descriptiva. La cantidad de sólidos para una dispersión se muestra como una función de la viscosidad del polímero usado. En este folleto se da un procedimiento para el cálculo de la cantidad de base.

10 Las dispersiones fabricadas con amoníaco u otras bases de amina volátiles no están recomendadas sin precauciones de enfriamiento especiales.

Nuestro procedimiento inventivo muestra una manera de producir la dispersión con sistemas alcalinos basados en hidróxido metálico o con dispersiones de amoníaco (amina volátil) asegurando que el amoníaco tenga tiempo suficiente para reaccionar con los grupos carboxílicos iónicos del polímero. De esta manera, la pérdida por evaporación de amoníaco está limitada (el amino metil propanol AMP puede reaccionar también como una base de amina).

15 El documento US 6852792 encuentra que se requiere un EAA especial para obtener una dispersión con una operación de tanque agitado simple. El límite de estas dispersiones se indica a aproximadamente el 20 % de sólidos de acuerdo con los ejemplos del material de peso molecular especialmente alto en esa patente. La patente describe un procedimiento con un tanque agitado simple usando amoníaco como la base. La patente no menciona el pH resultante de la dispersión. Sin embargo, el intervalo usado de cantidad de neutralización cuando se reproduce en nuestro laboratorio muestra un alto pH (claramente por encima de 8,5). El procedimiento inventivo propuesto muestra una manera de producir dispersiones basadas en amoníaco y/o KOH (como alternativa NaOH u otros sistemas de hidróxido metálico) a mayores contenidos de sólidos y bajos niveles de neutralización y, de esta manera, a un pH menor, preferentemente significativamente por debajo de 9.

20 Las dispersiones de elastómeros se describen en el estado de la técnica en base a copolímeros de bloques estirénicos usando una disolución de disolvente, inversión de fase, procedimiento de separación con disolvente (véase la parte de introducción). El disolvente se requiere en estos procedimientos para reducir la viscosidad de la composición de elastómero en el procedimiento de inversión de fase. La desventaja de tal procedimiento es el uso de un disolvente inflamable que requiere una especial atención a la seguridad del procedimiento. También tal disolvente es difícil de retirar completamente de la dispersión acuosa ya formada. Esto normalmente da como resultado materiales de revestimiento con una cantidad específica de VOC resultantes del procedimiento de dispersión. El procedimiento inventivo elimina estas dificultades en tanto que funciona sin la adición de un disolvente, formando la dispersión de la composición de elastómero a una alta viscosidad.

35 Los procedimientos de dispersión basados en extrusora han sido descritos por diversas compañías en el pasado (véase la parte de introducción). Estos procedimientos se han usado para permitir la fabricación de una dispersión de polímeros altamente viscosos o composiciones de polímero. La desventaja de estos procedimientos es que son continuos y, por tanto, tienen que iniciarse y terminarse, lo que tiene el riesgo de que haya material residual. El procedimiento inventivo propuesto convierte toda la materia prima en la dispersión deseada (sin residuos). Asimismo una extrusora es una pieza relativamente cara del equipo en comparación con el equipo del procedimiento inventivo descrito por la presente, incluyendo al menos dos agitadoras básicamente en un solo recipiente. Asimismo, el tiempo de residencia del material en una extrusora normalmente es relativamente pequeño (normalmente inferior a 5 minutos). De esta manera, un procedimiento tan estricto de acuerdo con el estado de la técnica normalmente no permite reacciones lentas o el establecimiento de condiciones de equilibrio. El procedimiento inventivo propuesto funciona a una escala de tiempo mucho mayor, normalmente mayor de 2 horas. El calentamiento de los termoplásticos en una extrusora normalmente es principalmente el resultado de la entrada de energía al motor. El flujo de entrada de calor del presente procedimiento inventivo es por calentamiento externo, lo que permite una gestión de la energía mejorada en un entorno de producción. El calor puede recuperarse en las etapas de enfriamiento y reutilizarse para calentar un lote diferente.

50 El procedimiento inventivo usa un gran recipiente equipado con una paleta agitadora reforzada específica y un motor de elevado par de torsión. La paleta ha sido reforzada para permitir el funcionamiento con un medio de alta viscosidad. La paleta agitadora básicamente es una combinación de un agitador wendel para funcionamiento a alta viscosidad, combinado con un agitador anker de baja viscosidad con un estator para funcionamiento a baja viscosidad. Otra posibilidad es combinar este funcionamiento del agitador de alta y baja viscosidad en una alineación coaxial.

55 Además el cojinete del agitador y el motor del agitador están reforzados para manipular las altas fuerzas de los materiales altamente viscosos (en ocasiones pueden ser necesarios sistemas con un momento mayor de 50.000 Nm en el eje). Puede manipular viscosidades mayores de 10000 MPas (entre 1000 MPas y más de 2000000 MPas). Las viscosidades de fusión en caliente típicas pueden manipularse a temperaturas entre 90 y 200 °C.

ES 2 410 368 T3

Esta capacidad del recipiente principal permite la fusión y mezcla de polímeros termoplásticos y composiciones normalmente solo procesables por extrusión.

5 El procedimiento funciona por encima de la temperatura de ebullición del agua. Por lo tanto, el procedimiento funciona a una alta presión (normalmente en el intervalo de 4-50 bar) para asegurar que el agua está líquida en el recipiente hasta 220 °C.

El recipiente puede estar equipado también con un "condensador de reflujo de alta presión" para asegurar que el agua y la base de amina volátil posiblemente presente se mantengan en la composición durante todo el tiempo de procedimiento prolongado.

10 Esto a menudo requiere que los cojinetes de los agitadores en el recipiente sean de un diseño especial para asegurar que el recipiente funciona sin fugas y sin pérdida de presión. Los ejemplos específicos de tales cojinetes de alta presión están disponibles en Burgman (DE).

15 El procedimiento inventivo para la producción de dispersiones de polímero es un tanque agitado discontinuo que está dividido en dos secciones: una sección primaria y una sección secundaria. La sección primaria tiene un volumen al menos 20 veces mayor que la sección secundaria. Los agitadores en ambas secciones son capaces de manipular altas viscosidades mayores de 1000 MPas (1 Pas o incluso >1000 Pas). La velocidad del agitador primario es 1200 rpm o menor y la velocidad del agitador secundario es al menos 1200 rpm. El agitador del recipiente secundario es lo que se denomina bomba de rotor-estator. El tiempo de procedimiento en el recipiente se elige de manera que la denominada proporción de reciclado del recipiente secundario en el recipiente primario sea mayor de 3 a través de la bomba de rotor-estator. El volumen del recipiente se divide en un volumen primario para el agitador principal y un volumen secundario para la bomba agitadora de rotor-estator.

20 El procedimiento funciona cargando el recipiente con una cantidad inicial de la composición de polímero y agua y base (opcional). El recipiente se calienta después externamente (por ejemplo, calentamiento con vapor) a la temperatura de proceso deseada. Los agitadores funcionan a las velocidades indicadas anteriormente después de que los materiales se hayan calentado suficientemente. Puede añadirse agua o base adicional a esta temperatura operativa (a través de la mezcladora de rotor-estator secundaria). La temperatura operativa se mantiene por encima de la proporción de reciclado de 5 de la mezcladora primaria y secundaria. El material se enfría mientras está a presión a una temperatura por debajo del punto de ebullición del agua, opcionalmente el material puede mantenerse a una temperatura de mantenimiento antes de enfriarlo a temperatura ambiente. La presión en el procedimiento puede mantenerse independientemente a través de una capa de nitrógeno. El calentamiento y enfriamiento del recipiente se realizan mediante fuentes externas y, opcionalmente, mediante un cambiador de calor instalado entre el volumen de mezcladora primaria y secundaria. Este cambiador de calor se considera parte del volumen de mezcla secundario.

25 El procedimiento puede usarse para producir dispersiones sin disolvente que pueden usarse en aplicaciones tales como: revestimientos de barrera, revestimientos de vidrio, fibras de polímero y revestimientos de fibra de polímero, revestimientos de sellado térmico, revestimientos de imprimación, construcción, revestimientos textiles, revestimientos de papel, revestimientos de envasado flexibles, revestimientos de tablero de astillas y fibras, vidrio, metal, pinturas y tintas, cerámicos.

30 La Figura 1 ilustra una unidad que puede usarse para realizar el procedimiento como se ha descrito y que está de acuerdo con la unidad de acuerdo con la invención. La unidad comprende un recipiente de reacción 1 principal que representa el primer volumen. El recipiente de reacción está equipado con elementos mediante los cuales el primer volumen, o más precisamente el contenido del mismo, puede calentarse o enfriarse según se desee. Este puede ser, por ejemplo, un sistema de tubos localizado alrededor o también dentro del recipiente de reacción 1. El recipiente de reacción 1 comprende una abertura superior que, en este caso, está cubierta por la cubierta 3 y a través de la cual el polímero, normalmente de forma granular, puede introducirse en el recipiente de reacción. El recipiente de reacción 1 está equipado con un primer agitador, cuyo eje 6 es visible. Este eje está impulsado por un fuerte motor propulsor 5. Es importante observar que el agitador es muy potente y, en consecuencia, tiene que estar equipado con cojinetes muy reforzados y similares.

35 En su parte inferior el recipiente de reacción 1 principal está equipado con una válvula inferior 4 que lo conecta a la tubería de salida principal 10 del recipiente de reacción 1.

40 Aguas abajo de la válvula 4 se proporciona la posibilidad de introducir un medio de limpieza, normalmente dado por agua desmineralizada que entra en el sistema mediante la tubería de agua desmineralizada 7 o mediante aire comprimido que entra al sistema a través de la tubería de aire comprimido 8. Estas fuentes se proporcionan para limpiar el sistema de tuberías aguas abajo del recipiente de reacción, por ejemplo una vez que se ha detenido la recirculación.

45 Aguas abajo de la válvula 4 dentro de la tubería 10 se proporciona una bomba de circulación 11 que está impulsada por el motor 12, e incluso más aguas abajo se proporciona una primera posibilidad de alimentar una mezcla de reacción del sistema mediante la tubería de salida 13 equipada con una válvula indicada por, en todos los casos, la letra mayúscula V.

En la línea 10 se proporciona también un sensor de presión, como se ha analizado adicionalmente anteriormente, estando el sistema completo presurizado a una presión bastante por encima de 0,1 MPa (1 bar).

5 Adicionalmente aguas abajo se proporciona, por un lado, la posibilidad de introducir agua en el sistema, y no es necesario que esté en combinación con una sustancia alcalina. En este extremo se proporciona una bomba 14 cuya entrada está dada por la tubería de entrada 15, que puede alimentarse con agua precalentada y, dependiendo de la etapa de funcionamiento, el agua precalentada en combinación con álcali. También se proporciona por la presente un sensor de presión 17 y, dependiendo de la etapa del procedimiento, el agua precalentada proporcionada se alimenta al recipiente I de reacción (trayectoria 31 superior) o inmediatamente aguas abajo (trayectoria 32) de la cámara dispax 20 en este volumen de mezcla.

10 De hecho, el volumen de mezcla del agitador secundario está proporcionado como una cámara dispax 20 de una unidad agitadora secundaria 18 que está accionada por un motor 19.

Esta unidad agitadora secundaria está provista de una línea de derivación 21 equipada con una válvula de seguridad 22.

15 Aguas abajo de la unidad agitadora secundaria 18 la mezcla de reacción se canaliza a través de la tubería 23 (subunidad de recirculación), dependiendo de la etapa del procedimiento, de vuelta a través de la ramificación 24 de recirculación (controlada por la válvula 26) al recipiente de reacción 1 o, como alternativa, a través de la ramificación de salida 25, controlada por la válvula 27, a una segunda tubería de salida. En esta segunda tubería 30 de salida se proporciona un flujo a través de la unidad de enfriamiento 29 que es capaz de enfriar muy rápido y muy eficazmente la mezcla de reacción, que normalmente está bastante por encima de 150 °C, a una temperatura en el intervalo de temperatura ambiente, conduciendo de esta manera a una dispersión distribuida de forma estrechamente de acuerdo con la presente invención.

20 En general, en el contexto de este texto debe observarse que el volumen secundario debe entenderse que normalmente está dado no solo por el volumen de la cámara de mezcla secundaria real en el caso del sistema de tuberías de recirculación, como es el caso de la cámara dispax 20, sino realmente como el volumen constituido por esta cámara así como el de las tuberías que conducen a esta cámara (tubería 10), así como las tuberías que conducen desde esta cámara 20 (tubería 23 y 24) y de vuelta al recipiente 1.

Ejemplo 1

Condiciones para producir una Dispersión de EAA XUS60758.02L (60 % M.I., 17 % AA, disponible en Dow), en una unidad grande

30 Un recipiente de 20 litros equipado con un agitador principal (Badema, DE) está conectado a un reactor dispax (IKA, DE). El volumen de conexión del reactor dispax al recipiente principal es inferior a 2 litros. El recipiente se carga con 3000 gramos de material de EAA y se calienta externamente a 140 °C. El agitador principal se hace funcionar durante ese tiempo. Después de este procedimiento se añaden 3 l de agua y 0,2 l de amoniaco (solución al 17 %) al recipiente. Se calcula la cantidad de amoniaco. La temperatura se mantiene mientras el agitador principal se mantiene a 60 rpm durante otra hora para completar la adición de toda el agua y el amoniaco. Después, la válvula inferior del recipiente se abre para permitir que el reactor dispax se ponga en marcha. Este agitador funciona a 13000 rpm durante 4 horas a un volumen de bomba de al menos 80 kg/h. La dispersión concentrada obtenida se enfría después a aproximadamente 90 °C y se mantiene a esta temperatura durante al menos 1 hora, antes de que se enfríe de nuevo a temperatura ambiente.

40 El resultado es una dispersión con un 28 % de sólidos, pH 8, estabilidad durante el almacenamiento > 3 meses, tamaño de partícula promedio 100 nm.

Ejemplo 2

45 Condiciones para producir una Dispersión de dos EAA mezclados: 60 % en peso de Primacor 3440 (MI10, 9,7AA %, tal cual está disponible en Dow Chemical Company) con 40 % en peso de XUS60758.02L (60 MI, 17 % AA, disponible en Dow) en una unidad grande.

50 Un recipiente de 20 litros equipado con un agitador principal se conecta con un reactor dispax como en el ejemplo 1. El volumen de conexión del reactor dispax al recipiente principal es inferior a 2 litros. El recipiente se carga con 3000 gramos de la mezcla anterior y se calienta. El agitador principal funciona a 60 rpm durante 10 horas. Después de este procedimiento se añaden 3 l de agua y 0,2 l de amoniaco al recipiente (como en el ejemplo 1). La temperatura se mantiene mientras el agitador se mantiene a 60 rpm durante otra hora para completar la adición de toda el agua y el amoniaco. Después, la válvula inferior del recipiente se abre para permitir que el reactor dispax se ponga en marcha. Este agitador funciona a 13000 rpm durante 5 horas. La dispersión concentrada obtenida se enfría después a aproximadamente 90 °C y se mantiene a esta temperatura durante al menos 1 hora, antes de enfriarla de nuevo a temperatura ambiente.

55

El resultado es una dispersión con un 35 % de sólidos, pH 8, estabilidad durante el almacenamiento > 3 meses, tamaño de partícula promedio 300-400 nm.

Ejemplo 3

5 Condiciones para producir una Dispersión de SIS con EAA: 67 % en peso de Kraton D 1161 (tal cual está disponible en Kraton) con 33 % en peso de Primacor 5980 (300 MI, 2,5 % AA, disponible en Dow) en una unidad grande

10 Un recipiente de 20 litros equipado con un agitador principal está conectado con un reactor dispax como en el ejemplo 1. El volumen de conexión del reactor dispax al recipiente principal es inferior a 2 litros. El recipiente se carga con 3000 gramos de material combinado y se calienta. El agitador principal funciona a 60 rpm durante 10 horas. Después de este procedimiento se añaden 3 l de agua y 0,2 l de amoníaco al recipiente (como en el ejemplo 1). La temperatura se mantiene mientras el agitador se mantiene a 60 rpm durante otra hora para completar la adición de toda el agua y el amoníaco. Después, la válvula inferior del recipiente se abre para permitir que el reactor dispax se ponga en marcha. Este agitador funciona a 13000 rpm durante 5 horas. La dispersión concentrada obtenida se enfría después a aproximadamente 90 °C y se mantiene a esta temperatura durante al menos 1 hora, antes de que se enfríe a temperatura ambiente.

15 El resultado es una dispersión con un 40 % de sólidos, pH 8, estabilidad durante el almacenamiento > 3 meses, tamaño de partícula promedio por debajo de 20 µm.

Ejemplo 4

20 Las condiciones para producir una Dispersión de Poliéster con EAA: 19 % en peso de un poliéster disponible en el mercado con un 15 % en peso de Primacor en una unidad grande pueden elegirse para que sean básicamente equivalentes a las del ejemplo 3 anterior.

El resultado es una dispersión con un 30 % de sólidos, pH 8, estabilidad durante el almacenamiento > 3 meses, tamaño de partícula promedio por debajo de 10 µm.

Lista de números de referencia

- 1 recipiente de reacción principal
- 25 2 medio de enfriamiento/calentamiento para 1
- 3 cubierta en la abertura para la carga de 1
- 4 válvula inferior de 1
- 5 motor impulsor del agitador en 1
- 6 eje del agitador en 1
- 30 7 tubería de agua desmineralizada
- 8 tubería de aire comprimido
- 9 tubería para medio de limpieza
- 10 salida principal de la tubería de 1
- 11 bomba de circulación
- 35 12 motor de 11
- 13 tubería de salida con válvula
- 14 bomba
- 15 tubería de entrada para agua/sustancia alcalina precalentada
- 16 sensor de presión
- 40 17 sensor de presión
- 18 unidad agitadora secundaria
- 19 motor de 18
- 20 cámara dispax

ES 2 410 368 T3

- 21 línea de derivación de 18
- 22 válvula de seguridad de 21
- 23 tubería de recirculación
- 24 ramificación de recirculación
- 5 25 ramificación de salida
- 26 válvula en 24
- 27 válvula en 25
- 28 salida de 23 en 1
- 29 unida de enfriamiento de flujo continuo
- 10 30 segunda tubería de salida
- 31 tubería de entrada de reactivo en 1
- 32 tubería de entrada de reactivo en 10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de dispersiones de polímero termoplástico o elastomérico, usando un recipiente de reacción (1,10,20,23,24) con un primer volumen (1) y un volumen secundario (10,20,23,24), en el que un primer agitador está localizado y funciona en dicho primer volumen (1), y un agitador secundario (20) está localizado y funciona en dicho volumen secundario (10,20,23,24), en el que el primer volumen (1) es al menos 20 veces mayor que el volumen secundario (10,20,23,24), en el que los agitadores en ambos volúmenes son capaces de manipular viscosidades por encima de o iguales a 1000 MPas, incluyendo las etapas de:
- cargar el primer volumen (1) del recipiente con una cantidad inicial de polímero y opcionalmente agua y/u opcionalmente una sustancia alcalina;
 - calentar el recipiente (1) externamente a una temperatura de proceso diana en el intervalo de 80-300 °C;
 - hacer funcionar el primer agitador en el primer volumen (1) durante al menos media hora a una velocidad en el intervalo de 10-100 rpm, en el que la etapa c se realiza opcionalmente de forma simultánea a la etapa b;
 - añadir agua y opcionalmente una sustancia alcalina al primer volumen (1);
 - conectar el volumen secundario (10,20,23,24) al primer volumen (1) y hacer funcionar el agitador secundario (20) en el volumen secundario (10,20,23,24) a una velocidad por encima de 1000 rpm y reciclar el producto de reacción a través de dicho agitador secundario mientras se mantiene la temperatura operativa básicamente constante durante un espacio de tiempo mayor que una proporción de reciclado de 3 de las mezcladoras primaria y secundaria para formar la dispersión.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa a. el primer volumen solo se carga con polímero o material precursor de polímero básicamente libre de agua, preferentemente en forma granular; durante la etapa b. realizada simultáneamente a o solapando con la etapa c. el primer volumen y el polímero en forma preferentemente granular en su interior se calientan activamente a una temperatura de proceso por encima de o igual a 155 °C, normalmente a una temperatura de proceso en el intervalo de 155-180 °C que conduce a un material polimérico en estado líquido;
- en el que la etapa d. comprende las siguientes etapas
- adición básicamente continua o discontinua finamente dividida de una primera cantidad de agua, en combinación con una sustancia alcalina, preferentemente precalentada a una temperatura de al menos 120 °C, preferentemente como una solución de hidróxido metálico en una cantidad que conduce a un contenido de sólidos en el intervalo del 80-95 % durante un espacio de tiempo en el intervalo de 15-60 minutos, preferentemente en el intervalo de 30 minutos mientras se mantiene la temperatura en el primer volumen al menos a 140 °C; opcionalmente después agitar la mezcla de reacción correspondiente durante otros 10-30 minutos mientras preferentemente se mantiene la temperatura básicamente constante y preferentemente por encima de 140 °C;
 - adición continua o discontinua de agua no alcalina, preferentemente precalentada a una temperatura de aproximadamente 120 °C, durante 60-120 minutos, preferentemente mientras se mantiene la temperatura controlada para que sea básicamente constante y esté a un nivel de al menos 140 °C, conduciendo a un contenido de sólidos en el intervalo del 50-70 %.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que después de las etapas a. - e. mencionadas anteriormente se añade una cantidad adicional de agua, preferentemente precalentada a una temperatura de al menos 120 °C, al primer volumen y/o al volumen secundario tal como para establecer un contenido de sólidos en el intervalo del 30-50 %, posteriormente la mezcla de reacción se agita opcionalmente durante otros 5-30 minutos, preferentemente durante aproximadamente 5 minutos y posteriormente una línea de recirculación (23) se desvía a una línea de salida (25), en el que la mezcla de reacción se enfría rápidamente a una temperatura de 20-40 °C, normalmente en el intervalo de 30 °C, en una etapa de enfriamiento por choque.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de proceso diana está en el intervalo de 100-200 °C y/o en el que el agitador secundario es una bomba de rotor-estator y/o en el que la velocidad punta del agitador primario está por debajo de 50 km/h.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer volumen está localizado en una parte inferior del recipiente de reacción y el volumen secundario está localizado en una parte superior del recipiente de reacción, y en el que cuando se carga el recipiente de reacción inicialmente solo la parte inferior que forma el primer volumen se carga con reactantes, en el que preferentemente los agitadores primario y secundario están montados coaxialmente en el recipiente de reacción.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agitador secundario es una bomba de rotor-estator cuyo lado de entrada está conectado al fondo del primer volumen a través de una válvula controlable, y cuyo lado de salida está conectado a la parte superior del primer volumen y en el que, después de la etapa d., dicha válvula se abre para iniciar una recirculación asistida durante la etapa e.
7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa c. se realiza durante al menos una hora, preferentemente durante al menos 3 horas, más preferentemente durante 1-5 horas.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa e. se realiza

durante al menos 5 minutos, preferentemente durante al menos 30 minutos, más preferentemente durante al menos una hora.

5 9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que durante las etapas c. - e. la presión en el recipiente de reacción, en particular en el primer volumen, se mantiene en el intervalo de 0,4 - 2 MPa (4 - 20 bar).

10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la dispersión formada en la etapa e. tiene un tamaño de partícula promedio por debajo de 20 μm , preferentemente por debajo de 10 μm , más preferentemente por debajo de o igual a 5 μm .

10 11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la dispersión formada en la etapa e. tiene un valor de pH por debajo de 9, preferentemente de o por debajo de 8,5, más preferentemente en el intervalo de 7-8,3.

15 12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero cargado en el recipiente en la etapa a. está seleccionado entre un primer grupo de EAA (etileno/ácido acrílico), EMAA (etileno/ácido metacrílico), oleína, estearina, rosinas tales como colofonia o mezclas de los mismos, opcionalmente en una mezcla con un sistema seleccionado entre el segundo grupo de: SIS (estireno-isopreno-estireno), SBS (estireno butadieno estireno), SEBS (estireno etileno butadieno estireno), SES (estireno etileno estireno), EVA (etileno acetato de vinilo), PP (polipropileno), PE (polietileno), poliéster, PET (polietilentereftalato), PVC (policloruro de vinilo) o una mezclas de estos sistemas, en el que en un sistema mixto la parte de polímero termoplástico/elastomérico del primer grupo está presente como al menos un 20 por ciento en volumen, 20 preferentemente en el intervalo del 30-40 por ciento en volumen.

25 13. Recipiente de reacción para realizar un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que éste comprende un primer volumen con calentamiento externo localizado en una parte inferior del recipiente de reacción y un volumen secundario localizado en una parte superior del recipiente de reacción o en el que el volumen secundario se da mediante un sistema de tuberías de recirculación con medios de agitación que recalculan el fluido de reacción del primer volumen, en el que el primer volumen es al menos 20 veces mayor que el volumen secundario, en el que los agitadores en ambos volúmenes son capaces de manipular viscosidades por encima de o iguales a 1000 MPas, en el que un primer agitador está localizado en el primer volumen y un agitador secundario está localizado en el volumen secundario, y en el que el primer y el segundo agitadores están montados coaxialmente en el recipiente de reacción y pueden funcionar a velocidades diferentes o en el que el agitador 30 secundario es una cámara dispax (20).

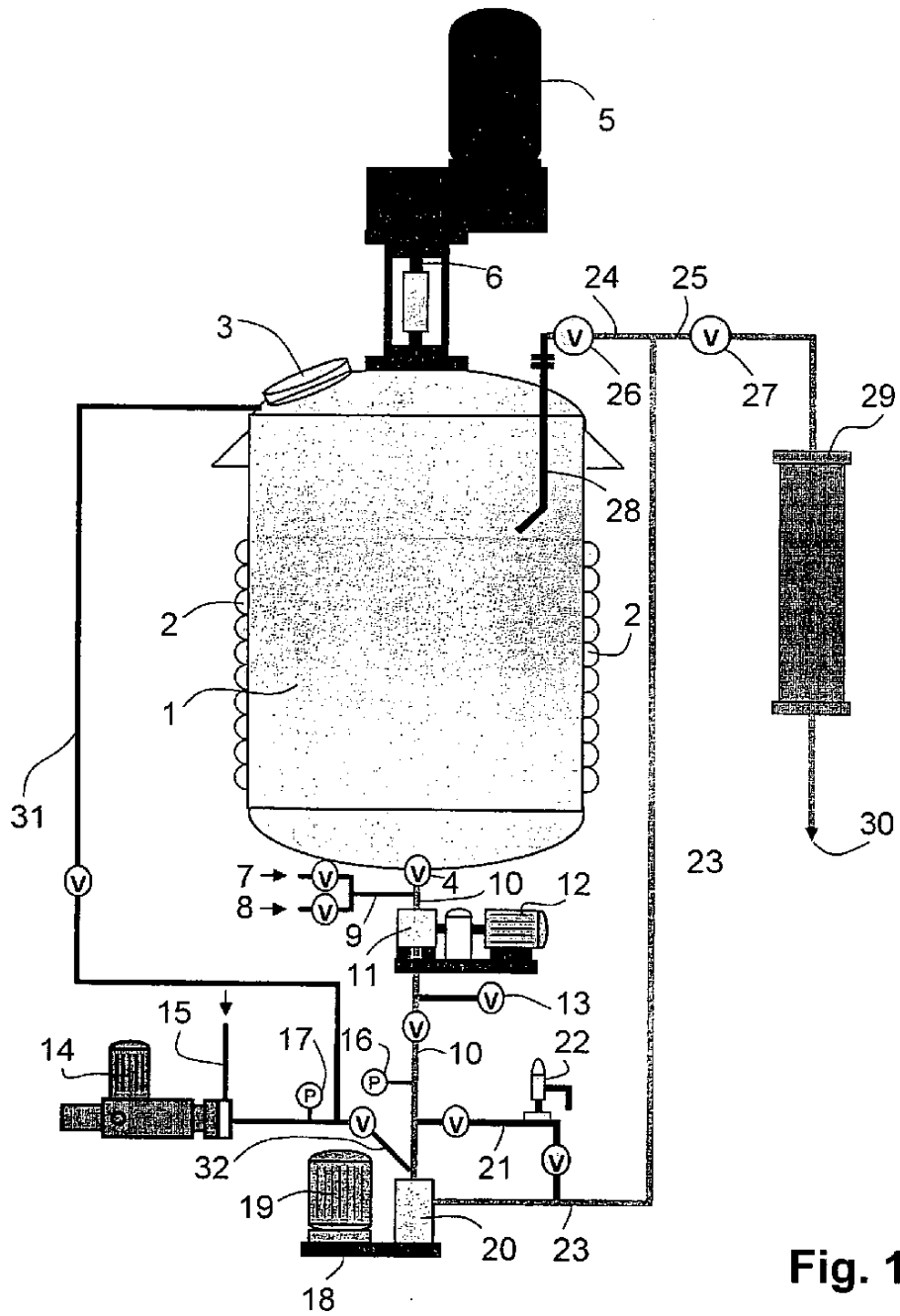


Fig. 1