



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 365 379**

(51) Int. Cl.:
C01B 11/18 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **08840864 .6**
(96) Fecha de presentación : **17.10.2008**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2203381**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2010**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de un granulado a partir de trietanolamina y un perclorato alcalino o alcalinoterreo.**

(30) Prioridad: **22.10.2007 DE 10 2007 050 428**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.10.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.10.2011

(73) Titular/es: **CATENA ADDITIVES GmbH & Co. KG.**
Neue Bergstrasse 13
64665 Alsbach-Hahnlein, DE

(72) Inventor/es: **Beck, Reinhard;**
Hacker, Peter;
Wehner, Wolfgang;
Dave, Trupti y
Scholz, Stefan

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

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 preparación de un granulado a partir de trietanolamina y un perclorato alcalino o alcalinotérreo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un granulado a partir de 2,2',2"-nitrilotrietanol y al menos un perclorato alcalino o alcalinotérreo, así como a granulados que pueden obtenerse a partir de éste y a su uso.

Se sabe usar percloratos alcalinos o alcalinotérreos como aditivos para plásticos, especialmente como estabilizadores para poli(cloruro de vinilo) (PVC). Lo más frecuente para este fin es usar perclorato de sodio anhidro (NaP) o perclorato de sodio monohidratado (NaP·H₂O).

10 Sin embargo, propiedades desventajosas se oponen a una aplicación más amplia. Debido al alto punto de fusión (482°C), ambos productos son difíciles de dispersar en plásticos. El NaP muestra comportamiento higroscópico, lo que es de considerar al abrir recipientes y, por tanto, dificulta su uso posterior.

15 El perclorato de sodio monohidratado tiende a la aglutinación en el almacenamiento, lo que también dificulta una extracción de los recipientes. Se propuso concretamente modificar esta propiedad mediante la adición de agentes antiapelmazantes (documento EP 1.382.569). Sin embargo, con la adición de fosfato de tricalcio no se reduce el alto punto de fusión.

20 Además, el perclorato de sodio y el perclorato de sodio monohidratado son explosivos al calentarse y actúan de oxidante, lo que hace necesario un etiquetado correspondiente de la mercancía embalada y eleva los requisitos al almacenamiento de esta mercancía. Además, debe evitarse un almacenamiento en presencia de sustancias orgánicas (inflamables). El uso en reactores no es universal, ya que también aquí deben cumplirse condiciones correspondientes.

25 Para facilitar una dispersión en plásticos se ofrecen formulaciones sólidas y líquidas. Los productos sólidos se forman en la pulverización de disoluciones acuosas de NaP sobre minerales inorgánicos como silicato de calcio. Esta manera de proceder conducirá además a una inertización (documento US 5.225.108). Similarmente, también se recomienda aplicar solución acuosa de perclorato de sodio sobre hidrogenofosfato de calcio-hidroxoaluminio o sobre óxido de calcio o mezclas de óxido de calcio-hidróxido cálcico (documentos EP 1.565.517, EP1.395.630). Sin embargo, ambos procedimientos proporcionan productos que sólo pueden usarse limitadamente ya que la presencia de silicato de calcio (carga) o hidróxido cálcico repercute negativamente en el comportamiento de transparencia.

30 La preparación de disoluciones acuosas de perclorato de sodio basadas en zeolita de Na A también proporciona productos (documento WO 02/092686) que tampoco son adecuados para aplicaciones transparentes. Además, éstos emiten vapor de agua, especialmente en el procesamiento de PVC. Éste puede conducir en forma de vesículas a un aspecto negativo del sustrato procesado.

35 Además, en el mercado hay formulaciones basadas en disolventes orgánicos que contienen NaP, por ejemplo, disuelto en derivados de glicol, especialmente butildiglicol (BDG) o polietilenglicol (PEG 200, PEG 400) (documentos US 5.575.951, US 2005/004345). Pero éstas sólo pueden usarse como líquidos en PVC flexible. No es posible el uso en PVC rígido, especialmente en aplicaciones no transparentes. Por tanto, estos productos tampoco pueden usarse universalmente. Además, de sus formulaciones pueden salir componentes volátiles (BDG), lo que también es una desventaja desde el punto de la vista de la problemática de los COV.

40 Debido a este comportamiento anteriormente mencionado todavía existe una necesidad de productos y procedimientos para su preparación que no presenten estas desventajas.

Por tanto, un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar procedimientos de preparación y productos de este tipo.

45 El objetivo se alcanza mediante un procedimiento para la preparación de un granulado a partir de 2,2',2"-nitrilotrietanol y perclorato alcalino o alcalinotérreo que comprende la etapa de aglomerar por pulverización una mezcla que contiene los componentes

- i. agua,
- ii. 2,2',2"-nitrilotrietanol,
- iii. al menos un perclorato alcalino o alcalinotérreo y

iv. un material de soporte,

obteniéndose un granulado con contenido de humedad residual predeterminado.

El objetivo se alcanza además mediante un granulado que puede obtenerse según el procedimiento según la invención.

5 Se encontró que los percloratos alcalinos o alcalinotérreos en presencia de 2,2',2"-nitrilotrietanol (trietanolamina, TEA) pueden granularse homogéneamente. Este comportamiento es sorprendente en la medida en que los percloratos alcalinos o alcalinotérreos, especialmente $\text{NaP} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en TEA no se pueden dispersar de manera homogénea con formación de una fase estable.

10 La aglomeración por pulverización se realiza como procedimiento húmedo a partir de mezclas acuosas. Siempre y cuando el agua, la TEA y al menos un perclorato alcalino o alcalinotérreo formen la mezcla, ésta puede presentarse como una solución verdadera.

La aglomeración por pulverización también puede realizarse dado el caso en presencia de polímeros que contienen halógenos, preferiblemente PVC. En estos casos, la mezcla representa una dispersión, ya que el polímero normalmente no es soluble en agua.

15 Mediante la aglomeración por pulverización se forman productos sólidos como granulados en los que están presentes distribuidos en forma homogénea los percloratos alcalinos (alcalinotérreos) y a este respecto muestran un comportamiento claramente mejorado con respecto al estado de la técnica.

20 Así, en el calentamiento según el ensayo según DIN EN ISO/IEC 17025, procedimiento de la UE A.14, no se mostró tendencia a la explosión y la sensibilidad al impacto o a la fricción mejoran (ensayo con martinete de caída). Además, los granulados muestran una menor tendencia a la oxidación en comparación con el estado de la técnica (ensayo según DIN EN ISO/IEC, procedimiento de la UE A.17).

Debido a estas propiedades, los granulados según la invención también deberán estar sujetos a reglamentos de sustancias peligrosas, de almacenamiento y de protección contra incendios menos estrictos.

25 Normalmente, la humedad residual del granulado según la invención se encuentra por debajo del 0,5% en peso referido al peso total del granulado.

30 La aglomeración por pulverización se realiza según los procedimientos conocidos para el experto y puede realizarse o bien en secador por pulverización, granulador por pulverización (pulverización por arriba (topspray) o pulverización por debajo (bottomspray), procedimiento en contracorriente), granulador de lecho fluidizado o bien en una mezcladora o secador horizontal, eliminándose el agua incorporada como componente i. hasta que se obtenga el contenido de humedad residual deseado. Ésta puede ajustarse mediante procedimientos conocidos para el experto. A este respecto son de mencionar especialmente los parámetros de la temperatura, así como del caudal de aire para la preparación del granulado. Los detalles sobre el procedimiento de aglomeración por pulverización pueden extraerse, por ejemplo, de Hans Mollet, Arnold Grubenmann, Formulation Technology - Emulsions, Suspensions, Solid Forms, Wiley-VCH 2001, capítulo 6.2, páginas 190 a 226.

35 La aglomeración por pulverización tiene lugar preferiblemente en un reactor en el que en presencia de material de soporte éste o bien se inyecta con la mezcla que contiene los componentes i., ii. y iii. o bien se dispone como lecho fluidizado.

40 La mezcla que preferiblemente no contiene entonces componente iv. se pulveriza desde arriba en contracorriente sobre el lecho fluidizado, teniendo lugar un recubrimiento del material de soporte que está presente preferiblemente en forma granulada. La corriente de aire hace posible un rápido secado del material recubierto con posterior aglomeración de las partículas primarias.

Este procedimiento trabaja muy cuidadosamente ya que el producto se forma bajo condiciones suaves.

45 El secado por pulverización también puede realizarse a partir de una suspensión acuosa, pulverizándose los componentes i. a ii. y el material de soporte del componente iv. como suspensión, preferiblemente en un granulador de pulverización por arriba (topspray).

Además, la aglomeración por pulverización puede realizarse sin componente iv.

La temperatura en el reactor en la aglomeración por pulverización es preferiblemente constante y se encuentra en el intervalo de 20 °C a 120 °C, preferiblemente de 40 °C a 70 °C, con una temperatura de entrada que normalmente

se encuentra en el intervalo de 70 °C a 170 °C, preferiblemente en el intervalo de 90 °C a 120 °C.

Como materiales de soporte se prefieren en general polímeros que contienen halógenos, especialmente poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliolefina clorada o poli(cloruro de vinilo) clorado.

5 Se prefiere la variante en presencia de material de soporte, prefiriéndose especialmente poli(cloruro de vinilo) (PVC en suspensión o emulsión) como material de soporte.

Igualmente o adicionalmente pueden usarse sales de ácido grado de calcio, magnesio o aluminio como material de soporte. Además, adicionalmente pueden usarse ácido silícico altamente disperso (hidrofobizado) como separador (deslizante).

10 La mezcla también puede contener dado el caso aglutinantes como hidroxietilcelulosas o hidroxipropilmetilcelulosas.

La proporción de agua se encuentra preferiblemente en la relación con respecto a la suma de las proporciones de los componentes i., ii. y iii. en el intervalo del 30 % en peso al 70 % en peso.

15 Además, se prefiere que la proporción de la suma de las proporciones de los componentes ii. y iii. en relación con la suma de las proporciones de los componentes i., ii. y iii. se encuentre en el intervalo del 50 % en peso al 80 % en peso, preferiblemente del 65 % en peso al 75 % en peso. Además, se prefiere que esté presente el componente iv. y que la proporción del componente iv. en relación con la suma de las proporciones de los componentes i., ii., iii. y iv. se encuentre en el intervalo del 20 % en peso al 98 % en peso, preferiblemente del 25 % en peso al 75 % en peso, más preferiblemente del 35 % en peso al 65 % en peso.

20 La relación cuantitativa molar de 2,2',2"-nitrilotrietanol con respecto a anión perclorato asciende preferiblemente a 0,5 a 2,5, más preferiblemente a 0,75 a 1,5 y especialmente a 1,0 (relación equimolar). Si se usan percloratos alcalinotérreos como perclorato de calcio, debido a la estequiometría, la relación asciende correspondientemente especialmente a 2:1 referida a perclorato de calcio.

25 Como percloratos pueden usarse, por ejemplo, perclorato de litio, sodio, magnesio y calcio. Se prefieren percloratos alcalinos, prefiriéndose especialmente perclorato de sodio y perclorato de litio; especialmente se prefiere perclorato de sodio. Además, preferiblemente se usan sales hidratadas. De manera muy especialmente preferida se usan perclorato de litio y de sodio hidratados.

En el procedimiento según la invención, con la liberación de agua de hidratación se hace posible un acceso fácil y cómodo a los complejos internos de 2,2',2"-nitrilotrietanol-perclorato-metal alcalino(térreo) (véase el documento WO 2006/0136191), prefiriéndose complejos internos de litio o sodio.

30 El procedimiento tiene la ventaja de que no se usa ningún disolvente orgánico y que como producto residual sólo se forma vapor de agua.

La aglomeración por pulverización se realiza preferiblemente en un lecho fluidizado o de chorro continuo, pudiendo realizarse la descarga de producto vertical u horizontalmente. Mediante esto puede garantizarse una calidad de producto constante.

35 Los granulados presentan una distribución estrecha con respecto a la anchura granulométrica; además, son de circulación libre y sin polvo, lo que reduce el riesgo de una explosión por polvo.

No tiene lugar una aglutinación como en el caso de $\text{NaP} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Por tanto, tampoco es necesaria una adición adicional de agentes antiapelmazantes. Debido a estas propiedades de sustancias pueden minimizarse los riesgos para la salud, ya que se impide la respiración de polvos y pueden prevenirse irritaciones de la piel.

40 Los granulados pueden servir de aditivos para plásticos, preferiblemente para estabilizar o preestabilizar, especialmente PVC. Se prefiere muy especialmente la estabilización de PVC.

45 Los granulados son fácilmente dispersables en PVC en el procesamiento, ya que pueden fundirse o gelificar. Debido a este comportamiento es posible el acceso a cuerpos moldeados transparentes. Sin embargo, estas propiedades también pueden usarse universalmente, ya que los granulados también pueden aplicarse en formulaciones con carga y así se hace posible la preparación de cuerpos moldeados no transparentes

La invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1:

5 Aglomeración por pulverización con material de soporte: en un granulador de lecho fluidizado GPCG 3.1 de la empresa GLATT GmbH se disponen 1000 g de poli(cloruro de vinilo) (S-PVC; valor de K: 60). El lecho de sólido se fluidiza continuamente con una corriente de aire y sobre él se pulveriza una solución preparada a partir de 520 g (3,7 moles) de perclorato de sodio monohidratado y 552 g (3,7 moles) de trietanolamina en 1000 ml de agua. A este respecto, la temperatura del lecho fluidizado se mantiene constante entre 50 - 60 °C. El granulado de PVC queda rodeado inmediatamente por la solución, secándose al mismo tiempo el recubrimiento y formándose un granulado suelto sin polvo. La fracción principal (>80 %) presenta un intervalo granulométrico de 200 - 400 µm. El contenido de agua residual se encuentra en < 0,5 %.

10 El producto no muestra al calentarse en el ensayo según DIN EN ISO/IEC 17025, procedimiento de la UE A.14, una tendencia a la explosión, no es sensible al impacto ni a la fricción (ensayo con martinete de caída) y en el ensayo según DIN EN ISO/IEV 17025, procedimiento de la UE A.17, no actúa de oxidante.

Ejemplo 2:

15 Secado por pulverización con material de soporte: una suspensión preparada a partir de 1000 g de PVC, 520 g de (3,7 moles) de perclorato de sodio monohidratado y 552 g (3,7 moles) de trietanolamina en 2000 ml de agua se pulveriza en un granulador de pulverización por arriba (topspray). A este respecto, el granulado se seca inmediatamente en la corriente de aire, formándose un granulado suelto sin polvo. Al menos el 80 % de este granulado obtenido presenta un tamaño de grano de > 200 µm.

Ejemplo 3:

20 Secado por pulverización sin material de soporte: una solución acuosa del 75 % preparada a partir de 520 g (3,7 moles) de perclorato de sodio monohidratado y 552 g (3,7 moles) de trietanolamina se pulveriza análogamente al Ejemplo 2, obteniéndose también un granulado suelto sin polvo.

25

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de un granulado a partir de 2,2',2"-nitrilotrietanol y perclorato alcalino o alcalinotérreo que comprende la etapa de

- aglomerar por pulverización una mezcla que contiene los componentes

- 5 i. agua,
- ii. 2,2',2"-nitrilotrietanol,
- iii. al menos un perclorato alcalino o alcalinotérreo y
- iv. un material de soporte,

obteniéndose un granulado con contenido de humedad residual predeterminado.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el al menos un perclorato se usa en forma de su hidrato o de uno de sus hidratos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se usa perclorato de litio o de sodio.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como material de soporte se usa un polímero que contiene halógenos.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero que contiene halógenos representa poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliolefina clorada o poli(cloruro de vinilo) clorado.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 5, caracterizado porque la relación molar de 2,2',2"-nitrilotrietanol con respecto al anión perclorato se encuentra en el intervalo de 0,5 a 2,5.

20 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la proporción de agua en relación con la suma de las proporciones de los componentes i., ii. y iii. se encuentra en el intervalo del 30 % en peso al 70 % en peso.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la proporción de la suma de las proporciones de los componentes ii. y iii. en relación con la suma de las proporciones de los componentes i., ii. y iii. se encuentra en el intervalo del 50 % en peso al 80 % en peso.

25 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la proporción del componente iv. en relación con la suma de las proporciones de los componentes i., ii., iii. y iv. se encuentra en el intervalo del 20 % en peso al 98 % en peso.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el contenido de humedad residual del granulado asciende a menos del 0,5 % en peso referido al granulado.

30 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la aglomeración por pulverización tiene lugar en un granulador de lecho fluidizado, granulador de pulverización por arriba (topspray), secador horizontal o en una mezcladora horizontal.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la aglomeración por pulverización se realiza en una corriente de aire a una temperatura en el intervalo de 20 °C a 120 °C.

35 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la aglomeración por pulverización se realiza en un lecho fluidizado o de chorro continuo.

14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se forman complejos internos de 2,2',2"-nitrilotrietanol-perclorato-metal alcalino o alcalinotérreo.

15.- Granulado que puede obtenerse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14.

40 16.- Uso de un granulado según una de las reivindicaciones 1 a 15 como aditivo para polímeros para estabilizar o preestabilizar el polímero.