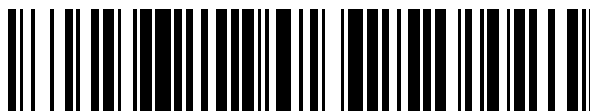


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 714**

51 Int. Cl.:

C08F 6/00 (2006.01)

C08F 6/22 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08C 1/14 (2006.01)

C08L 55/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07803304 .0**

96 Fecha de presentación: **06.09.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2064250**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.2009**

54 Título: **Método para la producción de polvos de polímero**

30 Prioridad:
20.09.2006 DE 102006044270

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.05.2012

73 Titular/es:
Ineos ABS (Jersey) Limited
Whiteley Chambers Don Street St Helier Jersey
JE4 9WG
Channel Islands , GB

72 Inventor/es:
DIETZ, Wolfgang y
JANSEN, Ulrich

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

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).

ES 2 380 714 T3

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de polvos de polímero

La invención se refiere a un método para procesar una dispersión de látex que contiene polímero, principalmente una dispersión de látex que contiene polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, en un polvo de polímero en el que, adicionando un coagulante, principalmente un ácido y/o un electrolito, mezclando y/o cizallando, por ejemplo en una, así llamada, cascada de precipitación o cascada de calderas, se coagula el látex por acción del calor y se retiran opcionalmente los adyuvantes volátiles y monómeros residuales por medio de destilación con vapor de agua y se procesa la suspensión mecánicamente y/o térmicamente hasta un polímero seco o un polvo de polímero seco.

Métodos de este tipo se conocen desde hace tiempo. Por ejemplo, de la DE 40 15 296 Al se conoce un método para el procesamiento continuo de redes de polímeros vinílicos en polvos de polímeros vinílicos procesables termoplásticamente en el que una corriente de un látex de polímero vinílico se coagula agregando una corriente de un coagulante mezclando intensamente y cizallando en una cascada de calderas con un tiempo de residencia promedio por caldera de 10 a 60 minutos a temperaturas de 50 a 120°C y en cuyo caso se retiran opcionalmente materiales adyuvantes volátiles y monómeros residuales en el polímero por medio de destilación con vapor de agua y una parte del suero separado del polímero vinílico se adiciona a la corriente del coagulante.

De la DE 2909518 Al se conoce un método para retirar monómeros residuales de polímeros ABS preparados por polimerización en emulsión, en el cual a un polímero ABS que contiene látex se adicionan 0,1 a 10 % en peso, respecto del sólido en el látex, de un ácido o de un electrolito (sal), se calienta la mezcla simultáneamente retirando monómeros residuales y una parte del agua mediante destilación a una temperatura de 55-120 °C.

El documento patente US 4 591 632 describe un método para procesar partículas de polímero congelando una capa de hielo sobre un intercambiador de calor plano. El intercambiador de calor recubierto con hielo se sumerge a continuación en un látex que contiene polímero. Una parte del polímero se coagula y se adhiere al intercambiador de calor recubierto con hielo. El intercambiador de calor recubierto con hielo se retira del contacto con el látex. El calor se conduce a través del intercambiador de calor y se recupera el polímero.

El documento patente US 3 751 527 describe el procesamiento de polímeros en el que se coagula un látex y se separa una fracción acuosa del material que contiene el polímero. La fracción acuosa se enfría en un intercambiador de calor.

El documento patente US 2 396 901 describe un método en el que se enfría previamente un látex caliente por medio de una pasada a través de un intercambiador de calor con el fin de transferir el calor a un látex que ya se ha enfriado.

El documento patente EP 1 752 830 publicado el 14 de febrero de 2007 describe un método para producir partículas de tóner en el que las partículas de poner se enfrían mediante un intercambiador de calor de un dispositivo de enfriamiento en línea (enfriamiento in-line) u otro dispositivo de enfriamiento.

En los métodos conocidos se presenta el problema de que para secar de manera mecánica y/o térmica el látex coagulado que se encuentra en general en una suspensión, su temperatura es demasiado alta por la acción del calor y/o por la destilación realizada previamente con el fin de inmediatamente después efectuar el secamiento mecánico o térmico. Por lo tanto es conocido refrigerar la suspensión introduciendo agua desmineralizada (agua completamente desalinizada) con temperatura correspondientemente baja. Lo desventajoso es que la refrigeración con el agua introducida ocasiona costes adicionales no solo porque el agua introducida se contamina por el contacto con la suspensión y debe procesarse de manera complicada en una planta de depuración. Adicionalmente, la cantidad completa del agua refrigerante debe retirarse a su vez en un paso a continuación de secamiento, por ejemplo en las centrífugas previstas. De esta manera se encarece la producción del polvo y conduce a una pérdida ostensible de capacidad en los aparatos de secamiento que van a continuación (por ejemplo, centrífuga).

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un método comparativamente más eficiente para obtener o procesar una dispersión de látex que contiene polímero, principalmente una dispersión de látex que contiene polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, en polvo de polímero.

Modalidades ventajosas son respectivamente objeto de las reivindicaciones dependientes.

La invención se refiere a un método para procesar un látex que contiene polímero en polvo de polímero en el que el látex se coagula por acción del calor, adicionando un coagulante, principalmente un ácido y/o un electrolito, mezclando y/o cizallando, opcionalmente se retiran los materiales adyuvantes volátiles y los monómeros residuales mediante destilación con vapor de agua, la suspensión que se genera se refrigera en un paso de refrigeración y en un paso siguiente el polímero húmedo se separa mecánicamente y/o se seca térmicamente hasta un polvo de

polímero caracterizado porque el paso de refrigeración comprende una refrigeración indirecta por medio de un intercambiador de calor en espiral.

En el método de la invención, un látex que contiene polímero se procesa a un polvo de polímero. En general, un látex es una dispersión en agua de polímeros insolubles en agua. Según el proceso de producción, el látex contiene un polímero injertado que contiene caucho y/o un polímero de resina vinílica que contiene caucho. Preferiblemente se trata de un látex que contiene un polímero en emulsión de acrilonitrilo-butadieno-estireno. Adicionando un coagulante y mezclando, cizallando y por el efecto de calor, se coagula el látex y se obtiene una suspensión. Agentes de coagulación adecuados son principalmente sales de metal alcalino y de alcalino-térreo solubles en agua de ácidos orgánicos e inorgánicos, así como sustancias que forman agentes de precipitación mediante hidrólisis. Se prefieren cloruro de sodio, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, cloruro de calcio, sulfato de aluminio, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y sus sales, particularmente se prefieren ácido acético y sulfato de magnesio (sulfato magnésico). El entremezclamiento y el cizallamiento del látex formando el coagulado se efectúa en una, así llamada, caldera de precipitación. Preferiblemente se trata en tal caso de un proceso de varias etapas que se realiza en una cascada de calderas de precipitación. Muchas veces, preferiblemente se trata aquí de una cascada de calderas de precipitación de cuatro etapas, es decir de una disposición de cuatro calderas de precipitación conectadas de manera conducente. El efecto de calor sobre el coagulado se efectúa calentando la caldera o introduciendo vapor de agua. La temperatura requerida depende de la presión en el sistema. Opcionalmente, para retirar los materiales adyuvantes volátiles y los monómeros residuales está prevista una destilación con vapor de agua. La suspensión que se genera del látex, que en general tiene una temperatura de 100°C, se refri gera en un paso de refrigeración con el fin de separarse en un siguiente paso mecánico en agua y polímero húmedo y/o secarse térmicamente hasta un polvo de polímero. El paso de refrigeración es indispensable con el fin de impedir en el siguiente paso de secamiento (por ejemplo, centrífuga) un pegamiento, una fusión o una plastificación de las partículas poliméricas generadas.

De acuerdo con la invención, el paso de refrigeración comprende una refrigeración indirecta por medio de un intercambiador de calor en espiral. El intercambiador de calor está conectado, por ejemplo, a un ciclo de refrigeración de un medio refrigerante. La transferencia al medio del ciclo de refrigeración se efectúa de esta manera indirectamente por el intercambiador de calor. De esta manera el proceso puede realizarse más eficientemente en muchos aspectos. De esta manera, puede reducirse la introducción de agua desmineralizada (agua completamente desalinizada) con correspondientemente baja temperatura para la refrigeración. Los costes se reducen, entre otras cosas, porque debe procesarse menos agua refrigerante contaminada en una planta purificadora biológica. Adicionalmente, el paso de secamiento conectado a continuación se carga menos por la cantidad más baja de agua refrigerante ya que la suspensión se diluye en menor medida. La producción del polvo es más favorable.

En una modalidad particular del proceso de la invención, la refrigeración se efectúa adicionando agua desmineralizada solamente en una fase inicial del proceso con el fin de evitar un pegamiento, una fusión o plastificación de las partículas generadas, por ejemplo en el intercambiador de calor en la fase inicial.

En una forma ventajosa de realización del proceso de la invención, la refrigeración se efectúa en el paso de refrigeración sin adición en absoluto de agua refrigerante a la suspensión, reforzando de manera correspondiente la capacidad del intercambiador de calor, por ejemplo. De esta manera se suprime la adición de agua desmineralizada (agua desalinizada) a la suspensión. Los costes se disminuyen, entre otras cosas, porque el agua refrigerante no se contamina y no debe procesarse en una planta purificadora biológica. Adicionalmente no se diluye la suspensión por el paso de refrigeración. La preparación del polvo se vuelve más favorable.

Un intercambiador de calor en espiral es un intercambiador de calor que puede producirse de manera comparativamente sencilla y económica. En general se fabrica doblando a lo largo una lámina metálica rectangular alargada a aproximadamente la mitad de la longitud. Luego se enrolla en una espiral comenzando del borde de pliegue. Mediante medidas determinadas, al enrollar se garantiza que entre las tiras de la lámina queda sitio y se generan dos espacios separados entre sí, los cuales se enrollan en forma de espiral uno en otro, aunque aún están abiertos por el lado del frente.

Los lados de frente de la lámina enrollada se cierran conjuntamente soldando, o se instalan dos tapas tensoras redondas aisladas, por ejemplo mediante tirantes o juntas. Además se instalan cuatro conexiones a través de las cuales entran y salen ambos medios, una vez un medio refrigerante circulando en el ciclo y la suspensión a refrigerarse (2 conexiones en el borde de pliegue y 2 conexiones en el extremo de la espiral). Estas conexiones también pueden estar en las tapas tensoras. Los intercambiadores de calor en espiral se operan en general como intercambiadores de calor a contracorriente.

El intercambiador de calor se caracteriza no solo por la preparación económica sino también porque no es susceptible de atascos ya que la suspensión fluye por toda el corte transversal y en contraposición a los intercambiadores de calor de haz de tubos y de placas no hay ramificaciones internas en las que debido a las bajas velocidades de flujo puedan depositarse impurezas o formarse sedimentaciones. Las interrupciones en la producción se impiden de esta manera y la transferencia de calor no se afecta impidiendo las sedimentaciones.

En el paso de refrigeración, la temperatura de refrigeración de la suspensión se disminuye a aproximadamente 70°C, es decir, por ejemplo, desde aproximadamente 100°C en aproximadamente 30°C. En varios experimentos se ha mostrado que es suficiente una temperatura de suspensión de 70°C para impedir de manera confiable un pegamiento, una fusión o una plastificación de las partículas poliméricas generadas en el proceso de secado que sigue a continuación, principalmente al usar una o varias centrífugas.

Para controlar mejor el proceso de refrigeración, en el paso de refrigeración la suspensión se conduce a un ciclo a través del intercambiador de calor. De esta manera la transferencia de calor se vuelve más efectiva y el área del intercambiador de calor puede reducirse.

En otra modalidad ventajosa, en el ciclo de la emulsión se realiza una trituración, por ejemplo en un molino o bomba, preferiblemente bajo la acción de fuerzas de corte, antes de que la suspensión alcance el intercambiador de calor. Así, de manera particularmente ventajosa se impide un atasco en el intercambiador de calor.

Preferiblemente se trata de una bomba en la que el aglomerado de polímero (por ejemplo, sobras de producto depositado en la cascada de precipitación) se tritura por una alta fuerza de corte en un sistema rotor-/estator. Una bomba de este tipo se prepara por la empresa "Siefer" bajo la denominación tipo SM 290. Este, así llamado, "molino Siefer" también posee propiedades de trituración además de las propiedades de impulso.

Según otra forma de realización ventajosa se proporciona una fase inicial en la que la suspensión se refrigera adicionando agua refrigerante, por ejemplo agua desmineralizada, por ejemplo hasta que alcanza una temperatura de 70°C. En tal caso, la suspensión se introduce solo en pequeña medida al intercambiador de calor en el ciclo. A continuación la suspensión fluye por el ciclo al intercambiador de calor a través de un tubo bypass (de desviación) completamente abierto. Mediante estrangulación posterior de la válvula de bypass en el conducto del bypass se lleva el intercambiador de calor en espiral a potencia completa de refrigeración y se ajusta por pasos la adición directa del agua refrigerante. Después se regulan, por ejemplo automáticamente, las corrientes de cantidad hacia y pasando el intercambiador de calor (conducto de bypass o desvío) por medio de una regulación de presión.

En otra forma ventajosa de realización, el método comprende al menos una regulación de temperatura automatizada de la suspensión y/o una regulación de presión. De esta manera el proceso puede realizarse de modo particularmente eficiente. La regulación de presión garantiza la división automática de las cantidades de suspensión que deben fluir por el intercambiador de calor en espiral o por el conducto de bypass (desvío).

Figuras:

La Figura 1 muestra de manera esquemática el desarrollo del proceso de la invención.

La Figura 1 muestra el contenedor con dispositivo de mezcla 1, 2, 3 y 4 de la cascada de calderas de precipitación de 4 etapas que se emplea para la precipitación del látex ABS. Durante la coagulación/precipitación de látex (14) se introduce ácido acético (13) y sulfato magnésico (13) en un conducto tubular conjunto a la primera caldera de precipitación (1), y simultáneamente se calienta a cerca de 100°C. El calentamiento sucede mediante la introducción directa de vapor caliente (11) a las calderas 1 a 3 (1, 2, y 3). La lejía madre (12) se reintroduce nuevamente desde la deshidratación que sigue a continuación (no se representa aquí) a la lejía de precipitación (1).

La transferencia del látex a una suspensión se termina en gran medida en la tercera caldera de precipitación. La 4a caldera de precipitación (4) sirve solo para refrigerar la suspensión con el fin de alcanzar la necesariamente baja temperatura de procesamiento de cerca de 70 °C durante la deshidratación que sigue a continuación en centrífugas.

Para este propósito, el agua desalinizada (10) fría hasta ese momento se adicionó a la mezcla en la 4a. caldera de modo que se logró la temperatura deseada de 70°C. De acuerdo con la invención esta posibilidad se aprovecha solo para arrancar la cascada de precipitación a fin de impedir que las partículas ABS se plastifiquen a consecuencia de un alto cizallamiento en las bombas (5). Al arrancar se ajusta primero la temperatura deseada de cerca de 70 °C adicionando a la mezcla agua desalinizada fría. A continuación se inicia el bombeo por la bomba (5), el bypass (7) se abre completamente y el intercambiador de calor en espiral (6) comienza a funcionar. Después de que el agua refrigerante (9) y la suspensión fluye por el intercambiador de calor, el bypass (7) se estrangula lentamente y simultáneamente se reduce la cantidad de agua desalinizada (10) hasta que ya no entra más agua desalinizada a la cuarta caldera de precipitación. Después se ajusta una presión previa antes del intercambiador de calor en espiral (6) a un valor nominal de cerca de 1,3 bar y se mantiene constante mediante una regulación del valor fijo. En régimen continuo la temperatura se regula en la 4a. caldera de precipitación (4) graduando automáticamente la cantidad de agua refrigerante (9) en el intercambiador de calor en espiral (6).

REIVINDICACIONES

1. Método para el procesamiento de un látex que contiene polímero en polímero húmedo o polvo de polímero en el cual se coagula adicionando un coagulante, principalmente un ácido y/o un electrolito, mezclando y/o cizallando el látex bajo el efecto del calor, opcionalmente se retiran los materiales adyuvantes volátiles y los monómeros residuales por destilación con vapor de agua, la suspensión que se genera se refrigera en un paso de refrigeración y en un siguiente paso se separa mecánicamente el polímero húmedo y/o se seca térmicamente hacia polvo de polímero, caracterizado porque el paso de refrigeración comprende una refrigeración indirecta por medio de un intercambiador de calor en espiral.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso de refrigeración la refrigeración se efectúa sin adición de agua refrigerante, opcionalmente aparte de una fase inicial previa del proceso.
3. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el paso de refrigeración la temperatura de la suspensión disminuye a 70°C.
4. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el paso de refrigeración la suspensión se conduce a un ciclo a través del intercambiador de calor.
5. Método según la reivindicación precedente, caracterizado porque en el ciclo de la suspensión se realiza una trituración, por ejemplo bajo el efecto de fuerzas de corte en una bomba, antes de que la suspensión alcance el intercambiador de calor.
6. Método según una de las dos reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en una fase inicial previa del proceso la suspensión se refrigera adicionando agua refrigerante y la suspensión en el ciclo se introduce al intercambiador de calor solo en pequeña medida.
7. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el proceso comprende al menos una regulación automatizada de temperatura de la suspensión y/o una regulación de presión.
8. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el látex contiene un polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno y el coagulante comprende ácido acético y sulfato magnésico.
9. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el látex se produce en una reacción de polimerización en emulsión.

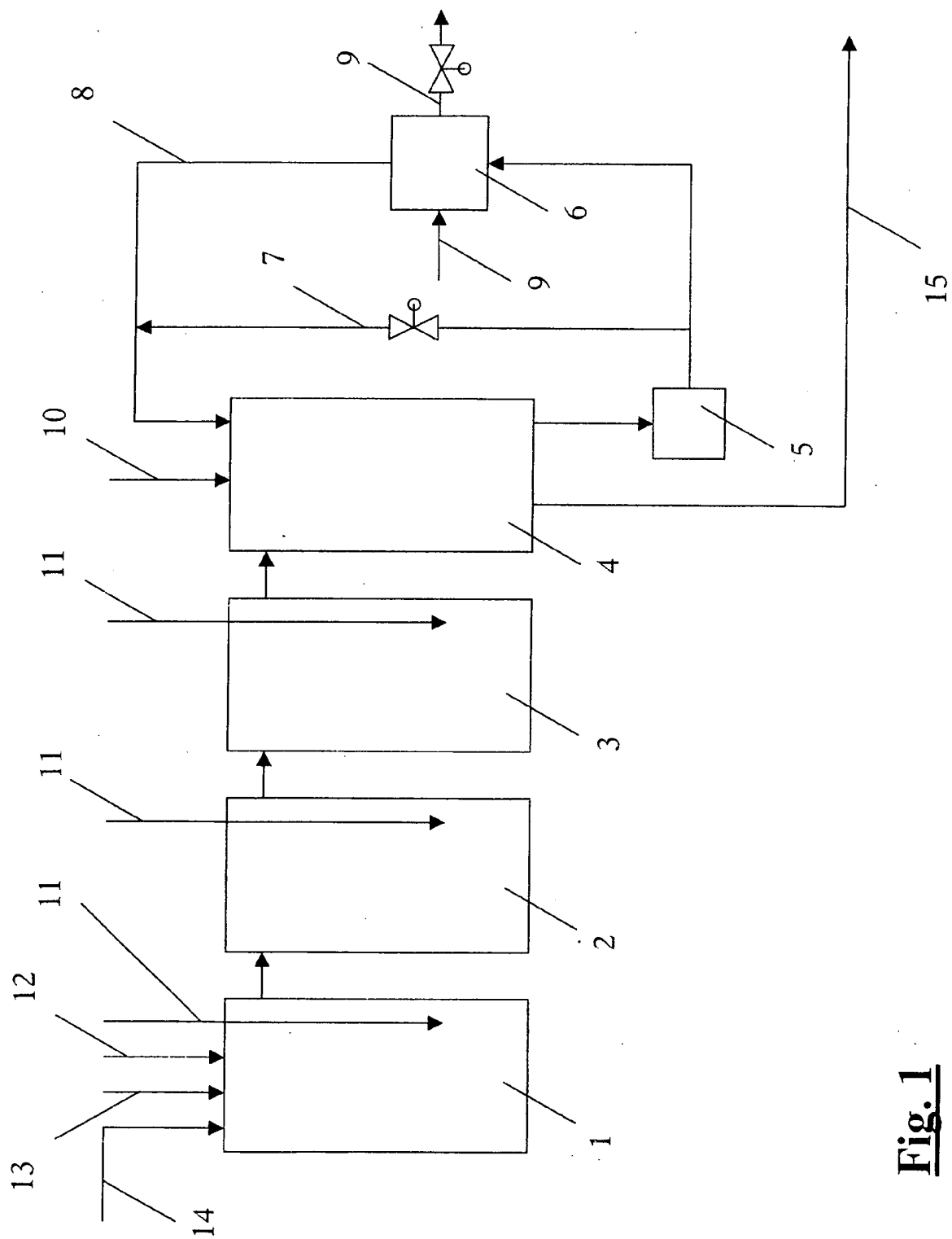


Fig. 1