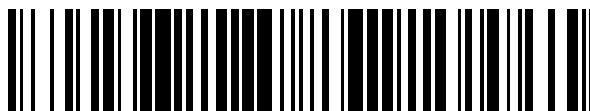


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 038**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/07** (2006.01)

**C08K 9/04** (2006.01)

**C08K 5/02** (2006.01)

**C08L 81/06** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06830306 .4**

96 Fecha de presentación: **04.12.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1960457**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2008**

54 Título: **Proceso para dispersar partículas sólidas en polímeros en partículas**

30 Prioridad:  
**05.12.2005 US 741913 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**05.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**05.10.2012**

73 Titular/es:  
**SOLVAY SA**  
**Rue de Ransbeek, 310**  
**1120 Brussels, BE y**  
**SOLVAY SA**

72 Inventor/es:  
**CAILLE, Jean-Raphael;**  
**GAUTHY, Fernand y**  
**GLOESENER, Daniel**

74 Agente/Representante:  
**Linage González, Rafael**

**ES 2 388 038 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**

Proceso para dispersar partículas sólidas en polímeros en partículas

5 Esta solicitud se refiere a un proceso para dispersar partículas sólidas en polímeros. Más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso para incorporar partículas sólidas de un primer polímero, en una forma altamente dispersa, sobre la superficie de partículas de un segundo polímero. La presente invención también se refiere a partículas sólidas de un polímero que tiene partículas sólidas de otro polímero homogéneamente dispersas en su superficie.

10 Los materiales plásticos se usan mucho para la fabricación de diferentes artículos conformados, blandos o rígidos, en numerosos campos tales como materiales para la industria de la construcción, decoración de interiores y artículos bajo el capó para vehículos, industria aeronáutica, industria médica, industrias eléctrica y electrónica, aparatos eléctricos del hogar, empaquetamiento, tuberías y cables eléctricos aislados, transporte de mercancías, etc.

15 Para aplicaciones sumamente técnicas, puede ser ventajoso mejorar y/o modificar las propiedades (eléctricas, mecánicas, químicas, físicas, térmicas) de algunos materiales plásticos, incluyendo plásticos de ingeniería. Esto se puede lograr incorporando en estos materiales plásticos, diferentes cantidades de compuestos orgánicos o inorgánicos, incluyendo polímeros orgánicos, que tienen las propiedades requeridas en un nivel mayor y/o que tienen propiedades adicionales para conferir a dichos materiales. La cantidad de compuestos orgánicos o inorgánicos que se van a incorporar en los materiales plásticos a tal fin está ligada a sus dimensiones y forma de dispersión, es decir, cuanto más finos y más dispersos estén los compuestos en la matriz de material plástico, menor es la cantidad de estos que hay que incorporar. Además, cuando las partículas de dichos compuestos orgánicos o inorgánicos son nanopartículas, es decir, partículas de dimensiones inferiores a 100 nm (cien nanómetros), estos compuestos son mucho más eficaces para impartir una propiedad específica a los materiales plásticos que los contienen, que las partículas de composición idéntica pero de mayor tamaño.

25 Es bien conocida la incorporación de diferentes compuestos y aditivos, incluyendo polímeros orgánicos, en el material plástico, por medios mecánicos, tales como mezclado en fundido de estos en amasadoras, extrusoras, etc.

30 Más recientemente, se ha propuesto (véase, por ejemplo, el documento EP-A-1603968) fabricar mezclas de un material plástico y de un polímero que contiene cloruro de vinilo, disolviendo ambos en un disolvente (orgánico) común, precipitando ambos conjuntamente mediante inyección de un no disolvente común en la disolución así formada, y recuperando las partículas sólidas de las mezclas formadas.

35 Ocurre que no hay un disolvente común para el material plástico y para el compuesto y/o aditivo que se va a combinar o mezclar con este. En estas circunstancias se ha propuesto una solución técnica, por ejemplo en el documento WO 01/48060, para preparar materiales compuestos de nanopartículas y polímeros. De acuerdo con el proceso descrito en este documento, se mezcla una suspensión líquida de nanopartículas con una disolución de polímero-disolvente, siendo el disolvente completamente miscible con el líquido en el que se suspenden las nanopartículas y siendo el polímero insoluble en dicho líquido. Se separa de este líquido una fase sólida que consiste en una mezcla íntima de nanopartículas y polímero.

40 Un problema que limita el alcance de este proceso es la necesidad de encontrar disolventes que puedan disolver polímeros de interés práctico, como por ejemplo, polímeros de ingeniería y que, al mismo tiempo, sean completamente miscibles con el líquido en el que están suspendidas las nanopartículas.

45 El documento EP-A-0718346 a su vez describe un proceso para incorporar una forma sólida de un aditivo en partículas de un polímero sintético termoplástico, que comprende:

proporcionar una mezcla fluida del aditivo;

50 proporcionar una disolución de la resina de polímero;

55 mezclar la mezcla de aditivo con la disolución de la resina de polímero; y

60 retirar de la mezcla el fluido y el disolvente simultáneamente, de modo que haya una coprecipitación del aditivo y del polvo de resina de polímero de la mezcla.

Con frecuencia, ni la velocidad de incorporación del aditivo en el polímero es suficientemente alta, ni la dispersión del aditivo en el polímero es suficientemente homogénea.

65 La presente invención se dirige a superar estas desventajas proporcionando un proceso para incorporar partículas sólidas en polímeros, en una forma altamente dispersa y con una alta velocidad de incorporación.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un proceso para dispersar partículas sólidas en un polímero en partículas, que comprende las etapas de:

(a) formar una disolución (OS) de partículas de un polímero (P1) en un disolvente orgánico (S),

(b) formar una dispersión acuosa (AD) de partículas sólidas (P2),

(c) mezclar dicha disolución (OS) con dicha dispersión (AD) para obtener una mezcla líquida (M), mientras que se evita la precipitación sustancial del polímero (P1) o las partículas (P2),

(d) mezclar dicha mezcla líquida (M) con un no disolvente (NS) para así obtener una suspensión (SL) que comprende partículas (P3);

estando presente además un agente de transferencia de fase (PTA) durante las etapas (b), (c) y/o (d).

De acuerdo con la etapa (a) del proceso de la presente invención, se forma una disolución (OS) de partículas de un polímero (P1) en un disolvente orgánico (S). El polímero (P1) que se va a disolver en el disolvente (S) puede estar en forma de polvo o de pelets, es decir, en forma de partículas adecuadas para el procesamiento. Por lo tanto, el polvo usado puede ser, por ejemplo, un polvo "bruto" de la polimerización, es decir, un material pulverulento que es el resultado directo de la polimerización y la etapa de recuperación del producto. El término "pelets" significa filamentos de polímero extrudido cortados a la salida de la extrusora.

Se puede usar cualquier polímero al menos parcialmente soluble, y preferiblemente sustancialmente soluble, en un disolvente orgánico como polímero (P1) en la etapa (a) de la presente invención. Los ejemplos de dichos polímeros son polímeros termoplásticos sintéticos que incluyen: polímeros hidrocarburos, tales como polietileno, polipropileno, otras poliolefinas y copolímeros de etileno y 1-olefinas; poliestireno; poli(haluros de vinilo); poli(haluros de vinilideno); poli(acrilatos); incluyendo, por ejemplo, poli(metacrilato de metilo); policarbonamidas lineales; policarbonimidias, policarbonatos; polioxialcalenos; poli(éter de fenileno); poli(tereftalatos de alquileo); polieterimida-ésteres; polieter-ésteres; polímeros de sulfona aromática, incluyendo, por ejemplo, polisulfona, polifenilsulfona y polietersulfona; polímeros de éter-cetona aromáticos, incluyendo, por ejemplo, polieteretercetonas y polietercetonaacetonas; y cualquier mezcla conocida de estos polímeros. Preferiblemente, el polímero (P1) es un polímero de sulfona aromática, más preferiblemente polifenilsulfona.

El disolvente orgánico (S) capaz de disolver parcialmente, y preferiblemente sustancialmente completamente, el polímero (P1) se elige en general de líquidos que tienen un parámetro de solubilidad (se encuentra una definición y valores experimentales en "Properties of Polymers", D. W. Van Krevelen, 1990 Edition, pág. 200-202, y en "Polymer Handbook", J. Brandrup and E. H. Immergut, Editors, 2ª edición, pág. IV-337 a IV-359) cercano al parámetro de solubilidad del polímero que se va a disolver y/o que tiene interacciones fuertes con este (enlaces de hidrógeno, por ejemplo). El término "cercano" en general es equivalente a "que no se desvía en más de 6 unidades" (expresado en  $\text{Mpa}^{1/2}$ ). En general es un disolvente orgánico, preferiblemente uno polar tal como MEK (etilmetilcetona), que da buenos resultados con muchos polímeros, y en particular, con polímeros halogenados tales como PVC. Se entiende que disolvente significa tanto sustancias individuales como mezclas de sustancias. En particular, en el caso de un método de reciclado continuo y/o de bucle cerrado, el disolvente puede ser una corriente de líquido reciclado y puede contener una determinada cantidad de no disolvente. Preferiblemente, los parámetros de solubilidad del polímero (P1) y el disolvente (S) no difieren entre sí en más de aproximadamente 4, incluso más preferiblemente en no más de aproximadamente 1,8. La temperatura de ebullición del disolvente a presión atmosférica en general es inferior a 150°C, a menudo inferior a 120°C. Por razones que se explican más adelante en la presente descripción, puede ser ventajoso para estos disolventes que sean algo miscibles en agua (es decir, permitir aproximadamente 5% en peso de agua o incluso aproximadamente 10% en peso de agua sin separación de fases). Este de hecho es el caso para la mayoría de los disolventes polares, que por lo tanto son preferidos.

Los ejemplos de disolventes (S) adecuados para polímeros (P1) incluyen acetato de etilo; etilmetilcetona, pura o mezclada con hexano; dietilcetona, N-metilpirrolidona; N,N-dimetilformamida; N,N-dimetilacetamida; dimetilsulfóxido; ácido cresílico; sulfolano; formamida; ciclohexanona; etc.

Preferiblemente, el disolvente se elige entre N-metilpirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DMAC), sulfolano, ciclohexanona y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización ventajosa del proceso de la presente invención, también está presente un compuesto separador de fases (PS), en general compatible con el disolvente (S) (e incompatible con el no disolvente (NS) usado en la etapa (d) (véase más adelante) durante la formación de la disolución (OS). La razón principal para esto es que, dado el coste del polímero (P1) y del disolvente (S) y las desventajas que pueden surgir de su eliminación en el medio ambiente, es deseable tratar la mezcla líquida (M)/no disolvente (NS) en la etapa (d) de modo que cada uno de sus constituyentes se pueda recuperar por separado.

La adición de determinados compuestos separadores de fases (PS) al disolvente (S) puede facilitar la separación

posterior del disolvente (S)/no disolvente (NS) a la salida de la etapa (d) durante la recuperación y reciclado del disolvente (S)/no disolvente (NS). Por lo tanto, el proceso se hace más flexible, con menor uso intensivo de energía y más barato.

5 De acuerdo con esta realización ventajosa de la invención, el compuesto separador de fases (PS) se define como un compuesto químico que promueve la separación de fases de las mezclas del disolvente (S)/no disolvente (NS) en la etapa (d). De acuerdo con esta realización, el compuesto separador de fases (PS) ventajosamente es miscible con el disolvente (S) e inmiscible con el no disolvente (NS). Por lo tanto, estará sustancialmente ausente de la fase rica en el no disolvente que viene de la separación de la mezcla de los tres compuestos químicos, y esto puede ser  
10 ventajoso si el no disolvente (NS) se puede desechar en el medio ambiente (por ejemplo si el no disolvente (NS) es agua) y también hace más fácil obtener una suspensión (SL) sustancialmente exenta de este disolvente. El compuesto separador de fase (PS) preferiblemente tiene un parámetro de solubilidad diferente de aquel del polímero (P1) que se va a disolver.

15 La expresión “miscible con el disolvente (S)” se entiende que designa la solubilidad en el disolvente en general en todas las proporciones de volúmenes a temperatura ambiente, es decir, que se forma una fase líquida uniforme.

La expresión “inmiscible con el no disolvente (NS)” se entiende que designa una solubilidad en el no disolvente menor de 5% en v/v a temperatura ambiente, es decir, que la separación de fases se produce para una  
20 concentración de 5% en v/v o mayor.

El compuesto separador de fases (PS) se elige preferiblemente entre hidrocarburos alifáticos o aromáticos, opcionalmente sustituidos con halógeno, que tienen de 5 a 10 átomos de carbono. Se han obtenido resultados excelentes eligiendo tolueno como compuesto separador de fases (PS), en particular cuando el disolvente (S) es  
25 ciclohexanona. También se han obtenido resultados excelentes eligiendo monoclorobenceno como compuesto separador de fases (PS) en particular cuando el disolvente (S) es sulfolano.

La cantidad de disolvente (S) (o de mezcla de disolvente/separador de fases) que se va a usar en la etapa (a) del proceso de la invención típicamente se elige para prevenir que el aumento de la viscosidad que se produce  
30 disolviendo el polímero (P1), interfiera en la buena conducta del proceso (filtración, etc.). En algunos casos, es preferible que durante la etapa de disolución (a), la cantidad de polímero (P1) no supere 250 g por litro de disolvente (S) y de cualquier compuesto separador de fases (PS), y en particular 200 g/l, preferiblemente 100 g/l. En otros casos, este contenido puede ser 250 g/l o más, más específicamente 350 g/l o más.

35 La etapa (a) del proceso de la invención en general tiene lugar a una presión que es al menos la presión atmosférica, más específicamente al menos 1,5 bar. Esta presión ventajosamente no supera los 10 bar, preferiblemente 5 bar.

La etapa (a) del proceso de la invención se lleva a cabo además a una temperatura en general de al menos 75°C,  
40 más específicamente al menos 100°C; dicha temperatura en general no supera 125°C, más específicamente 110°C.

Además puede ser ventajoso llevar a cabo dicha etapa (a) en una atmósfera inerte, por ejemplo en atmósfera de nitrógeno; esto en general se hace para evitar cualquier riesgo de explosión o de degradación del disolvente.  
45 [Preferiblemente todas las etapas (a), (c) y (d) del proceso de la invención se llevan a cabo en atmósfera inerte].

La disolución del polímero (P1) en el disolvente (S) en general tiene lugar en un recipiente o depósito de disolución equipado típicamente con un dispositivo adecuado para controlar la temperatura y la presión.

De acuerdo con la etapa (b) del proceso de la presente invención, se forma una dispersión acuosa (AD) de  
50 partículas sólidas (P2). Por “dispersión acuosa” se entiende que las partículas sólidas (P2) se dispersan establemente en un medio acuoso, de modo que ventajosamente no se produce la sedimentación de las partículas durante el tiempo en el que se va a usar la dispersión.

Para los fines de la presente invención, el término “partícula” se pretende que indique una masa de material sólido  
55 que, desde un punto de vista geométrico, tiene un volumen y forma tridimensional definidos, caracterizada por tres dimensiones, en las que ninguna de dichas dimensiones supera las otras dos dimensiones en más de 10 veces. Las partículas en general no son equidimensionales, es decir son más largas en una dirección que en las otras.

Las partículas (P2) pueden ser ventajosamente nanopartículas, es decir, partículas que tienen dimensiones  
60 nanométricas (es decir, un tamaño medio de partículas primarias inferior a 100 nm).

Las nanopartículas adecuadas para los fines de la invención tienen preferiblemente un tamaño medio de partículas primarias menor de 90 nm, más preferiblemente menor de 80 nm, lo más preferiblemente menor de 70 nm. Tienen un tamaño medio de partículas primarias mayor que 2 nm, preferiblemente mayor que 10 nm, lo más preferiblemente  
65 mayor de 20 nm.

El "tamaño medio de partículas primarias" se puede medir por la técnica de dispersión de luz láser dinámica (DLS) de acuerdo con el estándar de la norma ISO 13321.

5 Debe entenderse que, según el fin del estándar de la norma ISO 13321, la expresión "tamaño medio de partículas" de las partículas primarias pretende indicar el diámetro de partículas promediado por la intensidad de armónicos  $X_{PCS}$ , como se determina por la ecuación (C.10) del anexo C de la norma ISO13321.

10 Para los fines de la presente invención, las partículas (P2) pueden estar constituidas por compuestos inorgánicos así como orgánicos. En el caso de compuestos orgánicos, pueden ser compuestos monómeros así como polímeros. Por lo tanto, las partículas (P2) pueden estar constituidas por aditivos convencionales usados en la técnica de formación de compuestos termoplásticos, tales como cargas inorgánicas, incluyendo arcilla, talco, hidróxido de magnesio y similares; modificadores de impacto; antiestáticos; antioxidantes; plastificantes; adyuvantes de procesamiento; estabilizantes; colorantes; agentes de desmoldeo; agentes ignífugos y retardantes de llama, incluyendo óxidos, hidróxidos y sales de metales, fosfato de trifenilo y similares; agentes de filtro ultravioleta; pigmentos inorgánicos y orgánicos, negro de humo; etc.

20 Las partículas (P2) también pueden comprender polímeros orgánicos, diferentes del polímero (P1). Los polímeros orgánicos comprendidos en las partículas (P2) pueden ser cualquier polímero dispersable en agua. Preferiblemente, dichos polímeros orgánicos se sintetizan de acuerdo con un proceso de polimerización que comprende al menos una etapa realizada en un medio acuoso. Los polímeros orgánicos comprendidos en las partículas (P2) en general se seleccionan de polímeros derivados de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, sintetizados de esta forma. Los ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados a partir de los cuales se obtienen dichos polímeros orgánicos son monómeros acrílicos, monómeros estirénicos y monómeros etilénicamente insaturados que son halogenados. Se prefieren los polímeros orgánicos derivados de monómeros etilénicamente insaturados halogenados.

Los poliésteres y poliuretanos están entre otros ejemplos de polímeros orgánicos dispersables en agua que se pueden usar de acuerdo con el proceso de la presente invención.

30 Los ejemplos de polímeros derivados de monómeros acrílicos incluyen polímeros derivados de acrilatos y metacrilatos de alquilo, tales como acrilato de metilo y metacrilato de metilo.

35 Los ejemplos de polímeros derivados de monómeros estirénicos incluyen poliestireno y copolímeros de estireno, tales como copolímeros de bloques que comprenden al menos un bloque de poliestireno y otro bloque seleccionado de poli(acrilatos y metacrilatos de alquilo) y poli(acetato de vinilo).

40 Los polímeros derivados de monómeros etilénicamente insaturados halogenados en general comprenden al menos 50% en peso, preferiblemente 70% en peso, de unidades monómeras derivadas de dichos monómeros. Estos monómeros halogenados se seleccionan preferiblemente de monómeros clorados y fluorados; más preferiblemente de monómeros fluorados.

45 Para los fines de la presente invención, la definición de "polímeros derivados de monómeros halogenados" abarca homopolímeros derivados de estos monómeros, así como copolímeros derivados de al menos otro monómero halogenado y/o etilénicamente insaturado no halogenado, tal como etileno, acetato de vinilo y monómeros acrílicos.

50 Para los fines de la presente invención, la definición de "monómeros clorados" abarca monómeros etilénicamente insaturados clorados que son alifáticos y que contienen uno o más átomos de cloro como único heteroátomo. Los ejemplos de monómeros clorados que comprenden un átomo de cloro son cloruro de alilo, cloruro de crotilo y cloruro de vinilo. El ejemplo de monómero clorado que comprende dos átomos de cloro es cloruro de vinilideno.

55 Para los fines de la presente invención, la definición "monómeros fluorados" abarca monómeros etilénicamente insaturados fluorados que son alifáticos y que contienen uno o más átomos de flúor como único heteroátomo. Los ejemplos de monómeros fluorados que comprenden un átomo de flúor son fluoruro de alilo y fluoruro de vinilo. El ejemplo de monómeros fluorados que comprenden dos átomos de flúor es fluoruro de vinilideno. Otros ejemplos de monómeros fluorados son trifluoroetileno, tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno. Se han obtenido resultados muy buenos con polímeros derivados del tetrafluoroetileno.

60 Cuando las partículas (P2) comprenden polímeros orgánicos, la dispersión acuosa (AD) formada en la etapa (d) del proceso de acuerdo con la invención, se puede obtener directamente por procesos conocidos en la técnica tales como polimerizaciones por dispersión o emulsión (es decir, látex), opcionalmente seguido de concentración y/o adición adicional de tensioactivo, o se puede obtener volviendo a dispersar en agua partículas que contienen polímero (P2) seco, opcionalmente en presencia de tensioactivos adecuados o agentes de dispersión.

65 Los procesos que comprenden una etapa de polimerización por microemulsión como se ha detallado antes son particularmente adecuados para preparar dispersiones acuosas (AD) de nanopartículas (P2) que contienen polímero, que tienen un tamaño medio de partículas primarias menor de 100 nm.

La cantidad de partículas (P2) dispersas en la dispersión acuosa (AD) depende de la cantidad final de partículas (P2) que se pretende dispersar en el polímero (P1). La cantidad de partículas (P2) dispersas en dispersión acuosa (AD) en general es menor de 50% en peso, preferiblemente menor de 40% en peso. Dicha cantidad en general es mayor que 15% en peso, preferiblemente mayor que 25% en peso.

La dispersión acuosa (AD) comprende ventajosamente un tensioactivo, que mejora la dispersión de partículas (P2) en el medio acuoso. Dicho tensioactivo en general se selecciona de tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y tensioactivos de ion híbrido o anfóteros. Cuando las partículas (P2) comprenden polímeros orgánicos obtenidos directamente por procesos conocidos en la técnica como las polimerizaciones por dispersión o emulsión, estos tensioactivos pueden ser del mismo tipo que los usados opcionalmente durante dichas polimerizaciones.

Los ejemplos de tensioactivos aniónicos son mono- o dialquilsulfosuccinatos de sodio; nonilfenilfosfatos de sodio o amonio; alquilcarboxilatos de sodio, potasio o amonio; alquilsulfatos de sodio o amonio; alquilsulfonatos primarios o secundarios de sodio; alquilarilsulfonatos de sodio o amonio, tales como n-dodecibenceno- y tetrapropilbencenosulfonatos de sodio o amonio.

Estos tensioactivos aniónicos pueden estar alcoxilados. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos alcoxilados son monoalquilsulfosuccinatos etoxilados de sodio; nonilfenilfosfatos alcoxilados de sodio o amonio; alquilcarboxilatos de sodio, potasio o amonio; alquilsulfatos etoxilados de sodio o amonio, tales como n-laurilsulfatos etoxilados de sodio; alquilarilsulfonatos alcoxilados, como octil- y nonilfenilsulfonatos alcoxilados.

Otros ejemplos de tensioactivos aniónicos son los tensioactivos (per)fluorados aniónicos, que tienen una estructura de (per)fluoropoliéter o (per)fluorocarbono, que tienen, por ejemplo, grupos finales carboxílicos o sulfónicos saponificados con grupos amonio, o metales alcalinos o alcalinotérreos.

Ejemplos de tensioactivos catiónicos son los clorhidratos de amina primaria y secundaria y las sales de amonio cuaternarias, como cloruro de octadecilamonio, cloruro de hexadeciltrimetilamonio y cloruro de octadeciltrimetilamonio, por ejemplo.

Estos tensioactivos catiónicos pueden estar alcoxilados. Los ejemplos de tensioactivos catiónicos alcoxilados son clorhidratos de amina primaria y secundaria etoxilada.

Son ejemplos adicionales de tensioactivos catiónicos las sales de imidazolio y fosfonio.

Los ejemplos de tensioactivos anfóteros son los tensioactivos que comprenden un grupo carboxílico (pH ácido: -COOH / pH básico: -COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> por ejemplo) y un grupo amina (pH básico: -NH<sub>2</sub> / pH ácido: -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> por ejemplo).

Estos tensioactivos anfóteros pueden estar alcoxilados. Los ejemplos de tensioactivos anfóteros alcoxilados son los tensioactivos que comprenden un grupo carboxílico etoxilado (pH ácido: -COOH / pH básico: -COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> por ejemplo) y un grupo amina etoxilada (pH básico: -NH<sub>2</sub> / pH ácido: -M<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> por ejemplo).

Estos tensioactivos también se pueden usar mezclados. Se prefieren los tensioactivos aniónicos. Entre ellos, son más preferidos los tensioactivos (per)fluorados aniónicos que tienen grupos finales carboxílicos saponificados, en especial cuando las partículas (P2) comprenden polímeros derivados de monómeros fluorados. En el caso de que las partículas (P2) sean partículas de PTFE, el perfluorooctanoato de amonio da buenos resultados.

De acuerdo con la etapa (c) del proceso de la presente invención, la disolución (OS) se mezcla con la dispersión acuosa (AD) para así obtener una mezcla líquida (M), a la vez que se evita la precipitación sustancial del polímero (P1) o las partículas (P2).

La etapa (c) se puede llevar a cabo en particular:

(c-1) añadiendo la disolución (OS) a la dispersión acuosa (AD); o

(c-2) añadiendo la dispersión acuosa (AD) a la disolución (OS).

Las partículas (P2) pueden ser solubles o insolubles en la disolución (OS); en general las partículas (P2) son insolubles en dicha disolución.

La precipitación prematura del polímero (P1) o de las partículas (P2) se puede evitar en la realización (c-1) o (c-2) mediante la agitación enérgica de la mezcla, proporcionada por cualquier dispositivo o proceso conocido que proporcione una agitación con alta cizalladura, por ejemplo mediante un agitador mecánico y/o por insuflación de un gas, etc.

Cuando la etapa (c) se lleva a cabo de acuerdo con la realización (c-1), puede ser útil diluir la dispersión acuosa

diluida (AD) por adición de agua. Esto es aconsejable, por ejemplo, cuando las partículas (P2) son nanopartículas de polímero en forma de una dispersión acuosa (AD) obtenida de un proceso que comprende una etapa de polimerización por microemulsión. Esto se puede llevar a cabo añadiendo agua a la dispersión acuosa (AD) o, preferiblemente, añadiendo la dispersión acuosa (AD) al agua. La precipitación prematura del polímero (P1) se puede evitar además mediante saturación de dicha agua añadida con una cantidad de un disolvente orgánico (S) miscible con la misma. Después la mezcla de la disolución diluida (OS) y la dispersión acuosa (AD) conduce a una mezcla líquida estable (M) que consiste en una fase orgánica dispersa en una fase acuosa.

Cuando la etapa (c) se lleva a cabo de acuerdo con la realización (c-2), la precipitación prematura de las partículas (P2) se puede evitar además saturando el disolvente orgánico (S) con una cantidad de agua miscible con el mismo. Después la mezcla de la disolución (OS) y la dispersión acuosa (AD) conduce a una mezcla líquida estable (M) que consiste en una fase acuosa dispersa en una fase orgánica.

Se prefiere llevar a cabo la etapa (c) del proceso de la invención de acuerdo con la realización (c-1).

Las cantidades respectivas de la dispersión acuosa (AD) y la disolución (OS) que se van a mezclar entre sí dependen de la concentración de partículas de cada una de la dispersión acuosa (AD) y la disolución (OS) y de la cantidad final de partículas (P2) que se van a incorporar en el polímero en partículas (P1).

En general, la dispersión acuosa (AD) y la disolución (OS) se mezclan entre sí en proporciones tales que la relación en peso entre las partículas (P2) y el polímero (P1)  $[(P2)/(P1)]$  está comprendida entre 0,001 y 0,5, preferiblemente entre 0,002 y 0,2, más preferiblemente entre 0,001 y 0,1.

Una característica esencial del proceso de la invención radica en la presencia de un agente de transferencia de fase (PTA) durante las etapas (b), (c) y/o (d). Esto significa que si el PTA ya está presente en la etapa (b), permanecerá en las etapas (c) y (d), y si está presente en la etapa (c), también estará presente durante la etapa (d). En otras palabras: preferiblemente, una vez que se ha añadido el PTA en el proceso de la invención, permanecerá en este al menos hasta que se lleve a cabo la etapa (d).

Para los fines de la presente invención, la expresión "agente de transferencia de fase" se debe entender como que define cualquier compuesto que pueda facilitar la migración de al menos una parte sustancial de las partículas (P2) desde la fase acuosa de la dispersión (AD) a la fase orgánica formada por la disolución (OS), extrayéndolas a través de la interfase entre ambas fases. Este fenómeno de migración debe ocurrir principalmente durante o a la salida de la etapa (c) del proceso de la invención. Por consiguiente, el agente de transferencia de fase (PTA) debe estar presente al menos a la salida de la etapa (c) del proceso de la invención, es decir, cuando la disolución (OS) y la dispersión (AD) se mezclan para obtener la mezcla líquida (M) y antes de la precipitación de las partículas sólidas.

Para los fines de la presente invención, el agente de transferencia de fase (PTA) se puede seleccionar entre una amplia variedad de compuestos líquidos y sólidos, inorgánicos así como orgánicos, con la condición de que dicho agente pueda realizar la función de extraer partículas (P2) de la fase acuosa de la dispersión (AD) a la fase orgánica formada por la disolución (OS). Para este fin, el PTA en general es un tensioactivo que es capaz de interactuar con las partículas (P2) en dispersión acuosa, para rodearlas (es decir, cubrir su superficie) para hacerlas así menos hidrófilas (más organófilas) de modo que estas partículas tenderán a migrar a la fase orgánica (disolución de polímero (P1)).

Hay principalmente dos posibilidades en el proceso de acuerdo con la invención:

o bien: A. el PTA es generado in situ en la dispersión (AD) o en la mezcla líquida (M);

o bien: B. el PTA se añade a dicha dispersión (AD) o mezcla líquida (M). La realización A da buenos resultados y es conveniente usarla en el caso de que las partículas (P2) sean partículas de polímero, porque en general, las dispersiones acuosas de partículas de polímero comprenden un tensioactivo iónico, que es bastante fácil de transformar (por ejemplo, por una reacción de intercambio iónico) en uno más organófilo.

Se pueden usar varios tipos de tensioactivos iónicos en esta realización, por ejemplo:

(1) Sales derivadas de iones onio, tales como amonio, iminio, imidazolio, oxonio, fluoronio, fosfonio, sulfonio, cloronio, arsonio, selenonio, bromonio, estibonio, teluronio, yodonio y bismutonio (véase IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª edición, 1997). Son ejemplos de estas sales:

- sales de iones de amonio cuaternario, es decir, sales de tetrametil-, tetrabutil-, tetradodecil-, tetrahexadecil-, trietilfenil-, trimetilhexil-amonio y similares;

- sales de iones fosfonio cuaternario, es decir sales de trifenilmetil-, trifeniletil-, trifenil-n-propil-, trifenil-n-pentil-fosfonio y similares;

- sales de iones sulfonio ternario, es decir, sales de trimetilsulfonio y similares.

Ejemplos de contraiones de estas sales son: haluros, nitrato, clorato, manganato, sulfato, fluoroborato y similares.

5 (2) Éteres macrocíclicos, es decir, éteres corona y macrobíclicos, como 18-corona-6 y {2,2,2}-criptato, por ejemplo.

(3) N-alkilfosforamidas, como N-dodecil- y N-hexadecilfosforamida, por ejemplo.

10

(4) Metileno con puente óxidos de fósforo y de azufre.

(5) Polietilenglicoles.

Entre todos estos tensioactivos, son preferidas las sales de iones amonio y fosfonio cuaternarios, en especial las sales de iones amonio cuaternario.

15

La reacción de intercambio iónico se puede llevar a cabo, por ejemplo, modificando el pH de la dispersión (AD). En general, esto se lleva a cabo neutralizando la posible basicidad o acidez de la dispersión acuosa (AD). Esta basicidad (respectivamente acidez) en general es conferida a la dispersión acuosa (AD) por la naturaleza específica del tensioactivo. La neutralización de la dispersión acuosa (AD) se obtiene entonces añadiendo, en dicha dispersión acuosa, o preferiblemente en la mezcla líquida (M) que resulta de la mezcla de dicha dispersión acuosa con la disolución (OS), una cantidad adecuada de un ácido de Brønsted (en el caso de que la dispersión (AD) sea básica) o de una base (en el caso de que la dispersión sea ácida).

20

Es una cuestión de experiencia el determinar la cantidad y naturaleza del ácido o base que se añade, por ejemplo, midiendo previamente el pH de la dispersión acuosa (AD) y/o la mezcla líquida (M).

25

Se puede usar cualquier ácido o base de Brønsted inorgánico u orgánico, como se describe, para generar el agente de transferencia de fase, de acuerdo con la invención. Por ejemplo, cuando se usan tensioactivos aniónicos durante la formación de la dispersión acuosa (AD), que es el caso más común, se prefiere usar una cantidad adecuada de un ácido inorgánico u orgánico. Los ejemplos de ácidos inorgánicos son el ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido halohídrico, en especial ácido clorhídrico. Los ejemplos de ácidos orgánicos son ácidos monocarboxílicos tales como ácido fórmico y ácido acético.

30

A la inversa, cuando se usan tensioactivos catiónicos durante la formación de la dispersión acuosa (AD), se usa una cantidad adecuada de una base inorgánica u orgánica. Los ejemplos de bases inorgánicas son hidróxidos de metal alcalino y alcalinotérreo, en especial hidróxido de sodio y amonio. Los ejemplos de bases orgánicas son las aminas, como etilamina por ejemplo, y piridina.

35

Cuando se usa un ácido o base de Brønsted inorgánico u orgánico para generar el agente de transferencia de fase (PTA) por reacción con el tensioactivo, en general se incorpora en la dispersión acuosa (AD) o en la mezcla líquida (M), en una cantidad que no supera la saturación de la fase acuosa. Preferiblemente, la cantidad de ácido o base de Brønsted inorgánico u orgánico, expresada en moles por mol de agua presente, está comprendida entre 0,001 y 1 mol/mol, más preferiblemente entre 0,05 y 0,1 mol/mol.

40

Como segunda realización, cuando se añade el PTA al medio, preferiblemente se añade al final o durante la etapa (c). Puesto que la dispersión acuosa en general ya comprende un tensioactivo como se ha explicado antes, este debe ser desplazado por el PTA para que este último pueda ejercer su función. Por consiguiente, en esta realización, el PTA debería ser un tensioactivo que tenga una gran afinidad tanto por la superficie de las partículas (P2) como por la fase orgánica. La forma ácida o básica de los tensioactivos mencionados antes puede tener dicha función.

45

50

De acuerdo con la etapa (d) del proceso de la presente invención, la mezcla líquida (M) obtenida a la salida de la etapa (c) se mezcla con un no disolvente (NS) para obtener así una suspensión (SL) que comprende partículas (P3). En una realización preferida, estas partículas (P3) comprenden partículas de polímero (P1) que tienen sustancialmente completamente dispersas en su superficie partículas de polímero (P2).

55

Para los fines de la presente invención, la expresión "no disolvente (NS)" debe entenderse que define un no disolvente del polímero (P1), es decir cualquier líquido que presente un parámetro de solubilidad (como se ha definido antes) marcadamente diferente del parámetro de solubilidad del polímero (P1). Por la expresión "marcadamente diferente" debe entenderse que los respectivos parámetros de solubilidad del no disolvente (NS) y del polímero (P1) difieren entre sí en al menos aproximadamente 4.

60

La mayoría de los no disolventes (NS) usados son agua y líquidos inorgánicos.

65 Ventajosamente, el no disolvente (NS), si no es la propia agua, es al menos parcialmente miscible con agua.



La cantidad de no disolvente (NS) la puede determinar fácilmente el experto en la materia, para llevar a cabo la precipitación completa del polímero (P1) disuelto.

Ejemplos de no disolventes (NS) que se han usado con éxito en el proceso de la invención son:

- 5  
- agua
- una mezcla compuesta de agua y acetona y/o metanol, preferiblemente en una relación en volumen de agua/(acetona y/o metanol) de 1/1;
- 10  
- una mezcla que comprende acetona y metanol, preferiblemente en una relación en volumen de 1/1.

En vista de su accesibilidad y por razones medioambientales, se prefiere el agua como no disolvente (NS).

15 De acuerdo con la etapa (d) del proceso de la invención, el no disolvente (NS) se puede usar tanto en forma líquida como gaseosa [es decir, la fase líquida del no disolvente (NS) y la correspondiente fase de vapor se mezclan con la mezcla líquida (M)]. Se ha encontrado que cuando el no disolvente (NS) se mezcla en la etapa (d) en forma de líquido y vapor, la precipitación del polímero (P1) se acelera ventajosamente, en especial cuando la etapa (c) se lleva a cabo de acuerdo con la realización (c-2) y el disolvente (S) se puede evaporar.

20 De acuerdo con otra realización de la etapa (d), el disolvente orgánico (S) se destila ventajosamente de la mezcla (M) por adición de vapor del no disolvente (NS).

25 De acuerdo con una forma preferida de proceder de acuerdo con la invención, el disolvente (S) y el no disolvente (NS) se retiran sustancialmente de la mezcla (M) por evaporación a una temperatura inferior al punto de ebullición del no disolvente (NS). Esta retirada se hace posible, en particular, eligiendo sustancias cuyo punto de ebullición es inferior al del no disolvente y/o que forman un azeótropo con el mismo.

30 Ventajosamente, el disolvente (S) y el no disolvente (NS) forman una mezcla azeotrópica. Un ejemplo ilustrativo de dicha mezcla de un disolvente (S)/no disolvente (NS) es ciclohexanona/tolueno en una relación en peso de 90/10 como el disolvente (S) y agua, opcionalmente saturada con ciclohexanona, como el no disolvente (NS), en la que tanto el tolueno como la ciclohexanona se pueden destilar a una temperatura inferior al punto de ebullición del agua.

35 Cuando se usa agua como el no disolvente (NS), la adición de vapor permite ventajosamente la destilación de cualquier mezcla azeotrópica usada como disolvente (S).

40 En ciertos casos, los vapores que salen de esta destilación y comprenden el disolvente (S) y el no disolvente (NS), pueden sufrir separación de fases tras la condensación; esto permite la recuperación y reciclado fáciles del disolvente y el no disolvente.

Una ventaja significativa del proceso de acuerdo con esta realización preferida de la invención es por lo tanto que puede operar en un bucle cerrado sin generar residuos, dado que tanto la fase que comprende el disolvente (S) como la que comprende el no disolvente (NS) se pueden reciclar y volver a usar en el proceso.

45 En el proceso de acuerdo con la presente invención, la etapa (d) se lleva a cabo preferiblemente a presión reducida.

Después de dicha etapa (d), se obtienen las partículas (P3). En algunas realizaciones preferidas, estas consisten en partículas de polímero (P1) que tienen sustancialmente completamente dispersas en su superficie las partículas de polímero (P2).

50 Las partículas (P3) ventajosamente se separan del medio líquido de la suspensión (SL), cuyo medio puede ser no disolvente puro (en el caso de que el disolvente se haya eliminado por destilación azeotrópica, por ejemplo) o una mezcla de disolvente/no disolvente. Este medio líquido se puede eliminar por cualquier medio conocido (evaporación, centrifugación, filtración, etc.).

55 El proceso de acuerdo con la invención puede comprender además etapas adicionales de lavado y/o secado de las partículas de la suspensión (SL).

60 Las partículas (P3) separadas y opcionalmente secadas de la suspensión (SL) finalmente ventajosamente se mezclan en fundido en dispositivos continuos o discontinuos, opcionalmente mezcladas con el polímero (P1). Dicha suspensión separada y opcionalmente secada se puede usar ventajosamente como mezcla madre, es decir, composición de aditivos concentrada, para mezclar con el polímero (P1). Si se usa como mezcla madre, permite obtener ventajosamente la composición altamente dispersa que comprende partículas (P2), preferiblemente nanopartículas (P2) y polímero (P1).

65 Los dispositivos de mezcla en fundido son bien conocidos para los expertos en la materia.

Los ejemplos de dispositivos continuos adecuados para la mezcla en fundido de las partículas separadas y opcionalmente secadas de la suspensión (SL) opcionalmente mezcladas con el polímero (P1) son en particular las extrusoras por tornillo. Por lo tanto, dicha suspensión, opcionalmente mezclada con el polímero (P1), y  
 5 opcionalmente otros ingredientes, tales como aditivos, cargas, pigmentos, adyuvantes de procesamiento y similares, son alimentadas ventajosamente en una extrusora y se extruden.

Este método operativo se puede aplicar con vista a fabricar un producto acabado tal como, por ejemplo, cuerpos huecos, tuberías, estratificados, artículos calandrados, o con vista a tener disponibles gránulos que contienen la  
 10 composición de polímero deseada, opcionalmente aditivos, cargas, pigmentos, adyuvantes de procesamiento en proporciones adecuadas en forma de pelets, que facilitan la posterior conversión en artículos acabados. Con este último objetivo, dichas partículas de la suspensión (SL) se extruden ventajosamente en filamentos y los filamentos se cortan en pelets.

15 La presente invención también se refiere a partículas (P3) de polímero (P1) que tienen sustancialmente completamente dispersas en su superficie partículas de polímero (P2). Como ya se ha explicado antes, dependiendo de la naturaleza del polímero (P1) y las partículas (P2), el proceso descrito antes permite obtener dichas partículas que se cree que son originales. En general tienen un tamaño en el intervalo de cien o cientos de  $\mu\text{m}$  y tienen en su superficie partículas (P2) con un tamaño en el intervalo de cien o cientos de nm. Además, cuando P1 es un polímero  
 20 amorfo (como policarbonato o polisulfona), en algunos casos, el proceso de la invención puede hacerlo (al menos parcialmente) cristalino, de modo que las partículas obtenidas sean fáciles de romper en otras más pequeñas (que tienen un tamaño en el intervalo de  $\mu\text{m}$ ). Por lo tanto, después del procesamiento del fundido, la mezcla obtenida es muy homogénea (incluso aunque P1 se haya hecho amorfo otra vez).

25 La invención se describirá con más detalles con referencia a los siguientes ejemplos, cuyo propósito es simplemente ilustrativo y no limitante del alcance de la propia invención.

### Ejemplo 1R

30 Este ejemplo se da con fines de comparación.

Se preparó una disolución (OS) de una polifenilsulfona, disponible en el comercio en Solvay Advanced Polymers, con el nombre comercial RADEL® R, en una mezcla de ciclohexanona/tolueno (90/10 p/p) calentando con agitación  
 35 a 100°C, 200 g de PPSU en 2000 g de mezcla de disolvente durante 1 h. Después, la disolución se enfrió a 70°C.

En un reactor de doble camisa equipado con un agitador mecánico, reguladores de temperatura y presión y medios para introducir vapor, se introdujeron 2325 g de agua desgasificada y 175 g de ciclohexanona para formar la mezcla líquida del no disolvente (NS) y se mantuvo con agitación (600 rpm) a 60°C. Mientras se mantenía dicha mezcla con agitación a 600 rpm, se añadieron 9 g de una dispersión acuosa de nanopartículas de politetrafluoroetileno (obtenida  
 40 de la polimerización por microemulsión realizada en presencia de un tensioactivo que era un perfluorooctanoato de amonio vendido con el nombre ALGOFLON® BMP 76/2 y que tenía un contenido de sólidos de 33,6% en peso y un tamaño medio de partículas primarias de 50-60 nm.

A esta suspensión mantenida con agitación se añadió después la disolución (OS) mediante un tubo de inmersión. La adición se completó después de 5 min.  
 45

Después la presión se ajustó a 400 mbar y se inyectó vapor con un  $\Delta P$  de 800 mbar; la mezcla azeotrópica de tolueno/agua y después la mezcla azeotrópica de ciclohexanona/agua se separaron por destilación y se obtuvo una suspensión (SL).  
 50

Después, la suspensión (SL) así obtenida se filtró de la fase acuosa en un tamiz de poliamida (75  $\mu\text{m}$ ). El producto recuperado se secó durante la noche a 100°C a presión reducida hasta peso constante.

La composición secada, que comprende PTFE disperso en partículas de polifenilsulfona, presentaba una morfología gruesa (distribución granulométrica de las partículas que se extiende de aproximadamente 2 mm a unos  $\mu\text{m}$ ).  
 55

### Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

Se repitió la forma de proceder del ejemplo 1, excepto que la mezcla resultante de la adición de la disolución (OS) a la suspensión basada en PTFE se acidificó con 10 ml de una disolución acuosa de HCl (0,1 M), que funciona como un agente de transferencia de fase (PTA), neutralizando los restos de carboxilato amónico del tensioactivo basado en el compuesto perfluoro, haciendo las nanopartículas de PTFE más lipófilas y potenciando su capacidad para migrar en la fase orgánica (OS).  
 60

La composición seca, que comprende PTFE disperso en partículas de polifenilsulfona, presentaba una morfología  
 65

regular que comprendía partículas de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de tamaño medio. La microscopía electrónica mostraba que estas partículas no tenían en su superficie partículas de PTFE dispersas homogéneamente.

- 5 La medición del contenido de flúor (usando la tecnología de fluorescencia de rayos X) en las partículas procedentes de ambos ejemplos, mostró que el proceso de la invención potencia la dispersión de las nanopartículas de PTFE en el polímero de polifenilsulfona en partículas, además de mejorar la morfología de la composición final como se muestra en dichos ejemplos.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para dispersar partículas sólidas en un polímero en partículas, que comprende las etapas de:
- 5 (a) formar una disolución (OS) de partículas de un polímero (P1) en un disolvente orgánico (S);
- (b) formar una dispersión acuosa (AD) de partículas sólidas (P2);
- 10 (c) mezclar dicha disolución (OS) con dicha dispersión (AD) para así obtener una mezcla líquida (M), mientras que se evita la precipitación sustancial del polímero (P1) o las partículas (P2);
- (d) mezclar dicha mezcla líquida (M) con un no disolvente (NS) para obtener una suspensión (SL) que comprende partículas (P3);
- 15 estando presente además un agente de transferencia de fase (PTA) durante las etapas (b), (c) y/o (d).
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que un compuesto separador de fases (PS) compatible con el disolvente (S) e incompatible con el no disolvente (NS) usado en la etapa (d) está presente durante la formación de la disolución (OS).
- 20 3. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero (P1) es un polímero termoplástico sintético.
4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas (P2) son nanopartículas.
- 25 5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas (P2) comprenden un polímero orgánico dispersable en agua.
- 30 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que las partículas (P2) poliméricas se han sintetizado de acuerdo con un proceso de polimerización que comprende al menos una etapa realizada en un medio acuoso.
7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la dispersión acuosa (AD) comprende un tensioactivo iónico.
- 35 8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el tensioactivo iónico es un tensioactivo aniónico.
9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución (OS) se añade a la dispersión acuosa (AD), diluyéndose esta última con agua.
- 40 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicha agua está saturada con una cantidad de un disolvente orgánico (S) miscible con la misma.
- 45 11. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el no disolvente (NS) es agua.
12. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente orgánico (S) y el no disolvente (NS) forman una mezcla azeotrópica.
- 50 13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que el agente de transferencia de fase (PTA) se genera in situ por una reacción de intercambio iónico que implica el tensioactivo.
14. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que el tensioactivo se selecciona de sales de iones de amonio y fosfonio cuaternarios.
- 55 15. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que la reacción de intercambio iónico implica un ácido de Brønsted inorgánico.
- 60 16. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el PTA se añade a la mezcla líquida (M) al final o durante la etapa (c).
17. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente orgánico (S) se destila de la mezcla líquida (M) por adición de vapor del no disolvente (NS).