

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 222**

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 2/24 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

B01J 10/00 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2009 E 09782661 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2013 EP 2337803**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de partículas de polímero mediante polimerización en emulsión**

30 Prioridad:

16.09.2008 EP 08164435

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

10.12.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LABISCH, OLIVER;
ABBOUD, MOHAMMED;
BIEDASEK, SILKE;
SACK, HEINRICH;
NAUNDORF, CORINNA;
REIMER, DIETER;
URIBE AROCHA, PAOLA;
SEIDL, VOLKER;
MORITZ, HANS-ULRICH y
PAUER, WERNER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 433 222 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de partículas de polímero mediante polimerización en emulsión

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de partículas de polímero mediante polimerización en emulsión de un monómero con insaturación etilénica, dosificándose gotas discretas de una emulsión acuosa de monómeros en una fase gaseosa circundante, y estando dispersado el monómero con insaturación etilénica en las gotas discretas.

La EP 0 467 103 A2 y la DE 39 23 229 dan a conocer procedimientos para la obtención de partículas de polímero redispersables mediante secado por pulverizado de dispersiones de polímero.

10 En la WO 96/40427 A1 se da a conocer un procedimiento para la obtención de partículas de polímero que absorben agua mediante polimerización por pulverizado. Las partículas de polímero que absorben agua son apropiadas para la obtención de revestimientos de cables, y se obtienen, a modo de ejemplo, mediante polimerización de disoluciones acuosas de un ácido acrílico parcialmente neutralizado.

15 La WO 2006/024369 A1 y la WO 2006/024370 A1 describen otros procedimientos para la polimerización por pulverizado. Las partículas de polímero obtenidas según el procedimiento se pueden emplear como espesante para líquidos acuosos.

Según la WO 2006/024369 A1 se emplean disoluciones acuosas de un monómero hidrosoluble con insaturación etilénica, provocando los aditivos apropiados que los polímeros obtenidos se dispersen en el disolvente acuoso.

Según la WO 2006/024370 A1 se emplean gotas de un monómero hidrosoluble con insaturación etilénica dispersadas en un disolvente orgánico.

20 Macromol. Rapid Commun. 22 (2001) 896 describe un procedimiento para la obtención de dispersiones de polímero mediante polimerización a través de radicales de monómeros con insaturación etilénica, que se presentan, en caso dado junto con un disolvente hidrófobo, en un medio acuoso como fase dispersa con un tamaño medio de gotita de menos de 1000 nm (miniemulsión).

25 Era tarea de la presente invención la puesta a disposición de un procedimiento mejorado para la obtención de partículas de polímero mediante polimerización en emulsión acuosa.

En especial era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento simple para la obtención de partículas de polímero fácilmente redispersables.

30 El problema se solucionó mediante un procedimiento para la obtención de partículas de polímero mediante polimerización de una emulsión, que contiene al menos un monómero con insaturación etilénica, al menos un agente auxiliar dispersante, al menos un iniciador de polimerización y agua, estando dispersado el monómero con insaturación etilénica en agua, caracterizado porque la emulsión se dosifica bajo formación de gotas discretas en un espacio de reacción, y el espacio de reacción está cargado con una fase acuosa calentada.

El monómero con insaturación etilénica, al menos uno, referido a agua, se emplea ventajosamente en una cantidad que es mayor que su solubilidad en agua.

35 Monómeros con insaturación etilénica preferentes son estireno, acrilonitrilo, butadieno, etileno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, éster vinílico, éter vinílico, acrilato y metacrilato.

40 La cantidad de empleo de agente auxiliar dispersante, referido a la cantidad total de monómero con insaturación etilénica, asciende preferentemente a un 0,005 hasta un 20 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,01 a un 15 % en peso, de modo muy especialmente preferente un 0,1 a un 10 % en peso, empleándose ventajosamente emulsionantes como agentes auxiliares dispersantes.

En el procedimiento según la invención se emplean preferentemente iniciadores de polimerización a través de radicales.

45 Las gotas discretas de emulsión generadas presentan un diámetro medio preferentemente de 1 a 1000 µm, preferentemente 10 a 500 µm, de modo muy especialmente preferente 100 a 200 µm. El diámetro medio es el diámetro medio en volumen y se puede determinar mediante dispersión lumínica.

Respecto a la cantidad total de monómero con insaturación etilénica, la emulsión contiene ventajosamente un 0,1 a un 15 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,2 a un 10 % en peso, de modo muy especialmente preferente un 0,5 a un 7 % en peso de un coloide de protección. Mediante el coloide de protección se evita que las partículas de polímero generadas se peguen en el secado que transcurre simultáneamente en el espacio de reacción, en especial a temperaturas de secado que se sitúan por encima de la temperatura de transición vítrea de los polímeros generados.

Coloides de protección apropiados son alcoholes polivinílicos, polivinilacetales, polivinilpirrolidonas, polisacáridos en forma hidrosoluble, como almidón, amilosa, amilopectina, celulosa y sus derivados de carboximetilo, metilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, proteínas, como caseína o caseinato, proteína de soja, gelatina, sulfonatos de lignina, polímeros sintéticos, como ácido poli(met)acrílico, copolímeros de (met)acrilatos con unidades de comonómero con funcionalidad carboxilo, poli(met)acrilamida, ácidos polivinilsulfónicos y sus copolímeros hidrosolubles, productos de condensación de formaldehído con compuestos sulfonados aromáticos de un núcleo y de varios núcleos, substituidos y no substituidos, como sulfonatos de melamina-formaldehído, sulfonatos de naftalina-formaldehído y sulfonatos de fenol-formaldehído, copolímeros de ácido estirenomaleico y ácido viniletermaleico.

Coloides de protección preferentes son productos de condensación de formaldehído con compuestos sulfonados aromáticos de un núcleo y de varios núcleos, substituidos y no substituidos, como sulfonatos de melamina-formaldehído, sulfonatos de naftalina-formaldehído y sulfonatos de fenol-formaldehído, alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidonas, polivinilaminas, polivinilformamidas y óxidos de polialquileo.

La polimerización se lleva a cabo en dos etapas, y la emulsión se dosifica en el espacio de reacción sólo con una conversión de monómero con insaturación etilénica de un 1 a un 98 %, de modo especialmente preferente de un 10 a un 75 %, de modo muy especialmente preferente de un 20 a un 50 %, bajo formación de gotas discretas.

La primera etapa de polimerización se puede llevar a cabo en cualquier reactor. Son reactores apropiados, a modo de ejemplo, calderas de agitación, cascadas de calderas de agitación, o bien también reactores tubulares.

En una forma especial de ejecución de la presente invención, la emulsión es una miniemulsión. Las gotas dispersadas en una miniemulsión presentan un diámetro de menos de 1000 nm. Una miniemulsión se produce mediante empleo de fuerzas de cizallamiento elevadas.

Las miniemulsiones se pueden estabilizar mediante adición de preferentemente un 0,01 a un 20 % en peso, de modo especialmente preferente de un 0,5 a un 10 % en peso, de modo muy especialmente preferente de un 1 a un 5 % en peso de un compuesto hidrófobo orgánico, referido respectivamente a la cantidad total de monómero con insaturación etilénica.

Compuestos hidrófobos orgánicos preferentes son hidrocarburos alifáticos, alcoholes grasos, acrilatos de alcohol graso y metacrilatos de alcohol graso.

En otra forma especial de ejecución de la presente invención, la emulsión es una microemulsión. Una microemulsión se puede generar mediante adición de una cantidad suficiente de un emulsionante, a modo de ejemplo agentes tensioactivos catiónicos, aniónicos y/o no iónicos. La cantidad de emulsionante asciende preferentemente a un 1 hasta un 50 % en peso, de modo especialmente preferente un 2 a un 30 % en peso, de modo muy especialmente preferente un 5 a un 20 % en peso, referido respectivamente a la cantidad de microemulsión.

A continuación se explica la invención más detalladamente.

Como monómeros con insaturación etilénica (monómeros E), en principio entran en consideración todos los compuestos con insaturación etilénica polimerizables a través de radicales. Como monómeros E entran en consideración en especial monómeros con insaturación etilénica polimerizables a través de radicales de manera sencilla, como por ejemplo etileno, monómeros aromáticos vinílicos, como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que presentan 1 a 18 átomos de carbono, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que presentan en general 1 a 12, preferentemente 1 a 8, y en especial 1 a 4 átomos de carbono, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación α,β -monoetilénica, que presentan preferentemente 3 a 6 átomos de carbono, como en especial ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcoholes que presentan en general 1 a 12, preferentemente 1 a 8, y en especial 1 a 4 átomos de carbono, como especialmente ácido acrilato y metacrilato de metilo, etilo, n-butilo, isobutilo y 2-etilhexilo, maleinato de dimetilo o maleinato de di-n-butilo, nitrilos, ácidos carboxílicos con insaturación α,β -monoetilénica, como acrilonitrilo, así como dienos conjugados que presentan 4 a 8 átomos de carbono, como 1,3-butadieno e isopreno. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de los monómeros E citados anteriormente. Los citados monómeros E forman generalmente los monómeros principales, que, referido a la cantidad total de monómeros E a polimerizar conforme

al procedimiento según la invención, reúnen en sí normalmente una fracción de al menos un 50 % en peso, preferentemente al menos un 80 % en peso, o ventajosamente al menos un 90 % en peso.

Otros monómeros E, que aumentan habitualmente la resistencia interna del polímero obtenible mediante polimerización de monómeros E con insaturación etilénica, presentan normalmente al menos un grupo epoxi, hidroxilo, N-metilol o carbonilo, o al menos dos dobles enlaces con insaturación etilénica no conjugados. Son ejemplos a tal efecto monómeros que presentan dos restos vinilo, monómeros que presentan dos restos vinilideno, así como monómeros que presentan dos restos alqueno. En este caso son especialmente ventajosos los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos con insaturación α,β -monoetilénica, entre los cuales son preferentes el ácido acrílico y metacrílico. Son ejemplos de tales monómeros que presentan dos dobles enlaces con insaturación etilénica no conjugados diacrilatos y dimetacrilatos de alquilendiol, como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilatos de 1,4-butanodiol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propanodiol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilenbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. En este contexto, también son de especial importancia los metacrilatos y acrilatos de hidroxialquilo con 1 a 8 átomos de carbono, como acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo, así como compuestos como diacetonaacrilamida y acrilato, o bien metacrilato de acetilacetoxietilo. Según la invención, los monómeros citados anteriormente, referido a la cantidad total de monómeros E con insaturación etilénica, se emplean en cantidades de hasta un 5 % en peso, frecuentemente un 0,1 a un 3 % en peso, y a menudo un 0,5 a un 2 % en peso.

Como monómeros E son empleables también monómeros con insaturación etilénica que contienen grupos siloxano, como los viniltrialcoxisilanos, a modo de ejemplo viniltrimetoxisilano, alquilvinildialcoxisilanos, acriloxialquiltrialcoxisilanos, o metacriloxialquiltrialcoxisilanos, como por ejemplo acriloxietiltrimetoxisilano, metacriloxietiltrimetoxisilano, acriloxipropiltrimetoxisilano o metacriloxipropiltrimetoxisilano. Estos monómeros se emplean en cantidades totales de hasta un 5 % en peso, frecuentemente un 0,01 a un 3 % en peso, y a menudo un 0,05 a un 1 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros E en cada caso.

Además, como monómeros E se pueden emplear adicionalmente aquellos monómeros con insaturación etilénica que contienen al menos un grupo ácido y/o su anión correspondiente (monómeros ES), o aquellos monómeros con insaturación etilénica que contienen al menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclico, y/o sus derivados amónicos protonados en el nitrógeno o alquilados (monómeros EA). Respecto a la cantidad total de monómeros E a polimerizar, la cantidad de monómeros ES, o bien monómeros EA, asciende a hasta un 10 % en peso, frecuentemente un 0,1 a un 7 % en peso, y a menudo un 0,2 a un 5 % en peso.

Como monómeros ES se emplean monómeros con insaturación etilénica, que presentan al menos un grupo ácido. En este caso, el grupo ácido puede ser, a modo de ejemplo, un grupo ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico. Son ejemplos de tales monómeros ES ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico, así como monofosfatos de acrilato de hidroxietilo, acrilato de n-hidroxipropilo, acrilato de n-hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de n-hidroxipropilo o metacrilato de n-hidroxibutilo. No obstante, según la invención se pueden emplear también las sales amónicas y metálicas alcalinas de los monómeros con insaturación etilénica que presentan al menos un grupo ácido citados anteriormente. Como metal alcalino es preferente en especial sodio y potasio. Son ejemplos a tal efecto las sales amónicas, sódicas y potásicas de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico, así como las sales mono- y di-amónicas, sódicas y potásicas de monofosfato de acrilato de hidroxietilo, acrilato de n-hidroxipropilo, acrilato de n-hidroxibutilo y metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de n-hidroxipropilo o metacrilato de n-hidroxibutilo.

Preferentemente se emplean ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico como monómeros ES.

Como monómeros EA se emplean monómeros con insaturación etilénica, que contienen al menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclico, y/o sus derivados amónicos protonados o alquilados en el nitrógeno.

Son ejemplos de monómeros EA, que contienen al menos un grupo amino, acrilato de 2-aminoetilo, metacrilato de 2-aminoetilo, acrilato de 3-aminopropilo, metacrilato de 3-aminopropilo, acrilato de 4-amino-n-butilo, metacrilato de 4-amino-n-butilo, acrilato de 2-(N-metilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-metilamino)etilo, acrilato de 2-(N-etilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-etilamino)etilo, acrilato de 2-(N-n-propilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-n-propilamino)etilo, acrilato de 2-(N-isopropilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-iso-propilamino)etilo, acrilato de 2-(N-terc-butilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-terc-butilamino)etilo (a modo de ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl® TBAEMA de Elf Atochem), acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo (a modo de ejemplo disponible comercialmente como

Norsocryl® A-DAME de la firma Elf Atochem), metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo (a modo de ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl® MADAME de Elf Atochem), acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-di-n-propilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-di-n-propilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-di-isopropilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-di-isopropilamino)etilo, acrilato de 3-(N-metilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-metilamino)propilo, acrilato de 3-(N-etilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-etilamino)propilo, acrilato de 3-(N-n-propilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-n-propilamino)propilo, acrilato de 3-(N-iso-propilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-iso-propilamino)propilo, acrilato de 3-(N-terc-butilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-terc-butilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, metacrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-dietilamino)propilo, metacrilato de 3-(N,N-dietilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-di-n-propilamino)propilo, metacrilato de 3-(N,N-di-n-propilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-di-iso-propilamino)propilo y metacrilato de 3-(N,N-di-iso-propilamino)propilo.

Son ejemplos de monómeros EA, que contienen al menos un grupo amido, acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmecacrilamida, N-etilacrilamida, N-etilmecacrilamida, N-n-propilacrilamida, N-n-propilmecacrilamida, N-iso-propilacrilamida, N-iso-propilmecacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-terc-butilmecacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilmecacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-dietilmecacrilamida, N,N-di-n-propilacrilamida, N,N-di-n-propilmecacrilamida, N,N-di-iso-propilacrilamida, N,N-di-iso-propilmecacrilamida, N,N-di-n-butilacrilamida, N,N-di-n-butilmecacrilamida, N-(3-N',N'-dimetilaminopropilo)metacrilamida, diacetonaacrilamida, N,N'-metilenbisacrilamida, N-(difenilmetil)acrilamida, N-ciclohexilacrilamida, pero también N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

Son ejemplos de monómeros EA, que contienen al menos un grupo ureido, N,N'-diviniletilenurea y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo (a modo de ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl® 100 de Elf Atochem).

Son ejemplos de monómeros EA, que contienen al menos un grupo N-heterocíclico, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol y N-vinilcarbazol.

Como monómeros EA se emplean preferentemente los siguientes compuestos: 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-terc-butilamino)etilo, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo.

Dependiendo del valor de pH del medio de reacción acuoso, una parte o la cantidad total de monómeros EA que contienen nitrógeno citados anteriormente se puede presentar en la forma amónica cuaternaria protonada en el nitrógeno.

Como monómeros EA, que presentan una estructura alquilamonio cuaternaria en el nitrógeno, cítense a modo de ejemplo cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilacrilato (a modo de ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl® ADAMQUAT MC 80 de Elf Atochem), cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilmetacrilato (a modo de ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl® MADQUAT MC 75 de Elf Atochem), cloruro de 2-(N-metil-N,N-dietilamonio)etilacrilato, cloruro de 2-(N-metil-N,N-dietilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 2-(N-metil-N,N-dipropilamonio)etilacrilato, cloruro de 2-(N-metil-N,N-dipropilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilacrilato (a modo de ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl® ADAMQUAT BZ 80 de Elf Atochem), cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilmetacrilato (a modo de ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl® MADQUAT BZ 75 de Elf Atochem), cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dietilamonio)etilacrilato, cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)etilacrilato, cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilmecacrilato, cloruro de 3-(N-metil-N,N-dietilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N-metil-N,N-dietilamonio)propilmecacrilato, cloruro de 3-(N-metil-N,N-dipropilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N-metil-N,N-dipropilamonio)propilmecacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)propilmecacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dietilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dietilamonio)propilmecacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)propilacrilato y cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)propilmecacrilato. Naturalmente, en lugar de los citados cloruros se pueden emplear también los correspondientes bromuros y sulfatos.

Preferentemente se emplean cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilacrilato, cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilacrilato y cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilmetacrilato.

Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de los monómeros ES, o bien EA, con insaturación etilénica citados anteriormente.

Según la invención, como monómero E con insaturación etilénica se emplea ventajosamente una mezcla de monómeros que contiene

	en un 50 a un 99,9 % en peso	ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico con alcanos que presentan 1 a 12 átomos de carbono y/o estireno, o
	en un 50 a un 99,9 % en peso	estireno y butadieno, o
	en un 50 a un 99,9 % en peso	cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o
5	en un 40 a un 99,9 % en peso	acetato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático, éster vinílico de ácidos grasos de cadena larga y/o etileno.

Los agentes auxiliares dispersantes empleados conforme al procedimiento según la invención pueden ser en principio emulsionantes y/o coloides de protección.

Coloides de protección apropiados son, a modo de ejemplo, alcoholes polivinílicos, polialquilenglicoles, sales metálicas alcalinas de ácidos poliacrílicos y ácidos polimetacrílicos, derivados de gelatina o ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, copolímeros que contienen ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o ácido 4-estirenosulfónico, y sus sales metálicas alcalinas, pero también N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, homo- y copolímeros que contienen acrilatos, metacrilatos que portan grupos amino, acrilamidas y/o metacrilamidas. Se encuentra una descripción detallada de otros coloides de protección apropiados en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

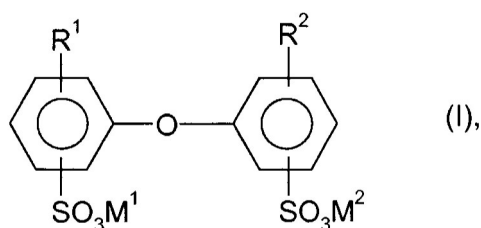
Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de coloides de protección y/o emulsionantes. Frecuentemente se emplean como agente auxiliar dispersante exclusivamente emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos se sitúan habitualmente por debajo de 1000, a diferencia de los coloides de protección. Estos pueden ser de naturaleza tanto aniónica, catiónica, como también no iónica. Naturalmente, en el caso de empleo de mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes aislados deben ser compatibles entre sí, lo que se puede verificar por medio de algunos ensayos previos en caso de duda. En general, los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsionantes no iónicos. Lo mismo es válido también para emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos no son compatibles entre sí en la mayor parte de los casos. Se encuentra una sinopsis de emulsionantes apropiados en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

No obstante, según la invención se emplean en especial emulsionantes como agentes auxiliares dispersantes.

Emulsionantes no iónicos de uso común son, por ejemplo, mono-, di- y trialquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: 4 a 12 átomos de carbono), así como alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 80; resto alquilo: 8 a 36 átomos de carbono). Son ejemplos a tal efecto las marcas Lutensol® A (etoxilatos de alcohol graso con 12 a 14 átomos de carbono, grado de OE: 3 a 8), marcas Lutensol® AO (etoxilatos de oxoalcohol con 13 a 15 átomos de carbono, grado de OE: 3 a 30), marcas Lutensol® AT (etoxilatos de alcohol graso con 16 a 18 átomos de carbono, grado de OE: 11 a 80), marcas Lutensol® ON (etoxilatos de oxoalcohol con 10 átomos de carbono, grado de OE: 3 a 11), y las marcas Lutensol® TO (etoxilatos de oxoalcohol, grado de OE: 3 a 20) de BASF SE.

Emulsionantes aniónicos habituales son, por ejemplo, sales metálicas alcalinas y amónicas de sulfatos de alquilo (resto alquilo: 8 a 12 átomos de carbono), de semisulfatos de alcanos etoxilados (grado de OE: 4 a 30, resto alquilo: 12 a 18 átomos de carbono) y alquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: 4 a 12 átomos de carbono), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: 12 a 18 átomos de carbono) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: 9 a 18 átomos de carbono).

Como emulsionantes aniónicos adicionales han dado buen resultado compuestos de la fórmula general (I)



donde R¹ y R² significan átomos de H o alquilo con 4 a 24 átomos de carbono, y no son simultáneamente átomos de H, y M¹ y M² pueden ser iones metálicos alcalinos y/o iones amonio. En la fórmula general (I), R¹ y R² significan

preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de carbono, en especial con 6, 12 y 16 átomos de carbono, o hidrógeno, no siendo R^1 y R^2 simultáneamente átomos de hidrógeno. M^1 y M^2 son preferentemente sodio, potasio o amonio, siendo especialmente preferente sodio. Son especialmente ventajosos compuestos (I) en los que M^1 y M^2 son sodio, R^1 es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de carbono, y R^2 es un átomo de H o R^1 . Frecuentemente se emplean mezclas técnicas que presentan una fracción de un 50 a un 90 % en peso de producto monoalquilado, como por ejemplo Dowfax® 2A1 de Dow Chemical Company. Los compuestos (I) son conocidos generalmente, por ejemplo por la US 4 269 749, y adquiribles en el comercio.

Emulsionantes con cationes activos apropiados son, por regla general, sales amónicas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias que presentan un resto alquilo con 6 a 18 átomos de carbono, alquilarilo o heterocíclico, sales alcanolamónicas, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio, así como sales de óxidos de amina, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio. A modo de ejemplo cítense acetato de dodecilamonio o el correspondiente sulfato, los sulfatos o acetatos de diversos parafinatos de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, sulfato de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio, así como sulfato de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio, sulfato de N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio, sulfato de N-octil-N,N,N-trimetilamonio, sulfato de N,N-diestearil-N,N-dimetilamonio, así como el agente tensioactivo gemini disulfato de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina, sulfato N-metilamónico graso de sebo y oleilamina etoxilada (a modo de ejemplo Uniperol® AC de BASF SE, aproximadamente 12 unidades óxido de etileno). Se encuentran muchos otros ejemplos en H. Stache, Tensid-Taschenbuch, editorial Carl-Hanser, Munich, Viena, 1981 y en Mc-Cutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Es conveniente que los contragrupos aniónicos sean lo menos nucleófilos posible, como por ejemplo perclorato, sulfato, fosfato, nitrato y carboxilatos, como por ejemplo acetato, trifluoracetato, tricloroacetato, propionato, oxalato, citrato, benzoato, así como aniones conjugados de ácidos organosulfónicos, como por ejemplo metilsulfonato, trifluormetilsulfonato y para-toluenosulfonato, además de tetrafluorborato, tetrafenilborato, tetraquis(pentafluorfenil)borato, tetraquis[bis-(3,5-trifluorometil)fenil]-borato, hexafluorofosfato, hexafluorarsenato o hexafluorantimoniato.

Los emulsionantes empleados preferentemente como agente auxiliar dispersante se utilizan ventajosamente en una cantidad total de un 0,005 a un 20 % en peso, preferentemente un 0,01 a un 15 % en peso, en especial un 0,1 a un 10 % en peso, referido respectivamente a la cantidad total de monómero E.

La cantidad total de coloides de protección empleados adicionalmente como agente auxiliar dispersante, o en lugar de los emulsionantes, asciende frecuentemente a un 0,1 hasta un 10 % en peso, y a menudo a un 0,2 hasta un 7 % en peso, referido respectivamente a la cantidad total de monómero E.

No obstante, preferentemente se emplean emulsionantes aniónicos y/o no iónicos como agentes auxiliares dispersantes.

Del procedimiento según la invención es característico que para el desencadenamiento de la polimerización inducida a través de radicales se pueda emplear tanto los denominados iniciadores de reacciones a través de radicales hidrosolubles, como también los denominados iniciadores de reacciones a través de radicales solubles en aceite. En este caso, por regla general se entiende por iniciadores de reacciones a través de radicales hidrosolubles todos aquellos iniciadores de reacciones a través de radicales que se emplean habitualmente en la polimerización en emulsión acuosa iniciada a través de radicales, mientras que se entiende por iniciadores de reacciones a través de radicales solubles en aceite todos aquellos iniciadores de reacciones a través de radicales que emplea el especialista habitualmente en la polimerización en disolución iniciada a través de radicales. En el ámbito de este documento se entenderá por iniciadores de reacciones a través de radicales hidrosolubles todos aquellos iniciadores de reacciones a través de radicales que presentan una solubilidad mayor que un 1 % en peso a 20°C y 1 bar (absoluto) en agua desionizada, mientras que se entiende por iniciadores de reacciones a través de radicales solubles en aceite todos aquellos iniciadores de reacciones a través de radicales que presentan una solubilidad menor que un 1 % en peso bajo las condiciones citadas anteriormente. Los iniciadores de reacciones a través de radicales hidrosolubles, bajo las condiciones citadas anteriormente, presentan frecuentemente una solubilidad en agua mayor que un 2 % en peso, mayor que un 5 % en peso, o mayor que un 10 % en peso, mientras que los iniciadores de reacciones a través de radicales solubles en aceite presentan frecuentemente una solubilidad en agua menor que un 0,9 % en peso, menor que un 0,8 % en peso, menor que un 0,7 % en peso, menor que un 0,6 % en peso, menor que un 0,5 % en peso, menor que un 0,4 % en peso, menor que un 0,3 % en peso, menor que un 0,2 % en peso, o menor que un 0,1 % en peso.

En el caso de iniciadores de reacciones a través de radicales se puede tratar tanto de peróxidos, como también de compuestos azoicos. Naturalmente, también entran en consideración sistemas iniciadores redox. En principio entran en consideración como peróxidos peróxidos inorgánicos, como peróxido de hidrógeno, o peroxodisulfatos, como las sales metálicas mono- o di-alcalinas o amónicas de ácido peroxodisulfúrico, como por ejemplo sus sales mono- y di-sódicas, potásicas o amónicas, o peróxidos orgánicos, como hidroperóxidos de alquilo, a modo de ejemplo hidroperóxido de terc-butilo, p-mentilo o cumilo. Como compuestos azoicos se emplea esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals) y dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (corresponde a

VA-044 de Wako Chemicals). Como agente oxidante para sistemas iniciadores redox entran en consideración esencialmente los peróxidos citados con anterioridad. Como correspondiente agente reductor se pueden emplear compuestos de azufre con grado de oxidación reducido, como sulfitos alcalinos, a modo de ejemplo sulfito potásico y/o sódico, hidrogenosulfitos alcalinos, a modo de ejemplo hidrogenosulfito potásico y/o sódico, bisulfitos metálicos alcalinos, a modo de ejemplo metabisulfito potásico y/o sódico, sulfoxilatos de formaldehído, a modo de ejemplo sulfoxilato de formaldehído potásico y/o sódico, sales alcalinas, especialmente sales potásicas y/o sódicas de ácidos sulfinicos alifáticos e hidrogenosulfuros metálicos alcalinos, como por ejemplo hidrogenosulfuro potásico y/o sódico, sales de metales multivalentes, como sulfato de hierro (II), sulfato amónico de hierro (II), fosfato de hierro (II), enodioses, como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico, así como sacáridos reductores, como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona.

Como iniciadores de reacciones a través de radicales hidrosolubles se emplea preferentemente una sal mono- o di-metálica alcalina o amónica de ácido peroxodisulfúrico, a modo de ejemplo peroxidisulfato dipotásico, peroxidisulfato disódico o peroxidisulfato diamónico. Naturalmente, también es posible emplear mezclas de los iniciadores de reacciones a través de radicales hidrosolubles citados anteriormente.

Como iniciadores de reacciones a través de radicales solubles en aceite cítese, a modo de ejemplo, peróxidos de dialquilo, o bien diarilo, como peróxido de di-terc-amilo, peróxido de dicumilo, bis(terc-butilperoxiisopropil)benceno, 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peróxido de terc-butilcumol, 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexeno, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano o peróxido de di-terc-butilo, peroxiésteres alifáticos y aromáticos, como peroxineodecanoato de cumilo, 2-peroxineodecanoato de 2,4,4-trimetilpentilo, peroxineodecanoato de terc-amilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxidietilacetato de terc-butilo, 1,4-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, peroxiisobutanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxiacetato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-amilo o peroxibenzoato de terc-butilo, peróxidos de dialcanoilo, o bien dibenzoilo, como peróxido de diisobutanoilo, peróxido de bis(3,5,5-trimetilhexanoilo), peróxido de dilauroilo, peróxido de didecanoilo, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano o peróxido de dibenzoilo, así como peroxicarbonatos, como peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de bis(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de di-terc-butilo, peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo o peroxi-2-etilhexilcarbonato de terc-butilo.

Como iniciador de reacciones a través de radicales soluble en aceite se selecciona preferentemente un compuesto seleccionado a partir del grupo que comprende peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (Trigonox® 21), peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxibenzoato de terc-butilo (Trigonox® C), peroxibenzoato de terc-amilo, peroxiacetato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo (Trigonox® 42S), peroxiisobutanoato de terc-butilo, peroxidietilacetato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo (Trigonox® BPIC) y peroxi-2-etilhexilcarbonato de terc-butilo (Trigonox® 117). Naturalmente, también es posible emplear mezclas de los iniciadores de reacciones a través de radicales solubles en aceite citados anteriormente.

En especial se emplean preferentemente iniciadores de reacciones a través de radicales hidrosolubles.

La cantidad total de iniciador de reacciones a través de radicales empleado asciende a un 0,01 hasta un 5 % en peso, frecuentemente un 0,5 a un 3 % en peso, y a menudo un 1 a un 2 % en peso, referido respectivamente a la cantidad total de monómero E.

Ventajosamente se emplean miniemulsiones en el procedimiento según la invención. La obtención general de miniemulsiones acuosas a partir de macroemulsiones acuosas o mezclas es conocida por el especialista (véase J. Appl. Polym. Sci. 43 (1991) 1059).

El tamaño medio de gotitas de la fase dispersa de la miniemulsión acuosa a emplear ventajosamente según la invención se puede determinar según el principio de dispersión lumínica dinámica cuasielástica (el denominado diámetro de gotita z-medio d_z de análisis unimodal de la función de autocorrelación), a modo de ejemplo por medio de un Coulter N4 Plus Particle Analysers de Coulter Scientific Instruments. Las medidas se efectúan en miniemulsiones acuosas diluidas, cuyo contenido en componentes dispersos asciende aproximadamente a un 0,01 hasta un 1 % en peso.

Según la invención, los valores para d_z determinados de tal manera para las denominadas miniemulsiones son normalmente menores que 700 nm, frecuentemente menores que 500 nm. Según la invención, el intervalo de d_z se sitúa convenientemente en 100 nm a 400 nm, o bien de 100 nm a 300 nm. En el caso normal, el valor de d_z de la miniemulsión acuosa a emplear según la invención es mayor que 40 nm.

Con este fin se pueden aplicar, a modo de ejemplo, homogeneizadores de alta presión. La distribución fina de los componentes se consigue mediante una alimentación de energía local elevada en estas máquinas. A este respecto han dado buen resultado especialmente dos variantes.

En la primera variante se comprime la macroemulsión acuosa a través de una bomba de émbolo a aproximadamente 200 bar, y a continuación se descomprime a través de una ranura estrecha. En este caso, la acción se basa en una acción conjunta de gradientes de cizallamiento y presión elevados y cavitación en la ranura. Un ejemplo de un homogeneizador de alta presión, que funciona según este principio, es el homogeneizador de alta presión Niro-Soavi tipo NS1001 L Panda.

En la segunda variante se descomprime la macroemulsión acuosa compactada a través de dos toberas opuestas en una cámara de mezclado. En este caso, la acción de distribución fina es dependiente sobre todo de las condiciones hidrodinámicas en la cámara de mezclado. Un ejemplo de este tipo de homogeneizador es el microfluidizador tipo M120 E de Microfluidics Corp. En este homogeneizador de alta presión se comprime la macroemulsión acuosa a presiones de hasta 1200 bar por medio de una bomba de columna accionada por vía neumática, y se descomprime a través de una denominada "cámara de interacción". En la "cámara de interacción se divide el chorro de emulsión en un sistema de microcanales en dos chorros, que se reúnen bajo un ángulo de 180°. Otro ejemplo de homogeneizador que funciona según este tipo de homogeneización es el Nanojet tipo Expo de Nanojet Engineering GmbH. Sin embargo, en el caso de Nanojet, en lugar de un sistema de canales fijo se incorporan dos válvulas de homogeneizado, que se pueden ajustar mecánicamente.

No obstante, además de los principios expuestos anteriormente, la homogeneización se puede efectuar también, por ejemplo, mediante aplicación de ultrasonido (por ejemplo Branson Sonifier II 450). En este caso, la distribución fina se basa en mecanismos de cavitación. Para la homogeneización por medio de ultrasonido, en principio son apropiados también los dispositivos descritos en la GB 22 50 930 y la US 5 108 654. En este caso, la calidad de la miniemulsión acuosa generada en el campo sónico depende no sólo de la potencia sonora introducida, sino también de otros factores, como por ejemplo de la distribución de intensidad del ultrasonido en la cámara de mezclado, el tiempo de residencia, la temperatura y las propiedades físicas de las sustancias a emulsionar, a modo de ejemplo de la tenacidad, la tensión interfacial y la presión de vapor. En este caso, el tamaño de gotita resultante depende, entre otras cosas, de la concentración de agente dispersante, así como de la energía introducida en la homogeneización, y por lo tanto es ajustable, a modo de ejemplo, mediante correspondiente modificación de la presión de homogeneización, o bien de la correspondiente energía ultrasónica.

De manera opcional, según la invención se pueden emplear adicionalmente también compuestos hidrófobos orgánicos, es decir, disolventes orgánicos muy poco solubles en agua y/o monómeros con insaturación etilénica.

Disolventes orgánicos apropiados son hidrocarburos líquidos alifáticos y aromáticos con 5 a 30 átomos de carbono, como por ejemplo n-pentano e isómeros, ciclopentano, n-hexano e isómeros, ciclohexano, n-heptano e isómeros, n-octano e isómeros, n-nonano e isómeros, n-decano e isómeros, n-dodecano e isómeros, n-tetradecano e isómeros, n-hexadecano e isómeros, n-octadecano e isómeros, benceno, tolueno, etilbenceno, cumol, o-, m- o p-xileno, mesitileno, así como generalmente mezclas de hidrocarburos en el intervalo de ebullición de 30 a 250°C. Del mismo modo son empleables hidroxicompuestos, como alcoholes grasos saturados e insaturados con 10 a 28 átomos de carbono, a modo de ejemplo n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol y sus isómeros, o alcohol cetílico, ésteres, como por ejemplo ésteres de ácido graso con 10 a 28 átomos de carbono en la parte ácida y 1 a 10 átomos de carbono en la parte alcohólica, o ésteres de ácidos carboxílicos y alcoholes grasos con 1 a 10 átomos de carbono en la parte de ácido carboxílico y 10 a 28 átomos de carbono en la parte alcohólica. Naturalmente, también es posible emplear mezclas de los disolventes citados anteriormente.

La cantidad total de disolvente asciende a hasta un 60 % en peso, preferentemente un 0,1 a un 40 % en peso, y de modo especialmente preferente un 0,5 a un 10 % en peso, referido respectivamente a la cantidad total de agua.

En el ámbito de este documento se entenderá por muy poco soluble en agua que el disolvente o el monómero con insaturación etilénica, en agua desionizada a 20°C y 1 bar (absoluto), presente una solubilidad preferentemente menor que 1 g/l, de modo especialmente preferente menor que 0,1 g/l, de modo muy especialmente preferente menor que 0,01 g/l.

En el procedimiento según la invención también se emplean ventajosamente microemulsiones. La obtención general de microemulsiones acuosas a partir de macroemulsiones acuosas o mezclas es conocida por el especialista (véase Macromol. Chem. Phys. 196 (1995) 441 y Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 153 (1999) 47).

Las gotas dispersadas en una microemulsión presenta un diámetro muy reducido, a modo de ejemplo menor que 50 nm, de modo que la microemulsión parece una disolución clara a simple vista. Se puede generar una microemulsión mediante adición de una cantidad suficiente de un emulsionante. Microemulsiones obtenidas de tal manera son estables desde el punto de vista termodinámico y se producen espontáneamente.

La emulsión de monómeros acuosa se dosifica en la fase gaseosa bajo formación de gotas discretas.

En el procedimiento según la invención se pueden emplear una o varias toberas de pulverizado. Las toberas de pulverizado empleables no están sujetas a ninguna limitación. A tales toberas se puede alimentar el líquido a pulverizar bajo presión. En este caso, la descomposición del líquido a pulverizar se puede efectuar descomprimiéndose el mismo una vez alcanzada una determinada velocidad mínima en el orificio de tobera. Además, para el fin según la invención se pueden emplear también toberas monarias, como por ejemplo toberas de ranura o cámaras de estrangulamiento (toberas de cono macizo) (a modo de ejemplo de Düsen-Schlick GmbH, DE, o de Spraying Systems Deutschland GmbH, DE).

Como toberas de pulverizado se pueden emplear toberas de cono macizo, toberas binarias o ternarias. El rendimiento por tobera de pulverizado asciende convenientemente a 0,1 hasta 10 m³/h, frecuentemente 0,5 a 5 m³/h.

La reacción se puede llevar a cabo también en instalaciones en las que la disolución de monómeros puede precipitar libremente en forma de gotas monodispersas. A tal efecto son apropiadas instalaciones como las que se describen, a modo de ejemplo, en la US 5 269 980.

Del mismo modo es posible una generación de gotas mediante descomposición de chorro laminar, como se describe en Rev. Sci. Instr. 38 (1966) 502.

No obstante, las gotitas se pueden generar también por medio de toberas distribuidoras neumáticas, rotación, descomposición de un chorro o toberas de microválvula susceptibles de control rápido.

En una tobera distribuidora neumática se acelera un chorro de líquido a través de un diafragma junto con una corriente gaseosa. A través de la cantidad de gas se puede influir sobre el diámetro del chorro de líquido, y de este modo sobre el diámetro de gota.

En el caso de generación de gotas mediante rotación, el líquido pasa a través de los orificios de un disco giratorio. A través de la fuerza centrífuga que actúa sobre el líquido se desprenden gotas de tamaño definido. A modo de ejemplo en la DE 43 08 842 A1 se describen dispositivos preferentes para el goteo por rotación.

No obstante, el chorro de líquido saliente se puede descomponer también en segmentos definidos por medio de una cuchilla rotativa. Cada segmento forma una gota a continuación.

En el caso de empleo de toberas de microválvula se generan directamente gotas con volumen de líquido definido.

Las gotas discretas generadas presentan un diámetro medio preferentemente de 10 a 1000 µm, de modo especialmente preferente de 10 a 500 µm, de modo muy especialmente preferente de 100 a 200 µm, pudiéndose determinar el diámetro de gota mediante dispersión lumínica, y significando el diámetro medio en media volumétrica.

El reactor de polimerización es atravesado por un gas. En este caso, el gas soporte se conduce a través del espacio de reacción en corriente paralela o en contracorriente a las gotas de disolución de monómero que precipitan libremente, preferentemente en corriente paralela, es decir, de arriba a abajo. Preferentemente, el gas se devuelve como gas circulante al espacio de reacción tras un paso al menos parcialmente, preferentemente en al menos un 50 %, de modo especialmente preferente en al menos un 75 %. Habitualmente se esclusa una cantidad parcial de gas soporte tras cada paso, preferentemente hasta un 10 %, de modo especialmente preferente hasta un 3 %, de modo muy especialmente preferente hasta un 1 %.

El contenido en oxígeno del gas soporte asciende preferentemente a un 0,5 hasta un 21 % en volumen, de modo especialmente preferente de un 1 a un 10 % en volumen, de modo muy especialmente preferente de un 2 a un 7 % en peso.

Además de oxígeno, el gas soporte contiene preferentemente nitrógeno. El contenido en nitrógeno del gas soporte asciende preferentemente al menos a un 80 % en volumen, de modo especialmente preferente al menos un 90 % en volumen, de modo muy especialmente preferente al menos un 95 % en volumen.

La velocidad de gas se ajusta preferentemente de modo que la corriente en el reactor de polimerización está orientada, a modo de ejemplo no se presentan vórtices de convección opuestos al sentido de la corriente general, y asciende, a modo de ejemplo, a 0,01 hasta 5 m/s, preferentemente 0,02 a 4 m/s, de modo especialmente preferente 0,05 a 3 m/s, de modo muy especialmente preferente 0,1 a 2 m/s.

El gas que atraviesa el reactor se calienta previamente a la temperatura de reacción por el reactor.

La temperatura de entrada de gas, es decir, la temperatura con la que el gas entra en el espacio de reacción, asciende de 110 a 200°C, de modo especialmente preferente de 140 a 180°C, de modo muy especialmente preferente de 150 a 170°C.

- 5 La temperatura de entrada de gas se regula de modo que la temperatura de salida de gas, es decir, la temperatura con la que el gas abandona el espacio de reacción, asciende de 60 a 120°C, de modo especialmente preferente de 80 a 100°C, de modo muy especialmente preferente de 70 a 90°C. La reacción se puede llevar a cabo en sobrepresión o en vacío, es preferente un vacío de hasta 100 mbar frente a la presión ambiental.

- 10 El gas de escape de reacción, es decir, el gas que abandona el espacio de reacción, se puede enfriar, a modo de ejemplo, en un intercambiador de calor. En este caso se condensa agua y monómero no transformado. Después se puede calentar de nuevo, al menos parcialmente, y devolver como gas de circulación al reactor el gas de escape de reacción. Una parte del gas de escape de reacción se puede excluir y substituir por gas fresco, pudiéndose separar y recircular agua contenida en el gas de escape de reacción y monómeros no transformados.

Es especialmente preferente un calor combinado, es decir, una parte del calor de descarga en el enfriamiento del gas de escape se emplea para el calentamiento del gas de circulación.

- 15 Los reactores se pueden calentar adicionalmente. La calefacción acompañante se ajusta en este caso de modo que la temperatura de la pared se sitúa al menos 5°C por encima de la temperatura interna del reactor, y la condensación en las paredes del reactor se evita de modo seguro.

Ejemplos

Ejemplo 1

- 20 Se mezclan 0,177 kg de acrilato de estearilo, 2,134 kg de acrilato de n-butilo, 1,956 kg de metacrilato de t-butilo, y se dispersan en una fase acuosa constituida por 4,446 kg de agua, 0,356 kg de una disolución acuosa al 50 % de acrilamida, 0,208 kg de una disolución acuosa al 32 % de sales sódicas mixtas de poliglicoletersulfato de alquilo con 25 12 a 14 átomos de carbono, y 0,223 kg de una disolución acuosa al 20 % de una mezcla de etoxilatos de alcohol graso lineales con 16 a 18 átomos de carbono, mediante agitación. La emulsión previa se transporta a través de una bomba con una velocidad de transporte de 9,5 kg/h a una presión de 200 bar, y se descomprime a través de una tobera de homogeneización a presión ambiental. A continuación se añaden con dosificación, con una velocidad de 30 transporte de 1,659 kg/h, 1,659 kg de una disolución acuosa que contiene 0,045 kg de iniciador azoico (dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-(imidazolin-2-il)propano), nombre comercial Wako VA-044), y la mezcla se traslada a un reactor tubular de 86 m de longitud, en la que se inicia la polimerización a una temperatura de polimerización de 70°C. Tras el reactor previo se añaden con dosificación, con una velocidad de transporte de 0,961 kg/h, 0,961 kg de 35 una disolución acuosa al 30 % de un coloide de protección, que pertenece a la clase de resinas fenólicas sulfonadas, y se pulveriza en una torre de pulverizado calentada, inertizada con nitrógeno (altura 12 m, diámetro 2 m, velocidad de gas 0,1 m/s en corriente paralela de arriba a abajo) por medio de tobera ternaria. El polvo obtenido posee una humedad residual de un 1 % y un tamaño de partícula medio de 100 µm. El polvo es redispersable tras adición en agua.

Ejemplo 2

- Se mezclan 0,177 kg de acrilato de estearilo, 2,134 kg de acrilato de n-butilo, 1,956 kg de metacrilato de t-butilo, y se dispersan en una fase acuosa constituida por 4,446 kg de agua, 0,356 kg de una disolución acuosa al 50 % de acrilamida, 0,208 kg de una disolución acuosa al 32 % de sales sódicas mixtas de poliglicoletersulfato de alquilo con 40 12 a 14 átomos de carbono, y 0,223 kg de una disolución acuosa al 20 % de una mezcla de etoxilatos de alcohol graso lineales con 16 a 18 átomos de carbono, mediante agitación. La emulsión previa se transporta a través de una bomba con una velocidad de transporte de 9,5 kg/h a una presión de 200 bar, y se descomprime a través de una tobera de homogeneización a presión ambiental. A continuación se añaden con dosificación, con una velocidad de 45 transporte de 1,659 kg/h, 1,659 kg de una disolución acuosa que contiene 0,045 kg de peroxodisulfato sódico, y la mezcla se traslada a un reactor tubular de 86 m de longitud, en la que se inicia la polimerización a una temperatura de polimerización de 90°C. Tras el reactor previo se añaden con dosificación, con una velocidad de transporte de 0,961 kg/h, 0,961 kg de una disolución acuosa al 30 % de un coloide de protección, que pertenece a la clase de resinas fenólicas sulfonadas, y se pulveriza en una torre de pulverizado calentada, inertizada con nitrógeno (altura 12 m, diámetro 2 m, velocidad de gas 0,1 m/s en corriente paralela de arriba a abajo) por medio de tobera ternaria. 50 El polvo obtenido posee una humedad residual de un 1 % y un tamaño de partícula medio de 100 µm. El polvo es redispersable tras adición en agua.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de partículas de polímero mediante polimerización de una emulsión, que contiene al menos un monómero con insaturación etilénica, al menos un agente auxiliar dispersante, al menos un iniciador de polimerización y agua, estando dispersado en agua el monómero con insaturación etilénica, caracterizado porque la emulsión se dosifica en un espacio de reacción sólo en el caso de una conversión de monómeros con insaturación etilénica de un 1 a un 98 %, bajo formación de gotas discretas, y
- 5 -
 - atravesándose el reactor de polimerización por un gas,
 - calentándose previamente el gas a temperatura de reacción antes del reactor,
 - ascendiendo la temperatura de entrada de gas a 110-200°C en el espacio de reacción,
- 10 - ascendiendo la temperatura de salida de gas a 60 hasta 120°C, y caracterizado porque el procedimiento de polimerización se lleva a cabo en dos etapas.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero con insaturación etilénica es seleccionado a partir del grupo formado por estireno, acrilonitrilo, butadieno, etileno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, éster vinílico, éter vinílico, acrilato y metacrilato.
- 15 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la emulsión, referido a la cantidad total de monómero con insaturación etilénica, contiene al menos un 0,01 % en peso de agente auxiliar dispersante.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente auxiliar dispersante es un emulsionante.
- 20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el iniciador de polimerización es un iniciador de polimerización a través de radicales.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las gotas discretas de emulsión presentan un diámetro medio de 1 a 1000 µm.
- 25 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la emulsión, referido a la cantidad total de monómero con insaturación etilénica, contiene al menos un 0,1 a un 15 % en peso de al menos un coloide de protección.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el coloide de protección es seleccionado a partir del grupo de productos de condensación de formaldehído con compuestos aromáticos sulfonados de un núcleo y de varios núcleos, substituidos y no substituidos, alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidonas, polivinilaminas, polivinilformamidas y óxidos de polialquileno.
- 30 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la emulsión es una miniemulsión.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la miniemulsión, referido a la cantidad total de monómero con insaturación etilénica, contiene al menos un 0,01 % en peso de un compuesto hidrófobo orgánico.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el compuesto hidrófobo orgánico es seleccionado a partir del grupo de hidrocarburos alifáticos, alcoholes grasos, acrilatos de alcohol graso y metacrilatos de alcohol graso.
- 35 12.- Procedimiento según una de las reivindicación 1 a 11, caracterizado porque la emulsión es una microemulsión.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la microemulsión contiene al menos un 1 % en peso de al menos un emulsionante.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el emulsionante es seleccionado a partir del grupo de agentes tensioactivos catiónicos, aniónicos y no iónicos.
- 40