

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 327**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 218/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2011 E 11738183 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 2490802**

54 Título: **Procedimiento parcialmente continuo para la polimerización en emulsión**

30 Prioridad:

14.07.2010 DE 102010031338

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

22.01.2014

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**WEITZEL, HANS-PETER y
BRAUNSPERGER, ROBERT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 439 327 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento parcialmente continuo para la polimerización en emulsión

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas mediante polimerización en emulsión parcialmente continua, iniciada en los radicales, de éster vinílico y etileno y, eventualmente, otros comonómeros etilénicamente insaturados.

10 Dispersiones acuosas basadas en acetato de vinilo con otros comonómeros se preparan tradicionalmente en procedimientos por lotes o por tandas. Este modo de proceder permite la máxima flexibilidad para un amplio portafolio de productos con productos de pequeños a medianos; en este caso, por mediano se entiende un volumen de hasta 10.000 t al año. Para productos con mayores volúmenes de ventas se toman también en consideración procedimientos continuos. Lo desventajoso en el caso del procedimiento continuo es la elevada producción de la instalación, en principio deseada, que hacen no atractivo a este procedimiento para productos con volúmenes de
15 venta más pequeños, dado que en un corto tiempo resultan grandes cantidades y deben ser almacenadas. Por otra parte, existe naturalmente la demanda de aumentar la productividad también para productos más pequeños en el procedimiento por tandas, dado que el procedimiento por tandas es claramente más ineficaz que un procedimiento continuo.

20 Con fines aclaratorios se definen aquí de nuevo los términos y expresiones: Procedimientos por tandas son procedimientos discontinuos en los que se disponen previamente todos los precursores (a excepción de los iniciadores o sólo partes de los iniciadores) y únicamente se dosifican los iniciadores o partes de los iniciadores.

25 En el procedimiento semi- o parcial por tandas discontinuo, los precursores no se disponen previamente en su totalidad, sino que también se dosifican, al menos en parte, monómeros y disoluciones/emulsiones acuosas de coloides protectores y/o emulsionantes.

En el procedimiento continuo, todos los precursores, después de una fase inicial (por norma general, un proceso por tandas), se dosifican a lo largo de un tiempo prolongado (desde varios días a semanas) de forma continua al reactor o a una cascada de reactores y el producto se retira de forma continua.

30 Los procedimientos por tandas y los procedimientos por semi-tandas no se diferencian a menudo en el lenguaje coloquial, por ello se recomienda prudencia en la discusión. También las expresiones "semi-continuo" o "parcialmente continuo" se utilizan en la bibliografía a menudo para el procedimiento designado en este documento como "semi-tandas". La característica esencial del proceso por (semi-) tandas es que termina después de alcanzar la carga completa del reactor, el reactor se vacía y se pone de nuevo en funcionamiento. El principio básico de un
35 proceso continuo, a menudo en cascadas de calderas con agitador, es que los componentes de la reacción son alimentados de forma continua al reactor y el producto de la polimerización es retirado en igual medida de forma continua.

40 La polimerización continua de acetato de vinilo y etileno es conocida y se describe múltiples veces en la bibliografía de patentes:

En el documento DE-A 2456576 se describe un procedimiento para la polimerización continua de dispersiones de acetato de vinilo-etileno en un reactor de presión con un tubo de reacción conectado a continuación. Para evitar depósitos en las paredes y para asegurar un transcurso uniforme de la polimerización se aconseja emplear una
45 mezcla de iniciadores redox que contenga un exceso de 3 a 10 veces de agente reductor.

En el documento EP 1174445 A1 se describe un procedimiento de látex de siembra para la polimerización continua de copolimerizados de éster vinílico y etileno, en el que el propio producto final se emplea como látex de siembra. Se obtienen partículas poliméricas con un tamaño más tosco, con un diámetro medio ponderal por encima de 1000
50 nm.

El documento EP 1323752 A1 describe un procedimiento para la polimerización continua de polimerizados a base de éster vinílico y etileno, estabilizados con coloides protectores. Con poli(alcohol vinílico) como coloide protector utilizado se obtienen dispersiones con un diámetro medio ponderal D_w de 800 a 1400 nm, aportándose
55 dosificadamente el coloide protector a los dos reactores.

Un procedimiento parcialmente continuo (semi-continuo) combina los dos principios básicos del proceso por tandas y del proceso continuo. El reactor es puesto en funcionamiento en el proceso por tandas discontinuo (o proceso por semi-tandas) hasta que se alcance la carga completa. En el instante en el que finaliza el proceso por tandas al alcanzarse la carga completa (la mayoría de las veces esto sucede antes de este instante con el fin de evitar la denominada presión del líquido), se inicia el proceso continuo en el que al reactor se aporta y se retira al mismo
60 tiempo material. Esta segunda fase puede durar básicamente un tiempo arbitrario, pero en la práctica se orientará a

los volúmenes de los recipientes de almacenamiento conectados a continuación.

Un procedimiento de polimerización parcialmente continuo o semi-continuo se describe en el documento US-A 4946891. Este procedimiento describe la polimerización de acetato de vinilo con otros monómeros líquidos tales como acrilato de butilo. La misión era reducir el tamaño de partículas de los polimerizados en emulsión en comparación con el proceso totalmente continuo y mejorar propiedades tales como brillo y abrasión en húmedo de pinturas de dispersión. La polimerización se lleva a cabo bajo presión normal, y la retirada del producto tiene lugar mediante simple rebose del reactor a un segundo recipiente.

El documento EP 1266909 B1 describe un procedimiento parcialmente continuo para la polimerización en emulsión para la creación de un producto bimodal. En este procedimiento, los precursores son dosificados a un reactor y la tanda se lleva a la temperatura de polimerización. A continuación, se añade agente tensioactivo o látex de siembra. Si el reactor está lleno, se retira continuamente producto del reactor en la misma medida en la que tiene lugar la aportación dosificada y se recoge en un segundo recipiente. El proceso se realiza hasta que el volumen aportado dosificadamente al reactor ascienda a 1,05 hasta 2 veces el volumen del reactor.

Ante estos antecedentes, se estableció la misión de desarrollar un procedimiento de polimerización que sea claramente más eficaz que un procedimiento por tandas, pero que, por otra parte, evite los inconvenientes de un procedimiento continuo.

Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas por medio de la polimerización en emulsión iniciada en los radicales, en medio líquido, de éster vinílico y etileno y eventualmente otros comonómeros etilénicamente insaturados, en reactores de polimerización conectados en serie, caracterizado porque

en una primera fase de polimerización discontinua se disponen previamente, al menos en parte, los precursores para la polimerización en el primer reactor de polimerización, y el resto se aporta dosificadamente, realizándose la polimerización a una presión p de 5 a 120 bar abs. y a una temperatura T de 20°C a 120°C, y en el caso de un grado de carga del reactor mayor que 90% en vol. y una conversión de al menos 90% en peso de los monómeros hasta entonces empleados, se aportan continuamente al primer reactor de polimerización los precursores y se retira continuamente producto y, el producto se transfiere continuamente a un segundo reactor de polimerización, en donde a partir de este instante la aportación dosificada de precursor y la retirada de producto en el primer reactor de polimerización se controlan de manera que estas cantidades se correspondan entre sí, y en el segundo reactor de polimerización se continúa realizando la polimerización a una presión p de < 5 bar abs. hasta una conversión de al menos el 98% en peso de los monómeros empleados, referido al peso total de la cantidad de monómeros empleada en el procedimiento.

Ésteres vinílicos adecuados son los de ácidos carboxílicos con 1 a 12 átomos de C. Ésteres vinílicos preferidos son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α -ramificados con 9 a 11 átomos de C, por ejemplo VeoVa9^R o VeoVa10^R (nombres comerciales de la razón social Hexion). Particularmente preferido es acetato de vinilo. Los ésteres vinílicos mencionados son copolimerizados, por lo general, en una cantidad de 30 a 90% en peso, referido al peso total de los monómeros.

El etileno es copolimerizado, en general, en una cantidad de 1 a 40% en peso, preferiblemente de 10 a 30% en peso, en cada caso referida al peso total de los monómeros.

Otros comonómeros adecuados son aquellos del grupo de los ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico, de los haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, de las olefinas tales como propileno. Ésteres del ácido metacrílico o ésteres del ácido acrílico adecuados, son ésteres de alcoholes con 1 a 15 átomos de C, no ramificados o ramificados, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de norbornilo. Se prefieren acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Estos comonómeros son copolimerizados eventualmente en una cantidad de 1 a 40% en peso, preferiblemente de 1 a 20% en peso, en cada caso referido al peso total de los monómeros.

Eventualmente, se puede copolimerizar todavía 0,05 a 10% en peso, referido al peso total de los monómeros, de monómeros auxiliares. Ejemplos de monómeros auxiliares son ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente acrilamida y acrilonitrilo; monoésteres y diésteres del ácido fumárico y ácido maleico tales como los ésteres dietílico y diisopropílico, así como anhídrido del ácido maleico, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o bien sus sales, preferiblemente ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico. Otros ejemplos son comonómeros pre-reticulantes

tales como comonómeros varias veces etilénicamente insaturados, por ejemplo adipato de divinilo, maleato de dialilo, metacrilato de alilo o cianurato de trialilo, o comonómeros post-reticulantes, por ejemplo ácido acrilamidoglicólico (AGA), éster metílico del ácido metilacrilamidoglicólico (MAGME), N-metilolacrilamida (NMA), N-metilolmetacrilamida (NMMA), N-metilolalilcarbamato, alquiléteres tales como el isobutoxiéter o ésteres de la N-metilolacrilamida, de la N-metilolmetacrilamida y del N-metilolalilcarbamato. Monómeros auxiliares adecuados son también monómeros con grupos hidroxilo o carboxilo tales como, por ejemplo, ésteres hidroxialquílicos del ácido metacrílico y del ácido acrílico tales como acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo, así como compuestos de 1,3-dicarbonilo tales como acrilato de acetacetoxietilo, metacrilato de acetacetoxipropilo, metacrilato de acetacetoxietilo, metacrilato de acetacetoxibutilo, metacrilato de 2,3-di(acetacetoxi)propilo y éster alílico del ácido acetacético.

Monómeros auxiliares adecuados son también comonómeros epóxido-funcionales tales como metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, alilglicidiléter, vinilglicidiléter. Otros ejemplos de monómeros auxiliares son comonómeros silicio-funcionales tales como acriloxipropiltri(alcoxi)- y metacriloxipropiltri(alcoxi)-silanos, viniltrialcoxisilanos y vinilmetildialcoxisilanos, preferiblemente con grupos alquilo o bien alcoxi en cada caso con 1 a 2 átomos de C, por ejemplo viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

Preferiblemente, se polimerizan mezclas de comonómeros que contienen acetato de vinilo y etileno, de manera particularmente preferida 10 a 30% en peso de etileno; así como

mezclas de comonómeros que contienen 50 a 98% en peso de acetato de vinilo y 1 a 40% en peso de etileno, de manera particularmente preferida 10 a 30% en peso de etileno, y preferiblemente 1 a 20% en peso de uno o varios de otros comonómeros del grupo de los ésteres vinílicos con 1 a 12 átomos de C en el resto ácido carboxílico tales como propionato de vinilo, laurato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 9 a 11 átomos de C, alfa-ramificados, tales como VeoVa9, VeoVa10, VeoVa11;

y mezclas de comonómeros de acetato de vinilo con 1 a 40% en peso de etileno, de manera particularmente preferida 10 a 30% en peso de etileno, y preferiblemente 1 a 20% en peso de éster del ácido (met)acrílico de alcoholes con 1 a 15 átomos de C, no ramificados o ramificados, en particular acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de hexilo o acrilato de 2-etilhexilo;

y mezclas de comonómeros de acetato de vinilo, 1 a 20% en peso de laurato de vinilo o ésteres vinílicos de un ácido carboxílico con 9 a 11 átomos de C, alfa-ramificado, así como 1 a 20% en peso de ésteres del ácido (met)acrílico de alcoholes con 1 a 15 átomos de C, no ramificados o ramificados, en particular acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de hexilo o acrilato de 2-etilhexilo, que contienen además 1 a 40% en peso de etileno, de manera particularmente preferida 10 a 30% en peso de etileno;

en donde las mezclas de comonómeros mencionadas pueden contener en cada caso, además, los monómeros auxiliares arriba indicados en las cantidades mencionadas, y los datos en % en peso en las mezclas de comonómeros se añaden en cada caso hasta 100% en peso, eventualmente teniendo en cuenta la proporción del monómero auxiliar.

La elección de monómeros o bien la elección de partes en peso de los comonómeros tiene lugar en este caso de manera que, por lo general, resulta una temperatura de transición vítrea T_g de -50°C a $+50^{\circ}\text{C}$. La temperatura de transición vítrea T_g de los polimerizados puede determinarse, de manera conocida, mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC – siglas en inglés). La T_g puede también calcularse de forma aproximada por medio de la ecuación de Fox. Según Fox, T. G. Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956), se cumple: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, en donde x_n representa la fracción de masa (% en peso/100) del monómero n, y T_{gn} es la temperatura de transición vítrea en Kelvin del homopolímero del monómero n. Valores T_g para homopolimerizados se recogen en el Polymer Handbook 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).

El inicio de la polimerización tiene lugar preferiblemente con las combinaciones de iniciadores redox habituales para la polimerización en emulsión. Ejemplos de iniciadores de la oxidación adecuados son las sales de sodio, potasio y amonio del ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno, peróxido de t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, peroxodifosfato de potasio, peroxopivalato de terc.-butilo, hidroperóxido de cumol, monohidroperóxido de isopropilbenceno, azobisisobutironitrilo. Se prefieren las sales de sodio, potasio y amonio del ácido peroxodisulfúrico y peróxido de hidrógeno. Los iniciadores mencionados se emplean, por lo general, en una cantidad de 0,01 a 2,0% en peso, referido al peso total de los monómeros.

Agentes reductores adecuados son los sulfitos y bisulfitos de los metales alcalinos y de amonio, por ejemplo sulfito de sodio, los derivados del ácido sulfoxílico tales como formaldehído-sulfoxilatos de zinc o de metales alcalinos, por ejemplo hidroximetanosulfinato de sodio (Brüggolit) y ácido (iso)-ascórbico. Preferiblemente, se emplean hidroximetanosulfinato de sodio y sulfito de sodio. La cantidad de agente reductor asciende preferiblemente a 0,015 hasta 3% en peso, referido al peso total de los monómeros.

Los agentes oxidantes mencionados, en particular las sales del ácido peroxodisulfúrico, pueden emplearse también por sí solos como iniciadores térmicos.

5 Para controlar el peso molecular pueden emplearse durante la polimerización sustancias reguladoras. En el caso de que se empleen reguladores, éstos se emplean habitualmente en cantidades entre 0,01 y 5,0% en peso, referido al peso total de los monómeros, y se dosifican por separado o también previamente mezclados con componentes de la reacción. Ejemplos de sustancias de este tipo son n-dodecilmercaptano, terc.-dodecilmercaptano, ácido mercaptopropiónico, éster metílico del ácido mercaptopropiónico, isopropanol y acetaldehído. Preferiblemente, no se utilizan sustancias reguladoras.

10 Sustancias tensioactivas adecuadas para llevar a cabo la polimerización en emulsión son los coloides protectores y emulsionantes habitualmente empleados para estos fines.

15 Coloides protectores adecuados son poli(alcoholes vinílicos); polivinilacetales; polivinilpirrolidonas; polisacáridos en forma soluble en agua tales como almidones, (amilosa y amilopectina), celulosas y sus derivados de carboximetilo, metilo, hidroxietilo, hidroxipropilo; proteínas tales como caseína o caseinato, proteína de soja, gelatina; ligninsulfonatos; polímeros sintéticos tales como poli(ácido(met)acrílico), copolimerizados de (met)acrilatos con unidades de comonómeros carboxilo-funcionales, poli(met)acrilamida, ácidos povinilsulfónicos y sus copolímeros solubles en agua; melamina-formaldehído-sulfonatos, naftalina-formaldehído-sulfonatos, copolímeros de estireno y ácido maleico y de vinil-éter y ácido maleico.

25 Se prefiere el empleo de poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados o totalmente saponificados, de manera particularmente preferida del grupo de los poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados con un grado de hidrólisis de 80 a 95% en mol y una viscosidad según Höppler, en disolución acuosa al 4%, de 1 a 30 mPas (método según Höppler a 20°C, norma DIN 53015). Se prefieren también poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados y modificados de modo hidrófobo, con un grado de hidrólisis de 80 a 95% en mol y una viscosidad según Höppler, en disolución acuosa al 4%, de 1 a 30 mPas. Ejemplos de ellos son copolimerizados parcialmente saponificados de acetato de vinilo con comonómeros hidrófobos tales como acetato de isopropenilo, pivalato de vinilo, etilhexanoato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alfa-ramificados con 5 ó 9 a 11 átomos de C, saturados, maleinatos de dialquilo y fumaratos de dialquilo tales como maleinato de diisopropilo y fumarato de diisopropilo, cloruro de vinilo, vinil-alquil-éteres tales como vinil-butil-éter, olefinas tales como eteno y deceno. La proporción de las unidades hidrófobas asciende preferiblemente a 0,1 hasta 10% en peso, referido al peso total del poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado. También pueden emplearse mezclas de los poli(alcoholes vinílicos) mencionados. Otros poli(alcoholes vinílicos) preferidos son poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados e hidrofobizados que se obtienen mediante reacción análoga a la polimerización, por ejemplo acetilación de las unidades de alcohol vinílico con aldehídos C₁ a C₄ tales como butiraldehído. La proporción de las unidades hidrófobas asciende preferiblemente a 0,1 hasta 10% en peso, referido al peso total del poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado. El grado de hidrólisis asciende a 80 hasta 95% en mol, preferiblemente a 85 hasta 94% en mol, la viscosidad según Höppler (norma DIN 53015, método según Höppler, disolución acuosa al 4%) de 1 a 30 mPas, preferiblemente 2 a 25 mPas. En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se emplean, de la forma más preferida, poli(alcoholes vinílicos) con un grado de hidrólisis de 85 a 94% en mol, y una viscosidad según Höppler, en disolución acuosa al 4%, de 3 a 25 mPas (método según Höppler a 20°C, norma DIN 53015). Los coloides protectores mencionados son accesibles por medio de procedimientos conocidos por el experto en la materia.

45 Los coloides protectores se añaden, por lo general, en una cantidad de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 3% en peso, referido al peso total de los monómeros, en la polimerización.

50 Emulsionantes adecuados son emulsionantes aniónicos, catiónicos y no iónicos. En calidad de emulsionantes se emplean preferiblemente emulsionantes no iónicos o emulsionantes aniónicos o combinaciones a base de emulsionantes no iónicos y aniónicos.

55 Emulsionantes no iónicos adecuados son, por ejemplo, etoxilatos de acilo, alquilo, oleílo y alquilarilo. Estos productos se pueden obtener, por ejemplo, en el comercio bajo la denominación Genapol[®] o Lutensol[®]. A ellos pertenecen mono-, di- y tri-alquifenoles etoxilados, preferiblemente con un grado de etoxilación de 3 a 50 unidades de óxido de etileno y radicales alquilo C₄ a C₁₂, así como alcoholes grasos etoxilados, preferiblemente con un grado de etoxilación de 3 a 80 unidades de óxido de etileno y radicales alquilo C₈ a C₃₆. Emulsionantes no iónicos adecuados son también oxoalcohol-etoxilatos C₁₃ a C₁₅ con un grado de etoxilación de 3 a 30 unidades de óxido de etileno, alcohol graso-etoxilatos C₁₆-C₁₈ con un grado de etoxilación de 11 a 80 unidades de óxido de etileno, oxoalcohol-etoxilatos C₁₀ con un grado de etoxilación de 3 a 11 unidades de óxido de etileno, oxoalcohol-etoxilatos C₁₃ con un grado de etoxilación de 3 a 20 unidades de óxido de etileno, monooleato de polioxitilensorbitán con 20 grupos óxido de etileno, copolímeros a base de óxido de etileno y óxido de propileno con un contenido mínimo de

10% en peso de óxido de etileno, poli(óxido de etileno)-éteres de alcohol olefílico con un grado de etoxilación de 4 a 20 unidades de óxido de etileno, así como los poli(óxido de etileno)-éteres de nonilfenol con un grado de etoxilación de 4 a 20 unidades de óxido de etileno.

- 5 Ejemplos de emulsionantes aniónicos adecuados son sales de sodio, potasio y amonio de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena lineal con 12 a 20 átomos de C; hidroxioctadecanosulfonato de sodio; sales de sodio, potasio y amonio de ácidos hidroxigrasos con 12 a 20 átomos de C y sus productos de sulfonación y/o acetilación; sales de sodio, potasio y amonio de alquilsulfatos, también en forma de sales de trietanolamina, y sales de sodio, potasio y amonio de alquilsulfonatos, en cada caso con 10 a 20 átomos de C y de alquilarilsulfonatos con 12 a 20 átomos de C; cloruro de dimetildialquilamonio con 8 a 18 átomos de C y sus productos de sulfonación; sales de sodio, potasio y amonio de ésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes monovalentes con 4 a 16 átomos de C saturados alifáticos y de ésteres del ácido sulfosuccínico-4 con polietilenglicoléteres de alcoholes alifáticos monovalentes con 10 a 12 átomos de C, en particular sus sales disódicas, y de ésteres del ácido sulfosuccínico-4 con polietilenglicolnonilfeniléter, en particular su sal disódica, y de éster bis-ciclohexílico del ácido sulfosuccínico, en particular su sal sódica; ácidos ligninsulfónicos así como sus sales de calcio, magnesio, sodio y amonio; ácidos resinosos, así como ácidos resinosos hidrogenados y deshidrogenados así como sus sales de metales alcalinos.

La cantidad de emulsionante asciende preferiblemente a 3 hasta 10% en peso, referido al peso total de los monómeros. También pueden emplearse mezclas a base de emulsionantes no iónicos y aniónicos, o también pueden emplearse mezclas a base de los emulsionantes y coloides protectores mencionados, en cada caso en las cantidades arriba mencionadas.

La polimerización se lleva a cabo, por lo general, en al menos dos reactores de polimerización conectados en serie, preferiblemente en una cascada a base de un reactor de presión y, a continuación al menos un reactor de baja presión. En calidad de reactores de presión y de baja presión pueden emplearse los reactores de acero habituales, correspondientemente dimensionados, con dispositivo agitador, sistema de calefacción/refrigeración así como tuberías para la alimentación de los precursores o bien la evacuación de los productos. La configuración preferida de la instalación consiste en un reactor de presión y en un reactor de baja presión.

En el reactor de presión, la polimerización se lleva a cabo a una presión de 5 a 120 bar abs., preferiblemente de 10 a 80 bar abs. La temperatura de polimerización asciende a 20°C hasta 120°C, preferiblemente a 60°C hasta 95°C.

En una forma de realización preferida, en la primera fase de polimerización discontinua se disponen previamente en el reactor de presión los monómeros de ésteres vinílicos, etileno así como eventualmente otros comonómeros y/o monómeros auxiliares en al menos un 50% en peso, de manera particularmente preferida se disponen en un 80 a 100% en peso, en cada caso referido al peso total de monómero, que es añadido a la fase discontinua.

La proporción de coloide protector y/o emulsionante que se emplea en la primera fase de polimerización discontinua se dispone preferiblemente en un 60 a 100% en peso, referido al peso total de coloide protector y/o emulsionante que se añade en la fase discontinua, y el resto se aporta dosificadamente hasta la finalización de la fase de polimerización discontinua.

La proporción de iniciador que se emplea en la primera fase de polimerización discontinua se aporta dosificadamente de preferencia en al menos un 90% en peso, de manera particularmente preferida de forma completa, en cada caso referido al peso total de iniciador que se añade en la fase discontinua.

La fase de polimerización discontinua en el reactor de presión tiene lugar hasta un grado de carga crítico del reactor de presión mayor que 90% en vol., preferiblemente mayor que 94% en vol. En el caso de aproximarse el grado de carga a la carga completa (100% en volumen), existe el riesgo de la sobrecarga y de un rápido aumento de la presión mediante la denominada presión hidráulica o presión del líquido. La causa es el hecho de que, de manera conocida, los líquidos son claramente menos comprimibles que los gases. Si el reactor se carga hasta que esté totalmente lleno de líquido, entonces aumenta rapidísimamente la presión en el caso de la adición de otras cantidades menores y el riesgo es grande de que se rebase la presión de la instalación permitida y se inicie un fenómeno relevante para la seguridad.

Con el fin de evitar esto, en el caso de rebasar el grado de carga de 90% en vol. se habilita la unión de la tubería al reactor de baja presión. Esta unión está bloqueada con una válvula presostato que está ajustada a una presión p. Mediante esta válvula presostato se evita una sobrecarga del reactor de presión. La presión p se orienta al grado de saturación del etileno en la mezcla de reacción remanente en ese instante. La solubilidad de etileno en acetato de vinilo se conoce y se describe en la bibliografía. La presión p se encuentra en el instante de la transición a la segunda fase de polimerización continua y durante la segunda fase de polimerización continua preferiblemente al menos 5 bar por encima de la presión de saturación, con el fin de disolver por completo en la dispersión al etileno y

evitar un colchón de espuma o de gas. Por otro lado, la presión p se encuentra en el instante de la transición a la segunda fase de polimerización continua y durante la segunda fase de polimerización continua preferiblemente como máximo 50 bar, de manera particularmente preferida como máximo 20 bar por encima de la presión de saturación, dado que con la distancia creciente a la presión de saturación disminuye la compresibilidad del contenido del reactor y aumenta claramente la sensibilidad de presión a oscilaciones de dosificación, y ya sólo se puede garantizar con dificultad la seguridad del proceso.

A partir de un grado de carga de al menos 90% en vol. y de una conversión mayor que 90% en peso en la fase discontinua, se aportan dosificadamente de manera continua al reactor de presión los precursores comonomeros, coloides protectores y/o emulsionantes, iniciadores así como eventualmente otros precursores, y simultáneamente a esta dosificación, se retira del reactor de presión la misma masa de dispersión polimérica y se aporta al reactor de baja presión. El control de las corrientes másicas aportadas tiene lugar de manera habitual, por ejemplo a través de bombas con medidores másicos. El control de la masa que se evacúa tiene lugar a través de una regulación de la presión, la cual, en el caso de rebasarse la presión p predeterminada, abre a la válvula de extracción en la medida correspondiente, de modo que pueda mantenerse en el reactor de presión la presión teórica deseada.

Se prefiere que en el instante de la conmutación a la fase de polimerización continuación, la conversión por polimerización ascienda al menos al 92% en peso de los monómeros empleados hasta entonces, de manera particularmente preferida al 95% en peso. En el caso de conversiones menores, es indispensable el retorno al proceso de monómero que no haya reaccionado, dado que de lo contrario no se daría la rentabilidad del procedimiento.

Durante la fase de la polimerización continua se ha de tener en cuenta que la conversión en cualquier instante no caiga por debajo de 92% en peso, y de manera particularmente preferida que en cada instante sea de al menos el 95% en peso, en cada caso referido a la cantidad total de los monómeros aportados dosificadamente hasta entonces. La tasa de conversión puede controlarse de manera conocida por el experto en la materia a través de la dosificación de los precursores e iniciadores. Al rebasar por debajo las tasas de conversión mínimas indicadas se comprobó que en el caso de la polimerización por presión presente, la incorporación de comonomeros más volátiles tales como etileno, sólo tiene lugar de manera insuficiente y en el siguiente reactor de baja presión se pierden cantidades desmesuradamente elevadas de esta proporción de comonomeros.

Por lo general, la fase de polimerización continua se lleva a cabo al menos durante un tiempo hasta que la cantidad en peso aportada en este caso de precursores, corresponda al menos a la cantidad en peso que ha sido añadida durante la primera fase de polimerización discontinua. La fase de polimerización continua se pone preferiblemente en funcionamiento de modo que en el mismo espacio de tiempo que en la fase de polimerización discontinua se forme al menos la misma cantidad de producto de polimerización como en la fase de polimerización discontinua. De manera particularmente preferida, la magnitud de la fase de polimerización continua corresponde a una magnitud de 100 a 400% en peso, en particular de 100 a 150% en peso en cada caso de la magnitud de la tanda de la fase de polimerización discontinua. Lo más preferido es duplicar la magnitud de la tanda.

Las cantidades de producto retiradas del reactor de presión se transfieren de forma continua preferiblemente a un reactor de baja presión correspondientemente dimensionado. El volumen del reactor de baja presión depende del tiempo que se lleve a cabo la fase continua de la polimerización.

El reactor de baja presión se hace funcionar a una presión de < 5 bar abs., preferiblemente la presión asciende a ≤ 1 bar abs. La temperatura en el reactor de baja presión asciende a 20°C hasta 120°C y, por lo general, es menor que o igual a la temperatura en el reactor de presión. La polimerización se continúa en el reactor de baja presión hasta una conversión de al menos el 98% en peso de los monómeros empleados. Para ello, al reactor de baja presión se le puede aportar dosificadamente iniciador adicional. Los monómeros residuales volátiles pueden también separarse mediante destilación, preferiblemente a presión reducida y, eventualmente, haciendo pasar a través o por encima gases de arrastre inertes tales como aire, nitrógeno o vapor de agua. El producto obtenido en el reactor de baja presión tiene preferiblemente un contenido en monómeros residuales < 1000 ppm.

En una forma de realización preferida, el monómero que no ha reaccionado se recupera y se conduce en circuito, con el fin de continuar aumentando la rentabilidad del procedimiento. Esto se consigue mediante la condensación a partir del gas de escape y de la eventual re-destilación de los monómeros correspondientes.

Las dispersiones acuosas que se pueden obtener con el procedimiento de acuerdo con la invención tienen un contenido en sólidos de 30 a 75% en peso, preferiblemente de 50 a 60% en peso.

A partir de las dispersiones poliméricas acuosas pueden obtenerse polvos polímeros redispersables en agua. Para la producción de los polvos polímeros redispersables en agua, se secan las dispersiones acuosas, eventualmente

después de la adición de coloides protectores como coadyuvante de atomización, por ejemplo mediante secado en lecho fluido, liofilización o secado por pulverización. Preferiblemente, las dispersiones se secan por pulverización. En este caso, el secado por pulverización tiene lugar en instalaciones de secado por pulverización habituales, pudiendo tener lugar la atomización mediante toberas de una, dos o varias sustancias, o con un disco rotatorio. La temperatura de salida se elige, por lo general, en el intervalo de 45°C a 120°C, preferiblemente de 60°C a 90°C, en función de la instalación, de la Tg de la resina y del grado de secado deseado.

Por norma general, el coadyuvante de secado (coloide protector) se emplea en una cantidad total de 3 a 30% en peso, referido a los componentes polímeros (porción polimérica) de la dispersión. Preferiblemente, se emplean 5 a 20% en peso, referido a la proporción de polímeros.

Coadyuvantes de secado adecuados son poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados; polivinilpirrolidonas; polisacáridos en forma soluble en agua tales como almidones (amilosa y amilopectina), celulosas y sus derivados de carboximetilo, metilo, hidroxietilo, hidroxipropilo; proteínas tales como caseína o caseinato, proteína de soja, gelatina; ligninsulfonatos; polímeros sintéticos tales como poli(ácido(met)acrílico), copolímeros de (met)acrilatos con unidades de comonómeros carboxilo-funcionales, poli(met)acrilamida, ácidos povinilsulfónicos y sus copolímeros solubles en agua; melamina-formaldehído-sulfonatos, naftalina-formaldehído-sulfonatos, copolímeros de estireno y ácido maleico y de vinil-éter y ácido maleico. Preferiblemente, en calidad de coadyuvantes de secado no se emplean otros coloides protectores que los poli(alcoholes vinílicos), empleándose los poli(alcoholes vinílicos) preferidos como coloides protectores también preferiblemente como coadyuvantes de secado.

Para aumentar la capacidad de almacenamiento mediante la mejora de la estabilidad al bloqueo, en particular en el caso de polvos con una baja temperatura de transición vítrea, el polvo obtenido puede dotarse de un agente antibloqueo (agente antiapelmazante), preferiblemente hasta 30% en peso, referido al peso total de los componentes poliméricos. Ejemplos de agentes antibloqueo son carbonato de Ca o bien de Mg, talco, yeso, ácido silícico, caolines, metacaolín, caolín calcinado, silicatos con tamaños de partículas preferiblemente en el intervalo de 10 nm a 100 µm.

Las dispersiones poliméricas acuosas o bien los polvos de dispersión redispersables en agua, obtenibles a partir de las anteriores, pueden emplearse en los sectores de aplicación típicos para ello. Por ejemplo, en productos químicos para la construcción, eventualmente en unión con aglutinantes de fraguado hidráulico tales como cementos (cemento Portland, de aluminato, trass, siderúrgico, de magnesia, de fosfato), yeso y vidrio soluble, para la producción de pegamentos para la construcción, en particular pegamentos para baldosas y pegamentos para aislamientos térmicos integrales, enlucidos, masillas, masillas para suelos, masas de igualación, lodos de estanqueidad, morteros para juntas y pinturas y para la modificación del hormigón. Además, en calidad de aglutinantes para agentes de revestimiento y pegamentos o como agentes de revestimiento o bien aglutinantes para materiales textiles y papel.

Las ventajas del procedimiento de polimerización parcialmente continuo de acuerdo con la invención en comparación con un proceso por tandas discontinuo se encuentran, en particular, en el aumento de la productividad: en el caso de una polimerización discontinua (por tandas) típica con un tiempo de preparación de 2 h, un tiempo de polimerización de 6 h y un tiempo de tratamiento de 2 h, en el caso de duplicar el tamaño de los lotes en el procedimiento parcialmente continuo (parconti) de 20 a 40 t, el aumento de la productividad asciende a aprox. 25% si la fase de polimerización continua se hace funcionar de modo que durante otras 6 h resulten otras 20 t de producto

Por tandas: 20 t en 10 h → 2 t/h

Parconti: 40 t en 16 h → 2,5 t/h

En el caso de triplicar la producción, resulta un rendimiento específico de 2,7 t/h (+ 36%), en el caso de quintuplicar la producción, un rendimiento específico de 2,94 t/h (+ 47%). Esto demuestra que el mayor aprovechamiento relativo resulta en el caso de una duplicación.

La ventaja del procedimiento parcialmente continuo de acuerdo con la invención en comparación con el proceso totalmente continuo es que en el caso del proceso parcialmente continuo las cantidades generadas sólo ascienden a 2 a 5 veces el tamaño de la tanda habitual, tras lo cual puede tener lugar eventualmente de nuevo un cambio de producto en la instalación. En el proceso totalmente continuo, el cambio de un producto a otro no es sin más posible y, en particular, no conduce a un objetivo, si esto ha de tener lugar con gran frecuencia con el fin de mantener bajas las cantidades generadas.

Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación adicional de la invención:

Ejemplo Comparativo 1

(Dispersión estabilizada con poli(alcohol vinílico) en el modo de proceder por tandas)

En un reactor de presión (volumen: 570 litros) se dispusieron previamente 95,5 kg de un poli(alcohol vinílico) con una viscosidad según Höppler, en una disolución al 4% en peso, de 4 mPas, y un grado de hidrólisis de 88% en mol. Adicionalmente, a ello se dispusieron previamente 224 kg de acetato de vinilo y 101,5 kg de agua desionizada.

5 El reactor se llevó a una presión de 21 bar y a una temperatura de 55°C (correspondiente a una cantidad de etileno de 18,5 kg), y la polimerización se inició mediante el comienzo de las dosificaciones de iniciador hidroperóxido de terc.-butilo (al 3% en peso en agua) y ácido ascórbico (al 5% en peso en agua), en cada caso con 750 g/h. Al comienzo de la reacción, reconocible en un aumento de la temperatura, la temperatura de la reacción se elevó, con ayuda del calor de polimerización liberado, hasta 90°C, y la presión se elevó hasta 44 bar. Las dosificaciones de iniciador se redujeron en cada caso a 350 g/h. 45 minutos después del comienzo de la reacción se iniciaron dosificaciones adicionales: 40 kg/h de acetato de vinilo durante un tiempo de 90 minutos (correspondiente a 60 kg de acetato de vinilo) y 22 kg/h de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10,6% en peso, con una viscosidad según Höppler, en una disolución al 4% en peso, de 4 mPas y un grado de hidrólisis de 88% en mol durante un tiempo de 120 minutos (correspondiente a una cantidad de 44 kg). El etileno se continuó dosificando a una presión teórica de 44 bar hasta una cantidad total de etileno de 34 kg.

10 Después de finalizar las dosificaciones, se continuaron dosificando las dosificaciones de iniciador todavía durante 30 minutos, en cada caso con 1300 g/h, disminuyendo la presión a 20 bar (instante 1). A continuación, la tanda se enfrió hasta 65°C y se transfirió a un reactor sin presión (reactor de baja presión) y allí se continuó polimerizando a una presión de 700 mbar abs. mediante la adición de 1 kg de disolución de hidroperóxido de terc.-butilo (al 10% en peso en agua) y 2 kg de disolución de ácido ascórbico (al 5% en peso en agua).

20

La dispersión obtenida tenía un contenido en sólidos de 59% en peso, una viscosidad de 1800 mPas (Brookfield, 20, 23°C), una temperatura de transición vítrea T_g de 15,0°C. El valor medio de la distribución en tamaños de partículas media ponderal D_w se encontraba en 1450 nm (superficie específica: 5,2 m²/g).

25 Ejemplo 2:
(Dispersión estabilizada con poli(alcohol vinílico) en el procedimiento parcialmente continuo)

Se repitió de forma idéntica el modo de proceder según el Ejemplo Comparativo 1 hasta el instante 1. La dispersión contenía en ese instante un contenido en acetato de vinilo libre de aprox. 2,0% en peso (medido por cromatografía de gases), correspondiente a una conversión de polimerización de aprox. 96% en peso. El grado de carga del reactor ascendió a aprox. 92% en vol.

A partir de este instante se iniciaron las siguientes dosificaciones: 130 kg/h de acetato de vinilo durante un tiempo de 145 minutos (cantidad 313 kg) y 82 kg/h de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10,6% en peso, con una viscosidad según Höppler, en una disolución al 4% en peso, de 4 mPas y un grado de hidrólisis de 88% en mol durante un tiempo de 145 minutos (correspondiente a una cantidad de 198 kg). El etileno se dosificó posteriormente con una tasa de 14 kg/h hasta una cantidad de etileno de 34 kg. Las dosificaciones de iniciador se dosifican, además, con sendos 1300 g/h. Mediante las nuevas dosificaciones empleadas aumentó de nuevo la presión del reactor.

40 Al alcanzar una presión del reactor de 30 bar, se comenzó con la transferencia a un reactor sin presión (reactor de baja presión). En este caso, la tasa de transferencia se eligió de modo que la presión en el reactor de presión se podía mantener constante a 30 bar. La presión en el reactor de baja presión se ajustó a 700 mbar abs. Después de finalizadas las dosificaciones de monómeros se dosificaron posteriormente las dosificaciones de iniciador todavía durante 30 minutos, en cada caso con 1300 g/h. A continuación, la tanda se enfrió hasta 65°C y se transfirió al reactor de baja presión y allí se reunió con la dispersión ya transferida. La mezcla se polimerizó posteriormente a una presión de 700 mbar abs. mediante la adición de 2 kg de disolución de hidroperóxido de terc.-butilo (al 10% en peso en agua) y 4 kg de disolución de ácido ascórbico (al 5% en peso en agua).

45

La dispersión obtenida tenía un contenido en sólidos de 60% en peso, una viscosidad de 1915 mPas (Brookfield, 20, 23°C), una temperatura de transición vítrea T_g de 15,0°C. El valor medio de la distribución en tamaños de partículas media ponderal D_w se encontraba en 1650 nm (superficie específica: 4,5 m²/g).

50

Las dispersiones del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 2 se convirtieron en polvo de dispersión mediante secado por pulverización. Para ello, las dispersiones del Ejemplo Comparativo 1 y del Ejemplo 2, en cada caso después de la adición de 7% en peso, en cada caso referido al polímero, de un poli(alcohol vinílico) con un grado de saponificación de 88% en moles y una viscosidad según Höppler de 4 mPas, se atomizaron mediante una tobera de dos sustancias. Como componente de atomización servía aire previamente comprimido a 4 bar, las gotas formadas se secaron en isocorriente con aire calentado hasta 125°C. El polvo seco obtenido se mezcló con agente antibloqueo al 12% en peso, usual en el comercio (carbonato de calcio).

55

60 Determinación de las resistencias de adherencia a la tracción de un pegamento para baldosas cementoso, modificado con los polvos de dispersión:

Las resistencias de adherencia a la tracción en el pegamento para baldosas se examinaron en la siguiente receta de mortero seco (proporción de polímero 4% en peso):

5	Arena de cuarzo	555 partes
	Cemento Portland	400 partes
	Celulosa	5 partes
	Polvo de dispersión	40 partes

10 Esta mezcla seca se amasó en cada caso con agua.

Se determinaron las resistencias de adherencia a la tracción después de 3 condiciones de almacenamiento:

15	28 D:	28 días de almacenamiento en seco en condiciones estándares (norma DIN 50014, 23°C, 50% de humedad del aire)
	7D/21H:	7 días de almacenamiento en seco en condiciones estándares / 21 días de almacenamiento en húmedo en agua a 23°C
20	14D/14DS + 70°C/1D:	14 días de almacenamiento en seco en condiciones estándares / 14 días de almacenamiento con calor a 70°C / 1 día de almacenamiento en seco en condiciones estándares

25 Para la determinación de la resistencia de adherencia a la tracción, el mortero se extendió con un grosor de 3 mm sobre un fondo de hormigón con una llana y una plantilla de 5 x 5 cm², y las baldosas se pegaron. A continuación, se procedió al almacenamiento como se ha descrito antes. Después del almacenamiento, sobre las baldosas se pegaron placas metálicas con un pegamento epóxico, las cuales servían como anclaje de tracción para las mediciones. Los valores de adherencia a la tracción se determinaron con un aparato de extracción de la razón social Herion. Los valores de medición en N/mm² representan un valor medio de 3 mediciones.

30 Los resultados de este ensayo están recopilados en la siguiente Tabla 1.

Ejemplo	28 D [N/mm ²]	7 D / 21 H [N/mm ²]	14 D / 14 DS+70/ 1 D [N/mm ²]
Polvo V1	1,43	0,88	1,21
Polvo 2	1,68	0,75	1,62

35 A partir de los datos se puede reconocer que las propiedades de los polímeros en el producto preparado con el procedimiento parcialmente continuo de acuerdo con la invención (Polvo 2) son, según la tendencia, mejores que las del producto obtenible con el procedimiento discontinuo (Polvo V1).

Ejemplo Comparativo 3:

Dispersión polimérica estabilizada con poli(alcohol vinílico)/emulsionante en el procedimiento por tandas

40 En un reactor de presión (volumen: 570 litros) se dispusieron previamente las siguientes sustancias:
88 kg de agua desionizada, 19,2 kg de una disolución de emulsionante 1 al 40% en peso de alcohol iso-tridecílico-poglicoléter con un grado de etoxilación de 15 (Genapol X150), 4,8 kg de una disolución de emulsionante 2 al 30% en peso de sal sódica de alcanosulfonato (Mersolat), 2,18 kg de sulfonato de vinilo, 16,1 kg de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% en peso con una viscosidad según Höppler, en una disolución al 4% en peso, de 25 mPas y un grado de hidrólisis de 88% en mol, y 27,2 kg de acetato de vinilo. El valor del pH de esta
45 mezcla se ajustó a 5,0 con ácido fórmico. El reactor se llevó a una presión de 27 bar y a una temperatura de 70°C (correspondiente a una cantidad de etileno de 13 kg) y la reacción se inició mediante el comienzo de las dosificaciones de iniciador disolución de persulfato de amonio (al 10% en peso en agua) y disolución de sulfito de sodio (al 4% en peso en agua) con 780 g/h o bien 1400 g/h.

50 10 minutos después del comienzo de la reacción se iniciaron otras dosificaciones:

56 kg/h de acetato de vinilo durante un tiempo de 240 minutos (correspondiente a 224 kg de acetato de vinilo), 15,7 kg/h de una disolución acuosa consistente en 36 kg de agua desionizada, 14 kg de disolución de emulsionante 1 y 12,8 kg de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% en peso, con una viscosidad según Höppler, en una disolución al 4% en peso, de 25 mPas y un grado de hidrólisis de 88% en mol durante un tiempo de 240
55 minutos (correspondiente a una cantidad de 62,8 kg) y 5,2 kg/h de una mezcla a base de 0,8 kg de viniltrimetoxisilano y 16,3 kg de acetato de vinilo. El etileno se dosificó posteriormente a una presión teórica de 25 bar hasta una cantidad total de etileno de 35 kg. Las dosificaciones de iniciador se aumentaron hasta 1900 g/h de disolución de persulfato de amonio o bien 3500 g/h de disolución de bisulfito de sodio con el comienzo de las dosificaciones. Al término de la dosificación de la mezcla de viniltrimetoxisilano/acetato de vinilo se dosificaron

todavía 7 kg de una mezcla a base de 1,5 kg de metacrilato de glicidilo y 5,5 kg de acetato de vinilo con una tasa de 10 kg/h. Después de finalizar todas las dosificaciones de monómeros, las disoluciones de iniciador se dosificaron todavía durante 60 minutos, cayendo la presión hasta 22 bar (instante 1).

5 A continuación, la tanda se enfrió hasta 60°C y se transfirió al reactor de baja presión y allí se continuó polimerizando a una presión de 700 mbar abs. mediante la adición de 1,5 kg de disolución de hidroperóxido de terc.-butilo (al 10% en peso en agua) y 2,6 kg de disolución de sulfito de sodio (al 4% en peso en agua).

10 La dispersión obtenida tenía un contenido en sólidos de 57,9% en peso, una viscosidad de 4440 mPas (Brookfield, 20, 23°C), una temperatura de transición vítrea T_g de 8°C. El valor medio de la distribución en tamaños de partículas media ponderal D_w se encontraba en 480 nm (superficie específica: 16 m²/g).

Ejemplo 4:

15 Dispersión polimérica estabilizada con poli(alcohol vinílico) / emulsionante en el procedimiento parcialmente continuo

20 Se repitió de forma idéntica el modo de proceder según el Ejemplo Comparativo 3 hasta el instante 1. La dispersión contenía en ese instante un contenido en acetato de vinilo libre de aprox. 2,5% en peso (medido por cromatografía de gases), correspondiente a una conversión de polimerización de aprox. 95% en peso. El grado de carga del reactor ascendió a aprox. 91% en vol.

A partir de este instante se iniciaron las siguientes dosificaciones:

25 62,8 kg/h de acetato de vinilo durante un tiempo de 240 minutos (cantidad 251 kg) y 48 kg/h de una disolución acuosa a base de 123 kg de agua desionizada, 33,2 kg de disolución de emulsionante 1, 4,8 kg de disolución de emulsionante 2, 2,18 kg de sulfonato de vinilo, 28.9 kg de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% en peso, con una viscosidad según Höppler, en una disolución al 4% en peso, de 25 mPas y un grado de hidrólisis de 88% en mol durante un tiempo de 240 minutos (correspondiente a una cantidad de 192 kg) y 5,2 kg/h de una mezcla a base de 0,8 kg de viniltrimetoxisilano y 16,3 kg de acetato de vinilo. Al final de la dosificación de la mezcla de viniltrimetoxisilano/acetato de vinilo se dosificaron todavía 7 kg de una mezcla a base de 1,5 kg de metacrilato de glicidilo y 5,5 kg de acetato de vinilo con una tasa de 10 kg/h. El etileno se dosificó posteriormente con una tasa de 10 kg/h hasta una cantidad de etileno de 35 kg. Las dosificaciones de iniciador se dosificaron, además, con 1900 g/h de disolución de persulfato de amonio o bien 3500 g/h de disolución de sulfito de sodio.

30 Mediante las nuevas dosificaciones empleadas aumentó de nuevo la presión del reactor. Al alcanzar una presión del reactor de 35 bar, se comenzó con la transferencia continua del producto al reactor de baja presión. En este caso, la tasa de transferencia se eligió de modo que la presión en el reactor de presión se podía mantener constante a 35 bar. La presión en el reactor de baja presión se ajustó a 700 mbar abs.

35 Después de finalizadas las dosificaciones de monómeros (instante 2) se dosificaron las dosificaciones de iniciador todavía durante 60 minutos con 1900 g/h de disolución de persulfato de amonio y 3500 g/h de disolución de sulfito de sodio. A continuación, la tanda se enfrió hasta 60°C en el reactor de presión y se transfirió al reactor de baja presión y allí se reunió con la dispersión ya transferida. La mezcla se polimerizó posteriormente a una presión de 700 mbar abs. mediante la adición de 3 kg de disolución de hidroperóxido de terc.-butilo (al 10% en peso en agua) y 5,2 kg de disolución de sulfito de sodio (al 4% en peso en agua).

45 La dispersión obtenida tenía un contenido en sólidos de 60,2% en peso, una viscosidad de 4300 mPas (Brookfield, 20, 23°C), una temperatura de transición vítrea de 5°C. El valor medio de la distribución en tamaños de partículas media ponderal D_w se encontraba en 640 nm (superficie específica: 13 m²/g).

Ejemplo 5

50 El Ejemplo 4 se reprodujo de manera idéntica con el fin de obtener un informe sobre la capacidad de reproducción.

Ejemplo 6

El Ejemplo 4 se repitió de manera idéntica hasta alcanzar el instante 2.

55 En este instante se iniciaron las siguientes dosificaciones:

60 62,8 kg/h de acetato de vinilo durante un tiempo de 240 minutos (cantidad 251 kg) y 48 kg/h de una mezcla acuosa a base de 123 kg de agua desionizada, 33,2 kg de disolución de emulsionante 1, 4,8 kg de disolución de emulsionante 2, 2,18 kg de sulfonato de vinilo, 28.9 kg de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% en peso, con una viscosidad según Höppler, en una disolución al 4% en peso, de 25 mPas y un grado de hidrólisis de 88% en mol durante un tiempo de 240 minutos (correspondiente a una cantidad de 192 kg) y 5,2 kg/h de una mezcla a base de 0,8 kg de viniltrimetoxisilano y 16,3 kg de acetato de vinilo. Al final de la dosificación de la mezcla de viniltrimetoxisilano/acetato de vinilo se dosificaron todavía 7 kg de una mezcla a base de 1,5 kg de metacrilato

de glicidilo y 5,5 kg de acetato de vinilo con una tasa de 10 kg/h.

El etileno se dosificó posteriormente con una tasa de 10 kg/h hasta una cantidad de etileno de 40 kg. Las dosificaciones de iniciador se dosificaron, además, con 1900 g/h de disolución de persulfato de amonio o bien 3500 g/h de disolución de sulfito de sodio.

- 5 Después de finalizadas las dosificaciones de monómeros, se dosificaron las dosificaciones de iniciador todavía durante 60 minutos con 1900 g/h de disolución de persulfato de amonio o bien 3500 g/h de disolución de sulfito de sodio. A continuación, la tanda se enfrió hasta 60°C y se transfirió al reactor de baja presión y allí se reunió con la dispersión ya transferida. La mezcla se polimerizó entonces a una presión de 700 mbar mediante la adición de 4,5 kg de disolución de hidroperóxido de terc.-butilo (al 10% en peso en agua) y 7,8 kg de disolución de sulfito de sodio (al 4% en peso en agua).

15 La dispersión obtenida tenía un contenido en sólidos de 60,6% en peso, una viscosidad de 5100 mPas (Brookfield, 20, 23°C), una temperatura de transición vítrea Tg de 6°C. El valor medio de la distribución en tamaños de partículas media ponderal Dw de la dispersión se encontraba en 700 nm (superficie específica: 12 m²/g).

Ejemplo 7

El Ejemplo 6 se reprodujo de manera idéntica con el fin de obtener un informe sobre la capacidad de reproducción.

- 20 Las dispersiones del Ejemplo Comparativo y de los Ejemplos 4, 5, 6 y 7 se examinaron en relación con su comportamiento en pinturas de interiores.

Recetas de la pintura rica en silicatos (receta de pintura 1) y de pintura rica en carbonatos (receta de pintura 2) se describen en la Tabla 2.

25

Tabla 2:

Receta de pintura 1 (RP1)		Receta de pintura 2 (RP2)	
Componente	Partes en peso	Componente	Partes en peso
Agua	300	Agua	423
Éter de celulosa (Tylose H 6000 YP)	6	Éter de celulosa (Tylose H 6000 YP)	6
Agente dispersante (Dispex N 40)	5	Agente dispersante (Dispex N 40)	5
Agente dispersante (Calgon N)	5	Agente dispersante (Calgon N)	5
Hidróxido de sodio (al 10% en agua)	1	Hidróxido de sodio (al 10% en agua)	1
Agente conservante (Hydrol W)	1	Agente conservante (Hydrol W)	1
Desespumante (Agitan 260)	4	Desespumante (Agitan 260)	4
Silicato de magnesio (Talkum N)	30	Silicato de magnesio (Talkum N)	80
Pigmento de dióxido de titanio (Kronos 2300)	250	Pigmento de dióxido de titanio (Kronos 2300)	100
Silicato de aluminio precipitado (P 820)	50	Carbonato de calcio (Omyacarb 2 GU)	70
Silicato de aluminio (China-Clay B)	100	Carbonato de calcio (Omyacarb 5 GU)	70
Carbonato de calcio precipitado (Socal P2)	13	Carbonato de calcio precipitado (Socal P2)	70
Dolomita (Microdol 1)	30	Dolomita (Microdol 1)	50
Dispersión polimérica (al 55%)	200	Dispersión polimérica (al 55%)	110
Desespumante (Agitan 260)	5	Desespumante (Agitan 260)	5
Suma de todas las partes en peso	1000	Suma de todas las partes en peso	1000

Determinación de la abrasión en húmedo:

- 30 Con las dos recetas se sometió a ensayo la resistencia a la abrasión en húmedo por medio del método de la tela no tejida (norma ISO11998). Para ello, se determinó el desgaste del revestimiento después de 200 ciclos de frotamiento a través de la pérdida de masa de la película de pintura. A partir de la densidad de la pintura, de la superficie frotada y de la pérdida en masa de la película de pintura se calculó en µm el desgaste de pintura (abrasión en húmedo). Los resultados están recopilados en la Tabla 3

Tabla 3:

Ejemplo	AH RP1 [μm]	AH RP2 [μm]
C3	18,2	3,7
4	16,6	4,4
5	18,9	4,2
6	17,9	3,9
7	19,5	4,3

Se observa que el modo de proceder de acuerdo con la invención proporciona un comportamiento equiparable al del procedimiento estándar discontinuo en un modo de proceder en tandas.

5

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas por medio de polimerización en emulsión iniciada en los radicales, en medio líquido, de éster vinílico y etileno y eventualmente otros comonómeros etilénicamente insaturados, en reactores de polimerización conectados en serie, caracterizado porque en una primera fase de polimerización discontinua se disponen previamente, al menos en parte, los precursores para la polimerización en el primer reactor de polimerización, y el resto se aporta dosificadamente, realizándose la polimerización a una presión p de 5 a 120 bar abs. y a una temperatura T de 20°C a 120°C, y en el caso de un grado de carga del reactor mayor que 90% en vol. y una conversión de al menos 90% en peso de los monómeros hasta entonces empleados, en una segunda fase de polimerización continua se aportan continuamente al primer reactor de polimerización los precursores y se retira continuamente producto y, el producto se transfiere continuamente a un segundo reactor de polimerización, en donde a partir de este instante la aportación dosificada de precursor y la retirada de producto en el primer reactor de polimerización se controlan de manera que estas cantidades se correspondan entre sí, y en el segundo reactor de polimerización se continúa realizando la polimerización a una presión p de < 5 bar abs. hasta una conversión de al menos el 98% en peso de los monómeros empleados, referido al peso total de la cantidad de monómeros empleada en el procedimiento.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la segunda fase de polimerización continua se inicia cuando en el primer reactor de polimerización se ajusta una presión p que se encuentra 5 a 50 bar por encima de la presión de saturación del etileno en la mezcla de reacción presente.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la polimerización en emulsión se lleva a cabo en una cascada a base de un primer reactor de presión y , a continuación, de al menos un segundo reactor de baja presión.
- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en la primera fase de polimerización discontinua se disponen previamente los monómeros de éster vinílico, etileno, así como, eventualmente, otros comonómeros y/o monómeros auxiliares, en al menos un 50% en peso en el reactor de presión, referido al peso total de monómero que es añadido en la fase discontinua, y la proporción de coloide protector y/o emulsionante que se emplea en la primera fase de polimerización discontinua se dispone previamente en un 60 a 100% en peso.
- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que durante la fase de la polimerización continua, la conversión no cae en ningún instante por debajo de 92% en peso, referido a la cantidad total de los monómeros aportados dosificadamente hasta entonces.
- 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la fase de polimerización continua se lleva a cabo al menos durante un tiempo hasta que la cantidad en peso aportada en este caso de precursores corresponda al menos a la cantidad en peso de precursores que se ha añadido durante la primera fase de polimerización discontinua.
- 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la magnitud de la fase de polimerización continua corresponde a 100% hasta 400% a la magnitud de la tanda de la fase de polimerización discontinua.
- 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la fase de polimerización continua se hace funcionar de modo que en el mismo espacio de tiempo que en la fase de polimerización discontinua se forme al menos la misma cantidad de producto de polimerización como en la fase de polimerización discontinua.
- 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el producto obtenido en el reactor de baja presión tiene un contenido en monómeros residuales de < 1000 ppm.
- 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la presión durante la fase de polimerización continua en el primer reactor de polimerización se encuentra 5 a 20 bar por encima de la presión de saturación de etileno en la mezcla de reacción presente.
- 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la dispersión de polímeros acuosa obtenida en este caso se continúa elaborando mediante secado para formar un polvo polímero redispersable en agua.