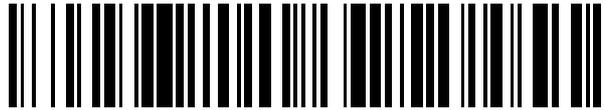


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 654**

51 Int. Cl.:

**C08F 265/00** (2006.01)

**C08F 265/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2012 E 12759421 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 2756018**

54 Título: **Procedimiento de producción continua de una dispersión acuosa de resina de poli(met)acrilato**

30 Prioridad:

**15.09.2011 EP 11181403**

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

**15.02.2016**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Kaiser-Wilhelm-Allee 60  
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**AVTOMONOV, EVGENY;  
HENNINGER, BJÖRN;  
RUHLAND, MATTHIAS;  
WITKOWSKI, REINER;  
STEIN, SIGRUN;  
BACH, SVEN y  
BOOS, KARL-ROBERT**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 559 654 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 de producción continua de una dispersión acuosa de resina de poli(met)acrilato

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción continua de una dispersión acuosa de resina de poli(met)acrilato que comprende las etapas de: I) proporcionar un polímero de (met)acrilato y/o copolímero de (met)acrilato; II) añadir un agente neutralizante; III) añadir agua; y IV) mezclar la composición para dar una dispersión.

A partir de un amplio número de publicaciones y patentes se conoce el uso de dispersiones basadas en (co)polimerizados de monómeros vinílicos radicalmente (co)polimerizables como aglutinantes en recubrimientos diluibles en agua. Tales dispersiones se preparan en la técnica a partir de copolímeros o mezclas de copolímeros, por ejemplo ésteres (met)acrílicos, y la posterior adición de monómeros hidroxifuncionales, monómeros funcionales en ácidos y, opcionalmente, otros monómeros y los reguladores del peso molecular.

La preparación de tales copolímeros o mezclas de copolímeros en la técnica se lleva a cabo por polimerización de radicales libres en, por ejemplo, un procedimiento discontinuo. Opcionalmente, el reactor discontinuo ya puede estar cargado con polímeros y / o pueden producirse otras reacciones en la mezcla de reacción final. La reacción puede llevarse a cabo en sustancia (en masa), que significa en ausencia de dilución y sustancias radicalmente no reactivas, en presencia de disolventes o como una polimerización en emulsión, es decir directamente en agua. Los copolímeros o mezclas de copolímeros obtenidos de este modo (en general, se conoce como "resina") tienen típicamente un contenido de grupos ácidos en mmol por 100 g de polímero sólido de 0,1 a 200 mmol.

Para la producción y el uso de tales polímeros de (met)acrilato en recubrimientos de poliuretano de dos se hace referencia a los documentos EP-A 0 947 557, EP-A 1 510 561, DE-A 10 2004 054447, EP-A 1 657 270, EP-A 1 702 954, EP-A 1 862 485, EP-A 2 025 690, EP-A 0 358 979, EP-A 0 537 568, EP-A 0 543 228, EP-A 0 758 007, EP-A 0 841 352, EP-A 1 141 065, EP-A 1 024 184 y DE-A 4 439 669.

Adicionalmente, la resina tiene típicamente un peso molecular promedio en número de 500 a 50.000 g / mol y se proporciona en forma de una masa fundida altamente viscosa o una solución. La viscosidad es una función de la temperatura y la velocidad de cizallamiento, y normalmente está en un intervalo de 1 Pa.s y 1.000 Pa.s a velocidades de cizallamiento de 40 / s a 100 / s

Después de la fabricación de los copolímeros o mezclas de copolímeros en sustancia o en presencia de disolventes es necesario preparar la dispersión acuosa deseada en una etapa del procedimiento distinta. Tal como se describe en el estado de la técnica (por ejemplo, los documentos EP-A 947 557, DE-A 4 439 669 o EP-A 1 024 184), en un recipiente de agitación (por lo general, el recipiente de reacción), se añaden a la resina de forma discontinua uno o más compuestos básicos tales como aminas orgánicas, amoníaco o soluciones de bases inorgánicas. Esto se conoce generalmente como la etapa de neutralización. A continuación, se añade agua a la resina neutralizada y se mezcla con ella o, a veces, la resina neutralizada se añade al agua y se mezcla con el agua. Esto se conoce generalmente como la etapa de emulsión o dispersión. Una parte de la resina también puede transferirse a la solución acuosa.

Las partículas de polímero en la emulsión pueden solidificarse durante el enfriamiento. Las partículas deben tener un tamaño medio de menos de 300 nm, que puede determinarse por medio del peso promedio. Después, se pueden producir recubrimientos diluibles en agua con buenas propiedades ópticas tales como un alto brillo y, además, una buena estabilidad de almacenamiento.

Se sabe en la técnica que la mezcla de fluidos de alta viscosidad con fluidos de baja viscosidad en los vasos de agitación es especialmente difícil y requiere largos tiempos de agitación y altas velocidades de cizallamiento. Por ello, la etapa de neutralización y la etapa de emulsión tardan varios minutos u horas, lo que repercute negativamente en la economía del procedimiento. Las exigencias económicas en constante aumento necesarias para la producción de aglutinantes acuosos no pueden cumplirse mediante dicho procedimiento. En particular, un aumento del rendimiento en un tamaño de la planta del procedimiento dado sin grandes inversiones (elevando el rendimiento espacio-tiempo) no se puede lograr con los procedimientos convencionales

La presente invención tiene el objeto de abordar los inconvenientes mencionados anteriormente en la técnica. En particular, la invención tiene el objeto de proporcionar un procedimiento para la producción eficiente de dispersiones acuosas que comprenden una resina de poli(met)acrilato y sin la necesidad de inversiones generalizadas en la planta de procedimiento y con un alto rendimiento espacio-tiempo.

Este objeto se consigue mediante la presente invención a través de un procedimiento para la producción de una dispersión acuosa de resina de poli(met)acrilato que comprende las etapas de:

I) proporcionar un polímero de (met)acrilato y/o copolímero de (met)acrilato con un contenido en grupos ácidos de  $\geq 0,1$  mmol a  $\leq 200$  mmol por 100 g de polímero a una temperatura de  $\geq 50$  °C a  $\leq 170$  °C.

II) añadir un agente neutralizante al polímero de (met)acrilato y/o copolímero de (met)acrilato, para dar un polímero de (met)acrilato y/o copolímero de (met)acrilato al menos parcialmente neutralizado.

III) añadir agua al polímero de (met)acrilato y/o copolímero de (met)acrilato al menos parcialmente neutralizado, para dar una composición que comprende el polímero de (met)acrilato y/o copolímero de (met)acrilato al menos parcialmente neutralizado y agua;

5 IV) mezclar la composición de la etapa III) para dar una dispersión de partículas del polímero de (met)acrilato y/o copolímero de (met)acrilato al menos parcialmente neutralizado en agua.

El procedimiento se caracteriza por que al menos la etapa III) se lleva a cabo como una etapa continua.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden obtener dispersiones poliméricas acuosas con un contenido de sólidos de, por ejemplo, 25 % en peso a 65 % en peso. El grado de neutralización, definido como la relación molar entre el agente de neutralización básico añadido y los grupos ácidos presentes en la resina, puede estar en un intervalo de 30 % a 130 %.

15 Las etapas o procedimientos continuos en el sentido de la invención son, en particular, aquellos en los que una corriente entrante entra en un elemento de un aparato de reacción (tal como un reactor o mezclador) para su conversión o procesamiento y sale como una corriente de salida simultáneamente, pero en lugares separados. Esto se opone al caso de los procedimientos discontinuos, en los que las etapas del procedimiento de alimentación de los componentes, que llevan a cabo las etapas del procedimiento y descargan los productos, tienen lugar en sucesión temporal. Preferentemente, en un procedimiento continuo, el tiempo de ejecución del procedimiento y el tiempo durante el cual los productos están en la planta de procedimiento se encuentran en una relación de al menos 50: 1.

20 Los monómeros adecuados que se pueden emplear en la síntesis de polímeros y/o copolímeros de (met)acrilato incluyen monómeros aromáticos tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno o tolueno de vinilo; ésteres alifáticos de ácido acrílico y / o metacrílico con de 1 a 18 átomos de C, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de estearilo; ésteres cicloalifáticos de ácido acrílico y / o ácido metacrílico con de 1 a 12 átomos de C en el componente de alcohol, tales como metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo; productos de reacción de ésteres de hidroxialquilo de ácido acrílico y / o metacrílico con 2 a 4 átomos de C en el resto hidroxialquilo con  $\epsilon$ -caprolactona; ácidos mono o dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -monoolefínicamente insaturados con de 3 a 7 átomos de C, tales como ácido acrílico y / o metacrílico, y / o al menos un hemiéster de ácido maleico o fumárico con de 1 a 14 átomos de C en el resto alcohol tal como éster monoetílico del ácido maleico, éster monobutílico de ácido maleico; otros monómeros tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico, ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos opcionalmente ramificados con 1 a 10 átomos de C en el resto alcohol. Este listado de ejemplo no ha de entenderse como limitante. También es posible utilizar otros monómeros insaturados como comonómeros, cooligómeros e incluso polímeros con grupos insaturados. Los términos "(met)acrilato" y "(met)acrílico" significan la posibilidad de ambos derivados de acrilato y metacrilato. Se prefiere, aunque sin limitaciones, utilizar copolímeros de (met)acrilato con comonómeros que contienen grupos hidroxilo, incluyendo ésteres de hidroxialquilo de ácido acrílico y / o metacrílico con 2 a 4 átomos de C en el resto hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo.

Un experto en la técnica conoce la preparación de los polímeros y copolímeros de (met)acrilato y puede ser a través de la polimerización por radicales en sustancia (en masa), en solución o en suspensión, de forma continua o discontinua.

40 El contenido de grupos hidroxilo, expresado como mmoles de grupos OH por 100 g de resina, puede calcularse a partir de la cantidad de monómeros que contienen grupos OH. Los procedimientos analíticos incluyen espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  o espectroscopia por IR. La titulación para determinar el número de OH de acuerdo con la norma DIN ISO 4269 también es posible. Los contenidos del grupo OH preferido son  $\geq 5$  mmol a  $\leq 600$  mmol por 100 g de polímero, más preferentemente  $\geq 30$  mmol a  $\leq 400$  mmol por 100 g de polímero, lo más preferido  $\geq 50$  mmol de  $\leq 350$  mmol por 100 g de polímero.

50 El contenido de grupo ácido se puede calcular, preferentemente, usando el índice de acidez determinado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114. Además, es posible determinar el índice de acidez espectroscópicamente, tal como a través de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  o espectroscopia de IR. Los contenidos del grupo de ácido preferidos son  $\geq 0,1$  mmol a  $\leq 100$  mmol por 100 g de polímero, más preferentemente  $\geq 10$  mmol a  $\leq 50$  mmol por 100 g de polímero.

55 El tamaño medio de partícula en las dispersiones obtenidas por el procedimiento de acuerdo con la invención y determinado por ultracentrifugación puede tener un valor  $d_{50}$  de  $\geq 10$  nm a  $\leq 300$  nm y, preferentemente, de  $\geq 15$  nm a  $\leq 250$  nm. El valor de  $d_{50}$  es el valor en el que el 50 % en peso de todas las partículas está por encima de este valor y el 50 % en peso de todas las partículas está por debajo. Los procedimientos de ultracentrifugación se describen en: W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 250 (1972) 782 y en H.G. Müller, Colloid Polym Sci 267 (1989) 1113.

Por último, los polímeros empleados pueden tener un peso molecular promedio en número  $M_n$  (determinado a 23 °C por cromatografía de exclusión por tamaño usando un patrón de poliestireno para la calibración y tetrahidrofurano

como eluyente) de 500 a 50.000 g / mol, preferentemente de 1.000 a 40.000 g / mol y más preferido de 2.000 a 30.000 g / mol.

5 Los polímeros proporcionados en la etapa inicial del procedimiento de acuerdo con la invención se pueden disolver en disolventes tales como, aunque sin limitaciones, butilglicol, disolvente nafta y / o éter de propilenglicol-n-butilo. El intervalo de temperatura de  $\geq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $170\text{ }^{\circ}\text{C} \leq$  proporciona una fusión, disolución y viscosidad adecuadamente procesable del polímero. Se prefieren temperaturas de  $\geq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $\leq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

10 La etapa de neutralización puede llevarse a cabo utilizando unidades de mezclado tales como extrusores, mezcladores estáticos, mezcladores de pásas, dispersores de chorro por boquilla, rotores y estatores o bajo la influencia de ultrasonidos. El tiempo de residencia en las unidades de mezclado puede ser, por ejemplo, de  $\geq 10$  segundos a  $\leq 20$  minutos, preferentemente de  $\geq 30$  segundos a  $\leq 12$  minutos y más preferentemente de  $\geq 60$  segundos a  $\leq 3$  minutos. La relación entre la longitud y el diámetro en el mezclador estático durante esta etapa puede estar en un intervalo de  $\geq 1:5$  a  $\leq 1:100$ , preferentemente de  $\geq 1:10$  a  $1:50$  y  $\leq$  más preferido de  $\geq 1:15$  a  $\leq 1:30$ . Los agentes neutralizantes pueden ser bases tales como, por ejemplo, aminas.

15 La emulsión o dispersión continuas también se pueden realizar utilizando unidades de mezclado tales como extrusores, mezcladores estáticos, mezcladores de pásas, dispersores de chorro por boquilla, rotores y estatores o bajo la influencia de ultrasonidos. El tiempo de residencia en las unidades de mezclado puede ser, por ejemplo, de  $\geq 10$  segundos a  $\leq 20$  minutos, preferentemente de  $\geq 30$  segundos a  $\leq 12$  minutos y más preferentemente de  $\geq 60$  segundos a  $\leq 3$  minutos. La relación entre la longitud y el diámetro en el mezclador estático durante esta etapa puede estar en un intervalo de  $\geq 1:5$  a  $\leq 1:100$ , preferentemente de  $\geq 1:10$  a  $1:50$  y  $\leq$  más preferido de  $\geq 1:15$  a  $\leq 1:30$ .

Otras formas de realización preferidas y otros aspectos de la presente invención se describen a continuación. Se pueden combinar libremente a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Por supuesto, todas las demás etapas pueden ser etapas continuas. En una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, las etapas i), II), III) y IV) se llevan a cabo como etapas continuas.

25 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención en la etapa II) el polímero de (met)acrilato y / o copolímero de (met) acrilato se neutralizan a un grado de  $\geq 30\%$  a  $\leq 130\%$ . Como ya se ha indicado, debe entenderse el grado de neutralización como la relación molar entre el agente de neutralización básico añadido y los grupos ácidos presentes en la resina. Por ejemplo, un grado de neutralización de  $110\%$  correspondería a una relación de 1,1 equivalentes molares de componente básico, tales como aminas, a 1 mol de grupos ácidos. Un grado preferido de neutralización es de  $\geq 50\%$  a  $\leq 120\%$ .

En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el agente neutralizante en la etapa II) comprende una amina orgánica. Se prefieren las trialkilaminas y las más preferidas son trietanolamina, dimetiletanolamina y combinaciones de las mismas.

35 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza un copolímero de (met)acrilato que es un copolímero obtenible a partir de al menos un metacrilato de alquilo, al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo, al menos un acrilato de alquilo, y al menos un ácido (met)acrílico y, opcionalmente, estireno. Se prefiere particularmente una combinación de al menos dos comonómeros seleccionados de metacrilato de metilo, metacrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, estireno y ácido (met)acrílico.

40 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa I) el contenido de grupos ácidos del copolímero de (met)acrilato es  $\geq 0,1$  mmol a  $\leq 10$  mmol por 100 g de polímero y el copolímero de (met)acrilato se produce usando comonómeros vinílicos que comprenden sustituyentes con unidades de polioxialquileno  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{O}-)_m$ ,  $\text{R}^1$  indicando H o alquilo y teniendo m un valor de  $\geq 4$  a  $\leq 60$ .

45 El alquilo mencionado anteriormente puede contener, preferentemente, 1-30 átomos de carbono en la parte alquilo y puede estar no sustituido o sustituido con, opcionalmente, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o 9 sustituyentes seleccionados independientemente uno de otro del grupo que consiste en F, Cl, Br, I, -CN, -NO<sub>2</sub>, -OH, -NH<sub>2</sub>, -SH, -O(alquilo C<sub>1-5</sub>), -S(alquilo C<sub>1-5</sub>), -NH(alquilo C<sub>1-5</sub>), -N(alquilo C<sub>1-5</sub>) (alquilo C<sub>1-5</sub>), OCF<sub>3</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub> y -SCF<sub>3</sub>.

50 Se prefieren los grupos alquilo seleccionados del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, sec-pentilo, neopentilo y n-hexilo, que pueden opcionalmente estar sustituidos con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o 9 sustituyentes seleccionados independientemente entre sí del grupo que consiste en F, Cl, Br, I, -CN, -NO<sub>2</sub>, -OH, -OH<sub>2</sub>, -SH, -OCH<sub>3</sub>, -O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -SCH<sub>3</sub>, -S-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -SCF<sub>3</sub>, -NH-CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> y -N(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Más preferidos son los grupos alquilo no sustituidos seleccionados del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, sec-pentilo, neopentilo y n-hexilo.

55 Tal contenido bajo de grupos ácidos puede, en ciertas circunstancias, no ser suficiente para garantizar la emulsión de la resina en agua. Por lo tanto, es ventajoso incorporar estas unidades de polioxialquileno en la resina. Preferentemente,  $\text{R}^1$  denota H o metilo.

En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa I) el contenido de grupos ácidos del copolímero de (met)acrilato es  $\geq 0,1$  mmol a  $\leq 10$  mmol por 100 g de polímero y el copolímero de (met)acrilato se produce usando comonómeros vinílicos que comprenden sustituyentes con grupos amino  $-NR^2R^3$ , en el que  $R^2$  y  $R^3$  indican, independientemente entre sí, H, alquilo  $C_1$  a  $C_{30}$  o alquilarilo  $C_7$  a  $C_{37}$ . Estos grupos pueden convertirse en grupos amonio mediante reacción con ácidos a fin de mejorar la emulsión de la resina en agua.

Arilo, como se indica en la presente invención, se entiende que significa sistemas de anillos con al menos un anillo aromático pero sin heteroátomos, incluso en uno solo de los anillos. Este arilo está no sustituido o sustituido con 1, 2, 3, 4 ó 5 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en F, Cl, Br, I,  $NH_2$ , SH, OH,  $SO_2$ , oxo, carboxi, amido, ciano, carbamilo, nitro, fenilo, bencilo,  $-SO_2NH_2$ , alquilo  $C_{1-6}$  y alcoxi  $C_{1-6}$ . Ejemplos preferidos de arilo incluyen, pero sin limitaciones, radicales fenilo, naftilo, fluorantenilo, fluorenilo, tetralinilo o indanilo o antraceniilo, que están no sustituidos o sustituidos.

Alquilarilo, tal como se define en la presente invención, comprende un alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, que está unido a un grupo arilo, como se ha definido anteriormente. Un alquilarilo preferido es un grupo bencilo, en el que la cadena alquilo es lineal o ramificada y está no sustituida o sustituida con 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en F, Cl, Br, I,  $NH_2$ , SH, OH,  $SO_2$ ,  $CF_3$ , carboxi, amido, ciano, carbamilo, nitro, fenilo, bencilo,  $-SO_2NH_2$ , alquilo  $C_{1-6}$  y alcoxi  $C_{1-6}$ .

En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención se añade un emulsionante seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos catiónicos, aniónicos y / o emulsionantes no iónicos en una o más de las etapas I), II), III) y IV). Los expertos en la técnica conocen emulsionantes adecuados y se enumeran en, por ejemplo, *Surfactant and Polymers in Aqueous Solution*, de K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, 2ª Edición, J. Wiley, New York, 2002, tales como aniónicos, por ejemplo sales de metales alcalinos o de amonio de ácidos carboxílicos de cadena larga con de 10 a 50 átomos de carbono, sulfatos de metales alcalinos o de alquilamonio, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, sulfosuccinatos, catiónicos, por ejemplo sales de amonios de amonio cuaternario de cadena larga con o sin incorporación de unidades de óxido de etileno, por ejemplo, alcoholes polioxoetilenados de cadena larga o alquilfenoles o, por ejemplo, zwitteriónicos con carga tanto positiva como negativa sobre el grupo hidrófilo, es particularmente preferido añadir el emulsionante si el contenido de grupos ácidos del copolímero de (met)acrilato es de  $\geq 0,1$  mmol a  $\leq 10$  mmol, como se ha descrito mediante las dos realizaciones anteriores. Los emulsionantes aniónicos y catiónicos no son compatibles entre sí, pero en las mezclas se pueden usar emulsionantes no iónicos y emulsionantes zwitteriónicos-iónicos. La cantidad típica de emulsionante en base a la resina está dentro de un intervalo de 0,1 % en peso a 5 % en peso.

En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa IV) se realiza usando un mezclador estático. Los expertos en la técnica conocen los mezcladores estáticos y se describen en, por ejemplo, *Arno Signer, Statisches Mischen in der Kunststoffverarbeitung und -herstellung, Plastverarbeiter 11(43), 1992*. Particularmente preferidos son los mezcladores estáticos del tipo SMX, que también son conocidos por los expertos en la técnica y también se mencionan en esta publicación. La relación entre la longitud y el diámetro en el mezclador estático durante esta etapa puede estar en un intervalo de  $\geq 1:5$  a  $\leq 1:100$ , preferentemente de  $\geq 1:10$  a  $1:50$  y  $\leq$  más preferido de  $\geq 1:15$  a  $\leq 1:30$ .

Se sabe que en un mezclador estático pueden surgir problemas cuando un fluido de baja viscosidad (líquido, gaseoso o supercrítico) y un fluido de alta viscosidad se dosifican por separado. En particular, con una alta relación de volumen entre un fluido de baja viscosidad y un fluido de alta viscosidad, se ha observado el efecto de que las burbujas del fluido de baja viscosidad pasan por el mezclador estático sin que se haya producido prácticamente ninguna mezcla. Esto conduce a una reducción de la eficiencia del mezclador estático y puede conducir a una pérdida de la función del mezclador. Una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención aborda este problema mediante la realización de la etapa III) de una manera continua utilizando una boquilla con un canal interno, en dirección radial, a través del cual el agua fluye, y, en dirección radial, una pluralidad de canales exteriores a través de los cuales fluye el polímero de (met)acrilato y / o copolímero de (met) acrilato al menos parcialmente neutralizado.

Se prefiere que la boquilla esté construida de tal manera tal que a cada corriente parcial del fluido de alta viscosidad se añade el polímero de (met)acrilato y / o copolímero de (met) acrilato al menos parcialmente neutralizado) una corriente parcial adicional del fluido de baja viscosidad (agua)

La boquilla tiene el efecto de que el fluido de baja viscosidad es la fase continua. A continuación, se consigue una elevada área superficial mediante los canales individuales a partir de los cuales sale el fluido de alta viscosidad y se produce una dispersión rápida. Adicionalmente, la adición del fluido de baja viscosidad en el lado de los canales enfrentados hacia el lado exterior del conducto conduce a una separación del fluido de alta viscosidad de la pared del conducto. Esto evita un contacto prolongado con la pared. Debido a que el contacto con la pared puede conducir a una degradación química del polímero, como es evidente por la aparición de decoloración, la aglomeración de partículas o la formación de gel.

Sorprendentemente, también se ha encontrado que la cantidad de agente neutralizante tiene una influencia directa sobre la viscosidad y el tamaño de las partículas en la dispersión de polímero obtenida en el procedimiento de acuerdo con la invención. A partir de los procedimientos discontinuos con agitación convencionales se sabe que la

viscosidad y el tamaño de las partículas no se pueden ajustar en un amplio intervalo, sino más bien solo se pueden realizar pequeños cambios en las propiedades del polímero mediante la adición de una cantidad muy específica de agente neutralizante. Este hecho abre una posibilidad conveniente para un nuevo control de procedimientos y para el control de calidad.

5 Por lo tanto, en otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención en la dispersión de la etapa IV) el tamaño de las partículas se mide y la cantidad de agente neutralizante añadido en la etapa II) se controla con el fin de alcanzar un tamaño de partícula deseado. El tamaño de partícula (tamaño medio de partícula) se puede determinar por procedimientos tales como espectroscopia de correlación láser, dispersión de luz dinámica, ultracentrifugación o espectroscopia de atenuación acústica. Puede ser necesario tomar muestras de la corriente de producto. Preferentemente esto se hace automáticamente.

10 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se mide la viscosidad de la dispersión de la etapa IV) y la cantidad de agente neutralizante añadido en la etapa II) se controla con el fin de alcanzar una viscosidad deseada. La viscosidad puede ser determinada mediante procedimientos conocidos, tales como la disminución de la presión sobre un capilar o mediante mediciones oscilatorias.

15 La presente invención se describirá adicionalmente con referencia a las siguientes figuras y ejemplos sin desear que estos la limiten.

### Ejemplos

La FIG. 1 muestra la configuración del aparato usada en el Ejemplo 1

La FIG. 2 muestra la configuración del aparato usada en el Ejemplo 2

20 La FIG. 3 muestra los parámetros de las dispersiones resultantes del Ejemplo 2 (viscosidad y tamaño medio de partícula como función del grado de neutralización)

La FIG. 4 muestra los parámetros de las dispersiones resultantes del Ejemplo 3 (viscosidad y tamaño medio de partícula como función del grado de neutralización)

La FIG. 5 muestra un ejemplo del diseño de una boquilla de acuerdo con la invención

25 La FIG. 6 muestra la incorporación de la boquilla de la invención en la pestaña

### Glosario:

Resina base 1: una solución de 85 % en peso de una resina de acrilato que contiene grupos hidroxilo con un contenido de grupos hidroxilo de 195 mmol por 100 g de resina sólida, un contenido de grupos ácidos de 50 mmol por 100 g de resina sólida. Esta resina se preparó de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento EP-A 0947557.

30 Disolvente: butilglicol. disolvente nafta 50:50 % en peso. Resina base 2: una solución de 85 % en peso de una resina de acrilato que contiene grupos hidroxilo con un contenido de grupos hidroxilo de 230 mmol por 100 g de resina sólida, un contenido de grupos ácidos de 50 mmol por 100 g de resina sólida. Esta resina se preparó de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento EP-A 1391469. Disolvente: éter n-butílico de propilenglicol (Dowanol® PnB); disolvente nafta (Solvesso® SN100) 50:50 % en peso. Procedimientos:

35 Mediciones del tamaño de partícula: espectroscopia de correlación láser, Malvern® Zetasizer, valor Z-medio.

Mediciones de la viscosidad: mPa s de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3219/A.3.

Contenido de grupos hidroxilo: calculado a partir de los monómeros de acrilato que contienen grupos OH.

Contenido de grupos ácidos: calculado utilizando el índice de acidez determinado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114.

40 Valor de pH: dilución de la dispersión con agua desionizada por 1:4; DIN ISO 976.

### Ejemplo 1 (etapa de emulsión):

En un sistema de reacción de acuerdo con la FIG. 1, un recipiente de 10 litros 1 se cargó con 7,5 kg de la solución de resina base 1, seguido de calentamiento a 90 °C. En el transcurso de un minuto, se añadieron el agente de neutralización, 199 g de dimetiletanolamina, y se homogeneizó mediante agitación durante 20 minutos.

45 El agua desionizada del recipiente 4, que puede conectarse o desconectarse a través de la válvula 5, se dosificó usando la bomba 6, se calentó a 90 °C en el intercambiador de calor 7 y se puso en contacto con la mezcla de resina-amina en la boquilla 8. Las corrientes de producto se dispersaron a continuación en el mezclador estático 9.

Mediante el intercambiador de calor 10 se enfrió la dispersión y se transfirió a recipiente de almacenamiento 12 a través de la válvula reductora de presión 11.

El mezclador estático 9 era un mezclador SMX con un diámetro de 34 mm y una relación entre la longitud y el diámetro de 20.

El rendimiento de la mezcla de resina-amina era de 7,7 kg / h y del agua fue de 7,5 kg / h. El tamaño de partícula determinado fue de 145 nm y la viscosidad de 0,83 Pa s.

5 El tiempo de residencia (permanencia) en el mezclador estático fue de 117 segundos.

#### **Ejemplo 2 (neutralización y emulsión):**

10 En un sistema de reacción de acuerdo con la FIG. 2 se cargó un recipiente de 10 litros 1 con 7,6 kg de la solución de la resina base 1, seguido de calentamiento a 90 °C. 7,82 kg / h de la solución de resina se dosificaron usando la bomba 3 y se mezclaron con dimetiletanolamina desde el recipiente 13 mediante la bomba 15 en el mezclador estático 16.

6,97 kg/h de agua desionizada del recipiente 4, que puede conectarse o desconectarse a través de la válvula 5, se dosificaron con bomba 6, se calentaron a 90 °C usando intercambiador de calor 7 y se pusieron en contacto con la mezcla de resina-amina en la boquilla 8.

15 El rendimiento de amina varó entre 188 g / h y 232 g / h. Esto corresponde a un grado de neutralización de 94 % a 116 %. A continuación, las corrientes de producto se dispersaron en el mezclador estático 9.

Mediante el intercambiador de calor 10 se enfrió la dispersión y se transfirió a recipiente de almacenamiento 12 a través de la válvula reductora de presión 11.

El mezclador estático 16 era un mezclador SMX con un diámetro de 22 mm y una relación entre la longitud y el diámetro de 21. El tiempo de residencia en el mezclador estático era de 70 segundos.

20 El mezclador estático 9 era un mezclador SMX con un diámetro de 27 mm y una relación entre la longitud y el diámetro de 15. El tiempo de residencia en el mezclador estático fue de 45 segundos. La FIG. 3 muestra los resultados obtenidos de acuerdo con el ejemplo 2, en el que el tamaño de partícula se da como una función del grado de neutralización. Se puede ver que todos los diámetros de partícula eran inferiores a 145 nm, que es un resultado sorprendente. También se puede ver que la adición de amina tiene una influencia directa, aproximadamente lineal, sobre la viscosidad y el tamaño de partícula. Este sorprendente efecto puede ser la base de un concepto de control de procedimientos.

#### **Ejemplo 3 (neutralización y emulsión):**

30 En un sistema de reacción de acuerdo con la FIG. 2 se cargó un recipiente de 10 litros 1 con 7,3 kg de la solución de la resina base 2, seguido de calentamiento a 105 °C. 7,74 kg / h se dosificaron usando la bomba 3 y se combinaron con una mezcla de 75 % en masa de trietanolamina y 25 % en masa de dimetiletanolamina desde el recipiente 13 mediante la bomba 15 en el mezclador estático 16.

6,89 kg/h de agua desionizada del recipiente 4, que puede conectarse o desconectarse a través de la válvula 5, se dosificaron con bomba 6, se calentaron a 70 °C usando intercambiador de calor 7 y se pusieron en contacto con la mezcla de resina-amina en la boquilla 8.

35 El rendimiento de amina varó entre 354 g / h y 402 g / h. Esto corresponde a un grado de neutralización de 95 % a 110 %. A continuación, las corrientes de producto se dispersaron en el mezclador estático 9.

Mediante el intercambiador de calor 10 se enfrió la dispersión y se transfirió a recipiente de almacenamiento 12 a través de la válvula reductora de presión 11.

40 El mezclador estático 16 era un mezclador SMX con un diámetro de 22 mm y una relación entre la longitud y el diámetro de 21. El tiempo de residencia en el mezclador estático era de 70 segundos.

45 El mezclador estático 9 era un mezclador SMX con un diámetro de 27 mm y una relación entre la longitud y el diámetro de 15. El tiempo de residencia en el mezclador estático fue de 46 segundos. La FIG. 4 muestra los resultados obtenidos de acuerdo con el ejemplo 3, en el que el tamaño de partícula se da como una función del grado de neutralización. Se puede ver que todos los diámetros de partícula eran inferiores a 200 nm, que es un resultado sorprendente. También se puede ver que la adición de amina tiene una influencia directa, aproximadamente lineal, sobre la viscosidad y el tamaño de partícula. Este sorprendente efecto puede ser la base de un concepto de control de procedimientos.

## REIVINDICACIONES

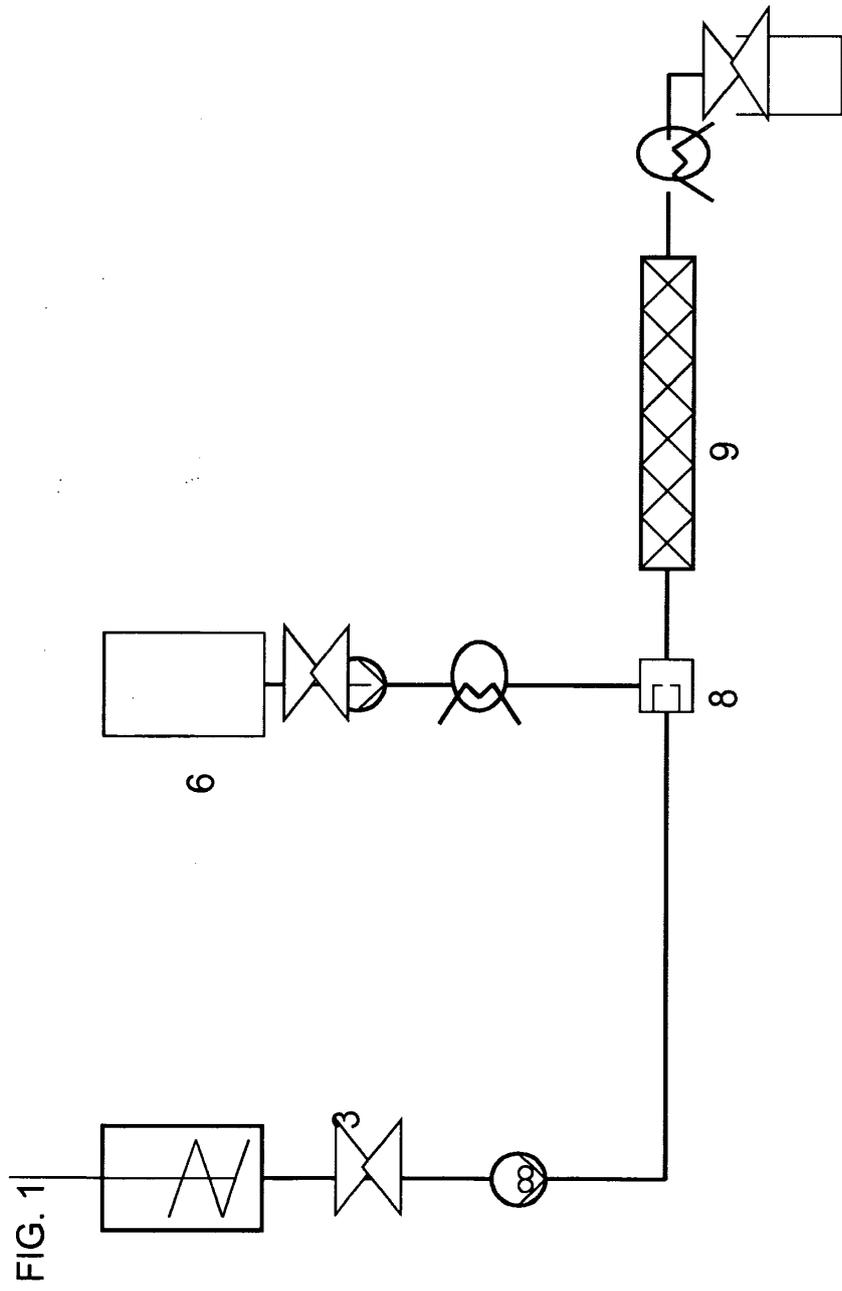
1. Un procedimiento de producción de una dispersión acuosa de resina de poli(met) acrilato, que comprende las etapas de:

- 5 I) proporcionar un polímero de (met)acrilato y/o copolímero de (met)acrilato con un contenido en grupos ácidos de  $\geq 0,1$  mmol a  $\leq 200$  mmol por 100 g de polímero a una temperatura de  $\geq 50$  °C a  $\leq 170$  °C.  
 II) añadir un agente neutralizante al polímero de (met)acrilato y/o copolímero de (met)acrilato, para dar un polímero de (met)acrilato y/o copolímero de (met)acrilato al menos parcialmente neutralizado.  
 III) añadir agua al polímero de (met)acrilato y/o copolímero de (met)acrilato al menos parcialmente neutralizado, para dar una composición que comprende el polímero de (met)acrilato y/o copolímero de (met)acrilato al menos  
 10 parcialmente neutralizado y agua;  
 IV) mezclar la composición de la etapa III) para dar una dispersión de partículas del polímero de (met)acrilato y/o copolímero de (met)acrilato al menos parcialmente neutralizado en agua;

**caracterizado porque**

al menos la etapa III) se realiza como una etapa continua.

- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las etapas I), II), III) y IV) se llevan a cabo como etapas continuas.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la etapa II) el polímero de (met)acrilato y / o copolímero de (met) acrilato se neutralizan a un grado de  $\geq 30$  % a  $\leq 130$  %.
- 20 4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente neutralizante en la etapa II) comprende al menos una amina.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se usa un copolímero de (met)acrilato que es un copolímero obtenible a partir de al menos un metacrilato de alquilo, al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo, al menos un acrilato de alquilo, y al menos un ácido (met)acrílico y, opcionalmente, estireno.
- 25 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa I) el contenido de grupos ácidos del copolímero de (met)acrilato es  $\geq 0,1$  mmol a  $\leq 10$  mmol por 100 g de polímero y en el que el copolímero de (met)acrilato se produce usando comonómeros vinílicos que comprenden sustituyentes con unidades de polioxialquileno  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{O}-)_m$ ,  $\text{R}^1$  denotando H o alquilo y teniendo m un valor de  $\geq 4$  a  $\leq 60$ .
- 30 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa I) el contenido de grupos ácidos del copolímero de (met)acrilato es  $\geq 0,1$  mmol a  $\leq 10$  mmol por 100 g de polímero y en el que el copolímero de (met)acrilato se produce usando comonómeros vinílicos que comprenden sustituyentes con grupos amino  $-\text{NR}^2\text{R}^3$ , en la que  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  indican, independientemente entre sí, H, alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$  o alquilarilo  $\text{C}_7$  a  $\text{C}_{37}$ .
8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que un emulsionante seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos catiónicos, aniónicos y / o emulsionantes no iónicos en una o más de las etapas I), II), III) y IV).
- 35 9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa IV) se realiza usando un mezclador estático.
10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la etapa III) se realiza utilizando una boquilla con un canal interno, en dirección radial, a través del cual el agua fluye, y, en dirección radial, una pluralidad de canales exteriores a través de los cuales fluye el polímero de (met)acrilato y / o copolímero de  
 40 (met) acrilato al menos parcialmente neutralizado.
11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que en la dispersión de la etapa IV) se mide el tamaño de las partículas y la cantidad de agente neutralizante añadido en la etapa II) se determina como una función del tamaño de partícula.
- 45 12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se mide la viscosidad de la dispersión de la etapa IV) y la cantidad de agente neutralizante añadido en la etapa II) se determina como una función del tamaño de partícula.



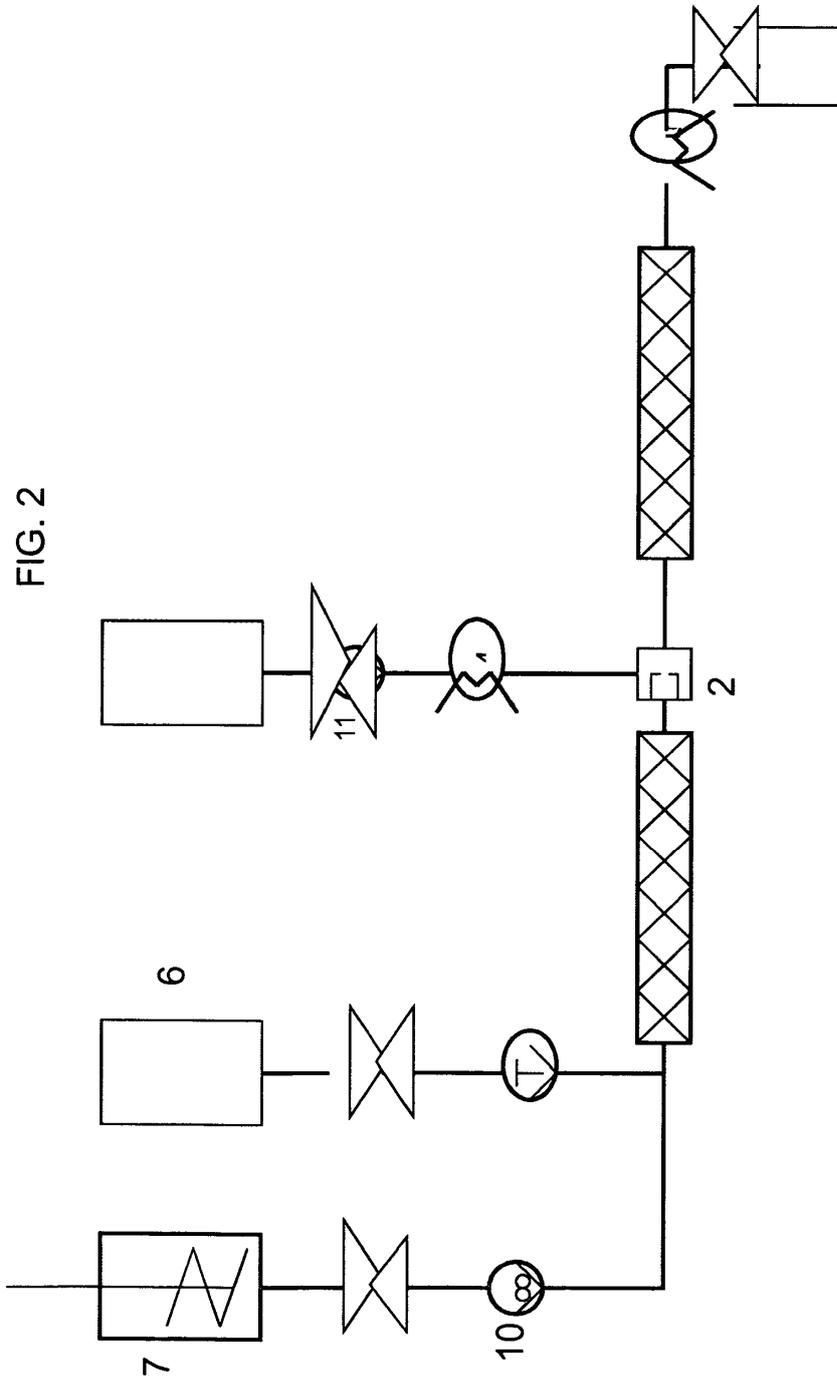


FIG. 3

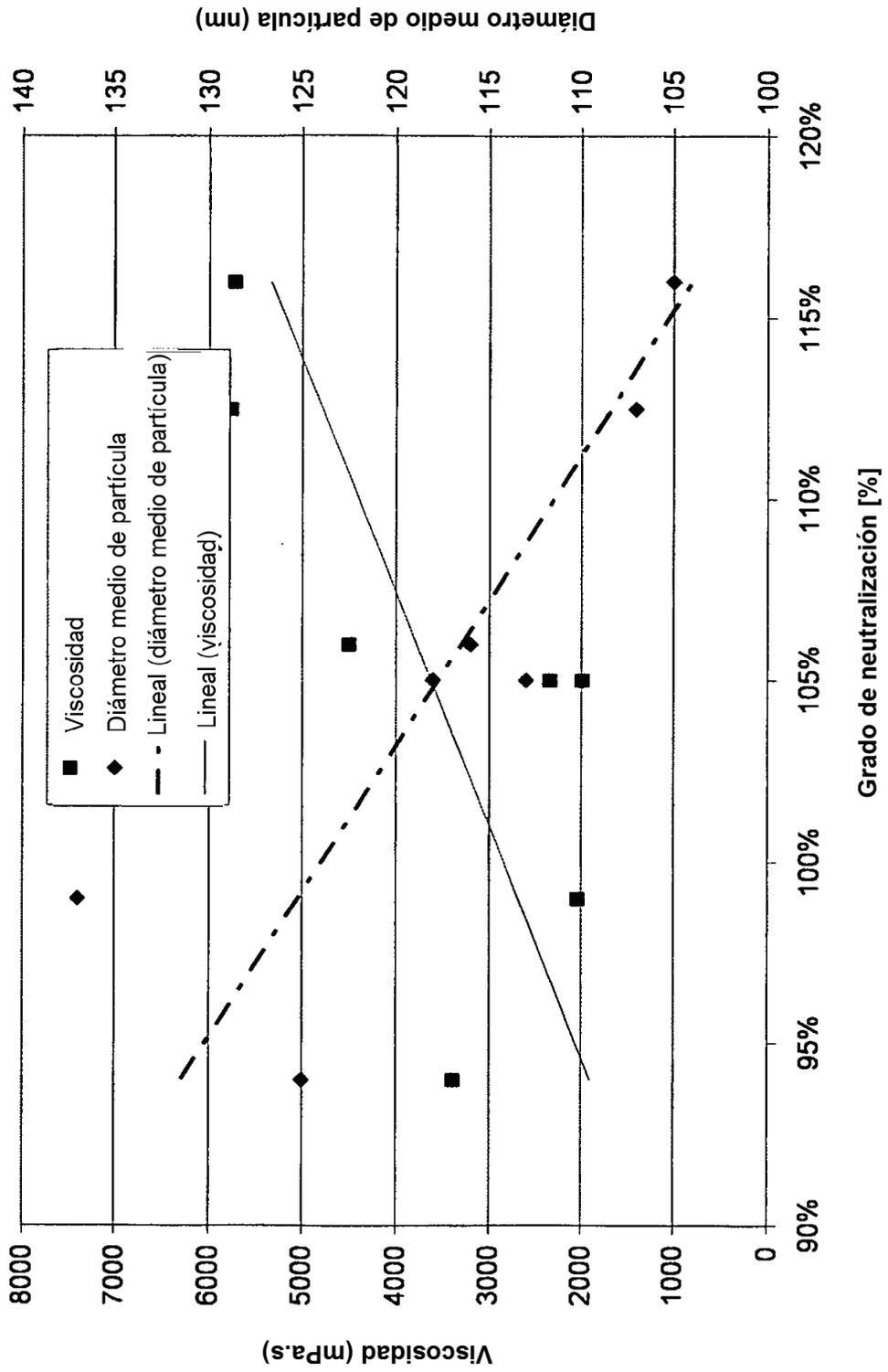


FIG. 4

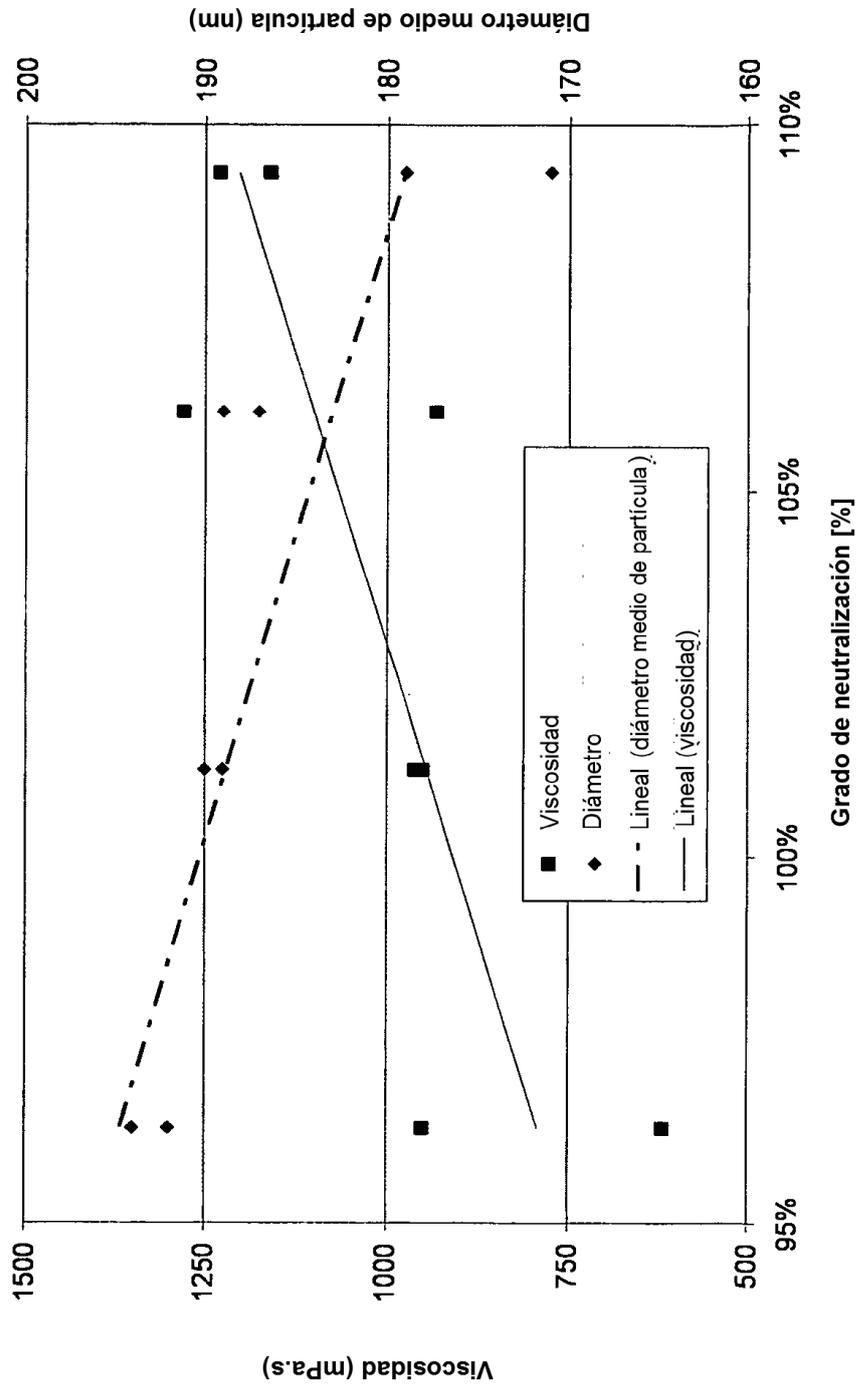


FIG. 5

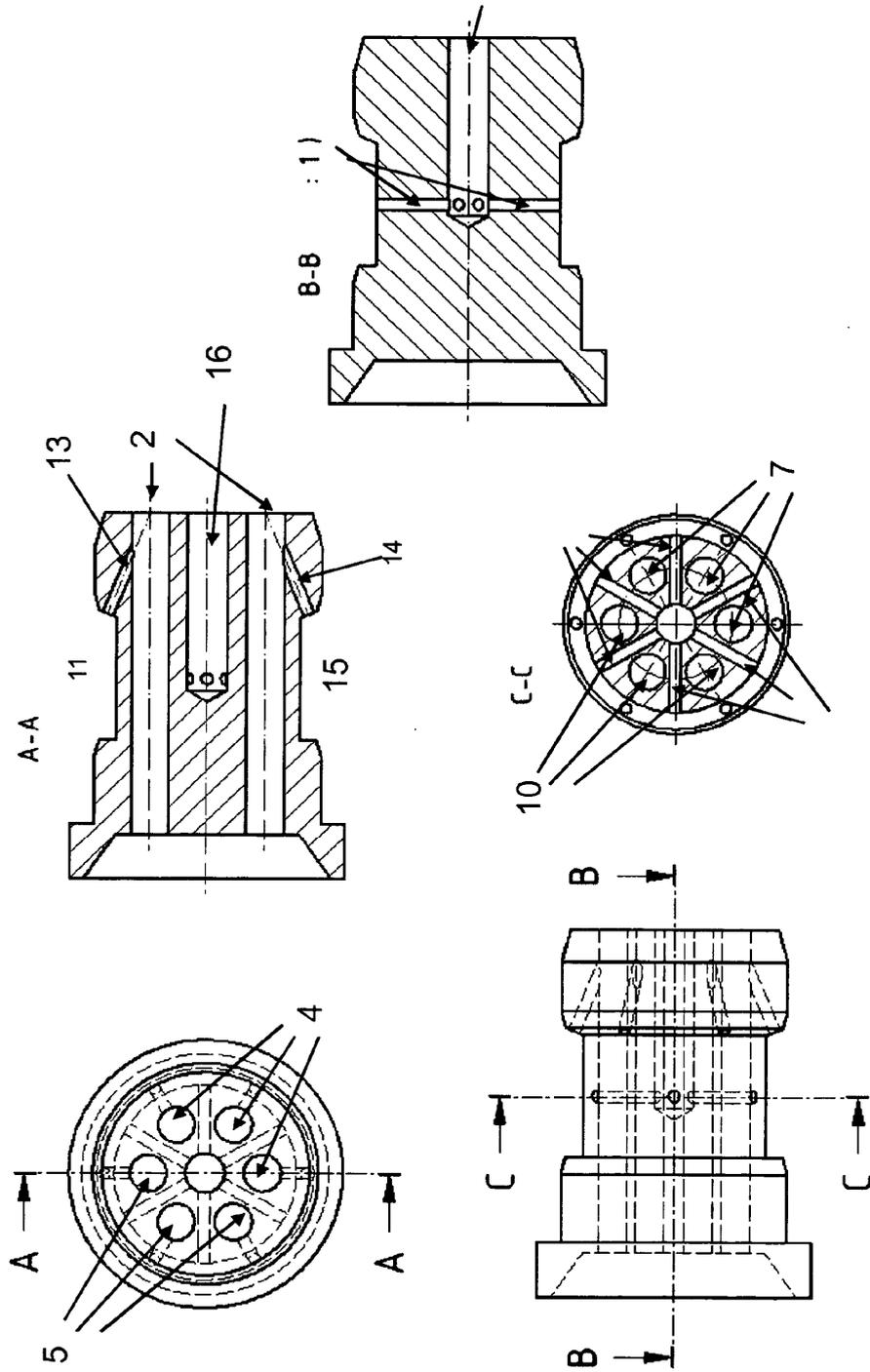


FIG. 6

