

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 437**

51 Int. Cl.:

C08J 3/14 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2014 PCT/US2014/025864**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14151500**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2014 E 14717326 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2970599**

54 Título: **Procedimiento de secado de una emulsión optimizado de fabricación de polímeros de poliéterimida micronizados**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201313841802

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

05.03.2018

73 Titular/es:

**SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)
Plasticslaan 1
4612 PX Bergen op Zoom, NL**

72 Inventor/es:

**KALYANARAMAN, VISWANATHAN;
OWENS, DONALD E. III.;
JOHNSON, NORMAN;
STELLA, ALBERT;
WOODRUFF, DAVID y
HOWSON, PAUL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 657 437 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 secado de una emulsión optimizado de fabricación de polímeros de poliéterimida micronizados

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere, en general, a procedimientos para fabricar partículas ultrafinas de un polímero de alto rendimiento y, de modo más específico, a un procedimiento para fabricar partículas esféricas ultrafinas de un polímero de alto rendimiento con un rendimiento mayor que 90%.

2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 Los polímeros de alto rendimiento, tales como poliéterimida, pueden fabricarse como polvos ultrafinos (es decir, que tienen un diámetro menor o igual (" \leq ") a 75 micrómetros) emulsionando el polímero en un disolvente orgánico y después retirando el disolvente orgánico de la emulsión mediante destilación. Puede encontrarse información pertinente acerca de dichos procedimientos en el documento US 6.528.611. Sin embargo, las partículas fabricadas según dicho procedimiento de destilación de la emulsión pueden producirse con un bajo rendimiento de partículas ultrafinas. En particular, el rendimiento de las partículas ultrafinas puede ser menor que 90%. Por tanto, es necesario un procedimiento optimizado para obtener un mayor rendimiento para lograr la viabilidad desde el punto de vista comercial.

Breve resumen de la invención

- 20 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de partículas ultrafinas de un polímero de alto rendimiento con un rendimiento mayor que 90%. El procedimiento puede incluir: disolver el polímero de alto rendimiento en un disolvente orgánico capaz de disolver el polímero para formar una disolución; emulsionar la disolución combinando la disolución con agua y un tensioactivo para formar una emulsión; trasladar la emulsión a una cantidad de agua de recepción que contiene un tensioactivo para eliminar el disolvente orgánico y formar una suspensión; y recuperar las partículas con un diámetro menor a 75 micrómetros con un rendimiento mayor que 90%. Según diversas realizaciones, el polímero de alto rendimiento puede ser una poliéterimida; el disolvente puede ser cloruro de metileno; y el tensioactivo puede ser dodecibencensulfonato de sodio ("sodium dodecyl benzene sulfonate", SDBS).

Breve descripción de los dibujos

Estas y otras características, aspectos y ventajas se entenderán mejor remitiéndose a la siguiente descripción y reivindicaciones adjunta, y los dibujos adjuntos, en los que:

- 30 la figura 1 es un diagrama esquemático del procedimiento de secado por pulverización de una emulsión; la figura 2 es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula mediante dispersión de láser para el ejemplo 13; y la figura 3 es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula mediante dispersión de láser para el ejemplo 14.
- 35 Debe entenderse que las diversas realizaciones no se limitan a las disposiciones y la instrumentación mostradas en los dibujos.

Descripción detallada de la invención

- 40 Este procedimiento innovador implica el traslado de una emulsión del polímero de una manera controlada hacia agua desionizada, el mantenimiento a una temperatura mayor que 70 °C, y la retirada del disolvente orgánico mediante condensación. Se ha descubierto que cuando el agua desionizada (denominada en lo sucesivo "agua de recepción") no contiene ningún tensioactivo, el procedimiento produce un rendimiento menor que 90% de partículas con un diámetro igual o menor que 75 micrómetros. Por otra parte, cuando el "agua de recepción" contiene tensioactivo, el rendimiento de las partículas que tienen un diámetro menor o igual a 75 micrómetros aumenta de modo inesperado. Se descubrió que el rendimiento máximo de partículas que tienen un diámetro menor o igual a 75 micrómetros aparece cuando la proporción de agua a tensioactivo en la emulsión se corresponde con la proporción de agua a tensioactivo en el "agua de recepción".

- 45 La presente invención puede entenderse con más facilidad remitiéndose a la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención, así como a los ejemplos incluidos en ella. En la presente, se supone que todos los valores numéricos están modificados por el término "aproximadamente", tanto si se indica de forma explícita como si no se indica. El término "aproximadamente" en general se refiere a un intervalo de números que los expertos en la técnica considerarán equivalentes al valor indicado (es decir, que tienen la misma función o

resultado). En muchos casos, el término "aproximadamente" puede incluir números que están redondeados a la cifra significativa más cercana.

Tal como se emplea en la presente, la expresión "partículas ultrafinas" se refiere a partículas que tienen un tamaño de partícula menor o igual a 75 micrómetros.

- 5 Tal como se emplea en la presente, la expresión "polímero de alto rendimiento" se refiere a poliimidias, poliéterimidias, polisulfonas, poliétersulfonas, polifenilensulfonas, poliamidaimidas, policarbonatos, copolímeros de policarbonato, poli(éteres de fenileno), poli(óxidos de fenileno), poliamidas, poliarilétercetonas y poliarilcetonas.

Diversas realizaciones se refieren a un procedimiento para formar partículas ultrafinas de un polímero de poliéterimida (PEI) con un rendimiento mayor que 90%. El procedimiento puede incluir disolver un polímero de poliéterimida (PEI) en cloruro de metileno para formar una disolución. La disolución puede emulsionarse combinando la disolución con agua desionizada y un tensioactivo bajo condiciones de agitación suficientes para formar una emulsión. El agua desionizada puede mantenerse a una temperatura dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior puede seleccionarse de 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150, 155, 160, 165, 170, 175, 180, 185, 190, 195, y 200 °C. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, el agua desionizada puede mantenerse a una temperatura mayor que 70 °C. Puede añadirse un agente desespumante a la emulsión. Después, la emulsión puede trasladarse gota a gota a una cantidad de agua de recepción. Según diversas realizaciones, la emulsión puede trasladarse gota a gota al agua de recepción. La emulsión también puede trasladarse a través de una boquilla hacia el agua de recepción. El agua de recepción puede estar desionizada. El agua de recepción también puede contener un tensioactivo, tal como dodecilsulfonato de sodio (SDBS). Después de trasladar la emulsión al agua de recepción, el procedimiento puede incluir retirar el cloruro de metileno para formar una suspensión. La suspensión después puede filtrarse para formar un filtrado. El filtrado puede lavarse con agua desionizada una o más veces. El filtrado lavado puede secarse al vacío. Por último, pueden recuperarse las partículas de poliéterimida (PEI).

25 Se emplea cloruro de metileno como disolvente para fabricar las poliéterimidias (homopolímeros de poliéterimida y copolímeros de poliéterimida) y también pueden usarse otros tipos específicos de disolventes. En general, los disolventes adecuados para la presente invención deben tener la combinación de las siguientes características. La poliéterimida, por ejemplo, debe ser soluble en el disolvente. Además, el disolvente debe tener un punto de ebullición menor que 100 °C. El disolvente debe ser inmiscible con el agua. Un ejemplo de otros disolventes adecuados (además del cloruro de metileno) son el cloroformo y el dicloroetano.

Los tensioactivos que son adecuados para la invención pueden incluir tensioactivos aniónicos, catiónicos, bipolares iónicos o no iónicos. En algunas realizaciones, el tensioactivo es dodecilsulfonato de sodio. En otra realización, el tensioactivo es dodecilsulfato de sodio, tal como se indicó anteriormente. También pueden emplearse combinaciones de dodecilsulfonato de sodio y dodecilsulfato de sodio. Algunos ejemplos de tensioactivos aniónicos son el laurilsulfato de amonio, lauril éter sulfato de sodio ("sodium lauryl ether sulfate", SLES), mireth sulfato de sodio, sulfosuccinato de dioctilo sodio, perfluorooctansulfonato (PFOS), perfluorobutansulfonato, y sulfonatos de alquilbenceno lineales ("linear alkylbenzene sulfonates", LABS).

Las partículas pueden tener un diámetro dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior puede seleccionarse de 0,01, 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, y 100 micrómetros. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, las partículas pueden tener un diámetro menor o igual a 75 micrómetros.

Las partículas pueden recuperarse con un rendimiento dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior puede seleccionarse de 90, 90,25, 90,5, 90,75, 91, 91,25, 91,5, 91,75, 92, 92,25, 92,5, 92,75, 93, 93,25, 93,5, 93,75, 94, 94,25, 94,5, 94,75, 95, 95,25, 95,5, 95,75, 96, 96,25, 96,5, 96,75, 97, 97,25, 97,5, 97,75, 98, 98,25, 98,5, 98,75, 99, 99,25, 99,5, y 99,75%. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, las partículas pueden recuperarse con un rendimiento de aproximadamente 94% a aproximadamente 99%. El procedimiento puede incluir además hacer corresponder la cantidad de tensioactivo en el agua de recepción con la cantidad de tensioactivo en la emulsión. La etapa de correspondencia puede aumentar el rendimiento de las partículas dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior puede seleccionarse de 98, 98,1, 98,2, 98,3, 98,4, 98,5, 98,6, 98,7, 98,8, 98,9, 99, 99,1, 99,2, 99,3, 99,4, 99,5, 99,6, 99,7, 99,8, y 99,9%. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, la etapa de correspondencia puede aumentar el rendimiento de las partículas hasta por encima de 98%.

55 Las partículas pueden emplearse en muchas aplicaciones en las que se emplean polímeros de alto rendimiento en partículas, por ejemplo, en partes moldeadas. Las partículas pueden fluir con más facilidad debido a su forma

esférica. La invención se describirá más a fondo en los siguientes ejemplos ilustrativos, en los cuales todas las partes y porcentajes están en peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

5 Para demostrar el proceso innovador descrito en la presente, pueden fabricarse polímeros de alto rendimiento, tales como poliéterimidias ("PEI"), como polvos ultrafinos (diámetro <75 micrómetros, con alto rendimiento) mediante la emulsión del polímero en una mezcla de disolvente orgánico-agua-tensioactivo, y el traslado de la emulsión del polímero de una manera controlada a agua desionizada (mantenida a >70 °C), y la retirada del disolvente orgánico por condensación. Se ha descubierto que cuando el agua desionizada (denominada en la presente "agua de recepción") no contiene ningún tensioactivo, el procedimiento produce partículas de diámetro <75 micrómetros con un rendimiento bajo de aproximadamente 70% o menor. Cuando el "agua de recepción" contiene un tensioactivo, el rendimiento de las partículas de diámetro <75 micrómetros aumenta de modo inesperado por encima de 90%. Sin embargo, también se ha descubierto, de modo inesperado, que cuando la proporción de agua a tensioactivo en la emulsión se corresponde con la proporción de agua a tensioactivo en el "agua de recepción", se logra un rendimiento máximo de partículas de diámetro <75 micrómetros.

15 En todos los casos, el procedimiento de la invención constituye una mejora frente a los procesos de la técnica actual, tal como se describen en la patente de EE. UU. 6.528.611, en la que un polímero de PEI se emulsiona en una mezcla de disolvente orgánico-agua-tensioactivo y el disolvente se retira de la emulsión mediante destilación. Aunque pueden obtenerse partículas de PEI de diámetro <75 micrómetros, el rendimiento de dichas partículas es <90%.

20 La figura 1 es un diagrama esquemático del procedimiento de secado por pulverización de emulsión. El procedimiento puede incluir un reactor 101, que tiene un agitador 102, una camisa de calentamiento 103 y anillos de enfriamiento 104. Una emulsión puede pulverizarse en el reactor 109 a través de una boquilla de pulverización 105 desde un tanque para emulsión agitado 106, apoyado sobre una balanza de peso 107. Puede añadirse una corriente 108 de N₂ al tanque para emulsión agitado 106. La emulsión puede calentarse hasta 50 °C bajo una presión de 50 psi (344,7 kilopascales) en el tanque para emulsión agitado 106 y trasladarse al reactor calentado 101 en donde el disolvente de diclorometano puede vaporizarse, hacerse pasar a través de un condensador parcial 110 y un condensador completo 111 al que se le suministra agua enfriada 112, hasta un tanque de condensación 113. El tanque de condensación 113 puede estar apoyado sobre una balanza de peso 114 y se le puede suministrar una purga de N₂ 115.

30 Descripción y ejecución

El polímero termoplástico (resina Ultem* 1000) se disolvió en un disolvente orgánico, tal como cloruro de metileno (para producir una disolución de polímero) y se emulsionó con agua DI y tensioactivo. La emulsificación se realizó con una agitación con alto cizallamiento (2500 rpm o mayor), que produjo la formación de una emulsión estable. La emulsión se añadió lentamente a otro reactor que contenía agua DI mantenida a >70 °C. Según la presente invención, el "agua de recepción" puede contener tensioactivo. La adición de la emulsión al "agua de recepción" puede realizarse gota a gota o a través de una boquilla (para la producción de gotas finas). El recipiente de emulsión puede presurizarse y calentarse si es necesario. Opcionalmente, pueden añadirse agentes antiespumantes al "agua de recepción" para minimizar la formación de espuma durante la adición de la emulsión. Tras haber retirado el disolvente orgánico, la suspensión acuosa entonces se filtra a través de un tamiz de 75 micrómetros, se filtra a través de un filtro de 2 micrómetros, se lava tres veces con agua DI y se seca a 180 °C al vacío. El rendimiento del procedimiento se calcula empleando el peso inicial del polímero y el peso de las partículas <75 micrómetros.

45 (A) Preparación de una dispersión acuosa del polímero: Se disolvieron 50 gramos de resina Ultem 1000 en 200 gramos de cloruro de metileno para formar una disolución del polímero al 20% en p/p. Se añadieron 200 gramos de agua desionizada (en lo sucesivo "DI") a esta disolución del polímero, junto con 0,42 gramos del tensioactivo dodecilbencensulfato de sodio (SDBS) (2100 ppm de SDBS basado en el peso del agua DI). La mezcla resultante se emulsionó empleando un mezclador de alto cizallamiento manual a 10.000 rpm durante dos minutos. Esto produjo una emulsión estable. Debido a la dispersión de luz, la emulsión tiene un aspecto de color "lechoso".

50 (B) Eliminación del disolvente orgánico mediante goteo en agua caliente: La emulsión preparada anteriormente se trasladó gota a gota a otro recipiente de vidrio que contenía 200 gramos de agua DI que se mantenía a aproximadamente 80 °C. Tanto el recipiente de emulsión como el recipiente del agua de recepción se agitaron empleando un agitador magnético. El cloruro de metileno se condensó empleando un condensador con agua fría en circulación. Tras haber retirado todo el cloruro de metileno, la suspensión acuosa se filtró a través de un tamiz de 75 micrómetros. Después la suspensión acuosa se filtra empleando un filtro de 2 micrómetros, se lava tres veces con agua DI y se seca a 180 °C al vacío. El polvo ultrafino del polímero se pesa para calcular el rendimiento del procedimiento.

Resultados de los ejemplos comparativos 1-2 y de los ejemplos de la invención 3-10 tabulados en la tabla 1

5 Se presenta el rendimiento de las partículas del polímero con diámetro <75 micrómetros con respecto al tensioactivo y cantidades de antiespumante en el "agua de recepción". La emulsión contenía 2100 ppm de tensioactivo (basado en el agua DI). El "agua de recepción" se mantuvo a 80 °C con agitación constante. La emulsión que se mantuvo a la temperatura ambiente se trasladó gota a gota al "agua de recepción" empleando una bomba peristáltica.

| TABLA 1 | | | | |
|-----------------|--|-------------------------------------|---|---|
| Ejemplo n.º | SDBS en la emulsión, ppm (con respecto al agua DI) | SDBS en el "agua de recepción", ppm | Nivel de antiespumante en el "agua de recepción", ppm | Rendimiento de partículas < micrómetros (%) |
| 1 (comparativo) | 2100 | 0 | 0 | 68,3 |
| 2 (comparativo) | 2100 | 0 | 150 | 14,0 |
| 3 | 2100 | 210 | 150 | 94,1 |
| 4 | 2100 | 525 | 150 | 96,7 |
| 5 | 2100 | 1050 | 150 | 97,3 |
| 6 | 2100 | 1575 | 150 | 97,6 |
| 7 | 2100 | 2100 | 150 | 99,0 |
| 8 | 2100 | 3150 | 150 | 95,7 |
| 9 | 2100 | 3150 | 150 | 95,8 |
| 10 | 2100 | 2100 | 0 | 98,9 |

Análisis

10 Tal como puede observarse a partir de la tabla 1, cuando el "agua de recepción" no contenía el tensioactivo SDBS (ejemplos comparativos n.º 1 y 2), el rendimiento del procedimiento (producción de partículas <75 micrómetros) fue del <70%, sustancialmente por debajo de al menos 90%, que se obtiene con la presente invención. Cuando el "agua de recepción" contiene tensioactivo SDBS (ejemplos n.º 3 a 10), el rendimiento del procedimiento (producción de partículas <75 micrómetros) fue del >94%. De modo interesante, la presencia o la ausencia de agentes antiespumantes presentes en el "agua de recepción" no afectó significativamente el rendimiento del procedimiento (ejemplo 7 frente al ejemplo 10). De forma sorprendente, cuando el tensioactivo SDBS en el "agua de recepción" se correspondía con el nivel del tensioactivo SDBS en la emulsión (en el caso del ejemplo n.º 7, era de 2100 ppm), se logra el rendimiento máximo del procedimiento (producción de partículas <75 micrómetros).

Resumen

20 Se fabricaron emulsiones de polímero empleando el polímero, un disolvente orgánico, agua y tensioactivo. La disolución del polímero se trasladó a agua caliente ("agua de recepción") para eliminar el disolvente orgánico, lo cual produce partículas de diámetro <75 micrómetros. Se descubrió que el rendimiento del procedimiento aumenta, de modo inesperado, cuando el "agua de recepción" contiene tensioactivo y se logró, de modo inesperado, el rendimiento máximo del procedimiento cuando los niveles de tensioactivo en el "agua de recepción" y en la emulsión se correspondían.

Ejemplos 11-14

El objetivo de los ejemplos 11-14 fue fabricar polvos de poliéterimida micronizada según la presente invención a una escala relativamente mayor que la mostrada en los ejemplos 1-10. Los ejemplos 11-12 muestran los polvos fabricados en una instalación de planta piloto, mientras que los ejemplos 13-14 muestran los polvos fabricados en una planta de fabricación.

Ejemplos 11-12

35 Para los ejemplos 11-12 se fabricó una emulsión disolviendo el polímero de poliéterimida (resina Ultem 1000) en un disolvente orgánico (diclorometano, conocido anteriormente como cloruro de metileno) capaz de disolver el polímero para formar una disolución, y de esta manera se formó una disolución. La disolución se emulsionó combinando la disolución con agua y un tensioactivo (tensioactivo SDBS) para formar una emulsión. La emulsificación fue realizada con un Silverson 150LB038, con una pantalla de 1/16" (1,6 mm) a una velocidad rotacional del estator de 3600 rpm. La emulsión después se trasladó a un receptáculo con el agua de recepción que contenía un tensioactivo, y el disolvente orgánico se retiró, formando con ello una suspensión. Tras haber formado

ES 2 657 437 T3

la suspensión, se recuperaron las partículas que tenían un diámetro <75 micrómetros. La formulación que se empleó para fabricar la emulsión que contenía los polvos se muestra en la tabla 2.

| TABLA 2 | |
|--|-------------------|
| Gránulos de Ultem 1000, kg | 18,75 |
| Diclorometano, kg | 74,9775 |
| Agua DI, kg | 75 |
| Tensioactivo SDBS, 100% sólidos, gramos | 157,5 |
| SDBS/Ultem, gramos/kg | 8,4 |
| SDBS/DCM, gramos/kg | 2,10063 |
| Ultem/DCM, kg/kg | 0,250075 |
| DCM/agua DI, kg/kg | 0,9997 |
| Masa total, kg | 168,885 |
| Volumen total (aproximado), galones (litros) | 35,05284 (132,69) |

5 La emulsión formada anteriormente se introdujo en un reactor de 50 galones (189,2 litros) y se presurizó con nitrógeno hasta 50 psi (344,7 kilopascales). La emulsión se calentó hasta 50 °C con agitación constante. La emulsión supercalentada se trasladó a través de una boquilla de PVDF o un tubo de PVDF a otro reactor de 300 galones (1135,6 litros) que contenía 50 galones (189,2 litros) de agua DI a 80 °C. El agua DI también contenía 2100 ppm del tensioactivo SDBS y 75 ppm de un antiespumante (Dow Corning 1520). El DCM de vaporización se retiró del espacio superior del reactor a través de un sistema de condensador. Se empleó el flujo de nitrógeno en el espacio superior del reactor para potenciar la eliminación del DCM. Se empleó un condensador parcial por encima del reactor para condensar el vapor de agua de nuevo hacia el reactor, al mismo tiempo que se permite la eliminación del DCM. La temperatura de este condensador parcial debe ser mayor que el punto de ebullición del DCM a esa presión, pero menor que el punto de ebullición del agua de modo que se minimicen las pérdidas de agua. Después, un condensador completo condensa el DCM y la cantidad se recoge como una función del tiempo y se controla para asegurarse de que la cantidad de los caudales de DCM de entrada y de salida se corresponden. El nitrógeno que se emplea como barrido después se purga.

Los resultados de los ejemplos 11-12 se resumen en la tabla 3.

| TABLA 3 | | |
|--|-------------|-------------|
| | Ejemplo 11 | Ejemplo 12 |
| Tipo de boquilla | PVDF | PVDF |
| Apertura de la boquilla (mm) | 0,02 (0,5) | 0,25 (6,4) |
| Tasa promedio de pulverización, gph (lph) | 3,28 (12,4) | 17,5 (66,2) |
| Tiempo de pulverización (min) | 90 | 78 |
| Emulsión pulverizada (kg) | 23,67 | 109,4 |
| % de rendimiento de partículas <75 micrómetros | 98,9 | 97,3 |

Análisis de los ejemplos 11-12

20 Los resultados de los ejemplos 11 y 12 demuestran que es posible fabricar partículas ultrafinas de un polímero de alto rendimiento con un rendimiento mayor que 90%.

Ejemplos 13-14

25 Para los ejemplos 13-14 se fabricó una emulsión disolviendo el polímero de poliéterimida (resina Ultem 1000) en un disolvente orgánico (diclorometano, conocido anteriormente como cloruro de metileno) capaz de disolver el polímero para formar una disolución, y de esta manera se formó una disolución. La disolución se emulsionó combinando la disolución con agua y un tensioactivo (tensioactivo SDBS) para formar una emulsión. La emulsificación fue realizada en un Silverson 400LS con una pantalla de 1/16" (1,6 mm) a una velocidad rotacional del estator de 3600 rpm y un recambio de 50 gpm (189,3 litros por minuto). La emulsión después se trasladó a un

receptáculo con el agua de recepción que contenía un tensioactivo y se retiró el disolvente orgánico, formando con ello una suspensión. Tras haber formado la suspensión, se recuperaron las partículas que tenían un diámetro <75 micrómetros.

Técnicas de preparación de la emulsión

| TABLA 4 | |
|--|---------|
| Gránulos de Ultem 1000, kg | 673,58 |
| Diclorometano, kg | 2691,16 |
| Agua DI, kg | 2705,22 |
| Tensioactivo SDBS, disolución al 40%, kg | 14,51 |
| Masa total, kg | 6084,47 |

5

Aislamiento por pulverización

La emulsión formada anteriormente se introdujo en un reactor de 150 galones (5678,1 litros) y se presurizó con nitrógeno hasta 50 psi (344,7 kilopascales). La emulsión se calentó hasta 50 °C con agitación constante. La emulsión supercalentada se trasladó a través de un tubo de PVDF (diámetro de 0,25" (6,35 mm)) a otro reactor de 3000 galones (11356 litros) que contenía 500 galones (1892,7 litros) de agua DI a 80 °C. El agua DI también contenía 2100 ppm del tensioactivo SDBS y 75 ppm de un antiespumante (Dow Corning 1520). El DCM de vaporización se retiró del espacio superior del reactor a través de un sistema de condensador. Se empleó el flujo de nitrógeno en el espacio superior del reactor para potenciar la eliminación del DCM. Se empleó un condensador parcial por encima del reactor para condensar el vapor de agua de nuevo hacia el reactor, al mismo tiempo que se permite la eliminación del DCM. La temperatura de este condensador parcial debe ser mayor que el punto de ebullición del DCM a esa presión, pero menor que el punto de ebullición del agua de modo que se minimicen las pérdidas de agua. Después, un condensador completo condensa el DCM y la cantidad se recoge como una función del tiempo y se controla para asegurarse de que la cantidad de los caudales de DCM de entrada y de salida se corresponden. El nitrógeno que se emplea como barrido después se purga.

20 Filtración

Después del aislamiento por pulverización, la suspensión de polvo en agua resultante se filtra y se lava empleando una centrífuga de 100 galones (378,5 litros) de capacidad equipada con una tela de filtro de malla de polipropileno con un tamaño apropiado. Además también se colocó en línea una bolsa de filtro de malla gruesa antes de la centrífuga para retirar las partículas de tamaño macroscópico muy grandes o los contaminantes en el procedimiento antes de que alcanzasen la centrífuga. Después de llenar la centrífuga y deshidratar la torta húmeda, esta se lavó con agua DI administrada a través de boquillas de pulverización dentro de la centrífuga. Este procedimiento se repite hasta que la torta se hubo lavado adecuadamente y se determinó que cumplía los requisitos basándose en un análisis de conductividad del agua de lavado. Esta torta húmeda, que generalmente contiene entre 70-80% de sólidos, se retiró de la centrífuga y se trasladó a una secadora.

30 Secado

El material de torta húmeda resultante después se secó en una secadora de palas de 2000 galones (7570,8 litros) agitada Processall con calor y al vacío hasta conseguir que el polvo tuviese un contenido en humedad residual menor que 0,5%. El Processall estaba equipado con un colector de bolsas de filtro suspendido con una contrapresión de nitrógeno pulsada para minimizar la obturación del colector de bolsas de filtro y se empleó un pequeño barrido de nitrógeno para asegurar una atmósfera inerte durante el secado. Este polvo fluido secado final después se retiró y se envasó como el producto final.

Los resultados de los ejemplos 13-14 se muestran en la tabla 5.

| Tabla 5 | | |
|------------------------------|------------|------------|
| | Ejemplo 13 | Ejemplo 14 |
| Tipo de boquilla | PVDF | PVDF |
| Apertura de la boquilla (mm) | 0,25 (6,4) | 0,25 (6,4) |

| | | |
|---|----------|----------|
| Tasa promedio de pulverización, gph (lph) | 54 (204) | 54 (204) |
| Tiempo de pulverización (min) | 27 | 27 |
| Emulsión pulverizada (kg) | 6084,47 | 6084,47 |

| | Ejemplo 13 | Ejemplo 14 |
|--|------------|------------|
| % de rendimiento de partículas <75 micrómetros | 98,17 | 98,17 |
| Propiedades del polvo seco: | | |
| Na (ppm) | 2,7 | 3 |
| K (ppm) | 4,9 | 5,2 |
| Si (ppm) | 19,2 | 9,4 |
| Ca (ppm) | 17,9 | 13,9 |
| Hierro (ppm) | 20,4 | 8,2 |
| DCM (ppm) | 5 | 9,9 |
| D90 (µm), basado en el volumen | 19,35 | 17,83 |

Estos resultados demuestran que es posible fabricar partículas ultrafinas de un polímero de alto rendimiento con un rendimiento mayor que 90%. También puede observarse que las partículas ultrafinas secadas tienen un contenido en metales residuales bajo, así como un contenido en disolventes residuales bajo.

La figura 2 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula mediante dispersión con láser para el ejemplo 13. El d90 (basado en el volumen) es de 19,35 micrómetros. La curva 201 es la distribución acumulada (% de paso), basada en el volumen. La curva 202 es el porcentaje de la distribución de la frecuencia, basado en el volumen. La figura 3 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula mediante dispersión con láser para el ejemplo 14. El d90 (basado en el volumen) es de 17,83 micrómetros. La curva 301 es la distribución acumulada (% de paso), basada en el volumen. La curva 302 es el porcentaje de la distribución de la frecuencia, basado en el volumen.

En resumen, un procedimiento para la fabricación de partículas ultrafinas de un polímero de alto rendimiento, preferentemente una poliéterimida, con un rendimiento mayor que 90%, comprende disolver el polímero de alto rendimiento en un disolvente orgánico capaz de disolver el polímero para formar una disolución, en el que preferentemente el disolvente tiene un punto de ebullición menor que 100 °C y el disolvente es inmiscible con el agua, por ejemplo, cloroformo, cloruro de metileno o una de sus combinaciones, lo más preferentemente cloruro de metileno; emulsionar la disolución combinando la disolución con agua, preferentemente agua desionizada, y un tensioactivo (preferentemente un tensioactivo aniónico, lo más preferentemente dodecilsulfonato de sodio, laurilsulfato de sodio, o una de sus combinaciones) para formar una emulsión, preferentemente formando la emulsión con agitación, por ejemplo, con un mezclador de alto cizallamiento; trasladar la emulsión a una cantidad de agua de recepción que contiene un tensioactivo para eliminar el disolvente orgánico y formar una suspensión, por ejemplo, gota a gota (por ejemplo, a través de una boquilla) u opcionalmente a través de un tubo; opcionalmente calentar la emulsión hasta o por debajo del punto de ebullición de la emulsión, antes de trasladar la emulsión a la cantidad de agua de recepción, como alternativa por encima del punto de ebullición de la emulsión; y recuperar las partículas con un diámetro ≤ 75 micrómetros, preferentemente con un diámetro <75 micrómetros, con un rendimiento mayor que 90%, preferentemente con un rendimiento de aproximadamente 94% a aproximadamente 99%. El anterior procedimiento puede comprender además opcionalmente la filtración de la suspensión para formar una torta húmeda, opcionalmente con una prefiltración con malla gruesa de la suspensión para retirar cualquier macropartícula o contaminante; opcionalmente un lavado o resuspensión de la torta húmeda con agua, preferentemente agua desionizada; y opcionalmente el secado de la torta húmeda con calor y al vacío. En el anterior procedimiento, hacer corresponder la cantidad de tensioactivo en el agua de recepción con la cantidad de tensioactivo en la emulsión puede dar como resultado el aumento del rendimiento de las partículas hasta por encima del 98%; y puede añadirse opcionalmente un agente desespumante a la emulsión, al agua de recepción o a sus combinaciones.

En algunas realizaciones, las poliéterimidas incluyen una composición de poliéterimida que comprende: (a) una poliéterimida, y (b) un estabilizante que contiene fósforo, en una cantidad que es eficaz para aumentar la estabilidad en estado fundido de la poliéterimida, en el que el estabilizante que contiene fósforo muestra una baja volatilidad, de modo que, según se mide a través de un análisis termogravimétrico de la cantidad inicial de una muestra del estabilizante que contiene fósforo, 10% en peso o más de la cantidad inicial de la muestra permanece sin evaporar tras el calentamiento de la muestra desde la temperatura ambiente hasta 300 °C a una velocidad de calentamiento

de 20 °C por minuto en una atmósfera inerte. En algunas realizaciones, el estabilizante que contiene fósforo tiene la fórmula $P-R'_a$, en la que R' es independientemente H, alquilo C1-C12, alcoxi C1-C12, arilo C6-C12, ariloxi C6-C12, o un sustituyente oxi (es decir, =O, para proporcionar la fórmula $O=P-R'_b$, en la que b es 3), y a es 3 o 4. Pueden encontrarse ejemplos de dichas poliéterimidas estabilizadas adecuadas en la patente de EE. UU. n.º 6.001.957.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de partículas ultrafinas de un polímero de alto rendimiento con un rendimiento mayor que 90%, que comprende:
 - 5 disolver el polímero de alto rendimiento en un disolvente orgánico capaz de disolver el polímero para formar una disolución;
 - emulsionar la disolución combinando la disolución con agua y un tensioactivo para formar una emulsión;
 - trasladar la emulsión a una cantidad de agua de recepción que contiene un tensioactivo para eliminar el disolvente orgánico y formar una suspensión; y
 - 10 recuperar las partículas con un diámetro ≤ 75 micrómetros, preferentemente con un diámetro <75 micrómetros, con un rendimiento mayor que 90%;
 - en el que el diámetro de las partículas se mide mediante dispersión con láser;
 - en el que el polímero de alto rendimiento comprende poliimididas, poliéterimididas, polisulfonas, poliétersulfonas, polifenilensulfonas, poliamidaimidas, policarbonatos, copolímeros de policarbonato, poli(éteres de fenileno), poli(óxidos de fenileno), poliamidas, poliarilétercetonas y poliarilcetonas; y
 - 15 en el que el disolvente es cloruro de metileno, cloroformo o una de sus combinaciones.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero de alto rendimiento es una poliéterimida.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende además calentar la emulsión hasta el punto de ebullición de la emulsión, o por encima o por debajo, antes de trasladar la emulsión al agua de recepción.
- 20 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además trasladar la emulsión gota a gota al agua de recepción.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además trasladar la emulsión a través de una boquilla o a través de un tubo hacia el agua de recepción.
- 25 6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además hacer corresponder la cantidad de tensioactivo en el agua de recepción con la cantidad de tensioactivo en la emulsión, en el que la correspondencia aumenta el rendimiento de las partículas por encima del 98%.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además agitar la combinación de disolución, agua y tensioactivo, preferentemente empleando un mezclador de alto cizallamiento, para formar la emulsión.
- 30 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además añadir un agente desespumante a la emulsión, al agua de recepción o a sus combinaciones.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además recuperar las partículas con un rendimiento de aproximadamente 94% a aproximadamente 99%.
- 35 10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el tensioactivo es un tensioactivo aniónico, preferentemente dodecilsulfonato de sodio, laurilsulfato de sodio o una de sus combinaciones.
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además filtrar la suspensión para formar una torta húmeda, lavar o resuspender la torta húmeda con agua desionizada, y secar la torta húmeda con calor y al vacío.
- 40 12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además una prefiltración con malla gruesa de la suspensión para retirar cualquier macropartícula o contaminante.
13. Un procedimiento de formación de partículas ultrafinas de una poliéterimida de alto rendimiento con un rendimiento mayor que 90%, que comprende:
 - 45 disolver la poliéterimida en un disolvente para formar una disolución, en el que la poliéterimida es soluble en el disolvente, el disolvente tiene un punto de ebullición menor que 100 °C, y el disolvente es inmisible con el agua;
 - emulsionar la disolución combinando la disolución con agua y un tensioactivo bajo condiciones suficientes de agitación para formar una emulsión;
 - trasladar la emulsión a una cantidad de agua de recepción, conteniendo además dicha agua de recepción un tensioactivo, y retirar el disolvente y formar una suspensión;
 - 50 prefiltrar la suspensión para retirar cualquier macropartícula o contaminante;
 - filtrar la suspensión para formar una torta húmeda;

lavar o resuspender la torta húmeda con agua desionizada;
secar la torta húmeda lavada con calor y al vacío; y
recuperar las partículas de poliéterimida con un diámetro ≤ 75 micrómetros, preferentemente con un diámetro <75 micrómetros, con un rendimiento de aproximadamente 94% a aproximadamente 99%.

- 5 14. El procedimiento según la reivindicación 13, que comprende además uno o más de:
- combinar un agente desespumante con la emulsión, el agua de recepción o una de sus combinaciones; y
hacer corresponder la cantidad de tensioactivo en el agua de recepción con la cantidad de tensioactivo en la emulsión.
- 10 15. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el polímero de alto rendimiento comprende (a) una poliéterimida, y (b) un estabilizante que contiene fósforo, en una cantidad que es eficaz para aumentar la estabilidad en estado fundido de la poliéterimida, en el que el estabilizante que contiene fósforo muestra una baja volatilidad, de modo que, según se mide a través de un análisis termogravimétrico de la cantidad inicial de una muestra del estabilizante que contiene fósforo, 10% en peso o más de la cantidad inicial de la muestra permanece sin evaporar tras el calentamiento de la muestra desde la temperatura ambiente hasta 300 °C a una
- 15 velocidad de calentamiento de 20 °C por minuto en una atmósfera inerte;
en el que el estabilizante que contienen fósforo tiene la fórmula $P-R'_a$, en la que cada R' es, independientemente, H, alquilo C1-C12, alcoxi C1-C12, arilo C6-C12, ariloxi C6-C12, o un sustituyente oxi, y a es 3 o 4.

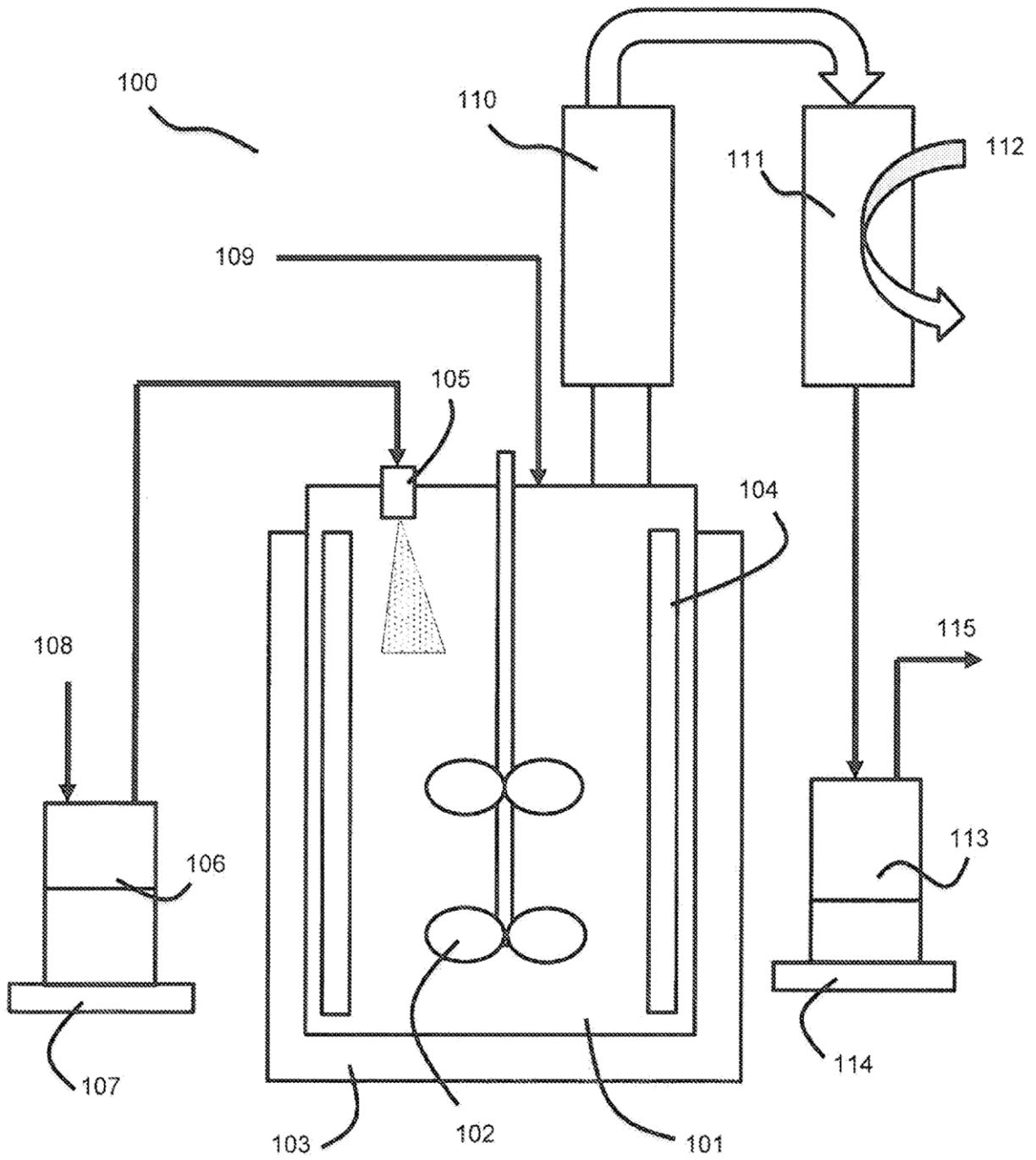


FIG. 1

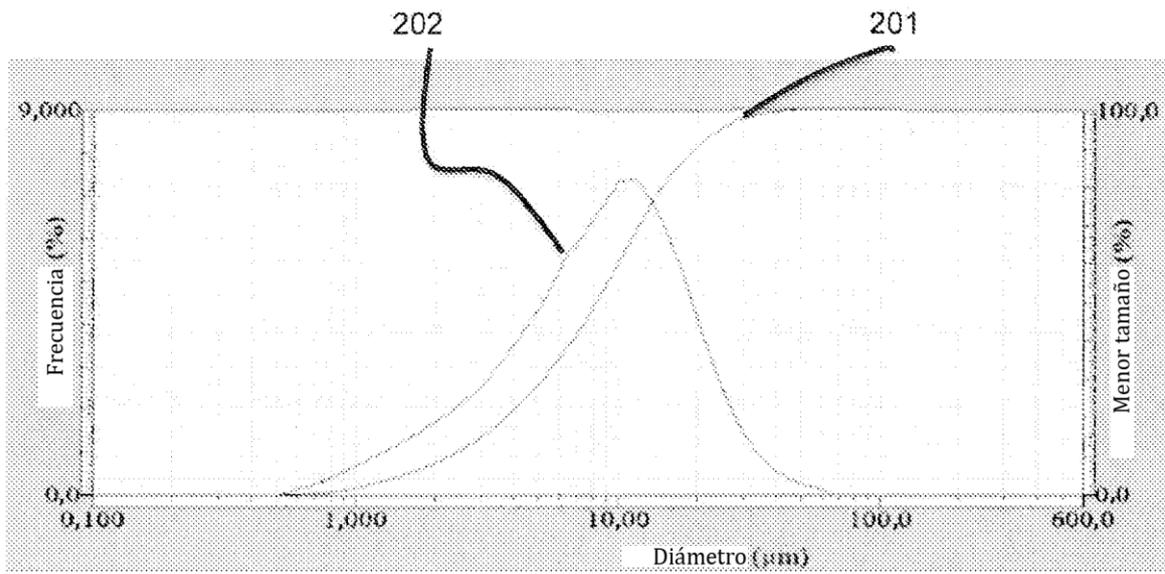


FIG. 2

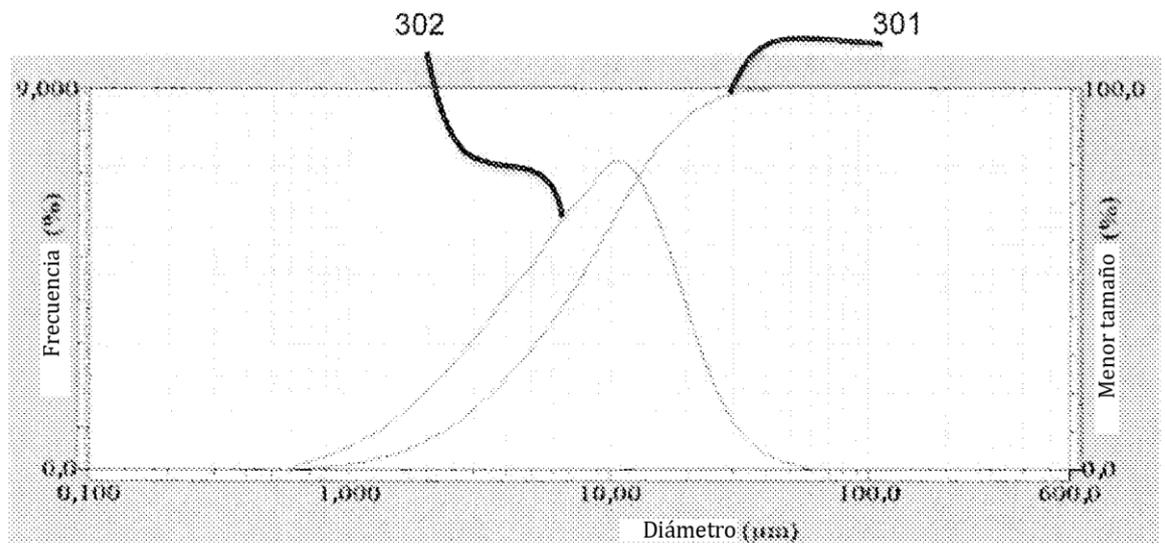


FIG. 3