

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

476.577

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	- 4 ENE. 1978	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

40 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
78.00193	5 de enero de 1.978	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01F	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO CONTINUO DE PUESTA EN DISPERSION ACUOSA FINAMENTE DIVIDIDA DE UNA FASE HOMOGENEA DE AL MENOS UN INGREDIENTE SOLIDO FUSIBLE.

71 SOLICITANTE (S)

RHONE-POULENC INDUSTRIES.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

22, avenue Montaigne, 75-PARIS (8ème), Francia.

72 INVENTOR (ES)

Bernard BONNAUD, Ing., Jean-Bernard POMPON, Ing.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento continuo de puesta en dispersión acuosa finamente dividida de una fase homogénea que contiene al menos un ingrediente sólido fusible así como a las dispersiones acuosas preparadas por el

5 citado procedimiento.

En la patente francesa nº 2.216.311 a nombre de la Sociedad denominada "RHONE-PROGIL" se ha propuesto preparar en medio acuoso composiciones pulverulentas polímeras y copolímeras a base de cloruro de vinilo directamente listas para su em

10 pleo por un procedimiento según el cual se mezclan en medio acuoso los polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo y los diversos aditivos necesarios para su realización tales como estabilizantes, plastificantes, lubricantes, pigmentos, colorantes, cargas, agentes modificantes polímeros, se separan

15 las citadas composiciones del medio acuoso y se las seca. Según este procedimiento los aditivos líquidos y una parte al menos de los aditivos sólidos fusibles se introducen en la zona de mezcla, mantenida bajo agitación, en forma de al menos una dispersión acuosa finamente dividida de una fase homogénea.

20 Esta fase homogénea se obtiene por mezclado de los ingredientes llevados a temperatura superior a la temperatura de solidificación de la citada mezcla. La duración de almacenaje de tal dispersión a temperatura ambiente bajo agitación es muy limitada y no excede generalmente de 5 horas ya que se produce frecuentemente una coagulación de la dispersión cuando, en el

25 transcurso de la refrigeración, la fase homogénea dispersada alcanza su temperatura de solidificación. Por otra parte su almacenaje a temperatura superior a la temperatura de solidificación de la fase homogénea necesitaría una agitación violenta permanente para evitar la coalescencia de las partículas y en-

30

trañaría reacciones de hidrolisis perjudiciales para sus propiedades.

5 El procedimiento según la invención permite obtener una dispersión acuosa finamente dividida, estable al almacenaje a temperatura ambiente bajo agitación, de una fase homogenea que contiene al menos un ingrediente sólido fusible y eventualmente al menos un ingrediente líquido. Por temperatura ambiente se debe entender temperatura generalmente comprendida entre 5 y 30°C, sin que deba considerarse este intervalo como limitativo. Los citados ingredientes son mas particularmente elegidos de entre los utilizables para la preparación de composiciones pulverulentas polímeras y copolímeras a base de cloruro de vinilo tales como estabilizantes, plastificantes, lubricantes, pigmentos, colorantes, cargas.

10 Según el procedimiento de la invención se somete en continuo a un gradiente de velocidad elevado, en una zona de agitación, una mezcla extemporanea obtenida por puesta en contacto de una solución acuosa de agente dispersante y de la fase homogenea en estado fundido. Por "extemporanea" se debe comprender que la mezcla se ha preparado menos de un segundo y preferentemente menos de 0,2 segundos antes de su llegada a la zona de agitación.

15 Según el procedimiento de la invención se regulan las temperaturas y los caudales respectivos de la solución acuosa y de la fase homogenea de forma que la fase homogenea de la dispersión asi realizada alcance su temperatura de solidificación después de que la dispersión ha sido evacuada de la zona de agitación y antes de que el equilibrio térmico entre la solución acuosa y la fase homogenea sea alcanzado.

20 La solicitante ha comprobado efectivamente que operan

do de manera que la fase homogénea dispersada pase del estado fundido al estado sólido fuera de la zona de agitación y mientras que la fase acuosa de la dispersión esté a temperatura inferior a la temperatura de solidificación de la fase homogénea, no se observa, en el transcurso de la refrigeración, coagulación de la dispersión y se obtiene una dispersión que permanece estable al almacenaje a temperatura ambiente bajo agitación. En el caso contrario en el que la fase homogénea dispersada pase del estado fundido al estado sólido en la zona de agitación y/o mientras que la fase acuosa de la dispersión está a temperatura igual a la temperatura de solidificación de la fase homogénea, se observa, en el transcurso de la refrigeración, una coagulación de la dispersión. La temperatura de solidificación de la fase homogénea está comprendida generalmente entre 40 y 80°C.

Como ingredientes sólidos fusibles se pueden citar lubricantes tales como ceras ésteres, ceras naturales, ceras de polietileno, ceras de parafina, ácidos grasos, alcoholes grasos, aminas de ácidos grasos; estabilizantes de los polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo tales como el alfa-fenilindol, el hidroxistearato de calcio, el estearato de zinc, el estearato de calcio.

Además del o de los ingredientes sólidos fusibles la fase homogénea puede contener igualmente ingredientes líquidos puros o soluciones de ingredientes sólidos en disolventes. En esta categoría entran los estabilizantes de copolímeros y polímeros a base de cloruro de vinilo tales como sales orgánicas de estaño, jabones metálicos de cadena corta; lubricantes tales como ésteres de glicerol y del ácido oléico, ésteres del glicerol y del ácido ricinoléico; antioxidantes tales como el trinonilfenilfosfito; plastificantes tales como el ftalato de

diocilo, el aceite de soja epoxidado. La cantidad de ingredientes líquidos utilizada para la preparación de la fase homogénea puede variar de 0 a 70 partes en peso por cada 100 partes en peso de fase homogénea.

5 Según la composición de la fase homogénea a tratar y la finura de la dispersión que se desea obtener, está al alcance del perito en la materia satisfacer las condiciones requeridas para practicar el procedimiento de la invención actuando sobre los parámetros siguientes:

10 - Temperaturas y caudales respectivos de la solución acuosa y de la fase homogénea: Los caudales respectivos de la solución acuosa y de la fase homogénea deben ser suficientemente elevados con relación al volumen de la zona de agitación para que la dispersión sea evacuada de la zona de agitación antes de que la fase homogénea alcance su temperatura de solidificación y antes de que se alcance el equilibrio térmico entre la solución acuosa y la fase homogénea; a título indicativo, para una zona de agitación de un volumen de 100 cm³, los citados caudales están comprendidos generalmente entre 1000 y 10.000 l/h para la solución acuosa y entre 700 y 7.000 l/h para la fase homogénea. La proporción ponderal de los caudales de la solución acuosa y de la fase homogénea está determinada por la concentración ponderal en materia seca de la dispersión que se desea obtener. La temperatura de la fase homogénea, durante la puesta en contacto con la solución acuosa, debe ser suficientemente elevada, siendo el resto de las condiciones iguales por otra parte, para que la dispersión sea evacuada de la zona de agitación antes de que la fase homogénea alcance su temperatura de solidificación. La temperatura de la solución acuosa, durante la puesta en contacto con la fase homogénea, debe evidentemente-

15

20

25

30

te ser inferior a la temperatura de solidificación de la fase homogénea; siendo el resto de las condiciones iguales por otra parte, la temperatura de la solución acuosa debe ser suficientemente baja para que el equilibrio térmico entre la solución acuosa y la fase homogénea sea alcanzado después de que la fase homogénea ha alcanzado su temperatura de solidificación. Durante la puesta en contacto de la solución acuosa y de la fase homogénea la temperatura de la solución acuosa y de la fase homogénea están generalmente comprendidas respectivamente entre 0 y 50°C y entre 80 y 150°C.

- Gradiente de velocidad en la zona de agitación: Depende de la finura de la dispersión que se desea obtener. Para obtener una dispersión cuyas partículas tienen un diámetro comprendido entre 1 y 40 micras el gradiente de velocidad aplicado, calculado para una corriente laminar, está comprendido generalmente entre 10.000 y 100.000 segundos⁻¹. Aun cuando el cálculo del gradiente de velocidad está basado sobre la presunción de una corriente laminar en la zona de agitación, debe notarse que, para los gradientes de velocidad aplicados en realidad, el tipo de corriente es muy turbulento.

- Naturaleza y proporción del agente dispersante: Se utiliza un agente dispersante químicamente inerte con relación a los ingredientes a dispersar. Como agentes dispersantes se pueden citar agentes emulsionantes no iónicos tales como los alquilfenolpolioxietilenos, coloides protectores tales como las metilcelulosas, el alcohol polivinílico, los copolímeros de anhídrido maléico y de estireno parcialmente neutralizados con potasa o sosa. Se les utiliza generalmente en una proporción de 0,2 a 20 % en peso con relación a la fase homogénea a dispersar.

Para la realización del procedimiento según la invención es ventajoso utilizar un aparato homogenizador del tipo que comprende un estator en forma de jaula equipado con un dispositivo de alimentación que comprende dos conductos concéntricos y un dispositivo de evacuación con un solo conducto y un rotor que consiste en uno o varios móviles cuyas superficies están situadas a corta distancia de la superficie interna del estator. Un aparato que conviene de forma excelente al objeto perseguido consiste en una jaula cilíndrica que contiene un cuerpo cilíndrico capaz de girar a gran velocidad y que posea un diámetro ligeramente inferior, por ejemplo de 1 mm o menos, al diámetro interno de la jaula. Por intermedio respectivamente de cada uno de los conductos de alimentación, provistos de una válvula que permite regular el caudal, la solución acuosa del agente dispersante y la fase homogénea se llevan al aparato cuyo rotor gira a gran velocidad, por ejemplo entre 2.000 y 10.000 revoluciones/minuto. En el intervalo estrecho practicado entre el estator y el rotor la mezcla de la solución acuosa y de la fase homogénea obtenida en la alimentación del aparato se somete inmediatamente al gradiente de velocidad elevado impuesto para la rotación del rotor, lo que efectúa la dispersión deseada y su evacuación del aparato por el conducto previsto a este efecto en el que solamente el equilibrio térmico entre la solución acuosa y la fase homogénea es alcanzado.

El procedimiento según la invención permite obtener dispersiones acuosas, cuyas partículas tienen un diámetro medio generalmente comprendido entre 1 y 40 micras, estables al almacenaje a temperatura ambiente bajo agitación y que presenta concentraciones ponderales en materia seca de 10 a 40 % y que puede alcanzar hasta 50 %. La agitación, durante el almacenaje,

al tiempo que es moderada debe ser suficiente para mantener en suspensión las partículas de la dispersión. No debe ser demasiado violenta para no conducir a su reaglomeración. En ausencia de agitación se observa una sedimentación de las partículas que pueden ser fácilmente devueltas al estado de suspensión bajo la acción de la agitación.

A continuación se dan ejemplos de realización del procedimiento según la invención.

EJEMPLO 1

Este ejemplo está dado a título comparativo.

En un fundidor de una capacidad útil de 7.500 litros se realiza, por calentamiento a 110°C y agitación de los ingredientes que la constituyen, una fase homogénea compuesta por 3.750 Kg de aceite de soja epoxidado, 1.750 Kg de aceite de ricino hidrogenado, 400 Kg de alfafenilindol y 300 Kg de trimonatanato de glicerol. Se vierte la citada fase homogénea en una cuba de 20 m³ de capacidad que contiene 2.250 Kg de una solución acuosa al 0,27 % en peso de éter metílico de la celulosa, siendo llevada previamente la citada solución a 75°C y sometida a agitación en la cuba por medio de una hélice de 150 cm de diámetro que gira a 40 revoluciones/minuto y de una turbina de 20 cm de diámetro que gira a 3.000 revoluciones/minuto.

Tras 2 horas de agitación se obtiene una dispersión acuosa cuya concentración ponderal en materia seca es de 40 %, cuyas partículas tienen un diámetro medio de 30 micras y cuya temperatura es de 85°C.

Tras detención de la turbina se comprueba que esta dispersión coagula desde que su temperatura se disminuye por debajo de 50°C.

EJEMPLO 2

Se prepara a 110°C en las mismas condiciones que en el ejemplo 1 una fase homogénea de igual composición. Su temperatura de solidificación es de aproximadamente 50°C.

5 Se prepara a 10°C una solución acuosa al 0,27 % en peso de éter metílico de la celulosa.

10 En un aparato homogeneizador de 100 cm³ de capacidad útil, del tipo que comprende un rotor, un estator, dos conductos de alimentación concéntricos y un conducto de evacuación, cuyo rotor, de diámetro 175 mm, gira a 3000 revoluciones/minuto y cuya distancia entre el rotor y el estator es de 0,5 mm, se introducen separadamente la solución acuosa, a razón de 4.700 Kg/h y la fase homogénea, a razón de 3.150 Kg/h. Se obtiene una dispersión acuosa cuya concentración ponderal en materia seca es del 40 %, cuyas partículas tienen un diámetro medio de 22 micras y cuya temperatura, en el momento en que se alcanza el equilibrio térmico entre la solución acuosa y la fase homogénea, es de aproximadamente 45°C.

20 Esta dispersión no evoluciona en el transcurso del almacenamiento en una cuba de 20 m³ de capacidad equipada con un hélice de 150 cm de diámetro que gira a 40 revoluciones/minuto.

EJEMPLO 3

Este ejemplo está dado a título comparativo.

25 En un fundidor de una capacidad útil de 5.000 litros se efectúa por calentamiento a 120°C y agitación de los ingredientes que la constituyen, una fase homogénea compuesta por 2.000 Kg de aceite de soja epoxidado, 1.750 Kg de aceite de ricino hidrogenado, 400 Kg de alfafenilindol y 300 Kg de dimontanato de dietilén glicol. Se vierte la citada fase homogénea en una cuba de 15 cm³ de capacidad que contiene 6.640 Kg de una so

30

lución acuosa al 0,5 % en peso de copolímero de anhídrido maléico y de estireno neutralizado con potasa, siendo llevada previamente la citada solución a 80°C y sometida a agitación en la cuba por medio de una hélice de 120 cm de diámetro que
5 gira a 40 revoluciones/minuto y de una turbina de 20 cm de diámetro que gira a 3.000 revoluciones/minuto.

Tras 2 horas de agitación se obtiene una dispersión acuosa cuya concentración ponderal en materia seca es del 40 %, cuyas partículas tienen un diámetro de 10 micras y cuya temperatura es de 90°C.
10

Tras detención de la turbina se comprueba que esta dispersión coagula a partir de que su temperatura se disminuye por debajo de 58°C.

EJEMPLO 4

Se prepara a 120°C en las mismas condiciones que en el ejemplo 3 una fase homogénea de igual composición. La temperatura de solidificación es de aproximadamente 58°C.
15

Se prepara a 20°C una solución acuosa al 0,5 % en peso de copolímero de anhídrido maléico y de estireno neutralizado con potasa.
20

En el aparato homogeneizador descrito en el ejemplo 2, cuyo rotor gira a 3.000 revoluciones/minuto, se introducen separadamente la solución acuosa a razón de 4.700 Kg/h y la fase homogénea, a razón de 3.150 Kg/h. Se obtiene una dispersión acuosa cuya concentración ponderal en materia seca es del 40 %, cuyas partículas tienen un diámetro medio de 8 micras y cuya temperatura, en el momento en que alcanza el equilibrio térmico entre la solución acuosa y la fase homogénea, es de aproximadamente 54°C.
25

Esta dispersión no evoluciona en el transcurso del al
30

macenaje en una cuba de 15 m³ de capacidad equipada con una hélice de 120 cm de diámetro que gira a 40 revoluciones/minuto.

EJEMPLO 5

Este ejemplo está dado a título comparativo.

5 En un fundidor de una capacidad útil de 4.000 litros se efectúa, por calentamiento a 115°C y agitación de los ingredientes que la constituyen, una fase homogénea compuesta por 100 Kg de aceite de soja epoxidado, 1.750 Kg de aceite de ricino hidrogenado, 400 Kg de alfafenilindol y 300 Kg de dimontanato de dietilén glicol. Se vierte la citada fase homogénea en 10 una cuba de 15 m³ de capacidad que contiene 5.150 Kg de una solución acuosa al 0,17 % en peso de alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado, siendo llevada previamente la citada solución a 80°C y sometida a agitación en la cuba por medio de una 15 hélice de 120 cm de diámetro que gira a 40 revoluciones/minuto y de una turbina de 20 cm de diámetro que gira a 3.000 revoluciones/minuto.

Tras 2 horas de agitación se obtiene una dispersión acuosa cuya concentración ponderal en materia seca es del 40 %, 20 cuyas partículas tienen un diámetro medio de 25 micras y cuya temperatura es de 90°C.

Tras detención de la turbina se comprueba que esta dispersión coagula a partir de que su temperatura se disminuye por debajo de 64°C.

25 EJEMPLO 6

Se prepara a 115°C en las mismas condiciones que en el ejemplo 5 una fase homogénea de igual composición. Su temperatura de solidificación es de aproximadamente 64°C.

30 Se prepara a 20°C una solución acuosa al 0,17 % en peso de alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado.

En el aparato homogeneizador descrito en el ejemplo 2, cuyo rotor gira a 3.000 revoluciones/minuto, se introducen separadamente la solución acuosa, a razón de 4.700 Kg/h y la fase homogénea, a razón de 3.150 Kg/h. Se obtiene una dispersión acuosa cuya concentración ponderal en materia seca es del 40 %, cuyas partículas tienen un diámetro medio de 17 micras y cuya temperatura, en el momento en que se alcanza el equilibrio térmico entre la solución acuosa y la fase homogénea, es de aproximadamente 55°C.

Esta dispersión no evoluciona en el transcurso del almacenaje en una cuba de 15 m³ de capacidad equipada con una hélice de 120 cm de diámetro que gira a 40 revoluciones/minuto.

EJEMPLO 7

Este ejemplo está dado a título comparativo.

En un fundidor de una capacidad útil de 130 litros se efectúa, por calentamiento a 125°C y agitación de los ingredientes que la constituyen, una fase homogénea compuesta por 70 Kg de aceite de ricino hidrogenado, 15 Kg de dimontanato de dietilenglicol, 20 Kg de alfafenilindol, 9 Kg de estearato de zinc, 6 Kg de estearato de calcio. Se vierte la citada fase homogénea en una cuba de 500 litros de capacidad que contienen 300 Kg de una solución acuosa al 0,27 % en peso de éter metílico de la celulosa, la citada solución se ha llevado previamente a 80°C y se ha sometido a agitación en la cuba por medio de una hélice de 30 cm de diámetro que gira a 100 revoluciones/minuto, y una turbina de 15 cm de diámetro que gira a 3.000 revoluciones/minuto.

Tras 15 minutos de agitación se obtiene una dispersión acuosa cuya concentración ponderal en materia seca es del 29 %, cuyas partículas tienen un diámetro medio de 22 micras y

cuya temperatura es de 90°C .

Tras detención de la turbina se comprueba que esta dispersión coagula a partir del momento en que se disminuye la temperatura por debajo de 60°C .

5 EJEMPLO 8

Se prepara a 125°C en las mismas condiciones que en el ejemplo 7 una fase homogénea de igual composición. Su temperatura de solidificación es de aproximadamente 60°C .

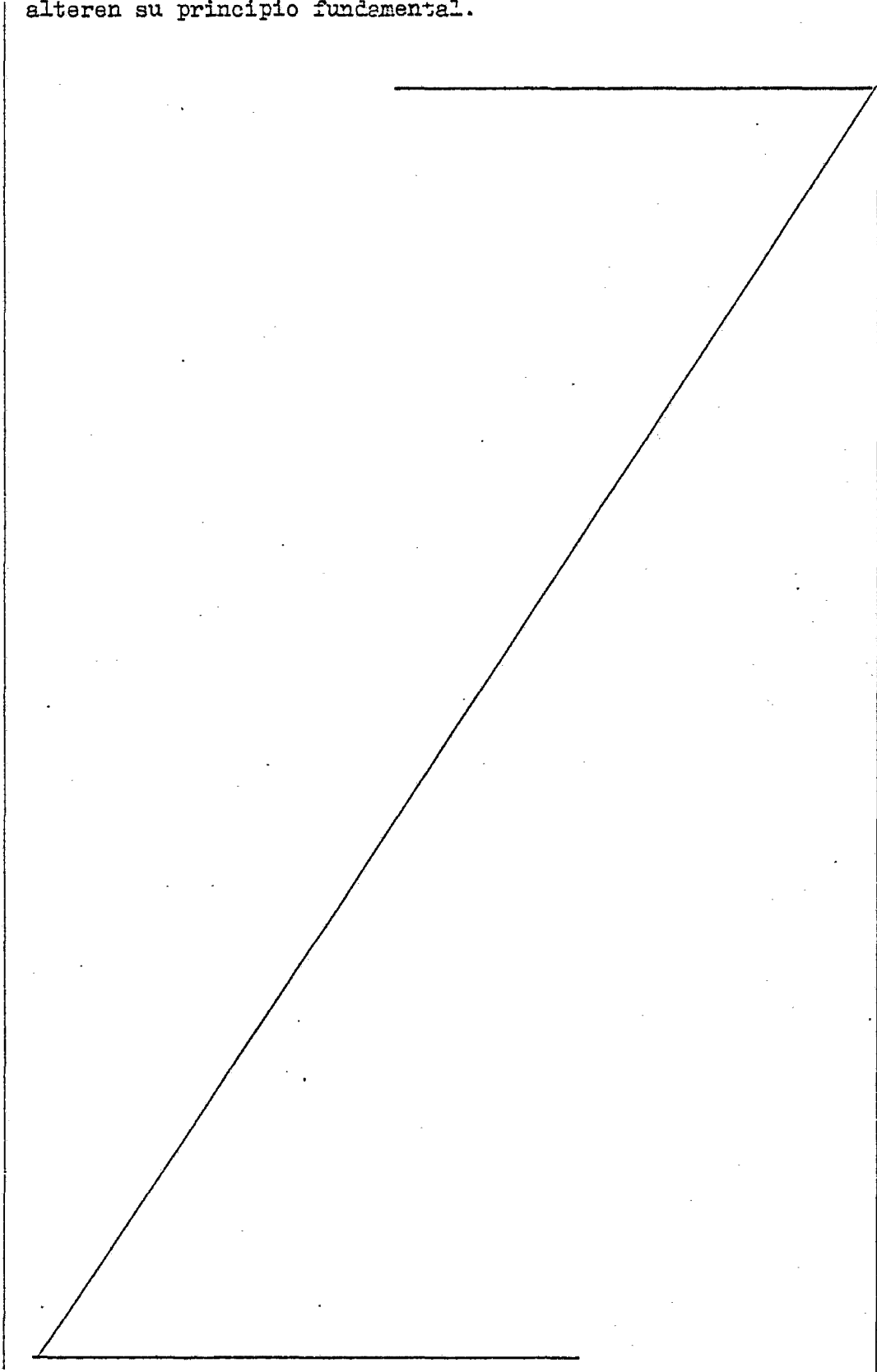
10 Se prepara a 35°C una solución acuosa al 0,27 % en peso de éter metílico de la celulosa.

15 En un aparato homogeneizador de 50 cm^3 de capacidad útil, del tipo que comprende un rotor, un estator, dos conductos de alimentación concéntricos y un conducto de evacuación, cuyo rotor de diámetro 160 mm, gira a 3.000 revoluciones/minuto y cuya distancia entre el rotor y el estator es de 0,5 mm, se introduce separadamente la solución acuosa, a razón de 150 Kg/minuto y la fase homogénea a razón de 60 Kg/minuto. Se obtiene una dispersión acuosa cuya concentración ponderal en materia seca es del 29 %, cuyas partículas tienen un diámetro me-
20 dio de 15 micras y cuya temperatura, en el momento en que se alcanza el equilibrio térmico entre la solución acuosa y la fase homogénea, es de aproximadamente 55°C .

25 Esta dispersión no evoluciona en el transcurso del almacenaje en una cuba de 500 litros de capacidad equipada con una hélice de 30 cm de diámetro que gira a 100 revoluciones/minuto.

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no

alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1º.- Procedimiento continuo de puesta en dispersión acuosa finamente dividida de una fase homogénea que contiene al menos un ingrediente sólido fusible, estable al almacenaje a temperatura ambiente bajo agitación, y eventualmente al menos un ingrediente líquido según el cual se somete en continuo a un gradiente de velocidad elevado, en una zona de agitación, una mezcla extemporánea obtenida por puesta en contacto de una solución acuosa de agente dispersante y de la fase homogénea en estado fundido, caracterizado porque se regulan las temperaturas y los caudales respectivos de la solución acuosa y de la fase homogénea de forma que la fase homogénea de la dispersión así realizada alcance su temperatura de solidificación después de que la dispersión se ha evacuado de la zona de agitación y antes de que el equilibrio térmico entre la solución acuosa y la fase homogénea sea alcanzado.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ingredientes sólidos fusibles se eligen del grupo formado por los lubricantes tales como ceras ésteres, ceras naturales, ceras de polietileno, ceras de parafina, ácidos grasos, alcoholes grasos, aminas de ácidos grasos; los estabilizantes de los polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo tales como el alfafenilindol, el hidroxiestearato de calcio, el estearato de zinc, el estearato de calcio.

3º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ingredientes líquidos se eligen del grupo formado por los estabilizantes de los polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo tales como sales orgánicas de estaño, jabones metálicos de cadena corta; los lubricantes tales como ésteres del glicerol y del ácido oleico, ésteres del glice-

rol y del ácido ricinoléico; los antioxidantes tales como el trinonilfenilfosfito; los plastificantes tales como el ftalato de dioctilo, el aceite de soja epoxidado.

5 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de ingredientes líquidos utilizada para la preparación de la fase homogénea varía de 0 a 70 partes en peso por cada 100 partes en peso de fase homogénea.

10 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como agente dispersante al menos un compuesto elegido del grupo formado por los agentes emulsionantes no iónicos tales como los alquilfenolpolioxietilenos y los coloides protectores tales como las metilcelulosas, el alcohol polivinílico, los copolímeros de anhídrido maléico y de estireno parcialmente neutralizados con potasa o sosa, en proporciones de 0,2 a 20 % en peso con relación a la fase homogénea a dispersar.

15 6ª.- Procedimiento continuo de puesta en dispersión acuosa finamente dividida de una fase homogénea de al menos un ingrediente sólido fusible, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 4 ENE. 1979

RHONE-POULENC INDUSTRIES.

J. M. GOMEZ AGUIR Y PUMPU

p. p. Firmado: J. Suarez Dias

