



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 182 696**

⑫ Número de solicitud: 200101018

⑤① Int. Cl.⁷: **C08F 2/56**

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫② Fecha de presentación: **04.05.2001**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2003**

Fecha de la concesión: **02.07.2004**

⑫⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **01.08.2004**

⑫⑤ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.08.2004

⑦③ Titular/es: **Universidad del Pais Vasco-Euskal
Herriko Unibertsitatea
c/ Barrio Sarriana, s/n
48940 Leioa, Vizcaya, ES**

⑦② Inventor/es: **Asua González, José María y
Cunha, Louis da**

⑦④ Agente: **Carpintero López, Francisco**

⑤④ Título: **Procedimiento para la eliminación de monómeros residuales de dispersiones acuosas de polímeros mediante irradiación de ultrasonidos.**

⑤⑦ Resumen:

Procedimiento para la eliminación de monómeros residuales de dispersiones acuosas de polímeros mediante irradiación de ultrasonidos.

El procedimiento, más efectivo que la clásica post-polimerización, consiste en someter al látex a irradiación de ultrasonidos de una frecuencia de, al menos, 20 kHz, conjuntamente o no con sistemas iniciadores térmicos o redox convencionales. La post-reacción sonicada transcurre siempre de forma más rápida que la clásica post-polimerización. El procedimiento tiene aplicación para reducir sustancialmente el nivel de monómeros residuales de dispersiones acuosas de polímeros.

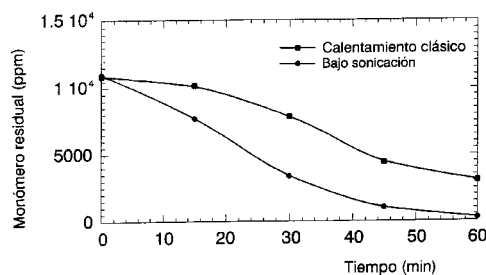


FIG. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Procedimiento para la eliminación de monómeros residuales de dispersiones acuosas de polímeros mediante irradiación de ultrasonidos.

La presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar monómeros residuales de dispersiones acuosas de polímeros empleando irradiación de ultrasonidos conjuntamente o no con iniciadores térmicos o sistemas iniciadores redox convencionales.

Las formulaciones poliméricas incluyen normalmente Compuestos Orgánicos Volátiles indeseados (Volatile Organic Compounds o VOCs) tales como monómeros residuales resultantes de la conversión incompleta. La contaminación con monómero residual es un problema, particularmente, cuando el polímero se utiliza para el envasado de alimentos, así como para pinturas de interior porque el olor es particularmente notable. Básicamente existen dos métodos distintos de eliminar monómeros residuales de las dispersiones acuosas de polímeros obtenidas:

- eliminación química mediante post-polimerización clásica con iniciadores adicionales (por ejemplo, véanse US 4301264; US 5886140; US 6096858; EP 0767180 A1); o

- eliminación física mediante desvolatilización utilizando vacío y arrastre de vapor (por ejemplo véanse US 4130527; EP 065977 A1; EP 0668134 A2; US 4283526).

Ambos métodos se pueden emplear simultáneamente (US 4529753) o secuencialmente (EP 0650977 A1). En general, se prefiere la post-polimerización clásica porque se lleva acabo bien en el reactor de polimerización, o bien en el tanque de almacenamiento y no precisa de ningún equipo adicional.

En la eliminación química, una post-polimerización que implique un iniciador, generalmente diferente del utilizado en la polimerización principal, convierte al monómero libre empleado en oligómeros y polímeros, los cuales no son volátiles. En este caso, se utiliza generalmente un sistema iniciador redox (L. Da Cunha, P. Ilundain, R. Salazar, D. Alvarez, M. J. Barandiaran y J. M. Asua, Polymer., 42, 391, 2001).

En el caso de la eliminación física mediante desvolatilización, se hace un arrastre de la dispersión con vapor, nitrógeno o aire, a vacío, en un reactor con agitación que elimina los volátiles que habitualmente tienen puntos de ebullición inferiores a 170°C. Entre las desventajas relativas al uso del arrastre se encuentra el hecho de que es un proceso de alto consumo energético (empleo de vacío y vapor). Otro problema radica en la degradación del polímero y/o en la desestabilización de la emulsión, que puede causar la formación de coágulos y costras en el reactor debido a los largos períodos de tiempo que se requieren para el proceso de arrastre. Por otra parte, el agua eliminada durante la desvolatilización contiene monómeros residuales y ello hace que sea necesario efectuar un tratamiento del agua residual para cumplir las regulaciones medioambientales que cada día se están haciendo más estrictas.

El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento que es capaz de reducir eficazmente el contenido residual de monómero de dispersiones acuosas de polímero, evitando las desventajas de los métodos del estado de la técnica. El método proporcionado por la invención se basa en el empleo de ultrasonidos a una frecuencia de, al menos, 20 kHz, en el que las condiciones de reacción son elegidas para favorecer la iniciación.

Por tanto, la invención proporciona un procedimiento para eliminar monómeros insaturados polimerizables por radicales libres, de dispersiones acuosas de polímeros, comprendiendo dicho procedimiento tratar dicha dispersión con irradiación de ultrasonidos a una frecuencia de, al menos, 20 kHz, en combinación o no con un iniciador térmico o redox.

Tal como puede apreciarse en la Tabla 1, sólo se dispone de un número limitado de estudios sobre polimerización sonoquímica y ninguno de ellos trata de la irradiación de ultrasonidos combinada con iniciadores adicionales para la eliminación del monómero residual en dispersiones acuosas de polímeros.

En sonoquímica, es bien conocido que la intensidad apropiada de ultrasonidos produce cavitación en la dispersión de acuerdo con la teoría sonoquímica de "puntos calientes" (hot-spot) (B. E. Noltingk y E. A. Neppiras, Proc. Phys. Soc., 63B, 674, 1950). La cavitación genera en la mezcla de reacción temperaturas extremas y presiones dentro de las burbujas colapsantes. Las moléculas de disolvente y soluto presentes en (o cercanas a) las burbujas se descomponen bajo estas condiciones extremas y son responsables de la formación de radicales libres capaces de promover reacciones que son difíciles de conseguir bajo condiciones

“normales”. Por ejemplo, si el medio de sonicación es agua, se generan radicales $H\cdot$ y $OH\cdot$, tal como se representa en la siguiente reacción:

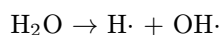


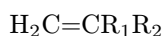
TABLA 1

Ejemplos de estudios de polimerización sonoquímica

Monómero	Referencia
α D-glucosa	G. Portenlaenger and H. Heusinger, Ultrasonics Sonochem., 1, S125, 1994
estireno	S. Biggs and F. Grieser, Macromolecules., 28, 4877, 1995
metacrilato de metilo, estireno, dimetil siloxano	G. J. Price, Ultrasonics Sonochem., 3, S229, 1996
acrilato de butilo	G. Cooper, F. Grieser and S. Biggs, J. Colloid Interface Sci., 184, 52, 1996
estireno, vinilpirrolidona	S. Koda, T. Amano and H. Nomura, Ultrasonics Sonochem., 3, S91, 1996
derivados de benceno	R. Katoch, H. Yokoi, S. Usuba, Y. Kakudate and S. Fujiwara, Ultrasonics Sonochem., 5, 69, 1998
metacrilato de metilo	Stoffer et al. US 5446722
metacrilato de metilo	H. C. Joe Chou and J. O. Stoffer, J. Appl. Polym. Sci., 72, 797, 1999
metacrilato de metilo	H. C. Joe Chou and J. O. Stoffer, J. Appl. Polym. Sci., 72, 827, 1999
metacrilato de metilo y estireno	H. Michael Cheung and K. Gaddam, J. Appl. Polym. Sci., 76, 101, 2000

La fuente de los radicales libres para la polimerización del monómero residual también puede provenir de la degradación del surfactante utilizado durante la producción del látex (dispersión acuosa de un polímero). De hecho, recientemente se ha demostrado que la sonicación puede descomponer al tensioactivo convencional lauril sulfato sódico (dodecil sulfato sódico) en radicales $C_{12}H_{25}\cdot$, $C_{24}H_{29}\cdot$, $C_{16}H_{33}\cdot$ y $\cdot OSO_3Na$, todos ellos capaces de iniciar la polimerización de los monómeros residuales durante la reacción sonoquímica (H. C. Joe Chou and J. O. Stoffer, J. Appl. Polym. Sci. 72, 797, 1999).

El procedimiento de la invención puede ser aplicado para eliminar los monómeros residuales etilénicamente insaturados comúnmente utilizados en polimerización en emulsión, que responden a la siguiente estructura química general:



donde R_1 y R_2 son dos grupos sustituyentes que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de tales monómeros incluyen estireno, acetato de vinilo, Veova 10, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etil hexilo y ácido acrílico.

Como iniciador se puede utilizar en principio, cualquier iniciador y sistema iniciador redox que comprenda un agente oxidante y un agente reductor adecuado para este propósito.

Ejemplos de oxidantes adecuados son el ión persulfato, añadido como sal de sodio, potasio o amonio, el peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos e inorgánicos e hidroperóxidos orgánicos, tales como peróxido de diterbutilo, peróxido de benzoilo, peróxido de laurilo, etc., hidroperóxido de tert-butilo e hidroperóxido de tert-amilo.

Ejemplos de reductores adecuados son:

- compuestos que contienen azufre (algunas veces fósforo), tales como, por ejemplo, dióxido de azufre, ácido hidroximetansulfínico y sus sales, formaldehído sulfoxilato de sódico, metabisulfito, hidrosulfito, acetona bisulfito y similares; y
- compuestos orgánicos reductores, tales como los que poseen gruposeno-diol, por ejemplo, ácido ascórbico, ácido isoascórbico, ácido dihidroximaleico y ácidos sulfínicos orgánicos.

Como dispositivo ultrasónico adecuado puede utilizarse, cualquier tipo de transductor ultrasónico. Algunos ejemplos no excluyentes son:

- un transductor dirigido por gas (Galton whistle-type);
- un transductor dirigido por líquido (Whistle-type); o
- transductores electromecánicos basados en el efecto piezoeléctrico o magnetostrictivo.

Los transductores ultrasónicos son capaces de convertir energía mecánica o eléctrica en sonido de alta frecuencia.

Las dispersiones acuosas de polímeros pueden ser tratadas en lotes o en continuo, tanto en tanques con agitación o en reactores tubulares. A modo ilustrativo, el tratamiento en lotes podría ser tan sencillo como la utilización de un baño limpiador de ultrasonidos a gran escala como recipiente de reacción asociado, con o sin agitación adicional mecánica. Dicho tratamiento podría ser intensificado reciclando o conectando un número de tanques sonicados en línea. La elección también podría ser el sistema “mezclador de ultrasonidos de reverberación” tal como el desarrollado por Lewis Corporation. Este sistema se puede visualizar como dos transductores metálicos en forma de placa entre los que fluye la dispersión. Las placas se pueden visualizar como las bases de dos baños de ultrasonidos enfrentados uno al otro y separados sólo por unos pocos centímetros. Bajo estas condiciones, cualquier líquido que fluye entre las placas está sujeto a una intensidad de ultrasonido mayor que la esperada por la simple duplicación de una intensidad de un solo plato. Una simple célula de flujo también puede ser un medio excelente de procesar volúmenes relativamente grandes.

En postpolimerización clásica para controlar la formación de radicales libres es habitual emplear una sal de un metal de transición. Ejemplos de sales adecuadas son el cloruro de hierro (II), el cloruro de hierro (III), el sulfato de amonio hierro y el sulfato de vanadio (II). Sin embargo, sorprendentemente, se ha encontrado que en el procedimiento de la invención, postpolimerización con ultrasonidos, la utilización de sales de metales de transición no es necesaria.

Los monómeros residuales se pueden medir mediante

“Cromatografía de gases espacio-cabeza” [Head Space Gas Chromatography, o GC-HS] empleando la técnica de la evaporación completa. En esta técnica la muestra es termostatzada en un recipiente cerrado a una temperatura que hace que el monómero se encuentre en la fase gas. La cantidad de muestra debe ser lo suficientemente pequeña como para evitar la retención del monómero en la matriz, pero lo suficientemente grande como para permitir mediciones precisas.

El iniciador se emplea generalmente en una cantidad igual o inferior al 1% en peso respecto a la dispersión, generalmente comprendida entre 0,05 y 1 % en peso respecto al látex, particularmente entre 0,1 y 0,4 %.

La temperatura a la que se lleva a cabo la post-polimerización mediante ultrasonidos se encuentra comprendida entre 30°C y 90°C.

Durante el tratamiento sonoquímico, la presencia de un gas inerte burbujeante a través de la suspensión tal como, por ejemplo, argón, nitrógeno o helio puede ayudar al proceso pero no es una condición necesaria.

En caso de alimentación con un sistema redox, se prefiere suministrar el oxidante y el reductor de forma separada al látex durante un periodo de tiempo comprendido entre 15 y 60 minutos dependiendo del iniciador redox utilizado. Por tanto, es conveniente tomar precauciones para situar los distintos tubos de alimentación en posiciones alejadas entre sí. Alternativamente, la adición de ambos reactivos también se puede realizar del siguiente modo, el oxidante al principio del proceso y el reductor a lo largo del proceso durante el mismo periodo de tiempo previo (15-60 minutos).

En caso de utilizar iniciadores térmicos convencionales tales como el persulfato potásico, éste se añade, preferentemente, al principio de cada método considerado.

Utilizando el procedimiento de la invención es posible, en principio, tratar todas las dispersiones de polímeros acuosas. Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

Post-polimerización de monómero residual en dispersiones acuosas de acetato de vinilo/acrilato de 2-etil hexilo/ácido metacrílico

Ejemplo 1

Dispersiones acuosas de acetato de vinilo/acrilato de 2-etil hexilo/ácido metacrílico se post-polimerizaron a 72-73°C durante 1 hora mediante el método clásico de post-polimerización utilizando persulfato de potasio como iniciador. Se obtuvo un contenido en monómero residual de aproximadamente 3.000 ppm (véase la Figura 1).

Ejemplo 2

Dispersiones acuosas de acetato de vinilo/acrilato de 2-etil hexilo/ácido metacrílico se post-polimerizaron a 72-73°C durante 1 hora mediante el método sonoquímico utilizando persulfato de potasio como iniciador. Se obtuvo un contenido en monómero residual de aproximadamente 250 ppm (véase la Figura 1).

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 1 pero utilizando hidroperóxido de tert-butilo/ácido ascórbico como sistema reductor. Se obtuvo una conversión del 30 % aproximadamente después de los primeros 15 minutos.

Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 2 pero utilizando hidroperóxido de tert-butilo/ácido ascórbico como sistema reductor. Se obtuvo una conversión del 48 % aproximadamente después de los primeros 15 minutos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para eliminar monómeros insaturados polimerizables por radicales libres de dispersiones acuosas de polímeros, que comprende tratar dicha dispersión con irradiación de ultrasonidos a una frecuencia de, al menos, 20 kHz, en combinación o no con un iniciador térmico o redox.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho tratamiento se realiza en presencia o en ausencia de un gas inerte tal como argon, nitrógeno o helio.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho iniciador es un sistema iniciador térmico o redox.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho iniciador térmico se añade a la dispersión al comienzo del proceso.
5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicho iniciador térmico es ión persulfato, añadido como sal de sodio, potasio o amonio.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho sistema iniciador es un par redox basado en el empleo combinado de agentes oxidantes y agentes reductores y comprende:
 - alimentar los agentes oxidantes y reductores de forma separada durante un periodo de tiempo comprendido entre 15 y 60 minutos, o, alternativamente,
 - añadir los agentes oxidantes al comienzo del proceso y alimentar los agentes reductores a la dispersión.
7. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el agente oxidante se selecciona del grupo constituido por peróxidos orgánicos e inorgánicos e hidroperóxidos orgánicos.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicho agente oxidante se selecciona del grupo constituido por ión persulfato, en forma de sal de sodio, potasio o amonio, peróxido de hidrógeno, peróxido de dterbutilo, peróxido de benzoílo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de tert-butilo o hidroperóxido de tert-amilo.
9. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicho agente reductor se selecciona del grupo constituido por compuestos que contienen azufre y compuestos orgánicos reductores, tales como compuestos que contienen grupos eno-diol.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicho agente reductor se selecciona del grupo constituido por dióxido de azufre, ácido hidroximetansulfónico y sus sales, formaldehído sulfoxilato sódico, hidrosulfito, metabisulfito, acetona bisulfito, ácido ascórbico, ácido isoascórbico, ácido dihidroximaleico o ácidos sulfínicos orgánicos.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho tratamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 30°C y 90°C.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad total de dicho sistema iniciador térmico o redox añadido a la dispersión comprende menos del 1 % en peso referido a la dispersión.
13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho(s) monómero(s) etilénicamente insaturado(s) se selecciona(n) del grupo consistente en estireno, acetato de vinilo, Veova 10, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etil hexilo y ácido acrílico.
14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se utiliza un transductor ultrasónico del tipo:
 - transductor dirigido por gas (Galton whistle-type),
 - transductor dirigido por líquido (Whistle-type), o
 - transductores electromecánicos basados en el efecto piezoeléctrico o magnetostrictivo.

15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichas dispersiones acuosas de polímeros se pueden tratar posteriormente en cargas o en continuo, tanto en tanques con agitación como en reactores tubulares.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

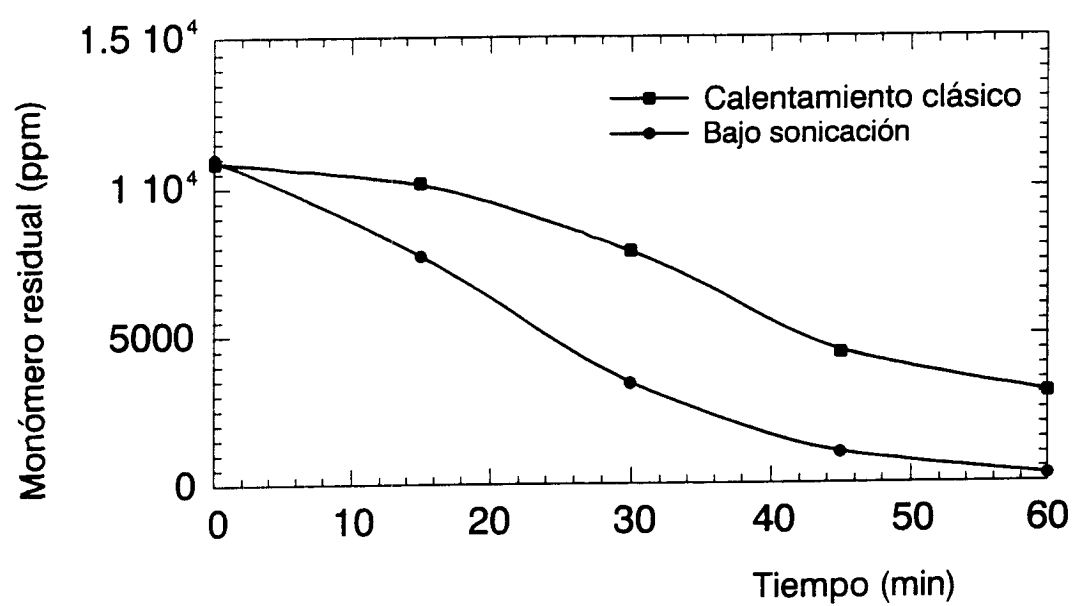


FIG. 1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 182 696

⑫ Nº de solicitud: 200101018

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: **04.05.2001**

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ **Int. Cl.7:** C08F 2/56

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 5466722 A (JAMES O. STOFFER; OLIVER C. SITTON) 14.11.1995, columnas 1,2.	1-3,5,7-9, 11-13
X	GB 2248622 A (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION) 15.04.1992, páginas 2,5,6,9; ejemplo 1.	1-5,7,8, 12-14
X	US 4017670 A (JOHN P. SPICUZZA; FRANK J.E. MILLS) 12.04.1977, columnas 2-4.	1-4,7-11, 13

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

04.02.2003

Examinador

A. Colomer Nieves

Página

1/1