



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 249 720**

⑤① Int. Cl.⁷: **C08F 2/18**
C08F 4/34
C07C 409/00

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- ⑧⑥ Número de solicitud europea: **03729942 .7**
⑧⑥ Fecha de presentación : **24.04.2003**
⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1501875**
⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **02.02.2005**

⑤④ Título: **Emulsiones de peróxido de diacilo y peroxidicarbonato seguras, estables y altamente concentradas con un valor bajo de demanda química de oxígeno.**

③⑩ Prioridad: **08.05.2002 EP 02076801**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2006

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2006

⑦③ Titular/es: **Akzo Nobel N.V.**
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

⑦② Inventor/es:
De Jong, Johannes, Jacobus, Theodorus;
O, Boen, Ho y
Westmijze, Hans

⑦④ Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 249 720 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).

ES 2 249 720 T3

DESCRIPCIÓN

Emulsiones de peróxido de diacilo y peroxidicarbonato seguras, estables y altamente concentradas con un valor bajo de demanda química de oxígeno.

5 El invento se refiere a emulsiones acuosas de peróxidos de diacilo y/o peroxidicarbonatos que comprenden un coloide protector, un emulgente no iónico y un agente anticongelante.

10 Tales emulsiones de peróxidos se conocen a partir de la patente británica GB 2 068 008, que describe emulsiones que comprenden un peroxidicarbonato, un emulgente no iónico y un coloide protector. El emulgente no iónico puede escogerse a partir de una variedad de compuestos que incluyen un alcohol graso etoxilado y más preferiblemente un ácido graso etoxilado. De manera similar, el coloide protector puede escogerse a partir de un sin número de componentes. Las emulsiones de peroxidicarbonato descritas en GB 2 068 008 tienen concentraciones de peróxido relativamente bajas de hasta 30% en peso (% de peso en peso). Se sabe que en la técnica si se aumenta la concentración de peróxido, 15 tiene lugar un aumento del tamaño medio en volumen de la gota de peróxido (d50) y un aumento de la distribución de tamaño de gota del percentil 99 (d99) o, incluso peor, tiene lugar la separación del peróxido de la emulsión acuosa. En cualquier caso, los valores de d50 y d99 aumentarán con el tiempo, dando lugar finalmente a una emulsión inestable e insegura. También se sabe que si aumenta la concentración de peróxido de las formulaciones convencionales aumenta la viscosidad hasta un nivel inaceptable.

20 La estabilidad y la seguridad de las emulsiones con 40% en peso de peroxidicarbonato aumenta cuando se añade propilenglicol como agente anticongelante en una cantidad de 25% en peso, como se describe en el documento JP 2001064321. No obstante, el valor de demanda química de oxígeno (COD) de, en particular, la fase acuosa de estas emulsiones es inaceptablemente elevado, lo que resulta en particular altamente indeseable desde el punto de vista ambiental.

Es un objeto del presente invento proporcionar una emulsión acuosa de un peróxido de diacilo y/o un peroxidicarbonato con una concentración de peróxido elevada que tiene un valor mejorado de COD de la fase acuosa, en particular con relación a la cantidad de peróxido en la fase orgánica, presentando dicha emulsión estabilidad aceptable, viscosidad y características de seguridad.

30 De manera sorprendente, los inventores descubren ahora que es posible producir emulsiones acuosas de peróxido mejoradas y aplicarlas mediante una combinación apropiada de peróxido de diacilo y/o peroxidicarbonato, coloide protector, tensioactivo no iónico y agente anticongelante. Estas emulsiones no solo tienen un valor de COD bajo, sino que también resultan más baratas de producir y se encontró que eran capaces de mejorar las propiedades del polímero producido con ellas.

El invento consiste en una emulsión de peróxido en la que la concentración de peróxido varía entre 52,5 y 75% en peso y el coloide protector es poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado que tiene una concentración de 0,01 a 2,5% en peso, en la que el poli(acetato de vinilo) tiene un grado de hidrólisis de al menos 45 y como máximo 80%, y con una cantidad estabilizadora de uno o más tensioactivos no iónicos y/o uno o más agentes anticongelantes tal que el resultado es una formulación estable y segura con una fase acuosa que tiene un valor de COD bajo. A pesar de la concentración elevada de peróxido, dicha emulsión tiene unos valores de d50 y d99 que no varían considerablemente con el tiempo, dando lugar a una emulsión muy estable. También, se encontró que tales emulsiones presentaban seguridad de almacenamiento tenían una viscosidad aceptable. Además, generalmente estas emulsiones tienen tamaño pequeño de gotas de peróxido, lo que resulta ventajoso si se usan en reacciones de polimerización, para las cuales resultan apropiadas. Tales tamaños de gota pequeños y distribuciones de tamaño de gota permiten controlar mejor el proceso de polimerización, ya que aumenta la eficiencia del peróxido, mejorando de este modo el rendimiento espacio-tiempo de dicho proceso. En la emulsión del invento, la cantidad de poli(acetato de vinilo) (PVAc) puede ser muy pequeña, por ejemplo, menor de 1%, lo que reduce considerablemente el coste de dicha emulsión, ya que el PVA es caro, y lo que disminuye el valor COD de la fase acuosa. Aunque el invento resulta apropiado para producir emulsiones de peróxido de diacilo, peroxidicarbonatos y emulsiones que comprenden una mezcla de estas dos clases de peróxidos, resulta particularmente apropiado para preparar emulsiones de peróxidos que, cuando se diluyen hasta una concentración de 75% en isododecano, tienen una temperatura de descomposición autoacelerada (como se determina de acuerdo con las normativa UN convencional) de 10°C o menos. Típicamente, tales peróxidos o mezclas de peróxidos requieren la utilización de agentes anticongelantes cuando se produce una emulsión, dando como resultado emulsiones con un COD elevado. Más preferiblemente, las emulsiones de acuerdo con el invento comprenden al menos uno o más peroxidicarbonatos, ya que en este caso la disminución del valor COD es mayor, en comparación con las emulsiones convencionales. Del modo más preferido, las emulsiones del presente invento comprenden esencialmente solo uno o más peroxidicarbonatos.

El valor de COD relativamente bajo de la fase acuosa de la emulsión garantiza que se reduce considerablemente el peligro desde el punto de vista ambiental. La fase acuosa se define abarcando todos los constituyentes de la emulsión de peróxido excepto el peróxido en sí mismo y/o cualquier diluyente orgánico del peróxido. Dicho valor de COD se define como los mg de oxígeno que se necesitan para la oxidación de los compuestos orgánicos en 100 mg de la fase acuosa de la emulsión. Por tanto, dicho valor de COD depende de la cantidad de compuestos orgánicos, por ejemplo, los agentes anticongelantes y los coloides protectores, en la fase acuosa. La cantidad de agente anticongelante añadida a la fase acuosa de la emulsión puede determinarse mediante la reducción del punto de congelación de la emulsión acuosa. Es

ES 2 249 720 T3

comúnmente sabido que el punto de congelación disminuye alrededor de 18,6°C por mol de agente anticongelante disuelto en 100 g de agua. En otras palabras, las emulsiones pueden contener agentes anticongelantes con un peso molecular relativamente bajo en una fracción de peso molecular menor que el los agentes con peso molecular elevado, para dar lugar a la misma disminución del punto de congelación. La disminución requerida del punto de congelación para la emulsión de peróxido depende de la temperatura de almacenamiento deseada, que es específica para cada peróxido. Por ejemplo, para un peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) esta temperatura de almacenamiento es -15°C, como se describe en el folleto titulado "Initiators for High Polymers" con código 1000225 de Akzo Nobel Chemicals B.V. Si se comparan metanol y propilenglicol, resulta evidente que se necesitan menos miligramos de metanol que de propilenglicol en la emulsión, con el fin de obtener la misma disminución del punto de congelación. Por consiguiente, teniendo también en cuenta que se necesitan alrededor de 1,3 mg y alrededor de 1,7 mg de oxígeno para la oxidación de 1 mg de metanol y de 1 mg de propilenglicol, respectivamente, está claro que el COD de la fase acuosa que contiene metanol es considerablemente menor que el COD de la fase acuosa que contiene propilenglicol con igual punto de congelación. Un valor de COD aceptable de la fase acuosa en lo que respecta al agente anticongelante es como máximo 50 mg de oxígeno por cada 100 mg de fase acuosa, preferiblemente como máximo 40 mg de oxígeno por cada 100 mg de la fase acuosa, y del modo más preferido como máximo 30 mg de oxígeno por cada 100 mg de la fase acuosa.

Se nota que el presente invento se refiere a emulsiones que son líquidas cuando se almacenan a la temperatura de almacenamiento recomendada. Por lo tanto, no se refiere a productos que también son conocidos como "emulsiones congeladas", que son sólidos a la temperatura de almacenamiento recomendada, y que típicamente contienen muy poca cantidad o nada de agente anticongelante.

Las emulsiones de peróxido del invento son concentradas, lo que se define en la presente memoria como emulsiones en las que la cantidad de peróxido supera el 40% en peso. Preferiblemente, la concentración de peróxido en las emulsiones de acuerdo con el invento es de al menos 52,5% en peso, más preferiblemente de al menos 55% en peso y del modo más preferido de al menos 60% en peso. La concentración de peróxido es como máximo 75% en peso, más preferiblemente como máximo 70% en peso y del modo más preferido de cómo máximo 65% en peso. Estas emulsiones de peróxido garantizan costes de transporte y manipulación considerablemente reducidos, en comparación con las emulsiones de peróxido convencionales que contienen 40% en peso o menos de peróxido. De manera predominante los aspectos de seguridad de la emulsión final determinan el extremo superior del intervalo de concentración de peróxido. Se comprobó que una elección apropiada del contenido de agua/agente anticongelante de la formulación mejora posteriormente las características de seguridad. Más específicamente, cuando se escogen de manera apropiada, el agua y el anticongelante puede disipar el calor de descomposición del peróxido.

Preferiblemente, las emulsiones de peróxido de acuerdo con el invento comprenden un peróxido que es líquido o está disuelto a -10°C, en particular un peróxido que tiene una temperatura de almacenamiento recomendada de 15°C o menos, más preferiblemente una temperatura de almacenamiento recomendada de 10°C o menos, incluso más preferiblemente una temperatura de almacenamiento recomendada de 0°C o menos, y del modo más preferido una temperatura de almacenamiento recomendada de -10°C o menos. Típicamente, la temperatura de almacenamiento recomendada viene especificada por el productor del peróxido. Si no se conoce la temperatura de almacenamiento recomendada, se hace referencia al folleto de Akzo Nobel Chemicals B.V. "Initiators for high polymers" con código 10737.

Preferiblemente, los peroxidicarbonatos utilizados en las emulsiones acuosas de acuerdo con el invento incluyen: peroxidicarbonato de di-sec-butilo (Trigonox® SBP), peroxidicarbonato de dibutilo (Trigonox® NBP), peroxidicarbonato de diisopropilo (Trigonox® IPP), peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) (Trigonox® EHP), (Trigonox® ADC), peroxidicarbonato de dibutilo (Trigonox® NBP), peroxidicarbonato de bis(3-metoxibutilo), peroxidicarbonato de bis(isobutilo), peroxidicarbonato de dineopentilo, peroxidicarbonato de bis(1-metilheptilo), peroxidicarbonato de bis[2-(2-metoxietoxi)etilo], peroxidicarbonato de bis(3-metoxi-3-metilbutilo) y peroxidicarbonato de bis(2-etoxietilo). Otros ejemplos son peroxidicarbonato de estearilo disuelto y peroxidicarbonato de dicitlohexilo. Puede utilizarse cualquier disolvente inerte de empobrecimiento apropiado para diluir y/o disolver cualquiera de los peroxidicarbonatos. Tales disolventes son conocidos en la técnica e incluyen por ejemplo isododecano.

Como se ha dicho anteriormente, peróxidos de diacilo apropiados para ser utilizados en las emulsiones acuosas de acuerdo con el invento son los que son líquidos o están disueltos a -10°C. Peróxidos de diacilo preferidos incluyen: peróxido de diisobutiroilo, peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoilo), peróxido de di(2-etilhexanoilo), peróxido de di(2-etilbutanoilo) y peróxidos de diacilo asimétricos tales como peróxido de isobutiroilo y octanoilo, peróxido de isobutiroilo y decanoilo, peróxido de isobutiroilo y lauroilo, peróxido de etilbutanoilo y decanoilo y peróxido de 2-etilhexanoilo y lauroilo. Los peróxidos de diacilo más preferidos comprenden al menos un resto isobutiroilo del fórmula



ES 2 249 720 T3

El coloide protector a utilizar en las emulsiones acuosas de acuerdo con el invento debe ser un PVAC con un grado de hidrólisis de al menos 45, más preferiblemente de al menos 48% y del modo más preferido de al menos 50%, y como máximo 80%, preferiblemente como máximo 70%, más preferiblemente como máximo 62,5% y del modo más preferido como máximo 60%. Un PVAC con un grado de hidrólisis por debajo de 45% no puede utilizarse ya que dicho PVAC no es soluble en la mezcla de agua y anticongelante. Un PVAC con un grado de hidrólisis por encima de 80% da lugar a emulsiones con viscosidad demasiado elevada. En vez de utilizar un tipo de PVAC, también puede utilizarse una mezcla de dos o más PVACs. En ese caso la mezcla puede verse como un PVAC cuyo grado de hidrólisis es grado de hidrólisis medio ponderado de los PVACs. Preferiblemente, tal mezcla de PVACs no comprende un PVAC con un grado de hidrólisis por debajo de 45% o por encima de 80%, por las razones anteriormente mencionadas. Se comprobó que las celulosas no resultaban apropiadas, ya que el nivel al que se utilizan dan lugar a emulsiones con un COD demasiado elevado.

La cantidad de PVAC a utilizar en las emulsiones de acuerdo con el invento depende de la concentración y de los tipos de peróxidos y tensioactivos utilizados y de la viscosidad deseada de la emulsión final. Típicamente, la cantidad de PVAC en la emulsión final será de al menos 0,01% en peso, preferiblemente de al menos 0,1% en peso, y del modo más preferido de 0,5% en peso, y como máximo 2,5% en peso, más preferiblemente como máximo 2,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo 1,5% en peso, y del modo más preferido como máximo 1,0% en peso. La utilización de estos coloides protectores en combinación con los tensioactivos anteriormente mencionados permite la producción de emulsiones de peroxidicarbonato concentradas, estables frente al almacenamiento y seguras. Un valor de COD aceptable de la fase acuosa en lo que se refiere a PVAC es como máximo 5 mg de oxígeno por cada 100 mg de fase acuosa, preferiblemente como máximo 3 mg de oxígeno por cada 100 mg de fase acuosa, más preferiblemente como máximo 2 mg de oxígeno por cada 100 mg de fase acuosa, y del modo más preferido como máximo 1,5 mg de oxígeno por cada 100 mg de fase acuosa.

Además, es necesario añadir un tensioactivo no iónico a la emulsión de peróxido. En esta parte descriptiva de la memoria, el término “tensioactivo” se refiere al compuesto químico tensioactivo que va a ser utilizado en las formulaciones de peróxido de acuerdo con el invento y que tiene influencia sobre la tensión superficial interfacial entre el agua y la fase de peróxido. Tales compuestos se conocen también como “emulgentes”. Preferiblemente, la emulsión acuosa de peróxido de acuerdo con el invento contiene únicamente un tensioactivo con un valor de HLB de 15 o mayor. Son más preferidos tensioactivos con un valor de HLB de al menos 16, y más preferidos son los tensioactivos con un valor de HLB de al menos 17. Si se desea, puede utilizarse una mezcla de tensioactivos. En ese caso, los tensioactivos combinados deberían tener un valor de HLB de 15 o mayor, mientras que es preferible que todos los tensioactivos tengan un valor de HLB mayor que 10, preferiblemente mayor que 12,5, y más preferiblemente de 15 o mayor, ya que tensioactivos con un valor de HLB menor pueden tener un efecto adverso sobre la viscosidad de la emulsión final. Como los tensioactivos con un HLB de menos de 10 aumentan de manera no deseada la viscosidad de la emulsión, los ésteres de sorbitán tales como oleato de sorbitán (HLB 4,3) y laurato de sorbitán (HLB 8,5) no resultan apropiados. El valor de HLB determina el equilibrio hidrófilo-lipófilo, como se describe en “The Atlas HLB-System, a time saying guide to emulsifier selection”, publicado por Atlas Chemical Industries Inc., 1963. Para mezclas de tensioactivos el valor de HLB se calcula a partir de la relación en peso de los componentes, como también se menciona en esta publicación.

Los tensioactivos no iónicos que se utilizan en las emulsiones acuosas de acuerdo con el invento son copolímeros de bloques de óxido de alquileo, alcoholes grasos etoxilados y ácidos grasos etoxilados. Los tensioactivos preferidos son alcoholes grasos etoxilados y ácidos grasos etoxilados con un valor de HLB mayor que 15. Tales alcoholes grasos etoxilados son los más preferidos. Ejemplos de alcoholes grasos etoxilados apropiados incluyen alcohol laurílico etoxilado, por ejemplo, con un grado de etoxilación de 23, que tiene un valor de HLB de 16,9, y que se obtiene a partir de ICI como Brij® 35, alcohol dodecílico etoxilado, tal como Remcopal® 20, alcohol miristílico etoxilado, alcohol cetílico etoxilado, alcohol oleílico etoxilado, mezclas etoxiladas de alcoholes, tal como Ethylan® CO35, que es el producto etoxilado de una mezcla de alcohol palmítico y alcohol oleílico, alcoholes etoxilados procedentes de aceite de coco, ácido palmítico y/o sebo y alcohol estearílico etoxilado, por ejemplo, con un grado de etoxilación de 80 con un valor de HLB de 18,5, y que se obtiene a partir de Akzo Nobel como Bero1® 08. Se encontró que estos productos resultan fundamentalmente apropiados para preparar emulsiones con buenas propiedades de estabilidad, seguridad y viscosidad a concentraciones elevadas de peroxidicarbonato. Incluso con concentraciones de PVA por debajo de 1,0% en peso, el tamaño medio de la gota del peróxido es extremadamente pequeño -generalmente menor que 4 μm - con una distribución relativamente estrecha de tamaño de gota. Preferiblemente, la cantidad de tensioactivo o de la combinación de tensioactivos en la emulsión final es al menos 0,01% en peso, preferiblemente al menos 0,02% en peso, y más preferiblemente al menos 0,05% en peso, y como máximo 5% en peso, preferiblemente como máximo 2% en peso, y del modo más preferido como máximo 1% en peso. Un valor aceptable de COD de la fase acuosa en lo que se refiere al tensioactivo es como máximo 20 mg de oxígeno por cada 100 mg de fase acuosa, preferiblemente como máximo 10 mg de oxígeno por cada 100 mg de fase acuosa, más preferiblemente como máximo 5 mg de oxígeno por cada 100 mg de fase acuosa, y del modo más preferido como máximo 2 mg de oxígeno por cada 100 mg de fase acuosa.

En vez del tensioactivo, o junto con el tensioactivo, se utiliza un anticongelante en las emulsiones de acuerdo con el invento, de forma que la emulsión sea colable y/o bombeable a la temperatura de almacenamiento recomendada y por debajo de ella que, como puede averiguarse a partir del folleto titulado “Initiators for High Polymers” con código 1000225 de Akzo Nobel Chemicals B.V., es específico para cada fase que contiene peróxido. La cantidad de supresor del punto de congelación a utilizar depende del tipo de anticongelante, o de la mezcla de agentes

ES 2 249 720 T3

anticongelantes utilizada. De manera apropiada, primero se prepara una mezcla de anticongelante y agua que contiene suficiente cantidad de anticongelante como para ser colable a las temperaturas indicadas. A continuación, puede usarse esta mezcla en el proceso posterior para preparar las emulsiones. Aunque es posible utilizar la mayoría de agentes anticongelantes, tales como sales y compuestos orgánicos, es preferible utilizar compuestos orgánicos escogidos entre metanol, etanol, propanol, isopropanol, glicol, propanodiol y glicerol, ya que se sabe que tales compuestos apenas tendrán efecto sobre los procesos de polimerización en los que se utilizan las emulsiones de peróxido. Del modo más preferido, se utiliza metanol como anticongelante, ya que el valor de COD de la fase acuosa es relativamente bajo (*vide supra*) y, además, porque es más probable que agentes tales como etilenglicol, propanol o propano acaben en el polímero que se forma cuando se utilizan emulsiones acuosas como fuente de radicales libres en el proceso de polimerización, dando lugar a propiedades organolépticas del polímero menos deseadas. También pueden utilizarse combinaciones de dos o más agentes anticongelantes en las emulsiones de acuerdo con el invento. Si, por ejemplo, se añade etilenglicol a la mezcla de agua y metanol en una cantidad relativamente pequeña, la inflamabilidad se verá influenciada positivamente, y la mezcla total será menos inflamable a la misma temperatura. Nótese que si el valor de COD de la fase acuosa es demasiado elevado debido a la presencia de metanol, entonces el compuesto orgánico puede ser sustituido por algunas sales inorgánicas. Preferiblemente, la cantidad de anticongelante se escoge de forma que la fase acuosa no se congele a la temperatura de -10°C , preferiblemente la emulsión no se congele a la temperatura de -15°C , más preferiblemente la emulsión no se congele a la temperatura de -20°C .

Las composiciones de acuerdo con el invento contienen una cantidad suficiente de los tensioactivos y/o de los agentes anticongelantes para dar lugar a las emulsiones acuosas de peróxido deseadas estables y seguras.

Si se desea, las emulsiones de acuerdo con el invento pueden comprender uno o más espesantes en una concentración de hasta 2% en peso, con el fin de controlar la viscosidad de la composición. Si se utiliza, el espesante preferiblemente constituye menos de 1% en peso de la emulsión. Ejemplos no limitantes de espesantes útiles en la formulación son goma xantán, goma arábiga y alginato. No obstante, preferiblemente los espesantes se omiten de las emulsiones acuosas.

Además de los compuestos mencionados, las composiciones de acuerdo con el invento también pueden comprender otros aditivos "estándar", incluyendo agentes para ajustar el pH tales como óxido de calcio o tampones de fosfato, agentes complejantes y, si se desea, biocidas, por ejemplo, fungicidas. La concentración de estos aditivos depende del efecto deseado y de los otros ingredientes de la emulsión. Dada la información presentada en la presente memoria, el experto no tendrá problema para escoger las concentraciones apropiadas de los ingredientes individuales de la emulsión seleccionada, ya que afectarán de manera negativa al valor de COD de la fase acuosa.

Lo que se entiende por emulsiones estables frente al almacenamiento es los productos no se separan a la temperatura de almacenamiento y que tienen un tamaño medio en volumen de la gota de peroxidocarbonato (d_{50}) y un percentil 99 de la distribución del tamaño de gota (d_{99}) que no cambian en más de $5\ \mu\text{m}$ durante las doce semanas de almacenamiento. Preferiblemente, el cambio de d_{50} es menos de $3\ \mu\text{m}$, más preferiblemente menos de $2\ \mu\text{m}$, y del modo más preferido menos de $1\ \mu\text{m}$, dado que los cambios en el tamaño de la gota influyen la viscosidad y la posterior estabilidad de la emulsión frente al almacenamiento, al tiempo que el proceso de polimerización también puede verse influenciado negativamente cuando se introducen gotas de peróxido de gran tamaño, por ejemplo, mediante un número mayor de ojos de pez. Es también por esta razón que el d_{50} de la distribución del tamaño de gota debe ser menor que $10\ \mu\text{m}$, mientras que se prefiere un d_{50} inferior a $5\ \mu\text{m}$, particularmente inferior a $4\ \mu\text{m}$. El tamaño de gota se determina por medio de una técnica de dispersión suave, utilizando un Malvern® Easy Sizer.

Como se ha mencionado anteriormente, es importante que las emulsiones de peróxido concentrado de acuerdo con el invento tengan una viscosidad que permita un fácil manejo y utilización. En la práctica, esto significa que el producto debe tener una viscosidad inferior a $1.500\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, cuando se mide a la temperatura de almacenamiento recomendada empleando un viscosímetro Erichsen, modelo 332 ($0-1.500\ \text{mPa}\cdot\text{s}$). Preferiblemente, la viscosidad Erichsen es inferior a $500\ \text{mPa}\cdot\text{s}$. De manera alternativa, se encontró que las emulsiones apropiadas tenían una viscosidad por debajo de $5.000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ cuando se mide a la misma temperatura, usando un Brookfield LVT con husillo sp3 a $12\ \text{rpm}$. Preferiblemente, las emulsiones tienen una viscosidad Brookfield inferior a $3.000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$.

Como se sabe, los peróxidos son compuestos orgánicos lábiles térmicamente. Debido a que la descomposición del peróxido es exotérmica, resulta peligroso cuando el calor de descomposición no puede disiparse, por ejemplo, mediante pérdida de calor a la zona de alrededor. Cuando tiene lugar la acumulación de calor, la reacción de descomposición se vuelve finalmente incontrolable y potencialmente peligrosa. Para evitar tales situaciones no deseadas, el peróxido se formula típicamente con uno o más agentes de empobrecimiento, tales como materiales inorgánicos inertes, incluyendo agua. Generalmente, las emulsiones acuosas de peróxido se consideran productos seguros, porque el peróxido se dispersa en la fase acuosa, lo que resulta apropiado para la retirada del calor de descomposición de las moléculas de peróxido, por ejemplo, mediante convección y/o evaporación. No obstante, se observa que muchas emulsiones de peróxido de acuerdo con las formulaciones de la técnica anterior tienen el inconveniente de que muestran separación de fase al calentarse, en particular a temperaturas a las que la evaporación de agua resulta apreciable. Si es así, el peróxido se separa y forma una fase de peróxido altamente concentrada, cuyo calor de descomposición no se disipa. Como resultado de esto, tales emulsiones acuosas de peróxido pueden resultar tan peligrosas como el peróxido puro. Por tanto, uno de los objetos de las emulsiones de acuerdo con el inven-

ES 2 249 720 T3

to era desarrollar formulaciones que no formaran una cantidad significativa de una fase peligrosa tras el calentamiento.

Se considera que una emulsión de acuerdo con el invento es segura si se forma menos de 10% en volumen de una o más de otras fases o, si tiene lugar la separación de fase de más de 10% en volumen, ninguna de las fases tiene un contenido de peróxido tal que el contenido de oxígeno activo sea mayor que 1% en peso. En un ensayo de discriminación para el comportamiento "seguro" se mantiene una muestra de la emulsión a una temperatura que está 35°C por encima de la bien conocida temperatura de descomposición autoacelerada (SADT) de la fase de peróxido presente en la emulsión durante 8 horas.

Las emulsiones del invento pueden producirse de manera convencional. Típicamente, los compuestos de la emulsión se mezclan y/o se homogeneizan utilizando equipamiento bien conocido, tal como molinos de coloides, molino de perlas, homogeneizadores de presión, fluidizadores, homogeneizadores ultrasónicos, etc. Debido a que muchos de los peroxidicarbonatos no son estables a temperaturas elevadas, la mezcla y/o la homogeneización debe hacerse por debajo de una temperatura de 15°C, preferiblemente bien por debajo de la SADT.

Preferiblemente, las emulsiones del invento se utilizan en procesos de polimerización en suspensión o en emulsión. No obstante, también pueden utilizarse en otros procesos, tales como procesos de modificación de polímeros, reacciones de reticulación, procesos de polimerización en masa y procesos de curado de, por ejemplo, resinas de poliéster insaturadas. En estos procesos puede hacerse reaccionar una variedad de monómeros y/o polímeros incluyendo, por ejemplo, acrilatos, ésteres vinílicos, haluros vinílicos, éteres vinílicos, compuestos aromáticos de vinilo, tales como estireno, alquenos inferiores, polibutadieno, copolímeros de metacrilato-butadieno-estireno y similares. Por tanto, las emulsiones pueden utilizarse, por ejemplo, en la polimerización en masa de monómero de cloruro de vinilo (VCM). No obstante, las emulsiones se usan más preferiblemente en procesos de polimerización en suspensión o en emulsión en los que al menos se hace reaccionar VCM, estireno o un met(acrilato). La más preferida es la utilización de las emulsiones en el proceso de polimerización en suspensión de predominantemente VCM. Las emulsiones solo se pueden utilizar en estos procesos cuando no afecten a las propiedades del polímero resultante, o que lo hagan de forma muy limitada. En el proceso de polimerización de VCM preferido, esto significa que apenas se observan incrustaciones y que el tamaño de partícula de PVC, la porosidad, el número de ojos de pez y las propiedades eléctricas apenas se ven afectadas.

Nótese que todos los porcentajes en peso según se utilizan en la presente memoria están basados en el peso de la emulsión acuosa total.

Como se entiende, el valor de COD es tan pequeño como sea posible, aunque puede variar a lo largo de un amplio intervalo dependiendo de los ingredientes y de las cantidades en que sean utilizados. Típicamente, el COD total de la fase acuosa está por debajo de 50 mg de oxígeno por cada 100 mg de emulsión, preferiblemente por debajo de 40 mg de oxígeno por cada 100 mg de emulsión, más preferiblemente por debajo de 30 mg de oxígeno por cada 100 mg de emulsión, incluso más preferiblemente por debajo de 25 mg de oxígeno por cada 100 mg de emulsión, y del modo más preferido por debajo de 20 mg de oxígeno por cada 100 mg de emulsión. Más preferiblemente, el valor de COD de la fase acuosa en relación con la cantidad de peróxido en la fase orgánica está por debajo de 2 mg de oxígeno por cada 100 mg de emulsión por cada g de peróxido, más preferiblemente por debajo de 1,5 mg de oxígeno por cada 100 mg de emulsión por cada g de peróxido, incluso más preferiblemente por debajo de 1,0 mg de oxígeno por cada 100 mg de emulsión por cada g de peróxido, y del modo más preferido por debajo de 0,5 mg de oxígeno por cada 100 mg de emulsión por cada g de peróxido.

Las emulsiones de peróxido de acuerdo con el invento y sus usos se ilustran más en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

En los ejemplos, se usaron los siguientes productos y abreviaturas:

EHP = peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) (Trigonox® EHP ex Akzo Nobel)

PVA65 = PVAC saponificado al 62-68%

ESA = alcohol estearílico etoxilado (HLB = 18,5).

Las emulsiones acuosas de peroxidicarbonato como las descritas en los siguientes ejemplos comprenden EHP, PVA65, opcionalmente ESA, agua y metanol. Las cantidades de cada compuesto se presentan en la tabla.

ES 2 249 720 T3

Ejemplos comparativos A y B

Los ejemplos comparativos A y B tienen una concentración de EHP de 50% en peso, siendo reducido el porcentaje en peso de PVA65.

5

TABLA 1

Ejemplo	A (referencia)	B
EHP (puro) (% en peso)	50	50
PVA65 (% en peso)	3,0	1,5
Agua de equilibrio/metanol (% en peso, % en peso)	71/29	71/29
d99 1 día (micrómetro)	2,5	3,3
d99 4 semanas (micrómetro)	2,8	7,2
d50 1 día (micrómetro)	1,8	2,4
d50 4 semanas (micrómetro)	2,0	3,2
Separación durante el almacenamiento (4 semanas)	ninguna	Muy ligera
Ensayo de seguridad de separación	OK	FALLO
Erichson [mPa·s] (4 semanas, 0°C)	220-205	120-90
Brookfield [mPa·s] (4 semanas, 0°C)	160-190	110
Brookfield [mPa·s] (4 semanas, -10°C)	2080	2304

10

15

20

25

30

35

40

A partir de los Ejemplos A y B de la Tabla 1, está claro que el tamaño medio de gota (d50) crece cuanto menos PVA65 se usa, igual que ocurre para la distribución del tamaño de gota del percentil 99 (d99). De igual manera, menores concentraciones de PVA dan lugar a una emulsión no segura, como se observa a partir del ensayo de seguridad de separación descrito anteriormente. También se encontró que las emulsiones concentradas de peróxido en las que se substituyó el agua por peróxido eran no seguras y tenían problemas de viscosidad.

50 Ejemplos 1-3

En el Ejemplo 1 se aumentó la cantidad de EHP hasta 55% en peso, mientras que en los Ejemplos 2 y 3, se aumentó la concentración de EHP hasta alrededor de 62 y 61% en peso, respectivamente. Los Ejemplos 1-3 además comprenden PVA65, ESA, agua y metanol.

55

60

65

ES 2 249 720 T3

TABLA 4

Ejemplo	1	2	3
5 EHP (puro) (% en peso)	55	ca 62	ca 61
PVA65 (% en peso)	0,8	0,6	0,6
10 ESA (% en peso)	0,3	0,3	0,3
Agua de equilibrio/metanol (% en peso/% en peso)	69/31	69/31	69/31
15 La temperatura de almacenamiento es 15°C			
d99, 1 día [micrómetro]	2,8	2,5	2,5
d99, 2 semanas [micrómetro]	Sin datos	Sin datos	2,5
d99, 4 semanas [micrómetro]	3,8	2,9	Sin datos
20 d99, 8 semanas [micrómetro]	3,3	2,5	Sin datos
d99, 12 semanas [micrómetro]	3,4	2,9	Sin datos
d50, 1 día [micrómetro]	2,1	1,8	2,0
d50, 2 semanas [micrómetro]	Sin datos	Sin datos	2,0
d50, 4 semanas [micrómetro]	2,5	2,0	Sin datos
d50, 8 semanas [micrómetro]	2,4	2,3	Sin datos
d50, 12 semanas [micrómetro]	2,6	2,2	Sin datos
30 Separación inferior (8 semanas)	Ninguna	Ninguna	Sin datos
Separación superior (8 semanas)	Ninguna	Ninguna	Sin datos
Separación superior (12 semanas)	1 mm	Sin datos	Sin datos
35 Ensayo de seguridad de separación	OK	OK	Sin datos
Erichson [mPa·s]			
(-10°C, 2 semanas)	Sin datos	Sin datos	370
(-10°C, 4 semanas)	300	475	390
(-10°C, 8 semanas)	300	470	Sin datos
(-10°C, 12 semanas)	Sin datos	470	Sin datos
(-6°C, 12 semanas)	255	Sin datos	Sin datos
45 Brookfield [mPa·s]			
(-14°C, 2 semanas)	Sin datos	Sin datos	680
(-14°C, 4 semanas)	720	2020	1010
(-14°C, 8 semanas)	1050	2220	Sin datos
(-14°C, 12 semanas)	Sin datos	2590	Sin datos
50 (-10°C, 12 semanas)	910	Sin datos	Sin datos

55 Todos los ejemplos tienen valores de d50 y d99 bajos en comparación con el Ejemplo B que contiene poco PVA. Estos valores no varían de manera significativa tras 12 horas de almacenamiento. Es posible añadir una pequeña cantidad de ESA y una pequeña cantidad de PVA para preparar una emulsión de peroxidicarbonato altamente concentrada con un tamaño medio de gota pequeño y una distribución estrecha de tamaño de gota, con una buena estabilidad de almacenamiento y seguridad. Además debe notarse que, a pesar de la concentración elevada de EHP, la viscosidad como es representada por las viscosidades de Erichson y Brookfield es relativamente baja. Las pequeñas cantidades de ESA y PVA garantizan que se obtiene una fase acuosa con un valor bajo de COD, especialmente un valor de COD bajo por cada gramo de peróxido en la formulación. De igual manera, el uso de metanol garantiza que el valor de COD sea bajo. Además se muestra que, en comparación con las emulsiones convencionales de peróxido, de manera sorprendente es posible preparar las presentes emulsiones con un valor de COD más bajo por cada 100 g de peróxido.

65 Cuando se evaluó un proceso convencional de polimerización en suspensión de monómero de cloruro de vinilo, de manera sorprendente se encontró que con la misma carga de peróxido y en las mismas condiciones de polimerización, el polímero de los experimentos en los que se usaron las emulsiones de acuerdo con el invento mostró un número reducido de partículas gruesas de PVC y considerablemente menos ojos de pez, el término usado convencionalmente

ES 2 249 720 T3

en la industria para los defectos observados cuando se preparan láminas del polímero. Se observó disminución no solo en comparación con los experimentos en los que se usaron disoluciones convencionales o peróxidos puros, sino, extraordinariamente, también cuando se compara con los experimentos en los que se usaron emulsiones convencionales de peróxido. A modo de ilustración del efecto se aporta la comparación del análisis del polímero que resulta de la polimerización estándar en suspensión de cloruro de vinilo usando un reactor de 10 litros en el que se polimerizaron 2,87 kg de monómero de vinilo usando las emulsiones de peróxido del Ejemplo 3 y del Ejemplo Comparativo A.

Emulsión de peróxido de:	Ejemplo A	Ejemplo 3
Partículas gruesas de PVC > 800 μm (g)	4	2,4
D ₅₀ de las partículas de PVC (análisis húmedo)	173 μm	177 μm
Densidad aparente del polvo de PVC seco (kg/m ³)	493	494
Porosidad del polvo de PVC seco (%) (absorción DOP convencional)	25,3	25,3
Ojos de pez (dm ⁻²)	10 - 11	4 - 7

ES 2 249 720 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una emulsión acuosa que comprende de 52,5 a 75% en peso de uno o más peróxidos escogidos en el grupo de peróxidos de diacilo y peroxidicarbonatos, de 0,01 a 2,5% en peso de un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado que tiene un grado de hidrólisis de al menos 45 y como máximo 80%, una cantidad estabilizadora de uno o más tensioactivos no iónicos que tienen un valor de HLB de al menos 10, y uno o más agentes anticongelantes tales que dan como resultado una formulación estable y segura con un valor de COD aceptable.
- 10 2. La emulsión acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el tensioactivo no iónico es un alcohol graso etoxilado que tiene un valor de HLB de al menos 15, preferiblemente de al menos 16, y del modo más preferido de al menos 17.
- 15 3. La emulsión acuosa de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el alcohol graso etoxilado está presente en una cantidad de 0,001 a 5% en peso, preferiblemente de 0,01-1% en peso.
- 20 4. La emulsión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente anti-congelante es un compuesto que se escoge en el grupo formado por metanol, etanol, isopropanol, glicol, propanodiol, glicerol y sus combinaciones, y se usa en una cantidad tal que la emulsión no se congela a una temperatura de -10°C, preferiblemente la emulsión no se congela a una temperatura de -15°C, más preferiblemente la emulsión no se congela a una temperatura de -20°C.
- 25 5. La emulsión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tamaño medio en volumen de la gota de la fase que contiene peróxido es menor que 4 μm .
- 30 6. La emulsión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los peróxidos comprenden uno o más peroxidicarbonatos.
- 35 7. Un proceso en el que la emulsión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 se usa como fuente de radicales libres.
- 40 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que se polimeriza uno o más monómeros etilénicamente insaturados.
- 45 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que se polimeriza cloruro de vinilo, opcionalmente junto con otros monómeros y/o en presencia de un polímero.
- 50
- 55
- 60
- 65