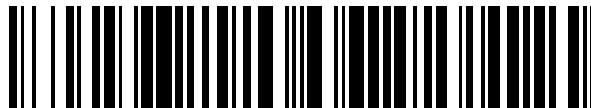


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 965**

51 Int. Cl.:

C08F 12/08 (2006.01)

C08F 4/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2010 E 10712412 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 2414407**

54 Título: **Suspensión acuosa de peróxido de diacilo sólido**

30 Prioridad:

03.04.2009 EP 09157292

14.04.2009 US 169010 P

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

27.05.2014

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)**

**Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL**

72 Inventor/es:

O, BOEN HO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 462 965 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

Suspensión acuosa de peróxido de diacilo sólido

La presente invención se refiere a una suspensión acuosa de peróxido de diacilo y su uso en la producción de polímeros superiores, es decir, polímeros con un peso molecular mayor que 1000 g/mol, en particular de poliestireno (expansible).

Los peróxidos de diacilo sólidos se conocen como iniciadores apropiados en la producción de polímeros superiores. En particular, se sabe que el peróxido de dibenzoilo (BPO) es apropiado como iniciador en la polimerización de sustancias estirénicas, tal como la polimerización en emulsión de estireno para formar poliestireno (expansible). Este proceso se lleva a cabo en suspensión acuosa y se añade el iniciador en forma de suspensión acuosa a la mezcla de reacción. Un ejemplo de dicho proceso de polimerización de estireno es el que se describe en el documento WO 2004/089999, en el que se dosifica el iniciador en la mezcla de reacción durante un período de tiempo - preferentemente, al menos 0,5 horas, más preferentemente 10 horas - de forma continua o semi-continua.

Para este proceso, el uso de un fluido apto para colada de un peróxido finamente dividido, es decir, una suspensión de peróxido que tiene una viscosidad de no más que 800 mPa·s y partículas más pequeñas que 10 micras, es esencial con el fin de dosificar peróxido al reactor de manera apropiada. Una viscosidad más elevada requiere bombas potentes y puede provocar la obstrucción en las tuberías de transporte. Las partículas más gruesas aumentan la abrasión y la obstrucción de las válvulas.

No obstante, generalmente, las suspensiones de baja viscosidad consisten en partículas gruesas y tienen una elevada inhomogeneidad, es decir, separación de fases. Para llevar a cabo la dosificación de manera exacta, no obstante, la ausencia de cualquier inhomogeneidad resulta esencial. Por tanto, para garantizar la operatividad en el mercado, es decir, la capacidad para cubrir un período de tiempo necesario para el transporte, antes del almacenamiento, y la manipulación, no se permite que las suspensiones de peróxido tengan ninguna inhomogeneidad durante al menos dos meses. En otras palabras, el período de caducidad de las suspensiones - definido como el período de tiempo necesario ausente de separación de fases - debe ser de al menos dos meses.

Con el fin de proporcionar suspensiones de baja viscosidad relativamente estables, los dispersantes se añaden generalmente a las suspensiones en concentraciones de varios valores de % en peso. Desafortunadamente, los dispersantes tienden a afectar negativamente a la estabilidad de las suspensiones de poliestireno (expansible) que se forman durante la polimerización de estireno y también afectan negativamente al tamaño de las partículas de estireno que se forman. La cantidad de dispersante de las suspensiones de BPO usada para la producción de poliestireno (expansible) requiere por tanto que sea lo más baja posible.

El documento EP 0 263 619 reconoce este problema y describe suspensiones de BPO que comprenden una celulosa cristalina además de una pequeña cantidad de dispersante. No obstante, las suspensiones de BPO altamente concentradas (es decir, que contienen más de un 35 % en peso de BPO) descritas en el documento tienen una viscosidad demasiado elevada, contienen un disolvente orgánico (etilen glicol) y/o tienen un período de caducidad insuficiente de mucho menos que dos meses.

El documento JP-A 07-330 715 describe suspensiones acuosas de BPO de 40 % en peso de bajo contenido de dispersante y baja viscosidad. El período de caducidad de estas suspensiones, no obstante, es demasiado bajo para su uso práctico. Como se muestra en los Ejemplos siguientes, se obtiene una suspensión espumosa con partículas gruesas, que muestra separación después de unos pocos días.

El documento EP 0 492 712 se refiere a suspensiones de peróxido en agua y a su uso en la polimerización de diferentes monómeros, tales como estireno. Por ejemplo, los peróxidos son peróxido de didecanoilo o dilauroilo. En el ejemplo 12, se prepara una suspensión, que comprende 40 % en peso de peróxido de dilauroilo, 3 % en peso de un dispersante, 0,2 % en peso de goma xantán y agua de equilibrio. El D_{50} del polvo de peróxido es de 9,7 micrómetros y la viscosidad es de 140 mPa·s.

El objeto de la presente invención es proporcionar una suspensión acuosa que comprende 35-45 % en peso de un peróxido de diacilo sólido, comprendiendo dicha suspensión únicamente una cantidad menor de dispersante (no más que 0,8 % en peso), que tenga un contenido orgánico volátil bajo (COV), y que no obstante sea estable durante meses y tenga baja viscosidad.

El objetivo se logra por medio de la presente invención, que se refiere a una suspensión acuosa que comprende:

- 35-45 % en peso de partículas sólidas de peróxido de diacilo que tienen un tamaño de partícula d_{50} dentro del intervalo de 1-10 micrómetros,

- 0,05-0,8 % en peso de un dispersante, y

- no más que 1 % en peso de un disolvente orgánico.

La suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención comprende 35-45 % en peso, preferentemente 38-42 % en peso de partículas sólidas de peróxido de diacilo. Las partículas de peróxido de diacilo tienen un d_{50} dentro del intervalo de 1-10 micrómetros, lo que significa que 50 % en volumen de la cantidad total de partículas de peróxido de la suspensión tiene un tamaño de partícula dentro del intervalo de 1-10 micrómetros (μm). Preferentemente, el d_{50} está dentro del intervalo de 1-7 micrómetros, más preferentemente dentro del intervalo de 2-6 micrómetros. El d_{50} se determina por medio de aplicación de Malvern Mastersizer, que utiliza una técnica estática de dispersión de luz. Preferentemente, la distribución de tamaño de partícula expresada por medio de la relación d_{90}/d_{50} es más pequeña que 6, más preferentemente más pequeña que 5, y del modo más preferido más pequeña que 4.

Ejemplo de peróxidos de diacilo sólido apropiados son peróxido de dibenzoilo (BPO) y peróxido de didecanoilo. Del modo más preferido, el peróxido de diacilo sólido es un peróxido de dibenzoilo, que incluye peróxidos de dibenzoilo sustituidos tales como peróxido de diclorobenzoilo. Del modo más preferido, el peróxido de diacilo es peróxido de dibenzoilo no sustituido, es decir Ph-C(O)-O-O-C(O)-Ph, también denominado BPO.

La suspensión de acuerdo con la presente invención comprende 0,05-0,8 % en peso, preferentemente 0,07-0,8 % en peso y del modo más preferido 0,1-0,6 % en peso de un dispersante. Cantidades menores tienen como resultado suspensiones inestables; cantidades mayores resultan indeseables a la vista del efecto negativo que el dispersante puede tener en las reacciones de polimerización y otras aplicaciones, la mejora de DQO de la suspensión (demanda química de oxígeno) así como por motivos de rentabilidad.

Dispersantes apropiados incluyen todos los dispersantes poliméricos y no poliméricos de adsorción, dispersantes iónicos y no iónicos y sus mezclas. Preferentemente, el dispersante es soluble en agua o dispersable en agua. Los dispersantes insolubles en agua son menos preferidos, debido a que son difíciles de manipular. Preferentemente, el dispersante es uno de los ingredientes que se usan en el proceso en el que se tiene que aplicar la suspensión de peróxido. Más preferentemente, el dispersante es un ingrediente aplicado en la polimerización de sustancias estirénicas o sus mezclas. Del modo más preferido, el dispersante está seleccionado entre el grupo que consiste en poli(acetatos de vinilo) parcial o completamente hidrolizados y sus copolímeros (por ejemplo, copolímeros de acetato de etilen vinilo parcial o completamente hidrolizados), polivinilpirrolidona, sulfonatos de alquilo o arilo, bencenosulfonatos de alquilo o arilo (por ejemplo benceno sulfonato de sodio), sulfatos de alquilo o arilo, y sus mezclas.

La suspensión de acuerdo con la presente invención no contiene más que 1 % en peso de un disolvente orgánico. Preferentemente, contiene menos que 0,5 % en peso, más preferentemente menos que 0,1 % en peso, y del modo más preferido no contiene disolvente orgánico. Ejemplos de disolventes que normalmente están presentes en las suspensiones acuosas de peróxido son disolventes orgánicos polares tales como etilenglicol, glicerol y alcoholes inferiores y sus éteres, tales como polietilen glicol, y disolventes orgánicos no polares tales como ésteres (por ejemplo, fosfato de trimetilo, maleato de dibutilo o adipato de diisodocilo), éteres, hidrocarburos y sus derivados.

El contenido orgánico volátil (COV) de la suspensión de acuerdo con la presente invención preferentemente no es mayor que 15 g/l, más preferentemente no es mayor que 10 g/l, y del modo más preferido no es mayor que 6 g/l. El COV se refiere a la concentración de todos los compuestos que tienen un punto de ebullición menor o igual que 250 °C, medido a una presión atmosférica estándar de 101,3 kPa.

Además de agua, peróxido de diacilo sólido y dispersante, la suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención puede contener cantidades pequeñas de aditivos, tales como espesantes o agentes anti-sedimentación y agentes de ajuste de pH.

Los agentes anti-sedimentación son compuestos que son capaces de retrasar o retardar el proceso de sedimentación dentro de la suspensión. Tanto los agentes anti-sedimentación orgánicos como los inorgánicos resultan apropiados. Generalmente, los agentes anti-sedimentación orgánicos apropiados son de naturaleza polimérica. Ejemplos de agentes anti-sedimentación poliméricos apropiados son homo-, co- y terpolímeros de ácido carboxílicos, celulosa funcionalizada, tales como éteres de celulosa y ésteres, carboximetil celulosa, carboxilmetil celulosa funcionalizada, goma xantán, goma guar, goma de algarrobbillo, goma gelán, pectina, carragenina, goma de agar, poliácridatos, polimetacrilatos, poliestireno funcionalizado (polímeros SMA), ácidos alfa metil estiren polimaleicos, EHEC funcionalizados y poliolefinas funcionalizadas y/o halogenadas. Agentes anti-sedimentación inorgánicos apropiados son sólidos que forman estructuras espaciales, tales como estructuras de tipo placa o estructuras de tipo aguja. Ejemplos de agentes anti-sedimentación inorgánicos apropiados son bentonita, hectorita, sílice, caolinita, montmorillonita y atapulgita.

Preferentemente, los agentes anti-sedimentación provocan que el fluido de la suspensión experimente fluidificación por cizalladura. Más preferentemente, el agente anti-sedimentación provoca tixotropía en el fluido. Del modo más preferido, el agente anti-sedimentación provoca que el fluido muestre un límite de fluencia. Preferentemente, los agentes anti-sedimentación están presentes en la suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención en una cantidad de 0-1 % en peso, más preferentemente de 0,1-0,8 % en peso, y del modo más preferido de 0,2-0,6 % en peso.

Ejemplos de agentes apropiados de regulación de pH son acetato de sodio, óxido de calcio, óxido de magnesio, carbonato de calcio y bicarbonato de sodio. Preferentemente, los agentes reguladores de pH están presentes en la suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención en una cantidad de 0-0,5 % en peso, más preferentemente de 0-0,4 % en peso y del modo más preferido de 0,1-0,3 % en peso.

5 La viscosidad de la suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención está preferentemente por debajo de 800 mPa·s, más preferentemente por debajo de 600 mPa·s, y del modo más preferido por debajo de 400 mPa·s, según viene determinado por medio de un Viscosímetro de Disco de Erichsen de tipo 332/1, intervalo de 0-1500 mPa·s a 22 ± 3 °C.

10 La estabilidad de la suspensión de acuerdo con la presente invención se define en términos de período de caducidad, es decir, el tiempo que transcurre entre la preparación de la suspensión y las trazas iniciales de separación de fases (también denominado separación incipiente), que se expresa por sí misma por medio de la formación de una crema de agua o sedimentación de peróxido. La separación se determina visualmente y con ayuda de una sonda. Preferentemente, el período de caducidad es de al menos 2 meses, más preferentemente al menos 2,5 meses y del modo más preferido de al menos 3 meses.

15 Adicionalmente, la suspensión puede contener también agentes de fijación, sustancias de relleno, etc. No obstante, no resulta recomendable, ya que estos materiales pueden modificar las propiedades de la suspensión. Además, preferentemente la suspensión no contiene una sal polifosfórica de metal alcalino.

20 La suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención se puede preparar por medio de molienda de una mezcla de polvo de peróxido de diacilo, agua, dispersante y otros componentes opcionales en un molino convencional o un dispositivo de dispersión de alta cizalladura. Ejemplos de dichos dispositivos son unidades de elemento rotor/fijo tales como Ultra Turrax®, molinos de coloides, molinos de perlas, molinos de bolas, dispax, molinos ultrasónicos, etc.

25 La suspensión acuosa de acuerdo con la invención se puede usar para todos los procesos en los cuales se pueden usar las suspensiones acuosas de peróxido de diacilo. Esto incluye varias reacciones de polimerización, tales como polimerización en suspensión. Esto incluye la polimerización en suspensión de estireno para formar poliestireno (expansible), de acetato de vinilo para formar poli(acetato de vinilo), de monómeros (met)acrílicos para formar poli(met)acrilatos, y de mezclas de dos o más monómeros (insaturados) para formar copolímeros.

La suspensión de acuerdo con la presente invención resulta especialmente apropiada para procesos en una suspensión de BPO que se tiene que dosificar de manera continua o discontinua.

30 **Ejemplos**

Mediciones de período de caducidad

35 Se dosificaron 400 g de suspensión en una botella de PE de 500 ml con un diámetro de 7,5 cm y se almacenaron a temperatura ambiente (21-23 °C). En una base diaria, se examinó visualmente la suspensión en cuanto a la separación de fases, es decir, la formación de una capa superior de agua y una capa inferior de peróxido, usando una sonda. El período de caducidad es el tiempo que transcurre entre el momento de la separación de la suspensión y el momento de la observación de las trazas iniciales de separación, es decir, la separación incipiente.

Viscosidad

40 Se aplicó un Viscosímetro de Disco de Erichsen de tipo 332/1 (intervalo de 0-1500 mPa·s). Se dosificó una suspensión (200 g) en una copa de estaño (7,3 cm de diámetro y 7,5 cm de altura). Se sumergió el disco de Erichsen en la suspensión hasta la profundidad de medición apropiada, evitando de este modo el "balanceo" de la copa. Se llevó a cabo una primera lectura directamente tras la inmersión y se llevó a cabo una segunda lectura después de un minuto de mezcla.

Determinación del tamaño de partícula BPO

45 Se determinó el tamaño de partícula BPO usando un Master Sizer de tipo S, que incluía una unidad dispersante de tipo QSpec.

Ejemplo Comparativo 1

50 Se re-procesó el Ejemplo 5 del documento JP-A 07-330 715 como se muestra a continuación: se mezcló BPO (Perkadox® L W 75, 75 % activo, suministrado por Akzo Nobel) siguiendo la descripción proporcionada en dicha solicitud de patente con dietilhexilsulfosuccinato, Rhodigel 80 como polisacárido, una disolución de 24 % de NaOH en agua desmineralizada (demi) y agua demi en las cantidades mencionadas en dicha solicitud de patente. Tras la descripción de este ejemplo de la técnica anterior, se agitó simplemente la mezcla; no se molió. La mezcla obtenida tras 20 minutos de agitación contenía una gran cantidad de aire: la densidad disminuyó por debajo de 0,8 kg/l y únicamente se pudieron introducir 389 g en el recipiente de PE de 500 ml. La suspensión resultante contenía

ES 2 462 965 T3

partículas de BPO con un d50 de aproximadamente 180 micrómetros. El período de caducidad fue inferior a 4 días.

Ejemplos 2-5

5 Se prepararon suspensiones acuosas de BPO de 40 % en peso de acuerdo con la invención por medio de mezcla de todos los ingredientes con ayuda de un Ultra Turrax y posteriormente molienda de esta mezcla con un molino de martillos. Antes de medir la viscosidad, se desairearon las suspensiones.

Se usaron los siguientes ingredientes:

- Gohsenol® KP08: polivinilacetato parcialmente saponificado suministrado por Nippon Gohsel.
- Luvitec® K30: polivinilpirrolidona de baja viscosidad suministrada por Basf
- Luvitec® K90: polivinilpirrolidona de alta viscosidad suministrada por Basf
- 10 - Nacconol® 90G: sal de sodio de dodecilbencenosulfato suministrado por Stepan
- Rhodigel® 80: goma xantán suministrada por Grindsted
- BPO: Perkadox® L W75, 75 % activo, suministrado por Akzo Nobel
- NaAc·3H₂O: acetato de sodio trihidratado suministrado por JT Baker

15 La composición de la suspensión y sus viscosidades y período de caducidad se presentan en la Tabla 1. Los resultados muestran que las suspensiones estables de baja viscosidad se pueden obtener usando menos que 0,8 % en peso de dispersante.

Tabla 1

	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
<u>Ingrediente (% en peso)</u>				
BPO	40	40	40	40
Gohsenol KP08	0,5			
Disolución Luvitec K30, calc. como pura		0,08		
Luvitec K90			0,2	
Nacconol 90G				0,3
Espesante: Rhodigel 80	0,5	0,4	0,4	0,4
Regulador de pH: NaAc·3H ₂ O	0,3			0,3
d50 (µm)	3,6	3,6		3,8
d90/d50	2,6	2,7		3,5
Viscosidad (mPa·s)	50-50	60-60	-/-	30-30
Aptitud de colado	Si	Si	Si	Si
Período de caducidad (meses)	-/-	> 2	-/-	> 2,5

Ejemplo Comparativo 6

20 Se preparó una suspensión acuosa de 40 % en peso de peroxidicarbonato de di-tercbutilciclohexilo (Perkadox® 16, ex-AkzoNobel) que contenía 1,5±0,4 % de dispersante (etoxilato de nonilfenol (5)) y agua de equilibrio.

Las partículas de peróxido tenían un d50 de aproximadamente 6 micrómetros.

ES 2 462 965 T3

Las mediciones de período de caducidad mostraron que se requirió al menos 1,0 % en peso de dispersante para obtener un período de caducidad de al menos 2 meses. Esto muestra que no todos los peróxidos sólidos se pueden formular en suspensión acuosa con menos que 1 % en peso de dispersante.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una suspensión acuosa que comprende:
- 35-45 % en peso de partículas sólidas de peróxido de diacilo que tienen un tamaño de partícula d50 dentro del intervalo de 1-10 micrómetros, medido por medio de una técnica estática de dispersión de luz.
- 5 - 0,05 % en peso de un dispersante, y
- no más que 1 % en peso de un disolvente orgánico.
- 2.- Una suspensión acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 que consiste en 35-45 % en peso de partículas sólidas de peróxido de diacilo que tienen un d50 dentro del intervalo de 1-10 micrómetros, 0,05-1,08 % en peso de dispersante, 0-1 % en peso de disolvente orgánico, 0-1 % en peso de agente anti-sedimentación, 0-0,5 % en peso de agente de regulación de pH y agua de equilibrio.
- 10
- 3.- Una suspensión acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que el peróxido de diacilo sólido es un peróxido de dibenzoilo sustituido o no sustituido.
- 4.- Una suspensión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una viscosidad de 800 mPa·s o menos, medida a 22±3 °C por medio de un viscosímetro de disco de Erichsen de tipo 332/1.
- 15
- 5.- Una suspensión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un período de caducidad de al menos dos meses determinado como se describe en el ejemplo.
- 6.- Una suspensión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un contenido orgánico volátil (COV) de 15 g/l o menos, en el que COV se refiere a la concentración de todos los compuestos que tienen un punto de ebullición inicial menor o igual que 250 °C, medido a una presión atmosférica estándar de 101,3 kPa.
- 20
- 7.- Una suspensión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el dispersante está seleccionado entre el grupo que consiste en poli(acetatos de vinilo) parcial o completamente hidrolizados y sus copolímeros, polivinilpirrolidona, sulfonatos de alquilo y arilo, bencenosulfonatos de alquilo o arilo, sulfatos de alquilo o arilo y sus mezclas.
- 25
- 8.- El uso de una suspensión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la producción de polímeros superiores, es decir, polímeros con un peso molecular mayor que 1000 g/mol.
- 9.- El uso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el polímero superior es poliestireno.
- 10.- Un proceso para la producción de polímeros superiores, es decir, polímeros con un peso molecular mayor que 1000 g/mol, en el que se dosifica una suspensión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 al un reactor.
- 30
- 11.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el polímero superior es poliestireno.