

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 496**

51 Int. Cl.:

C08F 14/06 (2006.01)

C08F 285/00 (2006.01)

C08F 292/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2009 E 09756069 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 2473537**

54 Título: **Método para la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en presencia de una nanocarga**

30 Prioridad:

03.09.2009 PL 38896009

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

22.06.2015

73 Titular/es:

**INSTYTUT CHEMII PRZEMYSLOWEJ IM. PROF.
IGNACEGO MOSCICKIEGO (100.0%)
ul. Rydygiera 8
01-793 Warszawa, PL**

72 Inventor/es:

**OBLOJ-MUZAJ, MARIA;
ABRAMOWICZ, AGNIESZKA y
RUCINSKI, JAKUB**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 538 496 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

Método para la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en presencia de una nanocarga

5 Esta invención comprende un método para la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en presencia de una nanocarga con granulación de tamaño nanométrico.

10 La polimerización en suspensión típica de cloruro de vinilo produce poli(cloruro de vinilo) (PVC) con propiedades mecánicas específicas, que dependen en gran medida del peso molecular (expresado para fines comerciales con el valor de Fikentscher, es decir, el denominado *valor K*). Durante el procesamiento del PVC, se usan aditivos para asegurar las propiedades requeridas del producto. Para mejorar las propiedades mecánicas, se añaden diferentes modificadores durante el procesamiento.

15 En la etapa de procesamiento, es posible mejorar las propiedades mecánicas del PVC añadiendo una nanocarga, es decir, montmorillonita o carbonato de calcio precipitado, cuando la relación de nanocarga a PVC supera el 5 % en peso o incluso es mayor del 10 %, observándose una mejora significativa para la relación en peso del 6-10 % en peso. De acuerdo con la bibliografía, la aplicación de arcilla, es decir, silicatos estratificados, por ejemplo montmorillonita, provoca dificultades con la resistencia térmica del PVC, ya que las sales de amonio usadas para el pretratamiento de la arcilla provocan la degradación del PVC (Trlica J., Kaledova A., Malac Z., Simonik J., Pospisil L., ANTEC 2001 conference materials, Dallas, 6-10 de mayo de 2001, communiqué N° 415).

20 Hay algunos informes sobre una preparación de nanocompuesto de PVC justo en la etapa de polimerización. Una diferencia significativa entre estos métodos consiste en el hecho de que en la etapa de procesamiento es relativamente fácil añadir diferentes materiales al PVC (dando como resultado cualquier mejora o deterioro en una propiedad del producto), mientras que en el proceso de polimerización muchos aditivos provocan una reacción inhibitoria, una excesiva aglomeración de granos (bloqueo de la mezcla de polimerización) y otros efectos adversos, incluyendo el deterioro de las propiedades.

25 Los primeros informes de la bibliografía sobre los nanocompuestos de PVC conseguidos en la etapa de polimerización se referían a la adición de montmorillonita especialmente pretratada.

30 La descripción de la patente china CN 1618865 (2005) presenta la producción de nanocompuestos de PVC durante la polimerización. La polimerización de cloruro de vinilo se realizó a una temperatura de 50 °C y una presión de 1 MPa en presencia de nanocargas modificadas, en concreto CaCO₃, modificado con estearatos o SiO₂ funcionalizado con silanos o TiO₂ funcionalizado con titanatos. Los materiales compuestos de PVC producidos de la manera anterior se mezclaron con PVC, estabilizadores térmicos, modificadores y adicionalmente nanocargas, y se procesaron a 140-180 °C, obteniendo nuevos nanocompuestos de PVC. Sus propiedades no se definieron en detalle.

35 Se encontró inesperadamente que la aplicación en el proceso de polimerización de una adición de una nanocarga con construcción esférica y una distribución estrecha del tamaño de partícula (hasta 200 nm) en forma de una nanocarga de sílice no funcionalizada, mejoraba significativamente las propiedades mecánicas del PVC, con la cantidad de nanocargas sustancialmente por debajo de la usada en el procesamiento. De esta manera, no hay necesidad de usar aditivos modificadores en la etapa de procesamiento para el producto final, o sus cantidades pueden estar significativamente limitadas.

40 La aplicación de estas nanocargas en el proceso de polimerización, con intervalos de temperatura típicos de la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo, es decir, 50-70 °C, sustancialmente aumenta la resistencia a la tracción del PVC y el alargamiento a rotura relativo -para productos plastificados- y la resistencia al impacto -para productos rígidos, en comparación con el PVC sin nanocarga añadida. De acuerdo con la invención, la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo, a una temperatura de 50-70 °C, con la aplicación de estabilizadores de suspensión e iniciadores de radicales libres así como con cargas de tamaño nanométrico, consiste en el hecho de que la polimerización se realiza en una mezcla que contiene una nanocarga en forma de nanoesferas con un tamaño promedio de partículas primarias de hasta 200 nm, siendo la nanocarga una sílice no funcionalizada producida por el método sol-gel a partir de una mezcla acuosa que contiene tetraalcoxisilano con un grupo alcoxi a partir de alcohol de C₁ a C₄ o una mezcla de alcoholes alifáticos de C₁ a C₄, a una relación molar de 1:5 o 1:35, respectivamente, con una relación en peso de 0,001-5 % a cloruro de vinilo, con la nanocarga usada en forma de un sol, gel, polvo o en forma de una dispersión acuosa de polvo, añadida de una vez, en porciones o de forma continua.

45 Es una buena solución usar un 0,01-3 % de la nanocarga, idealmente en la relación en peso de 0,1-2 % a cloruro de vinilo.

50 Es una buena solución estabilizar una dispersión acuosa de una nanocarga (en forma de polvo) con un estabilizador de suspensión.

Es una buena solución estabilizar la dispersión acuosa de una nanocarga con un estabilizador de suspensión a partir de derivados de metilcelulosa o el grupo poli(alcohol vinílico).

5 De acuerdo con la invención, la polimerización con una nanocarga se realiza usando estabilizadores en suspensión populares, por ejemplo derivados de metilhidroxipropilcelulosa o poli(alcoholes vinílicos), de primer o segundo orden, o sus mezclas, e iniciadores de radicales libres populares, por ejemplo a partir de grupos peróxidos, peroxiésteres y peroxidicarbonatos.

10 Los productos de polimerización, obtenidos de acuerdo con la invención, con diferentes valores K dependiendo de la temperatura de proceso, satisfacen todos los requisitos convencionales del PVC y sus propiedades mecánicas son mucho mejores que las de los tipos de PVC convencionales.

El proceso basado en la invención y los resultados se ilustran en los ejemplos y las tablas.

15 **Ejemplos**

Para eliminar la influencia de otros factores sobre el proceso, todos los ejemplos de polimerización que ilustran el método de la invención y los ejemplos comparativos (sin una nanocarga) se realizaron en el mismo reactor y en las mismas condiciones, con solo algunos cambios en la temperatura de polimerización, el método de dosificación y la cantidad y forma de la nanocarga aplicada.

20 El reactor de polimerización con capacidad de 1,5 l se cargó con agua desmineralizada (540 ml), soluciones acuosas de estabilizadores de suspensión: poli(alcohol vinílico) de primer orden y metilhidroxipropilcelulosa 1:1 (en total, masa seca equivalente de 0,28 g), una mezcla de iniciadores: 1,1,3,3,-tetrametilbutil peroxineodecanoato y di-(2-etilhexil) peroxidicarbonato (1:2), con el valor total del 0,1 % (peso/VC) y una nanocarga. El aire se retiró del reactor y se añadieron 410 g de cloruro de vinilo. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo la temperatura de polimerización requerida. Después de 4 horas, la reacción se detuvo y las propiedades del polímero obtenido se estudiaron en el procesamiento o las mezclas se prepararon basándose en la siguiente descripción.

30 La nanocarga se añadió de una sola vez, al comienzo de la polimerización (método I), en dos (método II) o tres porciones (método III) (la primera porción durante la carga del reactor, junto con otros componentes de la mezcla de polimerización, la segunda porción después de 1 hora, la tercera porción después de 2 horas después de alcanzar la temperatura de polimerización) o de forma continua (método IV), permitiendo la velocidad que toda la nanocarga se añadiera durante las 3 primeras horas de polimerización.

35 Se prepararon combinaciones de procesamiento plastificadas (tabla 1) y rígidas (tabla 2) usando los PVC en polvo obtenidos.

40 Las combinaciones plastificadas contenían: PVC - 100 partes en peso, plastificante di-isonil ftalato DINP - 40 partes en peso, un estabilizador orgánico de estaño líquido (MARK MOK 17, Akros) - 4 partes en peso. Se usó un dispositivo de laboratorio denominado plastografómetro Brabender, tipo Plasti-Corder 2200-3, para los estudios plastografométricos, la cámara de mezcla tenía una capacidad de 50 cm³, el lote era de 54 g. La temperatura de la cámara era 150 °C, la rotación de los rotores era de 20 min⁻¹. Los plastificados gelificados extraídos de la cámara se laminaron en parches (sin enfriamiento) y se prensaron en placas de 1,5 mm de grosor para cortar moldes para examinar las propiedades de tracción.

45 Las combinaciones no plastificadas (rígidas) contenían: PVC - 100 partes en peso, estabilizador orgánico de estaño (MARK MOK 17, Akros) - 4 partes en peso, lubricante Loxiol G60 - 1 parte en peso. La temperatura de la cámara era 175 °C, la rotación de los rotores era 30 min⁻¹. Los plastificantes gelificados extraídos de la cámara se laminaron en parches (sin enfriamiento) y se prensaron en placas de 3 mm de espesor para cortar moldes para examinar la resistencia al impacto.

Tabla 1. Propiedades de combinaciones de PVC plastificadas sin y con una nanocarga.

Temp. de polimerización [°C]	Nanocarga	Forma de la carga	Concentración de la carga [%]	Método de adición de la carga	Resistencia a la tracción		Alargamiento a rotura relativo	
					[MPa]	% de aumento	[%]	% de aumento
50	-	-	-	-	19,3	-	175,7	-
57	-	-	-	-	18,0	-	174,7	-
65	-	-	-	-	15,6	-	158,5	-
50	SiO ₂	Sol	0,001	I	19,8	2,6	180,2	2,6

Temp. de polimerización	Nanocarga	Forma de la carga	Concentración de la carga [%]	Método de	Resistencia a la tracción		Alargamiento a rotura relativo	
			2	II	24,1	24,9	228,3	29,9
			10	III	22,3	15,5	207,8	18,3
			0,1	I	22,8	26,7	189,0	8,2
57	SiO ₂	Sol	3	I	23,6	31,1	218,2	24,9
			10	IV	22,1	22,8	206,1	18,0
			0,001	I	18,9	5,0	181,0	3,6
57	SiO ₂	Polvo	3	III	23,4	30,0	216,7	24,0
			10	II	22,1	22,8	205,9	17,9
			0,01	II	17,1	9,6	170,0	7,3
65	SiO ₂	Dispersión	3	IV	22,1	41,7	205,3	29,5
			9	III	18,6	19,2	176,2	11,2

Tabla 2. Propiedades de combinaciones de PVC no plastificadas (rígidas) sin y con una nanocarga (temperatura de polimerización de 57 °C)

Forma de la carga	Concentración de la carga [%]	Método de adición de la carga	Resistencia a impacto con muestra [kJ/m ²]	% de aumento de la resistencia a impacto	Dureza shore [D]
-	-	-	6,8		89
Sol	0,1	I	7,1	4,4	88
Dispersión	1	II	9,6	41,0	89
Polvo	3	III	11,1	63,2	88

5 De acuerdo con la invención, la adición de nanocargas en la polimerización de cloruro de vinilo, en un intervalo de temperatura típico para polimerización en suspensión, es decir 50-70 °C, provocará, dependiendo del tipo y cantidad de nanocarga (frente a PVC sin una nanocarga):

- 10
- para productos plastificados - un aumento en la resistencia a la tracción de PVC hasta 40 % de aumento en el alargamiento relativo a rotura hasta 30 %,
 - para productos rígidos - un aumento en la resistencia al impacto hasta 60 %.

15 Las mejores propiedades mecánicas del producto y la reducción significativa en su inflamabilidad se consiguieron para nanocargas producidas específicamente. Las tablas 3 y 4 presentan propiedades de productos producidos en condiciones favorables de la invención. Para producir PVC modificado, se usaron los siguientes:

20 - sílice producida por el método sol-gel a partir de una mezcla de reacción que contenía tetraalcoxisilano con el grupo alcoxi de alcohol de C₁ a C₄ o una mezcla de alcoholes alifáticos de C₁ a C₄, en la relación molar de 1:5 a 1:35 respectivamente - usando el método de la patente PL 198188.

Las nanocargas anteriores mejoraron significativamente las propiedades mecánicas del PVC:

- 25
- la resistencia a la tracción para muestras de nanocompuesto de PVC plastificado aumentó en un máximo del 34,7 %
 - la resistencia al impacto de nanocompuestos de PVC frente a PVC aumentó en un máximo del 69,1 %.

30 La tabla 5 presenta los resultados de los ensayos de inflamabilidad de nanocompuestos de PVC. Para nanocompuestos de PVC con una nanocarga de nanosílice, el aumento en el índice de óxido fue como máximo del 17 % (combinaciones plastificadas) y del 85,6 % respectivamente (combinaciones rígidas), lo que indicaba una mejora significativa en la resistencia al fuego.

ES 2 538 496 T3

Tabla 3. Propiedades de combinaciones de PVC plastificadas sin y con una nanocarga (temperatura de polimerización de 50 °C)

Forma de la carga*	Concentración de la carga [%]	Método de adición de la carga	Resistencia a la tracción		Alargamiento a rotura relativo	
			[MPa]	% de aumento	[%]	% de aumento
-	-	-	19,3	-	175,7	-
Sol	0,1	I	21,4	10,9	175,0	-0,7
Polvo	1,0	II	26,0	34,7	161,2	-8,2

*- nanosílice obtenida usando el método de la patente PL 198188

5 Tabla 4. Propiedades de las combinaciones de PVC no plastificadas (rígidas) sin y con una nanocarga (temperatura de polimerización de 57 °C)

Forma de la carga*	Concentración de la carga [%]	Método de adición de la carga	Resistencia a impacto con muestra [kJ/m ²]	% de aumento de resistencia al impacto	Dureza shore [D]
-	-	-	6,8		89
sol	0,1	I	8,0	17,6	89
sol	1,0	I	11,5	69,1	88
sol	3,0	III	10,4	52,9	88

*- véase la tabla 3

10 Tabla 5. Índice de oxígeno de nanocompuestos de PVC (plastificados y rígidos), OI de acuerdo con la norma ISO 4589

°Tipo de combinación de PVC	Concentración de la carga*	%OI
Plastificada	-	23,5
	0,1	24,5
	1,0	26,7
	3,0	27,5
Rígida	-	25,7
	0,1	32,0
	1,0	47,7
	3,0	46,5

*- véase la tabla 3

REIVINDICACIONES

1. Método para la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo, a una temperatura de 50-70 °C, usando estabilizadores de suspensión e iniciadores de radicales libres y una carga de tamaño nanométrico, **caracterizado por que** la polimerización se realiza en una mezcla que contiene una nanocarga en forma de nanoesferas con un tamaño promedio de partículas primarias de hasta 200 nm, con una nanocarga que es una sílice no funcionalizada producida por el método sol-gel a partir de una mezcla acuosa que contiene tetraalcoxilano con el grupo alcoxi de un alcohol de C₁ a C₄ o una mezcla de alcoholes alifáticos de C₁ a C₄, en la relación molar de 1:5 a 1:35, respectivamente, con una relación en peso de 0,001 - 5 % a cloruro de vinilo, con la nanocarga usada en forma de un sol, gel, polvo o en forma de dispersión acuosa de polvo, añadida de una vez, en porciones o de forma continua.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usa un 0,01 - 3 % de la nanocarga, idealmente en la relación en peso 0,1 - 2 % respecto a cloruro de vinilo.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la dispersión acuosa de una nanocarga en forma de polvo se estabiliza con un estabilizador de suspensión.
4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** la dispersión acuosa de una nanocarga se estabiliza con un estabilizador de suspensión a partir de derivados de metilhidroxipropilcelulosa y/o poli(alcoholes vinílicos).