

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 925**

51 Int. Cl.:

C08F 2/20 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2012 E 12737837 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2015 EP 2736929**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de copolímeros aleatorios de monómeros de haluro de vinilo y de acrilato**

30 Prioridad:

25.07.2011 EP 11382254

09.08.2011 US 201161521507 P

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

25.08.2015

73 Titular/es:

ERCROS, S.A. (100.0%)

**Avda. Diagonal 593-595, 10ª planta
08014 Barcelona, ES**

72 Inventor/es:

**OBESO CÁCERES, RAFAEL;
PASCUAL FERNÁNDEZ, BELÉN y
ASUA GONZÁLEZ, JOSÉ MARÍA**

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 543 925 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

Procedimiento para la preparación de copolímeros aleatorios de monómeros de haluro de vinilo y de acrilato

5 CAMPO DE LA INVENCION

10 La presente invención se refiere al campo de la química de polímeros, más particularmente a copolímeros aleatorios. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros aleatorios esencialmente homogéneos a partir de un monómero de haluro de vinilo, tal como cloruro de vinilo, y un monómero de acrilato, mediante una reacción de polimerización por radicales de desactivación reversible en un medio acuoso, y al copolímero obtenido a partir del mismo.

TÉCNICA ANTECEDENTE

15 El poli(cloruro de vinilo) (PVC) está entre los termoplásticos de mayor volumen en el mundo, debido a su gran versatilidad y a su excelente relación coste/propiedades. En los últimos años, ha habido una demanda creciente de compuestos de PVC flexibles, con propiedades gomosas y elastoméricas, sin usar plastificantes líquidos y a un coste razonable.

20 La posibilidad de obtener materiales flexibles fabricados de PVC sin usar plastificantes convencionales es extremadamente importante para la industria, puesto que este tipo de plastificantes y, más específicamente, los ftalatos, tienen importantes inconvenientes relacionados principalmente con problemas derivados de su migración (toxicidad, comportamiento de envejecimiento) y el aumento de su coste producido en años recientes.

25 La copolimerización del cloruro de vinilo con monómeros "blandos" (monómeros que dan lugar a polímeros una Tg baja) es un modo de evitar el uso de plastificantes y los problemas asociados con los mismos. La copolimerización con acrilatos permite reducir la Tg, aumenta la flexibilidad y también permite evitar el uso de plastificantes.

30 Los copolímeros aleatorios de cloruro de vinilo con otros monómeros, tales como acrilatos, preparados mediante polimerización convencional por radicales libres se conocen desde hace mucho tiempo (por ejemplo, documentos EP 0358181, US 3884887, US 2009/0143547). No obstante, la polimerización convencional por radicales libres no permite un buen control de la estructura ni del peso molecular del copolímero, debido al complejo mecanismo de polimerización de los monómeros implicados, particularmente del monómero de acrilato. Un problema asociado con el uso de acrilatos en la polimerización convencional por radicales libres es su tendencia a formar cadenas ramificadas y estructuras reticuladas. Esto, junto con las diferencias en las relaciones de reactividad de los monómeros acrílicos y de haluro de vinilo implicados en la reacción de polimerización, impide conseguir un buen control de la estructura y peso molecular del copolímero. Como consecuencia, se obtienen copolímeros con defectos estructurales y una estabilidad térmica reducida, lo que limita las aplicaciones tecnológicas del copolímero final. Adicionalmente, la eliminación del producto obtenido de los disolventes usados en alguno de los procedimientos conocidos, y/o de los monómeros no reaccionados, particularmente del monómero de acrilato, es difícil de conseguir.

45 De acuerdo con la IUPAC (A. D. Jenkins et al., Pure Appl. Chem., 2010, Vol. 82, N° 2, pág. 483-491), la polimerización por radicales de desactivación reversible está relacionada con una serie de métodos de polimerización por radicales que proporcionan polímeros de peso molecular predeterminado, extremos de cadena funcionales y distribución estrecha de pesos moleculares. La Polimerización por Radicales Vivos con Transferencia de un Solo Electrón - Transferencia de Cadena Degenerativa (Single Electron Transfer - Degenerative Chain Transfer Living Radical Polymerization, SET-DTLRP) es uno de estos métodos, que son compatibles con haluro de vinilo, particularmente con cloruro de vinilo. El documento WO 2003002621 describe la polimerización de cloruro de vinilo mediante SET-DTLRP, en presencia de catalizadores no metálicos. Se describe también la posibilidad de obtener copolímeros añadiendo un comonómero, tal como un monómero de acrilato, en el que el contenido de este último en el copolímero depende de las relaciones de reactividad de los monómeros usados. Esto es una fuerte limitación del método porque el contenido de comonómero está fijado por las relaciones de reactividad comonómero-haluro de vinilo, es decir, el contenido de un comonómero dado en el copolímero no puede controlarse a voluntad. Por lo tanto, un experto en la materia esperaría que un intento de obtener un copolímero aleatorio usando el procedimiento allí descrito fuera acompañado de los problemas mencionados anteriormente asociados con las diferentes relaciones de reactividad desfavorables para cloruro de vinilo, que conducen a copolímeros heterogéneos.

60 El documento WO 2006080928 describe un procedimiento para la formación de copolímeros de bloque de polímeros que contienen halógeno, tales como PVC, utilizando diversos catalizadores metálicos o no metálicos, y la copolimerización de bloques por radicales vivos de diversos tipos de monómeros acrílicos, tales como acrilatos de alquilo o monómeros de alcacrilato de alquilo. Este documento no describe ningún procedimiento para la preparación de copolímeros aleatorios.

Adicionalmente, los procedimientos desvelados en la técnica anterior, aparte de sufrir de los inconvenientes mencionados anteriormente relacionados con la propia técnica de polimerización, o con las diferentes relaciones de reactividad de los monómeros implicados en el procedimiento de copolimerización, no permiten obtener un producto final en el que todo el monómero de acrilato cargado haya reaccionado.

5 La presencia de monómero de acrilato no reaccionado en el producto final es inaceptable por razones de salud, y porque el acrilato actúa como un plastificante y distorsiona las propiedades del copolímero. Por otro lado, la eliminación del acrilato no reaccionado, que se mantiene parcialmente en las partículas de copolímero y parcialmente disuelto en el efluente, complica tremendamente la implementación industrial del procedimiento. La extracción del acrilato retenido en las partículas requiere una tecnología complicada y cara que aumenta el coste del procedimiento. Finalmente, la presencia inevitable de trazas de acrilato en el haluro de vinilo no reaccionado, que se recupera posteriormente, genera problemas graves cuando se reutiliza el haluro de vinilo.

10 Por tanto, sigue habiendo una necesidad de un procedimiento que permita obtener en un medio acuoso un copolímero aleatorio esencialmente homogéneo con un bajo contenido de defectos estructurales a partir de un monómero de haluro de vinilo, tal como cloruro de vinilo, y un monómero de acrilato, en el que todo el monómero de acrilato haya reaccionado.

20 RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Los inventores han desarrollado un procedimiento mejorado para la preparación de un copolímero aleatorio homogéneo, mediante una polimerización por radicales de desactivación reversible, a partir de un monómero de haluro de vinilo y un monómero de acrilato, en el que se cargan en el reactor un exceso del monómero de haluro de vinilo junto con una cierta cantidad del monómero de acrilato y, posteriormente, el resto del monómero de acrilato se añade a un caudal decreciente. De forma ventajosa, la composición del copolímero obtenida por el procedimiento de la invención permanece esencialmente constante a lo largo del procedimiento. Dicho de otra manera, independientemente del momento en el que se detenga la reacción, la composición de copolímero es siempre esencialmente la misma.

25 De forma ventajosa, el procedimiento de la invención permite obtener un copolímero altamente uniforme a partir monómeros de haluro de vinilo y de acrilato, con una transparencia y propiedades de tracción mejoradas (tal como una mayor resistencia a la tracción), y sustancialmente libre de monómero de acrilato no reaccionado. Adicionalmente, el procedimiento de la invención tiene lugar con una reducción importante del tiempo de reacción, aumentando así la productividad industrial.

30 Así, un aspecto de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un copolímero aleatorio esencialmente homogéneo a partir de un monómero de haluro de vinilo y un monómero de acrilato por polimerización por radicales de desactivación reversible en medio acuoso, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

35 a) para una cantidad y composición objetivo del copolímero aleatorio, que define las cantidades tanto de haluro de vinilo como de acrilato en el copolímero, cargar en el reactor: agua, una sustancia anfifílica, un tampón, un iniciador de radicales de desactivación reversible, opcionalmente, un catalizador de transferencia de fase, de un 0,2 a un 8% en moles, preferentemente de un 0,5 a un 6% moles y más preferentemente de un 1 a un 5% moles de monómero de acrilato con respecto a la cantidad de haluro de vinilo cargado en esta etapa a),

40 de un 110 a un 200% en peso, preferentemente de un 110 a un 160% en peso y, más preferentemente, de un 120 a un 150% en peso de la cantidad total de haluro de vinilo necesaria para obtener la cantidad objetivo del copolímero de la composición objetivo y

45 añadir un catalizador no metálico (activador de SET-DTLRP) y, opcionalmente, un catalizador de transferencia de fase, para iniciar la reacción de polimerización; y

50 b) añadir la cantidad de monómero de acrilato necesaria para obtener la cantidad objetivo del copolímero de la composición objetivo, donde la adición se realiza a un caudal decreciente,

55 de manera que, la composición del copolímero formado permanece esencialmente constante a lo largo de todo el proceso de reacción.

El procedimiento de la invención es ventajoso porque permite reducir el tiempo de reacción mientras que consiguen altas conversiones.

60 Otro aspecto de la invención está relacionado con un copolímero aleatorio esencialmente homogéneo que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención.

La invención se refiere también a un artículo de fabricación hecho de un copolímero de la invención.

5 En otro aspecto, la invención está relacionada con un procedimiento para la fabricación de un artículo como se ha definido anteriormente, comprendiendo el procedimiento formar dicho artículo a partir de un copolímero obtenible por el procedimiento de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

10 En el contexto de la invención, las expresiones “copolímero esencialmente homogéneo”, “copolímero de composición esencialmente constante” y variaciones de las mismas significan que al menos un 90%, más preferentemente un 95%, y aún más preferentemente un 98%, de las cadenas macromoleculares de dicho copolímero contienen esencialmente el mismo contenido de cada uno de los dos monómeros constituyentes a lo largo de toda la longitud de las cadenas, es decir, el contenido de cada uno de los monómeros no varía más de 10% en peso, preferentemente no más de 5% en peso, más preferentemente no más de 2% en peso, respecto al contenido medio del respectivo monómero para todas las cadenas macromoleculares a lo largo de toda la longitud de dichas cadenas.

15 Como se ha mencionado anteriormente, un aspecto de la invención está relacionado con un procedimiento para la preparación de un copolímero aleatorio esencialmente homogéneo (que es un copolímero aleatorio en el que al menos un 90%, más preferentemente un 95%, y aún más preferentemente un 98%, de las cadenas macromoleculares de dicho copolímero contienen esencialmente el mismo contenido de cada uno de los dos monómeros constituyentes a lo largo de toda la longitud de las cadenas, es decir, el contenido de cada uno de los dos monómeros constituyentes a lo largo de toda la longitud de las cadenas macromoleculares de dicho copolímero no varía más de un 10% en peso, preferentemente no más de un 5% en peso, más preferentemente no más de un 2% en peso, respecto al contenido medio del respectivo monómero para todas las cadenas macromoleculares) a partir de un monómero de haluro de vinilo, tal como cloruro de vinilo, y un monómero de acrilato, comprendiendo el procedimiento polimerizar, mediante una polimerización por radicales de desactivación reversible, un monómero de haluro de vinilo y un monómero de acrilato en un medio acuoso, en las condiciones de reacción específicas mencionadas anteriormente. El procedimiento de polimerización por radicales de desactivación reversible (conocido también como polimerización por radicales vivos, LRP) de acuerdo con la invención transcurre en su mayor parte mediante mecanismos de combinación de transferencia competitiva de un solo electrón (SET) y transferencia de cadena degenerativa (DT) y, por lo tanto, se denomina SET-DTLRP.

20 Para una cantidad y composición objetivo del copolímero final, el procedimiento de la invención se lleva a cabo en primer lugar cargando en el reactor agua, una sustancia anfífilica adecuada, un tampón, un iniciado por radicales de desactivación reversible, y opcionalmente un catalizador de transferencia de fase, y una cantidad definida de monómero de acrilato. Después de eliminar el oxígeno del reactor, se carga un exceso de haluro de vinilo (con respecto a la cantidad teórica de haluro de vinilo necesaria para obtener la cantidad objetivo del copolímero de la composición objetivo). Después, la temperatura se ajusta al valor deseado y se inyecta una solución acuosa del catalizador para iniciar la polimerización. A continuación, la cantidad restante del monómero de acrilato, necesaria para obtener la cantidad y composición objetivo del copolímero, se suministra a un caudal decreciente. Como ejemplo, el caudal decreciente puede ser como se especifica más adelante en la presente memoria.

25 La composición objetivo del copolímero se elegirá a voluntad en vista del uso final pretendido, como resulta evidente para los expertos en la materia. La cantidad objetivo del copolímero final se refiere a la cantidad de copolímero que se producirá y que se toma como referencia para el cálculo de la cantidad de monómeros utilizada durante el procedimiento de polimerización. Dicha cantidad objetivo del copolímero final se elige también a voluntad en función de las necesidades de producción.

30 La reacción puede realizarse en reactores convencionales. Como ejemplo, para la copolimerización de haluro de vinilo y acrilato en medio acuoso, puede usarse un reactor de tipo tanque agitado, con o sin condensador de reflujo.

35 La copolimerización de acuerdo con la invención normalmente se realiza en una atmósfera libre de oxígeno. El oxígeno del reactor puede eliminarse usando una purga con un gas inerte, tal como nitrógeno o argón, o al vacío. La copolimerización puede realizarse a temperaturas de 20-55 °C, preferentemente de 25-50 °C y, más preferentemente, de 30-45 °C.

40 El reactor se mantiene al perfil de temperatura deseado hasta que todo el acrilato se haya cargado.

45 El procedimiento de polimerización en medio acuoso de esta invención puede realizarse en suspensión, emulsión o microsuspensión. Por consiguiente, la fase acuosa contiene al menos una sustancia anfífilica que ayuda a estabilizar la dispersión. La selección de la sustancia anfífilica dependerá del tipo de procedimiento de polimerización. Cuando el procedimiento de polimerización se realiza en suspensión o microsuspensión, se usa un agente de suspensión y, cuando se realiza en emulsión, se usa un emulsionante.

5 Los agentes de suspensión adecuados incluyen, aunque sin limitación, polímeros de acetato de vinilo parcialmente hidrolizados, éteres o hidróxidos de celulosa, gelatina, almidón, copolímeros de acetato de vinilo-anhídrido maleico, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, alginatos, ésteres de ácidos grasos con glicerol, etilenglicol o pentaeritritol y monolaurato de sorbitano, o mezclas de los mismos. Los agentes de suspensión preferidos son poli(acetato de vinilo), con un grado de hidrólisis de un 70-90% moles, y una viscosidad de 5-60 mPa·s en una solución acuosa al 4% (p/p), hidroxipropil metilcelulosa, con un 23-30% en peso de grupos metoxi, un 6-10% en peso de grupos hidroxipropilo y una viscosidad de 12-120 mPa·s en una solución acuosa al 2% (p/p), o mezclas de los mismos. La cantidad óptima de agente de suspensión depende de su naturaleza, el tamaño de partícula deseado, el diseño del reactor y el agitador, la proporción de agua/monómero, la velocidad de agitación, y la puede elegir un experto en la materia. La cantidad de agente de suspensión con respecto al total de comonómeros puede ser entre 100 y 20000 ppm, preferentemente entre 200 y 15000 ppm, más preferentemente entre 300 y 10000 ppm.

15 Los emulsionantes adecuados incluyen, aunque sin limitación, aquellos seleccionados entre el grupo que consiste en emulsionantes aniónicos, emulsionantes catiónicos, emulsionantes no iónicos y mezclas de los mismos. Se prefieren los emulsionantes aniónicos y no iónicos. Los emulsionantes usados en la presente invención pueden contener uno o más grupos olefínicamente insaturados (emulsionantes reactivos). Pueden usarse también emulsionantes poliméricos u oligoméricos, con la condición de que formen micelas cuando se añaden a la dispersión híbrida.

20 Los ejemplos de emulsionantes aniónicos incluyen, aunque sin limitación, sulfatos de alquilo tales como lauril sulfato sódico, sulfonatos de alquilarilo, tales como dodecil benceno sulfonato sódico, alquil éter sulfatos de polioxietileno, alquilfenil éter sulfatos de polioxietileno y derivados de difenilsulfonato. Los emulsionantes no iónicos adecuados incluyen, aunque sin limitación, alquil éteres de polioxietileno y alquilfenil éteres de polioxietileno.

25 Los emulsionantes reactivos adecuados incluyen, aunque sin limitación, polioxietileno alquilfenil éteres de; polioxietileno alquilfenil éter amonio sulfato; aliloxi hidroxipropil sulfonato sódico y derivados de alilsufosuccinato.

Los emulsionantes poliméricos adecuados incluyen, aunque sin limitación, polímeros acrílicos.

30 Estos emulsionantes pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. La cantidad del emulsionante usado, por ejemplo, es de aproximadamente 0,2 a 10 partes en peso, preferentemente de aproximadamente 0,5 a 5 partes en peso, por 100 partes en peso de la cantidad objetivo de copolímero.

35 El compuesto tampón es necesario en el procedimiento de polimerización para evitar la descomposición ácida de los catalizadores que contienen azufre. Los tampones típicos pueden incluir sales alcalinas de ácidos orgánicos e inorgánicos, capaces de mantener el pH de las soluciones acuosas en el intervalo de 8-10. Estos tampones incluyen, aunque sin limitación, bicarbonato sódico (NaHCO_3), dihidrogenofosfato sódico (NaH_2PO_4), fosfato disódico (Na_2HPO_4), acetato sódico (CH_3COONa), o las sales de potasio o amonio de los mismos. La mezcla de reacción normalmente contendrá de 0,001 a 5 moles de tampón por mol de catalizador, preferentemente de 0,5 a 2 moles de tampón por mol de catalizador y, más preferentemente, de 0,1 a 1 moles de tampón por mol de catalizador. Como alternativa, la cantidad de tampón es tal que el pH de la mezcla de reacción es de 8 a 10.

45 El iniciador de radicales de desactivación reversible, que puede ser un iniciador mono- o difuncional, normalmente es un compuesto de halógeno aceptor de electrones, capaz de activarse y producir un radical, que iniciará la polimerización del monómero. Generalmente, los iniciadores de radicales de desactivación reversible preferidos son haluros activados, que preferentemente contienen cloro, bromo o yodo y, más preferentemente, contienen bromo o yodo. Ejemplos de estos iniciadores incluyen, aunque sin limitación, yodoformo, bromoformo, yoduro de metileno, bromuro de metileno, 1,1,2,2-tetrabromoetano, 1,1,2,2-tetraiodoetano, 1-cloro-1-bromoetano, 1-cloro-1-yodoetano, yoduro de bencilo, N-bromo y N-yodosuccinimida. Preferentemente, el iniciador de radicales de desactivación reversible es yodoformo.

50 La cantidad de iniciador de radicales de desactivación reversible utilizada depende del peso molecular deseado del copolímero, y la puede calcular la persona experta en la materia. Generalmente, es de un 0,01 a un 2 % moles, preferentemente de un 0,02 a un 1% moles y, más preferentemente, de un 0,3 a un 0,08% en moles del iniciador, con respecto al contenido total de monómeros en la cantidad objetivo de copolímero de la composición objetivo.

55 Desde un punto de vista práctico, los copolímeros preferidos tienen grados de polimerización de 100 y 5000, más preferentemente de 250 y 4000 y, aún más preferentemente, de 500 y 3000.

60 Opcionalmente, pueden añadirse catalizadores de transferencia de fase (PTC) para facilitar la polimerización. Dichos PTC pueden incluir, aunque sin limitación, éteres corona, sales de tetraalquilamonio, tales como bromuro de tetraetilamonio $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{Br}^-]$, yoduro de tetrabutilamonio $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{I}^-]$, bromuro de cetiltrimetilamonio $[\text{nC}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-]$ y similares. Preferentemente, el PCT es bromuro de cetiltrimetilamonio. La cantidad de PCT en la

mezcla normalmente será de 0,00001 a 1 moles por mol de catalizador, preferentemente de 0,0001 a 0,5 moles por mol de catalizador y, preferentemente, de 0,01 a 0,2 moles por mol de catalizador.

5 Los catalizadores no metálicos adecuados, o activadores, del iniciador de radicales de desactivación reversible, incluyen compuestos no metálicos que comprenden sales de azufre de baja valencia que contienen el grupo SO_2 , o compuestos orgánicos insaturados sustituidos con polidialquilamino, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de dicho catalizador incluyen, aunque sin limitación, ditionito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), metabisulfito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), sulfito sódico (Na_2SO_3), tiosulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), metanosulfonato sódico ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Na}$), bencenosulfonato sódico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na}$), p-toluenosulfonato sódico ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Na}$), hidroximetanosulfonato sódico ($\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$), formaldehído bisulfito sódico (10 $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$), tiourea dióxido [$(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{SO}_2$], ácido formamidinsulfínico [$\text{H}_2\text{N}(\text{=NH})\text{SO}_2\text{H}$], etc., prefiriéndose el ditionito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) y el ácido formamidinsulfínico ($\text{H}_2\text{N}(\text{=NH})\text{SO}_2\text{H}$). La cantidad de catalizador depende de la velocidad de reacción deseada. Generalmente, la cantidad de catalizador en la etapa a) es de 0,01 a 20 moles, preferentemente de 1 a 15 moles y, más preferentemente, de 2 a 8 moles por mol de iniciador de radicales de desactivación reversible.

15 Los monómeros de acrilato adecuados que intervienen en la reacción de polimerización incluyen, aunque sin limitación, metilo, etilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, hexilo, 2-etilhexilo, octilo, iso-octilo, laurilo, isodecilo, octadecilo, dodecilo, 4-butil ciclohexilo, hexadecilo, bencilo, tetrahidrofurfurilo, dietil éter de dietilenglicol y metoxi (polietilenglicol) acrilato, y acrilatos con un carácter hidrófilo, tales como 2-hidroxietilo, hidroxipropilo, y acrilato de 4-hidroxibutilo. El contenido de poliacrilato en el copolímero puede ser de un 1 a un 90% en peso basado en el peso del haluro de vinilo. Preferentemente, el contenido de acrilato es de un 3 a un 70% en peso, más preferentemente de un 5 a un 50% en peso, basado en el peso del haluro de vinilo en el copolímero.

20 La cantidad de monómero de acrilato en la carga inicial es de un 0,2 a un 8% moles, preferentemente de un 0,5 a un 6% moles y, más preferentemente, de un 1 a un 5% moles del monómero de acrilato con respecto a la carga inicial de haluro de vinilo.

25 Los monómeros de haluro de vinilo adecuados incluyen, aunque sin limitación, cloruro de vinilo y sus derivados relacionados estructuralmente, incluyendo cloruro de vinilideno y 2-cloropropeno. En cualquiera de las realizaciones de la invención, el monómero de haluro de vinilo puede ser cloruro de vinilo.

30 Antes de empezar la polimerización, la carga inicial de haluro de vinilo es de un 110 a un 200% en peso, preferentemente de un 110 a un 160% en peso y, más preferentemente, de un 115 a un 150% en peso, de la cantidad total de haluro de vinilo necesaria para obtener la cantidad objetivo de copolímero de la composición objetivo.

35 Como se ha mencionado anteriormente, la cantidad restante del monómero de acrilato necesaria para obtener la cantidad objetivo del copolímero de la composición objetivo se añade al reactor a lo largo de la polimerización, a un caudal decreciente.

40 El caudal decreciente del acrilato puede caracterizarse convenientemente por la cantidad de acrilato añadido en diferentes momentos durante el procedimiento. Por ejemplo, si la etapa b) anterior se divide en cuatro fases consecutivas de igual duración, la cantidad de monómero de acrilato añadida en la primera fase es de un 30 a un 90% en peso del acrilato total suministrado en la etapa b), la cantidad de monómero de acrilato añadida en la segunda fase es de un 5 a un 26% en peso de dicho acrilato total, la cantidad de monómero de acrilato añadida en la tercera fase es de un 3 a un 23% de dicho acrilato total, y la cantidad de monómero de acrilato añadida en la cuarta fase es de un 2 a un 21% en peso de dicho acrilato total.

45 En una realización particular, el caudal decreciente es tal que si la etapa b) anterior se divide en cuatro fases consecutivas de igual duración, la cantidad de monómero de acrilato añadida en la primera fase es de un 40 a un 90% en peso del acrilato total suministrado en la etapa b), la cantidad de monómero de acrilato añadida en la segunda fase es de un 5 a un 23% en peso de dicho acrilato total, la cantidad de monómero de acrilato añadida en la tercera fase es de un 3 a un 21% en peso de dicho acrilato total, y la cantidad de monómero de acrilato añadida en la cuarta fase es de un 2 a un 16% en peso de dicho acrilato total.

50 En otra realización particular, el caudal decreciente es tal que si la etapa b) anterior se divide en cuatro fases consecutivas de igual duración, la cantidad de monómero de acrilato añadida en la primera fase es de un 50 a un 90% en peso del acrilato total suministrado en la etapa b), la cantidad de monómero de acrilato añadida en la segunda fase es de un 5 a un 20% en peso de dicho acrilato total, la cantidad de monómero de acrilato añadida en la tercera fase es de un 3 a un 17% en peso de dicho acrilato total, y la cantidad de monómero de acrilato añadida en la cuarta fase es de un 2 a un 13% en peso de dicho acrilato total.

60 Estos perfiles pueden implementarse tanto usando caudales que varían continuamente como dividiendo el perfil en periodos de caudal constante.

- 5 En una realización particular del primer aspecto de la invención, una vez que todo el acrilato se ha cargado, el procedimiento comprende adicionalmente una etapa c) de realizar una inyección final de una cantidad adicional de monómero de haluro de vinilo, o de catalizador no metálico (acompañado opcionalmente de una cantidad adicional de un catalizador de transferencia de fase) o de un iniciador de radicales térmico o redox o mezclas de los mismos. Como resultado de esta etapa de reacción final, la polimerización de todo el acrilato se acelera, y se obtiene un copolímero sustancialmente libre de monómero de acrilato no reaccionado, asegurando así la polimerización completa del acrilato.
- 10 La expresión "sustancialmente libre de" está destinada a excluir la presencia de un componente, particularmente del monómero de acrilato no reaccionado. Significa que la presencia de un componente de menos de 1000-2000 ppm, preferentemente de 500 a 1500 y, más preferentemente, menor de 500.
- 15 Cuando en la etapa c) la inyección final es de una cantidad adicional del monómero de haluro de vinilo, una cantidad adicional del catalizador no metálico (opcionalmente acompañada de una cantidad adicional del catalizador de transferencia de fase) o de un iniciador de radicales térmico o redox puede cargarse también en el reactor para acelerar adicionalmente la polimerización del monómero de acrilato no reaccionado restante.
- 20 La cantidad de monómero de haluro de vinilo añadida en la etapa c) puede ser de un 2 a un 50% en peso, preferentemente de un 5 la 40% en peso y, más preferentemente, de un 7 la 30% en peso del peso total del monómero de haluro de vinilo añadido en el reactor.
- 25 La dosis requerida del catalizador no metálico en la etapa c) varía de 0,01 a 8 moles, preferentemente de 0,1 a 5 moles y, más preferentemente, de 0,5 a 4 moles por ml de iniciador añadido en la etapa a). La cantidad de catalizador de transferencia de fase en la etapa c) normalmente será de 0,00001 a 1 moles por mol de catalizador, preferentemente de 0,0001 a 0,5 moles por mol de catalizador y, preferentemente, de 0,01 a 0,2 moles por de catalizador en dicha etapa c).
- 30 El iniciador de radicales añadido en la etapa c) se selecciona entre el grupo que consiste en iniciadores térmicos y/o redox, que pueden usarse sin ninguna limitación respecto a su solubilidad en agua. Los iniciadores térmicos adecuados se conocen bien en la técnica, e incluyen, aunque sin limitación, peróxidos inorgánicos, tales como peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato sódico, peroxodisulfato potásico y peróxido de hidrógeno; peróxidos orgánicos, incluyendo percarbonatos, peróxidos de diacilo, tales como peróxido de dibenzoilo, peróxidos de alquilo, tales como hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, hidroperóxido de cumilo y similares, peróxidos de dialquilo, tales como hidroperóxido de di-terc-butilo, y peróxidos de acil alquilo, tales como peroxibenzoato de terc-butilo; e iniciadores azo, tales como 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo y similares. Los ejemplos de iniciadores redox incluyen, aunque sin limitación, peróxidos inorgánicos emparejados con un agente reductor adecuado, tales como sulfitos, metabisulfitos, ditionito sódico, tiosulfato sódico formaldehídosulfoxilato sódico, una mezcla de sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfinio, de sulfito sódico y de la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfo, o una mezcla de la sal disódica del ácido hidroxisulfinioacético y de la sal disódica del ácido hidroxisulfoacético; e hidroperóxido de terc-butilo y peróxido de hidrógeno emparejado con ácido ascórbico. Se prefieren los iniciadores solubles en agua. Estos iniciadores se añaden en cantidades de un 0,01 a un 1% en peso, preferentemente de un 0,05 a un 0,7% en peso, más preferentemente de un 0,10 a un 0,5 en peso basado en la cantidad objetivo de copolímero.
- 45 En ciertos momentos de la polimerización puede añadirse al reactor una cantidad adicional del monómero de haluro de vinilo, siendo esta adición continua o en forma de una o más inyecciones, y estando acompañada por la adición del monómero de acrilato. Por consiguiente, en otra realización particular del procedimiento de la invención, durante la etapa b), una cantidad adicional del monómero de haluro de vinilo se añade al reactor junto con una cantidad adicional de un 0,5 a un 4% en moles, preferentemente de un 0,8 a un 3,5% en moles y, más preferentemente, de un 1 a un 3% en moles del monómero de acrilato con respecto a la cantidad adicional del monómero de haluro de vinilo, siendo la adición del monómero de haluro de vinilo continua o en una o más inyecciones.
- 50 Las inyecciones adicionales mencionadas de monómero de haluro de vinilo y monómero de acrilato durante el procedimiento de polimerización tienen el efecto de acelerar la velocidad de reacción y, por tanto, el tiempo global del procedimiento se reduce, sin afectar a la composición objetivo del copolímero aleatorio formado.
- 55 No hay limitación respecto al momento en el que se realizan las inyecciones durante la etapa b), o sobre el número de inyecciones. Se obtienen buenos resultados con un número de inyecciones de haluro de vinilo de una a cuatro, preferentemente una.
- 60 Como un ejemplo, la cantidad adicional de haluro de vinilo añadida durante la etapa b) es de un 1 a un 100% en peso, preferentemente de un 5 a un 70% en peso y, más preferentemente, de un 7 y un 50% en peso de la cantidad de haluro de vinilo en la cantidad objetivo del copolímero de la composición objetivo.

- 5 Cuando durante la etapa b) se añade al reactor una cantidad adicional del monómero de haluro de vinilo, acompañada por la adición de la cantidad mencionada anteriormente de monómero de acrilato, puede cargarse también en el reactor una cantidad adicional del catalizador no metálico (opcionalmente acompañada por una cantidad adicional de un catalizador de transferencia de fase) o de un iniciador de radicales térmico o redox para acelerar adicionalmente la polimerización del monómero de acrilato no reaccionado restante. Estas adiciones pueden ser continuas o en una o más inyecciones.
- 10 La dosis requerida del catalizador no metálico en la etapa b) varía de 0,01 a 5 moles, preferentemente de 0,1 a 4 moles y, más preferentemente, de 0,2 a 3 moles por mol de iniciador añadido en la etapa a). Esta adición puede hacerse continuamente o en varias inyecciones.
- 15 La cantidad de catalizador de transferencia de fase en la etapa b) normalmente será de 0,00001 a 1 moles por mol de catalizador, preferentemente de 0,0001 a 0,5 moles por mol de catalizador y, preferentemente, de 0,01 a 0,2 moles por mol de catalizador en dicha etapa b). Esta adición puede hacerse continuamente o en varias inyecciones.
- 20 El iniciador de radicales térmico o redox se añade en cantidades de un 0,01 a un 1% en peso, preferentemente de un 0,02 a un 0,7% en peso, más preferentemente de un 0,05 a un 0,5 en peso, basado en la cantidad objetivo del copolímero. Esta adición puede hacerse continuamente o en varias inyecciones.
- 25 Una vez que la reacción ha terminado, el haluro de vinilo no reaccionado se recupera por despresurización del reactor y destilación al vacío, y el copolímero se aísla por filtración o centrifugación de la suspensión resultante, seguido de lavado con agua y secado.
- 30 Dependiendo del monómero de acrilato específico y su contenido en el copolímero, pueden obtenerse materiales de PVC rígidos, con propiedades modificadas, así como PVC autoplastificado con diferentes grados de flexibilidad. El monómero de acrilato apropiado y su contenido para la aplicación específica pretendida del copolímero final, lo puede determinar fácilmente un experto en la materia mediante ensayos rutinarios y con ayuda de las enseñanzas de los ejemplos dados en esta descripción.
- 35 Como se ha mencionado anteriormente, el procedimiento de polimerización en medio acuoso de esta invención puede realizarse en suspensión, emulsión o microsuspensión. La selección del tipo de polimerización puede hacerse de acuerdo con las aplicaciones pretendidas de los copolímeros obtenidos. Como un ejemplo, el procedimiento de polimerización de la invención se realiza en suspensión.
- 40 Las condiciones más adecuadas para realizar dichos procedimientos varían dependiendo del tipo de polimerización en medio acuoso y de los parámetros considerados por el experto en la materia, tales como, por ejemplo, el tipo y contenido de los monómeros de partida y similares. Éstas las puede determinar fácilmente el experto en la materia por ensayos rutinarios y con ayuda de las enseñanzas de los ejemplos dados en esta descripción.
- 45 Cuando el tipo de procedimiento de polimerización es en suspensión, puede realizarse en agua desionizada, siendo la proporción peso a peso de agua con respecto a la cantidad total de comonómeros totales de 1 a 4 p/p, preferentemente de 2 y 3 p/p.
- 50 Como se ha comentado anteriormente, un resultado inherente del procedimiento de la invención es que proporciona un copolímero aleatorio, esencialmente homogéneo, a partir de un monómero de haluro de vinilo y un monómero de acrilato, con transparencia y propiedades de tracción mejoradas, y sustancialmente libre de monómero de acrilato no reaccionado. Adicionalmente, pueden obtenerse copolímeros con pesos moleculares controlados que aumentan con la conversión de monómero.
- 55 Los términos M_n y M_w están relacionados con el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso, respectivamente, y la relación M_n/M_w con el índice de polidispersidad (PI).
- El procedimiento de la invención da como resultado copolímeros con distribuciones estrechas de pesos molecularwa, que pueden ser de una relación M_w/M_n de 3,0 o menor, incluso de 2,0 o menor, evitándose de esta manera la distorsión de las propiedades debido a cadenas de polímero muy largas o muy cortas.
- 60 Una ventaja adicional es que se obtiene un copolímero con defectos estructurales reducidos en las secuencias de haluro de polivinilo, que es responsable de su buena estabilidad térmica. Estas características estructurales hacen al producto de la invención particularmente adecuado para usarlo como una materia prima en la producción de diferentes artículos de fabricación para múltiples aplicaciones.
- Dichas propiedades indican que el producto que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención es química/estructuralmente diferente de los copolímeros de haluro de vinilo/acrilato de la técnica anterior.

5 Los copolímeros de la invención pueden formularse de una manera similar a las resinas de PVC por radicales libres comerciales, añadiendo aditivos adecuados para aplicaciones específicas, y usando el mismo equipo de procesamiento, obteniendo de esta manera una diversidad de compuestos de PVC con diferentes propiedades, adecuados para diferentes aplicaciones. Las aplicaciones de los copolímeros obtenidos mediante el procedimiento de la invención no están limitadas en absoluto, e incluyen todo tipo de artículos rígidos o flexibles fabricados por inyección, extrusión, calandrado, moldeo por soplado por extrusión, termoformado, moldeo por vacío y similares, con un gran número de aplicaciones.

10 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la expresión “que comprende”, y variaciones de esta expresión, no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Los objetos, ventajas y características adicionales de la invención resultarán evidentes para los expertos en la materia tras el examen de la descripción, o pueden aprenderse mediante la práctica de la invención.

15 Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no pretenden ser limitantes de la presente invención. Adicionalmente, la presente invención cubre todas las combinaciones posibles de realizaciones particulares y preferidas descritas en la presente memoria.

20 EJEMPLOS

En los ejemplos a continuación, la caracterización de los copolímeros se realizó sobre láminas prensadas, preparadas formulando copolímeros con 2 phr de un estabilizador de Ca/Zn y 3 phr de aceite de semilla de soja epoxidado, siendo phr una abreviatura para “partes por cien partes de resina”.

25 Las formulaciones se homogeneizaron en un molino de dos rodillos, a 160 °C, y se prensaron a la misma temperatura.

Las propiedades de tracción se determinaron en un INSTRON 4301, de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 527.

30 El comportamiento térmico, mecánico y dinámico se evaluó en un equipo Triton DMA, y se obtuvieron las Tg.

La distribución de peso molecular, expresada como Mn (peso molecular promedio número), Mw (peso molecular promedio en peso) y Mn/Mw=PI (índice de polidispersidad), se midieron por cromatografía de permeación en gel (GPC) en un cromatógrafo Waters, modelo 717.

35 El porcentaje de poliacrilato en el copolímero, y la estructura de la cadena de copolímero, se calcularon a partir de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H obtenidos en un equipo Bruker a 300 MHz.

40 El contenido residual de los monómeros residuales se cuantificó usando una técnica de cromatografía de gas con espacio de cabeza, en un cromatógrafo AGILENT 680 GC.

La transparencia se evaluó como una función del parámetro L* obtenido en un espectrofotómetro MINOLTA CM3610d, usando placas de 1 mm.

45 Se preparó una formulación semi-rígida, obtenida con una resina de PVC convencional (valor k 70) y 20 phr de di(2-etilhexil)ftalato, o (DEHP), como una referencia. Esta formulación semi-rígida, denominada en lo sucesivo en la presente memoria “formulación convencional”, tenía una resistencia a tracción de 539 kg/cm² y un alargamiento a rotura de 241%.

50 Los copolímeros aleatorios de la presente invención se compararon también con un copolímero de bloque (obtenido como en el ejemplo comparativo 1).

EJEMPLO COMPARATIVO 1

55 En un reactor de 7,5 litros de capacidad, equipado con un agitador, camisa de refrigeración/calefacción, pipeta de inyección, bomba de carga, bomba de dosificación y un sistema de control informatizado, se cargaron 3500 g de agua desionizada, 198 g de una solución al 6,0% en peso de un alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis del 72,5% en agua desionizada, 0,72 g de bicarbonato sódico y 1,55 g de yodoformo. Una vez cerrado el reactor y conectado el agitador a 100 rpm, se purgó con nitrógeno y a continuación se aplicó un vacío de 1,0 bar durante 5 min. Esta operación se repitió dos veces y finalmente se aplicó un vacío hasta 0,1 bar durante otros 5 min. Seguidamente, la velocidad del agitador se aumentó a 450 rpm y se cargaron 250 g de acrilato de butilo y, cuando se alcanzaron 35 °C, se inyectó al reactor una solución de 4,79 g de ditionito sódico (pureza del 85%), en 50 ml de agua desionizada. La reacción se mantuvo durante 45 minutos.

Después de este tiempo, se cargaron 1000 g de cloruro de vinilo desde un frasco presurizado, y la temperatura de reacción aumentó a 42 °C. Cuando se alcanzó esta temperatura, se inyectó en el reactor una solución acuosa de 50 ml de 0,72 g de bicarbonato sódico, 0,23 g de bromuro de cetiltrimetilamonio y 1,6 g de ditionito sódico (pureza del 85%).

5 La reacción se mantuvo en las mismas condiciones durante 6 horas y, después de este tiempo, el cloruro de vinilo no reaccionado se eliminó despresurizando el reactor. Después, la suspensión obtenida se separó por filtración, se lavó tres veces con agua desionizada y se secó con aire a 60 °C en un secador de lecho fluidizado.

10 Esto produjo 1021 g de un copolímero con un 26% de unidades de acrilato de butilo, un $M_n = 98300$ y $M_w/M_n = 2,40$, dos T_g ; la primera a 84 °C y la segunda a -7 °C. El ensayo de tracción da un valor de 149 kgf/cm² en la resistencia a tracción y un 39% de alargamiento a rotura. El parámetro L^* era de 75,5.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

15 En el reactor de 7,5 litros de capacidad descrito en el ejemplo anterior, se cargaron 3600 g de agua desionizada, 202 g de una solución al 5,6% en peso de un alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis del 72,5% en agua desionizada, 1,8 g de bicarbonato sódico y 1,67 g de una emulsión acuosa al 50% de 2,4,4-trimetilpentil-2 peroxineodecanoato.

20 Una vez cerrado el reactor y conectado el agitador a 100 rpm, se realizó una purga con nitrógeno y, a continuación, se aplicó vacío hasta 0,1 bar durante 5 min, operación que se repitió dos veces y, finalmente, se aplicó un vacío hasta 0,1 bar durante 5 min más. Seguidamente, la velocidad del agitador se aumentó a 350 rpm y se cargaron 960 g de cloruro de vinilo desde un frasco presurizado, y se inició el calentamiento. Cuando se alcanzaron los 54 °C, se suministraron 240 g de acrilato de butilo, a un flujo constante durante 5 horas, manteniendo la temperatura de reacción. Una vez que terminó este suministro, se añadieron 0,24 g de una emulsión acuosa al 50% de 2,4,4-trimetilpentil-2 peroxineodecanoato, y la reacción se mantuvo en las mismas condiciones durante 2 horas más.

25 Después de este tiempo, el cloruro de vinilo no reaccionado se eliminó por despresurización del reactor. Después, la suspensión obtenida se descargó y el sólido se separó por filtración, se lavó tres veces con agua desionizada y se secó con aire a 60 °C en un secador de lecho fluidizado.

30 Esto produjo 995 g de un copolímero con un 24% de unidades de acrilato de butilo, un $M_n = 59200$ y $M_w/M_n = 3,23$, una T_g única a 52 °C y 388 kgf/cm² de resistencia a tracción y un alargamiento a rotura de 38%. El parámetro L^* era 86,6.

EJEMPLO 1

35 En el reactor de los ejemplos comparativos, se cargaron 3200 g de agua desionizada, 104 g de una solución acuosa al 5,7% en peso de un alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis del 72,5%, 2,4 g de bicarbonato sódico, 0,17 g de bromuro de cetiltrimetilamonio, 6,09 g de yodoformo y 60,9 g de acrilato de butilo. Una vez conectada la agitación y evacuado el aire del reactor, y mientras se calentaba para alcanzar una temperatura de 42 °C, se cargaron 1350 g de cloruro de vinilo, seguido de la inyección de una solución recién preparada de 12,55 g de ditionito sódico (pureza del 85%) en 50 ml de agua desionizada.

40 El suministro del resto del acrilato se inició inmediatamente. El suministro se realizó durante 7 horas a un caudal decreciente, de manera que a los 40 min se había añadido un total de 1,15 mol de acrilato de butilo, a los 97 min 1,55 mol, a los 233 min 1,70 mol y a los 420 min 1,74 mol. En este momento, el suministro de acrilato se detuvo. La temperatura se mantuvo a 42 °C durante todo el tiempo. Después de 30 min de reacción en las mismas condiciones, se despresurizó el reactor y la suspensión resultante se procesó como en el Ejemplo 1.

45 Se obtuvieron 1128 g de un copolímero con un 20% de unidades acrilato de butilo, $M_n = 86500$, $M_w/M_n = 1,7$ y una $T_g = 53$ °C. El contenido de BA residual en el copolímero es de 897 ppm.

50 El compuesto formulado dio 385 kgf/cm² de resistencia a tracción, y un 243% de alargamiento a rotura, similar a una formulación plastificada convencional, y mucho mejor que los ejemplos comparativos 1 y 2. El parámetro L^* era 93,4.

EJEMPLOS 2-5

55 Se realizaron cuatro reacciones en un reactor como el descrito en el ejemplo 2, con una carga inicial de 3200 g de agua desionizada, 2,4 g de bicarbonato sódico, 104 g de solución acuosa al 5,7% en peso de un alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis del 72,5%, 0,017 g de bromuro de cetiltrimetilamonio, 6,09 g de yodoformo, 60,9 g de acrilato de butilo y 1530 g de cloruro de vinilo. La polimerización se inició con la inyección de una solución de 12,55 g de ditionito sódico (pureza del 85%) en 50 ml de agua desionizada y se realizó a 42 °C.

Después de dicha inyección, el acrilato de n-butilo se añadió al reactor siguiendo el perfil de caudales en disminución usado en el Ejemplo 1, aunque en el Ejemplo 2 el acrilato de n-butilo se añadió durante 1 hora, en el Ejemplo 3 durante 2 horas, en el Ejemplo 4 durante 3 horas y en el Ejemplo 5 durante 4 horas. Las cantidades totales de acrilato de butilo cargadas en cada uno de estos ejemplos fueron 1,39, 1,64, 1,69 y 1,70 moles, respectivamente.

5

El copolímero obtenido en cada una de estas reacciones se aisló como se describe en le ejemplo 1 y, una vez secados, los ejemplos 2-5 produjeron 524 g, 832 g, 853 y 865 g, respectivamente, con Mn = 49.900, 58300, 65500 y 68700 y Mw/Mn = 1,8, 1,9, 1,8 y 1,9, respectivamente.

10

El contenido de acrilato de n-butilo del copolímero, como se analiza por RMN de ^1H , fue de 24, 22, 22 y 22%, respectivamente y DMTA dio una Tg única para cada producto: 48, 50, 49, 51 °C, respectivamente. El contenido de BA residual en el copolímero fue de 2194, 1791, 1400, 1184 ppm, respectivamente.

15

Las propiedades de la acción fueron muy parecidas, y se obtuvieron valores de 371, 384, 340 y 329 kgf/cm² para resistencia a tracción y de 252, 263, 268 y 219% para el alargamiento a rotura. El parámetro L* fue de 92,6, 92,8, 93,5 y 93,2. Estos valores eran coherentes con los obtenidos con 7 horas de reacción (ejemplo 1).

EJEMPLO 6:

20

En el reactor descrito en los ejemplos anteriores, se inició la polimerización de una mezcla de 3200 ml de agua desionizada, 118 g de una solución al 5,7% de alcohol polivinílico a un grado de hidrólisis del 72,5%, 2,40 g de bicarbonato sódico, 0,17 g de bromuro de cetiltrimetilamonio, 6,09 g de yodoformo, 61 g de acrilato de n-butilo y 1530 g de cloruro de vinilo, a 42 °C mediante la inyección de una solución recién preparada de 12,55 g de ditionito sódico (pureza del 85%) en 50 ml de agua desionizada, momento en el cual la reacción se consideró que era tiempo cero.

25

A los 10 minutos se empezó a alimentarel acrilato de n-butilo, con un caudal decreciente, de manera que a los 20 minutos se había cargado un total de 0,72 moles, y a los 50 min un total de 1,20 moles del monómero mencionado.

30

En este momento, se inyectaron 312,5 g de cloruro de vinilo, seguido de 12,48 g de acrilato de n-butilo. La alimentación continuó de manera que a los 83 min se había cargado un total de 1,49 moles de acrilato y, a los 117 min, 1,72 moles de acrilato.

35

Después, se realizó una nueva inyección de 250 g de cloruro de vinilo, seguida de una inyección de 11,52 g de acrilato de n-butilo, y continuó la alimentación de acrilato de manera que a los 172 min se había cargado un total de 1,90 mol de acrilato, y a los 249 min el suministro se detuvo, con un total de 2,02 moles de acrilato de n-butilo cargados en el reactor.

40

La reacción se prolongó durante 45 min en las mismas condiciones, el reactor se despresurizó y el producto se aisló, dando como resultado 1141 g de un copolímero con un 20% de unidades de acrilato de butilo (RMN de ^1H), Mn = 66600, Mw/Mn = 2,0 (GPC) y Tg = 53 °C (DMTA).

La resistencia a tracción resultó ser de 391 kgf/cm² y el alargamiento a rotura de 222%. El contenido de BA residual en el copolímero era de 806 ppm.

45

EJEMPLO 7

El reactor descrito en los ejemplos anteriores se cargó con 3520 ml de agua desionizada, 2,64 g de bicarbonato sódico, 113 g de una solución acuosa al 5,37% en peso de un alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis del 72,5%, 4,44 g de yodoformo, 0,15 g de bromuro de cetiltrimetilamonio y 37,9 g de acrilato de isobutilo. Una vez cargado el reactor y agitado a 300 rpm, se cargaron 1512 g de cloruro de vinilo mientras la mezcla se calentaba a 42 °C. En este momento, se inyectaron 50 ml de una solución acuosa de 11,43 g de ditionito sódico (pureza del 85%) y se inició la alimentación de acrilato de isobutilo con una bomba dosificadora. La temperatura se mantuvo a 42 °C a lo largo de la reacción.

50

La alimentación del acrilato de isobutilo se realizó a un caudal decreciente, de manera que en la primera hora se había cargado un total de 1,43 moles de acrilato de isobutilo, en la segunda hora un total de 1,81 moles, en la tercera hora un total de 2,08 moles y en la cuarta hora un total de 2,10 moles. En ese momento se interrumpió la alimentación y se inyectaron 125 g de cloruro de vinilo. La reacción se prolongó durante 60 min, el reactor se despresurizó y el producto se aisló.

55

60

Se produjo un total de 1050 g de un copolímero, con un 33% de unidades de acrilato de isobutilo (RMN ^1H), Mn = 61600 y Mw/Mn = 2,3 (GPC) y Tg = 48 °C (DMTA). El contenido de i-BA residual en el copolímero era de 1286 ppm. La resistencia a la tracción era 284 kgf/cm² y el alargamiento a rotura era de 83%.

EJEMPLO 8

5 En el reactor mencionado en los ejemplos anteriores, una mezcla de 3520 ml de agua desionizada, 229 g de una solución al 3,3% en peso de un alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis del 80%, 84 g de una solución acuosa al 3% en peso de hidroxipropil metilcelulosa, 2,64 g de bicarbonato sódico, 0,16 g de acetiltrimetilamonio, 4,49 g de yodoformo y 53,48 g de acrilato de 2-etilhexilo se agitó a 300 rpm y se calentó a 40 °C. Una vez evacuado el aire mediante vacío, se cargaron 1562 g de cloruro de vinilo y se inyectó una solución de 11,55 g de ditionito sódico (pureza del 85%), en 50 ml de agua desionizada.

10 De inmediato se inició la alimentación de acrilato de 2-etilhexilo con un caudal decreciente, de manera que en los primeros 65 min se había cargado un total de 0,84 mol de acrilato (incluyendo la carga inicial). En este momento, se inyectaron 312,5 g de cloruro de vinilo, seguido de una inyección de 13,1 g de acrilato de 2-etilhexilo, mientras se seguía alimentando de forma decreciente acrilato 2-etilhexilo. A los 132 min de reacción, cuando se había cargado un total de 1,12 moles de acrilato, se realizó otra inyección de 250 g de cloruro de vinilo, seguido de una adicional de 10,3 g de acrilato de 2-etilhexilo. La dosificación de acrilato continuó hasta los 240 min de reacción, cuando un total de 1,27 mol de acrilato se habían cargado. En este momento, la dosificación de acrilato se detuvo y se inyectaron 137,5 g de cloruro de vinilo junto con una solución de 4,62 g de ditionito sódico (85% de pureza) en 50 ml de agua. La reacción se mantuvo a la misma temperatura durante 45 min más, tiempo después del cual el reactor se despresurizó y el producto se aisló.

20 Se obtuvo un total de 1329 g de un copolímero, con un contenido de acrilato de 2-etilhexilo de un 22% (RMN de ¹H), Mn = 70900 y Mw/Mn = 2,2 (GPC) y Tg = 61 °C (DMTA) un contenido de EHA residual de 77 ppm y 344 kgf/cm² de resistencia a la tracción y 237% de alargamiento a rotura.

EJEMPLO 9

25 En el reactor descrito anteriormente, se cargaron 4000 ml de agua desionizada, 220 g de una solución al 5,37% en peso de un alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis del 72,5%, 3,0 g de bicarbonato sódico, 0,14 g de bromuro de cetiltrimetilamonio, 3,91 g de yodoformo y 111,8 g de acrilato de 2-etilhexilo. Una vez eliminado el oxígeno del reactor usando vacío, se cargaron 1292 g de cloruro de vinilo, y la mezcla se calentó a 42 °C.

30 Cuando se alcanzó dicha temperatura, se bombeó una solución de 10,08 g de ditionito sódico (pureza del 85%) en 50 ml de agua.

35 Manteniendo la reacción a 42 °C todo el tiempo, se llevó a cabo la alimentación de acrilato de 2-etilhexilo a un caudal decreciente, de manera que a los 63 min se había cargado a un total de 1,73 moles de acrilato, 2,16 moles a los 150 min y 2,24 moles a los 300 min, momento en el cual se detuvo la alimentación de acrilato. Seguidamente, se inyectaron 187,5 g de cloruro de vinilo junto con una solución a 2,52 g de ditionito sódico (pureza del 85%) en 50 ml de agua desionizada. La reacción se mantuvo en las mismas condiciones durante 45 min, el reactor se despresurizó y el producto se aisló.

40 Se obtuvo un rendimiento de 1009 g de copolímero, con un contenido de acrilato de 2-etilhexilo de un 35% (RMN de ¹H), Mn = 88900 y Mw/Mn = 2,3 (GPC) y una Tg = 41 °C (DMTA) un contenido de EHA residual de 1 ppm. La resistencia a la tracción es de 90 kgf/cm² y el alargamiento a rotura de 257%.

EJEMPLO 10

45 En un reactor como los descritos anteriormente, se cargaron 3520 ml de agua desionizada, 110 g de una solución al 5,37% en peso de un alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis del 72,5%, 2,64 g de bicarbonato sódico, 0,16 g de bromuro de cetiltrimetilamonio, 4,67 g de yodoformo y 37,9 g de acrilato de etilo.

50 Una vez eliminado el oxígeno del reactor usando vacío y agitado a 300 rpm, se inyectaron 1498 g de cloruro de vinilo y la mezcla se calentó a 42 °C. La reacción se inició mediante la inyección de una solución de 12,03 g de ditionito sódico (pureza del 85%) en 50 ml de agua desionizada. Inmediatamente después de esto, se inició la dosificación de acrilato de etilo a un caudal decreciente, de manera que en la primera hora se había cargado un total de 1,81 moles, 2,22 moles al final de la segunda hora, 2,36 moles al final de la tercera hora y 2,40 moles al final de la cuarta hora. El reactor se mantuvo a la misma temperatura durante una hora más, el reactor se despresurizó y el producto se aisló como en los ejemplos anteriores.

55 Esto produjo un total de 1133 g de copolímero con un contenido de un 36% (RMN) de acrilato de etilo, Mn = 72600 y Mw/Mn = 2,1 (GPC) y Tg = 56 °C (DMTA) y el contenido de EHA residual era 358 ppm.

60 Las muestras preparadas como se ha descrito anteriormente dieron una resistencia a la tracción de 426 kgf/cm² y un alargamiento de 233%.

REFERENCIAS CITADAS EN LA SOLICITUD

1. EP 0358181
 2. US 3884887
 3. US 2009/0143547
 4. WO 2003002621
 5. A. D. Jenkins et al., Pure Appl. Chem., 2010, Vol. 82, N° 2, pág. 483-491
 6. WO 2006080928
- 5
- 10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un copolímero aleatorio a partir de un monómero de haluro de vinilo y un monómero de acrilato mediante polimerización por radicales de desactivación reversible en medio acuoso, donde al menos un 90% de las cadenas macromoleculares de dicho copolímero contienen esencialmente el mismo contenido de cada uno de los dos monómeros constituyentes a lo largo de toda la longitud de las cadenas, es decir, el contenido de cada uno de los monómeros no varía más de un 10% en peso respecto al contenido medio del respectivo monómero para todas las cadenas macromoleculares, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:
- 5 a) para una cantidad y composición objetivo del copolímero aleatorio, cargar en el reactor: agua, una sustancia anfífila, un tampón, un iniciador de radicales de desactivación reversible, opcionalmente, un catalizador de transferencia de fase, de un 0,2 a un 8% en moles, preferentemente de un 0,5 a un 6% en moles y, más preferentemente, de un 1 a un 5% en moles de monómero de acrilato con respecto a la cantidad de haluro de vinilo cargado en esta etapa a), de un 110 a un 200% en peso, preferentemente de un 110 a un 160% en peso y, más preferentemente, de un 120 a un 150% en peso de la cantidad total de haluro de vinilo necesaria para obtener la cantidad objetivo del copolímero de la composición objetivo, y
- 10 añadir un catalizador no metálico y, opcionalmente, un catalizador de transferencia de fase, para iniciar la reacción de polimerización; y
- 15 b) añadir la cantidad del monómero de acrilato necesaria para obtener la cantidad objetivo del copolímero de la composición objetivo, donde la adición se realiza a un caudal decreciente,
- 20 de manera que la composición del copolímero formado permanece esencialmente constante a lo largo de todo el proceso de reacción.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa a) la cantidad del catalizador no metálico es de 0,01 a 20 moles, preferentemente de 1 a 15 moles y, más preferentemente, de 2 a 8 moles, por mol de iniciador.
- 25
3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el caudal decreciente es tal que si la etapa b) se divide en cuatro fases consecutivas de igual duración, la cantidad de monómero de acrilato añadida en la primera fase es de un 30 a un 90% en peso del acrilato total suministrado en la etapa b), en la segunda fase de un 5 a un 26% en peso de dicho acrilato total, en la tercera fase de un 3 a un 23% de dicho acrilato total y en la cuarta fase de un 2 a un 21% en peso de dicho acrilato total.
- 30
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el caudal decreciente es tal que si la etapa b) se divide en cuatro fases consecutivas de igual duración, la cantidad de monómero de acrilato añadida en la primera fase es de un 50 a un 90% en peso del acrilato total suministrado en la etapa b), en la segunda fase de un 5 a un 20% en peso de dicho acrilato total, en la tercera fase de un 3 a un 17% en peso de dicho acrilato total, y en la cuarta fase de un 2 a un 13% en peso de dicho acrilato total.
- 35
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende adicionalmente una etapa c) de realizar una inyección final de una cantidad adicional del monómero de haluro de vinilo, o del catalizador no metálico y, opcionalmente, una cantidad adicional del catalizador de transferencia de fase, o de un iniciador de radicales térmico o redox, o mezclas de los mismos.
- 40
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que en la etapa c) la inyección final es de una cantidad adicional del monómero de haluro de vinilo junto con una cantidad adicional del catalizador no metálico y, opcionalmente, una cantidad adicional del catalizador de transferencia de fase, o de un iniciador de radicales térmico o redox.
- 45
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5-6, en el que en la etapa c) la cantidad de monómero de haluro de vinilo es de un 2 a un 50% en peso, preferentemente de un 5 a un 40% en peso y, más preferentemente, de un 7 a un 30% en peso del peso total del monómero de haluro de vinilo añadido en el reactor.
- 50
8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la composición objetivo del copolímero aleatorio es tal que el contenido de poli-acrilato en el copolímero aleatorio es de un 1 a un 90% en peso, preferentemente de un 3 a un 70% en peso y, más preferentemente, de un 5 a un 50% en peso, basado en el peso del haluro de vinilo en el copolímero.
- 55
9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que durante la etapa b), una cantidad adicional del monómero de haluro de vinilo se añade al reactor junto con una cantidad adicional de un 0,5 a un 4% en moles, preferentemente de un 0,8 a un 3,5% en moles y, más preferentemente, de un 1 a un 3% en moles, del monómero de acrilato con respecto a la cantidad adicional del monómero de haluro de vinilo, en el que la adición del monómero de haluro de vinilo es continua, o en una o más inyecciones.
- 60

- 5 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la cantidad adicional de haluro de vinilo añadido durante la etapa b) es de un 1 a un 100% en peso, preferentemente de un 5 a un 70% en peso y, más preferentemente, de un 7 a un el 50% en peso, de la cantidad de haluro de vinilo en la cantidad objetivo del copolímero de la composición objetivo.
- 10 11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9-10, en el que la cantidad adicional de haluro de vinilo añadida durante la etapa b) se realiza junto con la adición de una cantidad adicional del catalizador no metálico y, opcionalmente, un catalizador de transferencia de fase, o de un iniciador de radicales térmico o redox, en el que estas adiciones son continuas, o en una o más inyecciones.
- 15 12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en que el monómero de haluro de vinilo es cloruro de vinilo.
- 15 13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que la polimerización se realiza en suspensión acuosa.
- 20 14. Un copolímero aleatorio esencialmente homogéneo obtenible por el procedimiento de cualquiera de de las reivindicaciones 1-13.
- 20 15. Un artículo de fabricación hecho de un copolímero tal como se define en la reivindicación 14.