

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 761**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/32** (2006.01)  
**C08K 5/04** (2006.01)  
**C08K 5/14** (2006.01)  
**C08L 29/04** (2006.01)  
**C08L 27/06** (2006.01)  
**C08L 71/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2013 PCT/FR2013/052060**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14044949**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2013 E 13765379 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2897984**

54 Título: **Composición de emulsión acuosa de peróxido orgánico**

30 Prioridad:

**21.09.2012 FR 1258874**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.05.2017**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**TARTARIN, ISABELLE;  
COCHET, JACQUES y  
BLUM, ALBERT**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 611 761 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

Composición de emulsión acuosa de peróxido orgánico

**Campo de la invención**

5 La invención tiene por objeto una composición acuosa de peróxido orgánico líquida a temperatura de almacenamiento, que se puede usar para la polimerización o copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados y en particular de cloruro de vinilo. La invención se refiere más en particular a una composición acuosa que comprende un emulsionante basado en poli(acetato de vinilo) que tiene un grado de hidrólisis alto y una viscosidad baja en solución en agua.

10 Se deben tomar precauciones particulares en términos de seguridad durante el mantenimiento y la manipulación de los peróxidos orgánicos. Los peróxidos orgánicos son envasados en forma de emulsión acuosa. La presencia de agua, como fluido de transferencia de calor, permite absorber y disipar la energía generada en caso de posibles descomposiciones de los peróxidos. Además, estas emulsiones comprenden un anticongelante, que permite el mantenimiento de la emulsión en forma líquida, a temperaturas inferiores a  $-10^{\circ}\text{C}$ , en general inferiores a  $-20^{\circ}\text{C}$ . Estas temperaturas negativas permiten prevenir la descomposición incontrolada de los peróxidos en las operaciones de almacenamiento y transporte.

15 Una emulsión de peróxido orgánico está constituida por gotitas de peróxido estabilizadas por un emulsionante. Con el tiempo, la emulsión se desestabiliza y aumenta el tamaño medio de las gotitas de peróxido. El aumento del tamaño de las gotitas puede provocar una separación de fase. Según los criterios técnicos mínimos, una emulsión de peróxido se considera satisfactoria si el tamaño medio de las gotitas no supera  $20\ \mu\text{m}$  (micrómetros). En general se requiere un tamaño medio de las gotitas inferior a  $10\ \mu\text{m}$ , más ventajosamente inferior a  $5\ \mu\text{m}$ , así como un tamaño máximo que no supere  $20\ \mu\text{m}$ .

20 Además de las consideraciones de seguridad debidas a este fenómeno de desestabilización, el uso de una emulsión de peróxido orgánico no homogénea como iniciador de polimerización en una emulsión o suspensión de monómero vinílico puede producir una falta de homogeneidad en el producto final. Esta falta de homogeneidad en general se caracteriza por partículas de polímero mal gelificadas cuando se aplica en estado fundido ("ojos de pez", granos duros). O la presencia de granos duros opacifica el material polimérico. Estas consideraciones de estabilidad son, por lo tanto, muy importantes para las aplicaciones donde la transparencia del producto final es imprescindible, en particular para las aplicaciones médicas.

25 Así, las gotitas de peróxido (por aglomeración del o de los peróxidos presentes en la emulsión, en particular después de un determinado periodo de tiempo) de una emulsión de peróxido orgánico deben tener un tamaño medio bajo, una distribución de tamaños homogénea y unimodal, y ser estables con el tiempo. En particular, el diámetro máximo de estas gotitas no deberá sobrepasar  $20\ \mu\text{m}$ . En efecto, los fenómenos de aglomeración o de agrandamiento de las gotitas de peróxido pueden conducir a la separación total o parcial de la emulsión.

30 Las etapas de descarga de la emulsión en los silos intermedios de almacenamiento, de bombeo y de introducción de una emulsión de peróxido en un reactor de polimerización, son etapas importantes para la calidad del polímero obtenido y la fiabilidad del procedimiento de polimerización. Estas etapas de manipulación deben realizarse lo más rápidamente posible. Para ello, es crucial que la emulsión de peróxido presente una viscosidad baja, de manera que se facilite al máximo el flujo de la emulsión. A una temperatura dada, la viscosidad de este tipo de emulsión varía en particular en función de la velocidad de cizalladura. Disminuye cuando aumenta la velocidad de cizalladura y se estabiliza con valores de velocidad en general superiores de  $100\ \text{s}^{-1}$ . Así, una emulsión de peróxido orgánico debe tener una viscosidad dinámica máxima de  $1000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  (miliPascales.segundo) a baja temperatura, típicamente del orden de  $-10^{\circ}\text{C}$ , para una velocidad de cizalladura de  $100\ \text{s}^{-1}$ . Las mediciones de la viscosidad dinámica se realizan usando cilindros coaxiales que crean la cizalladura, por ejemplo, según la norma DIN 53019.

35 Sin embargo, el experto en la técnica sabe que para este tipo de emulsión, intentar disminuir el tamaño de las gotitas contribuye a aumentar la viscosidad (Véase el párrafo 1.4 del artículo de JP Canselier y M. Poux, "Procédés d'émulsification - Mécanisme de formation des émulsions" *Techniques de l'Ingénieur* J2 152, pág. 1-12, publicación del 10 de junio de 2004).

40 Así, lograr estos dos objetivos principales simultáneamente es una dificultad importante para el experto en la técnica debido a las elecciones contrapuestas que debe considerar.

45 Estado de la técnica

El uso de poli(acetato de vinilo) (PVA) parcialmente hidrolizado se ha descrito ampliamente en la bibliografía como agente coloidal para la estabilización de emulsiones de peróxido orgánico, tal como en los documentos EP0032757 y US3988261.

50 Un PVA no hidrolizado es insoluble en agua. El documento WO 99/05101 describe el uso de PVA que tiene un grado de hidrólisis comprendido entre 45% y 68% para emulsiones acuosas de peroxiésteres. Este documento especifica

que los PVA que tienen un grado de hidrólisis superior a 68%, producen emulsiones demasiado viscosas, no estables, en las que el tamaño de las gotitas varía de forma demasiado importante después de un determinado tiempo de almacenamiento, no pudiendo prevenir los riesgos generados durante la descomposición de los peróxidos, inadecuadas para las aplicaciones mencionadas antes.

- 5 El documento WO 03/095500 describe el uso del PVA como coloide protector, para emulsiones acuosas de peroxidicarbonatos o diacilos, que tienen un grado de hidrólisis en el amplio intervalo comprendido entre 45% y 80%, más específicamente, como se describe en los ejemplos, alrededor de un valor del grado de hidrólisis de 65%.

Así, el estado de la técnica enseña que, por una parte, en una emulsión acuosa de peróxido orgánico, el uso de poli(acetatos de vinilo), que tienen un grado de hidrólisis inferior a un máximo de 70%, produce emulsiones de peroxiésteres, peroxidicarbonatos y peróxido de diacilos que cumplen las condiciones drásticas de viscosidad y de estabilidad imprescindibles para la manipulación de dichas emulsiones, y que por otra parte, más allá de este límite en cuanto a la tasa de hidrólisis del PVA, el uso de este último no es adecuado en ningún caso en dicha emulsión.

### Breve descripción de la invención

15 De forma sorprendente, los autores de la invención han descubierto, en contradicción con las enseñanzas de la técnica anterior, que emulsionantes basados en poli(acetato de vinilo), que tienen un grado de hidrólisis alto, estabilizan emulsiones de peróxidos y responden a las condiciones requeridas relativas al tamaño de las gotitas de peróxido y la viscosidad de la emulsión. Estas características se cumplen con la combinación muy particular de las características propias del poli(acetato de vinilo), es decir un alto grado de hidrólisis con una viscosidad intrínseca muy baja.

20 Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición de emulsión acuosa de peróxido orgánico, que comprende:

- de 10 a 65% en peso de uno o varios peróxidos orgánicos,
- de 2 a 25% en peso de al menos un agente anticongelante,
- de 0,01 a 10% en peso de al menos un agente emulsionante,
- 25 - opcionalmente al menos un aditivo,
- agua, cuya cantidad está determinada de modo que forme el resto de la composición total (100%),

caracterizada porque el agente emulsionante es un agente coloidal que consiste en un poli(acetato de vinilo) que tiene un grado de hidrólisis superior a 80% y una viscosidad, medida en solución en agua al 4% en peso a 20°C, inferior o igual a 5 mPa.s, midiéndose dicha viscosidad con un viscosímetro Brookfield RVT, aguja n°3, 20 rpm (revoluciones por minuto), según la norma ISO 2555.

Se presentan a continuación otras características o modos de realización de la invención:

- preferiblemente, la viscosidad del poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado medida en solución en agua al 4% en peso a 20°C, es inferior o igual a 3 mPa.s (siempre en las mismas condiciones de medición);
- 35 - según una posibilidad ofrecida por la invención, el poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado está modificado en sus grupos acetato por sales metálicas, preferiblemente seleccionadas de carboxilatos de sodio y sulfonatos;
- ventajosamente, la composición según la invención comprende un segundo agente emulsionante que consiste en un tensioactivo no iónico de tipo ácido graso etoxilado tales como mono, di o triglicéridos de ácidos grasos etoxilados, aceites vegetales etoxilados; alcohol graso etoxilado; copolímero de bloques que comprende al menos un bloque de óxido de alquileno;
- 40 - preferiblemente, este segundo agente emulsionante consiste en un aceite de ricino etoxilado;
- ventajosamente, el grado de hidrólisis del poli(acetato de vinilo) es superior a 85%, más preferiblemente comprendido entre 86% y 89%;
- 45 - preferiblemente, el o los peróxidos orgánicos se seleccionan de peroxiésteres, peroxidicarbonatos y/o peróxidos de diacilos;
- según una particularidad propia de la invención, la composición presenta una viscosidad definida por un tiempo de flujo inferior a 200 segundos, preferiblemente inferior a 100 segundos, midiéndose dicho tiempo de flujo a la temperatura de 5°C según la norma DIN 53211. De forma más precisa, la norma DIN 53211 se caracteriza aquí por un diámetro de la copa de viscosidad de 4 mm; la viscosidad dinámica es inferior a 1000 mPa.s y medida a -10°C para una velocidad de cizalladura de 100 s<sup>-1</sup>, mediante un Viscotester Haake
- 50

VT550, según la norma DIN 53019.

- igualmente, según una característica propia de la invención, la composición comprende una pluralidad de gotitas formadas de peróxido, en que el tamaño medio ( $d_{50}$ ) de dichas gotitas es inferior a  $10\ \mu\text{m}$  (micrómetros), preferiblemente inferior a  $5\ \mu\text{m}$ , y el tamaño máximo ( $d_{100}$ ) de las gotitas es inferior a  $20\ \mu\text{m}$ ;

5 - ventajosamente, la composición según la invención comprende más de 30% en peso de uno o varios peróxidos orgánicos, preferiblemente más de 45% en peso;

- ventajosamente, el poli(acetato de vinilo) está presente entre 1% y 5% en peso, o entre 0,5% y 3%.

La invención presenta las siguientes ventajas y permite así obtener:

10 - una emulsión que presenta un tamaño medio de gotitas bajo con una distribución de tamaños homogénea y unimodal,

- una emulsión que comprende un tamaño medio de gotitas ( $d_{50}$ ) inferior a  $10\ \mu\text{m}$  después de producción o en el almacenamiento a  $-20^\circ\text{C}$  durante al menos 12 semanas. El tamaño máximo ( $d_{100}$ ) no supera  $20\ \mu\text{m}$ ,

- una emulsión compatible con la polimerización de derivados etilénicamente insaturados y en particular de monómeros vinílicos tales como el monómero de cloruro de vinilo,

15 - una emulsión líquida, que tiene una viscosidad muy baja que permite un tiempo de flujo muy corto.

La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- dispersión del agente anticongelante, opcionalmente al menos dicho aditivo, así como el agente coloidal, en agua para obtener una fase acuosa homogénea, después

20 - se añade el peróxido a la fase acuosa, y

- la mezcla así formada se emulsiona en una etapa de emulsión a una temperatura inferior a  $5^\circ\text{C}$ , preferiblemente inferior a  $-5^\circ\text{C}$ .

Por último, la invención se refiere al uso de la composición mencionada antes para la polimerización o copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados. Preferiblemente, estos monómeros etilénicamente insaturados comprenden cloruro de vinilo.

25

La emulsión de peróxido orgánico según la presente invención, se puede usar en aplicaciones tales como la polimerización de monómeros acrílicos, reacciones de modificaciones de polímeros, reacciones de reticulación, reacciones de polimerización en masa y procedimientos de curado como los usados en las resinas de poliésteres insaturados.

### 30 Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a composiciones de peróxido orgánico concentradas en emulsión, estando presente dicho peróxido orgánico en una concentración de 10% a 65%, preferiblemente superior a 30% y más preferiblemente superior a 45% en peso de la emulsión, y seleccionado de peroxiésteres, peroxidicarbonatos y peróxidos de diacilos.

35 Entre los peroxiésteres, los peróxidos preferidos son el peroxineodecanoato de  $\alpha$ -cumilo, peroxineoheptanoato de  $\alpha$ -cumilo, 2-peroxineodecanoato de 2,4,4-trimetilpentilo, peroxineodecanoato de 3-hidroxi-1,1-dimetilbutilo, peroxineoheptanoato de 3-hidroxi-1,1-dimetilbutilo, peroxipivalato de *terc*-amilo, peroxipivalato de *terc*-butilo, peroxineoheptanoato de *terc*-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano, peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tétrametilbutilo, peroxi-2-etilhexanoato de 3-hidroxi-1,1-dimetilbutilo, peroxiisobutirato de *terc*-butilo, y sus mezclas.

40 Entre los peroxidicarbonatos, los peróxidos preferidos son el peroxidicarbonato de di-sec-butilo, peroxidicarbonato de dibutilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de bis(3-metoxibutilo), peroxidicarbonato de bis(isobutilo), peroxidicarbonato de dineopentilo, peroxidicarbonato de bis(1-metilheptilo), peroxidicarbonato de bis[2-(2-metoxietoxi)etilo], peroxidicarbonato de bis(3-metoxi-3-metilbutilo), peroxidicarbonato de bis(2-etoxietilo), y sus mezclas.

45 Entre los peróxidos de diacilos, los peróxidos preferidos son el peróxido de diisobutiroilo, peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoilo), peróxido de di(2-etilhexanoilo), peróxido de di(2-etilbutanoilo), así como peróxidos asimétricos tales como peróxido de isobutiroilo y octanoilo, peróxido de isobutiroilo y decanoilo, peróxido de isobutiroilo y lauroilo, peróxido de 2-etilbutanoilo y decanoilo, peróxido de 2-etilhexanoilo y lauroilo, y sus mezclas.

50 Con el fin de poder almacenarla a temperaturas inferiores a  $-10^\circ\text{C}$ , preferiblemente inferiores a  $-20^\circ\text{C}$ , la composición según la invención comprende un anticongelante o más en particular una mezcla de anticongelantes

- 5 Con respecto al agente anticongelante se pueden citar, por ejemplo, los monooles, dioles y trioles, tales como metanol, etanol, etilenglicol, isopropanol, n-propanol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, glicerol, butan-1-ol, butan-2-ol, butan-1,3-diol y butan-1,4-diol, y sus mezclas, comprendiendo estas mezclas al menos dos de los agentes anticongelantes citados anteriormente, uno de tipo alcohol ligero y el otro de tipo alcohol pesado, ventajosamente una mezcla de metanol y propano-1,2-diol.
- El emulsionante según la invención es un poli(acetato de vinilo) que tiene un grado de hidrólisis superior a 80% y una viscosidad en solución en agua al 4% en peso a 20°C, inferior a 10 mPa.s, preferiblemente inferior a 5 mPa.s.
- Con respecto al poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, puede consistir en Alcotex® 8804, Mowiol® 3-85 o Gohseran® L3266, todos bien conocidos por el experto en la técnica.
- 10 No se sale del marco de la invención cuando se usa una mezcla el poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado según la presente invención, como emulsionante.
- Según un modo de realización, el emulsionante según la invención, es decir el poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, está modificado en sus grupos acetato por sales metálicas, preferiblemente seleccionadas de carboxilatos de sodio y sulfonatos.
- 15 Se puede usar una mezcla de poli(acetato de vinilo) no modificado con un poli(acetato de vinilo) modificado según la presente invención, como mezcla de emulsionante para la estabilización de la emulsión de peróxido orgánico.
- Los PVA modificados en sus grupos acetato se seleccionan preferiblemente de Gohseran® L3266, bien conocido por el experto en la técnica.
- 20 Se puede usar un segundo emulsionante no iónico en combinación con el poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, modificado o no, según la invención, y consiste en un tensioactivo no iónico de tipo ácido graso etoxilado, derivados de mono, di o triglicéridos etoxilados, aceites vegetales etoxilados, alcoholes grasos etoxilados, copolímero de bloques que comprende al menos un bloque de óxido de alquileo. Los aceites vegetales etoxilados son en particular aceite de ricino etoxilado (hidrogenado o no) que comprende de 20 a 40 moles de óxido de etileno por mol de ácido ricinoleico, son ejemplos comerciales en particular Remcopal® 20, Remcopal® R4097 y Remcopal®
- 25 RH4090, bien conocidos por el experto en la técnica.
- Según la invención, el segundo emulsionante, un tensioactivo no iónico de tipo aceite de ricino etoxilado está presente en una concentración en la emulsión comprendida entre 0,01 a 3% en peso, preferiblemente comprendida entre 0,5 y 2% en peso.
- 30 La emulsión según la invención puede comprender también uno o varios aditivos destinados a proporcionar a la composición termoplástica final propiedades/características particulares. Estos aditivos estarán idealmente presentes para la polimerización o copolimerización final.
- Por lo tanto, con respecto al aditivo, se puede seleccionar de antioxidantes; agentes de protección UV; agentes de implementación, que tienen como función mejorar el aspecto final en su implementación, tales como amidas grasas, ácido esteárico y sus sales, etilen-bis-estearamida o los polímeros fluorados; agentes antivaho; agentes antibloqueo
- 35 tales como sílice o talco; cargas tales como carbonato de calcio y nanocargas como por ejemplo arcillas; agentes de acoplamiento como silanos; agentes de reticulación como peróxidos; agentes antiestáticos; agentes de nucleación; pigmentos; colorantes; plastificantes; fluidificantes y aditivos retardantes de llama tales como hidróxidos de aluminio o de magnesio.
- La emulsión acuosa líquida de peróxido orgánico de la presente invención puede contener opcionalmente aditivos que incluyen agentes de ajuste del pH tales como tampones de fosfato y citrato, agentes quelantes, biocidas, por ejemplo, fungicidas, antiozonantes, antioxidantes, antidegradantes, agentes de soplado y agentes de desmoldeo. La emulsión puede contener igualmente aditivos usados habitualmente para estabilizar el peróxido orgánico o retrasar su descomposición tales como flegmatizantes (isododecano, aceite mineral) e hidroperóxidos.
- 40 Estos aditivos se pueden añadir en las cantidades usadas habitualmente y conocidas por el experto en la técnica. Estos aditivos se usan en general en cantidades comprendidas entre 10 ppm y 10.000 ppm en peso con respecto al peso de polímero o de copolímero final. Los plastificantes, fluidificantes y los aditivos retardantes de llama, pueden alcanzar cantidades muy superiores a 10.000 ppm.
- La invención se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de la emulsión descrita anteriormente, caracterizado porque el agente anticongelante, opcionalmente un aditivo o aditivos así como al menos un emulsionante, se dispersan en agua para obtener una fase acuosa homogénea, después se añade el peróxido a dicha fase acuosa, emulsionándose a continuación el conjunto en una etapa de emulsión a una temperatura inferior a 5°C, de forma que se limite la degradación prematura del peróxido y preferiblemente inferior a -5°C.
- 50 Aparte de las etapas sucesivas particulares del procedimiento de preparación de la composición según la invención, la preparación de la emulsión no se distingue en nada de las técnicas y aparatos bien conocidos por el experto en la

técnica. La temperatura a la que se prepara la emulsión no es crítica, pero debe ser suficientemente reducida para evitar una tasa importante de descomposición cuyo resultado sería una pérdida de valoración. La temperatura seleccionada depende esencialmente de o de los peróxidos orgánicos. Por otra parte, para preparar las emulsiones acuosas se usa tradicionalmente agua desionizada o agua destilada.

- 5 El procedimiento de preparación implica una etapa de emulsión con un mezclador de alta velocidad de cizalladura para dividir y/u homogeneizar lo mejor posible el peróxido en la fase acuosa. A modo de ejemplo, se pueden citar agitadores de paletas y de ancla de rotación mecánica, agitadores de hélice, es decir uno o más agitadores montados sobre un eje común, agitadores de turbina, es decir los que incluyen deflectores estacionarios en el tanque de mezcla o en posición adyacente a los elementos agitadores. Se pueden usar igualmente molinos coloidales y homogeneizadores. Según una característica de realización, el procedimiento según la invención se caracteriza porque se usa un mezclador ultrasónico o un mezclador de rotor-estator.

Tras la preparación de la emulsión según la invención, las etapas de bombeo e introducción de las emulsiones en un reactor de polimerización deben hacerse lo más rápidamente posible. Las emulsiones de peróxido deben tener una viscosidad baja.

- 15 Por lo tanto, las emulsiones de peróxidos orgánicos según la invención presentan un intervalo de viscosidad dinámica a  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $100\text{ s}^{-1}$ , inferior a  $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ , preferiblemente inferior a  $700\text{ mPa}\cdot\text{s}$ , justo después de la producción. Las medidas de la viscosidad se miden, por ejemplo, según la norma DIN 53019 con un aparato de tipo Viscotester Haake VT550, a  $-10^{\circ}\text{C}$  y para una velocidad de cizalladura de  $100\text{ s}^{-1}$ .

- 20 Su fluidez o tiempo de flujo medido por una técnica de copa consistométrica, es inferior a 200 segundos, preferiblemente inferior a 100 segundos (norma DIN 53211, realizado con un diámetro de la copa de diámetro de 4 mm y una temperatura de  $5^{\circ}\text{C}$ ).

Las etapas posteriores de polimerización o copolimerización no son, en el marco de la presente invención, diferentes de las de la técnica anterior. La polimerización del monómero de cloruro de vinilo se hace en suspensión a una temperatura de inicio comprendida entre  $45$  y  $70^{\circ}\text{C}$ .

- 25 La invención se refiere igualmente al uso de la emulsión definida anteriormente para la polimerización o copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados. Se obtiene un homopolímero por polimerización cuando se polimeriza un solo monómero etilénicamente insaturado. Se obtiene un copolímero por polimerización cuando se polimerizan al menos dos monómeros etilénicamente insaturados. Se entiende que los monómeros son capaces de polimerizar unos con otros.

- 30 A modo de monómero etilénicamente insaturado se pueden citar acrilatos, ésteres vinílicos, monómero de halogenuro de vinilo, éteres vinílicos, compuestos vinílicos aromáticos tales como el estireno, butadieno, y preferiblemente cloruro de vinilo.

Obtención de las formulaciones de las composiciones ensayadas:

- 35 Los PVA comparativos, numerados 1, 2, 3, 5, 7 y 8, así como los PVA según la invención, numerados 4, 6 y 9, sirven de emulsionante a las emulsiones 1 a 16 (las emulsiones 11 a 16 usan los PVA numerados anteriormente 4, 6 y 9) y se preparan según el mismo modo de trabajo.

- 40 La fase acuosa que contiene el PVA, agente anticongelante y agua, se agita entre 500 y 1000 rpm (revoluciones por minuto) y se mantiene a una temperatura de  $-5^{\circ}\text{C}$  (Celsius). El peróxido orgánico se añade gradualmente en el reactor que contiene esta mezcla de agua/PVA/anticongelante. La agitación se mantiene durante tres minutos a 2000 rpm. El conjunto después se agita enérgicamente usando un aparato de tipo rotor-estator "Ultraturax tipo S-25N 18G" durante 2 minutos a 9500 rpm, y después con agitación usando una paleta a 1000 rpm durante 1 minuto. Cada emulsión es de 200 gramos en total.

Ensayos realizados:

- 45 Las medidas de viscosidad dinámica se llevan a cabo usando un viscosímetro de tipo "Viscotester Haake VT550". El dispositivo de medición es el "SV-DIN 53019", que se refiere a la norma DIN 53019. La medición se realiza usando cilindros coaxiales que crean la cizalladura. Se introducen de 5 a 10 ml (mililitros) de emulsión en la cámara de medición mantenida a  $-10^{\circ}\text{C}$ . Los valores dados en los siguientes ejemplos corresponden a una velocidad de cizalladura de  $100\text{ s}^{-1}$  y se expresan en  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ . La precisión de la medición es de  $\pm 10\%$  del valor indicado.

- 50 Las mediciones del tiempo de flujo se realizan usando copas consistométricas de tipo DIN 53211 (diámetro de la copa de viscosidad: 4 mm). La medición se hace en 100 g de emulsión después de acondicionamiento a una temperatura de  $+5^{\circ}\text{C}$ . Las mediciones del tiempo de flujo se expresan en segundos y la precisión es de  $\pm 10\%$  del valor indicado.

El tamaño de las gotitas ( $d_{100}$  y  $d_{50}$ ) se determina por medios convencionales usando la técnica de difracción de la luz. El término  $d_{100}$  corresponde al diámetro tal que 100% del volumen de la muestra de gotitas de peróxido orgánico

## ES 2 611 761 T3

en la emulsión acuosa tiene un diámetro inferior a  $d_{100}$  y el término  $d_{50}$  corresponde al diámetro medio tal que 50% del volumen de las gotitas de peróxido orgánico en la emulsión acuosa tiene un diámetro inferior a  $d_{50}$ . Las mediciones se hacen usando un dispositivo Malvern Master Sizer 2000<sup>®</sup> a temperatura ambiente. Los tamaños de las gotitas  $d_{50}$  o  $d_{100}$  se dan con precisión de  $\pm 0,5 \mu\text{m}$ .

### 5 Materias primas de las composiciones ensayadas:

Se han preparado principalmente dos tipos/familias de emulsiones para llevar a cabo los ensayos que permiten caracterizar las composiciones según la técnica anterior y según la invención.

La primera emulsión consiste en peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) al 60% en peso y comprende:

- 10
- un sistema anticongelante que es una mezcla de alcoholes en relación másica 20/80 de propilenglicol/metanol, de concentración total 14%;
  - una relación de agua/anticongelante de 64/36 en peso;
  - una tasa de peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) de 60% en peso. El peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) es el Luperox<sup>®</sup> 223 de la empresa Arkema de 97% de pureza;
  - una tasa de poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado (PVA) de 1,2% másico;
- 15
- el resto es agua destilada.

La segunda emulsión consiste en peroxineodecanoato de *terc*-butilo al 50% en peso y comprende:

- 20
- un sistema anticongelante que es una mezcla de alcoholes en relación másica 40/60 de propilenglicol/metanol, de concentración total 16%;
  - una relación de agua/anticongelante de 67/33 en peso;
  - una tasa de peroxineodecanoato de *terc*-butilo de 50% en peso. El peroxineodecanoato de *terc*-butilo es el Luperox<sup>®</sup> 10 de Arkema de 97% de pureza;
  - una tasa de poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado (PVA) de 1,2% en masa;
  - el resto es agua destilada.

Caracterización de los PVA:

### 25 Las características de los PVA comparativos y según la invención se presentan en la tabla 1

Tabla 1

	Grado de polimerización	Viscosidad (mPa.s)	Grado de hidrólisis (%)
PVA 1	800	5,6-6,6	72-73
PVA 2	1630	36-42	78,5-81,5
PVA 3	2560	44-52	78,5-81,5
PVA 4	<b>360</b>	<b>3,5-4,5</b>	<b>88</b>
PVA 5	2440	45-49	86,7-88,7
PVA 6	<b>300</b>	<b>3</b>	<b>85-90</b>
PVA 7	Desconocido	6-7	86-90
PVA 8	1700	20-26	85-90
PVA 9	<b>Desconocido</b>	<b>2,5</b>	<b>87</b>
PVA 10	1100	2,2	42-45

La viscosidad se mide al 4% en agua a 20°C (viscosidad Brookfield RVT, aguja nº 3, 20 rpm).

El PVA 9 es un PVA modificado por grupos funcionales sulfonatos.

### 30 Se constata que solos los PVA nº 4, nº 6 y nº 9 corresponden a los criterios (viscosidad baja y tasa de hidrólisis elevada) definidos en la invención. Para facilitar más la lectura, en la tabla, así como en las siguientes tablas, los PVA o las emulsiones según la invención se presentan en letra negra.

35 Un segundo emulsionante de tipo tensioactivo no iónico de tipo aceite de ricino etoxilado de tipo Remcopal<sup>®</sup> 20 (R20), se añade al 1% en peso en las emulsiones 10 (con PVA según la invención, de forma mas precisa el nº 4 de la tabla anterior), 11 (con PVA según la invención, de forma mas precisa el nº 6 de la tabla anterior), 15 (con PVA según la invención, de forma mas precisa el nº 6 de la tabla anterior).

## Emulsiones:

Las emulsiones 1 a 11 y 16 corresponden a emulsiones del peróxido peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), las emulsiones 12 a 15 corresponden a emulsiones del peróxido peroxineodecanoato de *terc*-butilo, y se caracterizan en las tablas 2 y 3:

5 Tabla 2

	Emulsiones 1-11, 16	Emulsiones 12-15
peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), %	60,0	
peroxineodecanoato de <i>terc</i> -butilo, %		50,0
metanol, %	11,2	9,6
propilenglicol, %	2,8	6,4
tensioactivo, %	1,2	1,2
agua, %	24,8	32,8

Tabla 3

	d <sub>50</sub> (µm)	d <sub>100</sub> (µm)	Viscosidad (mPa.s)	Tiempo de flujo (s)
Emulsión 1 (PVA1)	4	12	1100	145
Emulsión 2 (PVA 2)	7,1	112	2200	> 300
Emulsión 3 (PVA 3)	7,4	141	1650	> 300
Emulsión 4 (PVA 4)	<b>3,9</b>	<b>13,3</b>	<b>790</b>	<b>92</b>
Emulsión 5 (PVA 5)	8,6	100	3090	> 300
Emulsión 6 (PVA 6)	<b>3,4</b>	<b>12,6</b>	<b>670</b>	<b>72</b>
Emulsión 7 (PVA 7)	4,1	19,9	1020	133
Emulsión 8 (PVA 8)	5,2	30,2	3250	>300
Emulsión 9 (PVA 9)	<b>2,7</b>	<b>7,6</b>	<b>580</b>	<b>66</b>
Emulsión 10 (PVA 4/R20)	<b>1,8</b>	<b>4,0</b>	<b>580</b>	<b>83</b>
Emulsión 11 (PVA 6/R20)	<b>1,8</b>	<b>4,0</b>	<b>530</b>	<b>63</b>
Emulsión 12 (PVA 1)	3,3	8,7	608	64
Emulsión 13 (PVA 9)	<b>3,3</b>	<b>8,7</b>	<b>190</b>	<b>26</b>
Emulsión 14 (PVA 6)	<b>3,8</b>	<b>11,1</b>	<b>363</b>	<b>38</b>
Emulsión 15 (PVA 6/R20)	<b>2,2</b>	<b>5,0</b>	<b>297</b>	<b>37</b>
Emulsión 16 (PVA 10)	4,0	12,6	570	67

Se observará que aquí las emulsiones nº 10, 11, 13, 14 y 15 son según la invención.

- 10 Los PVA con viscosidades muy altas no permiten obtener emulsiones fluidas, con tiempos de flujo cortos y tamaños de las gotitas suficientemente finos.

Cuanto más baja es la viscosidad del PVA e inferior a 5 mPa.s., más responde la emulsión a los criterios de comportamiento en términos de fluidez.

- 15 Las viscosidades de las emulsiones que comprenden un tensioactivo no iónico de tipo aceite de ricino etoxilado (Remcopal® 20 o indicado R20 anteriormente), son más bajas que las que contienen únicamente PVA. En efecto, la adición de un tensioactivo no iónico tal como un aceite de ricino etoxilado de tipo Remcopal® 20 a un emulsionante de PVA según la invención, contribuye a disminuir la viscosidad de la emulsión correspondiente. Así, la viscosidad de la emulsión obtenida es entonces cercana a la presentada con un PVA modificado, por ejemplo, mediante grupos funcionales sulfonatos. Asimismo, además de disminuir la viscosidad, la adición de un segundo emulsionante según
- 20 la invención, contribuye a reducir el tamaño medio de las gotitas de peróxido orgánico.

- 25 De forma general, una emulsión de peroxiéster concentrada al 50% másico es ligeramente más fluida que una emulsión de peroxidicarbonato concentrada al 60% másico. En cambio, las emulsiones estabilizadas por los PVA según la invención, son más fluidas que las que comprenden un PVA comparativo (según la técnica anterior). En el caso de los perésteres, la adición de un tensioactivo no iónico de tipo aceite de ricino etoxilado, contribuye de nuevo a disminuir la viscosidad de la emulsión al mismo tiempo que disminuye el tamaño de las gotitas. Debe observarse que los ensayos presentados aquí, no incluyen los peróxidos de diacilos, pero los resultados obtenidos con los peroxiésteres y peroxidicarbonatos permiten prever resultados similares con los peróxidos de diacilos. Los peróxidos de diacilos han sido, de hecho, objeto de ensayos preliminares tan satisfactorios como los obtenidos con los peroxiésteres y peroxidicarbonatos.

- 30 Las emulsiones realizadas con los diferentes PVA comparativos y según la invención se almacenan a una temperatura de -20°C durante varios meses. Se miden las características de las diferentes emulsiones después de diferentes tiempos de almacenamiento. Los resultados se presentan en la tabla 4:

Tabla 4

	Emulsión 1 (PVA1)	Emulsión 6 (PVA 6)	Emulsión 11 (PVA 6/R20)	Emulsión 9 (PVA 9)	Emulsión 16 (PVA 10)
<b>d<sub>50</sub> (µm)</b>					
t = 0	3,3	3,4	1,8	2,7	4,0
t = 4 semanas	3,6	/	/	3,1	4,2
t = 8 semanas	3,7	3,8	2,2	3,2	4,2
t = 12 semanas	3,8	4	2,3	3,3	4,4
<b>d<sub>100</sub> (µm)</b>					
t = 0	10,0	12,6	4,0	7,6	12,6
t = 4 semanas	10,0	/	/	8,7	13,2
t = 8 semanas	10,0	14,8	5,8	8,7	15,1
t = 12 semanas	13,2	15,1	5,8	8,7	15,1
<b>Viscosidad (mPa.s)</b>					
t = 0	1100	670	530	580	570
t = 4 semanas	1180	/	/	/	560
t = 8 semanas	1170	730	430	500	630
t = 12 semanas	1170	750	400	/	670
<b>Tiempo de flujo (s)</b>					
t = 0	145	72	63	66	67
t = 4 semanas	170	/	/	56	70
t = 8 semanas	171	90	59	52	77
t = 12 semanas	198	95	57	/	85

5 Las emulsiones que comprenden un PVA según la invención permiten conservar las buenas propiedades de la emulsión después de como mínimo 12 semanas de almacenamiento. Las viscosidades de las emulsiones siguen siendo muy fluidas e inferiores a 1000 mPa.s (medidas según la norma DIN 53019 con un Viscotester Haake VT550, a -10°C y para una velocidad de cizalladura de 100 s<sup>-1</sup>), los tiempos de flujo siguen siendo inferiores a 150 segundos y preferiblemente 100 segundos y los tamaños máximos d<sub>100</sub> no superan 20 µm (micrómetros).

10 De forma general, solo las composiciones de emulsión acuosa de peróxido según la invención permiten resolver los dos problemas técnicos principales, es decir, el agrandamiento de las gotitas de peróxidos con el tiempo, o dicho de otra forma, la estabilidad de la emulsión así como la viscosidad en frío de la emulsión a menudo demasiado elevada, dando lugar en particular a tiempos de flujo no satisfactorios.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Composición de emulsión acuosa de peróxido orgánico, que comprende:
- de 10 a 65% en peso de uno o varios peróxidos orgánicos,
  - de 2 a 25% en peso de al menos un agente anticongelante,
  - 5 - de 0,01 a 10% en peso de al menos un agente emulsionante,
  - opcionalmente al menos un aditivo,
  - agua, cuya cantidad está determinada de modo que forme el resto de la composición total (100%),
- caracterizada porque el agente emulsionante es un agente coloidal que consiste en un poli(acetato de vinilo) que tiene un grado de hidrólisis superior a 80% y una viscosidad, medida en solución en agua al 4% en peso a 20°C, inferior o igual a 3 mPa.s, midiéndose dicha viscosidad con un viscosímetro Brookfield RVT, aguja n°3, 20 rpm, según la norma ISO 2555.
- 10 2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado está modificado en sus grupos acetato por sales metálicas, preferiblemente seleccionadas de carboxilatos de sodio y sulfonatos.
- 15 3.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque comprende un segundo agente emulsionante que consiste en un tensioactivo no iónico de tipo ácido graso etoxilado tales como mono, di o triglicéridos de ácidos grasos etoxilados, aceites vegetales etoxilados; alcohol graso etoxilado; copolímero de bloques que comprende al menos un bloque de óxido de alquileo.
- 20 4.- Composición según la reivindicación 3, caracterizada porque el segundo agente emulsionante consiste en un aceite de ricino etoxilado.
- 5.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el grado de hidrólisis del poli(acetato de vinilo) es superior a 85%, más preferiblemente comprendido entre 86% y 89%.
- 25 6.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el o los peróxidos orgánicos se seleccionan de peroxiésteres, peroxidicarbonatos y/o peróxidos de diacilos.
- 7.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque presenta una viscosidad definida por un tiempo de flujo inferior a 200 segundos, preferiblemente inferior a 100 segundos, midiéndose dicho tiempo de flujo a la temperatura de 5°C según la norma DIN 53211, con un diámetro de la copa de 4 mm.
- 30 8.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque comprende una pluralidad de gotitas formadas de peróxido, porque el tamaño medio ( $d_{50}$ ) de dichas gotitas es inferior a 10  $\mu\text{m}$  (micrómetros), preferiblemente inferior a 5  $\mu\text{m}$ , y el tamaño máximo ( $d_{100}$ ) de las gotitas es inferior a 20  $\mu\text{m}$ .
- 9.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque comprende más de 30% en peso de uno o varios peróxidos orgánicos, preferiblemente más de 45% en peso.
- 35 10.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el poli(acetato de vinilo) está presente entre 1% y 5% en peso.
- 11.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el poli(acetato de vinilo) está presente entre 0,5% y 3% en peso.
- 12.- Procedimiento de preparación de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende las etapas sucesivas de:
- 40 - dispersión del agente anticongelante, opcionalmente al menos dicho aditivo, así como el agente coloidal, en agua para obtener una fase acuosa homogénea, después
  - se añade el peróxido a la fase acuosa, y
  - la mezcla sí formada se emulsiona en una etapa de emulsión a una temperatura inferior a 5°C, preferiblemente inferior a -5°C.
- 45 13. Uso de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 11, para la polimerización o copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados.

14.- Uso de la composición según la reivindicación 12, caracterizado porque los monómeros etilénicamente insaturados comprenden cloruro de vinilo.