

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 952**

51 Int. Cl.:

C08K 5/14 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

C07C 409/00 (2006.01)

C11D 3/395 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2015** **PCT/EP2015/079680**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016** **WO16096779**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2015** **E 15817150 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018** **EP 3233999**

54 Título: **Mezcla en polvo que comprende peróxido orgánico**

30 Prioridad:

17.12.2014 EP 14198583

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2019

73 Titular/es:

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

Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

STEENSMA, MARIA;
MAJOOR, MARKUS OLIVER;
JANSEN, MARTIN HERMANUS MARIA;
ZUIJDERDUIN, ALBERT ROLAND y
DEN BRABER, ANTONIE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 704 952 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

Mezcla en polvo que comprende peróxido orgánico

La presente invención se refiere a una mezcla en polvo que comprende un peróxido orgánico. La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de dicha mezcla y su uso en diversas aplicaciones, incluyendo composiciones para recubrimiento.

Los peróxidos orgánicos se utilizan ampliamente en diversas aplicaciones, como el inicio de las reacciones de polimerización (por ejemplo, polimerización de (met)acrilatos, estireno y cloruro de vinilo), la reticulación de cauchos y elastómeros, y el curado de resinas (met)acrílicas, resinas de poliéster insaturado y resinas de éster vinílico.

Los peróxidos orgánicos son compuestos bastante inestables en el sentido de que son propensos a la descomposición. Es esta inestabilidad la que los hace adecuados para el inicio de las reacciones de polimerización radical y de curado. Pero esta inestabilidad también puede llevar a riesgos de seguridad. Muchos peróxidos orgánicos deben diluirse para que se puedan almacenar y transportar de manera segura.

Esta dilución, también llamada flegmatización, se puede hacer con un flegmatizador líquido - que produce una solución, pasta, emulsión o suspensión del peróxido en dicho flegmatizador - o con un flegmatizador sólido. Si el peróxido orgánico en sí se encuentra en su forma sólida, la dilución con un flegmatizador sólido producirá una mezcla sólida de peróxido orgánico y flegmatizador sólido.

Por supuesto, es importante que el peróxido orgánico flegmatizado sea estable durante un período suficientemente largo, lo que significa que ambos componentes permanecen en una mezcla homogénea y no se segregan para formar fases separadas.

Un flegmatizador sólido conocido para peróxidos orgánicos sólidos es el carbonato de calcio. Una ventaja del carbonato de calcio es que es relativamente barato y fácil de manejar; las desventajas son su higroscopia y su sensibilidad al ácido.

Sus propiedades higroscópicas hacen que este material sea menos adecuado como un flegmatizador para peróxidos orgánicos que se utilizarán en composiciones para recubrimiento, ya que hará que dichas composiciones para recubrimiento sean muy sensibles al agua, al ambiente húmedo y a los colorantes. Este problema también existe con otros materiales higroscópicos, como el sulfato de magnesio.

Asimismo, su sensibilidad a los ácidos hace que el CaCO_3 sea menos adecuado en aplicaciones de recubrimiento, más en particular para recubrimientos que pueden estar en contacto con ácidos o que contienen ingredientes ácidos. Por ejemplo, el contacto entre los recubrimientos que contienen CaCO_3 y el ácido conduce a una reacción que deteriorará el recubrimiento y llevará a la evolución del CO_2 a partir del recubrimiento. Evidentemente, esto es indeseable y hace que las composiciones de peróxido que contienen CaCO_3 no sean adecuadas para su uso en recubrimientos que puedan entrar en contacto con ácidos. También limita la elección de los otros ingredientes de la composición para recubrimiento: deben ser no ácidos.

También se encontrarán los mismos problemas con las formulaciones de peróxido que contienen otras sales de carbonato, tales como carbonato de magnesio o carbonato de bario.

Actualmente se ha encontrado que los polvos de peróxido orgánico flegmatizado que son estables a la segregación y más adecuados para aplicaciones de recubrimiento se pueden preparar utilizando sulfato de bario como flegmatizador.

El BaSO_4 no es ni higroscópico ni sensible a los ácidos, y las pequeñas partículas primarias de este material son transparentes y, por lo tanto, ideales para la aplicación en composiciones para recubrimiento y sistemas compuestos transparentes.

Además, contrario a lo esperado, se encontró que es posible preparar una mezcla en polvo estable a partir de dos polvos que difieren significativamente en tamaño y densidad. Una mezcla en polvo estable es una mezcla que no se segrega en un ensayo de segregación acelerada como se describe en los ejemplos a continuación.

Las partículas primarias del BaSO_4 son mucho más pequeñas que las partículas de peróxido orgánico. El BaSO_4 tiene además una densidad mucho más alta (4,5 g/ml) que los peróxidos orgánicos sólidos (1,0-1,3 g/ml). Por lo tanto, uno esperaría que una mezcla de estos polvos sea inestable. Sorprendentemente, no lo es.

Así, la invención se refiere a una mezcla en polvo que comprende:

- 20-90% en peso de uno o más peróxidos orgánicos en polvo y

- 10-80% en peso de uno o más materiales de relleno en polvo, siendo al menos 60% en peso del mismo sulfato de bario.

Esta mezcla en polvo tiene la forma de un polvo; en otras palabras: no es una pasta o suspensión.

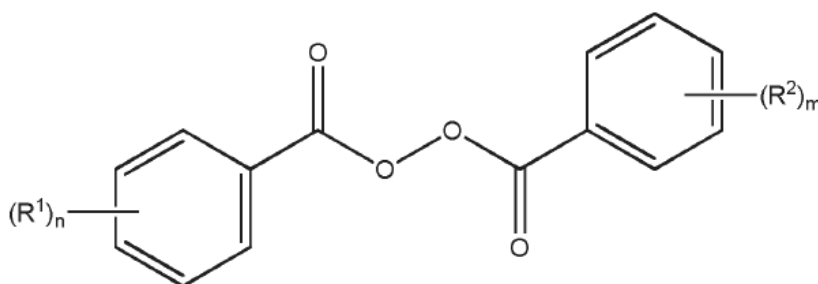
La mezcla en polvo comprende al menos 10% en peso, más preferiblemente al menos 20% en peso, incluso más preferiblemente al menos 40% en peso, y lo más preferiblemente al menos 50% en peso del material de relleno en polvo. La mezcla en polvo comprende a lo sumo 80% en peso, y lo más preferiblemente a lo sumo 70% en peso del material de relleno en polvo.

Al menos 60% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso, incluso más preferiblemente al menos 80% en peso, incluso más preferiblemente al menos 90% en peso, y lo más preferiblemente 100% en peso del material de relleno en polvo consiste en sulfato de bario.

Los materiales de relleno adecuados, diferentes al sulfato de bario, son preferiblemente materiales de relleno inorgánicos. Los ejemplos de los mismos incluyen carbonatos tales como carbonato de calcio, carbonato de magnesio y carbonato de bario, sílice, caolinita y fosfato de calcio.

Los peróxidos orgánicos que pueden estar presentes en la mezcla en polvo según la presente invención son peróxidos orgánicos que son sólidos a 20°C. Incluyen peróxido de dibenzoilo, peróxidos de dibenzoilo sustituido, di(terc-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de dicumilo, peróxidos de di(diclorobenzoilo), peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di(t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo y peróxido de didecanoilo.

Los peróxidos orgánicos más preferidos son el peróxido de dibenzoilo y los peróxidos de dibenzoilo sustituido. Los peróxidos de dibenzoilo sustituido tienen la fórmula:



donde R^1 se selecciona entre átomos de halógeno (Cl, Br o F) y grupos alquilo, arilo o aralquilo lineales o ramificados con 1-10 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con O, P, S y/o funcionalidades que contienen Si,

R^2 se selecciona entre átomos de halógeno (Cl, Br o F), y grupos alquilo, arilo o aralquilo lineales o ramificados con 1-10 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con O, P, S y/o funcionalidades que contienen Si,

n y m se seleccionan individualmente de números enteros en el intervalo de 0-5,

y n+m es al menos 1.

En una realización más preferida, n=m=1.

En una realización preferida adicional, R^1 y R^2 son ambos grupos alquilo con 1-6 átomos de carbono. Incluso más preferiblemente, R^1 y R^2 son ambos grupos metilo.

Más preferiblemente, el peróxido orgánico es peróxido de benzoilo o peróxido de di(4-metilbenzoilo). El peróxido de di(4-metilbenzoilo) es el peróxido orgánico más preferido.

La mezcla en polvo comprende al menos 20% en peso y lo más preferiblemente al menos 30% en peso del peróxido orgánico en polvo. La mezcla en polvo comprende a lo sumo 90% en peso, más preferiblemente a lo sumo 80% en peso, incluso más preferiblemente a lo sumo 60% en peso, y lo más preferiblemente a lo sumo 40% en peso del peróxido orgánico en polvo.

La mezcla en polvo según la presente invención comprende preferiblemente 1-30% en peso, más preferiblemente 1-20% en peso, y lo más preferiblemente 5-15% en peso de agua. El agua sirve para aumentar aún más la seguridad de la mezcla al absorber la energía que se libera después de la descomposición del peróxido. Por lo tanto, la presencia de agua permite una mejor clasificación de transporte de la mezcla en polvo.

El sulfato de bario contiene preferiblemente partículas primarias con un diámetro medio de partícula (d_{50}) de al menos 0,1 micras, más preferiblemente al menos 0,5 micras. El diámetro medio de partícula primaria (d_{50}) está preferiblemente por debajo de 20 micras, incluso más preferiblemente por debajo de 10 micras, más preferiblemente por debajo de 5 micras, y lo más preferiblemente por debajo de 3 micras.

El término "diámetro medio de partícula primaria" se refiere a la mediana del volumen (d50). Se puede determinar con difracción de luz láser (un analizador de difracción de luz láser HELOS fabricado por SYMPATEC GmbH y equipado con un módulo de dispersión en húmedo QUIXEL) utilizando una suspensión acuosa pretratada con ultrasonido que comprende 20% en peso de un tensioactivo (Teepol CH30) y las partículas a medirse en una concentración óptica entre 5 y 25% en peso.

La mezcla en polvo según la presente invención se puede preparar al homogeneizar y desaglomerar una mezcla de los dos polvos. Los polvos se trituran hasta que se alcanza un diámetro medio de partícula primaria (d50) por debajo de 200 micras, según se determina con difracción de luz láser como se describió anteriormente.

Se pueden utilizar diversos dispositivos para homogeneizar y desaglomerar la mezcla, tales como una trituradora, un molino por turbulencia de corriente de aire o un molino de púas.

Si el agua está presente en la mezcla, parte de ella se puede eliminar durante o después de la trituración por evaporación (por ejemplo, mediante calentamiento suave), hasta obtener el contenido de agua deseado.

En un método preferido, se añade agua a la mezcla en forma de un peróxido orgánico en polvo que contiene agua.

En un método incluso más preferido, se tritura peróxido de dibenzoilo en polvo (sustituido) que contiene 5-70% en peso, más preferiblemente 10-50% en peso, y lo más preferiblemente 20-40% en peso de agua en presencia del relleno inorgánico.

Se ha encontrado sorprendentemente que es posible preparar una mezcla en polvo estable a partir de dos polvos, que difieren en gran medida en densidad. A temperatura ambiente, la densidad del sulfato de bario es 4,5 g/ml, mientras que la densidad de los peróxidos orgánicos sólidos está en el intervalo de 1,0-1,3 g/ml.

La mezcla en polvo según la presente invención encuentra aplicación como agente de curado en composiciones para recubrimiento, en resinas de poliéster y otras resinas termoestables que se pueden curar mediante radicales, y como iniciador en un proceso de polimerización radical, tal como la polimerización de resinas (met)acrílicas.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se prepararon tres composiciones diferentes de peróxido de di(4-metilbenzoilo) y sulfato de bario mezclando manualmente sulfato de bario con peróxido de di(4-metilbenzoilo). Las mezclas resultantes se trataron con una trituradora equipada con un tamiz de 1,5 mm para obtener una mezcla homogénea.

Las composiciones difirieron en el contenido de peróxido y el tipo de sulfato de bario (natural o sintético).

Composición A: 65% en peso de BaSO₄ sintético (Blanc Fixe micro, ex. Sachtleben Chemie GmbH; d50 = 0,7 micras) y 35% en peso de peróxido de di(4-metilbenzoilo).

Composición B: 60% en peso de BaSO₄ natural (CIMBAR EX, ex CIMBAR Performance Minerals; d50 = 0,8-1,4 micras) y 40% en peso de peróxido de di(4-metilbenzoilo) que contiene 25% en peso de agua.

Composición C: 60% en peso de BaSO₄ natural (CIMBAR UF, ex CIMBAR Performance Minerals; d50 = 1,6-5,8 micras) y 40% en peso de peróxido de di(4-metilbenzoilo) que contiene 25% en peso de agua.

Cada composición se ensayó para estabilidad de la segregación cargándola en un cilindro de acero inoxidable (diámetro 10-11 cm, longitud 50 cm) inclinado en un ángulo de 15° y rotándolo lentamente ($7 \pm 1 \text{ min}^{-1}$) alrededor de su eje durante $20 \pm 0,5$ minutos.

De la parte superior, media e inferior del cilindro, se tomó una muestra y se determinó el contenido de oxígeno activo de cada muestra mediante titulación yodométrica. Estos contenidos de oxígeno activo se compararon con el contenido de oxígeno activo de la composición antes del ensayo de segregación ('la muestra de inicio').

Se considera que una mezcla se segrega si:

$$(|p_o - p_u|)/p_o > M \text{ o } (|p_o - p_m|)/p_o > M \text{ o } (|p_o - p_i|)/p_o > M$$

en donde:

P_o = contenido de oxígeno activo de la muestra de inicio

P_u = contenido de oxígeno activo de la muestra de la capa superior P_m = contenido de oxígeno activo de la muestra de la capa media

P_i = contenido de oxígeno activo de la muestra de la capa inferior

M = la desviación relativa aceptada (10%)

Los resultados para las tres composiciones fueron los siguientes:

Composición	Desviación relativa (%)		
	Capa superior	Capa media	Capa inferior
A	2,4	2,4	0,7
B	0,9	3,0	2,9
C	2,2	1,4	0,7

Por lo tanto, las tres muestras se consideraron estables a la segregación.

Ejemplo 2

- 5 Se prepararon dos composiciones diferentes de un peróxido y un sulfato de bario mezclando manualmente sulfato de bario con el peróxido. Las mezclas resultantes se trataron con una trituradora equipada con un tamiz de 1,5 mm para obtener una mezcla homogénea.

Composición D: 70% en peso de BaSO₄ sintético (Blanc Fixe micro, ex. Sachtleben Chemie GmbH; d₅₀ = 0,7 micras) y 30% en peso de di(terc-butilperoxi-isopropil)benceno.

- 10 Composición E: 70% en peso de BaSO₄ natural (Blanc Fixe micro, ex. Sachtleben Chemie GmbH; d₅₀ = 0,7 micras) y 30% en peso de peróxido de dicumilo.

Se ensayó la estabilidad de segregación de cada composición utilizando el ensayo descrito en el Ejemplo 1. Los resultados fueron los siguientes:

Composición	Desviación relativa (%)	
	Capa superior	Capa inferior
D	2,9	0,6
E	3,3	1,7

- 15 Ambas muestras se consideraron estables a la segregación.

Ejemplo comparativo

- 20 Se preparó una composición que comprende 30% en peso de peróxido de di(4-metilbenzoilo) y 70% en peso de sulfato de magnesio heptahidratado (ex-Sigma Aldrich) mezclando manualmente el sulfato de magnesio con peróxido de di(4-metilbenzoilo). Inmediatamente después de esta mezcla, se obtuvo una mezcla muy húmeda que no se pudo triturar. Esto se debió a la higroscopia del sulfato de magnesio.

Por lo tanto, no se pudo obtener una mezcla en polvo.

El uso de sulfato de magnesio anhidro no era una opción. El sulfato de magnesio anhidro es muy higroscópico y reacciona exotérmicamente con agua o humedad. Como resultado, el contacto con el agua o la humedad aumentará la temperatura de la composición y puede llevar a la descomposición del peróxido de di(4-metilbenzoilo).

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla en polvo que comprende:
 - 20-90% en peso de uno o más peróxidos orgánicos en polvo y
 - 10-80% en peso de uno o más materiales de relleno en polvo, siendo al menos 60% en peso del mismo sulfato de bario.
2. La mezcla en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la mezcla en polvo comprende 1-30% en peso de agua.
3. La mezcla en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el peróxido orgánico se selecciona del grupo que consiste en peróxido de dibenzoilo, peróxidos de dibenzoilo sustituido, di(terc-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de dicumilo, peróxidos de di(diclorobenzoilo), peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di(t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo y peróxido de didecanoilo.
4. La mezcla en polvo según la reivindicación 3, en la que el peróxido orgánico se selecciona del grupo que consiste en peróxido de dibenzoilo y peróxidos de dibenzoilo sustituido.
5. La mezcla en polvo según la reivindicación 4, en la que el peróxido orgánico es peróxido de di(4-metilbenzoilo).
6. La mezcla en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el sulfato de bario contiene partículas primarias con un tamaño medio de partícula (d50) en el intervalo de 0,5-3 micras.
7. Procedimiento para la preparación de una mezcla en polvo según las reivindicaciones precedentes, en el que 20-90% en peso de uno o más peróxidos orgánicos en polvo y 10-80% en peso de uno o más materiales de relleno en polvo, siendo al menos 60% en peso del mismo sulfato de bario, se homogeneizan y desaglomeran hasta alcanzar un diámetro medio de partícula (d50) por debajo de 200 micras.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el peróxido orgánico en polvo contiene 5-70% en peso de agua.
9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que el peróxido orgánico se selecciona del grupo que consiste en peróxido de dibenzoilo, peróxidos de dibenzoilo sustituido, di(terc-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de dicumilo, peróxidos de di(diclorobenzoilo), peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di(t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo y peróxido de didecanoilo.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el peróxido orgánico se selecciona del grupo que consiste en peróxido de dibenzoilo y peróxidos de dibenzoilo sustituido.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el peróxido orgánico es peróxido de di(4-metilbenzoilo).
12. Composición para recubrimiento que comprende la mezcla en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
13. Uso de la mezcla en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 para curar resinas termoestables que se pueden curar mediante radicales.
14. Uso de la mezcla en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 para curar una composición para recubrimiento.
15. Uso de la mezcla en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 como iniciador en un proceso de polimerización radical.