



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 314 254**

(51) Int. Cl.:

C07D 323/00 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08F 4/36 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **03767680 .6**

(96) Fecha de presentación : **26.11.2003**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1585741**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **19.10.2005**

(54) Título: **Formulaciones de peróxido cílico de cetona.**

(30) Prioridad: **06.12.2002 EP 02080128**

(73) Titular/es: **Akzo Nobel N.V.
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

(72) Inventor/es: **Fischer, Bart;
Meijer, John;
Van den Berg, Rolf, Hendrik y
Nuysink, Johan**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Formulaciones de peróxidos cílicos de cetonas.

5 La presente invención se refiere a formulaciones de peróxidos cílicos de cetonas. También se refiere al uso de tales formulaciones en los procesos de (co)polimerización y modificación de (co)polímeros.

10 En la patente internacional WO 98/33770 se describen formulaciones de peróxidos cílicos de cetonas de peróxido cílico de metil etil cetona en mezclas de Primol® 352 e isododecano. Aunque estas formulaciones presentan propiedades aceptables de seguridad, su contenido en oxígeno activo es relativamente bajo. Además se muestra en los Ejemplos Comparativos A y B que las formulaciones de peróxidos cílicos de cetonas de un solo flegmatizante o en Primol® 352 o en isododecano, no son seguras.

15 En la patente de EE.UU. 6.358.435 también se describen formulaciones de peróxidos que comprenden peróxidos cílicos de cetonas y un flegmatizante. El flegmatizante se caracteriza por un punto de separación por ebullición del 95% que cae en el intervalo de 220-265°C. Estas formulaciones de peróxidos presentan un contenido en oxígeno activo relativamente alto y en general son seguras y estables durante el almacenaje a 20°C.

20 Sin embargo, los autores han encontrado sorprendentemente que estas formulaciones de peróxidos cílicos de cetonas con tal alto contenido en oxígeno activo, reducen la estabilidad y son un peligro cuando se almacenan a -10°C o menos debido a la formación de cristales que son susceptibles de explotar. Más específicamente, una formulación concentrada que consista esencialmente en peróxido cílico de cetona y flegmatizante tal como las formulaciones de peróxidos cílicos de metil etil cetona descritas en los Ejemplos de la patente de EE.UU. 6.358.435, si se almacenan a -10°C o menos, pueden formar cristales que pueden dar como resultado una explosión. Es obvio que esto no es seguro.

25 25 La terminología "concentrado" quiere decir que estas formulaciones contienen 20-95% en peso de peróxido cílico de cetona (basado en el peso de la formulación), siendo el resto flegmatizante.

30 Es un objeto de la presente invención superar los problemas descritos anteriormente y mejorar la seguridad y la estabilidad durante el almacenaje de formulaciones convencionales que comprendan peróxidos cílicos de cetonas que formen cristales cuando se almacenan a -10°C o menos, durante un periodo de almacenamiento razonable.

En esta memoria descriptiva, por "seguridad" y "seguro" se quiere decir que las formulaciones de peróxidos cílicos de cetonas de la presente invención superan las pruebas de seguridad descritas a continuación.

35 Las terminologías "estabilidad durante el almacenaje" o "estable durante el almacenaje" usadas en esta memoria descriptiva indican que la formulación no forma cristales que exploten cuando se almacenan durante un periodo de almacenamiento razonable, a una temperatura de -10°C o menor o cuando se calienta después de almacenamiento a dicha temperatura a, por debajo de la temperatura de descomposición de la autoaceleración del peróxido cílico de cetona.

40 La presente invención proporciona una formulación de peróxidos cílicos de cetonas que comprende uno o más peróxidos cílicos de cetonas que cristalizan, uno o más compuestos de co-cristalización que solidifican en dicha formulación de peróxidos cílicos de cetonas a una temperatura por encima de la temperatura de cristalización del peróxido cílico de cetona que cristaliza y opcionalmente, uno o más flegmatizantes (diluyentes) convencionales.

45 45 En lo que sigue, la formulación de peróxidos cílicos de cetonas se refiere como "la formulación de peróxido" o "la formulación".

50 Preferiblemente, el compuesto que co-cristaliza en la formulación empieza a solidificar a una temperatura por debajo de la temperatura ambiente (20°C), a fin de que la formulación sea líquida a las temperaturas de manipulación convencionales. Sin embargo, si es deseable trabajar con un producto viscoso o uno sólido, también se puede usar en la formulación un compuesto de co-cristalización con una temperatura de solidificación mayor.

55 La formulación de la presente invención no formará cristales que exploten cuando se almacenen durante un periodo de almacenamiento razonable a una temperatura de -10°C o menor o cuando se calienten después de almacenamiento a dicha temperatura a, por debajo de la temperatura de descomposición de autoaceleración del peróxido cílico de cetona. Puesto que se hace uso de un compuesto de co-cristalización que solidifica en dicha formulación a una temperatura por encima de la temperatura de cristalización del peróxido cílico de cetona que cristaliza en dicha formulación, se asegura que el compuesto de co-cristalización solidificado ya está presente antes de que el peróxido cílico de cetona empiece a formar cristales, evitando así la formación de sólo cristales de peróxidos cílicos de cetonas en la formulación.

60 Típicamente, cuando se enfriá la formulación a una temperatura por debajo de, por ejemplo, 20°C, la viscosidad del compuesto de co-cristalización aumenta primero, dando como resultado una formulación que llega a ser más viscosa, preferiblemente tixotrópica. Cuando se enfriá la formulación además a una temperatura de -10°C o menor y se almacena a esta temperatura durante un periodo de almacenaje razonable, la formulación forma una mezcla parecida a un gel, muy viscosa o preferiblemente se forman cristales por toda la formulación.

ES 2 314 254 T3

- Según una teoría no vinculante, se propone que se evite la formación de grandes clusters de cristales de peróxidos cílicos de cetonas en la formulación debido a la distribución del compuesto de peróxido cílico de cetona por todo el compuesto de co-cristalización dispersado. Esta distribución se puede conseguir o por incorporación del peróxido cílico de cetona en la red cristalina del compuesto de co-cristalización o por el aislamiento de peróxido cílico de cetona en huecos que están presentes en la red cristalina del compuesto de co-cristalización o por el aislamiento del peróxido cílico de cetona en huecos que existan en la red cristalina del compuesto de co-cristalización. La terminología “aislamiento de peróxido cílico de cetona” se usa para peróxido cílico de cetona que queda atrapado en un hueco de la red cristalina del compuesto de co-cristalización con un volumen menor que el volumen medio de un cristal de peróxido cílico de cetona que se hubiera formado en una formulación convencional. La terminología “formulación convencional” se usa para describir una formulación que contiene peróxido cílico de cetona además de comprender un flegmatizante convencional pero sin un compuesto de co-cristalización. En el caso de aislamiento de peróxido cílico de cetona, se prevé que en los huecos de la red cristalina del compuesto de co-cristalización estén presentes pequeñas partículas sólidas del peróxido cílico de cetona que pueda ser o peróxido cílico de cetona puro o una mezcla de peróxido cílico de cetona y flegmatizante. Se espera que el tamaño de los huecos individuales en los que pueden estar presentes cristales de peróxido cílico de cetona sea suficientemente pequeño para reducir el riesgo de explosión de estos cristales de peróxido cílico de cetona a un nivel aceptable de manera que se asegure la seguridad y la estabilidad durante el almacenaje, apropiadas, de la formulación. En esta memoria descriptiva, la terminología “nivel aceptable” quiere decir que las formulaciones de peróxido cílico de cetona de la presente invención superan las pruebas de seguridad descritas a continuación.
- La invención es adecuada en particular para formulaciones que presentan una alta concentración de peróxido cílico de cetona, por ejemplo, formulaciones que son saturadas o supersaturadas a -10°C. La terminología “alta concentración de peróxido cílico de cetona” se usa si la concentración de peróxido cílico de cetona en la formulación es 20% o más, con una concentración máxima que se determina por el punto de saturación de dicho peróxido cílico de cetona en la formulación. Estas formulaciones concentradas tienen un contenido en oxígeno activo total alto. El contenido en oxígeno activo de un compuesto de peróxido se calcula según la fórmula: $16 \times [\text{el número de enlaces peróxido}] / [\text{peso molecular del peróxido}] \times 100\%$. El contenido en oxígeno activo total de una formulación es un promedio en peso de todos los compuestos de la composición.
- Por consiguiente, en otra realización la presente invención también se refiere a formulaciones con un alto contenido en oxígeno activo total que son seguras y estables durante el almacenaje a -30°C o menos. La terminología “alto contenido en oxígeno activo total” como se usa en esta descripción, quiere decir al menos 3% y preferiblemente a lo sumo 17%, más preferiblemente a lo sumo 12%, incluso más preferiblemente a lo sumo 10% y lo más preferiblemente a lo sumo 8% de oxígeno activo, basado en el peso total de la formulación. Para almacenar y transportar la formulación de la presente invención, en particular en el caso de cantidades volumétricas (>250 kg/envase), que se almacenan y transportan en contenedores y tanques, volumétricos, intermedios, puede ser necesario diluir la formulación con un flegmatizante, reduciendo de ese modo el contenido total en oxígeno activo de la formulación final.
- Será evidente para un experto en la materia que el contenido máximo en oxígeno activo total se obtiene si se usa peróxido cílico de cetona puro. En ese caso, el contenido total en oxígeno activo de la formulación es igual al contenido en oxígeno activo del compuesto mismo. Puesto que una formulación de la presente invención siempre comprende compuesto de co-cristalización además de peróxido cílico de cetona, el contenido máximo en oxígeno total activo de una formulación de la presente invención siempre será menor que el contenido en oxígeno activo del peróxido cílico de cetona (en el caso de que sólo esté presente peróxido cílico de cetona en la formulación) o menor que el contenido en oxígeno activo del peróxido cílico de cetona con el contenido más alto en oxígeno activo (en el caso de que estén presentes dos o más peróxidos cílicos de cetonas en la formulación). La preparación de una formulación que tenga un alto contenido en oxígeno activo total es ventajoso para el uso eficaz del reactor en que se usa.
- La terminología “peróxido cílico de cetona que cristaliza” se usa para denominar un peróxido cílico de cetona que, cuando se mezcla con isoparafina forma cristales a una temperatura, de ahora en adelante también referida como “la temperatura de cristalización”, de -30°C o mayor mientras se agita durante 24 horas en presencia de cristales similares de dicho peróxido cílico de cetona.
- La terminología “solidificación” del compuesto de co-cristalización se refiere al procedimiento de disminuir la temperatura de la formulación al punto en que aumenta la viscosidad del compuesto de co-cristalización en la formulación hasta tal punto que se separa de la formulación de peróxido cílico de cetona, preferiblemente en forma de mezcla parecida a un gel, viscosa y/o en forma de cristales por toda la formulación.
- El compuesto de co-cristalización puede ser cualquier compuesto adecuado que se separe de la formulación, preferiblemente por la formación de partículas sólidas, a una temperatura por encima de la temperatura de cristalización del peróxido cílico de cetona que cristaliza. Preferiblemente, el compuesto de co-cristalización se separa o forma partículas sólidas a una temperatura que es al menos 5°C, más preferiblemente al menos 10°C y lo más preferiblemente al menos 20°C, por encima de la temperatura de cristalización del peróxido cílico de cetona.
- El compuesto de co-cristalización se elige preferiblemente de manera que la formulación de la invención sea líquida o a la temperatura de almacenamiento recomendada de la formulación o a la temperatura de manipulación cuando se use la formulación, por ejemplo, en un proceso de polimerización, cualquiera que sea la temperatura más baja.

ES 2 314 254 T3

Preferiblemente, el compuesto de co-cristalización es un compuesto hidrocarbonado que tiene de 6 a 60 átomos de carbono, opcionalmente con heteroátomos como: nitrógeno, oxígeno, halógeno, silicio, azufre y fósforo. Preferiblemente, los hidrocarburos que se tienen que usar como compuesto de co-cristalización se seleccionan del grupo que consiste en hidrocarburos que no contienen heteroátomos, sustituidos y no sustituidos, aromáticos y no aromáticos, 5 cíclicos y no cíclicos, ésteres, éster fosfatos, ésteres de celulosa, aceites de ricino hidrogenados y sus mezclas. Más preferiblemente, se selecciona un hidrocarburo que no contenga heteroátomos, incluso más preferiblemente, este hidrocarburo no es cíclico y lo más preferiblemente, se selecciona un hidrocarburo que no contenga heteroátomos de cadena lineal.

10 Los hidrocarburos que no contienen heteroátomos, preferidos, se seleccionan del grupo que consiste en: Parafina (ex Mallinckrodt Baker B.V.), TerHell 5205, TerHell 5413, TerHell 5803, TerHell 6206, TerHell 4110 (ex Schümann-Sasol), Kerawax 482 (ex BP), Norpar 15 (ex Exxon), n-hexadecano, n-eicosano, n-eneicosano, octadecano, triciclohexilmetano e hidrocarburos aromáticos tales como: naftaleno, 1,2,4,5-tetrametilbenceno, 1,4-dihidronaftaleno, 3-metilnaftaleno, hexametilbenceno, bifenilo, difenilmetano, 1,2-difenilmetano, 9-metilfluoreno, fenantreno, 9,10-dihidrofenantreno, 1,2,3,4-tetrahidrofenantreno y octahidroantraceno y mezclas de los mismos. Lo más preferiblemente, 15 se selecciona un hidrocarburo de cadena lineal del grupo que consiste en: Parafina, TerHell 5205, Norpar 15, n-hexadecano, n-eicosano, n-eneicosano, octadecano y mezclas de los mismos.

20 Se seleccionan ésteres y carbonatos preferidos del grupo que consiste en: ftalato de diciclohexilo, palmitato de metilo, acetato de α -naftilo, acetato de β -naftilo, benzoato de fenilo, difenilacetato de etilo, oxalato de dimetilo, carbonato de trimetileno, carbonato de pentametileno, carbonato de hexametileno, salicilato de metilacetilo, fenilmalonato de dimetilo, p-vinilbenzoato de metilo, hidrogenosuccinato de metilo y mezclas de los mismos.

25 Los éster fosfatos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en: fosfato de trietilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trixililo, difenilfosfato de cresilo, fosfato de 2-etilhexil-difenilo, fosfato de isodecil-difenilo, fosfato de tri(2-etylhexilo), metilfosfonato de dimetilo, ésteres de fosfatos clorados, fosfato de tributilo, fosfato de tributoxietilo y mezclas de los mismos.

30 Los ésteres de celulosa preferidos (que son los productos de reacción de los compuestos de celulosa y de ácidos) se seleccionan del grupo que consiste en productos de reacción con: ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido ftálico, ácido trimelítico y mezclas de los mismos.

35 Los aceites de ricino hidrogenados, preferidos, se seleccionan del grupo que consiste en Rheocin® (ex. Sud-Chemie), Thixcin® (ex. Rheox Inc.) y Luvotix® (ex Lehmann & Voss) comercialmente disponibles y mezclas de los mismos.

40 La formulación de la invención comprende preferiblemente al menos 0,1 por ciento en peso (% en peso), más preferiblemente al menos 0,5% en peso y lo más preferiblemente al menos 1% en peso del compuesto de co-cristalización y preferiblemente a lo sumo 80% en peso, más preferiblemente a lo sumo 50% en peso, incluso más preferiblemente 45 a lo sumo 10% por ciento, incluso más preferiblemente aún a lo sumo 5% en peso y lo más preferiblemente a lo sumo 3% en peso del compuesto de co-cristalización, basado en el peso total de la formulación.

50 Para determinar si una formulación que contiene peróxido cíclico de cetona comprende con seguridad un peróxido cíclico de cetona que cristaliza según la presente invención, se desarrolló un análisis que se puede usar para establecer si los cristales se forman a o por encima de -30°C, como se describió anteriormente. A una formulación convencional de peróxido cíclico de cetona e isoparafina en la misma proporción en peso como se usa en la formulación que se está investigando, es decir, una formulación que comprende también compuesto de co-cristalización, se añadieron siembras de dicho peróxido cíclico de cetona, puro, seguido por agitación durante 24 horas, a -30°C. Si se forman más cristales y/o se observa crecimiento del cristal de las siembras, se considera que el peróxido es un peróxido cíclico de cetona que cristaliza, que se puede formular según la invención.

55 Los peróxidos cíclicos de cetona que cristalizan se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en peróxidos cíclicos de cetona procedentes de: acetona, acetilacetona, metil etil cetona, metil propil cetona, metil isopropil cetona, metil butil cetona, metil isobutil cetona, metil amil cetona, metil isoamil cetona, metil hexil cetona, metil heptil cetona, dietil cetona, etil propil cetona, etil amil cetona, metil octil cetona, metil nonil cetona, ciclopantanona, ciclohexanona, cicloheptanona, 2-metilciclohexanona, 3,3,5-trimetilciclohexanona y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, se 60 selecciona un peróxido cíclico de cetona que procede de: acetona, acetilacetona, metil propil cetona, metil isopropil cetona, metil butil cetona, metil isobutil cetona, metil amil cetona, metil isoamil cetona, metil hexil cetona, metil heptil cetona, dietil cetona, etil propil cetona y mezclas de los mismos y lo más preferiblemente el peróxido cíclico de cetona seleccionado procede de metil etil cetona.

65 La formulación de la invención también puede incluir mezclas de uno o más peróxidos cíclicos de cetona que cristalizan con uno o más peróxidos de cetona que cristalizan (cíclicos), que no cristalizan y/o uno u otros más peróxidos que no están de acuerdo con la presente invención. Es decisivo para la formulación final que comprenda al menos un peróxido cíclico de cetona que muestre crecimiento del cristal cuando se someta al análisis descrito anteriormente.

La formulación de la invención comprende preferiblemente al menos 1% en peso, más preferiblemente al menos 5% en peso y lo más preferiblemente al menos 10% en peso del peróxido cíclico de cetona que cristaliza y preferible-

ES 2 314 254 T3

mente a lo sumo 99% en peso, más preferiblemente a lo sumo 90% en peso y lo más preferiblemente a lo sumo 80% en peso del peróxido cíclico de cetona que cristaliza, basado en el peso total de la formulación.

El flegmatizante en la formulación de la presente invención puede ser cualquier flegmatizante adecuado que no sea 5 idéntico al compuesto de co-cristalización o puede ser una mezcla de uno o más de dichos flegmatizantes.

El flegmatizante se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en disolventes hidrocarbonados lineales y ramificados tales como: isododecano, tetradecano, tridecano, Isopar® M, Exxsol® D80, Exxsol® D100, Exxsol® D100S, Soltrol® 145, Soltrol® 170, Varsol® 80, Varsol® 110, Shellsol® D100, Shellsol® D70, Halpasol® i 235/265 10 y mezclas de los mismos. Los flegmatizantes preferidos en particular son Isopar® M y Soltrol® 170. Ejemplos de otros flegmatizantes adecuados se pueden encontrar en la patente de EE.UU. 5.808.110. Aunque menos preferido, también es posible usar una fracción específica de los oligómeros de estireno descritos en la patente internacional WO 93/25615.

15 Preferiblemente, la formulación de la presente invención comprende al menos 1% en peso, más preferiblemente al menos 5% en peso y lo más preferiblemente al menos 10% en peso del flegmatizante y preferiblemente a lo sumo 99% en peso, más preferiblemente a lo sumo 90% en peso y lo más preferiblemente a lo sumo 80% en peso del flegmatizante, basado en el peso total de la formulación. Se observa que se pueden combinar antes de su uso el flegmatizante y el compuesto de co-cristalización. Así, es factible adquirir y usar flegmatizantes específicos que contengan 20 un compuesto de co-cristalización. Es decisivo para que esté presente o no un compuesto de co-cristalización según la presente invención, en la formulación, que el compuesto de co-cristalización se separe de la formulación final de peróxido cíclico de cetona, preferiblemente por la formación de partículas sólidas, a una temperatura por encima de la temperatura de cristalización del peróxido cíclico de cetona que cristaliza.

25 Se evaluó la seguridad de las formulaciones de la presente invención con un análisis (desarrollado específicamente para este propósito) para determinar el denominado “punto de cristalización” del peróxido cíclico de cetona. Por la determinación del punto de cristalización de un peróxido cíclico de cetona en una formulación particular, se puede establecer si se forman cristales en esa formulación particular a una temperatura similar a la de los cristales en una 30 formulación de este peróxido cíclico de cetona sin compuesto de co-cristalización. El punto de cristalización se define como la temperatura a la que los últimos cristales formados en la formulación a una temperatura suficientemente baja se disuelven con calentamiento.

El punto de cristalización del peróxido cíclico de cetona en la formulación se puede determinar almacenando lotes separados de una formulación convencional y una formulación de la presente invención a una temperatura inicial predeterminada. Para una formulación convencional, la determinación del punto de cristalización es como sigue: 35 Primero, se enfriá la formulación a una temperatura predeterminada, T_1 . Si después de 1 hora de agitación a T_1 , se forman cristales en la formulación, se calienta la formulación a una temperatura (T_2) que sea 3°C mayor que T_1 . Después de agitar durante aproximadamente 6 horas, se controla la formulación para verificar si se disuelven o no los cristales. Si no se disuelven todos los cristales, se aumenta la temperatura de la formulación otros 3°C y se agita a 40 esa temperatura (T_3) durante otras 6 horas. Se repiten estas etapas hasta que se alcanza una temperatura final a la que se disuelven todos los cristales. Esta temperatura final se define como el punto de cristalización del peróxido cíclico de cetona en esa formulación. Sin embargo, si no se forman cristales después de 1 hora de agitación a T_1 , se añade una cantidad muy pequeña (a lo sumo 0,05%, basado en la cantidad de peróxido cíclico de cetona en la formulación) 45 de siembras de peróxido cíclico de cetona puro, a la formulación (esto se denomina siembra). Despues de la adición de las siembras, se agita la formulación durante 24 horas, después de lo cual se comprueba de nuevo la presencia de cristales. Si no se han formado cristales, se disminuye la temperatura de la formulación 10°C ($T_1-10^\circ\text{C}$) y se siembra de nuevo. Si se forman cristales después de esta disminución de la temperatura, se aumenta la temperatura a intervalos 50 de 3°C, según el procedimiento descrito anteriormente, hasta que se disuelven todos los cristales. Sin embargo, si no se han formado cristales, se disminuye la temperatura de la formulación otros 10°C ($T_1-20^\circ\text{C}$) y se añade otra pequeña cantidad de siembra a la formulación. Se repiten las etapas del procedimiento (como se describió anteriormente) hasta que se determina el punto de cristalización del peróxido cíclico de cetona en esa formulación.

Para formulaciones que comprenden un compuesto de co-cristalización, se elige una temperatura inicial (T'_1) que sea igual a, pero preferiblemente por debajo de, la temperatura a la que se forman los cristales de peróxido cíclico de cetona en la formulación convencional. Se siembra la formulación con posterioridad y se almacena durante al menos dos días a T'_1 .

Entonces, se aumenta la temperatura de la formulación a T'_2 hasta que el compuesto de co-cristalización solidificado se haya redissuelto en tal grado que la formulación sea suficientemente clara para determinar si están presentes o 60 no cristales.

Si se detectan cristales de peróxido cíclico de cetona a T'_2 , no se considera que la formulación que comprende un compuesto de co-cristalización sea segura y estable durante el almacenaje a T'_1 . Sin embargo, si no se detectan cristales de peróxido cíclico de cetona a T'_2 , se considera que la formulación que comprende un compuesto de co-cristalización es segura y estable durante el almacenaje a T'_1 , siempre que la formulación supere también los análisis 65 de seguridad descritos a continuación:

- el análisis de Detonación

ES 2 314 254 T3

- el análisis de Koenen (calentamiento en confinamiento definido),
- el análisis del Recipiente a Presión Holandés o de EE.UU. (calentamiento en un confinamiento definido),
- 5 - el análisis de Deflagración (deflagración) y
- el análisis de Presión con el Tiempo (deflagración).

Superar estos análisis significa una valoración de "medio" o "bajo" en el análisis de Detonación, el análisis de Koenen y el análisis del Recipiente a Presión Holandés (o de EE.UU.) y una valoración de "no" o "sí, lentamente" en el análisis de Deflagración y el análisis de Presión con el Tiempo. Los resultados combinados de estos análisis determinan la valoración final de peligro. Para formulaciones de la presente invención, esta valoración de peligro final debería ser "media" o "baja". Los análisis de seguridad convencional mencionados anteriormente y los correspondientes criterios se documentan en las "Recomendaciones de las Naciones Unidas sobre el Transporte de Mercancías Peligrosas, Manual de Análisis y Criterios". Según estas Recomendaciones de las N.U., la formulación se clasifica preferiblemente como peróxido orgánico de tipo D, E o F, preferiblemente como tipo D.

La formulación de la presente invención se puede preparar produciendo el peróxido cíclico de cetona en uno o más flegmatizantes según la invención, seguido por la adición de un compuesto de co-cristalización. Alternativamente, 20 se puede disolver el peróxido cíclico de cetona en uno o más flegmatizantes de elección directamente después de la preparación del peróxido cíclico de cetona, seguido por la adición de compuesto de co-cristalización. Más preferiblemente, el peróxido cíclico de cetona se prepara directamente en el flegmatizante y/o compuesto de co-cristalización de acuerdo con la presente invención.

25 En otra realización de esta invención, la formulación se diluye además con uno o más flegmatizantes y/o uno o más compuestos de co-cristalización (diluyentes adicionales) para cumplir los reglamentos de almacenamiento y transporte. Este es el caso en particular del almacenamiento y transporte de cantidades volumétricas de estas formulaciones en contenedores o tanques volumétricos, intermedios.

30 Los diluyentes adicionales se pueden añadir al peróxido en cualquier momento, es decir, antes, durante o después de la preparación de la formulación, mientras se añadan antes del almacenamiento. Preferiblemente, la formulaciones de la presente invención comprenden al menos 0,1% en peso, más preferiblemente al menos 5% en peso y lo más preferiblemente al menos 10% en peso de diluyentes adicionales y a lo sumo 40% en peso, más preferiblemente a lo sumo 10% en peso y lo más preferiblemente a lo sumo 5% en peso de diluyentes adicionales, basado en el peso total 35 de la formulación.

Cuando se producen los peróxidos cíclicos de cetona están formados típicamente por al menos dos entidades de peróxido de cetona que pueden ser iguales o diferentes. Así, los peróxidos cíclicos de cetona pueden estar en forma de dímeros, trímeros, etc. Cuando se preparan peróxidos cíclicos de cetona, normalmente se forma una mezcla que consta 40 predominantemente de las formas dímera y trímera. La relación entre las diversas formas depende principalmente de las condiciones de reacción durante la preparación. Si se desea, se puede separar la mezcla en compuestos individuales de peróxidos cíclicos de cetonas. Generalmente, los trímeros de peróxidos cíclicos de cetonas son menos volátiles y más reactivos que los correspondientes dímeros. La preferencia por ciertas composiciones o compuestos individuales 45 puede depender de las diferencias en las propiedades físicas en los requerimientos en la aplicación de los peróxidos, por ejemplo, estabilidad durante el almacenaje, tiempo de semivida frente a la temperatura, volatilidad, punto de ebullición, solubilidad, etc. Sin embargo, para evitar procedimientos de purificación laboriosos, la formulación de la invención contendrá típicamente algunas estructuras dímeras así como estructuras trímeras. Sin embargo, se tiene que entender que cualquier forma de los peróxidos cíclicos de cetonas, por ejemplo, compuestos oligoméricos o mezclas, está comprendida en la presente invención.

50 Opcionalmente, las formulaciones de la presente invención pueden contener además aditivos convencionales, mientras estos aditivos no presenten un efecto negativo importante en la seguridad y estabilidad durante el almacenaje de la formulación final. Los aditivos convencionales preferidos se seleccionan del grupo que consiste en: anti-ozonantes, antioxidantes, antidegradantes, estabilizantes a la luz UV, co-agentes, fungicidas, agentes antiestáticos, pigmentos, 55 colorantes, agentes de acoplamiento, agentes auxiliares dispersantes, agentes sopladores, lubricantes, aceites para facilitar la elaboración, agentes de liberación del molde y mezclas de los mismos. Si se añaden a la formulación, estos aditivos convencionales se usan en sus cantidades normales.

Se prefiere que dichos aditivos convencionales se añadan a la formulación poco antes de usarse, por ejemplo, en 60 un proceso de (co)polimerización como se describe a continuación.

La presente invención también se refiere al uso de las presentes formulaciones en procesos de (co)polimerización por radicales, procesos de modificación de polímeros tales como la preparación de polipropileno controlada por reología y otras reacciones que implican peróxidos. Debido al uso de las formulaciones de la presente invención, se 65 introduce menos flegmatizante en los diversos procesos, permitiendo cargas mayores de peróxido en el proceso y/o generando productos poliméricos con propiedades mejoradas y contenido niveles reducidos de impurezas que se originen del flegmatizante usado en la formulación. Los compuestos de co-cristalización que son parte de estas formulaciones no afectan desfavorablemente al proceso de modificación de la (co)polimerización. Estos compuestos de

ES 2 314 254 T3

co-cristalización pueden formar parte del proceso de modificación de la (co)polimerización y se incorporan preferiblemente en el producto polimérico final.

En una realización más preferida, estas formulaciones se usan en un proceso de modificación de (co)polímeros para la preparación de los productos a base de polímeros homologados para alimentos.

La presente invención se ilustra por el siguiente ejemplo.

Ejemplo

10 Se añadieron, durante un periodo de 60 minutos, 14,1 g de una disolución acuosa al 70% de peróxido de hidrógeno, a una mezcla de 20,8 g de metil etil cetona, 22,5 g de Isopar® M, 0,75 g de Parafina (punto de fusión 52-54°C (ex Mallinckrodt Baker)) y 19,2 g de ácido sulfúrico acuoso al 50%, mientras se agitaba la mezcla a temperatura ambiente. Después de la adición, se agitó la mezcla que contenía peróxido durante otros 60 minutos. Después se
15 aumentó la temperatura a 35°C y se mantuvo la mezcla de reacción a esta temperatura durante otros 60 minutos. Con posterioridad, se permitió que se separaran la fase orgánica y la fase acuosa en la mezcla de reacción. Se aisló la capa orgánica, se neutralizó con 15,0 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio 4 N y se agitó durante 30 minutos. Se extrajo (2x) con agua la capa orgánica neutralizada, se secó con 1,0 g de sulfato de magnesio dihidratado y se filtró.
20 La formulación de peróxido así obtenida se diluyó con Isopar® M para proporcionar una formulación con un contenido en oxígeno activo total del 7,5% en peso, basado en el peso total de la formulación. Del contenido en oxígeno activo total en la formulación, 97% fue atribuible a peróxidos cíclicos de metil etil cetona.

Se encontró que esta formulación era segura y estable durante el almacenaje, mientras no se encontró que la misma formulación sin la parafina fuera segura y estable durante el almacenaje.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una formulación de peróxidos cíclicos de cetonas que comprende uno o más peróxidos cíclicos de cetonas que cristalizan, uno o más compuestos de co-cristalización que solidifican en dicha formulación de peróxidos cíclicos de cetonas a una temperatura por encima de la temperatura de cristalización del peróxido cíclico de cetona que cristaliza y, opcionalmente, uno o más flegmatizantes convencionales.
- 10 2. Una formulación según la reivindicación 1, en la que al menos un peróxido cíclico de cetona se selecciona del grupo que consiste en peróxidos cíclicos de cetonas procedentes de: acetona, acetilacetona, metil etil cetona, metil propil cetona, metil isopropil cetona, metil butil cetona, metil isobutil cetona, metil amil cetona, metil isoamil cetona, metil hexil cetona, metil heptil cetona, dietil cetona, etil propil cetona, etil amil cetona, metil octil cetona, metil nonil cetona, ciclopantanona, ciclohexanona, cicloheptanona, 2-metilciclohexanona, 3,3,5-trimetilciclohexanona y mezclas de las mismas.
- 15 3. Una formulación según la reivindicación 1 ó 2, en la que un compuesto de co-cristalización se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos que no contienen heteroátomos, sustituidos y no sustituidos, aromáticos y no aromáticos, cíclicos y no cíclicos, ésteres, éster fosfatos, ésteres de celulosa, aceites de ricino hidrogenados y mezclas de los mismos.
- 20 4. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el flegmatizante se selecciona del grupo que consiste en disolventes hidrocarbonados lineales y ramificados y mezclas de los mismos.
- 25 5. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que se separa el compuesto de co-cristalización, en forma de mezcla parecida a un gel, viscosa y/o en forma de cristales por toda la formulación a una temperatura que está al menos 5°C por encima del punto de cristalización del peróxido cíclico de cetona.
- 30 6. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que la formulación presenta un contenido en oxígeno activo total de al menos 3%, basado en el peso total de la formulación.
- 35 7. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que la formulación es líquida o a la temperatura de almacenamiento recomendada de la formulación o a la temperatura de manipulación cuando se usa la formulación, cualquiera que sea la temperatura más baja.
8. Uso de una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en un proceso de (co)polimerización por radicales o proceso de modificación de (co)polímeros.
9. Proceso según la reivindicación 8, para la preparación de productos poliméricos homologados para alimentos.

40

45

50

55

60

65