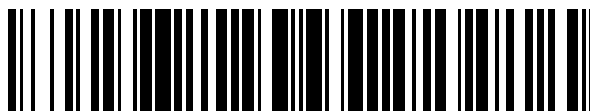


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 955**

51 Int. Cl.:

C08F 4/00 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2004 PCT/EP2004/006601**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2005 WO05000916**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2004 E 04740047 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **10.07.2019 EP 1639021**

54 Título: **Proceso de polimerización para preparar co(polímeros)**

30 Prioridad:

27.06.2003 EP 03077008
27.08.2003 US 498271 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
20.03.2020

73 Titular/es:

AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

DE JONG, JOHANNES JACOBUS THEODORUS;
OVERKAMP, JOHANNES WILLIBRORDUS
ANTONIUS;
VAN SWIETEN, ANDREAS PETRUS;
VANDUFFEL, KOEN ANTOON KORNELIS y
WESTMIJZE, HANS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 379 955 T5

DESCRIPCIÓN

Proceso de polimerización para preparar co(polímeros)

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso de polimerización por dispersión acuosa para preparar un (co)polímero en el que se usan uno o más peróxidos orgánicos como iniciador (como fuente de radicales libres) junto con una cantidad eficaz de uno o más agentes de control. La invención también se refiere a formulaciones que comprenden un(unos) peróxido(s) orgánico(s) y una cantidad eficaz de dicho(s) agente(s) de control apropiado(s) para su uso en dicho proceso de polimerización en dispersión acuosa. Finalmente, la invención se refiere a (co)polímeros que se pueden obtener por medio de un proceso de polimerización en dispersión.

10 Durante años, ha existido un gran número de aplicaciones que describe la polimerización de monómeros insaturados etilénicamente que usan un peróxido inorgánico como iniciador. Por ejemplo, el documento de EE.UU. 5.155.192 describe composiciones que se puede almacenar y/o transportar que contienen peroxidicarbonato sobre las cuales se añade un peróxido orgánico para retardar la descomposición de dicho peroxidicarbonato. Las composiciones del documento de EE.UU. 5.155.192 resultan apropiadas para su uso en la co(polimerización) en emulsión, en suspensión o en masa convencional de monómeros etilénicamente insaturados. En el documento de EE.UU. 5.155.192, no se aportan especificaciones sobre los peroxidicarbonatos a usar, tal como su solubilidad o su vida media.

15 El documento de EE. UU. 3.778.422 pertenece a un proceso para la producción de polímeros de haluro de vinilo en el que se polimerizan monómeros de haluro en presencia de un iniciador que comprende un peroxidicarbonato orgánico.

20 El documento de EE.UU. 6.399.728 describe un proceso para la polimerización de cloruro de vinilo que usa una composición de iniciador estabilizada térmicamente que comprende al menos un peroxidicarbonato de dialquilo y una cantidad eficaz estabilizadora de un compuesto de estructura general $R-O-C(=O)-CH=CH-C(=O)-O-R$.

25 Un efecto secundario no deseado que se observa con frecuencia en los procesos convencionales de polimerización es la formación de los denominados ojos de pez en el co(polímero). Una explicación para estos ojos de pez es que están provocados por pequeñas cantidades de material de polímero que presenta un peso molecular que difiere considerablemente del peso molecular medio del resto de material polimérico. Debido a la diferencia en cuanto a la propiedad de fusión entre dicho material polimérico y el material polimérico "medio", pueden aparecer irregularidades en el material polimérico conformado final. Es evidente que este fenómeno resulta no deseado, por ejemplo, para la transparencia y la uniformidad del material final de co(polímero), en particular en las películas finas. Además, la presencia de ojos de pez puede incluso resultar perjudicial para la resistencia de este material. Los procesos de polimerización actualmente conocidos han fallado a la hora de resolver de forma satisfactoria el problema del ojo de pez de los co(polímeros).

30 Además, es un objetivo de la presente invención proporcionar un nuevo proceso para preparar co(polímeros) que solucionen los inconvenientes de los procesos de polimerización convencionales, siendo dicho proceso apropiado de forma pre-eminentemente para preparar un co(polímero) con niveles reducidos de ojo de pez a elevados valores de carga del iniciador.

35 El documento de EE.UU. 2002/0123591 describe la polimerización en emulsión o suspensión de monómeros de cloruro de vinilo, usando un peróxido orgánico que se dosifica al menos parcialmente en la mezcla de polimerización a la temperatura de reacción y en el que básicamente todo el peróxido presenta una vida media de 0,05 a 1,0 hora a la temperatura de polimerización. Es decir que se adquiere un nivel bajo de ojos de pez usando este proceso de polimerización.

40 Los inventores han encontrado que se obtiene co(polímeros) con un nivel más reducido de ojos de pez en un proceso de polimerización por dispersión acuosa en el que se escogen uno o más peróxidos orgánicos a usar como iniciador entre el grupo que consiste en peróxidos de diacilo junto con 03.-45% en peso, basado en el peso de peróxido orgánico, de uno o más agentes de control apropiados que se escogen entre el grupo que consiste en hidroperóxidos orgánicos y maleato de dibutilo. Más preferentemente, es un proceso de polimerización en suspensión acuosa o en emulsión. Del modo más preferido, es un proceso de polimerización en suspensión acuosa.

45 Los inventores han encontrado que se reduce el nivel de ojos de pez más que lo que cabría esperar sobre la base del documento de EE.UU. 2002/0123591 por medio del uso del procedimiento de acuerdo con la presente invención. Esto se debe probablemente al efecto sinérgico provocado por el uso de los peróxidos orgánicos, agentes de control y condiciones de proceso de acuerdo con la presente invención.

50 La expresión "agente de control" se usa para describir compuestos y sus mezclas que presentan un efecto beneficioso sobre el proceso de polimerización, en el que se usan uno o más peróxidos orgánicos como iniciador, obteniéndose como resultado del mismo un material polimérico final que presenta un nivel reducido de ojos de pez. De acuerdo con una teoría no avalada, se piensa que es posible explicar el efecto del agente de control, al menos

parcialmente, por medio del hecho de que el agente de control atrapa los radicales inicialmente formados por el iniciador. En consecuencia, el iniciador restante tiene más tiempo para distribuirse de forma homogénea en la mezcla de reacción de polimerización, lo que eventualmente resulta beneficioso para la reducción del nivel de ojos de pez.

5 En la presente invención, el proceso de polimerización es un proceso de polimerización en dispersión acuosa en el que se dosifica al menos parte de uno o más peróxidos orgánicos usados como iniciador en la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización, en el que se escogen uno o más peróxidos orgánicos entre el grupo que consiste en peróxidos de diacilo junto con 0,3-45 % en peso, basado en el peso de peróxido orgánico, de uno o más agentes de control que se escogen entre el grupo formado por hidroperóxidos orgánicos y maleato de dibutilo.

10 En una realización preferida de la presente invención, en el proceso de polimerización se escogen uno o más peróxidos orgánicos entre el grupo que consiste en peróxidos orgánicos que presentan una vida media de al menos 0,0001 hora y como máximo 1,0 horas a la temperatura de polimerización.

En otra realización preferida del proceso de acuerdo con la invención, la solubilidad del peroxiéster y/o peróxido de diacilo en agua a 0 °C también es de al menos 5 ppm, según se determina por medio del ensayo descrito en el presente documento.

15 En otra realización, la presente invención se refiere a una formulación apropiada para su uso en un proceso de polimerización en dispersión acuosa de la presente invención de acuerdo con las reivindicaciones 9 y 10.

En una realización preferida de la formulación, la solubilidad del peroxiéster y/o peróxido de diacilo en agua a 0 °C también es de al menos 5 ppm, según se determina por medio del ensayo descrito en el presente documento.

20 En otra realización, la presente invención se refiere a una formulación apropiada para su uso en un proceso de polimerización en dispersión acuosa de la presente invención, en el que la formulación comprende uno o más peróxidos orgánicos que se escoge entre el grupo que consiste en peróxidos orgánicos que presentan una vida media de al menos 0,0001 hora y como máximo 1,0 horas a la temperatura de polimerización.

25 En una realización, la invención se refiere a una formulación apropiada para su uso en el proceso de polimerización en dispersión acuosa de la presente invención, comprendiendo dicha formulación uno o más peróxidos orgánicos que se escogen entre el grupo que consiste en peróxidos de diacilo de fórmula I como se ha descrito anteriormente, y 4-45% en peso, basado en el peso de peróxido orgánico, de maleato de dibutilo como agente de control.

En otra realización, la invención se refiere a una formulación apropiada para su uso en el proceso de polimerización en dispersión acuosa de la presente invención, comprendiendo dicha formulación uno o más peróxidos orgánicos que se escogen entre el grupo de peróxidos de diacilo de fórmula I como se describe a continuación y una cantidad eficaz de un hidroperóxido orgánico como agente de control, con la condición de que no se refiere a la formulación cubierta por la solicitud de patente WO 2004/000799. De manera más específica, la invención se refiere a una formulación apropiada para su uso en el proceso de polimerización en dispersión acuosa de la presente invención, comprendiendo dicha formulación uno o más peróxidos orgánicos que se escogen entre el grupo de peróxidos de diacilo de fórmula I como se describe a continuación, y 0,3-3% en peso, basado en el peso de peróxido orgánico y de un hidroperóxido orgánico, como agente de control, con la condición de que no se refiere a la formulación que comprende un peróxido de fórmula R-O-C(O)-O-O-C(O)-O-R' en la que R y R' se escoge de manera independiente entre restos de hidrocarburo C₁-C₂₀ de cicloalquilo, alqueno, alquilo, sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado, y un agente flegmador de acuerdo con la fórmula R"HC=CHR", en la que R" y R"' se escogen de forma independiente entre hidrógeno y el grupo que consiste en restos alcano C₁-C₁₂ saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados y R" y R"' pueden estar conectados para formar una estructura cíclica. Preferentemente, la formulación de acuerdo con la invención es un agente flegmador libre, lo que significa que contiene menos que 5 % en peso de la composición total del agente flegmador anterior, preferentemente menos que 4 % en peso, más preferentemente menos que 2 % en peso, del modo más preferido menos que 1 % en peso.

45 El agente de control

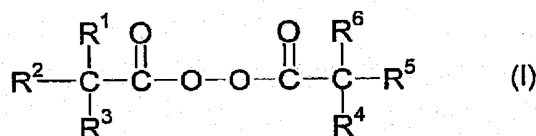
Los hidroperóxidos que resultan apropiados para su uso como agentes de control en la presente invención resultan compuestos bien conocidos, muchos de los cuales se encuentran disponibles desde el punto de vista comercial. Son de fórmula general ROOH, en la que R representa un grupo orgánico, pero no un átomo de hidrógeno, más particularmente en la que R representa un grupo alquilo alquilo sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado, un grupo alqueno, grupo alquino o grupo cicloalquilo. De manera general, R no tiene más que 40 átomos de carbono, preferentemente no más que 20 átomos de carbono y más preferentemente no más que 12 átomos de carbono. Como ejemplos de sustituyentes apropiados del grupo R se puede mencionar el grupo hidroperoxi, el grupo fenilo y el grupo hidroxilo. Ejemplos de hidroperóxidos particularmente preferidos incluyen hidroperóxido de metilo, hidroperóxido de etilo, hidroperóxido de n-propilo, hidroperóxido de isopropilo, hidroperóxido de sec-butilo, hidroperóxido de isobutilo, 1-fenil-1-hidroperoxi etano, hidroperóxido de bencilo, hidroperóxido de metiletil cetona, es decir una mezcla de peróxido de 2,2'-dihidroperoxi-2,2'-di-n-butilo y 2,2-dihidroperoxi butano, hidroperóxido de ciclohexanona, es decir una mezcla de peróxido de 1,1'-dihidroperoxi-1,1'-diclohexilo y 1,1-dihidroperoxi ciclohexano e hidroperóxido de ciclohexilo. Es preferible usar hidroperóxidos terciarios, es decir, hidroperóxidos que

presentar un efecto positivo sobre el comportamiento de descomposición térmica controlada del peróxido orgánico. Con el fin de evaluar la influencia del agente de control sobre la estabilidad del peróxido orgánico, se lleva a cabo el denominado ensayo de mini-HAST. En el ensayo de mini-HAST al que se hace referencia en la presente memoria descriptiva, típicamente se introducen 50 g de una muestra que comprende el peróxido que se pretende someter a ensayo en un recipiente de Dewar con un volumen de 100 ml, de manera opcional en presencia de uno o más agentes de control. A continuación, se mide el perfil de temperatura frente a tiempo con el fin de determinar el efecto estabilizador del respectivo agente de control usado. También se somete a análisis una muestra de blanco, es decir, una muestra sin agente de control presente, con el fin de que sirva como punto de referencia.

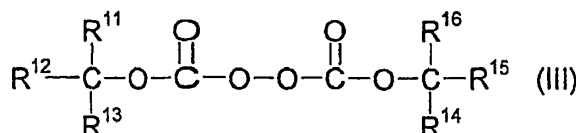
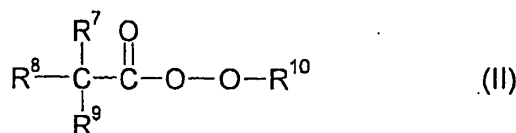
Los peróxidos orgánicos

Los peróxidos que resultan apropiados para el proceso de la presente invención se escogen entre el grupo formado por

- peróxidos de diacilo de fórmula (I)



en la que R¹-R⁶ se escogen de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, grupos alcoxi y restos aralquilo, alcarilo, alquilo sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y en la que dos de R¹-R³ de R¹C(R²)R³ y/o dos de R⁴-R⁶ de R⁴C(R⁵)R⁶ pueden estar unidos para formar una estructura cíclica que puede ser saturada o no saturada y que, de manera opcional, puede estar sustituida con uno o más grupos R²⁸ que se escogen de forma independiente, escogiéndose R²⁸ entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, grupos alcoxi y restos aralquilo, alcarilo, alquilo sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con la condición de que como máximo uno de R¹C(R²)R³ y R⁴C(R⁵)R⁶ sea CH₃,



Los peróxidos de diacilo particularmente preferidos para su uso en el proceso de la presente invención se escogen entre el grupo en el que R¹-R⁶ se escogen de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alcoxi y restos aralquilo, alcarilo, alquilo sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con la condición de que como máximo uno de R¹C(R²)R³ y R⁴C(R⁵)R⁶ sea CH₃. Más preferidos son peróxidos de diacilo en los que R¹-R⁶ se escogen de forma independiente entre el grupo que consiste en restos alquilo lineales o ramificados. Aunque R¹-R⁶ pueden escogerse todos de forma independiente, es preferible usar un peróxido de diacilo simétrico. El más preferido es el uso de un peróxido de diacilo, aunque también es posible usar una mezcla de peróxidos de diacilo. El peróxido de diacilo más preferido para su uso en el proceso de la presente invención es peróxido de diisobutirilo, en el que R¹ y R⁴ son hidrógeno y R², R³, R⁵ y R⁶ son metilo.

Para una reducción más eficaz de los niveles de ojo de pez en los (co)polímeros, una combinación de peróxido de diacilo con hidroperóxidos resulta particularmente preferida. Los niveles de ojo de pez en los (co)polímeros se reducen de la manera más eficaz si se usa peróxido de diisobutirilo como peróxido orgánico en combinación con TBHP como agente de control.

Debido a su período de vida media relativamente elevado a la temperatura de proceso, muchos iniciadores convencionales requieren tiempos de reacción largos, lo que resulta no deseables para determinados procesos de polimerización, por ejemplo, procesos de polimerización con dosificación continua (CD), como se explica con más detalle a continuación. La expresión "vida media" se refiere al tiempo necesario para la descomposición de 50 % de la cantidad original del compuesto a una temperatura dada. No es posible eliminar de forma satisfactoria la desventaja de tiempos de reacción largos por medio del aumento de la concentración, ya que típicamente esto da lugar a que el iniciador sin reaccionar se encuentre presente en el (co)polímero final. Una forma de solucionar este problema es por medio del uso de los denominados "iniciadores extremadamente rápidos", tales como peróxidos de

diacilo de fórmula (I). Los iniciadores extremadamente rápidos se caracterizan por períodos de vida media muy cortos a la temperatura de polimerización. La vida media preferida del peróxido orgánico usado en la presente invención es de al menos 0,0001 hora y como máximo de 1,0 hora a la temperatura de polimerización. Más, preferentemente, la vida media es como máximo de 0,8 horas, incluso más preferentemente la vida media es como máximo de 0,5 horas, y del modo más preferido la vida media del peróxido orgánico es como máximo de 0,3 horas a la temperatura de polimerización. Particularmente apropiados, en especial para los procesos de polimerización CD, son peróxidos orgánicos que presentan una vida media de 0,01-0,2 horas a la temperatura de polimerización.

En una realización preferida de la presente invención, el peróxido orgánico (iniciador) se dosifica en el reactor durante el proceso de polimerización. La dosificación de un iniciador extremadamente rápido en el reactor de polimerización permite un mejor control de la tasa de polimerización, conduciendo las tasas de polimerización más elevadas a un mayor rendimiento espacio-temporal de los reactores de polimerización, y dando lugar a un proceso que conduce a un polímero con niveles muy bajos de iniciador residual. Debe entenderse que la palabra "dosificación" se usa para describir la etapa de adición del peróxido orgánico a la mezcla de reacción de polimerización en las condiciones de polimerización. La dosificación se puede llevar a cabo de forma intermitente durante la polimerización durante un período de tiempo en el que al menos 20 %, preferentemente al menos 40 %, incluso más preferentemente al menos 60 % de todo el monómero usado en el proceso experimenta polimerización, lo que significa que se añaden al menos dos partes de iniciador a la mezcla de reacción. De manera alternativa, la adición puede ser continua (es decir, un proceso de polimerización de dosificación en continuo), lo que significa que durante un determinado período de tiempo se añade el iniciador de forma continua a la mezcla de reacción. También es posible la combinación de estas técnicas. Un ejemplo de combinación de dichas técnicas incluye, por ejemplo, un proceso en el que, en primer lugar, se añade de forma continua el iniciador, posteriormente se interrumpe la adición y a continuación se añade de nuevo de forma continua. Si se escoge una operación intermitente, existen al menos 2, preferentemente al menos 4, más preferentemente al menos 10 y del modo más preferido al menos 20 momentos en los que se dosifica el iniciador a la temperatura de polimerización. Del modo más preferido, se dosifica el peróxido orgánico de forma continua y/o de forma intermitente desde el comienzo de la reacción de polimerización, preferentemente después de que se haya producido la polimerización de 5 %, más preferentemente al menos 10 %, incluso más preferentemente al menos 20 % y del modo más preferido al menos 30 % del monómero(s) y en el que durante el período de dosificación al menos 2 %, preferente al menos 5 %, más preferentemente al menos 10 %, incluso más preferentemente al menos 20 %, todavía incluso más preferentemente al menos 30 % y del modo más preferido al menos 50 % de todo el(los) monómero(s) usado(s) en el proceso haya experimentado polimerización. También es posible añadir hasta 90 % en peso de dicho peróxido orgánico (o mezcla de peróxidos orgánicos), basado en la cantidad total de peróxido(s) orgánico(s) usada en el proceso de polimerización, al comienzo de la polimerización. Preferentemente, se añade como máximo 80 % en peso de dicha cantidad máxima al comienzo de la polimerización, más preferentemente como máximo 70 % en peso y del modo más preferido como máximo 65 % en peso. Como sucede en una realización preferida, se añade el agente de control a la mezcla de reacción mezclado con uno o más peróxidos orgánicos de la misma manera que el peróxido orgánico. No obstante, si se añade el agente de control a la mezcla de reacción, por separado, preferentemente, también se añade a la mezcla de polimerización como se ha indicado anteriormente para el caso de uno o más peróxidos orgánicos.

El iniciador usado en la reacción de polimerización sirve como fuente de radicales libres. La formación de un radical libre está seguida por la reacción de radicales con un monómero, que es el inicio actual de la polimerización. Resulta obvio que para el progreso eficaz de la reacción de polimerización, es importante tener una buena interacción del iniciador con el monómero durante la reacción de polimerización. Particularmente, esto es una cuestión para los procesos de dispersión acuosa tales como procesos de polimerización en suspensión o en emulsión, en los que típicamente la mezcla de reacción es una suspensión o (micro)emulsión de monómero en agua, debido a que en estos procesos están presentes una fase acuosa y una fase no acuosa. Nótese que para el presente proceso la solubilidad del peróxido orgánico (el iniciador) en agua debe ser relativamente baja. Si la solubilidad del peróxido orgánico en la fase acuosa es demasiado elevada, el resultado es que no hay, o incluso hay una interacción muy pequeña del peróxido orgánico con la fase de monómero. Por otra parte, la solubilidad no debe ser demasiado baja tampoco, ya que en este caso la re-distribución del peróxido orgánico puede tardar demasiado tiempo, y como resultado de la misma el agente de control resulta despreciable. Preferentemente, el peróxido orgánico usado como iniciador para el presente proceso de polimerización presenta una solubilidad en agua de 5-10.000 ppm a 0 °C, más preferentemente la solubilidad en agua es de 15-1.500 ppm a 0 °C, y del modo más preferido la solubilidad en agua es de 20-1.000 ppm a 0 °C.

La cantidad de peróxido orgánico a usar como iniciador en el proceso de polimerización de la presente invención se encuentra dentro del intervalo usado en los procesos de polimerización convencionales. Típicamente, se usa de 0,005-2 % en peso de iniciador, preferentemente 0,01-1 % en peso, más preferentemente 0,01-0,5 % en peso, basado en el peso de monómero(s) etilénicamente insaturado(s) (vide infra) objeto de polimerización. Nótese que se puede usar el peróxido orgánico usado como iniciador en combinación con otros iniciadores (convencional).

En una realización preferida de la presente invención, el peróxido(s) orgánico(s) es(son) líquido(s) o se encuentra(n) en disolución a la temperatura de polimerización. El término "disolución" significa en el presente documento una mezcla homogénea del peróxido(s) orgánico(s) en un disolvente (orgánico). Se pueden usar uno o más disolventes apropiados para disolver y diluir el iniciador. Preferentemente, dichos disolventes se retiran fácilmente durante las etapas en las que el polímero es procesado tras el proceso de polimerización, como en el caso de los alcoholes, o

presentan una naturaleza tal que resulte aceptable dejarlos como residuo en el polímero final, como es el caso para los disolventes que resultan plastificantes deseados para el material de polímero final. Además, puede resultar ventajoso, pero no necesariamente requerido, que dichos disolventes no afecten de forma negativa a la estabilidad térmica del iniciador disuelto en el mismo, como se puede verificar por medio del análisis de la temperatura de vida media del iniciador en dicho disolvente y sin dicho disolvente. Como ejemplo de dicho disolvente es isododecano. En otra realización preferida de la presente invención, el peróxido orgánico se dosifica al proceso de polimerización en forma de dispersión de peróxido orgánico, preferentemente una dispersión de peróxido orgánico acuoso.

Realizaciones preferidas de las formulaciones de acuerdo con la presente invención son las formulaciones de uno o más peróxidos orgánicos y el agente de control en un disolvente (orgánico), en las que el disolvente es un disolvente como se especifica más en el párrafo anterior.

Nótese que cuando se usa la expresión "temperatura de polimerización", esta es la temperatura a la cual se polimeriza la mayoría de monómero (es decir, más que 50 % en peso, preferentemente más que 60 % en peso, del modo más preferido más que 75 % en peso del monómero objeto de polimerización). Se sabe que el punto de referencia de la temperatura de polimerización se puede variar con el tiempo. Variaciones conocidas de temperatura para las polimerizaciones de cloruro de vinilo incluyen una temperatura intencionadamente más elevada cuando se comienza la polimerización y/o una temperatura más elevada tras la caída de presión, ambas usadas para aumentar el rendimiento del reactor. Si se aplica la variación de la temperatura de polimerización, entonces la temperatura de polimerización es considerada la temperatura media con el tiempo. Nótese que también en el proceso de la presente invención, el punto de referencia de la temperatura de polimerización durante las etapas de comienzo y caída de presión puede ser mayor que el punto de referencia de la temperatura media de polimerización.

El proceso de la presente invención resulta apropiado de forma pre-eminentemente para la (co)polimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, tal como (ésteres) de ácido (met)acrílico, estireno, acetato de vinilo, acrilonitrilo, monómero de cloruro de vinilo (VCM) y similares. Preferentemente, el proceso de acuerdo con la invención implica la polimerización de mezclas de monómeros que comprenden al menos 50 % en peso de VCM, basado en el peso total de todo(s) el(los) monómero(s). En este proceso preferido, comonomeros preferidos para su uso son los de tipo convencional e incluyen cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, etileno, propileno, acrilonitrilo, estireno y (met)acrilatos. Más preferentemente, al menos 80 % en peso del(los) monómero(s) a polimerización está hecho de VCM, mientras que en el proceso más preferido el monómero consiste esencialmente de VCM. Como resulta conocido en la técnica, la temperatura de polimerización de dichos procesos determina en gran medida el peso molecular del polímero final.

El proceso de polimerización se puede llevar a cabo como proceso en masa en el que la mezcla de reacción es un monómero de forma predominante, como proceso en suspensión en el que la mezcla de reacción típicamente es una suspensión de monómero en agua, o como proceso en emulsión o en micro-emulsión en el que típicamente el se emulsiona el monómero en agua. En el proceso en suspensión o emulsión de la invención, también se pueden usar aditivos comunes, tales como tensioactivo(s), coloide(s) protector(es), agente(s) anti-obstrucción, tampón(es) de pH y similares.

Preferentemente, el proceso de polimerización de la invención se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 30-80 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 40-70 °C. Para estos intervalos de temperatura, se escoge un peróxido orgánico que presenta una vida media de como máximo 0,8 horas a la temperatura de proceso. El tiempo de reacción de polimerización puede variar de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 horas, y es preferentemente de 0,8-10 horas.

Un nivel reducido de ojo de pez de acuerdo con la presente invención significa que en comparación con exactamente la misma polimerización sin el agente de control, el número de ojos de pez se ve reducido en al menos 15 %, preferentemente al menos 20 %, más preferentemente al menos 25 % y del modo más preferido al menos 30 %.

En términos absolutos, un nivel reducido de ojos de pez preferentemente significa un nivel por debajo de 120 ojos de pez/10 dm², más preferentemente el nivel se encuentra por debajo de 100 ojos de pez/10 dm², incluso más preferentemente por debajo de 70 ojos de pez/10 dm², todavía más preferentemente por debajo de 50 ojos de pez/10 dm² y del modo más preferido por debajo de 40 ojos de pez/10 dm².

El nivel de ojos de pez se determina usando un método basado en el método descrito en O. Leuchs-Kunststoffe 50(4) 1960, 227-234. Brevemente, mediante el empleo de un molinos de dos rodillos Agila, se preparan dos láminas de PVC de un espesor entre 0,18 y 0,22 mm a una temperatura de 150 ± 2 °C. En primer lugar, se ajustan los rodillos del molino de rodillos a una fricción de 1:1,2 y, trascurridos 10 segundos, se transfiere el compuesto de PVC al molino de rodillos. Trascorrido 1 minuto se ajusta la distancia del rodillo a 1,1 mm y se continúa la mezcla durante 7 minutos. Trascorridos 8 minutos se extrae el compuesto del molino de rodillos en forma de lámina de 1-1,2 mm de espesor y se enfría. Posteriormente, se detiene el molino de rodillos y se ajusta la distancia del rodillo para dar lugar a una lámina de 0,2 mm (para el molino Agila: 0-3 y 0,4 mm) y se cuenta posteriormente la cantidad de ojos de pez sobre una cuadrícula de 100 x 100 mm de la lámina resultante.

En una realización preferida de la presente invención, se observa una cantidad considerablemente menor de ojos de pez si se comienza el proceso de polimerización con un "comienzo caliente". Por "comienzo caliente" se entiende en el presente documento que el peróxido se dosifica a la temperatura de polimerización o a un valor próximo a la misma. Un nivel considerablemente reducido de ojos de pez significa que, en comparación con una polimerización exactamente igual sin el agente de control, el número de ojos de pez se reduce en al menos 10, preferentemente en al menos 20, más preferentemente en al menos 50 por cada 10 dm².

La invención se aclara más por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos 1-6 & Ejemplos Comparativos A-C

Materiales:

Tx 187-W27,5	Peróxido de diisobutirilo (emulsión de 27,5 % en peso de peróxido de diisobutirilo en agua) de Akzo Nobel
Tx 187-C50	Peróxido de diisobutirilo (disolución de 50 % en peso de peróxido de diisobutirilo en un líquido mineral inodoro) de Akzo Nobel
H ₂ O ₂	Se usó agua oxigenada acuosa disponible comercialmente con un ensayo de 70 %
TMBH	Hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrabutilo de Akzo Nobel (pureza de 90 %)
TBHP	Hidroperóxido de terc-butilo de Akzo Nobel (80 % en mezcla de disolventes orgánicos)
DTBM	Maleato de di(terc-butilo) de Degussa-Huels (100 %)

10 Parte experimental:

Para los ensayos de mini-HAST de peróxido de diisobutirilo, se pesaron muestras de 50 ml en el interior de recipiente Dewar de 100 ml. Se colocó el recipiente de Dewar en el interior de una cámara de ensayo (congelador u horno) que se mantuvo a temperatura constante de 10 °C. Se registró el perfil de temperatura de la muestra en el recipiente de Dewar. Se continuó el ensayo hasta que la temperatura de la muestra fue mayor que 30 °C (puede tener lugar un aumento no controlado). La Figura 1 muestra el perfil de temperatura para las emulsiones de Tx187-W27,5 en agua. La Tabla 1 presenta el tiempo que tarda la muestra en calentarse desde 10 °C hasta 30 °C y la estabilización relativa correspondiente.

Figura 1: Perfil de temperatura vs tiempo para mini-HAST de emulsiones Tx187-W27,5 en agua (temperatura de comienzo de 10 °C).

20 Mediciones de mini-HAST de emulsiones de Tx 187-W27,5 en agua (temperatura de ensayo es de 10 °C)

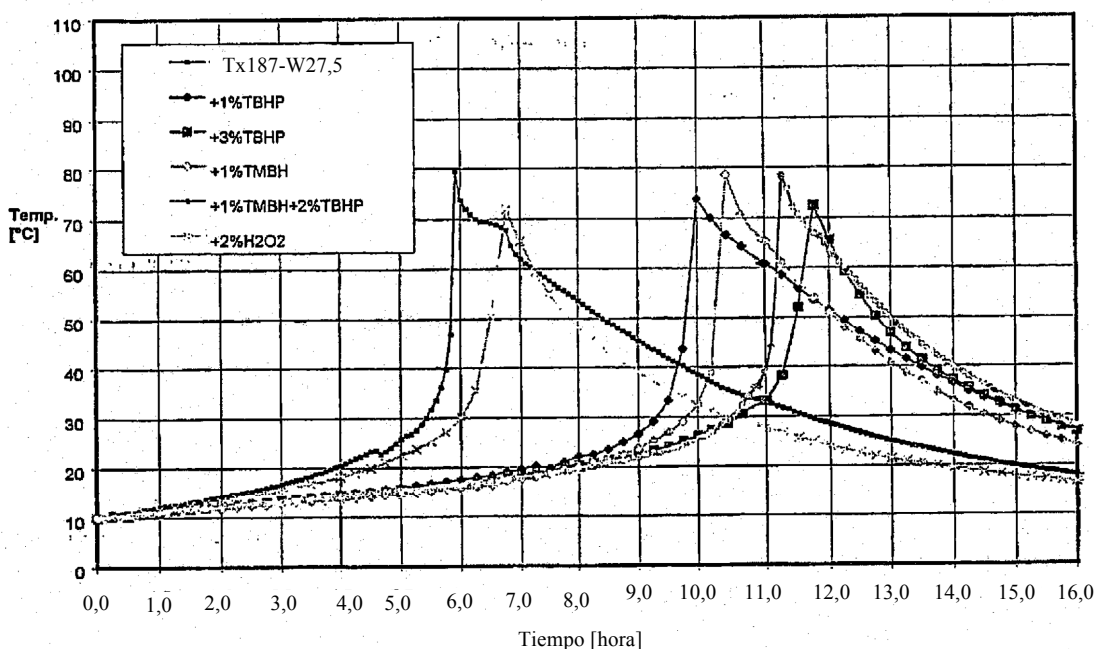


Tabla 1:

Ejemplo	Muestra ¹	Tiempo 10 °C > 30 °C (minutos)	Estabilización relativa ² (%)	
			Baja	Elevada
A	Tx 187-W27,5	324	-	-
B	Tx 187-W27,5 + H ₂ O ₂ 2 % en peso	356	10	
1	Tx 187-W27,5 + TBHP 1 % en peso	563		74
2	Tx 187-W27,5 + TBHP 3 % en peso	637		97
3	Tx 187-W27,5 + TMBH 1 % en peso	589		82
4	Tx 187-W27,5 + TBHP 2 % en peso + TMBH 1 % en peso	635		96
C	Tx 187-C50	173	-	-
5	Tx 187-C50 + TBHP 1 % en peso	371		114
6	Tx 187-C50 + DTBM 10 % en peso	344		99

1 Cantidad de H₂O₂, DTBM, TBHP y/o TMBH en forma de % en peso puro, basada en la cantidad de Tx 187-W27,5 o Tx 187-C50

2 Estabilización relativa basada en la cantidad de tiempo que Tx 187-W27,5 "no estabilizado" o Tx 187-C50 requieren para calentarse desde 10 °C hasta 30 °C (Ejemplos Comparativos A y C, respectivamente)

Ejemplos 7-10 & Ejemplos Comparativos D-G

Materiales:

VCM	Monómero de cloruro de vinilo de Akzo Nobel
Tx 187-W35	Peróxido de diisobutirilo (emulsión de 35,8 % en peso de peróxido de diisobutirilo en agua) de Akzo Nobel
Tx EHP	Peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) de Akzo Nobel (97 %)
IBDP	Peróxido de isobutanoilo y dodecanoilo (97 % puro, preparado a pequeña escala)
TMBH	Hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrabutilo de Akzo Nobel (90 %)
TBHP	Hidroperóxido de terc-butilo de Akzo Nobel (80 %)
DTBM	Maleato de di(terc-butilo) de Degussa-Huels (100 %)

5

Parte experimental (general):

- 10 Todos los experimentos se llevaron a cabo de acuerdo con un proceso de polimerización en suspensión estándar, usando un reactor de Buchi de 10 l equipado con un tabique deflector, agitadores de tres paletas a tres niveles, un transductor de presión, una tubería de alimentación de cloruro de vinilo (VCM), una tubería de purga de nitrógeno, una tubería de alimentación de peróxido y un punto de inyección de peróxido. Se introducen en el reactor 4.700 g de agua desmineralizada y 40,2 g de una disolución de Alcotex® B72 de 5 % (peso/peso) (polivinilacetato/alcohol) en agua desmineralizada, y se presurizó con nitrógeno hasta 15 bar. Si no se observan fugas, se despresuriza el reactor durante 5 minutos a 75 mbar (al tiempo que se agita) para retirar el aire y el nitrógeno. Posteriormente, se introducen 2.870 g de VCM en el reactor, seguido de calentamiento del reactor hasta la temperatura de polimerización deseada de 57 °C en 30-60 minutos. Tras alcanzar una temperatura estable, se dosifica un iniciador de peróxido de forma continua o paso a paso, bien a través del punto de inyección de peróxido durante 1 minuto después de alcanzarse la temperatura de polimerización, o bien a través de la tubería de alimentación de peróxido durante el proceso de polimerización, o mediante una combinación de las dos posibilidades, siempre que se requiera.
- 15
- 20 La dosificación del peróxido orgánico a través de la tubería de alimentación se lleva a cabo de tal modo que se alcanza la tasa máxima (33 %/h) en 0,5-0,65 horas. La capacidad de enfriamiento se encuentra limitada a un valor que corresponde a la tasa de polimerización máxima de aproximadamente 33 %/h (máximo del experimento de

referencia). La polimerización se detiene cuando se observa una disminución de presión de 2 bar, mediante el enfriamiento del reactor y la desgasificación del mismo. Tras la retirada de VCM residual mediante evacuación, se obtiene el polímero mediante filtración, lavado y secado. Se también se dosifica una dispersión acuosa del iniciador de peróxido durante el proceso de polimerización, el volumen deseado de dispersión acuosa a dosificar ya se ha restado de la cantidad de agua desmineralizada añadida al reactor al comienzo del proceso de polimerización. Esto garantiza que la cantidad total de agua presente en la mezcla de polimerización y el final del proceso es aproximadamente igual en todos los casos. Tras completar el proceso de polimerización, se determina la cantidad de ojos de pez/10 dm².

Mediante el uso de la configuración experimental que se ha descrito anteriormente, en los Ejemplos D, 7-10 se usó peróxido de Tx 187-W35 (solubilidad de peróxido de diisobutirilo en agua a 0 °C: 35 ppm, vida media: 0,1 h a la temperatura de polimerización de 57 °C) en las cantidades que se indican en la Tabla 2. El Tx 187-W35 se dosificó de forma continua en todos los Ejemplos D, 7-10.

En el Ejemplo Comparativo D, no se usó agente de control. En los Ejemplos 7 y 10, se usó TBHP como agente de control, añadiéndose TBHP a la mezcla de reacción antes de la adición de Tx 187-W35 en el Ejemplo 10, mientras que en el Ejemplo 7 se añadió el agente de control de TBHP a la formulación de peróxido. En el ejemplo 8, se usaron TBHP y TMBH como agentes de control añadidos a la formulación de peróxido. Finalmente, se usó DTBM en el Ejemplo 9 como agente de control que se añadió a la formulación de peróxido.

En los Ejemplos Comparativos E y F, se usó Tx EHP (solubilidad de peroxidocarbonato de di(2-etilhexilo) en agua a 0 °C: < 1 ppm, vida media: 2,4 h a la temperatura de polimerización de 57 °C) como peróxido orgánico, que se añadió de una sola vez al comienzo de la reacción de polimerización a la temperatura de polimerización. En el Ejemplo Comparativo E no se usó agente de control, mientras que en el Ejemplo Comparativo F se usó THBP como agente de control que se añadió a la mezcla de reacción de forma simultánea con el Tx EHP.

En el Ejemplo Comparativo G, se usó IBDP (solubilidad de peróxido de isobutanoilo y dodecanoilo en agua a 0 °C es de 2 ppm, vida media es de 0,4 h a la temperatura de polimerización de 57 °C) como peróxido orgánico que se añadió de forma continua a la reacción de polimerización. No se usó agente de control.

Los resultados de los experimentos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2:

Ejemplo	Peróxido orgánico		Agente de control		Ojos de pez/10 dm ²
	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad ²	
D	Tx 187-W35	905 ppm	-	-	145
E	Tx EHP	550 ppm	-	-	895
F	Tx EHP	550 ppm	TBHP	5 ppm	1975
G	IBDP	2650 ppm	-	-	> 2000
7	Tx 187-W35	955 ppm	TBHP	9,5 ppm	8
8	Tx 187-W35	1007 ppm	TMBH + TBHP	20 ppm + 5 ppm	20
9	Tx 187-W35	895 ppm	DTBM	90 ppm	30
10	Tx 187-W35	990 ppm	TBHP	10 ppm	20

1 Cantidad de peróxido orgánico (Tx 187-W35 en los Ejemplos 7-10 y Ejemplo Comparativo D; Tx EHP en los Ejemplos Comparativos E-F, IBDP en el Ejemplo Comparativo G), basado en la cantidad de VCM.

2 Cantidad de agente de control, basado en la cantidad de VCM.

A partir de los resultados que se presentan en la Tabla 2, se observa que el uso de un peróxido orgánico, junto con una cantidad eficaz de un agente de control de acuerdo con la invención, proporciona un material polimérico final con un nivel menor de ojos de pez. Este no es el caso cuando se añade el agente de control a un peróxido orgánico que no queda cubierto por la presente invención (véase Ejemplo Comparativo F).

Solubilidad del peróxido orgánico a 0 °C.

Se determina la solubilidad del peróxido orgánico mezclando volúmenes iguales de agua (deuterada) y

ES 2 379 955 T5

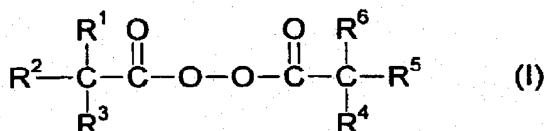
tetracloroetano deuterado que contenía 5 % (peso/peso) del peróxido orgánico durante 10 minutos a 0 °C (Tabla 3). Tras la separación de fases, se determina la cantidad de peróxido en la fase de agua por medio de RMN ¹H.

Tabla 3

Peróxido orgánico	Solubilidad en agua a 0 °C
Peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) (Tx EHP)	< 1 ppm
Peróxido de isobutanoilo y dodecanoilo (IBDP)	2 ppm
Peróxido de diisobutirilo (Trigonox 187)	35 ppm

REIVINDICACIONES

1. Proceso de polimerización para preparar un co(polímero) en el que se usan uno o más peróxidos orgánicos seleccionados del el grupo que consiste en peróxidos de diacilo junto con 0,3-45 % en peso, basado en el peso de peróxido orgánico, de uno o más agentes de control escogidos entre el grupo que consiste en hidroperóxidos orgánicos y maleato de dibutilo, y en el que el proceso es un proceso de polimerización en dispersión acuosa en el que al menos parte de uno o más peróxidos orgánicos usados como iniciador se dosifica a la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización.
2. Un proceso de polimerización de acuerdo con la reivindicación 1, en el que uno o más peróxidos orgánicos se escogen entre el que consiste en peróxidos orgánicos que presentan una vida media de al menos 0,0001 hora y como máximo de 1,0 hora a la temperatura de polimerización y sus mezclas.
3. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el peróxido orgánico usado como iniciador se dosifica de manera continua y/o intermitente en la mezcla de reacción.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el agente de control es un hidroperóxido orgánico o una mezcla de hidroperóxidos orgánicos, presentando dicho hidroperóxido orgánico la fórmula general ROOH, en la que R representa un grupo orgánico, más particularmente R representa un grupo alqueno, alquilo sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado, grupo alquino o grupo cicloalquilo, preferentemente en el que el hidroperóxido orgánico es un hidroperóxido terciario que se escoge entre el grupo de hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 2-hidroperoxi-2-metil-pentano, 2-hidroperoxi-2-metil-3-butenol, 2-hidroperoxi-2,4,4-trimetil pentano, 2,5-hidroperoxi-2,5-dimetil hexano, 2,5-dihidroperoxi-2,5-dimetil-3-hexano, 2,6-dihidroperoxi-4-hidroxi-2,6-dimetil heptano, 2-hidroperoxi-4-hidroxi-2-metil butano, 2-hidroperoxi-4-hidroxi-2-metil pentano, 2-hidroperoxi-4-hidroxi-2-metil heptano, 3-etil-3-hidroperoxi-5-hidroxi hexano, hidroperóxido de cumilo (2-fenil-2-hidroperoxi propano), hidroperóxido de m- y p-isopropilcumilo, hidroperóxido de m- y p-(terc-butilperoxiisopropil)cumilo, 1-hidroperoxi-1-metil ciclohexano, 1-hidroperoxi-5-hidroxi-1,3,3-trimetil ciclohexano, hidroperóxido de p-mentano e hidroperóxido de pinano, escogiéndose el hidroperóxido orgánico del modo más preferido entre hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo e hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo.
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que los peróxidos de diacilo se escogen entre el grupo que consiste en:
- peróxido de diacilo de fórmula (I)



- en la que R¹-R⁶ se escogen de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, grupos alcoxi y restos aralquilo, alcarilo, alquilo sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y en la que dos de R¹-R³ de R¹C(R²)R³ y/o dos de R⁴-R⁶ de R⁴C(R⁵)R⁶ pueden estar unidos para formar una estructura cíclica que puede ser saturada o no saturada y que, de manera opcional, puede estar sustituida con uno o más grupos R²⁸ que se escogen de forma independiente, escogiéndose R²⁸ entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, grupos alcoxi y restos aralquilo, alcarilo, alquilo sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con la condición de que como máximo uno de R¹C(R²)R³ y R⁴C(R⁵)R⁶ sea CH₃.
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el peróxido orgánico es peróxido de diisobutilo y el agente de control es hidroperóxido de terc-butilo.
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el agente de control se dosifica en el proceso de polimerización en forma de una composición que además comprende uno o más peróxidos orgánicos que se escogen entre el grupo que consiste en peróxidos de diacilo.
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2-7, en el que el peróxido orgánico presenta una vida media de como máximo 0,8 horas a la temperatura de polimerización, más preferentemente de como máximo 0,5 horas y del modo más preferido de como máximo 0,3 horas.
9. Formulación apropiada para uso en un proceso de polimerización en dispersión acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 5-8, comprendiendo dicha formulación uno o más peróxidos orgánicos seleccionados del grupo que consiste en peróxidos de diacilo de fórmula I y 4-45% en peso, basado en el peso de peróxido orgánico, de maleato de dibutilo como agente de control.
10. Formulación apropiada para su uso en el proceso de polimerización en dispersión acuosa de una cualquiera de

- 5 las reivindicaciones anteriores 5-8, comprendiendo dicha formulación uno o más peróxidos orgánicos que se escogen entre el grupo de peróxidos de diacilo de fórmula I como se ha descrito anteriormente, y 0,3-3 % en peso basado en el peso de peróxido orgánico, de un hidroperóxido orgánico como agente de control, con la condición de que no se refiera a una formulación que comprende un peróxido de fórmula $R-O-C(O)-O-O-C(O)-O-R'$ en la que R y R' se escogen de forma independiente entre restos de hidrocarburo de cicloalquilo C_1-C_{20} o alquenilo, alquilo sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado y un agente flegmador de acuerdo con la fórmula $R''HC=CHR'''$, en la que R'' y R''' se escogen de forma independiente entre hidrógeno y el grupo que consiste en restos de alcano C_1-C_{12} saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado y R'' y R''' pueden estar conectados para formar una estructura cíclica.