

DESCRIPCIÓN

TÍTULO: COMPOSICIÓN QUE COMPRENDE AL MENOS UN PERÓXIDO ORGÁNICO, AL MENOS UN EMULSIONANTE Y AL MENOS UNA SAL

La presente invención se refiere a una composición que comprende al menos un peróxido orgánico, al menos un agente emulsionante, al menos una sal y agua.

La invención también se refiere al uso de una composición como la definida anteriormente para la polimerización o copolimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, preferentemente uno o más monómeros etilénicamente insaturados halogenados, más preferentemente cloruro de vinilo.

La presente invención también se refiere a un polímero vinílico halogenado obtenido por polimerización o copolimerización de al menos un monómero etilénicamente insaturado halogenado en presencia de al menos una composición como la definida anteriormente.

Los peróxidos orgánicos, en forma líquida o sólida, se utilizan habitualmente como iniciadores de la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados en la síntesis de diversos tipos de polímeros. Los peróxidos orgánicos pueden ser peroxidicarbonatos, peroxiésteres o peróxidos de diacil, peroxicetales, monoperoxicarbonatos o dialquilperóxidos.

Sin embargo, su aplicación presenta frecuentemente una serie de problemas. En efecto, los peróxidos orgánicos suelen ser especies muy inestables porque se descomponen con relativa facilidad bajo la acción de una pequeña cantidad de calor, energía mecánica (fricción o choque) o contaminantes incompatibles. En caso de aumento incontrolado de la temperatura de almacenamiento, algunos peróxidos orgánicos pueden sufrir una descomposición exotérmica autoacelerada, que puede provocar explosiones violentas y/o incendios de diversa gravedad. Además, en estas condiciones, algunos de estos peróxidos orgánicos pueden liberar vapores combustibles que pueden reaccionar con cualquier fuente de ignición que pueda aumentar o acelerar drásticamente el riesgo de explosión violenta. Por ello, es

importante tomar las medidas de precaución adecuadas en materia de seguridad durante el almacenamiento y transporte de peróxidos orgánicos.

Para superar estos inconvenientes, los peróxidos orgánicos se envasan en forma de emulsiones acuosas anticongelantes. De este modo, la presencia de agua absorbe y disipa a la vez la energía generada en caso de descomposición exotérmica de los peróxidos orgánicos, mientras que la función del anticongelante es mantener la emulsión en estado líquido a temperaturas muy inferiores a 0 °C, por ejemplo a temperaturas inferiores a -10 °C, o incluso generalmente inferiores a -15 °C, lo que evita y/o limita los riesgos de descomposición exotérmica involuntaria de los peróxidos orgánicos durante las operaciones de almacenamiento y transporte.

Las emulsiones acuosas suelen contener también al menos un agente emulsionante con la ventaja de disminuir la tensión interfacial entre la fase acuosa y el peróxido orgánico para facilitar su dispersión en forma de gotas y mantener el tamaño de las gotas a lo largo del tiempo. La función del agente emulsionante es estabilizar las gotas de peróxido en la fase acuosa. En efecto, con el paso del tiempo, las gotitas de peróxido pueden aglomerarse entre sí provocando un aumento de su tamaño medio y de su tamaño máximo, lo que puede conducir, en ciertos casos, a una separación total o parcial de las fases y, en consecuencia, a una desestabilización global de la emulsión.

Además de estas consideraciones de seguridad debidas a este fenómeno de desestabilización, el uso de emulsiones acuosas no homogéneas de peróxido orgánico como iniciadores de la polimerización en una emulsión o suspensión de monómeros etilénicamente insaturados también puede dar lugar a puntos de heterogeneidad dentro del producto polimérico final. Estas heterogeneidades suelen dar lugar a la presencia de partículas de grano compacto, que son partículas de polímero que no se han gelificado correctamente durante el procesado en estado fundido (fenómeno conocido como "fish-eyes" en inglés; granos duros). La presencia de granos duros opacifica el material resultante, lo que repercutirá en su transparencia, que puede ser un criterio clave en función de las aplicaciones

consideradas, sobre todo en aplicaciones médicas, y/o en sus propiedades mecánicas.

En vista de lo anterior, las emulsiones acuosas de peróxido orgánico deben ser estables por razones de seguridad, no sólo durante la producción, sino también durante un período relativamente largo durante el transporte y el almacenamiento antes de ser utilizadas como iniciadores de la polimerización, así como por razones relacionadas con la calidad del producto resultante.

Las emulsiones acuosas de peróxidos orgánicos comprenden generalmente, como agentes anticongelantes, uno o varios alcoholes solubles en agua a temperatura ambiente y de bajo peso molecular, como el metanol o el etanol, en particular el metanol. La cantidad de anticongelante necesaria para producir una emulsión líquida a una temperatura dada por debajo de 0 °C depende de su peso molecular. Por tanto, la cantidad de metanol necesaria es menor que en el caso del etanol. Al mismo tiempo, la volatilidad de los alcoholes disminuye con el peso molecular. Para reducir el riesgo asociado al punto de inflamación de la emulsión, elija un alcohol de mayor peso molecular. Para mantener el punto de fusión de la emulsión a la misma temperatura, hay que aumentar considerablemente la cantidad de alcohol en la fase acuosa, lo que provoca problemas de estabilidad de la emulsión y aumenta la cantidad de moléculas orgánicas en los efluentes acuosos del proceso de polimerización, lo que puede crear una elevada demanda química de oxígeno (DCO).

Además, dichos anticongelantes presentan el inconveniente de ser volátiles y de generar compuestos orgánicos volátiles (COV) que pueden resultar nocivos para la salud de los operarios, en particular durante las distintas etapas de manipulación de las emulsiones acuosas de peróxidos orgánicos implementadas para la síntesis de polímeros obtenidos a partir de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados.. En otras palabras, la presencia de estos anticongelantes también puede plantear problemas de seguridad sanitaria al manipular emulsiones acuosas de peróxidos orgánicos.

Uno de los objetivos de la presente invención es por tanto proponer una composición en forma de emulsión acuosa de peróxido orgánico estable y homogénea en el tiempo, destinada a ser utilizada como iniciadores de polimerización, que no presente los inconvenientes anteriormente descritos en términos de seguridad y calidad del producto obtenido, en particular proponiendo una composición capaz de formar una cantidad reducida de compuestos orgánicos volátiles (COV) y de moléculas orgánicas en los efluentes acuosos, reduciendo así la demanda química de oxígeno (DCO).

En otras palabras, uno de los objetivos de la presente invención es proponer una composición a base de peróxidos orgánicos que plantea menos problemas en términos de seguridad, en particular de salud, para los operadores que las emulsiones acuosas de peróxidos orgánicos habitualmente implementadas para la síntesis de polímeros obtenidos a partir de monómeros etilénicamente insaturados al tiempo que es capaz de ser estable y homogénea en el tiempo y de tener sólo una cantidad reducida de moléculas orgánicas en la fase acuosa.

En otras palabras, uno de los objetivos de la presente invención es proponer una composición a base de peróxido orgánico estable en el tiempo con cualidades de uso mejoradas, en particular que tenga una viscosidad baja, que permita también asegurar un buen uso del peróxido orgánico durante la polimerización y en particular facilitar todas las transferencias de la emulsión tanto durante su fabricación como durante su uso..

El objeto de la presente invención es por tanto en particular una composición que comprende uno o más peróxidos orgánicos en un contenido de 20 a 70 % en peso, uno o más emulsionantes, opcionalmente uno o más agentes anticongelantes, al menos una sal y agua.

La composición según la invención presenta así la ventaja de plantear menos problemas de seguridad, en particular en términos de salud, para los operadores que las emulsiones acuosas de peróxidos orgánicos utilizadas convencionalmente durante la síntesis de polímeros obtenidos a partir de monómeros etilénicamente insaturados..

La composición según la invención genera menos compuestos orgánicos volátiles (COV) que las emulsiones acuosas de peróxido orgánico utilizadas convencionalmente en la técnica anterior, así como una cantidad reducida de moléculas orgánicas en los efluentes acuosos del proceso de polimerización.

En particular, la composición en cuestión genera una menor demanda química de oxígeno (DCO) que las emulsiones acuosas de peróxido orgánico utilizadas convencionalmente en la técnica anterior.

La composición según la invención tiene también la ventaja de ser estable y homogénea a una temperatura estrictamente inferior a 0 °C, preferentemente inferior a -5 °C y más preferentemente inferior a -10 °C.

Además, la composición según la invención presenta una viscosidad baja, lo que permite un tiempo de flujo corto y facilita las etapas de descarga de la emulsión en silos intermedios de almacenamiento, bombeo e introducción de la emulsión de peróxido orgánico en un reactor de polimerización.

Además, la composición según la invención puede tener un tamaño medio de gota adecuado para la aplicación. Así, la composición según la invención puede por tanto transportarse y almacenarse con seguridad en las unidades de producción de polímeros y dar lugar a materiales poliméricos de buena calidad.

La composición según la invención tiene la ventaja particular de tener gotas con un tamaño medio pequeño y una distribución estrecha.

La invención también tiene por objeto la utilización de una composición como la definida anteriormente para la polimerización o copolimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, en particular uno o más monómeros vinílicos, preferentemente halogenados, y más preferentemente cloruro de vinilo..

La composición según la invención puede utilizarse por tanto como iniciadores de polimerización para la síntesis de polímeros o copolímeros obtenidos a partir de uno o más monómeros etilénicamente insaturados..

Así, la composición es compatible con la polimerización o copolimerización de monómeros insaturados etilénicamente, preferentemente monómeros vinílicos, más preferentemente monómeros vinílicos halogenados..

La invención también se refiere a un polímero de vinilo halogenado obtenido por polimerización o copolimerización de al menos un monómero etilénicamente insaturado halogenado en presencia de la composición definida anteriormente.

Otras características y ventajas de la invención aparecerán más claramente a partir de la lectura de la descripción y de los ejemplos siguientes.

En lo sucesivo, y salvo que se indique lo contrario, los límites de un dominio de valores están comprendidos en dicho dominio.

La expresión "al menos uno/a" es equivalente a la expresión "uno/a o varios/varias".

Composición

La composición según la invención comprende del 20 al 70 % en peso de uno o más peróxidos orgánicos.

Preferentemente, el peróxido o peróxidos orgánicos se seleccionan del grupo que consiste en peroxidicarbonatos, peroxiésteres, peróxidos de diacil, peroxicetales, monoperoxicarbonatos, dialquilperóxidos y mezclas de los mismos.

Los peróxidos orgánicos pueden ser peroxicarbonatos, preferentemente seleccionados del grupo constituido por peroxicarbonato de di-sec-butilo, peroxicarbonato de dibutilo, peroxicarbonato de diisopropilo, el peroxídicarbonato de bis(3-metoxibutil), peroxídicarbonato de bis(isobutil), peroxídicarbonato de dineopentilo, peroxídicarbonato de bis[2-(2-metoxietoxi)etil], peroxídicarbonato de bis (3-metoxi-3-metilbutil), peroxicarbonato de bis(2-etoxietilo), peroxicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxicarbonato de bis(1-metilheptilo) y sus mezclas.

Preferentemente, el peroxidicarbonato se selecciona del grupo que consiste en peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de di-sec-butilo y mezclas de los mismos, más preferentemente peroxidicarbonato de di-sec-butilo..

Los peróxidos orgánicos también pueden ser peroxiésteres, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en peroxipivalato de terc-amilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxi isobutirato de terc-butilo, el- α -cumil peroxineodecanoato, α -cumil peroxineoheptanoato, 2,4,4 trimetilpentil1-2- peroxineodecanoato, peroxineoheptanoato de terc-butilo, 2-etilhexanoato de terc-amilo peroxi, 2-

etilhexanoato de terc-butilo peroxi, 1,1,3,3 tetrametilbutil peroxi 2-etilhexanoato, peroxineodecanoato de terc-amilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, 1,1,3,3 tetrametilbutilperoxipivalato, 3-hidroxi-1,1-dimetilbutil peroxineodecanoato, peroxi n-heptanoato de terc-amilo, peroxi n-heptanoato de terc-butilo, peroxi n-octanoato de terc-amilo, peroxi n-octanoato de terc-butilo y mezclas de los mismos.

Los peróxidos orgánicos pueden ser peróxidos de diacil, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en peróxido de diisobutiroilo, peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoilo1), peróxido de di(2-etilhexanoilo1), di(n-heptanoyl) peróxido, así como peróxidos asimétricos tales como isobutiroil octanoil peróxido, isobutiroil decanoyl peróxido, isobutiroil lauroil peróxido, 2-etilbutanoil decanoyl peróxido, y mezclas de los mismos.

Preferentemente, los peróxidos de diacil se seleccionan del grupo que consiste en peróxido de diisobutiroilo, peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoil1) y mezclas de los mismos.

Los peróxidos orgánicos pueden ser peroxicetales, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en 1,1-di(tert-amil peroxi)ciclohexano, 1,1-di(tert-butilperoxi)-3,3,5, trimetilciclohexano), 2,2-di(4,4-di(tert-butilperoxi)ciclohexil)propano, 1,1-di(tert-butilperoxi)ciclohexano, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano y mezclas de los mismos, preferentemente 1,1-di(tert-amil peroxi)ciclohexano.

Los peróxidos orgánicos pueden ser monoperoxycarbonatos, seleccionados preferentemente del grupo que consiste en monoperoxycarbonato de OO-terc-butilo O-isopropilo (TBIC), monoperoxycarbonato de OO-terc-amilo O-isopropilo (TA-IPC), monoperoxycarbonato de OO-terc-butilo-O-2-etilo hexilo (TBEC) y monoperoxycarbonato de OO-terc-amilo-O-2-etilo hexilo.

Los peróxidos orgánicos pueden ser peróxidos de dialquil preferentemente seleccionados del grupo que consiste en 2,5-dimetil 2,5-di(tert-butilperoxi)-hexano, peróxido de terc-butilo cumilo, peróxido de di-terc-amilo, peróxido de di-terc-butilo y mezclas de los mismos.

Preferentemente, los peróxidos orgánicos se seleccionan del grupo que consiste en peroxidicarbonatos, peroxiésteres, peróxidos de diacil y mezclas de los mismos..

Preferentemente, los peróxidos orgánicos se seleccionan del grupo que consiste en peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), por ejemplo vendido bajo el nombre comercial Luperox ® 223, peroxidicarbonato de di-sec-butilo, vendido, por ejemplo, con el nombre comercial Luperox ® 225, y peroxipivalato de terc-butilo, vendido, por ejemplo, con el nombre comercial Luperox ® 11.

Preferentemente, los peróxidos orgánicos son peroxidicarbonatos, preferentemente peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de di-sec-butilo y mezclas de los mismos, más preferentemente peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo)..

Los peróxidos orgánicos tienen ventajosamente una temperatura de semivida a una hora inferior a 90 °C.

Además, los peróxidos orgánicos tienen ventajosamente una temperatura de almacenamiento inferior a 0 °C.

Los peróxidos orgánicos son ventajosamente líquidos a la temperatura de almacenamiento, preferentemente a una temperatura de almacenamiento inferior a 0 °C, medida a presión atmosférica.

Los peróxidos orgánicos están presentes en una cantidad que oscila entre el 20 y el 70 % en peso, preferentemente en una cantidad que oscila entre el 40 y el 60 % en peso, y aún más preferentemente entre el 45 y el 60 %, en base al peso total de la composición.

La composición también comprende uno o más agentes emulsionantes.

Preferentemente, el agente emulsionante puede ser un agente coloide protector, en particular seleccionado del grupo que consiste en: un acetato de polivinilo (PVA) parcialmente hidrolizado, una polivinilpirrolidona, un poliacrilato, una goma xantana, una celulosa o un derivado de la misma, en particular una metilcelulosa, una carboximetilcelulosa, y un almidón o un derivado del mismo, y mezclas de los mismos, aún más preferentemente se selecciona del grupo que

consiste en a poliacetato de vinilo (PVA) parcialmente hidrolizado, goma xantana, metilcelulosa, carboximetilcelulosa y mezclas de los mismos, aún más preferentemente es a poliacetato de vinilo (PVA) parcialmente hidrolizado.

Preferentemente, el acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado tiene un grado de hidrólisis de 50 a 75 %/mol.

Preferentemente, el agente emulsionante también puede ser un tensioactivo no iónico y/o un tensioactivo iónico.

Preferentemente, el agente emulsionante es un tensioactivo no iónico seleccionado preferentemente del grupo que consiste en los alcoholes grasos oxialquilados (o alcoxilados), los ácidos grasos alcoxilados, los aceites vegetales o animales oxialquilados (o alcoxilados) (hidrogenados o no) los ésteres sorbitantes alcoxilados o alcoxilados, y sus mezclas.

Preferentemente, el agente o agentes emulsionantes se eligen del grupo que consiste en un tensioactivo no iónico, preferentemente elegido del grupo que consiste en alcoholes grasos oxialquilados, ácidos grasos alcoxilados, aceites vegetales o animales (hidrogenados o no) oxialquilados (o alcoxilados) ésteres de sorbitán alcoxilados o no alcoxilados y mezclas de los mismos.

Las unidades oxialquilenadas son más particularmente unidades oxietilenadas (es decir, grupos de óxido de etileno), unidades oxipropilenadas (es decir, grupos de óxido de propileno) o su combinación, preferentemente oxietilenadas o una combinación de unidades oxietilenadas y unidades oxipropilenadas.

Preferentemente, cuando la composición según la invención comprende acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado (PVA), entonces su contenido es preferentemente inferior al 0.5 % en peso, más preferentemente inferior al 0.3 % en peso, y aún más preferentemente inferior al 0.2 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

En una realización particularmente preferida, el agente emulsionante es una mezcla de agente coloide protector, en particular un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, y un tensioactivo no iónico.

Preferentemente, cuando el acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado (PVA) está presente en la composición según la invención entonces su contenido es inferior al menos al 0.2 % en peso, basado en el peso total de la composición.

El agente o agentes emulsionantes pueden estar presentes en la composición según la invención en una cantidad que oscila entre el 0.05 y el 10 % en peso, preferentemente en una cantidad que oscila entre el 0.1 y el 5 % en peso, más preferentemente entre el 0.1 y el 2 % en peso, en relación con el peso total de la composición.

En una realización particularmente preferida, la composición no comprende acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, preferentemente no comprende agente protector coloide.

La composición también puede incluir uno o más agentes anticongelantes.

A los efectos de la presente invención, se entiende por "agente anticongelante" un agente, preferentemente no iónico, capaz de disminuir la temperatura de fusión del agua en al menos 5 °C y de mantener una emulsión en estado líquido a temperaturas susceptibles de ser inferiores a -10 °C, generalmente inferiores a -15 °C.

A efectos de la presente invención, el agente anticongelante es en particular diferente de la sal tal como se define según la invención.

Preferentemente, el agente o agentes anticongelantes son solubles en agua a la temperatura de almacenamiento.

Por "soluble en agua a la temperatura de almacenamiento" se entiende, en el sentido de la presente invención, un compuesto que tiene una solubilidad en agua medida a una temperatura comprendida entre -25 y 30 °C de al menos 0.1 gramo/litro (g/l) (medida cuando el compuesto introducido en el agua conduce a la obtención de una solución macroscópicamente homogénea y transparente), preferentemente un compuesto que tiene una solubilidad en agua medida a una temperatura comprendida entre -25 °C de al menos 0.1 gramo/litro (g/l).

Preferentemente, el agente o agentes anticongelantes tienen un peso molecular inferior a 160 g/mol, preferentemente inferior a 100 g/mol.

Preferentemente, el agente o agentes anticongelantes se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en monoalcoholes, dioles y trioles.

Preferentemente, el agente anticongelante se selecciona del grupo que consiste en alcoholes C₁-C₆, en particular C₁-C₄..

Preferentemente, el agente anticongelante se selecciona del grupo que consiste en alcoholes C₁-C₆, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en metanol, etanol, etilenglicol, isopropanol, n-propanol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, glicerol, butano-1-ol, butano-2-ol, butano-1,3-diol, dietilenglicol, trietilenglicol y butano-1,4-diol y mezclas de los mismos, preferentemente etanol.

El agente anticongelante está preferentemente presente en la composición según la invención en una relación anticongelante/peso de agua inferior a 1/1, preferentemente inferior a 1/2 en peso.

La composición según la invención comprende al menos una sal.

Dicha al menos una sal es notablemente diferente de un tensioactivo.

Preferentemente, dicha al menos una sal se selecciona del grupo que consiste en sales inorgánicas, sales orgánicas y mezclas de las mismas.

Preferentemente, dicha al menos una sal tiene la siguiente fórmula química :



Fórmula (I) en la que:

y es un número entero de 1 a 3,

w es un número entero de 1 a 3,

A es un anión orgánico o inorgánico,

B es un catión seleccionado del grupo formado por cationes de metales alcalinos, cationes de metales alcalinotérreos y amonio (NH₄⁺).

La sal respeta la electroneutralidad, lo que significa que el valor absoluto de la suma de las cargas negativas de los aniones es igual a la suma de las cargas positivas de los cationes.

Preferentemente, en la fórmula (I):

w es igual a 1 o 2,

y es igual a 1 o 2.

A puede ser un anión inorgánico seleccionado del grupo que consiste en nitrato (NO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}), haluros, en particular cloruro (Cl^-), más preferentemente del grupo formado por nitrato (NO_3^-) y haluros, en particular cloruro (Cl^-).

A puede ser un anión orgánico seleccionado del grupo constituido por los ácidos carboxílicos $\text{C}_1\text{-C}_6$, preferentemente $\text{C}_1\text{-C}_4$, preferentemente en $\text{C}_1\text{-C}_2$, más preferentemente C_2 , en particular en un grupo constituido por los ácidos carboxílicos $\text{C}_1\text{-C}_6$. Preferentemente, A puede ser un anión inorgánico seleccionado del grupo que consiste en nitrato (NO_3^-) y haluros, en particular cloruro (Cl^-), o un anión orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos $\text{C}_1\text{-C}_4$, preferentemente $\text{C}_1\text{-C}_2$, más preferentemente C_2 como el acetato (CH_3COO^-).

Más preferentemente, A es un anión inorgánico, en particular seleccionado del grupo que consiste en nitrato (NO_3^-) y haluros, en particular cloruro (Cl^-).

Ventajosamente, B es un catión seleccionado del grupo formado por cationes de metales alcalinos y cationes de metales alcalinotérreos.

Preferentemente, B es un catión seleccionado del grupo que consiste en ion calcio (Ca^{2+}), ion magnesio (Mg^{2+}), ion sodio (Na^+), ion potasio (K^+) e ion litio (Li^+), en particular ion calcio, ion sodio e ion litio.

Ventajosamente, la sal es soluble en agua al menos a 0.8 moles de iones por kilogramo de agua, preferentemente al menos a 0.9 moles de iones por kilogramo de agua, más preferentemente al menos a 1.35 moles de iones por kilogramo de agua, medidos a una temperatura de -5°C .

Preferentemente, dicha al menos una sal se selecciona del grupo que consiste en sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio y mezclas de las mismas.

Preferentemente, dicha al menos una sal se selecciona del grupo que consiste en sales de calcio, sales de magnesio, sales de sodio, sales de potasio, sales de litio y mezclas de las mismas, más preferentemente seleccionada del grupo que consiste en sales de calcio, sales de sodio, sales de litio y mezclas de las mismas.

Preferentemente, dicha al menos una sal se selecciona del grupo que consiste en haluros de metales alcalinos, acetatos de metales alcalinos, nitratos de metales alcalinos, haluros de metales alcalinos y mezclas de los mismos.

Más preferentemente, dicha al menos una sal se selecciona del grupo que consiste en cloruro sódico, cloruro cálcico, acetato sódico, nitrato de litio y mezclas de los mismos.

Aún más preferentemente, dicha al menos una sal es una sal inorgánica, en particular seleccionada del grupo que consiste en cloruro de calcio, cloruro de sodio, nitrato de litio y mezclas de los mismos.

En una realización, dicha al menos una sal no es hexametafosfato sódico, carbonato sódico o hidróxido sódico.

Preferentemente, la sal está presente en una cantidad que oscila entre el 1 y el 15 % en peso, más preferentemente en una cantidad que oscila entre el 1 y el 10 % en peso, aún más preferentemente entre el 2 y el 10 % en peso, en relación con el peso total de la composición.

Preferentemente, cuando la composición comprende al menos un anticongelante, la relación en peso entre el contenido total de agente(s) anticongelante(s) y el contenido total de sal varía de 0.1 a 10, más preferentemente varía de 0.5 a 5.

La composición según la invención también comprende agua, preferentemente en un contenido que oscila entre el 15 y el 58.9 % en peso, en relación con el peso total de la composición.

Preferentemente, la composición según la invención comprende:

- 20 a 70 % en peso de uno o más peróxidos orgánicos seleccionados del grupo que consiste en peroxidicarbonatos, peroxiésteres, peróxidos de diacil, en particular peroxidicarbonatos, y mezclas de los mismos,
- uno o más agentes emulsionantes, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en tensioactivos no iónicos, coloides protectores y mezclas de los mismos,

- uno o varios agentes anticongelantes que tengan un peso molecular inferior a 160 g/mol, preferentemente un peso molecular inferior a 100 g/mol, y solubles en agua a temperatura ambiente, elegidos preferentemente del grupo constituido por alcoholes C₁-C₆, en particular de C₁-C₄,

- al menos una sal, y.
- agua.

Preferentemente, la composición según la invención comprende:

- 20 a 70 % en peso de uno o más peróxidos orgánicos seleccionados del grupo que consiste en peroxidicarbonatos, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de di-sec-butilo y mezclas de los mismos,.

- uno o más agentes emulsionantes seleccionados del grupo formado por tensioactivos no iónicos, coloides protectores y mezclas de los mismos,

- uno o más agentes anticongelantes que tengan un peso molecular inferior a 160 g/mol, preferentemente un peso molecular inferior a 100 g/mol y solubles en agua a temperatura ambiente, seleccionados preferentemente del grupo constituido por mono- y di-alcoholes C₁-C₆, en particular de C₁-C₄,.

- al menos una sal, seleccionada preferentemente del grupo consistente en halogenuros de metales alcalinos, acetatos de metales alcalinos, nitratos de metales alcalinos, halogenuros de metales alcalinos y mezclas de los mismos, y.
- agua.

Preferentemente, la composición según la invención comprende:

- 20 a 70 % en peso de uno o más peróxidos orgánicos seleccionados del grupo que consiste en peroxidicarbonatos, preferentemente peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) ,.

- uno o más agentes emulsionantes seleccionados del grupo formado por tensioactivos no iónicos, coloides protectores y sus mezclas

- uno o más agentes anticongelantes elegidos del grupo que consiste en mono- y di-alcoholes C₁-C₆, en particular de C₁-C₄, en particular etanol,.

- al menos una sal, seleccionada preferentemente del grupo consistente en halogenuros de metales alcalinos, acetatos de metales alcalinos, nitratos de metales alcalinos, halogenuros de metales alcalinos y mezclas de los mismos, y.
- si es necesario, peróxido de hidrógeno,
- agua.

La composición según la invención también puede incluir peróxido de hidrógeno.

La composición según la invención puede comprender igualmente uno o varios aditivos destinados a dotar a la composición final de unas propiedades/características particulares. Estos aditivos estarán idealmente presentes para la polimerización o la copolimerización final.

El aditivo puede seleccionarse del grupo formado por antioxidantes; agentes de protección contra los rayos UV; agentes de transformación, cuya función es mejorar el aspecto final durante la transformación, como amidas grasas, ácido esteárico y sus sales, bisestearamida de etileno o polímeros fluorados; agentes antivaho; agentes antibloqueo, como sílice o talco; nanorrellenos, como arcillas; agentes de acoplamiento, como silanos; agentes de reticulación, como peróxidos distintos de los peróxidos orgánicos de la invención; agentes antiestáticos; agentes nucleantes; pigmentos; colorantes; plastificantes; agentes de fluidez.

La composición según la invención puede contener opcionalmente uno o más aditivos incluyendo agentes quelantes, biocidas tales como fungicidas, antiozonantes, antioxidantes, antidegradantes, agentes hinchantes y agentes desmoldeantes.

La composición según la invención también puede contener aditivos normalmente utilizados para estabilizar el peróxido orgánico o retrasar su descomposición, como los flematizantes (isododecano, aceite mineral, etc.) o los hidroperóxidos.

Estos aditivos pueden añadirse en las cantidades normalmente utilizadas y conocidas por los expertos en la materia. Estos aditivos se utilizan generalmente en contenidos de entre 10 ppm y 10 000 ppm en peso en relación con el peso del

polímero final. Los plastificantes, fluidificantes y aditivos ignífugos pueden alcanzar cantidades muy superiores a 10 000 ppm.

Preparación de la composición

La composición según la invención puede prepararse dispersando al menos el agente emulsionante, opcionalmente uno o más agentes anticongelantes, una o más sales, tal como se han definido anteriormente, y opcionalmente uno o más aditivos, en agua para obtener una fase acuosa y añadiendo a continuación uno o más peróxidos orgánicos a dicha fase acuosa, emulsionándose a continuación el conjunto durante una etapa de emulsificación.

Las etapas mencionadas anteriormente pueden llevarse a cabo en el orden particular prescrito o en un orden diferente. Aparte de las etapas sucesivas particulares del proceso de preparación de la composición según la invención, la preparación de la emulsión no difiere en absoluto de las técnicas y aparatos bien conocidos por los expertos en la materia.

La temperatura a la que se prepara la emulsión no es crítica, pero debe ser lo suficientemente baja para evitar una alta tasa de descomposición, lo que provocaría una pérdida de título. La temperatura elegida depende del peróxido orgánico.

Preferentemente, la etapa de emulsión se lleva a cabo a una temperatura inferior a 5 °C (Celsius).

Adicionalmente, para preparar las emulsiones acuosas se suele utilizar agua desionizada o agua destilada.

Preferentemente, la etapa de emulsión se lleva a cabo con un mezclador de alto cizallamiento para dividir y/o homogeneizar mejor el peróxido en la fase acuosa. Como ejemplo, se podrán mencionar los agitadores de paletas y anclas de rotación mecánica, los agitadores de hélice, es decir, uno o varios agitadores montados en un eje común, y los agitadores de turbina, es decir, los que constan de deflectores fijados al recipiente de mezcla o adyacentes a los elementos agitadores. Igualmente pueden utilizarse molinos coloidales y homogeneizadores.

Según una característica de realización, el procedimiento según la invención se caracteriza porque se utiliza una mezcladora ultrasónica o una mezcladora de rotor-estator. Una vez preparada la emulsión, el bombeo, el trasvase a otro contenedor y/o la descarga en las instalaciones del usuario final deben realizarse lo más rápidamente posible. Por ello, las emulsiones de peróxido tienen preferentemente una viscosidad baja.

Preferentemente, las emulsiones de peróxido orgánico según la invención tienen una fluidez o tiempo de fluidez medido mediante una técnica de copa consistométrica de menos de 200 segundos, preferentemente menos de 100 segundos (DIN 53211, diámetro de la copa de viscosidad 4 mm, Temperatura 5 °C). Las etapas posteriores de polimerización o de copolimerización no difieren, en el contexto de la presente invención, de las de la técnica anterior.

Utilización

La presente invención también se refiere al uso de una composición como la definida anteriormente para la polimerización o copolimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, en particular uno o más monómeros vinílicos, preferentemente halogenados, y más preferentemente cloruro de vinilo..

Como monómeros insaturados etilénicamente pueden mencionarse los acrilatos, los ésteres vinílicos, los monómeros de halogenuro de vinilo, los éteres vinílicos, el butadieno, los compuestos vinílicos aromáticos tales como el estireno.

Preferentemente, los monómeros etilénicamente insaturados se eligen del grupo que consiste en monómeros de haluro de vinilo (es decir, monómeros de vinilo halogenados), en particular cloruro de vinilo o fluoruro de vinilo, y más preferentemente cloruro de vinilo.

Preferentemente, la polimerización o copolimerización se lleva a cabo utilizando una suspensión de los monómeros a polimerizar.

La composición de emulsión acuosa según la invención también puede utilizarse en aplicaciones tales como reacciones de modificación de polímeros, reacciones de reticulación, reacciones de polimerización a granel y procesos de curado como los utilizados en resinas de poliéster insaturadas.

En particular, la composición de emulsión acuosa según la invención también puede utilizarse para modificar la reología de los polímeros, en particular el polipropileno.

Polímero

Otro objeto de la presente se refiere al polímero, preferentemente un polímero vinílico, aún más preferentemente un polímero vinílico halogenado, obtenido por polimerización o copolimerización de al menos un monómero etilénicamente insaturado, tal como se ha definido anteriormente, en presencia de la composición según la invención tal como se ha definido anteriormente.

Preferentemente, la invención se refiere al cloruro de polivinilo obtenido mediante la polimerización del cloruro de vinilo en presencia de la composición según la invención, en particular, de la mezcla de peróxidos orgánicos, tal como se han definido anteriormente.

En particular, la polimerización del monómero de cloruro de vinilo tiene lugar en suspensión, preferentemente a una temperatura de iniciación comprendida entre 45 °C y 70 °C.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención sin presentar, no obstante, un carácter limitante.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Las siguientes composiciones A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8 y A9 se preparan según el mismo procedimiento.

La fase acuosa que contiene el agente emulsionante (excepto Span® 80), a saber, el tensioactivo no iónico y el PVA, opcionalmente el agente anticongelante, la sal y el agua se agita a 500 a 1000 revoluciones por minuto (rpm) y se mantiene a -5 °C (Celsius)..

Los peróxidos orgánicos (con Span® 80 en su caso) se añaden gradualmente al reactor que contiene esta mezcla. La agitación se mantiene durante tres minutos a 2000 rpm. A continuación, la mezcla se agitó enérgicamente con un "Ultraturrax tipo S-25N 18G" durante ocho minutos a 12500 rpm, y después se agitó con una

paleta a 1000 rpm durante un minuto. Cada emulsión se realizó con 200 gramos en total. A continuación, las composiciones se almacenan a una temperatura de -20 °C.

Pruebas realizadas:

El tamaño de las gotas se determina por medios convencionales utilizando la técnica de difracción de la luz.

Las mediciones se realizan con un dispositivo Malvern Master Sizer 3000® a la temperatura ambiente. El D50, tamaño medio de gota, representa el tamaño de partícula para el que el 50 % del volumen de la muestra tiene un tamaño de partícula menor.. El D95 representa el tamaño de partícula para el que el 95 % del volumen de la muestra tiene un tamaño de partícula menor. Las mediciones de la D50 y la D95 dan una indicación de la distribución del tamaño de las partículas dentro de la emulsión.

Los resultados se dan con una precisión de $\pm 0.5 \mu\text{m}$ (micrómetro).

La viscosidad se midió según la norma ASTM D1200 - copa FORD a una temperatura de 5 °C y se expresa en segundos.

Composiciones:

Las cantidades de los siguientes ingredientes se indican en porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición en la siguiente tabla 1:

[Tabla 1]

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Aceite de ricino etoxilado (Surfaline ® R20)	1.2	1.2	1.2	-	-	1.2	1.2	1.2	-
Tween® 80	-	-	-	0.8	0.8	-	-	-	0.8
Span® 80	-	-	-	0.8	0.8	-	-	-	0.8
Metanol	-	-	6	-	10.4	6	5	-	-
Agua oxigenada	-	-	-	2.08	-	-	-	-	-

D50 (μm) a T0	3.1	3.1	2.1	3.2	1.1	2.3	2.1	1.5	1.9
D95 (μm) a T0	7.7	7.1	5.3	7.5	2.2	4.5	3.4	2.4	3.6
Viscosidad a 5 °C	31	38	32	29	158	50	44	94	21

Los resultados muestran que las composiciones según la invención tienen gotitas con un tamaño medio fino, incluso en presencia de peróxido de hidrógeno. También se observó que la distribución del tamaño de las gotas era estrecha, lo que indica una buena homogeneidad en las emulsiones.

Las composiciones según la invención también tienen una viscosidad baja, lo que facilita su manipulación.

Estabilidad de las composiciones A1 a A9

En la tabla 3 se muestran los resultados del tamaño medio de gota, el tamaño máximo de gota y la distribución del tamaño de gota determinados durante un período de un mes a -20 °C para las composiciones ensayadas:

[Tabla 3]

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
D50 (μm) a T + 1 mes.	4.0	2.8	3.1	2.7	1.0	2.3	2.1	1.6	2.3
D95 (μm) a T + 1 mes.	8.2	7.0	5.8	7.1	2.2	4.4	3.5	2.4	8.9
D50 (μm) a T + 2 mes.	3.2	2.8	2.1	2.8	1.0				
D95 (μm) a T + 2 mes.	7.2	6.9	5.3	7.2	2.2				

Las composiciones según la invención permanecen fluidas a una temperatura de -20 °C.

Los resultados muestran que las composiciones según la invención presentan un tamaño medio de gota, así como una distribución del tamaño de gota prácticamente sin cambios con respecto a los medidos en el momento de la producción de la composición.

Estas emulsiones son, por tanto, estables al almacenamiento, incluso en presencia de peróxido de hidrógeno en la emulsión..

Las emulsiones según la invención permiten ventajosamente reducir la presencia de alcohol en la emulsión, manteniendo al mismo tiempo una emulsión líquida estable a una temperatura de -20 °C.

Ejemplo 2

Las composiciones C1 a C5 se produjeron según el protocolo del ejemplo 1. Estas composiciones no contienen sales.

[Tabla 3]

	C1	C2	C3	C4	C5
Aceite de ricino etoxilado (Surfaline® R20)	1.2	1.2	-	1.2	-
Tween® 80	-	-	0.8	-	0.8
Span® 80	-	-	0.8	-	0.8
Metanol	-	6	-	-	-
Agua oxigenada	-	-	2.08	-	-
Alcotex® 72.5 (PVA)	-	-	-	-	-
1,2-Propanediol	-	-	-	12	10
Peroxidicarbonato de di(2- etilhexilo) (Luperox® 223)	60.0	59.9	60.0	60.0	-

peroxidicarbonato de di- sec-butilo (Luperox® 225)	-	-	-	-	50.4
peroxipivalato de t-butilo (75 % en peso de Luperox ® 11 + 25 % en peso de isododecano)	-	-	-	-	-
Agua	Csp 100	Csp 100	Csp 100	Csp 100	Csp 100

Estabilidad de las composiciones C1 a C5

Tras una semana a -20 °C, las composiciones se examinaron visualmente: aparecieron cristales en todas las composiciones C1 a C5.

Estas composiciones no pueden bombearse y, por tanto, son difíciles de utilizar en un proceso de polimerización.

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.