



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① N.º de publicación: **ES 2 085 207**

② Número de solicitud: 9300864

⑤ Int. Cl.⁶: C08F 8/34

C08F 16/04

C08J 3/18

C08K 5/36

B29B 17/00

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **26.04.93**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.96**

Fecha de concesión: **22.11.96**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.01.97**

⑯ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.01.97

⑰ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Serrano 117
28006 Madrid, ES**

⑱ Inventor/es: **Hidalgo, M.;**
López, M. y
Mijangos, C.

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento de obtención de policloruro de vinilo (PVC) marcado, mediante injertado reactivo, para su identificación por dispositivos ultravioleta.**

㉑ Resumen:

Procedimiento de obtención de policloruro de vinilo (pvc) marcado, mediante injertado reactivo, para su identificación por dispositivos ultravioleta.

Procedimiento de injerto de 2-tionaftolato sódico (NaTN) y Ptiocresolato sódico (NaTC) en el policloruro de vinilo (PVC), obteniéndose un polímero marcado para facilitar su reconocimiento y separación mediante dispositivos de absorción UV. En condiciones de procesado industrial del polímero se ha obtenido un alto grado de injerto, eficacias >80 por ciento y ausencia de reacciones paralelas como degradación o entrecruzamiento. La reacción de PVC con ambos reactivos es además estereoespecífica y el polímero resultante se obtiene con un grado de modificación controlado en las mejores condiciones de concentración de reactivos y temperatura. Mientras que el polímero marcado con el primer reactivo puede ser utilizado únicamente con PVC rígido el segundo puede serlo también con PVC plastificado y distinguirlo así de las poliolefinas. Esta invención representa una contribución al desarrollo de los procesos de reciclado de polímeros y permite también obtener un PVC modificado con mejores propiedades mecánicas.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 085 207 B1

DESCRIPCION

Procedimiento de obtención de policloruro de vinilo (PVC) marcado, mediante injertado reactivo, para su identificación por dispositivos ultravioleta.

Introducción

El policloruro de vinilo es el segundo más extendido de los polímeros comerciales y sin duda el más versátil de entre ellos en uso corriente, con aplicaciones que van desde productos de construcción de larga duración como, tuberías, desagües, marcos de ventana, suelos, etc, hasta botellas desechables para diversos embalajes. Para la protección del medio ambiente se ha enfatizado el estudio de la recuperación de PVC desechado después de su uso y su reciclado posterior, aunque el reciclado de los plásticos crea un especial problema que no aparece en el reciclado del acero, aluminio o papel. Este radica en la inmiscibilidad de la mayoría de los materiales poliméricos, con el consiguiente deterioro de las propiedades de los polímeros reciclados.

En este campo, la actividad reciente de algunos autores se ha enfocado al desarrollo de la selección automática del PVC mediante la utilización de una huella dactilar del polímero (1. R. Famechon, Makromol. Chem., Symp., 57, 95 (1992); 2. D. Braun, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 57, 265 (1992); 3. H. Bonau, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 57, 133 (1992)). Uno de ellos utiliza la fluorescencia de Rayos X, otro utiliza la absorción de radiación electromagnética y hay un tercero, desarrollo por Micronyl WEDCO, que está basado en la diferente resistencia al impacto de los polímeros. Por estos métodos es posible separar PVC de Polietilentereftalato y otros plásticos.

Una forma fácil de separar PVC, de poliolefinas u otros polímeros es mediante la incorporación de absorbentes ultravioleta en la cadena polimérica por reacciones químicas. Así el uso de marcadores ultravioleta permite que el material sea reconocido por dispositivos de absorción ultravioletas (UV). El empleo de indicadores injertados en el esqueleto de PVC comparado con el de indicadores libres está fuera de duda puesto que no se deben tener en cuenta en el estudio otros aspectos como la difusión y la compatibilidad.

Durante el procesado, continuo o discontinuo, el PVC puede incorporar en la cadena, por reacciones de sustitución, reactivos nucleófilos como el tiofenolato sódico (C. Mijangos y P. Cassagnau, A. Michel, J. Appl. Polym. Sci., 44 (11), 2019 (1992); C. Mijangos, J.M. Gómez-Elvira, G. Martínez y J. Millán, J. Appl. Polym. Sci., 38, 1685 (1989)), isooctiltiosalicilato sódico, isooctiltioglicolato sódico (C. Mijangos, G. Martínez y A. Michel, Eur. Polym. J. 22 (5), 417 (1986)) y derivados de triazina (K. Mori, K. Takamura y Y. Nakamura, J. Polym. Sci. 16, 2055 (1978)). Por este método, se han mejorado las propiedades mecánicas del PVC y se ha evitado la degradación y otras reacciones secundarias (C. Mijangos, G. Martínez, A. Michel, J. Millán, A. Guyot, Eur. Polym. J. 20 (1), 1 (1984)).

La reacción química de PVC con tiocresolato y

el 2-tionaftolato sódico durante el procesado continuo o discontinuo, es además estereoespecífica como ocurre en solución (J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, J. Polym. Sci., 23, 1077 (1985)) o suspensión acuosa (G. Martínez, P. Terroba, C. Mijangos, J. Millán, J. Polym. Sci. Chem ed 26, 1629 (1988)) y observándose que el DOP es necesario para que la reacción tenga lugar.

Por esta razón, el injerto de absorbentes UV tioaromáticos en el PVC durante el procesado es útil para mejorar el control de los parámetros de la reacción durante el procesado, y proporciona un PVC "marcado", para su fácil reconocimiento y separación de otros polímeros mediante absorción UV. La presente invención se basa concretamente en la reacción de sustitución de PVC, con tiocresolato sódico (NaTC) y 2-tionaftolato sódico (NaTN). Por este método se han mejorado las propiedades mecánicas del PVC, evitándose la degradación y otras reacciones secundarias.

Descripción de la invención

El objeto de la invención es la obtención de una forma fácil de separar PVC de poliolefinas u otros polímeros mediante la incorporación de absorbentes ultravioleta en la cadena polimérica por reacciones químicas.

El polímero de partida puede ser cualquier PVC Comercial. Para esta descripción se utiliza un PVC comercial polimerizado en bloque de peso molecular promedio en número, obtenido por medidas osmométricas, de $M_n = 32.000$ y la tacticidad, medida por ^{13}C -RMN, $s = 30.7$, $i = 49.8$ e $i = 19.6$.

Las reacciones de sustitución del PVC de partida en estado fundido se llevan a cabo en un mezclador acoplado a un registrados del par de torsión. Para cada reacción se mezclan cuatro componentes para obtener la mezcla reactiva inicial: polímero (PVC), lubricante (ácido esteárico), tiolato sódico (p-tiocresolato o 2-tionaftolato) y plastificante ftalato de dioctilo (DOP), añadidos en este orden. Estos reactivos se pueden emplear en distintas proporciones, variando también la cantidad de DOP y la temperatura, pudiendo ver su influencia en la reacción de sustitución en fundido, según tablas I y II.

TABLA I

Sustitución del PVC con p-tiocresolato de sodio

Serie	PVC (g)	DOP (g)	NaTC (g)	Subst. máxima (%)	Temp. (°C)
0	52	16,5	0	0	142
1	52	10,5	12,0	7,3	142
2	52	16,5	12,0	8,0	163
3	52	16,4	25,8	13,0	162
4	52	16,6	71,1	>36,0	160
5	52	21,5	12,0	8,0	142
6	52	16,5	12,0	8,0	142
7	52	5,0	12,0	6,5	142
8	52	21,5	22,0	11,8	140
9	52	16,4	22,0	11,5	140
10	52	10,5	22,0	10,0	140

3
 TABLA II
 Substitución del PVC con 2-tionaftolato de sodio

Serie	PVC (g)	DOP (g)	NaTC (g)	Subst. máxima (%)	Temp. (°C)
11	26	5.25	6.0	6.2	142
12	26	8.25	6.0	6.9	142
13	26	8.30	39.0	>34.0	140
14	26	10.75	6.0	6.9	142

La mezcla pulverulenta se carga en la cámara de reacción a la temperatura indicada y a 20 rpm. Una vez cargada la velocidad de cizalla se aumenta a 50 rpm.

La evolución cinética se puede seguir mediante la toma de muestras a tiempos de reacción progresivamente crecientes. Las muestras se purifican por disolución en THF y precipitación en metanol. Fig. 1 y 2. La mayor parte del nucleófilo se injerta en el polímero plastificado durante el proceso de fusión/gelificación, obteniéndose unos rendimientos de sustitución en la reacción del orden del 85%.

La evolución de la estructura estereoquímica del PVC modificado con ambos reactivos, p-tiocresolato y 2-tionaftolato sódicos, se puede seguir por espectroscopía de RMN-¹³C-. Fig. 3.

La reacción de sustitución de PVC en fundido puede involucrar otras reacciones competitivas indeseables, como la degradación y/o encruzamiento. Pero el seguimiento de la evolución del peso molecular promedio en número con el grado de conversión del PVC modificado observa el hecho de que este tipo de reacciones no da un Mn diferente del teórico, lo que justifica la importancia del injerto de reactivos nucleófilos durante el procesado, ya que se puede observar que no existe ninguna degradación del PVC que ocurriría cuando no tiene lugar la sustitución de los cloros.

Las muestras de las reacciones PVC - tiocresolato sódico se pueden caracterizar directamente, sin previa purificación, por cromatografía de permeación de gel (GPC). Las muestras procedentes de las reacciones PVC-2 tionaftolato sódico se pueden caracterizar tras su purificación por espectrofotometría UV.

El injerto directo de 2-tionaftolato y p-tiocresolato en el PVC puede realizarse en proceso fundido continuo y discontinuo confirmando el mismo mecanismo estereoespecífico en ambos procesos con ausencia de reacciones paralelas y

con los mismos resultados, lo que justifica la obtención de un PVC marcado comercialmente reciclable.

Ejemplos de identificación UV del PVC "marcado".

Las medidas ultravioleta para la detección de PVC modificado se llevaron a cabo utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 554 en el rango de 400-200 nm. Se prepararon películas de PVC plastificado y PVC modificado siguiendo el método descrito a continuación: Alrededor de 20 mg de un polímero plastificado (30%) con tionaftolato injertado al 2% se disolvieron en 0.5 cc de THF, vertidos en una placa seca y evaporado el disolvente. Para el reactivo p-tiocresolato, unos 20 mg de PVC con un 3% de p-tiocresolato injertado se disolvieron en 0.5 cc de THF. Estas condiciones se dan a título de ejemplo, para medidas directamente de láminas o botellas de PVC deben seleccionarse las condiciones apropiadas.

El espectro UV en el caso el PVC injertado con un 3% de p-tiocresolato, presenta un máximo de absorción en la región <300 nm y el PVC injertado con un 2% de tionaftolato, en la región de 360 nm.

Descripción de las figuras

Fig.1 a.- Reograma del PVC plastificado procesado en presencia de 2 -tiocresolato sódico a 142°C y 50 rpm. PVC = 52.0 g, DOP = 10.5 g, NaTC = 12.0 y I) zona de Fusión-Gelificación.

b.- Evolución cinética de la reacción correspondiente al reograma.

Fig. 2 a.- Reograma del PVC plastificado procesado en presencia de 2-tionaftolato sódico a 142°C y 50 rpm. PVC = 26.0 g; DOP = 5.2 g y NaTN = 6.0 g. I) zona de Fusión-Gelificación.

b.- Evolución cinética de la reacción correspondiente al reograma.

Fig. 3.- Espectro H-RMN de un PVC modificado al 12.8% con 2-tionaftolato.

Fig. 4.- Absorción UV del p-tiocresolato injertado en el PVC (A) y PVC plastificado (B).

Fig. 5.- Absorción UV del 2-tionaftolato injertado en el PVC (A) y del PVC plastificado (B).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de policloruro de vinilo (PVC) marcado, mediante injertado reactivo, para su identificación por dispositivos ultravioleta, **caracterizado** porque el policloruro de vinilo se hace reaccionar en procesado continuo o discontinuo, en presencia de un lubricante (tal como ácido esteárico) y un plastificante (DOP), con un tiolato sódico, a la temperatura de fusión/gelificación.

2. Procedimiento según reivindicación 1, **ca-**

racterizado porque el tiolato sódico puede ser p-tiocresolato.

3. Procedimiento según reivindicación 1, **caracterizado** porque el tiolato sódico puede ser 2-tionaftolato.

4. Procedimiento según reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque se obtiene un policloruro de vinilo marcado, identificable por dispositivos ultravioleta, que se aplica a procedimientos de separación de PVC de otros polímeros y por tanto, reciclado de los mismos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

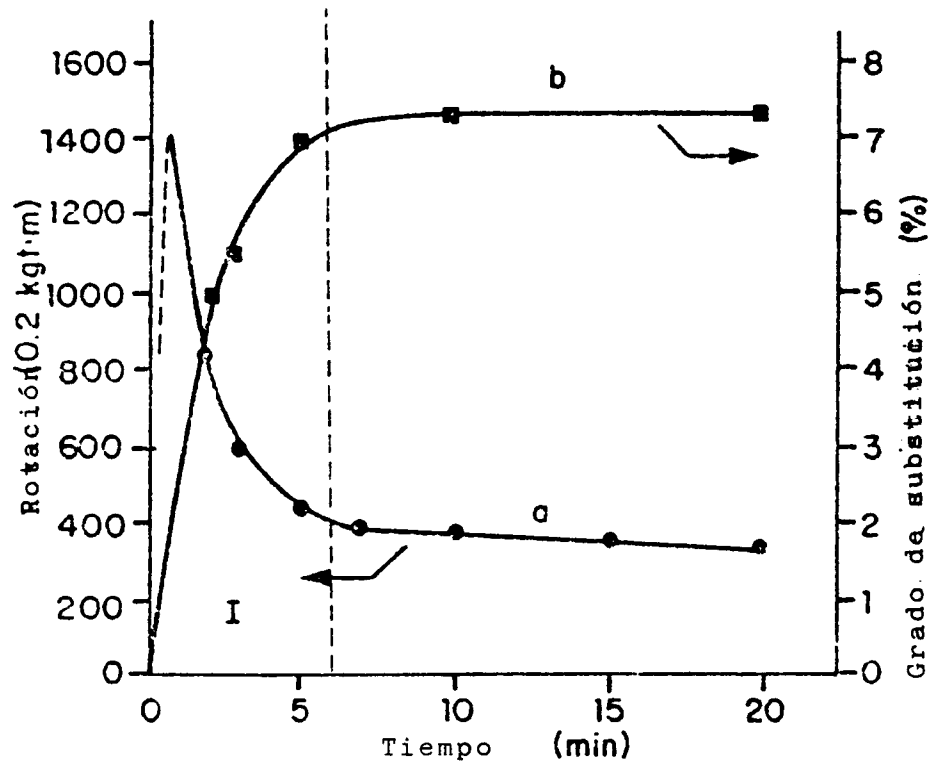


Figura 1

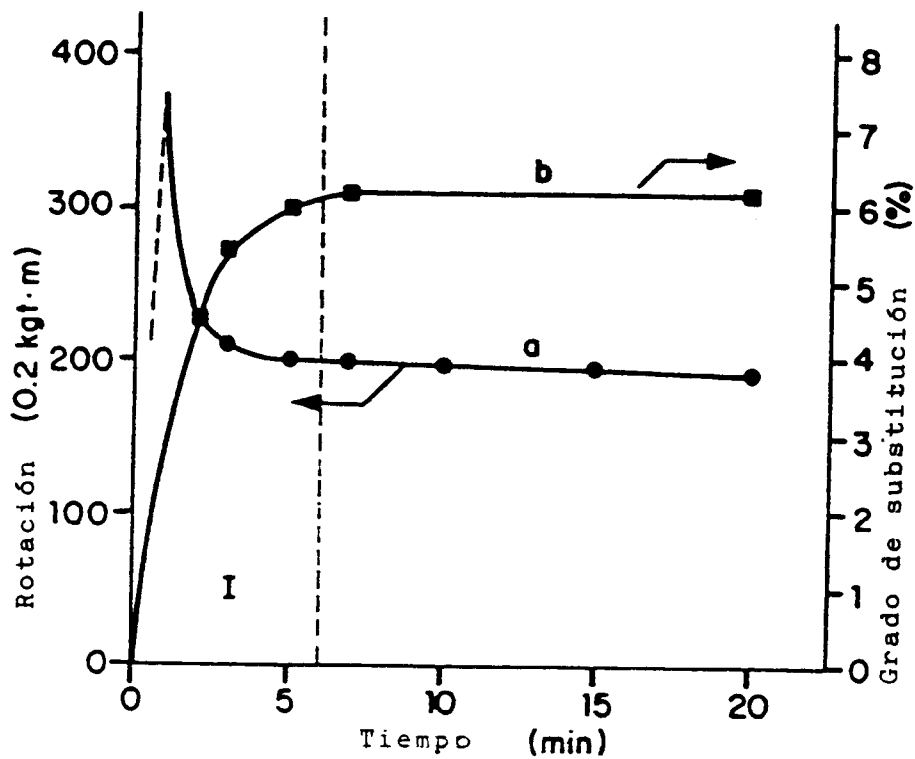


Figura 2

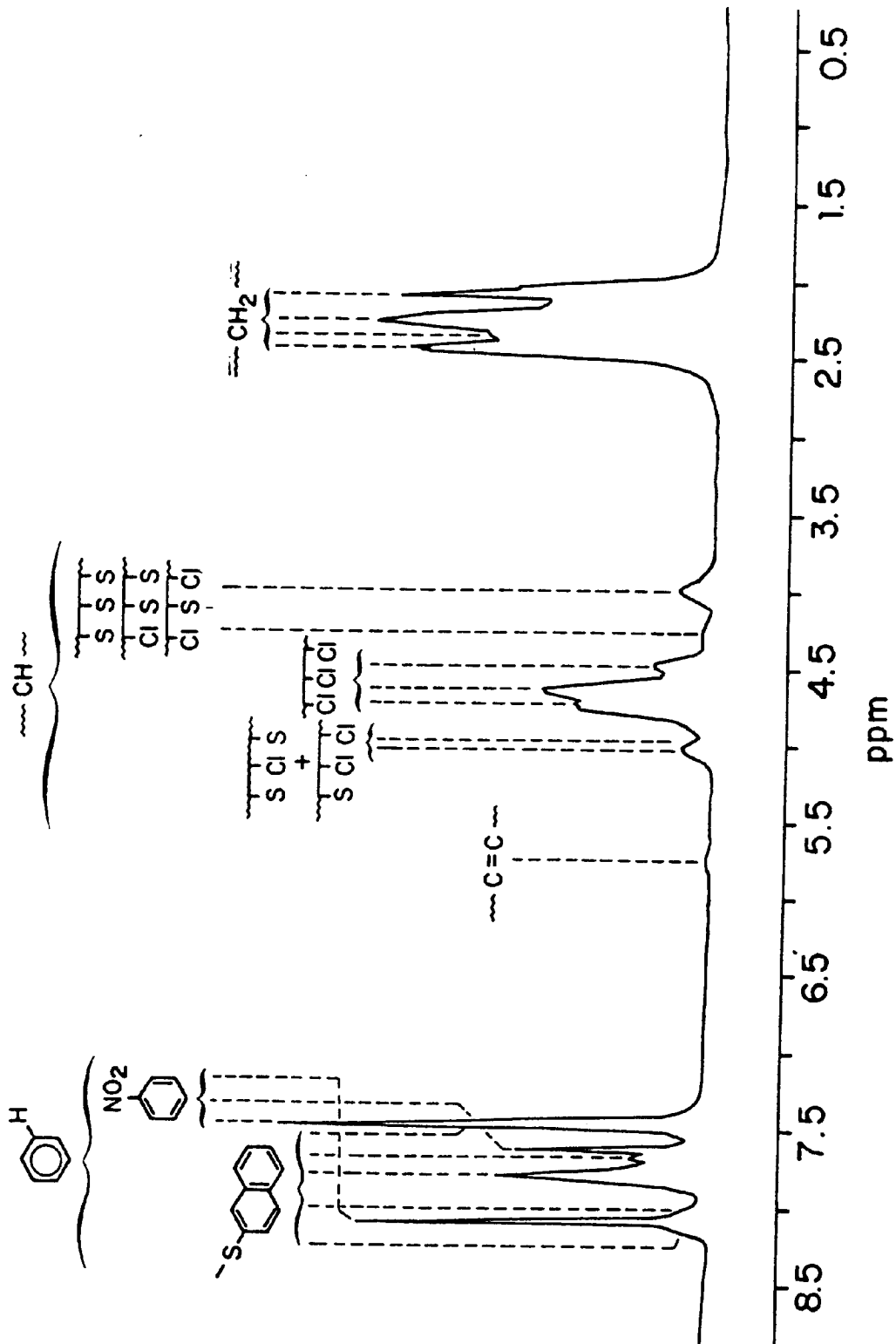


Figura 3

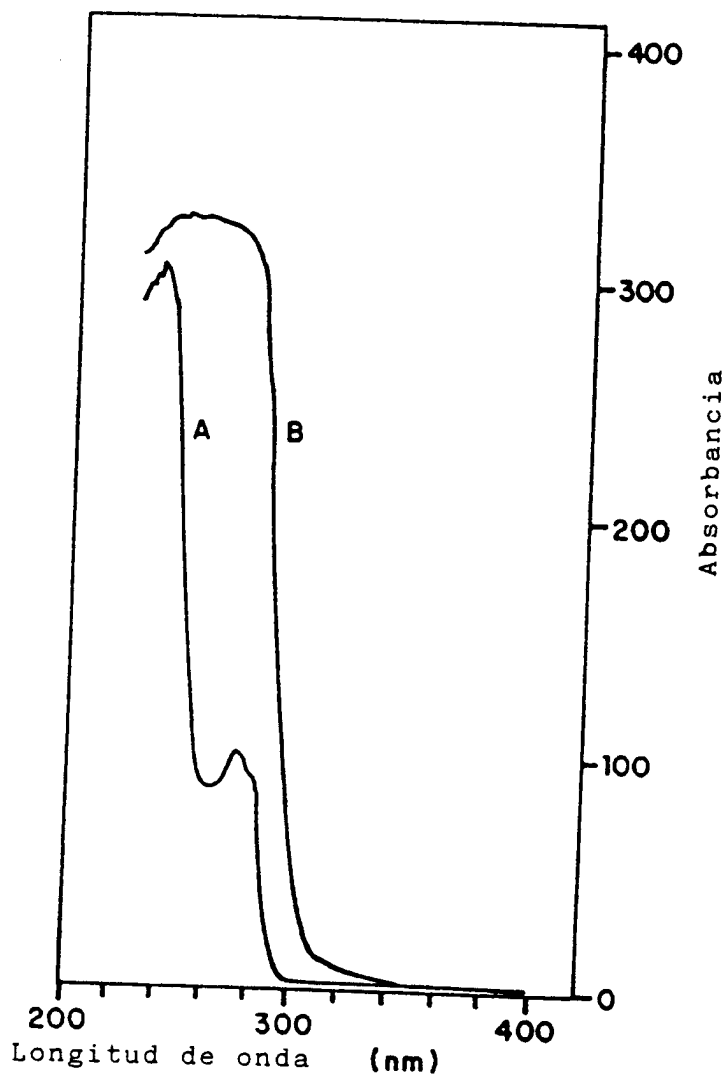


Figura 4

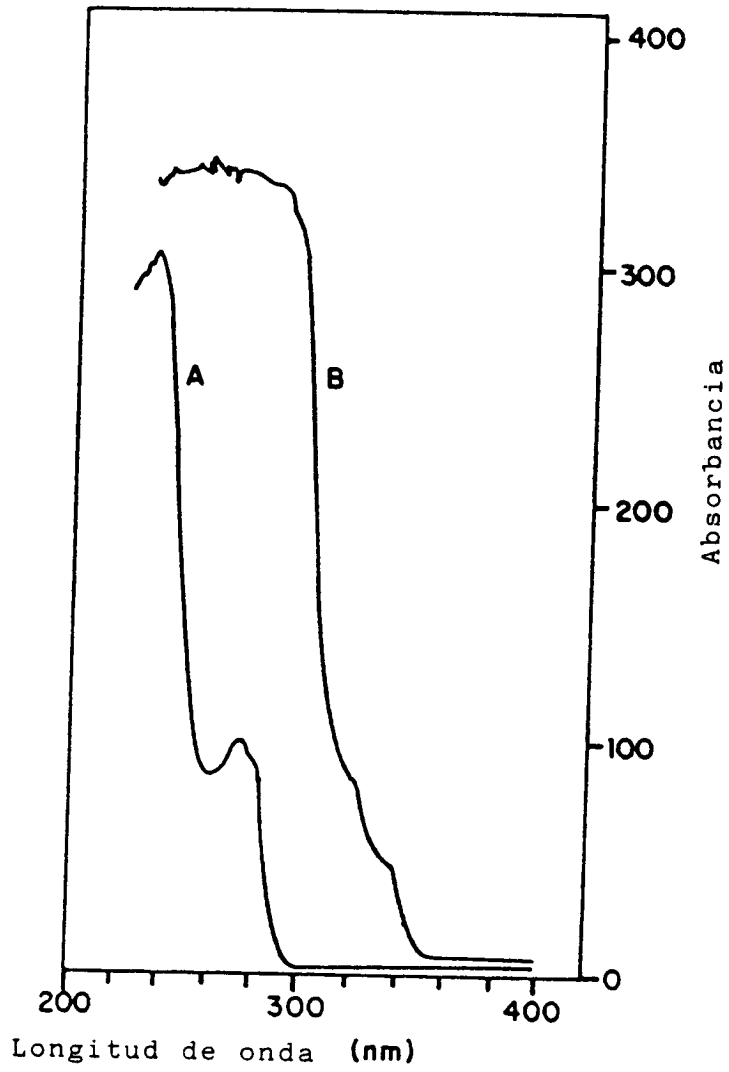


Figura 5



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁶: C08F 8/34, 14/06, C08J 3/18, C08K 5/36, B29B 17/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	J. MILLAN, G. MARTINEZ and C. MIJANGOS. Chemical Modification of Poly(vinyl chloride): A Conclusive Study of the Influence of Tacticity. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol. 23, 1077-1087, 1985 * Página 1077, líneas 4-5; página 1079, líneas 1-2 *	1
Y	ES-8507581-A (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS) 01.04.85 * Página 3, líneas 29-30; página 4, líneas 27-28 *	1
Y	C. MIJANGOS, P. CASSAGNAU and A. MICHEL. Stereoselective Modification of Poly(vinyl Chloride) in a Twin Screw Extruder. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 44, 2019-2027, 1992 * Página 2020, columna izquierda, líneas 1-17; página 2023, columna izquierda, líneas 13-14 *	1

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
29.12.95

Examinador
S. González Peñalba

Página
1/1