



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I690554 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：104133507

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 13 日

(51)Int. Cl. : C08K5/14 (2006.01)

C08J3/03 (2006.01)

B01F17/42 (2006.01)

C08F2/44 (2006.01)

(30)優先權：2014/10/17 法國

1459972

(71)申請人：法商艾克瑪公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

(72)發明人：塔塔林 伊莎貝爾 TARTARIN, ISABELLE (FR)；寇契特 傑克斯 COCHET, JACQUES (FR)；羅爾 卓根 LOHR, JUERGEN (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201113248A

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

二烷基過氧化物的水性乳液

(57)摘要

本發明係關於一種二烷基過氧化物的水性乳液，其由以下者所組成：至少一種於室溫為液體形式的二烷基過氧化物，其構成乳液之介於 10 重量%和 75 重量%之間，至少一種乳化劑，其構成乳液之介於 0.01 重量%和 10 重量%之間，任意地，至少一種抗凍劑，任意地，至少一種功能性添加劑，水，決定其量以形式該乳液餘者(100%)，其特徵在於該乳化劑係聚乙氧化的非離子性界面活性劑。

本發明亦係關於製造此水性乳液之方法。

The present invention relates to an aqueous emulsion of dialkyl peroxide consisting of at least one dialkyl peroxide in liquid form at room temperature, representing between 10% and 75% by weight of the emulsion, at least one emulsifier representing from 0.01% to 10% by weight of the emulsion, optionally, at least one antifreeze, optionally at least one functional additive, water, the amount of which is determined so as to form the rest of said emulsion (100%), characterized in that the emulsifier is a polyethoxylated nonionic surfactant.

The invention also relates to a process for preparing this aqueous emulsion.

I690554

發明摘要

※申請案號：104133507

※申請日：104 年 10 月 13 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

二烷基過氧化物的水性乳液

Aqueous emulsion of dialkyl peroxide

【中文】

本發明係關於一種二烷基過氧化物的水性乳液，其由以下者所組成：至少一種於室溫為液體形式的二烷基過氧化物，其構成乳液之介於 10 重量%和 75 重量%之間，至少一種乳化劑，其構成乳液之介於 0.01 重量%和 10 重量%之間，任意地，至少一種抗凍劑，任意地，至少一種功能性添加劑，水，決定其量以形式該乳液餘者(100%)，其特徵在於該乳化劑係聚乙氧化的非離子性界面活性劑。

本發明亦係關於製造此水性乳液之方法。

【英文】

The present invention relates to an aqueous emulsion of dialkyl peroxide consisting of at least one dialkyl peroxide in liquid form at room temperature, representing between 10% and 75% by weight of the emulsion, at least one emulsifier representing from 0.01% to 10% by weight of the emulsion, optionally, at least one antifreeze, optionally at least one functional additive, water, the amount of which is determined so as to form the rest of said emulsion (100%), characterized in that the emulsifier is a polyethoxylated nonionic surfactant.

The invention also relates to a process for preparing this aqueous emulsion.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

二烷基過氧化物的水性乳液

Aqueous emulsion of dialkyl peroxide

【技術領域】

[0001] 本發明係關於一種二烷基過氧化物的水性乳液，其於室溫儲存，包含特定乳化劑，即聚乙氧化的非離子性乳化劑，和更特別地至少一種山梨糖醇酯。

[0002] 本發明亦係關於一種用於製備此乳液之方法及係關於此乳液於其特別所欲應用之用途。

【先前技術】

[0003] 有機過氧化物係於受熱時極不安定的物種。在溫度未受控制地提高的情況中，某些有機過氧化物有點燃或劇烈爆炸之虞。此行為因此特別無法見容於用於運輸和儲存危險物質的規定。

[0004] 因此，有機過氧化物必須置於溶劑(阻遏劑)或在水中的懸浮液/乳液中，以便能夠運送(油於水中之乳液)。阻遏劑(溶劑，水)之存在大幅緩和分解反應的劇烈程度。

[0005] 此外，有機過氧化物在水中之乳液/懸浮液的主要優點在於在分解反應的情況中，因為水構成吸收熱量

的有力儲槽，所以其沒有著火的主要風險，而阻遏劑(僅溶劑，無水存在)會著火。

[0006] 已開發之液態有機過氧化物在水中之乳液基本上是用於必須於低溫儲存的過氧化物。將特別包括過氧基二碳酸酯、某些過氧基酯和二醯基過氧化物。

[0007] 與溫度標準相關的這些高度反應性過氧化的主要應用，通常為乳液形式，是乙烯系不飽和單體(特別是氯乙烯)之聚合反應或共聚反應。

[0008] 當有機過氧化物所具有的自身加速分解溫度(SADT)遠高於室溫時，就有機過氧化物的量而言，經阻遏化的形式(屬溶劑或水類型)的優點亦在於節省儲存量，此藉由根據現行國際規定改變儲存類型而達成。相較於過氧化物經阻遏化之時，此可在製造單元中保留較大量的有機過氧化物。

[0009] 因此，例如，純形式的 2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基己烷)過氧化物被歸類於 UN3103，即，類型 C，而，當在礦油中稀釋至 50 質量%時，其被歸類於 UN3109，即，類型 F (UN 分類“Transport of dangerous goods”相關於過氧化物)。在用於儲存有機過氧化物的荷蘭規約(已知為 VROM)中，可將 5000 升類型 F 過氧化物或 100 升類型 C 過氧化物儲存於稱量設備中。

[0010] 此符合邏輯的優點因此係藉阻遏劑(溶劑或水)之存在而改良有機過氧化物的安全性。

[0011] 現在，在某些應用中，溶劑(在油型阻遏劑的

情況中)之存在會於使用期間內出現某些缺點，如滲出，特別是當此過氧化物於高溫擠壓或在添加了有機过氧化物的聚合物於使用期間內潛在滲出(霧化)之時。

[0012] 於室溫儲存時，此乳液必須維持安定且無相分離達至少兩個月。

[0013] 目前，市面上之以二烷基過氧化物為底的水性乳液無法提供此類型的過氧化物之最佳安全性且無法用於工業儲存，即，無相分離地儲存相對長期間(最短期間為兩個月)。

[0014] 先前技術中，US 3988261 揭示過氧化物(如過酯或過氧基二碳酸酯)之膠凝的水性乳液必須冷藏，但該專例案之教喻非關於二烷基過氧化物，其為本質不同的過氧化物。

[0015] US 4440885 提出二烷基過氧化物之乳液，但此过氧化物的物理狀態為固體，且之後，於乳化於水之前，此固體溶於適當溶劑中。該文件描述使用三種乳化劑，其總 HLB(“親水-親脂平衡”)(乳液且並非各種組份的 HLB)介於 9 和 20 之間，但這些組成物安定不超過一週(乳液相分離)。此外，此溶劑引發在壓出機上的滲出問題，此如前述者。

[0016] US 7943685 描述相當特定應用，其中製備彈性體和二烷基型过氧化物的乳膠，使用離子型乳化劑(月桂基硫酸鈉)和用於交聯彈性體之添加劑、油酸硫酸甲酯和兩種巯基甲苯咪唑鎘。該文件中，此乳膠於使用之前剛

製備，因此，數個月無相分離的安定性概念非此處考慮的標準。

[0017] WO 00/42078 揭示有機過氧化物乳液之組成物，其包括二烷基過氧化物且在 α, β -不飽和二羧酸部分乙氧化於羧酸官能基上和 C_8 至 C_{24} α -烯烴與乙氧化的脂肪酸之共聚物存在下。該文件中提出的實例舉例說明以過氧基二碳酸酯或過酯為底的組成物。現在，由於二烷基過氧化物的構造之極性明顯低於過酯或過碳酸酯的極性，所以嫻於此技術者無法推論用於二烷基過氧化物的這些結果。

[0018] WO 01/32613 部分聲明藉由在相關過氧化物之乳液中直接合成以製備各種有機過氧化物之乳液。對應的鹵化物經乳化。其例子非關於二烷基過氧化物，而是基本上用於製造 PVC(過酯，過氧基二碳酸酯，二醯基過氧化物)的過氧化物。此情況中所用的乳化劑係基於部分水解的 PVA、烷基纖維素醚(如甲基纖維素或羥丙基纖維素)、明膠、聚乙烯基咯啉酮、聚乙氧化的山梨糖醇單月桂酸酯和聚丙烯酸。

[0019] WO 2011/015567 揭示過氧化物的水性乳液之組成物，其活性氧含量大於或等於 7 重量%。該文件中的例子僅描述特別的二醯基過氧化物，二異丁醯基過氧化物的情況，其為例子中存在的唯一過氧化物。該文件的目的係提供安全及確保迅速分解的有機過氧化物之運送，並非與初時可運送(即，非危險品)的水性乳液的長期(數個月)安定性相同的問題。該文件的目標係開發用於本質上極不

安定且無法以純形式運送而是僅能經稀釋形式(溶劑或水性乳液)運送之有機過氧化物之乳液，但此非該文件中所描述之所有過氧化物的情況，特別地，已經知道多種二烷基過氧化物雖然具有超過 7 重量%的高活性氧含量，仍可以純形式運送。如先前已述者，此二烷基過氧化物之乳液的優點在於相較於純和/或經溶劑稀釋的產物，具有更有利的使用和/或儲存條件。

[0020] 因此，問題在於尋求於室溫儲存安定(至少兩個月內沒有相分離問題)的二烷基過氧化物組成物。

[0021] 根據 WO 2011/015567 中所提實例，異丁醯基過氧化物必須於低溫乳化且亦於低溫(低於 0°C，兩個實例中，更準確地於 -25°C / -30°C)儲存。現在，嫻於此技術者完美地知道在乳液的安定化/去安定化中，溫度是關鍵參數。如文件“Techniques de l'Ingénieur-Procédés d'émulsification-Mécanisme de formation des emulsions”[工程技術-乳化程序-形成乳液的機構]，J. P. Canselier 和 M. Poux，文件 J2-152，2014 年 6 月 10 日發佈，更準確地在段落 1.3.3 中，及在 WO 2011/015567 的實例 1 中所指出者，溫度提高至 35°C 使得乳液去安定化，溫度提高將對於乳化劑在水中的安定性具有影響，並因此而對其在連續相中的殘餘濃度造成影響，且將因此而對表面區的表面張力造成影響。

[0022] 此外，於正溫的熱攪拌和布朗運動高於於負溫之時並藉此促進液滴之間的遭遇，因此，乳液的安定性將降低。亦重要的是注意存在的相和其乳液本身的黏度對

乳液品質和其安定性之影響，但提高溫度會降低其黏度並因此而潛在地加速乳霜化和絮凝現象。結果，現有關於在負溫儲存之非膠凝的有機過氧化物乳液之教喻難推斷有機過氧化物(特別是二烷基過氧化物)之乳液於室溫的儲存情況。

[0023] 此外，將注意到，二異丁醯基過氧化物係極性明顯高於二烷基過氧化物的化合物，此因其除了過氧化物鍵(氧-氧鍵)以外，含有羰基型極性基團(醯基)之故。現在，嫻於此技術者知道較低極性有機化合物(此處為二烷基過氧化物)的油於水中之乳液之製備須要較大量的能量或特別有效的界面活性劑，以有效率地降低介於水性介質和有機相之間的表面張力，以得到在儲存時間內夠細且安定的液滴尺寸。

[0024] 最後，此乳液的特點在於有機過氧化物，其純形式過於危險，事先在溶劑中經阻遏及之後乳化。此乳液本身之組成極接近 WO 03/095500 中所述者。

[0025] 也已經知道 2001064312，其亦揭示在冷溫度條件(-15℃)下安定的極性過氧化物之乳液。該文件的實例中所示的五種乳液皆有系統地包含抗凍劑、保護性膠體(更精確地為聚乙酸乙烯酯 PVA)和乳化劑。此外，實例的三種過氧化物-過氧基異丁酸三級丁酯(Kayaester O)、雙(3,5,5-三甲基己醯基)過氧化物(Trigonox 36)和雙(2-乙基己基)過氧基二碳酸酯(Kayacarbon EH)-除了氧-氧過氧化物鍵以外，皆具有羰基類型的極性基團(醯基、酯和/或碳

酸酯)。

【發明內容】

[0026] 已發現懸浮劑(如部分水解的聚乙酸乙烯酯或纖維素衍生物)單獨使用時，無法使得二烷基過氧化物之水性乳液用於工業儲存(無相分離達至少兩個月)。

[0027] 但是，另一方面，此懸浮劑通常用於冷儲存的過氧基二碳酸酯、二醯基過氧化物或過酯之乳液安定性。

[0028] 在各種實驗和操作之後，申請人因此而發現，須使用聚乙氧化的非離子性界面活性劑，但此非離子性乳化劑的本質重要，並非所有類型的非離子性乳化劑皆能達到本發明之目的。因此，當單獨使用(使用單一乳化劑)時，非離子性乳化劑，如部分水解的聚乙酸乙烯酯和/或纖維素衍生物(純纖維素無法作為乳化劑，特別是用於此類型的過氧化物)非屬本發明之範圍內。

[0029] 欲界定“非離子性界面活性劑”，申請人參考1995 論文，標題“Tensioactifs”[界面活性劑]，Chantal Larpent, “Les Techniques de l'Ingénieur”發佈。

[0030] 因此，本發明係關於二烷基過氧化物之水性乳液，其由以下者所組成：

- 至少一種於室溫為液體形式的二烷基過氧化物，其構成乳液之介於 10 重量%和 75 重量%之間，
- 至少一種乳化劑，其構成乳液之介於 0.01 重量%和

10 重量%之間，

- 任意地，至少一種抗凍劑，
- 任意地，至少一種功能性添加劑，
- 水，其量用以補足該乳液餘者(100%)，

其特徵在於該乳化劑係聚乙氧化的非離子性界面活性劑。

[0031] 應瞭解此處的二烷基過氧化物於“室溫”(即，介於 10°C 和 30°C 之間，較佳地介於 15°C 和 25°C 之間的溫度)係液體形式。

[0032] 根據本發明之水性乳液，“乙氧化的非離子性界面活性劑”排除部分水解的聚乙酸乙烯酯(PVA)，目前慣用於某些水性乳液(以過氧基二碳酸酯、過氧基酯和/或二醯基過氧化物為底)，且非離子性界面活性劑的纖維素衍生物可用以滿足本發明的標準，此因申請人已指出，用於這些界面活性劑，單獨使用時，乳液未滿足工業儲存的基本要求，換言之，含有此組份之乳液在低於兩個月的期間內驅動相分離。另一方面，其作為乳液之添加劑未排除於本發明的限制之外，特別是用於調整乳液黏度且特別是當希望其較不具流動性之時。

[0033] 部分水解的“聚乙酸乙烯酯”是指包含至少一個聚乙酸乙烯酯官能基或含括於聚乙酸乙烯酯一族中任何衍生物或組份，其並具有大於或等於 10 莫耳%的水解程度且嫻於此技術者以慣用方式測定之於 20-23°C 的黏度(即，在水中的 4%含水溶液或在 Brookfield RVT 3/20 黏度

計中)大於或等於 1 mPas。這些部分水解的聚乙酸乙烯酯可選自嵌段或無規共聚物。

[0034] “纖維素衍生物”是指自嫻於此技術者已知的纖維素衍生的組份。因此，纖維素衍生物被依化學處理的類型歸類為纖維素乙酸酯，纖維素衍生物的主要族群為纖維素醚和纖維素酯。

[0035] 此纖維素衍生物的例子可為甲基纖維素(MC)、羥乙基纖維素(HEC)、羧甲基纖維素(CMC)和甲基羥丙基纖維素(MHPC)。

[0036] 根據特別有利的方面，根據本發明之水性乳液具有高於或等於 50°C，特別佳地高於或等於 60°C 的 SADT(自身加速的分解溫度)。

[0037] 已顯示此乳化劑的整體 HLB(親水-親脂平衡)必須介於 5 和 14 之間，較佳地介於 7 和 12 之間且更佳地介於 9 和 10 之間。

[0038] 將注意到當此水性乳液欲在冷，習慣上在溫度低於 0°C 的環境中儲存時，將使用抗凍劑。則習慣上，此抗凍劑用以防止形成冰。

[0039] 重要地注意到，自工業觀點，極大的優點在於開發出於室溫儲存期間內至少安定二個月的二烷基過氧化物之水性乳液。此處，“乳液的安定性”是指乳狀外觀的單一相存在，無純有機相(純度大於 60%)存在，後者將會催毀乳液的優點，特別是與其儲存安定性相關者。

[0040] 本發明之主要混合物的其他特點和特徵如

下：

- 較佳地，此乳化劑由至少一種山梨糖醇酯所組成；
- 有利地，該乳化劑由至少兩種山梨糖醇酯(較佳地具有乙氧化的山梨糖醇酯)之混合物所組成；
- 根據本發明提供之可能性，該乳化劑由乙氧化的植物油(較佳為包含 10 至 20 莫耳環氧乙烷的蓖麻油)或此一乙氧化的油與山梨糖醇酯(其本身任意地經乙氧化)之混合物所組成；
- 該二烷基過氧化物構成乳液之超過 40 重量%，較佳地介於該乳液的 55%和 65 重量%之間；
- 有利地，該乳化劑構成乳液之介於 1%和 3 重量%之間；
- 較佳地，該二烷基過氧化物由 2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷所組成；
- 在該乳化劑由至少一種山梨糖醇酯所組成的情況中，該山梨糖醇酯由山梨糖醇的單月桂酸酯、單油酸酯或三油酸酯或、單硬脂酸酯或三硬脂酸酯及其乙氧化結構所組成；
- 亦在此最後的情況中，該乙氧化的山梨糖醇酯所具有的乙氧化程度低於或等於 20 莫耳環氧乙烷。

[0041] 本發明亦係關於用於製備根據先前申請專利範圍中任一項之水性乳液之方法，其特徵在於其包含步驟：

- 乳化劑在水中分散和均化，及之後

- 二烷基過氧化物加至含水乳液中，及之後
- 在乳化步驟期間內，於低於 30°C 的溫度，較佳地於介於 18°C 和 25°C 之間的溫度，乳化藉此製得的混合物。

[0042] “經乳化”是指攪拌或混合，較佳地使用於至少 2000 rpm(每分鐘旋轉次數)或甚至超過 5000 rpm 旋轉的攪拌器，在此攪拌器中引入已有形成根據本發明之乳液的各種組份引至其中的反應介質或介質。

[0043] 本發明亦係關於前述水性乳液之用途，其用於：

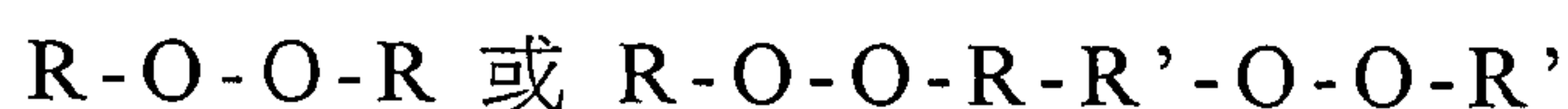
- 彈性體之交聯，或
- 乙烯衍生物或丙烯酸系單體衍生物單獨或與其他單體之聚合反應。

[0044] 特定言之，當水之存在不會阻止聚合反應時，未排除將本發明中所述的二烷基過氧化物用於乙烯衍生物或丙烯酸系單體衍生物單獨或與其他單體之聚合反應。

[0045] 以下描述僅用於非限制性舉例說明之目的。

【實施方式】

[0046] 關於二烷基過氧化物，其為以下常規原始形式：



[0047] 因此，支鏈 R 或 R' 可由脂族組份(如以下所示

實例中的情況)，但亦可任意地由帶有芳族或環狀官能基的支鏈所組成。

[0048] 屬於二烷基過氧化物族群之組份的例子特別是 2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)-3-己炔(Luperox[®] 130)、二-三級丁基過氧化物(Luperox[®] DI)、二-三級戊基過氧化物(Luperox[®] DTA)、三級丁基枯基過氧化物(Luperox[®] 801)、二(三級丁基過氧基異丙基)苯(Luperox[®] F 和 Luperox[®] 802)、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷(Luperox[®] 101)、二枯基過氧化物(Luperox[®] DCP)、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三過氧壬烷(Trigonox[®] 301)和 3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧雜環庚烷(Trigonox[®] 311)。這些過氧化物之混合物顯然亦構成本發明的一部分。

[0049] 下文中，根據本發明之水性乳液之製備例皆包含 2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷，但清楚地明瞭二烷基過氧化物族群的其他過氧化物亦經測試並顯示實質上與此過氧化物所示之類似的結果。

[0050] 關於乳化劑，其由聚乙氧化的非離子性乳化劑所組成。部分水解的 PVAs 和纖維素衍生物無法單獨用於本發明之範圍(作為乳化劑)，但可任意地以其作為添加劑。

[0051] 下文中，主要以至少一種山梨糖醇酯，及亦以其與蓖麻油之混合物，出示本發明，但明瞭其他的聚乙氧化的非離子性乳化劑亦經測試並顯示實質上與此處所示

者類似的結果。

[0052] 更應注意到，在根據本發明之組成物的實例中，兩種非離子性乳化劑存在，但申請人已發現本發明之目的-即，特別地，製備在常溫長期安定的二烷基過氧化物之乳液-已達成，或實質上已達成，此發生於單一非離子性界面活性劑(排除 PVA 或纖維素衍生物)用於乳液中之時。

[0053] 申請人已發現，滿足本發明之標準的界面活性劑的例子選自乙氧化的烷基酚、乙氧化的脂肪醇、乙氧化的羧酸酯、乙氧化的醯胺、乙氧化的脂肪胺、帶有乙氧基丙氧基嵌段的共聚物、乙氧化的(氫化的或非氫化的)植物或動物油、山梨糖醇酯和/或乙氧化的山梨糖醇酯、及乙氧化的甘油酯。

[0054] 本發明具有提供所欲用途的額外優點，其性能與二烷基過氧化物以純形式使用時相同。

[0055] 關於抗凍劑，其任意地存在於乳液中，可提及的例子包括單醇、二醇和三醇，如甲醇、乙醇、乙二醇、異丙醇、正丙醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丙三醇、1-丁醇、2-丁醇、1,3-丁二醇和 1,4-丁二醇及其混合物，這些混合物包含前列抗凍劑中之至少二者，習慣上為一種輕質醇類型和另一種重質醇類型，有利地為甲醇和 1,2-丙二醇之混合物。

[0056] 根據本發明之乳液亦可包含一或多種功能性添加劑以提供已添加了過氧化物的聚合物特別的性質/特

性。

[0057] 因此，關於此添加劑，其可選自抗氧化物；UV-保護劑；加工劑，其用以在其使用期間內改良其外觀，如脂肪醯胺、硬脂酸和其鹽、伸乙基雙-硬脂醯胺或氟化的聚合物；抗起霧劑；抗結塊劑，如矽石或滑石；填料，如碳酸鈣和奈米填料，例如黏土；偶合劑，如矽烷；交聯劑，如過氧化物；抗靜電劑；成核劑；顏料；著色劑；塑化劑；流化劑和阻燃添加物，如氫氧化鋁或氫氧化鎂。

[0058] 本發明之有機過氧化物的液態水性乳液亦可任意地含有添加劑，包括 pH 修飾劑，如磷酸鹽和檸檬酸鹽緩衝劑、鉗合劑、殺蟲劑(例如殺黴菌劑)、抗臭氧化劑、抗氧化劑、抗分解劑、溶脹劑和脫模劑。

[0059] 根據本發明之水性乳液亦包含黏度修飾劑，如 PVA(部分水解的聚乙酸乙烯酯)或纖維素衍生物。

[0060] 最後，本發明之有機過氧化物的液態水性乳液亦含有添加劑，其通常用於安定有機過氧化物或用於延遲其分解，如阻遏劑(異十二碳基烷、礦油等)或氫過氧化物。

[0061] 這些添加劑的添加量可為嫻於此技術者的一般用量和已知量。相對於最終聚合物重量，這些添加劑所用含量通常介於以重量計之 10 ppm 和 10 000 ppm 之間。塑化劑、流化劑和阻燃添加劑的量可遠高於 10 000 ppm。

[0062] 除了本發明的上下文中特別提及的用途之

外，本發明之目的未特定地界定此乳液之用途。

[0063] 根據本發明之乳液之製備例：

[0064] 以下所示製備例係根據可能製備測試用乳液者，但嫻於此技術者相當明瞭藉由修飾以下所示的量以製造所欲調合物之方式。

[0065] 含有乳化劑(亦稱為“界面活性劑”)或乳化劑和水之混合物的水相於介於 500 和 1000 rpm(每分鐘旋轉次數)之間和維持於 20-22°C 攪拌。二烷基過氧化物逐漸加至此含有水/界面活性劑混合物的反應器中。持續於 2000 rpm 攪拌 3 分鐘。之後使用“Ultra Turrax type S-25N 18G”分散機於 9500 rpm(每分鐘旋轉次數)劇烈攪拌此組合品達 2 分鐘，之後使用槳片於 1000 rpm 攪拌 1 分鐘。

[0066] 共製得 200 克的各種乳液。乳液儲存於密封的聚乙烯瓶中。

[0067] 所用起始物：

[0068] 二烷基過氧化物由得自 ARKEMA 公司的 Luperox[®] 101 所組成，其為 95%純度且係 2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷。

[0069] 所用的水係慣用之經蒸餾的實驗室水。

[0070] 所用界面活性劑(乳化劑)將於各實例中指明。

[0071] 進行的試驗：

[0072] 經由慣用方式，其為嫻於此技術之人士習知者，使用光散射技術，測定液滴尺寸(d_{50})。 d_{50} 對應於有機過氧化物在水性乳液中之液滴之體積的 50%所具有的直

徑低於 d_{50} 之平均直徑。此測定係使用 Malvern Master Sizer 2000[®]機械於室溫進行。液滴尺寸 d_{50} 以 $\pm 0.5 \mu\text{m}$ (微米)的準確度提高。

[0073] 流動時間測定係使用稠度杯(consistometric cup)根據標準 DIN 53211(黏度杯直徑：4 mm)進行，此為嫻於此技術之人士習知者。此測定係使用 100 克乳液於 $+5^{\circ}\text{C}$ 適應條件之後進行。流動時間測定係以秒表示且準確度是所示值的 $\pm 10\%$ 。低於 50 秒的值顯示其為流動的乳液。

[0074] 關於相分離(兩相存在)與否之測定，二烷基過氧化物乳液儲存於 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的控溫條件下。當肉眼看得到 0.2mm 厚的有機相或在瓶底可觀察到大的液滴時(代表有機過氧化物乳液的不均勻和不安定)或當因相分離而出現兩相時，視為實例中所提到的視覺相分離情況。製備之後的第一週，每天觀察乳液，之後，製備之後的第一個月內每週觀察，之後每兩星期觀察一次。

[0075] 樣品的試驗結果：

[0076] 以下的表 1 列出非根據本發明之定義之乳液的試驗結果。

[0077] 所有的這些乳液包含 Luperox[®] 101(2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷，其構成乳液的 60 重量%，即，所有這些組成物的 Luperox[®] 101 的莫耳濃度約 63%。

[0078] 這些組成物各者更精確地依以下定義：

- 組成物 1A：1.2 重量%部分水解至 71-73%的聚乙酸

乙烯酯，Alcotex[®] 72.5，得自 Synthomer；HLB(親水-親脂平衡)=11.5

- 組成物 1B：2 重量%部分水解至 88%的聚乙酸乙烯酯，Alcotex[®] 8804，得自 Synthomer；HLB=15.8

- 組成物 1C：2 重量%部分水解至 54-57%的聚乙酸乙烯酯，Alcotex[®] 552P，得自 Synthomer；HLB=7.8

- 組成物 1D：1.2 重量%羧甲基纖維素，Blanose 7M1C，得自 Ashland Aqualon；

- 組成物 1E：1.2 重量%部分水解至 71-73%的聚乙酸乙烯酯，Alcotex[®] 72.5 和 1 重量%月桂基硫酸鈉(SLS，Aldrich)

- 組成物 1F：1.2%十二碳烷基苯硫酸鈉(Aldrich)

表 1

	1A	1B	1C	1D	1E	1F
d ₅₀ (μm)	14	8.5	19.6	於t=0時，非 均勻乳液	3.8	17
觀察到相 分離的儲 存時間	2 天	3天	3天		1 天	1 天

[0079] 特別地，將注意到此處測試及 US 4440885 和 WO 01/32613 中所列的乳化劑無法得到在儲存期間內安定的乳液。

[0080] 以下的表 1B 列出製得並於室溫儲存之有機過氧化物乳液的試驗結果，該乳液包含極性有機過氧化物中基本上使用的界面活性劑(WO 2011/015567 中使用者)，乳

液之製備和儲存溫度皆欠佳。

[0081] 所有的這些乳液包含 Luperox[®] 101(2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基己烷)，其構成乳液的 60 重量%，即，所有這些組成物的 Luperox[®] 101 的莫耳濃度約 63%。

[0082] 這這些組成物各者更精確地依以下定義：

- 組成物 1BA：0.8 重量%部分水解至 71-73%的聚乙酸乙烯酯，Alcotex[®] 72.5，得自 Synthomer 公司和 0.8 重量% Brij[®] L23，得自 Aldrich(經 23 EO 乙氧化的月桂醇，HLB=16.9)

- 組成物 1BB：1.2 重量%部分水解至 71-73%的聚乙酸乙烯酯，Alcotex[®] 72.5，得自 Synthomer 公司和 0.4 重量% Brij[®] L23，得自 Aldrich(經 23 EO 乙氧化的月桂醇，HLB=16.9)

- 組成物 1BC：0.8 重量%部分水解至 71-73%的聚乙酸乙烯酯，Alcotex[®] 72.5，得自 Synthomer 公司和 0.8 重量% Brij[®] S100，得自 Aldrich(經 100 EO 乙氧化的硬脂醇，HLB=18)

- 組成物 1BD：1.2 重量%部分水解至 71-73%的聚乙酸乙烯酯，Alcotex[®] 72.5，得自 Synthomer 公司和 0.4 重量% Brij[®] S100，得自 Aldrich(經 100 EO 乙氧化的硬脂醇，HLB=18)

表 1B

	1BA	1BB	1BC	1BD
d50 (μm)	9.7	8.1	13.9	11.5
觀察到相分離的儲存時間	3 天	3 天	3 天	7 天

[0083] 將注意到此處測試並含括於專利案 WO 2011/015567 之實例 1 的乳液之組成物中之乳化劑無法得到安定性超過一週的二烷基過氧化物乳液。

[0084] 以下的表 2 列出根據本發明之定義之乳液的試驗結果。

[0085] 所有的這些乳液包含 Luperox[®] 101(2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷，其構成乳液的 60 重量%，即，所有這些組成物中，Luperox[®] 101 的莫耳濃度約 63%，但組成物 2G 含有 70 重量%的 Luperox[®] 101。

[0086] 這些組成物各者更精確地依以下定義：

- 組成物 2A：0.8 重量%含有 20 莫耳環氧乙烷的三油酸山梨糖醇酯(Tween 85，HLB=10.5)和 0.8 重量%單油酸山梨糖醇酯(Span 80，HLB=4.3)；整體 HLB=7.4
- 組成物 2B：0.8 重量%含有 20 莫耳環氧乙烷的單油酸山梨糖醇酯(Tween 80，HLB=15)和 0.8 重量%單油酸山梨糖醇酯(Span 80，HLB=4.3)；整體 HLB=9.65
- 組成物 2C：0.2 重量%含有 20 莫耳環氧乙烷的單月桂酸山梨糖醇酯(Tween 20，HLB=16.7)和 1.4 重量%單月桂酸山梨糖醇酯(Span 20，HLB=8.6)；整體 HLB=9.6
- 組成物 2D：1.4 重量%含有 20 莫耳環氧乙烷的三

油酸山梨糖醇酯 (Tween 85 , HLB=10.5)和 0.2 重量%單月桂酸山梨糖醇酯 (Span 80 , HLB=4.3) ; 整體 HLB=9.7

- 組成物 2E : 0.9 重量%含有 20 莫耳環氧乙烷的三油酸山梨糖醇酯 (Tween 85 , HLB=10.5)和 0.7%單月桂酸山梨糖醇酯 (Span 20 , HLB=8.6) ; 整體 HLB=9.7

- 組成物 2F : 1.2 重量%含有 20 莫耳環氧乙烷之乙氧化的蓖麻油 (Surfaline[®] R20 , HLB=9.5)和 1 重量%含有 12 莫耳環氧乙烷之乙氧化的蓖麻油 (Decohfix[®] CO70 , HLB=8.2) ;

- 組成物 2G : 含有 70 重量% Luperox[®] 101 和 0.8 重量%含有 20 莫耳環氧乙烷的單油酸山梨糖醇酯 (Tween 80 , HLB=15)和 0.8 重量%單油酸山梨糖醇酯 (Span 80 , HLB=4.3)之乳液 ; 整體 HLB=9.65

表 2

	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G
流動時間(秒)	17	17	15	17	14	19	24
t = 0 時的 d ₅₀ (μm)	12.0	10.4	9.1	9.8	10.0	10.0	10.2
觀察到相分離的 儲存時間	3.5 個月	≥4 個月	3.5 個月	3.5 個月	3.5 個月	2.5 個月	2 個月
t = 2個月時的 d ₅₀ (μm)	11.0	8.6	8.0	8.2	9.3	9.8	11.8

[0087] 以下的表 3 更精確地列出組成物 2A、2B、2C、2D 和 2E 在儲存期間內的液滴尺寸 d₅₀。



表 3

	2A	2B	2C	2D	2E
t = 0 d ₅₀ (μm)	12.0	10.4	9.1	9.8	10.0
t = 1 個月 d ₅₀ (μm)	11.0	12.5	8.1	8.4	8.3
t = 2 個月 d ₅₀ (μm)	11.0	8.6	8.0	8.2	9.3
t = 3 個月 d ₅₀ (μm)	11.5	8.4	8.0	7.7	9.0

申請專利範圍

1.一種二烷基過氧化物的水性乳液，其由以下者所組成：

- 至少一種於室溫為液體形式的二烷基過氧化物，其構成該乳液之介於 10 重量%和 75 重量%之間，
- 至少一種乳化劑，其構成該乳液之介於 0.01 重量%和 10 重量%之間，
- 任意地，至少一種抗凍劑，
- 任意地，至少一種功能性添加劑，
- 水，決定其量以形成該乳液餘者(100%)，

其特徵在於該乳化劑係選自乙氧化的羧酸酯、乙氧化的醯胺、乙氧化的脂肪胺、乙氧化的(氫化的或非氫化的)植物或動物油、山梨糖醇酯和/或乙氧化的山梨糖醇酯、及乙氧化的甘油酯之聚乙氧化的非離子性界面活性劑。

2.如申請專利範圍第 1 項之水性乳液，其中該乳化劑由至少一種山梨糖醇酯所組成。

3.如申請專利範圍第 1 項之水性乳液，其中該乳化劑由該山梨糖醇酯及/或該乙氧化的山梨糖醇酯中之至少二者之混合物所組成。

4.如申請專利範圍第 1 項之水性乳液，其中該乳化劑由乙氧化的植物油、或該乙氧化的植物油與該山梨糖醇酯及/或該乙氧化的山梨糖醇酯之混合物所組成。

5.如申請專利範圍第 4 項之水性乳液，其中該乙氧化的植物油為包含 10 至 20 莫耳環氧乙烷的蓖麻油。

6.如申請專利範圍第 1 項之水性乳液，其中該二烷基過氧化物構成該乳液之超過 40 重量%。

7.如申請專利範圍第 6 項之水性乳液，其中該二烷基過氧化物構成該乳液之介於該乳液的 55 重量%和 65 重量%之間。

8.如申請專利範圍第 1 項之水性乳液，其中該乳化劑構成該乳液之介於 1 重量%和 3 重量%之間。

9.如申請專利範圍第 1 項之水性乳液，其中該二烷基過氧化物由 2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷所組成。

10.如申請專利範圍第 3 項之水性乳液，其中該山梨糖醇酯或該乙氧化的山梨糖醇酯由山梨糖醇的單月桂酸酯、單油酸酯或三油酸酯、單硬脂酸酯或三硬脂酸酯，及其乙氧化結構所組成。

11.如申請專利範圍第 1 項之水性乳液，其中該乙氧化的山梨糖醇酯所具有的乙氧化程度低於或等於 20 莫耳環氧乙烷。

12.一種製造如申請專利範圍第 1 項之水性乳液之方法，其特徵在於其包含步驟：

- 該乳化劑在水中分散和均化，及之後
- 該二烷基過氧化物加至水性乳液中，及之後
- 由此製得的混合物在乳化步驟期間內在低於 30℃ 的溫度下乳化。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該溫度係介

於 18℃ 和 25℃ 之間。

14.一種如申請專利範圍第 1 項之水性乳液之用途，
其用於：

- 彈性體之交聯，或
- 乙烯衍生物或丙烯酸系單體衍生物單獨或與其他單體之聚合反應。