

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	101989900096032
Data Deposito	21/12/1989
Data Pubblicazione	21/06/1991

Classifiche IPC

Titolo

EMULSIONI ACQUOSE STABILI DI PEROSSIDI ORGANICI LIQUIDI PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Emulsioni acquose stabili di perossidi organici liquidi procedimento per la loro preparazione"

di: ENICHEM SYNTHESIS S.p.A.

Inventori: Alberto VILLANTI, Carlo CAREDDA, Vittorio MESSORI.

21 DIC. 1989

* * *

22794A/89

RIASSUNTO

Una emulsione acquosa stabile di un perossido organico liquido viene ottenuta mediante un procedimento che comprende:

- l'aggiunta ad acqua di un disperdente della classe degli eteri e degli esteri della cellulosa e l'agitazione fino ad ottenere una dispersione acquosa omogenea;
- l'aggiunta a detta dispersione acquosa omogenea di un perossido organico, liquido nelle condizioni in cui si opera ed insolubile o scarsamente insolubile in acqua, e l'agitazione fino ad ottenere una emulsione acquosa stabile.

Preferibilmente il perossido organico è ter-butil perossi pivalato e la sua emulsione acquosa stabile è utile quale iniziatore di polimerizzazione, specialmente nella preparazione di polivinilcloruro mediante polimerizzazione del cloruro di vinile in sospensione o emulsione acquosa.

* * *

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda emulsioni acquose stabili di perossidi organici liquidi ed il procedimento per la loro

preparazione.

I perossidi organici sono utilizzati nella tecnica specialmente come iniziatori nella polimerizzazione di monomeri insaturi come etilene, cloruro di vinile, cloruro di vinilidene, acetato di vinile, acrilonitrile ed esteri acrilici e metacrilici. Un inconveniente che si può verificare in relazione all'uso dei perossidi consiste nella loro instabilità termica. Ad esempio il ter-butil perossi pivalato, usualmente impiegato nella polimerizzazione del cloruro di vinile, è termicamente instabile alla temperatura ambiente, tanto che mantenuto in condizioni adiabatiche in un ambiente a 20 gradi C, dopo circa 96 ore è soggetto ad una decomposizione termica esplosiva. Per questo motivo il ter-butil perossi pivalato viene conservato a temperature inferiori a 5 gradi C e le sue formulazioni commerciali sono generalmente costituite da soluzioni oleose al 75% in peso in idrocarburi o oli minerali inerti che diluendolo lo flemmatizzano. In conclusione le caratteristiche termochimiche del ter-butil perossi pivalato, come pure di altri perossidi noti, richiedono l'adozione di precauzioni e controlli assai rigorosi per renderne l'uso sicuro.

In virtù dell'elevato calore specifico, l'acqua può rappresentare un eccellente flemmatizzante in tutti i casi nei quali essa sia compatibile con un prodotto in essa disciolto o disperso. Tuttavia nel caso del ter-butil perossi pivalato, come pure di altri perossidi, l'impiego dell'acqua è ostacolato dalla sua

immiscibilità o scarsa miscibilità con il perossido, sia tale quale che sotto forma delle usuali formulazioni oleose commerciali.

E' pertanto sentita l'esigenza di disporre di composizioni acquose che contengano quantità sostanziali di perossido e che siano sufficientemente stabili nel tempo da consentirne un impiego assai più sicuro in tutte quelle applicazioni industriali nelle quali sia ammissibile la presenza dell'acqua, come ad esempio nei procedimenti di polimerizzazione in emulsione o sospensione acquosa del cloruro di vinile.

Si è ora trovato che i perossidi liquidi insolubili in acqua, o scarsamente solubili in acqua, possono essere trasformati in emulsioni stabili, fluide e ad elevato grado di sicurezza, facendo uso di particolari disperdenti, superando così i problemi della tecnica nota ai quali è stato fatto sopra cenno.

In accordo con ciò, secondo un aspetto, la presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di una emulsione acquosa stabile di un perossido organico liquido, che è caratterizzato dal fatto di comprendere:

- l'aggiunta ad acqua di una quantità da 0,01 a 5% in peso sul peso dell'acqua di un agente disperdente scelto nella classe degli eteri e degli esteri della cellulosa e l'agitazione della massa ad una temperatura da 10 a 90 gradi C, fino ad ottenere una dispersione acquosa omogenea;
- l'aggiunta a detta dispersione acquosa omogenea di un

perossido organico, liquido nelle condizioni in cui si opera ed insolubile o scarsamente solubile in acqua, con un rapporto ponderale tra il perossido organico e la dispersione acquosa da 1:9 a 9:1 e l'agitazione della massa ad una temperatura da 0 a 30 gradi C, fino ad ottenere una emulsione acquosa stabile del perossido.

Il procedimento della presente invenzione è applicabile a qualsiasi perossido organico liquido nelle condizioni ambientali e insolubile o scarsamente insolubile in acqua. Nella forma preferita di attuazione tale procedimento viene applicato ai peresteri liquidi e specialmente al ter-butyl perossi pivalato, sia in forma pura che in forma di soluzione in un veicolo inerte, come ad esempio le formulazioni oleose commerciali essenzialmente costituite da soluzioni con circa 75% in peso di ter-butyl perossi pivalato in idrocarburi o oli minerali. In questo caso si ottengono emulsioni particolarmente adatte all'uso quali iniziatori di polimerizzazione di monomeri organici insaturi ed in particolare nei procedimenti di polimerizzazione del cloruro di vinile monomero condotti in sospensione o in emulsione acquosa.

I disperdenti utili per gli scopi della presente invenzione sono eteri ed esteri della cellulosa, come ad esempio metil cellulosa, etil cellulosa, carbossi metil cellulosa e carbossi etil cellulosa. I disperdenti preferiti sono gli eteri metilici della cellulosa contenenti da 10 a 50% degli ossidrili metossilati ed

aventi un grado di polimerizzazione tale che le loro soluzioni acquose al 2% in peso presentano una viscosità da 10 a 6.000 mPas. Nella forma preferita di attuazione viene preparata una dispersione acquosa omogenea con una quantità di disperdente da 0,1 a 1% in peso sul peso dell'acqua, operando a temperature dell'ordine di 40 gradi C. Inoltre nella preparazione della emulsione acquosa del perossido organico si opera preferibilmente ad una temperatura di 5 gradi C, con un rapporto ponderale tra il perossido organico e la dispersione acquosa da 1:4 a 2:1. I tempi necessari ad ottenere una emulsione stabile variano generalmente da 10 minuti a 3 ore e sono tipicamente dell'ordine di 1 ora.

Operando nel modo sopra indicato si ottengono emulsioni acquose di perossido organico stabili alla smiscelazione per un periodo di almeno 24 ore fino ad oltre 260 ore quando conservate alla temperatura di 5 gradi C. Queste emulsioni sono inoltre sufficientemente fluide (con viscosità tipicamente dell'ordine di 200-600 mPas) da consentirne una facile movimentazione e termicamente più stabili rispetto al perossido tal quale o alle sue formulazioni commerciali, per cui possono essere manipolate con una buona sicurezza.

In particolare, negli esempi sperimentali più oltre riportati, la stabilità delle emulsioni nei confronti dello smiscelamento viene determinata nel modo che segue. 100 ml dell'emulsione vengono caricati in un cilindro graduato da 100

ml che viene quindi conservato in frigorifero a 5 gradi C. Con una pipetta graduata viene prelevata al tempo "t" la quantità minima di emulsione necessaria ad una titolazione iodometrica dell'ossigeno attivo, effettuando i prelievi sempre alla stessa distanza dalla superficie (circa 2 cm). Lo smiscelamento percentuale S%, inteso come rapporto tra lo smiscelamento al tempo "t" e lo smiscelamento completo, viene calcolato secondo l'espressione (I):

$$S\% = \frac{C_t - C_o}{C_s - C_m}$$

dove: C_t = concentrazione dell'ossigeno attivo del prelievo al tempo "t";

C_o = concentrazione dell'ossigeno attivo del prelievo al tempo zero;

C_s = concentrazione dell'ossigeno attivo del perossido tal quale o del suo formulato commerciale prima dell'emulsione;

C_m = concentrazione teorica dell'ossigeno attivo nell'emulsione.

L'espressione (I) è valida per i perossidi che presentano una densità relativa inferiore a 1. Quando non si verifica questa circostanza, è necessario effettuare i prelievi nella zona inferiore del cilindro, oppure modificare l'espressione (I) ponendo $C_s = 0$. Perchè questo metodo di misura dello smiscelamento

sia applicabile occorre inoltre che nelle condizioni in cui si opera il perossido non subisca decomposizione, con conseguente diminuzione intrinseca del contenuto di ossigeno attivo.

Misure calorimetriche in calorimetro a flusso di calore hanno dimostrato che la decomposizione termica indotta da aumento esogeno della temperatura inizia, nelle condizioni della misura, alla stessa temperatura (circa 50 gradi C) sia per il prodotto tal quale, sia per le sue emulsioni acquose, mentre l'entalpia specifica (J/g) è inversamente proporzionale alla quantità d'acqua presente nell'emulsione. In altri termini le misure confermano le attese, ovvero mostrano che la presenza dell'emulsionante non accelera la decomposizione del perossido emulsionato, mentre confermano l'azione flemmatizzante dell'acqua.

In ogni caso viene ottenuta una emulsione acquosa stabile, ad elevato grado di sicurezza e di fluidità tale da risultare agevolmente pompabile. L'uso di una tale emulsione è particolarmente vantaggioso poichè facilita l'automazione di dosaggi precisi e dei trasferimenti del perossido in un impianto a controllo computerizzato. Inoltre l'uso dell'emulsione facilita la dispersione del perossido nell'ambiente di polimerizzazione, migliorandone così le prestazioni.

Gli esempi sperimentali che seguono vengono riportati a maggior illustrazione della presente invenzione.

Esempio 1.

In un reattore incamiciato aperto, munito di scarico di

fondo, agitatore e misuratore della temperatura, vengono caricati 60 g di acqua demineralizzata e 0,6 g metilcellulosa con un contenuto di metossili del 27-32%. La miscela viene mantenuta sotto agitazione a 40 gradi C, fino a completa dispersione della metilcellulosa.

La temperatura viene quindi abbassata a circa 5 gradi C e vengono aggiunti 40 grammi di ter-butyl perossi pivalato commerciale al 75% in peso in isodecano e si lascia in agitazione per 1 ora alla temperatura indicata.

Si ottiene una emulsione di tipo latteo che dopo 48 ore di conservazione alla temperatura di 5 gradi C risulta ancora completamente emulsionata e dopo 264 ore risulta smiscelata per circa il 6%.

La viscosità dell'emulsione è pari a 600 mPas.

Esempio 2.

Si procede similmente all'esempio 1 utilizzando 70 g di acqua demineralizzata, 0,5 g di metilcellulosa e 30 g del ter-butyl perossi pivalato al 75% in peso.

Si ottiene una emulsione che dopo 4 ore di conservazione a 5 gradi C è ancora completamente emulsionata e dopo 24 ore è smiscelata per circa 8%.

La viscosità dell'emulsione è pari a 200 mPas.

Esempio 3.

Si procede come nell'esempio 2, eccetto che la miscela da emulsionare viene agitata per 15 minuti, anzichè 1 ora.

L'emulsione ottenuta è smiscelata per circa 3% dopo conservazione di 2 ore alla temperatura di 5 gradi C.

* * *

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di una emulsione acquosa stabile di un perossido organico liquido, caratterizzato dal fatto di comprendere:

- l'aggiunta ad acqua di una quantità da 0,01 a 5% in peso sul peso dell'acqua di un agente disperdente scelto nella classe degli eteri e degli esteri della cellulosa e l'agitazione della massa ad una temperatura da 10 a 90 gradi C, fino ad ottenere una dispersione acquosa omogenea;

- l'aggiunta a detta dispersione acquosa omogenea di un perossido organico, liquido nelle condizioni in cui si opera ed insolubile o scarsamente solubile in acqua, con un rapporto ponderale tra il perossido organico e la dispersione acquosa da 1:9 a 9:1 e l'agitazione della massa ad una temperatura da 0 a 30 gradi C, fino ad ottenere una emulsione acquosa stabile del perossido.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il perossido organico è un perestere e preferibilmente ter-butil perossi pivalato in forma sia pura che di soluzione in un veicolo oleoso inerte.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il disperdente viene scelto tra metil cellulosa,

L'emulsione ottenuta è smiscelata per circa 3% dopo conservazione di 2 ore alla temperatura di 5 gradi C.

* * *

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di una emulsione acquosa stabile di un perossido organico liquido, caratterizzato dal fatto di comprendere:

- l'aggiunta ad acqua di una quantità da 0,01 a 5% in peso sul peso dell'acqua di un agente disperdente scelto nella classe degli eteri e degli esteri della cellulosa e l'agitazione della massa ad una temperatura da 10 a 90 gradi C, fino ad ottenere una dispersione acquosa omogenea;

- l'aggiunta a detta dispersione acquosa omogenea di un perossido organico, liquido nelle condizioni in cui si opera ed insolubile o scarsamente solubile in acqua, con un rapporto ponderale tra il perossido organico e la dispersione acquosa da 1:9 a 9:1 e l'agitazione della massa ad una temperatura da 0 a 30 gradi C, fino ad ottenere una emulsione acquosa stabile del perossido.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il perossido organico è un perestere e preferibilmente ter-butyl perossi pivalato in forma sia pura che di soluzione in un veicolo oleoso inerte.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il disperdente viene scelto tra metil cellulosa,

etil cellulosa, carbossi metil cellulosa e carbossi etil cellulosa ed è preferibilmente un etere metilico della cellulosa contenente da 10 a 50% degli ossidrili metossilati ed aventi un grado di polimerizzazione tale che le loro soluzioni acquose al 2% in peso presentano una viscosità da 10 a 6.000 mPas.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nella preparazione della dispersione acquosa omogenea si opera con una quantità di disperdente da 0,1 a 1% in peso, a temperature dell'ordine di 40 gradi C.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nella preparazione della emulsione acquosa del perossido organico si opera ad una temperatura dell'ordine di 5 gradi C, con un rapporto ponderale tra il perossido organico e la dispersione acquosa da 1:4 a 2:1 e con un tempo da 10 minuti a 3 ore e preferibilmente dell'ordine di 1 ora.

6. Emulsione acquosa di un perossido organico ottenuta mediante il procedimento delle rivendicazioni da 1 a 5.

7. Emulsione acquosa secondo la rivendicazione 7, caratterizzata dal fatto che il perossido organico è ter-butil perossipivalato.

7. Uso dell'emulsione acquosa secondo la rivendicazione 7 nei procedimenti di polimerizzazione di cloruro di vinile condotti in sospensione o in emulsione acquosa.

Il mandatario Ing. Gerolamo Fusina

21 DIC. 1989

Gerolamo Fusina

