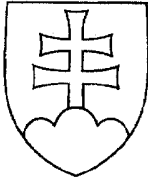


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **96-2000**
(22) Dátum podania prihlášky: **16. 6. 1998**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **1. 4. 2005**
Vestník ÚPV SR č.: **4/2005**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **97202307.1**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **24. 7. 1997**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **EP**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **12. 9. 2000**
Vestník ÚPV SR č.: **09/2000**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **30. 3. 2005**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP98/04015**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO99/05101**

(11) Číslo dokumentu:

284 473

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C07C 409/00
C08F 4/34
C08F 14/06

- (73) Majiteľ: **Akzo Nobel N.V., Arnhem, NL;**
(72) Pôvodca: **O Boen Ho, Utrecht, NL;**
Westmijze Hans, Bathmen, NL;
(74) Zástupca: **Majlingová Marta, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Vodná emulzia peroxyesteru a jej použitie**

- (57) Anotácia:
Opisuje sa vodná emulzia peroxyesterov obsahujúca činidlo proti zamŕzaniu, polyvinylacetát so stupňom hydrolyzy medzi 45 a 68 % molových a neiónovú povrchovo aktívnu látku s HLB hodnotou väčšou než 16 a vybranú z alkylénoxidových blokových kopolymérov, etoxylovaných masných alkoholov a etoxylovaných masných kyselín. Emulzie sú bezpečné, stabilné pri skladovaní a všeobecne aplikovateľné.

SK 284473 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka vodnej emulzie peroxyesteru, ktorý je kvapalný pri $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ktorá obsahuje ochranný koloid, neiónovú povrchovo aktívnu látku a činidlo proti zamŕzaniu.

Doterajší stav techniky

Takéto peroxidové emulzie sú známe z EP-B-0 032 757. Podľa tohto odkazu sa môžu použiť rôzne peroxidy, koloidy a povrchovo aktívne látky v emulziách, ktoré tiež obsahujú činidlo proti zamŕzaniu. Pre výber povrchovo aktívnych látok ochranných koloidov, platí odkaz na US patent 3,988,261, v ktorom je zoznam mnohých takýchto látok. S ohľadom na jeden z uvedených typov ochranných koloidov, totiž polyvinylacetát (PVA), je známe, že stupeň hydrolyzy bude ovplyvňovať vlastnosti. Navrhuje sa použiť PVA s podstatným stupňom hydrolyzy, napríklad 65 % alebo viac. V EP-B-0 032 757 je však prítomná len jedna emulzia, ktorá zahŕňa peroxyester, totiž *tert*-butylperoxycodekanoát. V tomto prípade sa použil ako povrchovo aktívna látka etoxylovaný nonylfenol, pričom xantánová guma je použitá ako ochranný koloid.

Ochranné koloidy a povrchovo aktívne látky zmienené v US 3,988,261 všeobecne nie sú vhodné na výrobu koncentrovaných, stabilných pri skladovaní a bezpečných peroxyesterových emulzií takých, ako sú široko akceptované v polymerizačných procesoch. O jednom type povrchovo aktívnej látky, totiž o etoxylovaných nonylfenoloch je známe, že sú nepriaznivé pre elektrické vlastnosti polyvinylchloridu (PVC), keď sa zavedie do polymerizačného procesu vinyl-chloridového monoméru (VCM). Tiež je dobre známe, že etoxylované nonylfenoly majú nevýhody pre životné prostredie. Z hľadiska iných povrchovo aktívnych látok, ktoré sú uvedené v zozname, je poznamenané, že sú všeobecne neprijateľné pretože typicky spôsobujú veľmi viskózne peroxyesterové emulzie a/alebo emulzie, ktoré nie sú bezpečné, zvlášť keď sa vyrábajú emulzie s vysokou koncentráciou peroxyesteru. Tiež sa zistilo, že väčšina uvedených ochranných koloidov, v kombinácii s vhodnými povrchovo aktívnymi látkami, nie sú prijateľné v prípravkoch peroxyesterov. Zmienené ochranné koloidy budú často spôsobovať neprijateľnú viskozitu peroxyesterovej emulzie.

Preto existuje potreba koncentrovaných peroxyesterových emulzií s nízkou viskozitou, ktoré sú stabilné pri skladovaní, bezpečné a všeobecne aplikovateľné v polymerizačných procesoch, zvlášť procesoch s VCM.

Existujú rôzne ďalšie publikácie, ktoré sa týkajú peroxidových vodných disperzií. Ale žiadna z nich neopisuje alebo nenavrhuje peroxyesterové emulzie, ktoré spĺňajú zmienené kritériá.

JP (61)130315 (1986) uvádza, že peroxyesterové emulzie sa môžu vyrobiť použitím ochranného koloidu, neiónovej povrchovo aktívnej látky a činidla proti zamŕzaniu. Predpokladá sa, že neiónová povrchovo aktívna látka sa môže vybrať z rôznych materiálov, pričom ochranným koloidom musí byť produkt s vysokou rýchlosťou rozpúšťania vo vode, ako napríklad modifikované celulózy a saponifikované polyvinylacetáty (PVA-látky). Výhodné sú PVA látky s vysokým stupňom hydrolyzy väčším než 60 % molových. Jediným príkladom prípravkov sú emulzie peroxydikarbonátov. Zistilo sa, že použitie týchto prípravkov pre peroxyestery spôsobuje, že emulzie nespĺňajú požiadavky bezpečnosti, viskozity a/alebo aplikovateľnosti.

GB 2 058 008 opisuje vodné peroxidové disperzie, v ktorých sa používa ochranný koloid, ako napríklad celulózy alebo PVA-látky spolu s emulzifikačným systémom s HLB vyšším ako 15. Emulzifikátor(y) je/sú špecifikovaný ako neiónová etoxylovaná látka, bez cyklických vnútorných éterových väzieb a vhodne vybraná z etoxylovaných alkylfenolov, etoxylovaných mastných alkoholov, etoxylovaných mastných kyselín, etoxylovaných glykolových a glycerolových mastných esterov a alkylénoxidových blokových kopolymérov. Hoci tento odkaz navrhuje použitie povrchovo aktívnej látky s veľmi vysokou HLB hodnotou, nenavrhuje odborníkom v tejto oblasti, že by mali vyrobiť špecifickú kombináciu peroxyesterov, činidla proti zamŕzaniu, PVA-látok a povrchovo aktívnych látok. Konkrétnejšie peroxyestery a/alebo činidlá proti zamŕzaniu nie sú vôbec uvedené.

Teraz sa prekvapivo zistilo, že zlepšené vodné peroxyesterové emulzie sa môžu pripraviť a aplikovať pomocou vhodnej kombinácie peroxyesteru, neiónovej povrchovo aktívnej látky a ochranného koloidu.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je vodná emulzia peroxyesteru, ktorý je kvapalný pri $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, obsahujúca ochranný koloid, neiónovú povrchovo aktívnu látku a činidlo proti zamŕzaniu, pričom ochranným koloidom je polyvinylacetát so stupňom hydrolyzy medzi 45 a 68 % molových a neiónová povrchovo aktívna látka má HLB hodnotu 16 alebo vyššiu a je vybraná z alkylénoxidových blokových kopolymérov, etoxylovaných mastných alkoholov a etoxylovaných mastných kyselín.

V tomto dokumente pojem „povrchovo aktívna látka“ označuje povrchovo aktívnu chemikáliu, ktorá sa používa v peroxyesterových prípravkoch podľa tohto vynálezu a ktorá ovplyvňuje medzifázové povrchové napätie medzi vodou a peroxyesterovou fázou. Takéto látky sú tiež známe ako „emulzifikátory“. Vodná peroxyesterová emulzia podľa tohto vynálezu výhodne obsahuje len jednu povrchovo aktívnu látku s HLB hodnotou 16 alebo vyššiu. Výhodnejšie sú povrchovo aktívne látky s HLB hodnotou 17 alebo vyššiu, pretože takéto povrchovo aktívne látky majú sklon spôsobovať menej viskózne emulzie. Ak sa to požaduje, môže sa použiť zmes povrchovo aktívnych látok. V tomto prípade by spojené povrchovo aktívne látky mali mať HLB hodnotu 16 alebo vyššiu, pričom je výhodné, ak všetky použité povrchovo aktívne látky majú HLB väčšiu než 10, výhodne väčšiu než 12,5 a výhodnejšie 16 alebo vyššiu, pretože povrchovo aktívne látky s nižšou HLB hodnotou môžu mať nepriaznivý účinok na viskozitu konečnej emulzie. HLB hodnota sa riadi hydrofílné-lipofílnou rovnováhou, ako je opísané v „The Atlas HLB System, a time saving guide to emulsifier selection“ publikované u Atlas Chemical Industries Inc. 1963. Pre zmesi povrchovo aktívnych látok sa HLB hodnota počíta z hmotnostného pomeru zložiek, ako je tiež uvedené v tejto publikácii.

Neiónovými povrchovo aktívnymi látkami, ktoré sa môžu použiť vo vodných emulziách podľa tohto vynálezu sú alkylénoxidové blokové-kopolyméry, etoxylované mastné alkoholy a etoxylované mastné kyseliny. Výhodné povrchovo aktívne látky sú etoxylované mastné alkoholy a etoxylované mastné kyseliny s HLB hodnotou väčšou než 16. Najvýhodnejšie sú takéto etoxylované mastné alkoholy. Zistilo sa, že tieto produkty pozoruhodne vhodné na výrobu emulzií s dobrou stabilitou, bezpečnosťou a viskozitnými vlastnosťami pri vysokých peroxyesterových koncentráciách.

ciach. Množstvo povrchovo aktívnej látky alebo zmesi povrchovo aktívnych látok v konečnej emulzii je od 0,05 do 5 % hmotnostných. Výhodne sa používa od 0,1 do 2 % hmotnostných povrchovo aktívnej látky, pričom množstvo medzi 0,1 a 1 % hmotnostným je najvýhodnejšie.

Ochranným koloidom používaným vo vodných emulziách podľa tohto vynálezu musí byť PVA so stupňom hydrolyzy medzi 45 a 68 % molových. Výhodne je stupeň hydrolyzy medzi 45 a 62,5 % molových. Najvýhodnejšie je PVA so stupňom hydrolyzy medzi 50 a 60 % molových. PVA so stupňom hydrolyzy pod 45 % molových sa nemôže použiť, pretože takýto PVA nie je rozpustný v zmesi vody a činidla proti zamŕznaniu. PVA so stupňom hydrolyzy väčším než 68 % molových spôsobuje emulzie s príliš vysokou viskozitou. Namiesto použitia len jedného typu PVA sa tiež môže použiť zmes dvoch alebo viacerých PVA-látok. V takom prípade sa na zmes môže pozerať ako na práve jednu PVA látku, ktorej stupeň hydrolyzy je hmotnostným priemerom stupňa hydrolyzy týchto PVA-látok. Výhodne takáto zmes PVA-látok neobsahuje PVA so stupňom hydrolyzy pod 45 % molových alebo nad 68 % molových zo zmiených dôvodov.

Množstvo PVA použité v emulziách podľa tohto vynálezu bude závisieť od koncentrácie a typu použitého peroxyesteru a povrchovo aktívnej látky a požadovanej viskozity konečnej emulzie. Typicky množstvo PVA v konečnej emulzii bude medzi 0,5 a 10 % hmotnostnými. Použitie týchto ochranných koloidov v kombinácii s uvedenými povrchovo aktívnymi látkami umožňuje výrobu koncentrovaných, stabilných pri uskladnení a bezpečných peroxyesterových emulzií.

Činidlo proti zamŕznaniu použité v emulziách podľa tohto vynálezu sa má používať v množstve dostatočnom na udržanie emulzií tekutými a/alebo pumpovateľnými pri teplote -20 °C, pričom je výhodné, ak sú emulzie ešte tekuté pri teplotách -25 °C a nižších. Množstvo látky na zníženie teploty zamŕznania, ktoré treba použiť, bude závisieť od typu použitého činidla proti zamŕznaniu alebo zmesi použitých činidiel proti zamŕznaniu. Vhodne sa najprv pripraví zmes činidla proti zamŕznaniu a vody, ktorá obsahuje dostatočné množstvo činidla proti zamŕznaniu na to, aby bola tekutá pri vyznačených teplotách. Táto zmes sa potom môže použiť v ďalšom procese výroby emulzií. Hoci sa môže použiť väčšina činidiel proti zamŕznaniu, takých ako soli a organické látky, je výhodné použiť organické látky vybrané z metanolu, etanolu, izopropanolu, glykolu, propándiolu a glycerolu, pretože je známe, že takéto látky budú ťažko mať nejaký účinok na polymerizačné procesy, pri ktorých sa používajú peroxyesterové emulzie. V emulziách podľa tohto vynálezu sa môžu tiež použiť kombinácie dvoch alebo viacerých činidiel proti zamŕznaniu.

Peroxyesterové emulzie sa považujú za koncentrované, keď množstvo peroxyesteru v nich presahuje 30 % hmotnostných. Výhodne je koncentrácia peroxyesteru v emulziách podľa tohto vynálezu väčšia než 40 % hmotnostných. Ešte výhodnejšie sú emulzie obsahujúce 45 až 65 % hmotnostných peroxyesteru. Najvýhodnejšie sú emulzie, kde peroxyester má koncentráciu 50 až 60 % hmotnostných, pretože takéto emulzie budú umožňovať podstatne znížené prepravné náklady a ceny manipulácie v porovnaní s emulziami obsahujúcimi 40 % hmotnostných alebo menej peroxyesteru. Bezpečnostné aspekty konečnej emulzie prevládajúco určuje horný koniec rozsahu peroxyesterovej koncentrácie. Konkrétnejšie platí, že obsah zmesi voda/činidlo proti zamŕznaniu v prípravku by mal byť dosť vysoký na rozptýlenie tepla z rozkladu peroxyesteru.

Peroxyesterové emulzie podľa tohto vynálezu sú vhod-

né pre väčšinu peroxyesterov, ktoré sú kvapalnými pri -20 °C, ale sú zvlášť relevantné pre peroxyestery, ktoré majú odporúčanú skladovaciu teplotu 15 °C alebo menej. Typicky je odporúčaná skladovacia teplota špecifikovaná výrobcom peroxyesterov, napríklad od Akzo Nobel Chemicals B.V. v brožúre „Initiators for high polymers“ s kódom 10737. Peroxyestery výhodne použité vo vodných emulziách podľa tohto vynálezu zahŕňujú:

α-kumylperoxyneodekanoát,
2,4,4-trimetylpentyl-2-peroxyneodekanoát,
tert-amylperoxyneodekanoát,
tert-butylperoxyneodekanoát,
2,4,4-trimetylpentylperoxypivalát,
tert-amylperoxypivalát,
tert-butylperoxypivalát,
tert-butylperoxyheptanoát,
2,5-bis(2-etylhexanoylperoxy)-2,5-dimetylhexán,
tert-amylperoxy-2-etylhexanoát a
tert-butylperoxy-2-etylhexanoát.

Emulzie podľa tohto vynálezu môžu, ak sa to požaduje, obsahovať jednu alebo viaceré zahusťujúce látky v koncentrácii do 2 % hmotnostných na riadenie viskozity zmesi. Ak sa používa zahusťovadlo, výhodne predstavuje menej než 1 % hmotnostné z emulzie. Neobmedzujúce príklady zahusťovadiel užitočných v prípravkoch sú xantánová guma, arabská guma a algináty.

Ďalej k uvedeným látkam, zmesi podľa tohto vynálezu môžu tiež obsahovať ďalšie „štandardné“ prísady vrátane činidiel na nastavenie pH, ako napríklad oxid vápenatý alebo fosfátové pufre, sekvestračné činidlá, a ak je to požadované, biocídy, napríklad fungicídy. Koncentrácia týchto prísad bude závisieť od požadovaného účinku a iných zložiek v emulzii. Na základe tu uvedených informácií, nebude mať odborník žiadne problémy vybrať vhodné koncentrácie individuálnych zložiek v emulziách podľa výberu.

To, čo sa má myslieť ako emulzie stabilné pri skladovaní, je, že produkty nezamŕzajú pri skladovacích teplotách -20 °C, výhodne -25 °C, a majú priemernú peroxyesterovú veľkosť kvapiek (d50) a 99 percentil distribúcie veľkosti kvapiek (d99), ktoré sa nemenia o viac než 20 μm počas troch mesiacov uskladnenia. Výhodne je zmena d50 menej než 10 μm, výhodnejšie je menej než 5 μm, pretože zmeny vo veľkosti kvapiek budú ovplyvňovať viskozitu a ďalšiu skladovaciu stabilitu emulzií, pričom môže byť tiež polymerizačný proces nepriaznivo ovplyvnený tým, že sa zavedú väčšie peroxyesterové kvapky, napríklad zvýšeným počtom „rybích očiek“. Pre tento dôvod tiež platí, že hodnota d50 distribúcie veľkosti kvapiek by mala byť pod 20 μm, pričom d50 menej než 10 μm, zvlášť pod 5 μm, je výhodná. Veľkosť častíc sa určuje pomocou techniky rozptylu svetla, použitím zariadenia Malvern® Easy Sizer.

Ako je uvedené, je dôležité, že koncentrované peroxyesterové emulzie podľa tohto vynálezu majú viskozitu, ktorá umožňuje ľahkú manipuláciu a použitie v praxi, to znamená, že produkt by mal mať viskozitu menej než 500 mPa.s, keď sa meria pri 0 °C použitím zariadenia Erichsen Viscometer, model 332 (0 až 500 mPa.s). Výhodne je Erichsen viskozita menej než 300 mPa.s, pričom menej než 200 mPa.s je najvýhodnejšia. Alternatívne sa zistilo, že vhodné emulzie majú viskozitu pod 2000 mPa.s, keď sa merajú pri 0 °C použitím Brookfield LVT s vretenom sp3 pri 12 ot./min. Výhodne budú emulzie mať Brookfield viskozitu menej než 1500 mPa.s.

Ako je dobre známe, peroxyestery sú tepelne labilné organické látky. Pretože rozklad peroxyesterov je exotermický, je nebezpečné, keď sa teplo rozkladu nemôže rozptýliť, napríklad úbytkom do okolitého priestoru. Keď dôj-

de k uvoľneniu tepla, rozkladná reakcia sa prípadne stane nekontrolovateľnou a potenciálne nebezpečnou. Na zabránenie takýmto nežiaducim situáciám sa peroxid typicky upravuje s jedným alebo viacerými spomaľujúcimi činidlami, ako napríklad inertné organické materiály vrátane vody. Vodné peroxidové emulzie sa všeobecne považujú za bezpečné produkty, pretože peroxid je dispergovaný vo vodnej fáze, ktorá je vhodná na odstránenie tepla rozkladu peroxidových molekúl, napríklad konvekciou a/alebo odparením. Pozorovalo sa však, že mnohé peroxyesterové emulzie doteraz známych prípravkov trpia nevýhodou, že majú pri zahrievaní separáciu fáz, zvlášť pri teplotách, kde sa odparovanie vody stáva zreteľným. Ak sa to stane, peroxyester sa oddelí a tvorí vysoko koncentrovanú peroxyesterovú fázu, ktorej teplo rozkladu nie je rozptyľované. V dôsledku toho môžu byť takéto vodné peroxyesterové emulzie nebezpečné ako čistý peroxyester. Jedeným z predmetov emulzií podľa tohto vynálezu preto bolo vyvinúť prípravky, ktoré netvorí významné množstvo nebezpečnej fázy pri zahrievaní. Konkrétnejšie sa emulzie považujú za bezpečné, ak sa tvorí menej než 10 % objemových jednej alebo viacerých ďalších fáz alebo, ak sa prejaví viac než 10 % objemových oddelenia fáz, žiadna z fáz má obsah peroxyesteru taký, že obsah aktívneho kyslíka je väčší než 1 % hmotnostné. Emulzie, ako je opísané v tomto dokumente, sa vyhodnotili z hľadiska bezpečnosti tým, že sa udržiavali počas 8 hodín pri teplote, ktorá je 30 °C nad známou samourýchľujúcou rozkladnou teplotou (SADT) peroxidu.

Emulzie podľa tohto vynálezu sa môžu vyrábať konvenčným spôsobom. Typicky sa látky emulzie zmiešajú a/alebo homogenizujú použitím známeho zariadenia, ako sú napríklad koloidné mlyny, perlové mlyny, tlakové homogemizátory, fluidizátory, ultrazvukové homogemizátory, atď. Pretože mnohé peroxyestery nie sú stabilné pri vyšších teplotách, zmiešavanie a/alebo homogenizovanie by malo byť robené pod teplotu 15 °C, výhodne dosť nižšie ako SADT.

Emulzie podľa tohto vynálezu sa výhodne používajú v suspenzných alebo emulzných polymerizačných procesoch. Môžu sa však tiež použiť v iných procesoch, ako napríklad procesoch modifikácie polymérov, reakciách zosieťovania, procesoch blokovej polymerizácie a vulkanizačných procesoch, napríklad nenasytených polyesterových živíc. V týchto procesoch môžu reagovať rôzne monoméry a/alebo polyméry; vrátane napríklad akrylátov, vinylestero, vinyl-halogenidov, vinylérov, vinylových aromatických látok, ako napríklad styrén, nižšie alkény, polybutadién, kopolyméry metakrylát-butadién-styrén a podobne. Tieto emulzie sa preto môžu použiť, napríklad v blokovej polymerizácii vinylchloridového monoméru (VCM). Ale tieto emulzie sa výhodnejšie používajú v suspenznom alebo emulznom polymerizačnom procese, kde reagujú najmenej VCM, styrén alebo (met)akrylát. Najvýhodnejšie je použitie emulzií v suspenznom polymerizačnom procese najmä s VCM. Tieto emulzie sú len vtedy použiteľné v týchto procesoch, keď neovplyvňujú vlastnosti výsledného polyméru, alebo ak to robia, tak len vo veľmi obmedzenom rozsahu. Vo vhodnom VCM polymerizačnom procese to znamená, že sa nepozoruje znečistenie a nie sú ovplyvnené veľkosť častíc PVC, poréznosť, počet rybičiek očiek a elektrické vlastnosti.

Peroxyesterové emulzie podľa tohto vynálezu a ich použitie sú ďalej ilustrované v nasledujúcich príkladoch.

Príklady uskutočnenia vynálezu

V príkladoch sú použité nasledujúce produkty a skratky:

LL02 = Gohsenol® LL02, PVA ex Nippon Gohsei
 55-2H = Alcotex® 55-2H, PVA ex Revertex
 UMR10M = Unitika® UMR10M, PVA ex Unitika
 552P = Alcotex 552P (ako 100% aktívny materiál), PVA ex Revertex
 KP08 = Gohsenol KP08, PVA ex Nippon Gohsei
 KH17 = Gohsenol KH17, PVA ex Nippon Gohsei
 M05/190 = Polyviol® M05/190, PVA ex Wacker
 GH20 = Gohsenol GH20, PVA ex Nippon Gohsei
 Berol® 08 = etoxylovaný stearylalkohol ex Akzo Nobel (HLB = 18,7)
 Myrj® 53 = etoxylovaná kyselina stearová ex ICI (HLB = 17,9)
 Softigen® 767 = etoxylovaný kaprín/caprylový glycerid ex Hüls (HLB = 18,0)
 Tween® 20 = etoxylovaný sorbitanmonolaurát ex ICI (HLB = 16,7)
 Remcopal® 20 = etoxylovaný laurylalkohol ex Ceca (HLB = 16,0)
 Ethylan® R = etoxylovaný cetyl/oleylalkohol ex Akcros (HLB = 15,4)

Tieto peroxyestery sa používali v týchto príkladoch typicky ako priemyselné typy (surové reaktorové produkty). Na výrobu emulzií spĺňajúcich kritéria podľa tohto vynálezu sa však tiež môžu použiť čistené peroxyestery.

Príklady 1 až 4

Vyrobila sa vodná emulzia 2,4,4-trimetyl-pentyl-2-peroxyneodekanoátu pomocou pridania do nádoby chladenej pri -5 °C:

- 50 % hmotnostných 2,4,4-trietyl-pentyl-2-peroxyneodekanoátu (100% aktívny materiál), dodávaný ako priemyselný typ Trigonox® 151 s čistotou väčšou ako 85 %,
- 3,0 % hmotnostného PVA (pozri tabuľka),
- 0,3 % hmotnostného Berol 08 (etoxylovaný masťný alkohol, HLB = 18,7),
- zvyšok je 76/24 zmes voda/metanol, ktorá nezamrzá pri -20 °C. Potom sa iniciátor dispergoval so zariadením UltraTurrax® type S25N-25GM (4 minúty/kg emulzie) pri plnom výkone, pričom sa teplota zmesi roztok/disperzia udržiavala pri 0 až 5 °C pod SADT iniciátora. V príklade 4 bolo množstvo Berol 08 znížené na 0,2 % hmotnostného. Tabuľka 1

Príklad	1	2	3	4
PVA	LL02	55-2H	UMR10M	552P
hydrolýza (%)	45-51	54-57	62,5-67,5	54-57

Po výrobe

Erichsen (mPa.s)	385	345	hranica	250
Brookfield (mPa.s)	790	610	1600	360
d50/d99 (µm)	1,1/15,4	0,8/2,8	0,7/2,0	0,9/2,5

Po 12 týždňoch uskladnenia

Erichsen (mPa.s)	315	265	420	bez údajov
Brookfield (mPa.s)	1970	460	1080	bez údajov
d50/d99 (µm)	5,2/36,3	2,9/4,3	2,5/3,4	bez údajov

Všetky tieto emulzie boli akceptovateľné. Emulzie podľa príkladov 2 a 4 sú výhodné.

Porovnávacie príklady A až D

Príklad 1 sa opakoval použitím iných PVA s nasledujúcim výsledkom.

Tabuľka 2

Porovnávací príklad	A	B	C	D
PVA	KP08	KH17	M05/190	GH20
hydrolyza (%)	71-75	78-82	81-84	87-89

Po výrobe

Erichsen (mPa.s)	>500	>500	>500	>500
Brookfield (mPa.s)	5990	>10000	>10000	3030
d50/d99 (µm)	2,1/12,8	2,2/15,2	2,0/14,2	1,4/6,4

Z týchto príkladov 1 až 3 a porovnávacích príkladov A až D vyplýva, že sa v emulziách podľa tohto vynálezu môže použiť len PVA s obmedzeným stupňom hydrolyzy.

Príklad 5 a porovnávací príklad E

V emulzii z príkladu 1 2,4,4-trimetyl-pentyl-2-peroxyneodekanoát bol nahradený s α -kumyl-peroxyneodekanoátom, ktorý bol dodaný ako priemyselný typ Trigonox 99 najmenej 80 % čistoty.

Tabuľka 3

Príklad	5	E
PVA	552P	KP08
hydrolyza (%)	54-57	71-75

Po výrobe

Erichsen (mPa.s)	390	rozklad
Brookfield (mPa.s)	2000	počas
d50/d99 (µm)	1,9/4,4	přípravy

Tieto príklady potvrdzujú, že stabilné a bezpečné emulzie podľa tohto vynálezu môžu byť vyrobené použitím PVA-látok so stupňom hydrolyzy v špecifickom rozsahu.

Príklady 6 až 7

Opakoval sa príklad 5 s výnimkou, že sa použila zmes 50 : 50 (hmotnostných) Alcotex 552P (ako 100 % aktívny materiál) a Unitika UMR10M ako ochranný koloid [Pretože Alcotex obsahuje 40 % aktívneho materiálu, 125 dielov hmotnostných tohto PVA (ako je dodaný) sa spojilo s 50 dielmi hmotnostnými Unitika. Možno si všimnúť, pre pohodlné označovanie, že množstvo zložiek, ktoré je použité, je v tomto dokumente uvádzané ako 100 % čistých materiálov]. V nasledujúcich príkladoch je množstvo PVA konzekventne ako celkové množstvo 100 % aktívneho materiálu, ktorý je použitý. V príklade 6 je množstvo Berol 08 znížené na 0,15 % hmotnostného.

Tabuľka 4

Príklad	6	7
množstvo PVA	1% hmotnostné	1,5 % hmotnostných
priemerná hydrolyza (%)	58,3 - 62,3	58,3 - 62,3

Po výrobe

Erichsen (mPa.s)	275	395
Brookfield (mPa.s)	950	hranica
d50/d99 (µm)	1,2/4,0	2,7/4,0

Po 12 týždňoch uskladnenia

Erichsen (mPa.s)	bez údajov	140
Brookfield (mPa.s)	bez údajov	750
d50/d99 (µm)	bez údajov	5,1/11,7

Obe emulzie boli bezpečné. Z týchto príkladov vyplýva, že sa ako ochranný koloid v emulziách podľa tohto vynálezu môžu použiť tiež kombinácie PVA.

Príklad 8 a porovnávacie príklady F a G

V emulzii z príkladu 1, Alcotex 552P bol použitý ako PVA, pričom Berol 08 bol nahradený s povrchovo aktívnymi látkami podľa tabuľky s nasledujúcimi výsledkami.

Tabuľka 5

Príklad	8	F	G
povrchovo aktívna látka	Myrj 53	Softigen 767	Tween 20
HLB hodnota	17,9	18,0	16,7

Po 12 týždňoch uskladnenia

Erichsen (mPa.s)	440	>500	495
Brookfield (mPa.s)	840	4260	3750
d50/d99 (µm)	7,1/28,2	25,7/92,3	24,4/98,9

Emulzia z príkladu 8 bola bezpečná. Z týchto príkladov vyplýva, že etoxylované glycerylové estery mastných kyselín (ako napríklad Softigen 767) a etoxylované sorbitanové estery (ako napríklad Tween 20), hoci môžu mať požadovanú HLB hodnotu, nemôžu byť použité v emulziách podľa tohto vynálezu.

Príklad 9 a porovnávacie príklady H a I

Opakoval sa príklad 1 s použitím nasledujúceho predpisu:

- 50 % hmotnostných *tert*-butyl-peroxyneodekanoátu (ako 100 %) dodaného ako priemyselný typ Trigonox 23,
- 3,5 % hmotnostného zmesi 50 : 50 Alcotex 552P (ako 100 %) a Unitika UMR10M s priemerným stupňom hydrolyzy 58,3 až 62,3 %,
- v porovnávacom príklade H, 0,5 % hmotnostného neiónovej povrchovo aktívnej látky uvedenej v tabuľke] pričom v porovnávacom príklade I nebola použitá žiadna povrchovo aktívna látka, a
- zvyšok je 74/26 zmes voda/metanol.

Tabuľka 6

Príklad	9	H	I
Povrchovo aktívna látka	Remcopal 20	Ethylan R	žiadna
HLB hodnotou	16,0	15,4	n.r.

Po výrobe

Erichsen (mPa.s)	480	>500	>500
Brookfield (mPa.s)	1440	>2000	1550
d50/d99 (µm)	1,2/6,0	0,7/5,0	0,7/5,9

Emulzia z príkladu 9 bola bezpečná, pričom emulzia z porovnávacieho príkladu I nebola bezpečná. Tieto príklady ukazujú, že povrchovo aktívne látky vhodného typu (etoxylovaný masťný alkohol) nemôžu byť použité, ak HLB hodnota je pod 16,5 a že sa vyžaduje použitie povrchovo aktívnej látky.

Príklad 10 a porovnávací príklad J

Emulzia 2,4,4-trimetylpentyl-2-peroxyneodekanoátu bola použitá v polymerizácii VCM v 1 litrovom nehrdzavejúcom oceľovom Büchi autokláve s trojlopatkovým miešadlom, priechkou a teplotným senzorom. Polymerizačný predpis bol nasledujúci:

VCM	250g
H ₂ O	520g
KP-08	0,39g
Peroxyesterová emulzia čistého peroxidu na VCM)	0,26 g (0,05 % hmotnostného
Na ₂ HPO ₄	0,1 g
NaH ₂ PO ₄	0,1 g

PVA sa rozpustil vo vode a pridal sa fosfátový pufo. Reaktor sa evakuoval a premyl s N₂ štyrikrát (pri laboratórnej teplote). Za premiešavania pri 735 ot./min. sa pridal VCM. Následne sa reaktor zahrieval na 53,5 °C počas 25 minút. Potom sa pridala emulzia iniciátora pomocou injektovania cez septum. Polymerizácia sa zastavila po 480 minútach pomocou vypustenia nezrcagovaného VCM a ochladenia. PVC, ktorý sa tvoril sa odfiltroval, premyl s H₂ a počas noci sa pri 30 °C vysušil vo vzdušnej peci a analyzoval sa. Konverzia sa určila gravimetricky, stredná veľkosť častíc pomocou Coulter® Counter Multisizer, sytná hustota s Erichsen Din Cup 243/11,8, suchý tok s rovnakým Din Cup, absorpcia plastifikátora podľa DIN 53417 a počet „rybích očiek“, ako je opísané O. Leachs v Kunststoffe Band 50(4), 1960, str. 227 až 234.

V príklade 10 emulzia 2,4,4-trimetylpentyl-2-peroxyneodekanoátu bola emulzia podľa príkladu 4, pričom v porovnávacom príklade J bola emulzia pripravená pomocou dispergovania 50 % hmotnostných peroxyesteru a 3 % hmotnostné Unitika UMR10M v 47 % hmotnostných zmesi 74/26 voda/metanol. Viskozita poslednej emulzie nebola podľa tohto vynálezu. Výsledky sú uvedené.

Tabuľka 7

Príklad	10	J
výťažok na VCM (%)	81,2	76
znečistenie	žiadne	trochu
PVC častice >800 µm (g)	0,12	2,85
PVC sytná hustota (g/l)	374	404
PVC suchý tok	3,02	3,36
PVC stredná veľkosť častíc (µm)	125,7	139,0
počet „rybích očiek“ (približne)	50	100
DOP absorpcia (%)	29,5	26

Tieto príklady ukazujú, že emulzie podľa tohto vynálezu sú veľmi vhodné na výrobu PVC.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vodná emulzia peroxyesteru, ktorý je kvapalným pri -20 °C, obsahujúca ochranný koloid, neiónovú povrchovo aktívnu látku a činidlo proti zamŕznaniu, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že ochranným koloidom je polyvinylacetát so stupňom hydrolyzy v rozmedzí 45 a 68 % molových a neiónová povrchovo aktívna látka má HLB hodnotu 16 alebo vyššiu a je vybraná z alkylénoxidových blokových kopolymérov, etoxylovaných masťných alkoholov a etoxylovaných masťných kyselín.

2. Vodná emulzia podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že peroxyester je prítomný v množstve 45 až 65 % hmotnostných.

3. Vodná emulzia podľa nároku 1 alebo 2, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že polyvinylacetát má stupeň hydrolyzy v rozmedzí 45 a 62,5 % molových, výhodne v rozmedzí 50 a 60 % molových.

4. Vodná emulzia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že polyvinylacetát je prítomný v množstve v rozmedzí 0,5 a 10 % hmotnostných.

5. Vodná emulzia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že povrchovo aktívna látka je etoxylovaný masťný alkohol alebo etoxylovaná masťná kyselina.

6. Vodná emulzia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že povrchovo aktívna látka je prítomná v množstve od 0,05 do 5 % hmotnostných, výhodne 0,1 až 2 % hmotnostné.

7. Vodná emulzia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že povrchovo aktívna látka má HLB hodnotu 17 alebo vyššiu.

8. Vodná emulzia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že činidlo proti zamŕznaniu je látka vybraná zo skupiny pozostávajúcej z metanolu, etanolu, izopropanolu, glykolu, prapándiolu, glycerolu a ich kombinácií a je použité v takom množstve, aby emulzia nezamŕzala pri teplote -20 °C.

9. Vodná emulzia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že priemerná veľkosť kvapiek peroxyesteru v emulzii je menšia než 20 µm.

10. Vodná emulzia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že viskozita emulzie je menšia než 500 mPa.s, keď sa analyzuje viskozimetrom Erichsen.

11. Vodná emulzia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**,

že viskozita emulzie je menšia než 2000 mPa.s, keď sa analyzuje s Brookfield LVT a vretenom sp3 pri 12 otáčkach/minútu.

12. Použitie emulzie podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 11, ako zdroj voľných radikálov.

13. Použitie podľa nároku 12, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že voľné radikály sú použité v polymerizačnom procese.

14. Použitie podľa nároku 13, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že je polymerizovaný vinylchlorid, voliteľne spolu s ďalšími monomérmi a/alebo v prítomnosti polyméru.

Koniec dokumentu
