

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 826 481**

51 Int. Cl.:

B01F 17/00 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2015** **PCT/FR2015/052758**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2016** **WO16059342**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2015** **E 15787266 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2020** **EP 3206779**

54 Título: **Emulsión acuosa de peróxido de dialquilo**

30 Prioridad:

17.10.2014 FR 1459972

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.05.2021

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

TARTARIN, ISABELLE;
COCHET, JACQUES y
LOHR, JUERGEN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 826 481 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Emulsión acuosa de peróxido de dialquilo

Campo de la invención

5 La invención tiene por objeto una emulsión acuosa de peróxido de dialquilo, conservada a temperatura ambiente, que comprende un agente emulsionante específico, a saber, un emulsionante no iónico polietoxilado, y más particularmente al menos un éster de sorbitán.

La presente invención se refiere también al procedimiento de preparación de tal emulsión así como a la utilización de esta emulsión en aplicaciones para las que está particularmente destinada.

Antecedentes de la técnica

10 Los peróxidos orgánicos son especies muy inestables cuando se calientan. En caso de elevación incontrolada de la temperatura, ciertos peróxidos orgánicos corren el riesgo de inflamarse o de hacer explosión de manera violenta. Este comportamiento es por lo tanto, incompatible especialmente con las normas vigentes para el transporte y el almacenaje de materiales peligrosos.

15 Por lo tanto, los peróxidos orgánicos deben ser puestos en un disolvente (flegmatizador) o en suspensión/emulsión en agua para poder ser transportados (emulsión de aceite en agua). La presencia de un flegmatizador (disolvente, agua) atenúa en gran medida la violencia de la descomposición.

20 Por otra parte, el mayor interés de las emulsiones/suspensiones de peróxidos orgánicos en agua reside en el hecho de que en caso de descomposición, ésta se producirá sin mayor riesgo de incendio porque el agua constituye una potente reserva de absorción de las calorías mientras que un flegmatizador (únicamente disolvente, sin presencia de agua) podrá incendiarse.

Las emulsiones de peróxidos orgánicos líquidos en agua se han desarrollado principalmente para los peróxidos que deben ser conservados a baja temperatura. Se encuentran en particular, los peroxidicarbonatos, ciertos peroxiésteres y los diácidos.

25 La aplicación principal de estos peróxidos muy reactivos con respecto al criterio de temperatura, convencionalmente en forma de emulsión, es la polimerización o la copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados, especialmente del cloruro de vinilo.

30 Cuando los peróxidos orgánicos tienen una temperatura de descomposición autoacelerada (SADT) muy por encima de la temperatura ambiente, el beneficio de la forma flegmatizada (de tipo disolvente o agua) puede residir también en la ganancia en el almacenaje en términos de cantidad de peróxido orgánico. por cambio de clase de almacenaje según las normativas nacionales vigentes. Esto puede permitir conservar en la unidad de producción una cantidad de peróxido orgánico más importante que cuando el peróxido está flegmatizado.

35 Así, por ejemplo, el peróxido de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxihexano) en estado puro se clasifica como UN3103, es decir de tipo C mientras que diluido al 50 % en peso en un aceite mineral, pasa a ser clasificado como UN3109 es decir de tipo F (clasificación UN "Transporte de mercancías peligrosas" en relación con los peróxidos). En la regulación holandesa para el almacenaje de peróxidos orgánicos, conocida como VROM, es posible almacenar en los equipos de dosificación 5000 litros de un peróxido de tipo F o 100 litros de un peróxido de tipo C.

Esta ventaja logística está, por tanto, ligada a la mejora de la seguridad del peróxido orgánico por la presencia del flegmatizador (disolvente o agua).

40 Sin embargo, en ciertas aplicaciones, la presencia de un disolvente (en el caso de un flegmatizador de tipo aceite) puede presentar durante la utilización ciertos inconvenientes tales como la exudación, en particular cuando el peróxido se utiliza en extrusión a alta temperatura. o una exudación potencial ("condensación") durante la utilización del polímero en el que se añade el peróxido orgánico.

Esta emulsión debe permanecer estable sin separación de fases durante al menos dos meses de almacenaje a temperatura ambiente.

45 En la actualidad, no existe en el mercado ninguna emulsión acuosa a base de peróxido de dialquilo que permita garantizar una seguridad óptima para los peróxidos de este tipo y que sea apta para el almacenaje industrial, es decir, sin separación de fases durante un período relativamente largo (plazo mínimo de dos meses).

50 En la técnica actual, se conocen por el documento US3988261 emulsiones acuosas congeladas de peróxidos que deben ser conservadas en frío, tales como los perésteres o los peroxidicarbonatos, pero la enseñanza de esta patente no se refiere a los peróxidos de dialquilo que son peróxidos de naturaleza diferente.

Las emulsiones de peróxidos de dialquilo se contemplan en el documento US 4440885 pero el estado físico del peróxido es sólido, después éste se disuelve en un disolvente apropiado antes de ser puesto en emulsión en agua. Este documento describe la utilización de tres emulsionantes de HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo) global (HLB de la emulsión y no de los diferentes componentes) comprendido entre 9 y 20 pero estas composiciones no son estables más allá de una semana (desfase de la emulsión). Por otra parte, este disolvente provoca problemas de exudación por encima de las extrusoras, como se ha mencionado anteriormente.

El documento GB 2073046 divulga emulsiones acuosas de peróxido que comprenden 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexano y una mezcla de tres emulsionantes que consisten en un trimetil nonil éter de polietilenglicol, un nonil fenoxi polietileno etanol y un condensado de óxido de propileno con bases hidrófilas formadas por la condensación de óxido de etileno con etilenglicol. Este documento no menciona más que un almacenaje de tres días a una semana.

El documento US 7943685 describe una aplicación muy particular donde se produce un látex de elastómero y de un peróxido orgánico de tipo dialquilo, se utilizan un emulsionante de tipo iónico (lauril sulfato de sodio) y aditivos específicos para la reticulación de los elastómeros, oleato sulfato de metilo, dos mercaptoimidazoles de zinc. En este documento, el látex se produce justo antes de la utilización, por lo que la noción de estabilidad sin desfase de varios meses no es un criterio considerado aquí.

El documento WO 00/42078 divulga composiciones de emulsiones de peróxidos orgánicos que incluyen, por tanto, los peróxidos de dialquilo en presencia de copolímero de ácidos dicarboxílicos α , β insaturados parcialmente etoxilados sobre la función de ácido carboxílico y de α -olefina de C_8 a C_{24} y de alcohol graso etoxilados. Los ejemplos citados en este documento ilustran las composiciones s base de peroxidicarbonatos o de perésteres. Ahora bien, como la estructura de los peróxidos de dialquilo es intrínsecamente menos polar que la de los perésteres o de los percarbonatos, no es posible que los expertos en la técnica extrapolen estos resultados a los peróxidos de dialquilo.

El documento WO 01/32613 reivindica por su parte, la realización de una emulsión de diferentes peróxidos orgánicos por la síntesis directa en emulsión del peróxido en cuestión. Se emulsionan los halogenuros correspondientes. Los ejemplos dados no se refieren a peróxidos de dialquilo sino a peróxidos típicamente utilizados para la fabricación de PVC (perésteres, peroxidicarbonatos, diacilos). Los emulsionantes utilizados en este caso son a base de PVA parcialmente hidrolizado, de éteres de alquilcelulosa (tipo metilcelulosa o hidroxipropilcelulosa), de gelatina, de polivinilpirrolidona, de monoaurato de sorbitán polietoxilado, de ácido poliacrílico.

El documento WO 2011/015567 divulga la composición de una emulsión acuosa de un peróxido con un nivel de oxígeno activo superior o igual al 7 % en peso. Los ejemplos de este documento describen únicamente el caso de un peróxido de diacilo particular, el peróxido de diisobutirilo, que es el único peróxido presente en los ejemplos. El objeto de este documento consiste en asegurar el transporte de peróxidos orgánicos que se descomponen rápidamente, lo que no es una problemática idéntica a la estabilización a largo plazo (varios meses) de una emulsión acuosa transportable *ab initio*, es decir, no peligrosa. El objeto de este documento consiste en desarrollar una emulsión para un peróxido orgánico intrínsecamente altamente inestable que no podría ser transportado en estado puro sino únicamente diluido (disolvente o emulsión acuosa), lo que no es el caso de todos los peróxidos descritos en este documento ya que en particular es sabido que un buen número de peróxidos de dialquilo, aunque tienen un nivel de oxígeno activo elevado y superior al 7 % en peso, pueden ser transportados en estado puro. Como ya se ha mencionado anteriormente, la ventaja de una emulsión de tales peróxidos de dialquilo radica en las condiciones de utilización y/o de almacenaje más favorables que un producto puro y/o diluido en disolvente. La problemática reside aquí por tanto, en la búsqueda de una composición de peróxido de dialquilo estable en almacenaje a temperatura ambiente (sin separación de fases durante al menos dos meses).

El peróxido de diisobutirilo se debe poner necesariamente en emulsión a baja temperatura según los ejemplos citados en el documento WO 2011/015567 y se conserva también a baja temperatura (inferior a 0 °C, más precisamente a -25 °C/-30 °C en los dos ejemplos). Ahora bien, los expertos en la técnica saben perfectamente que la temperatura es un parámetro clave en la estabilización/desestabilización de una emulsión. Como se indica en el documento "Techniques de l'Ingénieur – Procédés d'emulsification - Mécanisme de formation des émulsions" de JP Canselier et M Poux, documento J2-152, publicado el 10 de junio de 2014, más precisamente en el párrafo 1.3.3, así como en el ejemplo 1 del documento WO 2011/015567 donde un aumento de temperatura a 35 °C desestabiliza la emulsión, un aumento de temperatura influiría en la solubilidad del emulsionante en el agua, por lo tanto en su concentración residual en la fase continua y de este modo influiría en la tensión superficial de la zona interfacial.

Por otra parte, la agitación térmica y el movimiento browniano son más elevados a temperatura positiva que negativa, puesto que se facilita la reunión entre las gotitas de manera que la estabilidad de la emulsión se verá reducida. También es importante señalar la influencia de la viscosidad de las fases presentes y de la propia emulsión sobre la calidad de la emulsión y sobre su estabilidad, pero un aumento de temperatura tenderá a reducir su viscosidad y por tanto potencialmente se podrán acelerar los fenómenos de cremado y floculación. Como resultado, lo que se sabe de las emulsiones de peróxido orgánico no congeladas conservadas a temperatura negativa es difícilmente extrapolable a las emulsiones de peróxido orgánico y en particular de peróxido de dialquilo conservadas a temperatura ambiente.

Además, cabe señalar que el peróxido de diisobutirilo es un compuesto significativamente más polar que los peróxidos de dialquilo porque contiene, además del enlace peroxídico (enlace oxígeno-oxígeno), grupos polares de tipo carbonilos (acilos). Sin embargo, los expertos en la técnica saben que la realización de una emulsión de aceite en agua de un compuesto orgánico menos polar (aquí el peróxido de dialquilo) requerirá una energía más importante o

Finalmente, la particularidad de esta emulsión del documento WO 2011/015567 radica en el hecho de que el peróxido orgánico, demasiado peligroso en estado puro, es flegmatizado previamente en un disolvente y después se pone en emulsión. La composición de esta emulsión es a su vez muy próxima a la descrita en el documento WO 03/095500.

Se conoce también el documento JP 2001064312, que divulga igualmente una emulsión de peróxidos polares estables en condiciones de temperaturas frías (-15 °C). Las cinco emulsiones presentadas en los ejemplos de este documento comprenden todas sistemáticamente un anticongelante, un coloide protector (más precisamente un acetato de polivinilo PVA) y un emulsionante. Por otra parte, los tres peróxidos de los ejemplos - peroxi isobutirato de terc-butilo (Kayaester O), di-(3,5,5-trimetilhexanoil)-peróxido (Trigonox 36) y peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo (Kayacarbon EH) – presentan todos grupos polares de tipo carbonilo (acilo, éster y/o carbonato) además de la unión de peróxido oxígeno-oxígeno.

Breve descripción de la invención.

Se ha constatado que los agentes de suspensión de tipo acetato de polivinilo parcialmente hidrolizados o los derivados de celulosa no permiten, cuando se utilizan solos, conservar los peróxidos de dialquilo en emulsión acuosa en un

Sin embargo, a menudo tales agentes de suspensión se utilizan en cambio para la estabilidad de la emulsión de peroxidicarbonatos, de diacilos o de perésteres almacenados en frío.

El solicitante ha descubierto así, después de varios experimentos y manipulaciones, que es necesario utilizar un tensioactivo no iónico polietoxilado pero que la naturaleza de este emulsionante no iónico es importante de modo que los objetivos de la invención no se alcanzan con todos los tipos de emulsionantes no iónicos. Así, cuando se utilizan solos (cuando se utiliza un único agente emulsionante), los emulsionantes no iónicos de tipo acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado y/o derivado de celulosa (las celulosas puras no se pueden utilizar como emulsionante, en particular para este tipo de peróxido) no entran en el marco de la presente invención.

El solicitante se refiere, para definir lo que se debe entender por la expresión "tensioactivo no iónico", al artículo titulado "tensioactifs" de 1995 por Chantal Larpent, en las ediciones "les techniques de l'ingénieurs".

Por tanto, la presente invención se refiere a una emulsión acuosa de peróxido de dialquilo que consiste en:

- al menos un peróxido de dialquilo en forma líquida a temperatura ambiente, que representa entre 10 % y 75 % en peso de la emulsión,
- al menos un agente emulsionante que representa de 0,01 % a 10 % en peso de la emulsión,
- de forma opcional, al menos un agente anticongelante,
- eventualmente al menos un aditivo funcional,
- agua, cuya cantidad se determina para completar el resto de dicha emulsión (100 %),

caracterizada porque el agente emulsionante es un tensioactivo no iónico polietoxilado seleccionado entre los ésteres de ácidos carboxílicos etoxilados, las amidas etoxiladas, las aminas grasas etoxiladas, los aceites animales, hidrogenados o no, etoxilados, los aceites vegetales, hidrogenados o no, etoxilados, preferiblemente un aceite de ricino que comprende de 10 a 20 moles de óxido de etileno, o una mezcla de tal aceite etoxilado con un éster de sorbitán, él mismo etoxilado o no, los ésteres de sorbitán etoxilados, los ésteres de glicerol etoxilados, una mezcla de al menos dos ésteres de sorbitán de los cuales uno es un éster de sorbitán etoxilado.

Se entiende aquí que el peróxido de dialquilo se presenta en forma líquida a "temperatura ambiente", es decir, una temperatura comprendida entre 10 °C y 30 °C (Celsius), preferiblemente entre 15 °C y 25 °C.

Por la expresión "tensioactivo no iónico etoxilado", la emulsión acuosa según la invención pretende excluir los acetatos de polivinilo (PVA) parcialmente hidrolizados, utilizados habitualmente en la actualidad para ciertas emulsiones acuosas (a base de peroxidicarbonatos, peroxiésteres y/o peróxido de diacilos), y los derivados de celulosa, del tensioactivo no iónico utilizable para cumplir los criterios de la invención, porque el solicitante ha demostrado que para estos tensioactivos, utilizados solos, las emulsiones no cumplen el criterio esencial de almacenaje industrial, dicho de otra manera, la emulsión que contiene tales componentes cambia de fase en un plazo inferior a dos meses. En cambio, su utilización como aditivo de la emulsión no se excluye de los límites de esta invención, especialmente para ajustar la viscosidad de la emulsión y en particular cuando se desea hacerla menos fluida.

Se entiende por "acetatos de polivinilo" parcialmente hidrolizados todos los derivados o componentes que comprenden al menos una función de acetato de polivinilo o que están incluidos en la familia de los acetatos de polivinilo, y que tienen un grado de hidrólisis superior o igual al 10 % en moles y una viscosidad a 20-23 °C, como se mide convencionalmente por los expertos en la técnica (esto es al 4 % en solución acuosa en agua o por viscosimetría Brookfield RVT 3/20), superior o igual a 1 mPas. Estos acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados se pueden elegir entre los copolímeros de bloque o estadísticos.

Se entiende por "derivados de celulosa" los componentes derivados de celulosa conocidos por los expertos en la técnica. Así, los derivados de celulosa se clasifican en función del tipo de tratamiento químico en acetato de celulosa, siendo las principales familias de derivados de celulosa los éteres de celulosa y los ésteres de celulosa.

A modo de ejemplo de tales derivados de celulosa, se citarán la metilcelulosa (MC), la hidroxietilcelulosa (HEC), la carboximetilcelulosa (CMC) y la metilhdroxipropilcelulosa (MHPC).

Según un aspecto particularmente interesante, la emulsión acuosa según la invención presenta una SADT ("Self Accelerating Decomposition Temperature") superior o igual a 50 °C, preferiblemente superior o igual a 60 °C.

Se ha demostrado que el HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo) global del emulsionante debe estar comprendido entre 5 y 14, preferiblemente entre 7 y 12, aún más preferiblemente entre 9 y 10.

Cabe señalar que el anticongelante se utilizará cuando la emulsión acuosa se destina a ser almacenada en frío, típicamente en un ambiente cuyas temperaturas son inferiores a 0 °C. El anticongelante sirve entonces típicamente para evitar la formación de geles.

Es importante señalar que, a nivel industrial, el interés de desarrollar una emulsión de peróxidos de dialquilo estable al menos dos meses durante un almacenaje a temperatura ambiente es muy grande. Por estabilidad de la emulsión se entiende aquí la presencia de una única fase de aspecto lechoso sin presencia de una fase orgánica pura (nivel de pureza superior al 60 %), que haría que la emulsión perdiera su interés, en particular con respecto a su seguridad en almacenaje.

A continuación se presentan otras características y particularidades de la mezcla primaria de la invención:

- preferiblemente, el agente emulsionante consiste en al menos un éster de sorbitán etoxilado;
- ventajosamente, el agente emulsionante consiste en una mezcla de al menos dos ésteres de sorbitán, de los cuales uno es un éster de sorbitán etoxilado;
- según una posibilidad ofrecida por la invención, el agente emulsionante consiste en un aceite vegetal etoxilado, preferiblemente un aceite de ricino que comprende de 10 a 20 moles de óxido de etileno, o en una mezcla de dicho aceite etoxilado con un éster de sorbitán, estando él mismo etoxilado o no;
- el peróxido de dialquilo representa más del 40 % en peso de la emulsión, preferiblemente entre 55 y 65 % en peso de dicha emulsión;
- ventajosamente, el agente emulsionante representa entre 1 % y 3 % en peso de la emulsión;
- preferiblemente, el peróxido de dialquilo consiste en el 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexano;
- en el caso en que el agente emulsionante consiste en al menos un éster de sorbitán, dicho éster de sorbitán consiste en un monolaurato, mono o tri oleato, mono o triestearato de sorbitán y sus estructuras etoxiladas;
- también en este último caso, el éster de sorbitán etoxilado presenta un grado de etoxilación inferior o igual a 20 moles de óxido de etileno.

La invención se refiere también a un procedimiento de preparación de la emulsión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende las etapas de:

- dispersión y homogeneización en agua del agente emulsionante, después
- adición de peróxido de dialquilo a la emulsión acuosa, después
- la mezcla así formada se emulsiona a lo largo de una etapa de emulsión a una temperatura inferior a 30 °C, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 18 °C y 25 °C.

Por el término "emulsionado" se entiende el hecho de agitar o mezclar, preferiblemente utilizando un agitador que gire al menos a 2000 rpm ("revoluciones por minuto") o incluso más de 5000 rpm, el medio de reacción o el medio de introducción de los diferentes componentes que forman la emulsión según la invención.

La invención se refiere también a una utilización de la emulsión acuosa como se ha mencionado antes, para:

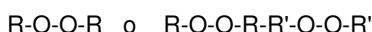
- la reticulación de elastómeros, o
- la polimerización de derivados de etileno o monómeros acrílicos solos o con otros monómeros.

En efecto, no está excluido utilizar el peróxido de dialquilo tal como se describe en la presente invención en aplicaciones para la polimerización de derivados de etileno o de monómeros acrílicos solos o con otros monómeros, cuando la presencia de agua no impide la polimerización.

La descripción que sigue se da únicamente a modo de ilustración y no de limitación.

Descripción detallada de la invención

Con respecto al peróxido de dialquilo, éste se presenta en las siguientes formas brutas convencionales:



Así, las ramificaciones R o R' pueden consistir en componentes alifáticos (como es el caso en los ejemplos que se presentan a continuación) pero también eventualmente en ramificaciones que llevan funciones aromáticas o cíclicas.

A modo de ejemplo de componentes que pertenecen a la familia de los peróxidos de dialquilo, se pueden citar especialmente el 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano-3 (Luperox® 130), el peróxido de diterc-butilo (Luperox® DI), el peróxido de diterc-amilo (Luperox® DTA), el peróxido de terc-butil-cumilo (Luperox® 801), di(terc-butilperoxi-isopropil)-benceno (Luperox® F y Luperox® 802), el 2,5-dimetil-2,5(di(terc-butilperoxi)hexano (Luperox® 101), el peróxido de dicumilo (Luperox® DCP), el 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano (Trigonox® 301) y el 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano (Trigonox® 311). Por supuesto, una mezcla de estos peróxidos también forma parte de la invención.

En lo que sigue, los ejemplos de realización de emulsión acuosa según la invención comprenden todos 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexano, pero por supuesto se han ensayado otros peróxidos de la familia de peróxidos de dialquilo y presentan resultados sustancialmente similares a los presentados aquí con este peróxido.

En cuanto al agente emulsionante, consiste en un agente no iónico polietoxilado seleccionado entre los ésteres de ácidos carboxílicos etoxilados, las amidas etoxiladas, las aminas grasas etoxiladas, los aceites animales, hidrogenados o no, etoxilados, los aceites vegetales, hidrogenados o no, etoxilados, preferiblemente un aceite de ricino que comprende de 10 a 20 moles de óxido de etileno, o en una mezcla de tal aceite etoxilado con un éster de sorbitán, él mismo etoxilado o no, los ésteres de sorbitán etoxilados, los ésteres de glicerol etoxilados, una mezcla de al menos dos ésteres de sorbitán de los cuales uno es un éster de sorbitán etoxilado. Los PVA parcialmente hidrolizados y los derivados de celulosa no pueden ser utilizados solos en el marco de esta invención (como agente emulsionante) pero eventualmente se puede contemplar su utilización como aditivos.

A continuación, se presenta la invención principalmente con al menos un éster de sorbitán, así como una composición con aceite de ricino, pero por supuesto se han ensayado otros emulsionantes no iónicos polietoxilados y presentan características y propiedades idénticas o sustancialmente similares a las presentadas en la presente memoria.

Por otra parte se debe destacar que a nivel de los ejemplos de composiciones según la invención, están presentes dos agentes emulsionantes no iónicos, pero el solicitante ha descubierto que los objetivos de la invención - a saber, en particular, realizar una emulsión de peróxido de dialquilo estable en el tiempo a temperatura ambiente - se logran, o casi se logran, cuando se utiliza en la emulsión un único tensioactivo no iónico (excluyendo PVA o derivado de celulosa).

El solicitante ha constatado que los ejemplos de tensioactivos que satisfacen los criterios de la invención se eligen entre alquilfenoles etoxilados, alcoholes grasos etoxilados, ésteres de ácidos carboxílicos etoxilados, amidas etoxiladas, aminas grasas etoxiladas, copolímeros en bloques etoxilados propoxilados, aceites vegetales o animales (hidrogenados o no) etoxilados, ésteres de sorbitán y/o ésteres de sorbitán etoxilados, ésteres de glicerol etoxilados.

La presente invención tiene la ventaja adicional de ofrecer a la aplicación pretendida el mismo nivel de rendimiento que el peróxido de dialquilo utilizado puro.

En cuanto al agente anticongelante, presente de forma opcional en la emulsión, se pueden citar, a modo de ejemplos, los monoalcoholes, dioles y trioles tales como metanol, etanol, etilenglicol, isopropanol, n-propanol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, glicerol, butan-1-ol, butan-2-ol, butan-1,3-diol y butan-1,4-diol y sus mezclas, comprendiendo estas mezclas al menos dos de los agentes anticongelantes enumerados anteriormente, típicamente uno de tipo alcohol ligero y el otro de tipo alcohol pesado, ventajosamente una mezcla de metanol y propano-1,2-diol.

La emulsión según la invención puede comprender también uno o varios aditivos funcionales destinados a conferir al polímero al que se añade el peróxido, unas propiedades/características particulares.

Así, en cuanto al aditivo, puede ser elegido entre los antioxidantes; los agentes de protección UV; los agentes de implementación, que tienen por función mejorar el aspecto final durante su implementación, tales como las amidas

5 grasas, el ácido esteárico y sus sales, la etileno bis-estearamida o los polímeros fluorados; los agentes anticondensación; los agentes antibloqueantes tales como sílice o talco; las cargas tales como el carbonato de calcio y las nanocargas como, por ejemplo, las arcillas; los agentes de acoplamiento tales como los silanos; los agentes reticulantes como los peróxidos; los agentes antiestáticos; los agentes nucleantes; los pigmentos; los colorantes, los plastificantes; los fluidificantes y los aditivos retardantes de llama tales como los hidróxidos de aluminio o de magnesio.

La emulsión acuosa líquida de peróxido orgánico de la presente invención también puede contener eventualmente aditivos que incluyen los agentes de ajuste de pH tales como los tampones de fosfato y citrato, los agentes quelantes, los biocidas, por ejemplo fungicidas, los antiozonantes, los antioxidantes, los agentes antidegradantes, los agentes hinchantes y los agentes de desmoldeo.

10 La emulsión acuosa según la invención puede comprender también agentes de ajuste de la viscosidad, tales como los PVA (acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado) o derivados de celulosa.

Finalmente, la emulsión acuosa líquida de peróxido orgánico de la presente invención puede contener también los aditivos utilizados habitualmente para estabilizar el peróxido orgánico o retardar su descomposición, tales como los flegmatizadores (isododecano, aceite mineral, etc.) o los hidroperóxidos.

15 Estos aditivos pueden ser añadidos en las cantidades habitualmente utilizadas y conocidas por los expertos en la técnica. Estos aditivos se utilizan generalmente en contenidos comprendidos entre 10 ppm y 10.000 ppm en peso con respecto al peso del polímero final. Los plastificantes, los fluidificantes y los aditivos retardantes de llama pueden alcanzar cantidades muy superiores a 10.000 ppm.

20 La invención no tiene por objeto definir con precisión la utilización de la emulsión, salvo las utilizaciones mencionadas con precisión que son las más especialmente contempladas en el marco de la presente invención.

Ejemplo de preparación de una emulsión según la invención:

El ejemplo de preparación que se presenta a continuación se ajusta al que ha permitido realizar las emulsiones ensayadas, pero por supuesto los expertos en la técnica pueden realizar las formulaciones deseadas modificando las cantidades que se dan a continuación.

25 La fase acuosa que contiene el agente emulsionante (también llamado "tensioactivo") o la mezcla de agentes emulsionantes y agua se agita entre 500 y 1000 rpm (revoluciones por minuto) y se mantiene a 20-22 °C (Celsius). El peróxido de dialquilo se añade progresivamente al reactor que contiene esta mezcla de agua/tensioactivo o tensioactivos. Se mantiene la agitación durante tres minutos a 2000 rpm. A continuación, se agita vigorosamente el conjunto utilizando un aparato de dispersión "Ultraturrax tipo S-25N 18G" durante dos minutos a 9500 rpm
30 (revoluciones por minuto), después con agitación utilizando una paleta a 1000 rpm durante un minuto.

Cada emulsión se hace sobre 200 gramos en total. La emulsión se almacena en un frasco de polietileno cerrado.

Materias primas utilizadas:

El peróxido de dialquilo consiste en Luperox® 101 con 95 % de pureza de la empresa ARKEMA y es el 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexano.

35 El agua utilizada es típicamente agua destilada de laboratorio.

Los tensioactivos (emulsionantes) utilizados serán precisados en cada ejemplo.

Ensayos realizados:

40 El tamaño de las gotitas (d_{50}) se determina por los medios convencionales, bien conocidos por los expertos en la técnica, utilizando la técnica de difracción de la luz. El término d_{50} corresponde a un diámetro medio tal que el 50 % del volumen de las gotitas de peróxido orgánico en la emulsión acuosa presenta un diámetro inferior a d_{50} . Las medidas se realizan utilizando un dispositivo de Malvern Master Sizer 2000® a temperatura ambiente. El tamaño de las gotitas d_{50} se da con una precisión de $\pm 0,5 \mu\text{m}$ (micrómetros).

45 Las medidas del tiempo de flujo se llevan a cabo utilizando copas consistométricas según la norma DIN 53211 (diámetro de la copa de viscosidad: 4 mm), bien conocidas por los expertos en la técnica. La medida se realiza sobre 100 gramos de emulsión después de acondicionamiento a $+ 5^\circ\text{C}$. Las medidas de tiempo de flujo se expresan en segundos y la precisión es $\pm 10\%$ del valor indicado. Un valor inferior a 50 segundos indica una emulsión fluida.

50 En cuanto a la medida de desfase (presencia de dos fases) o no, el almacenaje de las emulsiones de peróxido de dialquilo se realiza a una temperatura controlada de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. El desfase visual mencionado en los ejemplos se observa cuando una fase orgánica de 0,2 mm de espesor es visible a simple vista o cuando es posible observar una gota grande de líquido en el fondo del frasco (lo que indica una falta de homogeneidad y una inestabilidad de la emulsión de peróxido orgánico) o incluso cuando aparecen dos fases distintas por separación de fases. Las

emulsiones se observan todos los días durante la primera semana posterior a la preparación, después todas las semanas durante el primer mes posterior a la preparación, y después una vez por quincena (de días).

Resultados de los ensayos sobre las muestras:

5 En la tabla 1 a continuación se presentan los resultados de ensayo para emulsiones no conformes a la definición de la invención.

Todas estas emulsiones contienen Luperox® 101 (2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxihexano) que representa el 60 % en peso de la emulsión, es decir, una concentración molar de Luperox® 101 de aproximadamente 63 % para todas estas composiciones.

Cada una de estas composiciones se define con mayor precisión a continuación:

10 - Composición 1A: 1,2 % en peso de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado al 71-73 %, Alcotex® 72,5 de Synthomer; HLB (equilibrio hidrófilo lipófilo) = 11,5

- Composición 1B: 2 % en peso de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado al 88 %, Alcotex® 8804 de Synthomer; HLB = 15,8

15 - Composición 1C: 2 % en peso de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado al 54-57 %, Alcotex® 552P de Synthomer; HLB = 7,8

- Composición 1D: 1,2 % en peso de carboximetilcelulosa, Blanose 7M1C de Ashland Aqualon;

- Composición 1E: 1,2 % en peso de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado al 71-73 %, Alcotex® 72,5 y 1 % en peso de lauril sulfato de sodio (SLS, Aldrich)

- Composición 1F: 1,2 % de dodecibencenosulfato de sodio (Aldrich)

20 Tabla 1

	1A	1B	1C	1D	1E	1F
d ₅₀ (µm)	14	8,5	19,6	Emulsión no homogénea a t = 0	3,8	17
Tiempo de almacenaje cuando se observa el desfase	2 días	3 días	3 días		1 día	1 día

Por tanto, se observará en particular que los agentes emulsionantes ensayados aquí y mencionados en los documentos US 4440885 y WO 01/32613 no permiten obtener una emulsión estable durante el tiempo de almacenaje.

25 En la tabla 1B a continuación, se presentan los resultados de ensayo para las emulsiones de peróxidos orgánicos producidas y almacenadas a temperatura ambiente que comprenden tensioactivos típicamente utilizados en el marco de los peróxidos orgánicos polares (los utilizados en el documento WO 2011/015567) para los cuales la temperatura de realización y de almacenaje de la emulsión es negativa.

30 Todas estas emulsiones contienen Luperox® 101 (2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxihexano) que representa el 60 % en peso de la emulsión, es decir, una concentración molar de Luperox® 101 de aproximadamente el 63 % para todos estas composiciones.

Cada una de estas composiciones se define con mayor precisión a continuación:

- Composición 1BA: 0,8 % en peso de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado al 71-73 %, Alcotex® 72,5 de la empresa Synthomer y 0,8 % en peso de Brij® L23 de Aldrich (alcohol láurico etoxilado con 23 OE, HLB = 16,9)

35 - Composición 1BB: 1,2 % en peso de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado al 71-73 %, Alcotex® 72,5 de la empresa Synthomer y 0,4 % en peso de Brij® L23 de Aldrich (alcohol láurico etoxilado con 23 OE, HLB = 16,9)

- Composición 1BC: 0,8 % en peso de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado al 71-73 %, Alcotex® 72,5 de la empresa Synthomer y 0,8 % en peso de Brij® S 100 de Aldrich (alcohol estearílico etoxilado con 100 OE, HLB = 18)

- Composición 1BD: 1,2 % en peso de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado al 71-73 %, Alcotex® 72,5 de la empresa Synthomer y 0,4 % en peso de Brij® S 100 de Aldrich (alcohol estearílico etoxilado con 100 OE, HLB = 18)

40 Tabla 1B

	1BA	1BB	1BC	1BD
d_{50} (μm)	9,7	8,1	13,9	11,5
Tiempo de almacenaje cuando se observa el desfase	3 días	3 días	3 días	7 días

Se observará que los emulsionantes ensayados (PVA + alcohol graso etoxilado) aquí y que entran en la composición de la emulsión del ejemplo 1 de la patente WO2011/015567 no permiten obtener una emulsión de peróxido de dialquilo que supera una semana de estabilidad.

5 En la tabla 2 a continuación se presentan los resultados de ensayo para emulsiones según la definición de la invención.

Todas estas emulsiones contienen Luperox® 101 (2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano) que representa el 60 % en peso de la emulsión, es decir, una concentración molar de Luperox® 101 de aproximadamente 63 % para todas estas composiciones, excepto la composición 2G que tiene 70 % en peso de Luperox® 101.

Cada una de estas composiciones se define con mayor precisión a continuación:

- 10 - Composición 2A: 0,8 % en peso de trioleato de sorbitán con 20 moles de óxido de etileno (Tween 85, HLB = 10,5) y 0,8 % en peso de monooleato de sorbitán (Span 80, HLB = 4,3) ; HLB global = 7,4
- Composición 2B: 0,8 % en peso de monooleato de sorbitán con 20 moles de óxido de etileno (Tween 80, HLB = 15) y 0,8 % en peso de monooleato de sorbitán (Span 80, HLB = 4,3); HLB global = 9,65
- 15 - Composición 2C: 0,2 % en peso de monolaurato de sorbitán con 20 moles de óxido de etileno (Tween 20, HLB = 16,7) y 1,4 % en peso de monolaurato de sorbitán (Span 20, HLB = 8,6); HLB global = 9,6
- Composición 2D: 1,4 % en peso de trioleato de sorbitán con 20 moles de óxido de etileno (Tween 85, HLB = 10,5) y 0,2 % en peso de monolaurato de sorbitán (Span 80, HLB = 4,3); HLB global = 9,7
- Composición 2E: 0,9 % en peso de trioleato de sorbitán con 20 moles de óxido de etileno (Tween 85, HLB = 10,5) y 0,7 % de monolaurato de sorbitán (Span 20, HLB = 8,6); HLB global = 9,7
- 20 - Composición 2F: 1,2 % en peso de aceite de ricino etoxilado con 20 moles de óxido de etileno (Surfaline® R20, HLB = 9,5) y 1 % en peso de aceite de ricino etoxilado con 12 moles de óxido de etileno (Decohfix® CO70, HLB = 8,2)
- Composición 2G: emulsión al 70 % en peso de Luperox® 101 y 0,8 % en peso de monooleato de sorbitán con 20 moles de óxido de etileno (Tween 80, HLB = 15) y 0,8 % en peso de monooleato de sorbitán (Span 80, HLB = 4,3); HLB global = 9,65

25 Tabla 2

	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G
Tiempo de flujo (s)	17	17	15	17	14	19	24
d_{50} (μm) a t = 0	12,0	10,4	9,1	9,8	10,0	10,0	10,2
Tiempo de almacenaje cuando se observa el desfase	3,5 meses	≥ 4 meses	3,5 meses	3,5 meses	3,5 meses	2,5 meses	2 meses
d_{50} (μm) a t = 2 meses	11,0	8,6	8,0	8,2	9,3	9,8	11,8

La tabla 3 a continuación presenta los resultados para las composiciones 2A, 2B, 2C, 2D y 2E con respecto al tamaño d_{50} de las gotitas de manera más precisa en el tiempo de almacenaje.

Tabla 3

	2A	2B	2C	2D	2E
t = 0 d_{50} (μm)	12,0	10,4	9,1	9,8	10,0

ES 2 826 481 T3

t = 1 mes d ₅₀ (µm)	11,0	12,5	8,1	8,4	8,3
t = 2 meses d ₅₀ (µm)	11,0	8,6	8,0	8,2	9,3
t = 3 meses d ₅₀ (µm)	11,5	8,4	8,0	7,7	9,0

REIVINDICACIONES

1. Emulsión acuosa de peróxido de dialquilo que consiste en:

- al menos un peróxido de dialquilo en forma líquida a temperatura ambiente, que representa entre 10 % y 75 % en peso de la emulsión,
- 5 - al menos un agente emulsionante que representa de 0,01 % a 10 % en peso de la emulsión,
- de forma opcional, al menos un agente anticongelante,
- eventualmente al menos un aditivo funcional,
- agua, cuya cantidad se determina para completar el resto de dicha emulsión (100 %),

caracterizada porque el agente emulsionante es un tensioactivo no iónico polietoxilado seleccionado entre:

- 10 - los ésteres de ácidos carboxílicos etoxilados,
- las amidas etoxiladas,
- las aminas grasas etoxiladas,
- los aceites animales, hidrogenados o no, etoxilados,
- los aceites vegetales, hidrogenados o no, etoxilados, preferiblemente un aceite de ricino que comprende de 10 a 20 moles de óxido de etileno, o una mezcla de tal aceite etoxilado con un éster de sorbitán, él mismo etoxilado o no,
- 15 - los ésteres de sorbitán etoxilados,
- los ésteres de glicerol etoxilados,
- una mezcla de al menos dos ésteres de sorbitán de los cuales uno es un éster de sorbitán etoxilado.

20 2. Emulsión según la reivindicación 1, caracterizada porque el agente emulsionante consiste en al menos un éster de sorbitán etoxilado.

3. Emulsión según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el peróxido de dialquilo representa más del 40 % en peso de la emulsión, preferiblemente entre 55 % y 65 % en peso de dicha emulsión.

25 4. Emulsión según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el agente emulsionante representa entre 1 % y 3 % en peso de la emulsión.

5. Emulsión según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el peróxido de dialquilo consiste en el 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexano.

6. Emulsión según la reivindicación 2, caracterizada porque el éster de sorbitán mencionado antes consiste en un monolaurato, mono o tri oleato, mono o triestearato de sorbitán y sus estructuras etoxiladas.

30 7. Emulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 2 o 5, caracterizada porque el éster de sorbitán etoxilado tiene un grado de etoxilación inferior o igual a 20 moles de óxido de etileno.

8. Procedimiento de preparación de la emulsión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende las etapas de:

- dispersión y homogeneización en agua del agente emulsionante, después

35 - adición de peróxido de dialquilo a la emulsión acuosa, después

- la mezcla así formada se emulsiona a lo largo de una etapa de emulsión a una temperatura inferior a 30 °C, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 18 °C y 25 °C.

9. Utilización de la emulsión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para:

- la reticulación de elastómeros, o

40 - la polimerización de derivados de etileno o de monómeros acrílicos solos o con otros monómeros.