

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045459**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.11.28

(21) Номер заявки
202192985

(22) Дата подачи заявки
2020.07.17

(51) Int. Cl. **C08F 4/34** (2006.01)
C08F 114/06 (2006.01)
C07C 407/00 (2006.01)

(54) **ВОДНАЯ ЭМУЛЬСИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ПЕРОКСИДА**

(31) **1908298**

(32) **2019.07.22**

(33) **FR**

(43) **2022.04.14**

(86) **PCT/FR2020/051297**

(87) **WO 2021/014083 2021.01.28**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АРКЕМА ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:
Тартарэн Изабель (FR), Лор Юрген (DE)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **JP-A-2001064312**
FR-A1-3027236
WO-A2-2011015567
US-A-4039475
US-A-4415716

(57) Изобретение относится к водной эмульсии пероксиэфира, содержащей по меньшей мере один пероксиэфир, по меньшей мере один антигель и комбинацию по меньшей мере двух эмульгаторов, выбранных из группы, состоящей из неэтокселированного сложного эфира сорбита, этокселированного сложного эфира сорбита и этокселированного жирного спирта.

B1

045459

045459

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Объектом изобретения является водная эмульсия пероксиэфира, подходящая для использования в полимеризации или сополимеризации этиленненасыщенных мономеров, в частности, винилхлорида.

Меры предосторожности, связанные с нестабильностью органических пероксидов, являются составной частью знаний, хорошо известных специалистам в данной области. Впрочем, благодаря своим нестабильным свойствам органические пероксиды используются, наряду с другим, в качестве инициатора полимеризации виниловых мономеров.

Наиболее химически активные органические пероксиды обычно предлагаются в виде водной эмульсии в присутствии присадок, препятствующих загустеванию при низких температурах (далее антифриз). Такая форма предоставления позволяет одновременно поглощать и рассеивать энергию, выделяющуюся при возможном разложении пероксидов, и поддерживать эмульсию в жидкой форме при температурах ниже -10°C , обычно ниже -20°C . Таким образом, такая форма предоставления ограничивает потенциальное непреднамеренное разложение пероксидов.

Помимо воды и антифриза, эмульсии органических пероксидов обычно содержат эмульгатор, который позволяет снизить межфазное натяжение между водной фазой и органическим пероксидом, чтобы облегчить его диспергирование в виде капель и стабилизировать капли во времени (сохранение размеров капель).

Стабильность эмульсий органического пероксида является важной с точки зрения безопасности (во время производства, транспортировки и хранения), а также для использования во время полимеризации.

Действительно, использование неомогенной эмульсии органического пероксида в качестве инициатора эмульсионной или суспензионной полимеризации винилового мономера может привести к неоднородности конечного продукта. Эта неоднородность обычно характеризуется сильно загустевшими частицами полимера во время обработки в расплавленном состоянии ("рыбий глаз", твердые зерна). Однако наличие твердых зерен делает полимерный материал непрозрачным. Таким образом, эти соображения стабильности очень важны для приложений, где прозрачность конечного продукта является обязательной, в частности, для использования в медицине.

Поэтому крайне важно поддерживать хорошую стабильность эмульсий органических пероксидов до их использования.

Однако со временем эмульсия дестабилизируется, и средний размер капель пероксида увеличивается. Увеличение размера капель может привести к разделению фаз. Эмульсия пероксида обычно считается удовлетворительной, если средний размер капель не превышает 5 мкм, а максимальный размер капель не превышает 20 мкм, и распределение капель по размеру является однородным.

С другой стороны, этапы выгрузки эмульсий органических пероксидов в промежуточные бункеры для хранения, перекачки и введения в реактор полимеризации являются важными этапами для качества получаемого полимера и надежности процесса полимеризации. Эти этапы должны выполняться как можно быстрее. Для этого крайне важно, чтобы эмульсии органических пероксидов имели низкую вязкость, чтобы максимально облегчить течение эмульсии. Таким образом, эмульсия органического пероксида должна иметь максимальную динамическую вязкость 1000 мПа·с (миллипаскаль·секунда) при -10°C и скорости сдвига 100 с^{-1} (измерения динамической вязкости проводятся с использованием коаксиальных цилиндров, создающих сдвиг, например, в соответствии со стандартом DIN 53019).

Однако специалистам известно, что для этого типа эмульсии стремление уменьшить размер капель приводит к увеличению вязкости (см. пункт 1.4 статьи JP Canselier и M.Poux, "Процессы эмульгирования - Механизм образования эмульсий", Techniques de l'Ingénieur J2 152, 1-12, публикация от 10 июня 2004).

Таким образом, одновременно достижение этих двух основных целей представляет собой значительную трудность для специалиста из-за противоречивых решений, которые ему приходится принимать во внимание.

Уровень техники

Документ WO 99/05101 описывает использование частично гидролизованного поливинилацетата (PVA) в качестве коллоидного агента в комбинации с неионогенными ПАВами, имеющими ГЛБ (гидрофильно-липофильный баланс) выше 16, для водных эмульсий пероксиэфиров. Эмульсия пероксида требует низкой вязкости. Таким образом, в этом документе указывается, что ПАВы с ГЛБ менее 16 могут повышать конечную вязкость эмульсии.

Аналогично, документ WO 03/095500 описывает использование частично гидролизованного PVA в комбинации с неионогенными ПАВами, значение ГЛБ которых выше 15, для водных эмульсий пероксидкарбонатов или диацилпероксидов. В этом документе уточняется также, что добавление ПАВа с ГЛБ менее 10 оказывает пагубный эффект и повышает конечную вязкость эмульсии органического пероксида.

Краткое описание изобретения

Авторы изобретения обнаружили, что использование комбинации двух особых эмульгаторов удивительным образом стабилизирует водную эмульсию органического пероксида, одновременно обеспечивая вязкость, позволяющую хорошую обработку эмульсии.

Таким образом, настоящее изобретение относится к водной эмульсии пероксиэфира, содержащей:

по меньшей мере один пероксиэфир,
 по меньшей мере один антифриз,
 комбинацию по меньшей мере двух эмульгаторов, выбранных из группы, состоящей из:
 неэтокселированного сложного эфира сорбита,
 этокселированного сложного эфира сорбита,
 этокселированного жирного спирта.

Таким образом, изобретение позволяет получить эмульсию со средним размером капель (d_{50}) меньше 5 мкм после приготовления или при хранении при температуре -20°C в течение нескольких месяцев. Эмульсия согласно изобретению совместима с полимеризацией этиленненасыщенных производных, в частности, виниловых мономеров, таких как винилхлорид, так как она имеет очень низкую вязкость, обеспечивающую очень короткое время истечения.

Изобретение относится также к способу получения водной эмульсии пероксиэфира, включающему стадию а) смешения:

по меньшей мере одного антифриза,
 комбинации по меньшей мере двух эмульгаторов, выбранных из группы, состоящей из 1) неэтокселированного сложного эфира сорбита, 2) этокселированного сложного эфира сорбита и 3) этокселированного жирного спирта,
 воды,
 по меньшей мере одного пероксиэфира.

Настоящее изобретение относится также к применению эмульсии, которая определена выше, для полимеризации этиленненасыщенных мономеров.

Другие характеристики и преимущества изобретения станут более очевидными после прочтения описания и следующих примеров.

В дальнейшем, если не указано иное, границы диапазонов параметров включены в настоящий документ.

Выражение "по меньшей мере один" эквивалентно выражению "один или несколько".

Подробное описание изобретения

Эмульсия.

Предпочтительно, указанный, по меньшей мере один пероксиэфир присутствует в содержании, составляющем 30-70 вес.%, предпочтительно 35-65 вес.%, более предпочтительно 40-60 вес.% от полного веса композиции.

Предпочтительно, пероксиэфир выбран из группы, состоящей из:

пероксинеодеcanoатов, таких как α -кумилпероксинеодеcanoат, 2,4,4-триметилпентил-2-пероксинеодеcanoат, 3-гидрокси-1,1-трет-бутилпероксинеодеcanoат, трет-бутилпероксинеодеcanoат, трет-амилпероксинеодеcanoат, диметилбутилпероксинеодеcanoат и 3-гидрокси-1,1-диметилбутилпероксинеодеcanoат,

пероксинеогептаноатов, таких как 3-гидрокси-1,1-диметилбутилпероксинеогептаноат, α -кумилпероксинеогептаноат и трет-бутилпероксинеогептаноат,

пероксипивалатов, таких как трет-амилпероксипивалат и трет-бутилпероксипивалат,

пероксиэтилгексаноатов, таких как трет-амилперокси-2-этилгексаноат, трет-бутилперокси-2-этилгексаноат, 1,1,3,3-тетраметилбутил-перокси-2-этилгексаноат, 3-гидрокси-1,1-диметилбутилперокси-2-этилгексаноат,

трет-бутилпероксиизобутират, и их смесей.

Особенно предпочтительно, пероксиэфир представляет собой пероксипивалат, в частности, трет-бутилпероксипивалат или трет-амилпероксипивалат, более предпочтителен трет-бутилпероксипивалат.

Трет-бутилпероксипивалат может представлять собой, например, продукт Luregox® 11 от фирмы Arkema.

Трет-амилпероксипивалат может представлять собой, например, продукт Luregox® 554 от фирмы Arkema.

Альтернативно, особенно предпочтительно, пероксиэфир является пероксинеодеcanoатом, в частности, выбранным из группы, состоящей из трет-бутилпероксинеодеcanoата, трет-амилпероксинеодеcanoата, α -кумилпероксинеодеcanoата и 3-гидрокси-1,1-диметилбутилпероксинеодеcanoата, более предпочтителен 3-гидрокси-1,1-диметилбутилпероксинеодеcanoат.

Особенно предпочтительно, пероксиэфир выбран из группы, состоящей из трет-бутилпероксипивалата, трет-амилпероксипивалата, трет-бутилпероксинеодеcanoата, 3-гидрокси-1,1-диметилбутил-пероксинеодеcanoата, трет-амилпероксинеодеcanoата и α -кумилпероксидеcanoата.

3-Гидрокси-1,1-диметилбутилпероксинеодеcanoат может представлять собой, например, продукт Luregox® 610 от фирмы Arkema.

α -Кумилпероксидеcanoат может представлять собой, например, продукт Luregox® 188 от фирмы Arkema.

Трет-амилпероксинеодеcanoат может представлять собой, например, продукт Luregox® 546 от фирмы Arkema.

Трет-бутилпероксинеодеcanoат может представлять собой, например, продукт Luregox® 10 от фирмы Arkema.

При температуре окружающей среды пероксиэфир предпочтительно является жидким.

Чтобы ее можно было хранить при температурах ниже -10°C , предпочтительно ниже -20°C , композиция согласно изобретению содержит по меньшей мере один антифриз.

Указанный, по меньшей мере один, антифриз предпочтительно является спиртом, предпочтительно выбранным из группы, состоящей из этанола, этиленгликоля, изопропанола, н-пропанола, пропан-1,2-диола, пропан-1,3-диола, глицерина, бутан-1-ола, бутан-2-ола, бутан-1,3-диола, бутан-1,4-диола и их смесей, предпочтительно он выбран из группы, состоящей из изопропанола, этанола, пропандиола и их смесей. Особенно предпочтительно, указанный, по меньшей мере один, антифриз представляет собой этанол, возможно в сочетании с другим спиртом, предпочтительно выбранным из группы, состоящей из этиленгликоля, изопропанола, н-пропанола, пропан-1,2-диола, пропан-1,3-диола, глицерина, бутан-1-ола, бутан-2-ола, бутан-1,3-диола, бутан-1,4-диола и их смесей.

Предпочтительно, указанный, по меньшей мере один, антифриз содержит смесь этанола и пропандиола, в частности, состоит из смеси этанола и пропандиол. Пропандиол предпочтительно представляет собой пропан-1,2-диол.

Предпочтительно, водная эмульсия согласно изобретению содержит от 5 до 25 вес.% антифриза, предпочтительно от 10 до 20 вес.% антифриза от полного веса водной эмульсии.

Предпочтительно, водная эмульсия согласно изобретению содержит от 0 до 10 вес.% метанола, предпочтительно от 0 до 5 вес.% метанола, предпочтительно от 0 до 4 вес.% метанола, предпочтительно от 0 до 3 вес.% метанола, предпочтительно от 0 до 2 вес.% метанола, более предпочтительно от 0 до 1 вес.% в расчете на полный вес эмульсии, и особенно предпочтительно не содержит метанола.

В контексте настоящего изобретения под эмульгатором понимается соединение, которое влияет на межфазное поверхностное натяжение между водной фазой и органической фазой, содержащей органический пероксид.

В контексте настоящего изобретения под "комбинацией по меньшей мере двух эмульгаторов, выбранных из группы, состоящей из неэтокселированного сложного эфира сорбита, этокселированного сложного эфира сорбита и этокселированного жирного спирта", понимается, что комбинация должна включать:

по меньшей мере один неэтокселированный сложный эфир сорбита и этокселированный сложный эфир сорбита,

по меньшей мере один неэтокселированный сложный эфир сорбита и этокселированный жирный спирт или

по меньшей мере этокселированный сложный эфир сорбита и этокселированный жирный спирт.

Предпочтительно, комбинация включает в себя:

по меньшей мере один неэтокселированный сложный эфир сорбита и этокселированный сложный эфир сорбита,

или

по меньшей мере один неэтокселированный сложный эфир сорбита и этокселированный жирный спирт.

В одном частном варианте осуществления комбинация может содержать по меньшей мере один неэтокселированный сложный эфир сорбита, этокселированный сложный эфир сорбита и этокселированный жирный спирт.

Предпочтительно, комбинация указанных, по меньшей мере двух, эмульгаторов имеет ГЛБ меньше 13, предпочтительно меньше или равный 12, предпочтительно меньше или равный 11, более предпочтительно меньше или равный 10.

Предпочтительно, комбинация указанных, по меньшей мере двух, эмульгаторов имеет ГЛБ больше или равный 5, предпочтительно больше или равный 6, более предпочтительно больше или равный 7.

Предпочтительно, комбинация указанных, по меньшей мере двух, эмульгаторов имеет ГЛБ в интервале от 5 до 13, предпочтительно от 6 до 12, более предпочтительно от 7 до 11.

Под ГЛБ или "параметром ГЛБ" понимается гидрофильно-липофильный баланс, который позволяет оценить растворимость эмульгатора в воде. ГЛБ предпочтительно определяют методом, предложенным Грифффином (Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 5(4), (1954), 249-256).

ГЛБ комбинации указанных, по меньшей мере двух, эмульгаторов можно рассчитать, исходя из массового соотношения между эмульгаторами.

Эмульгатор согласно изобретению предпочтительно не включает частично гидролизованного поливинилацетата, более предпочтительно не содержит поливинилацетата, более предпочтительно не содержит ни поливинилацетата, ни сложного эфира целлюлозы. Это позволяет, в частности, уменьшить время приготовления на промышленном уровне (так как поливинилацетат, находящийся в твердой форме, тре-

бует предварительной стадии растворения) и минимизировать риски, связанные с манипуляциями с порошками.

Предпочтительно, этоксилированный жирный спирт является жирным спиртом C₄-C₃₀, предпочтительно C₄-C₂₀, более предпочтительно C₁₆-C₁₈, линейным или разветвленным, циклическим или нециклическим, насыщенным или ненасыщенным, ароматическим или неароматическим.

Этоксилированный жирный спирт предпочтительно выбран из группы, состоящей из этоксилированного октилдодеканолола, этоксилированного деканолола, этоксилированного лауринового спирта, этоксилированного олеоцетилового спирта, этоксилированного изодеканола, этоксилированного капринового спирта, этоксилированного оксоизотридеканола, этоксилированного кетостеаринового спирта, этоксилированного каприлового спирта, этоксилированного миристинового спирта, этоксилированного гексадеканола, иначе пальмитинового, спирта, этоксилированного стеаринового спирта, этоксилированного эйкозанола, иначе арахинового, спирта, этоксилированного бегенового спирта, этоксилированного олеинового спирта, этоксилированного эйкозенового, иначе гадолеинового, спирта, этоксилированного докозенового спирта, этоксилированного рицинолевого спирта, этоксилированного линолевого спирта, этоксилированного линоленового спирта и их смесей.

Предпочтительно, жирный спирт содержит от 3 до 80 этиленоксидных групп, предпочтительно от 20 до 40, предпочтительно от 22 до 30 и более предпочтительно содержит 25 этиленоксидных групп.

Особенно предпочтительно, жирный спирт является жирным спиртом C₄-C₃₀, предпочтительно C₄-C₂₀, предпочтительно C₁₆-C₁₈ линейным или разветвленным, циклическим или нециклическим, насыщенным или ненасыщенным, ароматическим или неароматическим, и содержит от 3 до 80 звеньев алкиленоксида, предпочтительно от 20 до 40, предпочтительно от 22 до 30 и более предпочтительно 25 групп алкиленоксида. Жирный спирт предпочтительно представляет собой спирт C₁₆-C₁₈, содержащий 23-25 этиленоксидных групп. В качестве жирного спирта можно с успехом использовать спирт C₁₈, содержащий 23 этиленоксидные группы, такой как Surfaline® OC23L от Arkema. В качестве жирного спирта можно с успехом использовать спирт C₁₈, содержащий 25 этиленоксидных групп, как, например, Surfaline® CS25L от Arkema.

Предпочтительно, неэтоксилированный сложный эфир сорбита выбран из группы, состоящей из моностеарата сорбита, тристеарата сорбита, монолаурата сорбита, трилаурата сорбита, моноолеата сорбита, триолеата сорбита, монопальмитата сорбита, трипальмитата сорбита и их комбинаций.

Моноолеат сорбита доступен под торговым наименованием Span 80® (от Croda).

Предпочтительно, этоксилированный сложный эфир сорбита содержит от 3 до 40 этиленоксидных групп, предпочтительно от 5 до 20 этиленоксидных групп.

Предпочтительно, этоксилированный сложный эфир сорбита выбран из группы, состоящей из этоксилированного моностеарата сорбита, этоксилированного тристеарата сорбита, этоксилированного монолаурата сорбита, этоксилированного трилаурата сорбита, этоксилированного моноолеата сорбита, этоксилированного триолеата сорбита, этоксилированного монопальмитата сорбита, этоксилированного трипальмитата сорбита и их комбинаций.

Моноолеат сорбита 200E доступен под торговым наименованием SURFALINE SE80® (от Arkema) или Tween 80® (от Croda).

Предпочтительно, комбинация указанных, по меньшей мере двух, эмульгаторов содержит неэтоксилированный сорбит, какой определен выше, и этоксилированный сорбит, содержащий от 5 до 20 этиленоксидных групп.

Предпочтительно, комбинация указанных, по меньшей мере двух, эмульгаторов включает неэтоксилированный сорбит, какой определен выше, и этоксилированный спирт C₁₆-C₂₂, содержащий от 22 до 30 этиленоксидных групп.

Предпочтительно, указанные, по меньшей мере два, эмульгатора присутствуют в содержании, составляющем 0,05-5% от веса эмульсии, предпочтительно 1-2 вес.%. Выражение "два эмульгатора присутствуют в содержании, составляющем 0,05-5% от веса эмульсии, предпочтительно 1-2 вес.%" означает, что суммарное содержание этих двух эмульгаторов лежит в интервале от 0,05 до 5% от веса эмульсии, предпочтительно от 1 до 2% от веса эмульсии.

Эмульсия согласно изобретению может также содержать одну или несколько добавок, которые могут предназначаться, в частности, для придания конечной термопластичной композиции особых свойств/характеристик.

Указанная добавка предпочтительно выбрана из группы, состоящей из антиоксидантов; средств защиты от УФ; агентов обработки, функцией которых является улучшение окончательного внешнего вида эмульсии при ее использовании, таких как жирные амиды, стеариновая кислота и ее соли, этиленбис(стеарамид) или фторполимеры; противозапотеваяющих агентов; агентов, препятствующих слипанию, таких как оксид кремния или тальк; наполнителей, таких как карбонат кальция и нанонаполнители, например, глины; связующих агентов, таких как силаны; антистатиков; зародышеобразователей; пигментов; красителей; пластификаторов; разжижителей и ингибиторов горения, таких как гидроксиды алюминия или магния; регуляторов pH, таких как фосфатные и цитратные буферы; хелатирующих агентов;

биоцидов, например, фунгицидов; антиозонантов, антиоксидантов; замедлителей старения, средств, вызывающих набухание, и антиадгезионных агентов.

Указанная добавка предпочтительно не влияет на гомогенность раствора.

Указанная добавка может быть добавлена в обычно используемых количествах, известных специалисту. Эти добавки обычно используются в содержаниях от 10 в.ч./млн до 10000 в.ч./млн в расчете на вес эмульсии.

Эмульсия согласно настоящему изобретению предпочтительно содержит воду, дополняющую остальной состав (до 100%). Предпочтительно, вода является деионизированной или дистиллированной водой.

Водные эмульсии согласно изобретению предпочтительно имеют динамическую вязкость при -10°C и 100 с^{-1} , меньше $1000\text{ мПа}\cdot\text{с}$, предпочтительно меньше $700\text{ мПа}\cdot\text{с}$, более предпочтительно меньше $500\text{ мПа}\cdot\text{с}$ (вязкость можно измерить, например, в соответствии со стандартом DIN 53019, хорошо известным специалисту, на приборе типа Viscotester Haake VT550, при -10°C и скорости сдвига 100 с^{-1}).

Водные эмульсии согласно изобретению предпочтительно имеют время истечения менее 200 с , предпочтительно менее 100 (измерение времени истечения можно осуществить, например, методом отсечения по консистенции согласно стандарту DIN 53211, с соплом для измерения вязкости диаметром 4 мм , при температуре 5°C).

Способ.

Изобретение относится также к способу получения водной эмульсии пероксиэфира, включающему стадию а) смешения:

по меньшей мере одного антифриза, какой описан выше, комбинации по меньшей мере двух эмульгаторов, выбранных из группы, состоящей из 1) неэтоксированного сложного эфира сорбита, 2) этоксилированного сложного эфира сорбита и 3) этоксилированного жирного спирта, какие определены выше,

воды и

по меньшей мере одного пероксиэфира, какой определен выше.

Стадию а) предпочтительно проводят путем смешения указанного, по меньшей мере одного, органического пероксида с водным раствором, содержащий указанный, по меньшей мере один, антифриз и указанные, по меньшей мере два, эмульгатора.

Предпочтительно, стадия а) является стадией эмульгирования. Стадия а) предпочтительно проводится при температуре ниже 5°C , предпочтительно ниже 0°C , более предпочтительно при температуре ниже -5°C . Использование таких температур позволяет ограничить преждевременное разложение органического пероксида.

Водную эмульсию предпочтительно готовят на деионизированной или дистиллированной воде.

Стадию смешения предпочтительно реализуют в смесителе с высокой скоростью сдвига, чтобы лучше разделить и/или гомогенизировать пероксид в водной фазе. В качестве примеров смесителей можно назвать лопастные и якорные мешалки с механическим вращением, пропеллерные мешалки, турбинные мешалки, ультразвуковые мешалки и роторно-статорные мешалки.

Применение эмульсии.

Настоящее изобретение относится также к использованию эмульсии, какая определена выше, для полимеризации этиленненасыщенных мономеров.

В контексте настоящего изобретения под полимеризацией понимается полимеризация только этиленненасыщенных мономеров или их сополимеризация с сомономерами.

Полимеризацию предпочтительно проводят при температуре иницирования в интервале от 45°C до 70°C .

В качестве этиленненасыщенного мономера можно назвать бутадиен, акрилаты, сложные виниловые эфиры, винилгалогениды, такие как винилхлорид, простые виниловые эфиры и ароматические виниловые соединения, такие как стирол, и винилиденгалогениды, такие как винилиденхлорид и винилиденфторид. Предпочтительно, этиленненасыщенный мономер представляет собой винилхлорид.

Способ полимеризации

Настоящее изобретение относится также к способу полимеризации этиленненасыщенных мономеров, включающему стадию полимеризации в присутствии вышеописанной эмульсии.

Следующие примеры служат для иллюстрации изобретения, не ограничивая его.

Примеры

Получение готовых форм исследуемых композиций.

Эмульсии готовили в соответствии со следующим протоколом.

Водную фазу, содержащую эмульгаторы, антифриз и воду, перемешивали на скорости от 500 до 1000 об/мин (оборотов в минуту) и поддерживали при -5°C . В реактор, содержащий эту смесь воды, эмульгатора и антифриза, постепенно добавляли органический пероксид. Продолжали перемешивать три минуты на 2000 об/мин . Затем всю систему интенсивно перемешивали на устройстве типа Ultraturrax S-25N 18G в течение 2 мин на 9500 об/мин , затем перемешивали в лопастной мешалке одну минуту на 1000

об/мин. Масса каждой эмульсии составляла в сумме 200 г.

Были приготовлены следующие эмульсии:

антифризовая система, являющаяся смесью спиртов в массовом отношении этанол/1,2-пропандиол 60/40, полная концентрация 16%;

40% одного из следующих органических пероксидов: Luperox® 11 (трет-бутилпероксиивалат), Luperox® 610 (3-гидрокси-1,1-диметилбутилпероксинеодеканат),

Luperox® 10 (трет-бутилперокси-неодеканат) и Luperox® 554 (трет-амилпероксиивалат) от фирмы ARKEMA);

эмульгатор или комбинация эмульгаторов;

дистиллированная вода в качестве баланса.

Таблица 1

| Эмульсия | Органический пероксид | Эмульгатор 1 | Эмульгатор 2 | ГЛБ эмульгатора или комбинации эмульгаторов |
|------------|-----------------------|--|-----------------------------------|---|
| 1 | Luperox® 11 | 0,48вес.% Tween 80 (ГЛБ 15) | 1,12вес.% Span 80 (ГЛБ 4,3) | 7,5 |
| 2 | Luperox® 11 | 0,38вес.% Surfaline OC23L (ГЛБ 16) | 2,16вес.% Span 80 (ГЛБ 4,3) | 6,0 |
| 3 | Luperox® 11 | 0,68вес.% Surfaline® CS25L (ГЛБ 16,2) | 0,54вес.% Span 80 (ГЛБ 4,3) | 10,9 |
| 4 | Luperox® 11 | 0,85вес.% Surfaline® OC23L (ГЛБ 16) | 0,29вес.% Span 80 (ГЛБ 4,3) | 13,0 |
| 5 (сравн.) | Luperox® 11 | 1,5вес.% Surfaline® OC23L (ГЛБ 16) | - | 16,0 |
| 6 (сравн.) | Luperox® 11 | 1,6вес.% Tween 80 (ГЛБ 15) | - | 15,0 |
| 7 | Luperox® 610 | 0,80вес.% Surfaline® CS25L (ГЛБ 16,2) | 0,85вес.% Span 80 (ГЛБ 4,3) | 10,1 |
| 8 | Luperox® 10 | 0,60вес.% | 0,85вес.% | 9,2 |

| | | | | |
|---|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----|
| | | Surfaline® CS25L (ГЛБ 16,2) | Span 80 (ГЛБ 4,3) | |
| 9 | Luperox® 554 | 0,80вес.% Tween 80 (ГЛБ 15) | 0,80вес.% Span 80 (ГЛБ 4,3) | 9,6 |

Проведенные испытания.

Следующие измерения были проведены после хранения при -20°C в течение 6 месяцев.

Измерения динамической вязкости проводились на вискозиметре типа Viscotester Haake VT550. Использовалось измерительное устройство SV-DIN 53019, в соответствии со стандартом DIN 53019. Измерения проводили с использованием коаксиальных цилиндров, которые создают сдвиг. В измерительную камеру, поддерживаемую при -10°C , вводили 5-10 мл (миллилитров) эмульсии. Значения, приведенные в примерах ниже, соответствуют скорости сдвига 100 с^{-1} и выражены в мПа·с.

Измерения времени истечения проводили с использованием консистометрического разделения согласно стандарту DIN 53211 (диаметр сопла для измерения вязкости: 4 мм), хорошо известному специалисту. Измерение проводили на 100 г эмульсии после кондиционирования при $+5^{\circ}\text{C}$. Измеренные значения времени истечения выражены в секундах.

Размер капель определяли обычными средствами, используя метод дифракции света. Измерения проводили с использованием прибора Malvern Master Sizer 2000® при температуре окружающей среды. Размеры капель d_{50} или d_{100} приведены с точностью $\pm 0,5$ мкм.

Концентрацию органического пероксида измеряли методом ВЭЖХ с отбором одной пробы сверху и другой пробы снизу образца эмульсии. Эмульсия считалась стабильной, если наблюдаемая разница концентраций сверху и снизу образца составляла менее 4%.

Результаты представлены ниже в табл. 2.

Таблица 2

| Эмульсия | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|
| среднеобъемный размер капель (мкм) | 1 | 0,7 | 1 | 1,5 | расслоение фаз через 2 месяца | расслоение фаз через 4 месяца | 1,8 | 1,5 | 1 |
| максимальный размер капель (мкм) | 2,9 | 1,9 | 2,5 | 5 | | | 7,6 | 4,4 | 2,9 |
| время истечения (сек) | 30 | 42 | 30 | 32 | | | 33 | 24 | 43 |
| вязкость (мПа·с) при -20°C и $125,5\text{ с}^{-1}$ | 330 | 340 | 330 | 332 | | | 300 | 270 | 370 |
| концентрация органического пероксида вверху эмульсии | 40,6% | 40,4% | 41,2% | 43,2% | | | 49,5% | 50,6% | 40,2% |
| концентрация органического пероксида внизу эмульсии | 40,2% | 39,8% | 39,3% | 19,8% | | | 49% | 50,2% | 40,4% |

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Водная эмульсия органического пероксида, содержащая по меньшей мере один сложный пероксиэфир, по меньшей мере один антифриз, комбинацию по меньшей мере двух эмульгаторов, выбранных из группы, состоящей из: неэтокселированного сложного эфира сорбита, этокселированного сложного эфира сорбита, этокселированного жирного спирта, где комбинация указанных, по меньшей мере двух, эмульгаторов имеет гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) ниже или равный 12.

2. Эмульсия по п.1, отличающаяся тем, что комбинация указанных, по меньшей мере двух, эмульгаторов имеет ГЛБ меньше или равный 11, предпочтительно меньше или равный 10.

3. Эмульсия по п.1, отличающаяся тем, что неэтокселированный сложный эфир сорбита выбран из группы, состоящей из моностеарата сорбита, тристеарата сорбита, монолаурата сорбита, трилаурата сорбита, моноолеата сорбита, триолеата сорбита, монопальмитата сорбита, трипальмитата сорбита и их комбинаций.

4. Эмульсия по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что этокселированный сложный эфир сорбита выбран из группы, состоящей из: этокселированного моностеарата сорбита, этокселированного тристеарата сорбита, этокселированного монолаурата сорбита, этокселированного трилаурата сорбита, этокселированного моноолеата сорбита, этокселированного триолеата сорбита, этокселирован-

ного монопальмитата сорбита, этоксилированного трипальмитата сорбита и их комбинаций.

5. Эмульсия по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что этоксилированный жирный спирт представляет собой C_4 - C_{30} , предпочтительно C_4 - C_{20} , предпочтительно C_{16} - C_{18} , линейный или разветвленный, или циклический, насыщенный или ненасыщенный, необязательно ароматический жирный спирт, и содержит от 3 до 80 алкиленоксидных звеньев, предпочтительно от 20 до 40, предпочтительно от 22 до 30, более предпочтительно 25 алкиленоксидных групп.

6. Эмульсия по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что указанные, по меньшей мере два, эмульгатора присутствуют в содержании 0,05-5% от веса эмульсии, предпочтительно 1-2 вес.%.

7. Эмульсия по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что указанный, по меньшей мере один, органический пероксид присутствует в количестве от 30 до 70 вес.%, предпочтительно от 35 до 65 вес.%, более предпочтительно от 40 до 60 вес.% от полного веса композиции.

8. Эмульсия по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что указанный, по меньшей мере один, сложный пероксиэфир выбран из группы, состоящей из:

пероксинеодеканоев, предпочтительно α -кумилпероксинеодеканоев, 2,4,4-триметилпентил-2-пероксинеодеканоев, 3-гидрокси-1,1-трет-бутилпероксинеодеканоев, трет-бутилпероксинеодеканоев, трет-амилпероксинеодеканоев, диметилбутилпероксинеодеканоев и 3-гидрокси-1,1-диметилбутилпероксинеодеканоев,

пероксинеогептаноев, предпочтительно 3-гидрокси-1,1-диметилбутилпероксинеогептаноев, α -кумилпероксинеогептаноев и трет-бутилпероксинеогептаноев,

пероксиивалатов, предпочтительно трет-амилпероксиивалат и трет-бутилпероксиивалат, пероксиэтилгексаноев, предпочтительно трет-амилперокси-2-этилгексаноев, трет-бутилперокси-2-этилгексаноев, 1,1,3,3-тетраметилбутил-перокси-2-этилгексаноев, 3-гидрокси-1,1-диметилбутилперокси-2-этилгексаноев,

трет-бутилпероксиизобутират,

и их смесей,

причем предпочтительно сложный пероксиэфир выбран из группы, состоящей из трет-бутилпероксиивалата, трет-амилпероксиивалата, трет-бутилпероксинеодеканоев, 3-гидрокси-1,1-диметилбутилпероксинеодеканоев, трет-амилпероксинеодеканоев и α -кумилпероксидеканоев.

9. Эмульсия по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что указанный, по меньшей мере один, антифриз выбран из группы, состоящей из этанола, этиленгликоля, изопропанола, н-пропанола, пропан-1,2-диола, пропан-1,3-диола, глицерина, бутан-1-ола, бутан-2-ола, бутан-1,3-диола, бутан-1,4-диола и их смесей, предпочтительно он выбран из группы, состоящей из изопропанола, этанола, пропандиола и их смесей, более предпочтительно из группы, состоящей из этанола и пропандиола или их смеси.

10. Эмульсия по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что она не содержит метанола.

11. Эмульсия по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что она содержит от 5 до 25 вес.% антифриза, предпочтительно 10-20 вес.% от полного веса водной эмульсии.

12. Способ получения водной эмульсии сложного пероксиэфира, включающий стадию а) смешения: по меньшей мере одного антифриза,

комбинации по меньшей мере двух эмульгаторов, выбранных из группы, состоящей из 1) неэтоксилированного сложного эфира сорбита, 2) этоксилированного сложного эфира сорбита и 3) этоксилированного жирного спирта, где комбинация указанных, по меньшей мере двух, эмульгаторов имеет гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) ниже или равный 12,

воды,

по меньшей мере одного сложного пероксиэфира.

13. Применение эмульсии по одному из пп.1-11 для полимеризации этиленненасыщенных мономеров.

14. Применение эмульсии по п.13, отличающееся тем, что этиленненасыщенные мономеры включают винилхлорид.

15. Способ полимеризации этиленненасыщенных мономеров, включающий стадию полимеризации в присутствии эмульсии по любому из пп.1-11.

