

DESCRIPCIÓN

EMULSIÓN ACUOSA DE PERÓXIDO DE DIALQUILO

Campo de la invención

5 La invención se relaciona con una emulsión acuosa de peróxido de dialquilo, almacenada a temperatura ambiente, que comprende un emulsificador específico, a saber un emulsificador no iónico polietoxilado, y más particularmente por lo menos un éster de sorbitán.

10 La presente invención también se relaciona con el proceso para preparar dicha emulsión y también con el uso de esta emulsión en aplicaciones para las cuales se destina particularmente.

Técnica anterior

15 Los peróxidos orgánicos son especies muy inestables cuando se calientan. En el evento de un aumento no controlado en la temperatura, ciertos peróxidos orgánicos corren el riesgo de ignición o explosión violenta. Por lo tanto este comportamiento es incompatible especialmente con las reglas en vigor para el transporte y almacenamiento de material peligroso.

20 Por lo tanto, los peróxidos orgánicos se deben colocar en un solvente (flegmatizador) o en una suspensión/emulsión en agua con el fin de ser capaz de ser transportado (emulsión aceite en agua). La presencia de un flegmatizador (solvente, agua) atenúa en gran medida la violencia de la descomposición.

25 Más aún, la gran ventaja de emulsiones/suspensiones de peróxidos orgánicos en el agua radica en el hecho de que en el evento de descomposición, está se lleva a cabo sin un importante riesgo de incendio ya que el agua constituye una reserva poderosa para absorber calorías, mientras que se puede incendiar un flegmatizador (solo solvente, sin la presencia de agua).

Las emulsiones de peróxidos orgánicos líquidos en agua se han desarrollado esencialmente para los peróxidos que se deben almacenar a baja temperatura. Se incluirán en particular peroxidicarbonatos, peroxiésteres y ciertos peróxidos de diacilo.

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

35 Cuando los peróxidos orgánicos tienen una temperatura de descomposición autoacelerada (SADT) que está muy por encima de la temperatura ambiente, la ventaja de la forma flegmatizada (de tipo solvente o agua) también puede radicar en el ahorro en el almacenamiento en términos de la cantidad de peróxido orgánico en cambio de la categoría de almacenamiento de acuerdo con las regulaciones nacionales vigentes. Esto puede hacer posible conservar en la unidad de producción una mayor cantidad de peróxido orgánico que cuando se flegmatiza el peróxido.

40 De esta manera, por ejemplo, el peróxido de 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxihexano) en forma pura se clasifica UN3103, es decir, de tipo C, mientras que, cuando se diluye al 50% en masa en un aceite mineral, se clasifica en UN3109, es decir, de tipo F (clasificación UN "Transporte de productos peligrosos" en relación con peróxidos). En la regulación holandesa para almacenamiento de los peróxidos orgánicos, conocida como VROM, es posible almacenar en el equipo de medición 5000 litros de un peróxido tipo F o 100 litros de un peróxido tipo C.

Por lo tanto esta ventaja logística se asocia con la mejora en la seguridad del peróxido orgánico por la presencia del flegmatizador (solvente o agua).

Ahora, en ciertas aplicaciones, la presencia de un solvente (en el caso de un flegmatizador de tipo aceite) puede presentar ciertos inconvenientes durante el uso, tales como exudación, en particular cuando el peróxido se utiliza en extrusión a alta temperatura o exudación potencial (empañamiento) durante el uso del polímero al que se agrega peróxido orgánico.

Esta emulsión debe permanecer estable sin separación de fases durante por lo menos dos meses de almacenamiento a temperatura ambiente.

En la actualidad, no está disponible en el mercado una emulsión acuosa a base de peróxido de dialquilo que ofrezca seguridad óptima para los peróxidos de este tipo y que sea capaz de almacenamiento industrial, es decir, sin separación de fases durante un período relativamente largo (intervalo mínimo de dos meses).

En la técnica anterior, el documento US 3988261 divulga emulsiones acuosas gelificadas de peróxidos que se deben almacenar en el frío, tales como perésteres o peroxidicarbonatos, pero la enseñanza de dicha patente no se refiere a peróxidos de dialquilo, que son peróxidos de diferente naturaleza.

Las emulsiones de peróxidos de dialquilo están previstas en el documento US 4440885, pero el estado físico del peróxido es sólido, y este sólido se disuelve en un solvente adecuado antes de ser emulsionado en agua. Dicho documento describe el uso de tres emulsificadores con un HLB completo ("equilibrio hidrófilo-lipófilo") (HLB de la emulsión y no de los diversos componentes) de entre 9 y 20, pero estas composiciones no son estables más allá de una semana (separación de fases de emulsión). Más aún, este solvente da lugar a problemas de exudación en los extrusores, como se mencionó anteriormente.

El documento 7943685 describe una aplicación bastante específica en la que se produce un látex de elastómero y de un peróxido orgánico de tipo dialquilo, se utilizan un emulsificador de tipo iónico (lauril sulfato de sodio) y aditivos para elastómeros de entrecruzamiento, sulfato de metil oleato y dos mercaptolimidazoles de zinc. En dicho documento, el látex se prepara justo antes de uso, y por lo tanto la noción de estabilidad sin separación de fases durante varios meses no es un criterio considerado aquí.

El documento WO 00/42078 divulga composiciones de emulsiones de peróxido orgánicos, incluyendo de esta manera peróxidos de dialquilo en presencia de un copolímero de un ácido α , β dicarboxílico insaturado parcialmente etoxilado sobre la función ácido carboxílico y de una α -olefina C_8 a C_{24} y alcohol graso etoxilado. Los ejemplos citados en dicho documento ilustran las composiciones a base de peroxidicarbonatos o perésteres. Ahora, dado que la estructura de los peróxidos de dialquilo es intrínsecamente menos polar que aquella de perésteres o percarbonatos, no es posible para un experto en la técnica extrapolar estos resultados a peróxidos de dialquilo.

El documento WO 01/32613 por su parte reivindica la preparación de una emulsión de diversos peróxidos orgánicos mediante síntesis directa en emulsión del peróxido en cuestión. Se emulsionan los haluros correspondientes. Los ejemplos dados no se refieren peróxidos de dialquilo, pero normalmente se utilizan peróxidos para la fabricación de PVC (perésteres, peroxidicarbonatos, peróxidos de diacilo). Los emulsificadores utilizados en este caso se basan en PVA parcialmente hidrolizado, éteres de alquilcelulosa (tales como metilcelulosa o hidroxipropilcelulosa), gelatina, polivinilpirrolidona, monolaurato de sorbitán polietoxilado y ácido poliacrílico.

El documento WO 2011/015567 divulga la composición de una emulsión acuosa de un peróxido con un contenido de oxígeno activo de mayor que o igual a 7% en peso. Los ejemplos de dicho documento describen sólo el caso de un peróxido de diacilo particular, peróxido de diisobutirilo, que es el único peróxido presente en los ejemplos. El objeto de dicho documento consiste en prestar seguridad y asegurar el transporte de peróxidos orgánicos que se descomponen rápidamente, lo que no es un problema idéntico para estabilización a largo plazo (varios meses) de una emulsión acuosa que es transportable *ab initio*, es decir, no peligrosa. El objeto de dicho documento consiste en desarrollar una emulsión para un peróxido orgánico que es intrínsecamente muy inestable y que no se puede transportar en forma pura sino sólo diluida (solvente o emulsión acuosa), que no es el caso para todos los peróxidos descritos en dicha documento ya que, en particular, se sabe que un buen número de peróxidos de dialquilo, a pesar de tener un alto contenido de oxígeno activo mayor del 7% en peso, se puede transportar en forma pura. Como se ha mencionado anteriormente, la ventaja de una emulsión de dichos peróxidos de dialquilo radica en las condiciones más favorables de uso y/o almacenamiento que las de un producto que es puro y/o diluido con solvente.

De esta manera, el problema radica aquí en la búsqueda de una composición de peróxido de dialquilo que es estable en almacenamiento a temperatura ambiente (sin separación de fases durante por lo menos dos meses).

El peróxido de diisobutirilo se emulsiona imperativamente a baja temperatura de acuerdo con los ejemplos citados en el documento WO 2011/015567 y también se almacena a baja temperatura (por debajo de 0°C, más precisamente a -25°C/-30°C en los dos ejemplos). Ahora, un experto en la técnica sabe 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'émulsification - Mécanisme de formation des emulsions" [técnicas de ingeniería - Procesos de emulsificación - Mecanismo de formación de emulsiones] por J.P. Canselier y M. Poux, documento J2-152, publicado el 10 de junio de 2014, más precisamente en el párrafo 1.3.3, y también en el ejemplo 1 del documento WO 2011/015567 en el que un aumento de la temperatura a 35°C desestabiliza la emulsión, un aumento de temperatura tendrá una influencia sobre la solubilidad del emulsificador en agua, y por lo tanto de su concentración residual en la fase continua, y en consecuencia, tiene una influencia en la tensión superficial de la zona interfacial.

Más aún, la agitación térmica y el movimiento Browniano son más altos a temperatura positiva que a temperatura negativa y de este modo se facilita el encuentro entre las gotitas, de tal manera que se reducirá la estabilidad de la emulsión. También es importante tener en cuenta la influencia de la viscosidad de las fases presentes y de la emulsión en sí misma sobre la calidad de la emulsión o sobre su estabilidad, pero un aumento de temperatura tenderá a reducir su viscosidad y por lo tanto potencialmente se puede acelerar el fenómeno de formación de crema y floculación. Como resultado, la enseñanza existente para emulsiones de peróxido orgánico no gelificadas almacenadas a temperatura negativo es difícil de extrapolar a las emulsiones de peróxido orgánico, y especialmente de peróxido de dialquilo, almacenadas a temperatura ambiente.

Adicionalmente, se observará que el peróxido de diisobutirilo es un compuesto significativamente más polar que los peróxidos de dialquilo, ya que contiene, además del enlace de peróxido (enlace oxígeno-oxígeno), grupos polares de tipo carbonilo (acilo). Ahora, un experto en la técnica sabe que la preparación de una emulsión de aceite-en-agua de un compuesto orgánico menos polar (en este caso peróxido de dialquilo) requerirá una gran cantidad de energía o particularmente surfactantes eficientes para

reducir suficientemente la tensión interfacial entre el medio acuoso y la fase orgánica para obtener tamaños de gota que son suficientemente finos y estables durante el tiempo de almacenamiento.

Por último, la característica especial de esta emulsión es que el peróxido orgánico, que es demasiado peligrosos en forma pura, se flematice de antemano en un solvente y luego se emulsifique. La composición de esta emulsión es de por sí muy próxima a aquella que se describe en el documento WO 03/095500.

También se conoce el documento JP 2001064312, que también divulga una emulsión de peróxidos polares que son estables bajo condiciones de temperatura fría (-15°C). Las cinco emulsiones presentadas en los ejemplos de dicho documento todas comprenden sistemáticamente un anticongelante, un coloide protector (más precisamente un acetato de polivinilo de PVA) y un emulsificador. Más aún, los tres peróxidos de los ejemplos - peroxiisobutirato de tert-butilo (Kayaester O), peróxido de bis (3,5,5-trimetilhexanoilo) (Trigonox 36) y peroxidicarbonato de bis (2-etilhexilo) (Kayacarbon EH) - todos tienen grupos polares de tipo carbonilo (acilo, éster y/o carbonato), además del enlace de peróxido de oxígeno-oxígeno.

Breve descripción de la invención

Se ha encontrado que los agentes de suspensión tales como derivados de acetato de polivinilo o de celulosa parcialmente hidrolizados no permiten, cuando se utilizan solos, el almacenamiento de peróxidos de dialquilo en emulsión acuosa en almacenamiento industrial (sin fase de desmezclado durante por lo menos dos meses).

Sin embargo, dichos agentes de suspensión, a menudo se utilizan, por otro lado, para estabilidad de emulsión de peroxidicarbonatos, peróxidos de diacilo o perésteres almacenados en el frío.

De esta manera, el solicitante ha descubierto, después de diversos experimentos y manipulaciones, que es necesario el uso de un surfactante no iónico polietoxilado, pero que la naturaleza de este emulsificador no iónico es importante de tal manera que los objetivos de la invención no se consiguen con todos los tipos de emulsificadores no iónicos. Por lo tanto, cuando se utilizan solos (se utiliza un único emulsificador), los emulsificadores no iónicos tales como acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado y/o derivado de celulosa (no se pueden utilizar celulosas puras como emulsificador, en particular para este tipo de peróxido) no caen dentro del contexto de la presente invención.

Para definir lo que se debe entender por el término "surfactante no iónico", el Solicitante se refiere al artículo de 1995 titulado "*Tensioactifs*"[Surfactants] por Chantal Larpent, publicado por "Les Techniques de l'Ingénieur".

De esta manera, la presente invención se relaciona con una emulsión acuosa de peróxido de dialquilo que consiste de:

- por lo menos un peróxido de dialquilo en forma líquida a temperatura ambiente, que representa entre 10% y 75% en peso de la emulsión,

- por lo menos un emulsificador que representa desde 0.01% hasta 10% en peso de la emulsión,

- opcionalmente, por lo menos un anticongelante,

- opcionalmente, por lo menos un aditivo funcional,

- agua, cuya cantidad se determina con el fin de formar el resto de dicha emulsión

(100%),

caracterizada porque el emulsificador es un surfactante no iónico polietoxilado.

Aquí se entiende que el peróxido de dialquilo está en forma líquida a “temperatura ambiente”, es decir una temperatura entre 10°C y 30°C (Celsius), preferentemente entre 15°C y 25°C.

Por el término “surfactante no iónico etoxilado”, la emulsión acuosa de acuerdo con la invención está destinada a excluir acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados (PVA), utilizados convencionalmente en la actualidad para ciertas emulsiones acuosas (basadas en peroxidicarbonatos, peroxiésteres y/o peróxido de diacilo), y derivados de celulosa del surfactante no iónico que se pueden utilizar para satisfacer los criterios de la invención, ya que el solicitante ha demostrado que, para estos surfactantes, solo se utiliza, las emulsiones no satisfacen el criterio esencial de almacenamiento industrial, en otras palabras, la emulsión que contiene dichos componentes se somete a separación de fases dentro de un intervalo de menos de dos meses. Por otra parte, no se excluye su uso como aditivo para la emulsión de los límites de esta invención, especialmente para ajustar la viscosidad de la emulsión y, en particular, cuando se desea para que sea menos fluida.

El término “acetatos de polivinilo” parcialmente hidrolizados significa cualquier derivado o componente que comprende por lo menos una función de acetato de polivinilo o que se incluye en la familia de acetatos de polivinilo, y que tiene un grado de hidrólisis de más de o igual a 10% en moles y una viscosidad a 20-23°C, medida como convencionalmente por un experto en la técnica (es decir, como una solución acuosa al 4% en agua o en un viscosímetro Brookfield RVT 3/20), mayor que o igual a 1 mPas. Estos acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados se pueden seleccionar entre copolímeros de bloques o aleatorios.

El término “derivados de la celulosa” significa componentes derivados de celulosa conocidos por aquellos expertos en la técnica. De esta manera, los derivados de celulosa se clasifican en función del tipo de tratamiento químico como acetato de celulosa, las principales familias de derivados de celulosa son éteres de celulosa y ésteres de celulosa.

Como ejemplos de dichos derivados de celulosa, se mencionará metilcelulosa (MC), hidroxietilcelulosa (HEC), carboximetilcelulosa (CMC) e hidroxipropilcelulosa de metilo (MHPC).

De acuerdo con un aspecto particularmente ventajoso, la emulsión acuosa de acuerdo con la invención tiene una SADT (temperatura de descomposición autoacelerada) de más de o igual a 50°C, preferiblemente mayor de o igual a 60°C.

Se ha mostrado que el HLB total (equilibrio hidrófilo-lipófilo) del emulsificador debe estar entre 5 y 14, preferentemente entre 7 y 12 y aún más preferentemente entre 9 y 10.

Se observará que no se utilizará el anticongelante cuando la emulsión acuosa está destinada a ser almacenada en el frío, convencionalmente en un entorno en el que las temperaturas están por debajo de 0°C. El anticongelante sirve entonces convencionalmente para evitar la formación de hielo.

Es importante tener en cuenta que, desde un punto de vista industrial, existe una ventaja muy grande en el desarrollo de una emulsión de peróxidos de dialquilo que es estable durante por lo menos dos meses durante el almacenamiento a temperatura ambiente. El término “estabilidad de la emulsión” significa en este documento la presencia de una sola fase de aspecto lechoso sin la presencia de una fase orgánica pura (grado de pureza

mayor que 60%), que destruiría la ventaja de la emulsión especialmente con respecto a su seguridad en el almacenamiento.

Otras características y rasgos de la mezcla principal de la invención se presentan a continuación:

- 5 - preferiblemente, el emulsificador consiste de por lo menos un éster de sorbitán;
- de forma ventajosa, el emulsificador consiste de una mezcla de por lo menos dos ésteres de sorbitán, preferiblemente con un éster de sorbitán etoxilado;
- de acuerdo con una posibilidad ofrecida por la invención, el emulsificador consiste de un aceite vegetal etoxilado, preferiblemente un aceite de ricino que comprende desde 10 hasta 20 mol de óxido de etileno, o una mezcla de dicho aceite etoxilado con un éster de sorbitán, que en si mismo se etoxila opcionalmente;
- 10 - el peróxido de dialquilo representa más de 40% en peso de la emulsión, preferiblemente entre 55% y 65% en peso de dicha emulsión;
- de forma ventajosa, el emulsificador representa entre 1% y 3% en peso de la emulsión;
- 15 - preferiblemente, el peróxido de dialquilo consiste de 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)hexano;
- en el caso en el que el emulsificador consiste de por lo menos un éster de sorbitán, dicho éster de sorbitán consiste de un monolaurato, monooleato o trioleato, monosteareato o tristearato de sorbitán y las estructuras etoxiladas de los mismos;
- 20 - también en este último caso, el éster de sorbitán etoxilado tiene un grado de etoxilación de menos de o igual a 20 mol de óxido de etileno.

La invención también se relaciona con un proceso para preparar la emulsión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones, caracterizada porque comprende las etapas de:

- 25 - dispersar y homogenizar el emulsificador en agua, y luego
- agregar el peróxido de dialquilo a la emulsión acuosa, y luego
- emulsificar la mezcla elaborada de esta manera durante una etapa de emulsificación a una temperatura por debajo de 30°C, preferentemente a una temperatura de entre 18°C y 25°C.
- 30 El término “emulsificado” significa agitado o mezclado, preferiblemente utilizando un agitador que gira a por lo menos 2000 rpm (revoluciones por minuto) o incluso más de 5000 rpm, el medio de reacción o el medio en el que se introducen los diversos componentes que forman la emulsión de acuerdo con la invención.
- La invención también se relaciona con el uso de la emulsión acuosa como se mencionó anteriormente, para:
- 35 - el entrecruzamiento de elastómeros, o
- la polimerización de derivados de etileno o derivados de monómero acrílico solos o con otros monómeros.
- 40 Específicamente, no se excluye utilizar el peróxido de dialquilo como se describe en la presente invención en aplicaciones para la polimerización de derivados de etileno o derivados de monómero acrílico solos o con otros monómeros, cuando la presencia de agua no prohíbe la polimerización.

La descripción que sigue se da solo para propósitos ilustrativos, no limitativos.

Descripción detallada de la invención

Con respecto al peróxido de dialquilo, éste está en las siguientes formas crudas convencionales:



De esta manera, las ramas R o R' puede consistir en componentes alifáticos (como es el caso en los ejemplos presentados a continuación), pero también opcionalmente de ramas que llevan funciones aromáticas o cíclicas.

10 Como ejemplos de componentes que pertenecen a la familia de los peróxidos de dialquilo, se puede hacer mención especialmente de 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)-3-hexino(Luperox® 130), peróxido de di-tert-butilo (Luperox® DI), peróxido de di-tert-amilo (Luperox® DTA), peróxido de tert-butil cumilo (Luperox® 801), di(tert-butilperoxi isopropil)benceno (Luperox® F y Luperox® 802), 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)hexano (Luperox® 101), peróxido de dicumilo (Luperox® DCP), 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-
15 triperoxonano (Trigonox® 301) y 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano (Trigonox® 311). Una mezcla de estos peróxidos, obviamente, también forma parte de la invención.

En adelante, los ejemplos de preparación de una emulsión acuosa de acuerdo con la invención todos comprenden de 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)hexano, pero se entiende claramente que se han probado otros peróxidos de la familia de los peróxidos de
20 dialquilo y muestran resultados sustancialmente similares a aquellos presentados aquí con este peróxido.

En cuanto el emulsificador, consiste de un agente no iónico polietoxilado. Los PVA parcialmente hidrolizados y derivados de celulosa no se pueden utilizar solos en el contexto de esta invención (como emulsificador), pero se puede prever su uso como
25 aditivos.

A continuación, la invención principalmente se presenta con por lo menos un éster de sorbitán, y también una composición con aceite de ricino, pero se entiende claramente que se han probado otros emulsificadores no iónicos polietoxilados y mostraron características y propiedades idénticas o sustancialmente similares a aquellas
30 presentadas aquí.

Más aún, se debe observar que, en los ejemplos de composiciones de acuerdo con la invención, dos emulsificadores no iónicos están presentes, pero el Solicitante ha descubierto que los objetivos de la invención - a saber, en particular, se consigue la preparación de una emulsión de peróxido de dialquilo que es estable durante tiempo a
35 temperatura ambiente, o virtualmente se alcanza, cuando se utiliza un único surfactante no iónico (con exclusión de PVA o derivado de celulosa) en la emulsión.

Se ha encontrado por el Solicitante que los ejemplos de surfactantes que satisfacen los criterios de la invención se seleccionan de entre alquifenoles etoxilados, alcoholes grasos etoxilados, ésteres de ácidos carboxílicos etoxilados, amidas etoxiladas, aminas grasas etoxiladas, copolímeros que llevan bloques de propoxilo etoxilo, aceites vegetales o animales etoxilados (hidrogenados o no hidrogenados), ésteres de sorbitán y/o ésteres de sorbitán etoxilados, y ésteres de glicerol etoxilados.
40

La presente invención tiene la ventaja adicional de ofrecer la aplicación prevista el mismo nivel de rendimiento que el peróxido de dialquilo utilizado en forma pura.

45 En cuanto a la anticongelante, opcionalmente presente en la emulsión, los ejemplos que pueden ser mencionados incluyen monoalcoholes, dioles y trioles, tales como metanol,

etanol, etilenglicol, isopropanol, n-propanol, 1,2-propanodiol, 1,3, propanodiol, glicerol, 1-butanol, 2-butanol, 1,3-butanodiol y 1,4-butanodiol y mezclas de los mismos, estas mezclas comprenden por lo menos dos de los anticongelantes enumerados anteriormente, convencionalmente uno de tipo alcohol ligero y el otro de tipo alcohol pesado, de forma ventajosa una mezcla de metanol y 1,2-propanodiol.

La emulsión de acuerdo con la invención también puede comprender uno o más aditivos funcionales destinados a proporcionar propiedades/características particulares al polímero al que se agrega el peróxido.

De esta manera, en cuanto al aditivo, se puede elegir de antioxidantes; agentes de protección UV; agentes de procesamiento, cuya función es mejorar la apariencia final durante su uso, tal como amidas grasas, ácido esteárico y sales de los mismos, etileno bis-estearamida o polímeros fluorados; agentes de antiempañamiento; agentes de antibloqueo tales como sílice o talco; rellenos tales como carbonato de calcio y nanorellenos, por ejemplo arcillas; agentes de acoplamiento tales como silanos; agentes de entrecruzamiento tales como peróxidos; agentes antiestáticos; agentes de nucleación; pigmentos; colorantes; plastificantes; fluidificantes y aditivos ignífugos tales como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio.

La emulsión acuosa líquida de peróxido orgánico de la presente invención también puede contener opcionalmente aditivos que incluyen modificadores de pH tales como reguladores de fosfato y citrato, agentes quelantes, biocidas, por ejemplo fungicidas, antiozonizadores, antioxidantes, agentes de antidegradación, agentes de hinchamiento y agentes de liberación de moho.

La emulsión acuosa de acuerdo con la invención también puede comprender modificadores de viscosidad, tales como PVA (acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado) o derivados de celulosa.

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

Estos aditivos se pueden agregar en las cantidades usualmente utilizadas y conocidas por aquellos expertos en la técnica. Estos aditivos se utilizan generalmente en contenidos de entre 10 ppm y 10 000 ppm en peso con respecto al peso del polímero final. Los plastificantes, fluidificantes y aditivos retardantes de llama pueden alcanzar cantidades mucho más altas de 10 000 ppm.

El objeto de la invención no es definir específicamente el uso de la emulsión, a excepción de los usos mencionados específicamente que son aquellos más particularmente dirigidos en el contexto de la presente invención.

Ejemplo de preparación de una emulsión de acuerdo con la invención:

El ejemplo de preparación presentado adelante está de acuerdo con aquel que hace posible preparar las emulsiones de prueba, pero es bastante claro que un experto en la técnica logra preparar las formulaciones deseadas al modificar las cantidades dadas a continuación.

La fase acuosa que contiene el emulsificador (también mencionado como "surfactante") o la mezcla de emulsificadores y agua se agita a entre 500 y 1000 rpm (revoluciones por minuto) y se mantuvo a 20-22°C (Celsius). El peróxido de dialquilo se agrega gradualmente al reactor que contiene esta mezcla de agua/surfactante. La agitación se mantiene durante tres minutos a 2000 rpm. El ensamble luego se agita vigorosamente

utilizando una máquina de dispersión “Ultra Turrax tipo S-25N 18G” durante dos minutos a 9500 rpm (revoluciones por minuto), y después se agita utilizando una paleta a 1000 rpm durante un minuto.

- 5 En total se preparan 200 gramos de cada emulsión. La emulsión se almacena en un matraz de polietileno cerrado.

Materiales de partida utilizados:

El peróxido de dialquilo consiste en Luperox® 101 de la compañía ARKEMA, que es 95% puro y 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)hexano.

El agua utilizada se destila de forma convencional de agua de laboratorio.

- 10 Los surfactantes (emulsificadores) utilizados se especificarán en cada ejemplo.

Pruebas realizadas:

- 15 El tamaño de gota (d_{50}) se determina a través de medios convencionales, que son bien conocidos para aquellos expertos en la técnica, utilizando la técnica de dispersión de luz. El término d_{50} corresponde al diámetro medio tal que el 50% del volumen de las gotitas de peróxido orgánico en la emulsión acuosa tiene un diámetro menor de d_{50} . Las mediciones se tomaron utilizando una máquina Malvern Master Sizer 2000® a temperatura ambiente. El tamaño de gota d_{50} se da con una precisión de $\pm 0.5 \mu\text{m}$ (micrómetro).

- 20 Las mediciones de tiempo de flujo se toman utilizando tazas consistométricas de acuerdo con el estándar DIN 53211 (diámetro de copa de viscosidad: 4 mm), que son bien conocidas por aquellos expertos en la técnica. La medida se toma en 100 gramos de emulsión después del acondicionamiento a $+5^\circ\text{C}$. Las mediciones de tiempo de flujo se expresan en segundos y la exactitud es de $\pm 10\%$ del valor indicado. Un valor de menos de 50 segundos refleja una emulsión fluida.

- 25 En cuanto a la medición de la separación de fases (presencia de dos fases) o de otro modo, las emulsiones de peróxido de dialquilo se almacenan a una temperatura controlada de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Se observa la separación de fase visual mencionada en los ejemplos, cuando una fase orgánica de 0.2 mm de grueso es visible al ojo o cuando es posible observar una gran gota de líquido en el fondo del matraz (que refleja la falta de no uniformidad y la inestabilidad de la emulsión de peróxido orgánica) o, alternativamente,
- 30 cuando dos fases separadas aparecen mediante de separación de fases. Las emulsiones se observan cada día durante la primera semana después de preparación, y luego cada semana durante el primer mes después de preparación, y luego una vez cada quince días.

- 35 Resultados de las pruebas en las muestras:

La Tabla 1 a continuación presenta los resultados de la prueba para las emulsiones no de acuerdo con la definición de la invención.

- 40 Todas estas emulsiones comprenden Luperox® 101 (2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)hexano que representa 60% en peso de la emulsión, es decir, una concentración molar de Luperox® 101 a aproximadamente 63% para todas estas composiciones.

Cada una de estas composiciones se define más precisamente a continuación:

- Composición 1A: 1.2% en peso de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado a 71-73%, Alcotex® 72.5 de Synthomer; HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo) =11.5

- Composición 1B: 2% en peso de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado a 88%, Alcotex® 8804 de Synthomer; HLB = 15.8

- Composición 1C: 2% en peso de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado a 54-57%, Alcotex® 552P de Synthomer; HLB = 7.8

5 - 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 a 71-73%, Alcotex® 72.5 y 1% en peso de lauril sulfato de sodio (SLS, Aldrich)

- Composición 1F: 1.2% de dodecilmenceno sulfato de sodio (Aldrich)

10 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 almacenamiento en el que se observa separación de fase	2 días	3 días	3 días		1 día	1 día

Por lo tanto se señalará en particular que los emulsificadores probados aquí y citados en los documentos US 4440885 y WO 01/32613 no hacen posible que se obtenga una emulsión que es estable durante el tiempo de almacenamiento.

15 La Tabla 1B adelante presenta los resultados de prueba para emulsiones de peróxido orgánico preparadas y almacenadas a temperatura ambiente que comprende los surfactantes utilizados normalmente en el contexto de peróxidos orgánicos polares (aquellos utilizados en el documento WO 2011/015567) para los cuales la temperatura de preparación y almacenamiento de la emulsión es negativa.

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

Cada una de estas composiciones se define más precisamente adelante:

25 - Composición 1BA: 0.8% en peso de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado a 71-73%, Alcotex® 72.5 de la compañía Synthomer y 0.8% en peso de Brij® L23 de Aldrich (lauril alcohol etoxilado con 23 EO, HLB = 16.9)

30 - Composición 1BB: 1.2% en peso de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado a 71-73%, Alcotex® 72.5 de la compañía Synthomer y 0.4% en peso de Brij® L23 de Aldrich (lauril alcohol etoxilado con 23 EO, HLB = 16.9)

- Composición 1BC: 0.8% en peso de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado a 71-73%, Alcotex® 72.5 de la compañía Synthomer y 0.8% en peso de Brij® S100 de Aldrich (estearil alcohol etoxilado con 100 EO, HLB = 18)

- Composición 1BD: 1.2% en peso de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado a 71-

73%, Alcotex® 72.5 de la compañía Synthomer y 0.4% en peso de Brij® S100 de Aldrich (estearil alcohol etoxilado con 100 EO, HLB = 18)

Tabla 1B

	1BA	1BB	1BC	1BD
d50 (µm)	9.7	8.1	13.9	11.5
Tiempo de almacenamiento en el que se observa la fase de separación	3 días	3 días	3 días	7 días

5 Se observará que los emulsificadores probados (PVA + alcohol graso etoxilado) aquí e incluidos en la composición de la emulsión del ejemplo 1 de la Patente WO 2011/015567 no hacen posible la obtención de una emulsión de peróxido de dialquilo cuya estabilidad excede de una semana.

10 La Tabla 2 a continuación presenta los resultados de prueba para las emulsiones de acuerdo con la definición de la invención.

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

Cada una de estas composiciones se define más precisamente a continuación:

- Composición 2A: 0.8% en peso de trioleato de sorbitán que contiene 20 mol de óxido de etileno (Tween 85, HLB= 10.5) y 0.8% en peso de monooleato de sorbitán (Span 80, HLB = 4.3); HLB completo = 7.4

20 - Composición 2B: 0.8% en peso de monooleato de sorbitán que contiene 20 mol de óxido de etileno (Tween 80, HLB = 15) y 0.8% en peso de monooleato de sorbitán (Span 80, HLB = 4.3); HLB completo = 9.65

25 - Composición 2C: 0.2% en peso de monolaurato de sorbitán que contiene 20 mol de óxido de etileno (Tween 20, HLB = 16.7) y 1.4% en peso de monolaurato de sorbitán (Span 20, HLB = 8.6); HLB completo = 9.6

- Composición 2D: 1.4% en peso de trioleato de sorbitán que contiene 20 mol de óxido de etileno (Tween 85, HLB = 10.5) y 0.2% en peso de monolaurato de sorbitán (Span 80, HLB = 4.3); HLB completo = 9.7

30 - Composición 2E: 0.9% en peso de trioleato de sorbitán que contiene 20 mol de óxido de etileno (Tween 85, HLB = 10.5) y 0.7% de monolaurato de sorbitán (Span 20, HLB = 8.6); HLB completo = 9.7

- Composición 2F: 1.2% en peso de aceite de ricino etoxilado que contiene 20 mol de óxido de etileno (Surfaline® R20, HLB = 9.5) y 1% en peso de aceite de ricino etoxilado que contiene 12 mol de óxido de etileno (Decohfix® CO70, HLB = 8.2);

35 - Composición 2G: emulsión que contiene 70% en peso de Luperox® 101 y 0.8% en peso de monooleato de sorbitán que contiene 20 mol de óxido de etileno (Tween 80, HLB = 15) y 0.8% en peso de monooleato de sorbitán (Span 80, HLB = 4.3); HLB completo = 9.65

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 almacenamiento en el que se observa separación de fase	3.5 meses	≥ 4 meses	3.5 meses	3.5 meses	3.5 meses	2.5 meses	2 meses
d_{50} (μm) $t = 2$ meses	11.0	8.6	8.0	8.2	9.3	9.8	11.8

La Tabla 3 adelante presenta los resultados para las composiciones 2A, 2B, 2C, 2D y 2E que se relacionan con el tamaño de la gotita d_{50} más precisamente durante el tiempo de almacenamiento.

5

Tabla 3

	2A	2B	2C	2D	2E
$t = 0$ d_{50} (μm)	12.0	10.4	9.1	9.8	10.0
$t = 1$ 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