



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02807103.4

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1219762C

[22] 申请日 2002.2.20 [21] 申请号 02807103.4

[30] 优先权

[32] 2001.3.23 [33] EP [31] 01201118.5

[86] 国际申请 PCT/EP2002/001812 2002.2.20

[87] 国际公布 WO2002/076936 英 2002.10.3

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.23

[71] 专利权人 阿克佐诺贝尔股份有限公司

地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 B·H·奥

审查员 任晓兰

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 储存稳定的有机过氧化物水乳液

[57] 摘要

本发明涉及一种包含防冻剂、保护胶体和增塑剂的有机过氧化物水乳液，其中该增塑剂为该增塑剂分子中存在的碳原子数(芳族碳原子和酯羰基碳原子除外)与该分子中的酯基数之比高于 8 的酯。这些乳液与包含常规增塑剂的乳液相比具有降低的液滴生长，即本发明乳液比现有技术的乳液储存更稳定。本发明乳液特别可用于诸如聚合氯乙烯单体的聚合方法中。

1. 一种包含防冻剂、保护胶体和增塑剂的有机过氧化物水乳液，其特征在于该增塑剂为该增塑剂分子中存在的除芳族碳原子和酯羰基碳原子以外的碳原子数与该分子中的酯基数之比高于8的酯。

2. 根据权利要求1的乳液，其特征在于权利要求1中对酯增塑剂所定义的比率为9-40。

3. 根据权利要求1或2的乳液，其特征在于所述酯增塑剂选自邻苯二甲酸酯和己二酸酯。

4. 根据权利要求1或2的乳液，其特征在于所述酯增塑剂选自邻苯二甲酸二异壬基酯、邻苯二甲酸二异癸基酯、邻苯二甲酸二异十一烷基酯、邻苯二甲酸二异十二烷基酯、己二酸二异癸基酯及其混合物。

5. 根据权利要求1或2的乳液，其特征在于所述防冻剂选自甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、甘油及其混合物。

6. 根据权利要求1或2的乳液，其特征在于所述保护胶体为部分水解的聚乙酸乙烯酯。

7. 根据权利要求1或2的乳液，其特征在于该乳液含有乳化剂。

8. 根据权利要求7的乳液，其特征在于所述乳化剂为非离子表面活性剂。

9. 根据权利要求1或2的乳液在氯乙烯单体聚合中的用途。

## 储存稳定的有机过氧化物水乳液

本发明涉及一种包含防冻剂、保护胶体和增塑剂的有机过氧化物水乳液。

众所周知，有机过氧化物为热不稳定化合物。由于这些过氧化物的分解是放热的，因此当分解的热例如通过向周围环境释放而不能消散时是危险的。当热积累时，分解反应可能失控。为了避免这种不希望的情况，过氧化物一般用一种或多种包括水在内的减敏剂配制。

有机过氧化物水乳液一般认为是安全的产品，因为过氧化物被分散在水相中，形成小液滴，该水相非常适于除去过氧化物分子的分解热，例如通过对流和/或蒸发。

然而，发现许多有机过氧化物水乳液在储存时不够稳定。工业上使用的大多数有机过氧化物水乳液在低温，一般在 $-25^{\circ}\text{C}$ 至 $0^{\circ}\text{C}$ 下储存。尽管乳液配制剂在粘度和液滴尺寸方面已充分优化，但是液滴生长仍呈问题，结果导致乳液储存时间短。液滴的生长可能(最终)导致乳液的层离，这使得原以为安全的配制剂变得不安全。此外，在许多应用中，例如在PVC生产中，鱼眼的数目随乳液老化而增加。

JP-A-62086005 涉及一种包含作为乳化稳定剂的皂化度为5-70摩尔%的部分皂化聚乙酸乙烯酯的有机过氧化物水乳液。通过使用部分皂化的聚乙酸乙烯酯，可以防止该乳液层离，这是乳液不稳定性的最坏形式。该文献描述了该乳液的稳定性可以通过添加烃基溶剂如正己烷、甲苯、二甲苯或IP(异链烷烃)溶剂，增塑剂如DBP(邻苯二甲酸二丁基酯)、DOP(邻苯二甲酸二辛基酯)和DOA(己二酸二辛基酯)，或氯基溶剂如二氯甲烷、四氯化碳和四氯乙烯而进一步改进。给出了使用DOP和四氯化碳的实施例。使用了较大量的DOP和四氯化碳(即10重量%)以得到改进的乳液稳定性。

然而，我们发现包含现有技术的增塑剂如DOP的有机过氧化物水乳液仍不稳定，即在储存时液滴生长。因此，需要更稳定的有机过氧化物水

乳液，即与本领域现有的那些相比在储存期间液滴生长降低的乳液。优选当该乳液稳定剂以少量使用时应起作用。

附带说一下，申请人的 WO 99/31194 公开了包含至少一种有机过氧化物、水、至少一种防冻剂、至少一种氯化链烷烃、任选至少一种非离子表面活性剂以及任选一种或多种保护胶体的有机过氧化物水乳液。这些乳液长时间具有低粘度和优异的储存稳定性。该文献提到所述有机过氧化物可以用诸如甲苯、脂族烃或邻苯二甲酸二辛基酯的增塑剂稀释。该文献没有公开或建议本发明的乳液。

我们发现在有机过氧化物水乳液中的液滴生长可以通过引入特殊增塑剂而降低。

本发明的特征在于所述增塑剂为该增塑剂分子中存在的碳原子数(芳族碳原子和酯羰基碳原子除外)与该分子中的酯基数之比高于 8 的酯。

发现包含这类增塑剂的有机过氧化物水乳液比已知的乳液在储存时更稳定。另外，该增塑剂可以以较少量使用。

本发明涉及包含在储存和处理温度下为液体的有机过氧化物的有机过氧化物水乳液。因此，其它类型的有机过氧化物分散体如悬浮体排除在本专利申请的权利要求之外。一般而言，本发明有机过氧化物水乳液为流体。如熟练技术人员应公知的，乳液定义为两种或更多种不溶混性液体的混合物，其中一种以液滴的形式存在于另一种中。

增塑剂分子中存在的碳原子数(芳族碳原子和酯羰基碳原子除外)与该分子中的酯基数之比用  $A_p/P_o$  表示。优选  $A_p/P_o$  比率为 9-40，更优选 9-30，甚至更优选 9-20，最优选 10-15。

$A_p/P_o$  比率为一种通常被认可用来表征酯增塑剂的表述。参见 A. S. Wilson, *Plasticisers: Principles and Practice*(增塑剂：原理与实践), The Institute of Materials, 剑桥大学出版社, 1996, 第 12 页。

待用于本发明乳液的增塑剂，即  $A_p/P_o$  比率高于 8 的酯为已知化合物。参见 A. S. Wilson, *Plasticisers: Principles and Practice*, The Institute of Materials, 剑桥大学出版社, 1996, 第 145-179 页(第 5 章)和第 279-280 页(附录 1)。对于本发明乳液的应用领域中的，尤其是它们在 PVC 生产中的

应用领域中的普通技术人员而言，不难选择适用于本发明的增塑剂。

合适的酯增塑剂包括邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯、苯甲酸酯、己二酸酯、柠檬酸酯、癸二酸酯、苯三酸酯、磺酸酯、磷酸酯、脂肪酸酯及其混合物。优选该酯增塑剂选自邻苯二甲酸酯、己二酸酯及其混合物。

可用于本发明乳液的酯增塑剂的更具体实例为邻苯二甲酸二壬基酯、邻苯二甲酸二异壬基酯、邻苯二甲酸二癸基酯、邻苯二甲酸二异癸基酯、邻苯二甲酸二-十一烷基酯、邻苯二甲酸二-异十一烷基酯、邻苯二甲酸二-十二烷基酯、邻苯二甲酸二-十三烷基酯、邻苯二甲酸二-异十三烷基酯、邻苯二甲酸二-十四烷基酯、邻苯二甲酸二-十五烷基酯、邻苯二甲酸二-十六烷基酯、邻苯二甲酸二-十八烷基酯、己二酸二壬基酯、己二酸二癸基酯、己二酸二异癸基酯、己二酸二-十二烷基酯、己二酸二-十四烷基酯、己二酸二-十五烷基酯、己二酸二-十六烷基酯、己二酸二-十八烷基酯、癸酸丙基酯、月桂酸丙基酯、月桂酸异丙基酯、肉豆蔻酸丙基酯、棕榈酸丙基酯、硬脂酸丙基酯、癸酸丁基酯、月桂酸丁基酯、肉豆蔻酸丁基酯、棕榈酸丁基酯、硬脂酸丁基酯及其混合物。

优选用于本发明乳液的酯增塑剂选自邻苯二甲酸二异壬基酯、邻苯二甲酸二异癸基酯、邻苯二甲酸二-异十一烷基酯、邻苯二甲酸二-异十二烷基酯、己二酸二异癸基酯及其混合物。最优选该增塑剂为邻苯二甲酸二异癸基酯或己二酸二异癸基酯。

在本发明的上下文中，当我们谈到被稳定化以防止液滴生长的乳液时，所意味着的是，在-20°C下在12周的储存过程中，乳液中有机过氧化物的99%的液滴体积分布(d99)不超过15 $\mu\text{m}$ ，优选10 $\mu\text{m}$ ，更优选8 $\mu\text{m}$ ，最优选6 $\mu\text{m}$ 。液滴体积分布的变化影响乳液的粘度和储存稳定性，同时当使用具有较大有机过氧化物液滴的乳液时，例如因在PVC生产的情况下具有增加的鱼眼数目，也可能不利地影响聚合过程。液滴体积分布以常规方式通过光散射技术测定，例如通过使用Malvern 2600型仪器测定。

使本发明有机过氧化物水乳液的储存稳定性最佳化所需的增塑剂量将取决于有机过氧化物的类型和用量以及该乳液中使用的增塑剂的类型。一般而言，基于乳液的总重量，增塑剂的用量为0.1-10重量%，优选0.5-5

重量%，更优选 0.5-3 重量%，最优选 0.5-2 重量%。

根据本发明可以配制的有机过氧化物为液体有机过氧化物，尤其是更具极性的液体有机过氧化物。液体有机过氧化物包括氢过氧化物，过氧酯，过氧碳酸酯，过氧二碳酸酯，二酰基过氧化物，二烷基过氧化物和双(酰基过氧)链烷烃。优选过氧酯和过氧碳酸酯。

根据本发明优选使用的有机过氧化物的实例为过氧化二异丁酰、过氧新癸酸枯基酯、过氧新癸酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、过氧新癸酸叔戊基酯、过氧新癸酸叔丁基酯、过氧二碳酸二丁基酯、过氧-2-乙基己酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、过氧新戊酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、过氧新庚酸叔丁基酯、过氧-2-乙基己酸叔戊基酯、过氧新戊酸叔戊基酯、过氧-2-乙基己酸叔丁基酯、过氧新戊酸叔丁基酯、过氧二乙基乙酸叔丁基酯、过氧异丁酸叔丁基酯、过氧二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化二(3,5,5-三甲基己酰)、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、过氧新戊酸 1-氢过氧-1,3-二甲基丁基酯、过氧新戊酸 1-(2-乙基己基过氧)-1,3-二甲基丁基酯、2-(2-乙基己酰过氧)-2-(新戊酰过氧)-4-甲基戊烷和 2-(2-乙基己氧基羰基过氧)-2-(异丁酰过氧)-5-甲基己烷。

更优选根据本发明使用的有机过氧化物选自过氧新癸酸枯基酯、过氧新癸酸叔丁基酯、过氧化二异丁酰、过氧新癸酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、过氧新癸酸叔戊基酯、过氧二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧二碳酸二仲丁基酯、过氧新庚酸叔丁基酯、过氧新戊酸叔戊基酯、过氧新戊酸叔丁基酯、过氧化二(3,5,5-三甲基己酰)、过氧新戊酸 1-(2-乙基己基过氧)-1,3-二甲基丁基酯和(2-(2-乙基己酰过氧)-2-(新戊酰过氧)-4-甲基戊烷。最优选根据本发明使用的有机过氧化物选自过氧新癸酸枯基酯、过氧新癸酸叔丁基酯、过氧新庚酸叔丁基酯和过氧新戊酸 1-(2-乙基己基过氧)-1,3-二甲基丁基酯。

根据本发明的有机过氧化物水乳液基于该乳液的总重量一般含有 30-70 重量%的有机过氧化物。优选有机过氧化物在乳液中的量为 35-65 重量%，更优选 40-60 重量%，最优选 50-60 重量%。

任何常规防冻剂都可以以常规量用于本发明水乳液中。优选使用甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、甘油及其混合物，更优选甲醇、乙醇及

其混合物。已知这些试剂对聚合过程几乎没有影响。熟练技术人员不难平衡水与防冻剂的比率。一般而言，防冻剂在本发明乳液中的用量将低于水的量，如下面实施例中所示。

任何常规保护胶体都可以用于本发明水乳液中。合适的保护胶体包括部分水解(或皂化)的聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸酯、纤维素、纤维素衍生物、淀粉及淀粉衍生物。

特别有用的是部分水解/皂化的聚乙酸乙烯酯、纤维素、纤维素衍生物、淀粉及淀粉衍生物。一般而言，使用优选具有 50-75 摩尔%的水解度的聚乙酸乙烯酯(PVA)。

保护胶体在本发明乳液中的用量将取决于有机过氧化物的类型和用量以及最终乳液的所需粘度。一般而言，保护胶体在最终乳液中的量基于该乳液的总重量为 0.5-10 重量%，优选 0.5-5 重量%，更优选 0.5-3 重量%，最优选 0.5-2 重量%。

优选本发明乳液还含有常规乳化剂。合适的乳化剂为本领域熟练技术人员所公知且它们包括非离子、阴离子、阳离子和两性表面活性剂及其混合物。它们可以以其常规量加入。优选使用非离子表面活性剂，更优选使用 HLB(亲水亲油平衡)值为 7 或更高，甚至更优选为 16 或更高的非离子表面活性剂。

本发明的有机过氧化物水乳液任选还可以含有其它添加剂，这包括 pH 调节剂如磷酸盐和柠檬酸盐缓冲剂，螯合剂，杀生物剂如杀真菌剂，防臭剂，抗氧化剂，抗降解剂，U.V.稳定剂，活性助剂，共聚单体，抗静电剂，发泡剂，脱模剂和操作油。这些添加剂可以以其常规量加入。

本发明乳液可以以常规方式生产。一般而言，将该乳液的各成分使用众所周知的设备如高速混合器、胶体磨、珠磨机、球磨机、压力均化器、流化器和超声均化器混合和/或均化。由于本发明使用的许多有机过氧化物在较高温度下不稳定，因此该混合和/或均化一般在低于 15°C 的温度下进行，优选在充分低于有机过氧化物的自加速分解温度(SADT)下进行。

本发明还涉及上述有机过氧化物水乳液在聚合方法、交联反应、不饱和和聚酯树脂的固化、聚合物改性方法以及其它涉及自由基的反应如某些化

学品的合成中的用途。

本发明乳液优选用于聚合方法，更优选用于氯乙烯单体(VCM)的聚合和 VCM 与苯乙烯或(甲基)丙烯酸酯的共聚合。最优选的是将本发明乳液用于制备 PVC 的悬浮聚合方法中。

本发明通过下列实施例进一步说明。

## 实施例

### 材料

PVA: 购自 Unitika 且水解度为 62.5-67.5%的聚乙酸乙烯酯

Trigonox<sup>®</sup> 99: 购自 Akzo Nobel 的过氧新癸酸枯基酯，如下面实施例所示使用其不同品级

Trigonox<sup>®</sup> 23: 购自 Akzo Nobel 的过氧新癸酸叔丁基酯

Ketjenlube<sup>®</sup> 16: 购自 Akzo Nobel 的己二酸二异癸基酯(DIDA)

Jayflex: 购自 Exxon 的邻苯二甲酸二异癸基酯(DIDP)

Vestinol N: 购自 Hüls 的邻苯二甲酸二壬基酯(DNP)

邻苯二甲酸二辛基酯: 购自 Acros 的邻苯二甲酸二-2-乙基己基酯(DOP)

### 通用程序:

在下列各实施例中，有机过氧化物水乳液通过下面的通用程序制得：在-10°C 下向冷却的容器中顺序加入有机过氧化物(基于该乳液的总重量，最终含量为 50 重量%)、PVA(参见各表)、酯增塑剂(参见各表)，其余为比例如下列各实施例所示的水/甲醇混合物。该有机过氧化物使用 Ultra Turrax S25N-25GM 型(4 分钟/千克乳液)在最大功率下分散，其间将该乳液的温度保持低于 15°C。

液滴体积分布使用 Malvern 2600 型仪器利用光散射技术测定。在各表中，d99(以 μm 表示)为该乳液中有机过氧化物的 99%的液滴体积分布(再现性为约 0.5μm)。将乳液样品在-20°C 下储存，并在室温下采集数据。

所有其它数字基于乳液的总重量以重量%表示。



实施例 1 及对比例 A 和 B

有机过氧化物：过氧新癸酸枯基酯，80%。

保护胶体：水解度为 62.5-67.5%的 PVA。

水/甲醇=72/28

表 1

实施例	1	A	B
PVA	1.5	1.5	1.5
DIDA	1.0	---	---
DOP	---	---	1.0
d99( $\mu\text{m}$ )			
1 天后	2.2	2.5	2.1
12 周后	3.7	7.1(8 周)	6.5

这些数据表明 DOP( $A_p/P_o=8$ )在一定程度上抑制液滴的生长，但 DIDA( $A_p/P_o=12$ )远远优于 DOP。

实施例 2 和 3 及对比例 C

有机过氧化物：过氧新癸酸枯基酯，77%。

保护胶体：水解度为 62.5-67.5%的 PVA。

水/甲醇：75/25

表 2

实施例	2	3	C
PVA	1.0	1.0	1.0
DIDP	1.0	---	---
DNP	---	1.0	---
DOP	---	---	1.0
d99( $\mu\text{m}$ )			
1 天后	3.7	3.9	3.9
12 周后	5.9	7.1	8.7
16 周后	5.2	8.5	10.1

这些数据表明 DIDP( $A_p/P_o=10$ )和 DNP( $A_p/P_o=9$ )比 DOP 更有效抑制乳液中液滴的生长。

实施例 4 和 5 及对比例 D

有机过氧化物：过氧新癸酸叔丁基酯，98%。

保护胶体：水解度为 62.5-67.5%的 PVA。

水/甲醇：70/30

表 3

实施例	4	D	5
PVA	2.0	2.0	2.0
DIDA	1.0	---	---
DOP	---	1.0	---
DNP	---	---	1.0
d99( $\mu\text{m}$ )			
1 天后	3.4	3.5	3.4
12 周后	4.0	6.1	4.4
16 周后	3.9	7.4	5.0

这些数据表明，在抑制液滴生长方面 DIDA 和 DNP 优于 DOP。