



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8103526**

⑲ NL

- ⑤4 **Waterige emulsies van organische peroxyden.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C07C 178/00, C08F 4/32.
- ⑦1 Aanvrager: Nippon Oil and Fats Company, Limited te Tokio.
- ⑦4 Gem.: Ir. H. Mathol c.s.
Octrooi- en Merkenbureau van Exter
Willem Witsenplein 3 & 4
2596 BK 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8103526.
- ②2 Ingediend 27 juli 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 25 juli 1980.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 101295/80 .
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 16 februari 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Waterige emulsies van organische peroxyden.

De uitvinding heeft betrekking op waterige emulsies van organische peroxyden en meer in het bijzonder op waterige emulsies van organische peroxyden, die zeer stabiel en veilig zijn en bij lage temperatuur bewaard en vervoerd en bovendien verpompt kunnen worden.

De homopolymerisatie van vinylhalogeniden, bijvoorbeeld vinylchloride, vinylbromide, of vinylfluoride, of de copolymerisatie van vinylhalogeniden met vinylideenhalogeniden, bijvoorbeeld vinylideenchloride en vinylideenfluoride, of met een vinylmonomeer met een eindstandige $\text{CH}_2=\text{C}<$ -groep, bijvoorbeeld etheen, propheen of vinylacetaat, wordt meestal in een suspensie of emulsie uitgevoerd.

Bij deze polymerisatiewerkwijzen wordt een monomeer of een mengsel van monomeren met een disperseermiddel in water gedispergeerd, waarna een radikaal-polymerisatie-initiator voor het op gang brengen van de polymerisatie wordt toegevoegd.

De laatste tijd probeert men de polymerisatieduur per lading te verkorten om de produktie van polymeren op te voeren. Hiervoor gebruikt men radikaalpolymerisatie-initiatoren die bij een lage temperatuur zeer reactief zijn.

Voorbeelden van dergelijke radikaalpolymerisatie-initiatoren zijn in de eerste plaats organische peroxyden, bijvoorbeeld peroxydicarbonaten, peroxy-esters en diacylperoxyden. Men gebruikt zeer zuivere produkten van deze verbindingen opgelost in een koolwaterstof, bijvoorbeeld waterige ethanol, hexaan, cyclohexaan of tolueen, waarin de organische peroxyden, die door hun grote reactiviteit en geringe stabiliteit explosiegevaar opleveren, oplossen.

Men bewaart en vervoert de oplossing op veilige manier bij een temperatuur die beneden die van de omgeving ligt.

In de oplossing die ontstaat door verdunnen van het organische peroxyde met het in olie-oplossende oplosmiddel kan echter fasescheiding optreden waardoor een zeer gevaarlijk met organisch peroxyde verrijkte fase kan ontstaan. Bovendien levert een oplossing met een brandbaar oplosmiddel brandgevaar op en zijn de oplosmiddelen duur.

Voorts neemt het oplosmiddel aan de polymerisatiereactie deel, waardoor vaak een deel van het oplosmiddel in het polymeereindprodukt achterblijft en bij de praktische toepassing van het polymeer moeilijkheden oplevert. Voorbeelden hiervan zijn de problemen verbonden met voedselhygiëne en de veiligheid bij de polymerisatie of de verwerking van het polymeer.

Men heeft pogingen ondernomen om het verdunnen met een in olie-oplossend oplosmiddel te vermijden door het organische peroxyde in water te emulgeren. Men kan bijvoorbeeld bij de homopolymerisatie van vinylchloride of bij de copolymerisatie van vinylchloride en een vinyl-
5 ideenhalogenide, zoals beschreven in de Japanse octrooiaanvraag 130.885/1975, een polymerisatie-initiator gebruiken die bereid wordt door emulgeren van het organische peroxyde in een waterige oplossing die 1 tot 10 gew.% polyvinylalcohol en 1-6 gew.% polyoxyethyleensorbitanmonolauraat bevat.

10 In de Japanse octrooiaanvraag 14.714/1977 is een bevroren organische peroxyde-emulsie beschreven die 30-70 gew.% organisch peroxyde, een werkzame hoeveelheid van een emulgator, bijvoorbeeld polyvinylalcohol, en waterresten bevat.

Deze organische peroxyde-emulsies zijn echter zeer
15 oneconomisch omdat zij bevroren bij afkoeling tot een temperatuur op of beneden het vriespunt van water en dus ontdooid moeten worden.

Een ontdooide organische peroxyde-emulsie is minder stabiel en kan zelfs in fasen scheiden.

Voor het verlagen van het vriespunt is het beter geen
20 grotere hoeveelheid emulgator te gebruiken, bijvoorbeeld polyvinylalcohol zoals beschreven in de bovengenoemde octrooiaanvraag, omdat de oplosbaarheid in water gering is en het vriespunt nauwelijks verlaagd wordt.

Aan de andere kant beschouwt men de in water oplosbare alcoholen met een laag molecuulgewicht nog steeds als ongunstige oplos-
25 middelen omdat ze de opslagstabiliteit van organische peroxyden aanzienlijk verlagen.

Bijvoorbeeld is de halveringstijd van di-(isopropyl)-peroxydicarbonaat in verschillende oplosmiddelen met een concentratie van 5 tot 50% vermeld in "Industrial and Engineering Chemistry", 56 (12), 33
30 (1964) van W.A. Strong. Hierbij wordt aangetoond dat hoewel de halveringstijd van vrijwel alle oplosmiddelen bij 25°C van 0,78 tot 15 dagen bedraagt, de verbinding in sommige gevallen in isopropylalcohol, dat tot de in water oplosbare alcoholen met een laag molecuulgewicht behoort, zeer onstabiel wordt waarbij 25 minuten na het oplossen een heftige ontleding plaats vindt.

35 Het bovenstaande bevestigt het algemeen erkende verschijnsel dat in water oplosbare alcoholen de ontleding van organische peroxyden aanzienlijk bevorderen.

Met behulp van zeer kleine hoeveelheden van een polymerisatie-initiator kan men bij de polymerisatie grote hoeveelheden poly-
40 meer bereiden, waardoor bij een kleine verlaging van de concentratie door

ontleding van het organische peroxyde de polymeerophbrengst aanzienlijk daalt en grote economische schade wordt geleden. Verder zijn de ontledingsprodukten van organische peroxyden in de meeste gevallen nadelig voor de polymerisatie, waarbij de ontledingsprodukten de polymerisatiesnelheid en de verkregen polymeren ongunstig kunnen beïnvloeden. Het is van het grootste belang dat bij het gebruik van organische peroxyden als polymerisatieinitiator deze peroxyden tijdens de opslag niet ontleden.

De onderhavige uitvinding voorziet nu in waterige emulsies van organische peroxyden, die bij lage temperaturen vervoerd en opgeslagen en bovendien verpompt kunnen worden en waarvan de stabiliteit en de veiligheid uitstekend zijn.

Verder voorziet de uitvinding in waterige emulsies van organische peroxyden die na het afkoelen niet ontdooid hoeven te worden en bij snelle atmosferische temperatuurswisselingen of bij zwakke trillingen stabiel zijn.

Verder beoogt de uitvinding waterige emulsijs van organische peroxyden te verschaffen die als polymerisatie-initiator bij de polymerisatie van ethylenisch onverzadigde monomeren kunnen worden gebruikt onder vorming van polymeren van uitstekende kwaliteit. De uitvinding is gebaseerd op de ontdekking dat een in water oplosbare alcohol met een laag molecuulgewicht weliswaar als een ongunstig oplosmiddel wordt beschouwd omdat het de opslagstabiliteit van organische peroxyden aanzienlijk verlaagt, maar dat de opslagstabiliteit van organische peroxyden verbeterd kan worden als men aan een waterige emulsie van een organische peroxyde een in water oplosbare alcohol met een laag molecuulgewicht toevoegt terwijl de verkregen waterige emulsies van de organische peroxyden nauwelijks bevriezen.

Men bereidt de waterige emulsie van een organische peroxyde (hierna aangeduid met PO-emulsie) volgens de onderhavige uitvinding door toevoeging van tenminste één in water oplosbare alcohol met een molecuulgewicht van minder dan 100 als antivriesmiddel aan een systeem dat bestaat uit tenminste één organisch peroxyde met een vriespunt beneden 0°C en een halfwaardetijd van 10 uren bij een temperatuur beneden 75°C , alsmede een emulgator en water.

Men kan de PO-emulsie volgens de uitvinding bereiden volgens een werkwijze waarbij men een oplossing van een emulgator en een in water oplosbare alcohol met een molecuulgewicht van minder dan 100 in water, onder roeren aan het organische peroxyde toevoegt of het organische peroxyde aan de bovengenoemde oplossing toevoegt. Bij de bereiding kan men de emulgator ook in het organische peroxyde oplossen. De aldus bereide

PO-emulsie bevat water als een continue fase.

Men gebruikt de organische peroxyden volgens de uitvinding als zodanig of als mengsel van meer dan één organisch peroxyde met een halfwaardetijd van 10 uren bij een temperatuur van niet meer dan 75°C en met een vriespunt van niet meer dan 0°C. De uitvinding omvat het gebruik van een mengsel van een organisch peroxyde met een vriespunt dat niet boven 0°C ligt, met een organisch peroxyde met een vriespunt dat niet beneden 0°C ligt, waardoor een mengsel met een vriespunt van ten hoogste 0°C ontstaat. Met de temperatuur waarbij de halfwaardetijd van een organisch peroxyde 10 uren duurt wordt de temperatuur bedoeld, waarbij een organisch peroxyde binnen 10 uren tot de helft van het oorspronkelijk aanwezige werkzame zuurstofgehalte wordt ontleed, bij verdunning van het organische peroxyde met een oplosmiddel dat ten opzichte van het organisch peroxyde relatief onwerkzaam is, zoals benzeen of toluen, in een hoeveelheid van ongeveer 0,1 tot 0,2 mol per liter.

Voorbeelden van bovengenoemde organische peroxyden zijn peroxydicarbonaten, bijvoorbeeld di-(n-propyl)peroxydicarbonaat, di-(isopropyl)peroxydicarbonaat, di-(sec-butyl)peroxydicarbonaat, di-(capryl)peroxydicarbonaat, di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonaat, di-(2-ethoxyethyl)peroxydicarbonaat en di-(methoxyisopropyl)peroxydicarbonaat; peroxyesters bijvoorbeeld t-butylperoxypivalaat, t-butylperoxyisobutyraat, t-butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoaat, en t-butylperoxy-2-ethylhexanoaat; en di-acylperoxyden bijvoorbeeld di-propionylperoxyde, di-isobutyrylperoxyde en di-(3,3,3-trimethylhexanoyl)peroxyde.

Een voorbeeld van een mengsel van organische peroxyden is een mengsel van di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonaat en acetylcyclohexylsulfonylperoxyde.

Van de bovengenoemde organische peroxyden verdient ter bereiding van een stabielere PO-emulsie een peroxyde met een bijzondere hydrofobe gesubstitueerde groep de voorkeur.

Men kan volgens de uitvinding een oplosmiddel toevoegen om de bovengenoemde organische peroxyden te stabiliseren of om het vriespunt te verlagen.

De hoeveelheid organisch peroxyde in de PO-emulsie volgens de uitvinding bedraagt gewoonlijk 5-80 gew.%, bij voorkeur 10-65 gew.%, omdat een lager gehalte oneconomisch hogere transportkosten veroorzaakt en een hoger gehalte de stabiliteit van het produkt nadelig beïnvloedt.

De andere bestanddelen zijn water, een emulgator en een in water oplosbare alcohol met een molecuulgewicht van niet meer dan 100.

De volgens de uitvinding gebruikte in water oplosbare

alcoholen met een molecuulgewicht van minder dan 100 zijn alcoholen die in elke hoeveelheid in water kunnen worden opgelost, bijvoorbeeld methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, ethyleenglycol enzovoort.

Aanzienlijk geringere hoeveelheden alcohol verlagen het vriespunt nauwelijks maar te grote hoeveelheden leiden tot een grotere ontleding van het organische peroxyde.

Daarom verdient het de voorkeur de alcohol in een hoeveelheid van 0,02 tot 7 gew.delen per gew.deel water toe te voegen.

Men kan van de bovengenoemde in water oplosbare alcoholen twee of meer tegelijk gebruiken.

Als emulgatoren gebruikt men de bekende oppervlakte-actieve middelen, bijvoorbeeld de anionogene, kationogene of niet-ionogene en amfotere oppervlakte-actieve middelen, alsmede oppervlakte-actieve middelen met een hoog molecuulgewicht en beschermende colloïd-middelen.

Voorbeelden van oppervlakte-actieve middelen die men bij voorkeur aan de PO-emulsies voor de bereiding van vinylmonomeren met uitstekende kwaliteit toevoegt zijn de sorbitanmono-, di- en triesters van laurylzuur, palmitinezuur, stearinezuur of oliezuur en de saccharose-mono-, di- en triesters van laurylzuur, palmitinezuur, stearinezuur of oliezuur. Voorbeelden van beschermende colloïdmiddelen zijn de in water oplosbare synthetische of natuurlijke hoogmoleculaire verbindingen zoals polyvinylalcohol, gedeeltelijk geacetylerde polyvinylalcoholen en cellulosederivaten.

Men kan het organische peroxyde met behulp van één of meer van de bovengenoemde emulgatoren emulgeren.

Uit het oogpunt van economie en eventuele ongunstige beïnvloeding verdient het aanbeveling voor het stabiliseren van de PO-emulsie voldoende emulgator te gebruiken, dat wil zeggen een hoeveelheid van gewoonlijk 0,001 tot 0,5 gew.delen per gew.deel water.

De emulgator lost meestal moeilijk in water of in het organische peroxyde op maar men kan de oplosbaarheid verbeteren door de in water oplosbare alcohol gelijktijdig met de andere bestanddelen toe te voegen.

Men kan voor de bereiding van de PO-emulsie volgens de uitvinding een normale inrichting gebruiken, bijvoorbeeld voorzien van een mechanisch draaibare roerinrichting van het schoepen-, propeller- of turbinetype. Men kan hiervoor een colloïdmolen, een homogenisator, een emulgator met hoge afschuifsnelheid, een ultrasonische homogenisator of dergelijke gebruiken.

De PO-emulsies volgens de onderhavige uitvinding bezit-

ten de volgende gunstige eigenschappen.

Ten eerste kan de PO-emulsie, als opslag bij lage temperatuur nodig is, zonder enige nadelige uitwerking op de emulsie op normale wijze gekoeld worden, terwijl vóór het gebruik als polymerisatie-
5 katalysator niet ontdooid behoeft te worden.

Ten tweede is de emulsie zeer stabiel omdat het organische peroxyde en water zich goed laten emulgeren, terwijl de opslag, behandeling en het transport zeer veilig zijn, omdat heftige ontleding door spontane en felle verbranding, zoals bij de bekende radikaal-poly-
10 merisatie-initiatoren, niet voorkomt. Vooral als de emulsie een in water oplosbare alcohol met een laag molecuulgewicht met gewoonlijk een lage dichtheid bevat, kan men de emulsie zodanig bereiden dat bij fasescheiding van de PO-emulsie de watersfase bovendrijft. Hierdoor kan men zeer veilige PO-emulsie bereiden. Verder is de PO-emulsie volgens de uitvinding zeer
15 stabiel bij snelle atmosfeertemperatuurwisselingen of zwakke trillingen.

Ten derde zijn de PO-emulsies vloeistoffen met een geringe viscositeit die gemakkelijk met water verdund kunnen worden, waardoor zij gemakkelijk door verpompen vervoerd en gedoseerd kunnen worden. Verder kunnen bij lekkages de PO-emulsies gemakkelijk door wassen ver-
20 wijderd worden.

Een voorbeeld van het gebruik van de PO-emulsies volgens de uitvinding is de bereiding van polymeren uit ethylenisch onverzadigde monomeren, en in het bijzonder de suspensiepolymerisatie van vinylmonomeren zoals vinylhalogeniden.

25 Volgens de suspensiepolymerisatiemethode der uitvinding bereidt men een vinylpolymeer met een uitstekende kwaliteit, door bijvoorbeeld water, het dispergeermiddel, het genoemde monomeer en de PO-emulsie toe te voegen en vervolgens te polymeriseren door roeren en verhitten.

30 Men kan de PO-emulsie na verdunning met water tot een geschikte viscositeit via een pomp en/of na vermenging met een andere radikaalpolymerisatie-initiator toevoegen. Men kan de scheiding van de emulsie door de juiste keuze van de soort en de hoeveelheid emulgator voorkomen.

35 De met behulp van de PO-emulsie volgens de uitvinding bereide polymeren bezitten vergeleken met de volgens de bekende werkwijzen bereide polymeren een uitstekende kwaliteit omdat de toevoegsels, zoals de emulgator en de alcohol, met het water verwijderd worden.

De uitvinding wordt nu aan de hand van een aantal voor-
40 beelden en vergelijkende proeven nader toegelicht.

VOORBEELD I

Men vult een driehalskolf met een inhoud van 500 ml voorzien van een gebruikelijke roerder en thermometer met 40 gew.delen di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonaat met een vriespunt van niet meer dan 5 -50°C en een halfwaardetijd van 10 uren bij 43,5°C.

Men verwarmt de inhoud van de kolf op 20°C, druppelt onder roeren een waterig mengsel toe van 43 gew.delen water, 12 gew.delen methanol, 2 gew.delen polyvinylalcohol, 1,5 gew.delen sorbitanmonolauraat (handelsmerk Nonion LP-20R van Nippon Oil and Fats. Co. Ltd.) en 1,5 gew. 10 delen sorbitanmonooleaat (Nonion OP-80R, handelsmerk van Nippon Oil and Fats Co., Ltd.). Na de toevoeging roert men nog 20 minuten waardoor een homogene en stabiele melkachtige PO-emulsie ontstaat met een viscositeit bij 21°C bij 1,3 poise.

Met deze PO-emulsie voert men de hierna beschreven 15 stabiliteits- en veiligheidsproeven uit. De resultaten zijn samengevat in Tabel A.

[Stabiliteitsproeven (Opslag-stabiliteitsproeven)]

De monsters worden in houders bij -15°C en 30°C bewaard. Na het bewaren van de monsters bij een bepaalde temperatuur en gedurende 20 een bepaalde tijd, bepaalt men het gehalte aan organisch peroxyde in de monsters. Men meet de opslagstabiliteit van de monsters uit de vermindering van het gehalte aan organisch peroxyde en de veranderingen in het uiterlijk van de monsters.

De opslagstabiliteit is met de volgende symbolen aange- 25 geven:

© betekent dat binnen 1 tot 30 dagen geen veranderingen worden waargenomen;

○ betekent dat tenminste 50% van het organisch peroxyde binnen 6 tot 24 uren is ontleed.

△ betekent dat tenminste 50% van het organisch peroxyde binnen 1 tot 6 30 uren is ontleed.

X geeft aan dat de monsters binnen 1 uur coaguleren.

VEILIGHEIDSPROEF

Verbrandingsproef

Men voert de verbrandingsproeven uit met een open vlam- 35 punttester van Cleveland zoals beschreven in de Japanse Industrial Standard K 2274-62 om het vlampunt van de monsters vast te stellen. Men bepaalt ook de verbrandingstoestand. De resultaten van de verbrandingsproeven zijn met de volgende symbolen aangegeven:

© betekent dat het vlampunt tenminste 70°C bedraagt en dat de verbran- 40 ding middelmatig is.

8103526

○ betekent dat het vlampunt tussen 66 en 70°C ligt en de verbranding betrekkelijk sterk is;

△ betekent dat het vlampunt tussen 62 en 66°C ligt en de verbranding vrij sterk is;

- 5 X geeft aan dat het vlampunt ten hoogste 62°C bedraagt en de verbranding zeer intensief is.

Snelle Verhittingsproef

Volgens de Rapid Heating Test voorgeschreven door O.P.P.S.D. (afkorting van Organic Peroxide Producer Safety Division), stelt
10 men de warmtestabiliteit van de monsters vast door de temperatuur waarbij de ontleding plaats vindt en de maximale temperaturen te meten. De resultaten van de warmtestabiliteit bij de snelle verhittingsproef zijn met de volgende symbolen aangegeven.

⊙ betekent dat de maximale temperatuur niet boven 100°C ligt;

- 15 ○ betekent dat de maximale temperatuur tussen 100 en 130°C ligt;

△ betekent dat de maximale temperatuur tussen 130 en 160°C ligt;

X betekent dat de maximale temperatuur meer dan 160°C bedraagt.

VERGELIJKINGSPROEF I

Men vult een kolf met een inhoud van 500 ml voorzien van
20 een normale roerinrichting met 40 gew.delen di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonaat en 60 gew.delen tolueen en roert totdat een homogene oplossing verkregen is.

VERGELIJKINGSPROEF II

Men bereidt een homogene oplossing volgens de werkwijze
25 beschreven in de voorgaande proef, waarbij men niet met tolueen maar met methanol verdunt.

VERGELIJKINGSPROEF III

Onder toepassing van de werkwijze van Voorbeeld I, waarbij men 40 gew.delen di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonaat, 3 gew.delen poly-
30 vinylalcohol, 4 gew.delen polyoxyethyleensorbitanmonolauraat en 53 gew.delen water gebruikt, bereidt men één van de PO-emulsies beschreven in de Japanse octrooiaanvraag 130885/1975.

Daarna voert men de stabiliteits- en veiligheidsproeven uit zoals beschreven in Voorbeeld I met de monsters bereid volgens de
35 vergelijkingssproeven I tot III. De resultaten zijn aangegeven in Tabel A.

TABEL A

Proef	Monster	Voorbeeld I	VERGELIJKINGSPROEVEN		
			I	II	III
5 Opslagstabili- teitsproef	-15°C	⊙	⊙	⊙	X
	30°C	○	○	△	○
Veilig- heids- proef	Verbrandings- proef	⊙	X	X	⊙
	Snelle ver- hittings- proef	⊙	△	△	⊙

10 Uit Tabel A volgt dat de PO-emulsie van Voorbeeld I bij de veiligheidsproef beter is dan het met tolueen verdunde produkt van vergelijkingsvoorbeeld I en dat de eerstgenoemde PO-emulsie beter is dan het met methanol verdunde produkt van vergelijkingssproef II, zowel wat betreft de veiligheid als de opslagstabiliteit. Verder blijkt dat de PO-
15 emulsie van Voorbeeld I een betere opslagstabiliteit bezit dan de PO-emulsie van vergelijkingssproef III die in de Japanse octrooiaanvraag 130885/1975 is beschreven.

VOORBEELDEN II-IV

Men bereidt volgens de werkwijze van Voorbeeld I PO-
20 emulsies die 20 gew.% (Voorbeeld II), 60 gew.% (Voorbeeld III) en 80 gew.% (Voorbeeld IV) di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonaat bevatten, waarbij men echter in Voorbeeld II 15 gew.delen peroxydicarbonaat, in Voorbeeld III 90 gew.delen peroxydicarbonaat en in Voorbeeld IV 240 gew.delen peroxydicarbonaat gebruikt. In alle voorbeelden verkrijgt men een homogene
25 melkachtige PO-emulsie.

De viscositeiten van deze emulsies bedragen bij 20°C in Voorbeeld II 1 poise, in Voorbeeld III 5,9 poise en in Voorbeeld IV 15 poise.

VERGELIJKINGSPROEF IV

30 Men bereidt volgens de werkwijze van vergelijkingssproef III een PO-emulsie die 60 gew.% di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonaat bevat, waarbij men 90 gew.delen peroxydicarbonaat gebruikt.

VERGELIJKINGSPROEF V

Men bereidt volgens de werkwijze van vergelijkingssproef
35 I een homogene oplossing die 60 gew.% di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonaat bevat, waarbij men 90 gew.delen peroxydicarbonaat gebruikt.

De opslagstabiliteitsproef bij -15°C en de veiligheidsproef met de monsters van de Voorbeelden II-IV en de vergelijkingssproeven IV en V worden op dezelfde wijze uitgevoerd als beschreven in Voorbeeld I.

40 De resultaten zijn samengevat in Tabel B.

8103526

T A B E L B

Proef	Monster	VOORBEELDEN			VERGELIJKINGSPROEF	
		II	III	IV	IV	V
5 Opslagstabiliteitsproef (-15°C)		⊙	⊙	⊙	X	⊙
15 Veiligheidsproef	Verbrandingsproef	⊙	○	△	○	X
	Snelle verhittingsproef	⊙	○	△	○	X

10 Uit Tabel B volgt dat de PO-emulsie van Voorbeeld III bij de veiligheidsproef beter is dan het met tolueen verdunde produkt van vergelijkingssproef V die eveneens 60 gew.% peroxydicarbonaat bevat, en dat
15 de PO-emulsie een betere opslagstabiliteit bezit dan de emulsie van vergelijkingssproef IV, die in de Japanse octrooiaanvraag 130885/1975 is beschreven.

VOORBEELD V

Men bereidt een PO-emulsie zoals beschreven in Voorbeeld I waarbij men echter in plaats van di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonaat t-butylperoxyoctoaat met een vriespunt van niet meer dan -30°C en een half-
20 waardetijd van 10 uren bij 72,5°C gebruikt en in plaats van sorbitanmonolauraat en sorbitanmonooleaat 3 gew.% sorbitanmonopalmitaat gebruikt (Nonion PP-4OR, van Nippon Oil and Fats Co., Ltd.) terwijl men het t-butylperoxyoctoaat druppelsgewijs aan de waterige oplossing toevoegt. Men verkrijgt aldus een homogene melkachtige PO-emulsie met een viscositeit bij
25 20°C van 1,1 poise.

VOORBEELD VI

Men bereidt een PO-emulsie op de wijze beschreven in Voorbeeld I, waarbij men in plaats van methanol ethyleenglycol gebruikt. Men verkrijgt een homogene PO-emulsie met een viscositeit bij 20°C van
30 1,2 poise.

VOORBEELD VII

Volgens de werkwijze beschreven in Voorbeeld I bereidt men een PO-emulsie, waarbij men in plaats van sorbitanmonolauraat en sorbitanmonooleaat 0,4 gew.delen saccharosemonolauraat (Handelsmerk Ryoto
35 Sugar Ester. S-1670 van Ryoto Sugar Manufacturing Co., Ltd.) en 2,6 gew.delen sorbitanmonooleaat gebruikt en aldus een witte melkachtige PO-emulsie verkrijgt met een viscositeit bij 20°C van 1,4 poise.

VOORBEELD VIII

Volgens de werkwijze van Voorbeeld I bereidt men een PO-
40 emulsie, waarbij men in plaats van di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonaat,

di(3,5,5-trimethyl)hexanoylperoxyde met een vriespunt van minder dan -70°C en een halfwaardetijd van 10 uren bij $59,5^{\circ}\text{C}$ en in plaats van methylalcohol 6 gew.delen methylalcohol en 6 gew.delen ethyleenglycol gebruikt, terwijl men het di(3,5,5-trimethyl)hexanoylperoxyde in de gemengde waterige
5 oplossing druppelt waardoor men een witte melkachtige homogene emulsie verkrijgt met een viscositeit bij 20°C van 1,3 poise.

Van de volgens de Voorbeelden V tot VIII verkregen PO-emulsies werden monsters genomen.

Ieder monster werd aan dezelfde stabiliteits- en veilig-
10 heidsproef onderworpen. Hierbij werd vastgesteld dat de veiligheid en stabiliteit van alle monsters gelijk zijn aan die van Voorbeeld I.

VOORBEELD IX (Polymerisatie van vinylchloride)

Men plaatst 0,45 gew.delen polyvinylalcohol, 300 gew.
delen water, 100 gew.delen vinylchloride en 0,075 gew.delen van de volgens
15 Voorbeeld I bereide PO-emulsie in een autoclaaf.

Nadat de autoclaaf luchtleedig is gemaakt, verwarmt men de inhoud onder roeren op 58°C en laat 8 uren reageren waarna de reactie beëindigd is. Men verkrijgt een wit poedervormig polyvinylchloride in een opbrengst van 85%.

20 Het blijkt dat de aldus verkregen polymeren een uitstekende warmtestabiliteit en elektrische stabiliteit bezitten zonder nadelige gevolgen van de methanol en de emulgator die zich in de PO-emulsie bevonden. Het polymeer kon gemakkelijk gedroogd worden omdat bij de polymerisatie geen in olie oplosbaar oplosmiddel aanwezig was.

25

CONCLUSIES:

1. Een waterige emulsie van een organische peroxyde, met het kenmerk, dat aan een systeem van tenminste één organisch peroxyde, met een vriespunt beneden 0°C en een halfwaardetijd van 10 uren bij een temperatuur beneden 75°C tenminste één emulgator en water, tenminste één in water oplosbare alcohol met een molecuulgewicht van minder dan 100 wordt toegevoegd.
2. Waterige emulsie van een organisch peroxyde volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de in water oplosbare alcohol uit één of meer van de volgende verbindingen gekozen wordt: methylalcohol, ethylalcohol, n-propylalcohol, isopropylalcohol en ethyleenglycol.
3. Waterige emulsie van een organisch peroxyde volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de emulgator uit één of meer van de volgende verbindingen gekozen wordt: sorbitanmono-, -di- en -triesters van laurylzuur, palmitinezuur, stearinezuur of oliezuur en saccharosemono-, -di-, en -triesters van laurylzuur, palmitinezuur, stearinezuur of oliezuur.
4. Waterige emulsie van een organisch peroxyde volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het gehalte aan organisch peroxyde 5-80 gew.%, bij voorkeur 10-65 gew.% bedraagt berekend op het totale gewicht van de waterige emulsie van organisch peroxyde, en dat de rest bestaat uit emulgator, water en de in water oplosbare alcohol en dat de hoeveelheid emulgator 0,001 tot 0,5 gew.delen en de hoeveelheid in water oplosbare alcohol 0,02 tot 7 gew.delen per gew.deel water bedraagt.