

OZET**ORGANİK PEROKSİT İÇEREN TOZ KARIŞIMI**

- 5 Aşağıdakileri içeren toz karışımı: - toz haline getirilmiş bir veya daha fazla organik peroksitin 20-90 ağırlık %'si, ve - toz haline getirilmiş bir veya daha fazla dolgu malzemesinin 10-80 ağırlık %'si, bunun 60 ağırlık %'si, baryum sülfattır.

10

15

20

25

İSTEMLER

1. Aşağıdakileri içeren toz karışımı:

- 5 - toz haline getirilmiş bir veya daha fazla organik peroksitin 20-90 ağırlık %'si, ve
- toz haline getirilmiş bir veya daha fazla dolgu malzemesinin 10-80 ağırlık %'si, ki bununun 60 ağırlık %'si, baryum sülfattır.

10 2. Önceki istemlerden herhangi birine uygun toz karışımı olup, burada toz karışımı, suyun 1-30 ağırlık %'sini içerir.

3. Önceki istemlerden herhangi birine uygun toz karışımı olup, burada organik peroksit dibenzoil peroksitten, süstitüe edilmiş dibenzoil peroksitlerden, di(terciyer-butilperoksiizopropil)benzenden, dikumil peroksitten, di(diklorobenzoil)peroksitlerden, diizopropil peroksidikarbonattan, di(t-butilsikloheksil)peroksidikarbonattan, disetil peroksidikarbonattan, dimiristil peroksidikarbonattan, ve didekanoil peroksitten oluşan gruptan seçilir.

20

4. İstem 3'e uygun toz karışımı olup, burada organik peroksit, dibenzoil peroksitten ve süstitüe edilmiş dibenzoil peroksitlerden oluşan gruptan seçilir.

25 5. İstem 4'e uygun toz karışımı olup, burada organik peroksit, di(4-metilbenzoil) peroksittir.

6. Önceki istemlerden herhangi birine uygun toz karışımı olup, burada baryum sülfat, 0.5-3 mikron aralığında bir ortalama partikül boyutuna (d50) sahip primer partiküller içerir.

5 7. Önceki istemlerden herhangi birine uygun bir toz karışımının hazırlanması için proses olup, burada toz haline getirilmiş bir veya daha fazla organik peroksitin 20-90 ağırlık %'si, ve en az 60 ağırlık %'sinin baryum sülfat olduğu, toz haline getirilmiş bir veya daha fazla dolgu malzemesinin 10-80 ağırlık %'si, 200 mikronun altında bir 10 ortalama partikül boyutuna (d50) erişilene kadar homojenize edilir ve dağıtılır.

8. İstem 7'ye uygun proses olup, burada toz haline getirilmiş organik peroksit 5-70 ağırlık %'si su içerir.

15

9. İstem 7'ye veya 8'e uygun proses olup, burada organik peroksit dibenzoil peroksitten, süstitüe edilmiş dibenzoil peroksitlerden, di(terciyer-butilperoksiizopropil)benzenden, dikumil peroksitten, di(diklorobenzoil)peroksitlerden, diizopropil peroksidikarbonattan, 20 di(t-butilsikloheksil)peroksidikarbonattan, disetil peroksidikarbonattan, dimiristol peroksidikarbonattan, ve didekanoil peroksitten oluşan gruptan seçilir.

10. İstem 9'a uygun proses olup, burada organik peroksit, dibenzoil 25 peroksitten ve süstitüe edilmiş dibenzoil peroksitlerden oluşan gruptan seçilir.

11. İstem 10'a uygun proses olup, burada organik peroksit, di(4-metilbenzoil) peroksittir.

12. İstemler 1-6'dan herhangi birine uygun toz karışımını içeren
5 kaplama bileşimi.

13. İstemler 1-6'dan herhangi birine uygun toz karışımının, radikal olarak kürlenebilen, ısıyla sertleşen reçinelerin kürlenmesi için kullanımı.

10

14. İstemler 1-6'dan herhangi birine uygun toz karışımının, bir kaplama bileşiminin kürlenmesi için kullanımı.

15. İstemler 1-6'dan herhangi birine uygun toz karışımının, bir radikal
15 polimerizasyon prosesinde başlatıcı olarak kullanımı.

20

25

25031

TARİFNAME

ORGANİK PEROKSİT İÇEREN TOZ KARIŞIMI

5

Mevcut buluş, bir organik peroksit içeren bir toz karışımıyla ilgilidir. Buluş, ayrıca, bu tür bir karışımın hazırlanması için bir prosesle ve bu karışımın, kaplama bileşimleri dahil, çeşitli uygulamalarda kullanımıyla da ilgilidir.

10

Organik peroksitler, polimerizasyon reaksiyonlarının (örneğin (met)akrilatların, stirenin, ve vinil klorürün polimerizasyonunun) başlatılması, kauçukların ve elastomerlerin çapraz bağlanması, ve (met)akrilik reçinelerin, doymamış polyester reçinelerin, ve vinil ester

15 reçinelerin kürlenmesi gibi çeşitli uygulamalarda geniş çapta kullanılmaktadır.

Organik peroksitler, ayrışma eğilimi gösterdiklerinden dolayı, daha ziyade kararsız bileşiklerdir. Bu kararsızlık, organik peroksitleri, radikal polimerizasyon ve kütleme reaksiyonlarının başlatılması için uygun yapar. Ancak bu kararsızlık, ayrıca, güvenlik tehlikelerine de yol açabilir. Birçok organik peroksitin güvenli bir şekilde saklanmasına ve taşınmasına izin vermek için, bunların seyreltilmesi gerekir.

20

25 Ayrıca flegmatizasyon da denen bu seyreltme, bir sıvı flegmatize ediciyle - adı geçen flegmatize edici içerisinde peroksitin bir çözeltisiyle, macunuyla, emülsiyonuyla veya süspansiyonuyla

sonuçlanacak şekilde - veya bir katı flegmatize ediciyle yapılabilir. Organik peroksitin kendisi katı formda ise, bir katı flegmatize ediciyle seyreltme, organik peroksitin ve katı flegmatize edicinin bir katı karışımını verecektir.

- 5 Tabii ki, flegmatize edilmiş organik peroksitin yeterli uzunlukta bir süre boyunca kararlı olması önemlidir, bu demektir ki, her iki komponent homojen karışım içerisinde kalır ve ayrı fazlar oluşturmak için ayrılmaz.
- 10 Katı organik peroksitler için bir bilinen katı flegmatize edici, kalsiyum karbonattır. Kalsiyum karbonatın bir avantajı, bunun nispeten ucuz olması ve kolaylıkla elde tutulabilmesidir, dezavantajları, kalsiyum karbonatın higroskopik ve aside karşı duyarlı olmasıdır.
- 15 Bu malzemenin higroskopik özellikleri, bu malzemeyi, kaplama bileşimleri içerisinde kullanılacak organik peroksitler için bir flegmatize edici olarak daha az uygun yapar, çünkü bu malzeme, bu tür kaplama bileşimlerini suya, nemli çevreye, ve lekelerle karşı çok duyarlı yapacaktır. Bu problem, ayrıca, magnezyum sülfat gibi, diğer
- 20 higroskopik malzemelerle de mevcuttur.
Ayrıca, kalsiyum karbonatın aside karşı duyarlılığı, CaCO_3 'ü, kaplama uygulamaları içerisinde, özellikle de, asitlerle temas edebilen veya asidik bileşenler içeren kaplamalar için daha az uygun yapar. Örneğin, CaCO_3 içeren kaplamalar ve asit arasındaki temas, kaplamayı
- 25 kötüleştirecek ve CO_2 'in kaplamadan açığa çıkmasına yol açacak bir reaksiyona neden olur. Bu kesinlikle istenmez ve CaCO_3 içeren peroksit bileşimlerini, asitlerle temas edebilen kaplamalar içerisinde kullanım için uyumsuz hale getirir. Bu, kaplama bileşiminin diğer

bileşenlerinin seçimini de sınırlandırır: bu bileşenler asidik olmamalıdır.

Aynı problemlerle, magnezyum karbonat veya baryum karbonat gibi diğer karbonat tuzlarını içeren peroksit formülasyonlarında da karşılaşılabilecektir.

Segregasyona karşı kararlılık gösteren ve kaplama uygulamaları için daha uygun olan, flegmatize edilmiş organik peroksit tozlarının, flegmatize edici olarak baryum sülfat kullanılarak hazırlanabileceği mevcut durumda bulunmuştur.

$BaSO_4$ ne higroskopiktir, ne de aside karşı duyarlıdır, ve bu malzemenin küçük primer partikülleri saydamdır ve bu yüzden, kaplama bileşimleri ve saydam kompoze sistemler içerisinde uygulamak için idealdir.

Ayrıca, beklentilerin tersine, boyut ve yoğunluk açısından önemli ölçüde farklılık gösteren iki tozdan bir kararlı toz karışımı hazırlamanın mümkün olduğu bulunmuştur. Bir kararlı toz karışımı, aşağıdaki örneklerde tarif edildiği gibi bir hızlandırılmış segregasyon testinde ayrılmayan bir karışımdır.

$BaSO_4$ 'ın primer partikülleri, organik peroksit partiküllerinden çok daha küçüktür. $BaSO_4$, ilaveten, katı organik peroksitlerden (1.0-1.3 g/ml) çok daha yüksek bir yoğunluğa (4.5 g/ml) sahiptir. Bu yüzden, bir kişi bu tozların bir karışımının kararsız olacağını bekleyecektir. Şaşırtıcı şekilde, bu beklenti doğru değildir.

25

Buluş, bu yüzden, aşağıdakileri içeren bir toz karışımıyla ilgilidir:

- toz haline getirilmiş bir veya daha fazla organik peroksitin 20-90 ağırlık %'si, ve
- toz haline getirilmiş bir veya daha fazla dolgu malzemesinin 10-80 ağırlık %'si, ki bunun 60 ağırlık %'si, baryum sülfattır.

5

Bu toz karışımı bir toz şekline sahiptir; bir başka deyişle: bu bir macun veya süspansiyon değildir.

10 Toz karışımı, toz haline getirilmiş dolgu malzemesinin en az 10 ağırlık %'sini, daha tercihen en az 20 ağırlık %'sini, daha da tercihen en az 40 %'sini, ve en çok tercihen en az 50 %'sini içerir. Toz karışımı, toz haline getirilmiş dolgu malzemesinin en fazla 80 ağırlık %'sini, ve en çok tercihen en fazla 70 ağırlık %'sini içerir.

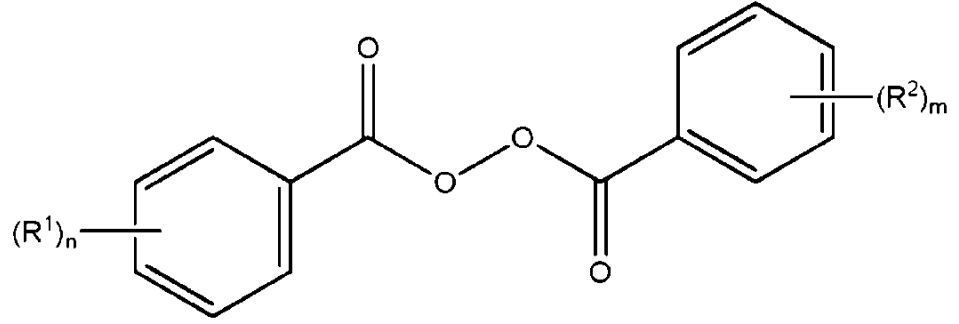
15 Toz haline getirilmiş dolgu malzemesinin en az 60 ağırlık %'si, daha tercihen en az 70 ağırlık %'si, daha da tercihen en az 80 ağırlık %'si, daha da tercihen 90 ağırlık %'si, ve en çok tercihen 100 ağırlık %'si baryum sülfattan oluşur.

20 Baryum sülfat haricindeki uygun dolgu malzemeleri tercihen inorganik dolgu malzemeleridir. Bunların örneklerine karbonatlar, örneğin kalsiyum karbonat, magnezyum karbonat, ve baryum karbonat, silika, kaolinit; ve kalsiyum fosfat dahildir.

25 Mevcut buluşa göre toz karışımı içerisinde mevcut olabilen organik peroksitler, 20°C'de katı olan organik peroksitlerdir. Bunlara dibenzoil peroksit, sübstitüe edilmiş dibenzoil peroksitler, di(terciyer-butilperoksiizopropil)benzen, dikumil peroksit, di(diklorobenzoil)peroksitler, diizopropil peroksidikarbonat, di(t-

butilsikloheksil)peroksidikarbonat, disetil peroksidikarbonat, dimiristil peroksidikarbonat, ve didekanoil peroksit dahildir.

Daha tercih edilen organik peroksitler, dibenzoil peroksit ve süstitüe edilmiş dibenzoil peroksitlerdir. Süstitüe edilmiş dibenzoil peroksitler aşağıdaki formüle sahip olup:



10 burada R^1 , halojen (Cl, Br, veya F) atomlarından, ve isteğe bağlı olarak O, P, S, veya Si içerikli fonksiyonaliteler ile süstitüe edilmiş, 1-10 karbon atomuna sahip, doğrusal veya dallanmış alkil, aril, veya aralkil gruplarından seçilir,

R^2 , halojen (Cl, Br, veya F) atomlarından, ve isteğe bağlı olarak O, P, S, veya Si içerikli fonksiyonaliteler ile süstitüe edilmiş, 1-10 karbon atomuna sahip, doğrusal veya dallanmış alkil, aril, veya aralkil gruplarından seçilir,

n ve m'den her biri, 0-5 aralığında tamsayılardan seçilir, ve $n+m$ en az 1'dir.

20

Daha tercih edilen bir yapılandırmada, $n=m=1$ 'dir.

Daha tercih edilen bir yapılandırmada, R^1 ve R^2 'den her ikisi, 1-6 karbon atomuna sahip alkil gruplarıdır. Daha da tercihen, R^1 ve R^2 'den her ikisi metil gruplarıdır.

- 5 En çok tercihen, organik peroksit, benzoil peroksit veya di(4-metilbenzoil)peroksittir. Di(4-metilbenzoil)peroksit, en fazla tercih edilen organik peroksittir.

10 Toz karışımı, toz haline getirilmiş organik peroksitin en az 20 ağırlık %'sini ve en çok tercihen en az 30 ağırlık %'sini içerir. Toz karışımı, toz haline getirilmiş organik peroksitin en fazla 90 ağırlık %'sini, daha tercihen en fazla 80 ağırlık %'sini, daha da tercihen en fazla 60 ağırlık %'sini, ve en çok tercihen en fazla 40 ağırlık %'sini içerir.

- 15 Mevcut buluşa göre toz karışımı tercihen suyun 1-30 ağırlık %'sini, daha tercihen 1-20 ağırlık %'sini, ve en çok tercihen 5-15 ağırlık %'sini içerir. Su, peroksitin ayrışması üzerine açığa bırakılan enerjiyi absorbe ederek karışımın güvenliğini daha da artırma işlevi görür. Suyun varlığı, bu yüzden, toz karışımının daha iyi bir taşıma
20 klasifikasyonuna izin verir.

Baryum sülfat, tercihen, en az 0.1 mikronluk, daha tercihen en az 0.5 mikronluk bir ortalama partikül çapına (d_{50}) sahip primer partikülleri içerir. Ortalama primer partikül çapı (d_{50}) tercihen 20 mikronun
25 altındadır, daha tercihen 10 mikronun altındadır, daha da tercihen 5 mikronun altındadır, ve en çok tercihen 3 mikronun altındadır.

"Ortalama primer partikül çapı" terimi, hacim ortalamasına (d50) atfeder. Bu, bir sürfaktanın (Teepol CH30'un) 20 ağırlık %'sini içeren, ultrasonik ön işleme tabi tutulmuş bir sulu süspansiyon ve 5 ile 25 ağırlık %'si arasında bir optik konsantrasyonda ölçülecek partiküller kullanılarak laser ışık difraksiyonu (SYMPATEC GmbH tarafından imal edilmiş ve QUIXEL ıslak dispersiyon modülüyle teçhiz edilmiş bir HELOS lazer ışık difraksiyon analizcisi) ile belirlenebilir.

10 Mevcut buluşa göre toz karışımı, iki tozun bir karışımı homojenize edilerek ve dağıtılarak hazırlanabilir. Tozlar, yukarıda tarif edildiği gibi lazer ışık difraksiyonuyla belirlendiği üzere, bir ortalama primer partikül çapı (d50) 200 mikronun altına erişene kadar öğütülürler. Çeşitli aletler, örneğin bir çekiçli değirmen, turbo değirmen veya pimli değirmen karışımı homojenize etmek ve dağıtmak için kullanılabilir.

Su karışım içerisinde mevcut olursa, bunun bir kısmı, istenilen su muhteviyatı elde edilene kadar, buharlaştırma (örneğin hafif ısıtma) yoluyla öğütme sırasında veya sonrasında uzaklaştırılabilir.

Tercih edilen bir metotta, su, karışıma, su içerikli, toz haline getirilmiş organik peroksit şeklinde ilave edilir. Daha tercih edilen bir metotta, 5-70 ağırlık %'si, daha tercihen 10-50 ağırlık %'si, ve en çok tercihen 20-40 ağırlık %'si su içeren, toz haline getirilmiş (süstitüe edilmiş) dibenzoil peroksit, inorganik dolgu varlığında öğütülür.

Şaşırtıcı şekilde, yoğunlukları büyük ölçüde farklılık gösteren iki tozdan bir kararlı toz karışımı hazırlamanın mümkün olduğu bulunmuştur. Oda sıcaklığında, baryum sülfatın yoğunluğu 4.5 g/ml'dir, buna karşın katı organik peroksitlerin yoğunluğu 1.0-1.3 g/ml aralığındadır.

Mevcut buluşa göre toz karışımı, kaplama bileşimleri içerisinde, polyester reçineler ve radikal olarak kürlenebilen, ısıyla sertleşen reçineler içerisinde kürlenme ajanı olarak, ve (met)akrilik reçinelerin polimerizasyonu gibi radikal polimerizasyon proseslerinde başlatıcı olarak kullanım bulur.

ÖRNEKLER

15 Örnek 1

Di(4-metilbenzoil)peroksitin ve baryum sülfatın üç farklı bileşimi, baryum sülfatın di(4-metilbenzoil)peroksitle elle karıştırılması yoluyla hazırlanır. Elde edilen karışımlar, bir homojen karışım elde etmek için, 1.5 mm'lik bir elekte teçhiz edilmiş bir çekiçli değirmenle işleme tabi tutulurlar. Bileşimler, peroksit muhteviyatı ve (doğal veya sentetik) baryum sülfat tipi açısından farklılık gösterirler.

Bileşim A: 65 ağırlık %'si sentetik BaSO₄ (Blanc Fixe micro, ex. Sachtleben Chemie GmbH; d₅₀ = 0.7 mikron) ve 35 ağırlık %'si di(4-metilbenzoil)peroksit.

Bileşim B: 60 ağırlık %'si doğal BaSO₄ (CIMBAR EX, ex CIMBAR Performance Minerals; d50=0.8-1.4 mikron) ve 25 ağırlık %'si su içeren, 40 ağırlık %'si di(4-metilbenzoil)peroksit.

- 5 Bileşim C: 60 ağırlık %'si doğal BaSO₄ (CIMBAR UF, ex CIMBAR Performance Minerals; d50=1.6-5.8 mikron) ve 25 ağırlık %'si su içeren, 40 ağırlık %'si di(4-metilbenzoil)peroksit.

Her bileşim, 15°'lik bir açıyla devrilmiş, paslanmaz çelikten (çapı 10-
10 11 cm, uzunluğu 50 cm olan) bir silindir içerisine yüklenerek ve 20 ± 0.5 dakika boyunca eksenini etrafında yavaşça (7 ± 1 dakika⁻¹'lik bir devirle) döndürülerek, segregasyon kararlılığı açısından test edilir. Silindirin üst, orta ve alt kısmından bir numune alınır ve her numunenin aktif oksijen muhteviyatı, iyodometrik titrasyon
15 vasıtasıyla belirlenir. Bu aktif oksijen muhteviyatları, segregasyon testi öncesinde bileşimin aktif oksijen muhteviyatıyla ('başlangıç numunesiyle') kıyaslanır.

Aşağıdaki eşitsizlik sağlandığında, bir karışımın segregasyonu dikkate
20 alınır:

$$(|p_o - p_u|)/p_o > M \text{ or } (|p_o - p_m|)/p_o > M \text{ or } (|p_o - p_l|)/p_o > M$$

burada:

p_o = başlangıç numunesinin aktif oksijen muhteviyatı

25 p_u = üst tabaka numunesinin aktif oksijen muhteviyatı

p_m = orta tabaka numunesinin aktif oksijen muhteviyatı

p_l = alt tabaka numunesinin aktif oksijen muhteviyatı

M = kabul edilen bağıl sapma (%10)

Uç bileşim için sonuçlar aşağıdaki gibidir:

Bileşim	Bağıl sapma (%)		
	Ust tabaka	Orta tabaka	Alt tabaka
A	2.4	2.4	0.7
B	0.9	3.0	2.9
C	2.2	1.4	0.7

Uç numunenin hepsinin segregasyona karşı kararlı olduğu dikkate
5 alınır.

Ornek 2

Bir peroksitin ve baryum sülfatın iki farklı bileşimi, baryum sülfatın
10 peroksitle elle karıştırılması yoluyla hazırlanır. Elde edilen karışımlar,
bir homojen karışım elde etmek için, 1.5 mm'lik bir elekte teçhiz
edilmiş bir çekiçli değirmenle işleme tabi tutulurlar.

Bileşim D: 70 ağırlık %'si sentetik BaSO₄ (Blanc Fixe micro, ex.
15 Sachtleben Chemie GmbH; d₅₀ = 0.7 mikron) ve 30 ağırlık %'si
di(terseyer-butylperoksiizopropil)benzen.

Bileşim E: 70 ağırlık %'si doğal BaSO₄ (Blanc Fixe micro, ex.
20 Sachtleben Chemie GmbH; d₅₀ = 0.7 mikron) ve 30 ağırlık %'si
dikumilperoksit.

Her bileşimin segregasyona karşı kararlılığı, Ornek 1'de tarif edilen
test kullanılarak test edilir. Sonuçlar aşağıdaki gibidir:

Bileşim	Bağıl sapma (%)	
	Ust tabaka	Alt tabaka
D	2.9	0.6
E	3.3	1.7

Her numunenin segregasyona karşı kararlı olduğu dikkate alınır.

Kıyaslama Örneği:

5

30 ağırlık %'si di(4-metilbenzoil)peroksit ve 70 ağırlık %'si magnezyum sülfat heptahidrat (ex-Sigma Aldrich) içeren bir bileşim, magnezyum sülfatın di(4-metilbenzoil)peroksitle elle karıştırılması yoluyla hazırlanır. Bu karıştırmadan hemen sonra, öğütülemeyen, çok ıslak bir karışım elde edilir. Bunun nedeni, magnezyum sülfatın higroskopik olmasıdır.

10

Bu yüzden bir toz karışımı elde edilemez.

Susuz magnezyum sülfatın kullanılması bir opsiyon değildir. Susuz magnezyum sülfat çok higroskopiktir ve suyla veya nemle eksotermik reaksiyona girer. Bunun sonucunda, suyla veya nemle temas, bileşimin sıcaklığını arttıracaktır ve di(4-metilbenzoil)peroksitin ayrışmasına yol açabilir.

20

25