

申請日期	90.12.14
案 號	9013 1107
類 別	C07C 409/32

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明 名稱	中 文	穩定之有機過氧化物組合物
	英 文	STABILIZED ORGANIC PEROXIDE COMPOSITIONS
二、發明 創作人	姓 名	1. 芭芭拉 L. 史坦布魯克 BARBARA L. STAINBROOK 2. 麥克 S. 曼多力亞 MICHAEL S. MENDOLIA 3. 泰利 N. 麥爾斯 TERRY N. MYERS 4. 彼特 A. 卡拉伊斯 PETER A. CALLAIS 5. 喬瑟夫 M. 布瑞那 JOSEPH M. BRENNAN
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1. 美國賓州學院維爾市史泰伍路639號 2. 美國賓州費城市傑瑟街412號 3. 美國賓州鳳凰維爾市傑佛斯巷136號 4. 美國賓州學院維爾市木棉大道1000號 5. 美國賓州費城市卡特曼大道2911號
	姓 名 (名稱)	美商安托菲娜化學公司 ATOFINA CHEMICALS, INC.
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓州費城市市場街2000號
三、申請人	代 表 人 姓 名	瑪莉 G. 費 MARY G. FAY

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

美國	2001年10月17日	09/981,497	<input checked="" type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
美國	2001年02月01日	60/265,555	<input checked="" type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本申請案主張2001年2月1日申請的美國臨時專利申請案第60/265,555號之權利。

發明背景

本發明係關於在化學技藝上歸類為過氧二碳酸酯之組合物，更明確關於新型且新穎的熱穩定引發劑組合物，其包括由加入穩定有效量至少一種穩定性化合物穩定之過氧二碳酸二烷酯，該穩定性化合物選自由不飽和二羧酸二酯組成之群。本發明進一步關於用此等新穎組合物作為聚合引發劑、或熟化烯性不飽和單體、低聚物及聚合物。本發明更進一步關於使過氧二碳酸二烷酯在其製備期間穩定，其係藉由在製備反應之前、開始或期間在用以製備過氧二碳酸二烷酯之反應劑混合物中納入穩定有效量之至少一種穩定性化合物取得，該穩定性化合物選自由不可水解不飽和二羧酸之不可水解二酯所組成之群。

先前技藝說明

通常，過氧二碳酸二烷酯在高於約 10°C 為液體形式(融化或為溶液)極具危險性，因為過氧二碳酸二烷酯之誘導分解產生自動加速分解作用。

思德潤(Strain)等人(J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 1254-1263)發現，過氧二碳酸二異丙酯(IPP)在室溫的自動加速分解作用可極大由加入少量添加劑得到抑制，如碘(1%)、(苯)酚(1%)、氫醌(1%)、間苯二酚(1%)、焦倍酚(1%)、1,2,3,4-四氫化萘(1%)、乙醯乙酸乙酯(1%)、N-乙醯苯胺(1%)、三硝基苯(1%)、30%過氧化氫(1%)及若干其它添加劑。然而

五、發明說明 (2)

，在用此等穩定性組合物使氯乙烯單體(VCM)聚合時，所得PVC樹脂可能受到添加劑污染。污染對PVC樹脂及環境而言均不理想。因為本發明之熱穩定過氧二碳酸二烷酯組合物包含烯性不飽和體，所以稀釋劑以極低量與VCM共聚，因此不會污染PVC樹脂或自聚合製程之流出物。

美國專利第5,155,192號揭示穩定過氧二碳酸酯組合物，其包括少量(0.03至3.0當量%)含氫過氧基團之化合物。據稱，此等組合物降低對自動加速分解的敏感性，增加安全貯存溫度及增加自加速分解溫度(SADTs)。儘管如此，聚合物生產廠家(如PVC生產廠)仍不願使用含相當量氫過氧化物(如氫過氧化第三丁基和氫過氧化枯烯)之引發劑，因為此等雜質為游離基鏈轉移劑，且能夠作為過氧端基併入樹脂分子鏈。此等不穩定端基能夠不利影響樹脂的熱及顏色穩定性。此外，較低分子量氫過氧化第三烷基(如氫過氧化第三丁基和第三戊基)有足夠揮發性，以致在回收氯乙烯和其它單體時產生問題。

本發明之熱穩定過氧二碳酸二烷酯組合物包含具烯性不飽和基團之化合物，由於其不產生以上的樹脂穩定性問題或單體回收問題，所以使過氧化物技藝和聚合物技藝得到提高。

美國專利第5,541,151號及第5,548,046號揭示穩定過氧二碳酸酯溶液，其包含少量(0.05至1.4當量%)具有與炔系或腈官能團共軛的烯性不飽和官能團之化合物。據說此等組合物增強純液體過氧二碳酸二烷酯的生產、貯存、處理

五、發明說明 (3)

及使用安全。但由於毒性和廢水關係，聚合物生產廠(如聚氯乙烯生產廠)寧願不使用以具有與炔基或腓基共軛的烯性不飽和官能團之化合物穩定之引發劑。此等化合物具有毒性和致癌性，需要特殊廢水處理和許可。

美國專利第5,654,463號揭示用 α -羥基烷基過氧化物減緩有機過氧化物(如過氧二碳酸酯)的分解速率。然而，添加此等較高半衰期過氧化物可在回收氯乙烯或其它單體期間產生問題，且在洗提樹脂期間能夠導致膠凝。

美國專利第5,654,464號揭示用環系 α -二酮化合物減緩有機過氧化物(如過氧二碳酸酯)的分解速率。美國專利第5,714,626號揭示用 β -二羰基化合物減緩有機過氧化物(如，過氧二碳酸酯)之分解速率。美國專利第5,719,304號揭示用磷鉬酸減緩有機過氧化物(如，過氧二碳酸酯)的分解速率。但聚合物生產廠(包括聚氯乙烯生產廠)不願利用用此等物質穩定的過氧化物，因為其使用引入雜質，導致最終樹脂中的毒性和品質問題。

美國專利第4,131,728號及第4,178,263號揭示減震感過氧化物組合物(shock desensitized peroxide compositions)，其包括感震過氧化物(shock sensitive peroxide)和稀釋劑之混合物。該稀釋劑為不易均聚的含烯性不飽和基團之單體性物質。過氧二碳酸酯不包括在作為用於此等專利發明例示的過氧化物類型內。由各種單體性物質穩定係出於明確降低欲經穩定過氧化物的感震性(shock sensitivity)目的，據說該單體性物質不會不利影響最終樹脂的熱變形溫度

五、發明說明 (4)

。降低感震性能力以及減小自動加速分解、增加安全貯存溫度或提高SADTs能力之間沒有已知相關性。

缺乏相關性可用下表中數據瞭解。

過氧化物	稀釋劑	分解時間
1,1-二甲基-3-羥基丁基過新癸酸酯	OMS	33小時
1,1-二甲基-3-羥基丁基過新癸酸酯	馬來酸二丁酯	31小時
過新癸酸 α -枯酯	OMS	27小時
過新癸酸 α -枯酯	馬來酸二丁酯	22小時

貯存期間測定的損失%

溶於OMS的過新癸酸第三丁酯(75%)

	0°C	5°C	10°C
4星期	1.4	4.3	10.3
8星期	3.4	8.9	19.3
12星期	5.7	13.0	27.2

溶於馬來酸二丁酯的過新癸酸第三丁酯(75%)

	0°C	5°C	10°C
4星期	2.0	3.9	6.5
8星期	4.9	13.7	15.3
12星期	12.4	20.2	30.0

如兩個前述專利中所述，馬來酸二丁酯降低感震性，但

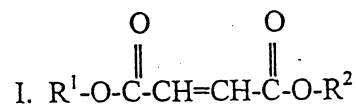
五、發明說明 (7)

。不飽和二羧酸之穩定性二酯(如結構I之化合物)之混合物亦可以相同總量比例使用。

製備過氧二碳酸烷酯的"在反應條件下不水解的不飽和二羧酸之二酯"為如以下界定的結構I之化合物，但其中烷基R¹和R²限於4或更多碳原子。

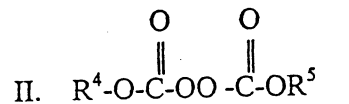
發明概要

本發明在第一組合物方面提供一種過氧二碳酸二烷酯，其包含穩定有效量至少一種具結構I之化合物：



其中R¹和R²係相同或不同，且係選自由1至20個碳原子之烷基、6至10個碳原子之環烷基、7至11個碳原子之芳烷基、6至10個碳原子之芳基及其混合基團組成之群；且

在此尤其要提到其中R¹和R²係選自以上界定具4或更多碳原子烷基、環烷基、芳烷基、芳基的結構I之化合物。同樣要特別提到本發明第一組合物方面之組合物，其中該過氧二碳酸二烷酯係選自具有結構II之化合物：



其中R⁴和R⁵係相同或不同，且係選自由經取代或未取代2至22個碳之烷基、經取代或未取代5至12個碳之環烷基、經取代或未取代7至9個碳之二環烷基以及經取代或未取代

五、發明說明 (8)

7至12個碳之芳烷基組成之群，其烷基的取代基為一或多個1至4個碳之烷基，1至6個碳之烷氧基或苯氧基，環烷基的取代基為一或多個1至6個碳之烷基，二環烷基的取代基為一或多個1至4個碳之烷基，芳烷基的取代基為一或多個1至4個碳之烷基、氯、溴、甲氧基或羧基。更要提到其中 R^4 和 R^5 之一或二者選自由經取代或未取代2至22個碳(較佳2至18個碳，更佳3至16個碳)之烷基組成之群之組合物，其取代基為1至4個碳之烷基，1至6個碳之烷氧基或苯氧基。再進一步要提到其中 R^4 和 R^5 之一或二者選自經取代5至12個碳、較佳5至7個碳之環烷基之組合物，其取代基為一或多個1至6個碳之烷基。

本發明在第一方法方面提供一種使烯性不飽和化合物聚合之方法，其包括在足以引發聚合的時間、溫度和壓力條件下用足以引發聚合的一定量至少一種本發明第一組合物方面之組合物處理一種或多種烯性不飽和化合物。

尤其要提到本發明第一方法方面之方法，其中欲經聚合的至少一種不飽和化合物係選自由不飽和聚酯樹脂混合物、氯乙烯、苯乙烯、二伸乙基雙(烯丙基碳酸酯)組成之群，且其中該過氧二碳酸酯係選自至少一種具有結構II之化合物。

本發明在第二方法方面提供一種製備本發明第一組合物方面之熱穩定引發劑組合物之方法，其包括使至少一種氯甲酸烷酯和水性過氧化氫在穩定有效量至少一種具結構I之化合物存在下於有效條件下反應，以生成過氧二碳酸二

五、發明說明(9)

烷酯，該穩定有效量化合物為一種在反應條件下不水解的不飽和二羧酸之二酯。

除存在穩定量前述結構I之化合物外，本發明之穩定過氧二碳酸二烷酯組合物可以含相當純液態過氧二碳酸二烷酯之液體形式，可以作為相當純固態過氧二碳酸二烷酯之固體形式，可以含10至50%固體過氧二碳酸二烷酯之分散液形式，或以含10至70%液態過氧二碳酸二烷酯之乳液形式存在。由兩種或多種氯甲酸酯與水性過氧化氫同時反應製備的過氧二碳酸二烷酯之混合物亦明確涵蓋於本發明。較佳具體實施例詳細說明

A. 說明性實例

1. 組分

用於製備本發明熱穩定過氧二碳酸二烷酯組合物之適合過氧二碳酸二烷酯之非限制實例包括，液態過氧二碳酸二烷酯[熔點(mp)低於15°C]，如過氧二碳酸二乙酯、過氧二碳酸二正丙酯、過氧二碳酸二異丙酯(mp=10°C)、過氧二碳酸二正丁酯、過氧二碳酸二異丁酯、過氧二碳酸二正己酯、過氧二碳酸二(2-乙基己酯)和過氧二碳酸二(2-甲氧基丙酯)；及固態過氧二碳酸二烷酯(mp高於15°C)，如過氧二碳酸二(正十三烷酯)(mp=43°C-45°C)、過氧二碳酸二(正十六烷酯)(mp=52°C)、過氧二碳酸二苳酯(mp=101-102°C)、過氧二碳酸二環己酯(mp=46°C)、過氧二碳酸二(順式-3,3,5-三甲基環己酯)(mp=81°-82°C)、過氧二碳酸二(4-第三丁基環己酯)(mp=91°-92°C)、過氧二碳酸二冰片酯

五、發明說明 (10)

(mp=94°-96°C)以及過氧二碳酸二(2-苯氧基乙酯)(mp=97°-100°C)。

穩定性化合物為不飽和羧酸之二酯。雖然結構I及本發明主張的化合物為一般性，但本發明明確將在 α -位具有與羧酸酯官能共軛的烯性不飽和官能且與被穩定過氧二碳酸二烷酯相容的化合物作為完全等價物涵蓋，且該化合物濃度應能夠提供由結構I化合物提供相當量共軛不飽和共軛羧酸酯系統，此時，後者化合物係以所涵蓋濃度使用。用於熱穩定及製備本發明熱穩定過氧二碳酸二烷酯組合物之適合結構I之不飽和二羧酸二酯之非限制實例包括馬來酸二丁酯、富馬酸二丁酯、馬來酸二苯酯、馬來酸二乙酯、馬來酸二甲酯、馬來酸二(3-甲基苯酯)、馬來酸二辛酯、馬來酸二苳酯、馬來酸二環己酯、馬來酸二-第三丁酯、馬來酸二-第三戊酯。在一般類別範圍內的其它化合物係於文獻中熟悉，且容易由熟諳此藝者已知之方法製備。

可視情況用於製備本發明熱穩定過氧二碳酸二烷酯溶液之適合溶劑之非限制實例包括無味礦物油(OMS)、甲苯、鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二丁酯及鄰苯二甲酸二辛酯。

2. 製造方法

本發明亦提供增強製造過氧二碳酸二烷酯安全性之新穎製造方法，同時提供一種製造新穎、穩定過氧二碳酸二烷酯組合物之可替代方法，該組合物包含足以使過氧二碳酸二烷酯穩定的一定量穩定性化合物，其係一種以過氧二碳

五、發明說明 (11)

酸二烷酯重量計約10至約90重量%、較佳20至50重量%在反應條件下不水解的結構I之化合物。

該方法利用一定量(以過氧二碳酸二烷酯計為10至90重量%、較佳20至50重量%)在處理期間於反應條件不水解的結構I之化合物，該化合物用於增強過氧二碳酸二烷酯在製造期間的熱穩定性，並因此抑制在隨後貯存和處理期間過氧二碳酸二烷酯自加速分解。

製造過氧二碳酸二烷酯之新穎製造方法包括以下方法步驟：

- a. 反應步驟--使相當純氯甲酸烷酯或相當純氯甲酸烷酯之混合物(每莫耳過氧化氫1.8至2.2莫耳，較佳1.9至2.1莫耳)快速與過氧化氫(每莫耳過氧化氫1.0莫耳)和氫氧化鈉或氫氧化鉀(每莫耳過氧化氫1.9至2.6莫耳，較佳2.0至2.2莫耳)之水性溶液以約 -10°C 至 30°C (較佳 0°C 至 20°C)反應，並將反應物料在 0°C 至 30°C (較佳 0°C 至 20°C)攪拌約15-60分鐘，較佳20-40分鐘。
- b. 初始有機相/水性相分離--停止攪拌，且使反應物料以 0°C 至 25°C (較佳 5°C 至 20°C)經5-40分鐘(較佳10-30分鐘)分離成上有機層和下水性層。將水性層洩出並棄去。
- c. 水性清洗及分離--在 0°C 至 25°C (較佳 5°C 至 20°C)將飽和水性鹽溶液(即，自氯、硫酸和磷酸的銨、鈉和鉀鹽得到的飽和鹽溶液)加入自步驟b的粗製過氧二碳酸二烷酯，並將混合物以 0° 至 25°C (較佳 5°C 至 20°C)攪

五、發明說明 (12)

拌約1-30分鐘。停止攪拌，使反應物料在0°C至25°C(較佳5°C至20°C)經5-40分鐘(較佳10-30分鐘)分離成上有機層和下有機層。將下水性層洩出並棄去。可重複此鹽洗，或利用不同清洗處理(如需要)，以將過氧二碳酸二烷酯純化。

- d. 乾燥步驟--將自步驟c的濕過氧二碳酸二烷酯在0°C至25°C(較佳0°C至15°C)經約1-10重量%(較佳5重量%)無水硫酸鈉或無水硫酸鎂乾燥，並將廢乾燥劑在0°C至25°C(較佳0°C至15°C)由過濾或濾心分離，或將濕過氧二碳酸二烷酯在0°C至25°C(較佳0°C至15°C)用相對乾燥氣體(例如，乾燥空氣)吹氣。然後將乾燥過氧化物包裝及冷卻，而後在約-25°C至-5°C貯存。

在製程中加入於反應條件不水解的結構I化合物可以任何數種製程步驟進行。較佳在初始有機相/水性相分離步驟之前[即，在步驟a結束]簡短加入適合結構I之化合物，並繼續以0°C至30°C攪拌1至5分鐘。在此製程階段，適合結構I穩定性化合物(熱穩定劑)存在於不同的含相當純過氧二碳酸二烷酯之有機相中。在隨後的製程步驟以及貯存和處理期間，熱穩定劑依然存在於相當純過氧二碳酸二烷酯相中。在反應階段開始(即，在步驟a開始)加入C₁至C₃烷基二酯(如包含於結構I者)可能導致一些熱穩定活性損失，因為活性二酯至少部分水解成被萃取進入水性相的非活性不飽和單酯或二羧酸。

純化過氧二碳酸二烷酯所用的新穎方法可為分批類型、

五、發明說明 (13)

連續類型或半連續類型：

分批方法--對於經濟的工業分批方法，需要大反應器、攪拌器和冷卻容量，各容量大小由製程期間遇到的最大反應物料量以及製程期間所需的最大熱負荷量決定。在分批製程期間或結束，大量產物以粗或純態存在。大量產物在各個點及時不連續產生。過氧二碳酸二烷酯所用一般分批法描述於一般化學文獻中[例如，參閱以上引用的思德潤參考文獻]。

連續方法--對於經濟的工業連續方法，由於在各製程階段連續加入少量反應劑和清洗處理以及連續產生少量產物、相對小反應器、攪拌器及冷卻容量即已足夠。

一旦確立連續方法，在製程中的不同點加入反應劑和清洗處理以及產生產物不僅連續而且同時。對製造有爆炸危險的產物(如，有機過氧化物)而言，連續方法本身比分批方法安全。用於製造純液態過氧二碳酸二烷酯的連續方法描述於美國專利第3,950,375號。

半連續方法--此等方法為在製程階程有益使用分批處理的分批和連續方法之雜化。一般在半連續方法的各連續階段利用小反應器、攪拌器及冷卻容量。在製程分批階段期間則需要大反應器、攪拌器及冷卻容量。以半連續方法製造有機過氧化物一般比分批方法危險性小。

應注意到，在製造純過氧二碳酸二烷酯製程期間加入過氧二碳酸二烷酯所用的有機氫過氧化物穩定劑(如前面引用的美國專利第5,155,192號中所述)在處理期間不可能進

五、發明說明 (14)

行，因為此等有機氫過氧化物穩定劑與氯甲酸烷酯呈反應性，生成單過氧碳酸OO-第三烷酯O-烷酯，不為過氧二碳酸二烷酯所用的已知穩定劑。此外，很多有機氫過氧化物可能分配進入在過氧二碳酸二烷酯處理中包含的水性相，因此，在需要熱穩定之場合，不會存在於有機過氧二碳酸二烷酯相。所以，本發明結構I之不飽和二羧酸二酯比用於在製造期間使過氧二碳酸二烷酯熱穩定的技藝熱穩定劑更優越。

3. 組合物

除實例之組合物外，本發明之新穎熱穩定過氧二碳酸二烷酯組合物之非限制實例包括表A所列者。

表A

新穎熱穩定過氧二碳酸二烷酯組合物

熱穩定劑(結構I) (含量，重量%)	過氧二碳酸酯(由R ⁴ 和R ⁵ 指定)(含量，重量%)	其它組分 (含量，重量%)
馬來酸二丁酯(25)	二乙酯，相當純，(其餘)	無
馬來酸二丁酯(25)	二正丙酯，相當純，(其餘)	無
馬來酸二丁酯(25)	二異丁酯，相當純，(其餘)	無
馬來酸二丁酯(25)	二正丁酯，相當純(其餘)	無
馬來酸二乙酯(25)	二異丁酯，相當純(其餘)	無
馬來酸二乙酯(25)	二(2-乙基己酯)，相當純 (其餘)	無
馬來酸二苯酯(25)	二正丁酯，相當純(其餘)	無

五、發明說明 (15)

富馬酸二-第二丁酯(25)	二正己酯，相當純(其餘)	無
馬來酸二辛酯(25)	二(2-甲氧基丙酯)，相當純(其餘)	無
馬來酸二辛酯(25)	二正丙酯，相當純(其餘)	無
馬來酸二辛酯(25)	二(2-苯氧基乙酯)，相當純(其餘)	無
馬來酸二苯酯(25)	二(4-第三丁基環己酯)，相當純(其餘)	無
馬來酸二辛酯(15)	二-第二丁酯(75)	無味礦物油(其餘)
馬來酸二正丁酯(20)	二-正丙酯(60)	無味礦物油(其餘)
馬來酸二丁酯(15)	二(2-乙基己酯)(60)	無味礦物油(其餘)
馬來酸二乙酯(15)	二異丙酯(75)	無味礦物油(其餘)
馬來酸二己酯(10)	二-第二丁酯(60)	無味礦物油(其餘)
馬來酸二己酯(5)	二(2-乙基己酯)(75)	鄰苯二甲酸二丁酯(其餘)

B. 實用

1. 烯性不飽和單體聚合

在烯性不飽和單體以適合溫度和壓力進行游離基聚合中發現，本發明之新穎穩定過氧二碳酸酯引發劑組合物就效率(引發劑需要等)而言為有效引發劑。烯性不飽和單體包括，烯烴，如乙烯、丙烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、乙烯基苄基氧、乙

五、發明說明 (16)

烯基吡啶及二乙烯基苯；二烯烴，如1,3-丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯；乙烯基酯，如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯及碳酸二乙烯酯；不飽和腈，如丙烯腈和甲基丙烯腈；丙烯酸和甲基丙烯酸及其酐、酯和醯胺，如丙烯酸酐和烯丙基、甲基、乙基、正丁基、2-羥基乙基、縮水甘油基、月桂基和2-乙基己基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯及丙烯醯胺和甲基丙烯醯胺；馬來酸酐和衣康酸酐；馬來酸、衣康酸、富馬酸及其酯；鹵乙烯和二鹵乙烯化合物，如氯乙烯、溴乙烯、氟乙烯、亞乙烯基二氯及亞乙烯基二氟；全鹵烯烴，如四氟乙烯、六氟丙烯及一氯三氟乙烯；乙烯基醚，如甲基·乙烯基醚、乙基·乙烯基醚及正丁基·乙烯基醚；烯丙基酯，如乙酸烯丙酯、苯甲酸烯丙酯、碳酸烯丙·乙酯、磷酸三烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、富馬酸二烯丙酯、戊二酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯、碳酸二烯丙酯、二乙二醇雙(碳酸烯丙酯)(即，ADC)；丙烯醛；甲基·乙烯基酮；或其混合物。

一般在習知烯性不飽和單體聚合和共聚中使用25°C至100°C(較佳30°C至90°C，更佳30°C至75°C)溫度及以單體重量計0.002至3重量%(較佳0.005至1重量%，更佳0.01至0.75重量%)(引發有效量)之新穎穩定過氧二碳酸酯引發劑組合物(以純品為基礎)。熟諳此藝者應認識到，一些上列單體在由本發明涵蓋的過氧二碳酸酯存在下於更低溫度會經歷聚合、某些單體(如乙烯)在大於大氣壓力進行習知聚合。由本發明涵蓋之方法包括此等習知操作條件。本發明

五、發明說明 (17)

之新穎穩定過氧二碳酸酯組合物可與其它游離基引發劑組合使用，如美國專利第4,525,308號第4欄底部和第5欄上部所揭示者。組合使用本發明之過氧化物組合物與此等引發劑增加聚合物製造者處理的靈活性，允許它們"精細調諧"其聚合製程。

在氯乙烯聚合中使用本發明之穩定過碳酸酯提供適用於食品接觸用途的聚氯乙烯。

聚氯乙烯(PVC)聚合物用作多種有用物件的聚合成分，如鞋、桌布、牆覆蓋材料、地磚、唱片、室內裝潢、管、室內側面材料及包裝材料。PVC本身實質上不可處理。必須將其與多種添加劑和修飾劑混合才能夠由模塑、擠壓、研光和澆鑄熱成型。添加劑和修飾劑包括潤滑劑、增塑劑、抗靜電劑、顏料、填料(filter)、衝擊修飾劑、聚合操作助劑及熱穩定劑。

一類PVC和以PVC為基礎的化合物用於食品接觸用途。此等一般採取以肉包裝的增塑柔性薄膜、糖果包裝的剛性薄膜、油和水性食品的剛性透明瓶、食品和醫藥的熱成型包裝及飲用水管道系統形式。為滿足食品接觸用途所用PVC和PVC化合物的嚴格技術規範，需要用於製造PVC聚合物或作為添加劑或修飾劑加入的所有材料具有對其預期用途的足夠安全性。因此，添加劑和操作助劑必須具有不出現問題的足夠低毒性，或者基本不能夠從成品物件中提取，並因此不會成為需要特定規則的食品添加劑。此外，聚合催化劑必須最低程度不在樹脂留下毒性或超過調節允

五、發明說明 (18)

許限度的殘餘物。

在本發明範圍內，包含過氧二碳酸二烷酯和特定烯性不飽和二羧酸二烷酯的特定有機過氧化物聚合催化劑為食品接觸PVC和PVC混合物聚合的較佳聚合催化劑。最佳為包含其中烷基由C₄或更多碳組成的馬來酸二烷酯之組合物。如上所述，小於C₄的馬來酸二烷酯在製造過氧化物期間有水解不穩定傾向，但可自身作為穩定劑加入過氧化物。

如上所述，有機過氧化物混合物中烯性不飽和二羧酸二烷酯的主要功能為使有機過氧化物對降解穩定。在此方面，當在其製造中使用此等穩定催化劑組合物時，有機過氧化物的完整性和催化強度得到保存，並產生更高純度PVC。這對製造可提取物最低的食品應用PVC特別重要。可以相信，食品級聚合催化劑混合物的穩定部分提取通過製造PVC期間烯性不飽和二羧酸部分與氯乙烯單體共聚部分降低，使之以低濃度併入PVC聚合物鏈，並因此不能夠提取。

在製備應用於食品接觸的PVC化合物中避免來自聚合催化劑和聚合催化劑穩定劑反應的不合需要可提取物殘餘物亦很重要。

2. 不飽和聚酯樹脂熟化

在以適合熟化溫度於游離基熟化劑存在下由加熱熟化不飽和樹脂組合物(亦為烯性不飽和化合物)時，本發明之新穎穩定過氧二碳酸酯引發劑組合物顯示使可熟化不飽和聚酯樹脂組合物熟化活性增強。能夠由本發明新穎熟穩定過氧二碳酸二烷酯組合物熟化的不飽和聚酯樹脂包括不飽和

五、發明說明 (19)

聚酯及一種或多種烯性不飽和單體。

不飽和聚酯為(例如)由至少一種烯性不飽和二-或多元羧酸、酐或醯鹵(如馬來酸、烯丙基丙二酸、四氫鄰苯二甲酸及其它)與飽和及不飽和二-或多元醇(如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,2-、1,3-和1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-羥甲基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-丁烯-1,4-二醇、2-丁烯-1,4-二醇、2,4,4-三甲基-1,3-戊二醇、甘油、異戊四醇(pentaerythritol)甘露糖醇及其它)酯化獲得之聚酯。此等二-或多元羧酸之混合物可部分由飽和二-或多元羧酸(如己二酸、丁二酸、癸二酸及其它)及/或芳系二-或多元羧酸(如, 鄰苯二甲酸、1,2,4-苯三酸、1,2,4,5-苯四酸和間苯二甲酸)代替。所用酸可由(如)鹵基團取代。此等適合鹵代酸之實例如四氯鄰苯二甲酸、四溴鄰苯二甲酸、5,6-二羧酸-1,2,3,4,7,7-六氯二環(2.2.1)庚烯-2及其它。

不飽和聚酯樹脂組合物的其它組分可聚合單體可較佳為能夠與該不飽和聚酯共聚的烯性不飽和單體, 如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、乙烯基苄基氯、二乙烯基苯、馬來酸二烯丙酯、富馬酸二丁酯、磷酸三烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、富馬酸二烯丙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯及其它或其混合物。

較佳不飽和聚酯樹脂組合物包含作為不飽和聚酯組分的1,2-丙二醇(多元醇)、馬來酸酐(不飽和多元羧酸的酐)和

五、發明說明 (20)

鄰苯二甲酸酐(芳族二元羧酸的酐)的酯化產物及單體組分苯乙烯。

可用本發明之新穎穩定過氧二碳酸酯引發劑組合物熟化其它類型不飽和聚酯樹脂組合物。此等樹脂由乙烯基酯樹脂部分和一種或多種可聚合單體組分組成，稱為不飽和乙烯基酯樹脂。

為產生乙烯基酯樹脂組分，可使氯環氧化物(如3-氯-1,2-環氧丙烷)與適量雙酚(如雙酚A[2,2-(4-羥苯基)丙烷]在鹼(如氫氧化鈉)存在下反應，以產生自氯環氧化物衍生的具有末端環氧基之縮合產物。縮合產物隨後與可聚合不飽和羧酸(如丙烯酸和甲基丙烯酸)在酸性或鹼性催化劑存在或不存在下反應，生成乙烯基酯樹脂組分。為完成製備不飽和乙烯基酯樹脂組合物，苯乙烯通常作為可聚合單體組分加入。

通常使用約20°C至200°C溫度及以可熟化不飽和聚酯樹脂組合物計約0.05重量%至5重量%或更多(較佳0.10重量%至4重量%，更佳0.25重量%至3重量%)之新穎穩定過氧二碳酸酯引發劑組合物含量(引發聚合或熟化的足夠量)。

上述不飽和聚酯樹脂組合物可用各種材料填充。如硫、玻璃、碳和硼纖維、碳黑、矽石、金屬矽酸鹽、黏土、金屬碳酸鹽、抗氧化劑(AO's)、熱、紫外(UV)及光線穩定劑、增感劑、染料、顏料、加速劑、金屬氧化物(如氧化鋅)、起泡劑、成核劑及其它材料。

3. 二乙二醇碳酸烯丙酯(ADC)樹脂之熟化

五、發明說明 (21)

在以適合熟化溫度於游離基熟化劑存在下由加熱ADC單體使二乙二醇雙(碳酸烯丙酯)(ADC) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 熟化或聚合時，本發明之新穎穩定過氧二碳酸酯引發劑組合物顯示增強ADC單體組合物的熟化或聚合活性。ADC係作為CR-39(商標)單體(CAS REG. No. 142-22-3)由匹茲堡平板玻璃公司(Pittsburgh Plate Glass Company)(PPG)售出，並由二乙二醇雙(氯甲酸酯)與烯丙醇在鹼存在下反應產生。(R. Dowbenko, in J. I. Kroschwitz and M. Howe-Grant. eds., Kirk-Othmer-Encyclopedia of Chemical Technology, "Allyl Monomers and Polymers, "Fourth Edition, Vol. 2, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons. Inc., New York, 1992 pp 163-168)。可使ADC單體單獨或與其它共聚用單體熟化或聚合，以產生透明、韌性、抗斷裂且抗溶劑的清澈鑄件或透鏡，共聚用單體如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯丙基酯、二羧酸二烯丙酯(如，鄰苯二甲酸二烯丙酯)、馬來酸酐或其它單體。ADC單體組合物熟化或聚合係以本體進行(無溶劑存在)。通常以兩個階段使ADC單體組合物熟化或聚合成鑄片或透鏡。第一階段包括在熟化引發劑(通常為過氧二碳酸的低級碳烷酯)存在下以35°C至120°C溫度進行大部分聚合。熟化或聚合時間自約5小時至50小時。一般在第一階段利用一種時間溫度分布。所給時間-溫度分布之實例如下：

五、發明說明 (22)

ADC熟化的一般熟化溫度進度表

時間(小時)	溫度(°C)
0.0	61
1.0	62
3.0	64
7.0	68
8.0	69
8.5	74
9.0	79
9.5	86.5
10.0	96.5
10.5	115
10.75	85
11.0	65
11.25	40
11.5	30

ADC單體組合物熟化或聚合的第二階段包括使ADC樹脂以100°C至150°C經1至數小時後-熟化或退火。ADC樹脂後-熟化之實例為在115°C熟化2小時。

一般使用以可熟化或可聚合ADC單體組合物計約1重量%至6重量%或更多(較佳2重量%至5重量%，更佳2.5重量%至4重量%)之新穎穩定過氧二碳酸酯引發劑組合物含量(引

五、發明說明 (23)

發聚合或熟化的足夠量)。

可用各種材料填充上述ADC樹脂組合物，如抗氧化劑(AO's)、熱、紫外(UV)和光線穩定劑、著色劑、光致變色添加劑及染料。此外，ADC樹脂組合物可包含如丙烯酸系聚合物及抗收縮低分子量丙烯酸系樹脂(揭示於美國專利第4,217,433號)之添加劑。在ADC單體聚合時，可用此等抗收縮添加劑減小14%收縮。

在所有情況下，聚合所用溫度和壓力條件並非本發明作為臨界涵蓋，可在本發明方法中類似利用由熟諳此藝者通常使用的條件。

C. 製備方法

製備新穎穩定過氧二碳酸酯組合物

本發明之新穎、熱穩定過氧二碳酸酯引發劑組合物之過氧二碳酸二烷酯部分可由此項技藝上的熟知方法製備(F. Strain等人，J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 1254-1263及美國專利第3,950,375號)。

結構I之化合物為已知化合物，且在市面上有售，或可由熟練化工技術人員所熟悉的合成方法製備。

為製備該新穎、穩定過氧二碳酸酯引發劑組合物，亦可將以過氧二碳酸二烷酯重量計10至90重量%(較佳20至50重量%)結構I之不飽和二羧酸二酯與該過氧二碳酸二烷酯在-20°C至20°C充分混合。

以下實例用於進一步說明由實施本發明涵蓋的最佳方法及提供詳細製備說明，未打算以其限制本發明之範圍。

五、發明說明 (24)

實例1分解時間檢驗

a) 樣品製備

將稀釋劑在0°C攪入液態過氧二碳酸酯，直至得到完全溶液(通常1-2分鐘)，由之製備純過氧二碳酸酯和各稀釋劑之樣品。將溶液置於冷藏箱，使之平衡到-10°C。

b) 分解時間

將平衡的150克樣品放入配有發泡蓋和熱電偶的500毫升杜瓦式(Dewar)燒瓶中。使樣品溫熱。分解特徵為在液體表面快速分解並伴隨分解產物自杜瓦瓶孔快速脫出。一旦分解開始，杜瓦瓶內容物即在10秒或更少時間內消耗。記錄分解開始所需時間。如果是不含稀釋劑的純過氧二碳酸二(2-乙基己酯)，則快速分解在7小時後發生。熱穩定稀釋劑顯著增加快速分解開始所需的時間。惰性稀釋劑[如無味礦物油(OMS)(25重量%)]只將分解時間增加到24小時。表I列出150克含各種添加劑的過氧二碳酸酯組合物樣品所用之稀釋劑、稀釋劑含量及分解時間。

表 I

過氧化物	稀釋劑	穩定劑	分解時間
過氧二碳酸二(2-乙基己酯)	無	無	7小時
過氧二碳酸二(2-乙基己酯)	OMS (75%)	無	24小時
過氧二碳酸二(2-乙基己酯)	OMS (75%) -	氫過氧化第三 丁基(0.2%)	35小時
過氧二碳酸二(2-乙基己酯)	馬來酸二丁酯 (75%)	無	35小時
過氧二碳酸二(第二丁酯)	OMS (60%)	無	16小時
過氧二碳酸二(第二丁酯)	馬來酸二丁酯 (60%)	無	31小時

五、發明說明 (25)

表I結果顯示，稀釋劑(如OMS和馬來酸二丁酯)在分解檢測時間內增加純過氧二碳酸二(2-乙基己酯)和過氧二碳酸二(第二丁酯)的分解時間。然而，最有效熱穩定稀釋劑(由分解檢測時間顯著增加判斷)為根據結構I的本發明熱穩定稀釋劑。

實例2過氧二碳酸二(2-乙基己酯)之熱穩定性損失

將含表II所示稀釋劑的純過氧二碳酸二(2-乙基己酯)(LUPEROX[®] 223)[由南美埃爾夫·阿托學公司製造(Elf Atochem North America, Inc.)]在保持於表II所示溫度的溶液中經所示時間進行熱穩定性檢驗。LUPEROX 223的正常推薦貯存溫度為-18°C(0°F)、因此，在顯著高於正常推薦貯存溫度之溫度對具有和不具添加劑的過氧二碳酸二烷酯樣品進行活性氧損失穩定性檢驗。該穩定性檢驗結果列於表II中。

貯存穩定性出乎意料地增加。在較高溫度，用本發明之稀釋劑比用其它稀釋劑或穩定產物檢驗出更小損失。

表II

過氧化物	稀釋劑	穩定劑	4星期損失		8星期損失		12星期損失	
			5°C	10°C	5°C	10°C	5°C	10°C
過氧二碳酸二(2-乙基己酯)	OMS	無	5.7%	67.8%	42.7%	88.9%	72.9%	94.0%
過氧二碳酸二(2-乙基己酯)	OMS	氫過氧化第三丁基	4.8%	55.4%	23.9%	86.9%	66.2%	93.2%
過氧二碳酸二(2-乙基己酯)	馬來酸二丁酯	無	4.4%	14.0%	9.1%	26.9%	15.2%	36.5%

五、發明說明 (26)

實例3含表III所示稀釋劑之過氧二碳酸二(2-乙基己酯)之自加速分解溫度(SADT)檢驗。

自加速分解溫度(SADT)檢驗由有機過氧化物製造者使用，以決定有機過氧化物組合物在其最大市售包裝中於一星期內經受自加速分解的最低溫度(Suggested Relative Hazard Classification of Organic Peroxides, Organic Peroxide Producers Safety Division, The Society of the Plastics Industry, Inc., New York, pp. 17-20, 1992)。SADT檢驗亦評估在SADT溫度發生分解的苛刻程度。檢驗由有機過氧化物製造安全分部(Organic Peroxide Producers Safety Division (OPPSD)在技術文獻中充分描述。

SADT檢驗對8磅包裝(1加侖)具有和不具所示稀釋劑的純過氧二碳酸二(2-乙基己基)進行。所得SADT結果列於表III中。

表 III

過氧化物	稀釋劑	穩定劑	SADT
過氧二碳酸二(2-乙基己酯)	無	無	10°C
過氧二碳酸二(2-乙基己酯)	OMS (25%)	無	15°C
過氧二碳酸二(2-乙基己酯)	OMS (25%) -	氫過氧化第三丁基(0.2%)	20°C
過氧二碳酸二(2-乙基己酯)	馬來酸二丁酯 (25%)	無	25°C

五、發明說明 (27)

實例4過氧二碳酸二烷酯之額外熱穩定性損失檢驗

用類似於實例2檢驗方法檢驗用表IV所示稀釋劑稀釋的表IV所列過氧二碳酸二烷酯之樣品，且於10°C、15°C和20°C檢測3天損失。

結構I之化合物明顯給予優於標準OMS稀釋劑和OMS稀釋劑/氫過氧化第三丁基混合物之穩定性。

表IV

過氧化物	溶劑	3天損失， 10°C	3天損失， 15°C	3天損失， 20°C
過氧二碳酸二 (2-乙基己酯)	OMS (25%)	1.7%	13.7%	63.4%
過氧二碳酸二 (2-乙基己酯)	OMS/氫過氧化第 三丁基 (25%/0.2%)	1.7%	4.5%	32.2%
過氧二碳酸二 (2-乙基己酯)	馬來酸二丁酯 (25%)	1.0%	3.2%	11.7%
過氧二碳酸二 (2-乙基己酯)	富馬酸二-第二丁 酯(25%)	1.2%	3.8%	17.9%
過氧二碳酸二 (2-乙基己酯)	馬來酸二辛酯 (25%)	1.4%	4.1%	10.1%
過氧二碳酸二 (第二丁酯)	OMS (25%)	10.8%	26.0%	49.9%
過氧二碳酸二 (第二丁酯)	馬來酸二辛酯 (25%)	0.0%	1.0%	6.2%

實例5使用過氧二碳酸二(2-乙基己酯)(LUPEROX 223)和過

五、發明說明 (28)

新癸酸 α -枯酯(LUPEROX 188)之氯乙烯懸浮液聚合效率使用標準稀釋劑和典型結構I稀釋劑之標準低溫PVC引發劑及所得樹脂性能之比較

在58°C進行氯乙烯懸浮液聚合，以確定根據本發明穩定和習知穩定的引發劑對氯乙烯單體(VCM)轉化成聚氯乙烯(PVC)之效果。

在此等氯乙烯聚合中利用以下配方：

成分	重量份
氯乙烯單體	100
水(去離子)	200
聚乙烯醇*(Alcotex® 72.5)	0.6
聚乙烯醇*(Alcotex® 55-002)	0.2(如以下詳述及下表)

* 聚乙烯醇，由哈羅化學有限公司製造(Harlow Chemical Company, Ltd.)

聚合步驟

用壓力表、機械攪拌器、冷卻旋管和測量各溫度的熱電偶裝配氯乙烯懸浮液聚合所用聚合容器。將水和聚乙烯醇加入容器。將容器浸入水浴，以保持溫度。一旦內容物達到58°C聚合溫度，就將所需量氯乙烯單體和0.001重量%引發劑樣品加入容器。檢測到壓力下降的時間，並以之作為聚合反應結束。到壓力下降的時間顯示於表V中。

將樹脂分離，由標準方法純化，並測定樹脂性質。鄰苯二甲酸二辛酯孔隙度和粉末混合時間顯示於表VI中。鄰苯

五、發明說明 (29)

二甲酸二辛酯孔隙度根據ASTM方法D3367檢驗。粉末混合時間根據ASTM方法D2396檢驗。將材料混合並加工成拉伸棒，根據ASTM方法D-638-99第四類型檢測方法檢測。拉伸檢驗結果顯示於表VII中。亦將樹脂之樣品混合，製成管，並用Metrastat[®]儀器檢驗[由S.A.麥拉斯特公司製造(Metrastat S.A.)]。將樣品經30分鐘周期暴露於207°C。在此步驟中，所混合樣品性能基本相同。

表 V
聚合結果

Luperox 188稀釋劑	Luperox 223稀釋劑	壓力下降之時間
OMS*	OMS	3小時25分鐘
OMS	馬來酸二丁酯	3小時36分鐘
馬來酸二丁酯	OMS	3小時38分鐘
馬來酸二丁酯	馬來酸二丁酯	3小時28分鐘

OMS=無味礦物油

表 VI

樹脂性質

- | |
|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • 鄰苯二甲酸二辛酯(DOP)孔隙度 <ul style="list-style-type: none"> - 以DOP吸附為基礎的PVC顆粒孔隙度 - 0.354(馬來酸二丁酯)對0.369(OMS)-無差異 |
| <ul style="list-style-type: none"> • 粉末混合時間 <ul style="list-style-type: none"> - 所有成分被吸入PVC的所需時間 - 378秒(馬來酸二丁酯)對402秒(OMS)-無差異 |

五、發明說明 (30)

表 VII

拉伸檢測結果

樹脂	最大應力 (磅/平方英寸)	最大應變(%)
馬來酸二丁酯	2380 ± 25.2	360 ± 9.3
OMS稀釋劑	2390 ± 43.9	330 ± 31

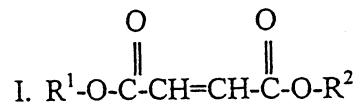
對熟諳此藝者顯而易見，除所明確提到和所申請的馬來酸和富馬酸外，在兩個位置以烷基取代的丁烯二酸(如檸檬康酸二丁酯、2-異丙基-2-丁烯-1,4-二酸二丙酯、2-乙基-2-丁烯-1,4-二酸二丁酯及其較高級烷酯類似物)係作為過氧二碳酸酯所用穩定劑的完全等價物，且在作為結構I之馬來酸和富馬酸酯用於引發氯乙烯聚合方面提供同樣高品質聚氯乙烯。

申請人認作為發明的主題物質特別如下指出並被清晰申請為專利。

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 穩定之有機過氧化物組合物)

本發明係揭示熱穩定引發劑組合物、其製備方法及用途，該組合物包括：

- (a) 至少一種過氧二碳酸二烷酯、及
- (b) 一種穩定有效量結構I之化合物：

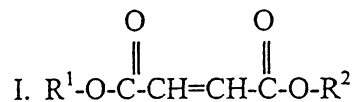


其中R¹和R²係如發明概要中所定義者。

英文發明摘要 (發明之名稱： STABILIZED ORGANIC PEROXIDE COMPOSITIONS)

Thermally stabilized initiator compositions comprising:

- (a) at least one dialkyl peroxydicarbonate, and
- (b) a stabilizing effective amount of a compound of Structure I:



wherein R¹ and R² are as defined in the summary of the invention section, processes for their preparation and use are disclosed.

五、發明說明 (5)

未增加過氧酯的安全性能。非常出乎意料的是，過氧二碳酸酯的安全性能因實施本發明而增加(表I, II, III, IV)。

以上兩專利亦揭示，溶劑減小感震性，但一些對所產生聚合物之性能具有有害影響。在所揭示適用於此等專利發明的單體性稀釋劑中，有很多不能在有機過氧化物製程期間使用。固體稀釋劑可能干擾水性分離，且提出的化合物很多在過氧化物製造條件下水解，在高溫極度危險和不理想狀態的反應器中留下純不穩定過氧化物。另外，此等專利中揭示的有機過氧化物以今天的標準檢驗方法研究不再具有感震性。

有機過氧化物生產者普遍瞭解(參閱以上引用的思德潤參考)，在由氯甲酸烷酯與水性過氧化氫溶液和無機鹼(如氫氧化鈉或氫氧化鉀)反應製造期間為液態的較低分子量過氧二碳酸二烷酯(如，過氧二碳酸二異丙酯)可藉通過反應混合物吹氧氣或含氧氣泡(如空氣)熱穩定，並防止其經歷自動或自加速分解。但在此製程中需要將反應混合物至少一次沉降成上有機相(過氧二碳酸二烷酯)及下水性相。在此等分離期間，為能夠完全將相分離，必須終止攪拌，並停止吹氧氣或含氧氣泡。在此靜止期間，有機過氧二碳酸二烷酯相被剝奪氧穩定劑，並可能發生危險性液態過氧二碳酸二烷酯相的自加速分解。

本發明提供一種增強製造液態過氧二碳酸二烷酯安全性的新穎製造方法。該方法利用一定量不飽和二羧酸二酯，該二酯在製造期間於反應條件下不水解，因而抑制製造期

五、發明說明 (6)

間液態過氧二碳酸酯的自加速分解，並增強液態過氧二碳酸二烷酯在隨後貯存和處理期間的熱穩定性。

增強純液態過氧二碳酸二烷酯製造、貯存、處理及使用安全性之新穎方法可為分批、連續或半連續型方法。

應注意到，在製造純液態過氧二碳酸二烷酯期間加入技藝上已知用於過氧二碳酸二烷酯之有機氫過氧化物穩定劑(如前述美國專利第5,155,192號所提供者)不能有效使過氧二碳酸二烷酯在處理期間或處理之後熱穩定，因為該有機氫過氧化物穩定劑與氯甲酸烷酯呈反應性，生成單過氧碳酸OO-第三烷酯O-烷酯，不為過氧二碳酸二烷酯的已知穩定劑。並且，技藝的很多有機氫過氧化物可能分配進入包含於過氧二碳酸二烷酯製程的水性相，在需要熱穩定場合，該熱穩定劑不存在於有機過氧二碳酸二烷酯相中。

因此，本發明之穩定性化合物亦優於先前已知用於使過氧二碳酸二烷酯在製造期間熱穩定之穩定劑。

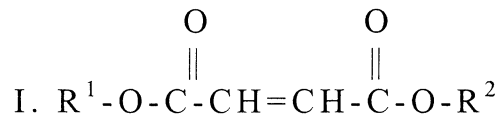
定義

在本文及附加申請專利範圍中，以下術語具有在此闡明之含義：

相當純意指至少約95%純度。穩定有效量意指以過氧二碳酸二烷酯重量計約10重量%至約90重量%、較佳約20重量%至約50重量%之結構I之化合物。如果使液態過氧二碳酸二烷酯在其製備期間穩定，則穩定有效量指根據自反應預料過氧二碳酸二烷酯理論產率計算加入反應的結構I之化合物之以上說明範圍量，其中R¹和R²為4或更多碳原子

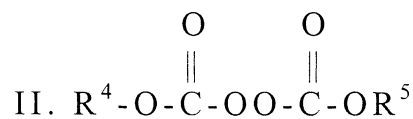
六、申請專利範圍

1. 一種包括過氧二碳酸二烷酯之組合物，其特徵在於包含至少一種以該過氧二碳酸二烷酯重量計，自 10 至 90 重量 % 之具有結構 I 之化合物，



其中 R¹ 和 R² 係相同或不同，且係選自由 1 至 20 個碳之烷基、6 至 10 個碳之環烷基、6 至 10 個碳之芳基、7 至 11 個碳之芳烷基及其混合基團所組成之群。

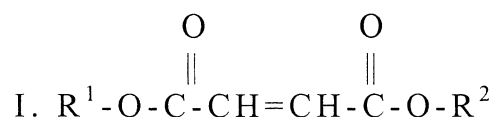
2. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中 R¹ 和 R² 係相同或不同，且係選自由 4 至 20 個碳之烷基、6 至 10 個碳之芳基、7 至 11 個碳之芳烷基、6 至 10 個碳之環烷基及其混合基團所組成之群。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之組合物，其中 R¹ 和 R² 係選自由 4 至 20 個碳之烷基及 6 至 9 個碳之芳基所組成之群。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之組合物，其中該具有結構 I 之化合物係選自由馬來酸-二-正丁酯、富馬酸-二-正丁酯、馬來酸-二-異丁酯、馬來酸-二-第三丁酯、富馬酸-二-異丁酯及富馬酸-二-第三丁酯所組成之群。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該過氧二碳酸二烷酯具有結構 II，



六、申請專利範圍

在此， R^4 和 R^5 係相同或不同，且係選自由經取代或未取代2至22個碳之烷基、經取代或未取代7至9個碳原子之二環烷基及經取代或未取代7至12個碳之芳烷基所組成之群，且該烷基的取代基為一或多個1至4個碳之烷基、1至6個碳之烷氧基或苯氧基，該環烷基的取代基為一或多個1至4個碳之烷基，而該芳烷基的取代基為一或多個1至4個碳之烷基、氯、溴、甲氧基或羧基。

6. 根據申請專利範圍第5項之組合物，其中 R^4 和 R^5 係相同或不同，且係選自由經取代或未取代烷基及經取代或未取代環烷基所組成之群。
7. 根據申請專利範圍第6項之組合物，其中 R^4 和 R^5 係相同或不同，且為2至22個碳之經取代或未取代烷基。
8. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該過氧二碳酸二烷酯係選自由過氧二碳酸-二-正丙酯、過氧二碳酸二異丙酯、過氧二碳酸-二-第二丁酯及過氧二碳酸二(2-乙基己酯)所組成之群。
9. 一種製備過氧二碳酸二烷酯組合物之改良方法，其中使至少一種氯甲酸烷酯與水性過氧化氫在含水性鹼之反應混合物中反應，其改良之處包括將10重量%至90重量%至少一種結構I之化合物



在該氯甲酸烷酯和該水性過氧化氫反應期間的引發前、

六、申請專利範圍

引發之時或任何時候加入該反應混合物，或在如此生成的過氧二碳酸二烷酯純化之前或純化期間加入其中，其中 R^1 和 R^2 係相同或不同，且係選自由氫、4至20個碳之烷基、6至10個碳之環烷基、6至10個碳之芳基、7至11個碳之芳烷基或其混合基團所組成之群。

10. 根據申請專利範圍第9項之改良方法，其中在該氯甲酸二烷酯和該水性過氧化氫反應結束時以及在自反應混合物分離粗製過氧二碳酸二烷酯之前，將結構I之化合物加入該反應混合物。
11. 根據申請專利範圍第9項之改良方法，其中在自反應混合物分離如此生成的粗製過氧二碳酸二烷酯之後以及純化該過氧二碳酸二烷酯之前或期間、將結構I之化合物加入粗製過氧二碳酸二烷酯。
12. 根據申請專利範圍第9項之改良方法，其中在引發氯甲酸烷酯和水性過氧化氫間之反應之前或之時，將結構I之化合物加入該反應混合物。
13. 根據申請專利範圍第9項之改良方法，其中在氯甲酸烷酯和水性過氧化氫反應期間，將結構I之化合物加入該反應混合物。
14. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其係用於使氯乙烯聚合，其中如此產生的聚氯乙烯適用於食品接觸。