

3290/00

KÖZZÉTÉVE

29700

Új poli(monoperoxi-karbonát)-ok

KIVONAT

A találmány tárgyát az (A) szerkezetű új poli(monoperoxi-karbonát)-ok képezik. A képletben

n értéke 3 - 8, R^1 jelentése ~~4 - 12 szénatomos~~ terc-alkil-csoport, 1,1,4-trimetil-4-(terc-butyl-peroxi)-pentil-csoport, 1,1,4-trimetil-4-(terc-amil-peroxi)-pentil-csoport, ~~6 - 10 szénatomos~~ terc-cikloalkil-csoport, ~~9 - 13 szénatomos~~ terc-aralkilcsoport, 3-metil-1-butin-3-il- vagy 3-metil-1-pentin-3-il-csoport, azzal a megkötéssel, hogy ha R^1 jelentése 1,1,4-trimetil-4-(terc-butyl-peroxi)-pentil- vagy 1,1,4-trimetil-4-(terc-amil-peroxi)-pentil-csoport, akkor n értéke lehet 2 is.

A találmány tárgyát képezi a kompozíciók előállítási eljárása, az eljárásban ~~intermedierek~~ ^(kompozit) intermedierek és a kompozíciók alkalmazása is. A monoperoxi-karbonát kompozíciók alkalmasak kettőskötést tartalmazó monomerek, különösen sztirol polimerizálására, telítetlen poliésztergyanták térhálósítására és polimerek molekulatömegének a módosítására például térhálósítás vagy szabályozott lánc-degradáció útján.

dr. Székely Éva

63old + 14old megj = 77old

3290/0p

KÖZZÉTÉVE

23788

Képviselő:

Danubia Szabadalmi és

Védjegy Iroda Kft.

Budapest

Új poli(monoperoxi-karbonát)-ok

Bejelentő: ELF ATOCHEM NORTH AMERICA INC.

Philadelphia, PA, Amerikai Egyesült Államok

Feltalálók:

SANCHEZ Jose, Grand Island, NY

YORMICK John, Salvatore, Kenmore, NY

WICHER Jerome, Collegeville, PA

MALONE, Kenneth George, Plymouth Meeting, PA

Amerikai Egyesült Államok

A nemzetközi bejelentés napja: 1997. 08. 22.

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/ US97/14694

Elsőbbsége: 1996. 08. 23. (60/025 206)

1997. 08. 08.

A nemzetközi közzététel száma: WO 98/07684



A találmány tárgyát az (A) szerkezetű poli(monoperoxi-karbonát)-származékokat tartalmazó kompozíciók képezik. A képletben szereplő n , R és R^1 jelentéseit a későbbiekben adjuk meg.

A találmány tárgyát képezi a vegyületek előállítási eljárása, valamint a vegyületek alkalmazása és az előállítási eljárásukban alkalmazott intermedierek.

A polimer iparban szükség van kettőskötést tartalmazó monomerek és sztírol polimerizálásánál hatásos szabadgyökös iniciátorokra, amelyekkel az előállítási eljárás gyorsabb, ugyanakkor a polimer molekulatömege és a polimer fizikai tulajdonságai, például szakítási tulajdonságai nem változnak. Hatásosabb szabadgyökös iniciátorok alkalmazásával és a polimerizálás hőmérsékletének a megnövelésével a polimerek (például polisztirol) előállítási sebessége megnő, ugyanakkor a polimerek molekulatömege nemkívánt mértékben csökken és szakítási tulajdonságaik is romlanak. Szükség van a kereskedelemben forgalmazott polimerek molekulatömegének a megnövelésére, hogy ezek fizikai tulajdonságai javuljanak. A polimerizálási hőmérséklet csökkentésével, az alkalmazott iniciátor mennyiségének a csökkentésével és kevésbé aktív iniciátorok alkalmazásával általában megnövelhető a polimerek molekulatömege, ugyanakkor a polimerek előállításának sebessége csökken. Az 1980-as években a sztírol polimerizálását hozták előtérbe. A kereskedelmi forgalomba kerülő sztírol polimerizálásánál a szokásos iniciátorok, így a dibenzoil-peroxid és a terc-butil-peroxibenzoát helyett diperoxi-ketálokat, így 1,1-bisz(terc-butil-peroxi)-ciklohexánt használtak iniciátorként, és így a polisztirol



molekulatömege megnőtt és/vagy termelési feltételei javultak. Azt tapasztaltuk, hogy a találmányunk szerinti (A) szerkezetű új poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók alkalmazhatók iniciátor-ként kettőskötést tartalmazó monomerek polimerizálására, és így olyan polimerek (például polisztirol) állítható elő, amelynek lényegesen nagyobb a molekulatömege, ugyanakkor a polimerizációs sebesség nem változik, illetve megnő, vagy pedig a polimerek lényegesen nagyobb termelési sebességgel állíthatók elő, miközben molekulatömegük nem változik, és a találmányunk szerinti készítmények jobbak a diperoxi-ketálokhoz, így az 1,1-bisz(terc-butil-peroxi)-ciklohexánhoz viszonyítva.

A találmányunk szerinti új poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók alkalmasak a polimeripar szükségleteinek a kielégítésére.

Szintén szükség van a poliészter iparban olyan szabad gyökös iniciátorokra, amelyekkel a telítetlen poliésztergyanták gyorsabban és/vagy alacsonyabb hőmérsékleten térhálósíthatók. A találmányunk szerinti új poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók a polimeripar ilyen szükségletének a kielégítésére is alkalmasak.

Az US PS 3 652 631 (PPG szabadalma, 1972. március 28.) terc-butil-hidroperoxidból, terc-amil-hidroperoxidokból vagy terc-hexil-hidroperoxidból és bisz(klór-formiát)-okból származó $\underline{1}$ képletű bisz(monoperoxi-karbonát)-okat, ahol R^1 és R^3 jelentése adott esetben halogénatommal vagy nitrocsoporttal helyettesített, legfeljebb 10 szénatomos alkilcsoport és R^2 jelentése legfeljebb 12 szénatomos és legfeljebb három éterkötést tartalmazó szerves diolból származó kétértékű csoport, és



ezeknek a kompozícióknak monomerek, így sztirol polimerizálására történő alkalmazását írja le. A bisz(monoperoxi-karbonát) kompozíciót és az 1,5-bisz(terc-butyl-peroxi-karbonil-oxi)-3-oxa-pentánt az US PS 3 652 631 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban írják le. Jelen találmány feltalálói azt tapasztalták, hogy az új (A) szerkezetű poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók jobb iniciátorok a sztirol polimerizálására, mint az 1,5-bisz(terc-butyl-peroxi-karbonil-oxi)-3-oxa-pentán, mivel alkalmazásukkal lényegesen nagyobb molekulatömegű polisztirolok állíthatók elő azonos polimerizálási körülmények között.

Az US PS 4 136 105 (Pennwalt Corp. cég szabadalma, 1979. január 23.) a $\underline{n}$ képletű O-alkil-OO-terc-oktil-monoperoxi-karbonátokat - ahol n értéke 1-4, előnyösen 1, és ha n értéke 1, R jelentése 1 - 16 szénatomos alkil-, 5 - 12 szénatomos cikloalkil-, 6 - 14 szénatomos aril-, 7 - 14 szénatomos aralkil-, 3 - 10 szénatomos alkenil-, 5 - 10 szénatomos cikloalkenil- vagy 3 - 14 szénatomos alkinilcsoport, és ha n értéke 2, R jelentése 2 - 12 szénatomos alkilén-, 4 - 12 szénatomos cikloalkilén-, 6 - 14 szénatomos arilén-, 2 - 12 szénatomos alkenilén-, 4 - 12 szénatomos alkinilén-, metilén-fenil-metilén, metilén-ciklohexil-metilén-csoport vagy $-R^1XR^1-$ vagy $-R^2YR^2-$ általános képletű csoport, ahol R^1 jelentése 2 - 6 szénatomos alkiléncsoport, R^2 jelentése feniléncsoport, X jelentése -O- vagy -S- és Y jelentése -O-, -S-, $-CH_2-$ vagy $-C(CH_3)_2-$ képletű csoport; és ha n értéke 3, R jelentése $R^3C(CH_2-)_3$ általános képletű csoport, $-CH(CH_2-)_2$ vagy $-CH_2CH(-)CH_2CH_2CH_2CH_2-$ képletű csoport, ahol R^3 jelen-



tése 1 - 5 szénatomos alkilcsoport; és ha n értéke 4, R jelentése $C(CH_2)_4$ képletű csoport,

valamint ezeknek a kompozícióknak vinilmonomerek polimerizálásának iniciálására és telítetlen polimergyanták térhálósítására történő alkalmazását írja le. Ez a szabadalmi leírás vonatkozik terc-oktil-hidroperoxidból származó trisz- és tetrakis(z(mono-terc-oktil-peroxi-karbonát))-okra, de nem írja le azokat a találmány szerinti poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciókat, amelyek terc-butil- és terc-amil-hidroperoxidokból származnak.

Az US PS 5 314 970 (Elf Atochem cég szabadalma, 1994. május 24.) terc-alkil-hidroperoxidokból és klór-formiátokból származó OO-terc-alkil-O-polikaprolakton-monoperoxi-karbonátokat, azaz OO-terc-alkil-peroxi-karbonát végcsoportokkal rendelkező polikaprolaktonokat ismertet, ezek a vegyületek megfelelnek a (3) általános képletnek, ahol A jelentése (4) általános képletű csoport, B jelentése (5) általános képletű csoport, ahol m értéke 0 - 3, n értéke 1 - 4 és $m+n$ értéke 1 - 4, R^1 és R^2 jelentése azonos vagy különböző, és jelentésük 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, R^3 jelentése 1 - 12 szénatomos alkil- vagy 2 - 12 szénatomos alkinilcsoport, y értéke 0 - mintegy 10 000, x értéke 4 - mintegy 22 000 és $(y)(m) + (x)(n)$ értéke 4 - mintegy 22 000, X és X' jelentése egymástól függetlenül -O- vagy -N(R^4 -) általános képletű csoport, ahol R^4 jelentése hidrogénatom, helyettesített vagy helyettesítetlen 1 - 20 szénatomos alifás csoport, helyettesített vagy helyettesítetlen 5 - 18 szénatomos aliciklusos csoport, helyettesített vagy helyettesítetlen 6 - 14 szénatomos aromás csoport, vagy helyettesített vagy he-



lyettesítetlen 7 - 22 szénatomos aralifás csoport és R jelentése helyettesített vagy helyettesítetlen 1-, 2-, 3- vagy 4-értékű alifás, aliciklusos, aromás vagy aralifás csoport. Az említett szabadalmi leírás vonatkozik hidroxil-végcsoporttal rendelkező polikaprolaktonokra is, valamint az előbb említett és most említett kompozícióknak vinilmonomerek polimerizálásának iniciálására, telítetlen poliésztergyanták térhálósítására, polikaprolakton tömbkopolimerek előállítására, poliolefinok térhálósítására, elasztomerek vulkanizálására, polipropilén módosítására, polikaprolakton tömböknek poliolefinokra történő ojtására, egymásba nyúló polimerhálók előállítására és ojtott poliolkok előállítására történő alkalmazására.

A példákban alkalmazott monoperoxi-karbonát kompozíciók diolokból származó bisz(terc-butil-monoperoxi-karbonát)-ok és bisz(terc-amil-monoperoxi-karbonát)-ok. A példák, a kivonat, a leírás és az igénypontok szerint a kompozíciók polikaprolakton-polisztirol tömb és ojtott kopolimerek előállítására alkalmazhatók, amelyek polimerkeverékeknél kompatibilizáló szerként használhatók. Mivel a polimerkeverékek kompatibilizálásra alkalmas leghatásosabb tömbkopolimerek a nagy tömbszegmensű polimerek voltak, a legelőnyösebb poli(e-kaprolakton)-ok a 3000 - 15 000 molekulatömegű, dihidroxil végcsoporttal rendelkező poli(e-kaprolakton)-ok voltak (US PS 5 314 970, 12. hasáb, 30-33. sor). A találmányunk szerint alkalmazott, hidroxil-végcsoporttal rendelkező poli(e-kaprolakton) polihidroxil-végcsoporttal rendelkező poli(e-kaprolakton), kivéve abban az esetben, ha új, peroxidcsoporttal helyettesített bisz(monoperoxi-karbonát)-okat állítunk elő biszhidroxil végcsoporttal ren-



delkező poli(e-kaprolakton) bisz(halogén-formiát)-oknak 1,1,4-trimetil-4-(terc-butil-peroxi)-pentil-hidroperoxiddal vagy 1,1,4-trimetil-4-(terc-amil-peroxi)-pentil-hidroperoxiddal történő reagáltatása útján. A találmányunk szerinti kompozíciók előállításánál alkalmazott polihidroxi kiindulási vegyületek (azaz diolok, triolok, több hidroxilcsoportot tartalmazó poliolok) legfeljebb mintegy 1000 illetve legfeljebb mintegy 1300 molekulatömegűek.

Az US PS 5 314 970 nem tartalmaz adatot a szabadalomban leírt bisz(monoperoxi-karbonát) kompozícióval történő polimerizálására vonatkozóan. A TONE® 200-ból származó bisz(terc-butil-monoperoxi-karbonát) az US PS 5 314 970 szerinti. Jelen találmány feltalálói azt tapasztalták, hogy az (A) szerkezetnek megfelelő új poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók jobb iniciátorok sztirol polimerizálásánál, mivel azonos polimerizálási körülmények között lényegesen nagyobb molekulatömegű polisztirolok állíthatók így elő, mint a TONE® 200 bisz(terc-butil-monoperoxi-karbonát)-tal.

Az US PS 5 455 321 (The Dow Chemical Company cég szabadalma, 1995. október 3.) eljárást ír le 275 000-nél nagyobb molekulatömegű monovinilidén aromás polimer (például polisztirol) előállítására, amely szerint a monovinilidén aromás monomert (például sztirolt) a következő komponensek jelenlétében polimerizálják:

- a) 10 - 2000 ppm legalább egy, (5) általános képletű, szabad gyököt létrehozó elágazó szénláncú polimerizációs iniciátor, ahol n értéke 0 vagy 1, m értéke 3 - 6, R' jelentése legfeljebb 25 hidrogéntől eltérő atomot tar-



talmazó többfunkciós szerves csoport, és R jelentése C_{1-15} tercier alkil vagy C_{7-15} tercier aralkilcsoport, és

- b) 10 - 2000 ppm egy vagy több szerves gélképződést csökkentő szer, amely lehet i) merkaptán, terpén, halogéntartalmú szénvegyület, legfeljebb 20 szénatomos halogénezett szénhidrogén, ii) a polimerizált monomer elegy elpárologtatása útján kapott visszavezetett folyadék, és iii) az i) és ii) szerves gélképződést csökkentő szerek keveréke.

Előnyös szabad gyököt létrehozó elágazó szénláncú polimerizációs iniciátor a (6) képletű 2,2-bisz(4,4-di-terc-butil-peroxi-ciklohexil)-propán. Az említett szabadalmi leírásban ismertetésre kerülnek egyéb szabad gyököt létrehozó elágazó szénláncú polimerizációs iniciátorok is, ilyenek a tri-terc-alkil-1,3,5-benzol-trikarboperoxisav-észterek, a tetra-terc-alkil-1,2,4,5-benzol-tetrakarboperoxisav-észterek és a 2,4,6-tri-terc-alkil-peroxi-1,3,5-triazinok, a 2-(4-izopropenil-fenil)-2-propil-terc-alkil-peroxidok, a terc-alkil-4-izopropenil-peroxi-benzoátok, a di-terc-alkil-diperoxi-maleátok és -diperoxi-fumarátok, és az OO-terc-alkil-O-alkil-monoperoxi-maleátok és -monoperoxi-fumarátok. Az US PS 5 455 321 nem írja le a találmányunk szerinti új poli(monoperoxi-karbonát)-okat, sem az új eljárást, amely szerint ezeket polimereknél alkalmazzuk.

Az US PS 5 266 603 (Hüls Aktiengesellschaft cég szabadalma, 1993. november 30.) eljárást ismertet expandálható sztirol homopolimerek vagy kopolimerek előállítására, amely szerint a) a sztirol monomerből és olyan peroxid iniciátorrendszerből vizes szuszpenziót készítenek, ahol a peroxid iniciátorrendszer



tartalmaz legalább egy alifás vagy cikloalifás diperoxi-ketált (például 2,2-bisz(terc-butyl-peroxi)-butánt vagy 1,1-bisz(terc-butyl-peroxi)-ciklohexánt), vagy monoperoxi-karbonát iniciátort (például OO-terc-butyl-O-(2-etyl-hexil)-monoperoxi-karbonát)-ot vagy OO-terc-amil-O-(2-etyl-hexil)-monoperoxi-karbonát)-ot és egy peroxid iniciátort, amelynek rövidebb a felezési ideje, mint az alifás vagy cikloalifás diperoxi-ketál vagy monoperoxi-karbonát iniciátoroknak (például dibenzoil-peroxidnak); b) a kapott szuszpenziót 80-100 °C hőmérsékleten keverik először annyi ideig, hogy a polimerizáció meginduljon, c) a szuszpenzióhoz keverés közben C₃₋₆ szénhidrogén hajtóanyagot adnak; d) a kapott szuszpenzió hőmérsékletét 100 - 130 °C-ra emelik a polimerizáció befejezésének céljából, és így expandálható polisztírol gyantát állítanak elő. Eszerint a szabadalmi leírás szerint bisz-, trisz- vagy több hidroxilcsoportot tartalmazó poli(monoperoxi-karbonát)-okat nem alkalmaznak, csak mono(monoperoxi-karbonát)-okat, így OO-terc-butyl-O-(2-etyl-hexil)-monoperoxi-karbonátot, illetve OO-terc-amil-O-(2-etyl-hexil)-monoperoxi-karbonátot említene.

Az előzőekben ismertetett megoldások egyike sem írja le az (A) szerkezetnek megfelelő poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciókat.

Definíciók

A diol R(-OH)₂ általános képletnek megfelelő szerkezetet jelöl, ahol R jelentése kétértékű csoport, például R(-)₂ általános képletű csoport. A triol R(-OH)₃ általános képletű csoport, ahol az R háromértékű csoport, például R(-)₃. A poliol R(-OH)_n általános képletű csoport, ahol R jelentése többértékű csoport,



például $R(-)_n$ általános képletű csoport, ahol n értéke ≥ 2 . A tetraol $R(-OH)_4$ általános képletű csoport, ahol R jelentése négyértékű csoport, például $R(-)_4$ általános képletű csoport.

Ha bármely funkciós csoport vagy index, így R , R^1 , R^2 , x , n , stb. egy általános képletben vagy szerkezetben egynél többször fordul elő, ezeknek jelentése egymástól mindig független.

A találmány tárgyát képezi elsősorban olyan kompozíció, amely megfelel az (A) szerkezetű poli(monoperoxi-karbonát)-nak, ahol n értéke 3 - 8, R^1 jelentése 4 - 12 szénatomos terc-alkil-csoport, 1,1,4-trimetil-4-(terc-butyl-peroxi)-pentil-csoport, 1,1,4-trimetil-4-(terc-amil-peroxi)-pentil-csoport, 6 -10 szénatomos terc-cikloalkil-csoport, 9 - 13 szénatomos terc-aralkilcsoport, 3-metil-1-butin-3-il- vagy 3-metil-1-pentin-3-il-csoport, azzal a megkötéssel, hogy ha R^1 jelentése 1,1,4-trimetil-4-(terc-butyl-peroxi)-pentil- vagy 1,1,4-trimetil-4-(terc-amil-peroxi)-pentil-csoport, akkor n értéke lehet 2 is;

és ha n értéke 2, R jelentése kétértékű 2 - 12 szénatomos alkilén- vagy 4 - 8 szénatomos alkeniléncsoport, vagy az (n) vagy (o) általános képletnek megfelelő kétértékű csoport,

ahol R^9 jelentése 2 - 8 szénatomos alkiléncsoport; és

ha n értéke 3, R jelentése háromértékű 1,3,5-ciklohextriil-csoport, $R^2C(CH_2-)_3$, $-CHR^2CH(-)CH_2-$ általános képletű csoport, (a) vagy (b) képletű csoport, vagy (c), (d) vagy (e) általános képletű csoport,

ahol R^2 jelentése hidrogénatom vagy 1 - 6 szénatomos alkilcsoport, R^3 jelentése három-értékű $R^2C(CH_2-)_3$, $-CHR^2CH(-)CH_2-$ általános képletű csoport vagy (a) vagy (b) képletű csoport, R^4 és R^5 jelentése azonos vagy különböző, és



jelentésük hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, x, y és z jelentése 0 - 5, azzal a megkötéssel, hogy x, y és z összege 2 - 8, és r, s és t jelentése 0 - 6, azzal a megkötéssel, hogy r, s és t értéke 0 - 6, azzal a megkötéssel, hogy r, s és t összege 3 - 18, és ha n értéke 4 - 8, akkor R jelentése többértékű $C(CH_2-)_4$ általános képletű csoport, vagy (f) vagy (g) képletű csoport, vagy (h), (i), (j) általános képletű csoport, (k) képletű csoport vagy (l) általános képletű csoport,

ahol R^6 jelentése négyértékű $C(CH_2-)_4$ általános képletű csoport, vagy (f) képletű csoport, R^7 jelentése kétértékű 2 - 6 szénatomos alkilén-csoport vagy 1,2-, 1,3- vagy 1,4-fenilén-csoport, R^8 jelentése (m) általános képletű szacharóz alapú nyolcértékű csoport, p értéke 1 - 3, v értéke 0 - 5, azzal a megkötéssel, hogy v, x, y és z összege 3 - 10, és q értéke 0 - 4, azzal a megkötéssel, hogy q, r, s és t összege 2 - 16, azzal a további megkötéssel, hogy ha R jelentése $R^3C(CH_2-)_3$ általános képletű csoport, (b) képletű csoport vagy $C(CH_2-)_4$ általános képletű csoport, akkor R^1 jelentése terc-oktil-csoporttól eltérő.

Az ilyen új (A) szerkezetű poli(monoperoxi-karbonát)-okat egy (AA) szerkezetnek megfelelő diolból, triolból vagy több hidroxilcsoportot tartalmazó poliolból szintetizáljuk, amelyeknek molekulatömege legfeljebb mintegy 1000, legfeljebb mintegy 1000, illetve legfeljebb mintegy 1300.

A találmány tárgyát képezik olyan (A') szerkezetű kompozíciók is, ahol az (A) szerkezetben abban az esetben, ha n értéke 3, R jelentése háromértékű 1,3,5-ciklohextriil-csoport, $R^2C(CH_2-)_3$, $-CHR^2CH(-)CH_2-$ általános képletű csoport, (a) vagy (b)



képletű csoport, (d) vagy (e) általános képletű csoport, ahol a szubsztituensek jelentése az előzőekben megadott.

Találmányunk tárgyát képezik másodsorban olyan kompozíciók, amelyek megfelelnek az (A'') jelű szerkezetnek, amely olyan (A) szerkezetnek felel meg, ahol abban az esetben, ha n értéke 3, R jelentése az elsőként említett kompozíciónál megadott, és ha n értéke 4 - 8, R jelentése többértékű $C(CH_2-)_4$ képletű, (f), (g) képletű, (i), (j) általános képletű vagy (k) képletű csoport, vagy (l) általános képletű csoport, ahol a szubsztituensek jelentése az előzőekben megadott.

A találmányunk szerint elsőként említett kompozíció eredendően amorf szilárd anyag vagy viszkózus folyadék, a szilárd anyag fehértől világos szalma színig terjedő színű, a folyadék színtelentől a világos szalma színig terjedő színű. A szilárd anyagok olvadáspont-tartománnyal rendelkeznek, és minden kompozíciónak meghatározható az infravörös spektruma, és a peroxiddal szemben aktív oxigéntartalma, és ezek a jellemzők igazolják a szabadalmaztatni kívánt szerkezeteket.

A találmányunk szerint elsőként említett kompozíciók alkalmasak kettőskötést tartalmazó monomerek, különösen sztirol polimerizálásánál iniciátorként, és különböző polimerek, így telítetlen poliészterek, termoplasztikus polimerek, elasztomer polimerek vagy ilyen polimerek elegye molekulatömegének a módosítására.

Találmányunk tárgyát képezi továbbá elsősorban eljárás egy szubsztrátumnak szabad gyökkel iniciált módosítására, ahol a szubsztrátum lehet szabad gyökkel indukált molekulatömeg módosítással szemben érzékeny, kettőskötést tartalmazó mo-

nomer vagy polimer, és az eljárásra az jellemző, hogy a szubsztrátumot a szubsztrátumnak szabad gyökkel indukált módosítása szempontjából hatásos körülmények között egy vagy több (A) szerkezetű vegyület iniciáló szempontból hatásos mennyiségével kezeljük.

Külön megemlítjük a következő szabad gyökkel indukált molekulatömeg-módosítási eljárásokat:

a) kettőskötést tartalmazó monomer kompozíciók (így sztírol, etilén, allil-diglikol-karbonát (ADC) és más ismert, ilyen polimerizálással szemben érzékeny vegyület) polimerizálása adott esetben telítetlen elasztomer (így polibutadién, poliizoprén és más ismert, ilyen polimerizálási eljárásban alkalmazható vegyület) jelenlétében,

b) telítetlen poliésztergyanta-kompozíciók térhálósítása;

c) termoplasztikus polimer és elasztomer polimer-kompozíciók térhálósítása és vulkanizálása; és

e) poliolefin kompozíciók molekulatömegének a módosítása.

Találmányunk tárgyát képezi másodsorban eljárás az adott polimerizálással szemben érzékeny, ismert, kettőskötést tartalmazó monomer-kompozíciók (így sztírol, etilén, allil-diglikol-karbonát (ADC), stb.) szabad gyökkel iniciált polimerizálására, az adott polimerizálási körülmények között szabad gyökkel indukált polimerizálás szempontjából hatásos ismert telítetlen elasztomer (így polibutadién, poliizoprén stb.) jelenlétében, egy vagy több (A) szerkezetű vegyület iniciálás szempontjából hatásos mennyiségének egyéb monoperoxid vagy diperoxid típusú



szabadgyökös iniciátorral (így diacil-peroxiddal, diperoxi-ketállal, peroxi-észterrel, monoperoxi-karbonáttal vagy dialkil-peroxiddal) együtt történő alkalmazásával.

(A) szerkezetű új poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók

Előállítási módszerek

Az (A) szerkezetű új poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók előállíthatók úgy, hogy egy vagy több (B) szerkezetű tec-alkil-hidroperoxidot egy (C) szerkezetű poli(halogén-formiát)-tal reagáltatunk -30°C és 50°C közötti hőmérsékleten, ahol R, R^1 jelentése és n értéke az (A) szerkezetnél megadott, adott esetben szervetlen vagy szerves bázis, és adott esetben egy vagy több oldószer jelenlétében.

Az adott esetben alkalmazott bázisok példáulként nem korlátozó értelemben megemlíjtük a következőket: trietil-amin, tributil-amin, N,N-diizopropil-etil-amin, 2,2,6,6-tetrametil-piperidin, N-dimetil-anilin, N,N-dimetil-amino-piridin, 2,4,6-kolidin, karbamid, tetrametil-karbamid, nátrium-hidroxid, nátrium-karbonát, nátrium-hidrogén-karbonát, kálium-hidroxid, kálium-karbonát, kálium-hidrogén-karbonát, kalcium-hidroxid, magnézium-hidroxid, bárium-hidroxid, kalcium-karbonát és trinátrium-foszfát.

Az adott esetben alkalmazott megfelelő oldószerek nem korlátozó példáulként megemlíjtük a következőket: pentán, hexán, heptán, dodekán, szagtalan ásványi alkoholok keveréke, toluol, xilol, kumén, metilén-klorid, etil-acetát, 2-etil-hexil-acetát, izobutil-izobutirát, dimetil-adipát, dimetil-szukcinát, dimetil-glutarát (vagy ezek keverékei), dimetil-ftalát, dibutil-



-ftalát, benzil-butyl-ftalát, dietil-éter, metil-terc-butyl-éter (MTBE), 2-metoxi-etil-acetát, tetrahidrofurán (THF) és egyébek.

A (C) szerkezetű poli(halogén-formiát(ok)-kal reakcióba vitt (B) szerkezetű hidroperoxidok lehetnek például a következők: terc-butyl-hidroperoxid, terc-amil-hidroperoxid, 2-metil-2-pentil-hidroperoxid, 3-metil-3-pentil-hidroperoxid, 3-metil-1-butin-3-il-hidroperoxid, 3-metil-1-pentin-3-il-hidroperoxid, 2-metil-2-hexil-hidroperoxid, 1,1,3,3-tetrametil-butyl-hidroperoxid, 1,1,4-trimetil-4-(terc-butyl-peroxi)-pentil-hidroperoxid, 1,1,4-trimetil-4-(terc-amil-peroxi)-pentil-hidroperoxid, 1-metil-1-ciklohexil-hidroperoxid, paramentán-hidroperoxid, α -kumil-hidroperoxid, 4-metil- α -kumil-hidroperoxid, 3-metil- α -kumil-hidroperoxid és diizopropil-benzol-monohidroperoxid.

A (B) szerkezetű hidroperoxidokkal reakcióba vitt (C) szerkezetű poli(halogén-formiát)-ok példaként megemlíjtük a következőket: 1,1,1-trisz(klór-karbonil-oxi-metil)-etán, 1,1,1-trisz(klór-karbonil-oxi-metil)-propán, 1,1,1-trisz(klór-karbonil-oxi-metil)-bután, 1,2,3-trisz(klór-karbonil-oxi)-propán, 1,2,3-trisz(klór-karbonil-oxi)-hexán, 1,2,3-trisz(klór-karbonil-oxi)-heptán, 1,2,4-trisz(klór-karbonil-oxi)-bután, 1,2,6-trisz(klór-karbonil-oxi)-hexán, 1,3,5-trisz(klór-karbonil-oxi)-ciklohexán, tetrakis(klór-karbonil-oxi-metil)-metán, 1,2,3,4-tetrakis(klór-karbonil-oxi)-bután, 1,1,1,5,5,5-hexa(klór-karbonil-oxi-metil)-3-oxa-pentán és 1,1,1,5,5,9,9,9-okta(klór-karbonil-oxi-metil)-3,7-dioxanon.

Megfelelő (C) szerkezetű poli(halogén-formiát)-ok a (D) és (E) általános képletű szerkezetnek megfelelő trisz- és tetrakis(klór-formiát)-ok, amelyek polikaprolakton-triolokból és



-tetraolokból ((F) és (G) szerkezetnek megfelelő vegyületek) származnak, ilyenek a Union Carbide Corporation cég által gyártott és Tone[®] néven forgalmazott termékek, így például a Tone[®] 0301, TONE[®] 1303, a TONE[®] 0305, TONE[®] 0310 és TONE[®] 4411) és a (H), illetve (I) szerkezetű trisz- és tetrakisz(klór-formiát)-ok, amelyek poliéter-triolokból és tetraolokból ((J) és (K) szerkezetek) származnak, és ilyeneket gyárt a BASF Corporation PLURACOL[®] néven, ebben az esetben R⁴ jelentése metilcsoport és R⁵ jelentése hidrogénatom, ilyenek például a PLUCAROL[®] GP-730, PLURACOL[®] TP-740, PLURACOL[®] PeP 450, PLURACOL[®] PeP 550 és PLURACOL[®] PeP 650, továbbá a Dow Chemical Company cég által gyártott VORANOL[®] nevű termék, amely megfelel a (J) szerkezetnek, ahol R⁴ és R⁵ jelentése hidrogénatom, ilyen például a VORANOL[®] 234-630; továbbá az Arco Chemical Company cég által gyártott ARCOL[®] jelű termékek, amelyek megfelelnek a (J) szerkezetnek, ahol R⁴ jelentése metilcsoport és R⁵ jelentése hidrogénatom, például az ARCOL[®] LG-650 és ARCOL[®] LHT-240. A TONE[®], PLURACOL[®], VORANOL[®] és ARCOL[®] poliolok molekulatömege a gyártók adatai alapján a következő:



A poliol	A poliol típusa	A poliol szerkezete	A poliol molekulatömege
TONE® 0301	triol	(F)	300
TONE® 1303	triol	(F)	425
TONE® 0305	triol	(F)	540
TONE® 0310	triol	(F)	900
TONE® 4411	tetraol	(G)	1006
PLURACOL® (G)P-730	triol	(J)	730
PLURACOL® TP-740	triol	(J)	730
PLURACOL® PeP-450	tetraol	(K)	405
PLURACOL® PeP-550	tetraol	(K)	500
PLURACOL® PeP-650	tetraol	(K)	594
VORANOL® 234-630	triol	(J)	267
ARCOL® L(G)-650	triol	(J)	260
ARCOL® LHT-240	triol	(J)	700

Ha az (A) szerkezetben R^1 jelentése 1,1,4-trimetil-4-(terc-butyl-peroxi)-pentil-csoport, vagy 1,1,4-trimetil-4-(terc-amil-peroxi)-pentil-csoport és n értéke 2, egy (A) szerkezetű poliperoxid kompozíció előállításához diolokból származó bisz(halogén-formiát)-okat használhatunk. A bisz(halogén-formiát)-ok diol prekursoraiként megemlíthetjük például a következőket: etilén-glikol, 1,2- és 1,3-propilén-glikol, 2,2-dimetil-1,3-propándiol, 1,4-butándiol, dietilén-glikol, trietilén-glikol, dipropilén-glikol, 1,4-ciklohexán-dimetanol, TONE® diol stb.

R^3 , R^6 jelentése, q , r , s , t , v , x , y és z értéke az előzőekben megadott.



Az előzőekben említett poli(halogén-formiát)-okat előállíthatjuk 0 - 100 % feleslegben alkalmazott karbonil-dihalogenidnek (így dibromidnak vagy dikloridnak, azaz foszgénnek) a megfelelő poliollal, azaz $(HO)_nR$ általános képletű vegyületnek tetraalkil-karbamid (például tetrametil-karbamid) jelenlétében vagy jelenléte nélkül, oldószer jelenlétében vagy jelenléte nélkül a reakció befejeződéséig történő reagáltatásával. A felesleges mennyiségű karbonil-dibromidot vagy foszgént sztrippeléssel vagy desztillálással távolítjuk el. A karbonil-dihalogenidekkel a (C) szerkezetű tri- és poli(halogén-formiát)-ok előállítására alkalmas poliolkok nem-korlátozó példáiként megemlítjük a következőket:

1,1,1-trisz(hidroxi-metil)-etán, 1,1,1-trisz(hidroxi-metil)-propán, 1,1,1-trisz(hidroxi-metil)-bután, glicerin, 1,2,3-trihidroxi-hexán, 1,2,3-trihidroxi-heptán, 1,2,4-trihidroxi-bután, 1,2,6-trihidroxi-hexán, 1,3,5-trihidroxi-ciklohexán, pentaeritrit, 1,2,3,4-tetrahidroxi-bután, 1,1,1,5,5,5-hexa(hidroxi-metil)-3-oxa-pentán, 1,1,1,5,5,9,9,9-okta(hidroxi-metil)-3,7-dioxanon, (F) illetve (G) szerkezetű polikaprolakton-triolok illetve -tetraolok, és (J) illetve (K) szerkezetű poliéter-triolok illetve -tetraolok.

Az (A) szerkezetű új poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók előállíthatók az (L) szerkezetű alkil-peroxi-halogén-formiátnak, ahol X jelentése bróm- vagy klóratom, poliollal, azaz $(HO)_nR$ általános képletű vegyülettel szervetlen vagy szerves bázis jelenlétében, és adott esetben egy vagy több oldószer jelenlétében történő reagáltatásával. Az (L) szerkezetű terc-alkil-peroxi-halogén-formiátokat előállíthatjuk a (B) szerkezetű terc-alkil-hidroperoxidnak feleslegben alkalmazott mennyiségű



karbonil-dihalogeniddel (karbonil-dibromiddal vagy foszfénnel) történő reagáltatásával, majd a felesleges mennyiségű karbonil-dihalogenidnek sztrippeléssel vagy desztillálással történő eltávolítása útján.

A szervetlen vagy szerves bázisok, előnyös oldószerek, poliolok és terc-alkil-hidroperoxidok a fentiekben felsoroltak szerintiek. Az (L) szerkezetű megfelelő terc-alkil-peroxi—halogén-formiátok nem-korlátozott példáiként megemlíjtük a következőket: terc-butil-peroxi-klór-formiát, terc-amil-peroxi-klór-formiát, 2-metil-2-pentil-peroxi-klór-formiát, 3-metil-3-pentil-peroxi-klór-formiát és 3-metil-1-butin-3-il-peroxi-klór-formiát.

Az olyan új (A) szerkezetű peroxid-csoporttal helyettesített bisz(monoperoxi-karbonát)-ok, ahol R^1 jelentése 1,1,4-trimetil-4-(terc-butil-peroxi)-pentil-csoport, vagy 1,1,4-trimetil-4-(terc-amil-peroxi)-pentil-csoport, és n értéke 2, előállíthatók egy hidroperoxidnak, így 1,1,4-trimetil-4-(terc-butil-peroxi)-pentil-hidroperoxidnak vagy 1,1,4-trimetil-4-(terc-amil-peroxi)-pentil-hidroperoxidnak (C) szerkezetű bisz(halogén-formiát)-tal (ahol n értéke 2) történő reagáltatásával $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten, adott esetben szerveetlen vagy szerves bázis jelenlétében, és adott esetben egy vagy több oldószer jelenlétében.

Az 1,1,4-trimetil-4-(terc-butil-peroxi)-pentil-hidroperoxiddal, illetve 1,1,4-trimetil-4-(terc-amil-peroxi)-pentil-hidroperoxiddal reakcióba vitt (C) szerkezetű megfelelő bisz(halogén-formiát)-ok (ahol $n = 2$) nem korlátozó példáiként megemlíjtük a következő vegyületeket: 1,2-bisz(klór-karbonil-oxi)-etán, 1,2- és 1,3-bisz(klór-karbonil-oxi)-propán, 2,2-dimetil-1,3-bisz(klór-karbo-



nil-oxi)-propán, 1,6-bisz(klór-karbonil-oxi)-hexán, 1,5-bisz(klór-karbonil-oxi)-3-oxo-pentán, 1,4-bisz(klór-karbonil-oxi)-2-butén és a (HH) illetve (II) szerkezetnek megfelelő bisz(monoperoxi-karbonát)-ok.

Az előzőekben említett bisz(halogén-formiát)-ok előállíthatók 0 - 100 % feleslegben alkalmazott karbonil-dihalogenidnek (így dibromidnak vagy dikloridnak, azaz foszgénnek) a megfelelő diollal tetraalkil-karbamid (például tetrametil-karbamid) jelenlétében vagy jelenléte nélkül, és oldószer jelenlétében vagy jelenléte nélkül a reakció befejeződéséig történő reagáltatása útján. A feleslegben alkalmazott karbonil-dibromidot vagy foszgént sztrippeléssel vagy desztillálással távolítjuk el.

A karbonil-dihalogeniddel a (C) szerkezetű bisz(halogén-formiát)-ok (ahol $n = 2$) előállításához alkalmazható megfelelő diolok az 1,2-etán-diol, az 1,2- és 1,3-propán-diol, az 1,2-, 1,3-, és 1,4-bután-diol, a 2-butén-1,4-diol, a 2-etil-1,3-hexán-diol, a 2,2,4-trimetil-1,3-pentán-diol, az 1,6-hexán-diol, a dietilén-glikol, a dipropilén-glikol és a (JJ) szerkezetnek megfelelő polikaprolakton-diolok (TONE[®] diolok, így a TONE[®] 200 és a TONE[®] 210, amelyek a Union Carbide Corporation cég termékei), és a KK szerkezetű polialkilén-glikolok.

Új (A) szerkezetű poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók - illusztrációs példák

Az új (A) szerkezetű poli(monoperoxi-karbonát)-kompozíciók nem korlátozó példáiként a kiviteli példákban bemutatott kompozíciókon kívül megemlítjük a következőket:

1,1,1-trisz(terc-amil-peroxi-karbonil-oxi-metil)-etán,

1,1,1-trisz(terc-amil-peroxi-karbonil-oxi-metil)-propán,



1,1,1-trisz(terc-amil-peroxi-karbonil-oxi-metil)-bután,
 1,1-bisz(2-(terc-amil-peroxi-karbonil-oxi)-etoxi-metil)-propán,
 1-[2-(terc-butil-peroxi-karbonil-oxi)-etoxi-metil]-propán,
 1-[2-(terc-amil-peroxi-karbonil-oxi)-etoxi-metil]-1,1-bisz[2-(terc-
 -butil-peroxi-karbonil-oxi)-etoxi-metil]-propán,
 1,2,3-trisz(terc-amil-peroxi-karbonil-oxi)-propán, 1,2,3-
 -trisz(terc-butil-peroxi-karbonil-oxi)-hexán, 1,2,3-trisz(terc-butil-
 -peroxi-karbonil-oxi)-heptán, 1,2,4-trisz(terc-butil-peroxi-
 -karbonil-oxi)-bután, 1,2,6-trisz(terc-butil-peroxi-karbonil-oxi)-
 -hexán, 1,3,5-trisz(terc-butil-peroxi-karbonil-oxi)-ciklohexán,
 tetrakis(terc-amil-peroxi-karbonil-oxi-metil)-metán, 1,2,3,4-
 -tetrakis(terc-amil-peroxi-karbonil-oxi)-bután, 1,1,1,5,5,5-
 -hexa(terc-butil-peroxi-karbonil-oxi-metil)-3-oxa-pentán, 1,5-
 -bis[1,1,4-trimetil-4-terc-amil-peroxi]-pentil-peroxi-karbonil-
 -oxi]-3-oxapentán, 1,1,1-trisz[1,1,4-trimetil-4-(terc-butil-peroxi)-
 -pentil-peroxi-karbonil-oxi-metil]-propán, 1,1,1,5,5,9,9,9-
 -okta(terc-butil-peroxi-karbonil-oxi-metil)-3,7-dioxanonán és a
 polikaprolakton triolok és tetraolok és poliéter-triolok és
 tetraolok trisz- és tetrakis(terc-alkil-monoperoxi-karbonát)-jai,
 azaz az (M), (N), (O) és (P) szerkezetű kompozíciók, ahol t-
 $\text{-C}_5\text{H}_{11}$ jelentése terc-amil-csoport, t- $\text{-C}_6\text{H}_{13}$ jelentése 2-metil-2-
 -pentil- vagy 3-metil-3-pentil-csoport és t- $\text{-C}_8\text{H}_{17}$ jelentése 2-
 -metil-2-heptil- vagy 1,1,3,3-tetrametil-butil-csoport.

Új (A) szerkezetű poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók - hasznosság

A. Kettőskötést tartalmazó monomerek polimerizálása

A kettőskötést tartalmazó monomereknek megfelelő hőmérsékleten és nyomáson történő szabadgyökös polimerizálásánál



a találmány szerinti új, (A) szerkezetű peroxid kompozíciók hatásos iniciátorok az eljárás hatásfoka szempontjából (kisebb mennyiségű iniciátor szükséges, stb.). A kettőskötést tartalmazó monomerek lehetnek olefinek, így etilén, propilén, sztírol, alfa-metil-sztírol, p-metil-sztírol, klór-sztírol, bróm-sztírol, vinil-benzil-klorid, vinil-piridin és divinil-benzol; diolefinek, így 1,3-butadién, izoprén és kloroprén; vinil-észterek, így vinil-acetát, vinil-propionát, vinil-laurát, vinil-benzoát és divinil-karbonát; telítetlen nitrilek, így akrilnitril és metakrilnitril; akrilsav és metakrilsav és ezek anhidridjei, észterei és amidjai, így akrilsavanhidrid, allil-, metil-, etil-, n-butil-, 2-hidroxi-etil-, glicidil-, lauril- és 2-etil-hexil-akrilátok és -metakrilátok, és akril-amid és metakril-amid; maleinsavanhidrid és itakonsavanhidrid; maleinsav, itakonsav és fumársav és ezek észterei; vinil—halogén- és vinilidén-dihalogén-vegyületek, így vinil-klorid, vinil-bromid, vinil-fluorid, vinilidén-klorid és vinilidén-fluorid; perhalogénezett olefinek, így tetrafluor-etilén, hexafluor-propilén és klór-trifluor-etilén; vinil-éterek, így metil-vinil-éter, etil-vinil-éter és n-butil-vinil-éter; allil-észterek, így allil-acetát, allil-benzoát, allil-etil-karbonát, triallil-foszfát, diallil-ftalát, diallil-fumarát, diallil-glutarát, diallil-adipát, diallil-karbonát, dietilén-glikol-bisz(allil-karbonát) (így ADC); akrolein; metil-vinil-ke-ton; vagy ezek elegyei.

Kettőskötést tartalmazó monomereknek megfelelő hőmérsékleten és nyomáson polimerekre szabad gyökös ojtásos eljárásban történő polimerizálásánál a találmány szerinti új (A) szerkezetű peroxid kompozíciók szintén hatásos iniciátorok az ojtás hatásfoka szempontjából. A kettőskötést tartalmazó mo-



nomerek lehetnek a következők: sztírol monomerek, így sztírol, alfa-metil-sztírol, p-metil-sztírol, klór-sztírol, bróm-sztírol és vinil-benzil-klorid; telítetlen nitrilek, így akrilnitril és metakrilnitril; akrilsav és metakrilsav-észterek, így allil-, metil-, etil-, n-butil-, 2-hidroxi-etil-, glicidil-, lauril- és 2-etil-hexil-akrilátok és -metakrilátok; és maleinsavanhidrid. Az ojtható polimer lehet polibutadién és poliizoprén. Polimer vázra kettőskötést tartalmazó monomerek az ojtásával előállított két fontos polimer kompozíció a nagy ütésállóságú poliszttírol (HIPS) és az akrilnitril-butadién-sztírol polimer (ABS). A HIPS-t sztírolnak polibutadiénre történő szabadgyökös ojtásával állítjuk elő, míg az ABS-t akrilnitrilnek és sztírolnak polibutadiénre történő szabadgyökös ojtásával állítjuk elő. Az ilyen polibutadiénnel módosított kompozíciók nagy ütésállóságúak, és ez a tulajdonságuk jobb a nem módosított polimerek ilyen tulajdonságánál.

A kettőskötést tartalmazó monomerek szokásos polimerizálásánál és kopolimerizálásánál, illetve kettőskötést tartalmazó monomereknek polimervázra történő ojtásánál a reakcióhőmérséklet 0 - 190 °C, előnyösen 20 - 175 °C, különösen előnyösen 30 - 160 °C, és az (A) szerkezetű trisz- vagy poli(monoperoxi-karbonát) mennyisége (tisztá vegyületre számítva) a monomer tömegére számítva 0,002 - 10 % vagy több, előnyösen 0,005 - 2 %, különösen előnyösen 0,01 - 1 %. A találmány szerinti új peroxid kompozíciók használhatók egyéb szabadgyökös iniciátorokkal együtt. Ilyenek az 1,5-di(terc-butyl-peroxi-karbonil-oxi)-3-oxa-pentán, 2,5-dimetil-2,5-di-(2-etil-hexanoil-peroxi)-hexán, 2,5-dimetil-2,5-di(izopropoxi-karbonil-peroxi)-hexán, 2,5-dimetil-2-(2-etil-hexoxi-karbonil-peroxi)-5-(terc-



-butil-peroxi)-hexán, terc-butil-peroxi-benzoát, terc-amil-peroxi-benzoát, di-terc-butil-diperoxi-ftalát, valamint az US PS 4 525 308 (Pennwalt Corporation cég szabadalma, 1985. június 25.) 4. oszlopának alján és 5. oszlopának tetején felsorolt vegyületek. A találmány szerinti peroxid kompozícióknak az előbb említett iniciátorokkal együtt történő alkalmazásával a polimerizációs eljárás sokkal rugalmasabban kezelhető, és úgynevezett "finomhangolásra" van lehetőség.

B. Telítetlen poliésztergyanták térhálósítása

Telítetlen gyanta kompozícióknak melegítéssel megfelelő térhálósítási hőmérsékleten szabad gyökös térhálósítószer jelenlétében lefolytatott térhálósítása során a találmány szerinti (A) szerkezetű új poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók javított térhálósítási hatással rendelkeznek telítetlen poliésztergyanta kompozíciók térhálósítása során. A találmány szerinti új poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciókkal térhálósítható telítetlen poliésztergyanták lehetnek telítetlen poliészterek és egy vagy több kettőskötést tartalmazó telítetlen monomerek. A telítetlen poliészterek például olyan poliészterek, amelyeket legalább egy kettőskötést tartalmazó di- vagy polikarbonsavnak, -anhidridnek -sav-halogenidnek, így maleinsavnak, fumársavnak, glutakonsavnak, itakonsavnak, mezakonsavnak, citrakonsavnak, allil-malonsavnak, tetrahydroftálsavnak vagy hasonlóknak, telített vagy telítetlen di- vagy poliollal, így etilén-glikollal, dietilén-glikollal, trietilén-glikollal, 1,2- vagy 1,3-propán-diollal, 1,2-, 1,3- vagy 1,4-bután-diollal, 2,2-dimetil-1,3-propán-diollal, 2-(hidroximetil)-2-metil-1,3-propán-diollal, 2-butén-1,4-diollal, 2-butin-1,4-diollal, 2,4,4-trimetil-1,3-pentán-diollal, glicerinnel,



pentaeritrittel, mannittal vagy hasonlóval történő észterezésével állítunk elő. Alkalmazhatjuk az említett di- és polisav keverékét és/vagy az említett di- és poliolok keverékét. A kettőskötést tartalmazó telítetlen di- vagy polikarbonsavak részben helyettesíthetők telített di- vagy polikarbonsavakkal, így adipinsavval, borostyánkőssavval, szebacinsavval vagy hasonlóval és/vagy aromás di- vagy polikarbonsavval, így ftálsavval, trimetillitsavval, piromellitsavval, izoftálsavval vagy tereftálsavval. Az alkalmazott savak lehetnek helyettesítve halogénatommal. Megfelelő halogénezett savak például a tetraklór-ftálsav, a tetrabrom-ftálsav, az 5,6-dikarboxi-1,2,3,4,7,7-hexaklór-biciklo-[2.2.1]-2-heptén és hasonlóak.

A telítetlen poliésztergyanta kompozíciók másik komponense a polimerizálható monomer vagy monomerek, előnyösen kettőskötést tartalmazó telítetlen monomerek, így sztirol, alfa-metil-sztirol, p-metil-sztirol, klór-sztirol, bróm-sztirol, vinil-benzil-klorid, divinil-benzol, diallil-maleát, dibutil-fumarát, triallil-foszfát, triallil-cianurát, diallil-ftalát, diallil-fumarát, metil-akrilát, metil-metakrilát, n-butyl-akrilát, n-butyl-metakrilát, etil-akrilát és hasonlóak vagy ezek keverékei, ezek a monomerek ismert módon kopolimerizálhatók a telítetlen poliészterekkel. Egy előnyös telítetlen poliésztergyanta kompozíció telítetlen poliészter komponensként tartalmazza 1,2-propándiol (poliol), maleinsavanhidrid (telítetlen polikarbonsavanhidrid) és ftálsavanhidrid (aromás dikarbonsavanhidrid), valamint a monomer komponens sztirol észterezési termékét.

Más telítetlen poliésztergyanta kompozíciók is térhálósíthatók a találmány szerinti új peroxid kompozíciókat térhálósító



katalizátorként alkalmazva. Ezek a gyanták, amelyeket telítetlen vinil-észter gyantáknak nevezünk, állnak egy vinil-észter gyantarészből és egy vagy több polimerizálható monomer komponensből. A vinil-észter gyanta komponens előállítható klór-epoxidnak, így epiklórhidrinnek megfelelő mennyiségű biszfenollal, így biszfenol A-val (azaz 2,2-(4-hidroxi-fenil)-propánnal) bázis, így nátrium-hidroxid jelenlétében történő reagáltatásával, aminek során olyan kondenzációs terméket kapunk, amely a klór-epoxidból származó epoxicsoportot tartalmazza. A kapott kondenzációs terméknek polimerizálható telítetlen karbonsavval, így akrilsavval vagy metakrilsavval savas vagy bázikus katalizátor jelenlétében vagy jelenléte nélkül történő reagáltatása útján a vinil-észter gyanta komponenst kapjuk. A polimerizálható monomer komponenshez általában sztirolt adunk, így tesszük teljessé a telítetlen vinil-észter gyanta komponens képződését.

A reakcióhőmérséklet általában mintegy 20 - 200 °C, és az új (A) szerkezetű poli(monoperoxi-karbonát)-okat a térhálósításra kerülő telítetlen poliésztergyanta kompozícióra számítva mintegy 0,05 - 5 % vagy több, előnyösen 0,10 - 4 %, különösen előnyösen 0,25 - 3 % mennyiségben alkalmazzuk.

Az előzőekben említett telítetlen poliésztergyanta kompozícióknál különböző töltőanyagokat, így kenet, üveg-, szén- vagy bórszálakat, kormot, szilícium-dioxidot, fém szilikátokat, agyagot, fém-karbonátokat, antioxidánsokat (AO-k), hőstabilizátorokat, ultraibolya fénnel szembeni stabilizátorokat és fénystabilizátorokat, érzékenyítőszereket, festékeket, pigmente-



ket, gyorsítókat, fém-oxidokat és cink-oxidot, habosítószer, gócképzőszer stb. alkalmazhatunk.

C. Allil-diglikol-karbonát (ADC) gyanták térhálósítása

A dietilén-glikol-bisz(allil-karbonát)-nak (ADC) az ADC monomernek megfelelő térhálósítási hőmérsékleten szabadgyökös térhálósítószer jelenlétében lefolytatott térhálósításánál vagy polimerizálásánál a találmány szerinti új (A) szerkezetű poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók javított térhálósítási, illetve polimerizálási hatásosságot mutatnak fel az ADC monomer kompozíciók vonatkozásában. Az ADC-t kereskedelmi forgalomban CR-39 monomerként (CAS Reg. NO. 142-22-3) néven hozta forgalomba a Pittsburgh Plate Glass Company (PPG), és ezt dietilén-glikol-bisz(klór-formiát)-nak allil-alkohollal alkálifém jelenlétében [R. Dowbenko, J.I. Kroschwitz és M. Howe-Grant, szerkesztők, Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology, "Allyl Monomers and Polymers", 4. kiadás, 2. kötet, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., New York, 163-168 (1992)] jelenlétében állítják elő. Az ADC monomer térhálósítható illetve polimerizálható önmagában vagy más komonomerrel, így akrilsav-észterrel, metakrilsav-észterrel, allil-észterrel, diallil-dikarboxiláttal (például diallil-ftaláttal), maleinsavanhidriddel vagy más monomerrel együtt, és így tiszta öntecsek, lencsék állíthatók elő, amelyek átlátszóak, kemények, ütésállóak és oldószerállóak. Az ADC monomer kompozíciók térhálósítását, illetve polimerizálását tömbben (oldószer nélkül) folytatjuk le. Az ADC monomer kompozíciók térhálósításánál illetve polimerizálásánál általában öntött lemezek vagy lencsék előállítása során az eljárást két lépésben folytatjuk le. Az első



lépésben lefolytatjuk a polimerizálás nagyobb részét térhálósítási iniciátor jelenlétében 35 - 150 °C hőmérsékleten. Az első lépésben lefolytatott térhálósítás illetve polimerizálás időtartama mintegy 5 óra - 50 óra. Az ADC monomer kompozíciók térhálósításának illetve polimerizálásának a második lépése az ADC gyanta utó-térhálósítását illetve utó-hőkezelését foglalja magában, és ez 1 órától több óráig terjed 100 - 170 °C hőmérsékleten.

A térhálósításra, illetve polimerizálásra kerülő ADC monomer kompozíció tömegére számítva általában mintegy 1 - 6 % vagy több, előnyösen 2 - 5 %, különösen előnyösen 2,5 - 4 % új, (A) szerkezetű poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciót használunk.

Az ADC gyanta kompozíció tartalmazhat különböző töltőanyagokat, így antioxidánsokat (AO-k), hőstabilizátorokat, ultraibolya fénnel szembeni stabilizátorokat, fénystabilizátorokat, színezékeket, fotokróm adalékanyagokat és festékeket. Az ADC gyantakompozíció tartalmazhat még további adalékanyagokat, így akril polimereket és zsugorodást gátló hatású, kis molekulatömegű akril gyantákat, ilyeneket ismertet az US PS 4 217 433 (Pennwalt Corporation cég szabadalma, 1980. augusztus 12.). A zsugorodást gátló adalékanyagokat az ADC monomer polimerizálása során bekövetkező zsugorodás kiegyensúlyozására alkalmazzuk.

D. Elastomerek vulkanizálása és termoplasztikus polimerek térhálósítása

Elastomer kompozícióknak, illetve polimer kompozícióknak melegítés közben megfelelő vulkanizálási, illetve térhálósítási

hőmérsékleten szabadgyökös vulkanizáló-, illetve térhálósító-szer jelenlétében lefolytatott vulkanizálása illetve térhálósítása során a találmány szerinti új, (A) szerkezetű poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók kiváló vulkanizáló, illetve térhálósító hatásúak.

A találmány szerinti új poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciókkal vulkanizálható elastomer gyantakompozíciók a következő elastomereket foglalják magukban: etilén-propilén kopolimerek (EPR), etilén-propilén-dién-terpolimerek (EPDM), polibutadién (PBD), szilikonkaucsuk (SR), nitrilkaucsuk (NR), neoprén, fluor-elastomerek és etilén-vinil-acetát kopolimerek (EVA).

A találmány szerinti új poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciókkal térhálósítható polimer kompozíciók a következőket foglalják magukban: termoplasztikus olefinek, így klórozott polietilén (CPE), kis sűrűségű polietilén (LDPE), lineáris kissűrűségű polietilén (LLDPE) és nagysűrűségű polietilén (HDPE). További térhálósítható termoplasztikus polimerek a poli(vinil-klorid) (PVC), a polisztirol, a poli(vinil-acetát), a poliakril-származékok, a poliészterek, a polikarbonátok, stb.

Az eljárásban általában mintegy 80 - 310 °C hőmérsékletet és a vulkanizálásra kerülő elastomer gyantakompozíció, illetve a térhálósításra kerülő olefin polimer kompozíció tömegére számítva mintegy 0,1 - 10 %, előnyösen 0,5 - 5 %, különösen előnyösen 0,5 - 3 % poli(monoperoxi-karbonát)-ot használunk.

A vulkanizálható elastomer gyantakompozíció, illetve a térhálósítható polimer kompozíció adott esetben tartalmazhat



töltőanyagokat, ezek a telítetlen poliésztergyanta kompozícióknál felsoroltak lehetnek.

E. A poliolefinok és más polimerek módosítása

A poliolefinok módosítása (például a polipropilén (PP) degradációja a polimer molekulatömegének a csökkentése útján, és a PP polimer molekulatömeg-eloszlásának a csökkentése, valamint a lineáris, kissűrűségű polietilén (LLDPE) molekulatömegének és filmképző tulajdonságainak a növelése, illetve javítása), valamint a kopolimerek módosítása során a találmány szerinti (A) szerkezetű új poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók kiváló poliolefin módosítású hatásúak. A trisz- és poli(monoperoxi-karbonát)-okkal módosítható további polimerek a nagysűrűségű polietilén (HDPE), az etilén-propilén kopolimer, stb.

A reakcióhőmérséklet mintegy 140 - 340 °C, és a módosításra kerülő poliolefin vagy kopolimer tömegére számítva a trisz- vagy poli(monoperoxi-karbonát) mennyisége mintegy 0,001 - 1,0 %, előnyösen 0,01 - 1,0 %, különösen előnyösen 0,01 - 0,5 %. Adott esetben legfeljebb 1 tömeg% mennyiségű molekuláris oxigént alkalmazhatunk módosítási kokatalizátorként.

(A) szerkezetű új poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók - előállítási és alkalmazási példák

A következő példákkal találmányunkat mutatjuk be, ezek részletesen mutatják a találmányunk szerinti kompozíciók előállítását és alkalmazását, de semmilyen szempontból sem korlátozzák találmányunk oltalmi körét.



1. példa

1,1,1-trisz(terc-Butil-peroxi-karbonil-oxi-metil)-etán, (I-1) képletű vegyület előállítása

A terméket két lépésben állítottuk elő. Az első lépésben 1,1,1-trisz(hidroxi-metil)-etánt (0,15 mól) feleslegben alkalmazott mennyiségű foszgénnel (0,85 mól) reagáltattunk 175 ml 1,4-dioxánban 0-8 °C hőmérsékleten. A ciklusos karbonát képződésének visszaszorítása céljából a reakcióelegyhez 1,1,3,3-tetrametil-karbamidot (0,4 g) adtunk. A reakció befejeződése után a feleslegben lévő foszgént és oldószert kisztrippeltük a termékből 15-30 °C hőmérsékleten csökkentett nyomáson, így kaptuk az 1,1,1-trisz(klór-karbonil-oxi-metil)-etánt, amely folyadék, tisztasága 89,3 %, korrigált kitermelése 74,6 %.

A második lépésben az 1,1,1-trisz(klór-karbonil-oxi-metil)-etánt terc-butil-hidroperoxiddal reagáltattuk vizes kálium-hidroxid-oldat és felületaktív anyag jelenlétében, és így állítottuk elő a terméket a következőkben leírtak szerint.

300 ml-es vízhűtéses reaktorba, amely mechanikus keverővel, hőmérővel és adagolótölcsérrel volt felszerelve, bevittünk 70,0 g (0,25 mól) 20 %-os vizes kálium-hidroxid-oldatot, 25 g (0,25 mól) 90,2 %-os terc-butil-hidroperoxidot és 10 csepp TERGITOL® NP-10 anyagot [felületaktív anyag, amely poli(oxi-1,2-etán-diil-), α -(4-nonil-fenil)- ω -hidroxi-csoportot tartalmazó termék; CAS regisztrációs szám: 26027-38-3, és poli(oxi-1,2-etán-diil-), α -hidro- ω -hidroxi-csoportot tartalmazó termék; CAS regisztrációs száma 25322-68-3 elegye; UNION Carbide cég terméke], és a kapott oldatot 10 percig 25 °C hőmérsékleten kevertük. A kapott reakcióelegyhez 22-29 °C hőmérsékleten las-

san hozzáadtunk 17,2 g (0,05 mól) 89,3 %-os 1,1,1-trisz(klór-karbonil-oxi-metil)-etánt 25 perc alatt. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 3 órán át kevertük 30-35 °C hőmérsékleten, majd hozzáadtunk 150 ml MTBE-t, és a reakcióelegyet 1 percig 30-35 °C hőmérsékleten kevertük. Az alsó vizes fázist elválasztottuk, és a szerves fázist lehűtöttük 17 °C hőmérsékletre, és 100 ml 10 %-os vizes kálium-hidroxid-oldattal mostuk. A szerves fázist ezután 3x50 ml 10 %-os vizes nátrium-hidrogén-szulfid-oldattal, 100 ml 10 %-os vizes nátrium-hidroxid-oldattal majd telített vizes nátrium-szulfát-oldattal mostuk pH 7-8 értékig. A kapott, a kívánt terméket tartalmazó elegyet 5 tömeg% vízmentes magnézium-szulfát felett szárítottuk, majd elválasztás után leszívattuk, az oldószert vákuumban eltávolítottuk, így 7,4 g (31,6 %, korrigálatlan) fehér szilárd anyagot kaptunk. Olvadáspont: 55-60 °C. A termék az infravörös (IR) spektrum alapján egy nagyobb monoperoxi-karbonát karbonilsávot mutatott 1790 cm^{-1} értéknél, és egy nagyobb karbonát karbonilsávot mintegy 1755 cm^{-1} értéknél. Az IR spektrumban OH-sáv nem volt. A termék 9,42 % aktív oxigént (elméleti érték: 10,25 %) tartalmazott a peroxiészter aktív oxigén meghatározási módszer alapján, így a termék 91,9 % tisztaságú, a korrigált kitermelés 29,1 % volt.

Az előállítási mód, a kitermelési adatok és az IR spektrum alapján a kapott termék a kívánt cím szerinti termék volt.



2. példa

1,1,1-trisz(terc-Butil-peroxi-karbonil-oxi-metil)-propán, (I-2) képletű vegyület előállítása

A cím szerinti terméket két lépésben állítottuk elő. Az első lépésben 1,1,1-trisz(hidroxi-metil)-propánt (0,10 mól) feleslegben alkalmazott mennyiségű foszgénnel (0,60 mól) reagáltattunk 200 ml 1,4-dioxánban 2-8 °C hőmérsékleten. A kapott reakcióelegyhez 1,1,3,3-tetrametil-karbamidot (0,3 g) adtunk a ciklusos karbonát képződésének visszaszorítására. A reakció befejeződése után a feleslegben lévő foszgént és az oldószert kisztrippeltük a termékből 20-30 °C hőmérsékleten, csökkentett nyomáson, így az 1,1,1-trisz(klór-karbonil-oxi-metil)-propánt folyadékként kaptuk, amelynek tisztasága 87,7 %, korrigált ki-termelése 95,6 % volt.

A második lépésben az 1,1,1-trisz(klór-karbonil-oxi-metil)-propánt terc-butil-hidroperoxiddal reagáltattuk vizes kálium-hidroxid-oldat és felületaktív anyag jelenlétében, és így állítottuk elő a terméket a következőkben leírtak szerint.

300 ml-es vízhűtésű reaktorba, amely mechanikus keverővel, hőmérővel és adagolótölcsérrel volt felszerelve, bevittünk 56,0 g (0,20 mól) 20 %-os vizes kálium-hidroxid-oldatot és 19,5 g (0,20 mól) 92 %-os terc-butil-hidroperoxidot, és a reakcióelegyet mintegy 25 °C hőmérsékleten kevertük. A reakcióelegyhez keverés közben 23-31 °C hőmérsékleten lassan hozzáadtuk 18,3 g (0,05 mól) 87,7 %-os 1,1,1-trisz(klór-karbonil-oxi-metil)-propán és 50 ml MTBE oldatát 30 perc alatt. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 3 órán át kevertük 30-32 °C hőmérsékleten, majd hozzáadtunk 50 ml MTBE-t, és az így kapott



reakcióelegyet 1 percreg kevertük 30-32 °C hőmérsékleten. Az alsó vizes fázist elválasztottuk és a szerves fázist lehűtöttük 12 °C hőmérsékletre, és 50 ml 10 %-os vizes nátrium-hidrogén-szulfid-oldattal mostuk. A kapott szerves fázist 2x50 ml 3 %-os vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mostuk. A terméket tartalmazó oldatot 5 tömeg% vízmentes magnézium-szulfát felett szárítottuk, majd elválasztás után leszívatóval szűrtük, és az oldószert vákuumban eltávolítottuk. Így 10,8 g (44,8 %, korrigálatlan) tiszta, színtelen folyadékot kaptunk. A termék IR spektruma nagyobb monoperoxi-karbonát karbonilsávot mutatott 1292 cm^{-1} értéknél, és egy nagyobb karbonát karbonilsávot mintegy 1767 cm^{-1} értéknél. Az IR spektrumban az OH-sáv csak nyomokban jelentkezett. A termék 8,65 % aktív oxigént (elméleti érték: 9,95 %) tartalmazott a peroxi-észter aktív oxigén meghatározási módszer alapján, így a termék tisztasága 86,9 %, korrigált kitermelése 38,9 % volt.

Az előállítási eljárás, a kitermelési adatok és az IR spektrum adatai alapján a kapott termék a cím szerinti termék volt.

3. példa

Polikaprolakton-trisz(mono-terc-butyl-peroxi-karbonát), (I-3) általános képletű vegyület előállítása

(A képletben x, y és z összege mintegy 2 és R^3 jelentése háromértékű csoport,

A kívánt terméket kétlépéses eljárásban állítottuk elő. Az első lépésben 0,12 mól (C-1) általános képletű polikaprolakton-triól (TONE® 0301; molekulatömeg = 300; Union Carbide Corporation cég terméke) (x, y és z összege mintegy 2 és R^3 jelentése háromértékű csoport) feleslegben alkalmazott mennyi-



ségű foszgénnel (0,60 mól) reagáltattunk 5-10 °C hőmérsékleten. A reakció befejeződése után a feleslegben lévő foszgént kisztrippeltük a termékből 15-25 °C hőmérsékleten csökkentett nyomáson, így a polikaprolakton-trisz(klór-formiát)-ot kaptuk halvány rózsaszín színű viszkózus folyadékként, amelynek tisztasága 91,0 %, korrigált kitermelés 84,2 %.

A második lépésben a polikaprolakton-trisz(klór-formiát)-ot terc-butil-hidroperoxiddal reagáltattuk vizes kálium-hidroxid-oldat jelenlétében, és így állítottuk elő a kívánt terméket a következőkben leírtak szerint.

250 ml-es vízűtéses reaktorba, mely mechanikus keverővel, hőmérővel és adagolótölcsérrel volt felszerelve, bevittünk 28,0 g (0,10 mól) 20 %-os vizes kálium-hidroxid-oldatot, 12,9 g (0,10 mól) 70 %-os vizes terc-butil-hidroperoxidot és 3 csepp (mintegy 0,1 g) TERGITOL® NP-10 terméket 20-30 °C hőmérsékleten. A kapott reakcióelegyet mintegy 25 °C hőmérsékleten kevertük, a reakcióelegyhez keverés közben 23-29 °C hőmérsékleten lassan hozzáadtunk 16,1 g (0,03 mól) 91,0 %-os polikaprolakton-trisz(klór-formiát)-ot 20 perc alatt. Ezután mintegy 50 ml MTBE-t adagoltunk be a jó keverés fenntartása érdekében. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 3 órán át kevertük 30 °C hőmérsékleten, és ezalatt további MTBE-t (50-60 ml) adagoltunk be. Az így kapott reakcióelegyet hagytuk két fázisra szétválni, az alsó vizes fázist elválasztottuk és a visszamaradó szerves fázist lehűtöttük 15 °C hőmérsékletre, és 50 ml 10 %-os vizes nátrium-hidrogén-szulfid-oldattal, majd 50 ml 10 %-os vizes kálium-hidroxid-oldattal és 50 ml telített vizes nátrium-szulfát-oldattal mostuk pH = 7-8 értékig. A kapott reak-



cióelegyet 5 tömeg% vízmentes magnézium-szulfát felett szárítottuk, és elválasztás után leszívatóással szűrtük, az oldószert vákuumban eltávolítottuk, így 19,6 g (mintegy 100 %, korrigálatlan) színtelen folyadékot kaptunk. A termék IR spektruma nagyobb monoperoxi-karbonát karbonilsávot mutatott 1785 cm^{-1} értéknél, és egy nagyobb karbonát vagy észter karbonilsávot mintegy 1740 cm^{-1} értéknél. Az IR spektrumban OH-sáv nem volt. A termék 6,69 % aktív oxigént (elméleti érték 7,40 %) tartalmazott, a peroxi-észter aktív oxigén meghatározási módszer alapján, így tisztasága 90,4 %, korrigált kitermelése 91,3 % volt.

Az előállítási eljárás, a kitermelési adatok és az IR spektrum adatai alapján a termék a kívánt cím szerinti termék volt.

4. példa

Polikaprolakton-trisz(mono-terc-butyl-peroxi-karbonát), (I-4) általános képletű vegyület előállítása

(x, y és z összege mintegy 4, R^3 jelentése háromértékű csoport)

A terméket két lépésben állítottuk elő. Az első lépésben 0,05 mól (C-2) általános képletű polikaprolakton-triólt (TONE® 0305; molekulatömege 540; Union Carbide Corporation cég terméke) (x, y és z összege mintegy 4, R^3 jelentése háromértékű csoport) feleslegben alkalmazott mennyiségű foszgénnel (0,45 mól) reagáltattunk 3-7 °C hőmérsékleten. A reakció befejezése után a feleslegben lévő foszgént kisztrippeltük a termékből 15-25 °C hőmérsékleten, csökkentett nyomáson, így a polikaprolakton-trisz(klór-formiát)-ot halványrózsaszín folya-



dékként kaptuk 97,9 %-os tisztaságban, 93,3 %-os korrigált ki-termeléssel.

A második lépésben a polikaprolakton-trisz(klór-formiát)-ot terc-butil-hidroperoxiddal reagáltattuk vizes kálium-hidroxid-oldat jelenlétében, így kaptuk a kívánt terméket a következők-ben leírtak szerint:

200 ml-es vízhűtési reaktorba, amely mechanikus keverő-vel, hőmérővel és adagolótölcsérrel volt felszerelve, bevittünk 15,7 g (0,07 mól) 25 %-os vizes kálium-hidroxid-oldatot és 9,0 g (0,07 mól) 70 %-os vizes terc-butil-hidroperoxidot. A reakció-elegyet mintegy 25 °C hőmérsékleten kevertük. Keverés közben 24-28 °C hőmérsékleten lassan beadagoltunk 14,8 g (0,02 mól) 97,9 %-os polikaprolakton-trisz(klór-formiát)-ot 15 perc alatt. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 3,5 órán át kevertük 28-32 °C hőmérsékleten, majd beadagoltunk 80 ml MTBE-t, és a reakcióelegyet 1 percig kevertük 28-32 °C hőmérsékleten, majd hagytuk elválni. Az alsó vizes fázist elválasztottuk és a szerves fázist lehűtöttük 15 °C hőmérsékletre, és 25 ml 10 %-os vizes nátrium-hidrogén-szulfid-oldattal mostuk. A szerves fázist 25 ml 10 %-os vizes kálium-hidroxid-oldattal és 50 ml telített vizes nátrium-szulfát-oldattal mostuk pH = 7-8 értékig. A kapott reakcióelegyet 5 tömeg% vízmentes magnézium-szulfát felett szárítottuk és elválasztása után leszívatóval szűrtük, az oldószert vákuumban eltávolítottuk, így 17,4 g (98 %, korrigálatlan) színtelen folyadékot kaptunk. A termék IR spektruma nagyobb monoperoxi-karbonát karbonilsávot mutatott 1785 cm⁻¹ értéknél, és nagyobb karbonát vagy észter karbonilsávot mintegy 1730 cm⁻¹ értéknél. Az IR spektrumban OH-sáv csak nyomokban volt.



A termék 5,00 % aktív oxigént (elméleti érték: 5,40 %) tartalmazott a peroxi-észter aktív oxigén meghatározási módszer alapján, így a termék tisztasága 92,6 %, a korrigált kitermelés 90,7 % volt.

A leírt előállítási eljárás, kitermelési adatok és IR spektrum adatok alapján a termék a cím szerinti termék volt.

5. példa

1,1,1-trisz[2-(terc-Butil-peroxi-karbonil-oxi)-etoxi-metil]-propán, (I-5) képletű vegyület előállítása

A terméket (azaz az 1,1,1-trisz[2-(terc-butyl-peroxi-karbonil-oxi)-etoxi-metil]-propánt, az (I-5) képletű vegyületet) két lépésben állítottuk elő. Az első lépésben 0,15 mól poliéter-triólt (azaz 1,1,1-trisz[2-hidroxi-etoxi-metil]-propánt, (C-3) képletű vegyületet), a kereskedelmi triol terméket (VORANOL® 234-630; molekulatömege 267; Dow Chemical cég terméke) feleslegben alkalmazott mennyiségű foszgénnel (0,65 mól) reagáltattuk 3-7 °C hőmérsékleten. A reakcióelegyet ezután 4 órán át kevertük 0-10 °C hőmérsékleten, és egy éjszakán át hagytuk 20-25 °C hőmérsékleten. A feleslegben lévő foszgént kisztrippeltük a termékből 20-25 °C hőmérsékleten, csökkentett nyomáson 5 óra alatt. Így a poliéter-trisz(klór-formiát)-ot tiszta viszkózus folyadékként kaptuk, amelynek tisztasága 97,4 %-os, korrigált kitermelése 94,8 % volt.

A második lépésben a poliéter-trisz(klór-formiát)-ot terc-butyl-hidroperoxiddal reagáltattuk vizes kálium-hidroxid-oldat jelenlétében, és így kaptuk a kívánt terméket a következőkben leírtak szerint.



200 ml-es, vízhűtéses reaktorba, amely mechanikus keverővel, hőmérővel és adagolótölcsérrel volt felszerelve, bevittünk 24,4 g (0,105 mól) 20 %-os vizes kálium-hidroxid-oldatot, 13,5 g (0,105 mól) 70 %-os vizes terc-butyl-hidroperoxidot és 3 csepp (mintegy 0,1 g) TERGITOL® NP-10-et 20-30 °C hőmérsékleten. A kapott reakcióelegyet mintegy 25 °C hőmérsékleten kevertük. A reakcióelegyhez keverés közben 23-29 °C hőmérsékleten lassan hozzáadtunk 15 perc alatt 14,0 g (0,03 mól) 97,4 %-os poliéter-trisz(klór-formiát)-ot, és 20 ml MTBE-t tartalmazó oldatot. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 2,5 órán át kevertük 30 °C hőmérsékleten, majd beadagoltunk 80-90 ml MTBE-t, és a reakcióelegyet 1 percig kevertük 30 °C hőmérsékleten, majd hagytuk két folyadékfázissá szétválni. Az alsó vizes fázist elválasztottuk és elöntöttük. A szerves fázist lehűtöttük 15 °C hőmérsékletre, és 50 ml 10 %-os vizes kálium-hidroxid-oldattal mostuk. A kapott nyerterméket tartalmazó elegyet ezután 50 ml 10 %-os vizes nátrium-hidrogén-szulfít-oldattal mostuk. A szerves fázist 50 ml telített vizes kálium-hidrogén-karbonát-oldattal mostuk. A szerves fázist ezután 50 ml telített vizes nátrium-szulfát-oldattal mostuk, pH = mintegy 7 érték eléréséig. A termék így kapott oldatát 5 tömeg% vízmentes magnézium-szulfát felett szárítottuk és elválasztás után leszívatóval szűrtük, az oldószert vákuumban eltávolítottuk, így 18,3 g (mintegy 100 %, korrigálatlan) színtelen folyékony terméket kaptunk. A termék IR spektruma nagyobb monoperoxi-karbonát karbonilsávot mutatott 1785 cm⁻¹ értéknél, és egy nagyobb karbonátsávot mintegy 1735 cm⁻¹ értéknél. Az IR spektrumban OH-sáv nem volt. A termék 7,52 % aktív oxigént (elmé-



leti érték 7,81 %) tartalmazott a peroxi-észter aktív oxigén meghatározási módszer alapján, így tisztasága 94,2 %, korrigált kitermelése 93,7 % volt.

Az előállítási eljárás, a kitermelési adatok és az IR spektrum alapján a termék a kívánt cím szerinti termék volt.

6. példa

Polikaprolakton-tetrakis(mono-terc-butil-peroxi-karbonát), (I-6) általános képletű vegyület előállítása

(a képletben v, x, y és z összege mintegy 8, és R⁶ jelentése négyértékű csoport)

A terméket kétlépéses eljárásban állítottuk elő. Az első lépésben a (C-4) általános képletű polikaprolakton-tetraolt (a képletben v, x, y és z összege mintegy 8 és R⁶ jelentése négyértékű csoport), egy kísérleti kaprolakton-oligomer-tetraolt (TONE[®] 4411; molekulatömege 1006; Union Carbide Corporation cég terméke) feleslegben alkalmazott mennyiségű foszgénnel (0,35 mól) reagáltattunk 3-7 °C hőmérsékleten. A reakcióelegyet 5 órán át kevertük 10-20 °C hőmérsékleten, majd egy éjszakán át hagytuk állni 20-25 °C hőmérsékleten. A feleslegben lévő foszgént ezután kisztrippeltük a termékből 20-25 °C hőmérsékleten, csökkentett nyomáson, 5 óra alatt, így a polikaprolakton-tetrakis-(klór-formiát)-ot tiszta viszkózus folyadékként kaptuk, tisztasága: 97,3 %, korrigált kitermelése 91,9 %.

A második lépésben a polikaprolakton-tetrakis(klór-formiát)-ot reagáltattuk terc-butil-hidroperoxiddal vizes kálium-hidroxid-oldat jelenlétében, és így állítottuk elő a kívánt terméket a következőkben leírtak szerint.



200 ml-es vízhűtési reaktorba, amely mechanikus keverővel, hőmérővel és adagolótölcsérrel volt felszerelve, bevittünk 11,2 g (0,05 mól) 25 %-os vizes kálium-hidroxid-oldatot és 6,4 g (0,05 mól) 70 %-os vizes terc-butil-hidroperoxidot 20-30 °C hőmérsékleten. A kapott reakcióelegyet mintegy 25 °C hőmérsékleten kevertük. Keverés közben hozzáadtunk a reakcióelegyhez 24-31 °C hőmérsékleten lassan egy 12,9 g (0,01 mól) 97,3 %-os polikaprolakton-tetrakisz(klór-formiát)-ból és 30 ml MTBE-ből álló oldatot 15 perc alatt. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 3 órán át kevertük 30-35 °C hőmérsékleten, majd beadagoltunk 70 ml MTBE-t, és a reakcióelegyet 1 percig kevertük 30-35 °C hőmérsékleten, majd hagytuk szétválni. Az alsó vizes fázist elválasztottuk és a szerves fázist lehűtöttük 15 °C hőmérsékletre, és 50 ml 10 %-os vizes kálium-hidroxid-oldattal mostuk. A kapott nyers termék oldatát ezután 50 ml 10 %-os vizes nátrium-hidrogén-szulfid-oldattal mostuk. A szerves fázist ezután 10 %-os vizes kálium-hidrogén-karbonát-oldattal mostuk mintegy 7-es pH-érték eléréséig. A terméket tartalmazó elegyet ezután 5 tömeg% vízmentes magnézium-szulfát felett szárítottuk és elválás után leszívatóval szűrtük, az oldószert vákuumban eltávolítottuk, így 14,9 g (mintegy 100 %, korrigálatlan) viszkózus, színtelen folyadékot kaptunk. A termék IR spektruma egy nagyobb monoperoxi-karbonát karbonilsávot mutatott 1785 cm⁻¹ értéknél és egy nagyobb karbonát vagy észter karbonilsávot mintegy 1730 cm⁻¹ értéknél. Az IR spektrumban OH-sáv nem volt. A termék 3,73 % aktív oxigént (elméleti érték: 4,35 %) tartalmazott a peroxi-észter aktív oxi-



gén meghatározási módszer szerint, így a termék tisztasága 85,7 %, a korrigált kitermelés 86,9 % volt.

Az előállítási eljárás, a kitermelési adatok és az IR spektrum adatai alapján a kapott termék a cím szerinti termék.

7. példa

Poliéter-tetrakisz(mono-terc-butil-peroxi-karbonát), (I-7) általános képletű vegyület előállítása

(q, r, s és t összege mintegy 6-7)

A terméket két lépésben állítottuk elő. Az első lépésben 0,075 mól (C-5) általános képletű poliéter-tetraolt (ahol q, r, s és t összege mintegy 6-7) (PLURACOL® PeP 550; molekulatömege 500; BASF Corporation cég terméke) feleslegben alkalmazott mennyiségű foszgénnel (0,60 mól) reagáltattunk 3-7 °C hőmérsékleten. A reakcióelegyet 2-3 órán át 10-20 °C hőmérsékleten kevertük, majd egy éjszakán át 20-25 °C hőmérsékleten hagytuk állni. A feleslegben lévő foszgént kisztrippeltük a termékből 20-30 °C hőmérsékleten, csökkentett nyomáson, így a poliéter-tetrakisz(klór-formiát)-ot tiszta folyadékként kaptuk, tisztasága: 100 %, korrigált kitermelés: 97,4 %.

A második lépésben a poliéter-tetrakisz(klór-formiát)-ot terc-butil-hidroperoxiddal reagáltattuk vizes kálium-hidroxid-oldat jelenlétében, így állítottuk elő a terméket a következőkben leírtak szerint.

250 ml-es vízhűtési reaktorba, amely mechanikus keverővel, hőmérővel és adagolótölcsérrel volt felszerelve, bevittünk 29,2 g (0,13 mól) 25 %-os vizes kálium-hidroxid-oldatot és 16,7 g (0,13 mól) 70 %-os vizes terc-butil-hidroperoxidot 22-29 °C hőmérsékleten. A kapott reakcióelegyet mintegy 25 °C hőmér-

sékleten kevertük. A reakcióelegyhez keverés közben 23-28 °C hőmérsékleten lassan hozzáadtunk 18,8 g (0,025 mól) 100 %-os poliéter-tetrakisz(klór-formiát)-ot 15 perc alatt. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 3 órán át kevertük 25-30 °C hőmérsékleten, majd beadagoltunk 100 ml MTBE-t, és a reakcióelegyet 1 percig kevertük mintegy 30 °C hőmérsékleten, majd hagytuk a folyadékfázisokat szétválni. Az alsó vizes fázist elválasztottuk és a szerves fázist lehűtöttük 12 °C hőmérsékletre, és 50 ml 10 %-os vizes nátrium-hidrogén-szulfid-oldattal, majd 50 ml 10 %-os kálium-hidroxid-oldattal mostuk, végül 50 ml-nyi telített vizes nátrium-szulfát-oldattal mostuk 7-8 pH-érték eléréséig. A terméket tartalmazó reakcióelegyet 5 tömeg% vízmentes magnézium-szulfát felett szárítottuk, majd leszívatóval szűrtük és az oldószert vákuumban eltávolítottuk, így 22,4 g (92,9 %, korrigálatlan) színtelen folyadékot kaptunk. A termék IR spektruma egy nagyobb monoperoxi-karbonát karbonilsávot mutatott 1785 cm^{-1} értéknél és egy nagyobb karbonát vagy észter karbonilsávot mintegy 1752 cm^{-1} értéknél. Az IR spektrumban OH-sáv csak nyomokban volt található. A termék 6,16 % aktív oxigént (elméleti érték: 6,64 %) tartalmazott a peroxi-észter aktív oxigén meghatározási módszer szerint, így tisztasága 92,8 %, korrigált kitermelése 86,3 % volt.

Az előállítási eljárás, a kitermelési adatok és az IR spektrum adatai alapján a kapott termék a cím szerinti termék.

8. példa

Polikaprolakton-bisz(mono-terc-butil-peroxi-karbonát), (A-1) általános képletű vegyület (ahol x és y összege mintegy 4 és R^7 jelentése kétértékű csoport) előállítása

A terméket kétlépéses eljárásban állítottuk elő. Az első lépésben 0,03 mól (C-6) általános képletű polikaprolakton-diolt (x és y összege mintegy 4 és R^2 jelentése kétértékű csoport) (TONE® 0200 diol; molekulatömege 530; Union Carbide Corp. cég terméke) feleslegben alkalmazott mennyiségű foszgénnel reagáltattunk az előzőekben leírtak szerint. Így a polikaprolakton-bisz(klór-formiát)-ot rózsaszín viszkózus folyadékként kaptuk, tisztasága: 100 %.

A második lépésben a polikaprolakton-bisz(klór-formiát)-ot terc-butil-hidroperoxiddal reagáltattuk vizes kálium-hidroxid-oldat jelenlétében, és így állítottuk elő a kívánt terméket a következőkben leírtak szerint.

400 ml-es, vízhűtési reaktorba, amely mechanikus keverővel, hőmérővel és adagolótölcsérrel volt felszerelve, bevittünk 14,9 g (0,12 mól) 45 %-os vizes kálium-hidroxid-oldatot, 10,0 g vizet és 14,1 g (0,11 mól) 70 %-os vizes terc-butil-hidroperoxidot 20-30 °C hőmérsékleten. A reakcióelegyet mintegy 25 °C hőmérsékleten kevertük. Keverés közben 23-31 °C hőmérsékleten lassan hozzáadtunk a reakcióelegyhez 32,7 g (0,05 mól) 100 %-os polikaprolakton-bisz(klór-formiát)-ot mintegy 25 perc alatt. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyhez 75 ml MTBE-t adtunk, és mintegy 2 órán át kevertük 30 ± 2 °C hőmérsékleten, majd további 125 ml MTBE-t adagoltunk be, és a reakcióelegyet 1 percig kevertük 30 °C hőmérsékleten,



majd hagytuk folyadékfázisokká szétválni. Az alsó vizes fázist elválasztottuk és elöntöttük. A szerves fázist lehűtöttük 15 °C hőmérsékletre, és 50 ml 10 %-os vizes nátrium-hidrogén-szulfid-oldattal mostuk 15-25 °C hőmérsékleten. A kapott reakcióelegy nagyon lassan két folyadékfázisra vált szét. További nátrium-szulfát adagolásával a fázisok elválását meggyorsítottuk. Az alsó vizes fázist eltávolítottuk és elöntöttük. A felső szerves fázist 2x50 ml 20 %-os vizes kálium-hidroxid-oldattal mostuk, 20-30 °C hőmérsékleten. A szerves fázist telített vizes nátrium-szulfát-oldattal mostuk mintegy 7 pH-érték eléréséig. A szerves fázist 5 tömeg% vízmentes magnézium-szulfát felett szárítottuk, a terméket leszívatóval szűrtük, az oldószert vákuumban eltávolítottuk, így 33,8 g (mintegy 89 %, korrigálatlan) viszkozus szintelen folyadékot kaptunk. A termék IR spektruma egy nagyobb monoperoxi-karbonát karbonilsávot mutatott 1785 cm⁻¹ értéknél, és egy nagyobb karbonát vagy észter karbonilsávot mintegy 1731 cm⁻¹ értéknél. OH-sáv nem volt található az IR spektrumban. A termék 3,97 % aktív oxigént (elméleti érték 4,20 %) tartalmazott a peroxi-észter aktív oxigén meghatározási módszer szerint, így tisztasága 94,5 %, korrigált kitermelése 84,1 % volt.

Az előállítási eljárás, a kitermelési adatok és az IR spektrum adatai alapján a kapott termék a cím szerinti termék volt.

9. példa

1,1,1-trisz[2-(terc-Amil-peroxi-karbonil-oxi)-etoxi-metil]-propán, (I-8) képletű vegyület előállítása

A terméket (azaz az 1,1,1-trisz[2-(terc-amil-peroxi-karbonil-oxi)-etoxi-metil]-propánt, (I-8) képletű vegyületet) VORANOL®



234-630 poliéter-trisz(klór-formiát)-nak (5. példa) terc-amil-hidroperoxidnak és vizes kálium-hidroxid-oldatnak a reagáltatásával állítottuk elő a következőkben leírtak szerint.

200 ml-es vízhűtési reaktorba, amely mechanikus keverővel, hőmérővel és adagolótolcsérrel volt felszerelve, bevittünk 19,6 g (0,070 mól) 20 %-os vizes kálium-hidroxid-oldatot, 8,0 g (0,070 mól) 91 %-os terc-amil-hidroperoxidot és 3 csepp (mintegy 0,1 g) TERGITOL® NP-10 jelű terméket mintegy 20-25 °C hőmérsékleten. A kapott reakcióelegyet mintegy 25 °C hőmérsékleten kevertük. A reakcióelegyhez keverés közben 24-32 °C hőmérsékleten lassan hozzáadtunk 9,3 g (0,020 mól) 98,7 %-os poliéter-trisz(klór-formiát)-ot (VORANOL® 234-630) 15 perc alatt. Az adagolás alatt még beadagoltunk 50 ml MTBE-t. A reakcióelegyet ezután 3,0 órán át mintegy 30 °C hőmérsékleten kevertük. Ezután további 50 ml MTBE-t adagoltunk be, és a reakcióelegyet további 2 órán át kevertük, majd hagytuk folyadékfázisokká szétválni. Az alsó vizes fázist elválasztottuk és előntöttük. A szerves fázist lehűtöttük 20 °C hőmérsékletre, és 50 ml, 20 %-os vizes kálium-hidroxid-oldattal mostuk. A kapott nyersterméket tartalmazó reakcióelegyet ezután 50 ml 15 %-os vizes nátrium-hidrogén-szulfid-oldattal mostuk. A szerves fázist telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mostuk mintegy 7 pH-érték eléréséig. A terméket tartalmazó reakcióelegyet 5 tömeg% vízmentes magnézium-szulfát felett szárítottuk, leszívással szűrtük, az oldószert vákuumban eltávolítottuk, így 10,8 g (mintegy 82,2 %, korrigálatlan) színtelen folyadékot kaptunk.



A termék IR spektruma egy nagyobb monoperoxi-karbonát karbonilsávot tartalmazott 1785 cm^{-1} értéknél, és egy nagyobb karbonát sávot mintegy 1753 cm^{-1} értéknél. Kis OH-sáv volt található az IR spektrumban. A termék 7,52 % aktív oxigént (elméleti érték: 7,31 %) tartalmazott a peroxi-észter aktív oxigén-meghatározási módszer szerint, így tisztasága 79,9 %, korrigált kitermelése 65,7 % volt.

Az előállítási eljárás, a kitermelési adatok és az IR spektrum adatai alapján a kapott termék a cím szerinti termék volt.

10. példa

Poliéter-tetrakisz(mono-terc-amil-peroxi-karbonát), (I-9) általános képletű vegyület (ahol q, r, s és t összege mintegy 6-7) előállítása

A terméket két lépésben állítottuk elő. Az első lépésben a (C-5) általános képletű poliéter-tetraolt (PLURACOL®, PeP 550) reagáltattuk feleslegben alkalmazott mennyiségű foszgénnel, így állítottuk elő a 7. példa szerinti poliéter-tetrakisz(klór-formiát)-ot.

A második lépésben a kapott poliéter-tetrakisz(klór-formiát)-ot terc-amil-hidroperoxiddal reagáltattuk vizes kálium-hidroxid-oldat jelenlétében, és így állítottuk elő a kívánt terméket a következők szerint.

250 ml-es vízhűtési reaktorba, amely mechanikus keverővel, hőmérővel és adagolótölcsérrel volt felszerelve, bevittünk 28,1 g (0,10 mól) 20 %-os vizes kálium-hidroxid-oldatot, 10,1 g (0,09 mól) 92,6 %-os terc-amil-hidroperoxidot és két csepp (mintegy 0,1 g) ALIQUAT® 336 jelű terméket (trikaprilil-metil-ammónium-klorid, Henkel Corporation cég terméke), és a ka-



pott reakcióelegyet mintegy 25 °C hőmérsékleten kevertük. A reakcióelegyhez keverés közben 43-45 °C hőmérsékleten lassan hozzáadtunk 15,2 g (0,020 mól) 100 %-os poliéter-tetrakisz(klór-formiát)-ot 10 perc alatt. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 5 órán át kevertük mintegy 35-40 °C hőmérsékleten, majd beadagoltunk 75 ml MTBE-t, és a reakcióelegyet lehűtöttük 25 °C hőmérsékletre, 1 percig kevertük, majd hagytuk folyadékfázisokká szétválni. Az alsó vizes fázist elválasztottuk és a szerves fázist 50 ml 20 %-os vizes kálium-hidroxid-oldattal, majd 50 g vizes puffertolt nátrium-szulfit-oldattal (1,2 g ecetsavnak, 2,5 g nátrium-acetátnak és 4,3 nátrium-szulfitnak 42,0 g vízben történő feloldásával állítottuk elő) mostuk. A vizes fázist előntöttük, és a szerves fázist 100 g telített nátrium-klorid-oldattal mostuk. A terméket tartalmazó reakcióelegyet 5 tömeg% vízmentes magnézium-szulfát felett szárítottuk, majd leszívatóval szűrtük, és az oldószert vákuumban eltávolítottuk, így 18,0 g (88,2 %, korrigálatlan) színtelen folyadékot kaptunk. A termék 5,56 % aktív oxigént (elméleti érték: 6,27 %) tartalmazott a peroxi-észter aktív oxigén meghatározási módszer szerint, így tisztasága 88,7 %, a kitermelés 80,0 % volt.

Az előállítási eljárás, a kitermelési adatok alapján a kapott termék a cím szerinti termék volt.

11. példa

Poliéter-trisz(mono-terc-butyl-peroxi-karbonát), I-10 általános képletű vegyület (r, s és t összege mintegy 6-7) előállítása PLURACOL® TP-740-ból

A terméket kétlépéses eljárásban állítottuk elő. Az első lépésben 0,06 mól (C-7) általános képletű poliéter-triolt (ahol r, s és t összege mintegy 10-11) (PLURACOL® TP-740; molekulatömege 730; BASF Corporation cég terméke) feleslegben alkalmazott mennyiségű foszgénnel (0,28 mól) reagáltattunk 3-7 °C hőmérsékleten. A reakcióelegyet ezután 2-3 órán át kevertük 10-20 °C hőmérsékleten, és egy éjszakán át hagytuk 20-25 °C hőmérsékleten állni. A feleslegben lévő foszgént ezután kisztrippeltük a termékből 20-30 °C hőmérsékleten, csökkentett nyomáson, így az (A) szerkezetű poliéter-trisz(klór-formiát)-ot tiszta folyadékként kaptuk, tisztasága 100 %, a korrigált kitermelés 93,8 %.

A második lépében az (A) szerkezetű poliéter-trisz(klór-formiát)-ot terc-butyl-hidroperoxiddal reagáltattuk vizes kálium-hidroxid-oldat jelenlétében, és így állítottuk elő a kívánt terméket a következőkben leírtak szerint.

250 ml-es vízhűtéses reaktorba, mely mechanikus keverővel, hőmérővel és adagolótölcsérrel volt felszerelve, bevittünk 19,6 g (0,07 mól) 25 %-os vizes kálium-hidroxid-oldatot és 9,0 g (0,07 mól) 70 %-os vizes terc-butyl-hidroperoxidot 22-29 °C hőmérsékleten. A kapott reakcióelegyet mintegy 25 °C hőmérsékleten kevertük. A reakcióelegyhez keverés közben 33-40 °C hőmérsékleten lassan hozzáadtunk 18,3 g (0,02 mól) 100 %-os (A) szerkezetű poliéter-trisz(klór-formiát)-ot 15 perc alatt. Az ada-



golás befejezése után a reakcióelegyet 1,5 órán át kevertük 40 °C hőmérsékleten, majd 17 g etil-benzolt (EB) adagoltunk be, és a reakcióelegyet 2 percig kevertük mintegy 30 °C hőmérsékleten, majd hagytuk folyadékfázisokká szétválni. Az alsó vizes fázist elválasztottuk és a szerves fázist lehűtöttük 25 °C hőmérsékletre, és 50 g 20 %-os vizes kálium-hidroxid-oldattal, majd 50 g vizes pufferelt nátrium-szulfid-oldattal (1,2 g ecetsavnak, 2,5 g nátrium-acetátnak és 4,3 g nátrium-szulfidnak 42,0 g vízben történő feloldásával állítottuk elő) és 50 g telített nátrium-klorid-oldattal mostuk. A terméket tartalmazó reakcióelegyet 1,7 g vízmentes magnézium-szulfát felett szárítottuk, majd leszívással szűrtük, így 35,7 g színtelen folyadékot kaptunk. A terméket tartalmazó elegy 2,49 % aktív oxigént (elméleti érték: 4,45 %) tartalmazott a peroxi-észter aktív oxigén meghatározási módszer alapján, így tisztasága 55,9 %, korrigált kitermelése 92,4 % volt.

Az előállítási eljárás és a kitermelési adatok alapján a kapott termék a cím szerinti termék 55,9 %-os, EB-ben lévő oldata volt.

12. példa

Poliéter-trisz(mono-terc-butyl-peroxi-karbonát), (I-11) általános képletű vegyület (r, s és t összege mintegy 10-11) előállítása PLURACOL® GP-730-ból

A kívánt terméket két lépésben állítottuk elő. Az első lépésben 0,05 mól (C-8) általános képletű poliéter-triólt (ahol r, s és t összege mintegy 10-11) (PLURACOL® GP-730; molekulatömege 730, BASF Corporation cég terméke) feleslegben alkalmazott mennyiségű foszgénnel (0,40 mól) reagáltattunk 3-7 °C



hőmérsékleten. A kapott reakcióelegyet 2-3 órán át kevertük 10-20 °C hőmérsékleten, majd egy éjszakán át hagytuk 20-25 °C hőmérsékleten állni. A feleslegben lévő foszgént kisztrippeltük a termékből 20-30 °C hőmérsékleten, csökkentett nyomáson, így a (B) szerkezetű poliéter-trisz(klór-formiát)-ot tiszta folyadék-ként kaptuk, tisztasága 100 %, korrigált kitermelése 96,3 %.

A második lépésben a (B) szerkezetű poliéter-trisz(klór-formiát)-ot terc-butil-hidroperoxiddal reagáltattuk vizes kálium-hidroxid-oldat jelenlétében, így állítottuk elő a kívánt terméket a következőkben leírtak szerint:

250 ml vízhűtési reaktorba, amely mechanikus keverővel, hőmérővel és adagolótölcsérrel volt felszerelve, bevittünk 19,6 g (0,07 mól) 25 %-os vizes kálium-hidroxid-oldatot és 9,0 g (0,07 mól) 70 %-os vizes terc-butil-hidroperoxidot 22-29 °C hőmérsékleten. A kapott reakcióelegyet mintegy 25 °C hőmérsékleten kevertük. A reakcióelegyhez keverés közben 23-28 °C hőmérsékleten lassan hozzáadtunk 18,3 g (0,02 mól) (B) szerkezetű 100 %-os poliéter-trisz(klór-formiát)-ot 15 perc alatt. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 3 órán át kevertük 25-30 °C hőmérsékleten, majd beadagoltunk 100 ml MTBE-t, és a reakcióelegyet 1 percig mintegy 30 °C hőmérsékleten kevertük, majd hagytuk folyadékfázisokká szétválni. Az alsó vizes fázist elválasztottuk és a szerves fázist lehűtöttük 12 °C hőmérsékletre, és 50 ml 10 %-os vizes nátrium-hidrogén-szulfit-oldattal, 50 ml 10 %-os vizes kálium-hidroxid-oldattal és 50 ml telített vizes nátrium-szulfát-oldattal mostuk 7-8 pH-érték eléréséig. A kapott terméket tartalmazó reakcióelegyet 5 tömeg% vízmentes magnézium-szulfát felett szárítottuk, majd leszívátás-



sal szűrtük, és az oldószert vákuumban eltávolítottuk, így 2,30 g (94 %, korrigálatlan) színtelen folyadékot kaptunk. A termék 4,23 % aktív oxigént (elméleti érték: 4,45 %) tartalmazott a peroxi-észter aktív oxigén meghatározási módszer alapján, így tisztasága 95,1 %, korrigált kitermelése 89,3 % volt.

Az előállítási eljárás és a kitermelési adatok alapján a kapott termék a cím szerinti termék volt.

13. példa

1,5-bisz(1,1,4-Trimetil-4-(terc-butyl-peroxi)-pentil-peroxi-karbonil-oxi)-3-oxa-pentán, (I-12) képletű vegyület előállítása

A terméket a (C-9) képletű dietilén-glikol-bisz(klór-formiát)-nak a (C-10) képletű 1,1,4-trimetil-4-(terc-butyl-peroxi)-pentil-hidroperoxiddal és vizes kálium-hidroxid-oldattal történő reagáltatása útján állítottuk elő a következők szerint.

250 ml vízhűtéses reaktorba, amely mechanikus keverővel, hőmérővel és adagolótölcsérrel volt felszerelve, bevittünk 8,0 g (0,05 mól) 25 %-os vizes nátrium-hidroxid-oldatot és 11,0 g (0,043 mól) 91 %-os 1,1,4-trimetil-4-(terc-butyl-peroxi)-pentil-hidroperoxidot 22-29 °C hőmérsékleten. A kapott reakcióelegyet mintegy 22-29 °C hőmérsékleten kevertük. A reakcióelegyhez keverés közben 23-28 °C hőmérsékleten lassan hozzáadtunk 5,8 g (0,025 mól) (C-9) képletű, 99 %-os dietilén-glikol-bisz(klór-formiát)-ot 15 perc alatt. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 3,5 órán át kevertük 30-35 °C hőmérsékleten, majd beadagoltunk 50 ml MTBE-t, és a reakcióelegyet 1 percig kevertük mintegy 30 °C hőmérsékleten, majd hagytuk folyadékfázisokká szétválni. Az alsó vizes fázist elválasztottuk és a



szerves fázist lehűtöttük 17 °C hőmérsékletre, és 50 ml 10 %-os vizes nátrium-hidrogén-szulfid-oldattal, 50 ml 20 %-os vizes nátrium-hidroxid-oldattal, majd 50 ml-nyi telített vizes nátrium-hidrogén-szulfát-oldattal mostuk 7-8 pH-érték eléréséig. A terméket tartalmazó reakcióelegyet 5 tömeg% vízmentes magnézium-szulfát felett szárítottuk és leszívatóval szűrtük, majd az oldószert vákuumban eltávolítottuk, így 14,7 g (88,6 %, korrigálatlan) színtelen folyadékot kaptunk. A termék IR spektruma egy nagyobb monoperoxi-karbonát karbonilsávot mutatott 1785 cm^{-1} értéknél, és egy nagyobb karbonát vagy észter karbonilsávot mintegy 1752 cm^{-1} értéknél. Az IR spektrumban OH-sáv csak nyomokban volt található. A termék 4,48 % aktív oxigént (elméleti érték: 5,10 %) tartalmazott a peroxi-észter aktív oxigén meghatározási módszer alapján, így tisztasága 87,0 %, korrigált kitermelése 77,0 % volt.

Az előállítási eljárás, a kitermelési adatok, az IR spektrum adatai alapján a kapott termék a cím szerinti termék volt.

14. példa

**Polikaprolakton-trisz(mono-terc-butil-peroxi-karbonát),
(I-4) általános képletű vegyület, SPI exoterm adatai 280
°F (138 °C) hőmérsékleten**

Az ebben a példában alkalmazott telítetlen poliésztergyanta kompozíció telítetlen poliészter és sztirol monomer keveréke volt. A telítetlen poliészter alkidgyanta volt, amelyet a következő komponensek észterezésével állítottunk elő.



Komponens	Mennyiség (mol)
Maleinsavanhidrid	1,0
Ftálsavanhidrid	1,0
Propilén-glikol	2,2

A kapott gyantához 0,013 tömeg% hidrokinon inhibitort adtunk. Az alkidgyanta savszáma 45-50 volt. 7 tömegrész előzőekben megadott telítetlen poliészter alkidgyantát 3 tömegrész sztírol monomerrel hígítottunk. A kapott telítetlen poliésztergyanta kompozíció a következő jellemzőkkel rendelkezett:

- Viskozitás (Brookfield
No. 2 (20 fordulat/perc értéknél) - 13,0 poise
- Fajsúly - 1,14

Az ismert SPI Exotherm Procedure (Suggested SPI Procedure for Running Exotherm Curves-Polyester Resins, közzétéve a Preprint of the 24th Annual Technical Conference - Reinforced Plastics/Composites Division, Society of the Plastics Industry, Inc., 1969) szerint meghatároztuk az (A-2) jelű terc-butil-peroxi-benzoát (kereskedelmi peroxid termék telítetlen poliészter gyanták térhálósításához) és a találmány szerinti új poli(monoperoxi-karbonát) kompozíció, az (I-4) általános képletű polikaprolakton-trisz(mono-terc-butil-peroxi-karbonát) zselizálási és térhálósítási jellemzőit. Ebben az eljárásban az (A-2) jelű és (I-4) általános képletű vegyületeket 280 °F (138 °C) hőmérsékleten hasonlítottuk össze. Az (I-4) általános képletű vegyület alkalmazott mennyisége ekvivalens volt aktív oxigéntartalom szempontjából 1,0 g tiszta (A-2) jelű vegyület/100 g telítetlen poliészter gyantával. Az eredményeket a



14. táblázatban adjuk meg, amelyek azt mutatják, hogy az (I-4) általános képletű vegyület sokkal gyorsabban zselizálta és térhálósította a gyantát, mint az (A-2) szerkezetű vegyület, így tehát az (I-4) általános képletű vegyület sokkal hatásosabb telítetlen poliésztergyanták térhálósításánál, mint a kereskedelmi (A-2) jelű peroxid katalizátor.

14. táblázat

280 °F (138 °C) SPI exoterm adatok

Térhálósítószer	g/100 g gyanta	Zselizálás ideje, perc	Térhálósítás ideje, perc	Csúcs Exo, °F	Barcol-féle keménység
I-4	1,64	0,9	1,85	428	35-40
A-2	1,0	1,3	2,0	443	40-45

15. példa

Sztirol javított polimerizálása új trisz- és poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciókat szabad gyökös iniciátorként használva

Sztirol polimerizálását folytattuk 1e 95 % sztirolt és 5 % etil-benzolt (EB) tartalmazó monomer-oldatot használva. Az alkalmazott iniciátorok az (A-3) jelű 1,1-di(terc-butyl-peroxi)-ciklohexán, azaz Lupersol 331 (Elf Atochem North America, Inc. cég terméke, ezt a kereskedelembe hozzáférhető iniciátort alkalmazzák jelenleg nagy molekulatömegű polisztirolnak javított polimerizálási sebességgel történő előállítására), (A-4) jelű 1,5-bisz(terc-butyl-peroxi-karbonil-oxi)-5-oxa-pentán (ismert bisz(monoperoxi-karbonát) kompozíció, US PS 3 652 631), (A-1) képletű polikaprolakton-bisz(mono-terc-butyl-peroxi-karbonát)

(ismert bisz(monoperoxi-karbonát) kompozíció, US PS 5 314 970) és több találmány szerinti poli(monoperoxi-karbonát) kompozíció, mégpedig (I-1) képletű 1,1,1-trisz(terc-butil-peroxi-karbonil-oxi-metil)-etán, (I-2) képletű 1,1,1-trisz(terc-butil-peroxi-karbonil-oxi-metil)-propán, (I-3) képletű polikaprolakton-trisz(mono-terc-butil-peroxi-karbonát), (I-4) képletű polikaprolakton-trisz(mono-terc-butil-peroxi-karbonát), (I-5) képletű 1,1,1-trisz[2-(terc-butil-peroxi-karbonil-oxi)-etoxi-metil]-propán és (I-6) képletű polikaprolakton-tetrakis(mono-terc-butil-peroxi-karbonát).

A sztirol/iniciátor oldatok előállítása

95 % sztirolnak és 5 % etil-benzolnak az oldataihoz szobahőmérsékleten hozzáadtunk azonos mennyiségű szabad gyökös iniciátort, amely mennyiség megfelelt 0,00277 mól aktív oxigén/100 g sztirol-oldat (0,00252 mól aktív oxigén per liter sztirol-oldat) mennyiségnek. A kapott sztirol-oldatokat nitrogénnel átöblítettük, majd üveg ampullákban (10 m O.D., 8 mm I.D.) lezártuk.

A sztirol polimerizálása

A sztirol-oldatokat tartalmazó ampullákat (minden oldat külön ampullában volt) cirkuláltatott olajfürdőbe merítettük, ennek hőmérsékletét hőszabályozó egységgel szabályoztuk. A mintákat 100 °C-tól 151 °C hőmérsékletig lineárisan emelkedő hőhatásnak tettük ki, 0,17 °C/perc hőmérsékletemelkedési sebesség mellett (5 órás program). Ezután mintát vettünk a fürdőben lévő oldatokból az 5-órás program alatt óránként, és ezeket lehűtöttük jeges-vizes vízfürdőbe történő merítéssel. Ezután a sztirol-oldatokat kivettük az ampullákból, és analizáltuk a po-



lisztirol tömeg szerinti molekulatömegét (M_w) és a visszamaradó sztirolmonomer tartalmat.

Eredmények

Az (I-1), (I-2), (I-3), (I-4) és (I-5) képletű trisz(mono-terc-butil-peroxi-karbonát)-okat és az (I-6) képletű tetrakis(mono-terc-butil-peroxi-karbonát)-ot összehasonlítottuk az előzőekben leírt módszer szerint az ismert (A-1) képletű, (A-3) és (A-4) jelű kompozíciókkal. Az eredményeket a következő 15. táblázatban adjuk meg.

15. táblázat
Sztirol polimerizálása

Iniciátor (mennyiség, ppm)*	A polimerizá- ció ideje, óra	A polisztirol tömeg szerinti átlagos mole- kulatömege, M_w	Visszamaradó sztirolmonomer tartalom, %
A-3 (361)	1	244 000	82,8
	2	245 000	65,0
	3	285 000	42,3
	4	293 000	26,9
	5	278 000	17,8
A-4 (469)	1	285 000	83,2
	2	274 000	67,8
	3	294 000	43,8
	4	307 000	18,9
	5	297 000	12,0
A-1 (1062)	3	294 000	39,2
	5	288 000	10,6
I-1 (433)	1	298 000	85,1
	2	306 000	68,9
	3	356 000	43,1
	4	371 000	20,6
	5	348 000	12,1

Iniciátor (mennyiség, ppm)*	A polimerizá- ció ideje, óra	A polisztirol tömeg szerinti átlagos mole- kulatömege, M_w	Visszamaradó sztirolmonomer tartalom, %
I-2 (466)	1	274 000	84,6
	2	291 000	68,6
	3	335 000	42,0
	4	343 000	19,0
	5	339 000	11,5
I-3 (599)	3	357 000	41,8
	5	356 000	10,1
I-4 (821)	1	303 000	80,6
	2	304 000	69,7
	3	362 000	39,0
	4	390 000	16,4
	5	374 000	10,1
I-5 (568)	3	354 000	40,5
	5	347 000	10,4
I-6 (1019)	1	240 000	81,8
	2	245 000	61,1
	3	306 000	27,3
	4	339 000	9,7
	5	331 000	5,0

* ppm rész sztirol oldat.

A polisztirol tömeg szerinti átlagos molekulatömege (M_w) alapján a találmány szerinti trisz- és poli(monoperoxi-karbonát) kompozícióknak, azaz az (I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-5) és (I-6)



képletű vegyületeknek sztirol polimerizációs iniciátorként való alkalmazásával lényegesen magasabb M_w értékeket (330 000 - 375 000) kaptunk 5 óra polimerizációs idő után, mint az ismert (A-1) jelű (M_w mintegy 290 000), (A-3) jelű (M_w mintegy 280 000) és (A-4) jelű (M_w mintegy 300 000) kompozíciók alkalmazása esetén. Az (A-1) jelű kompozíció (ismert bisz(monoperoxi-karbonát) kompozíció) lényegesen kevésbé volt hatásos a polisztirol molekulatömegének a növelése (maximális M_w mintegy 290 000 volt) vonatkozásában, mint a találmány szerinti trisz- és poli(monoperoxi-karbonát) kompozíció (M_w mintegy 330 000 - 375 000). Így tehát a találmány szerinti trisz- és poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók lényegesen kedvezőbbek kettőskötést tartalmazó monomerek, így sztirol polimerizálására.

16. példa

Sztirol javított polimerizálása új trisz- és poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciókat szabad gyökös iniciátorokként használva

A sztirol polimerizálását a 15. példában leírtak szerint végeztük. Szabad gyökös iniciátorként használtuk az (A-3) jelű, 1,1-di(terc-butyl-peroxi)-ciklohexánt és több (A) szerkezetű poli(monoperoxi-karbonát)-ot, az (I-7) képletű poliéter-tetrakisz(mono-terc-butyl-peroxi-karbonát)-ot, az (I-9) képletű poliéter-tetrakisz(mono-terc-amil-peroxi-karbonát)-ot, az (I-10) képletű poliéter-trisz(mono-terc-butyl-peroxi-karbonát)-ot, amelyet PLURACOL® TP-740-ből állítottunk elő, az (I-11) képletű poliéter-trisz(mono-terc-butyl-peroxi-karbonát)-ot, amelyet PLURACOL® GP-730-ból állítottunk elő, és az (I-12) képletű



1,5-bisz[1,1,4-trimetil-4-(terc-butyl-peroxi)-pentil-peroxi-karbonil-oxi)]-3-oxa-pentánt. A szabadgyökös iniciátorok mennyisége 0,00277 mól aktív oxigén/1000 g sztírol-oldat (illetve 0,00252 mól aktív oxigén/liter sztírol-oldat) volt.

Sztírol polimerizálási eljárása

A sztírol-oldatokat tartalmazó ampullákat (minden oldat külön ampullában volt) cirkuláló olajfürdőbe merítettük, amelynek hőmérsékletét hőszabályozó egységgel szabályoztuk. A mintákat 100 °C-tól 151 °C hőmérsékletig terjedő lineáris hőmérséklet hatásnak tettük ki 0,17 °C/perc hőmérsékletemelkedési sebesség mellett (5 órás program). A mintákat az 5 órás program alatt 1 órás időközönként vettük ki a fürdőből, és jeges-vizes fürdőbe történő merítéssel lehűtöttük. A sztírol-oldatokat ezután kivettük az ampullákból, és analizáltuk a poliszttírol tömeg szerinti átlagos molekulatömegét (M_w) és a visszamaradó sztírol monomer tartalmát.

Eredmények

Az (I-7), (I-9), (I-10), (I-11) és (I-12) képletű poli(monoperoxi-karbonát)-ok hatásosságát az ismert (A-3) jelű kompozíció hatásosságával hasonlítottuk össze. Az eredményeket a 16. táblázatban adjuk meg.



16. táblázat
Sztirol polimerizálása

Iniciátor (mennyiség, ppm)*	A polimerizá- ció ideje, óra	A polisztirol tömeg szerinti átlagos mole- kulatömege, M_w	Visszamaradó sztirolmonomer tartalom, %
A-3 (361)	1	244 000	82,8
	2	245 000	65,0
	3	285 000	42,3
	4	293 000	26,9
	5	278 000	17,8
I-7 (66)	3	400 000	37,5
	5	391 000	10,3
I-9 (707)	1	254 000	80,1
	3	368 000	31,8
	4	354 000	17,3
	5	341 000	10,5
I-10 (997)	1	262 000	82,8
	2	270 000	67,6
	3	322 000	32,3
	4	328 000	14,9
	5	318 000	9,0
I-11 (997)	1	259 000	89,4
	2	273 000	71,5
	3	317 000	35,4
	4	332 000	15,6
	5	318 000	9,4
I-12 (435)	3	304 000	50,3
	5	297 000	5,5

* ppm rész sztirol oldat.



A polisztirol tömeg szerinti átlagos molekulatömege (M_w) alapján a találmány szerinti poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók, azaz az (I-7), (I-9), (I-10), (I-11) és (I-12) jelű kompozíciók sztirol polimerizálásánál iniciátorként alkalmazva lényegesen magasabb M_w értéket (mintegy 300 000 - 390 000) eredményeztek 5 órás polimerizációs program után, mint az ismert (A-3) jelű kompozíció (M_w mintegy 280 000). Az 5 órás polimerizálás alatt a visszamaradó sztirol mennyisége az új találmány szerinti poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók alkalmazásával lényegesen alacsonyabb volt, mint az (A-3) jelű kompozíció alkalmazásával előállított polisztirol esetén (5-10 % visszamaradó sztirol a 17-18 % visszamaradó sztirol mennyiséggel szemben). Az (I-12) jelű kompozíció különösen hatásos volt ebből a szempontból. Az eredmények azt mutatják, hogy a találmány szerinti poli(monoperoxi-karbonát) kompozíciók lényegesen kedvezőbbek kettőskötést tartalmazó telítetlen monomerek, így sztirol polimerizálásánál.

17. példa

Sztirol javított polimerizálása poli(monoperoxi-karbonát) kompozícióknak az (A-3) jelű 1,1-di(terc-butil-peroxi)-ciklohexánnal együtt történő alkalmazás esetén

95 % sztirolt és 5 % etil-benzolt (EB) tartalmazó monomero-oldatokat alkalmaztunk. A polimerizálást a 15. példa módosított változata szerint végeztük. Két szabadgyökös iniciátort alkalmaztunk, amelyek közül egyik a találmány szerinti új poli(monoperoxi-karbonát), azaz az (I-5) képletű 1,1,1-trisz[2-(terc-butil-peroxi-karbonil-oxi)-etoxi-metil]-propán, illetve az (I-7) képletű poliéter-tetrakis(mono-terc-butil-peroxi-karbonát)



volt. A kombinációban alkalmazott másik iniciátor az ismert (A-3) jelű 1,1-di(terc-butyl-peroxi)-ciklohexán volt.

A sztirol/iniciátor oldatok előállítása

Az alkalmazott szabadgyökös iniciátorok mennyisége megfelelt összesen 0,00230 mól aktív oxigén/1000 g sztirol-oldat (illetve 0,00209 mól aktív oxigén/liter sztirol-oldat) mennyiségnek.

A sztirol polimerizálása

A sztirol-oldatokat tartalmazó ampullákat (minden oldat külön ampullában volt) cirkuláló olajfürdőbe helyeztük, amelynek hőmérsékletét hőszabályzó programmal szabályoztuk. A mintákat 100 °C-tól 145,6 °C-ig terjedő lineáris hőmérséklet-emelkedésnek tettük ki, 0,19 °C/perc sebességgel (4 órás program). A 4 órás időtartam végén a mintákat kivettük a fürdőből, és jeges vizes fürdőbe történő hűtéssel lehűtöttük. A sztirol-oldatokat ezután kivettük az ampullákból, és analizáltuk a polisztirol tömeg szerinti átlagos molekulatömegét (M_w).

Eredmények

A polisztirolok tömeg szerinti átlagos molekulatömegét a 17. táblázatban adjuk meg az (A) iniciátor kombináció [(I-5) képletű kompozíció és (A-3) jelű kompozíció], és a B iniciátor kombináció [(I-7) képletű kompozíció és (A-3) jelű kompozíció] alkalmazása esetén.



17. táblázat

Iniciátor kombinációval iniciált sztírol polimerizálás

A iniciátor kombináció	Mól aktív[O]*		A polisztirol átlagos mole- kulatömege, M_w
	(I-5)	(A-3)	
(I-5)(A-3)	0,0	0,00230	267 000
	0,00092	0,00138	277 000
	0,00138	0,00092	288 000
	0,00184	0,00046	303 000
	0,00230	0,0	319 000
B iniciátor kombináció	Mól aktív[O]*		A polisztirol átlagos mole- kulatömege, M_w
	(I-7)	(A-3)	
(I-7)(A-3)	0,0	0,0230	267 000
	0,00092	0,00138	290 000
	0,00138	0,00092	310 000
	0,00184	0,00046	328 000
	0,00230	0,0	355 000

* 1000 g 95 % sztírol/5 % etil-benzol oldat; az iniciátor kombináció összes mennyisége 0,00230 mól aktív oxigénnek felelt meg.

Az eredmények azt mutatják, hogy a polisztirol tömeg szerinti átlagos molekulatömege felső irányban beállítható az (A-3) jelű iniciátornak az (I-5) vagy (I-7) képletű kompozícióval történő helyettesítése révén, lefelé való irányban pedig az (I-5), illetve (I-7) képletű kompozíciónak (A-3) jelű iniciátorral történő



helyettesítésével. Így tehát a polisztirol gyártók a találmány szerinti poli(monoperoxi-karbonát)-okat alkalmazhatják más szabadgyökös iniciátorokkal való kombinációban a polisztirol molekulatömegének a szabályozására, és ezzel a polisztirol fizikai tulajdonságainak a befolyásolására.

18. példa

Sztirol javított polimerizálása az (I-7) képletű poliéter-tetrakisz(mono-terc-butil-peroxi-karbonát)-nak az (A-2) jelű terc-butil-peroxi-benzoáttal való kombinációban történő alkalmazása esetén

A sztirol polimerizálását 95 % sztirolt és 5 % etil-benzolt (EB) tartalmazó monomer-oldat alkalmazásával folytattuk le. A polimerizálást a 15. példa módosításával végeztük. Két szabadgyökös iniciátor kombinációját alkalmaztuk, ezek közül az egyik a találmány szerinti új poli(monoperoxi-karbonát), azaz az (I-7) képletű poliéter-tetrakisz(mono-terc-butil-peroxi-karbonát), a másik az ismert monoperoxid, azaz az (A-2) jelű terc-butil-peroxi-benzoát volt.

A sztirol/iniciátor oldatok előállítása

A szabadgyökös iniciátorok mennyisége megfelelt 0,00277 mól aktív oxigén/1000 g sztirol oldat (illetve 0,00230 mól/liter sztirol oldat) mennyiségnek.

A sztirol polimerizálása

A sztirol-oldatokat tartalmazó ampullákat (minden oldat külön ampullában volt) cirkuláló olajfürdőbe merítettük, amelynek hőmérsékletét hőszabályozó programmal szabályoztuk. A mintákat 100 °C-tól 151 °C-ig terjedő lineáris hőmérsékletemel-



kedésnek tettük ki 0,17 °C/perc sebességgel (5 órás program). Az 5 órás időtartam végén a mintákat kivettük a fürdőből, és jéges-vizes fürdőbe történő merítéssel lehűtöttük. A sztírol oldatokat ezután kivettük az ampullákból és analizáltuk a polisztirol tömeg szerinti átlagos molekulatömegét (M_w).

Eredmények

A polisztirolok kapott tömeg szerinti átlagos molekulatömegét a 18. táblázatban adjuk meg, szabadgyökös iniciátorrendszerként a (C) iniciátor kombinációt [(I-7) kompozíció és (A-2) jelű kompozíció] alkalmazva.

18. táblázat

Iniciátor kombinációval iniciált sztírol polimerizálás

(C) iniciátor	Mól aktív[O]*		A polisztirol tömeg szerinti átlagos mole- kulatömege, M_w
	(I-7)	(A-2)	
kombináció (I-7/A-2)	0,0	0,00277	212 000
	0,001385	0,001385	279 000
	0,00277	0,0	391 000
(A-3)	Mól aktív[O]*		A polisztirol tömeg szerinti átlagos mole- kulatömege, M_w
	0,00277		278 000

* 1000 g 95 % sztírol/5 % etil-benzol oldat; az iniciátor kombináció összes mennyisége 0,00277 mól aktív oxigénnek felelt meg.



A 18. táblázat adatai alapján látható, hogy a polisztirol tömeg szerinti átlagos molekulatömege felfelé való irányban szabályozható az ismert (A-2) jelű monoperoxidnak az (I-7) képletű kompozícióval való helyettesítésével, illetve lefelé való irányban az (I-7) képletű kompozíciónak az ismert (A-2) jelű monoperoxiddal történő helyettesítése révén. Így tehát a polisztirol gyártók a találmány szerinti új poli(monoperoxid-karbonát)-oknak egyéb monoperoxid iniciátorokkal együtt történő alkalmazásával a polisztirol molekulatömegét, és így fizikai tulajdonságait is szabályozhatják.



Szabadalmi igénypontok

1. (A) szerkezetű új poli(monoperoxi-karbonát)-ok, ahol ahol n értéke 3 - 8, R^1 jelentése 4 - 12 szénatomos terc-alkil-csoport, 1,1,4-trimetil-4-(terc-butyl-peroxi)-pentil-csoport, 1,1,4-trimetil-4-(terc-amil-peroxi)-pentil-csoport, 6 - 10 szénatomos terc-cikloalkil-csoport, 9 - 13 szénatomos terc-aralkilcsoport, 3-metil-1-butin-3-il- vagy 3-metil-1-pentin-3-il-csoport, azzal a megkötéssel, hogy ha R^1 jelentése 1,1,4-trimetil-4-(terc-butyl-peroxi)-pentil- vagy 1,1,4-trimetil-4-(terc-amil-peroxi)-pentil-csoport, akkor n értéke lehet 2 is;

és ha n értéke 2, R jelentése kétértékű 2 - 12 szénatomos alkilén- vagy 4 - 8 szénatomos alkenilén-csoport, vagy az (n) vagy (o) általános képletnek megfelelő kétértékű csoport,

ahol R^9 jelentése 2 - 8 szénatomos alkilén-csoport; és

ha n értéke 3, R jelentése háromértékű 1,3,5-ciklohextriil-csoport, $R^2C(CH_2-)_3$, $-CHR^2CH(-)CH_2-$ általános képletű csoport, (a) vagy (b) képletű csoport, vagy (c), (d) vagy (e) általános képletű csoport,

ahol R^2 jelentése hidrogénatom vagy 1 - 6 szénatomos alkilcsoport, R^3 jelentése háromértékű $R^2C(CH_2-)_3$, $-CHR^2CH(-)CH_2-$ általános képletű csoport vagy (a) vagy (b) képletű csoport, R^4 és R^5 jelentése azonos vagy különböző, és jelentésük hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, x , y és z jelentése 0 - 5, azzal a megkötéssel, hogy x , y és z összege 2 - 8, és r , s és t jelentése 0 - 6, azzal a megkötéssel, hogy r , s és t értéke 0 - 6, azzal a megkötéssel, hogy r , s és t összege 3 - 18,

és ha n értéke 4 - 8, akkor R jelentése többértékű $C(CH_2-)_4$ általános képletű csoport, vagy (f) vagy (g) képletű csoport,



vagy (h), (i), (j) általános képletű csoport, (k) képletű csoport vagy (l) általános képletű csoport,

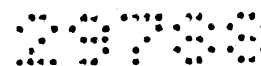
ahol R^6 jelentése négyértékű $C(CH_2-)_4$ általános képletű csoport, vagy (f) képletű csoport, R^7 jelentése kétértékű 2 - 6 szénatomos alkiléncsoport vagy 1,2-, 1,3- vagy 1,4-fenilén-csoport, R^8 jelentése (m) általános képletű szacharóz alapú nyolc-értékű csoport,

p értéke 1 - 3, v értéke 0 - 5, azzal a megkötéssel, hogy v, x, y és z összege 3 - 10, és q értéke 0 - 4, azzal a megkötéssel, hogy q, r, s és t összege 2 - 16, azzal a további megkötéssel, hogy ha R jelentése $R^3C(CH_2-)_3$ általános képletű csoport, (b) képletű csoport vagy $C(CH_2-)_4$ általános képletű csoport, akkor R^1 jelentése terc-oktil-csoporttól eltérő.

2. Az 1. igénypont szerinti poli(monoperoxi-karbonát)-ok, ahol n értéke 3, R jelentése háromértékű csoport, így 1,3,5-ciklohextriil-csoport, $R^2C(CH_2-)_3$, $-CHR^2CH(-)CH_2-$ képletű csoport, vagy (a), (b) képletű, vagy (d) vagy (e) általános képletű csoport.

3. Az 1. igénypont szerinti poli(monoperoxi-karbonát)-ok, ahol n értéke 4 - 8, R jelentése többértékű csoport, így $C(CH_2-)_4$ (f), (g), (k) képletű, vagy (i), (j) vagy (l) általános képletű csoport.

4. Az 1. igénypont szerinti poli(monoperoxi-karbonát)-ok, amelyek a következők: mintegy 600 - mintegy 1300 molekulatömegű 1,1,1-trisz(terc-butyl-peroxi-karbonil-oxi-metil)-etán, 1,1,1-trisz(terc-butyl-peroxi-karbonil-oxi-metil)-propán, poli-kaprolakton-trisz(mono-terc-butyl-peroxi-karbonát) vagy mintegy 600 - mintegy 1200 molekulatömegű poliéter-trisz(mono-terc-butyl-peroxi-karbonát) és poliéter-trisz(mono-terc-amil-peroxi-karbonát), mintegy 1500 molekulatömegű polikaprolakton-tetrakis(mono-terc-butyl-peroxi-karbonát), mintegy 800 - mint-



egy 1100 molekulatömegű poliéter-tetrakis(z(mono-terc-butyl-peroxi-karbonát) és poliéter-tetrakis(z(mono-terc-amil-peroxi-karbonát) és 1,5-bisz[1,1,4-trimetil-4-(terc-butyl-peroxi)-pentil-peroxi-karbonil-oxi]-3-oxa-pentán.

5. Az 1. igénypont szerinti poli(monoperoxi-karbonát), ahol n értéke 3 vagy 4.

6. Az 5. igénypont szerinti poli(monoperoxi-karbonát), ahol R jelentése $R^2C(CH_2-)_3$, $C(CH_2-)_4$ vagy (a) képletű csoport vagy (c), (d), (h) vagy (i) általános képletű csoport.

7. A 6. igénypont szerinti poli(monoperoxi-karbonát), ahol R^1 jelentése terc-butyl- vagy terc-amil-csoport.

8. A 7. igénypont szerinti poli(monoperoxi-karbonát), ahol R jelentése (c) általános képletű csoport.

9. A 7. igénypont szerinti poli(monoperoxi-karbonát), ahol jelentése (d) általános képletű csoport.

10. A 7. igénypont szerinti poli(monoperoxi-karbonát), ahol R jelentése (h) általános képletű csoport.

11. A 7. igénypont szerinti poli(monoperoxi-karbonát), ahol R jelentése (i) általános képletű csoport.

12. Az 1. igénypont szerinti poli(monoperoxi-karbonát)-(ok) alkalmazása (a) szabadgyökös iniciátorként, iniciálás szempontjából hatásos mennyiségben szabadgyökös reakciók iniciálására a következő esetekben:

a) kettőskötést tartalmazó monomer kompozíciók (így sztirol, etilén, allil-diglikol-karbonát (ADC) és más ismert, ilyen polimerizálással szemben érzékeny vegyület) polimerizálása adott esetben telítetlen elasztomer (így polibutadién, poliizoprén és más ismert, ilyen polimerizálási eljárásban alkalmazható vegyület) jelenlétében,

b) telítetlen poliésztergyanta-kompozíciók térhálósítása;



c) termoplasztikus polimer és elastomer polimer-kompozíciók térhálósítása és vulkanizálása; és

e) poliolefin kompozíciók molekulatömegének a módosítása, azzal jellemezve, hogy a szubsztrátumot a peroxid kompozíció iniciálás szempontjából hatásos mennyiségének jelenlétében annyi ideig melegítjük, hogy a peroxid legalább részben elbomoljon és a szabadgyökös reakció végbemenjen.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás sztirol monomer polimerizálására.

14. A 13. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy poli(monoperoxi-karbonát) kompozíció a következő: mintegy 600 - mintegy 1300 molekulatömegű 1,1,1-trisz(terc-butil-peroxi-karbonil-oxi-metil)-etán, 1,1,1-trisz(terc-butil-peroxi-karbonil-oxi-metil)-propán, poliéter-trisz(mono-terc-butil-peroxi-karbonát) vagy mintegy 600 - mintegy 1200 molekulatömegű poliéter-trisz(mono-terc-butil-peroxi-karbonát) és poliéter-trisz(mono-terc-amil-peroxi-karbonát), mintegy 1500 molekulatömegű polikaprolakton-tetrakis(mono-terc-butil-peroxi-karbonát), mintegy 800 - mintegy 1100 molekulatömegű poliéter-tetrakis(mono-terc-butil-peroxi-karbonát) és poliéter-tetrakis(mono-terc-amil-peroxi-karbonát) és 1,5-bisz[1,1,4-trimetil-4-(terc-butil-peroxi)-pentil-peroxi-karbonil-oxi]-3-oxapentán.

15. A 12. igénypont szerinti eljárás telítetlen poliésztergyanta-kompozíciók térhálósítására, ahol a poli(monoperoxi-karbonát) kompozíció mintegy 600 - mintegy 1300 molekulatömegű polikaprolakton-trisz(mono-terc-butil-peroxi-karbonát).

16. Egy vagy több 1. igénypont szerinti peroxidnak legalább egy másik peroxiddal vagy diperoxiddal való kombinációjának alkalmazása iniciálás szempontjából hatásos mennyiségben



kettőskötést tartalmazó monomer kompozícióknak szabad gyökös polimerizálásban történő iniciálására, adott esetben telítetlen elasztomer jelenlétében, ahol az egyéb peroxid vagy diperoxid diacil-peroxid, diperoxi-ketál, peroxi-észter, monoperoxi-karbonát, dialkil-peroxid, azzal jellemezve, hogy a kettőskötést tartalmazó monomert és adott esetben a telítetlen elasztomert a peroxid kombináció iniciálás szempontjából hatásos mennyisége jelenlétében melegítjük annyi ideig, hogy a peroxid legalább részben elbomoljon.

17. A 16. igénypont szerinti eljárás sztírol polimerizálására.

18. A 17. igénypont szerinti eljárás, ahol a poli(monoperoxi-karbonát) kompozíció a következők egyike:

mintegy 600 - mintegy 1200 molekulatömegű poliéter-trisz(mono-terc-butil-peroxi-karbonát) vagy mintegy 800 - mintegy 1100 molekulatömegű poliéter-tetrakis-(mono-terc-butil-peroxi-karbonát) és az iniciátort poli(monoperoxi-karbonát) kompozícióval, így diperoxi-ketállal vagy peroxi-észterrel való kombinációban alkalmazzuk.

19. A 18. igénypont szerinti eljárás, ahol a diperoxi-ketál az 1,1-di(terc-butil-peroxi)-ciklohexán.

20. A 18. igénypont szerinti eljárás, ahol a peroxi-észter terc-butil-peroxi-benzoát.

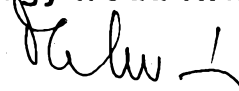
+14 oldal = 77 oldal.

 Éva Székely

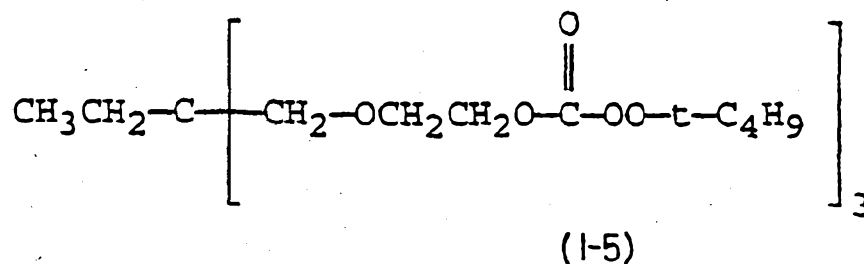
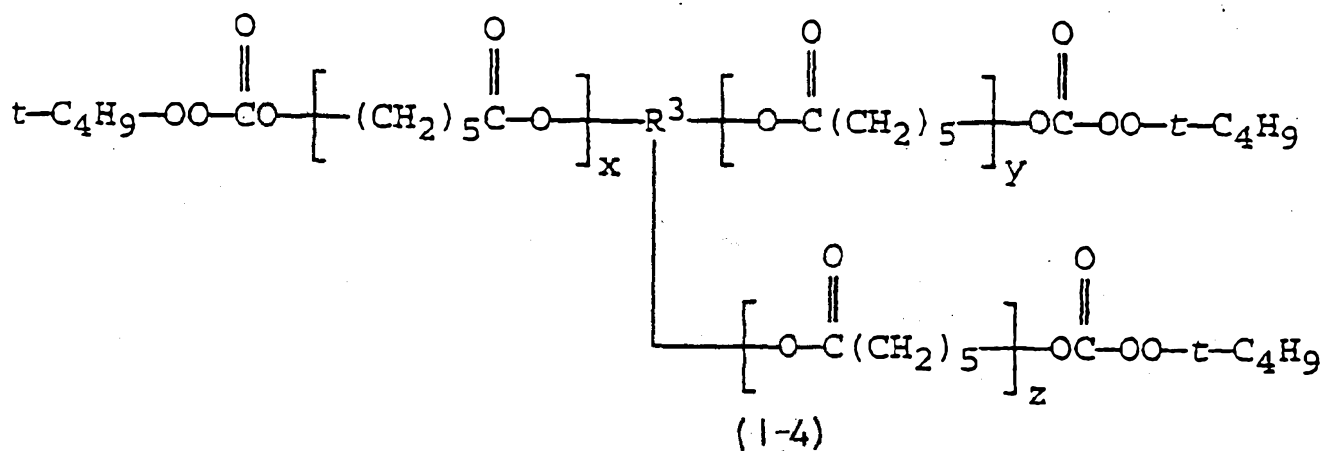
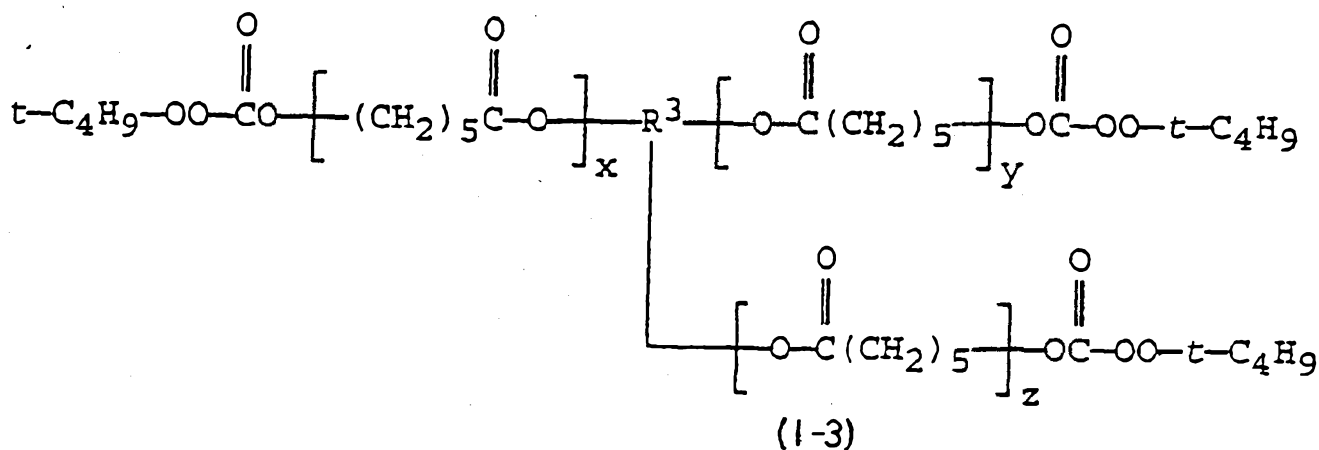
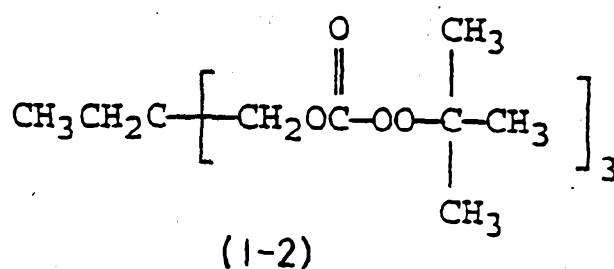
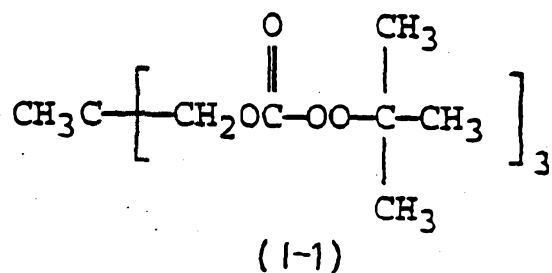
A meghatalmazott:

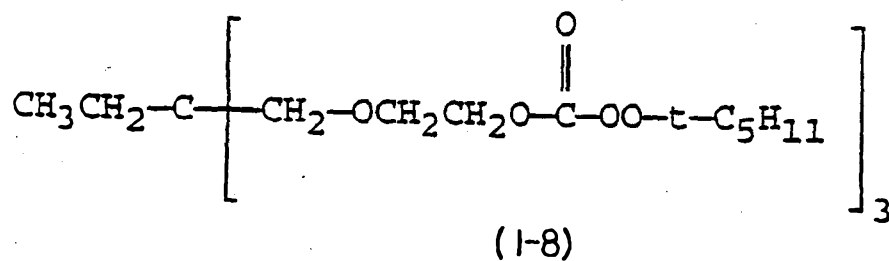
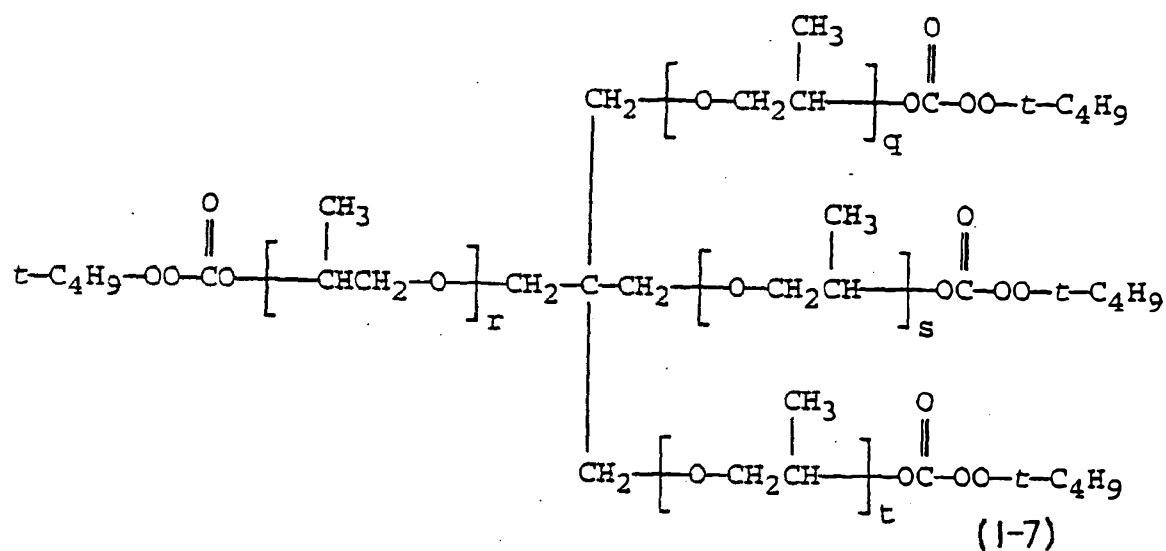
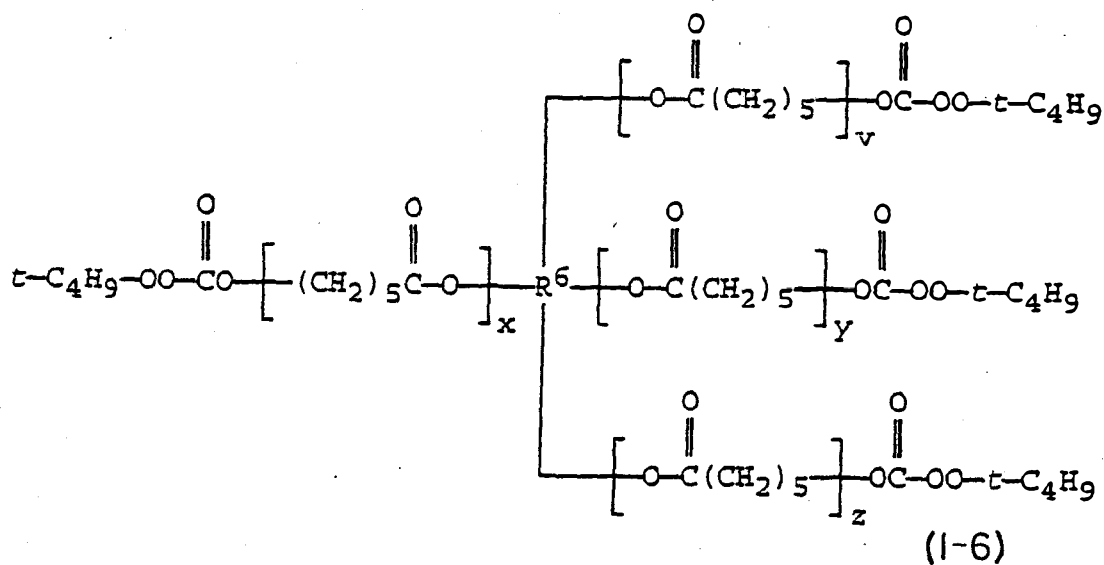
Danubia Szabadalmi és

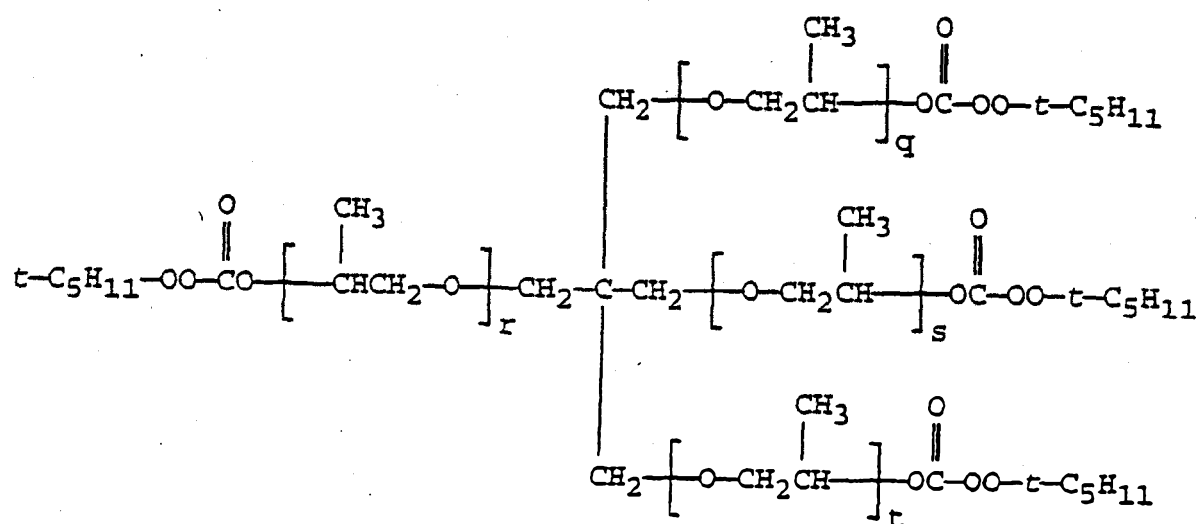
Védjegy Iroda Kft.


Szemző Györgyné

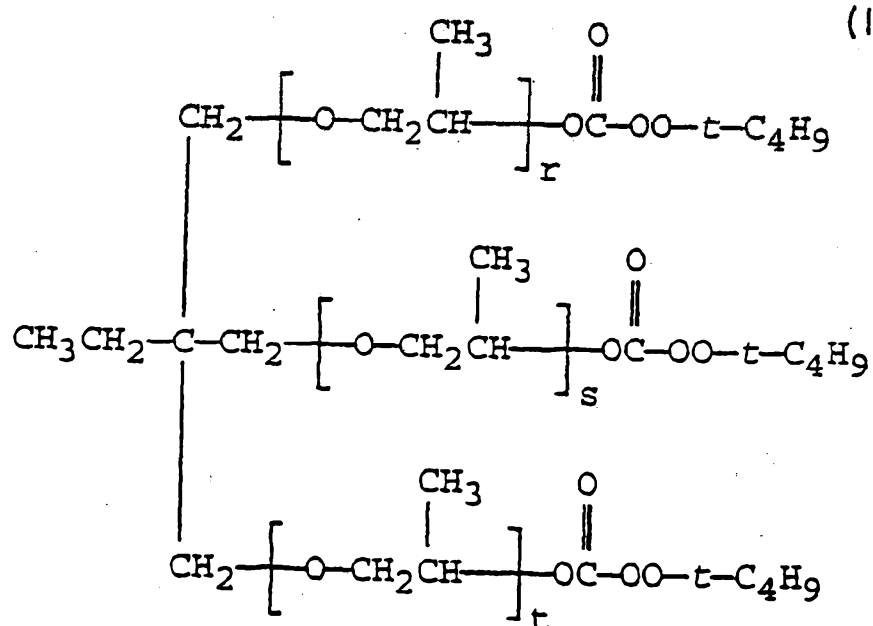
szabadalmi ügyvivő 



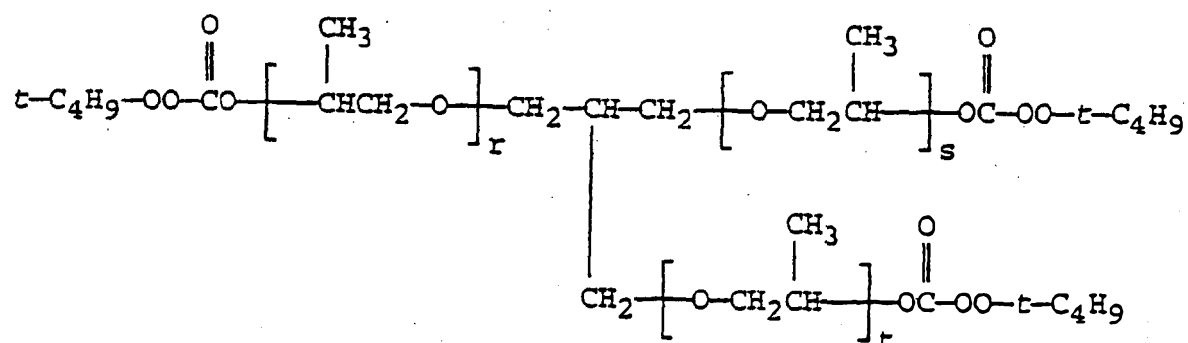




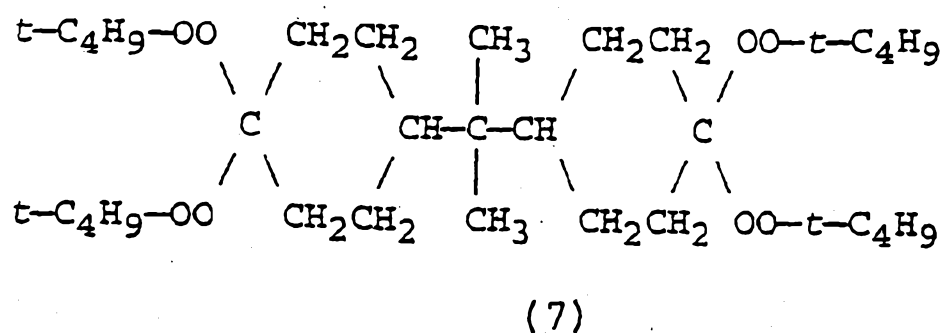
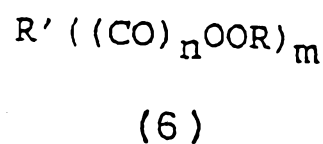
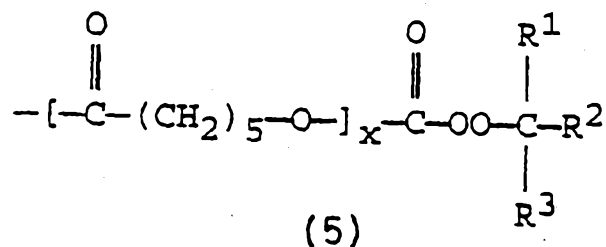
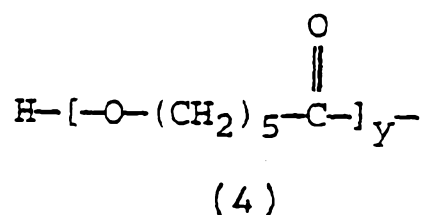
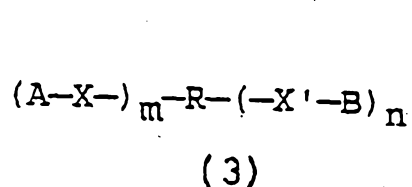
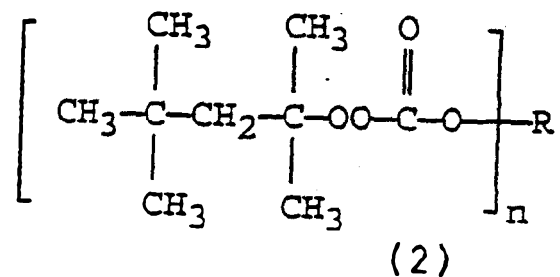
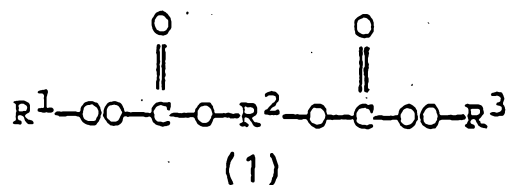
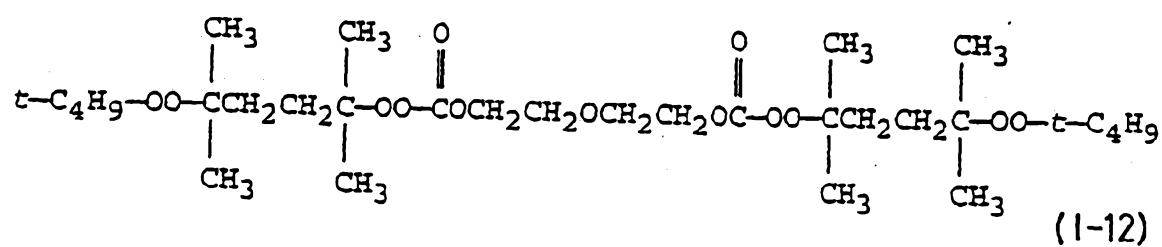
(1-9)

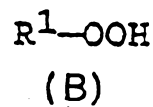


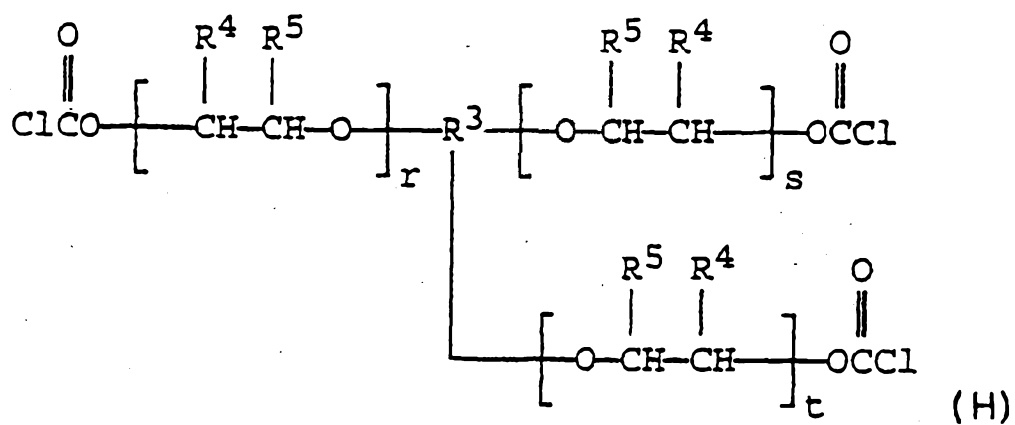
(1-10)

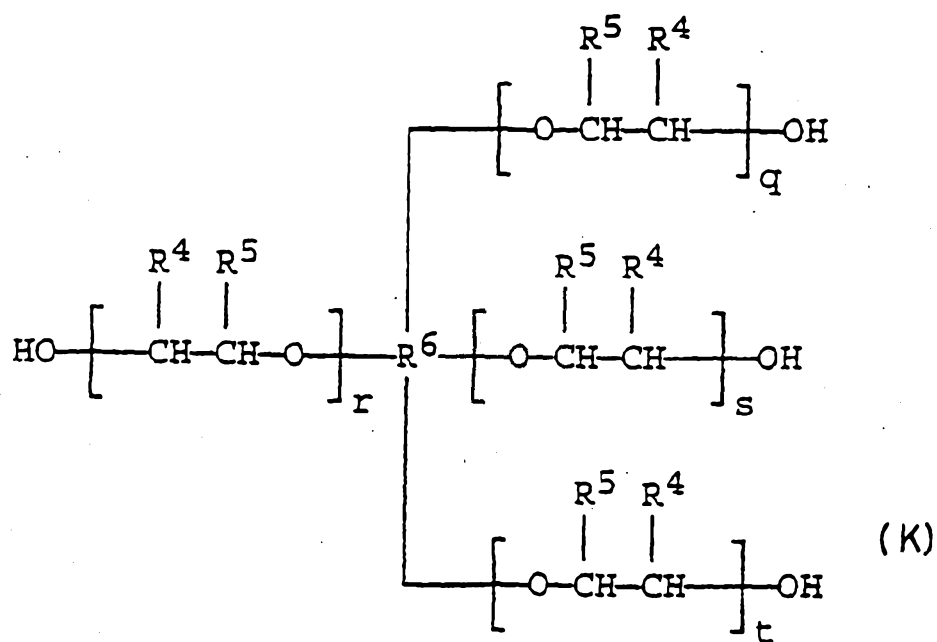
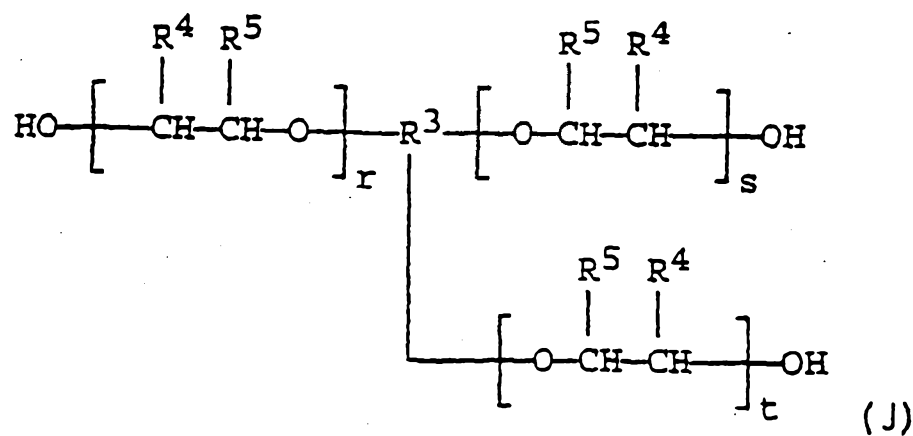
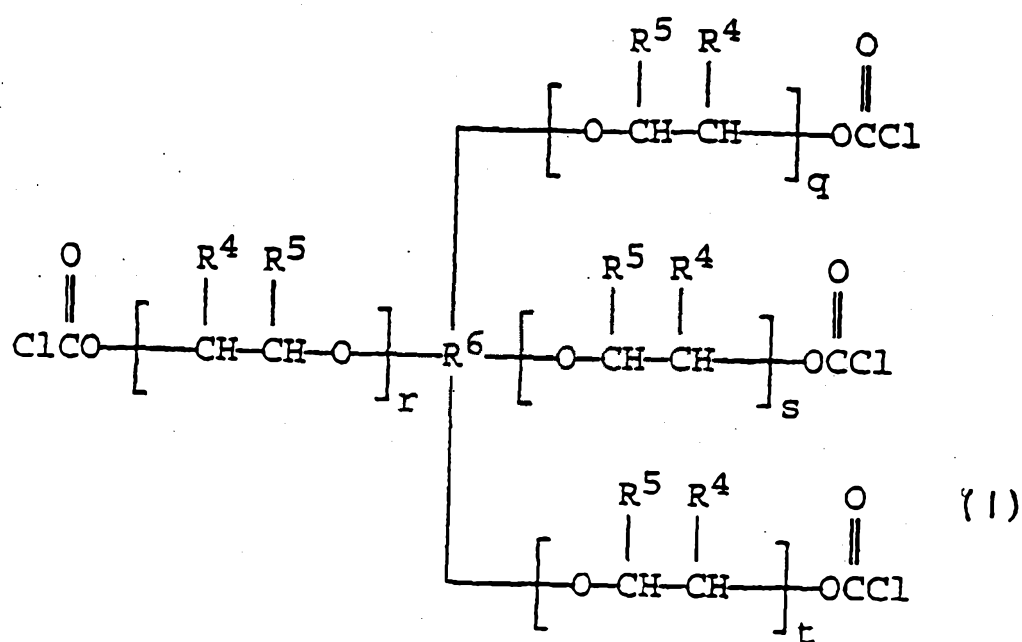


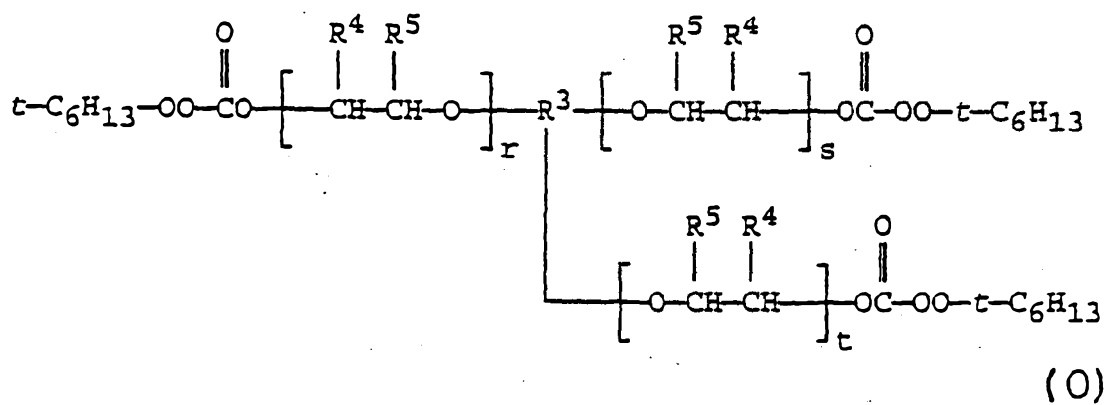
(1-11)

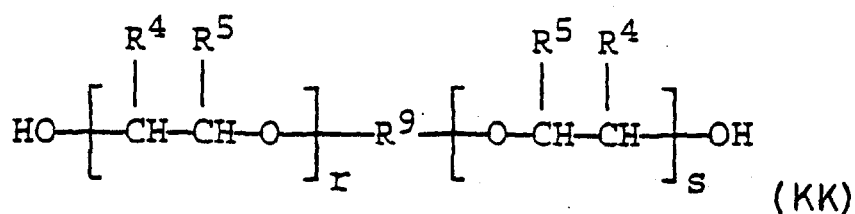
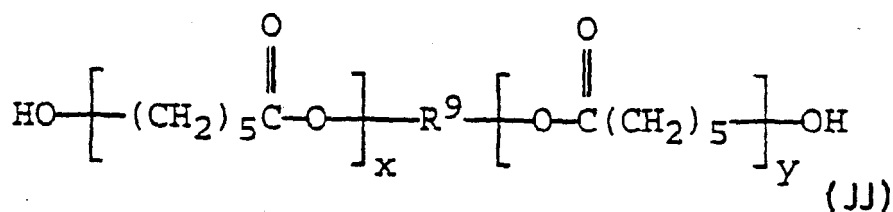
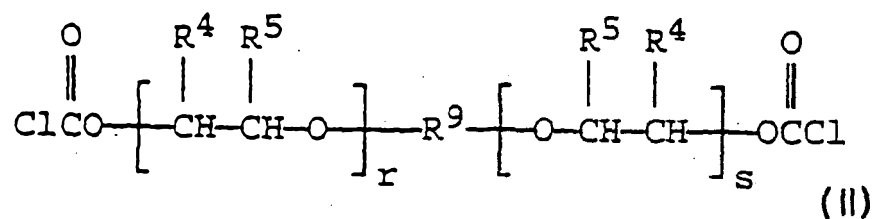
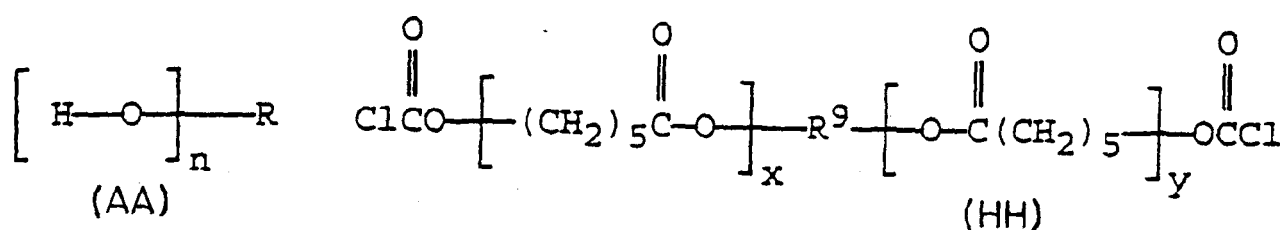
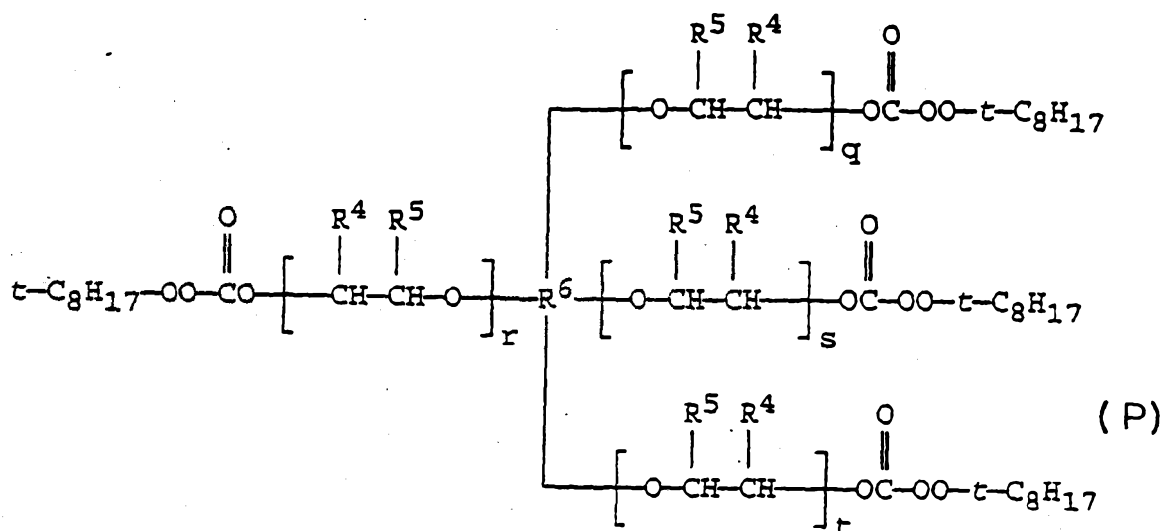


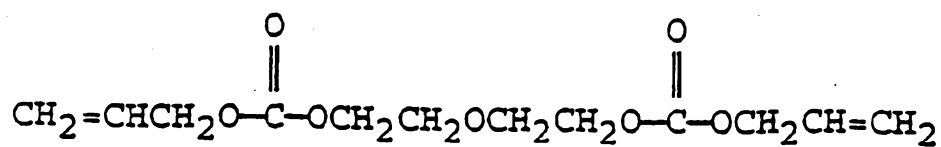


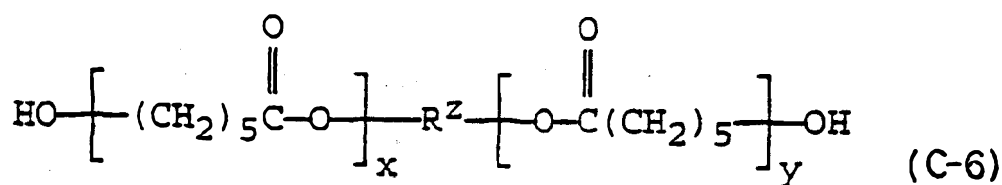
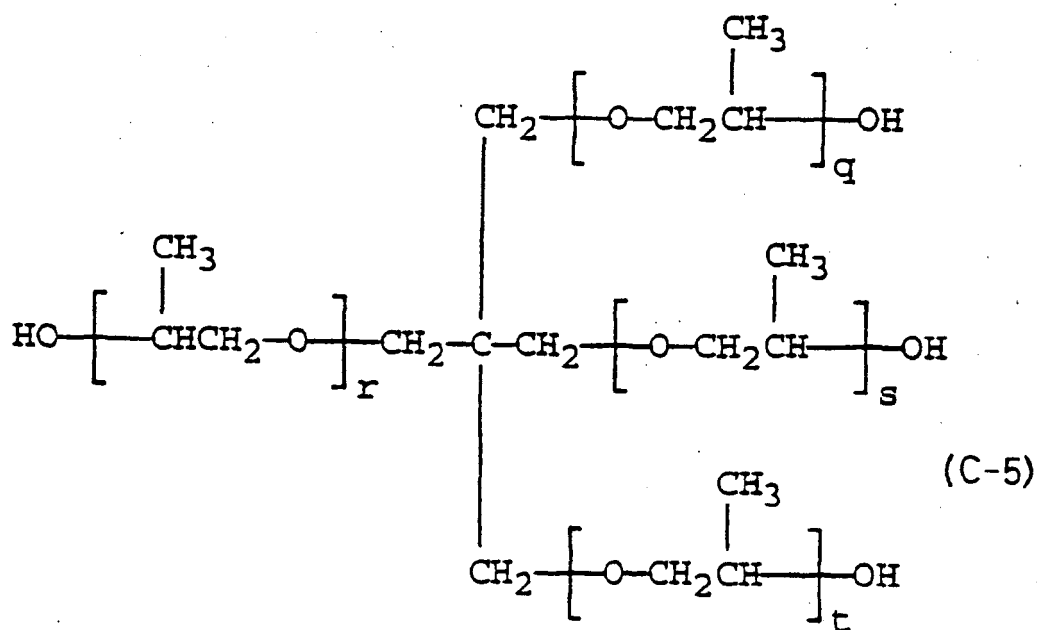
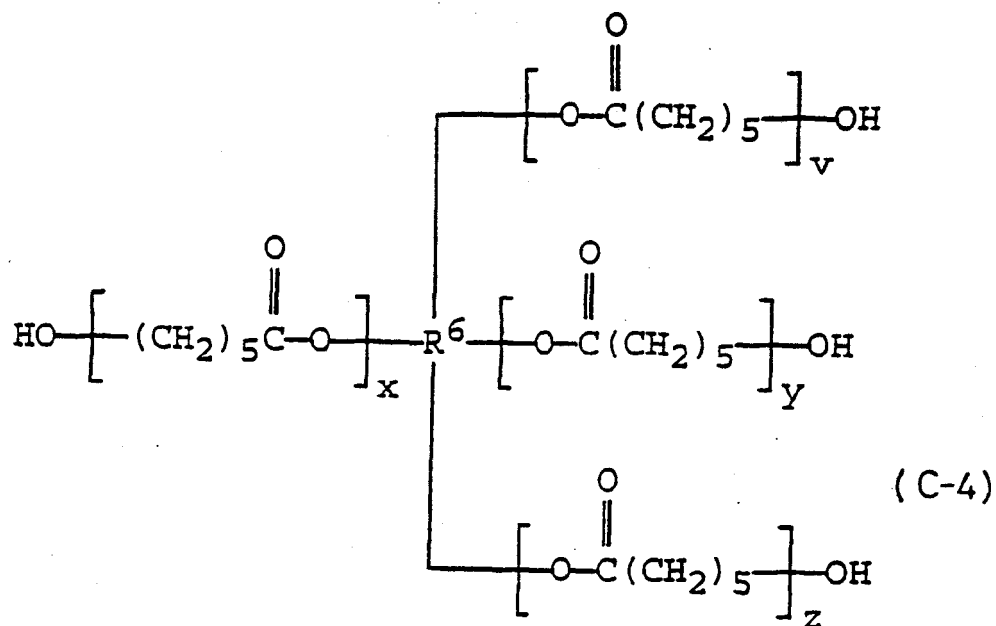


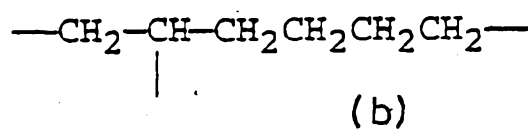
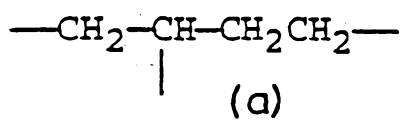
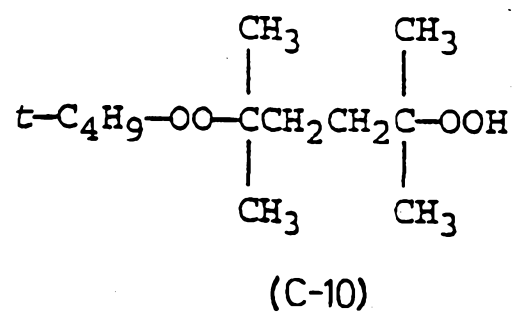
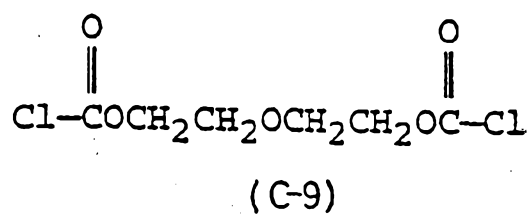
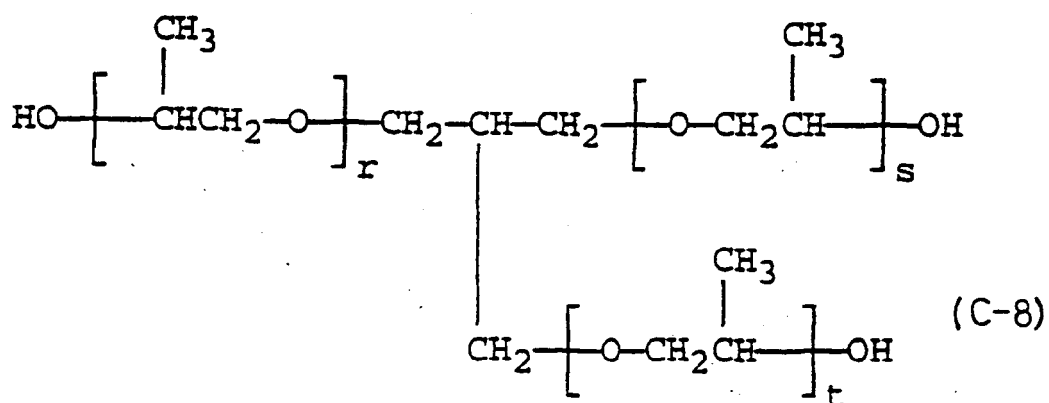
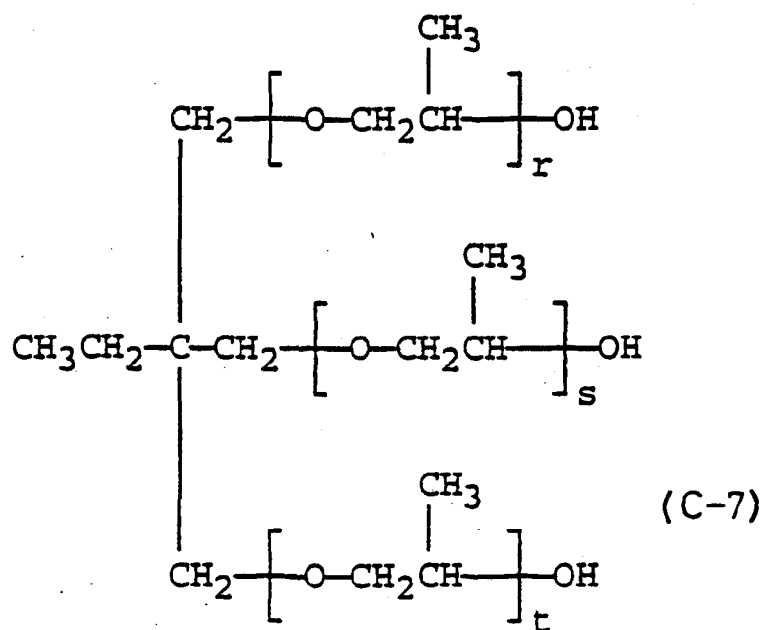












$$\left[(\text{CH}_2)_5 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} \right]_x - \text{R}^3 - \left[\text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} (\text{CH}_2)_5 \right]_y$$

$$\left[\text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} (\text{CH}_2)_5 \right]_z \quad (c)$$

(d)

(e)

$$\begin{array}{c} | \\ \text{---CH}_2\text{---CH---CH---CH}_2\text{---} \\ | \\ \text{(f)} \end{array}$$
$$\begin{array}{ccccccc} & \text{—CH}_2 & & & \text{CH}_2\text{—} & & \\ & | & & & | & & \\ \text{—CH}_2 & \text{—C—} & \text{CH}_2\text{—O—} & \text{CH}_2\text{—} & \text{C—} & \text{CH}_2\text{—} & \\ & | & & & | & & \\ & \text{—CH}_2 & & & \text{CH}_2\text{—} & & \end{array}$$

(g)

$$\left[(\text{CH}_2)_5 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} \right]_x - \text{R}^6 - \left[\text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} (\text{CH}_2)_5 \right]_y$$

(h)

$$\begin{array}{c} \text{R}^4 \quad \text{R}^5 \\ | \quad | \\ \left[\text{CH} - \text{CH} - \text{O} \right]_r \\ | \quad | \\ \text{R}^4 \quad \text{R}^5 \end{array} \quad \text{R}^6 \quad \begin{array}{c} \text{R}^5 \quad \text{R}^4 \\ | \quad | \\ \left[\text{O} - \text{CH} - \text{CH} \right]_q \\ | \quad | \\ \text{R}^5 \quad \text{R}^4 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R}^5 \quad \text{R}^4 \\ | \quad | \\ \left[\text{O} - \text{CH} - \text{CH} \right]_s \\ | \quad | \\ \text{R}^5 \quad \text{R}^4 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R}^5 \quad \text{R}^4 \\ | \quad | \\ \left[\text{O} - \text{CH} - \text{CH} \right]_t \\ | \quad | \\ \text{R}^5 \quad \text{R}^4 \end{array}$$

(i)

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^4 \quad \text{R}^5 \\
 | \quad | \\
 \text{---CH---CH---} \\
 | \\
 \text{N} \text{---} \text{R}^7 \text{---} \text{N} \\
 | \\
 \text{R}^4 \quad \text{R}^5 \\
 | \quad | \\
 \text{---CH---CH---}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{c}
 \text{R}^5 \quad \text{R}^4 \\
 | \quad | \\
 \text{---CH---CH---} \\
 | \\
 \text{N} \text{---} \text{R}^7 \text{---} \text{N} \\
 | \\
 \text{R}^5 \quad \text{R}^4 \\
 | \quad | \\
 \text{---CH---CH---}
 \end{array}$$

(j)

$$\begin{array}{ccccccc} & \text{---CH}_2 & & \text{CH}_2\text{---} & & \text{CH}_2\text{---} & \\ & | & & | & & | & \\ \text{---CH}_2 & \text{---C---CH}_2 & \text{---O---CH}_2 & \text{---C---CH}_2 & \text{---O---CH}_2 & \text{---C---CH}_2 & \text{---} \\ & | & & | & & | & \\ & \text{---CH}_2 & & \text{CH}_2\text{---} & & \text{CH}_2\text{---} & \end{array}$$

(k)

(k)

(l)

(m)

$$\begin{array}{c}
 \text{---CH}_2 \\
 \quad \diagdown \\
 \text{CH---O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{---CH} \qquad \text{CH---} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{---CH---CH---}
 \end{array}
 \text{---O---}
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_2\text{---} \\
 | \\
 \text{CH---O} \\
 | \qquad | \\
 \text{---CH} \quad \text{CH---CH}_2\text{---} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{CH---}
 \end{array}$$

(m)

$$\left[(\text{CH}_2)_5 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} \right]_x - \text{R}^9 - \left[\text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} (\text{CH}_2)_5 \right]_y \quad (n)$$
$$\left[\begin{array}{c} R^4 \quad R^5 \\ | \quad | \\ -CH-CH-O- \end{array} \right]_f - R^9 - \left[\begin{array}{c} R^5 \quad R^4 \\ | \quad | \\ -O-CH-CH- \end{array} \right]_s \quad (o)$$