

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-535577

(P2017-535577A)

(43) 公表日 平成29年11月30日 (2017. 11. 30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 407/00 (2006.01)	C O 7 C 407/00	4 H O O 6
C O 7 C 409/34 (2006.01)	C O 7 C 409/34	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2017-527792 (P2017-527792)	(71) 出願人	517174544 ユナイテッド イニシエーターズ ゲーエ ムベーパー
(86) (22) 出願日	平成27年11月26日 (2015. 11. 26)		
(85) 翻訳文提出日	平成29年6月6日 (2017. 6. 6)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/077789		ドイツ連邦共和国 82049 プラハ
(87) 国際公開番号	W02016/083514		ドクトル-グスタフ-アドルフ-シュトラ ーセ 3
(87) 国際公開日	平成28年6月2日 (2016. 6. 2)	(74) 代理人	100113376 弁理士 南条 雅裕
(31) 優先権主張番号	14195444.6	(74) 代理人	100179394 弁理士 瀬田 あや子
(32) 優先日	平成26年11月28日 (2014. 11. 28)	(74) 代理人	100185384 弁理士 伊波 興一朗
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100137811 弁理士 原 秀貢人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉末化された過酸化ラウロイルを生産する方法

(57) 【要約】

本出願は、粉末化された過酸化ラウロイルを生産する方法に関し、水、ラウリン酸塩化物、過酸化水素、無機塩基およびアルカンを含む反応混合物を用いることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粉末化された過酸化ラウロイルを生産する方法であって、
水、ラウリン酸塩化物、過酸化水素、無機塩基およびアルカンを含む反応混合物を用いることを特徴とする、
方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、
過酸化ラウロイルの生産は、水相中で行なわれることを特徴とする、
方法。

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 のいずれか一項に記載の方法であって、
およそ 5 ～およそ 40 未満の範囲内の所定の温度で行なわれることを特徴とする、
方法。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法であって、
およそ 10 ～およそ 30 、好ましくはおよそ 15 ～およそ 20 の範囲内の所定の温度で行なわれることを特徴とする、
方法。

20

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記アルカンは、直鎖、分岐鎖および環状アルカンおよびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする、
方法。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法であって、
C₅-12-アルカン、好ましくはイソヘキサンが、前記アルカンとして用いられることを特徴とする、
方法。

30

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法であって、
アルカリ液、好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの水溶液、またはそれらの混合物が、前記無機塩基として用いられることを特徴とする、
方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記反応混合物において理論的に必要とされる量よりも多いモル過剰の過酸化水素は、
およそ 30 % ～およそ 80 %、好ましくは、およそ 50 % ～およそ 60 %であることを特徴とする、
方法。

40

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記反応混合物におけるラウリン酸塩化物に対するアルカンの質量比は、およそ 1 : 10 ～およそ 1 : 1 の範囲内、好ましくは、およそ 1 : 4であることを特徴とする、
方法。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記反応混合物は、過酸化水素のための安定剤、界面活性剤、アルコール類、およびそれらの組み合わせからなる群より選択されるさらなる成分を含むことを特徴とする、
方法。

50

【請求項 1 1】

請求項 1 0 に記載の方法であって、
錯化剤、好ましくはエチレンジアミン四酢酸および / またはその塩が、過酸化水素のための安定剤として用いられることを特徴とする、
方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 から 1 1 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記反応は、攪拌タンク反応器内で行なわれることを特徴とする、
方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載の方法であって、
バッチ処理で行なわれることを特徴とする、
方法。

10

【請求項 1 4】

請求項 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の方法であって、
以下のステップ：
i) 過酸化水素および無機塩基を含む水溶液を提供するステップ；
i i) アルカンを添加するステップ；
i i i) 攪拌しながら、温度制御された様式でラウリン酸塩化物を添加するステップ；
i v) 温度制御された様式で攪拌を続けるステップ；
v) 生じた沈殿物を、好ましくは N u t s c h e フィルターを用いて濾過するステップ；
v i) 前記沈殿物を、好ましくは水を用いて洗浄するステップ；
v i i) 場合により、前記沈殿物を乾燥するステップ、
を含む、
方法。

20

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載の方法であって、
少なくともステップ i i) ~ i v) の間、およそ 5 ~ およそ 4 0 未満の範囲内の所定の温度を冷却によって維持することを特徴とする、
方法。

30

【請求項 1 6】

請求項 1 4 または 1 5 のいずれか一項に記載の方法であって、
少なくともステップ i i) ~ i v) の間、およそ 1 0 ~ およそ 3 0 の範囲内、好ましくは、およそ 1 5 ~ およそ 2 0 の範囲内の所定の温度を冷却によって維持することを特徴とする、
方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 から 1 6 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記方法のあいだ、前記過酸化ラウロイルは、その融点よりも高く加熱されないことを特徴とする、
方法。

40

【請求項 1 8】

粉末化された過酸化ラウロイルであって、
請求項 1 から 1 7 のいずれか一項に記載の方法を用いて得ることのできる、
粉末化された過酸化ラウロイル。

【請求項 1 9】

請求項 1 8 に記載の粉末化された過酸化ラウロイルであって、
前記過酸化ラウロイルは、好ましくは、5 0 μ m ~ 5 0 0 μ m の範囲内、好ましくは 5 0 μ m ~ 4 0 0 μ m の範囲内の d_{90} 値を有する、

50

粉末化された過酸化ラウロイル。

【請求項 20】

水相内での過酸化ラウロイルの生産でのアルカンの使用であって、
およそ 5 ～ およそ 40 未満の範囲内、好ましくは、およそ 10 ～ およそ 30 の
範囲内の合成温度での、
使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、粉末化された過酸化ラウロイルを生産する方法に関し、水、ラウリン酸塩化
物、過酸化水素、無機塩基およびアルカンを含む反応混合物を用いることを特徴とする。

10

【背景技術】

【0002】

過酸化ラウロイル（過酸化ジ（ドデカノイル）または過酸化ジラウロイルとしても知ら
れる）は、重合反応に用いられるイニシエーターであり、広範の用途を有する。例えば、
水には不溶性であるが油および多くの有機溶媒に可溶性である無色の粗粉末として存在し
得る。その融点は、およそ 48 ～ 54 の範囲内である。一般に、有機過酸化物は、過
酸化物系の酸素 - 酸素結合の切断によって発熱分解する、熱的に不安定な化合物である。
したがって、過酸化ラウロイルは反応性が高い。この化合物の臨界温度（その温度で自己
加速分解（SADT）が始まる）は、融点の温度範囲にも存在する。

20

【0003】

また、過酸化ラウロイルは、無機塩基の水溶液の存在下で、ラウリン酸塩化物および過
酸化水素から生産することもできる。過酸化ラウロイルを処理および処方する合成は、非
常に多くの刊行物に記載されている。

【0004】

DD 38072 は、60 で、一連の攪拌タンク反応器内での、ラウリン酸塩化物お
よび過酸化水素から過酸化ラウロイルの連続的な生産を記載する。処理の目的のために、
融解された過酸化ラウロイルは冷水中で流されて、固化された生成物は遠心分離で除去さ
れる。

【0005】

30

DE 29 28 020 A1 による同様の連続的な処理は、0 ～ 20 での合成に
おいて操作する。処理の目的のために、過酸化ラウロイルは、その融点よりも高く加熱さ
れなければならない。融解物は、分離器上で分離することができる。

【0006】

DE 1 192 181 は、40 ～ 65 の合成温度で操作する、溶媒ヘプタン中での
生産の方法を開示する。反応溶液の精製後、過酸化ラウロイルは、溶液を 0 に冷却す
ることにより結晶化しなければならない。

【0007】

過酸化ラウロイルは、フレーク、ペーストの形態で、または水性懸濁液として市販され
る。しかしながら、特定の適用のために、過酸化ラウロイルを微粉の形態で提供する必要
がある。小さな粒子サイズを有する粉末は、その結果、溶媒、樹脂またはモノマーなどに
、特に良好な溶解度を可能にする。従来技術より公知の生産方法に従って得られる過酸化
ラウロイルの粗生成物を粉末に処理するために、一般に、粗生成物をすり潰しながら、少
なくとも 1 つのさらなる方法ステップが必要である。場合により、さらなる方法ステップ
も、このステップに先立つ必要があり、合成された過酸化ラウロイルは最初に融解されて
、精製されて、それから再度固化される。しかしながら、上述のように、過酸化ラウロイ
ルをその融点よりも上で加熱することは、特定の安全性リスクを必然的に伴うので、これ
は、機械設備および方法の実行にさらなる要求をして、それは次に、さらなるコストと関
連する。この文脈において、過酸化ラウロイル粗生成物を融解および粉碎するステップを
伴うこの種の時代遅れの方法ステップを与えることが望ましい。

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、本発明の目的は、過酸化ラウロイルを生産する方法を提供して、それを用いて過酸化ラウロイルが直接、すなわち、粗生成物を融解および粉碎するためのさらなる方法ステップがなく、非常に細かい均質な粉末として得られることであった。さらに、この種の方法は、行なうのが単純であり、かつ安全でなければならない。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の文脈において、生産中に、ラウリン酸塩化物、過酸化水素および無機塩基の混合物にアルカンが添加される場合、このようにして方法を行なうことが可能であることが見いだされた。驚くべきことに、このように得られた過酸化ラウロイル粉末は、非常に高レベルの純度によっても区別される。

10

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明によって生産された過酸化ラウロイルの粒子サイズ分布を示す。

【図2】従来技術によって生産された過酸化ラウロイルの粒子サイズ分布を示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

したがって、本発明の一態様は、粉末化された過酸化ラウロイルを生産する方法に関し、水、ラウリン酸塩化物、過酸化水素、無機塩基およびアルカンを含む反応混合物が用いられることを特徴とする。

20

【0012】

本発明に係る過酸化ラウロイルの生産は、好ましくは水相中で行なわれる。

【0013】

当該方法は、好ましくは、およそ5 ~ およそ40 の範囲内、より好ましくは、およそ10 ~ およそ30 の範囲内、より好ましくは、およそ15 ~ およそ20 の範囲内の、所定の温度で行なわれる。

【0014】

用いられるアルカンは、直鎖、分岐鎖および環状アルカンおよびそれらの混合物からなる群より選択することができる。C₅ - C₁₂ - アルカン、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカンまたはドデカンおよびそれらの異性体、またはそれらの混合物、例えば、石油エーテルが、この場合において好ましい。より好ましくはヘキサン、特にイソヘキサンが用いられる。

30

【0015】

無機塩基は、好ましくは、無機塩基の水溶液として用いられる。アルカリ液、例えば、苛性ソーダアルカリ液または苛性カリ液などを、無機塩基の水溶液として用いることができる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムまたは水酸化カルシウムの水溶液および/またはそれらの混合物を用いることができる。好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの水溶液またはそれらの混合物が用いられる。

40

【0016】

例えば、1重量% ~ 50重量%の無機塩基を含む水溶液を、無機塩基または上述のそれらの混合物の水溶液として用いることができる。例えば、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、40重量%または50重量%の無機塩基を含む水溶液を用いることができる。好ましくは、25% - 苛性ソーダアルカリ液または苛性カリ液、すなわち、25重量%の水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを含む水溶液が用いられる。

【0017】

反応混合物のpHは、pH9 ~ pH14、好ましくは、およそpH11 ~ およそpH1

50

4、より好ましくは、およそpH 12～およそpH 14、さらにより好ましくは、およそpH 13～およそpH 14の範囲内、最も好ましくは、およそpH 14である。

【0018】

過酸化水素は、好ましくは、水溶液の形態で用いられる。この場合、任意の濃度の溶液を用いることができる。過酸化水素水溶液は、例えば、およそ5重量%、およそ10重量%、およそ20重量%、およそ30重量%、およそ40重量%、およそ50重量%、およそ60重量%、およそ70重量%、またはおよそ80重量%の過酸化水素を含んでよい。

【0019】

反応混合物における理論的に必要とされる量よりも多いモル過剰の過酸化水素は、およそ30%～およそ80%、好ましくは、およそ50%～およそ60%であるべきである。過酸化水素に関する、用語「理論的に必要とされる量」は、反応混合物において、1の過酸化水素の物質当量を2のラウリン酸塩化物の物質当量ごとに与えるために用いられるべき、過酸化水素の量を表わす。しかしながら、用いられるラウリン酸塩化物に対する、用いられる過酸化水素の比に関して、過酸化ラウロイルの収率の改善を達成するために、理論的に必要とされる量と比較して上述した過剰で過酸化水素を用いることが有利であることが見いだされた。

10

【0020】

反応開始時の反応混合物における過酸化水素濃度は、0.5重量%～10重量%、好ましくは1重量%～5重量%、より好ましくは2重量%～3重量%であってよい。

【0021】

20

各場合において、少なくとも1の無機塩基の物質当量を、反応混合物において、ラウリン酸塩化物の物質当量あたり用いるべきである。しかしながら、それと比較して特定の過剰の無機塩基を使用することが好ましく、反応混合物において理論的に必要とされる量よりも多いモル過剰は、過酸化水素と同様であることが意図される。

【0022】

反応混合物におけるラウリン酸塩化物に対するアルカンの質量比は、およそ1:10～およそ1:1、好ましくは、およそ1:5～およそ1:1、より好ましくは、およそ1:4.5～およそ1:2の範囲内であってよく、さらにより好ましくは、前記の比は、およそ1:4である。しかしながら、原理的に、アルカンは、この質量比において過剰に用いてもよい。

30

【0023】

反応混合物におけるアルカンに対する水相の質量比は、およそ100:10～およそ100:1の範囲内、好ましくは100:8～100:2の範囲内であってよく、より好ましくは、前記の比は、およそ100:4であり、水相は、水、過酸化水素および無機塩基を含む。

【0024】

反応混合物は、さらなる成分を含んでよい。前記のさらなる成分は、例えば、過酸化水素のための安定剤、界面活性剤、アルコール類、およびそれらの組み合わせからなる群より選択してよい。錯化剤を、過酸化水素のための安定剤として用いてよく、エチレンジアミン四酢酸および/またはそれらの塩が好ましくは用いられる。

40

【0025】

本発明に係る方法の実行は、以下の合成メカニズムを可能にさせる。過酸化水素および苛性ソーダアルカリ液は、水相中で反応して過酸化ナトリウムを形成する。添加されるアルカンは、水と混和性でなく、反応混合物内に有機相を提供し、それは、好ましくは、水相が形成するよりも著しく小さな反応混合物の割合を形成する。追加的に添加されるラウリン酸塩化物は、まずは、この有機相中に溶解する。続いて、Schotten-Baumann反応の様式で、水相に対する界面で過酸化ナトリウムと迅速に反応して、過酸化ラウロイルを形成する。本発明によって用いられる合成温度の場合では、前記過酸化ラウロイルは一般に、アルカンに可溶性でなく、結晶化して、水相中に過酸化ラウロイルの懸濁液が得られる結果となる。これまでに知られている合成反応と対照的に、粉末化された

50

過酸化ラウロイルは直接得られて、さらに、本明細書に記載される有利な特質によって区別される。もちろん、本発明に係る方法は、記載される合成メカニズムに制限される必要はない。

【0026】

本発明に係る方法は、バッチ処理として、または連続的な処理として行なってよく、バッチ処理が好ましい。

【0027】

本発明に係る方法は、任意の適切な反応器内で行なってよい。好ましくは、本発明に係る方法を行なうために攪拌タンク反応器が用いられる。

【0028】

10

本発明に係る方法は、好ましくは、以下のステップ：

i) 過酸化水素および無機塩基を含む水溶液を提供するステップ；

ii) アルカンを添加するステップ；

iii) 攪拌しながら、温度制御された様式でラウリン酸塩化物を添加するステップ；

iv) 温度制御された様式で攪拌を続けるステップ；

v) 生じた沈殿物を、好ましくはNutscheフィルターを用いて濾過するステップ

；

vi) 沈殿物を、好ましくは水を用いて洗浄するステップ；

vii) 場合により、沈殿物を乾燥するステップ、を含む。

【0029】

20

本発明の意味の中には、温度制御されたステップは、およそ5 ~ およそ40 未満の範囲内、好ましくは、およそ10 ~ およそ30 の範囲内、より好ましくは、およそ15 ~ およそ20 の範囲内の所定の温度が維持される、方法ステップを意味する。

【0030】

本発明によれば、過酸化水素、無機塩基およびアルカンを含む水溶液は、およそ5 ~ およそ40 未満の範囲内、好ましくは、およそ10 ~ およそ30 の範囲内、より好ましくは、およそ15 ~ およそ20 の範囲内の所定の温度が与えられてよく、および、そこまで冷却されてよい。冷却は、ジャケット冷却またはコイル冷却などを用いて、または、管状の反応器の場合は、熱交換器を用いて生じる。続いて、ラウリン酸塩化物を、温度制御された様式で添加することができる。反応混合物は、例えば、およそ1000 ~ およそ3000 rpmの範囲内の攪拌速度を有するプロペラ攪拌機を用いて攪拌される。

30

【0031】

2つの個別のステップ、ii) およびiii) でアルカンおよびラウリン酸塩化物を連続して添加する代わりに、本発明によれば、アルカンまたはアルカンの少なくとも一部およびラウリン酸塩化物を、前もって一緒に混合して、続いて、水溶液またはアルカンの一部を既を含む水溶液に添加してもよい。その結果として、上記スキームでは、ステップi) およびiii) は、部分的または完全に組み合わせてもよい。

【0032】

ラウリン酸塩化物、または、アルカンおよびラウリン酸塩化物を含む混合物は、好ましくは、温度制御された様式で液滴添加される。攪拌しながら、この添加は、好ましくは、およそ10分~30分の間、生じる。全てのラウリン酸塩化物が添加された時点で、好ましくは、およそ10分~およそ30分の間、攪拌は続けられる。

40

【0033】

ラウリン酸塩化物、または、アルカンおよびラウリン酸塩化物を含む混合物の添加中、冷却は、反応混合物の温度が上記に定義された所望の温度範囲を超えないように制御される。所望の温度範囲は、少なくともステップii) ~ iv) の間、冷却を用いて維持されることが好ましい。場合により、加えて、ステップi) およびv) ~ vii) の1つまたは複数または全ては、同一温度で生じてよい。

【0034】

ステップiv) に続いて得られる沈殿物は、粉末化された過酸化ラウロイルであり、有

50

機相と水相を最初に分離することなく処理することができる。反応混合物からの過酸化ラウロイル沈殿物の分離は、任意の方法を用いて、例えば、フィルター、N u t s c h e フィルター、ベルトフィルターまたは遠心分離機を用いて、達成することができる。N u t s c h e フィルターを用いる場合、フィルターケーキは、例えば、N u t s c h e フィルター上で直接、水を用いて洗浄することができ、または、個別に水と再度混合して、再濾過することができる。この方法で得られた、まだ水で湿っている過酸化ラウロイル粉末は、およそ75重量%の含有量を有してよく、続いて、空気または真空を用いて乾燥してよい。得られた粉末化された過酸化ラウロイルは、非常に細かくて均質な形態で存在し、高いレベルの純度を有する。

【0035】

10

従来技術より知られる過酸化ラウロイルを生産する方法では、過酸化ラウロイル粗生成物を、例えば精製目的のために、溶解する必要がしばしばある。対照的に、反応混合物も得られた過酸化ラウロイル粉末も、方法の間の任意の時間において、過酸化ラウロイルの融点より高い温度まで加熱されないことが、本発明にとって本質的である。このことは、方法の安全性の増大を保証し、および、より単純で、より費用効果的な実施を可能にする。

【0036】

本発明のさらなる態様は、本発明に係る方法によって生産される、粉末化された過酸化ラウロイルに関する。以下に説明されるように、この生成物は、非常に細かくて均質な粉末の形態であること、および加えて、非常に高いレベルの純度を有する点で区別される。過酸化ラウロイルは、粉碎のようなさらなる方法ステップを必要とせずに、本発明に係る方法において、この形態で得られる。

20

【0037】

本発明に係る方法によって生産される過酸化ラウロイルは、 $50\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは $50\mu\text{m} \sim 400\mu\text{m}$ の範囲内の d_{90} 値、および、 $10\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは $10\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ の範囲内の d_{50} 値を有する。 d_{50} および d_{90} 値は、ランダムサンプル内に含まれる粒子のそれぞれ50%または90%が、サンプルのそれぞれの d_{50} または d_{90} 値よりも小さな粒径を有することによって定義される。本発明に係る方法によって生産される過酸化ラウロイルに関しては、粒子サイズの分布スペクトルは、個々の非常に均質のバンドを有する。

30

【0038】

本発明に係る方法に従って生産される、粉末化された過酸化ラウロイルは、ステップv i)において水で洗浄された直後の非常に高いレベルの純度によって区別される。前記粉末は、したがって、98.5重量%よりも多い、好ましくは99.0重量%よりも多い、より好ましくは99.2重量%よりも多い、さらにより好ましくは99.5重量%よりも多い、過酸化ラウロイルの乾燥含有量を有する。ラウリン過酸(l a u r i c p e r - a c i d)の乾燥含有量は、0.1重量%未満、好ましくは、実に0.05重量%未満、より好ましくは0.02重量%未満である。残留塩素含有量は、200ppm未満、好ましくは100ppm未満、より好ましくは70ppm未満である。

【0039】

40

本発明に係る方法に従って生産される、粉末化された過酸化ラウロイルは、90%と同等またはそれより高い、好ましくは95%と同等またはそれより高い、より好ましくは96%と同等またはそれより高い、さらにより好ましくは98%と同等またはそれより高い収率で得られる。収率は、用いられたラウリン酸塩化物の物質質量に基づいて得られた過酸化ラウロイルの物質質量を指し、過酸化ラウロイルの1当量は、理論的に、ラウリン酸塩化物の2当量から生産される。

【0040】

本発明のさらなる態様は、本明細書に記載のように、およそ5 ~ およそ40 未満の範囲内の合成温度で、水相で、過酸化ラウロイルを生産する場合の、アルカン、特に好ましくはイソヘキサンの使用に関する。

50

【実施例】

【0041】

実施例1：粉末化された過酸化ラウロイルの生産

1250gの水、42g(0.86mol)の過酸化水素70%、252g(1.58mol)の苛性ソーダアルカリ液25%および60gのイソヘキサンを提供して、16に冷却する。16~18の温度で冷却しながら、240g(1.10mol)のラウリン酸塩化物を、20分にわたって液滴添加する。添加に続いて、反応混合物を、同じ温度でさらに20分間攪拌する。Nuttscheフィルターを用いて前記混合物を濾過して、得られた固形物を、合計4リットルの水を用いて繰り返し洗浄する。水で湿っている291gの生成物が得られ、75%の含有量を有し、それは98%の収率に相当する。空気中または真空中で乾燥後、過酸化ラウロイル含有量は、99.1%であった。生成物中の塩素含有量は60ppmであり、ラウリン過酸の含有量は0.01%である。

10

【0042】

任意のさらなる粉碎をせずに、粒子サイズ分布は非常に均質であり、153 μ mの d_{50} 値および222 μ mの d_{90} を有する。分布を図1に示す。市販される過酸化ラウロイル粉末の分布を、比較の目的のために記録してある(図2)。前記粉体は、360 μ mの d_{50} および856 μ mの d_{90} 値を有する。

【0043】

実施例2：樹脂硬化における過酸化ラウロイルの使用

過酸化ラウロイル(LP)は、PVC生産においてだけでなく、樹脂硬化などにおいても用いられる。この目的のために、前記過酸化ラウロイルは、まずポリスチレン樹脂中に溶解されなければならない。比較溶解試験を、本発明に従って、市販されるLPフレークおよびLP粉末に関して行なった。この処理において、予期したとおり、LP粉末はフレークよりも迅速に溶解することが見いだされた。

20

【0044】

【表1】

表1：攪拌しながら、20gのスチレン中でのLPの溶解速度

	量 (g)	溶解時間 (分)
LP フレーク [°]	9.5	8
Dry LP	9.5	6
LP-75-W *	11.0	6

30

*水で湿っている粉末は、75%LP含有量を有する

[°]本発明によらない

【0045】

硬化試験中、ゲル化時間 t_{gel} 、処理において到達した最高温度 T_{max} 、および、この最高温度に到達するまでの時間 t_{max} を決定した：

40

【0046】

硬化：80での試験管内のDIN 16945による

樹脂：Palatal P4

充填剤：三水酸化アルミニウム(樹脂100部に対して40部)

【0047】

【表 2】

	過酸化物量	t _{gel} (分)	t _{max} (分)	T _{max} (°C)
LP フレーク ^o	1.0 %	27.9	31.6	155
Dry LP	1.0 %	24.9	27.8	163
LP-75-W	1.3 %	25.5	28.2	165

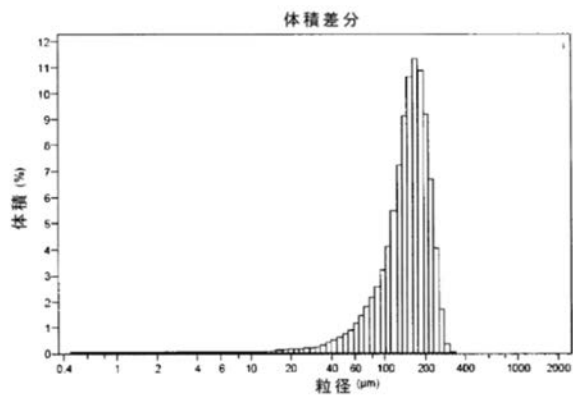
^o 本発明によらない

【0048】

10

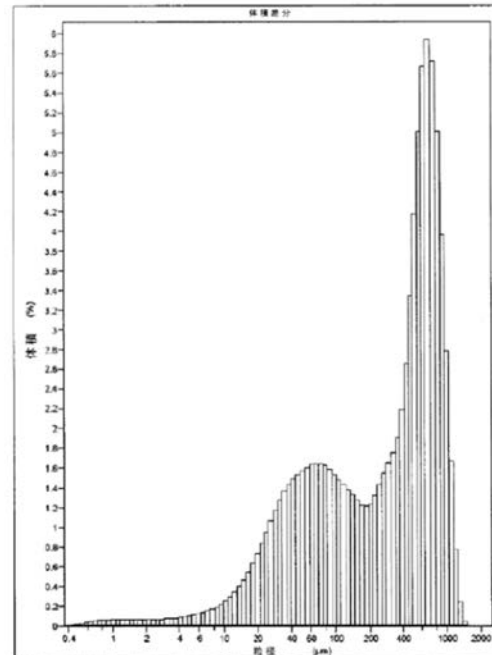
時間 t_{gel} および t_{max} は、より短く、T_{max} は、より長いことがわかる。したがって、LP 粉末は、LP フレークよりも活性である。

【図 1】



体積統計 (算出)						
0.375 μm から 2000 μm までの計算						
体積	100%					
平均値	149.6 μm	SD:	57.40 μm			
メジアン値	165.2 μm	分散:	3296 μm ²			
平均/メジアン値	0.977	CV:	38.4%			
最大値	168.9 μm	歪度:	-0.282 左歪曲			
		尖度:	-0.122 緩尖			
<10%	<25%	<50%	<75%	<80%	<90%	<95%
71.12 μm	114.1 μm	153.2 μm	189.4 μm	198.3 μm	221.9 μm	240.3 μm

【図 2】



体積統計 (算出)						
0.375 μm から 2000 μm までの計算						
体積	100%					
平均値	398.4 μm	SD:	329.0 μm			
メジアン値	359.7 μm	分散:	108.3e3 μm ²			
平均/メジアン値	1.108	CV:	82.6%			
最大値	684.2 μm	歪度:	0.449 右歪曲			
		尖度:	-0.957 緩尖			
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<95%	
28.68 μm	73.04 μm	359.7 μm	665.5 μm	855.9 μm	965.6 μm	

【手続補正書】

【提出日】平成29年7月31日(2017.7.31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

d_{50} 値に従い $50\ \mu\text{m} \sim 400\ \mu\text{m}$ の粒子サイズを有する、粉末化された過酸化ラウロイルを生産する方法であって、

水、ラウリン酸塩化物、過酸化水素、無機塩基およびアルカンを含む反応混合物を用いることを特徴とし、

前記方法は、およそ 10 ～およそ 30 の範囲内の所定の温度で行なわれ、

前記方法のあいだ、前記過酸化ラウロイルは、その融点より高く加熱されない、
方法。

【請求項2】

請求項1に記載の方法であって、

過酸化ラウロイルの生産は、水相中で行なわれることを特徴とする、
方法。

【請求項3】

請求項1または2のいずれか一項に記載の方法であって、

およそ 5 ～およそ 40 未満の範囲内の所定の温度で行なわれることを特徴とする、
方法。

【請求項4】

請求項1から3のいずれか一項に記載の方法であって、

およそ 15 ～およそ 20 の範囲内の所定の温度で行なわれることを特徴とする、
方法。

【請求項5】

請求項1から4のいずれか一項に記載の方法であって、

前記アルカンは、直鎖、分岐鎖および環状アルカンおよびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする、

方法。

【請求項6】

請求項1から5のいずれか一項に記載の方法であって、

C_{5-12} -アルカン、好ましくはイソヘキサンが、前記アルカンとして用いられることを特徴とする、

方法。

【請求項7】

請求項1から6のいずれか一項に記載の方法であって、

アルカリ液、好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの水溶液、またはそれらの混合物が、前記無機塩基として用いられることを特徴とする、

方法。

【請求項8】

請求項1から7のいずれか一項に記載の方法であって、

前記反応混合物において理論的に必要とされる量よりも多いモル過剰の過酸化水素は、およそ 30% ～およそ 80% 、好ましくは、およそ 50% ～およそ 60% であることを特徴とする、

方法。

【請求項9】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記反応混合物におけるラウリン酸塩化物に対するアルカンの質量比は、およそ 1 : 10 ~ およそ 1 : 1 の範囲内、好ましくは、およそ 1 : 4 であることを特徴とする、
方法。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記反応混合物は、例えば、過酸化水素のための安定剤、界面活性剤、アルコール類、およびそれらの組み合わせからなる群より選択されるさらなる成分を含むことを特徴とする、
方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の方法であって、
錯化剤、好ましくはエチレンジアミン四酢酸および / またはその塩が、過酸化水素のための安定剤として用いられることを特徴とする、
方法。

【請求項 12】

請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記反応は、攪拌タンク反応器内で行なわれることを特徴とする、
方法。

【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法であって、
バッチ処理で行なわれることを特徴とする、
方法。

【請求項 14】

請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法であって、
以下のステップ：
i) 過酸化水素および無機塩基を含む水溶液を提供するステップ；
ii) アルカンを添加するステップ；
iii) 攪拌しながら、温度制御された様式でラウリン酸塩化物を添加するステップ；
iv) 温度制御された様式で攪拌を続けるステップ；
v) 生じた沈殿物を、好ましくは N u t s c h e フィルターを用いて濾過するステップ
；
vi) 前記沈殿物を、好ましくは水を用いて洗浄するステップ；
vii) 場合により、前記沈殿物を乾燥するステップ、
を含む、
方法。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の方法であって、
少なくともステップ ii) ~ iv) の間、およそ 5 ~ およそ 40 未満の範囲内の所定の温度を冷却によって維持することを特徴とする、
方法。

【請求項 16】

請求項 14 または 15 のいずれか一項に記載の方法であって、
少なくともステップ ii) ~ iv) の間、およそ 10 ~ およそ 30 の範囲内、好ましくは、およそ 15 ~ およそ 20 の範囲内の所定の温度を冷却によって維持することを特徴とする、
方法。

【請求項 17】

請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の方法を用いて得ることのできる、粉末化された過酸化ラウロイルであって、

前記過酸化ラウロイルは、 $50\text{ }\mu\text{m} \sim 400\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内の d_{50} 値を有する、粉末化された過酸化ラウロイル。

【請求項 18】

請求項 17 に記載の粉末化された過酸化ラウロイルであって、

前記過酸化ラウロイルは、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m} \sim 250\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内の d_{50} 値を有する、粉末化された過酸化ラウロイル。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/077789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C409/34 C07C407/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 135 372 A (ELECTROCHEMISCHE WERKE MUNCHEN) 4 December 1968 (1968-12-04) examples 1-4 page 1, column 2, paragraph 3 page 2, column 1, paragraph 7 -----	1-20
X	GB 950 978 A (MONTEDISON SPA) 4 March 1964 (1964-03-04) examples 5, 10-14 -----	1-20
X	GB 2 054 583 A (PEROXID CHEMIE GMBH) 18 February 1981 (1981-02-18) example 1 page 1, column 1, lines 6-56 -----	18 1-20
Y	DD 38 072 A (ROLF MÜLLER ET AL) 15 June 1965 (1965-06-15) column 2, lines 8-29 -----	18 1-20
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier application or patent but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 2016

Date of mailing of the international search report

15/02/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Watchorn, Peter

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/077789

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 17 68 199 A1 (PEROXID CHEMIE GMBH) 27 January 1972 (1972-01-27) claim 1 -----	1-20
X	DATABASE WPI Week 197450 Thomson Scientific, London, GB; AN 1974-86120V XP002753910, & JP S49 36593 A (WAKO PURE CHEM INDS LTD) 4 April 1974 (1974-04-04) abstract -----	18,19
Y	GB 1 198 424 A (BP CHEM INT LTD [GB]) 15 July 1970 (1970-07-15) page 1, column 2, paragraph 2 -----	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/077789

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1135372	A	04-12-1968	DE 1518741 B1	30-10-1975
			FR 1462909 A	16-12-1966
			GB 1135372 A	04-12-1968
			NL 6517064 A	11-07-1966

GB 950978	A	04-03-1964	DE 1243666 B	06-07-1967
			GB 950978 A	04-03-1964
			NL 270329 A	05-02-2016

GB 2054583	A	18-02-1981	AU 537837 B2	12-07-1984
			AU 6006580 A	15-01-1981
			BE 884227 A1	09-01-1981
			BR 8004292 A	27-01-1981
			CA 1138001 A	21-12-1982
			DD 151935 A5	11-11-1981
			DE 2928020 A1	29-01-1981
			DK 298780 A	12-01-1981
			ES 8104221 A1	01-07-1981
			FR 2460928 A1	30-01-1981
			GB 2054583 A	18-02-1981
			IT 1129816 B	11-06-1986
			JP S5649349 A	02-05-1981
			NL 8003574 A	13-01-1981
			NO 802070 A	12-01-1981
			SE 430985 B	27-12-1983
			US 4782189 A	01-11-1988
			ZA 8003674 A	29-07-1981

DD 38072	A	15-06-1965	NONE	

DE 1768199	A1	27-01-1972	AT 295501 B	10-01-1972
			DE 1768199 A1	27-01-1972

JP S4936593	A	04-04-1974	NONE	

GB 1198424	A	15-07-1970	AT 292662 B	10-09-1971
			BE 708085 A	17-06-1968
			CH 481872 A	30-11-1969
			DE 1695503 A1	14-10-1971
			ES 348162 A1	16-03-1969
			FR 1548915 A	06-12-1968
			GB 1198424 A	15-07-1970
			NL 6716910 A	17-06-1968

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/077789

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C409/34 C07C407/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 135 372 A (ELECTROCHEMISCHE WERKE MÜNCHEN) 4. Dezember 1968 (1968-12-04) Beispiele 1-4 Seite 1, Spalte 2, Absatz 3 Seite 2, Spalte 1, Absatz 7 -----	1-20
X	GB 950 978 A (MONTEDISON SPA) 4. März 1964 (1964-03-04) Beispiele 5, 10-14 -----	1-20
X	GB 2 054 583 A (PEROXID CHEMIE GMBH) 18. Februar 1981 (1981-02-18) -----	18
Y	Beispiel 1 Seite 1, Spalte 1, Zeilen 6-56 -----	1-20
X	DD 38 072 A (ROLF MÜLLER ET AL) 15. Juni 1965 (1965-06-15) -----	18
Y	Spalte 2, Zeilen 8-29 -----	1-20
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Februar 2016

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/02/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Watchorn, Peter

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/077789

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 17 68 199 A1 (PEROXID CHEMIE GMBH) 27. Januar 1972 (1972-01-27) Anspruch 1 -----	1-20
X	DATABASE WPI Week 197450 Thomson Scientific, London, GB; AN 1974-86120V XP002753910, & JP S49 36593 A (WAKO PURE CHEM INDS LTD) 4. April 1974 (1974-04-04) Zusammenfassung -----	18,19
Y	GB 1 198 424 A (BP CHEM INT LTD [GB]) 15. Juli 1970 (1970-07-15) Seite 1, Spalte 2, Absatz 2 -----	11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/077789

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1135372	A	04-12-1968	DE 1518741 B1 30-10-1975
		FR 1462909 A 16-12-1966	
		GB 1135372 A 04-12-1968	
		NL 6517064 A 11-07-1966	
GB 950978	A	04-03-1964	DE 1243666 B 06-07-1967
		GB 950978 A 04-03-1964	
		NL 270329 A 05-02-2016	
GB 2054583	A	18-02-1981	AU 537837 B2 12-07-1984
		AU 6006580 A 15-01-1981	
		BE 884227 A1 09-01-1981	
		BR 8004292 A 27-01-1981	
		CA 1138001 A 21-12-1982	
		DD 151935 A5 11-11-1981	
		DE 2928020 A1 29-01-1981	
		DK 298780 A 12-01-1981	
		ES 8104221 A1 01-07-1981	
		FR 2460928 A1 30-01-1981	
		GB 2054583 A 18-02-1981	
		IT 1129816 B 11-06-1986	
		JP S5649349 A 02-05-1981	
		NL 8003574 A 13-01-1981	
		NO 802070 A 12-01-1981	
		SE 430985 B 27-12-1983	
		US 4782189 A 01-11-1988	
		ZA 8003674 A 29-07-1981	
DD 38072	A	15-06-1965	KEINE
DE 1768199	A1	27-01-1972	AT 295501 B 10-01-1972
		DE 1768199 A1 27-01-1972	
JP S4936593	A	04-04-1974	KEINE
GB 1198424	A	15-07-1970	AT 292662 B 10-09-1971
		BE 708085 A 17-06-1968	
		CH 481872 A 30-11-1969	
		DE 1695503 A1 14-10-1971	
		ES 348162 A1 16-03-1969	
		FR 1548915 A 06-12-1968	
		GB 1198424 A 15-07-1970	
		NL 6716910 A 17-06-1968	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ヘルマン ドミニク

ドイツ連邦共和国 8 5 2 2 1 ダッハウ ブラームスベーク 2

(72)発明者 ナーゲル イリス

ドイツ連邦共和国 8 1 3 7 7 ミュンヘン ハバッハー シュトラッセ 9

(72)発明者 ヴォルフ ハンノ

ドイツ連邦共和国 8 5 5 2 1 オットブルン ランハウベーク 7 9

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC40 BB11 BB31 BC10 BE10 BE32