



## SUOMI-FINLAND

(FI)

### Patentti- ja rekisterihallitus Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT**

86717

C (45) Patentti julkaisu  
Patent publicerat 12 10 1986

(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 07C 409/32, C 08F 4/38

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 864408  
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 29.10.86  
(24) Alkupäivä - Löpdag 29.10.86  
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 01.05.87  
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. -  
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.06.92  
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet  
30.10.85 NL 8502957 P

(71) Hakija - Sökande

1. Akzo N.V., Velperweg 76, 6824 BM Arnhem, Netherlands, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Boelena, Eltjo, Burgemeester Boreellaan 8, 7437 BC Bathmen, Netherlands, (NL)  
2. Tammer, Martinus Catharinus, Van Suchtelensingel 14, 7431 AR Diepenveen, Netherlands, (NL)  
3. Nuysink, Johan, Banisweg 29, 7462 HX Rijssen, Netherlands, (NL)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Stabiloitu peroksidikarbonaattikoostumus  
Stabiliserad peroxidikarbonatkomposition**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

-----

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö koskee varastoitavissa ja/tai kuljetettavissa olevia koostumuksia, jotka sisältävät peroksidikarbonaattia, johon on lisätty orgaanista hydroperoksidia, esimerkiksi t-butyylhydroperoksidia vähintään 0,03 ekvivalenttiprosenttia peroksidikarbonaatista lasketuna. Koostumukset voivat olla fysikaalisten seosten, vesidispersioiden tai orgaanisiin liuottimiin tehtyjen liuosten muodossa.

Näitä peroksidikarbonaattia sisältäviä koostumuksia voidaan käyttää mm. etyleenisesti tyydyttymättömien yhdisteiden (ko)polymeroinnissa.

Föreliggande uppfinning avser lagringsbara och/eller transporterbara kompositioner, vilka innehåller ett peroxidikarbonat, i vilket tillsatts en organisk hydroperoxid, t.ex. t-butylhydroperoxid i en mängd av åtminstone 0,03 ekvivalentprocent, beräknat på peroxidikarbonatet. Kompositionerna kan uppträda i form av fysikaliska blandningar, vattendispersio-ner eller lösningar i organiska lösningsmedel. Dessa peroxidikarbonathaltiga kompositioner kan användas bl.a vid (sam)polymeriseringen av etyleniskt omättade föreningar.

## Stabiloitu peroksidikarbonaattikoostumus

Keksintö koskee säilytettävissä ja/tai kuljetettavissa olevaa koostumusta, joka sisältää peroksidikarbonaattia, johon on lisätty yleiskaavan ROOH mukaista hydroperoksidia.

Edellä mainittua tyyppiä olevaa koostumusta käsitellään julkaisussa the Journal of Americal Chemical Society, 72 (1950) 1254 - 1263. Tässä julkaisussa kuvataan useiden peroksidikarbonaattien valmistusta ja mainitaan, että di-isopropyyliperoksidikarbonaatin hajoaminen hidastuu, kun siihen lisätään sellaisia aineita kuin jodia, fenolia, hydrokinonia, salisyylihappoa, nitrometaania tai pyrogallolia; tässä yhteydessä mainitaan myös vetyperoksidi (R = H edellä mainitussa yleiskaavassa) s. 1261, oikeanpuoleisen palstan alareunassa).

Käytännössä vetyperoksidin käyttöön stabilointiaineena peroksidikarbonaattien hajoamisen hidastamiseksi liittyy kuitenkin monia epäkohtia. Ensinnäkään vetyperoksidia ei voida kovin hyvin käyttää peroksidikarbonaattien vesiemulsioissa tai -suspensioissa, koska on havaittu, että niissä oleva vetyperoksidi on kokonaan tai käytännöllisesti katsoen kokonaan vesifaasissa, minkä tuloksena sen stabilointivaikutus orgaaniseen peroksidikarbonaattiin on olematon tai hyvin pieni. Toiseksi sen käytössä vedettömissä systeemeissä, kuten peroksidikarbonaateissa sellaisinaan tai orgaanisiin liuottimiin liuotetuissa peroksidikarbonaateissa, on ilmennyt käytännön vaikeuksia siinä mielessä, että on havaittu äärimmäisen vaikeaksi sekoittaa näihin systeemeihin vetyperoksidia toistettavasti riittävän suuriksi pitoisuuksiksi tai liuottaa se sillä tavalla, että aineosien jakautuminen on pysyvästi homogeeninen. Kolmanneksi vetyperoksidi on äärimmäisen herkkää hyvin pienten metalli-ionimäärien indusoidulle hajoamiselle, mikä rajoittaa merkittävästi sen käyttöä stabilointiaineena. On totta, että tätä metalli-

ionien indusoimaa hajoamista voidaan rajoittaa lisäämällä metalli-ioneja kompleksoivia aineita, kuten EDTA, dipikoliinihappoa ja tiettyjä tinayhdisteitä. Tämän hakemuksen päämäärään nähden tämä kuitenkin johtaa lopputuotteen epätoivottavaan kontaminoitumiseen.

Nyt on havaittu, että orgaanisilla hydroperoksideilla on vetyperoksidiin verrattuna vähintään vastaava, ellei parempi, stabiloiva vaikutus ilman että esiintyy edellä kuvattuja vetyperoksidin käyttöön liittyviä haittapuolia.

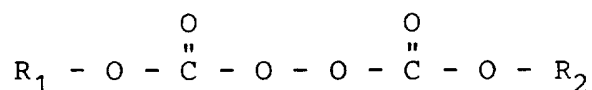
Tämän keksinnön mukaiselle koostumukselle on tunnusmerkillistä se, että R on orgaaninen ryhmä ja hydroperoksidin määrä on vähintään 0,03 ekvivalenttiprosenttia peroksidikarbonaattista laskettuna.

Tulisi huomata, että US-patenttijulkaisussa 4 515 929 kuvataan orgaanisten peroksidien, peroksidikarbonaatit mukaan luettuina, vesidispersioita, jotka sisältävät difenyyliperoksidikarbonaattia tai di(alkyyli-substituoitu)fenyyliperoksidikarbonaattia stabilointiaineena. Näiden stabilointiaineiden epäkohtana on kuitenkin se, että ne saattavat aiheuttaa värillisten tuotteiden muodostumista. Lisäksi aromaattisten yhdisteiden käyttö saattaa olla kyseenalaista tiettyihin tarkoituksiin.

Tulisi myös huomata, että US-patenttijulkaisussa 3 778 422 kuvataan vesipohjaisia polymerointiseoksia, jotka sisältävät vinyylihalogenidimonomeeria ja monomeerikomponentin massasta laskettuna, 0,005 - 1 % peroksidikarbonaattia ja 0,00001 - 0,1 % C<sub>2-8</sub>-alkyylihydroperoksidia. Näissä seoksissa hydroperoksidin tehtävänä on eliminoida tai oleellisesti vähentää vinyylihalogenien taipumusta lämpöiskuihin polymeroitaessa niitä vesisysteemeissä peroksidikarbonaatti-initiaattorin läsnä ollessa. Toisin kuin tämän keksinnön mukaiset koostumukset, eivät tällaiset polymerointiseokset luonnollisestikaan ole säilytettävissä ja/tai kuljetettavissa. Lisäksi tulisi huomata, etteivät tämän keksinnön mukaiset koostumukset sisällä vinyylihalogenidimonomeereja.

Tämän keksinnön mukaisesti stabiloitavat peroksidikarbonaatit ovat hyvin tunnettuja yhdisteitä, joista monet ovat kaupallisesti saatavia. Niitä käytetään ini-

5 aattoreina etyleenisesti tyydyttymättömien yhdisteiden massa-, emulsiio- tai suspensiopolymeroinnissa. Peroksidikarbonaateilla on yleinen kaava



10 jossa  $R_1$  ja  $R_2$  ovat orgaanisia ryhmiä.  $R_1$  ja  $R_2$  sisältävät kumpikin yleensä 1-10, edullisesti 2-18 ja erityisen edullisesti 2-16 hiiliatomia.  $R_1$  ja  $R_2$  ovat edullisesti haaroit-

15 tuneita tai haaroittumattomia, substituoituja tai substituomattomia alkyyli-, alkenyyli tai sykloalkyyli-ryhmiä. Soveltuvina substituentteina voidaan mainita aromaattiset ryhmät, halogeeniatomit, kuten kloori ja bromi, nitror-

20 ryhmät, aryloksiryhmät ja alkoksiryhmät. Esimerkkeinä ryhmistä  $R_1$  ja  $R_2$  voidaan mainita metyyli, etyyli, n-propyyli, isopropyyli, n-butyyli, sek-butyyli, isobutyyli, heksyyli, oktyyli, 2-etyyliheksyyli, lauryyli, myristyyli, setyyli, stearyyli, allyyli, metallyyli, krotyyli, sykloheksyyli, 4-t-butyylisykloheksyyli, 4-t-amyylisykloheksyyli, bentsyyli, 2-fenyylietyyli, 2-fenyylibutyli, 2-fenoksietyli, 2-metoksietyli, 2-etoksietyli ja 3-metoksibutyli. Vaikka ryhmät  $R_1$  ja  $R_2$  ovat yleensä samoja

25 ryhmiä, ei keksintö rajoitu näihin symmetrisiin peroksidikarbonaateihin. Tämän keksinnön mukaisilla hydroperoksiedeilla voidaan stabiloida myös asymmetrisiä peroksidikarbonaateja, kuten isopropyyli-sek-butyyliperoksidikarbonaattia, symmetristen peroksidikarbonaattien seoksia ja symmetris-

30 ten ja asymmetristen peroksidikarbonaattien seoksia, kuten di-isopropyyli-peroksidikarbonaatin, di-sek-butyyliperoksidikarbonaatin ja isopropyyli-sek-butyyliperoksidikarbonaatin seoksia, joitakuva-

35 sa 4 269 726.

Peroksidikarbonaatit valmistetaan tavanomaisesti antamalla kloorimuurahaishappoesterin reagoida vetyperoksidin kanssa natriumhydroksidin vesiliuoksen läsnä ollessa alhaisessa lämpötilassa (esimerkiksi 0-20°C), kuten kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 2 370 588, EP-julkaisussa 49 470 B1 ja edellä mainitussa artikkelissa (the Journal of the American Chemical Society).

Hydroperoksidit, joita käytetään keksinnön mukaisesti stabilointiaineina, ovat myös hyvin tunnettuja yhdisteitä, joista monet ovat kaupallisesti saatavia. Niillä on yleinen kaava ROOH, jossa R on orgaaninen ryhmä, tarkemmin määriteltynä haaroittunut tai haaroittumaton, substituoitu tai substituoinaton alkyyli-, alkenyyli-, alkynyyli- tai sykloalkyyli-ryhmä. R sisältää yleensä korkeintaan 40 hiiliatomia, edullisesti korkeintaan 20 hiiliatomia ja erityisen edullisesti korkeintaan 12 hiiliatomia. Esimerkkeinä soveltuvista substituenteista voidaan mainita hydroperoksidiryhmä, fenyyli-ryhmä tai hydroksyyli-ryhmä. Esimerkkejä hydroperoksiedeista ovat metyylihydroperoksidi, n-propyylihydroperoksidi, isopropyylihydroperoksidi, sek-butyylihydroperoksidi, isobutyylihydroperoksidi, 1-fenyyli-1-hydroperoksietani, bentsyylihydroperoksidi, metyylietyyliketoniperoksidi (ts. 2,2'-dihydroperoksidi-2,2'-di-n-butyyliperoksin ja 2,2-dihydroperoksibutaanin seos), sykloheksanoniperoksidi (ts. 1,1'-dihydroperoksidi-1,1'-disykloheksyyliperoksin ja 1,1-dihydroperoksisykloheksaanin seos) ja sykloheksyylihydroperoksidi. On edullista käyttää tertiäarisia hydroperoksiedeja, ts. hydroperoksiedeja, joissa on yksi tai useampi hydroperoksi-ryhmä liittyneenä tertiäariseen hiiliatomiin. Esimerkkeinä tällaisista edullisista hydroperoksiedeista voidaan mainita t-butyylihydroperoksidi, t-amyylihydroperoksidi, 2-hydroksi-peroksi-2-metyylipentaani, 2-hydroperoksi-2-metyyli-2-metyyli-3-buteeni, 2-hydroperoksi-2,4,4-trimetyylipentaani, 2,5-dihydroperoksi-2,5-dimetyyliheksaani, 2,5-dihydroperoksi-2,5-dimetyyli-3-heksyyli, 2,6-dihydroperoksi-

4-hydroksi-2,6-dimetyyliheptaani, 2-hydroperoksi-4-hydroksi-2-metyyllibutaani, 2-hydroperoksi-4-hydroksi-2-metyyllipentaani, 2-hydroperoksi-4-hydroksi-2-metyyliheptaani, 3-etyyli-3-hydroperoksi-5-hydroksiheksaani, kumyylihydroperoksidi (2-fenyli-2-hydroperoksi-2-propaani), m- ja p-isopropyylikumyylihydroperoksidi, 1-hydroperoksi-1-metyyllisykloheksaani, 1-hydroperoksi-5-hydroksi-1,3,3-trimetyyllisykloheksaani, p-mentaanihydroperoksidi ja pinaanihydroperoksidi. Keksinnön mukaisesti voidaan stabilointiaineita käyttää myös hydroperoksidien seoksia.

Hydroperoksidit voidaan valmistaa alalla tunnetuin menetelmin, joita kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 2 845 461, NL-patenttijulkaisussa 6 713 241 ja US-patenttijulkaisuisissa 3 049 477, 2 954 405, 3 592 857, 3 475 498, 4 154 768 ja 2 996 549.

Hydroperoksidin määrä keksinnön mukaisessa koostumuksessa on yleensä vähintään 0,03, edullisesti vähintään 0,05, edullisemmin vähintään 0,07 ja vielä edullisemmin vähintään 0,10 ekvivalenttiprosenttia peroksidikarbonaattista laskettuna. Ekvivalenttiprosentti on tässä yhteydessä ymmärrettävä seuraavasti:

Lisätyn ROOH:n hydroperoksiryhmässä/-ryhmissä  
olevan aktiivisen hapen gramma-atomien lukumäärä x 100 %  
 peroksidikarbonaatin grammamolekyylien lukumäärä

Pienemmän määrän kuin 0,05 ekv-% lisääminen johtaa riittämättömään stabiloitumiseen. Käytettävän hydroperoksidimäärän ylärajan määräävät käytännön näkökohdat. Vaikka käytettävä määrä voi olla jopa 3,5 ekv-%, eivät tätä suuruusluokkaa olevat tai vielä suuremmat prosentiosuudet paranna stabiloitivaikutusta; tällaiset määrät voivat lisäksi haitata peroksidikarbonaatin lopullista käyttöä. Keksinnön mukainen koostumus sisältää siksi yleensä korkeintaan 3, edullisesti korkeintaan 2,5 ja erityisen edullisesti korkeintaan 2 ekvivalenttiprosenttia hydroperoksidia peroksidikarbonaattista laskettuna.

Tämän keksinnön mukaiset koostumukset voidaan jakaa (i) nesteiden, rakeiden, jauheiden tai hiutaleiden muodossa oleviin fysikaalisiin seoksiin sellaisinaan, (ii) dispersioihin ja (iii) liuoksiin. Termillä "fysikaalinen seos sellaisenaan" tarkoitetaan tässä yhteydessä käytettynä pelkkien, tai käytännöllisesti katsoen pelkkien, peroksidikarbonaatin ja hydroperoksidin seosta. Termi "dispersio" on ymmärrettävä tässä yhteydessä peroksidikarbonaatiksi (epäjatkuva faasi) dispergoituna nesteeseen (jatkuva faasi), jolloin hydroperoksidi on kokonaan tai ainakin oleellisilta osiltaan epäjatkuvassa peroksidikarbonaattifaasissa, ja "liuos" on ymmärrettävä tässä yhteydessä orgaanisen liuottimen, peroksidikarbonaatin ja hydroperoksidin homogeeniseksi seokseksi.

Tämän keksinnön mukainen fysikaalinen seos voidaan valmistaa yksinkertaisesti sekoittamalla peroksidikarbonaatti ja haluttu määrä hydroperoksidia tavanomaisessa sekoituslaitteessa ja rakeistamalla, jauhamalla tai hiutaloimalla saatu seos haluttaessa (tapa 1).

Jotta saataisiin paras mahdollinen hyöty hydroperoksidin stabilointivaikutuksesta ja jotta saataisiin nämä kaksi aineosaa sekoitetuksi mahdollisimman homogeenisesti, on kuitenkin edullista joko lisätä hydroperoksidi vastaavaan klooriformiaattia sisältävään reaktioseokseen ennen peroksidikarbonaatin valmistusta (tapa 2) tai lisätä se käsittelemättömään reaktioseokseen peroksidikarbonaatin valmistuksen jälkeen (tapa 3). Valinta tavan 2 ja tavan 3 välillä riippuu mm. hydroperoksidin reaktiivisuudesta klooriformiaatin suhteen. Tämä johtuu siitä, että tulisi luonnollisesti välttää hydroperoksidia kuluttavaa peroksimonokarbonaattien muodostumista.

Käytettäessä tapaa 2 tai 3 ei alan ammaattimiehen ole vaikea valita lisättävän hydroperoksidin määrää sillä tavalla, että ottaen huomioon vesifaasissa, jonka tiedetään olevan yleensä emäksinen, mahdollisesti tapahtuvat hydroperoksidihäviöt, saadaan lopulta aikaan peroksidi-

karbonaatin ja hydroperoksidin fysikaalinen seos, joka sisältää halutun määrän hydroperoksidia.

Keksinnön mukainen dispersio voidaan valmistaa yksinkertaisesti käyttäen emulgaattoreita ja/tai kolloi-  
5 deja ja tällaisissa valmistuksissa tunnetusti käytettävää laitteistoa dispergoimalla keksinnön mukainen fysikaalinen seos (katso edellä) tai lisäämällä haluttu määrä hydrope-  
roksidia voimakkaasti sekoittaen alalla aiemmin tunnet-  
tuun peroksidikarbonaattidispersioon. Peroksidikarbonaat-  
10 tidispersioiden ja niiden valmistuksen alalla vallitsevaa tilannetta kuvataan yksityiskohtaisesti mm. NL-patentti-  
julkaisussa 8 000 260, EP-julkaisussa 42 826 ja US-pa-  
tenttijulkaisussa 3 825 509, 3 988 261, 4 092 470 ja  
4 414 929. Dispersioilla tarkoitetaan sekä emulsioita  
15 (ts. nestemäisten peroksidikarbonaattien dispersioita) ja suspensioita (kiinteiden peroksidikarbonaattien disper-  
sioita). Keksinnön mukaiset dispersiot sisältävät yleensä 5-70 paino-%, edullisesti 15-70 paino-% peroksidikarbo-  
naattia. Dispergointiväliaineena käytetään yleensä vettä.  
20 Dispersioiden jäätymispisteen alentamiseksi niihin voidaan lisätä 2-20 paino-%  $C_{1-4}$ -alkanolia ja/tai  $C_{2-4}$ -alkaanidio-  
lia. Katso esimerkiksi EP-julkaisu 32 757.

Keksinnön mukaiset liuokset voivat sisältää peroksi-  
dikarbonaattiliuoksissa normaalisti käytettäviä orgaanisia  
25 liuottimia. Esimerkkeinä näistä liuottimista voidaan maini-  
ta ftaalihappoesterit, kuten dibutyyliftalaatti ja alifaat-  
tiset ja aromaattiset hiilivedyt, kuten heksaani, mineraa-  
liöljy, bentseeni, tolueni, ksyleeni ja (iso)parafiinit,  
kuten isododekaani. Hyvin soveltuvina liuottimina voidaan  
30 mainita myös aktivoituja allyyliryhmiä sisältävät monomee-  
rit, kuten dietyleeniglykoli-bis-(allyylikarbonaatti),  
jota monomeeria käytetään muovilinssien valmistuksessa.

Keksinnön mukainen liuos voidaan valmistaa lisää-  
mällä haluttu määrä hydroperoksidia alalla ennalta tunnet-  
35 tuun peroksidikarbonaattiliuokseen tai liuottamalla keksin-  
nön mukainen fysikaalinen seos (katso edellä) orgaaniseen

liuottimeen tai sekoittamalla se tällaiseen liuottimeen. Joissakin tapauksissa keksinnön mukaiset liuokset voidaan valmistaa myös käyttämällä menetelmiä, jollaisia kuvataan JP-hakemuksessa, joka on esijulkaistu numerolla 5 55 159 357, ja joissa käytettävä liuotin muodostaa osan klooriformiaattia sisältävästä reaktioseoksesta. Lienee selvää, että myös tässä tapauksessa, hydroperoksidin reaktiivisuudesta klooriformiaatin suhteen riippuen, hydroperoksidi lisätään klooriformiaattia sisältävään seokseen joko ennen peroksidikarbonaatin valmistusta tai käsittelemättömään reaktioseokseen välittömästi mainitun valmistuksen jälkeen, ja että valittaessa käytettävää hydroperoksidimäärää tulisi ottaa huomioon vesifaasissa mahdollisesti tapahtuvat häviöt. Keksinnön mukaiset liuokset sisältävät yleensä vähintään 3 paino-%, mutta edullisesti vähintään 10 paino-% peroksidikarbonaattia. Peroksidikarbonaatin ylärajan määräävät käytännön näkökohdat, jotka liittyvät mm. peroksidikarbonaatin liukoisuuteen käytettävään liuottimeen.

20 Keksinnön mukaisilla koostumuksilla on yleensä erinomainen varastointikestävyys, joka johtuu hydroperoksidin läsnäolosta niissä. Verrattuina vastaaviin, stabiloimattomiin peroksidikarbonaatteihin tai peroksidikarbonaattiformuloihin, niitä voidaan säilyttää pidempään suositellussa varastointilämpötilassaan laadun heikkene-  
25 mättä. Lisäksi peroksidikarbonaattien tai peroksidikarbonaattiformuloiden, jotka normaalisti säilytetään alhaisessa lämpötilassa (esimerkiksi  $-15^{\circ}\text{C}$ ), ollessa kyseessä korkeammat säilytys- ja kuljetuslämpötilat ovat nyt sallittuja.

30 Keksinnön mukaiset koostumukset soveltuvat käytettäväksi etyleenisesti tyydyttymättömien yhdisteiden massa-, emulsio- tai suspensio(ko)polymeroitettuihin. Esimerkkeinä etyleenisesti tyydyttymättömistä yhdisteistä voidaan mainita vinyylidikloridi, styreeni, eteeni, vinyyliasetaatti,  
35

dietyleeniglykoli-bis-(allyylikarbonaatti), akryylihapo,  
akryylihapoesterit, metakryylihapo ja metakryylihapoes-  
terit. Keksinnön mukaista koostumusta käytetään yleensä  
5 sellainen määrä, että reaktion alussa peroksidikarbonaat-  
tia on läsnä 0,01 - 3 paino-% monomeerista laskettuna.

Lopuksi tulisi huomata, että keksinnön mukaisissa  
koostumuksissa voi peroksidikarbonaatin lisäksi olla  
läsnä muita initiaattoriperoksidgeja, kuten dilauroyylipe-  
roksidia tai asetyylisykloheksaanisulfonyyliperoksidia.  
10 Tällaisten niin kutsuttujen nopeiden ja niin kutsuttujen  
hitaiden initiaattoreiden yhdistelmiä käytetään käytännös-  
sä usein tasaisten reaktionopeuksien aikaansaamiseksi koko  
polymeraatioreaktioiden ajaksi. Katso esimerkiksi US-pa-  
tenttimulkaisu 3 781 255.

15 Keksintöä kuvataan tarkemmin seuraavissa esimerkeis-  
sä.

#### Esimerkki 1

Niin kutsutussa adiaapaattisessa testissä mitataan  
aikaa, joka kuluu ennen kuin tiettyyn lämpötilaan kuumen-  
20 netussa näytteessä alkaa tapahtua kontrolloimaton lämpö-  
hajoaminen; tämä hajoaminen ilmenee näytteen lämpötilan  
eksponentiaalisena nousuna. Kaikissa kokeissa käytettiin  
samaa laitteistoa saatujen tulosten vertailemisen mahdolli-  
sammiseksi.

25 Tässä esimerkissä on määritetty 2-hydroperoksi-2,4,4-  
trimetyylipentaanin (HTMP) stabiloiva vaikutus dimyristyyli-  
peroksidikarbonaattiin (kokeet 1-4 - 1-12) ja disetyylipe-  
roksidikarbonaattiin (kokeet 1-17 - 1-20). Kokeet tehtiin  
seuraavasti.

30 Kokonaan tai osittain sulatettuun peroksidikarbo-  
naattiin (noin 72 g) lisättiin sekoittaen haluttu määrä  
hydroperoksidia. Saatu seos siirrettiin nopeasti Dewar-  
astiaan, joka suljettiin kumikorkilla. Magneettisesti se-  
koitettavan seoksen alkulämpötila rekisteröitiin kumikor-  
35 kin läpi seokseen ulottuvan Ni-Cr-Ni-termoparin avulla.

Sitten mitattiin seoksen hajoamiseen kuluva aika.

Koostumuksst ja tulokset annetaan taulukossa 1, jossa annetaan myös vertailukokeiden (1-1 - 1-3 ja 1-13 - 1-16), joissa näytteet eivät sisältäneet hydroperoksidia, tulokset. Tulokset osoittavat selvästi, että hydroperoksidin läsnä olo hidastaa peroksidikarbonaattien hajoamista.

Taulukko 1

Koe	Peroksidikarbonaatti	HTMP (ekv-%)	Alkulämpötila (°C)	Hajoamisen alkamiseen kulunut aika (min)	
10	1-1	dimyristyyli	0	45,8	3,9
	1-2	"	0	46,1	3,2
15	1-3	"	0	48,3	2,2
	1-4	"	0,70	47,5	11,0
	1-5	"	0,63	48,3	7,3
	1-6	"	0,66	56,8	2,0
	1-7	"	1,58	44,4	35,0
20	1-8	"	1,58	46,1	24,7
	1-9	"	1,58	50,5	10,8
	1-10	"	1,58	55,6	4,3
	1-11	"	3,48	47,1	28,5
	1-12	"	3,52	53,4	13,3
25	1-13	disetyyli	0	51,2	2,7
	1-14	"	0	55,2	2,5
	1-15	"	0	57,6	1,6
	1-16	"	0	60,5	1,4
	1-17	"	1,33	53,2	9,8
30	1-18	"	1,48	58,0	4,3
	1-19	"	3,71	54,1	17,0
	1-20	"	3,71	59,0	7,2

Esimerkki 2

Käyttämällä esimerkin 1 mukaista menettelyä tehtiin adiapaattiset testit taulukossa 2 annetuilla koostumuksilla. Kokeet 2-1, 2-19 ja 2,21 ovat pelkillä peroksidikarbonaateilla tehtyjä vertailukokeita; kaikissa muissa kokeissa on kyse fysikaalisten seosten muodossa olevista keksinnön mukaisista koostumuksista. Kokeissa 2-1 - 2-18 mitattiin aika (kuumentumisaika  $t$ ), joka näytteeltä kului lämpenemiseen  $15^{\circ}\text{C}$ :sta  $30^{\circ}\text{C}$ :seen. Kokeissa 2-19 - 2-22 alkulämpötila oli  $10^{\circ}\text{C}$  ja loppulämpötila  $30^{\circ}\text{C}$ .

Tulokset annetaan taulukossa 2. Nämä tulokset osoittavat selvästi erilaisten hydroperoksidien hidastavan vaikutuksen peroksidikarbonaattien hajoamiseen.

Taulukko 2

Koe	Peroksidikarbo- naatti	Hydroperok- sidi	Hydroperoksi- din. määrä (ekv-%)	Kuumenemis- aika t
5				
2-1	EH <sup>1</sup>	-	-	3,5
2-2	"	TBHP <sup>a</sup>	0,10	9
2-3	"	"	0,19	12
10	2-4	"	0,38	25,5
2-5	"	"	0,77	50
2-6	"	"	1,92	>120
2-7	"	CHP <sup>b</sup>	0,77	46,5
2-8	"	TAHP <sup>b</sup>	0,77	55,5
15	2-9	HTMP <sup>c</sup>	0,77	60
2-10	"	IBHP <sup>b</sup>	0,77	>25
2-11	"	SBHP <sup>c</sup>	1,92	114,5
2-12	"	CHHP <sup>1 d</sup>	0,36	7,5
2-13	"	MEKP <sup>1 e</sup>	0,45	18
20	2-14	HGHP <sup>1 f</sup>	1,42	19
2-15	"	TPHP <sup>1 g</sup>	1,60	69
2-16	"	THHP <sup>1 h</sup>	1,81	110
2-17	"	PMHP <sup>1 i</sup>	1,42	111,5
2-18	"	MICH <sup>1 b</sup>	1,10	53,5
25	2-19	SB <sup>c</sup>	-	20
2-20	"	TBHP <sup>a</sup>	0,52	59
2-21	MIX <sup>j</sup>	-	-	4
2-22	"	TBHP <sup>a</sup>	0,49	35

30

<sup>1</sup> di-2-etyyliheksyyliperoksidikarbonaatti<sup>2</sup> di-sek-butyyliperoksidikarbonaatti<sup>3</sup> di-isopropyyliperoksidikarbonaatin, di-sek-butyyliperoksi-  
dikarbonaatin ja isopropyli-sek-butyyliperoksidikarbonaa-  
tin (1:1:2) seos<sup>4</sup> t-butyylhydroperoksidi

- 5 kumyylihydroperoksidi  
6 t-amyylihydroperoksidi  
7 2-hydroperoksi-2,4,4-trimetyylipentaani  
8 isobutylihydroperoksidi  
5 9 sek-butylihydroperoksidi  
10 10 sykloheksanoniperoksidi  
11 metyylietyyliketoniperoksidi  
12 2-hydroperoksi-4-hydroksi-2-metyylipentaani  
13 2-hydroperoksi-2-metyyli-3-buteeni  
10 14 2-hydroperoksi-2-metyylipentaani  
15 15 p-mentaanihydroperoksidi  
16 16 m-isopropylikumyylihydroperoksidi

### Esimerkki 3

15 Esimerkin 2 mukaista menettelyä noudattaen tehtiin kokeita di-2-etyyliheksyyliperoksidikarbonaatin liuoksilla isododekaanissa ja dibutyyliftalaatissa. Liuokset sisälsivät 65 ja vastaavasti 75 paino-% peroksidikarbonaattia. Koostumukset sisälsivät myös hydroperoksidia taulukossa 20 3 ilmoitetulla tavalla. Kokeet 3-1 ja 3-5 ovat vertailukokeita. Kaikissa kokeissa mitattiin aika, joka näytteeltä kului lämpiämiseen 20°C:sta 35°C:seen.

Tulokset annetaan taulukossa 3. Nämä tulokset osoittavat selvästi, että hydroperoksidien läsnäolo hidastaa 25 myös liuenneessa tilassa olevien peroksidikarbonaattien hajoamista.

Taulukko 3

5	Koe	Liuotin	Hydrope- roksidi	Hydroperoksi- din määrä (ekv-%)	Kuumenemis- aika t
	3-1	isododekaani	-	-	4,2
	3-2	"	HTMP <sup>1</sup>	0,29	6,3
10	3-3	"	"	0,58	11,3
	3-4	"	"	1,17	21,9
	3-5	dibutyylifita- laatti	-	-	2,7
	3-6	"	TBHP <sup>2</sup>	1,02	26

15 <sup>1</sup> 2-hydroperoksi-2,4,4-trimetyylipentaani

<sup>2</sup> t-butyylhydroperoksidi

Esimerkki 4

20 Noudattaen esimerkin 2 mukaista menettelyä teh-  
tiin kokeita di-2-etyyliheksyyliperoksidikarbonaatin vesi-  
emulsioilla. Emulsioihin, jotka sisälsivät 40 paino-%  
peroksidikarbonaattia, 3 paino-% polyvinyylialkoholia  
(Cohsenol<sup>R</sup> KP-08, kaupallinen tuote, Nippon Cohsei),  
20 paino-% metanolia ja vettä, lisättiin sekoittaen vety-  
25 perkoksidia taulukossa 4 esitetyllä tavalla. Koe 4-1  
on vertailukoe. Kaikissa kokeissa mitattiin aika, joka  
kului koostumuksen lämpiämiseen 19°C:sta 28°C:seen.

30 Tulokset annetaan taulukossa 4. Nämä tulokset  
osoittavat selvästi, että hydroperoksidien läsnäolo hidas-  
taa myös emulgoituneessa muodossa olevien peroksidikar-  
bonaattien hajoamista.

Taulukko 4

Koe	Hydroperoksidi	Hydroperoksi- din määrä (ekv-%)	Kuumentamis- aika t
4-1	-	-	3
4-2	TBHP <sup>1</sup>	0,38	6,5
4-3	TBHP <sup>1</sup>	0,96	23,5
4-4	HTMP <sup>2</sup>	0,41	10,5

<sup>1</sup> t-butyylhydroperoksidi

<sup>2</sup> 2-hydroperoksi-2,4,4-trimetyylipentaani

#### Esimerkki 5

Noudattaen esimerkin 2 mukaista menettelyä tehtiin kokeita dimyristyyliperoksidikarbonaatin (di-C<sub>14</sub>), disetyyliperoksidikarbonaatin (di-C<sub>16</sub>) ja di(4-t-butyylisykloheksyyli)-peroksidikarbonaatin (di-TBCH) vesisuspensioilla.

Suspensiot valmistettiin seuraavasti. Käytettiin suspensioita, jotka sisälsivät 40 paino-% peroksidikarbonaattia ja jotka valmistettiin käyttämällä kahden emulgaattorin, jotka molemmat ovat etoksyloituja nonyy-lifenoleja, seosta. Suspensioiden koostumus oli seuraava:

Peroksidi	Emulgaattori HLB=10 (paino-%)	Emulgaattori HLB=14,5 (paino-%)
di-C <sub>14</sub>	1	2
di-C <sub>16</sub>	2	2
di-TBCH	0,5	1

Näihin suspensioihin lisättiin sekoittaen taulukossa 5 ilmoitettu määrä hydroperoksidia. Kokeet 5-1, 5-4 ja 5-7 ovat vertailukokeita. Kokeissa 5-1 - 5-6 mitattiin kuumentumisaika, joka kului koostumusten kuumentamiseen.

miseen 30°C:sta 60°C:seen. Muissa kolmessa kokeessa alkulämpötila ja loppulämpötilat olivat 56 ja vastavasti 72°C.

5 Tulokset annetaan taulukossa 5. Nämä tulokset osoittavat selvästi, että hydroperoksidien läsnäolo hidastaa myös peroksidikarbonaattien hajoamista suspensioissa.

Taulukko 5

Koe	Peroksidikarbonaatti	Hydroperoksidi	Hydroperoksidin määrä (ekv.-%)	Kuumenemisaika t
5-1	di-C <sub>14</sub>	-	-	11,8
5-2	"	HTMP <sup>1</sup>	1,40	20,9
5-3	"	TBHP <sup>2</sup>	2,85	23,5
5-4	di-C <sub>16</sub>	-	-	18,5
5-5	"	HTMP <sup>1</sup>	1,56	33,3
5-6	"	TBHP <sup>2</sup>	3,16	31,8
5-7	di-TBCH	-	-	4,0
5-8	"	HTMP <sup>1</sup>	1,09	7,5
5-9	"	TBHP <sup>2</sup>	2,21	7,4

<sup>1</sup>2-hydroperoksi-2,4,4-trimetyylipentaani  
<sup>2</sup>t-butyylhydroperoksidi

25 Esimerkki 6

Tässä esimerkissä määritetään hydroperoksidin läsnäolon vaikutus di-2-etyyliheksyyliperoksidikarbonaatin varastointistabiilisuuteen. Näytteitä, jotka sisälsivät tätä peroksidikarbonaattia yhdessä t-butyylhydroperoksidin (TBHP) kanssa tai ilman sitä, säilytettiin +5°C:ssa ja mitattiin ajoittain niiden peroksidikarbonaattipitoisuus.

35 TBHP-määrät ja tulokset ilmoitetaan taulukossa 6. Nämä tulokset osoittavat selvästi, että tämän keksinnön käyttö saa aikaan peroksidikarbonaatin parantuneen varastointikestävyyden.

Taulukko 6

5	TBHP:n määrä (ekv-%)	Peroksidikarbonaattipitoisuus (%)			
		alus	12 vrk:n kuluttua	15 vrk:n kuluttua	29 vrk:n kuluttua
	-	99,8	71,0	65,0	46,8
	0,19	99,8	99,3	98,8	82,4
10	1,92	99,8	99,8	99,1	97,7

Esimerkki 7

15 Di-2-etyyliheksyyliperoksidikarbonaatin itsestään  
kiihtyvän hajoamisen lämpötila (SADT) määritettiin menetel-  
mällä, jota kuvataan julkaisussa "Transport of Dangerous  
Goods, Recommendations of the Committee of Experts on the  
transport of dangerous goods; luku 11:11.9. Heat Accumula-  
tion Storage Test, 3. uudistettu painos, ST/SG/AC/1/Rev.3;  
20 UN Publications, Sales nro E. 83. VIII. I". Katso myös  
mainitussa julkaisussa "entry 2122" ja taulukko 11.1.  
SADT on kansainvälisesti hyväksytty kvantitatiivinen  
suure, joka määrää korkeimman lämpötilan, jossa tavaroita  
on sallittua kuljettaa. Teknistä puhtausastetta olevan  
25 di-2-etyyliheksyyliperoksidikarbonaatin SADT on 0°C.  
t-butyylhydroperoksidin lisääminen pitoisuudeksi  
1,92 ekvivalenttiprosenttia johtaa SADT:hen vähintään  
+15°C, mikä on lisätodiste tämän keksinnön merkityksestä.

Esimerkki 8

30 Liuoksen, joka sisälsi 60 paino-% di-isopropyli-  
peroksidikarbonaatin, di-sek-butyyliperoksidikarbonaa-  
tin ja isopropyli-sek-butyyliperoksidikarbonaatin seos-  
ta (1:1:2) dietyyliglykolibis-(allylikarbonaatissa) ja  
johon on lisätty 0,81 ekvivalenttiprosenttia t-butyyl-  
35 hydroperoksidia (TBHP), stabiilisuus -20°C:ssa tutkittiin

määrittämällä siinä muodostunut esipolymeeri 1 ja 2 kuukauden varastoinnin jälkeen (käyttämällä HPSEC:tä, High Performance Size Exclusion Chromatography) ja viskositeetin nousu (käyttämällä Ubbelohde-viskosimetriä).

5 Vertailun vuoksi tutkittiin myös hydroperoksidia sisältämätön liuos.

Tulokset annetaan taulukossa 7. Ne osoittavat selvästi, että varastointikestävyys paranee tämän keksinnön käytön seurauksena.

10

Taulukko 7

Liuos	Esipolymeeri (%)/viskositeetti (cST)		
	alussa	1 kk:n kuluttua	2 kk:n kuluttua
ei TBHP:tä	0/67,8	0,6/69,0	3,8/74,3
TBHP:n kera	0/66,2	<0,2/66,7	1,0/69,1

15

## Patenttivaatimukset

1. Varastoitavissa ja/tai kuljetettavissa oleva koostumus, joka koostuu peroksidikarbonaatista, johon on lisätty yleiskaavan ROOH mukaista hydroperoksidia, t u n n e t t u siitä, että R on orgaaninen ryhmä ja käytettävä hydroperoksidimäärä on vähintään 0,03 ekvivalenttiprosenttia peroksidikarbonaatista laskettuna.

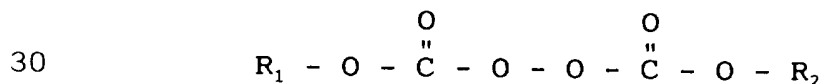
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että käytettävä hydroperoksidimäärä on korkeintaan 3,5 ekvivalenttiprosenttia peroksidikarbonaatista laskettuna.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että R on haaroittunut tai haaroittumaton, substituoitu tai substituioimaton alkyyli-, alkenyyli-, alkynyyli- tai sykloalkyyli-ryhmä, jossa on korkeintaan 40 hiiliatomia.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että hydroperoksidi on tertiaarinen hydroperoksidi.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että hydroperoksidi on t-butyylhydroperoksidi, t-amyylihydroperoksidi, 2-hydroperoksi-2-metyylipentaani, 2-hydroperoksi-2,4,4-trimetyylipentaani, kumyylihydroperoksidi tai p-mentaanihydroperoksidi.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että peroksidikarbonaatilla on yleinen kaava



jossa R<sub>1</sub> ja R<sub>2</sub> ovat haaroittuneita tai haaroittumattomia, substituoituja tai substituioimattomia alkyyli-, alkenyyli- tai sykloalkyyli-ryhmiä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus,

t u n n e t t u siitä, että peroksidikarbonaatti on  
di-n-propyyliperoksidikarbonaatti,  
di-isopropyyliperoksidikarbonaatti,  
di-n-butyyliperoksidikarbonaatti,  
5 di-sek.-butyyliperkoksidikarbonaatti  
di-isopropyyliperoksidikarbonaatin, di-sek.-butyyliperok-  
sidikarbonaatin ja isopropyyli-sek.-butyyliperoksidikar-  
bonaatin seos,  
di-2-etyyliheksyyliperoksidikarbonaatti,  
10 di-3-metoksibutyyliperoksidikarbonaatti,  
di-2-fenoksietyyliperoksidikarbonaatti,  
dimyristyyliperoksidikarbonaatti,  
disetyyliperoksidikarbonaatti,  
disykloheksyyliperoksidikarbonaatti tai  
15 di(4-t-butyyliisykloheksyyli)peroksidikarbonaatti.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,  
t u n n e t t u siitä, että koostumus formuloidaan fyysi-  
kaalisen seoksen muotoon.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,  
20 t u n n e t t u siitä, että koostumus formuloidaan vesi-  
dispersion muotoon.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,  
t u n n e t t u siitä, että koostumus formuloidaan orgaa-  
niseen liuottimeen tehdyn liuoksen muotoon.

## Patentkrav

1. Lagringsbar och/eller transporterbar komposition bestående av ett peroxidikarbonat, till vilket har tillsatts en hydroperoxid med den allmänna formeln ROOH, k ä n n e t e c k n a d därav, att R är en organisk grupp och den använda mängden hydroperoxid är minst 0,03 ekvivalentprocent, beräknat på peroxidikarbonatet.

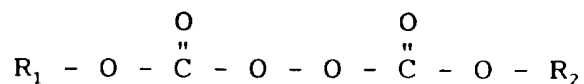
2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den använda mängden hydroperoxid är högst 3,5 ekvivalentprocent, beräknat på peroxidikarbonatet.

3. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att R är en förgrenad eller rak, substituerad eller osubstituerad alkyl-, alkenyl-, alkynyl- eller cykloalkylgrupp med högst 40 kolatomer.

4. Komposition enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att hydroperoxiden är en tertiär hydroperoxid.

5. Komposition enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att hydroperoxiden är t-butylhydroperoxid, t-amylhydroperoxid, 2-hydroperoxi-2-metylpentan, 2-hydroperoxi-2,4,4-trimetylpentan, kumylhydroperoxid eller p-mentanhydroperoxid.

6. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att peroxidikarbonatet har den allmänna formeln



vari R<sub>1</sub> och R<sub>2</sub> är förgrenade eller raka substituerade eller osubstituerade alkyl-, alkenyl- eller cykloalkylgrupper.

7. Komposition enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att peroxidikarbonatet är di-n-propylperoxidikarbonat,

diisopropylperoxidikarbonat,  
di-n-butylperoxidikarbonat,  
di-sek.-butylperoxidikarbonat,  
en blandning av diisopropylperoxidikarbonat, di sek.-butylperoxidikarbonat och isopropyl-sek.-butylperoxidikarbonat,  
5 di-2-etylhexylperoxidikarbonat,  
di-3-metoxibutylperoxidikarbonat,  
di-2-fenoxietylperoxidikarbonat,  
10 dimyristylperoxidikarbonat,  
dicetylperoxidikarbonat,  
dicyklohexylperoxidikarbonat eller  
di(4-t-butylcyklohexyl)peroxidikarbonat.

8. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -  
15 t e c k n a d därav, att kompositionen formuleras som en fysikalisk blandning.

9. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -  
t e c k n a d därav, att kompositionen formuleras som en vattenhaltig dispersion.

10 20 10. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -  
t e c k n a d därav, att kompositionen formuleras som en lösning i ett organiskt lösningsmedel.