

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 820842 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 820842

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 11.03.1982

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 11.03.1982

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 15.09.1982

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

14.03.1981 GB 81-08084

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Sterwin A.G., Zeughausgasse 9 6300 Zug, Switzerland, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Brocklehurst, Peter, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 • Ferguson, Angus Scott, TOWN UNKNOWN, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

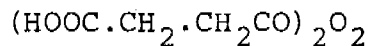
Stabiloitu peroksidiseos.

Stabiliserad peroxidkomposition.

Stabiloitu peroksidiseos

Tämä keksintö koskee stabiloitua peroksidiseosta, erityisesti seosta, joka sisältää sukkinyyliperoksidia.

5 Sukkinyyliperoksidi, joka tunnetaan myös disukkinyyli-
peroksidina tai meripihkahappoperoksidina, on yhdiste,
jolla on kaava:



10 Sukkinyyliperoksidi on tunnettu käytöstään poly-
merointi-initiaattorina, deodoranttina ja antiseptisena
aineena. Aikaisemmin yhdistettä on myyty kuivassa jauhe-
muodossa käytettäväksi pääasiassa polymerointi-initiaatto-
rina, mutta havaittiin, että kuiva jauhe on kitkaherkkä
ja saattoi tietyissä olosuhteissa räjähtää. Tämän ongelman
15 voittamiseksi sukkinyyliperoksidia markkinoidaan nykyään
70 p-%:isena pastana vedessä.

 Kuitenkin sukkinyyliperoksidi pastana vedessä on
epästabiili ympäristön lämpötiloissa peroksidin hajaantu-
essa hydrolyysillä, ja stabiilisuus voidaan taata vain
20 säilyttämällä pastaa jäähdytetyissä olosuhteissa, tyypil-
lisesti -10°C :ssa. Arvioidaan, että tarve varastoida ja
kuljettaa pastaa jäähdytetyissä olosuhteissa on merkittävä
haitta erityisesti kun peroksidilta vaaditaan käyttöä sovel-
lutuksissa, joissa suhteellisen pieniä peroksidiyksikköan-
25 noksia on varastoitava ennen käyttöä, kuten esimerkiksi
antiseptisena aineena.

 Nyt on yllättäen havaittu, että sukkinyyliperoksi-
din ja sellaisen vesiliukoisen dehydratointiaineen homogee-
ninen seos, joka ei reagoi sukkinyyliperoksidin kanssa,
30 aikaansaa seoksen, joka on stabiili varastoitaessa ympäris-
tön lämpötiloissa ja jolla ei ole sellaisenaan esiintyvän
kuivan, jauhetun sukkinyyliperoksidin kitkaherkkyyttä.

 Näin ollen tämän keksinnön kohteena on stabiloitu
peroksidiseos, joka sisältää sukkinyyliperoksidia, johon on
35 sekoitettu vesiliukoista stabilointiainetta, joka voi toimia

dehydratointiaineena, mutta joka ei reagoi sukkinyyliperoksidin kanssa.

Keksinnön mukaisissa seoksissa stabilointiaineen on oltava veteen liukeneva ja riittävän inertti ollakseen reagoimatta sukkinyyliperoksidin kanssa. Stabilointiaineen on myös kyettävä toimimaan dehydratointiaineena, ja se on erityisen edullisesti dehydratointiaine, joka voi tai todella sisältää vettä sitoutuneena kidevedeksi. Sitäpaitsi, koska korkean pH-arvon kehittyminen voisi saada sukkinyyliperoksidin hajaantumaan, on lisäksi edullista, että stabilointiaine olisi yleensä sellainen, joka kykenee aikaansaamaan happamatⁿ pH:n liuoksissa, edullisesti alle 5 olevan pH-arvon, esimerkiksi noin 4 - noin 2,5. Edullisimmin stabilointiaine ei olennaisella tavalla muuta sukkinyyliperoksidiliuoksen pH:ta. Edullisia dehydratointiaineita ovat epäorgaaniset yhdisteet, jotka voivat esiintyä osittaishydraatteina ja erityisen edullisia dehydratointiaineita ovat natrium- ja magnesiumsulfaatit, joita voidaan käyttää vedettömässä muodossa tai vielä edullisemmin osittain hydratoituneessa muodossa. Näistä dehydratointiaineista magnesiumsulfaatti on edullisin, erityisesti $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, jossa n:llä on arvo n. 2:sta alle 7:ään, edullisesti n. 2 - 3.

Keksinnön mukaisissa seoksissa on edullista, että kutakin paino-osaa kohti sukkinyyliperoksidia seos sisältäisi n. 0,1 - 12,5 paino-osaa sitoutunutta vettä ja n. 1 - 50, edullisesti n. 1 - 25 paino-osaa dehydratointiainetta. Vielä edullisemmin sitoutuneen veden määrä on n. 0,4 - 1,0 paino-osaa ja dehydratointiainetta on läsnä n. 1 - 3,5 paino-osan määrä ja kaikkein edullisimmin sitoutuneen veden määrä on n. 0,4 - 0,7 paino-osaa ja dehydratointiainetta on läsnä n. 1,1 - 2,2 paino-osan määrä.

Keksinnön mukaiset seokset voidaan sopivasti valmistaa sekoittamalla dehydratointiainetta sukkinyyliperoksidin vesipastaan, tyyppillisesti 70 p-%:n pastaan, jota nykyään on kaupallisesti saatavissa.

Näin ollen tämä keksintö kohdistuu myös menetelmään sukkinyyliperoksidin valmistamiseksi stabiilissa hiukkas-
maisessa kiinteässä muodossa, jolloin sitä voidaan varastoi-
da ympäristön lämpötilassa, niin että hajaantuminen saadaan
5 minimoiduksi, jossa menetelmässä käsitellään sukkinyyliper-
oksidin ja veden muodostamaa pastaa vesiliukoisella dehyd-
ratointiaineella, joka ei reagoi sukkinyyliperoksidin kanssa,
käyttäen dehydratointiainetta riittävä määrä kuivan hiukkas-
maisena kiinteän aineen, edullisesti jauheen, aikaansaamiseksi.
10

Keksinnön mukaisessa menetelmässä sukkinyyliperoksidin
vesipasta on tyypillisesti n. 70 --%:n pasta vedessä, jota
on kaupallisesti saatavissa, vaikka pastoja, joiden perok-
sidisisältö on yleensä vain n. 40 p-%, tyypillisesti vain 50
15 p-%, voidaan käyttää ja peroksidin yläraja voi haluttaessa
olla aina noin 90 %. Vaikka pastan pitoisuus riippuu taval-
lisesti kussakin tapauksessa sopivimmasta käytettävissä
olevasta valmistuslähteestä, olipa käytetty pastan pitoi-
suus mikä tahansa, sitä voidaan käsitellä kuivan seoksen
20 aikaansaamiseksi, sekoittamalla yleensä n. 40 - 95 p-%:n
kanssa dehydratointiainetta, edullisesti natrium- tai mag-
nesiumsulfaattia, kuten yllä kuvattiin, laskettuna dehyd-
ratointiaineen ja pastan yhteispainosta. Edullisesti n.
45 - 80 p-% dehydratointiainetta käytetään laskettuna
25 dehydratointiaineen ja pastan yhteispainosta. Kun käytetään
dehydratointiaineena osittain hydratoitua materiaalia,
käytettyä määrää on mahdollisesti lisättävä aineen hydraa-
tioasteen mukaan. Koska lisäksi dehydratoiva aine poistaa
vettä pastasta, dehydratoivan aineen hydraatioaste (jos
30 mitään hydratoitumista yleensä tapahtuu) on alunperin al-
haisempi kuin edellä keksinnön mukaisten koostumusten
yhteydessä on mainittu. Täten magnesiumsulfaattihydraat-
tien tapauksessa (kaavassa $MgSO_4 \cdot n'H_2O$) n' :n arvo on pie-
nempi kuin edellä mainitut vastaavat n :n arvot, ja tyypil-
35 lisesti n' :n arvo on noin 1 - noin 4, edullisesti noin 1 -
noin 2.

Edullisesti dehydratointiainetta käytetään hienona jauheena ja käsittely voidaan suorittaa yksinkertaisesti sekoittamalla riittävä aika kuivan seoksen aikaansaamiseksi. Yleensä n. 15 min - 6 tunnin sekoitusaika on riittävä ja tyypillisesti voidaan käyttää n. 30 min. - 4 tunnin sekoitusaikaa.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä dehydratointiaineen määrä ja sekoitusaika säädetään yleensä niin, että muodostuu aineosien homogeeninen seos hiukkasmaisessa, kiinteässä muodossa, jolla on kuivan kiinteän aineen, esim. kuivan jauheen ulkonäkö. Tällainen kuiva kiinteä aine on sellainen kuiva seos, jota tässä vaaditaan, olipa tai ei seos kokonaisuutena kuiva missään absoluuttisessa mielessä. Näin ollen edellyttäen, että dehydratointiaine sitoo läsnä olevan veden eikä se ole vapaa kostuttamaan peroksidia, seos on kuiva.

Valmistettaessa keksinnön mukaisia seoksia muita valinnaisia aineosia voidaan haluttaessa sisällyttää niihin. Niinpä seokset voivat sisältää yhtä tai useampia pinta-aktiivisia yhdisteitä, kelaatteja muodostavia yhdisteitä, vetyperoksidiluovuttajia, esim. urea-vetyperoksidiadduktia tai natriumperboraattia ja värjäysaineita. Seokset voivat sisältää esimerkiksi n. 1 - 2 p-% kiinteää anionista, esim. natriumlauryylisulfaattia tai ionitonta pinta-aktiivista yhdistettä ja väri voidaan aikaansaada käyttäen joko väriainetta tai pigmenttiä, esim. ultramariinia. Erityisesti seokset voivat edullisesti sisältää väriainetta (tyypillisesti sinistä väriä antavaa), joka on stabiili sukkinyyli-peroksidin läsnäollessa, kun se on vesiliuoksessa alla mainitun kaltaisina laimennuksina. Esimerkkinä tällaisesta väriaineesta voidaan mainita kupariftaalosyaniini-kompleksi C.I. Acid Blue 254.

Tämän keksinnön mukaiset seokset ovat biomyrkkyjä, ja tästä johtuen ne ovat hyödyllisiä puhdistus- ja/tai desinfiointi- ja/tai steriointi- ja/tai antiseptisinä

seoksina. Sen ansiosta, että seokset sisältävät sukkinyyli-peroksidia, ne eivät ole vain bakteereja tappavia, vaan myös sieniiä, itiöitä ja ehkä myös viruksia tappavia.

5 Keksinnön mukaisia seoksia voidaan erityisesti käyttää yleiskäyttöön tarkoitettuina kovien pintojen puhdistusaineina, kuten instrumenttien sterilointiaineina tai jodoforin korvikkeena. Sitäpaitsi, koska seokset ovat stabiilin kuivan jauheen muodossa, ne voidaan pakata jakelua, varastointia ja käyttöä varten ilman, että mitään erikois-
10 rajoituksia asetetaan kuljetus- ja varastointiolosuhteille. Kuten alla esitetään, seokset pysyvät aktiivisessa tilassa jopa selvästi yli yhden vuoden varastointijakson jälkeen.

Kun seoksia tarvitaan käyttöön, seokset liuotetaan veteen suurena laimennuksena, tyypillisesti 0,05 - 2 %:n
15 w/w laimennuksena (perustuen n. 20 p-%:n sukkinyyliperoksidipitoisuuteen) ja käytetään välittömästi sen jälkeen, kun ne on saatettu laimennettuun muotoon.

Seuraavassa on esimerkin vuoksi kuvaus keksinnön mukaisten stabiloitujen peroksidiseosten valmistuksesta.

20 Esimerkki 1

0,2 kg 70 p-%:ista sukkinyyliperoksidipastaa vedessä, joka oli saatu Laporte Industries-yhtiöltä, sekoitettiin eri määrien kanssa natrium- ja magnesiumsulfaattia kuivan
25 seoksen saamiseksi. Käytetty dehydratointiaine, sen määrä ja sekoitusolosuhteet ja -aika esitetään taulukossa 1 alla:

30

35

Taulukko 1

	% w/w sukkinyyli- peroksidia 70-%-ise- na w/w pastana vedessä	% w/w magnesium- sulfaatin mono- hydraattina	% w/w natrium- sulfaattia - vedetöntä	Sekoitus- olosuh- teet	Sekoitus- aika
5	10	90	-	Rumpu- sekoitin	4 tuntia
	20	80	-	Rumpu- sekoitin	4 tuntia
10	30	70	-	Rumpu- sekoitin	4 tuntia
	50	50	-	Rumpu- sekoitin	4 tuntia
	10	-	90	Rumpu- sekoitin	4 tuntia
15	20	-	80	Rumpu- sekoitin	4 tuntia
	30	-	70	Rumpu- sekoitin	4 tuntia

20 Varastointiolosuhteissa ympäristön lämpötilassa jo-
kainen yllä valmistetuista kuivista seoksista antoi tulok-
set, jotka osoittivat, että yli yhden vuoden varastointi-
ikä voidaan saavuttaa tämän keksinnön mukaisesti. Tässä
yhteydessä ja esimerkin vuoksi viitataan liitteenä olevaan
25 piirrokseseen, joka esittää aktiivisuuskäyrää ajan funktiona
70 p-%:iselle sukkinyyliperoksidipastalle vedessä verrat-
tuna kahteen kuivaan seokseen, jotka valmistettiin yllä
kuvatulla tavalla. Graafisesti ilmoitetut tulokset saatiin
panoksista, joita säilytettiin n. 20°C:ssa, sukkinyyliper-
30 oksidin painoprosentti määritettiin ottamalla näytteet
sopivin väliajoin ja arvioimalla jäljelle jäävä sukkinyyli-
peroksidi jodimetrisin standardimenetelmin.

Piirroksessa käyrä A esittää 70-%:isen pastan aktii-
visuutta, josta voidaan nähdä, että aktiivisuus laskee
35 alhaiselle tasolle n. 60 päivässä ja n. 90 päivän kohdalla

aktiivisuus on niin alhainen, ettei se ole itse asiassa mitattavissa. Sitävastoin viiva B (seos, jossa on 30 p-% 70-%:ista pastaa ja 70 p-% magnesiumsulfaatin monohydraattia) ja viiva C (seos, jossa on 30 p-% 70-%:ista pastaa ja 70 p-% vedetöntä natriumsulfaattia) osoittavat, että
 5 tämän keksinnön mukaisesti aktiivisuutta ylläpidetään merkittäväällä tasolla paljon pitempi aika.

Esimerkki 2

50 paino-osaa 70 p-%:ista sukkinyyliperoksidipastaa vedessä, joka oli saatu Laporte Industries-yhtiöltä, sekoitettiin 50 paino-osaan magnesiumsulfaatin monohydraattia kuivan seoksen saamiseksi. Pastan antama alkuperäinen sukkinyyliperoksidianalyysi oli 33,3 p-% ja 14 kuukauden varastoinnin jälkeen ympäristön lämpötilassa seos antoi sukkinyyliperoksidimääräksi analyysillä 31,6 p-%.
 10
 15

Esimerkki 3

Suuren mittakaavan panos, joka käsitti 50 kg stabiloitua peroksidiseosta, valmistettiin sekoittamalla 20 kg 70 p-%:ista sukkinyyliperoksidipastaa vedessä 30 kg:aan magnesiumsulfaatin dihydraattia kuivan seoksen muodostamiseksi. Kuiva seos pakattiin 5 kg:n erinä polyeteenisäkkeihin ja niitä säilytettiin vuorostaan kartonkitynnyreissä.
 20

Pastan antama alkuperäinen sukkinyyliperoksidipitoisuus analyysissä oli 29,0 p-%. Sekoituksen ja kuukauden säilytyksen jälkeen ympäristön lämpötilassa pitoisuudessa tapahtui alkuvähennys arvoon 27,0 p-%, mutta yhteensä viiden kuukauden varastoinnin jälkeen ympäristön lämpötilassa sukkinyyliperoksidianalyysi pysyi arvossa 27,0 p-%.
 25
 30

Patenttivaatimukset

1. Stabiloitu peroksidiseos, t u n n e t t u
siitä, että seos sisältää sukkinyyliperoksidia, johon on
sekoitettu vesiliukoista stabilointiainetta, joka voi toi-
mia dehydratointiaineena, mutta joka ei reagoi sukkinyyli-
peroksidin kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n -
n e t t u siitä, että stabilointiaine on epäorgaaninen
yhdiste osittain hydratoituneessa muodossa, edullisesti
natrium- tai magnesiumsulfaatin osittainen hydraatti, jolla
saadaan hapan pH liuoksessa, edullisesti alle 5.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen seos, t u n -
n e t t u siitä, että stabilointiaine on $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, jossa
n:llä on arvo n. 2 - alle 7, edullisesti n. 2 - 3.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen
mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että jokaista
paino-osaa kohti sukkinyyliperoksidia seos sisältää n. 0,1 -
12,5 paino-osaa sitoutunutta vettä ja n. 1 - 50 paino-osaa
dehydratointiainetta, edullisesti n. 0,4 - 1,0 paino-osaa
sitoutunutta vettä ja n. 1 - 3,5 paino-osaa dehydratointi-
ainetta ja vielä edullisemmin n. 0,4 - 0,7 paino-osaa
sitoutunutta vettä ja n. 1,1 - 2,2 paino-osaa dehydratointi-
ainetta.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen
mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää
myös yhtä tai useampia pinta-aktiivisia aineita, kelaat-
teja muodostavia yhdisteitä, vetyperoksidiluovuttajia ja
värjäysaineita.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, t u n -
n e t t u siitä, että se sisältää n. 1 - 2 p-% kiinteää
anionista tai ionitonta pinta-aktiivista ainetta ja/tai
väriainetta, joka on stabiili sukkinyyliperoksidin läsnä-
ollessa laimeassa vesiliuoksessa.

7. Menetelmä sukkinyyliperoksidin valmistamiseksi

stabiilissa hiukkasmaisessa kiinteässä muodossa, jolloin sitä voidaan säilyttää ympäristön lämpötilassa, niin että hajoaminen saadaan minimoiduksi, t u n n e t t u siitä, että pastaa käsitellään vesiliukoisella dehydratointi-
5 aineella, joka ei reagoi sukkinyyliperoksidin kanssa, jota dehydratointiainetta käytetään riittävä määrä kuivan hiukkasmaisen kiinteän aineen, edullisesti jauheen, aikaansaamiseksi.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä,
10 t u n n e t t u siitä, että pasta sisältää vähintään n. 40 p-% sukkinyyliperoksidia, lopun ollessa vettä, ja edullisesti n. 70 p-% sukkinyyliperoksidia ja n. 30 p-% vettä.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen menetelmä,
15 t u n n e t t u siitä, että käytetään n. 40 - 95 p-% dehydratointiainetta perustuen dehydratointiaineen ja pastan kokonaispainoon ja edullisesti n. 45 - 80 p-% dehydratointiainetta.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 7 - 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dehydratointi-
20 aine on vedetön natrium- tai magnesiumsulfaatti tai niiden osittainen hydraatti, edullisesti magnesiumsulfaatin monohydraatti tai dihydraatti.

25

30

35

Patentkrav:

1. Stabiliserad peroxidkompositon, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att kompositionen omfattar succinyl-
5 peroxid i blandning med ett vattenlösligt stabiliserings-
medel, vilket kan fungera som dehydratiseringsmedel men
som ej reagerar med succinylperoxid.
2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att stabiliseringsmedlet är en oorga-
10 nisk förening i en partiellt hydratiserad form, företrä-
desvis ett partiellt hydrat av natrium- eller magnesium-
sulfat, med vilket i lösningen uppnås ett surt pH, företrä-
desvis under 5.
3. Komposition enligt patentkravet 2, k ä n n e -
15 t e c k n a d därav, att stabiliseringsmedlet är $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
vari n har ett värde från ca 2 till mindre än 7, företrä-
desvis från ca 2 till ca 3.
4. Komposition enligt något av de föregående patent-
kraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att för varje vikt-
20 del succinylperoxid innehåller kompositionen ca 0,1 - 12,5
viktdelar bundet vatten och ca 1-50 viktdelar dehydratise-
ringsmedel, företrädesvis ca 0,4 - 1,0 viktdelar bundet vat-
ten och ca 1-3,5 viktdelar dehydratiseringsmedel och allra
helst 0,4 - 0,7 viktdelar bundet vatten och ca 1,1 - 2,2
25 viktdelar dehydratiseringsmedel.
5. Komposition enligt något av de föregående patent-
kraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att den även inne-
håller ett eller flera ytaktiva medel, kelatbildande medel,
veteperoxidavgivare och färgmedel.,
- 30 6. Komposition enligt patentkravet 5, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den innehåller ca 1 - 2 vikt-%
fast, anjoniskt eller joniskt inaktivt ytaktivt medel och/
eller färgämne, vilka är stabila i närvaro av succinylpe-
roxid i utspädd vattenlösning.

7. Förfarande för framställning av succinylperoxid i stabil, partikelartat fast form, varvid den kan uppbe-
varas i omgivningens temperatur så att sönderfallet bringas
till ett minimum, k ä n n e t e c k n a t därav, att pas-
5 tan behandlas med ett vattenlösligt dehydratiseringsmedel,
vilket ej reagerar med succinylperoxid, varvid dehydrati-
seringsmedlet används i en tillräcklig mängd för erhållande
av ett torrt partikelartat fast material, företrädesvis
ett pulver.
- 10 8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att pastan innehåller åtminstone ca
40 vikt-% succinylperoxid, varvid återstoden är vatten,
och företrädesvis ca 70 vikt-% succinylperoxid och ca 30
vikt-% vatten.
- 15 9. Förfarande enligt patentkravet 7 eller 8, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att man använder ca 40-95 vikt-%
dehydratiseringsmedel, baserat på totalvikten av dehydrati-
seringsmedel.
- 20 10. Förfarande enligt något av patentkraven 7-9,
k ä n n e t e c k n a t därav, att dehydratiseringsmedlet
är ett vattenfritt natrium- eller magnesiumsulfat eller
deras partiella hydrat, företrädesvis monohydrat eller di-
hydrat av magnesiumsulfat.

p-% sukinyyliperoksidia näytteessä

