

(由本局填寫)

| |
|--------|
| 承辦人代碼： |
| 大類： |
| IPC分類： |

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權
 歐洲專利機構 1998年08月12日 98202708.8 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

錄

五、發明說明(1)

本發明有關一種特定之過氧化物、其製備方法、及其同途。本發明尤其有關一種製備此等過氧化物之方法，其係使對應之過氧化酮與烷基·乙烯基醚或縮醛之反應。最後，本發明有關一種此等過氧化物作為聚合起始劑、供不飽和聚酯使用之固化劑、及作為修飾劑之用途，且有關一種包含此等過氧化物之調配物。

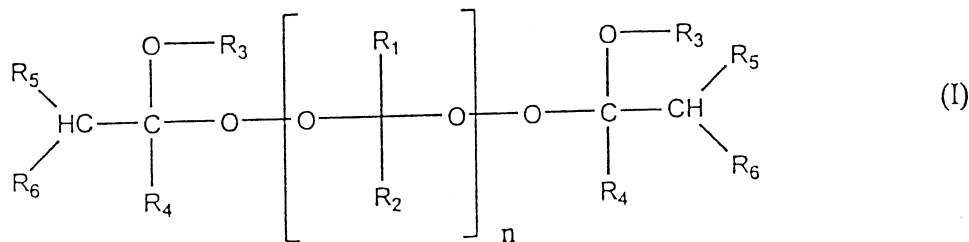
US-A-3,576,826 揭示一種醚過氧化合物及由 α -經取代之乙烯基醚製備彼者之方法。於醚過氧化物類(V)中，相鄰過氧化基可由不確定之脂族或環脂族基團分隔。

本發明之目的係提出一種新穎之過氧化物，其可作為聚合起始劑、供不飽和聚酯使用之固化劑、及修飾劑。

本發明另一目的係針對US-A-3,576,826之化合物提出一種具有高反應性之過氧化物。

本發明另一目的係針對US-A-3,576,826之化合物提出一種於室溫下具有較佳儲存安定性之過氧化物。

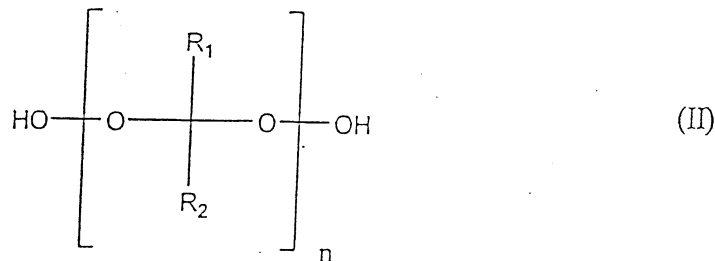
是故，本發明提出一種製備具有通式(I)過氧化物之方法，



其中 $n = 1$ 或 2 ， R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 及 R_6 個別選自氫、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 環烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、及 C_7 - C_{20} 烷芳基，或 R_1 及 R_2 形成一 C_3 - C_{12} 環烷基，

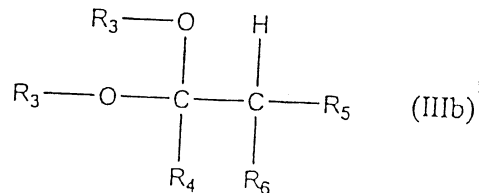
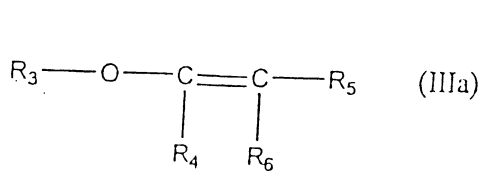
五、發明說明(2)

該基團可包括直鏈或分枝鏈烷基部分；而 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 及 R_6 各可視情況經一或多個選自羥基、烷氧基、直鏈或分枝鏈烷基、芳氧基、鹵素、酯、羧基、腈、及鹽胺基之基團所取代，且 R_1 及 R_2 可形成一環，而 R_3 係個別選自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 環烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、及 C_7 - C_{20} 烷芳基，該基團可包括直鏈或分枝鏈烷基部分；而 R_3 可視情況經一或多個選自羥基、烷氧基、直鏈或分枝鏈烷基、烷氧基、芳氧基、鹵素、酯、羧基、腈、及鹽胺基之基團所取代，而視情況經取代之 R_3 、 R_4 、 R_5 、及 R_6 中之任一對可形成一環，其包括具有通式(II)之對應過氧化酮



其中 n 、 R_1 、及 R_2 具有前述定義，

與具有通式(IIIa)之烷基·乙烯基醚或與具有通式(IIIb)之縮醛

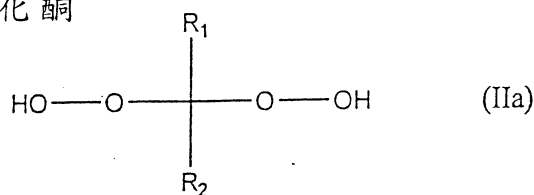


其中 R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 具有前述定義，於觸媒存在下反應。

五、發明說明 (3)

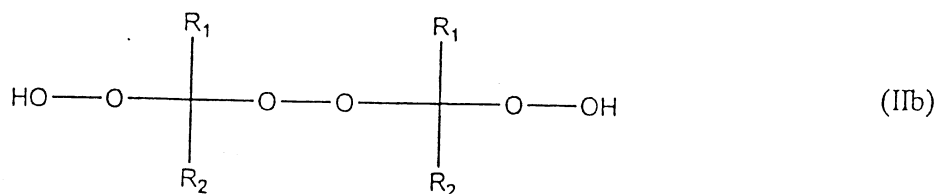
該式II之過氧化酮可為所謂之 T_4 -過氧化酮($n=1$)及/或所謂之 T_3 -過氧化酮($n=2$)。

適於與該式IIIa之烷基·乙烯基醚或該式IIIb之縮醛反應之通式IIa之 T_4 -過氧化酮



有自以下酮類形成者：丙酮、乙醯基苯、甲基·正戊基甲酮、乙基·丁基甲酮、乙基·丙基甲酮、甲基·異戊基甲酮、甲基·庚基甲酮、甲基·己基甲酮、乙基·戊基甲酮、二乙基甲酮、二丙基甲酮、甲基·乙基甲酮、甲基·異丁基甲酮、甲基·異丙基甲酮、甲基·丙基甲酮、甲基·正丁基甲酮、甲基·第三丁基甲酮、甲基·環己酮、異丁基·庚基甲酮、二異丁基甲酮、甲氧基丙酮、環己酮、3,3,5-三甲基環己酮、乙醯基丙酸 N-丁酯、乙醯基乙酸乙酯、甲基·卞基甲酮、苯基·乙基甲酮、甲基·氯甲基甲酮、甲基·溴甲基甲酮；亦可使用其他具有適當之對應於式II過氧化物之 R_1 及 R_2 基團之酮類，及兩種或多種不同酮類之混合物。

適於與該式IIIa之烷基·乙烯基醚或該縮醛IIIb反應之通式IIb之 T_3 -過氧化酮



五、發明說明(4)

係為自與 T₄-過氧化酮使用者相同之酮衍生。

該過氧化酮以自甲基·乙基甲酮、甲基·異丙基甲酮、甲基·異丁基甲酮、丙酮、環己酮及/或3,3,5-三甲基環己酮衍生形成或衍生。以甲基·異丁基甲酮及甲基·乙基甲酮最佳。

式 IIIa 之烷基·乙烯基醚(其中 R₄ 係為氫)可例示如下:

乙烯基 2,2-雙(乙烯氧甲基)丁基醚、烯丙基·2,3-環氧丙基醚、正丙基·乙烯基醚、1-乙氧基-4-甲基-1-壬烯、第三戊基·乙烯基醚、2,2-雙(4-乙烯氧苯基)丙烷、十六基·乙烯基醚、甲基·乙烯基醚、4-甲基己基·乙烯基醚、2-乙烯氧基乙醇、4-甲基-1-癸烯基·乙烯基醚、卞基·1-甲基乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、第三丁基·乙烯基醚、異丁基·乙烯基醚、環己烷二甲醇二乙烯基醚、環己基·乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、1-乙氧基-4-(1-乙氧基乙烯基)-3,3,5,5-四甲基環己烯、烯丙基·乙烯基醚、異丙基·乙烯基醚、乙基·乙烯基醚、四(乙二醇)二乙烯基醚、1-甲氧基-1-丁-3-炔、庚基·乙烯基醚、4-(1-乙氧基乙烯基)-3,3,5,5-四甲基環己酮、2-丁氧乙基·乙烯基醚、烯丙基·乙基醚、二乙烯基醚、1,3-二乙氧基-2,2-二甲基丙烷、4-乙烯氧基丁醇、二(乙二醇)二乙烯基醚、4-(乙烯氧基甲基)環己基甲醇、異戊基·乙烯基醚、二(乙二醇)單乙烯基醚、正丁基·乙烯基醚、1,4-雙(2-乙烯氧基乙基)苯、己烷二醇二乙烯基醚、1-甲氧基-1,3-丁二烯、癸基·乙烯基醚、4-(烯丙氧基甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(5)

基)-1,3-二氧戊環-2-酮、1,1-二乙基丙基乙烯基醚、2-甲氧基乙烯基苯、辛基·乙烯基醚、雙(乙烯氧基)甲烷、1,4-二甲氧基-1,3-丁二烯、三(乙二醇)二乙烯基醚、戊基·乙烯基醚、十八基·乙烯基醚、三(乙二醇)甲基·乙烯基醚、2,3-環氧丙基·乙烯基醚、十二基·乙烯基醚、1,1-雙(乙烯氧基)丁烷、己基·乙烯基醚、6-乙烯氧基己醇、(Z)-1-甲氧基-1-丁-3-炔、苯基·乙烯基醚、2-乙基己基·乙烯基醚、聚-THF-二乙烯基醚、pluriol-E-200-二乙烯基醚、三羥甲基丙烷三乙烯基醚、胺丙基·乙烯基醚、2-二乙胺乙基·乙烯基醚、乙基·丙烯基醚。

其中R₄係為烷基之式IIIa烷基·乙烯基醚之實例如下:2-甲氧基-2-丁烯、1,1,3-三甲氧基丙烷、2,3-二甲氧基-1,3-丁二烯、2-甲氧基丙烯、2-乙氧基丙烯、2-異丁氧基丙烯、2-乙氧基-2-丁烯、2-異丁氧基-2-丙烯。經三取代之環狀烷基·乙烯基醚之實例有1-甲氧基-2-甲基環己烯及2-甲氧基-2-甲基-2-丁烯。該環狀烷基·乙烯基醚之實例有2-甲基-2,3-二氫吡喃、2-甲基-3,4-二氫吡喃、3,4-二氫吡喃、1-甲氧基環己烯。以乙基·乙烯基醚、異丁基·乙烯基醚、丙基·乙烯基醚、及丁基·乙烯基醚為佳。而異丁基乙烯基醚最佳。

式IIIa之縮醛的實例有2,2-二甲氧丙烷、2,2-二乙氧丙烷(R₄係為烷基)或1,1-二甲氧基丁烷、2-丙基-1,3-二氧戊環、1,1-二甲氧基乙烷、1,1-二乙氧基乙烷、1,1-二乙氧基丙烷、及1,1-二甲氧基環己烷(R₄係為氫)。以1,1-

五、發明說明 (6)

二甲氧基乙烷為佳。

式II之過氧化酮與式IIIa之烷基·乙烯基醚或式IIIb之縮醛間之反應係於習用於此類加成反應之條件下進行。溫度通常係於0-50°C範圍內，以介於10-25°C間為佳。反應係於酸觸媒存在下進行。酸觸媒量通常係為0.01-30克/莫耳，以0.1-15克/莫耳過氧化酮為佳。

該方法所使用之酸觸媒係為習用酸性觸媒諸如C₁-C₁₀烷或芳基磺酸、鹵化C₁-C₁₀烷磺酸或一或多種此等化合物之混合物。較佳觸媒有-但不限於-對甲苯磺酸及甲磺酸。雖然此反應可於不使用溶劑之下進行，但以於習用均勻溶劑系統中進行反應為佳。

適當之溶劑通常有烴溶劑、酯類、芳族烴溶劑、芳烷基溶劑、石蠟油、白油、及聚矽氧油、及其混合物。可使用之溶劑包括但不限於苯、二甲苯、甲苯、1,3,5-三甲基苯、己烷、烷類之氫化寡聚物諸如Isopar^R產物(例如Exxon)、Shellsol^R產物(例如Shell)、戊烷、庚烷、癸烷、異十二烷、十氫萘、苯二甲酸二丁酯、己二酸二辛酯、對苯二甲酸二辛酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊烷二醇二異丁酸酯、卞酸丁酯等。石蠟油中可作為溶劑者有鏈烷柴油。本發明亦可使用其他油類，包括白油、經環氧化之大豆油、及聚矽氧油。

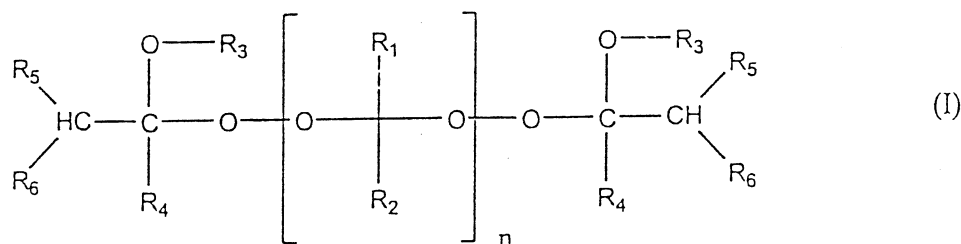
R₄以氫為佳，因為過氧化物於室溫下顯示較佳之儲存安定性，而對於水解較不敏感。而R₄及R₅及/或R₆係為氫更佳。

五、發明說明(7)

過氧化物之製備方法通常係進行至使得式 IIIa 之烷基·
 乙烯基醚或式 IIIb 之縮醛之當量係介於 1-5 當量之範圍
 內。該範圍以由 1.5 至 3.0 當量為佳，而由 2.0 至 2.5 當量
 更佳。此等當量數係經選擇，以使化學產率最佳化。

已知於該製備方法中，所使用之過氧化酮可為純式
 IIa(T₄) 過氧化酮或式 IIb(T₃) 過氧化酮。就特定性質而
 言，可建議使用 T₃-或 T₄-過氧化酮之混合物。例如 T₃-或
 T₄-過氧化酮可包含 5 百分比-30 百分比例如 5 百分比-25 百
 分比及 10 百分比-15 百分比之其他過氧化酮。

此外，本發明有關一種式 I 之過氧化物



其中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 及 R₆ 具有前述定義，而可使
 用前述方法製得。

使用本發明製備方法產製之過氧化物可作為供聚合物產
 製使用之起始劑，尤其是用以製備聚(氯乙烯)、丙烯酸
 (共)聚合物、聚苯乙烯、聚乙烯，用以固化不飽和聚酯樹
 脂，及用於聚合物修飾(諸如單體之接枝)。

於本發明中，該聚合係藉著任何習用方法進行，不同處
 係使用特定之自由基聚合起始劑(或組合物)。該聚合方法
 可使用一般方式進行，例如本體、懸浮、乳化或溶液。若

五、發明說明(8)

產製乙烯(共)聚合物，則該反應通常係於高壓下進行，例如約1000至約3500巴。

起始劑用量視聚合溫度、去除聚合熱之能力、及可使用之單體種類、及所施加之壓力而定，應係可進行聚合之有效量。以該(共)聚合物之重量計，通常使用由0.001 - 25重量百分比之過氧化物。使用0.001 - 20重量百分比過氧化物為佳，而由0.001 - 15重量百分比更佳。

就本發明之大部分反應而言，聚合溫度通常係為30°C至350°C，以40°C至300°C為佳。若溫度低於30°C，則聚合時間通常變得太長。然而，當超過350°C時，該自由基聚合起始劑於聚合之初階耗盡，而難以得到高轉化率。然而，為了降低未反應單體之量，亦可使用溫度分佈型進行聚合，例如於低於100°C下進行起始聚合，而提高溫度至高於100°C以完成聚合。此等變化皆為熟習此技藝者已知，而可視特定聚合方法及所使用之特定自由基聚合起始劑而毫無困難地選擇反應條件。

適於使用本發明過氧化物聚合之單體有烯烴或烯鍵不飽和單體，例如經取代或不經取代之乙烯基芳族單體，包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、及鹵化苯乙烯；二乙烯基苯；乙烯；烯鍵不飽和羧酸及其衍生物，諸如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、及甲基丙烯酸縮水甘油酯；烯鍵不飽和腈類及醯胺類，諸如丙烯腈、甲基丙烯腈、及丙烯醯胺；經取代或不

五、發明說明(9)

經取代之烯鍵不飽和單體，諸如丁二烯、異戊間二烯、及氯丁二烯；乙烯基酯，諸如乙酸乙烯酯及丙酸乙烯酯；烯鍵不飽和二羧酸及其衍生物，包括單-及二酯、酞類、及醯亞胺類，諸如順丁烯二酞、檸康酞、檸康酸、衣康酸、耐地酞(nadic anhydride)、順丁烯二酸、反丁烯二酸、芳基、烷基及芳烷基檸康醯亞胺類及順丁烯二醯亞胺類；乙烯基鹵，諸如二氯乙烯及1,1-二氯乙烯；乙烯基醚，諸如甲基·乙烯基醚及正丁基·乙烯基醚；烯烴，諸如異丁烯及4-甲基戊烯；烯丙基化合物，諸如(二)烯丙基酯，例如苯二甲酸二烯丙酯、碳酸(二)烯丙酯、及(異)氰尿酸三烯丙酯。

(共)聚合期間，該調配物亦可含有一般添加劑及填料。該添加劑之實例可為：安定劑諸如氧化、熱或紫外線降解之抑制劑、潤滑劑、增量油、pH控制物質諸如碳酸鈣、脫模劑、著色劑、強化或非強化填料諸如二氧化矽、黏土、白堊、碳黑、及纖維狀物質諸如玻璃纖維、增塑劑、稀釋劑、鏈轉移劑、加速劑、及其他類型之過氧化物。此等添加劑可於一般用量下使用。

最後，可使用本發明聚合方法將官能基導入該(共)聚合物中。此係採用鍵結著一或多個官能基之過氧化物達成。此等官能基於由該過氧化物所形成之自由基中保持不變，而被導入該(共)聚合物中。可使用習用聚合條件及設備以達成本發明之目的。

本發明可作為供不飽和聚酯及不飽和聚酯樹脂使用固化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (10)

劑之過氧化物通常包括不飽和聚酯及一或多種烯鍵不飽和單體。適當之可聚合單體包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、乙烯基卞基氯、二乙烯基苯、順丁烯二酸二烯丙酯、反丁烯二酸二丁酯、磷酸三烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、苯二甲酸二烯丙酯、反丁烯二酸二烯丙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯、及其可與不飽和聚酯共聚之混合物。該不飽和聚酯係為例如使用飽和及不飽和二-或多元醇諸如乙二醇、二(乙二醇)、三(乙二醇)、1,2-及1,3-丙烷二醇、1,2-、1,3-及1,4-丁烷二醇、2,2-二甲基-1,3-丙烷二醇、2-羥甲基-2-甲基-1,3-丙烷二醇、2-丁烯-1,4-二醇、1,4,4-三甲基-1,3-戊烷二醇、甘油、季戊四醇、甘露糖醇等酯化至少一個烯鍵不飽和二-或多羧酸、酐或酸鹵化物諸如順丁烯二酸、反丁烯二酸、戊烯二酸、衣康酸、中康酸、檸康酸、烯丙基丙二酸、四氫苯二甲酸等所得之聚酯。該二-或多羧酸可部分被飽和二-或多羧酸諸如己二酸、琥珀酸等、及/或芳族二-或多羧酸諸如苯二甲酸、偏苯三酸、1,2,4,5-苯四酸、異苯二甲酸、及對苯二甲酸所置換。所使用之酸可經諸如鹵素之基團所取代。適當之鹵化酸包括例如四氯苯二甲酸及四溴苯二甲酸。

本發明過氧化物適用於修飾聚合物，諸如降解、交聯或接枝。若為本發明含官能基過氧化物，則此等過氧化物尤其可用於將單體接枝於聚合物諸如聚烯烴及彈料上之方法，及將聚烯烴官能化。

五、發明說明 (11)

該過氧化物通常可以各種方式與該(共)聚合物接觸，視該修飾方法之特定目的而定。

聚合物材料可為固體狀態、熔化狀態、溶液形式(彈料)、塑料狀態或任何物理形式，包括細粒(薄片)、丸粒、薄膜、片材、熔體、溶液等。聚合物亦可為液體形式，例如液體橡膠。

通常任何包含可去除氫原子之(共)聚合物尤其是聚烯烴皆可藉本發明方法修飾。

本發明修飾方法之過氧化物用量應可於處理一(共)聚合物時充分地修飾該(共)聚合物。尤其應可採用以該(共)聚合物重量計由0.001 - 15.0重量百分比之過氧化物。採用由0.005 - 10.0重量百分比更佳。而0.01 - 5.0重量百分比之量最佳。

該過氧化物可於粉末、顆粒、丸粒、錠粒、薄片、厚片、糊漿、固體母料、及液體之形式下製備、輸送、儲存、及施加。此等調配物可具有分散液形式，諸如懸浮液或乳液。其可視該特定過氧化物及其於該調配物中之濃度而視情況增加黏度。此等形式之優勢部分由其應用決定，而部分由其混合之方式決定。而且，安全之考量亦扮演了重要角色，故特定組合物中需摻入鈍化劑以確定其安全性。

本發明調配物可輸送，具儲存安定性，而含有1.0 - 90重量百分比之一或多種本發明過氧化物。可輸送意指本發明調配物通過加壓容器測試(PVT)。儲存安定性意指本發明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (13)

酯、反丁烯二酸二甲酯、異苯二甲酸二甲酯、磷酸三苯酯、三卞酸甘油酯、三甲基油烷三卞酸酯、對苯二甲酸二環己酯、石蠟、異苯二甲酸二環己酯、聚合物、及無機擔體。無機擔體包括材料諸如煙霧狀二氧化矽、疏水性二氧化矽、白堊、白粉、經表面處理之黏土諸如經矽烷處理之黏土、經鍛燒之黏土及滑石。

可使用於本發明調配物中之聚合物包括聚乙烯、聚丙烯、乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丙烯/二烯單體三聚物、經氯磺酸化之聚乙烯、氯化聚乙烯、聚丁烯、聚異丁烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚異戊間二烯、聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物、天然橡膠、丁二烯/丙烯腈共聚物、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯三聚物、聚矽氧橡膠、聚胺基甲酸乙酯、聚硫醚、固體石蠟、及聚己內酯。

儲存安定性之調配物需兼具有物理及化學安定性。物理安定性調配物意指該調配物於儲存時不會有明顯之相分離。本發明調配物之物理安定性於某些情況下可藉著添加一或多種觸變劑而改善，選自纖維素酯、氯化蓖麻油、及煙霧狀二氧化矽。該纖維素酯實例有纖維素與選自例如乙酸、丙酸、丁酸、苯二甲酸、偏苯三酸、及其混合物之酸化化合物之反應產物。

化學安定性調配物意指於儲存時不會有明顯之活性氧含量損失之調配物。本發明調配物之化學安定性於某些情況下可藉著添加一或多種已知之添加劑包括懸浮劑諸如吡啶二羧酸及/或抗氧劑諸如2,6-(第三丁基)-4-甲基酚及對壬

五、發明說明 (14)

基酚而改善。

本發明調配物亦可含有選擇性之其他添加劑，先決條件為其對於該調配物之輸送性及/或儲存安定性不具有明顯之負面影響。該添加劑之實例可為：防結塊劑、自由流動劑、抗臭氣劑、抗氧劑、抗降解劑、紫外線安定劑、活性助劑、殺菌劑、抗靜電劑、顏料、染料、偶聯劑、分散助劑、發泡劑、潤滑劑、操作油、及脫模劑。此等添加劑可於一般用量下使用。

本發明過氧化物亦可於分散液形式下使用，以於極性介質中為佳。用以分散本發明起始劑之介質應對該起始劑呈惰性，而極性高至該起始劑難以溶解。該起始劑以分散於水中或醇中為佳。分散於水中最佳。亦期望使用容易完全去除之介質。此外，使用水所產生之器官感覺及其他缺點遠少於使用目前經常使用之有機溶劑諸如甲苯及二甲苯。

如熟習此技藝者已知，於起始劑分散液中使用其他佐劑係確定具有夠長時間之分散液化學及/或物理安定性所需或所必要。例如，若起始劑分散液之儲存溫度低於用以分散該起始劑之介質之冰點，則可添加適當之冰點抑制以防止冰凍。而且可使用各式各樣之物質以改變該調配物之流變性。結果，通常使用一或多種界面活性物質及一或多種增稠劑。若需要，可於調配物中摻入其他添加劑。該添加劑之實例可為所述之pH緩衝劑、殺生物劑、防止該起始劑過早分解之化學安定劑、及防止該分散液中之粒徑增大之防老劑。

五、發明說明 (15)

以下實施例係說明本發明過氧化物之製備方法及其應用。

實施例 1

2,2-雙(1-(1-甲基丙氧基)乙基丙氧基)丁烷與雙[1-甲基-1-(1-(2-甲基丙氧基)乙基過氧)丙基]過氧之混合物的製備

於含有 27.82 重量百分比過氧化 2,2-雙(過氧化氫)丁烷 T₄ 甲酮及 14.4 重量百分比雙(1-過氧化氫-1-甲基丙基)過氧 T₃ 之 25 克過氧化甲基·乙基甲酮於苯二甲酸二甲酯中之攪拌溶液中添加 0.86 克對甲苯磺酸單水合物。之後於 16 分鐘內添加 18.3 克異丁基·乙烯基醚，反應溫度藉冰水浴保持 20°C。混合物於 20°C 下攪拌 2 分鐘，以氫氧化鹽溶液洗滌，以硫酸鎂乾燥，產生 41.6 克活性氧含量為 6.33 百分比之產物(化學產率:90 百分比)。

下表 1 表示本發明其他過氧化物之製備結果(R₁= 甲基；R₄、R₅及 R₆= H)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (16)

表 1

| 實施例 | R3 | R2 | n=1:n=2 莫耳/莫耳 | 溶劑 | 產率 (%) | 活性氧 (%) |
|-----|-----|-----|------------------|---------|-----------|------------|
| 1a | 乙基 | 乙基 | 56 : 44 | 苯二甲酸二甲酯 | 87 | 7.04 |
| 1b | 乙基 | 乙基 | 77 : 23 | 苯二甲酸二甲酯 | 90 | 7.52 |
| 1c | 異丁基 | 乙基 | 56 : 44 | 苯二甲酸二甲酯 | 91 | 6.24 |
| 1d | 異丁基 | 乙基 | 77 : 23 | 苯二甲酸二甲酯 | 91 | 6.33 |
| 1e | 乙基 | 異丁基 | 16 : 84 | 十五烷 | 97 | 5.89 |
| 1f | 正丙基 | 異丁基 | 43 : 57 | 異十二烷 | 93 | 6.53 |
| 1g | 正丙基 | 異丁基 | 43 : 57 | 異十二烷 | 88 | 6.20 |
| 1h | 異丁基 | 異丁基 | 43 : 57 | 異十二烷 | 90 | 6.41 |
| 1i | 異丁基 | 異丁基 | 96 : 4 | 乙酸乙酯 | 77 | 5.46 |
| 1j | 異丁基 | 異丁基 | 0 : 100 | 異十二烷 | 70 | 6.26 |

實施例 2

2,2-雙(1-甲氧基-1-甲基乙基過氧)-4-甲基戊烷與雙(1-(1-甲氧基-1-甲基乙基過氧)1,3-二甲基丁基)過氧之混合物的製備

於含有 7.89 重量百分比二氫過氧-1,3-二甲基丁烷及 36.84 重量百分比雙(1-過氧化氫)-1,3-二甲基丁基)過氧之 50 克過氧化甲基·異丁基甲酮於十五烷中之攪拌溶液中添加 0.60 克乙酸。之後使用 10 分鐘添加 13.73 克 2-甲氧基丙烯，反應溫度以冰水浴冷卻而保持 20 °C。混合物攪拌 30 分鐘，添加 1.20 克乙酸。混合物放置隔夜，產生 65 克活性氧含量為 6.15 百分比之產物。化學產率：97 百分比。

五、發明說明 (17)

實施例 3

1,1-雙(1-異丁氧基乙基過氧)環己烷之製備

30克1,1-二氫過氧環己烷於乙酸乙酯中之攪拌溶液中添加0.4克對甲苯磺酸。之後於10分鐘內添加19.6克異丁基·乙氧基醚，反應溫度以冰水浴冷卻而保持20°C。混合物攪拌60分鐘。混合物以碳酸氫鈉溶液洗滌並以硫酸鎂乾燥。產生35毫克活性氧含量6.75百分比之產物。化學產率:67百分比。

實施例 4

2,2-雙(1-乙氧基丙基過氧)-4-甲基戊烷之製備

含有35.7重量百分比雙(1-過氧化氫-1,3-二甲基丁基)過氧之5克過氧化甲基·異丁基甲酮於異十二烷中之攪拌溶液中添加0.05克對-甲苯磺酸。之後於10分鐘內添加1.8克乙基·丙氧基醚，反應溫度以冰水浴冷卻保持20°C。混合物於15°C下攪拌20分鐘。混合物以碳酸氫鹽溶液洗滌，以硫酸鎂乾燥，產生5.8克活性氧含量為5.12百分比之產物，化學產率:91百分比。

實施例 5

2,2-雙(1-甲氧基丁基過氧)丁烷與二(1-(1-甲氧基丁基過氧)-1-甲基丙基)過氧之混合物之製備

於含有27.82重量百分比之2,2-雙(過氧化氫)丁烷及14.4重量百分比雙(1-過氧化氫-1-甲基丙基)過氧之25克過氧化甲基·乙基甲酮於苯二甲酸二甲酯中之攪拌溶液中添加0.86克對-甲苯磺酸單水合物。之後於16分鐘內添加21.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

克 1,1-二甲氧基丁烷，以冰水浴冷卻以使反應溫度保持 20°C。混合物再於 20°C 下攪拌 20 分鐘，以碳酸氫鹽溶液洗滌，以硫酸鎂乾燥，產生 35.2 克活性氧含量 6.68 百分比之產物(化學產率:90 百分比)。

實施例 6

不飽和聚酯之固化

測定過氧化物作為供不飽和聚酯使用之固化劑時之固化性能，與己酸第三丁基過氧-2-乙酯比較。

於 100°C 下，使用含有 100 份聚酯樹脂、150 份作為填料之砂、及 1 份過氧化物之複合物測定時間-溫度曲線。此係根據塑料協會所列示之方法進行。將 25 克複合物倒入試管中，一熱偶穿過蓋子而位於該管之中心。將玻璃試管置入保持特定試驗溫度之油浴中，測定時間-溫度曲線。由該曲線測定以下參數。

膠凝時間(GT) = 較油浴低 16.7°C 及高 5.6°C 之間所經過之時間。

到達最大放熱之時間(TTP) = 開始實驗及達到最高溫度間所經過之時間。

最大放熱(PE) = 達到之最高溫度。結果列示於表 2 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

表 2

| 過氧化物 | 試驗溫度，°C | GT 時間 | TTP，分鐘 | PE °C |
|-------------------|---------|-------|--------|-------|
| 過氧-2-乙基己酸 第三丁酯 | 100 | 0.87 | 3.4 | 197 |
| 實施例 1c | 100 | 2.17 | 5.57 | 184 |
| 實施例 1g | 100 | 0.78 | 3.38 | 197 |
| 實施例 1h | 100 | 0.67 | 3.22 | 195 |

實施例 7

高固體丙烯酸樹脂合成

測定本發明過氧化物用以產製高固體丙烯酸樹脂之適用性，並與過氧-2-乙基己酸第三丁酯比較。

於裝置有渦輪攪拌器、熱偶、回流冷凝器、及注射入口之套層玻璃實施例中進行聚合。於單體中添加過氧化物起始劑。混合物於預定溫度下於約4小時內經由實驗室泵量入位於該攪拌容器中之溶劑中。反應再持續一小時，以減少殘留之單體/起始劑。測定所得之樹脂之分子量、顏色、及固體百分比。溫度係為165°C。而結果列示於表3。

表 3

| 起始劑 | 起始劑 毫當量/ 100 克 M | 固體含量 (%) | Mw (克/莫耳) | Mn (克/莫耳) | 聚合度 分佈性 |
|-------------------|------------------------|-------------|--------------|--------------|------------|
| 實施例 1 | 30 | 71.0 | 5400 | 2700 | 2.0 |
| 過氧-2-乙基己酸 第三丁酯 | 30 | 74.3 | 5400 | 2900 | 1.9 |

五、發明說明 (20)

配方：

單體(以重量份數計)

| | |
|---------------------|----------|
| 丙烯酸正丁酯(BA) | : 40 |
| 苯乙烯(STY) | : 20 |
| 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯(HEMA) | : 28 |
| 甲基丙烯酸甲酯(MMA) | : 10 |
| 甲基丙烯酸(MA) | : 2 |
| Solvesso 100(S-100) | : 40(溶劑) |

起始劑濃度: 30 毫當量/100 克單體

溫度: 165 °C

分子量係使用聚苯乙烯標準物根據 Akzo Nobel 之 AR/94.14-1/HPLC 而以凝膠滲透層析測定。固體含量係由非揮發性物質之百分比決定(於 150 °C 下 0.5 小時)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

90. 2. -7修正
年 月 日
補充

| | |
|------|-----------|
| 申請日期 | 88. 8. 23 |
| 案 號 | 88114386 |
| 類 別 | C08K 5/00 |

A4
C4

中文說明書修正頁(90年2月)

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 542847
新 型

| | | |
|------------|---------------|---|
| 一、發明 名稱 | 中 文 | 製備過氧化物之方法，新穎過氧化物及含其之調配物 |
| | 英 文 | PROCESS FOR THE PREPARATION OF PEROXIDES NOVEL PEROXIDES AND FORMULATIONS COMPRISING THE SAME |
| 二、發明 人 | 姓 名 | 1. 安娜 格達 文 迪 伯維坎-包門 3. 約翰 梅傑 2. 伯哈德 迪 維里斯 4. 伊傑 阿瑁 賽德 |
| | 國 籍 | 1.2.3.4.均荷蘭 |
| 三、申請人 | 住、居所 | 1. 荷蘭尼克市亞培塞街12號 2. 荷蘭赫德威市希斯克道44號 3. 荷蘭丹維特市爾海里格街18號 4. 荷蘭丹維特市史蘭根堡街603號 |
| | 姓 名 (名稱) | 荷蘭商艾克索諾貝爾公司 |
| | 國 籍 | 荷蘭 |
| | 住、居所 (事務所) | 荷蘭亞罕市韋伯路76號 |
| | 代 表 人 姓 名 | 1. 彼得 . 柯尼里斯 . 夏克威克 2. 高特 . 菲德 |

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(12)

調配物於標準條件下於合理之儲存期間兼具有化學及物理安定性。

本發明較佳調配物含有10 - 90重量百分比之一或多種過氧化物，此等調配物以含有30 - 90重量百分比之過氧化物更佳，而此等調配物含有40 - 80重量百分比之過氧化物最佳。

本發明調配物可為液體、固體或糊漿，視該過氧化物之熔點及所使用之稀釋劑而定。液體調配物可使用供過氧化酮使用之液體鈍化劑、液體增塑劑、有機過氧化物、及其混合物作為稀釋劑而產製。本發明液體成分通常佔有該組合物之1 - 99重量百分比，以10 - 90重量百分比之液體調配物係由液體稀釋劑所組成佳，30 - 90重量百分比更佳，而40 - 80重量百分比最佳。

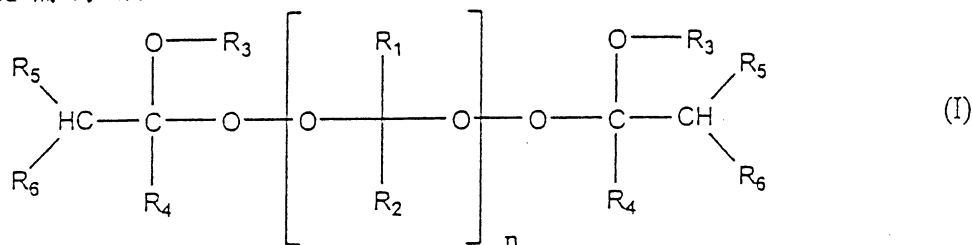
已知特定之鈍化劑不適於使用所有本發明過氧化物。尤其，為了得到安全組合物，該鈍化劑相對於該過氧化物之分解溫度應具有特定最低閃燃點及沸點，使得該鈍化劑不因沸騰而濃縮而不安全之過氧化酮組合物。因此，下述之低沸點鈍化劑可能僅能與本發明中特定的具有低分解溫度之經取代過氧化物合併使用。

於液體調配物中使用液體載體或稀釋劑。該載體或稀釋劑以一溶劑為佳。該溶劑之實例係為前述用以製備各種過氧化物者。

於本發明固體及/或糊將調配物中，使用固體載體材料。該固體載體之實例有低熔點固體諸如苯二甲酸二環己

四、中文發明摘要(發明之名稱：製備過氧化物之方法，新穎過氧化物及含其之調配物)

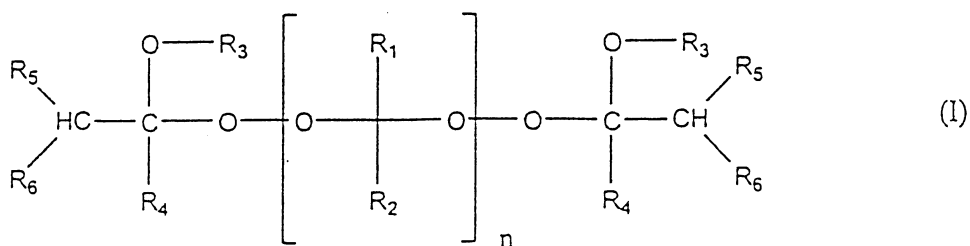
本發明有關一種新穎之通式(I)過氧化物及此等過氧化物之製備方法



其中 $n=1$ 或 2 ， R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 及 R_6 個別選自氫、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 環烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、及 C_7 - C_{20} 烷芳基，或 R_1 及 R_2 形成一 C_3 - C_{12} 環烷基，該基團可包括直鏈或分枝鏈烷基部分；而 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 及 R_6 各可視情況經一或多個選自羥基、烷氧基、直鏈或分枝鏈烷基、芳氧基、鹵素、酯、羧基、腈、及鹽胺基之基團

英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR THE PREPARATION OF PEROXIDES NOVEL PEROXIDES AND FORMULATIONS COMPRISING THE SAME)

The present invention relates to a new class of peroxides and to a process for the preparation of these peroxides having the general formula (I),

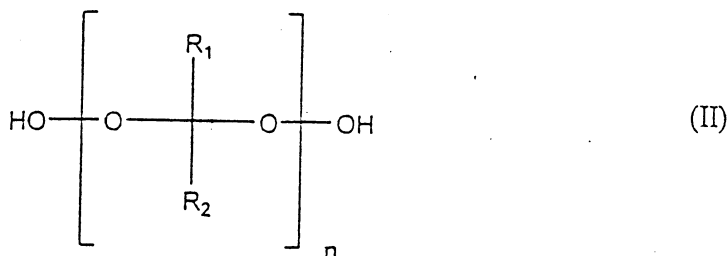


wherein $n=1$ or 2 , R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , and R_6 are independently selected from the group comprising hydrogen, C_1 - C_{20} alkyl, C_3 - C_{20} cycloalkyl, C_6 - C_{20} aryl, C_7 - C_{20} aralkyl, and C_7 - C_{20} alkaryl, or R_1 and R_2 form a C_3 - C_{12} cycloalkyl group, which groups may include linear or branched alkyl moieties; and each of R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , and R_6 may optionally be substituted with one or more groups selected from

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

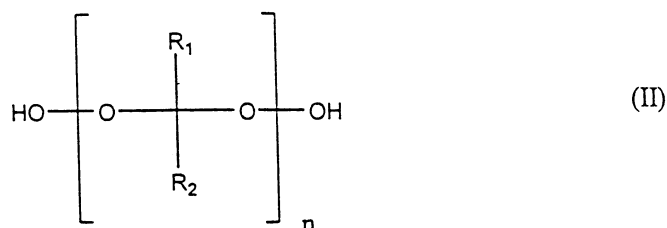
所取代，且 R_1 及 R_2 可形成一環，而 R_3 係個別選自 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 環烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 芳烷基、及 C_7-C_{20} 烷芳基，該基團可包括直鏈或分枝鏈烷基部分；而 R_3 可視情況經一或多個選自羥基、烷氧基、直鏈或分枝鏈烷基、烷氧基、芳氧基、鹵素、酯、羧基、腈、及醯胺基之基團所取代，而視情況經取代之 R_3 、 R_4 、 R_5 、及 R_6 中之任一對可形成一環，

其包括具有通式(II)之對應過氧化酮



英文發明摘要(發明之名稱:)

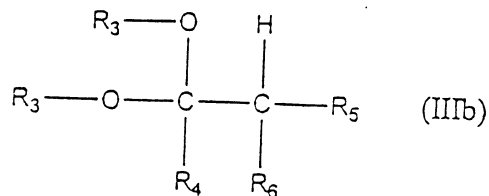
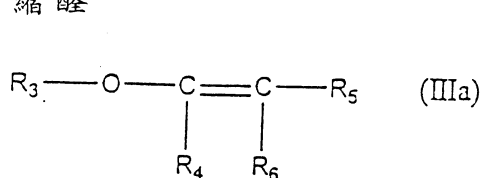
hydroxy, alkoxy, linear or branched alkyl, aryloxy, halogen, ester, carboxy, nitrile, and amido, and R_1 and R_2 may form a ring, and R_3 is independently selected from the group comprising C_1-C_{20} alkyl, C_3-C_{20} cycloalkyl, C_6-C_{20} aryl, C_7-C_{20} aralkyl, and C_7-C_{20} alkaryl, which groups may include linear or branched alkyl moieties; and R_3 may optionally be substituted with one or more groups selected from hydroxy, alkoxy, linear or branched alkyl, aryloxy, halogen, ester, carboxy, nitrile, and amido, and any pair of the optionally substituted R_3 , R_4 , R_5 , and R_6 may form a ring, comprising the reaction of the corresponding ketone peroxide with the general formula (II)



四、中文發明摘要(發明之名稱:)

其中 n 、 R_1 、及 R_2 具有前述定義，

與具有通式(IIIa)之烷基·乙烯基醚或與具有通式(IIIb)之縮醛



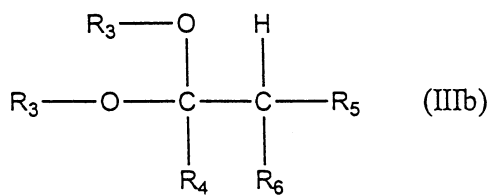
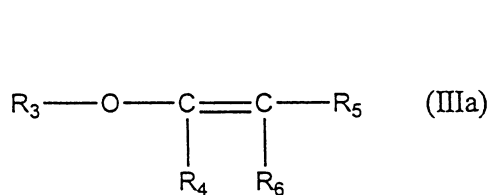
其中 R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 具有前述定義，

於觸媒存在下反應，

有關此等過氧化物作為聚合起始劑、用以使不飽和聚酯固化、及/或作為修飾劑之用途、且有關一種包含此等過氧化物及一載體或稀釋劑之調配物。

英文發明摘要(發明之名稱:)

wherein n , R_1 , and R_2 have the identified meaning, with an alkyl vinyl ether with the general formula (IIIa) or with an acetal with the general formula (IIIb)

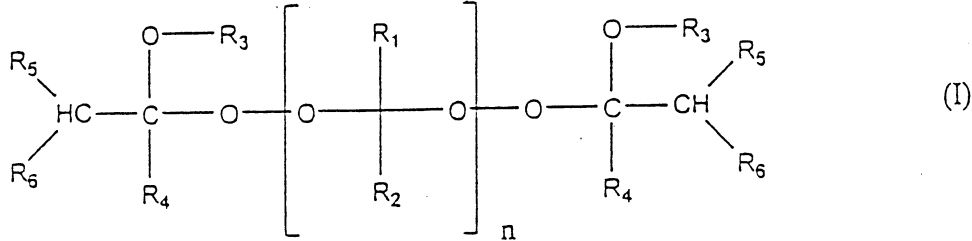


wherein R_3 , R_4 , R_5 , and R_6 have the identified meaning, in the presence of a catalyst, to the use of these peroxides as polymerization initiator, curing for unsaturated polyester, and/or modifying agent, and to formulations comprising these peroxides and a carrier or diluent.

六、申請專利範圍

公告本

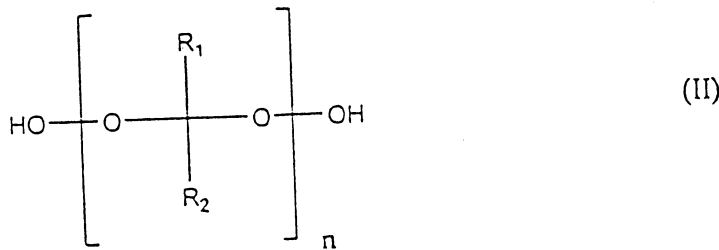
1. 一種製備具有通式(I)之過氧化物方法，



其中 n=1 或 2，R₁、R₂、R₄、R₅ 及 R₆ 個別選自氫、C₁-C₂₀ 烷基、C₃-C₂₀ 環烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 芳烷基、及 C₇-C₂₀ 烷芳基，或 R₁ 及 R₂ 形成一 C₃-C₁₂ 環烷基，該基團可包括直鏈或分枝鏈烷基部分；而 R₁、R₂、R₄、R₅ 及 R₆ 各可視情況經一或多個選自羥基、烷氧基、直鏈或分枝鏈烷基、芳氧基、鹵素、酯、羧基、腈、及鹽胺基之基團所取代，而

R₃ 係個別選自 C₁-C₂₀ 烷基、C₃-C₂₀ 環烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 芳烷基、及 C₇-C₂₀ 烷芳基，該基團可包括直鏈或分枝鏈烷基部分；而 R₃ 可視情況經一或多個選自羥基、烷氧基、直鏈或分枝鏈烷基、烷氧基、芳氧基、鹵素、酯、羧基、腈、及鹽胺基之基團所取代，而視情況經取代之 R₃、R₄、R₅、及 R₆ 中之任一對可形成一環，

該方法包括具有通式(II)之對應過氧化酮



經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

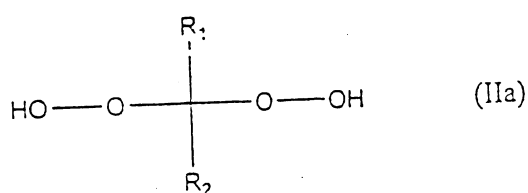
六、申請專利範圍

其中 n 、 R_1 、及 R_2 具有前述定義，與具有通式 (IIIa) 之
烷基·乙烯基醚或與具有通式 (IIIb) 之縮醛



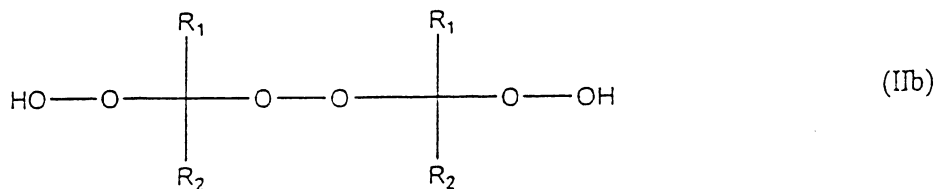
其中 R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 具有前述定義，於一酸性觸媒存在
下之反應。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中 R_4 係為氫。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中 R_5 及/或 R_6 係為
氫。
4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該烷基·乙烯
基醚 (IIIa) 或縮醛 (IIIb) 之當量係介於過氧化酮之1-5當
量範圍內。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該烷基·乙烯基醚
(IIIa) 或縮醛 (IIIb) 之當量係介於過氧化酮之1.5-3.0當
量範圍內。
6. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該烷基·乙烯基醚
(IIIa) 或縮醛 (IIIb) 之當量係介於過氧化酮之2.0-2.5當
量範圍內。
7. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該過氧化酮 (II)
係為具有通式 IIa 之過氧化酮



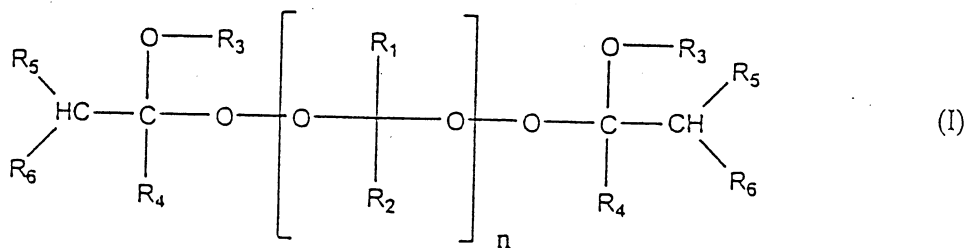
六、申請專利範圍

與具有通式 IIb 之過氧化酮



之混合物。

8. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該過氧化酮係自甲基·乙基甲酮、甲基·異丙基甲酮、甲基·異丁基甲酮、丙酮、環己酮及/或3,3,5-三甲基環己酮衍生。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該過氧化酮係自甲基·乙基甲酮、甲基·異丙基甲酮、甲基·異丁基甲酮、丙酮、環己酮及/或3,3,5-三甲基環己酮衍生。
10. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該烷基·乙烯基醚(IIIa)係選自乙基·乙烯基醚、異丁基·乙烯基醚、丙基·乙烯基醚及丁基·乙烯基醚，或該縮醛(IIIb)係選自2,2-二甲氧基丙烷、2,2-二乙氧基丙烷、1,1-二甲氧基丁烷、2-丙基-1,3-二氧戊環、1,1-二甲氧乙烷、1,1-二乙氧乙烷、1,1-二乙氧丙烷、及1,1-二甲氧基環己烷。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該烷基·乙烯基醚(IIIa)係選自異丁基·乙烯基醚，或該縮醛(IIIb)係選自1,1-二甲氧乙烷。
12. 一種具有通式(I)之過氧化物



六、申請專利範圍

其中 n 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 具有如申請專利範圍第 1 或 2 項所示之定義。

13. 根據申請專利範圍第 12 項之過氧化物，其係用以作為聚合起始劑、供不飽和聚酯使用之固化劑、及/或修飾劑。
14. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所製得之過氧化物，其係用以作為聚合起始劑、供不飽和聚酯使用之固化劑、及/或修飾劑。
15. 一種調配物，其包含如申請專利範圍第 13 項之過氧化物、及一載體或稀釋劑。
16. 如申請專利範圍第 15 項之調配物，其包含 1.0-99 重量百分比之過氧化物。
17. 如申請專利範圍第 16 項之調配物，其包含 10-90 重量百分比之過氧化物。
18. 如申請專利範圍第 16 項之調配物，其包含 30-90 重量百分比之過氧化物。
19. 如申請專利範圍第 16 項之調配物，其包含 40-80 重量百分比之過氧化物。
20. 如申請專利範圍第 15 項之調配物，其中該載體或稀釋劑係為固體、液體或糊漿。
21. 如申請專利範圍第 15 項之調配物，其中該液體係為極性溶劑。
22. 如申請專利範圍第 15 項之調配物，其具有分散液形式諸如懸浮液或乳液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂