

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5764489号  
(P5764489)

(45) 発行日 平成27年8月19日 (2015. 8. 19)

(24) 登録日 平成27年6月19日 (2015. 6. 19)

(51) Int. Cl.	F I
<b>B 6 5 D 81/26 (2006. 01)</b>	B 6 5 D 81/26 E
<b>B 6 5 D 51/16 (2006. 01)</b>	B 6 5 D 51/16 A
<b>C O 8 F 2/00 (2006. 01)</b>	C O 8 F 2/00 Z

請求項の数 11 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2011-517108 (P2011-517108)	(73) 特許権者	390009612
(86) (22) 出願日	平成21年7月3日 (2009. 7. 3)		アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノ ートシャップ
(65) 公表番号	特表2011-527268 (P2011-527268A)		A k z o N o b e l N . V .
(43) 公表日	平成23年10月27日 (2011. 10. 27)		オランダ国, 6 8 2 4 ベーエム アンヘ ム, フェルベルウェヒ 7 6
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/058380		
(87) 国際公開番号	W02010/003887	(74) 代理人	100092783
(87) 国際公開日	平成22年1月14日 (2010. 1. 14)		弁理士 小林 浩
審査請求日	平成23年3月4日 (2011. 3. 4)	(74) 代理人	100120134
審判番号	不服2014-15190 (P2014-15190/J1)		弁理士 大森 規雄
審判請求日	平成26年8月1日 (2014. 8. 1)	(74) 代理人	100156476
(31) 優先権主張番号	08159819.5		弁理士 潮 太朗
(32) 優先日	平成20年7月7日 (2008. 7. 7)	(74) 代理人	100104282
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 鈴木 康仁
(31) 優先権主張番号	61/086, 208		
(32) 優先日	平成20年8月5日 (2008. 8. 5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発熱分解しやすい化合物を含む充填された配合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発熱分解しやすい化合物と、場合によっては1つ又はそれ以上の有機希釈剤とを含む充填された配合物であって、ガスを放出するためのガス抜き口を備え、かつ、ピカットB軟化温度が、(a) 配合物が希釈剤を何ら含有しないならば、発熱分解しやすい化合物の暴走温度以下であり、又は、(b) 配合物が有機希釈剤を実際に含有するならば、前記化合物の暴走温度、および希釈剤または希釈剤の混合物の沸騰温度以下である熱可塑性材料から作製される、体積が少なくとも250リットルである容器において充填され、

前記容器の壁が0.5mm～5mmの範囲における平均厚さを有し、前記容器が0.5 bar～2.0 barの範囲における破裂圧力を有する充填された配合物。

【請求項 2】

前記発熱分解しやすい化合物が有機ペルオキシドである、請求項1に記載の充填された配合物。

【請求項 3】

有機希釈剤を含有し、希釈剤または希釈剤の混合物が、前記熱可塑性材料の軟化温度よりも少なくとも5 高い沸騰温度を有する、請求項1又は2に記載の充填された配合物。

【請求項 4】

有機希釈剤を含有し、前記有機希釈剤が、イソドデカン及び鉱油からなる群より選択される、請求項1から3のいずれか一項に記載の充填された配合物。

【請求項 5】

10

20

前記発熱分解しやすい化合物と、1つ又はそれ以上の有機希釈剤と、さらなる希釈剤としての水とを含む乳化物である、請求項1から4のいずれか一項に記載の充填された配合物。

【請求項6】

前記熱可塑性材料が高密度ポリエチレン(HDPE)である、請求項1から5のいずれか一項に記載の充填された配合物。

【請求項7】

前記容器の壁が0.5mm~3.5mmの範囲における平均厚さを有する、請求項1から6のいずれか一項に記載の充填された配合物。

【請求項8】

前記容器が、注ぎ口開口部と、注ぎ口開口部の周囲に沿った首部と、注ぎ口開口部を覆うための本体部プレートを含むガス抜き用カバー部とを有し、前記本体部プレートには、ガス抜き開口部があり、かつ、前記首部の外側面における対応する締結手段と共同するための締結手段を備える内側の周囲表面を有するフランジがその周囲に沿って配置されて存在しており、前記ガス抜き開口部が、前記首部の前記締結手段と、前記フランジの前記締結手段との間に固定されるシートであることにおいて特徴づけられるガス透過性フィルターによって覆われる、請求項1から7のいずれか一項に記載の充填された配合物。

【請求項9】

発熱分解しやすい化合物と、場合によっては1つ又はそれ以上の希釈剤とを含む配合物を貯蔵及び/又は輸送するための方法であって、前記配合物が、ガスを放出するためのガス抜き口を備え、かつ、ピカットB軟化温度が、(a)組成物が希釈剤を何ら含有しないならば、発熱分解しやすい化合物の暴走温度以下であり、又は、(b)組成物が有機希釈剤を実際に含有するならば、前記化合物の暴走温度、および希釈剤または希釈剤の混合物の沸騰温度以下である熱可塑性材料から作製される、体積が少なくとも250リットルである容器において貯蔵及び/又は輸送され、

前記容器の壁が0.5mm~5mmの範囲における平均厚さを有し、前記容器が0.5bar~2.0barの範囲における破裂圧力を有する、方法。

【請求項10】

ポリマーを、有機ペルオキシドをフリーラジカルの供給源として使用するラジカル重合プロセスによって製造するための方法であって、請求項2に記載される充填された配合物を重合装置のところに輸送すること、及び、前記配合物を重合プロセスに導入することを伴う、方法。

【請求項11】

請求項2に記載される充填された配合物をポリマー修飾装置のところに輸送すること、及び、前記配合物をプロセスに導入することによる、(コ)ポリマーを修飾する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、(i)発熱分解しやすい化合物を含む充填された配合物、(ii)前記配合物の貯蔵及び/又は輸送、並びに、(iii)前記貯蔵された配合物を使用してポリマーを製造及び修飾するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

発熱分解しやすい化合物、例えば、有機ペルオキシドなどは、ある臨界温度を超えると分解して、ガス及び熱を生じさせることがある。生じた熱により、さらなる分解が促進される。これらの化合物の貯蔵及び輸送は、分解ガスが輸送容器又は貯蔵容器に蓄積することにより、ペルオキシドを入れている容器をばらばらにする激しい危険な爆発が引き起こされる可能性があるという点で、特に面倒である。この問題を認識して、国際的な安全法規及び基準により、これらの化合物の輸送及び貯蔵が規制される。

【0003】

10

20

30

40

50

容器が大きくなるほど、その表面積対体積比が小さくなり、かつ、熱分解した場合には周囲への熱の伝達が困難になる。従って、発熱分解しやすいペルオキシド及び他の化合物の貯蔵及び輸送は、容器の体積が増大するときにはより危険になる。

【 0 0 0 4 】

輸送及び貯蔵の安全性を改善するために、有機ペルオキシドは一般に、ペルオキシドを、例えば、懸濁物、乳化物又は溶液の形態で1つ又はそれ以上の液体により希釈されて含有する容器において貯蔵及び輸送される。水性のペルオキシド乳化物又はペルオキシド懸濁物が一般には、安全な配合物であると見なされている。これは、ペルオキシドが、分解しているペルオキシド分子の熱を、例えば、対流及びノ又は蒸発によって除くために十分に適する水相に分散されるからである。しかしながら、有機希釈剤を含有するペルオキシド配合物は、はるかにより危険であると見なされる。

10

【 0 0 0 5 】

大きい体積の非水性のペルオキシド混合物を貯蔵及びノ又は輸送するための容器は一般に、爆発時に及ぼされる圧力に耐えることができるスチールから作製される。従来の様々なプラスチックタンクはこれまで、それらの容易な破砕のために、そのような混合物のために好適であるとは見なされていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

驚くべきことに、今回、容器が、ガスを放出するためのガス抜き口を有し、かつ、ピカットB軟化温度が希釈剤の沸騰温度以下であり、又は、希釈剤が存在しない場合には有機ペルオキシドの暴走（run-away）温度以下である熱可塑性材料から作製される限り、大容量のプラスチック容器が非水性のペルオキシド混合物の安全な貯蔵及び輸送のために使用され得ることが見出された。

20

【 0 0 0 7 】

そのような容器においては、容器内の温度が発熱分解のために上昇するならば、容器の壁（の一部）が、ガスの蓄積が危険なほどに高くなる前に軟化し、強度において低下することが見出された。この軟化は、容器の破砕又は爆発的破断を伴うことなく、容器が崩壊すること、及びノ或いは、1つ又はそれ以上の容器壁が裂けることを生じさせ、それにより、ガス及びノ又は液体を穏やかな形で放出させる。

30

【 0 0 0 8 】

従って、本発明は、発熱分解しやすい化合物と、場合によっては1つ又はそれ以上の有機希釈剤とを含む充填された配合物であって、ガスを放出するためのガス抜き口を備え、かつ、ピカットB軟化温度が、（a）配合物が希釈剤を何ら含有しないならば、発熱分解しやすい化合物の暴走温度以下であり、又は、（b）配合物が有機希釈剤を実際に含有するならば、希釈剤の総重量の少なくとも50wt%の沸騰温度以下である熱可塑性材料から作製される、体積が少なくとも250リットルである容器において充填される充填された配合物に関する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

従って、本発明は2つの主要な実施形態を包含する。第1の主要な実施形態において、配合物は、少なくとも1つの発熱分解しやすい化合物を含有し、希釈剤を含有しない。すなわち、有機希釈剤を含有せず、同様に、水性希釈剤を含有しない。この場合、「希釈剤を含有しない」は、1wt%未満（好ましくは0.5wt%未満）の希釈剤として定義される。この実施形態において、熱可塑性材料のピカットB軟化温度が、発熱分解しやすい化合物の暴走温度以下であることが必須である。この暴走温度は、自己加速分解温度（Self Accelerating Decomposition Temperature）（SADT）+40 として定義される。SADTは、自己加速分解が、充填された物質に関して生じ得る最低温度であり、UN試験H.4に従って測定される。実際には、暴走は、温度がSADTを40 以上越えないうちは始まらない。そういうわけで、本明細書では、暴走温度が、SADT+40 と

40

50

して定義される。

【0010】

熱可塑性材料のピカットB軟化温度は、好ましくは、発熱分解しやすい化合物の暴走温度よりも少なくとも0 低く、より好ましくは、発熱分解しやすい化合物の暴走温度よりも少なくとも10 低く、一層より好ましくは、発熱分解しやすい化合物の暴走温度よりも少なくとも20 低く、最も好ましくは、発熱分解しやすい化合物の暴走温度よりも少なくとも30 低い。

【0011】

第2の主要な実施形態において、配合物は有機希釈剤を含有する。この実施形態において、熱可塑性材料のピカットB軟化温度は、希釈剤の総重量の少なくとも50wt%の沸騰温度以下である。

10

【0012】

純粋な希釈剤が使用されるならば、沸騰温度は、標準圧力におけるこの希釈剤の沸点として定義される。

【0013】

希釈剤が、標準圧力における沸点範囲を有する液体化合物の混合物からなるならば、沸騰温度は、標準圧力における前記混合物の沸点範囲の最低限界として定義される。

【0014】

希釈剤が液体化合物の共沸混合物からなるならば、沸点温度は、標準圧力における共沸物の沸点として定義される。希釈剤を形成する液体化合物の混合物が個々の沸点又は沸点範囲を標準圧力において有するならば、この混合物は2つ以上の沸騰温度を有する。その場合、配合物に存在する希釈物の総重量の少なくとも50wt%、好ましくは、配合物に存在する希釈物の総重量の少なくとも60wt%、より好ましくは、配合物に存在する希釈物の総重量の少なくとも70wt%、一層より好ましくは、配合物に存在する希釈物の総重量の少なくとも80wt%、最も好ましくは、配合物に存在する希釈物の総重量の少なくとも90wt%が、熱可塑性材料のピカットB軟化温度と少なくとも等しい沸騰温度を有しなければならず、しかし、好ましくは、熱可塑性材料のピカットB軟化温度よりも高い沸騰温度を有しなければならない。

20

【0015】

熱可塑性材料の軟化温度と、希釈剤の沸騰温度（2つ以上の沸騰温度を有する希釈剤の混合物の場合には、軟化温度を超える最も低い沸騰温度）との温度差は少なくとも0 であり、好ましくは少なくとも5 であり、より好ましくは10 ~ 400 であり、最も好ましくは50 ~ 300 である。

30

【0016】

ピカットB軟化温度は、ASTM D1525 - 00に従って測定される。

【0017】

好ましくは、容器の壁は平均厚さを0.5mm~5.0mmの範囲に有しており、より好ましくは0.5mm~3.5mmの範囲に有し、最も好ましくは0.5mm~2.5mmの範囲に有する。そのような比較的薄い壁は、配合物の温度が軟化温度を越えて上昇するとき、壁の比較的迅速な軟化を可能にする。

40

【0018】

容器の破裂圧力は好ましくは0.5bar~4.0barの間であり、より好ましくは0.5bar~3.0barの間であり、最も好ましくは0.5bar~2.0barの間である。この破裂圧力は、容器を水で満たし、水圧を、容器が破裂するまで上げることによって求められる。

【0019】

希釈剤の沸騰温度及び発熱分解しやすい化合物の暴走温度に依存するが、容器を構成するために好適であり得る熱可塑性材料の例には、高密度ポリエチレン（HDPE；ピカットB軟化温度：およそ70 ）、ポリプロピレン（PP；ピカットB軟化温度：およそ90 ）、ポリビニルクロリド（PVC；ピカットB軟化温度：およそ85 ）、低密度ポ

50

リエチレン（LDPE；ビカットB軟化温度：およそ55）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE；ビカットB軟化温度：およそ75）、スチレンアクリロニトリル（SAN；ビカットB軟化温度：およそ100）、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS；ビカットB軟化温度：およそ100）、ポリメチルメタクリレート（PMMA；ビカットB軟化温度：およそ100）、ポリスチレン（PS；ビカットB軟化温度：およそ95）、アクリロニトリルスチレンアクリレート（ASA；ビカットB軟化温度：およそ95）、熱可塑性デンプンポリマー（TPS；ビカットB軟化温度：およそ85）、セルロースアセタートブチレート（CAB；ビカットB軟化温度：およそ65）、セルロースアセタート（CA；ビカットB軟化温度：およそ70）、ポリブタジエン（PB；ビカットB軟化温度：およそ85）がある。熱可塑性材料はまた、上記熱可塑性材料の2つ以上のコポリマー又はターポリマーからなる場合がある。

10

## 【0020】

好ましい熱可塑性材料がHDPEである。

## 【0021】

熱可塑性材料に依存するが、配合物における使用のために好適であり得る有機希釈剤の例が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、及び、酸素添加炭化水素（例えば、エーテル、エポキシド及びエステルなど）である。

## 【0022】

好ましい希釈剤の例が、イソドデカン（沸点範囲：175～195）、鉱油（一般には200を超えて沸騰する）、n-パラフィン系オイル（一般には110を超えて沸騰する）、無臭のミネラルスピリット（一般には110を超えて沸騰する）、イソパラフィン系オイル（一般には110を超えて沸騰する）、ホワイトオイル（一般には200を超えて沸騰する）、トルエン（一般には沸点：110）、エチルベンゼン（沸点：136）、キシレン（沸点範囲：138～144）、イソプロピルベンゼン（沸点範囲：152～154）、ジイソプロピルベンゼン（沸点範囲：203～210）、ケロシン（沸点範囲：175～325）、ディーゼル燃料、フタレート（phthalate）類（一般には230を超えて沸騰する）、及び、アジパート類（一般には230を超えて沸騰する）、沸点が110を超えるエーテル、エポキシド（例えば、エポキシ化ダイズ油（200を超えて沸騰する）など）、沸点が110を超えるアルコール、グリコール（一般には110を超えて沸騰する）、並びに、沸点が110を超えるケトン又はアルデヒドである。希釈剤はまた、上記化合物のいずれか2つ以上の混合物である場合がある。

20

30

## 【0023】

最も好ましい有機希釈剤がイソドデカン及び鉱油である。

## 【0024】

有機希釈剤は、均一な液体を形成するために、発熱分解しやすい化合物を（化合物が固体である場合には）溶解するか、又は、前記化合物を（化合物が液体である場合には）希釈するかのどちらかである。代替では、有機希釈剤及び発熱分解しやすい液体化合物は、さらなる希釈剤としての水と一緒にあって、乳化物を形成する。

## 【0025】

希釈剤はまた、フレグマタイザー（phlegmatiser）として公知である。

40

## 【0026】

熱可塑性材料及び有機希釈剤の好適な組合せが、HDPE及びイソドデカンであり、また、HDPE及び鉱油である。

## 【0027】

発熱分解しやすい化合物の例が有機ペルオキシド及びアゾ開始剤である。

## 【0028】

アゾ開始剤の例が、2,2'-アゾジ（イソブチロニトリル）、2,2'-アゾジ（2-メチルブチロニトリル）及び1,1'-アゾジ（1-シクロヘキサンニトリル）である。

50

## 【 0 0 2 9 】

発熱分解しやすい化合物は好ましくは有機ペルオキシドである。

## 【 0 0 3 0 】

有機ペルオキシドはどれも、第2の主要な実施形態において、すなわち、有機希釈剤を含有する配合物において使用することができ、そのような有機ペルオキシドには、ヒドロペルオキシド、ケトンペルオキシド、ペルオキシ酸、ジアルキルペルオキシド、トリオキセパン、ペルオキシエステル、ペルオキシカルボナート、ジアシルペルオキシド、ペルオキシジカルボナート、ペルオキシケタール、環状ケトンペルオキシド、(2つ異なるペルオキシジェン(peroxygene)含有成分を1つの分子において含有する)混合ペルオキシド、及び、これらのペルオキシドの2つ以上の混合物が含まれる。

10

## 【 0 0 3 1 】

有機ペルオキシドは実際には、オリゴマー状又はポリマー状のものが可能であるが、有機ペルオキシドは分子あたり1つ又は2つ又は3つのペルオキシジェン結合を含むことが好ましい。第2の主要な実施形態による充填された配合物において存在し得るペルオキシドの例が、下記のペルオキシドである：

・(ジ)ペルオキシエステル、例えば、1, 1, 4, 4 - テトラメチルブチル - 1, 4 - ジ(ペルオキシ - 2 - メチルプロパノアート)、tert - ブチルペルオキシネオデカノアート、tert - アミルペルオキシネオデカノアート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルペルオキシネオデカノアート、1, 1 - ジメチル - 3 - ヒドロキシブチル - 1 - ペルオキシネオデカノアート、クミルペルオキシネオデカノアート、tert - ブチルペルオキシネオヘプタノアート、tert - アミルペルオキシネオヘプタノアート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル - 1 - ペルオキシネオヘプタノアート、1, 1 - ジメチル - 3 - ヒドロキシブチル - 1 - ペルオキシネオヘプタノアート、tert - ブチルペルオキシジエチルアセタート、tert - アミルペルオキシジエチルアセタート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル - 1 - ペルオキシジエチルアセタート、1, 1 - ジメチル - 3 - ヒドロキシブチル - 1 - ペルオキシジエチルアセタート、クミルペルオキシネオヘプタノアート、tert - ブチルペルオキシピバラート、tert - アミルペルオキシピバラート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル - 1 - ペルオキシピバラート、1, 1 - ジメチル - 3 - ヒドロキシブチル - 1 - ペルオキシピバラート、tert - ブチルペルオキシ2 - エチルヘキサノアート、tert - アミルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノアート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル - 1 - ペルオキシ2 - エチルヘキサノアート、1, 1 - ジメチル - 3 - ヒドロキシブチル - 1 - ペルオキシ2 - エチルヘキサノアート、tert - ブチルペルオキシベンゾアート、tert - アミルペルオキシベンゾアート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル - 1 - ペルオキシベンゾアート、1, 1 - ジメチル - 3 - ヒドロキシブチル - 1 - ペルオキシベンゾアート、tert - ブチルペルオキシ3, 3, 5 - トリメチルヘキサノアート、tert - アミルペルオキシ3, 3, 5 - トリメチルヘキサノアート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル - 1 - ペルオキシ3, 3, 5 - トリメチルヘキサノアート、1, 1 - ジメチル - 3 - ヒドロキシブチル - 1 - ペルオキシ3, 3, 5 - トリメチルヘキサノアート、tert - ブチルペルオキシアセタート、tert - アミルペルオキシアセタート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル - 1 - ペルオキシアセタート、1, 1 - ジメチル - 3 - ヒドロキシブチル - 1 - ペルオキシアセタート、tert - ブチルペルオキシイソブチラート、tert - アミルペルオキシイソブチラート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル - 1 - ペルオキシイソブチラート、1, 1 - ジメチル - 3 - ヒドロキシブチル - 1 - ペルオキシイソブチラート及び1, 4 - ジ - (tert - ブチルペルオキシカルボ)シクロヘキサンなど、

20

30

40

・ジアルキルペルオキシド、例えば、ジ - tert - ブチルペルオキシド、ジ - tert - アミルペルオキシド、tert - ブチル tert - アミルペルオキシド、ジ(tert - ブチルペルオキシ - イソプロピル)ベンゼン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(tert - ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert - ブチルクミルヒドロペルオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(tert - ブチルペルオキシ)ヘキシン - 3、ジクミルペル

50

オキシド及び *tert*-ブチル 3-イソプロペニルクミルペルオキシドなど、

・ジアシルペルオキシド、例えば、ジイソブチリルペルオキシド、ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)ペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジ(4-メチルベンゾイル)ペルオキシド及びジ(2, 4-ジクロロベンゾイル)ペルオキシドなど、

・ペルオキシジカルボナート、例えば、ジ(3-メトキシブチル)ペルオキシジカルボナート、ジイソプロピルペルオキシジカルボナート、ジ-*sec*-ブチルペルオキシジカルボナート、ジ(4-*tert*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカルボナート、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカルボナート、ジセチルペルオキシジカルボナート及びジミリスチルペルオキシジカルボナートなど、

・ペルオキシカルボナート、例えば、*tert*-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、*tert*-ブチルペルオキシ 2-エチルヘキシルカルボナート、*tert*-アミルペルオキシ 2-エチルヘキシルカルボナート及び *tert*-ブチルペルオキシステアリルカルボナートなど、

・ヒドロペルオキシド、例えば、イソプロピルクミルヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、クミルヒドロペルオキシド及び *tert*-アミルヒドロペルオキシドなど、

・ペルオキシケタール、例えば、1, 1-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ(*tert*-アミルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ(*tert*-アミルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)ブタン、2, 2-ジ(*tert*-アミルペルオキシ)ブタン、ブチル 4, 4-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)バレラート及び 2, 2'-ビス(4, 4-ジ-(*tert*-ブチル-ペルオキシ-シクロヘキシル)プロパン)など、

・環状ペルオキシド、例えば、3, 6, 9-トリエチル-3, 6, 9-トリメチル-1, 4, 7-トリペルオキシソナン及び 3, 3, 5, 7, 7-ペンタメチル-1, 2, 4-トリオキセパンなど、

・ケトンペルオキシド、例えば、メチルエチルケトンペルオキシド、2, 4-ペンタンジオンペルオキシド、メチルイソブチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド及びジ(1-ヒドロキシシクロヘキシル)ペルオキシドなど。

#### 【0032】

第1の主要な実施形態による充填された配合物において、すなわち、希釈剤を含有しない配合物において存在し得るペルオキシドの例が、ジ-*tert*-アミルペルオキシド、*tert*-ブチルクミルヒドロペルオキシド及びジ-*tert*-ブチルペルオキシドである。

#### 【0033】

本発明による充填された配合物は、好ましくは、発熱分解しやすい化合物を 10 wt% ~ 100 wt% の量で含有し、より好ましくは 10 wt% ~ 95 wt% の量で含有し、一層より好ましくは 20 wt% ~ 80 wt% の量で含有し、最も好ましくは 30 wt% ~ 70 wt% の量で含有する。有機希釈剤は好ましくは 0 wt% ~ 90 wt% の量で存在し、より好ましくは 5 wt% ~ 90 wt% の量で存在し、一層より好ましくは 20 wt% ~ 80 wt% の量で存在し、最も好ましくは 30 wt% ~ 70 wt% の量で存在する。

#### 【0034】

そうすることが所望されるならば、配合物はさらに他の成分を含有することができ、例えば、懸濁化剤又は乳化剤などを含有することができ、例えば、ポリビルアルコールを含有することができる。配合物はまた、有機希釈剤及び発熱分解しやすい化合物に加えて水含有し得ること(従って、乳化物を形成すること)、しかし、配合物は好ましくは非水性であることに留意しなければならない。

#### 【0035】

10

20

30

40

50

容器は体積が少なくとも250リットルであり、好ましくは少なくとも600リットルであり、より好ましくは少なくとも800リットルであり、最も好ましくは少なくとも1,000リットルである。容器の体積は好ましくは20,000リットル以下であり、より好ましくは10,000リットル以下である。

#### 【0036】

容器は、容器内で形成されるガスを放出するためのガス抜き口を有しなければならない。この開口部の要求サイズ（ガス抜き口面積）は、例えば、容器の体積、並びに、容器に存在する発熱分解しやすい化合物のタイプ及び濃度に依存する。このガス抜き口は、膜の形態、通気口（breather）の形態、圧力開放弁の形態、又は、容器からのガスの放出を可能にするどのような他の形態でも有することができる。

10

#### 【0037】

好ましい実施形態において、容器は、国際公開第2008/020000号に開示されるように構築される；すなわち、容器は、注ぎ口開口部と、注ぎ口開口部の周囲に沿った首部と、注ぎ口開口部を覆うための本体部プレートを含むガス抜き用カバー部とを有し、但し、本体部プレートには、ガス抜き開口部があり、かつ、首部の外側面における対応する締結手段と共同するための締結手段を備える内側の周囲表面を有するフランジがその周囲に沿って配置されて存在しており、ガス抜き開口部が、首部の締結手段と、フランジの締結手段との間に固定されるシートであることにおいて特徴づけられるガス透過性フィルターによって覆われる。

#### 【0038】

20

このシートは、例えば、プラスチック材料のホイルが可能である。シートの厚さは、例えば、約5マイクロメートル～約0.5mmの間で可能であり、例えば、約10マイクロメートル～約0.1mmの間で可能である。シートをガスについて透過性にするために、シートに穴をあけることができる。貫通孔の細孔直径は、例えば、約10マイクロメートル～約2mmの間で可能であり、例えば、約0.1mm～約1.5mmの間で可能である。

#### 【0039】

ガス抜き用カバー部は、例えば、スクリーキャップが可能である。この目的を達成するために、上記の締結手段を、注ぎ口開口部の首部の外側面における外側のスクリーねじ山と、ガス抜き用カバー部のフランジにおける対応する内側のスクリーねじ山とによって形成することができる。

30

#### 【0040】

場合により、ガス抜き用カバー部におけるガス抜き開口部には、ポップオフ（pop-off）式キャップが備え付けられる。この目的を達成するために、ガス抜き開口部は、ポップオフ式キャップの周囲フランジにぴったりと嵌合する首部によって取り囲むことができ、この場合、首部及びフランジの相互に向き合う面が、取り外し可能なスナップジョイント（snap joint）を形成するために型出しされる。この型出しは、スナップジョイント技術の分野では一般に使用されるような相互に共同するピース及びくぼみを含むことができる。これは、好適な柔軟性を有する材料を選択し、かつ、ピース及びくぼみの大きさを最適化することによって、スナップジョイントが、ある所定の過剰圧力で、例えば、0.1bar～0.5bar又はそれ以上の範囲における圧力ではずれるような様式で、スナップジョイントが特定の寸法に合わせて作製されることを可能にする。ガス抜きカバー部は、例えば、10cm～30cmの直径を有することができ、例えば、約15cmの直径を有することができる。ポップオフ式キャップは、例えば、5cm～12cmの直径を有することができ、例えば、約7cmの直径を有することができる。しかしながら、ガス抜き用カバー部及び／又はポップオフ式キャップ（存在する場合）についての他の大きさもまた、そのようなことが所望されるならば、使用することができる。

40

#### 【0041】

本発明はさらに、ポリマーを、有機ペルオキシドをフリーラジカルの供給源として使用するラジカル重合プロセスによって製造するための方法であって、本発明による充填され

50



たペルオキシド配合物を重合装置のところに輸送すること、及び、そのペルオキシド配合物を重合プロセスに導入することを伴う方法に関する。そのような重合プロセスの例が、ポリビニルクロリド、ビニルクロリドのコポリマー、ポリ(メタ)アクリラート(コ)ポリマーなどを作製するためのプロセスである。好ましくは、そのようなプロセスはスチレン懸濁(共)重合プロセス又は高圧エチレン(共)重合プロセスである。エチレンの(共)重合プロセスにおいて使用され得るモノマーは従来タイプのものであり、そのようなモノマーには、アルケン、例えば、プロペン、(シクロ)ヘキセン及び(シクロ)オクテンなど、並びに、ビニルアセタートが含まれる。

#### 【0042】

スチレンの(共)重合プロセスにおいて使用され得るモノマーは従来タイプのものであり、そのようなモノマーには、ジビニルベンゼンが含まれる。これらの従来の(共)重合プロセスにおいて使用されるペルオキシドの量は、重合温度、重合熱の除去能力、使用されたモノマーの種類、及び、加えられている圧力に依存して変化する。通常、モノマーの総重量に基づいて0.001wt%~25wt%のペルオキシドが用いられる。好ましくは、0.001wt%~15wt%のペルオキシドが用いられる。

#### 【0043】

本発明はまた、本発明による充填されたペルオキシド配合物をポリマー修飾装置のところに輸送すること、及び、そのペルオキシド配合物をプロセスに導入することによって、(コ)ポリマーを、例えば、架橋プロセス、グラフト化プロセス及び制御分解プロセスなどで修飾するためのプロセス(例えば、別の分子量及び/又は分子量分布を有するポリプロピレンの形成のためのプロセス)に関する。

#### 【実施例】

#### 【0044】

##### 実施例1

1000リットルの体積、約2mmの平均肉厚及び約1.3barの破裂圧力を有し、5.3cmの直径を有する緊急ガス抜き開口部を備え、HDPE(ビカットB軟化温度: およそ70 )から作製され、かつ、金属フレームの中に配置される中型ばら荷容器(IBC)を、イソドデカンにおける40wt%のt-ブチルペルオキシピバラート(TBPP)の900リットルにより満たした。自己加速分解をシミュレーションするために、低い加熱速度(すなわち、0.12 /分)を加えた。試験を窒素雰囲気下での完全閉じ込めタンクで行った。開始後およそ4時間45分で、IBCは上部が膨らみ始めた。温度が55 に達した後、IBC内の圧力はさらに増大し、ガス抜き開口部を覆っているキャップがおよそ0.1bar gでゆっくりはずれることを引き起こした。その下にある二重層のプラスチックシートが0.4bar gで裂けた。その後、容器内部の温度がおよそ180 に急上昇した; 多量の煙及び蒸気が形成された。生成物がおよそ6.2mm/分の速度で爆燃した。

#### 【0045】

高温のために、IBCの側壁及び上部部分が軟化/溶融し、底部まで崩れたようであった; 破裂は認められなかった。金属フレームは、試験後は損傷していなかった; 金属フレームは上部がほんのわずかに膨らんだだけであった。

#### 【0046】

##### 実施例2

実施例1を、IBCがイソドデカンにおける50wt%のジ-(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)ペルオキシド(DTMHP)の900リットルにより満たされたことを除いて繰り返した。

#### 【0047】

充填された配合物を0.14 /分の速度により加熱した。開始後およそ4時間46分で、IBCは上部がわずかに膨らみ始めた。容器内部の温度が76 に達した後、IBC内の圧力はさらに増大し、ガス抜き開口部を覆っているキャップがおよそ0.1bar gでゆっくりはずれることを引き起こした。その下にある二重層のプラスチックシートが0

．4 b a r gで裂けた。温度がおよそ188 に急上昇した；多量の煙及び蒸気が形成された。生成物がおよそ41mm/分の速度で爆燃した。

【0048】

高温のために、IBCの側壁及び上部部分が軟化／溶融し、底部まで崩れたようであった；破裂は認められなかった。金属フレームは、試験後は損傷していなかった；金属フレームは上部がほんのわずかに膨らんだだけであった。

【0049】

#### 実施例3

実施例1を、加熱速度が0.10 /分であり、かつ、ペルオキシド配合物が遠心ポンプにより循環されたことを除いて繰り返した。この試験は、均一な分解というより悪い事例シナリオをシミュレーションするために役立った。

【0050】

開始後、温度が徐々に上昇し、およそ11時間後、IBCは上部がわずかに膨らみ始めた。配合物の温度が70 に達した後、IBC内の圧力はさらに増大し、キャップがおよそ0.1 b a r gでゆっくりはずれることを引き起こした。二重層のプラスチックシートが0.2 b a r gで裂けた。分解液体及び分解ガスの激しい流れがおよそ1分間にわたってガス抜き口から認められた；ポンプ及びヒーターのスイッチを切った。さらなる圧力上昇が認められ、IBCが、 $P = 0.93 \text{ b a r g}$ で（底部左側で）破れて、穴があいた。均一な暴走により、最高180 への速い温度上昇が生じた；多量の煙及び蒸気が形成された。

【0051】

高温のために、IBCの側壁及び上部部分が軟化／溶融し、底部まで崩れたようであった；爆発的な破裂は認められなかった。金属フレームは上部及び側壁がわずかに膨らんだが、試験後は損傷していなかった。

【0052】

#### 実施例4

実施例3を、イソドデカンにおける50wt%のt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノアート（TBPEH）を用いて繰り返した。0.23 分の加熱速度を加えた。

【0053】

実験期間中、温度が徐々に上昇し、約3.5時間後、圧力が上昇し、IBCが膨らみ始めた。キャップがおよそ0.1 b a r gでゆっくりはずれた；ポンプのスイッチを切り、熱交換器を冷水により冷却した。

【0054】

二重層のプラスチックシートが0.2 b a r gで裂け、激しい流れがガス抜き開口部から認められた。圧力がさらに上昇し、IBCが、 $P = 0.84 \text{ b a r g}$ で上部で破れて、穴があいた。ふたが吹き飛ばされ、均一な暴走により、およそ120 への速い温度上昇をもたらされた。

【0055】

高温のために、IBCの側壁及び上部が、ある程度溶融したようであった；爆発的な破裂は認められなかった。金属フレームは上部及び側壁がわずかに膨らんだが、試験後は損傷していなかった。

【0056】

上記の実験から、これらの充填された配合物はUN基準を満たしていると結論することができる。試験された最も過激な配合物（TBPP）の均一な熱性暴走の最悪事例条件のもとでさえ、内側容器及び／又は金属フレームの爆発的な破裂が生じなかった。

なお、本願発明は、以下のものを含む。

（1）発熱分解しやすい化合物と、場合によっては1つ又はそれ以上の有機希釈剤とを含む充填された配合物であって、ガスを放出するためのガス抜き口を備え、かつ、ピカットB軟化温度が、（a）配合物が希釈剤を何ら含有しないならば、発熱分解しやすい化合物の暴走温度以下であり、又は、（b）配合物が有機希釈剤を実際に含有するならば、希釈

10

20

30

40

50

剤の総重量の少なくとも50wt%の沸騰温度以下である熱可塑性材料から作製される、体積が少なくとも250リットルである容器において充填される充填された配合物。

(2) 前記発熱分解しやすい化合物が有機ペルオキシドである、上記(1)に記載の充填された配合物。

(3) 有機希釈剤を含有し、希釈剤の総重量の少なくとも50wt%が、前記熱可塑性材料の軟化温度よりも少なくとも5 高い沸騰温度を有する、上記(1)又は(2)に記載の充填された配合物。

(4) 有機希釈剤を含有し、前記有機希釈剤が、イソドデカン及び鉱油からなる群より選択される、上記(1)から(3)のいずれかに記載の充填された配合物。

(5) 前記発熱分解しやすい化合物と、1つ又はそれ以上の有機希釈剤と、さらなる希釈剤としての水とを含む乳化物である、上記(1)から(4)のいずれかに記載の充填された配合物。

(6) 前記熱可塑性材料が高密度ポリエチレン(HDPE)である、上記(1)から(5)のいずれかに記載の充填された配合物。

(7) 前記容器の壁が0.5mm~5mmの範囲における平均厚さを有する、上記(1)から(6)のいずれかに記載の充填された配合物。

(8) 前記容器が0.5bar~2.0barの範囲における破裂圧力を有する、上記(1)から(7)のいずれかに記載の充填された配合物。

(9) 前記容器が、注ぎ口開口部と、注ぎ口開口部の周囲に沿った首部と、注ぎ口開口部を覆うための本体部プレートを含むガス抜き用カバー部とを有し、前記本体部プレートには、ガス抜き開口部があり、かつ、前記首部の外側面における対応する締結手段と共同するための締結手段を備える内側の周囲表面を有するフランジがその周囲に沿って配置されて存在しており、前記ガス抜き開口部が、前記首部の前記締結手段と、前記フランジの前記締結手段との間に固定されるシートであることにおいて特徴づけられるガス透過性フィルターによって覆われる、上記(1)から(8)のいずれかに記載の充填された配合物。

(10) 発熱分解しやすい化合物と、場合によっては1つ又はそれ以上の希釈剤とを含む配合物を貯蔵及び/又は輸送するための方法であって、前記配合物が、ガスを放出するためのガス抜き口を備え、かつ、ピカットB軟化温度が、(a)組成物が希釈剤を何ら含有しないならば、発熱分解しやすい化合物の暴走温度以下であり、又は、(b)組成物が有機希釈剤を実際に含有するならば、希釈剤の総重量の少なくとも50wt%の沸騰温度以下である熱可塑性材料から作製される、体積が少なくとも250リットルである容器において貯蔵及び/又は輸送される、方法。

(11) ポリマーを、有機ペルオキシドをフリーラジカルの供給源として使用するラジカル重合プロセスによって製造するための方法であって、上記(2)に記載される充填された配合物を重合装置のところに輸送すること、及び、前記配合物を重合プロセスに導入することを伴う、方法。

(12) 上記(2)に記載される充填された配合物をポリマー修飾装置のところに輸送すること、及び、前記配合物をプロセスに導入することによる、(コ)ポリマーを修飾する方法。

10

20

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ワーンドース, ペトラス, パウラス  
オランダ国 エヌエル - 7 4 7 1 エスエル グア, ベンチンクシュトラート 1 3
- (72)発明者 ロク, ヨハネス, ハーマナス, ジェラルダス  
オランダ国 エヌエル - 7 2 1 3 エックスイー ゴルセル, モレンウェグ 6

## 合議体

審判長 千葉 成就

審判官 栗林 敏彦

審判官 三宅 達

- (56)参考文献 特表2004 - 516310 (JP, A)  
特表2010 - 500253 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B 6 5 D 8 8 / 0 0 - 9 0 / 6 6