



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 110734601 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 09

(21) 申请号 201911066218.6

(22) 申请日 2015.12.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110734601 A

(43) 申请公布日 2020.01.31

(30) 优先权数据
62/089,384 2014.12.09 US

(62) 分案原申请数据
201580066454.1 2015.12.04

(73) 专利权人 阿科玛股份有限公司
地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 L·H·帕莱斯 W·P·帕弗莱克
P·R·德鲁兹尼斯奇

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
专利代理师 乐洪咏 朱黎明

(51) Int.Cl.

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08K 5/08 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2004019138 A1,2004.01.29

JP 2004510858 A,2004.04.08

JP H1149865 A,1999.02.23

JP 2001081461 A,2001.03.27

US 2002177671 A1,2002.11.28

JP H09124713 A,1997.05.13

JP 2003515656 A,2003.05.07

审查员 胡言丽

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

液体和可熔固体等级的焦烧保护的过氧化物

(57) 摘要

有机过氧化物配制品的实施例提供了更长的焦烧时间保护并且要求更少的添加剂。这些过氧化物配制品可以包含,例如,至少一种有机过氧化物、至少一种含氮氧自由基的化合物(例如,4-羟基-TEMPO)、以及至少一种含醌的化合物(例如,单-叔丁基氢醌)。本发明的实施例涉及包含防焦剂的有机过氧化物组合物。本发明的实施例还涉及可交联的弹性体组合物,用于固化这些弹性体的方法,以及由此类方法制造的产品。

1. 一种用于在氧存在下固化固体弹性体组合物的液体或可熔固体有机过氧化物配制品,所述配制品由以下项的均匀共混物组成:

至少一种有机过氧化物,

至少一种含氮氧自由基的化合物,该至少一种含氮氧自由基的化合物是以下项的至少一种或多种:4-羟基TEMPO (4-OHT) 以及TEMPO (2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基),以及

至少一种含醌的化合物,该至少一种含醌的化合物是以下项的至少一种或多种:单-叔丁基氢醌 (MTBHQ);氢醌;氢醌单-甲醚 (HQMME);单-叔戊基氢醌以及二-叔戊基氢醌,

任选的一种或多种以下项:惰性填充剂、工艺用油、加工助剂、颜料、染料、增粘剂、蜡、增强助剂、UV稳定剂、发泡剂、活化剂、抗臭氧剂以及活性助剂,

其中所述有机过氧化物配制品是液体或可熔的,并且固化所述固体弹性体。

2. 如权利要求1所述的液体或可熔固体有机过氧化物配制品,其中该至少一种含氮氧自由基的化合物包含4-OHT。

3. 如权利要求1所述的液体或可熔固体有机过氧化物配制品,其中该至少一种含氮氧自由基的化合物是TEMPO (2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基)。

4. 如权利要求1所述的液体或可熔固体有机过氧化物配制品,其中该至少一种含醌的化合物包含MTBHQ。

5. 如权利要求1所述的液体或可熔固体有机过氧化物配制品,其中该至少含醌的化合物包含HQMME。

6. 如权利要求1所述的液体或可熔固体有机过氧化物配制品,其中该至少一种过氧化物物包含二烷基、过氧化缩酮、过氧化酯、单过氧化碳酸酯或过氧化氢类型的过氧化物中的一种或多种。

7. 如权利要求1所述的液体或可熔固体有机过氧化物配制品,其中所述的液体或可熔固体有机过氧化物配制品是能喷雾的。

8. 如权利要求6所述的液体或可熔固体有机过氧化物配制品,其被喷雾到惰性填充剂上。

9. 一种用于制造如权利要求1所述的有机过氧化物配制品的方法,该方法包括使该至少一种有机过氧化物、该至少一种含氮氧自由基的化合物以及该至少一种含醌的化合物混合。

10. 一种弹性体组合物,包含:

至少一种固体弹性体和权利要求1所述的液体或可熔固体有机过氧化物配制品。

11. 一种用于在氧存在下固化弹性体组合物的方法,所述方法包括:

在氧存在下固化弹性体组合物,

其中该弹性体组合物包含至少一种固体弹性体和权利要求1所述的液体或可熔固体有机过氧化物配制品。

12. 一种根据权利要求11所述的方法制造的弹性体物品。

13. 一种用于固化固体弹性体组合物的液体或可熔固体有机过氧化物配制品,所述配制品由以下项的均匀共混物组成:

至少一种有机过氧化物,

至少一种含氮氧自由基的化合物,该含氮氧自由基的化合物是4-羟基TEMPO (4-OHT),

至少一种含醌的化合物,该含醌的化合物是以下项的至少一种或多种:单-叔丁基氢醌(MTBHQ)、氢醌、氢醌单-甲醚(HQMME)和单-叔戊基氢醌以及二-叔戊基氢醌,

至少一种交联活性助剂,该至少一种交联活性助剂包含具有至少两个官能团的部分,其中所述官能团是选自下组,该组由以下项组成:烯丙型、甲基丙烯酸型、丙烯酸型,并且可以是相同或不同的,

任选的一种或多种以下项:惰性填充剂、工艺用油、加工助剂、颜料、染料、增粘剂、蜡、增强助剂、UV稳定剂、发泡剂、活化剂、抗臭氧剂以及活性助剂。

14.如权利要求13所述的液体或可熔固体有机过氧化物配制品,其中该至少一种过氧化物是选自下组的一种或多种过氧化物,该组由以下项组成:二烷基、过氧化缩酮、过氧化酯、单过氧化碳酸酯或过氧化氢类型的过氧化物。

15.如权利要求13所述的液体或可熔固体有机过氧化物配制品,其中所述液体或可熔固体有机过氧化物配制品是能喷雾的。

16.如权利要求13所述的液体或可熔固体有机过氧化物配制品,其被喷雾到惰性填充剂上。

液体和可熔固体等级的焦烧保护的过氧化物

[0001] 分案申请说明

[0002] 本申请系申请日为2015年12月04日、国际申请号为PCT/US2015/063854、进入中国国家阶段后的国家申请号为201580066454.1、题为“液体和可熔固体等级的焦烧保护的过氧化物”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于生产具有增加的焦烧保护的液体或可熔固体过氧化物配制品的组合物和方法,以及通过这些方法制造的产品。

背景技术

[0004] 与未交联的热塑性塑料和/或硫固化的弹性体相比,当要求最终产品满足高的机械和物理要求,如改进的热老化以及更低的残余(永久性)压力变形时,通常使用有机过氧化物用于交联热塑性聚合物和弹性体、以及它们的混合物。由于热塑性塑料和弹性体二者在室温下都是固体材料,为了将自由基交联剂和任何其他希望的成分例如染料、颜料、填充剂、抗氧化剂、UV和热稳定剂以及类似物添加到聚合物中,这些聚合物必须与自由基交联剂和任何其他希望的成分在足够高以允许聚合物在混合设备中流动的温度下机械地混合。

[0005] 交联周期以及从添加自由基前体直到初期交联的时间(焦烧时间)取决于用作交联剂的自由基引发剂的热分解速率(方便地表示为半衰期)。焦烧开始之前可以提供给制造商而不牺牲最终交联速度或密度的处理时间越长,它的益处将越多,因为用常规的混合或混配方法,诸如研磨、班伯里(Banbury)、或挤出,当时间和温度关系导致自由基引发剂的可观的分解开始时焦烧开始。如果这发生过早,可能形成待混配的聚合物块中的凝胶颗粒由此导致最终产物的不均匀性。过量的焦化降低材料的塑料特性,使得它可能不再被加工,因此,导致整个批次的损失。

[0006] 已经存在若干尝试来延长焦烧时间。U.S.专利号5,245,084披露了使用适合用于交联热塑性塑料和弹性体的有机过氧化物,这些有机过氧化物与氢醌和交联促进剂的特定组相结合,该交联促进剂选自在这些应用中通常使用的交联促进剂。U.S.专利号6,197,231传授了使用自由基引发剂(有机过氧化物亦或特定类别的偶氮引发剂)结合氢醌、交联促进剂和已知的硫释放硫促进剂的组合用于延长焦烧时间而没有对热塑性塑料、弹性体及其混合物的固化时间或固化密度的不利影响。

[0007] 存在若干商业等级的填充剂增量的(extended)有机过氧化物配制品。然而,由于固体添加剂在有机过氧化物中的差的溶解度,不可能产生提供足够的焦烧保护并且不含填充剂亦或含有较低量的填充剂的液体过氧化物配制品或均匀可熔的固体。将令人希望的是具有拥有较长焦烧时间以及较低负载量的添加剂的有机过氧化物配制品。

发明内容

[0008] 本发明的实施例涉及包含防焦剂的有机过氧化物组合物。本发明的实施例还涉及

可交联的弹性体组合物、用于固化这些弹性体的方法、以及由此类方法制造的产品。

[0009] 防焦剂4-羟基-TEMPO (4-OHT; 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基) 和单-叔丁基氢醌 (MTBHQ) 具有非常有限的在有机过氧化物中的溶解度。然而, 诸位申请人出乎意料地发现这两种阻滞剂 (4-OHT 和 MTBHQ) 的共混物提供了更长的焦烧时间与更少的在有机过氧化物配制品中需要的总添加剂。这种出乎意料的协同作用, 当使用这两种类别的化合物的共混物时, 允许将添加剂包更容易溶解到过氧化物中, 因为需要显著更少。

[0010] 根据本发明的实施例, 可以产生均匀的液体和可熔固体过氧化物配制品而不需要填充剂、或使用非常少的填充剂。此外, 可能熔化过氧化物配制品或将液体配制品喷雾到填充剂上, 如果此种形式是所希望的。

[0011] 本发明的过氧化物配制品的应用的非限制性实例包括使用液体和填充剂增量等级的有机过氧化物用于交联的HDPE旋转模制; PEX-管生产; 注射模制、压缩模制、传递模制的交联物品; 电线和电缆; 通常交联的弹性体、橡胶和聚合物; 改性聚合物分子量以及接枝试剂如马来酸酐 (MAH) 和甲基丙烯酸缩水甘油酯; 动态固化用于生产TPV (热塑性固化橡胶); 以及交联的橡胶或聚合物泡沫。

[0012] 本发明的实施例涉及一种有机过氧化物配制品, 该配制品包含以下项、基本上由以下项组成、或由以下项组成: 至少一种有机过氧化物、至少一种含氮氧自由基的化合物 (例如, 4-OHT)、以及至少一种含醌的化合物 (例如, MTBHQ)。与现有技术的配制品相比, 该配制品提供了更长的焦烧时间保护以及更少的总添加剂。

[0013] 本发明的实施例还涉及一种弹性体组合物, 该弹性体组合物包含以下项、基本上由以下项组成、或由以下项组成: 至少一种弹性体、至少一种有机过氧化物、至少一种含氮氧自由基的化合物 (例如, 4-OHT)、以及至少一种含醌的化合物 (例如, MTBHQ)。

[0014] 本发明的实施例还涉及一种用于固化弹性体组合物的方法, 所述方法包括以下项、基本上由以下项组成、或由以下项组成: 在氧的存在下固化弹性体混合物, 其中该弹性体组合物包含以下项、基本上由以下项组成、或由以下项组成: 至少一种弹性体、至少一种有机过氧化物、至少一种含氮氧自由基的化合物 (例如, 4-OHT)、以及至少一种含醌的化合物 (例如, MTBHQ)。本发明的实施例还涉及通过这种方法制造的产品。

具体实施方式

[0015] 诸位申请人已经发现至少一种含氮氧自由基的化合物 (例如, 4-OHT) 和至少一种含醌的化合物 (例如, MTBHQ) 的共混物提供了具有更长焦烧时间的有机过氧化物配制品, 其中在该配制品中需要更少的总添加剂。这种出乎意料的协同作用, 当使用这两种类别的化合物的共混物时, 允许将添加剂包更容易溶解到过氧化物中, 因为需要显著更少。

[0016] 本发明的一个方面涉及一种有机过氧化物配制品, 该配制品包含以下项、基本上由以下项组成、或由以下项组成: 至少一种有机过氧化物、至少一种含氮氧自由基的化合物 (例如, 4-羟基-TEMPO (4-OHT))、以及至少一种含醌的化合物 (例如, 单-叔丁基氢醌 (MTBHQ))。与现有技术的配制品相比, 该配制品提供了更长的焦烧时间保护以及更少的总添加剂。

[0017] 所有已知的经受热分解会产生能够引发所希望的固化 (交联) 反应的自由基的那些有机过氧化物都考虑为适用于在本发明的配制品中使用。非限制性实例包括二烷基过氧

化物、二过氧基缩酮、单过氧基碳酸酯、环酮过氧化物、二酰基过氧化物、有机磺酰基过氧化物、过氧化酯以及固体的室温稳定的过氧二碳酸酯。在至少一个实施例中,该有机过氧化物是选自二烷基过氧化物、过氧基缩酮、环酮过氧化物、单过氧基碳酸酯、过氧化酯以及二酰基过氧化物。

[0018] 所有这些类的有机过氧化物的过氧化物名称和物理特性都可以在Jose Sanchez与Terry N.Myers的“有机过氧化物(Organic Peroxides)”,柯克-奥斯莫化工技术百科全书(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology),第四版,第18卷(1996)(其披露内容通过引用结合在此)中找到。

[0019] 示例性二烷基过氧化物引发剂包括:

[0020] 二-叔丁基过氧化物;

[0021] 叔丁基枯基过氧化物;

[0022] 2,5-二(枯基过氧基)-2,5-二甲基己烷;

[0023] 2,5-二(枯基过氧基)-2,5-二甲基己炔-3;

[0024] 4-甲基-4-(叔丁基过氧基)-2-戊醇;

[0025] 4-甲基-4-(叔戊基过氧基)-2-戊醇;

[0026] 4-甲基-4-(枯基过氧基)-2-戊醇;

[0027] 4-甲基-4-(叔丁基过氧基)-2-戊酮;

[0028] 4-甲基-4-(叔戊基过氧基)-2-戊酮;

[0029] 4-甲基-4-(枯基过氧基)-2-戊酮;

[0030] 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷;

[0031] 2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧基)己烷;

[0032] 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3;

[0033] 2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧基)己炔-3;

[0034] 2,5-二甲基-2-叔丁基过氧基-5-氢过氧基己烷;

[0035] 2,5-二甲基-2-枯基过氧基-5-氢过氧基己烷;

[0036] 2,5-二甲基-2-叔戊基过氧基-5-氢过氧基己烷;

[0037] 间/对- α,α -二[(叔丁基过氧基)异丙基]苯;

[0038] 1,3,5-三(叔丁基过氧基异丙基)苯;

[0039] 1,3,5-三(叔戊基过氧基异丙基)苯;

[0040] 1,3,5-三(枯基过氧基异丙基)苯;

[0041] 二[1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧基)丁基]碳酸酯;

[0042] 二[1,3-二甲基-3-(叔戊基过氧基)丁基]碳酸酯;

[0043] 二[1,3-二甲基-3-(枯基过氧基)丁基]碳酸酯;

[0044] 二-叔戊基过氧化物;

[0045] 二枯基过氧化物;

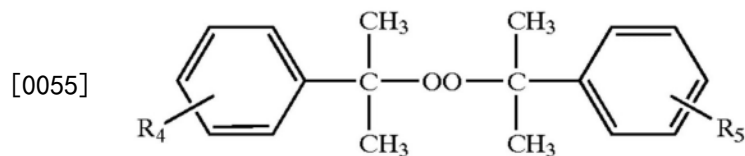
[0046] 叔丁基过氧基-间-异丙烯基-枯基过氧化物;

[0047] 叔戊基枯基过氧化物;

[0048] 叔丁基-异丙烯基枯基过氧化物;

[0049] 2,4,6-三(丁基过氧基)-s-三嗪;

- [0050] 1,3,5-三[1-(叔丁基过氧基)-1-甲基乙基]苯
 [0051] 1,3,5-三-[(叔丁基过氧基)-异丙基]苯;
 [0052] 1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧基)丁醇;
 [0053] 1,3-二甲基-3-(叔戊基过氧基)丁醇;以及它们的混合物。
 [0054] 其他可以单独地或与其他本披露所考虑的自由基引发剂组合在一起使用的二烷基过氧化物是选自以下化学式所表示的组的那些:



[0056] 其中, R_4 和 R_5 可以独立地处于间或对位上并且是相同或不同的并且选自氢或具有1至6个碳原子的直链或支链的烷基。二枯基过氧化物和异丙基枯基枯基过氧化物是示例性的。

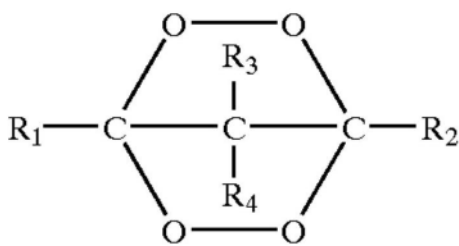
- [0057] 其他的二烷基过氧化物包括:
 [0058] 3-枯基过氧基-1,3-二甲基丁基甲基丙烯酸酯;
 [0059] 3-叔丁基过氧基-1,3-二甲基丁基甲基丙烯酸酯;
 [0060] 3-叔戊基过氧基-1,3-二甲基丁基甲基丙烯酸酯;
 [0061] 三(1,3-二甲基-3-叔丁基过氧基丁氧基)乙烯基硅烷;
 [0062] 1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧基)丁基N-[1-{3-(1-甲基乙烯基)-苯基}-1-甲基乙基]氨基甲酸酯;
 [0063] 1,3-二甲基-3-(叔戊基过氧基)丁基N-[1-{3-(1-甲基乙烯基)-苯基}-1-甲基乙基]氨基甲酸酯;
 [0064] 1,3-二甲基-3-(枯基过氧基)丁基N-[1-{3-(1-甲基乙烯基)-苯基}-1-甲基乙基]氨基甲酸酯。

[0065] 在二过氧基缩酮引发剂的组中,优选的引发剂包括:

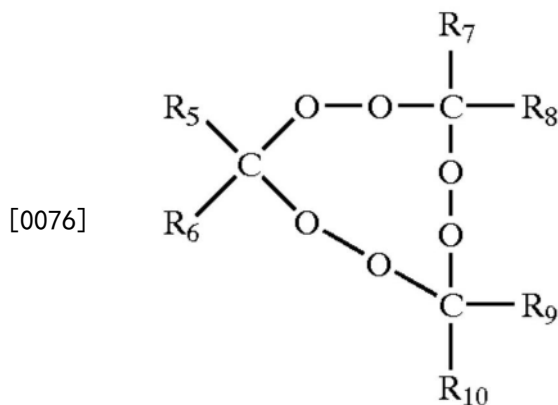
- [0066] 1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷;
 [0067] 1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷;
 [0068] 正丁基4,4-二(叔戊基过氧基)戊酸酯;
 [0069] 乙基3,3-二(叔丁基过氧基)丁酸酯;
 [0070] 2,2-二(叔戊基过氧基)丙烷;
 [0071] 3,6,6,9,9-五甲基-3-乙氧基羰基甲基-1,2,4,5-四氧杂环壬烷;
 [0072] 正丁基-4,4-双(叔丁基过氧基)戊酸酯;
 [0073] 乙基-3,3-二(叔戊基过氧基)丁酸酯;以及它们的混合物。

[0074] 示例性的固体的、室温下稳定的过氧二碳酸酯包括,但不限于:二(2-苯氧基乙基)过氧化二碳酸酯;二(4-叔丁基-环己基)过氧二碳酸酯;二肉豆蔻基过氧化二碳酸酯;二苄基过氧二碳酸酯;以及二(异冰片基)过氧二碳酸酯。根据本披露的至少一个实施例可以使用的其他过氧化物包括过氧化苯甲酰、00-叔丁基-0-氢-单过氧基-琥珀酸酯以及00-叔戊基-0-氢-单过氧基-琥珀酸酯。

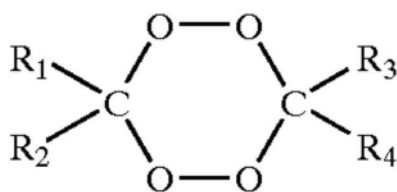
[0075] 示例性的环酮过氧化物是具有以下通式(I)、(II)和/或(III)的化合物。



(I)



(II)



(III)

[0077] 其中, R_1 至 R_{10} 独立地选自下组, 该组由以下各项组成: 氢、C1至C20烷基、C3至C20环烷基、C6至C20芳基、C7至C20芳烷基以及C7至C20烷芳基, 这些基团可以包括直链或支链烷基特性并且 R_1 至 R_{10} 各自可以被一个或多个选自以下各项的基团所取代: 羟基、C1至C20烷氧基、直链或支链的C1至C20烷基、C6至C20芳氧基、卤素、酯、羧基、氮化物和酰氨基, 例如像用于交联反应的过氧化物混合物的总活性氧含量的至少20%将来自具有式 (I)、(II) 和/或 (III) 的化合物。

[0078] 适合的环酮过氧化物的一些实例包括:

[0079] 3,6,9,三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧基壬烷(或甲基乙基酮过氧化物环状三聚物)、甲基乙基酮过氧化物环状二聚物、以及3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧杂环壬烷。

[0080] 过氧基酯的示例性实例包括:

[0081] 2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧基)己烷;

[0082] 叔丁基过苯甲酸酯;

[0083] 叔丁基过氧基乙酸酯;

[0084] 叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯;

- [0085] 叔戊基过苯甲酸酯；
- [0086] 叔戊基过氧基乙酸酯；
- [0087] 叔丁基过氧基异丁酸酯；
- [0088] 3-羟基-1,1-二甲基叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯；
- [0089] 00-叔戊基-0-氢-单过氧基琥珀酸酯；
- [0090] 00-叔丁基-0-氢-单过氧基琥珀酸酯；
- [0091] 二-叔丁基二过氧基邻苯二甲酸酯；
- [0092] 叔丁基过氧基(3,3,5-三甲基己酸酯)；
- [0093] 1,4-双(叔丁基过氧基羰基)环己烷；
- [0094] 叔丁基过氧基-3,5,5-三甲基己酸酯；
- [0095] 叔丁基-过氧基-(顺-3-羧基)丙酸酯；
- [0096] 烯丙基3-甲基-3-叔丁基过氧基丁酸酯。
- [0097] 示例性单过氧基碳酸酯包括：
- [0098] 00-叔丁基-0-异丙基单过氧基碳酸酯；
- [0099] 00-叔丁基-0-(2-乙基己基)单过氧基碳酸酯；
- [0100] 1,1,1-三[2-(叔丁基过氧基-羰基氧基)乙氧基甲基]丙烷；
- [0101] 1,1,1-三[2-(叔戊基过氧基-羰基氧基)乙氧基甲基]丙烷；
- [0102] 1,1,1-三[2-(枯基过氧基-羰基氧基)乙氧基甲基]丙烷；
- [0103] 00-叔戊基-0-异丙基单过氧基碳酸酯。
- [0104] 示例性二酰基过氧化物包括：
- [0105] 二(4-甲基苯甲酰基)过氧化物；
- [0106] 二(3-甲基苯甲酰基)过氧化物；
- [0107] 二(2-甲基苯甲酰基)过氧化物；
- [0108] 过氧化二癸酰；过氧化二月桂酰；
- [0109] 2,4-二溴-苯甲酰基过氧化物；
- [0110] 琥珀酸过氧化物。
- [0111] 过氧化二苯甲酰；
- [0112] 二(2,4-二氯-苯甲酰基)过氧化物。
- [0113] 在PCT申请公开W0 9703961 A1(1997年2月6日)中所描述的类型酰亚胺基过氧化物同样考虑为适合于使用并且通过引用结合在此。
- [0114] 优选的过氧化物包含以下项中的一种或多种：2,5-二(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷；叔丁基枯基过氧化物；2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3；叔丁基过氧基-异丙烯基枯基过氧化物；3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷；3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷；间/对-二(叔丁基过氧基)二异丙基苯；间-二(叔丁基过氧基)二异丙基苯；对-二(叔丁基过氧基)二异丙基苯；二-叔丁基过氧化物；二-叔戊基过氧化物；二枯基过氧化物；1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷；1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷；正丁基4,4-二(叔丁基过氧基)戊酸酯；乙基3,3-二(叔丁基过氧基)丁酸酯；00-叔丁基-0-(2-乙基己基)单过氧基碳酸酯；00-叔丁基-0-异丙基单过氧基碳酸酯；聚醚聚叔丁基过氧基碳酸酯；叔丁基过氧化苯甲酸酯；叔丁基过氧化乙酸酯；叔丁基过氧化马来酸；二(4-

甲基苯甲酰基)过氧化物;过氧化二苯甲酰;二(2,4-二氯苯甲酰基)过氧化物;过氧化二月桂酰;枯烯氢过氧化物;以及二(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯。

[0115] 更优选的过氧化物包含以下项中的一种或多种:2,5-二(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷;叔丁基枯基过氧化物;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3;叔丁基过氧基-异丙烯基枯基过氧化物;3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷;3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷;间/对-二(叔丁基过氧基)二异丙基苯;间-二(叔丁基过氧基)二异丙基苯;对-二(叔丁基过氧基)二异丙基苯;二-叔丁基过氧化物;二枯基过氧化物;1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷;1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷;正丁基4,4-二(叔丁基过氧基)戊酸酯;乙基3,3-二(叔丁基过氧基)丁酸酯;00-叔丁基-0-(2-乙基己基)单过氧基碳酸酯;00-叔丁基-0-异丙基单过氧基碳酸酯;聚醚聚叔丁基过氧基碳酸酯;叔丁基过氧化苯甲酸酯;过氧化二苯甲酰;二(2,4-二氯苯甲酰基)过氧化物;枯烯氢过氧化物;以及二(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯。

[0116] 甚至更优选的过氧化物包含以下项中的一种或多种:2,5-二(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷;叔丁基枯基过氧化物;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3;叔丁基过氧基-异丙烯基枯基过氧化物;3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷;间/对-二(叔丁基过氧基)二异丙基苯;间-二(叔丁基过氧基)二异丙基苯;对-二(叔丁基过氧基)二异丙基苯;二-叔丁基过氧化物;二枯基过氧化物;1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷;1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷;正丁基4,4-二(叔丁基过氧基)戊酸酯;乙基3,3-二(叔丁基过氧基)丁酸酯;00-叔丁基-0-(2-乙基己基)单过氧基碳酸酯;00-叔丁基-0-异丙基单过氧基碳酸酯;枯烯氢过氧化物;叔丁基过氧化苯甲酸酯;过氧化二苯甲酰;以及二(2,4-二氯苯甲酰基)过氧化物。

[0117] 最优选的过氧化物包含以下项中的一种或多种:2,5-二(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷;叔丁基枯基过氧化物;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3;叔丁基过氧基-异丙烯基枯基过氧化物;间/对-二(叔丁基过氧基)二异丙基苯;间-二(叔丁基过氧基)二异丙基苯;对-二(叔丁基过氧基)二异丙基苯;二枯基过氧化物;枯烯氢过氧化物;1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷;1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷;正丁基4,4-二(叔丁基过氧基)戊酸酯;乙基3,3-二(叔丁基过氧基)丁酸酯;00-叔丁基-0-(2-乙基己基)单过氧基碳酸酯;00-叔丁基-0-异丙基单过氧基碳酸酯;以及叔丁基过氧化苯甲酸酯。

[0118] 该氮氧自由基(或“含氮氧自由基化合物”)的实例可包括TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基)的衍生物,如4-羟基TEMPO(4-OHT)和4-乙酰胺基TEMPO。如在此所用,术语“醌”或“含醌的化合物”包括醌和氢醌两者、以及它们的醚,如氢醌的单烷基醚、单芳基醚、单芳烷基醚以及双(羟烷基)醚。可以在本发明的配制品中使用的醌的非限制性实例包括单-叔丁基氢醌(MTBHQ)、氢醌、氢醌单甲醚(HQMME)(也称为4-甲氧基苯酚)、单-叔戊基氢醌、氢醌双(2-羟乙基)醚、4-乙氧基苯酚、4-苯氧基苯酚、4-(苄氧基)苯酚、2,5-双(吗啉代甲基)氢醌、以及苯醌。

[0119] 优选的含氮氧自由基的化合物包括4-羟基TEMPO(4-OHT)以及TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基)。优选的含醌的化合物包括单-叔丁基氢醌(MTBHQ);氢醌;氢醌单-甲醚(HQMME),也称为4-甲氧基苯酚(MEHQ);单-叔戊基氢醌以及二-叔戊基氢醌。

[0120] 根据具体实施例,本发明的有机过氧化物配制品可以进一步包含至少一种交联活

性助剂和/或至少一种填充剂。根据具体实施例,交联活性助剂的实例包括甲基丙烯酸烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(SR-350®)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(SR-351®)、二丙烯酸锌、以及二甲基丙烯酸锌。

[0121] 交联活性助剂的附加的非限制性实例包括:

[0122] 沙多玛公司(Sartomer)制造的甲基丙烯酸酯类型的活性助剂,诸如:

[0123] SR205H三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TiEGDMA),

[0124] SR206H乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA),

[0125] SR209四乙二醇二甲基丙烯酸酯(TTEGDMA),

[0126] SR210HH聚乙二醇(200)二甲基丙烯酸酯(PEG200DMA),

[0127] SR214 1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯(BDDMA),

[0128] SR231二乙二醇二甲基丙烯酸酯(DEGDMA),

[0129] SR239A 1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯(HDDMA),

[0130] SR252聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯(PEG600DMA),

[0131] SR262 1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯(DDDDMA),

[0132] SR297J 1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯(BGDMA),

[0133] SR348C乙氧基化的3双酚A二甲基丙烯酸酯(BPA3EODMA),

[0134] SR348L乙氧基化的2双酚A二甲基丙烯酸酯(BPA2EODMA),

[0135] SR350D三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA),

[0136] SR480乙氧基化的10双酚A二甲基丙烯酸酯(BPA10EODMA),

[0137] SR540乙氧基化的4双酚A二甲基丙烯酸酯(BPA4EODMA),

[0138] SR596烷氧基化的季戊四醇四甲基丙烯酸酯(PETTMA),

[0139] SR604聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(PPGMA),

[0140] SR834三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯(TCDDMDMA),以及

[0141] SR9054酸性双官能助黏附剂;

[0142] 沙多玛公司(Sartomer)制造的丙烯酸酯类型的活性助剂,诸如:

[0143] SR238 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA),

[0144] SR259聚乙二醇(200)二丙烯酸酯(PEG200DA),

[0145] SR268G四乙二醇二丙烯酸酯(TTEGDA),

[0146] SR272三乙二醇二丙烯酸酯(TIEGDA),

[0147] SR295季戊四醇四丙烯酸酯(PETTA),

[0148] SR306三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA),

[0149] SR307聚丁二烯二丙烯酸酯(PBDDA),

[0150] SR341 3-甲基1,5-戊二醇二丙烯酸酯(MPDA),

[0151] SR344聚乙二醇(400)二丙烯酸酯(PEG400DA),

[0152] SR345高性能高官能单体,

[0153] SR349乙氧基化的3双酚A二丙烯酸酯(BPA3EODA),

[0154] SR351三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),

[0155] SR355二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(二TMPTTA),

[0156] SR368三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(THEICTA),

- [0157] SR399二季戊四醇五丙烯酸酯 (二PEPA) ,
- [0158] SR415乙氧基化的 (20) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMP20EOTA) ,
- [0159] SR444改性的季戊四醇三丙烯酸酯,
- [0160] SR444D季戊四醇三丙烯酸酯 (PETIA) ,
- [0161] SR454乙氧基化的3三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMP3EOTA) ,
- [0162] SR492丙氧基化的3三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMP3POTA) ,
- [0163] SR494乙氧基化的4季戊四醇四丙烯酸酯 (PETTA) ,
- [0164] SR499乙氧基化的6三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMP6EOTA) ,
- [0165] SR502乙氧基化的9三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMP9EOTA) ,
- [0166] SR508二丙二醇二丙烯酸酯 (DPGDA) ,
- [0167] SR534D多官能丙烯酸酯 (专门用于硫固化) ,
- [0168] SR595 1,10癸二醇二丙烯酸酯 (DDDA) ,
- [0169] SR601E乙氧基化的4双酚A二丙烯酸酯 (BPA4EODA) ,
- [0170] SR602乙氧基化的10双酚A二丙烯酸酯 (BPA10EODA) ,
- [0171] SR606A酯二醇二丙烯酸酯 (EDDA) ,
- [0172] SR610聚乙二醇600二丙烯酸酯 (PEG600DA) ,
- [0173] SR802烷氧基化的二丙烯酸酯,
- [0174] SR833S三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯 (TCDDMDA) ,
- [0175] SR9003丙氧基化的2新戊二醇二丙烯酸酯 (PONPGDA) ,
- [0176] SR9020丙氧基化的3甘油三丙烯酸酯 (GPTA) ,
- [0177] SR9035乙氧基化的15三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMP15EOTA) ,以及
- [0178] SR9046乙氧基化的12甘油三丙烯酸酯 (G12EOTA) ;
- [0179] 沙多玛公司 (Sartomer) 制造的特殊焦烧保护类型活的性助剂,诸如:
- [0180] **Saret® 297F**液体焦烧保护的甲基丙烯酸酯,
- [0181] **Saret® 350S**液体焦烧保护的甲基丙烯酸酯,
- [0182] **Saret® 350W**液体焦烧保护的甲基丙烯酸酯,
- [0183] **Saret® 500**液体焦烧保护的甲基丙烯酸酯,
- [0184] **Saret® 517**液体焦烧保护的甲基丙烯酸酯,以及
- [0185] **Saret® 521**液体焦烧保护的甲基丙烯酸酯;
- [0186] 克雷威利公司 (Cray Valley) 的液体高乙烯基聚丁二烯;
- [0187] 液体聚丁二烯;
- [0188] **Poly bd®**和**Krasol®**系列的羟基封端的液体聚丁二烯;
- [0189] **Ricon**树脂;例如, **Ricon® 154**; **Ricon® 156 MA17**;
- [0190] 官能化的液体聚丁二烯活性助剂,诸如:
- [0191] 二烯丙基官能化的聚丁二烯,
- [0192] 二甲基丙烯酸酯官能化的聚丁二烯,
- [0193] 二丙烯酸酯官能化的聚丁二烯
- [0194] 烯丙基类型的活性助剂,诸如:

- [0195] 三烯丙基氰脲酸酯 (TAC) ,
- [0196] 三烯丙基异氰脲酸酯 (TAIC) ,
- [0197] 三烯丙基磷酸酯 (TAP) ,
- [0198] 三烯丙基硼酸酯 (TAB) ,
- [0199] 三甲基烯丙基异氰脲酸酯 (TMAIC) ,
- [0200] 二烯丙基对苯二甲酸酯 (DATP) , 又称邻苯二甲酸二烯丙酯
- [0201] 二烯丙基碳酸酯,
- [0202] 二烯丙基马来酸酯,
- [0203] 二烯丙基富马酸酯,
- [0204] 二烯丙基亚磷酸酯,
- [0205] 三羟甲基丙烷二烯丙基醚,
- [0206] 聚(二烯丙基间苯二甲酸酯), 以及
- [0207] 乙二醛双(二烯丙基乙缩醛) (1,1,2,2-四烯丙氧基乙烷) ;
- [0208] 混合类型的活性助剂, 诸如:
- [0209] 烯丙基甲基丙烯酸酯,
- [0210] 烯丙基丙烯酸酯,
- [0211] 烯丙基甲基丙烯酸酯低聚物,
- [0212] 烯丙基丙烯酸酯低聚物, 以及
- [0213] Sartomer SR523: 新双官能活性助剂 (烯丙基甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的衍生物) ;
- [0214] 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯, 也称为Nofmer MSD (α -甲基苯乙烯二聚体) (从诺客公司 (Nofco) 可获得的, 特别用于电线和电缆应用) ; 以及
- [0215] 各种各样的其他交联活性助剂, 诸如:
- [0216] N,N'-间亚苯基二马来酰亚胺, 也称为HVA-2 (从杜邦公司 (DuPont) 可获得的) ,
- [0217] N,N'-对亚苯基二马来酰亚胺,
- [0218] 顺式-1,2-聚丁二烯 (1,2-BR) ,
- [0219] 二乙烯基苯 (DVB) , 以及
- [0220] 4,4'-(双马来酰亚胺) 二苯基二硫化物。
- [0221] 优选的活性助剂包括以下项的一种或多种: 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯, 也称为 **Nofmer® MSD**; 二乙烯基苯; 三烯丙基氰脲酸酯; 三烯丙基异氰脲酸酯; 三甲基烯丙基异氰脲酸酯; 三烯丙基磷酸酯; 沙多玛公司的CN 9101以及CN 9102四烯丙基氨基甲酸酯低聚物; 二烯丙基马来酸酯; 二烯丙基富马酸酯; 四烯丙基季戊四醇; 季戊四醇三烯丙基醚; 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯; 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯; 烯丙基甲基丙烯酸酯低聚物; 1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯; N,N'-间亚苯基二马来酰亚胺; 沙多玛公司的SR-523三羟甲基丙烷二烯丙基甲基丙烯酸酯; 二丙烯酸锌; 二甲基丙烯酸锌; **Saret® 297F**; **Saret® 350S**; **Saret® 350W**; **Saret® 500**; **Saret® 515**; **Saret® 516HP**; **Saret® 517HP**; **Saret® 519HP**; **Saret® 521HP**; **Saret® 522**; 液体高乙烯基聚丁二烯; 液体聚丁二烯; **Poly bd®** 和 **Krasol®** 系列的羟基封端的液体聚丁二烯; **Ricon®** 树脂; 例如, **Ricon® 154**; 以及 **Ricon® 156 MA17**。

[0222] 用于在本发明的有机过氧化物配制品中使用的任选的惰性填充剂的非限制性实例包括水洗粘土(例如, 伯格斯(Burgess)粘土)、沉淀的二氧化硅、沉淀的碳酸钙、合成的硅酸钙、以及它们的组合。本领域的技术人员可以使用这些填充剂的不同组合以实现自由流动的、不结块的最终过氧化物配制品。

[0223] 根据具体的实施例, 本发明的有机过氧化物配制品可以包含二氧化硅填充剂。

[0224] 本发明的有机过氧化物配制品可任选地包含至少一种选自下组的添加剂, 该组由以下各项组成: 工艺用油(例如, 脂肪族工艺用油)、加工助剂、颜料、染料、增粘剂、蜡、增强助剂、UV稳定剂、发泡剂、活化剂、抗臭氧剂以及活性助剂(例如, 由沙多玛公司销售的那些)。

[0225] 根据具体实施例, 该有机过氧化物配制品包含以下项、基本上由以下项组成、或由以下项组成:

[0226] 在约92wt%与约98wt%之间的一种或多种有机过氧化物,

[0227] 在约1wt%与约7wt%之间的一种或多种氮氧自由基, 以及

[0228] 在约1wt%与约7wt%之间的一种或多种醌(其中一种或多种氮氧自由基和一种或多种醌的总量是在约2wt%与约8wt%之间)。

[0229] 本发明的一个另外的实施例提供了一种弹性体组合物, 该弹性体组合物包含以下项、基本上由以下项组成、或由以下各项组成:

[0230] 至少一种弹性体,

[0231] 至少一种有机过氧化物,

[0232] 至少一种含氮氧自由基的化合物(例如, 4-羟基-TEMPO (4-OHT)), 以及

[0233] 至少一种含醌的化合物(例如, 单-叔丁基氢醌(MTBHQ))。

[0234] 在至少一个实施例中, 本发明的弹性体组合物可以包含一种饱和的弹性体、不饱和的弹性体, 或饱和的和饱和的弹性体二者的共混物。

[0235] 根据具体实施例, 本发明的弹性体组合物进一步包含至少一种聚合物。该弹性体组合物的至少一种聚合物可以包括一种饱和的聚合物、不饱和的聚合物, 或饱和的和不饱和的聚合物二者。

[0236] 应该指出的是根据本发明可以使用可商购的预混合的弹性体。这些弹性体可以包含多种添加剂如碳黑填料、工艺用油、脱模剂、抗氧化剂和/或热稳定剂。根据具体实施例, 该至少一种弹性体是包含这些添加剂中的一种或多种的弹性体母料的一部分。例如, 弹性体母料可以包含以下项、基本上由以下项组成、或由以下项组成: 至少一种弹性体和一种或多种添加剂, 这些添加剂选自下组, 该组由以下项组成: 炭黑、聚乙二醇、至少一种工艺用油(例如, 液体饱和烃, 如Primol[®] 352), 至少一种抗氧化剂(例如, 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉, 也称为TMQ), 至少一种脱模剂, 至少一种热稳定剂, 以及它们的组合。

[0237] 如在此所使用的, 术语“聚合物”指的是非弹性体聚合物, 该非弹性体聚合物由至少一种处于聚合形式的单体构成。术语“聚合物”包含均聚物和共聚物, 其中术语“共聚物”指的是聚合物, 该聚合物由至少两种不同的处于聚合形式的单体构成。例如, 根据本披露的共聚物可以是包括两种不同单体的聚合物, 三聚物或包括三种不同单体或更多不同单体的聚合物。

[0238] 在至少一个实施例中, 该弹性体组合物的聚合物包括共聚物。在此所披露的这些

实施例列举了包括共聚物的弹性体组合物。然而,如本领域普通技术人员可以容易地理解,均聚物可以在任何包括共聚物的实施例中进行替代,除非明确地相反地指明。

[0239] 在至少一个实施例中,该弹性体组合物包括至少一种弹性体和至少一种共聚物。该弹性体和共聚物能够以在从99:1至1:99、例如像从85:15至15:85、或从75:25至25:75范围内的重量比存在于该弹性体组合物中。在至少一个实施例中,该弹性体和共聚物是以50:50的重量比存在于该弹性体组合物中。在另一个实施例中,该弹性体组合物包含100%的一种或多种弹性体并且没有一种或多种共聚物。

[0240] 根据至少一个实施例,该弹性体组合物包含至少一种饱和的弹性体。该饱和的弹性体可以选自,例如,没有不饱和度的硅橡胶(Q)、甲基-聚硅氧烷(MQ)、苯基-甲基-聚硅氧烷(PMQ)、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、氯化的聚(乙烯)(CPE)、聚(乙烯丙烯)(EPM)、氟弹性体(FKM, FFKM)(例如, **Viton®** 和 **Dyneon®**)、以及它们的组合。

[0241] 根据至少一个实施例,该弹性体组合物包含至少一种不饱和的弹性体。在该弹性体组合物中可以使用的饱和弹性体包括,例如,乙烯-丙烯-二烯三聚物(EPDM)、乙烯基硅橡胶(VMQ)、氟硅酮(FVMQ)、丁腈橡胶(NBR)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、聚丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、部分氢化的丙烯腈丁二烯(HNBR)、天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯橡胶(IR)、氯丁橡胶(CR)、聚氯丙烯、溴丁基橡胶(BIIR)、氯丁基橡胶、以及它们的组合。

[0242] 根据至少一个实施例,该弹性体组合物包含至少一种饱和的共聚物。可以使用的饱和聚合物的非限制性实例包括乙烯与丙烯、丁烯、戊烯、己烷、庚烷、辛烷、以及乙酸乙烯酯的共聚物,例如,线型低密度聚乙烯(LLDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚(乙烯乙酸乙烯酯)(EVA)、聚(乙烯丙烯)(EPM)、聚(乙烯辛烯)(例如, **Engage®**)、聚(乙烯己烯)、聚(乙烯丁烯)(例如, **Tafmer®**)、**Vamac®** 聚合物(例如,聚(乙烯甲基丙烯酸酯)、聚(乙烯丙烯酸酯)、以及与丙烯酸的组合)、以及其组合。

[0243] 本发明的另一个实施例涉及一种用于制造包含如在此所述的弹性体组合物的物品的方法,其中该方法包括固化该弹性体组合物。

[0244] 如在此所使用的,术语“固化”指的是聚合物的交联以便形成加固的或硬化的聚合物。固化步骤可以按任何常规的方式进行。

[0245] 该方法可以包括将一种如在此所描述的弹性体组合物挤出以形成未固化的预成型物品,并且使该未固化的预成型物品固化。

[0246] 本发明的至少一个实施例涉及一种用于固化弹性体组合物的方法,其中该组合物包含以下项、基本上由以下项组成、或由以下项组成:

[0247] 至少一种弹性体,

[0248] 至少一种有机过氧化物,

[0249] 至少一种含氮氧自由基的化合物(例如,4-羟基-TEMPO(4-OHT)),以及

[0250] 至少一种含醌的化合物(例如,单-叔丁基氢醌(MTBHQ))。该方法可进一步包括分开地或一起并且以任何顺序混合这些组分以提供该弹性体组合物。

[0251] 在至少一个实施例中,在该固化步骤之前、之后和/或期间,一种或多种常规的添

加剂,如抗氧化剂(例如,受阻酚以及聚合的喹啉衍生物)、脂肪族工艺用油、加工助剂、颜料、染料、增粘剂、蜡、增强助剂、紫外稳定剂、发泡剂、焦化防护剂、活化剂、抗臭氧剂、或活性助剂也可以被添加至在此描述的任何弹性体组合物中。

[0252] 本发明的过氧化物配制品的应用的非限制性实例包括使用液体和填充剂增量等级的有机过氧化物用于交联的HDPE旋转模制;PEX-管生产;注射模制、压缩模制、传递模制的交联物品;电线和电缆;通常交联的弹性体、橡胶和聚合物;改性聚合物分子量以及接枝试剂如马来酸酐(MAH)和甲基丙烯酸缩水甘油酯;动态固化用于生产TPV(热塑性固化橡胶);以及交联的橡胶或聚合物泡沫。

[0253] 在此所描述的实施例旨在作为本发明的示例而非对其的限制。本领域的普通技术人员将理解的是,在不脱离本披露的范围的情况下可以做出对于本披露的这些实施例以及实例的修改。以上描述了使用术语“包括(comprising)”以及其变体的本发明的实施例。然而,诸位发明人的意图在于,在不脱离本发明的范围的情况下,在此所描述的实施例的任一者中术语“包括(comprising)”可以被“由...组成(consisting of)”以及“基本上由...组成(consisting essentially of)”代替。

[0254] 本发明进一步包括以下实施例

[0255] 1.一种有机过氧化物配制品,包含

[0256] 至少一种有机过氧化物,

[0257] 至少一种含氮氧自由基的化合物,以及

[0258] 至少一种含醌的化合物。

[0259] 2.如权利要求1所述的有机过氧化物配制品,其中该至少一种含氮氧自由基的化合物包含4-OHT。

[0260] 3.如权利要求1中任一项所述的有机过氧化物配制品,其中该至少一种含氮氧自由基的化合物是以下项的至少一种或多种:4-羟基TEMPO(4-OHT)以及TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基)。

[0261] 4.如权利要求1至3中任一项所述的有机过氧化物配制品,其中该至少一种含醌的化合物包含MTBHQ。

[0262] 5.如权利要求1至4中任一项所述的有机过氧化物配制品,其中该至少含醌的化合物包含HQMMME。

[0263] 6.如权利要求1至3中任一项所述的有机过氧化物配制品,其中该至少一种含醌的化合物是以下项的至少一种或多种:单-叔丁基氢醌(MTBHQ);氢醌;氢醌单-甲醚(HQMMME);单-叔戊基氢醌以及二-叔戊基氢醌。

[0264] 7.如权利要求1至6中任一项所述的有机过氧化物配制品,进一步包含至少一种含有具有至少两个官能团的部分的交联活性助剂,其中所述官能团是选自下组,该组由以下项组成:烯丙型、甲基丙烯酸型、丙烯酸型并且可以是相同或不同的。

[0265] 8.如权利要求1至7中任一项所述的有机过氧化物配制品,其中该至少一种过氧化物包含二烷基、过氧化缩酮、过氧化酯、单过氧化碳酸酯或过氧化氢类型的过氧化物中的一种或多种。

[0266] 9.一种用于制造如权利要求1所述的有机过氧化物配制品的方法,该方法包括使该至少一种有机过氧化物、该至少一种含氮氧自由基的化合物、以及该至少一种含醌的化

合物混合。

[0267] 10.如权利要求1至9中任一项所述的弹性体组合物,该弹性体组合物包含:

[0268] 至少一种弹性体,

[0269] 至少一种有机过氧化物,

[0270] 至少一种含氮氧自由基的化合物,以及

[0271] 至少一种含醌的化合物。

[0272] 11.一种用于固化如权利要求1至10中任一项所述的弹性体组合物的方法,所述方法包括:

[0273] 在氧存在下固化一种弹性体组合物,

[0274] 其中该弹性体组合物包含至少一种弹性体、至少一种有机过氧化物、至少一种含氮氧自由基的化合物、以及至少一种含醌的化合物。

[0275] 12.一种根据权利要求11所述的方法制造的弹性体物品。

[0276] 13.一种有机过氧化物配制品,包含

[0277] 至少一种有机过氧化物,

[0278] 至少一种含氮氧自由基的化合物,以及

[0279] 至少一种含醌的化合物。

[0280] 至少一种交联活性助剂

[0281] 14.如权利要求13所述的有机过氧化物配制品,其中该至少一种交联活性助剂包含具有至少两个官能团的部分,其中所述官能团是选自下组,该组由以下项组成:烯丙型、甲基丙烯酸型、丙烯酸型并且可以是相同或不同的。

[0282] 15.如权利要求13所述的有机过氧化物配制品,其中该至少一种交联活性助剂包含2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯以及任选地权利要求14中所述的活性助剂之一。

[0283] 16.如权利要求13至15中任一项所述的有机过氧化物配制品,其中该至少一种过氧化物是选自下组的多种或多种过氧化物,该组由以下项组成:二烷基、过氧化缩酮、过氧化酯、单过氧化碳酸酯或过氧化氢类型的过氧化物。

[0284] 在本说明书中,已经对实施例以使得能够书写清楚并且简明的说明书的方式进行描述,但是所打算的并且将理解的是实施例可以不同地组合或分离而不脱离本发明。例如,将理解的是在此所描述的所有优选特征适用于在此所描述的本发明的所有方面。

[0285] 下列实例进一步展示了诸位发明人所考虑的用于实施其发明的最佳模式,并且应该被解释为对本发明的说明而非对其的限制。

[0286] 实例

[0287] 实例中使用的缩写。

[0288] MH (dN-m) = 以分-牛顿-米 (deci-Newton-meter) 计获得的最大扭矩与达到的交联有关。

[0289] ML (dN-m) = 以dN-m计的最小扭矩。

[0290] Ts0.4 (min) = 实现从最小扭矩增加0.4dN-m的以分钟计的时间。

[0291] Ts1.0 (min) = 实现从最小扭矩增加1.0dN-m的以分钟计的时间。

[0292] Ts2.0 (min) = 实现从最小扭矩增加2.0dN-m的以分钟计的时间。

[0293] Tc90 (min) = 达到90%的总固化时间的以分钟计的时间。

- [0294] Luperox® F=间/对-二(叔丁基过氧基)二异丙苯(可熔的固体过氧化物)。
- [0295] Luperox® IP-D16=叔丁基过氧基-异丙烯基枯基过氧化物(液体过氧化物)。
- [0296] Luperox® D-16=叔丁基枯基过氧化物(液体过氧化物)。
- [0297] Luperox® TBEC=00-叔丁基过氧基-0-(2-乙基己基)单过氧化碳酸酯。
- [0298] 4-OHT=4-羟基TEMPO,也称为4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。
- [0299] HDPE=高密度聚乙烯
- [0300] HQMME=氢醌单-甲醚;也称为4-甲氧基苯酚(MEHQ)
- [0301] MTBHQ=单-叔丁基-氢醌,CAS 1948-33-0。
- [0302] TAC=三烯丙基氰脲酸酯(交联活性助剂)。
- [0303] EVA=聚(乙烯乙酸乙烯酯)。
- [0304] 实例1
- [0305] 使聚乙烯聚合物,在这种情况下HDPE(高密度聚乙烯)进行交联,当使用4-OHT和MTBHQ的协同组合时得到较长的焦烧时间。这种共混物,如表1中示出为OP-B,在过氧化物配制品中使用较少的总添加剂,同时对于固化和配混温度提供显著更长的焦烧时间值。
- [0306] $\text{效率} = [(\text{MH} - \text{ML}) \times \text{Ts}] \div (\text{Tc90} - \text{Ts})$,
- [0307] 其中关于多种添加剂对于过氧化物配制品获得的交联的量和实现的固化时间的影响,较高的效率值指示较高效率的焦烧时间。
- [0308] 4-OHT和MTBHQ的协同作用使得对于通常不能耐受填充剂的应用和方法可能产生均匀的液体和可熔固体过氧化物组合物。

表 1

表 1							
有机过氧化物配方							
过氧化物 配制品	OP-A	OP-B		OP-C	OP-D	OP-E	OP-F
Luperox® IP-D16	0.0%	0.0%		48.7%	48.4%	46.0%	46.7%
Luperox® F	92.0%	93.4%		48.7%	48.4%	46.0%	46.7%
4-OHT	8.0%	4.0%		0.0%	0.0%	8.0%	4.0%
MTBHQ	0.0%	2.6%		2.6%	3.2%	0.0%	2.6%
总计	100.0%	100.0%		100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
交联 HDPE							
HDPE 份数	100	100		100	100	100	100
OP-A 份数	1.1	---		---	---	---	---
OP-B 份数	---	1.1		---	---	---	---
OP-C 份数	---	---		1.1	---	---	---
OP-D 份数	---	---		---	1.1	---	---
OP-E 份数	---	---		---	---	1.1	---
OP-F 份数	---	---		---	---	---	1.1
RPA 流变仪固化数据, 在 190°C, 1 度弧, 100 cpm 对于 HDPE							
MH - ML (dN-m)	10.2	10.1		10.14	10.17	10.13	10.2
Ts0.4 (min)	0.84	0.90		0.88	0.83	0.90	0.95
Tc90 (min)	3.30	3.35		3.5	3.63	3.42	3.53
效率	3.48	3.71		3.53	3.01	3.62	3.76
RPA 流变仪混配数据, 在 162°C, 1 度弧, 100 cpm 对于 HDPE							
Ts0.4 (min)	6.80	7.5		6.7	6.32	8.17	8.33
Ts1.0 (min)	8.42	9.87		9.85	9.48	10.96	11.80

[0310] 表1将单独使用本发明的过氧化物共混物8.0%4-OHT在OP-A中与OP-B(包含4.0%4-OHT和2.6%MTBHQ的共混物)进行比较。这种添加剂的共混物仅要求6.6%对8.0%的4-OHT在OP-A中,同时当在190°C下并且还有在162°C混配温度下交联HDPE聚合物时产生了相当令人希望的较长的焦烧时间保护(Ts0.4和Ts1.0)。

[0311] 表1还示出了有机过氧化物配制品OP-C、OP-D、OP-E和OP-F,这些均使用两种不同的过氧化物IP-D16和Luperox®F的50:50共混物。与Luperox®F相比IP-D16为较高半衰期过氧化物,因此在给定温度下它的分解速率更慢并且将改进焦烧时间且增加固化时间。

[0312] 对于在配制品OP-F中总计6.6%的添加剂使用2.6%MTBHQ与4%4-OHT相结合与以相等或更高负载量单独使用添加剂相比提供了在190°C和162°C下显著更长(Ts0.4和Ts1.0)的焦烧时间,如在表1中对于OP-C、OP-D和OP-E所示的。

[0313] 实例2

[0314] 如表2所示,将4-OHT和MTBHQ的共混物与单独使用4-OHT连同交联活性助剂TAC(三烯丙基氰脲酸酯)进行比较。根据本发明的共混物,OP-H,提供了当交联HDPE时关于增加的焦烧时间的更高效率的计算。协同共混物的总重量对于单一添加剂使用仅为6.7%对8%。

表 2		
有机过氧化物配制品		
过氧化物配制品	OP-G	OP-H
Luperox® F	36.0%	36.5%
TAC	56.0%	56.8%
4-OHT	8.0%	4.1%
MTBHQ	0.0%	2.6%
总计	100.0%	100.0%
交联 HDPE		
HDPE 份数	100	100
OP-F 份数	1.1	---
OP-G 份数	---	1.1
RPA 流变仪固化数据, 在 190°C, 1 度弧, 100 cpm 对于 HDPE		
MH – ML (dN-m)	10.24	10.25
Ts0.4 (min)	0.82	0.86
Tc90 (min)	2.89	3.00
效率	4.05	4.12

[0316] 实例3

[0317] 如表3所示,有机过氧化物配制品的组分是以相等重量基础对于在170°C下使用有机过氧化物Luperox® D-16(液体有机过氧化物,其化学名是叔丁基枯基过氧化物)交联EVA进行比较的。在表3中根据本发明的共混物,OP-J,提供了基于MH-ML (dN-m) 交联的最佳组合,加上最长的Ts1和Ts2 (min) 焦烧时间。Tc90时间也增加了,但基于效率计算焦烧时间的增加和良好的交联性能大于对固化时间的增加的补偿。对于协同共混物获得了对于Ts1和Ts2值两者良好的效率,分别超过通过在OP I和OP-K中使用相等重量4-OHT和MTBHQ所获得的性能。OP-K提供了最高的焦烧时间值,但是MH-ML (dN-m) 值严重降低,这显著降低了焦烧效率值,如在表3中所示。更高的计算的焦烧时间效率值是优选的。

[0318]

表 3			
交联 EVA			
EVA 的份数	100	100	100
过氧化物配制品	OP-I	OP-J	OP-K
Luperox® D16 的份数	1.5	1.5	1.5
4-OHT 的份数	0.4	0.2	0.0
MTBHQ 的份数	0.0	0.2	0.4
RPA 流变仪固化数据, 在 170°C, 1 度弧, 100 cpm 对于 EVA			
MH – ML (dN-m)	10.56	11.15	7.47
Ts1 (min)	1.16	1.66	2.08
Ts2 (min)	1.32	1.95	2.71
Tc90 (min)	5.11	6.63	8.09
基于 Ts1 的效率	3.10	3.72	2.59
基于 Ts2 的效率	3.68	4.65	3.76

[0319] 实例4

[0320] 在实例4中证实了在试验#3中使用HQMME和4-OHT的共混物的协同益处;表4用于使用单过氧化碳酸酯(例如,00-叔丁基过氧基-0-(2-乙基己基)单过氧化碳酸酯)交联EVA。过氧化物是单过氧化碳酸酯。00-叔丁基过氧基-0-(2-乙基己基)单过氧化碳酸酯的商品名是 **Luperox®** TBEC。

[0321] 与使用HQMME亦或4-OHT但没有组合使用的试验#1和#2相比,HQMME和4-OHT的组合提供了良好的交联、增加的Ts1和Ts2焦烧时间并且提供了出乎意料地更短的固化时间(基于Tc90 min)。

表 4

试验#	1	2	3
EVA	100.000	100.000	100.000
Luperox® TBEC	0.608	0.686	0.686
HQMME	0.041	-----	0.046
TAC (三烯丙基氰脲酸酯)	0.162	0.183	0.183
4-OHT	-----	0.110	0.259
交联 EVA: RPA 固化, 在 160C 下, 0.5 度弧, 100 cpm			
MH (dN-m)	29.49	27.864	22.234
ML (dN-m)	12.089	11.647	11.685
Ts1 (min)	0.34	0.33	0.39
Ts2 (min)	0.45	0.44	0.56
Tc90 (min)	14.13	16.67	5.31
基于 Ts1 的效率 (min)	0.43	0.33	0.84
基于 Ts2 的效率 (min)	0.55	0.33	1.86

[0322]

[0323] 当与 Luperox® TBEC 共混时使用 4-OHT 和 MTBHQ 的出乎意料的协同作用使得可能提供出乎意料的良好交联与较长的 Ts1 和 Ts2 焦烧时间以及基本上更短的固化时间 (基于 Tc90) 因此改进了总生产率, 如由效率方程所证实的。在实例 4 中的所有过氧化物配制品中还使用了 TAC (三烯丙基氰脲酸酯) 交联活性助剂。

[0324] “效率方程”

[0325] $\text{效率} = [(MH - ML) \times Ts] \div (Tc90 - Ts)$

[0326] 较高的效率值可以指示考虑交联在内的较高效率的焦烧时间和固化时间。该方程帮助比较最终过氧化物配制品的益处。较长的焦烧时间是所希望的, 但不是以实质上更长的固化时间为代价。如果人们可以实质上降低固化时间, 同时保持或增加焦烧时间, 则这是优选的。如通过从“效率方程”获得的确定证明的, HQMME 和 4-OHT 的新颖的共混物提供了改进的整体交联效率。