

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-521557

(P2010-521557A)

(43) 公表日 平成22年6月24日(2010.6.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4 F 0 7 O
CO8K 5/29 (2006.01)	CO8K 5/29	4 J 0 0 2
CO8K 5/14 (2006.01)	CO8K 5/14	
CO8K 5/23 (2006.01)	CO8K 5/23	
CO8K 5/101 (2006.01)	CO8K 5/101	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁) 最終頁に続く

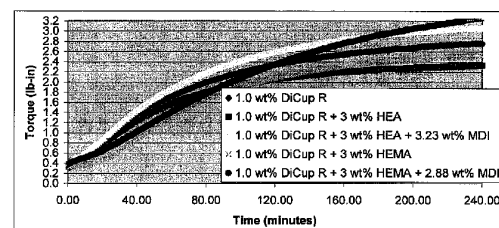
(21) 出願番号	特願2009-553724 (P2009-553724)	(71) 出願人	502141050
(86) (22) 出願日	平成20年3月11日 (2008.3.11)		ダウ グローバル テクノロジーズ イン
(85) 翻訳文提出日	平成21年11月6日 (2009.11.6)		コーポレイティド
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/056517		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(87) 国際公開番号	W02008/112690		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開日	平成20年9月18日 (2008.9.18)		O
(31) 優先権主張番号	60/894, 973	(74) 代理人	100092783
(32) 優先日	平成19年3月15日 (2007.3.15)		弁理士 小林 浩
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100095360
			弁理士 片山 英二
		(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スコーチを最小限に抑制するためのイソシアナート、ジイソシアナート、および（メタ）アクリラート化合物、ならびに架橋性組成物において硬化を促進するためのジイソシアナート化合物

(57) 【要約】

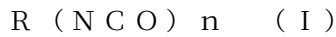
熱的に活性化したラジカル開始剤含有ポリマー組成物は、(i) ラジカル開始剤と、(ii) ラジカル架橋性ポリマーと、(iii) スコーチを抑制する量および／または硬化を増進する量のイソシアナート、ジイソシアナート、例えばMDI、またはヒドロキシアルキル（メタ）アクリラート化合物、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリラートの少なくとも1種と、場合によっては(iv) 他のスコーチ遅延剤および／または硬化増進剤、例えばTEMPO化合物、ヒンダードフェノール、 α -メチルスチレンダイマーなどを含む。ラジカル開始剤は、比較的不安定であり、かつ少なくとも2種のラジカル、例えばペルオキシドまたはアゾ開始剤に容易に分解する熱的に活性化した任意の化合物とすることができる。架橋性ポリマーは、架橋剤、例えばLDPEの作用によって架橋する（硬化する）ことができる熱可塑性および／または弾性ポリマーである。イソシアナート、ジイソシアナート、および（メタ）アクリラートのスコーチ抑制剤および／または硬化増進剤を単独使用または相互に組み合わせて使用、あるいは場合によってはTEM



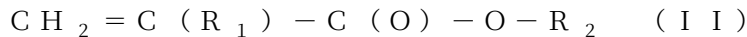
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー組成物であって、(i)ラジカル開始剤(free radical initiator)と、(ii)ラジカル架橋性ポリマー(free radical crosslinkable polymer)と、(iii)スコッチを抑制する量のイソシアナート、ジイソシアナート、および(メタ)アクリラートスコッチ抑制剤の少なくとも1つとを含み、イソシアナートおよびジイソシアナートは、式(I)：



を有し、式中、nは少なくとも1であり、Rは、4～26個の炭素原子を有する、脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、芳香族、もしくは脂肪族-芳香族炭化水素、または不活性に置換された炭化水素基であり、(メタ)アクリラートスコッチ抑制剤は、式(II)：



を有し、式中、R₁は、水素またはメチル基であり、R₂は、1～10個の炭素原子を有する、直鎖もしくは分枝鎖の炭化水素基、またはヒドロキシアルキル基、あるいは不活性に置換された炭化水素またはヒドロキシアルキル基である、ポリマー組成物。

【請求項 2】

スコッチ抑制剤が、ポリマーの重量を基準にして少なくとも0.01重量%の量で存在する、請求項1に記載のポリマー組成物。

【請求項 3】

スコッチ抑制剤が、ポリマーの重量を基準にして0.15～7重量%の量で存在する、請求項1に記載のポリマー組成物。

【請求項 4】

RがC₆～₂₀であり、nが2～4である、請求項2に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

スコッチ抑制剤が、MDIおよび重合体イソシアナートの少なくとも1つである、請求項2に記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

R₂が、メチル、エチル、またはプロピルである、請求項2に記載のポリマー組成物。

【請求項 7】

R₂がエチルである、請求項2に記載のポリマー組成物。

【請求項 8】

R₂がヒドロキシアルキル基である、請求項2に記載のポリマー組成物。

【請求項 9】

R₂がエチルヒドロキシル基である、請求項2に記載のポリマー組成物。

【請求項 10】

(メタ)アクリラートおよびジイソシアナートスコッチ抑制剤が、0.1～20のモル比で存在する、請求項2に記載のポリマー組成物。

【請求項 11】

スコッチ抑制剤が、4-ヒドロキシ-TEMPO、メチルエーテルTEMPO、ブチルエーテルTEMPO、ヘキシルエーテルTEMPO、アリルエーテルTEMPO、およびステアリルウレタンTEMPOの少なくとも1つをさらに含む、請求項1に記載のポリマー組成物。

【請求項 12】

ジイソシアナートとTEMPOスコッチ抑制剤が0.1～20のモル比で存在する、請求項11に記載のポリマー組成物。

【請求項 13】

ラジカル開始剤が、ペルオキシド化合物およびアゾ化合物の少なくとも1つである、請求項2に記載のポリマー組成物。

【請求項 14】

架橋性ポリマーが、弾性または熱可塑性ポリオレフィンの少なくとも1つである、請求

10

20

30

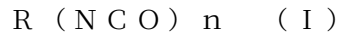
40

50

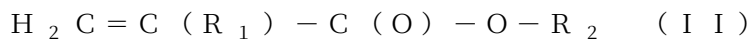
項 13 に記載のポリマー組成物。

【請求項 15】

ラジカル開始剤(free radical initiator)を含むラジカル架橋性ポリマー組成物(free radical crosslinkable polymer composition)のスコーチを抑制する方法であって、方法は、組成物をラジカル架橋条件(free-radical crosslinking conditions)に曝露する前に、スコーチを抑制する量のイソシアナート、ジイソシアナート、および(メタ)アクリラートスコーチ抑制剤の少なくとも1つと組成物とを混合するステップを含み、イソシアナートおよびジイソシアナートは、式(I)：



を有し、式中、nは少なくとも1であり、Rは、4～26個の炭素原子を有する、脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、芳香族、もしくは脂肪族-芳香族炭化水素、または不活性に置換された炭化水素基であり、(メタ)アクリラートスコーチ抑制剤は、式(II)：



を有し、式中、R₁は、水素またはメチル基であり、R₂は、1～10個の炭素原子を有する、直鎖もしくは分枝鎖の炭化水素基、またはヒドロキシアルキル基、あるいは不活性に置換された炭化水素またはヒドロキシアルキル基である、方法。

【請求項 16】

スコーチ抑制剤が、ポリマーの重量を基準にして少なくとも0.01重量%の量で存在する、請求項15に記載の方法。

【請求項 17】

スコーチ抑制剤が、ポリマーの重量を基準にして0.15～7重量%の量で存在する、請求項15に記載の方法。

【請求項 18】

RがC₆～₂₀であり、nが2～4である、請求項16に記載の方法。

【請求項 19】

スコーチ抑制剤が、MDIおよび重合体イソシアナートの少なくとも1つである、請求項16に記載の方法。

【請求項 20】

R₂が、メチル、エチル、またはプロピルである、請求項16に記載の方法。

【請求項 21】

R₂がヒドロキシアルキル基である、請求項16に記載の方法。

【請求項 22】

スコーチ抑制剤が、4-ヒドロキシ-TEMPO、メチルエーテルTEMPO、ブチルエーテルTEMPO、ヘキシルエーテルTEMPO、アリルエーテルTEMPO、およびステアシルウレタンTEMPOの少なくとも1つをさらに含む、請求項15に記載の方法。

【請求項 23】

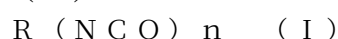
ラジカル開始剤が、ペルオキシド化合物およびアゾ化合物の少なくとも1つである、請求項16に記載の方法。

【請求項 24】

架橋性ポリマーが、弾性または熱可塑性ポリオレフィンの少なくとも1つである、請求項23に記載の方法。

【請求項 25】

ポリマー組成物であって、(i)ラジカル開始剤(free radical initiator)と、(ii)ラジカル架橋性ポリマー(free radical crosslinkable polymer)と、(iii)硬化を増進する量のジイソシアナート硬化増進剤とを含み、ジイソシアナート硬化増進剤は、式(I)：



を有し、式中、nは少なくとも2であり、Rは、4～26個の炭素原子を有する、脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、芳香族、もしくは脂肪族-芳香族炭化水素、または不活性に

10

20

30

40

50

置換された炭化水素基である、ポリマー組成物。

【請求項 26】

硬化増進剤が、ポリマーの重量を基準にして少なくとも 0.01 重量%の量で存在する、請求項 25 に記載のポリマー組成物。

【請求項 27】

硬化増進剤が、ポリマーの重量を基準にして 0.15～7 重量%の量で存在する、請求項 25 に記載のポリマー組成物。

【請求項 28】

R が C_{6-20} であり、n が 2～4 である、請求項 26 に記載のポリマー組成物。

【請求項 29】

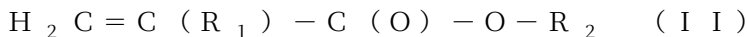
硬化増進剤が、MDI および重合体イソシアナートの少なくとも 1 つである、請求項 26 に記載のポリマー組成物。

【請求項 30】

スコーチ抑制剤をさらに含む、請求項 25 に記載のポリマー組成物。

【請求項 31】

スコーチ抑制剤が、式 (I I) の (メタ) アクリラート：



式中、 R_1 は、水素またはメチル基であり、 R_2 は、1～10 個の炭素原子を有する、直鎖もしくは分枝鎖の炭化水素基、またはヒドロキシアルキル基、あるいは不活性に置換された炭化水素またはヒドロキシアルキル基である；または TEMPO 化合物の少なくとも 1 つである、請求項 30 に記載のポリマー組成物。

【請求項 32】

(メタ) アクリラートがヒドロキシエチルメタクリラートである、請求項 31 に記載のポリマー組成物。

【請求項 33】

TEMPO 化合物が、4-ヒドロキシ-TEMPO、メチルエーテル TEMPO、ブチルエーテル TEMPO、ヘキシルエーテル TEMPO、アリルエーテル TEMPO、およびステアリルウレタン TEMPO の少なくとも 1 つである、請求項 31 に記載のポリマー組成物。

【請求項 34】

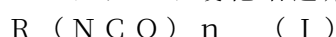
ラジカル開始剤が、ペルオキシド化合物およびアゾ化合物の少なくとも 1 つである、請求項 25 に記載のポリマー組成物。

【請求項 35】

架橋性ポリマーが、弾性または熱可塑性ポリオレフィンの少なくとも 1 つである、請求項 34 に記載のポリマー組成物。

【請求項 36】

ラジカル開始剤(free radical initiator)を含むラジカル架橋性ポリマー組成物(free radical crosslinkable polymer composition)の硬化を増進する方法であって、方法は、組成物をラジカル架橋条件(free-radical crosslinking conditions)に曝露する前に、硬化を増進する量のイソシアナート硬化増進剤と組成物とを混合するステップを含み、ジイソシアナート硬化増進剤は、式 (I)：



を有し、式中、n は少なくとも 2 であり、R は、4～26 個の炭素原子を有する、脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、芳香族、もしくは脂肪族-芳香族炭化水素、または不活性に置換された炭化水素基である、方法。

【請求項 37】

硬化増進剤が、ポリマーの重量を基準にして少なくとも 0.01 重量%の量で存在する、請求項 36 に記載の方法。

【請求項 38】

硬化増進剤が、ポリマーの重量を基準にして 0.15～7 重量%の量で存在する、請求

10

20

30

40

50

項 3 6 に記載の方法。

【請求項 3 9】

R が $C_{6 \sim 20}$ であり、n が 2 ～ 4 である、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 4 0】

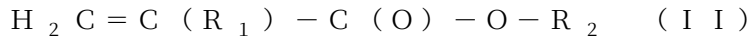
硬化増進剤が、MDI および重合体イソシアナートの少なくとも 1 つである、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 4 1】

ポリマー組成物がスコーチ抑制剤をさらに含む、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 4 2】

スコーチ抑制剤が、式 (I I) の (メタ) アクリラート：



式中、 R_1 は、水素またはメチル基であり、 R_2 は、1 ～ 10 個の炭素原子を有する、直鎖もしくは分枝鎖の炭化水素基、またはヒドロキシアルキル基、あるいは不活性に置換された炭化水素またはヒドロキシアルキル基である；または TEMPO 化合物の少なくとも 1 つである、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 4 3】

(メタ) アクリラートがヒドロキシエチルメタクリラートである、請求項 4 2 に記載の方法。

【請求項 4 4】

TEMPO 化合物が、4-ヒドロキシ-TEMPO、メチルエーテル TEMPO、ブチルエーテル TEMPO、ヘキシルエーテル TEMPO、アリルエーテル TEMPO、およびステアシルウレタン TEMPO の少なくとも 1 つである、請求項 4 2 に記載の方法。

【請求項 4 5】

ラジカル開始剤が、ペルオキシド化合物およびアゾ化合物の少なくとも 1 つである、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 4 6】

架橋性ポリマーが、弾性または熱可塑性ポリオレフィンの少なくとも 1 つである、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 4 7】

請求項 1 に記載のポリマー組成物を含む物品。

【請求項 4 8】

請求項 2 5 に記載のポリマー組成物を含む物品。

【請求項 4 9】

請求項 1 5 に記載の方法で調製された架橋ポリマー。

【請求項 5 0】

請求項 4 9 に記載の架橋ポリマーを含む物品。

【請求項 5 1】

請求項 3 6 に記載の方法で調製された架橋ポリマー。

【請求項 5 2】

請求項 5 1 に記載の架橋ポリマーを含む物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、架橋性組成物に関する。一態様において、本発明は、ラジカル開始剤によって架橋が開始される架橋性組成物に関し、他の態様において、本発明は、このような架橋性組成物の早期架橋の抑制および／または硬化増進に関する。さらに別の態様において、本発明は、ラジカル架橋性組成物における早期架橋を抑制するためのイソシアナート、ジイソシアナート、および／または (メタ) アクリラート化合物の使用に関し、さらに別の態様において、本発明は、ラジカル架橋性組成物における最終架橋度を増進させるためのジイソシアナート化合物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

弾性および熱可塑性材料の架橋すなわち硬化時において熱的に活性化したラジカル開始剤、例えば有機ペルオキシドおよびアゾ化合物を使用する際の1つの問題点は、これらは、硬化が望まれる全プロセスにおいて実相の前に混練および／または加工時に早期架橋すなわちスコーチを開始する可能性があることである。粉碎、パンバリー、または押出など通常の混練方法では、時間－温度関係によってラジカル開始剤が熱分解を受ける状態になると、スコーチが起こり、熱分解は架橋反応を開始し、混練したポリマーの塊中にゲル粒子が生じる恐れがある。これらのゲル粒子は、最終生成物の均質性に悪影響を及ぼす恐れがある。さらに、過剰なスコーチは、材料の可塑性を低減する可能性があり、したがって効率的に加工することができず、バッチ全体を失う可能性が高い。

10

【0003】

スコーチを最小限に抑制する広く受け入れられている一方法は、最後の硬化ステップの前に混練および／または他の加工ステップを完了することに成功できるように十分に高い活性化温度を有するラジカル開始剤を選択することである。このクラスの開始剤の典型は、10時間半減期温度の高いものである。この方法の欠点は、硬化時間がより長く、したがって処理量がより少ないことである。より長い硬化時間を相殺するには、より高い硬化温度を使用することができるが、その場合より高いエネルギーコストを招く。より高い硬化温度は、材料の熱安定性にも悪影響を及ぼす恐れがある。

【0004】

20

スコーチを最小限に抑制する別の方法は、混練および／または加工温度を下げて、架橋剤のスコーチ安全域を改善することである。しかし、この方法は、関係するポリマーおよび／またはプロセスに応じて範囲を限定した可能性がある。さらに、この場合も、硬化温度が低くなるほど、硬化に要する時間が長くなり、処理量が低下する。より低い温度は、材料の粘度を増大させる可能性もあり、この増大によって混合がより困難になる恐れがあり、かつポリマーの凝固点に突き当たる危険を増大させる可能性がある。

【0005】

スコーチを最小限に抑制するさらに別の方法は、スコーチ抑制剤の組成物への組み込みである。例えば、英国特許第1,535,039号には、有機ヒドロペルオキシドとエチレンポリマーを含むスコーチ抵抗性組成物が開示されている。米国特許第3,751,378号には、様々なエラストマー処方において長いムーニースコーチ時間をもたらすための多官能性アクリレート架橋性モノマーに組み込ませたスコーチ遅延剤としてのN-ニトロソジフェニルアミンまたはN,N'-ジニトロソ-p-para-フェニルアミンの使用が開示されている。米国特許第3,202,648号には、ポリエチレン用のスコーチ抑制剤としてのイソアミルニトリット、tert-デシルニトリットなどのニトリットの使用が開示されている。米国特許第3,954,907号には、スコーチに対する保護として単量体ビニル化合物の使用が開示されている。米国特許第3,335,124号には、芳香族アミン、フェノール化合物、メルカプトチアゾール化合物、ビス(N,N-二置換チオカルバモイル)スルフィド、ヒドロキノン、およびジアルキルジチオカルバマート化合物の使用が開示されている。米国特許第4,632,950号には、二置換ジチオカルバミン酸の2種の金属塩の混合物であって、1種の金属塩が銅をベースとする混合物の使用が開示されている。

30

40

【0006】

ラジカル、特にペルオキシド開始剤含有組成物中で使用される他のスコーチ抑制剤としては、4-ヒドロキシ-TEMPO、またはさらに単純にh-TEMPOとも呼ばれる4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルなど2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO)およびその誘導体が挙げられる。ヒンダードフェノールと比較したTEMPO誘導体によるスコーチ抑制に関する優れた説明は、Chaudhary, B. I.、Chopin, L. J.、およびKlier, J.、Polymer Engineering and Science、47巻

50

、50～61頁（2007年）に見られる。4-ヒドロキシ-TEMPOを添加すると、溶融加工温度における架橋性ポリマーのラジカル架橋を「クエンチする」ことによってスコッチが最小限に抑制される。

【0007】

スコッチが問題であるプロセスのその部分を一旦過ぎると、急速でかつ完全な架橋が通常望ましい。この目的のために、架橋性組成物は、硬化増進剤、すなわち架橋性ポリマーをその所望の最終形状に造形または成形した後、そのポリマーの硬化の速度および完全性を促進する化合物を含むことが多い。多くの硬化（架橋）増進剤は知られており、米国特許第6,656,986号および第6,187,847号に教示されているものが代表例である。スコッチが問題であるプロセスのその部分において活性があったとしてもわずかし

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

一実施形態において、本発明の熱的に活性化したラジカル開始剤含有ポリマー組成物は、(i)ラジカル開始剤と、(ii)ラジカル架橋性ポリマーと、(iii)スコッチを抑制する量のイソシアナート、ジイソシアナート、および(メタ)アクリラートスコッチ抑制剤の少なくとも1種とを含む。別の実施形態において、熱的に活性化したポリマー組成物は、(i)ラジカル開始剤と、(ii)ラジカル架橋性ポリマーと、(iii)硬化を増進する量の少なくとも1種のジイソシアナート硬化増進剤とを含む。場合によっては、組成物は、酸化防止剤、顔料、難燃剤、他の硬化増進剤（例えば、ビス-TEMPO、 α -メチルスチレンダイマーなど）、および他のスコッチ抑制剤（例えば、ヒンダードフェノール、様々なTEMPO化合物など）など他の添加剤を含有することができる。ラジカル開始剤は、比較的不安定であり、かつ少なくとも2種のラジカル、例えばペルオキシドまたはアゾ開始剤に容易に分解する熱的に活性化した任意の化合物とすることができる。架橋性ポリマーは、ラジカル架橋剤の作用によって架橋する（硬化する）ことができる熱可塑性および／または弾性ポリマーである。本発明のスコッチ抑制剤および硬化増進剤を、知られているスコッチ抑制剤および硬化増進剤と同様にかつ様々な量で使用して、類似したレベルのスコッチ保護および／または硬化増進を実現する。

20

【0009】

「スコッチを抑制する量」および同類の用語は、スコッチ抑制剤はないが、ほかのすべて、例えば試薬、濃度、プロセス条件などは同じである場合にポリマー組成物が受けるはずのスコッチの量に比べて、ラジカル架橋性ポリマー組成物におけるスコッチの量を低下させる所定量のスコッチ抑制剤を意味する。「硬化を増進する量」および同類の用語は、硬化増進剤はないが、ほかのすべて、例えば試薬、濃度、プロセス条件などは同じである場合にポリマー組成物が受けるはずの架橋の量および／または速度に比べて、ラジカル架橋性ポリマー組成物における架橋の量および／または速度を増加させる所定量の硬化増進剤を意味する。

30

【0010】

一実施形態において、イソシアナート、ジイソシアナート、または(メタ)アクリラート化合物の使用によって、溶融加工温度におけるスコッチ保護と加硫温度における硬化制御の望ましいバランスが得られる。別の実施形態において、このスコッチ保護と硬化制御のバランスは、(メタ)アクリラート化合物とジイソシアナート化合物の組合せで実現する。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】1重量パーセント（重量%）のジクミルペルオキシド（DCP）を用いた低密度ポリエチレン（LDPE）の140℃における架橋カイネティクスに及ぼすヒドロキシエチルアクリラート（HEA）、およびヒドロキシエチルメタクリラート（HEMA）、ならびにHEAおよびHEMAとメチレンジ-*p*-フェニルジイソシアナート（MDI）と

50

の組合せの効果を報告するグラフである。

【図 2】1 重量%の DCP を用いた LDPE の 182 C における架橋に及ぼす HEMA、および HEMA、ならびに HEMA および HEMA と MDI との組合せの効果を報告するグラフである。

【図 3】1 重量%の DCP を用いた LDPE の 200 C における架橋に及ぼす HEMA、および HEMA、ならびに HEMA および HEMA と MDI との組合せの効果を報告するグラフである。

【図 4】1 重量%の DCP を用いた LDPE のスコッチ特性 (140 C における $t_s 1$) と架橋度 (182 C における MH-ML) のバランスに及ぼす HEMA、HEMA、ならびに HEMA および HEMA と MDI との組合せの効果を報告するグラフである。

【図 5】1 重量%の DCP を用いた LDPE のスコッチ特性 (140 C における $t_s 1$) と架橋度 (200 C における MH-ML) のバランスに及ぼす HEMA、HEMA、ならびに HEMA および HEMA と MDI との組合せの効果を報告するグラフである

【図 6】1.7 重量%の DCP を用いた LDPE の 140 C におけるスコッチ特性に及ぼす PAPI-TEMPO 付加物の効果を報告するグラフである。

【図 7】1.7 重量%の DCP を用いた LDPE の 182 C における架橋に及ぼす PAPI-TEMPO 付加物の効果を報告するグラフである。

【図 8】1.7 重量%の DCP を用いた LDPE の 140 C におけるスコッチ特性に及ぼす 4-ヒドロキシ-TEMPO および MDI ウレタンビス-TEMPO の効果を報告するグラフである。

【図 9】1.7 重量%の DCP を用いた LDPE の 182 C における架橋に及ぼす 4-ヒドロキシ-TEMPO および MDI ウレタンビス-TEMPO の効果を報告するグラフである。

【図 10】1.7 重量%の DCP を用いた LDPE のスコッチ特性 (140 C における $t_s 1$) と架橋度 (182 C における MH-ML) のバランスに及ぼす 4-ヒドロキシ-TEMPO、および MDI と組み合わせた 4-ヒドロキシ-TEMPO の効果を報告するグラフである。

【図 11】1.7 重量%の DCP を用いた LDPE のスコッチ特性 (140 C における $t_s 1$) と架橋度 (182 C における MH-ML) のバランスに及ぼす 4-ヒドロキシ-TEMPO、および MDI と組み合わせた 4-ヒドロキシ-TEMPO の効果を報告するグラフである。

【図 12】1.7 重量%の DCP を用いた LDPE のスコッチ特性 (140 C における $t_s 1$) と架橋度 (182 C における MH-ML) のバランスに及ぼす様々な TEMPO 化合物、および MDI と組み合わせた様々な TEMPO の組合せの効果を報告するグラフである。

【図 13】1.7 重量%の DCP を用いた LDPE の 140 C におけるスコッチ特性に及ぼす MDI の効果を報告するグラフである。

【図 14】1.7 重量%の DCP を用いた LDPE の 182 C における架橋カイネティクスに及ぼす MDI の効果を報告するグラフである。

【図 15】1.7 重量%の DCP を用いた LDPE のスコッチ特性 (140 C における $t_s 1$) と架橋度 (182 C における MH-ML) のバランスに及ぼす MDI の効果を報告するグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

「イソシアナート」、「ジイソシアナート」、および同様の用語は、次式 (I) で表わされる化合物：

$R(NCO)_n$ (I)

を意味し、式中、 n は、少なくとも 1、好ましくは約 2~4 であり、 R は、4~26 個の炭素原子を有するが、さらに通常は 6~20 個、一般には約 6~13 個の炭素原子を有する、脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、芳香族、もしくは脂肪族-芳香族炭化水素、また

10

20

30

40

50

は不活性に置換された炭化水素基である。「不活性に置換された」および同類の用語は、化合物、ラジカル、または他の基が、架橋プロセスの試薬および生成物と本質的に反応しない1種または複数の置換基を有することができることを意味する。

【0013】

イソシアナートおよびジイソシアナートの代表例としては、ステアリルイソシアナート、ヘキサデシルイソシアナート、フェニルイソシアナート、ナフチルイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート；ヘキサメチレンジイソシアナート；トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート；ダイマー酸ジイソシアナート；ジイソシアン酸イソホロン；ジエチルベンゼンジイソシアナート；デカメチレン1，10-ジイソシアナート；シクロヘキシレン1，2-ジイソシアナートならびにシロヘキシレン-1，4-ジイソシアナート、2，4-および2，6-トリレンジイソシアナート；4，4-ジフェニルメタンジイソシアナート；1，4-ナフタレンジイソシアナート；ジアニジンジイソシアナート；トリレンジイソシアナート；m-キシリレンジイソシアナート；テトラヒドロナフタレン-1，5-ジイソシアナート；ならびにビス（4-イソシアナトフェニル）メタンが挙げられる。

【0014】

ネオペンチルトetraイソシアナートなど2個を超える官能基を有する重合体イソシアナートを使用することもできる。さらに、二官能性イソシアナートと三官能性イソシアナートの混合物が市販されており、2～3個の官能基を有するイソシアナート成分を得るために使用してもよく（例えば、The Dow Chemical Companyから入手可能なPAPI 901）、3～4個の官能基を得るために、三官能性イソシアナートと四官能性イソシアナートの混合物を使用してもよい（例えば、Miles（米国ペンシルベニア州パークシー）から入手可能なDESMODUR N 3300）。次の表で、本発明の実施で使用するいくつかのジイソシアナート化合物、その官能基、および供給業者を特定する。4，4-ジフェニルメタンジイソシアナート（メチレンジ-*p*-フェニルジイソシアナート（MDI）とも呼ばれる）が、本発明の実施で使用するのに好ましいジイソシアナートである。

【0015】

【表1】

適切なイソシアナート

成分	官能基	供給業者
PAPI 94	2.2	DOW
PAPI 2580	3	DOW
ISONATE 2181	2	DOW
ISONATE 2125M	2	DOW
MONDUR MR	2.7	MOBAY
MONDUR CD	2	MOBAY
MONDUR CB75	3	MOBAY
DSMODUR W	2	MOBAY
TMXDI	2	CYANAMID
CYTHANE 3160	3	CYANAMID
TDI 80	2	OLIN
DMI 1410	2	HENKEL

【0016】

「アクリラート」は、アクリル酸の塩またはエステルを意味し、「メタクリラート」は、メタクリル酸の塩またはエステルを意味し、「（メタ）アクリラート」は、アクリル酸またはメタクリル酸の塩またはエステルを意味する。これらのモノマーは、次式 I I

$$H_2C=C(R_1)-C(O)-O-R_2 \quad (I I)$$

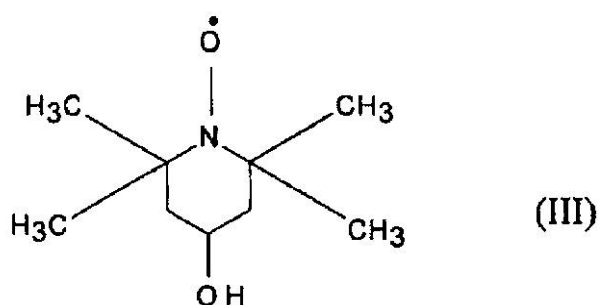
で表わされ、式中、 R_1 は、水素またはメチル基であり、 R_2 は、1～10個の炭素原子を有する、直鎖もしくは分枝鎖の炭化水素基、またはヒドロシアルキル ($-R_2-OH$) 基、あるいは不活性に置換された炭化水素またはヒドロシアルキル基である。 R_2 がヒドロシアルキルまたは不活性に置換されたヒドロシアルキル基でない場合、 R_2 は、メチル、エチル、またはプロピル基であることが好ましい。 R_2 がヒドロシアルキルまたは不活性に置換されたヒドロシアルキル基である場合、 R_2 はエチルヒドロシル基 ($-CH_2-CH_2-OH$) であることが好ましい。好ましいヒドロシアルキルアクリラートはヒドロシエチルアクリラート (HEA) である。好ましいヒドロシアルキルメタクリラートはヒドロシエチルメタクリラート (HEMA) である。「不活性に置換された」および同類の用語は、ラジカル基が、架橋プロセスの試薬および生成物と本質的に反応しない1種または複数の置換基を有することができることを意味する。

10

【0017】

「TEMPO化合物」および同類の用語は、式 (III)、(IV)、および (V) で表わされる化合物を意味する。4-ヒドロキシ-TEMPOは、(III)の化学構造式：

【化1】

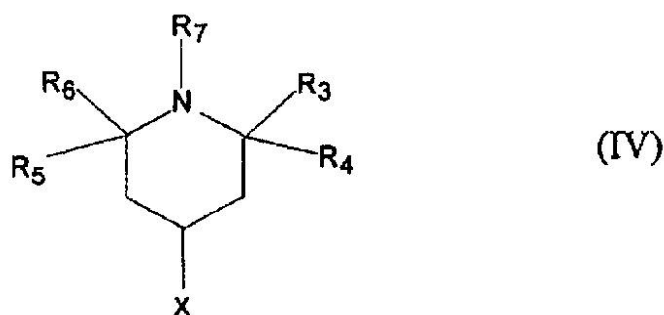


20

を有する。

誘導体、特にエーテル、エステル、およびウレタン誘導体を調製することができる TEMPO化合物は、次式 (IV)：

【化2】



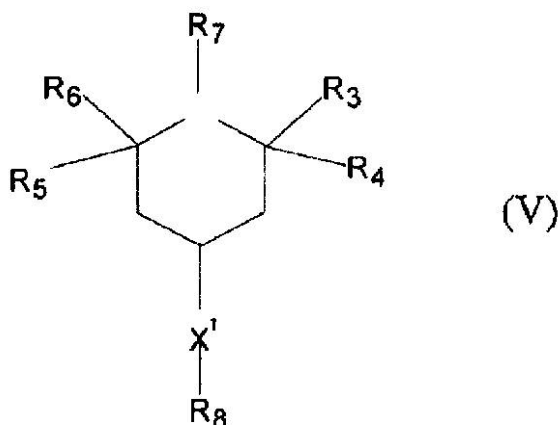
30

を有する。

本発明の組成物中でスコーチ抑制剤として使用される TEMPO化合物のエーテル、エステル、およびウレタン誘導体は、(V)の化学構造式：

40

【化 3】



10

を有し、式中、

式 I V の X は、別の化合物、例えばアルコール、カルボン酸、アルキルスルファート、イソシアナートなどと反応して、式 V のエーテル、エステル、またはウレタン基（または対応する硫黄、リン、もしくはアミン誘導体）を生成することができる任意の基であり、好ましくは X は、ヒドロキシル、アミン、メルカプトタン、ホスフィノ（ $\text{H}_2\text{P}-$ ）、ホスフィニル（ $\text{H}_2\text{P}(\text{O})-$ ）またはシリル（ $\text{H}_3\text{Si}-$ ）基であり、より好ましくは X はヒドロキシルであり；

20

式 V の X' は、少なくとも 2 価原子、好ましくは酸素、硫黄、窒素、リン、またはケイ素の原子、より好ましくは酸素または硫黄の原子、最も好ましくは酸素原子であり；かつ式 I V と V の両方に関して、

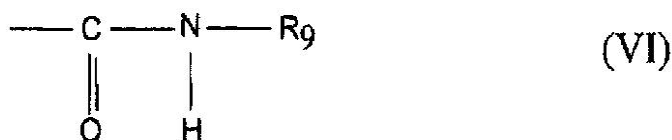
$\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ はそれぞれ独立に、 $\text{C}_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビルまたは不活性に置換されたヒドロカルビル基であり、あるいは $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ 基のいずれでも、他の $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ 基の 1 種または複数と一緒に、好ましくは少なくとも 5 個の炭素原子を有する 1 種または複数のヒドロカルビルまたは不活性に置換されたヒドロカルビル環を生成することができ；

R_7 は、オキシル（ $\text{O}\cdot$ ）または $\text{C}_{1 \sim 20}$ ヒドロカルビルオキシ基であり；

R_8 は、水素、または $\text{C}_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビルもしくは不活性に置換されたヒドロカルビルもしくはカルボキシル基、または次式のウレタン基

30

【化 4】



であり、

ただし、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ 基がメチルである場合、 R_8 は水素でないことを条件にし；

R_9 は、 $\text{C}_{2 \sim 30}$ ヒドロカルビルまたは不活性に置換されたヒドロカルビル基である

40

【0018】

本明細書で使用するように、「エーテル、エステル、およびウレタン誘導体」は、式 V の化合物であり、式中、X' は、2 価の酸素基である。 $\text{R}_3 \sim \text{R}_9$ のヒドロカルビル基としては、アルキル、アリール、アラルキル、シクロアルキル、アルケニルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ はそれぞれ独立に、 $\text{C}_{1 \sim 4}$ アルキル基であり、より好ましくは、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ はそれぞれ独立に、メチル基である。好ましくは、 R_7 は、オキシルまたは $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキルオキシ基、より好ましくはオキシ基である。好ましくは、 R_8 は、 $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキル、または $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキルカルボキシル、またはアリールカルボキシル基、またはウレタン基であり、より好まし

50

くはC₁～₈アルキル基、または安息香酸基、またはウレタン基である。好ましくは、R₉は、C₅～₃₀アルキル基、より好ましくはC₅～₂₀アルキル基である。4-ヒドロキシ-TEMPOの代表的エーテルおよびウレタン誘導体としては、メチルエーテルTEMPO、ブチルエーテルTEMPO、ヘキシルエーテルTEMPO、アリルエーテルTEMPO、アミノ-TEMPO、PAPI-TEMPO付加物、MDI-ウレタン-ビス-TEMPO、およびステアリルウレタンTEMPOが挙げられる。

【0019】

本発明のスコーチ抑制剤は、知られているスコーチ抑制剤と同様に使用される。本発明の組成物で使用されるスコーチ抑制剤の量は、その分子量、ならびに組成物の他の成分、特にラジカル開始剤の量および性質で異なるが、典型的には、使用されるスコーチ抑制剤の最小量は、ポリマーの重量を基準にして少なくとも約0.01、好ましくは少なくとも約0.05、より好ましくは少なくとも約0.1、最も好ましくは少なくとも約0.15重量%である。これらの最小量は、LDPEと1.7重量パーセント（重量%）のペルオキシドとを含む系に特に有用である。スコーチ抑制剤の最大量は、大幅に異なる可能性があり、他の何よりもコストおよび効率に依拠している。スコーチ抑制剤の典型的な最大量は、ポリマーの重量を基準にして約20重量%を超えず、好ましくは約10重量%を超えず、より好ましくは約7重量%を超えない。この場合も、これらの最大量は、LDPEと1.7重量%のペルオキシドとを含む系に特に有用である。

【0020】

本発明のいくつかの実施形態において、2種以上のスコーチ抑制剤または硬化増進剤の組合せが好ましい。このような一組合せは、ジイソシアナート化合物とTEMPO化合物、例えばMDIと4-ヒドロキシ-TEMPOである。TEMPO化合物の単独使用と比べて、このような組合せは、溶融加工／押出温度における「スコーチ保護」と加硫温度における「硬化制御」のバランスを改善する場合が多い。4-ヒドロキシ-TEMPOの場合、特定の理論に拘泥するものではないが、ジイソシアナートの一端は、まずポリマー鎖にグラフト化させた4-ヒドロキシ-TEMPOと反応すると考えられ、最終的に懸垂型イソシアナート基が、異なるポリマー鎖にグラフト化させた別の4-ヒドロキシ-TEMPOと反応して、架橋網状物を形成する。ジイソシアナートがまず4-ヒドロキシ-TEMPOと反応（ウレタンビス-TEMPOを生成）しないということは、ウレタンビス-TEMPOで得られるスコーチの傾向を緩和する。同様の結果が、アミノTEMPO、およびかなり驚くべきことにステアリルウレタンTEMPOでも得られる（後者は、MDIと反応しないと考えられる）。ジイソシアナートとTEMPOの典型的なモル比は、0.1～20、好ましくは0.3～17、より好ましくは0.5～15、最も好ましくは0.7～20である。

【0021】

別のこのような組合せは、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリラートとジイソシアナート、特にHEAおよび／またはHEMAとMDIである。これらの組合せは、HEAまたはHEMA単独に比較して、溶融加工ステップにおける「スコーチ保護」がおよそ同じかまたは向上すると共に、加硫条件での硬化を改善すなわち増進する。HEMAとMDIの組合せは、140℃におけるスコーチ保護と182℃における硬化が共に、ペルオキシド単独で得られたものよりも優れているという点で特に顕著である。ヒドロキシ（メタ）アクリラートとジイソシアナートの典型的なモル比は、0.1～20、好ましくは0.3～17、より好ましくは0.5～15、最も好ましくは0.7～12である。

【0022】

本発明の硬化増進剤は、知られている硬化増進剤と同様に使用される。本発明の組成物で使用される硬化増進剤の量は、その分子量、ならびに組成物の他の成分、特にラジカル開始剤の量および性質で異なるが、典型的には、使用される硬化増進剤の最小量は、ポリマーの重量を基準にして少なくとも約0.01、好ましくは少なくとも約0.05、より好ましくは少なくとも約0.1、最も好ましくは少なくとも約0.15重量%である。これらの最小量は、LDPEと1.7重量パーセント（重量%）のペルオキシドとを含む系

に特に有用である。硬化増進剤の最大量は、大幅に異なる可能性があり、他の何よりもコストおよび効率に依拠している。硬化増進剤の典型的な最大量は、ポリマーの重量を基準にして約20重量%を超えず、好ましくは約10重量%を超えず、より好ましくは約7重量%を超えない。この場合も、これらの最大量は、LDPEと1.7重量%のペルオキシドを含む系に特に有用である。

【0023】

噴霧、浸漬、および溶融混練が挙げられるが、これらに限定されない通常の混練手段を使用することによって、本発明のスコーチ抑制剤および／または硬化増進剤を、架橋性の弾性および／または熱可塑性重合体系と混合する。スコーチ抑制剤および／または硬化増進剤は、組成物に直接ブレンドすることができ、あるいは組成物の他の成分に添加する前に、組成物の1種または複数の他の成分と製剤化することができる。好ましい一実施形態では、スコーチ抑制剤および／または硬化増進剤を架橋性ポリマーと製剤化して、マスターバッチを生成し、次いでマスターバッチをポリマーの残部と溶融ブレンドして、均質な組成物を生成する。

【0024】

架橋性ポリマーラジカル架橋方法は、当技術分野でよく知られており、国際公開第2005/063896号、国際公開第2005/066280号、および国際公開第2005/066282号によく概説されており、これらはすべて、参照により本明細書に組み込まれる。本発明に包含される熱可塑性および／または弾性ポリマーは、性質上熱可塑性および／または弾性であり、かつ架橋剤の作用によって架橋する（硬化する）ことができる天然または合成ポリマーである。Rubber World、「Elastomer Crosslinking with Diperoxketals」、1983年10月、26～32頁、Rubber and Plastic News、「Organic Peroxides for Rubber Crosslinking」、1980年9月29日、46～50頁、および上記に引用したPCT公報にはすべて、架橋作用および代表的な架橋性ポリマーが記載されている。本発明での使用に適したポリオレフィン、上記のPCT出願、およびModern Plastics Encyclopedia 89、63～67頁、74～75頁にも記載されている。例示的ポリマーとしては、LLDPE、LDPE、HDPE、中密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、エチレン-プロピレンターポリマー（例えば、エチレン-プロピレンブタジエン）、ポリブタジエン、スチレン-アクリロニトリル（SAN）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）、エチレンビニルアセタート（EVA）、エチレン-プロピレンコポリマー（EP）、シリコーンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、フルオロエラストマーなどが挙げられる。

【0025】

さらに、2種以上のポリマーのブレンドを使用してもよい。上述したポリマーおよびこれらのポリマーから調製された架橋性組成物は、当業者に知られている様々な他の添加剤を含有することができ、添加剤としては、カーボンブラック、二酸化チタン、およびアルカリ土類金属炭酸塩などの充填剤、ならびにトリアリルシアヌラート、アリルジグリコールカーボナート、トリアリルイソシアヌラート、トリメチロールプロパン、ジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリメタクリラート、および様々なアリル化合物などの単量体助剤が挙げられるが、これらに限定されない。本発明の架橋性組成物は、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、加工油などのような通常の添加剤も含有することができる。

【0026】

本発明の実施で使用するラジカル開始剤としては、比較的不安定であり、かつ少なくとも2種のラジカルに容易に分解する熱的に活性化した任意の化合物が挙げられる。ペルオキシド、特に有機ペルオキシド、およびアゾ開始剤が、このクラスの化合物の代表である。架橋剤として使用されるラジカル開始剤のうち、ジアリルペルオキシドおよびジペルオキシケタール開始剤が好ましい。これらの化合物は、Encyclopedia of Chemical Technology、第3版、17巻、27～90頁（1982

年)に記載されている。

【0027】

ジアルキルペルオキシドの群において、好ましい開始剤は、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ) -ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-アミルペルオキシ) -ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ) ヘキシ-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-アミルペルオキシ) ヘキシ-3, α , α -ジ[(*t*-ブチルペルオキシ) -イソプロピル] -ベンゼン、ジ-*t*-アミルペルオキシド、1, 3, 5-トリ- [(*t*-ブチルペルオキシ) -イソプロピル] ベンゼン、1, 3-ジメチル-3- (*t*-ブチルペルオキシ) ブタノール、1, 3-ジメチル-3- (*t*-アミルペルオキシ) ブタノール、およびこれらの開始剤の2種以上の混合物である。

10

【0028】

ジペルオキシケタール開始剤の群において、好ましい開始剤は、1, 1-ジ(*t*-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(*t*-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン *n*-ブチル、4, 4-ジ(*t*-アミルペルオキシ) バレラート、エチル3, 3-ジ(*t*-ブチルペルオキシ) ブチラート、2, 2-ジ(*t*-アミルペルオキシ) プロパン、3, 6, 6, 9, 9-ペンタメチル-3-エトキシカルボニルメチル-1, 2, 4, 5-テトラオキサシクロノナン、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルペルオキシ) バレラート、エチル-3, 3-ジ(*t*-アミルペルオキシ) ブチラート、およびこれらの開始剤の2種以上の混合物である。

20

【0029】

他のペルオキシド開始剤、例えば00-*t*-ブチル-0-水素-モノペルオキシスクシナート; 00-*t*-アミル-0-水素-モノペルオキシスクシナート、および/またはアゾ開始剤、例えば2, 2'-アゾビス- (2-アセトキシプロパン) を使用して、架橋ポリマーマトリックスを与えることもできる。他の適当なアゾ化合物としては、米国特許第3, 862, 107号および第4, 129, 531号に記載されているものが挙げられる。2種以上のラジカル開始剤の混合物を、本発明の範囲内で開始剤として一緒に使用することもできる。さらに、ラジカルは、せん断エネルギー、熱、または放射線によって生成することができる。

【0030】

本発明の架橋性組成物中に存在する架橋剤の量は、大幅に異なる可能性があるが、最小量は、所望の架橋範囲をもたらすのに十分な量である。開始剤の最小量は、架橋させる1種または複数のポリマーの重量を基準にして典型的には少なくとも約0. 02、好ましくは少なくとも約0. 05、より好ましくは少なくとも約0. 1重量%である。これらの組成物で使用する開始剤の最大量は、大幅に異なる可能性があり、典型的にはコスト、効率、および所望の架橋度のような要因によって決定される。最大量は、架橋させる1種または複数のポリマーの重量を基準にして典型的には約20重量%未満、好ましくは約15重量%未満、より好ましくは約10重量%未満である。

30

【0031】

いくつかの用途では、液体またはニートのラジカル開始剤の使用が望ましく、または必要でさえある。このような一用途は、押出混練の際である。一般的な商業加工の一技法は、液体開始剤を使用し、押出混練する前にポリマーペレットまたは顆粒に噴霧して被覆する。これによって、生産効率の向上をもたらすことができ、有害化合物の物理的取扱いがなくなる。

40

【0032】

架橋性組成物は、所望の架橋度を得るのに十分な時間まで熱硬化することができる。熱硬化には、主に重合体化合物および存在するペルオキシド開始剤に依存する温度-時間の関係があるが、その関係は、製剤中の他の材料によって影響を受ける場合がある。通例の硬化時間は、典型的には開始剤の約3~8の半減期であるが、これは、操作員の随意での経験および最終生成物で望まれた正確な特性に基づいて変えてもよい。

50

【0033】

架橋（硬化）温度は、典型的には約100℃～約300℃、またはそれ以上である。硬化時間は、温度に反比例している。好ましい開始剤を使用する組成物は、約120℃～約200℃と約0.5～約30分間という温度－時間の関係で熱硬化する。熱硬化は、金型硬化、油浴硬化（ただし、油は重合体化合物を害さない）、オープン硬化、蒸気硬化、および熱金属塩浴硬化など任意の通常の方式で実施することができる。

【0034】

本発明の組成物を以下の実施例でさらに説明し、データは、様々なニトロキシドの硬化制御、移行、および溶解性に関する性能に関する。部および百分率はすべて、別段の注記がない限り重量による。

【0035】

具体的な実施形態

（実施例1～4および比較例1）：HEA、HEMA、およびMDI

材料

架橋性ポリマー樹脂は、2.4 dg／分のメルトインデックス（I₂、2.16 kg、190℃）および0.92 g／ccの密度を有するペレットの形のLDPEである。スコーチ抑制剤および／または硬化増進剤は、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、およびメチレンp-ジフェニルジイソシアナート（MDI）である。ペルオキシドは、Geo Specialty Chemicalsから入手可能なジクミルペルオキシドであるDicup Rである。

【0036】

試料調製

ガラスジャー中で、LDPEポリマーペレットを60℃で2時間加熱する。水浴を使用して、やはり60℃で、ペルオキシド（融点40℃）を別に溶融する。次いで、注射器を使用して、溶融ペルオキシドをペレットに添加し、ペレットおよびペルオキシドを室温で30分間タンブルブレンダーでブレンドする。次いで、ペルオキシドを浸漬したポリマーペレットを入れたジャーを、60℃のオープン中に終夜置く。次いで、さらに30分間、ペレットをジャー内で再びタンブルブレンダーでブレンドする。

【0037】

ペルオキシドを浸漬したペレットを使用して、ブラベンダーミキシングボウルを使用する溶融混練ステップで約40グラムの様々な組成物を作製する。ボウルを窒素でパージしない。ペレットをボウルに加え、125℃で3分間可塑化することによって溶融するまで30 rpmおよび125℃で混合する。次いで、スコーチ抑制剤および／または硬化増進剤を添加し、さらに同じ硬化温度および速度条件でもう7分間混合する。次いで、混合物を取り出し、冷却する前に、シートにプレス加工する。

【0038】

硬化性能の試験：

先のステップで調製されたシートから、約6グラムの試料を切断し、次いで硬化、すなわち架橋性能分析のために可動ダイレオメータ（MDR）のチャンバに入れる。使用する機器は、100サイクル／分および0.5度幅の円弧に設定したAlpha TechnologiesのMDR 2000である。架橋カイネティクスを様々な設定温度で検討する。

【0039】

スコーチが望ましくない溶融加工条件をシミュレートするために、MDRを140℃で240分間運転し、t_{s1}（トルクが1インチポンドの差で最小またはベースライントルク値を超える分単位の時間）を得る。急速でかつ有効な架橋が望ましい加硫条件をシミュレートするために、装置を182または200℃でそれぞれ12分間および5分間運転し、最大トルク応答（MH）と最小トルク（ML）の差異を得る。結果を図1～5に示す。すべての実施例において、LDPE組成物は、1重量%のペルオキシド、3重量%のHEAまたはHEMA、およびHEAと組み合わせた場合は3.23重量%のMDI、また

10

20

30

40

50

はH E M Aと組み合わせた場合は2.88重量%のM D Iを含む。

【0040】

図1～5からわかるように、H E AとH E M A、特に後者は、使用する濃度でL D P Eのペルオキシド架橋に有効なスコーチ遅延剤である。さらに、H E M AとM D Iの組合せによって、望ましくは、140℃の温度においてスコーチ時間（トルクが1インチ・ポンド増加する時間、 t_{s1} ）が増加し、かつ182℃および200℃において架橋度（最大トルク、MH-ML）が感知し得るほど低下しない。H E AとM D Iの組合せによって、140℃の温度においてスコーチ時間（トルクが1インチ・ポンド増加する時間、 t_{s1} ）が低下するが、望ましくは、182℃および200℃において架橋度（最大トルク、MH-ML）が増加する。

10

【0041】

（実施例5～10および比較例2～17）：M D I

材料

架橋性ポリマー樹脂は、2.4dg/分のメルトインデックス（ I_2 、2.16kg、190℃）および0.92g/ccの密度を有するペレットの形のL D P Eである。本発明のスコーチ抑制剤および/または硬化増進剤は、メチレンp-ジフェニルジイソシアナート（M D I）である。比較例のスコーチ抑制剤および/または硬化増進剤は、4-ヒドロキシ-TEMPO、P A P I-TEMPO付加物、M D Iウレタンビス-TEMPO付加物、ステアリルウレタンTEMPO、およびアミノTEMPO（4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノーオキシ）である。ペルオキシドは、Geo Specialty Chemicalsから入手可能なジクミルペルオキシドであるD i C u p Rである。

20

【0042】

P A P I-TEMPO付加物の調製

250ミリリットル（mL）の丸底フラスコに、P A P I 901（5mL、46.2ミリモル（mmol））をテトラヒドロフラン（THF）（50mL）に溶解する。P A P I 901は、重合体M D I（M D Iを含有するポリメチレンポリフェニルイソシアナート、2.3個の官能基、The Dow Chemical Companyから入手可能）である。攪拌した溶液に、4-ヒドロキシ-TEMPO（9.95g、57.8mmol、1.25当量）およびトリエチルアミン（0.65mL、0.1当量）を添加して、赤橙色溶液を生じる。窒素入口を装備したアリーン冷却器をフラスコに装着する。還流装置を窒素で1時間パージして、残留空気を除去し、次いで加熱して穏やかに還流させる。3時間後、少量を取り出し、塩化ナトリウム板上で薄膜に蒸発させる。分析によって、イソシアナート帯（2266 cm^{-1} ）が存在し続けていることがわかり、反応を終夜継続する。20時間後、別の少量を取り出し、分析する。イソシアナート帯は残っておらず、したがって反応混合物を室温まで放冷する。

30

【0043】

次いで、揮発性材料を減圧下で除去すると、粘性褐色液体が残留する。液体を連続してエーテル（5×20mL）で洗浄して、未反応の4-ヒドロキシ-TEMPOを除去する。エーテル抽出物が淡黄色のままになると、洗浄を中断する。次いで、残留する褐色半固体材料をヘキサンで滴定し、ヘキサン層をデカンテーションする。残留エーテルを除去するとき、ヘキサンで2回連続して洗浄すると、最終的に粒状固体が得られる。次いで、黄褐色固体を100mLのヘキサンに懸濁し、6時間攪拌する。濾過および真空下での乾燥によって、収率75%で淡褐色固体（10.5g）が得られ、その薄膜は、3311（N-H）、2988（C-H）、1722（C=O）、1533 cm^{-1} の赤外スペクトルグラフを示す。

40

【0044】

M D Iウレタンビス-TEMPO付加物の調製

250mLの丸底フラスコに、M D I（10g、40.0mmol）および攪拌棒を配置する。固体をトルエン（30mL）に溶解し、均圧滴下漏斗をフラスコに装着する。装

50

置を窒素でパージした後、エタノール／トルエン（3：1）混合物（100 mL）に溶かした4-ヒドロキシ-TEMPO（15.56 g、90.31 mmol、2.26当量）溶液を15分にわたって少しずつ添加する。赤橙色溶液の攪拌を室温で45分間継続する。反応の徴候（変色または発熱）は見られない。漏斗を還流冷却器に取り換え、ジラウリン酸ジブチルスズ（100 mL、0.167 mmol、0.0042当量）を注射器で添加する。次いで、穏やかな発熱により反応が明らかとなる。攪拌を室温で6時間継続する。

【0045】

ペンタン（150 mL）を添加して、生成物を沈殿させる。添加すると、粘性橙色油の分離が起こる。上澄みをデカンテーションして、取り除き、油をエーテル100 mLずつで2回洗浄して、残留4-ヒドロキシ-TEMPOを除去する。各エーテル洗液を、10分間激しく攪拌し、続いてデカンテーションする。デカンテーションした液を元の濾液と合わせると、桃色固体の沈殿が起こり、これを濾紙上に回収し、取り除く。第2のエーテル洗液をデカンテーションした後、油状塊を100 mLのペンタンと共に終夜攪拌すると、ベージュ色固体の滴定および沈殿が起きる。固体をフリット上に回収し、エーテル75 mLずつで2回洗浄する。エーテル抽出物を保持する。洗浄した固体を真空乾燥して、16.2 gの淡桃色粉末を得る。エーテル抽出物をペンタンで処理して、さらに3 gの材料を沈殿させ、全収量が19.2 g（80%）になる。固体の赤外分光分析は、溶液を蒸発させて薄膜を得ることによって実施する。分析によって、 2274 cm^{-1} におけるN-C-O帯の完全な消失がわかり、これは、試料中のイソシアナート残基の完全な消費を示唆する。薄膜の赤外分光分析は、 3295 （N-H）、 2967 （C-H）、 1715 （C=O）、 1533 cm^{-1} を示す。

【0046】

ステアリルウレタンTEMPOの調製

ステアリルウレタンTEMPOは、約0.1%のジラウリン酸ジブチルスズ（DBTDL）を触媒として含む4-ヒドロキシ-TEMPOとステアリルイソシアナートの1：1モル混合物として調製する。反応物質を別々に80°Cで溶融し、0.1重量%のDBTDLを4-ヒドロキシ-TEMPOに添加し、ボルテックス混合器で混合し、約1分間再加熱する。次いで、2つの液体を一緒に注ぎ、ボルテックス混合器で混合し、反応を130°Cで進行させて完了する。一定分量を分析に使用し、Nicolet Magna 750 FT-IR分光計で透過によりスペクトルを収集する。塩の間でプレス加工されたキャピラリー膜として、試料を調製する。次いで、この塩をデジタル温度調節器に接続させた加熱可能なセルホルダーに入れる。分解能を 4 cm^{-1} と設定し、64回のスキャンを加算して、信号とノイズ（s/n）の比を増大させる。スペクトルを三角形アポダイゼーションで処理する。

【0047】

（比較例2および3）

これらの例で使用するLDPE樹脂は、実施例1～4および比較例1で使用したLDPE樹脂と同じ特性を有する。同じブラベンダー混合器を使用して、40グラムのブレンドの試料を作製したが、この場合、ペルオキシド以外の材料をすべて、ボウルに加え、125°Cで3分間混合し、続いてペルオキシドを添加し、さらに4分間混練する。ブレンドの架橋カイネティクスは、先の実施例のMDR機器および手順を使用して140°Cおよび182°Cで調査する。

【0048】

結果を図6および7に示す。両方の比較例において、LDPE組成物は1.7重量%のペルオキシドを含むが、比較例3は、0.5重量%のPAPI-TEMPO付加物をさらに含む。図6に示すように、付加物を使用すると、140°Cにおいてスコーチが抑制されない。図7に示すように、付加物を使用すると、182°Cにおける架橋速度および架橋度が劣る。

【0049】

10

20

30

40

50

(比較例 4～6)

試料を混練する前に、窒素パーズを使用して、混合ボウルから空気を取り除く点以外は比較例 2 および 3 の試料と同様にして、試料を調製および分析する。ブレンドの架橋カイネティクスは、先の実施例の MDR 機器および手順を使用して 140℃ および 182℃ で調査する。

【0050】

結果を図 8 および 9 に示す。すべての例において、LDPE 組成物は 1.7 重量% のペルオキシドを含む。比較例 5 の試料では、4-ヒドロキシ-TEMPO は、組成物の 0.25 重量% で存在する。比較例 6 の試料では、MDI ウレタンビス-TEMPO 付加物は、組成物の 0.86 重量% で存在する。

10

【0051】

図 8 に示すように、4-ヒドロキシ-TEMPO を使用すると、140℃ においてスコーチが抑制されたが、図 9 に示すように、182℃ における架橋速度および架橋度がやはり劣った。MDI ウレタンビス-TEMPO 付加物を使用すると、図 9 に示すように、(4-ヒドロキシ-TEMPO の使用に比べて) 182℃ における架橋速度および架橋度が増加したが、図 8 に示すように、140℃ におけるスコーチは大幅には抑制されなかった。

【0052】(比較例 7～9 および実施例 2)

実施例 1～4 および比較例 1 のものと同様にして、ペルオキシドを浸漬した LDPE ポリマーペレット、および 40 グラムの様々な架橋性ポリマー組成物の試料を調製する。実施例 1～4 および比較例 1 でカイネティクスを 140℃ および 182℃ において調査するのと同様にして、試料の架橋カイネティクスを調査する。

20

【0053】

結果を図 10 に示す。比較例 7 および 8 ならびに実施例 2 において、LDPE 組成物は 1.7 重量% のペルオキシドを含む。比較例 9 において、LDPE 組成物は 1.4 重量% のペルオキシドを含む。比較例 8 も実施例 5 も、0.25 重量% の 4-ヒドロキシ-TEMPO を含み、実施例 5 は、0.18 重量% の MDI をさらに含む。望ましいことには、図 10 に示すように、4-ヒドロキシ-TEMPO 単独に比べて、4-ヒドロキシ-TEMPO と MDI の組合せは、140℃ の温度におけるスコーチ時間 (トルクが 1 インチポンド増加する時間、 t_{s1}) を増加させ、また 182℃ における架橋度 (最大トルク、MH-最小トルク、ML) も増加させる。

30

【0054】(比較例 10 および実施例 6)

(室温で 30 分間再度タンブルブレンドする代わりに) 終夜浸漬ステップを行った後、4-ヒドロキシ-TEMPO および/または MDI とブレンドするための混合ボウルに添加する前に、ジャーの内容物全体をブラベンダー混合ボウル中、125℃ および 30 rpm で 10 分間混合する点以外は、実施例 1～4 および比較例 1 のものと同様にして、ペルオキシドを浸漬した LDPE ポリマーペレット、および 40 グラムの様々な架橋性ポリマー組成物の試料を調製する。実施例 1～4 および比較例 1 でカイネティクスを 140℃ および 182℃ において調査するのと同様にして、試料の架橋カイネティクスを調査する。

40

【0055】

結果を図 11 に示す。比較例 10 において、LDPE 組成物は、1.7 重量% のペルオキシドおよび 0.25 重量% の 4-ヒドロキシ-TEMPO を含む。実施例 6 において、組成物は、1.7 重量% のペルオキシド、0.25 重量% の 4-ヒドロキシ-TEMPO、および 0.18 重量% の MDI を含む。図 11 は、望ましいことには、4-ヒドロキシ-TEMPO 単独に比べて、4-ヒドロキシ-TEMPO と MDI の組合せは、140℃ の温度におけるスコーチ時間を増加させ、また 182℃ における架橋度 (MH-ML) も増加させることを示す。

【0056】(比較例 11～13 および実施例 7～9)

50

実施例 6 および比較例 10 のものと同様にして、ペルオキシドを浸漬した L D P E ポリマーペレット、および 40 グラムの様々な架橋性ポリマー組成物の試料を調製する。実施例 1 ～ 4 および比較例 1 でカイネティクスを 140 C および 182 C において調査するのと同様にして、試料の架橋カイネティクスを調査する。

【0057】

結果を図 12 に示す。すべての例において、L D P E 組成物は 1.7 重量%のペルオキシドを含む。比較例 12 の組成物は、0.25 重量%の 4-ヒドロキシー T E M P O をさらに含む。実施例 7 の組成物は、0.25 重量%の 4-ヒドロキシー T E M P O および 0.30 重量%の M D I をさらに含む。比較例 13 の組成物は、0.55 重量%のステアリルウレタン T E M P O をさらに含み、実施例 8 の組成物は、0.53 重量%のステアリルウレタン T E M P O および 0.30 重量%の M D I をさらに含む。実施例 9 の組成物は、0.25 重量%のアミノ T E M P O および 0.30 重量%の M D I をさらに含む。

10

【0058】

望ましいことには、モノ- T E M P O 誘導体単独に比べて、モノ- T E M P O 誘導体（すなわち、アミノ- T E M P O、4-ヒドロキシー T E M P O、ステアリルウレタン T E M P O）と M D I の組合せは、140 C の温度におけるスコーチ時間と 182 C における架橋度のバランスを改善する。

【0059】

（比較例 14 ～ 17 および実施例 10）

比較例 15 ～ 17 の L D P E 樹脂からペルオキシドを除き、比較例 17 においてジラウリン酸ジブチルスズ（D B T D L）をペルオキシドの代わりに使用した点以外は、実施例 6 および比較例 10 のものと同様にして、ペルオキシドを浸漬した L D P E ポリマーペレット、および 40 グラムの様々な架橋性ポリマー組成物の試料を調製する。実施例 1 ～ 4 および比較例 1 でカイネティクスを 140 C および 182 C において調査するのと同様にして、試料の架橋カイネティクスを調査する。

20

【0060】

結果を図 13 ～ 15 に示す。比較例 14 において、L D P E 組成物は 1.7 重量%のペルオキシドを含むが、いずれのスコーチ抑制剤も含まない。比較例 15 において、L D P E は、ペルオキシド、D B T D L、およびいずれのスコーチ抑制剤も含まない。比較例 16 において、L D P E 樹脂は 3 重量%の M D I を含むが、ペルオキシドおよび D B T D L を含まない。比較例 17 において、L D P E 樹脂は 3 重量%の M D I および 1 重量%の D B T D L を含むが、ペルオキシドを含まない。実施例 10 において、L D P E 樹脂は 1.7 重量%のペルオキシドおよび 3 重量%の M D I を含む。

30

【0061】

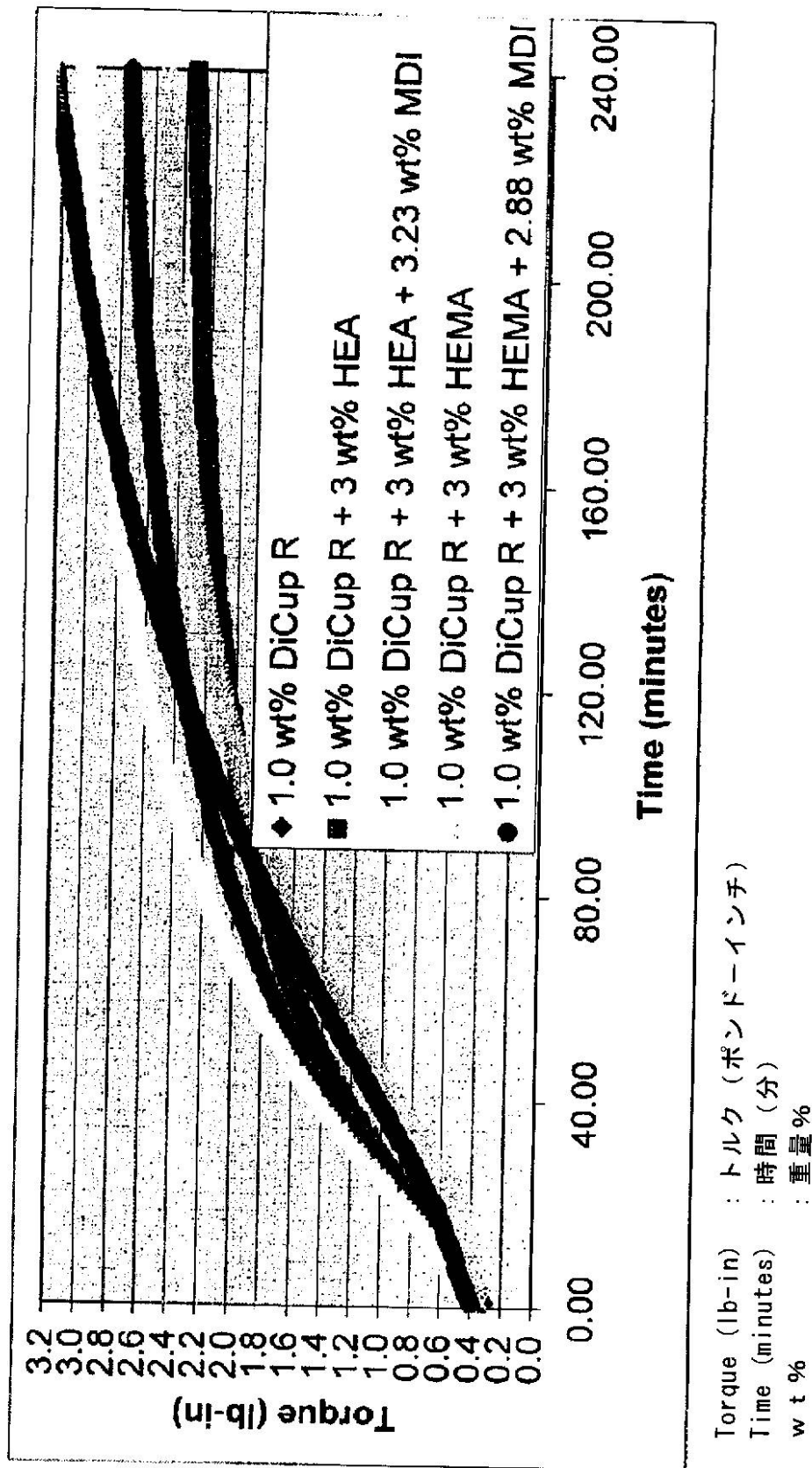
望ましいことには、図に示すように、M D I をペルオキシドと組み合わせると、140 C の温度におけるスコーチ時間と 182 C における架橋度のバランスが改善する。ペルオキシドなしでは、M D I は、（触媒として D B T D L が含まれている場合でさえ）樹脂を架橋しない。

【0062】

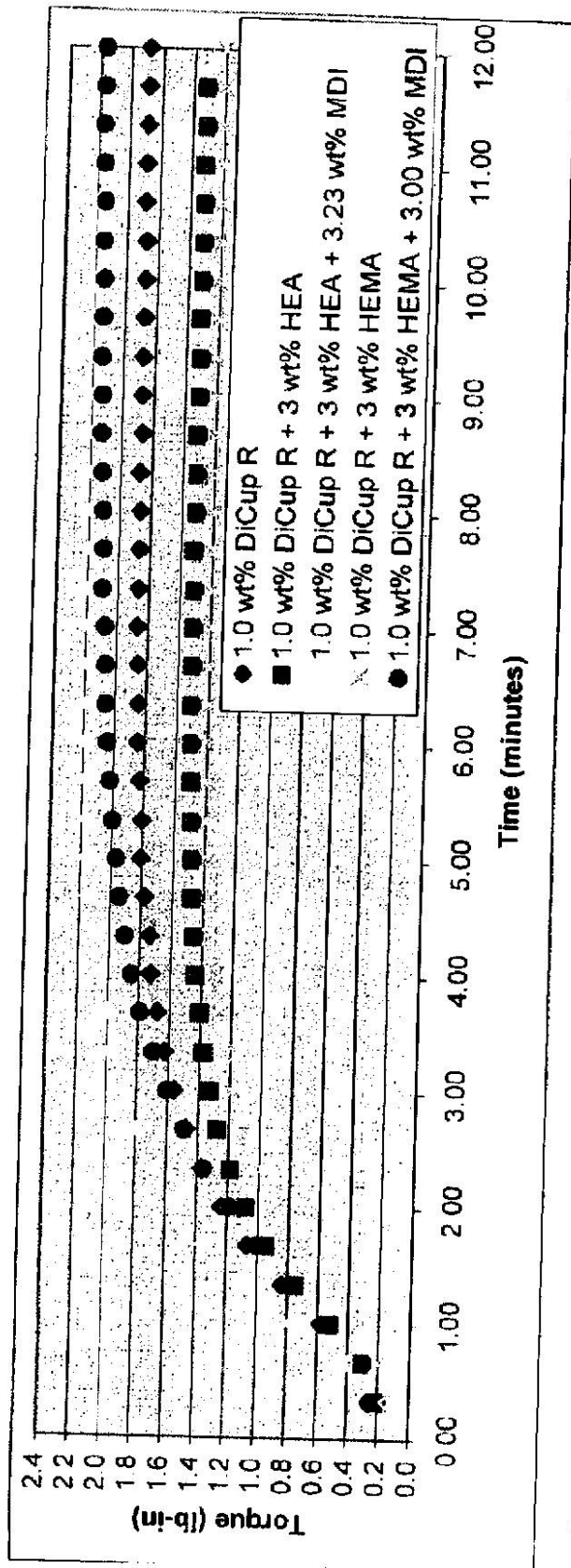
前の例によって、本発明をかなり詳細に説明したが、この詳細は例示するためのものであって、下記の特許請求の範囲に記載されている本発明の趣旨および範囲を制限するものと解釈されるべきでない。上記に引用されたすべての米国特許、米国特許出願公報、許可された米国特許出願、および他のすべての参考文献は、参照により本明細書に組み込まれる。

40

【図 1】



【図 2】

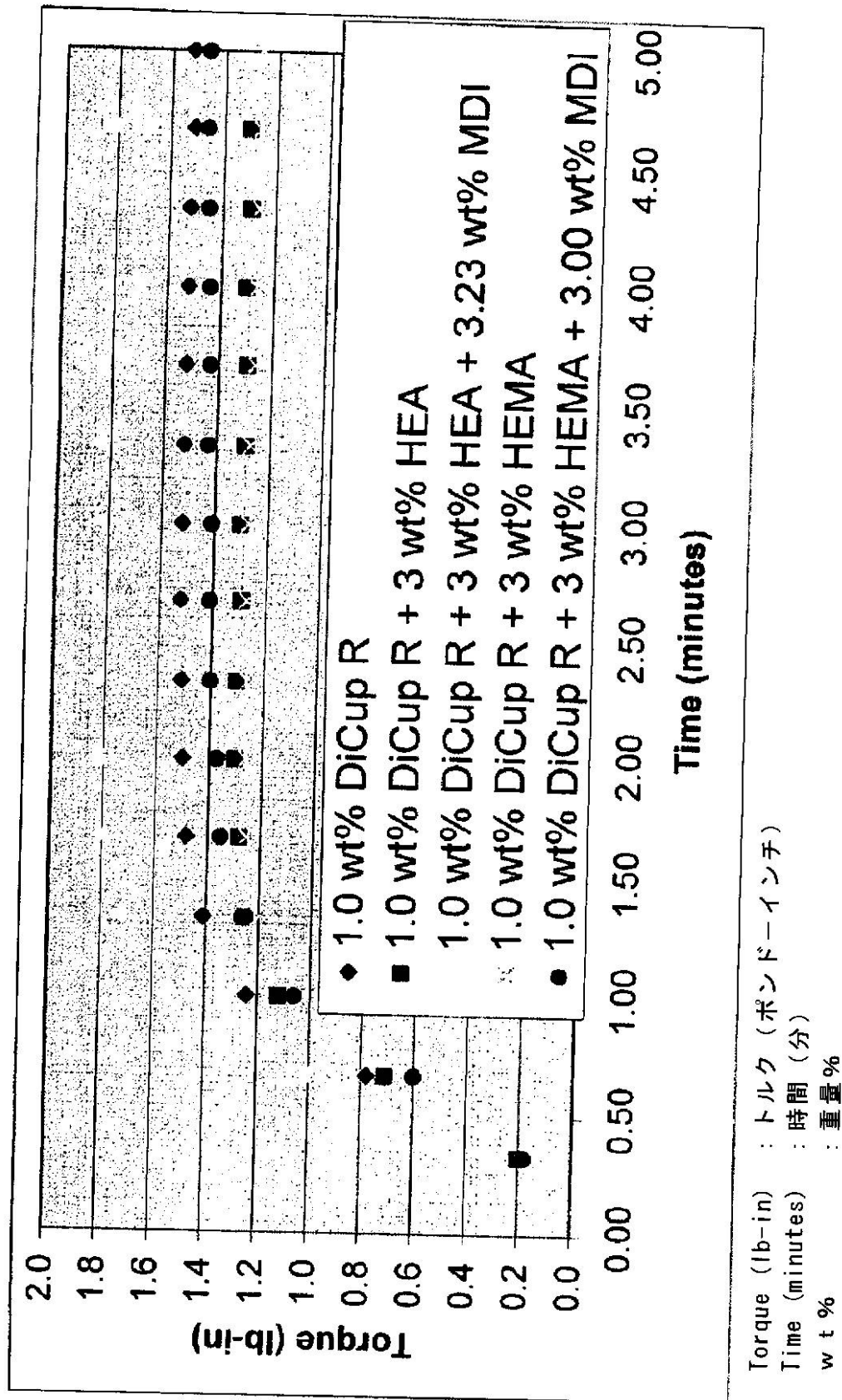


Torque (lb-in) : トルク (ポンド・インチ)

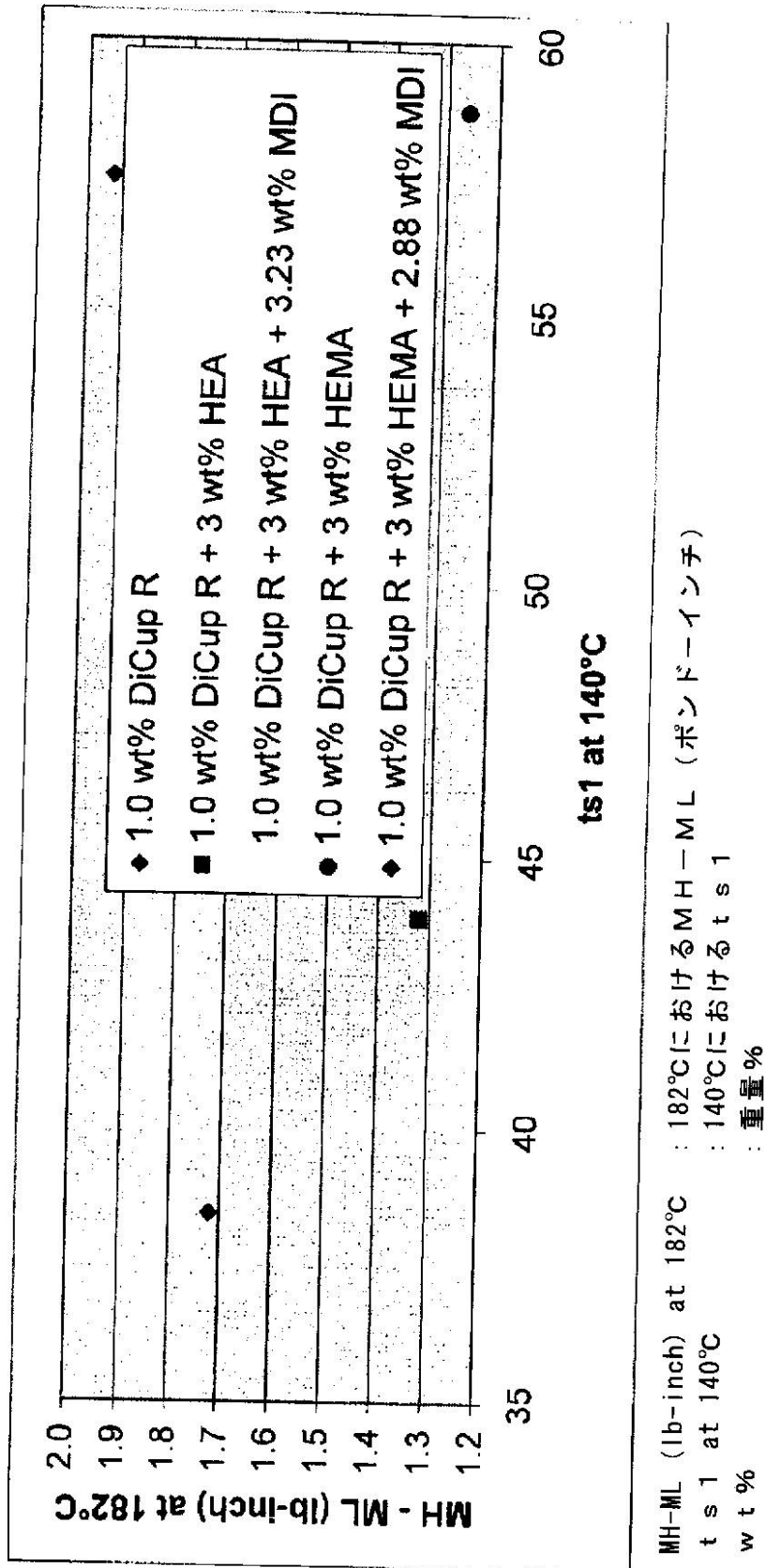
Time (minutes) : 時間 (分)

wt % : 重量%

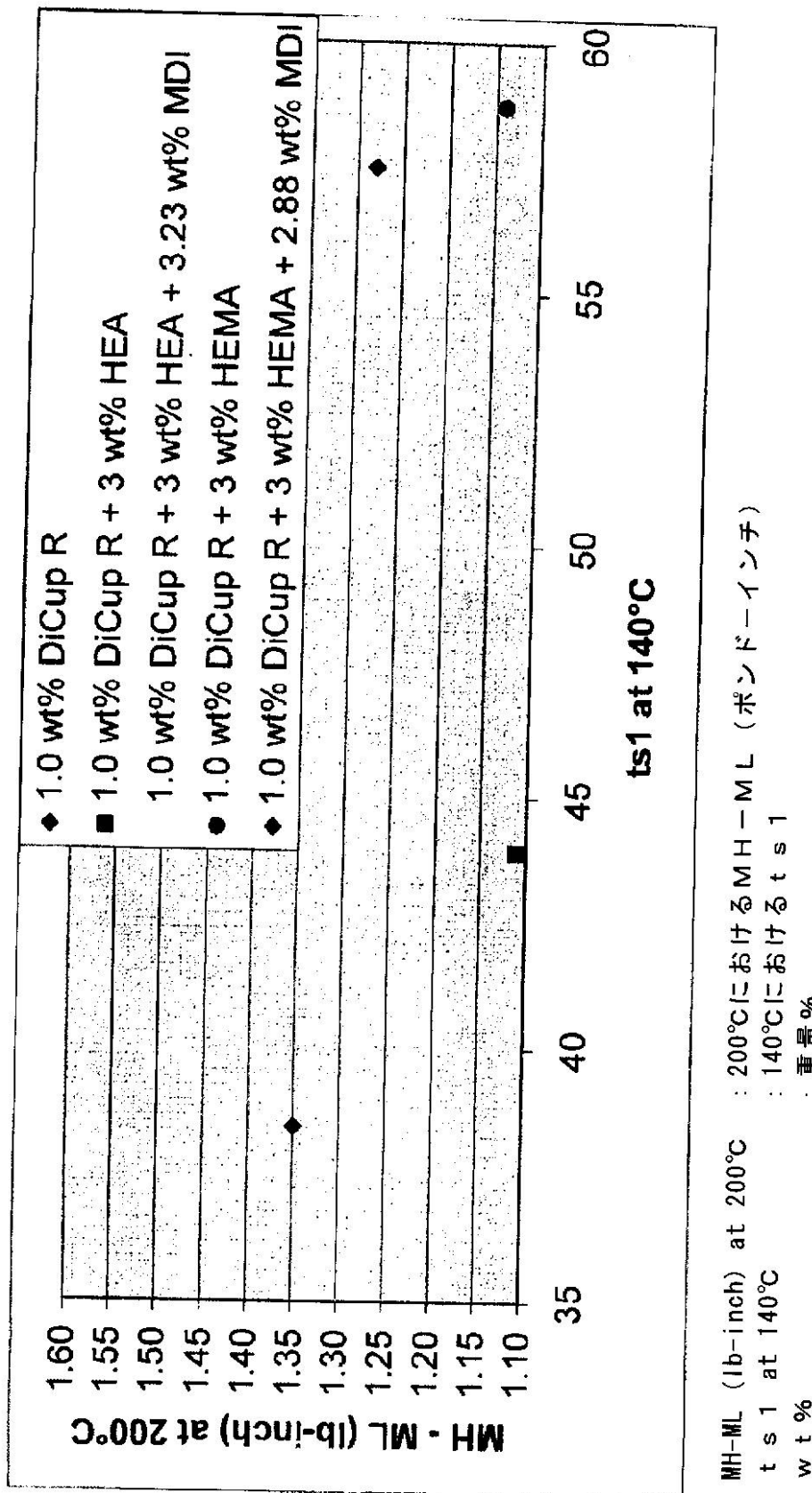
【図 3】



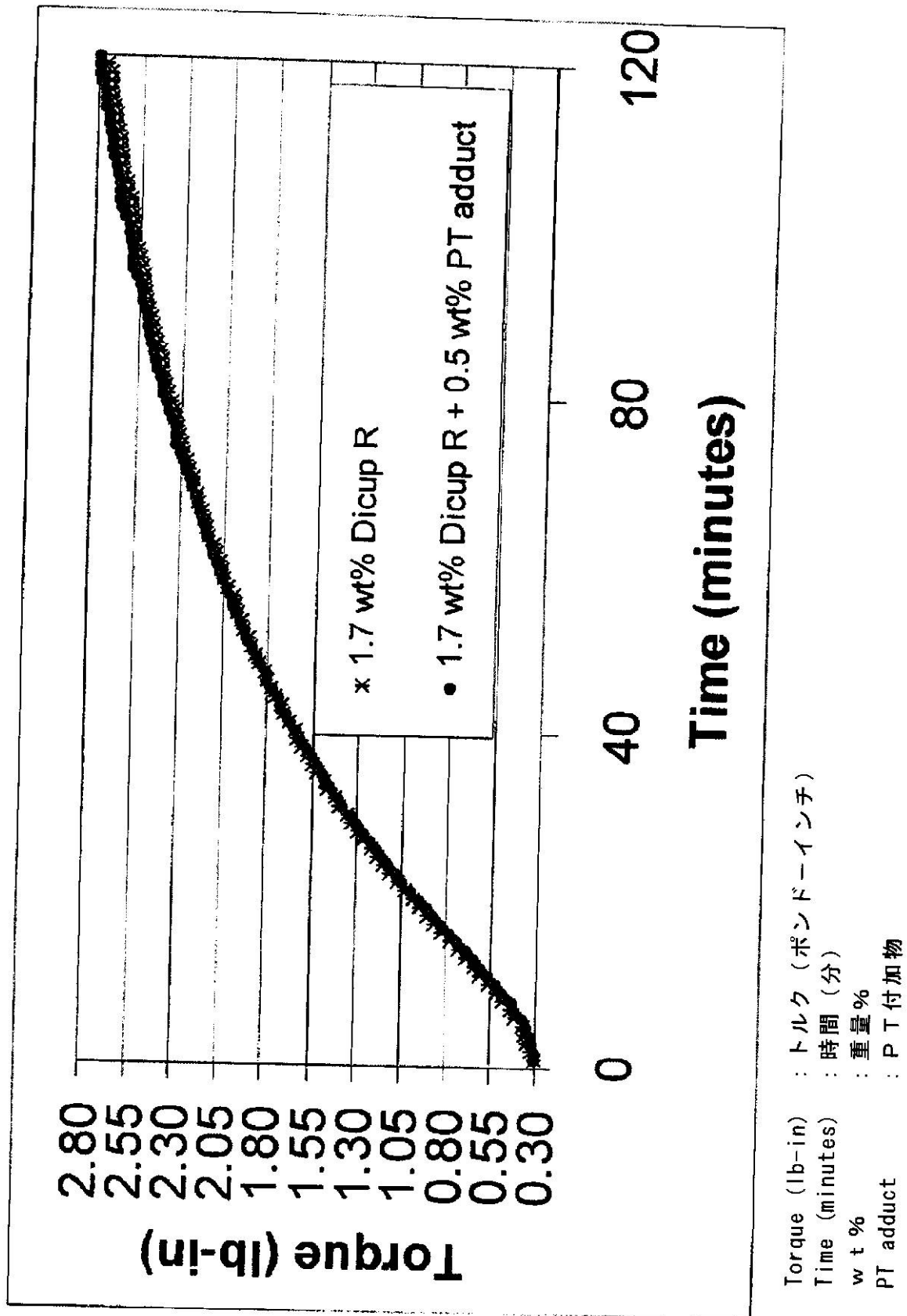
【図 4】



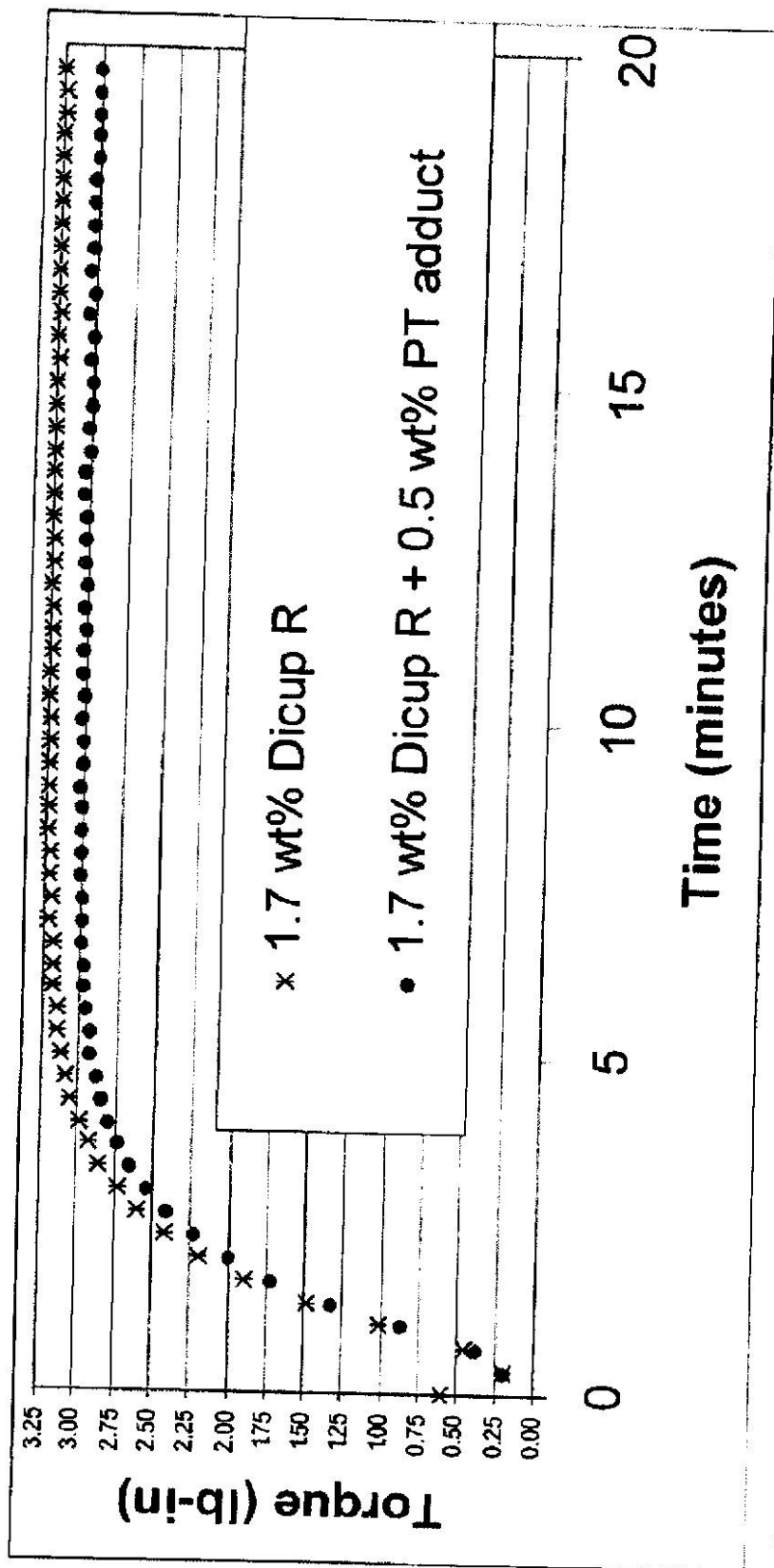
【図 5】



【図 6】



【図 7】



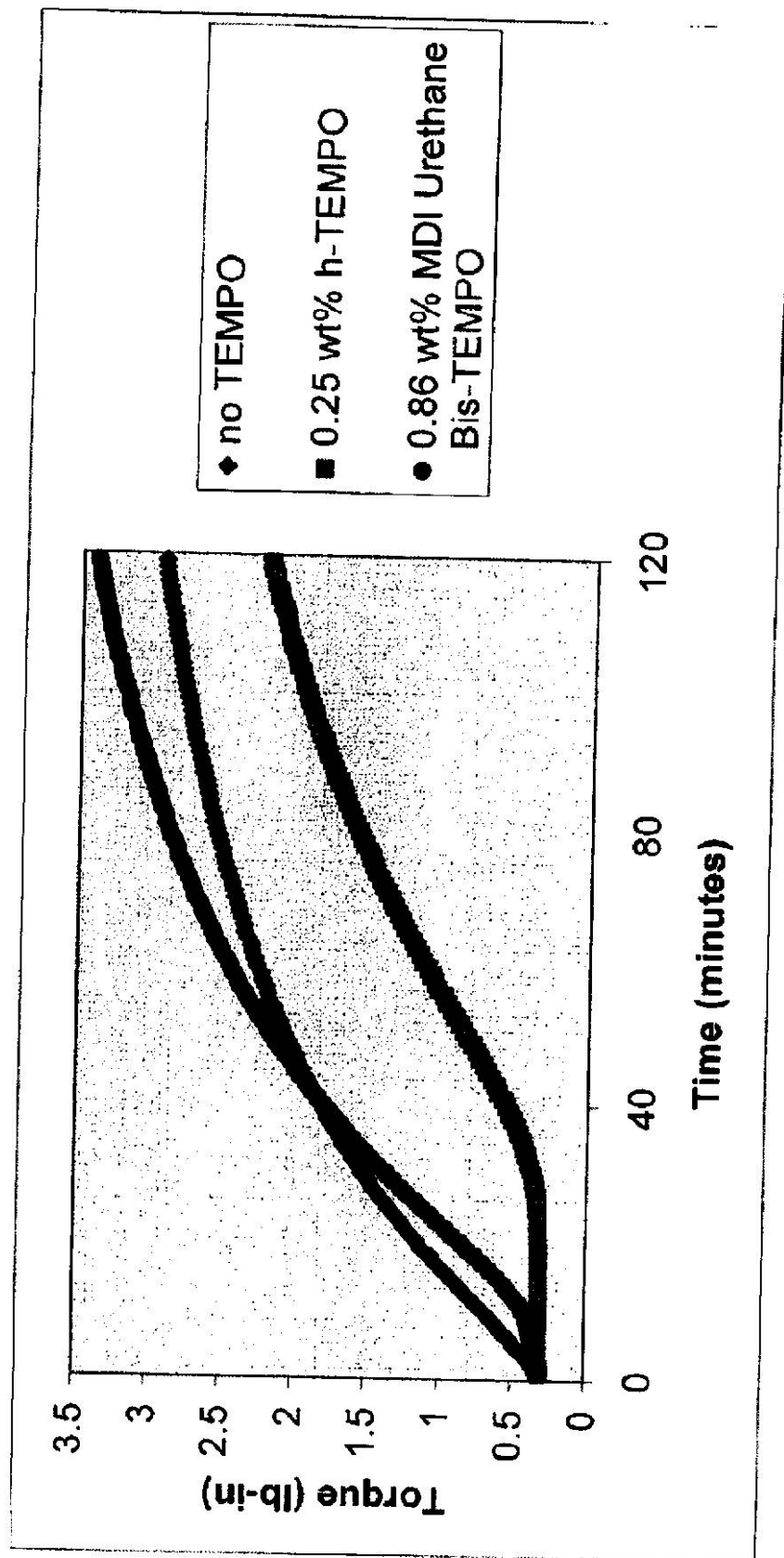
Torque (lb-in) : トルク (ポンド・インチ)

Time (minutes) : 時間 (分)

wt % : 重量%

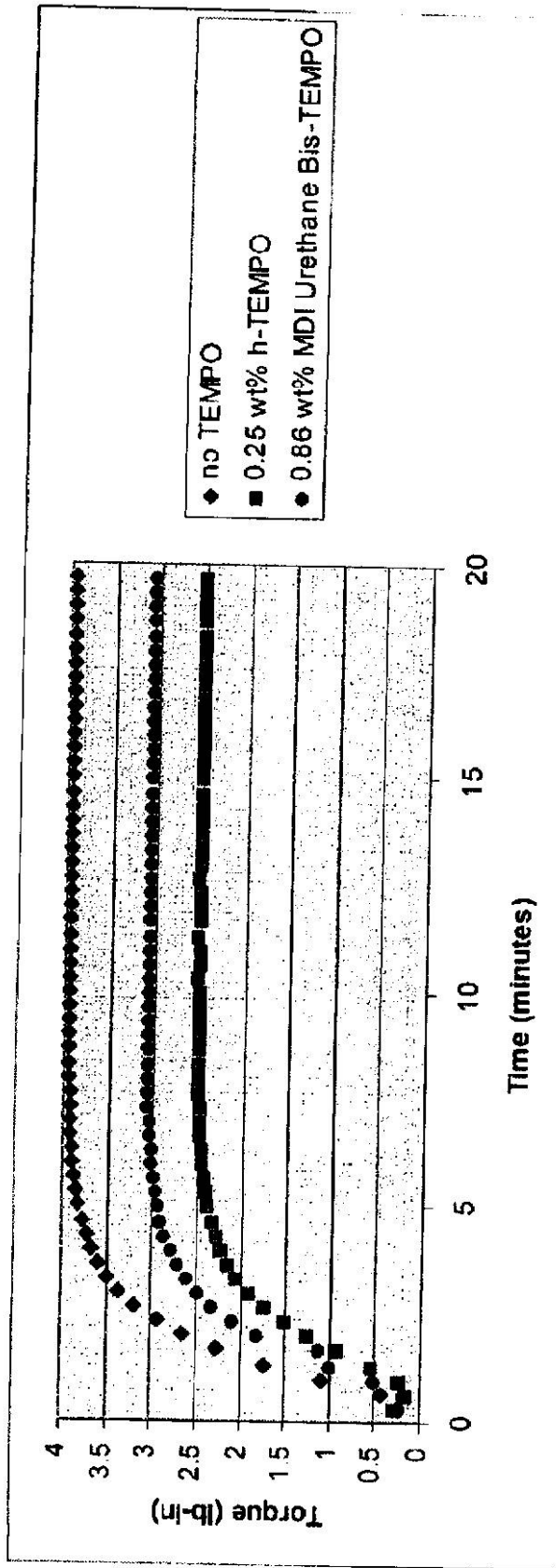
PT adduct : P T 付加物

【図 8】



Torque (lb-in) : トルク (ポンド・インチ)
 Time (minutes) : 時間 (分)
 wt % : 重量 %
 no TEMPO : TEMPOなし
 MDI Urethane Bis-TEMPO : MDIウレタンビス-TEMPO

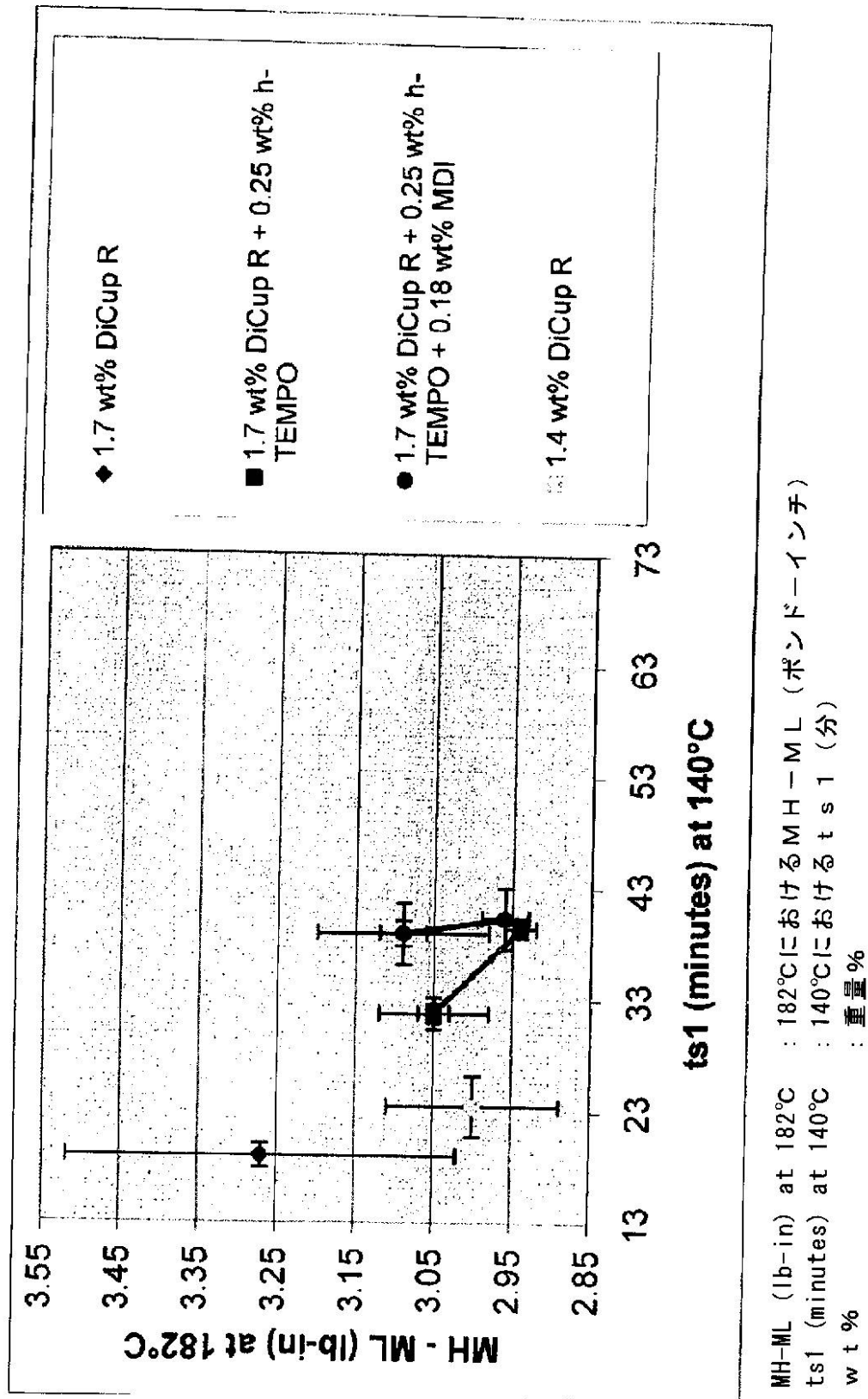
【図 9】



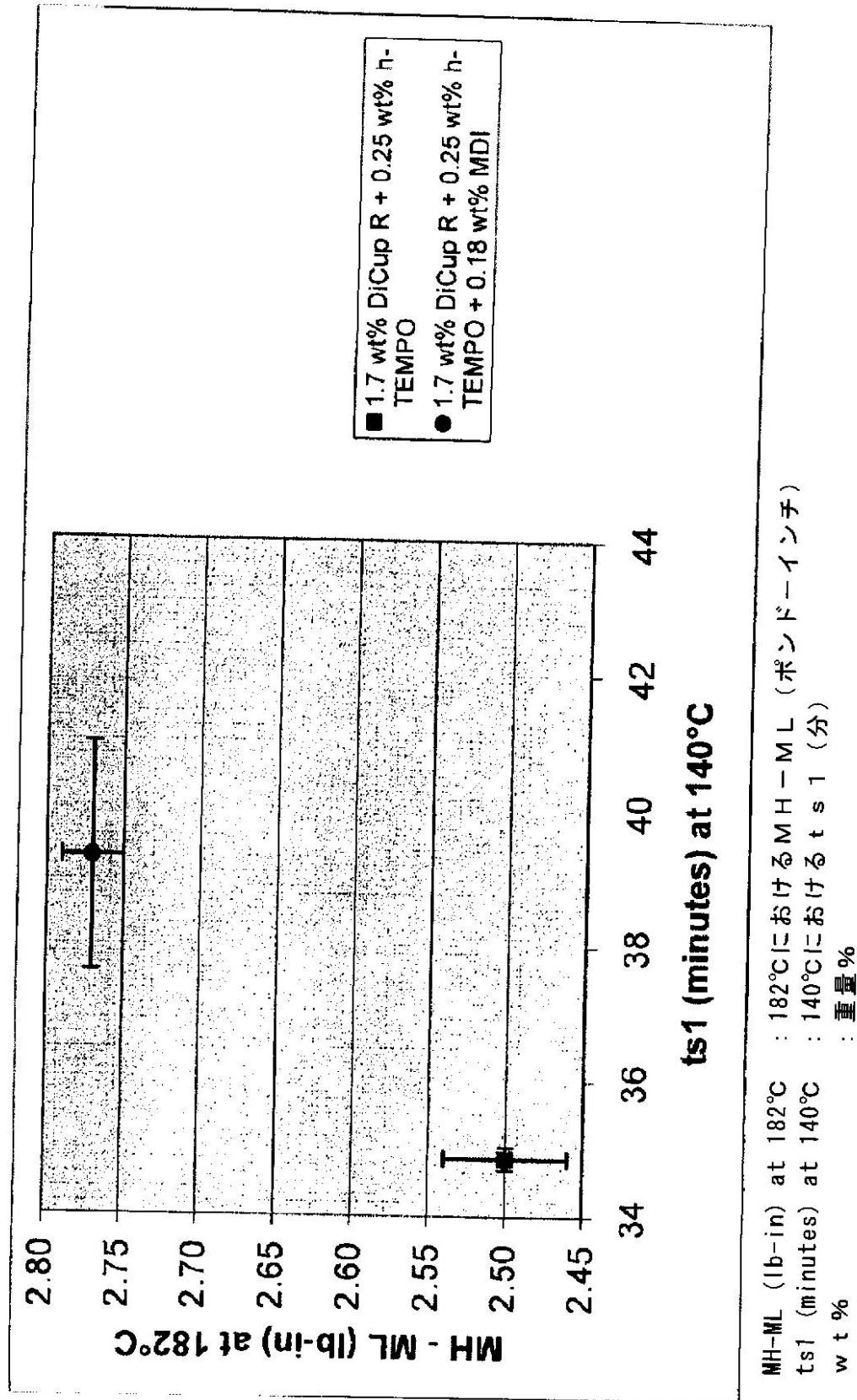
Torque (lb-in)
 Time (minutes)
 wt %
 no TEMPO
 MDI Urethane Bis-TEMPO

: トルク (ポンドーインチ)
 : 時間 (分)
 : 重量 %
 : TEMPOなし
 : MDI ウレタンビス-TEMPO

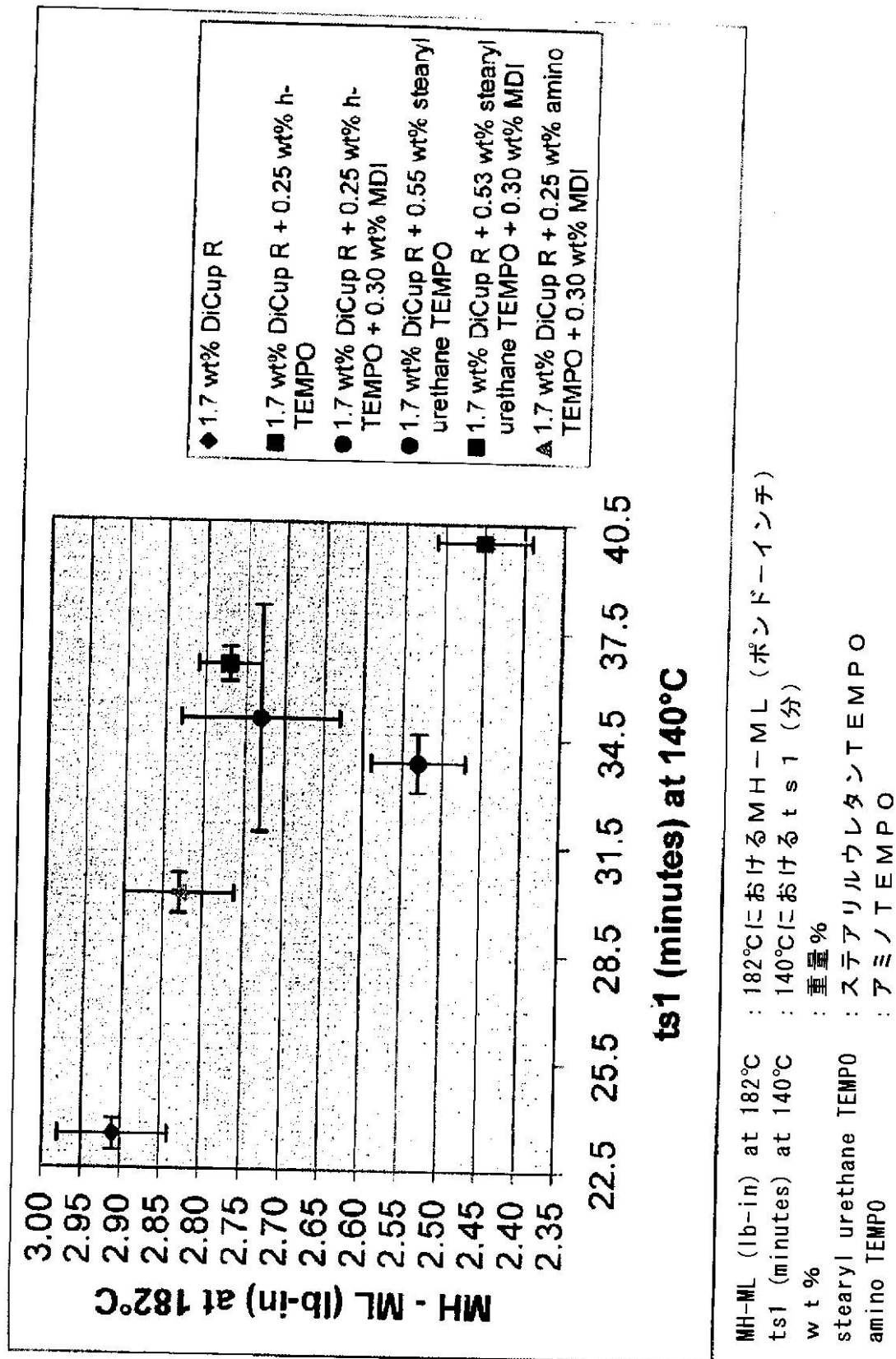
【図 10】



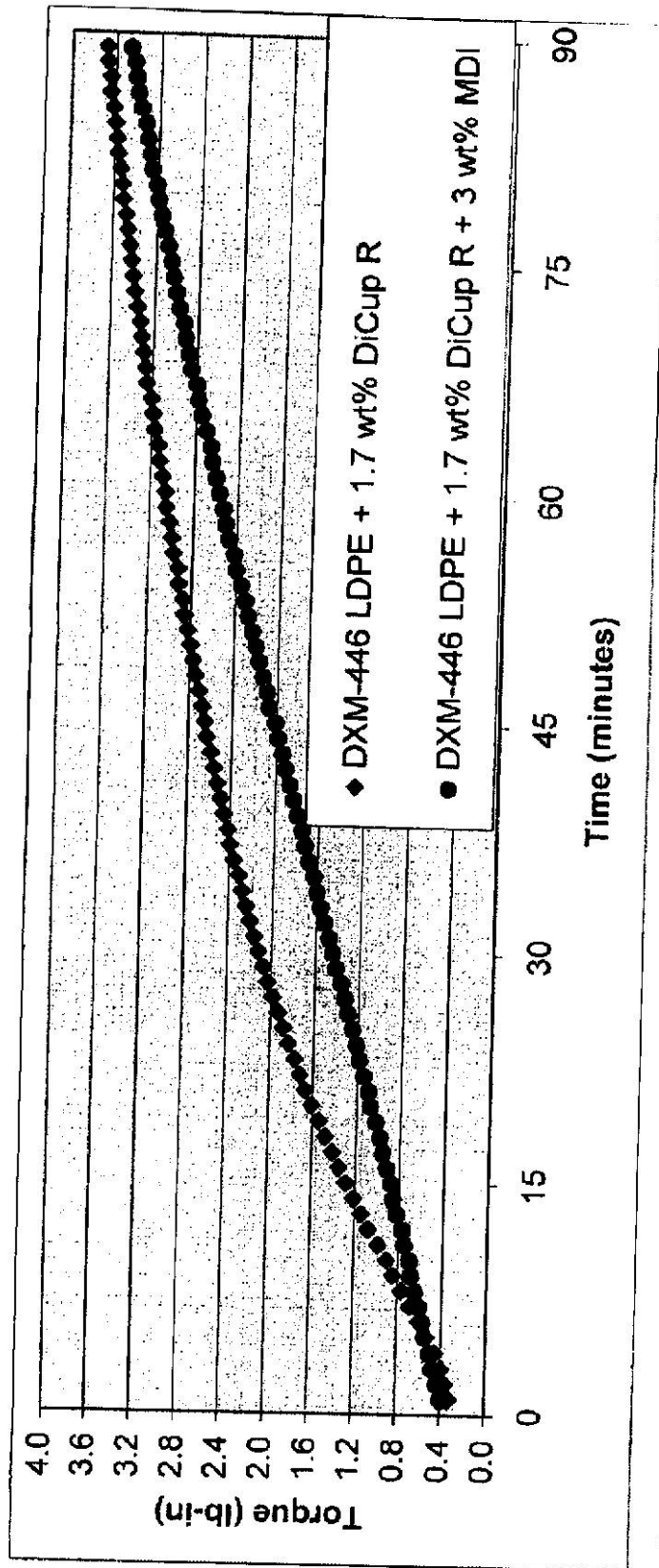
【図 11】



【図 12】

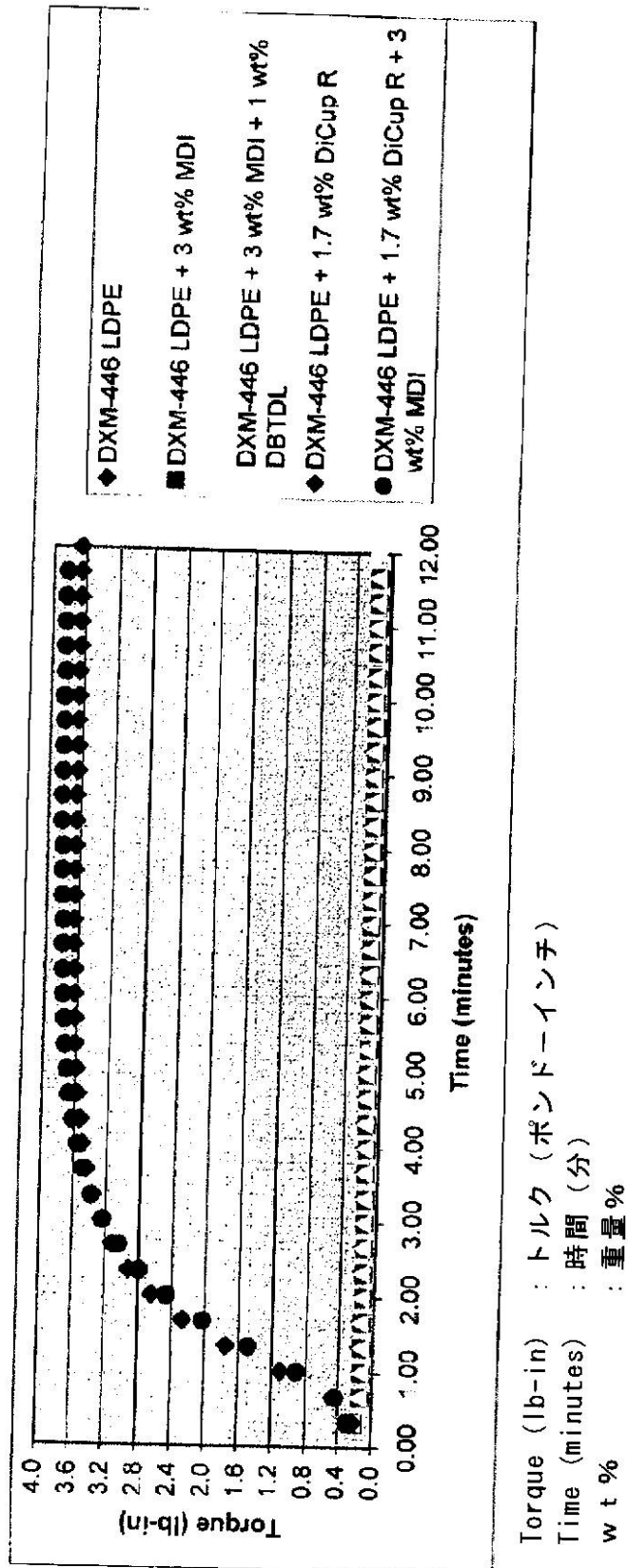


【図 13】

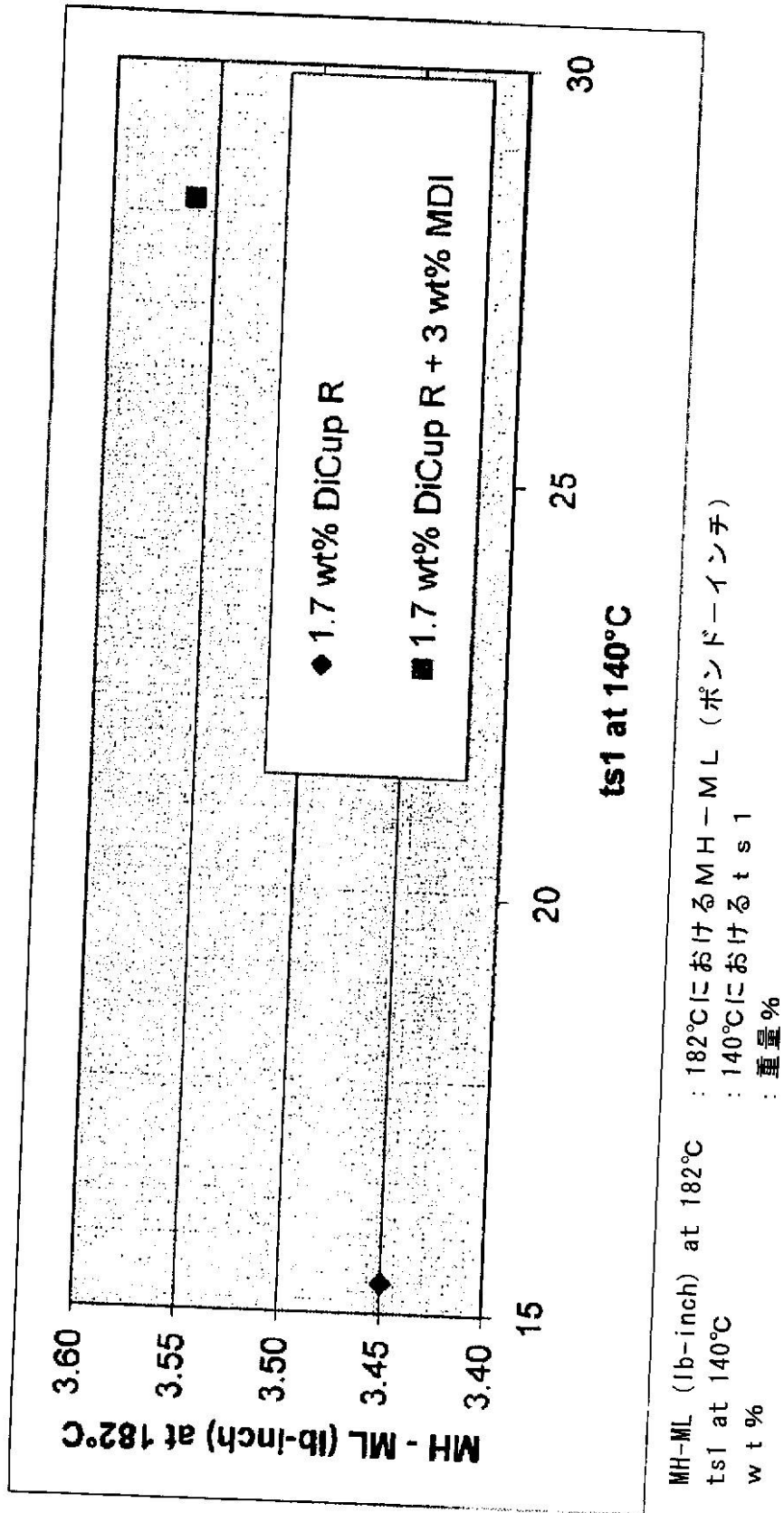


Torque (lb-in) : トルク (ポンドーインチ)
 Time (minutes) : 時間 (分)
 wt % : 重量%

【図 14】



【図 15】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2008/056517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08J3/24 C08K5/00 C08K5/101 C08K5/29		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 168 069 A (SPALDING & EVENFLO) 11 June 1986 (1986-06-11) claims; table 1	1-5, 13, 14, 25-29
X	US 3 711 454 A (USAMOTO T ET AL) 16 January 1973 (1973-01-16) the whole document	1-5, 13, 14, 25-29
X	US 3 954 907 A (SCHÖBER DONALD L) 4 May 1976 (1976-05-04) claims 1, 26, 30; examples 3, 12, 14	1-3, 10, 13-17, 23, 24
A	JP 06 306210 A (TOYODA GOSEI KK) 1 November 1994 (1994-11-01) abstract	1
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 September 2008		Date of mailing of the international search report 17/09/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Degrendel, Magali

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/056517

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 504 920 A (ATOCHM NORTH AMERICA ELF [US]) 23 September 1992 (1992-09-23) page 5, lines 47-50; claims 1,10	1-3,6-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2008/056517

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2008 /056517

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-5, 11-19, 22-52 (part)

The scorch inhibitor and/or cure booster is an isocyanate or a diisocyanate

2. claims: 1-24 (part)

the scorch inhibitor is a (meth)acrylate

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/056517

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 2168069	A	11-06-1986	AU	580638 B2	19-01-1989
			AU	4942785 A	19-06-1986
			CA	1248673 A1	10-01-1989
			DE	3541828 A1	12-06-1986
			ES	8800611 A1	01-02-1988
			FR	2574417 A1	13-06-1986
			IT	1182079 B	30-09-1987
			JP	61149177 A	07-07-1986
			NZ	214293 A	29-05-1989
			SE	8505837 A	11-06-1986
ZA	8508579 A	29-07-1987			
US 3711454	A	16-01-1973	NONE		
US 3954907	A	04-05-1976	AU	8695075 A	02-06-1977
			BE	835966 A1	26-05-1976
			BR	7507823 A	10-08-1976
			CA	1069243 A1	31-12-1979
			DE	2553066 A1	14-10-1976
			FR	2292739 A1	25-06-1976
			GB	1529844 A	25-10-1978
			IN	144419 A1	06-05-1978
			IT	1049814 B	10-02-1981
			JP	974565 C	19-10-1979
			JP	51077647 A	06-07-1976
			JP	54008500 B	16-04-1979
			NL	7513807 A	31-05-1976
			SE	413900 B	30-06-1980
			SE	7513321 A	28-05-1976
JP 6306210	A	01-11-1994	NONE		
EP 0504920	A	23-09-1992	AT	168123 T	15-07-1998
			BR	9200992 A	24-11-1992
			CA	2063478 A1	23-09-1992
			DE	69226108 D1	13-08-1998
			DE	69226108 T2	11-03-1999
			JP	3182199 B2	03-07-2001
			JP	5209085 A	20-08-1993
			MX	9201255 A1	01-10-1992

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 0 8 J 3/24 (2006.01) C 0 8 J 3/24 C E S

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 チャウダハリー, ブハラット, アイ.

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 5 4 0, プリンストン, ミシェル コート 1 4

(72)発明者 イートン, ロバート, エフ.

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 5 0 2, ベレ ミード, ミル ポンド ロード 6 7

Fターム(参考) 4F070 AA06 AA13 AA16 AA18 AA33 AA59 AB04 AB08 AC44 AC45

AC56 AE08 AE30 GA05 GA07

4J002 AC031 BB031 BB061 BB151 BB241 BB271 BC061 BN151 CP031 EH078

EK036 EK066 EQ016 ER007 EU039 FD146 FD147 FD207 FD208 FD209

【要約の続き】

PO化合物、例えば4-ヒドロキシーTEMPOと組み合わせて使用することができる。