



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월07일
(11) 등록번호 10-2633907
(24) 등록일자 2024년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/14 (2006.01) C08K 5/08 (2006.01)
C08K 5/32 (2006.01) C08K 5/3435 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/14 (2013.01)
C08K 5/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7008214(분할)
(22) 출원일자(국제) 2015년12월04일
심사청구일자 2023년03월08일
(85) 번역문제출일자 2023년03월08일
(65) 공개번호 10-2023-0038811
(43) 공개일자 2023년03월21일
(62) 원출원 특허 10-2017-7016559
원출원일자(국제) 2015년12월04일
심사청구일자 2020년11월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/063854
(87) 국제공개번호 WO 2016/094200
국제공개일자 2016년06월16일
(30) 우선권주장
62/089,384 2014년12월09일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP11049865 A*
KR100735589 B1*
US20020177671 A1
US20110147986 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
알케마 인코포레이티드
미국 펜실베이니아주 19406 킹 오브 프리시아 퍼스트 애비뉴 900
(72) 발명자
펠리스 레오나르드 에이치.
미국 펜실베이니아주 19335 다우닝타운 레드 테일 씨클 204
파블렉 윌리엄 피.
미국 펜실베이니아주 17578 스티븐스 테라스 애비뉴 26
들루즈네스키 피터 알.
미국 펜실베이니아주 19438 할리스빌 페어웨이 드라이브 184
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 서진화

(54) 발명의 명칭 액체 등급 및 용융성 고체 등급의 스코치 보호 과산화물

(57) 요약

유기 과산화물 제형의 구현에는 더 긴 스코치(scorch) 시간 보호를 제공하고, 더 적은 첨가제를 필요로 한다. 본 과산화물 제형은, 예를 들어 적어도 하나의 유기 과산화물, 적어도 하나의 니트록사이드-함유 화합물(예를 들어, 4-하이드록시-TEMPO), 및 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물(예를 들어, 모노-tert-부틸하이드로퀴논)을 포함할 수 있다. 본 발명의 구현에는 스코치 지연제를 포함하는 유기 과산화물 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 구현에는 또한 가교결합성 탄성중합체 조성물, 탄성중합체를 경화시키는 공정, 및 그러한 공정에 의해 제조된 제품에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/32 (2013.01)

C08K 5/3435 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

산소의 존재 하에서 고체 탄성중합체 조성물을 경화시키기 위한, 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형으로서,

적어도 하나의 유기 과산화물,

4-하이드록시 TEMPO (4-OHT) 및 TEMPO (2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실) 중 적어도 하나 이상인, 적어도 하나의 니트록사이드-함유 화합물,

모노-tert-부틸하이드로퀴논 (MTBHQ); 하이드로퀴논; 하이드로퀴논 모노-메틸 에테르 (HQMME); 모노-t-아밀하이드로퀴논, 및 디-t-아밀 하이드로퀴논 중 적어도 하나 이상인, 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물, 및

선택적으로 불활성 충전제, 가공 오일, 가공 조제(aid), 안료, 염료, 점착부여제, 왁스, 보강 조제, UV 안정화제, 발포제, 활성화제, 오존분해방지제 및 보조제 중 하나 이상의 균질한 블렌드로 이루어지며,

상기 고체 유기 과산화물 제형은 액체 또는 용융성이고 상기 고체 탄성중합체를 경화시키는 것인, 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 니트록사이드-함유 화합물은 4-OHT를 포함하는 것인, 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 니트록사이드-함유 화합물은 TEMPO (2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실)인, 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물은 MTBHQ를 포함하는 것인, 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물은 HQMME를 포함하는 것인, 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 과산화물은 디알킬 퍼옥사이드, 퍼옥시케탈, 퍼옥시에스테르, 모노퍼옥시 카르보네이트 또는 하이드로퍼옥사이드 과산화물 중 하나 이상을 포함하는 것인, 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형은 분무가능한, 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형은 불활성 충전제 상에 분무되는, 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형.

청구항 9

적어도 하나의 유기 과산화물, 적어도 하나의 니트록사이드-함유 화합물, 및 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물을 혼합하는 단계를 포함하는, 제1항의 유기 과산화물 제형의 제조 방법.

청구항 10

적어도 하나의 고체 탄성중합체, 및 제1항의 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형을 포함하는, 탄성중합체 조성물.

청구항 11

산소의 존재 하에서 탄성중합체 조성물을 경화시키는 방법으로서,

산소의 존재 하에 탄성중합체 조성물을 경화시키는 단계를 포함하며,

상기 탄성중합체 조성물은 적어도 하나의 고체 탄성중합체, 및 제1항의 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형을 포함하는 것인, 방법.

청구항 12

제11항의 방법에 따라 제조된 탄성중합체 물품.

청구항 13

고체 탄성중합체 조성물을 경화시키기 위한, 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형으로서,

적어도 하나의 유기 과산화물,

4-하이드록시 TEMPO (4-OHT)인 적어도 하나의 니트록사이드-함유 화합물,

모노-tert-부틸하이드로퀴논 (MTBHQ); 하이드로퀴논; 하이드로퀴논 모노-메틸 에테르 (HQMME); 모노-t-아밀하이드로퀴논, 및 디-t-아밀 하이드로퀴논 중 적어도 하나 이상인, 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물,

알릴, 메타크릴, 및 아크릴로 이루어진 군으로부터 선택되고 동일하거나 상이할 수 있는 적어도 2개의 작용기를 갖는 모이어티를 포함하는, 적어도 하나의 가교결합 보조제, 및

선택적으로 불활성 충전제, 가공 오일, 가공 조제, 안료, 염료, 점착부여제, 왁스, 보강 조제, UV 안정화제, 발포제, 활성화제, 오존분해방지제 및 보조제 중 하나 이상의 균질한 블렌드로 이루어진, 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 적어도 하나의 과산화물은 디알킬 퍼옥사이드, 퍼옥시케탈, 퍼옥시에스테르, 모노퍼옥시 카르보네이트 또는 하이드로퍼옥사이드 과산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 과산화물인, 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형은 분무가능한, 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형은 불활성 충전제 상에 분무되는, 액체 또는 용융성 고체 유기 과산화물 제형.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 증가된 스코치(scorch) 보호를 갖는 액체 또는 용융성 고체 과산화물 제형을 생성하기 위한 조성물 및 방법, 그리고 그러한 방법에 의해 제조된 제품에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 열가소성 중합체 및 탄성중합체, 및 이들의 혼합물을 가교결합시키기 위해 유기 과산화물이 일반적으로 사용되는데, 이는 최종 생성물이 비가교결합된 열가소성 물질 및/또는 황 경화된 탄성중합체와 비교하여 가압 하에서의 더 낮은 잔류(영구) 변형 및 개선된 열 에이징(thermal aging)과 같은 높은 기계적 및 물리적 요건을 충족시킬 것을 필요로 할 때 그러하다. 열가소성 물질 및 탄성중합체 둘 모두는 실온에서 고체 재료이기 때문에, 자유 라디칼 가교결합제 및 임의의 기타 다른 원하는 성분, 예컨대 염료, 안료, 충전제, 산화방지제, UV 및 열 안정화제 등을 중합체 내로 첨가하기 위해서, 이러한 중합체들은 중합체들이 혼합 장비에서 유동되게 하기에 충분히 상승된 온도에서 자유 라디칼 가교결합제 및 임의의 기타 다른 원하는 성분과 기계적으로 혼합되어야 한다.
- [0003] 가교결합 기간 및 자유 라디칼 전구체의 첨가로부터 가교결합을 개시할 때까지의 시간(스코치(scorch) 시간)은 가교결합제로서 사용된 자유 라디칼 개시제의 열 분해 속도(편의상 반감기로 표현됨)에 좌우된다. 최종 가교결합 속도 또는 밀도의 희생 없이 제조업자에게 제공될 수 있는 스코치의 개시 전의 가공 시간이 더 길수록, 그것은 더 유리하게 될 것이며, 이는 시간 및 온도 관계가 자유 라디칼 개시제의 적절한 분해의 출발을 가져올 때 밀링(milling), 뱅버리(Banbury), 또는 압출과 같은 통상적인 혼합 또는 배합 방법으로 스코치가 개시되기 때문이다. 이것이 너무 곧바로 일어나면, 배합하고자 하는 중합체의 덩어리 내에 겔 입자들이 형성되어, 최종 생성물에서 불균질성을 야기할 수 있다. 과도한 스코치는 재료의 가소 특성을 감소시켜, 그것이 더 이상 가공될 수 없게 되며, 이에 따라 전체 배치(batch)의 손실로 이어진다.
- [0004] 스코치 시간을 연장하기 위한 여러 시도가 이루어져 왔다. 미국 특허 5,245,084는 특정 그룹의 하이드로퀴논 및 해당 적용에서 통상적으로 사용되는 가교결합 촉진제들로부터 선택되는 가교결합 촉진제와 조합하여, 열가소성 물질 및 탄성중합체를 가교결합하기에 적합한 유기 과산화물을 사용하는 것을 개시한다. 미국 특허 6,197,231은 열가소성 물질, 탄성중합체 및 이들의 혼합물에 대한 경화 시간 또는 경화 밀도에 부정적인 영향 없이 스코치 시간을 연장시키기 위하여 하이드로퀴논, 가교결합 촉진제 및 알려진 황 방출성 황 가속제와 조합한 자유 라디칼 개시제(유기 과산화물 또는 특정 부류의 아조 개시제 중 어느 하나)의 배합물의 사용을 교시한다.
- [0005] 충전제 상의 여러 시판 등급의 확대된 유기 과산화물 제형이 있다. 그러나, 유기 과산화물 중에서의 고체 첨가제들의 불량한 용해성으로 인해, 충분한 스코치 보호를 제공하고 충전제를 함유하지 않거나 낮은 양의 충전제를 함유하는 액체 과산화물 제형 또는 균질한 용융성 고체를 생성하는 것은 가능하지 않았다. 더 긴 스코치 시간 및 더 낮은 로딩량의 첨가제를 갖는 유기 과산화물 제형을 갖는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명의 구현에는 스코치 지연제를 포함하는 유기 과산화물 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 구현에는 또한 가교결합성 탄성중합체 조성물, 탄성중합체를 경화시키는 공정, 및 그러한 공정에 의해 제조된 제품에 관한 것이다.
- [0007] 스코치 지연제 4-하이드록시-TEMPO(4-OHT; 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실) 및 모노-tert-부틸하이드로퀴논(MTBHQ)은 유기 과산화물 중에서 매우 제한된 용해성을 갖는다. 그러나, 본 출원인들은 2 종의 지연제(4-OHT 및 MTBHQ)의 블렌드가, 유기 과산화물 제형에 필요한 총 첨가제를 줄이면서 더 긴 스코치 시간을 제공한다는 것을 예기치 않게도 알아내었다. 이러한 예기치 않은 상승작용은, 이들 두 부류의 화합물의 블렌드를 사용할 때, 상당히 더 적게 요구되기 때문에 과산화물 내로의 첨가제 패키지의 더 용이한 용해를 가능하게 한다.
- [0008] 본 발명의 구현예에 따르면, 충전제를 필요로 하지 않고서, 또는 아주 적은 충전제의 사용으로 균질한 액체 및 용융성 고체 과산화물 제형이 생성될 수 있다. 더욱이, 과산화물 제형을 용융시키거나 액체 제형을 충전제 상에 분무하는 것이 요구된다면, 그러한 형태가 요구된다.
- [0009] 본 발명의 과산화물 제형에 대한 응용의 비제한적인 예에는 가교결합된 HDPE 회전 성형을 위한 유기 과산화물의 액체 및 충전제-확대 등급의 사용; PEX-a 파이프 생산; 사출 성형, 압축 성형, 전사 성형 가교결합 제품; 와이

어 및 케이블; 일반적인 가교결합된 탄성중합체, 고무 및 중합체; 말레인 무수물(MAH) 및 글리시딜 메타크릴레이트와 같은 작용제의 그래프팅 및 중합체 분자량의 변경; TPV(thermoplastic vulcanizate, 열가소성 가황물)의 생성을 위한 동적 가황; 및 가교결합된 고무 또는 중합체 품이 포함된다.

[0010] 본 발명의 구현에는 적어도 하나의 유기 과산화물, 적어도 하나의 니트록사이드-함유 화합물(예를 들어, 4-OHT), 및 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물(예를 들어, MTBHQ)을 포함하거나, 이들로 본질적으로 이루어지거나, 이들로 이루어진 유기 과산화물 제형에 관한 것이다. 본 제형은 종래 기술 제형에 비하여 더 긴 스코치 시간 보호 및 더 적은 총 첨가제를 제공한다.

[0011] 본 발명의 구현에는 또한 적어도 하나의 탄성중합체, 적어도 하나의 유기 과산화물, 적어도 하나의 니트록사이드-함유 화합물(예를 들어, 4-OHT), 및 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물(예를 들어, MTBHQ)을 포함하거나, 이들로 본질적으로 이루어지거나, 이들로 이루어진 탄성중합체 조성물에 관한 것이다.

[0012] 본 발명의 구현에는 또한 탄성중합체 조성물을 경화시키는 공정에 관한 것으로, 상기 공정은 산소의 존재 하에서 탄성중합체 조성물을 경화시키는 단계를 포함하거나, 이로 본질적으로 이루어지거나, 이로 이루어지며, 탄성중합체 조성물은 적어도 하나의 탄성중합체, 적어도 하나의 유기 과산화물, 적어도 하나의 니트록사이드-함유 화합물(예를 들어, 4-OHT), 및 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물(예를 들어, MTBHQ)을 포함하거나, 이들로 본질적으로 이루어지거나, 이들로 이루어진다. 본 발명의 구현에는 또한 이러한 공정에 의해 제조된 제품에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 출원인들은 적어도 하나의 니트록사이드-함유 화합물(예를 들어, 4-OHT)과 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물(예를 들어, MTBHQ)의 블렌드가, 더 긴 스코치 시간을 갖고 제형에서 더 적은 총 첨가제가 필요한 유기 과산화물 제형을 제공한다는 것을 발견하였다. 이러한 예기치 않은 상승작용은, 이들 두 부류의 화합물의 블렌드를 사용할 때, 상당히 더 적게 요구되기 때문에 과산화물 내로의 첨가제 패키지의 더 용이한 용해를 가능하게 한다.

[0014] 본 발명의 일 양태는 적어도 하나의 유기 과산화물, 적어도 하나의 니트록사이드-함유 화합물(예를 들어, 4-하이드록시-TEMPO(4-OHT)), 및 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물(예를 들어, 모노-tert-부틸하이드로퀴논(MTBHQ))을 포함하거나, 이들로 본질적으로 이루어지거나, 이들로 이루어진 유기 과산화물 제형에 관한 것이다. 본 제형은 종래 기술 제형에 비하여 더 긴 스코치 시간 보호 및 더 적은 총 첨가제를 제공한다.

[0015] 열에 의한 분해를 거쳐서 원하는 경화(가교결합) 반응을 개시할 수 있는 라디칼을 발생시키는 것으로 알려진 모든 그러한 유기 과산화물이 본 발명의 제형에 사용하기에 적합한 것으로 고려된다. 비제한적인 예에는 디알킬 퍼옥사이드, 디퍼옥시케탈, 모노-퍼옥시 카르보네이트, 환형 케톤 퍼옥사이드, 디아실 퍼옥사이드, 오가노설폰일 퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르 및 실온 안정성 고체 퍼옥시디카르보네이트가 포함된다. 적어도 하나의 구현예에서, 유기 과산화물은 디알킬 퍼옥사이드, 퍼옥시케탈, 환형 케톤 퍼옥사이드, 모노퍼옥시카르보네이트, 퍼옥시에스테르 및 디아실 퍼옥사이드로부터 선택된다.

[0016] 모든 이들 부류의 유기 과산화물에 대한 과산화물 명칭 및 물리적 특성은 문헌["Organic Peroxides" by Jose Sanchez and Terry N. Myers; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Ed., Volume 18, (1996)]에서 찾을 수 있으며, 이의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0017] 예시적인 디알킬 퍼옥사이드 개시제는

[0018] 디-t-부틸 퍼옥사이드;

[0019] t-부틸 쿠밀 퍼옥사이드;

[0020] 2,5-디(쿠밀퍼옥시)-2,5-디메틸 헥산;

[0021] 2,5-디(쿠밀퍼옥시)-2,5-디메틸 헥신-3;

[0022] 4-메틸-4-(t-부틸퍼옥시)-2-펜탄올;

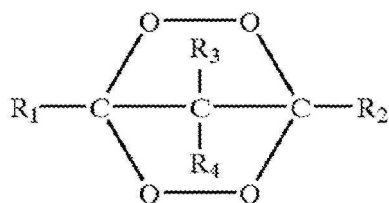
[0023] 4-메틸-4-(t-아밀퍼옥시)-2-펜탄올;

[0024] 4-메틸-4-(쿠밀퍼옥시)-2-펜탄올;

[0025] 4-메틸-4-(t-부틸퍼옥시)-2-펜타논;

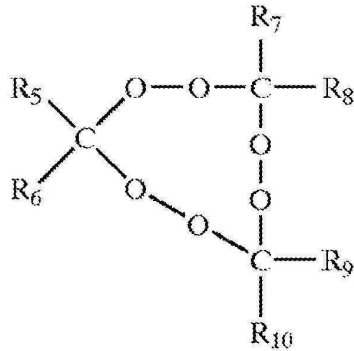
- [0026] 4-메틸-4-(t-아밀퍼옥시)-2-펜타논;
- [0027] 4-메틸-4-(쿠밀퍼옥시)-2-펜타논;
- [0028] 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산;
- [0029] 2,5-디메틸-2,5-디(t-아밀퍼옥시)헥산;
- [0030] 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신-3;
- [0031] 2,5-디메틸-2,5-디(t-아밀퍼옥시)헥신-3;
- [0032] 2,5-디메틸-2-t-부틸퍼옥시-5-하이드로퍼옥시헥산;
- [0033] 2,5-디메틸-2-쿠밀퍼옥시-5-하이드로퍼옥시 헥산;
- [0034] 2,5-디메틸-2-t-아밀퍼옥시-5-하이드로퍼옥시헥산;
- [0035] m/p-알파, 알파-디[(t-부틸퍼옥시)이소프로필]벤젠;
- [0036] 1,3,5-트리스(t-부틸퍼옥시)이소프로필벤젠;
- [0037] 1,3,5-트리스(t-아밀퍼옥시)이소프로필벤젠;
- [0038] 1,3,5-트리스(쿠밀퍼옥시)이소프로필벤젠;
- [0039] 디[1,3-디메틸-3-(t-부틸퍼옥시)부틸]카르보네이트;
- [0040] 디[1,3-디메틸-3-(t-아밀퍼옥시)부틸]카르보네이트;
- [0041] 디[1,3-디메틸-3-(쿠밀퍼옥시)부틸]카르보네이트;
- [0042] 디-t-아밀 퍼옥사이드;
- [0043] 디쿠밀 퍼옥사이드;
- [0044] t-부틸퍼옥시-메타-이소프로페닐-쿠밀 퍼옥사이드;
- [0045] t-아밀 쿠밀 퍼옥사이드;
- [0046] t-부틸-이소프로페닐쿠밀퍼옥사이드;
- [0047] 2,4,6-트리(부틸퍼옥시)-s-트리아진;
- [0048] 1,3,5-트리[1-(t-부틸퍼옥시)-1-메틸에틸]벤젠
- [0049] 1,3,5-트리-[(t-부틸퍼옥시)-이소프로필]벤젠;
- [0050] 1,3-디메틸-3-(t-부틸퍼옥시)부탄올;
- [0051] 1,3-디메틸-3-(t-아밀퍼옥시)부탄올; 및 이들의 혼합물
- [0052] 을 포함한다.
- [0053] 본 발명에 의해 고려되는, 단독으로 또는 기타 다른 자유 라디칼 개시제와 조합하여 사용될 수 있는 기타 다른 디알킬퍼옥사이드는 하기 화학식으로 나타낸 군으로부터 선택되는 것들이며,
- R4c1ccc(cc1)C(C)(C)OOCC(C)(C)c2ccccc2R5
- [0054]
- [0055] 상기 식에서, R₄ 및 R₅는 독립적으로 메타 또는 파라 위치에 있을 수 있고 동일하거나 상이하고, 수소 또는 1 개 내지 6 개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 알킬로부터 선택된다. 디쿠밀 퍼옥사이드 및 이소프로필쿠밀 쿠밀 퍼옥사이드가 예시적이다.
- [0056] 기타 다른 디알킬 퍼옥사이드는

- [0057] 3-쿠밀퍼옥시-1,3-디메틸부틸 메타크릴레이트;
- [0058] 3-t-부틸퍼옥시-1,3-디메틸부틸 메타크릴레이트;
- [0059] 3-t-아밀퍼옥시-1,3-디메틸부틸 메타크릴레이트;
- [0060] 트리(1,3-디메틸-3-t-부틸퍼옥시 부틸옥시)비닐 실란;
- [0061] 1,3-디메틸-3-(t-부틸퍼옥시)부틸 N-[1-{3-(1-메틸에테닐)-페닐}1-메틸에틸]카르바메이트;
- [0062] 1,3-디메틸-3-(t-아밀퍼옥시)부틸 N-[1-{3(1-메틸에테닐)-페닐}-1-메틸에틸]카르바메이트;
- [0063] 1,3-디메틸-3-(쿠밀퍼옥시)부틸 N-[1-{3-(1-메틸에테닐)-페닐}-1-메틸에틸]카르바메이트
- [0064] 를 포함한다.
- [0065] 디퍼옥시케탈 개시제들의 군에서, 바람직한 개시제는
- [0066] 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산;
- [0067] 1,1-디(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산;
- [0068] n-부틸 4,4-디(t-아밀퍼옥시)발레레이트;
- [0069] 에틸 3,3-디(t-부틸퍼옥시)부티레이트;
- [0070] 2,2-디(t-아밀퍼옥시)프로판;
- [0071] 3,6,6,9,9-펜타메틸-3-에톡시카르보닐메틸-1,2,4,5-테트라옥사사이클로노난;
- [0072] n-부틸-4,4-비스(t-부틸퍼옥시)발레레이트;
- [0073] 에틸-3,3-디(t-아밀퍼옥시)부티레이트; 및 이들의 혼합물
- [0074] 을 포함한다.
- [0075] 예시적인 실온 안정성 고체 퍼옥시디카르보네이트는 디(2-페녹시에틸)퍼옥시디카르보네이트; 디(4-t-부틸-사이클로헥실)퍼옥시디카르보네이트; 디미리스틸 퍼옥시디카르보네이트; 디벤질 퍼옥시디카르보네이트; 및 디(이소보르닐)퍼옥시디카르보네이트를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 본 발명의 적어도 하나의 구현예에 따라 사용될 수 있는 기타 다른 퍼옥사이드는 벤조일 퍼옥사이드, 00-t-부틸-0-수소-모노퍼옥시-석시네이트 및 00-t-아밀-0-수소-모노퍼옥시-석시네이트를 포함한다.
- [0076] 예시적인 환형 케톤 퍼옥사이드는 일반 화학식 I, 화학식 II 및/또는 화학식 III을 갖는 화합물이며,
- [0077] [화학식 I]



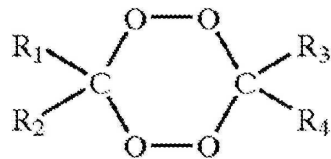
[0078]

[0079] [화학식 II]



[0080]

[0081] [화학식 III]



[0082]

[0083] 상기 식에서, R₁ 내지 R₁₀은 독립적으로 수소, C1 내지 C20 알킬, C3 내지 C20 사이클로알킬, C6 내지 C20 아릴, C7 내지 C20 아르알킬 및 C7 내지 C20 알크아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이들 기는 선형 또는 분지형 알킬 특성을 포함할 수 있으며, R₁ 내지 R₁₀ 각각은 하이드록시, C1 내지 C20 알콕시, 선형 또는 분지형 C1 내지 C20 알킬, C6 내지 C20 아릴옥시, 할로젠, 에스테르, 카르복시, 니트라이드 및 아미도로부터 선택되는 하나 이상의 기로 치환될 수 있고, 예를 들어 가교결합 반응에 사용되는 과산화물 혼합물의 총 활성 산소 함량의 적어도 20%는 화학식 I, 화학식 II 및/또는 화학식 III을 갖는 화합물로부터 기인될 것이다.

[0084] 적합한 환형 케톤 퍼옥사이드의 일부 예에는

[0085] 3,6,9, 트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥시노난(또는 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드 환형 삼량체), 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드 환형 이량체, 및 3,3,6,6,9,9-헥사메틸-1,2,4,5-테트라옥사사이클로노난

[0086] 이 포함된다.

[0087] 퍼옥시 에스테르의 예시적인 예에는

[0088] 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산;

[0089] t-부틸퍼벤조에이트;

[0090] t-부틸퍼옥시 아세테이트;

[0091] t-부틸퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트;

[0092] t-아밀 퍼벤조에이트;

[0093] t-아밀 퍼옥시 아세테이트;

[0094] t-부틸 퍼옥시 이소부티레이트;

[0095] 3-하이드록시-1,1-디메틸 t-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트;

[0096] 00-t-아밀-0-하이드로젠-모노퍼옥시 석시네이트;

[0097] 00-t-부틸-0-하이드로젠-모노퍼옥시 석시네이트;

[0098] 디-t-부틸 디퍼옥시프탈레이트;

[0099] t-부틸퍼옥시 (3,3,5-트리메틸헥사노에이트);

[0100] 1,4-비스(t-부틸퍼옥시카르보)사이클로헥산;

- [0101] t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트;
- [0102] t-부틸-퍼옥시-(시스-3-카르복시)프로피오네이트;
- [0103] 알릴 3-메틸-3-t-부틸퍼옥시 부티레이트
- [0104] 가 포함된다.
- [0105] 예시적인 모노퍼옥시 카르보네이트는
- [0106] 00-t-부틸-0-이소프로필모노퍼옥시 카르보네이트;
- [0107] 00-t-부틸-0-(2-에틸 헥실)모노퍼옥시 카르보네이트;
- [0108] 1,1,1-트리스[2-(t-부틸퍼옥시-카르보닐옥시)에톡시메틸]프로판;
- [0109] 1,1,1-트리스[2-(t-아밀퍼옥시-카르보닐옥시)에톡시메틸]프로판;
- [0110] 1,1,1-트리스[2-(쿠밀퍼옥시-카르보닐옥시)에톡시메틸]프로판;
- [0111] 00-t-아밀-0-이소프로필모노퍼옥시 카르보네이트
- [0112] 를 포함한다.
- [0113] 예시적인 디아실 퍼옥사이드는
- [0114] 디(4-메틸벤조일)퍼옥사이드;
- [0115] 디(3-메틸벤조일)퍼옥사이드;
- [0116] 디(2-메틸벤조일)퍼옥사이드;
- [0117] 디데카노일 퍼옥사이드; 디라우로일 퍼옥사이드;
- [0118] 2,4-디브로모-벤조일 퍼옥사이드;
- [0119] 석신산 퍼옥사이드;
- [0120] 디벤조일 퍼옥사이드;
- [0121] 디(2,4-디클로로-벤조일)퍼옥사이드
- [0122] 를 포함한다.
- [0123] PCT 출원 공개 W09703961 A1(1997년 2월 6일)에 기재된 유형의 이미도 퍼옥사이드가 또한 사용하기에 적합한 것으로 고려되고, 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0124] 바람직한 과산화물은 2,5-디(t-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸 헥산; t-부틸 쿠밀 퍼옥사이드; 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신-3; t-부틸퍼옥시-이소프로페닐쿠밀퍼옥사이드; 3,3,5,7,7-펜타메틸,-1,2,4-트리옥세판; 3,6,9,트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥시노난; m/p-디(t-부틸퍼옥시)디이소프로필 벤젠; m-디(t-부틸퍼옥시)디이소프로필 벤젠; p-디(t-부틸퍼옥시)디이소프로필 벤젠; 디-t-부틸 퍼옥사이드; 디-t-아밀 퍼옥사이드; 디쿠밀 퍼옥사이드; 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산; 1,1-디(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산; n-부틸 4,4-디(t-부틸퍼옥시)발레레이트; 에틸 3,3-디(t-부틸퍼옥시)부티레이트; 00-t-부틸-0-(2-에틸 헥실)모노퍼옥시 카르보네이트; 00-t-부틸-0-이소프로필모노퍼옥시 카르보네이트; 폴리에테르 폴리-t-부틸퍼옥시 카르보네이트; t-부틸퍼옥시벤조에이트; t-부틸퍼옥시아세테이트; t-부틸퍼옥시말레산; 디(4-메틸벤조일)퍼옥사이드; 디벤조일 퍼옥사이드; 디(2,4-디클로로벤조일)퍼옥사이드; 디라우로일 퍼옥사이드; 쿠멘 하이드로퍼옥사이드; 및 디(4-tert-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카르보네이트 중 하나 이상을 포함한다.
- [0125] 더 바람직한 과산화물은 2,5-디(t-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸 헥산; t-부틸 쿠밀 퍼옥사이드; 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신-3; t-부틸퍼옥시-이소프로페닐쿠밀퍼옥사이드; 3,3,5,7,7-펜타메틸,-1,2,4-트리옥세판; 3,6,9,트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥시노난; m/p-디(t-부틸퍼옥시)디이소프로필 벤젠; m-디(t-부틸퍼옥시)디이소프로필 벤젠; p-디(t-부틸퍼옥시)디이소프로필 벤젠; 디-t-부틸 퍼옥사이드; 디쿠밀 퍼옥사이드; 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산; 1,1-디(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산; n-부틸 4,4-디(t-부틸퍼옥시)발레레이트; 에틸 3,3-디(t-부틸퍼옥시)부티레이트; 00-t-부틸-0-(2-에틸 헥실)모노퍼옥시 카르보네이트; 00-t-부틸-0-이소프로필모노퍼옥시 카르보네이트; 폴리에테르 폴리-t-부틸퍼옥시 카르보네이트;

t-부틸퍼옥시벤조에이트; 디벤조일 퍼옥사이드; 디(2,4-디클로로벤조일)퍼옥사이드; 쿠멘 하이드로퍼옥사이드; 및 디(4-tert-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카르보네이트 중 하나 이상을 포함한다.

[0126] 훨씬 더 바람직한 과산화물은 2,5-디(t-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸 헥산; t-부틸 쿠밀 퍼옥사이드; 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신-3; t-부틸퍼옥시-이소프로페닐쿠밀퍼옥사이드; 3,3,5,7,7-펜타메틸, -1,2,4-트리옥세판; m/p-디(t-부틸퍼옥시)디이소프로필 벤젠; m-디(t-부틸퍼옥시)디이소프로필 벤젠; p-디(t-부틸퍼옥시)디이소프로필 벤젠; 디-t-부틸 퍼옥사이드; 디쿠밀 퍼옥사이드; 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산; 1,1-디(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산; n-부틸 4,4-디(t-부틸퍼옥시)발레레이트; 에틸 3,3-디(t-부틸퍼옥시)부티레이트; 00-t-부틸-0-(2-에틸 헥실)모노퍼옥시 카르보네이트; 00-t-부틸-0-이소프로필모노퍼옥시 카르보네이트; 쿠멘 하이드로퍼옥사이드; t-부틸퍼옥시벤조에이트; 디벤조일 퍼옥사이드; 및 디(2,4-디클로로벤조일)퍼옥사이드 중 하나 이상을 포함한다.

[0127] 가장 바람직한 과산화물은 2,5-디(t-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸 헥산; t-부틸 쿠밀 퍼옥사이드; 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신-3; t-부틸퍼옥시-이소프로페닐쿠밀퍼옥사이드; m/p-디(t-부틸퍼옥시)디이소프로필 벤젠; m-디(t-부틸퍼옥시)디이소프로필 벤젠; p-디(t-부틸퍼옥시)디이소프로필 벤젠; 디쿠밀 퍼옥사이드; 쿠멘 하이드로퍼옥사이드; 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산; 1,1-디(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산; n-부틸 4,4-디(t-부틸퍼옥시)발레레이트; 에틸 3,3-디(t-부틸퍼옥시)부티레이트; 00-t-부틸-0-(2-에틸 헥실)모노퍼옥시 카르보네이트; 00-t-부틸-0-이소프로필모노퍼옥시 카르보네이트; 및 t-부틸퍼옥시벤조에이트 중 하나 이상을 포함한다.

[0128] 니트록사이드(또는 "니트록사이드-함유 화합물")의 예에는 TEMPO(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실)의 유도체, 예컨대 4-하이드록시 TEMPO(4-OHT) 및 4-아세트아미도 TEMPO가 포함될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "퀴논" 또는 "퀴논-함유 화합물"은 퀴논 및 하이드로퀴논 둘 모두뿐만 아니라, 이들의 에테르, 예컨대 하이드로퀴논의 모노알킬, 모노아릴, 모노아르알킬 및 비스(하이드록시알킬) 에테르도 포함한다. 본 발명의 제형에 사용될 수 있는 퀴논의 비제한적인 예에는 모노-tert-부틸하이드로퀴논(MTBHQ), 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 모노-메틸 에테르(HQMME)(4-메톡시 페놀로도 알려짐), 모노-t-아밀하이드로퀴논, 하이드로퀴논 비스(2-하이드록시에틸) 에테르, 4-에톡시 페놀, 4-페녹시 페놀, 4-(벤질옥시) 페놀, 2,5-비스(모르폴리노메틸) 하이드로퀴논, 및 벤조퀴논이 포함된다.

[0129] 바람직한 니트록사이드-함유 화합물은 4-하이드록시 TEMPO(4-OHT) 및 TEMPO(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실)를 포함한다. 바람직한 퀴논-함유 화합물은 모노-tert-부틸하이드로퀴논(MTBHQ); 하이드로퀴논; 하이드로퀴논 모노-메틸 에테르(HQMME)(이는 4-메톡시 페놀(MEHQ)로도 알려짐); 모노-t-아밀하이드로퀴논 및 디-t-아밀 하이드로퀴논을 포함한다.

[0130] 특정 구현예에 따르면, 본 발명의 유기 과산화물 제형은 적어도 하나의 가교결합 보조제(crosslinking coagent) 및/또는 적어도 하나의 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 특정 구현예에 따르면, 가교결합 보조제의 예에는 알릴 메타크릴레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리메틸로일프로판 트리메타크릴레이트(SR-350[®]), 트리메틸로일프로판 트리아크릴레이트(SR-351[®]), 아연 디아크릴레이트, 및 아연 디메타크릴레이트가 포함된다.

[0131] 가교결합 보조제의 추가의 비제한적인 예에는

[0132] Sartomer사 제조 메타크릴레이트-유형 보조제, 예컨대:

[0133] SR205H 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(TiEGDMA),

[0134] SR206H 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(EGDMA),

[0135] SR209 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(TTEGDMA),

[0136] SR210HH 폴리에틸렌 글리콜 (200) 디메타크릴레이트(PEG200DMA),

[0137] SR214 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트(BDDMA),

[0138] SR231 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(DEGDMA),

[0139] SR239A 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트(HDDMA),

[0140] SR252 폴리에틸렌 글리콜 (600) 디메타크릴레이트(PEG600DMA),

[0141]	SR262 1,12-도데칸디올 디메타크릴레이트(DDDDMA),
[0142]	SR297J 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(BGDMA),
[0143]	SR348C 에톡실화 3 비스페놀 A 디메타크릴레이트(BPA3EODMA),
[0144]	SR348L 에톡실화 2 비스페놀 A 디메타크릴레이트(BPA2EODMA),
[0145]	SR350D 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(TMPTMA),
[0146]	SR480 에톡실화 10 비스페놀 A 디메타크릴레이트(BPA10EODMA),
[0147]	SR540 에톡실화 4 비스페놀 A 디메타크릴레이트(BPA4EODMA),
[0148]	SR596 알콕실화 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트(PETTMA),
[0149]	SR604 폴리프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트(PPGMA),
[0150]	SR834 트리사이클로데칸디메탄올 디메타크릴레이트(TCDDMDMA), 및
[0151]	SR9054 산성 이작용성 접착 촉진제;
[0152]	Sartomer사 제조 아크릴레이트-유형 보조제, 예컨대:
[0153]	SR238 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA),
[0154]	SR259 폴리에틸렌 글리콜 (200) 디아크릴레이트(PEG200DA),
[0155]	SR268G 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TTEGDA),
[0156]	SR272 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TIEGDA),
[0157]	SR295 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETTA),
[0158]	SR306 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA),
[0159]	SR307 폴리부타디엔 디아크릴레이트(PBDDA),
[0160]	SR341 3-메틸 1,5-펜탄디올 디아크릴레이트(MPDA),
[0161]	SR344 폴리에틸렌 글리콜 (400) 디아크릴레이트(PEG400DA),
[0162]	SR345 고성능 고차 작용성 단량체,
[0163]	SR349 에톡실화 3 비스페놀 A 디아크릴레이트(BPA3EODA),
[0164]	SR351 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA),
[0165]	SR355 디-트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트(Di TMPTTA),
[0166]	SR368 트리스 (2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THEICTA),
[0167]	SR399 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(Di PEPA),
[0168]	SR415 에톡실화 (20) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMP20EOTA),
[0169]	SR444 개질된 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트,
[0170]	SR444D 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETIA),
[0171]	SR454 에톡실화 3 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMP3EOTA),
[0172]	SR492 프로폭실화 3 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMP3POTA),
[0173]	SR494 에톡실화 4 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETTA),
[0174]	SR499 에톡실화 6 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMP6EOTA),
[0175]	SR502 에톡실화 9 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMP9EOTA),
[0176]	SR508 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(DPGDA),

- [0177] SR534D 황 경화에 특이적인 다작용성 아크릴레이트,
- [0178] SR595 1,10 데칸디올 디아크릴레이트(DDDA),
- [0179] SR601E 에톡실화 4 비스페놀 A 디아크릴레이트(BPA4EODA),
- [0180] SR602 에톡실화 10 비스페놀 A 디아크릴레이트(BPA10EODA),
- [0181] SR606A 에스테르디올 디아크릴레이트(EDDA),
- [0182] SR610 폴리에틸렌 글리콜 600 디아크릴레이트(PEG600DA),
- [0183] SR802 알콕실화 디아크릴레이트,
- [0184] SR833S 트리사이클로데칸디메탄올 디아크릴레이트(TCDDMDA),
- [0185] SR9003 프로폭실화 2 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(PONPGDA),
- [0186] SR9020 프로폭실화 3 글리세릴 트리아크릴레이트(GPTA),
- [0187] SR9035 에톡실화 15 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMP15EOTA), 및
- [0188] SR9046 에톡실화 12 글리세릴 트리아크릴레이트(G12EOTA);
- [0189] Sartomer사 제조 특수 스코치 보호 유형 보조제, 예컨대:
- [0190] Saret[®] 297F 액체 스코치 보호 메타크릴레이트,
- [0191] Saret[®] 350S 액체 스코치 보호 메타크릴레이트,
- [0192] Saret[®] 350W 액체 스코치 보호 메타크릴레이트,
- [0193] Saret[®] 500 액체 스코치 보호 메타크릴레이트,
- [0194] Saret[®] 517 액체 스코치 보호 메타크릴레이트, 및
- [0195] Saret[®] 521 액체 스코치 보호 메타크릴레이트;
- [0196] Cray Valley 액체 고 비닐 폴리부타디엔;
- [0197] 액체 폴리부타디엔;
- [0198] Poly bd[®] 및 Krasol[®] 시리즈의 하이드록실 말단화된 액체 폴리부타디엔;
- [0199] Ricon 수지; 예를 들어 Ricon[®] 154; Ricon[®] 156 MA17;
- [0200] 작용화된 액체 폴리부타디엔 보조제, 예컨대:
- [0201] 디알릴 작용화된 폴리부타디엔,
- [0202] 디메타크릴레이트 작용화된 폴리부타디엔,
- [0203] 디아크릴레이트 작용화된 폴리부타디엔
- [0204] 알릴-유형 보조제, 예컨대:
- [0205] 트리알릴 시아누레이트(TAC),
- [0206] 트리알릴 이소시아누레이트(TAIC),
- [0207] 트리알릴포스페이트(TAP),
- [0208] 트리알릴 보레이트(TAB),
- [0209] 트리메탈릴 이소시아누레이트(TMAIC),
- [0210] 디알릴테레프탈레이트(DATP)(디알릴 프탈레이트로도 알려짐),

- [0211] 디알릴 카르보네이트,
- [0212] 디알릴 말레에이트,
- [0213] 디알릴 푸마레이트,
- [0214] 디알릴 포스파이트,
- [0215] 트리메틸올프로판 디알릴 에테르,
- [0216] 폴리(디알릴 이소프탈레이트), 및
- [0217] 글리옥살 비스(디알릴 아세탈)(1,1,2,2-테트라알릴옥시에탄);
- [0218] 하이브리드-유형 보조제, 예컨대:
- [0219] 알릴 메타크릴레이트,
- [0220] 알릴 아크릴레이트,
- [0221] 알릴 메타크릴레이트 올리고머,
- [0222] 알릴 아크릴레이트 올리고머, 및
- [0223] Sartomer SR523: 신규 이중 작용성 보조제(New Dual Functional Coagent)(알릴 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 유도체);
- [0224] 2,4-디페닐-4-메틸-1-펜텐(Nofmer MSD(알파-메틸스티렌 이량체)로도 알려짐)(Nofco사로부터 입수가 가능하며, 특히 와이어 및 케이블 적용을 위한 것임); 및
- [0225] 다양한 기타 다른 가교결합 보조제, 예컨대:
- [0226] N,N'-m-페닐렌디말레이미드(HVA-2로도 알려짐)(DuPont사로부터 입수가 가능함),
- [0227] N,N'-p-페닐렌디말레이미드,
- [0228] Cis-1,2-폴리부타디엔(1,2-BR),
- [0229] 디비닐벤젠(DVB), 및
- [0230] 4,4'-(비스말레이미드) 디페닐 디설파이드
- [0231] 가 포함된다.
- [0232] 바람직한 보조제는 2,4-디페닐-4-메틸-1-펜텐(Nofmer[®] MSD로도 알려짐); 디비닐 벤젠; 트리알릴 시아누레이트; 트리알릴 이소시아누레이트; 트리메탈릴 이소시아누레이트; 트리알릴포스페이트; Sartomer사의 CN 9101 및 CN 9102 테트라 알릴 우레탄 올리고머; 디알릴 말레에이트; 디알릴 푸마레이트; 테트라알릴 펜타에리트리톨; 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르; 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트; 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 알릴 메타크릴레이트 올리고머; 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트; N,N'-m-페닐렌디말레이미드; Sartomer SR-523 트리메틸올프로판 디알릴 메타크릴레이트; 아연 디아크릴레이트; 아연 디메타크릴레이트; Saret[®] 297F; Saret[®] 350S; Saret[®] 350W; Saret[®] 500; Saret[®] 515; Saret[®] 516HP; Saret[®] 517HP; Saret[®] 519HP; Saret[®] 521HP; Saret[®] 522; 액체 고 비닐 폴리부타디엔; 액체 폴리부타디엔; Poly bd[®] 및 Krasol[®] 시리즈의 하이드록실 말단화된 액체 폴리부타디엔; Ricon[®] 수지; 예를 들어, Ricon[®] 154; 및 Ricon[®] 156 MA17 중 하나 이상을 포함한다.
- [0233] 본 발명의 유기 과산화물 제형에 사용하기 위한 선택적인 불활성 충전제의 비제한적인 예에는 수세척된 점토(clay), 예를 들어 버게스 클레이(Burgess Clay), 침전 실리카, 침전 탄산칼슘, 합성 규산칼슘, 및 이들의 조합이 포함된다. 자유-유동의 비-케이킹화(non-caking) 최종 과산화물 제형을 달성하기 위하여 당업자에 의해 이들 충전제의 다양한 조합이 사용될 수 있다.
- [0234] 특정 구현예에 따르면, 본 발명의 유기 과산화물 제형은 실리카 충전제를 포함할 수 있다.
- [0235] 본 발명의 유기 과산화물 제형은 선택적으로 가공 오일(예를 들어, 지방족 가공 오일), 가공 조제(aid), 안료, 염료, 점착부여제, 왁스, 보강 조제, UV 안정화제, 발포제, 활성화제, 오존분해방지제 및 보조제(예컨대,

Sartomer사에 의해 판매되는 것들)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 포함할 수 있다.

- [0236] 특정 구현예에 따르면, 유기 과산화물 제형은
- [0237] 약 92 중량% 내지 약 98 중량%의 유기 과산화물(들),
- [0238] 약 1 중량% 내지 약 7 중량%의 니트록사이드(들), 및
- [0239] 약 1 중량% 내지 약 7 중량%의 퀴논(들)(니트록사이드(들) 및 퀴논(들)의 합계 총량은 약 2 중량% 내지 약 8 중량%임)
- [0240] 을 포함하거나, 이들로 본질적으로 이루어지거나, 이들로 이루어진다.
- [0241] 본 발명의 추가의 구현예는
- [0242] 적어도 하나의 탄성중합체,
- [0243] 적어도 하나의 유기 과산화물,
- [0244] 적어도 하나의 니트록사이드-함유 화합물(예를 들어, 4-하이드록시-TEMPO(4-OHT)), 및
- [0245] 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물(예를 들어, 모노-tert-부틸하이드로퀴논(MTBHQ))
- [0246] 을 포함하거나, 이들로 본질적으로 이루어지거나, 이들로 이루어진 탄성중합체 조성물을 제공한다.
- [0247] 적어도 하나의 구현예에서, 본 발명의 탄성중합체 조성물은 포화 탄성중합체, 불포화 탄성중합체, 또는 포화 탄성중합체 및 불포화 탄성중합체 둘 모두의 블렌드를 포함할 수 있다.
- [0248] 특정 구현예에 따르면, 본 발명의 탄성중합체 조성물은 적어도 하나의 중합체를 추가로 포함한다. 탄성중합체 조성물의 적어도 하나의 중합체는 포화 중합체, 불포화 중합체, 또는 포화 중합체 및 불포화 중합체 둘 모두를 포함할 수 있다.
- [0249] 구매가능한 예비-배합된 탄성중합체가 본 발명에 따라 사용될 수 있음을 알아야 한다. 이들 탄성중합체는 첨가제, 예컨대 카본 블랙 충전제, 가공 조제, 이형제, 산화방지제 및/또는 열 안정화제를 함유할 수 있다. 특정 구현예에 따르면, 적어도 하나의 탄성중합체는 이들 첨가제 중 하나 이상을 포함하는 탄성중합체 마스터배치(masterbatch)의 일부이다. 예를 들어, 탄성중합체 마스터배치는 적어도 하나의 탄성중합체, 및 카본 블랙, 폴리에틸렌 글리콜, 적어도 하나의 가공 오일(예를 들어, 액체 포화 탄화수소, 예컨대 Primol[®] 352), 적어도 하나의 산화방지제(예를 들어, 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린, 이는 TMQ로도 지칭됨), 적어도 하나의 이형제, 적어도 하나의 열 안정화제, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 포함하거나, 이들로 본질적으로 이루어지거나, 이들로 이루어질 수 있다
- [0250] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "중합체"는 중합된 형태의 적어도 적어도 하나의 단량체로 구성된 비탄성중합체성 중합체를 의미한다. 용어 "중합체"는 단일중합체 및 공중합체를 포함하며, 여기서 용어 "공중합체"는 중합된 형태의 적어도 2 개의 상이한 단량체로 구성된 중합체를 지칭한다. 예를 들어, 본 개시내용에 따른 공중합체는 2 개의 상이한 단량체를 포함하는 중합체일 수 있으며, 삼원공중합체는 3 개의 상이한 단량체를 포함하는 중합체 또는 그 이상이다.
- [0251] 적어도 하나의 구현예에서, 탄성중합체 조성물의 중합체는 공중합체를 포함한다. 본 명세서에 개시된 구현예는 공중합체를 포함하는 탄성중합체 조성물을 지칭한다. 그러나, 당업자가 용이하게 이해하는 바와 같이, 명백히 반대로 지시되지 않는 한, 공중합체를 포함하는 임의의 구현예에서 단일중합체 대신 사용될 수 있다.
- [0252] 적어도 하나의 구현예에서, 탄성중합체 조성물은 적어도 하나의 탄성중합체 및 적어도 하나의 공중합체를 포함한다. 탄성중합체 및 공중합체는 99:1 내지 1:99, 예컨대 85:15 내지 15:85, 또는 75:25 내지 25:75 범위의 중량비로 탄성중합체 조성물에 존재할 수 있다. 적어도 하나의 구현예에서, 탄성중합체 및 공중합체는 50:50 중량비로 탄성중합체 조성물에 존재한다. 또 다른 구현예에서, 탄성중합체 조성물은 100% 탄성중합체(들)를 포함하고 공중합체(들)는 포함하지 않는다.
- [0253] 적어도 하나의 구현예에 따르면, 탄성중합체 조성물은 적어도 하나의 포화 탄성중합체를 포함한다. 포화 탄성중합체는, 예를 들어 불포화도가 없는 규소 고무(Q), 메틸-폴리실록산(MQ), 페닐-메틸-폴리실록산(PMQ), 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 염소화 폴리(에틸렌)(CPE), 폴리

(에틸렌 프로필렌)(EPM), 플루오로탄성중합체(FKM, FFKM)(예를 들어, Viton[®] 및 Dyneon[®]), 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0254] 적어도 하나의 구현예에 따르면, 탄성중합체 조성물은 적어도 하나의 불포화 탄성중합체를 포함한다. 탄성중합체 조성물에 사용될 수 있는 불포화 탄성중합체는, 예를 들어 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체(EPDM), 비닐실리콘 고무(VMQ), 플루오로실리콘(FVMQ), 니트릴 고무(NBR), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS), 폴리부타디엔 고무(BR), 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS), 부분 수소화 아크릴로니트릴 부타디엔(HNBR), 천연 고무(NR), 합성 폴리이소프렌 고무(IR), 네오프렌 고무(CR), 폴리클로로프로펜, 브로모부틸 고무(BIIR), 클로로부틸 고무, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0255] 적어도 하나의 구현예에 따르면, 탄성중합체 조성물은 적어도 하나의 포화 공중합체를 포함한다. 사용될 수 있는 포화 중합체의 비제한적인 예에는 에틸렌과 프로필렌, 부틸렌, 펜텐, 헥산, 헵탄, 옥탄, 및 비닐 아세테이트의 공중합체, 에컨대 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 폴리(에틸렌 비닐 아세테이트)(EVA), 폴리(에틸렌 프로필렌)(EPM), 폴리(에틸렌 옥텐)(예를 들어, Engage[®]), 폴리(에틸렌 헥센), 폴리(에틸렌 부틸렌)(예를 들어, Tafmer[®]), Vamac[®] 중합체(예를 들어, 폴리(에틸렌 메틸 아크릴레이트), 폴리(에틸렌 아크릴레이트), 및 아크릴산과의 배합물), 및 이들의 조합이 포함된다.

[0256] 본 발명의 또 다른 구현예는 본 명세서에 기재된 바와 같은 탄성중합체 조성물을 포함하는 물품을 제조하는 방법에 관한 것이며, 본 방법은 탄성중합체 조성물을 경화시키는 단계를 포함한다.

[0257] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "경화"는 중합체를 가교결합하여 강화된 또는 경질화된 중합체를 형성하는 것을 지칭한다. 경화 단계는 임의의 통상적인 방식으로 수행될 수 있다.

[0258] 본 방법은, 본 명세서에 기재된 바와 같은 탄성중합체 조성물을 압출하여 비경화된 프리폼(preform) 물품을 형성하는 단계, 및 비경화된 프리폼 물품을 경화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0259] 본 발명의 적어도 하나의 구현예는 탄성중합체 조성물을 경화시키는 공정에 관한 것이며, 본 조성물은

[0260] 적어도 하나의 탄성중합체,

[0261] 적어도 하나의 유기 과산화물,

[0262] 적어도 하나의 니트록사이드-함유 화합물(예를 들어, 4-하이드록시-TEMPO(4-OHT)), 및

[0263] 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물(예를 들어, 모노-tert-부틸하이드로퀴논(MTBHQ))

[0264] 를 포함하거나, 이들로 본질적으로 이루어지거나, 이들로 이루어진다. 본 공정은 성분들을 개별적으로 또는 함께, 그리고 임의의 순서로 혼합하여 탄성중합체 조성물을 제공하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0265] 적어도 하나의 구현예에서, 하나 이상의 통상적인 첨가제, 예컨대 산화방지제(예를 들어, 장애 페놀 및 중합체 퀴놀린 유도체), 지방족 가공 오일, 가공 조제, 안료, 염료, 점착부여제, 왁스, 보강 조제, UV 안정화제, 발포제, 스코치 보호제, 활성화제, 오존분해방지제 또는 보조제가 또한 경화 단계 전에, 후에, 그리고/또는 동안에 본 명세서에 기재된 임의의 탄성중합체 조성물에 첨가될 수 있다.

[0266] 본 발명의 과산화물 제형에 대한 적용의 비제한적인 예에는 가교결합된 HDPE 회전 성형을 위한 유기 과산화물의 액체 및 충전제-확대 등급의 사용; PEX-a 파이프 생산; 사출 성형, 압축 성형, 전사 성형 가교결합 제품; 와이어 및 케이블; 일반적인 가교결합된 탄성중합체, 고무 및 중합체; 말레인 무수물(MAH) 및 글리시딜 메타크릴레이트와 같은 작용제의 그래프팅 및 중합체 분자량의 변경; TPV(열가소성 가황물)의 생성을 위한 동적 가황; 및 가교결합된 고무 또는 중합체 품이 포함된다.

[0267] 본 명세서에 기재된 구현예는 본 발명의 예시이며 본 발명의 제한은 아닌 것으로 의도된다. 당업자는 본 개시내용의 구현예 및 실시예에 대한 변경이 본 개시내용의 범주를 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있음을 이해할 것이다. 본 발명의 구현예는 용어 "포함하는" 및 그의 변형을 사용하여 상기 기재되어 있다. 그러나, 용어 "포함하는"은 본 명세서에 기재된 임의의 구현예에서 본 발명의 범주를 벗어나지 않으면서 "~로 이루어진" 및 "~로 본질적으로 이루어진"으로 대체될 수 있음이 본 발명자들의 의도이다.

[0268] 본 발명은 하기의 구현예를 추가로 포함한다:

- [0269] 1. 적어도 하나의 유기 과산화물,
- [0270] 적어도 하나의 니트로사이드-함유 화합물, 및
- [0271] 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물
- [0272] 을 포함하는 유기 과산화물 제형.
- [0273] 2. 제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 니트로사이드-함유 화합물은 4-OHT를 포함하는 것인, 유기 과산화물 제형.
- [0274] 3. 제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 니트로사이드-함유 화합물은 4-하이드록시 TEMPO(4-OHT) 및 TEMPO(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실) 중 적어도 하나 이상인, 유기 과산화물 제형.
- [0275] 4. 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물은 MTBHQ를 포함하는 것인, 유기 과산화물 제형.
- [0276] 5. 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물은 HQMME를 포함하는 것인, 유기 과산화물 제형.
- [0277] 6. 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물은 모노-tert-부틸하이드로 퀴논(MTBHQ); 하이드로퀴논; 하이드로퀴논 모노-메틸 에테르(HQMME); 모노-t-아밀하이드로퀴논 및 디-t-아밀 하이드로퀴논 중 적어도 하나 이상인, 유기 과산화물 제형.
- [0278] 7. 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 2 개의 작용기를 갖는 모이어티(moiety)를 포함하는 적어도 하나의 가교결합 보조제를 추가로 포함하며, 상기 작용기는 알릴, 메타크릴, 아크릴로 이루어진 군으로부터 선택되고 동일하거나 상이할 수 있는 것인, 유기 과산화물 제형.
- [0279] 8. 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 과산화물은 디알킬, 퍼옥시케탈, 퍼옥시에스테르, 모노퍼옥시카르보네이트 또는 하이드로퍼옥사이드 유형 과산화물 중 하나 이상을 포함하는 것인, 유기 과산화물 제형.
- [0280] 9. 적어도 하나의 유기 과산화물, 적어도 하나의 니트로사이드-함유 화합물, 및 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물을 혼합하는 단계를 포함하는, 제1항의 유기 과산화물 제형의 제조 방법.
- [0281] 10. 적어도 하나의 탄성중합체,
- [0282] 적어도 하나의 유기 과산화물,
- [0283] 적어도 하나의 니트로사이드-함유 화합물, 및
- [0284] 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물
- [0285] 을 포함하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 탄성중합체 조성물.
- [0286] 11. 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 탄성중합체 조성물을 경화시키는 방법으로서, 상기 방법은
- [0287] 산소의 존재 하에서 탄성중합체 조성물을 경화시키는 단계
- [0288] 를 포함하며,
- [0289] 상기 탄성중합체 조성물은 적어도 하나의 탄성중합체, 적어도 하나의 유기 과산화물, 적어도 하나의 니트로사이드-함유 화합물, 및 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물을 포함하는 것인, 방법.
- [0290] 12. 제11항의 방법에 따라 제조된 탄성중합체 물품.
- [0291] 13. 적어도 하나의 유기 과산화물,
- [0292] 적어도 하나의 니트로사이드-함유 화합물, 및
- [0293] 적어도 하나의 퀴논-함유 화합물, 적어도 하나의 가교결합 보조제를 포함하는 유기 과산화물 제형.
- [0294] 14. 제13항에 있어서, 상기 적어도 하나의 가교결합 보조제는 적어도 2 개의 작용기를 갖는 모이어티를 포함하며, 상기 작용기는 알릴, 메타크릴, 아크릴로 이루어진 군으로부터 선택되고 동일하거나 상이할 수 있는 것인, 유기 과산화물 제형.

- [0295] 15. 제13항에 있어서, 상기 적어도 하나의 가교결합 보조제는 2,4-디페닐-4-메틸-1-펜텐 및 선택적으로 제14항에 언급된 보조제들 중 하나를 포함하는 것인, 유기 과산화물 제형.
- [0296] 16. 제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 과산화물은 디알킬, 퍼옥시케탈, 퍼옥시 에스테르, 모노퍼옥시카르보네이트 또는 하이드로퍼옥사이드 유형 과산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 과산화물인, 유기 과산화물 제형.
- [0297] 본 명세서 내에서, 구현에는 분명하고 간결한 명세서가 쓰여질 수 있게 하는 방식으로 기재되어 있지만, 구현에는 본 발명으로부터 벗어나지 않으면서 다양하게 조합되거나 분리될 수 있는 것으로 의도되고 그러한 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 본 명세서에 기재된 모든 바람직한 특징은 본 명세서에 기재된 본 발명의 모든 양태에 적용가능함이 이해될 것이다.
- [0298] 하기의 실시예는 본 발명자들의 발명의 실시를 위해 본 발명자들에 의해 고려되는 최상의 방식을 추가로 설명하며, 본 발명의 제한이 아니라 예시하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0299] **실시예**
- [0300] 실시예에서 사용된 약어.
- [0301] MH(dN-m) = 달성된 최대 토크(단위: 데시-뉴턴-미터 단위); 획득된 가교결합에 관련됨.
- [0302] ML(dN-m) = 최소 토크(단위: dN-m).
- [0303] Ts0.4(분) = 최소 토크로부터 0.4 dN-m 증가를 달성하기까지의 시간(단위: 분).
- [0304] Ts1.0(분) = 최소 토크로부터 1.0 dN-m 증가를 달성하기까지의 시간(단위: 분).
- [0305] Ts2.0(분) = 최소 토크로부터 2.0 dN-m 증가를 달성하기까지의 시간(단위: 분).
- [0306] Tc90(분) = 총 경화 시간의 90%를 달성하기까지의 시간(단위: 분).
- [0307] Luperox[®] F = m/p-디(t-부틸퍼옥시)다이소프로필벤젠(용융성 고체 과산화물).
- [0308] Luperox[®] IP-D16 = t-부틸퍼옥시-이소프로페닐쿠밀퍼옥사이드(액체 과산화물).
- [0309] Luperox[®] D-16 = t-부틸 쿠밀퍼옥사이드(액체 과산화물).
- [0310] Luperox[®] TBEC = OO-t-부틸퍼옥시-0-(2-에틸헥실)모노퍼옥시카르보네이트.
- [0311] 4-OHT = 4-하이드록시 TEMPO(4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실로도 알려짐).
- [0312] HDPE = 고밀도 폴리에틸렌.
- [0313] HQMME = 하이드로퀴논 모노-메틸 에테르; 4-메톡시 페놀(MEHQ)로도 알려짐.
- [0314] MTBHQ = 모노-3차-부틸-하이드로퀴논, CAS 1948-33-0.
- [0315] TAC = 트리알릴 시아누레이트(가교결합 보조제).
- [0316] EVA = 폴리(에틸렌 비닐아세테이트).
- [0317] 실시예 1
- [0318] 폴리에틸렌 중합체(이 경우에는 HDPE(고밀도 폴리에틸렌)임)의 가교결합은, 4-OHT와 MTBHQ의 상승적 조합을 사용할 때, 더 긴 스코치 시간을 얻었다. 표 1에서 OP-B로 나타난 이 블렌드는 경화 온도 및 배합 온도에 대해 상당히 더 긴 스코치 시간 값을 제공하면서 과산화물 제형에서 더 적은 전체 첨가제를 사용하였으며,
- [0319]
$$\text{효율} = [(MH - ML) \times Ts] \div (Tc90 - Ts)$$
- [0320] 여기서, 더 높은 효율 값은 과산화물 제형에 대해 얻어진 가교결합의 양 및 달성된 경화 시간에 대한 다양한 첨가제의 효과에 대해 더 높은 효율의 스코치 시간을 나타낸다.
- [0321] 4-OHT와 MTBHQ의 상승작용은, 정상적으로는 충전제를 허용할 수 없는 적용 및 공정을 위한 균질한 액체 및 용융성 고체 과산화물 조성물의 생성을 가능하게 한다.

표 1

유기 과산화물 제형						
과산화물 제형	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%
총계	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
가교결합성 HDPE						
HDPE(부)	100	100	100	100	100	100
OP-A(부)	1.1	---	---	---	---	---
OP-B(부)	---	1.1	---	---	---	---
OP-C(부)	---	---	1.1	---	---	---
OP-D(부)	---	---	---	1.1	---	---
OP-E(부)	---	---	---	---	1.1	---
OP-F(부)	---	---	---	---	---	1.1
HDPE 에 대한 190℃, 1 도 호(deg arc), 100 cpm 에서의 RPA 레오미터 경화 데이터						
MH - ML(dN-m)	10.2	10.1	10.14	10.17	10.13	10.2
Ts0.4(분)	0.84	0.90	0.88	0.83	0.90	0.95
Tc90(분)	3.30	3.35	3.5	3.63	3.42	3.53
효율	3.48	3.71	3.53	3.01	3.62	3.76
HDPE 에 대한 162℃, 1 도 호, 100 cpm 에서의 RPA 레오미터 배합 데이터						
Ts0.4(분)	6.80	7.5	6.7	6.32	8.17	8.33
Ts1.0(분)	8.42	9.87	9.85	9.48	10.96	11.80

[0322]

[0323]

표 1은 OP-A에서의 8.0% 4-OHT의 단독 사용과 4.0% 4-OHT와 2.6% MTBHQ의 블렌드를 포함하는 본 발명의 OP-B 과산화물 블렌드를 비교한다. 이 첨가제 블렌드는, 190℃에서 HDPE 중합체를 가교결합할 때 그리고 또한 162℃ 배합 온도에서 상당히 바람직한 더 긴 스코치 시간 보호(Ts0.4 및 Ts1.0)를 생성하면서, OP-A에서 4-OHT를 8.0% 필요로 한 것에 비해 단지 6.6%만을 필요로 하였다.

[0324]

표 1은 또한 유기 과산화물 제형 OP-C, OP-D, OP-E 및 OP-F를 나타내는데, 이들은 모두 2 개의 상이한 과산화물, IP-D16 및 Luperox[®] F의 50:50 블렌드를 사용한다. IP-D16은 Luperox[®] F에 비하여 더 높은 반감기를 갖는 과산화물이며, 따라서 이것은 주어진 온도에서 그의 분해 속도가 더 느려서, 스코치 시간을 개선하고 경화 시간을 증가시킬 것이다.

[0325]

제형 OP-F에서는 총 6.6% 첨가제에 대해 4% 4-OHT와 조합하여 2.6% MTBHQ를 사용함으로써, 표 1에서의 OP-C, OP-D 및 OP-E에 대해 나타난 바와 같이, 동일 내지 더 높은 로딩량으로의 첨가제의 단독 사용에 비하여 190℃ 및 162℃에서 상당히 더 긴(Ts0.4 및 Ts1.0) 스코치 시간을 제공하였다.

[0326]

실시예 2

[0327]

표 2에 나타난 바와 같이, 4-OHT와 MTBHQ의 블렌드를, 가교결합 보조제 TAC(트리알릴 시아누레이트)와 함께 4-OHT를 단독으로 사용한 경우와 비교하였다. 본 발명에 따른 블렌드인 OP-H는, HDPE를 가교결합시킬 때, 증가된 스코치 시간에 대해 더 높은 효율 계산치를 제공하였다. 상승적 블렌드의 총 중량은 단독 첨가제 사용의 경우에 8%인 데 비하여 단지 6.7%였다.

표 2

유기 과산화물 제형		
과산화물 제형	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%
총계	100.0%	100.0%
가교결합성 HDPE		
HDPE(부)	100	100
OP-F(부)	1.1	---
OP-G(부)	---	1.1
HDPE 에 대한 190℃, 1 도 호, 100 cpm 에서의 RPA 레오미터 경화 데이터		
MH - ML(dN-m)	10.24	10.25
Ts0.4(분)	0.82	0.86
Tc90(분)	2.89	3.00
효율	4.05	4.12

[0328]

[0329] 실시예 3

[0330]

표 3에 나타난 바와 같이, 유기 과산화물 제형의 성분들을 유기 과산화물 Luperox[®] D-16(화학명이 t-부틸쿠밀퍼 옥사이드인 액체 유기 과산화물)을 사용한 170℃에서의 EVA의 가교결합에 대해 동일 중량에 기초하여 비교하였다. 표 3에서의 본 발명에 따른 블렌드인 OP-J는 MH - ML(dN-m)과 최장 Ts1 및 Ts2(분) 스코치 시간에 기초하여 가교결합의 최상의 조합을 제공하였다. Tc90 시간이 또한 증가하였지만, 효율 계산치에 기초하여, 경화 시간의 증가에 대해 형성된 것보다 더 많이 스코치 시간의 증가 및 우수한 가교결합 성능이 이루어졌다. Ts1 및 Ts2 값 둘 모두에 대해 상승적 블렌드에 대해 우수한 효율이 얻어졌으며, 이는 각각 OP-I 및 OP-K에서의 4-OHT 및 MTBHQ의 동일 중량 사용에 의해 얻어진 성능을 능가하였다. OP-K는 최고의 스코치 시간 값을 제공하였지만, MH - ML(dN-m) 값을 심각하게 낮추었고, 이는 스코치 효율 값을 상당히 낮추었는데, 이는 표 3에 나타난 바와 같다. 계산된 스코치 시간 효율 값은 높을수록 바람직하다.

표 3

가교결합성 EVA			
EVA(부)	100	100	100
과산화물 제형	OP-I	OP-J	OP-K
Luperox [®] D16(부)	1.5	1.5	1.5
4-OHT(부)	0.4	0.2	0.0
MTBHQ(부)	0.0	0.2	0.4
EVA 에 대한 170℃, 1 도 호, 100 cpm 에서의 RPA 레오미터 경화 데이터			
MH - ML(dN-m)	10.56	11.15	7.47
Ts1(분)	1.16	1.66	2.08
Ts2(분)	1.32	1.95	2.71
Tc90(분)	5.11	6.63	8.09
Ts1 에 기초한 효율	3.10	3.72	2.59
Ts2 에 기초한 효율	3.68	4.65	3.76

[0331]

[0332] 실시예 4

[0333]

실시예 4에서는, 실시(Run) #3에서의 HQMME와 4-OHT의 블렌드의 사용으로 인한 상승적 이득이 입증되어 있으며; 표 4는 모노퍼옥시카르보네이트, 예를 들어 OO-t-부틸퍼옥시-0-(2-에틸헥실)모노퍼옥시카르보네이트를 갖는 가교결합성 EVA에 대한 것이다. 과산화물은 모노퍼옥시카르보네이트이다. OO-t-부틸퍼옥시-0-(2-에틸헥실)모노퍼

옥시카르보네이트의 상표명은 Luperox[®] TBEC이다.

[0334] HQMME와 4-OHT의 조합은, HQMME 또는 4-OHT 중 어느 하나를 사용하지만 조합하여 사용하지는 않는 실시 #1 및 #2에 비하여, 우수한 가교결합을 제공하였고, Ts1 및 Ts2 스코치 시간을 증가시켰으며, 예기치 않은 더 짧은 경화 시간(Tc90 (분)에 기초함)을 제공하였다.

표 4

실시 #	1	2	3
EVA	100.000	100.000	100.000
Luperox [®] TBEC	0.608	0.686	0.686
HQMME	0.041	-----	0.046
TAC(트리알릴 시아누레이트)	0.162	0.183	0.183
4-OHT	-----	0.110	0.259
가교결합성 EVA: 160C, 0.5 도 호, 100 cpm 에서의 RPA 경화			
MH(dN-m)	29.49	27.864	22.234
ML(dN-m)	12.089	11.647	11.685
Ts1(분)	0.34	0.33	0.39
Ts2(분)	0.45	0.44	0.56
Tc90(분)	14.13	16.67	5.31
Ts1(분)에 기초한 효율	0.43	0.33	0.84
Ts2(분)에 기초한 효율	0.55	0.33	1.86

[0335]

[0336] Luperox[®] TBEC와 블렌딩될 때의 4-OHT와 MTBHQ 사용의 예기치 않은 상승작용은 더 긴 Ts1 및 Ts2 스코치 시간 및 실질적으로 더 짧은 경화 시간(Tc90에 기초함)을 가지면서 예기치 않은 우수한 가교결합을 제공하여, 이에 따라 전체 생산성을 향상시킬 수 있게 하는데, 이는 효율 식에 의해 입증된 바와 같다. TAC(트리알릴 시아누레이트) 가교결합 보조제를 또한 실시예 4에서의 모든 과산화물 제형에 사용하였다.

[0337] "효율 식"

[0338]
$$\text{효율} = [(MH - ML) \times Ts] \div (Tc90 - Ts)$$

[0339] 더 높은 효율 값은 가교결합을 고려하여 더 높은 효율의 스코치 시간 및 경화 시간을 나타낼 수 있다. 이 식은 최종 과산화물 제형의 이익을 비교하는 데 도움이 된다. 더 긴 스코치 시간이 요구되지만, 실질적으로 더 긴 경화 시간을 감수하지는 않는다. 스코치 시간을 유지하거나 증가시키면서 경화 시간을 실질적으로 감소시킬 수 있다면, 그것이 바람직하다. HQMME 및 4-OHT의 신규 블렌드는 "효율 식"으로부터 얻어진 결정된 값에 의해 입증된 바와 같이 개선된 전체 가교결합 효율을 제공하였다.