



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C08J 3/24 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년07월04일

(11) 등록번호

10-0735589

(24) 등록일자

2007년06월28일

(21) 출원번호	10-2003-7004684	(65) 공개번호	10-2003-0060902
(22) 출원일자	2003년04월02일	(43) 공개일자	2003년07월16일
심사청구일자	2005년10월10일		
번역문 제출일자	2003년04월02일		
(86) 국제출원번호	PCT/FR2001/003011	(87) 국제공개번호	WO 2002/28946
국제출원일자	2001년09월28일	국제공개일자	2002년04월11일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 콜롬비아, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에쿠아도르, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 캐냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니아드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 캐냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 터키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니,

(30) 우선권주장

00/12580

2000년10월03일

프랑스(FR)

(73) 특허권자

아르끄마 프랑스

프랑스 92800 뿐또 꾸르 미슐레 4/8

(72) 발명자

드보파비앙

프랑스에프-69005리옹아브뉘뒤풍뒤주르50

드프랑시스시알프레도

프랑스에프-69006리옹꾸르프랭클린루즈벨트43

게레올리비에

프랑스에프-69280마르시래뚜알알레데센느26

캐르브날쟈끄
프랑스에프-69005리용뤼으-로까르134

(74) 대리인 특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌

WO0055211 A EP0870798A
EP0903354A JP11049865A
WO0002207A SU191779A
EP0499581A

심사관 : 김란

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 니트로옥시드, 촉진제, 및 임의로 자유 라디칼 개시제를 포함하는 조성물

(57) 요약

본 발명은 스코치 지연 조성물에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는 니트로옥시드, 및 2관능성 또는 다관능성일 수 있는 하나 이상의 이중 결합 함유 화합물로 이루어진 군 (P)로부터 선택된 촉진제를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 가교성 조성물 및 가교 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

니트로옥시드, 및 하나 이상의 이중 결합 함유 화합물로 이루어진 군 (P)로부터 선택된 하나 이상의 촉진제를 포함함을 특징으로 하는 스코치(scorch) 지역 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 니트로옥시드가, 존재하는 촉진제의 양에 대하여 1:0.2 내지 1:5의 중량비율로 사용됨을 특징으로 하는 조성물

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 유기 과산화물, 아조 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 자유 라디칼 개시제를 또한 포화학을 특징으로 하는 조성물

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 자유 라디칼 개시제가 존재하는 니트로옥시드의 양에 대하여 1:0.02 내지 1:1 의 중량비율로 사용됨을 틀림으로 하는 조성을

청구항 5.

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 자유라디칼 개시제가 존재하는 촉진제의 양에 대하여 1:0.02 내지 1:1의 중량비율로 사용됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6.

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 과산화물 또는 아조 화합물에 의해 가교될 수 있는 열가소성 중합체, 엘라스토머 중합체, 또는 열가소성 중합체 및 엘라스토머 중합체를 또한 포함함을 특징으로 하는 조성물.

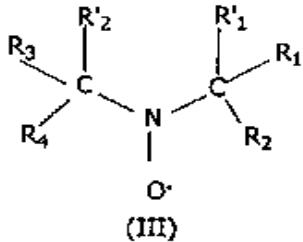
청구항 7.

제 6 항에 있어서, 자유 라디칼 개시제가 중합체 100 중량부당 0.2 내지 5 중량부를 나타냄을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 니트로옥시드는 하기 화학식 III 으로 나타내어짐을 특징으로 하는 조성물:

[화학식 III]

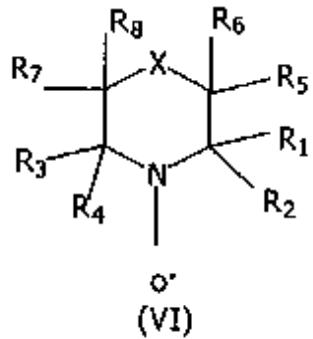
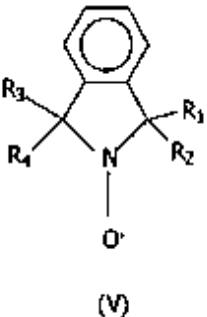
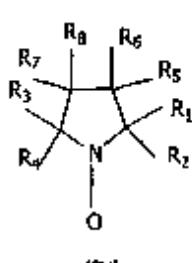


[식중, 동일하거나 상이할 수 있는 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 및 R'_2 는 수소 원자; 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군에서 선택되는 할로겐 원자; 메틸 및 페닐 라디칼로 이루어진 군에서 선택되는 탄화수소 기재의 기; 폴리알킬(메트)아크릴레이트 사슬, 폴리디엔, 폴리올레핀 및 폴리스티렌 사슬로 이루어진 군에서 선택되는 중합체 사슬; 시아노 -CN 기, 에스테르 -COOR 기, 아미드 -CON(R)₂ 기, 알콕시 -OR 기, 및 포스포네이트 -PO(OR)₂ 기로 이루어진 군에서 선택되는 관능화된 기(식중, R은 탄소수 1 내지 9의 탄화수소 기재의 사슬임)를 나타냄].

청구항 9.

제 8 항에 있어서, R'_1 및 R'_2 가 함께 연결되어, 하기 화학식 IV 내지 VI 의 고리를 생성함을 특징으로 하는 조성물.

[화학식 IV 내지 VI]



[식중, 동일하거나 상이할 수 있는 R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 R₁, R₂, R₃ 및 R₄에 대해 정의된 것과 동일한 계열의 기로부터 선택되고, 또한 히드록실 -OH 기 및 -COOH로 이루어진 군에서 선택되는 관능기, 또는 -PO(OH)₂ 또는 -SO₃H를 나타낼 수 있고; 또한 화학식 VI 내의 X는 메틸렌, -CH₂-,-C(OR)(OR')-, 카르보닐 -C(O)-, 옥시 -O- 및 -CHZ- (여기에서, Z는 시아노: -CN, 아미노: -NRR', 알콕시: -OR, 이미노일: -N=CRR', 카르복실레이트: -OC(O)-R, 및 아미드: -NHR-C(O)R' 기로부터 선택된 1가 기를 나타냄)로부터 선택된 2가 기, 또는 포스포네이트 -OP(O)R"R'" (식중, R" 및 R'"는 Z와 동일한 의미를 가짐)를 나타내며, 이때 동일하거나 상이할 수 있는 R 및 R'는 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 벤질 또는 폐닐기를 나타냄].

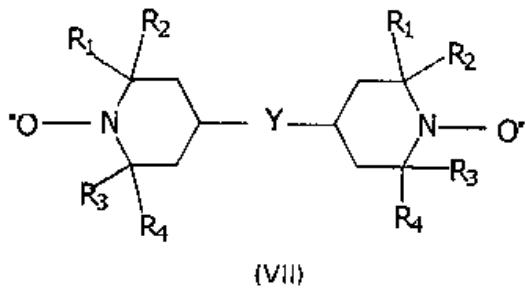
청구항 10.

삭제

청구항 11.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 니트로옥시드는 하기 화학식 VII로 나타내어짐을 특징으로 하는 조성물:

[화학식 VII]

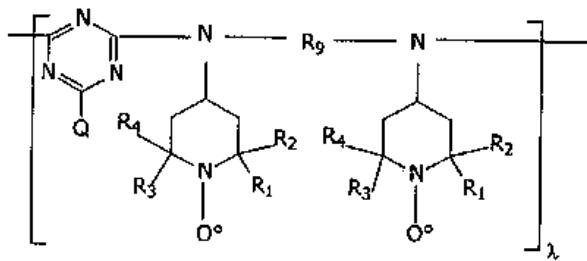


[식중, 상이하거나 동일할 수 있는 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 청구항 8에 기재된 바와 동일하며; Y는 -OC(O)-(CR_aR_b)_n-C(O)O-, -NH-(CR_aR_b)_nNH-, -NHC(O)-(CR_aR_b)_n-C(O)NH-, -S-, -O-로부터 선택된 2가 기를 나타냄 (여기에서, 동일하거나 상이할 수 있는 R_a 및 R_b는 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼을 나타내고, n은 0 내지 20 범위의 정수를 나타냄)].

청구항 12.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 니트로옥시드는 하기 화학식 VIII로 나타내어짐을 특징으로 하는 조성물:

[화학식 VIII]

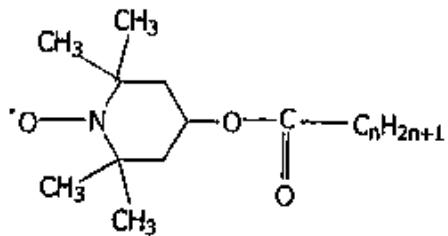


(VIII)

[식중, 상이하거나 동일할 수 있는 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 청구항 8에 기재된 바와 동일하며; λ 는 1 내지 20 사이의 정수이고; R_9 은 $-O-$ 또는 $-NR_{10}-$ 이 개입될 수 있는 탄소수 2 내지 12 의 알킬렌기 (여기에서, R_{10} 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 12 의 알킬기, 또는 사이클로알킬기를 나타냄)를 나타내고; Q는 라디칼 $-OR_{11}$, $-NHR_{12}$ 또는 $NR_{12}R_{13}$ (여기에서, R_{11} 은 탄소수 1 내지 12 의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, C_3-C_{12} 알콕시알킬 라디칼, 사이클로헥실 라디칼, 벤질 라디칼, 페닐 라디칼, 톨릴라디칼 또는 2,2,6,6-테트라페리딜 잔기를 나타내고; R_{12} 및 R_{13} 은 R_{11} 과 동일한 의미를 갖고, 또한 질소 원자와 함께 이들이 함유된, 산소를 또한 함유할 수 있는 5-, 6- 또는 7원 혼태로사이클 라디칼을 형성할 수 있음)을 나타냄].

청구항 13.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 니트로옥시드는 하기 화학식으로 나타내어지는 것으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물:



[식중, n은 가능한계는 1 내지 20 임].

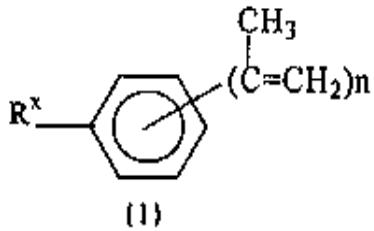
청구항 14.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 니트로옥시드는 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딜옥시, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딜옥시, 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딜옥시, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딜옥시, 2,2,5,5-테트라메틸-1-페롤리디닐옥시, 비스(1-옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜) 세바케이트, 2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시-1-페페리딜옥시 모노포스포네이트, 또는 3-카르복시-2,2,5,5-테트라메틸페롤리디닐옥시임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15.

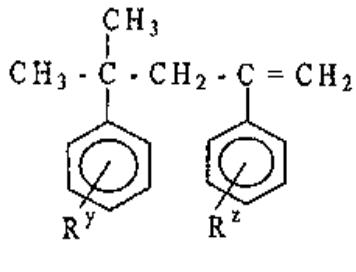
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉진제는 트랜스-스틸벤, 디비닐벤젠, 트랜스,트랜스-2,6-디메틸-2,4,6-옥타트리엔, 디사이클로펜타디엔, 3,7-디메틸-1,3,6-옥타트리엔 (OCIMENE), 하기 화학식 I로 나타내어지는 화합물, 및 하기 화학식 II로 나타내어지는 화합물로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물:

[화학식 I]



[식중, R^x 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 9의 알킬기를 나타내고, n 은 1 내지 3 사이의 정수임];

[화학식 II]



[식중, 동일하거나 상이할 수 있는 R^y 및 R^z 는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타냄].

청구항 16.

제 15 항에 있어서, 상기 촉진제는 α -메틸스티렌, 오르토-, 메타- 및 파라-디이소프로페닐벤젠, 1,2,4-트리이소프로페닐벤zen, 1,3,5-트리이소프로페닐벤zen, 3-이소프로필-오르토-디이소프로페닐벤zen, 4-이소프로필-오르토-디이소프로페닐벤zen, 4-이소프로필-m-디이소프로페닐벤zen, 5-이소프로필-m-디이소프로페닐벤zen, 2-이소프로필-p-디이소프로페닐벤zen, 2,4-비스(3-이소프로필페닐)-4-메틸-1-펜텐, 2,4-비스(4-이소프로필페닐)-4-메틸-1-펜텐, 2-(3-이소프로필페닐)-4-(4-이소프로필페닐)-4-메틸-1-펜텐, 2-(4-이소프로필페닐)-4-(3-이소프로필페닐)-4-메틸-1-펜텐, 2,4-비스(3-메틸페닐)-4-메틸-1-펜텐 또는 2,4-비스(4-메틸페닐)-4-메틸-1-펜텐임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17.

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 자유라디칼 개시제가 디쿠밀 퍼옥시드 또는 α,α' -디[(t-부틸퍼옥시)이소프로필]벤젠임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18.

제 6 항에 있어서, 중합체가 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 염소화 폴리에틸렌, 에틸렌/프로필렌/부타디엔 삼원중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 실리콘 고무, 클로로솔포네이트화 폴리에틸렌, 플루오로엘라스토머, 에틸렌/메틸(메트)아크릴레이트 공중합체 및 에틸렌/글리시딜 메타크릴레이트 공중합체로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 19.

열가소성, 엘라스토머, 또는 열가소성 및 엘라스토머 중합체를, 자유라디칼 개시제, 니트로옥시드, 및 하나 이상의 이중 결합 함유 화합물로 이루어진 군 (P)로부터 선택된 촉진제의 존재하에 혼합함을 특징으로 하는, 열가소성, 엘라스토머, 또는 열가소성 및 엘라스토머 중합체를 포함하는 가교 방법.

청구항 20.

제 19 항에 있어서, 성형품 또는 압출품으로의 전환이 가교 동안 또는 가교 후에 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.

제 20 항에 따라 수득될 수 있는 성형품 또는 압출품.

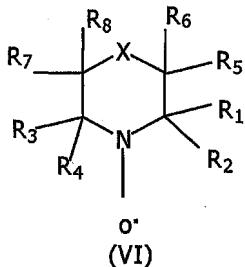
청구항 22.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉진제가 메틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리알릴 시아누레이트 (TAC), 트리알릴 이소시아누레이트 (TAIC), 트리알릴 포스페이트, 테트라알릴옥시에탄, 디알릴디클리콜 카보네이트, 트리알릴 트리멜리레이트, 트리알릴 시트레이트, 디알릴 아디페이트, 디알릴 테레프탈레이트, 디알릴 옥살레이트, 디알릴 푸마레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 2-히드록시에틸 메타크릴레이트로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 23.

하기 화학식 VI로 나타내어지는 니트록시드, 및 프로모터로서 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트를 포함하는 스코치 지연 조성물:

[화학식 VI]

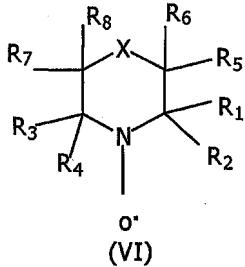


[식중, 동일하거나 상이할 수 있는 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 및 X 는 제 9 항에서 정의된 바와 동일하다].

청구항 24.

하기 화학식 VI로 표시되는 니트록시드, 프로모터로서 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 및 자유 라디칼 개시제로서 디쿠밀 페옥시드 또는 α,α' -디[t -부틸페옥시]이소프로필벤젠을 포함하는 스코치 지연 조성물:

[화학식 VI]



[식중, 동일하거나 상이할 수 있는 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 및 X 는 제 9 항에서 정의된 바와 동일하다].

명세서

기술분야

본 발명은 과산화물 또는 아조 화합물로 열가소성 및/또는 엘라스토머 조성물을 가교하기 전의 스코치(scorch)의 억제에 관한 것이다.

배경기술

제조상 동안의 이른 가교(스코치)는, 엘라스토머 및/또는 열가소성 물질의 가교(경화) 적용을 위한 과산화물 및 아조 화합물의 사용을 매우 어렵게 한다. 제조상은 일반적으로 구성성분의 배합, 및 경우에 따라 종종 높은 온도에서의 이들의 압출로 구성된다. 상기 제조상의 작용 조건은 자주 종종 과산화물 또는 아조 개시제의 분해를 발생시켜, 배합물 벌크내의 겔입자의 형성과 함께 가교 반응을 유도한다. 이러한 겔 입자의 존재는 최종 생성물의 결함(비균질 또는 거친 표면)을 유발한다. 과도한 스코치는 물질의 소성(plastic property)을 감소시키고, 따라서 상기 물질이 더 이상 전환되지 못하기 때문에, 전체적인 배치의 손실을 유발한다. 또한, 과도한 스코치는 압출기 작동의 전체적인 고장을 유발할 수 있다.

상기한 결점을 극복하기 위하여 몇 가지 해결책이 제안되었다. 이를테면, 고온에서 10 시간의 반감기를 갖는 개시제를 사용하는 것이 제안되었다. 이러한 접근의 결점은 오랜 경화시간 및 높은 에너지 비용으로 인한 낮은 생산 효율이다.

또한, 스코치성(scorch tendency)을 감소시키기 위하여 일정한 첨가제를 혼입하는 것이 제안되었다. 이를테면, 과산화물로 가교된 폴리에틸렌 기재의 조성물에 대한 스코치 억제제로서 유기 과산화수소의 사용이 영국 특허 GB 1,535,039 호에 기재되어 있다. 비닐 단량체의 사용은 특허 US 3,954,907 호의 주제이다. 니트라이트의 사용은 특허 US 3,202,648 호에 설명되어 있다. 특허 US 3,335,124 호는 방향족 아민, 폐놀계 화합물, 메르캅토티아졸 화합물, 술퍼드, 히드로퀴논 및 디알킬 디티오카르바메이트 화합물의 사용을 설명하고 있다.

더욱 최근의 것으로, 2,2,6,6-테트라메틸-피페리딜옥시(TEMPO) 및 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딜옥시(4-히드록시 TEMPO)의 사용은 일본 특허 출원 JP 11-49865 호의 주제이다.

그러나, 스코치 저항 시간을 증가시키기 위하여, 상기 인용된 선행기술의 첨가제를 사용하는 것은 경화 시간 및/또는 최종 가교 밀도 상에 악영향을 미친다. 따라서, 이는 생산 효율 및/또는 최종 생성물의 특성을 감소시킨다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 가교 시간에 악영향을 미치지 않으면서도 내스코치성 또는 가교 밀도를 개선할 수 있기 때문에, 본 발명은 상기 선행기술의 문제점을 해결한다. 이는, 2관능성 또는 다관능성일 수 있는 하나 이상의 이중 결합 함유 화합물로 이루어진 군 (P)로부터 선택된 하나 이상의 가교 촉진제 (촉진제)와 조합된 니트로옥시드의 사용에 의해 성취된다. 예를 들면, 2관능성 비닐 단량체, 2관능성 알릴 단량체, 다관능성 비닐 단량체 및 다관능성 알릴 단량체가 언급될 수 있다.

본 발명의 목적은 니트로옥시드 및 군 (P)로부터 선택된 하나 이상의 촉진제를 포함하는 스코치 자연 조성물을 제공하는 것이다. 니트로옥시드는 바람직하게는 존재하는 촉진제의 양에 대하여 1:0.2 내지 1:5, 이롭게는 1:0.5 내지 1:2의 중량비율로 사용된다.

본 발명의 하나의 목적은 유기 과산화물, 아조 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 자유 라디칼 개시제, 니트로옥시드, 및 군 (P)로부터 선택된 하나 이상의 촉진제를 포함하는 스코치 자연 경화/가교 조성물 (A)를 제공하는 것이다. 자유 라디칼 개시제는 바람직하게는 존재하는 니트로옥시드의 양에 대하여 1:0.02 내지 1:1, 이롭게는 1:0.1 내지 1:0.5의 중량비율로 사용된다.

자유 라디칼 개시제는 바람직하게는 존재하는 촉진제의 양에 대하여 1:0.02 내지 1:1, 이롭게는 1:0.1 내지 1:0.5의 중량비율로 사용된다.

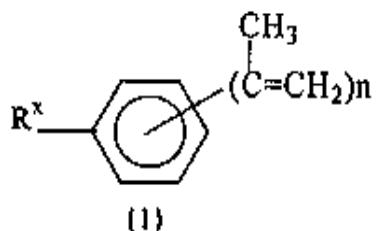
또한, 본 발명은 과산화물 또는 아조화합물에 의해 가교될 수 있는 열가소성 중합체 및/또는 엘라스토머 중합체, 유기 과산화물 및 아조 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 자유 라디칼 개시제, 니트로옥시드, 및 군 (P)로부터 선택된 하나 이상의 촉진제를 포함하는 가교성 조성물 (B)를 제공한다. 자유 라디칼 개시제는 바람직하게는 중합체 100 중량부당 0.2 내지 5 중량부, 이롭게는 0.5 내지 3 중량부로 함유된다. 자유 라디칼 개시제에 대한 사용되는 니트로옥시드 및 촉진제의 비율은 바람직하게는 조성물 (A)에서 사용되어지는 범위내이다.

또한, 본 발명은, 과산화물 또는 아조 화합물을 이용하여 가교될 수 있는 열가소성 중합체 및/또는 엘라스토머 중합체를 포함하는 가교성 조성물의 가교 방법을 제공하는 것이며, 이때 상기 중합체는 군 (P)로부터 선택된 하나 이상의 촉진제와 조합된 니트로옥시드의 존재하에, 유기 과산화물, 아조 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 자유 라디칼 개시제와 혼합된다.

또한, 본 발명은 가교성 조성물 (B)로부터 수득되는 와이어 및 전기 케이블과 같은 성형품 또는 압출품을 제공한다.

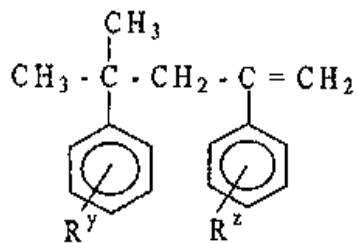
이롭게는, 군 (P)로부터 선택된 촉진제는 트랜스-스틸벤, 디비닐벤젠, 트랜스,트랜스-2,6-디메틸-2,4,6-옥타트리엔, 디사이클로펜타디엔, 3,7-디메틸-1,3,6-옥타트리엔 (OCIMENE), 하기 화학식 I로 나타내어지는 화합물, 및 하기 화학식 II로 나타내어지는 화합물이다:

화학식 I



[식중, R^x는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 9의 알킬기를 나타내고, n은 1 내지 3 사이의 정수임];

화학식 II



{ II }

[식중, 동일하거나 상이할 수 있는 R^y 및 R^z 는 탄소수 1 내지 4 의 알킬기를 나타냄].

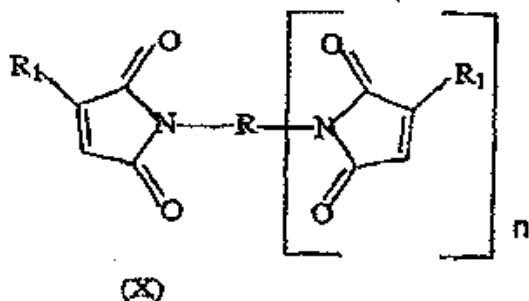
화학식 I로 나타내어지는 화합물로서, α -메틸스티렌, 오르토-, 메타- 및 파라-디이소프로페닐벤젠, 1,2,4-트리이소프로페닐벤zen, 1,3,5-트리이소프로페닐벤zen, 3-이소프로필-오르토-디이소프로페닐벤zen, 4-이소프로필-오르토-디이소프로페닐벤zen, 4-이소프로필-m-디이소프로페닐벤zen, 5-이소프로필-m-디이소프로페닐벤zen 및 2-이소프로필-p-디이소프로페닐벤zen이 언급될 수 있다.

화학식 II로 나타내어지는 화합물로서, 2,4-비스(3-이소프로필페닐)-4-메틸-1-펜텐, 2,4-비스(4-이소프로필페닐)-4-메틸-1-펜텐, 2-(3-이소프로필페닐)-4-(4-이소프로필페닐)-4-메틸-1-펜텐, 2-(4-이소프로필페닐)-4-(3-이소프로필페닐)-4-메틸-1-펜텐, 2,4-비스(3-메틸페닐)-4-메틸-1-펜텐 및 2,4-비스(4-메틸페닐)-4-메틸-1-펜텐이 언급될 수 있다.

또한, 촉진제로서, 메틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리알릴 시아누레이트 (TAC), 트리알릴 이소시아누레이트 (TAIC), 트리알릴 포스페이트, 테트라알릴옥시에탄, 디알릴디글리콜 카보네이트, 트리알릴 트리멜리테이트, 트리알릴 시트레이트, 디알릴 아디페이트, 디알릴 테레프탈레이트, 디알릴 옥살레이트, 디알릴 푸마레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 2-히드록시에틸 메타크릴레이트가 적합하다.

또한, 군 (P)로부터 선택된 촉진제로서 적합한 화합물은 하기 화학식 X로 나타내어지는 화합물을 포함할 수 있다:

화학식 X



[식중, n은 1 또는 2이며; R은 2가 또는 3가이고, 탄소수 2 내지 16의 지방족 비환식 기, 탄소수 5 내지 20의 지방족 환식 기, 탄소수 6 내지 18의 방향족 기 및 탄소수 7 내지 24의 알킬 방향족 (알킬아릴) 기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 2가 또는 3가 기는 하나 이상의 탄소 원자를 대신하여 하나 이상의 산소, 질소 및/또는 황의 혼태로원자를 함유할 수 있으며; R_1 은 서로 동일하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 18의 알킬기를 나타냄].

상기 화학식 X의 화합물 중에서, 비스말레이미드 및 비스시트라콘아미드가 이롭게 선택된다.

비스말레이미드로서, N,N'-m-페닐렌비스말레이미드, N,N'-에틸렌비스말레이미드, N,N'-헥사메틸렌비스말레이미드, N,N'-도데카메틸렌비스말레이미드, N,N'-(2,2,4-트리메틸헥사메틸렌)비스말레이미드, N,N'-(옥시디프로필렌)비스말레이미드, N,N'-(아미노디프로필렌)-비스말레이미드, N,N'-(에틸렌디옥시디프로필렌)-비스말레이미드, N,N'-(1,4-사이클로헥실렌)비스말레이미드, N,N'-(1,3-사이클로헥실렌)비스말레이미드, N,N'-(메틸렌-1,4-디사이클로헥실렌)비스말레이미드, N,N'-(이소프로필리덴-1,4-디사이클로헥실렌)비스말레이미드, N,N'-(옥시-1,4-디사이클로헥실렌)비스말레이미드, N,N'-p-(페닐렌)-비스말레이미드, N,N'-(o-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(1,3-나프탈렌)비스말레이미드, N,N'-(1,4-나프탈렌)비스말레이미드, N,N'-(1,5-나프탈렌)비스말레이미드, N,N'-(3,3'-디메틸)-(4,4-디페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(3,3-디클로로-4,4-비페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(2,4-피리딜)비스말레이미드, N,N'-(2,6-피리딜)-비스말레이미드, N,N'-(1,4-안트라퀴논디일)비스말레이미드, N,N'-(m-톨릴렌)비스말레이미드, N,N'-(p-톨릴렌)비스말레이미드, N,N'-(4,6-디클로로-1,3-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(2,3-디메틸-1,4-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(4,6-디클로로-1,3-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(5-클로로-1,3-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(5-히드록시-1,3-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(5-메톡시-1,3-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(m-크실릴렌)비스말레이미드, N,N'-(p-크실릴렌)비스말레이미드, N,N'-(메틸렌디-p-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(이소프로필리덴디-p-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(옥시디-p-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(티오디-p-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(디티오디-p-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(술포디-p-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(카르보닐디-p-페닐렌)비스말레이미드, a,a'-비스(4-말레이미도페닐)-메타-디이소프로필벤젠, a,a'-비스(4-p-페닐렌)비스말레이미드 및 a,a'-비스(4-말레이미도페닐)-파라-디이소프로필벤젠이 언급될 수 있다.

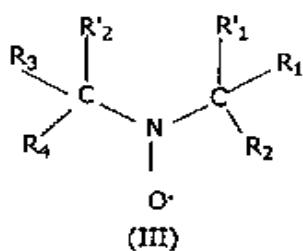
비스시트라콘이미드로서 하기가 언급될 수 있다:

- 1,2-N,N'-디메틸렌비스시트라콘이미드;
- 1,2-N,N'-트리메틸렌비스시트라콘이미드;
- 1,5-N,N'-(2-메틸펜타메틸렌)비스시트라콘이미드; 및
- N,N'-(메틸페닐렌)비스시트라콘이미드.

화학식 X의 화합물은 바람직하게는 엘라스토머를 가교하기 위해 선택된다.

사용될 수 있는 니트로옥시드는 예컨대 하기 화학식 III으로 나타내어지는 것들이다:

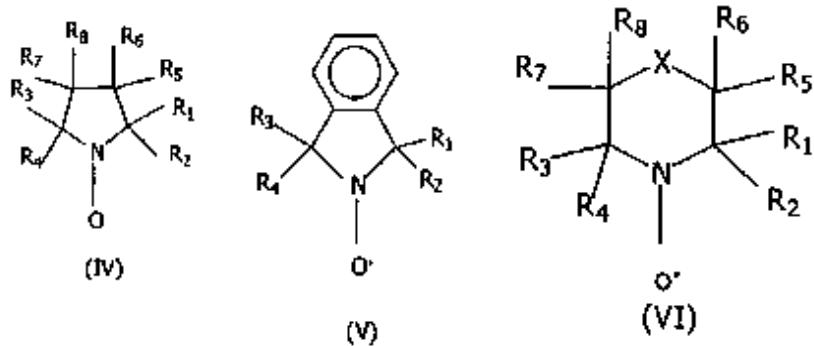
화학식 III



[식중, 동일하거나 상이할 수 있는 R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁ 및 R'₂ 는 수소 원자; 불소, 염소, 브롬 또는 요오드와 같은 할로겐 원자; 선형, 분지형 또는 고리형의 포화 또는 불포화 탄화수소 기재의 기, 예컨대 알킬 또는 페닐 라디칼; 예를 들어 폴리알킬(메트)아크릴레이트 사슬, 예컨대 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리디엔, 폴리올레핀 또는 폴리스티렌 사슬일 수 있는 중합체 사슬; 관능화된 기, 예컨대 시아노 -CN 기, 에스테르 -COOR 기, 아미드 -CON(R)₂ 기, 알콕시 -OR 기, 또는 포스포네이트 -PO(OR)₂ 기 (식중, R은 탄소수 1 내지 9의 탄화수소 기재의 사슬임)를 나타냄].

또한, R'₁ 및 R'₂ 는 함께 연결되어 예컨대 하기 화학식 IV 내지 VI로 나타내어지는 니트로옥시드와 같은 고리를 형성할 수 있다:

화학식 IV~VI

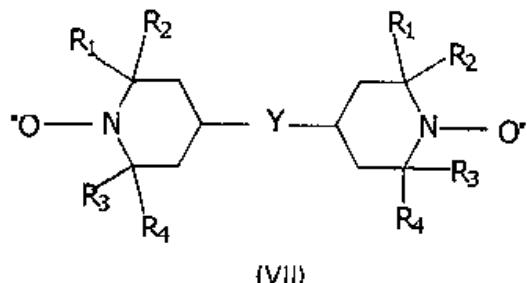


[식중, 동일하거나 상이할 수 있는 R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 R₁, R₂, R₃ 및 R₄에 대해 정의된 것과 동일한 계열의 기로부터 선택되고, 또한 히드록실 -OH 기, -COOH 와 같은 산기, 또는 -PO(OH)₂ 또는 -SO₃H 를 나타낼 수 있고; 또한 화학식 VI 내의 X는 메틸렌, -CH₂-,-C(OR)(OR')-, 카르보닐 -C(O)-, 옥시 -O- 및 -CHZ- (여기에서, Z는 시아노: -CN, 아미노: -NRR', 알록시: -OR, 이미노일: -N=CRR', 카르복실레이트: -OC(O)-R, 및 아미드: -NHR-C(O)R' 기로부터 선택된 1가기를 나타냄)로부터 선택된 2가기를 나타내며, 이때 동일하거나 상이할 수 있는 R 및 R'는 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 벤질 또는 폐닐기를 나타냄].

화학식 VI 내의 X는 또한 포스포네이트기: -OP(O)R"R"" (여기에서, R" 및 R""는 Z와 동일한 의미를 가짐)를 나타낼 수 있다.

또한, 하기 화학식 VII로 나타내어지는 니트로옥시드를 사용할 수 있다:

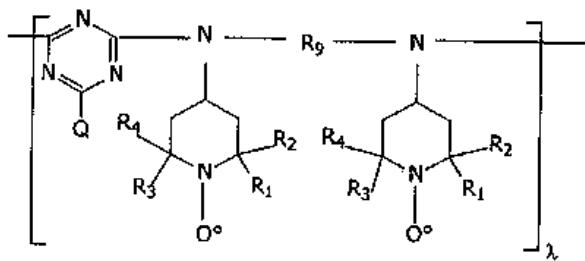
화학식 VII



[식중, 상이하거나 동일할 수 있는 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 화학식 III 내지 VI에서 사용되는 것과 동일한 의미를 가지며; Y는 -OC(O)-(CR_aR_b)_n-C(O)O-, -NH-(CR_aR_b)_nNH-, -NHC(O)-(CR_aR_b)_n-C(O)NH-, -S-, -O-로부터 선택된 2가기를 나타냄 (여기에서, 동일하거나 상이할 수 있는 R_a 및 R_b는 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼을 나타내고, n은 0 내지 20 범위의 정수를 나타냄)].

또한, 하기 화학식 VIII로 나타내어지는 니트로옥시드를 사용할 수 있다:

화학식 VIII



(VIII)

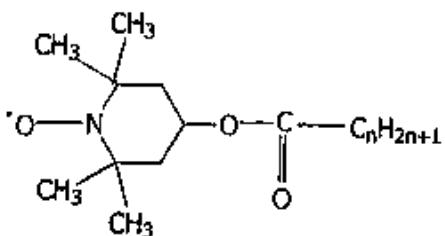
[식중, 상이하거나 동일할 수 있는 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 화학식 III 내지 VII에서 사용되는 것과 동일한 의미를 가지며; λ 는 1 내지 20 사이의 정수이고; R_9 은 $-O-$ 또는 $-NR_{10}-$ 이 개입될 수 있는 탄소수 2 내지 12의 알킬렌기(여기에서, R_{10} 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 또는 사이클로알킬기를 나타냄)를 나타내고; Q는 라디칼 $-OR_{11}$, $-NHR_{12}$ 또는 $NR_{12}R_{13}$ (여기에서, R_{11} 은 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, C_3-C_{12} 알콕시알킬 라디칼, 사이클로헥실 라디칼, 벤질 라디칼, 페닐 라디칼, 톨릴 라디칼 또는 2,2,6,6-테트라페리딜 잔기를 나타내고; R_{12} 및 R_{13} 은 R_{11} 과 동일한 의미를 갖고, 또한 질소 원자와 함께 이들이 함유된, 산소를 또한 함유할 수 있는 5-, 6- 또는 7원 헤테로사이클 라디칼을 형성할 수 있음)을 나타냄].

통상적으로 사용되는 화학식 VIII의 니트로옥시드는 상품명 Chimasorb 944로 CIBA 사에서 시판하는 아민의 산화에 의해 수득되는 것, 즉 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 가 각각 메틸기를 나타내고, R_9 는 6개의 탄소원자를 갖는 알킬렌기를 나타내며, Q는 라디칼 $N(O^{\bullet})-C_8C_{11}$ 을 나타내고, λ 가 2 내지 4 사이의 정수인 것이다.

바람직한 화학식 VI의 니트로옥시드는 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 가 각각 메틸기를 나타내고, R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 이 각각 수소 원자를 나타내며, X가 $-CHZ-$ 기를 나타내는 것이다.

특히, 언급될 수 있는 화학식 VI의 니트로옥시드는, 일반적으로 상품명 TEMPO로 시판되는 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딜옥시, 상품명 4-히드록시 TEMPO로 시판되는 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딜옥시, 4-메톡시 TEMPO로 통상적으로 알려진 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딜옥시, 4-옥소 TEMPO로 통상적으로 알려진 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딜옥시가 있다.

특히 바람직한 화학식 VI의 니트로옥시드는 하기 화학식으로 나타내어지는 것들이다:



[식중, n은 가능하게는 1 내지 20임].

상품명 PROXYL로 시판되는 2,2,5,5-테트라메틸-1-피롤리디닐옥시, Ciba Specialty Chemical 사에서 상품명 CXA 5415로 시판하는 비스(1-옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-페리딜)세바케이트, 2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시-1-페리딜옥시 모노포스포네이트, 및 3-카르복시 프록실로서 통상적으로 알려진 3-카르복시-2,2,5,5-테트라메틸피롤리디닐옥시와 같은 니트로옥시드가 또한 바람직하다.

본 발명에 따르면, 자유 라디칼 개시제로서 사용될 수 있는 화합물은 아조 화합물 및/또는 유기 과산화물이며, 이들은 열분해시 경화/가교 반응을 촉진하는 자유 라디칼을 생성한다. 가교제로서 사용되는 자유 라디칼 개시제 중에서, 디알킬 퍼옥시드 및 디페옥시케탈 개시제가 바람직하다. 이들 화합물에 대한 상세한 설명은 문헌 [*Encyclopedia of Chemical Technology*, 제 3 판, vol. 17, page 27 내지 90 (1982)]에서 확인할 수 있다.

디알킬 과산화물 중에서, 바람직한 개시제로는 디쿠밀 퍼옥시드, 디-t-부틸 퍼옥시드, t-부틸쿠밀 퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸페옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-아밀페옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸페옥시)-3-헥신, 2,5-디메틸-2,5-디(t-아밀페옥시)-3-헥신, α,α' -디[(t-부틸페옥시)이소프로필]벤젠, 디-t-아밀 퍼옥시드, 1,3,5-트리[(t-부틸페옥시)이소프로필]벤젠, 1,3-디메틸-3-(t-부틸페옥시)부탄올, 1,3-디메틸-3-(t-아밀페옥시)부탄올 및 이들의 혼합물이 있다.

디페옥시케탈 중에서, 바람직한 개시제로는 1,1-디(t-부틸페옥시)-3,3,5-트리메틸-사이클로헥산, 1,1-디(t-부틸페옥시)사이클로헥산, n-부틸 4,4-디(t-아밀페옥시)발레레이트, 에틸 3,3-디(t-부틸페옥시)부티레이트, 2,2-디(t-아밀페옥시)프로판, 3,6,6,9,9-펜타메틸-3-에톡시카르보닐메틸-1,2,4,5-테트라옥사사이클로노난, n-부틸 4,4-비스(t-부틸페옥시)발레레이트, 에틸 3,3-디(t-아밀페옥시)부티레이트 및 이들의 혼합물이 있다.

언급될 수 있는 아조 화합물로는 예를 들어 2,2'-아조비스(2-아세톡시프로판), 아조비스-이소부티로니트릴, 아조디카르바미드, 4,4'-아조비스(시아노-펜타노산) 및 2,2'-아조비스메틸부티로니트릴이 있다.

디쿠밀 퍼옥시드 및 α,α' -디[(t-부틸페옥시)이소프로필]벤젠이 특히 바람직하다.

본 발명에서 고려될 수 있는 열가소성 및/또는 엘라스토머 중합체는 열가소성 및/또는 엘라스토머 특성을 갖고, 가교제의 작용하에 가교(경화)될 수 있는 천연 또는 합성 중합체로서 정의될 수 있다. 문헌 [*Rubber World, "Elastomer Crosslinking with Diperoxyketals"*, October 1983, page 26-32; *Rubber an Plastic News, "Organic Peroxides for Rubber Crosslinking"*, 29 September 1980, page 46-50]에, 가교 작용 및 가교성 중합체가 기재되어 있다. 본 발명에 적합한 폴리올레핀은 문헌 [*Modern Plastics Encyclopaedia 89*, page 63-67 및 74-75]에 기재되어 있다. 중합체 및/또는 엘라스토머의 예로는, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 염소화 폴리에틸렌, 에틸렌/프로필렌/디엔 삼중합체 (EPDM), 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 실리콘 고무, 천연 고무 (NR), 폴리이소프렌 (IR), 폴리부타디엔 (BR), 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 (NBR), 스티렌-부타디엔 공중합체 (SBR), 클로로술폰화 폴리에틸렌 및 플루오로엘라스토머가 언급될 수 있다.

또한, 에틸렌/메틸(메트)아크릴레이트 공중합체 및 에틸렌/글리시딜 메타크릴레이트 공중합체가 언급될 수 있다.

상기 언급된 구성성분 외에도, 조성물 (A) 및 (B)는 항산화제, 안정화제, 가소제 및 불활성 충전제, 예컨대 실리카, 클레이 (clay) 또는 칼슘 카보네이트를 포함할 수 있다.

조성물 (A) 및 (B)는 둘 이상의 니트로옥시드 (N)을 포함할 수 있다. 이들은 또한 둘 이상의 자유 라디칼 개시제를 포함할 수 있다.

본 발명의 방법에 따르면, 가교 온도는 110 내지 220°C, 바람직하게는 140 내지 200°C일 수 있다.

이롭게는 상기 방법은 개시제/중합체, 니트로옥시드/중합체 및 촉진제/중합체 중량비가 조성물 (B)에 근접하도록 하는 개시제, 니트로옥시드 및 촉진제의 양의 존재하에, 수행되는 것이 바람직하다.

가교성 조성물의 성형품 또는 압출품으로의 전환은 가교 동안 또는 가교 후에 수행될 수 있다.

실시예

이하 본문에서, 하기 약자가 사용되었다:

M_H : 유량계 (rheometer)에 의해 기록되는 커브로부터 수득되는 토크 (torque)의 최대값. 이 값은 가교 밀도를 결정한다.

T_{90} : 최대 토크의 90%에 이르는데 요구되는 가교 시간.

T_{S5} : 5 무니 단위 (Mooney unit)를 증가시키기 위한 토크를 위해, 주어진 온도에서 요구되는 스코치 시간.

수득된 배합물의 가교 밀도 (M_H) 및 가교 시간 (T_{90})은 Monsanto ODR 2000E 유량계 (Alpha Technologies, 진동 아크 : 3°, 진동 주기: 100 사이클/분)을 이용하여 180°C에서 측정되었다.

또한, 가교 시간은 상기와 동일한 조건하에서 상기 사용된 유량계를 사용하여 결정하였다.

스코치 시간은 Mooney MV 2000 점도계 (Alpha Technologies)를 사용하여 145°C에서 측정하였다.

실시예 1 (본 발명에 따른 것이 아님)

1,000 g 의 저밀도 폴리에틸렌 (Ashland 에서 시판하는 Miltene), 25 g 의 디쿠밀 퍼옥시드 (Luperrox[®] DC) 및 3 g 의 2,2,6,6-테트라메틸페리딜옥시 (TEMPO)를 80°C (명목상 온도)에서 15 분 동안 터보믹서내에서 혼합하였다 (교반 속도 = 930 rpm). 이어서, 110°C에서 3분 동안 용융하여 분말을 디스크 형태의 샘플로 전환하였다. 그런 다음, 샘플을 유량계 또는 점도계 챔버에 위치시켰다.

실시예 2 (본 발명에 따른 것이 아님)

2,2,6,6-테트라메틸페리딜옥시의 사용 없이 실시예 1 을 반복하였다. 그 결과를 하기 표 1 에 나타내었다. 실시예 1 및 2 를 비교한 결과, 스코치 시간이 실시예 1 에서 더 길었고, 이는 가교 밀도의 상당한 감소 및 가교 시간의 약간의 증가를 수반하는 것으로 나타났다.

실시예 3

3 g 의 디이소프로필벤젠 (DIBP) 를 첨가하여, 실시예 1 을 반복하였다.

상기 실시예에서 수득된 결과와 비교한 결과, 상기 조합은 증가된 스코치 시간을 유지시키면서도, 동시에 더 높은 가교 밀도 및 더 낮은 가교 시간을 제공할 수 있다는 것이 확실히 나타났다.

[표 1]

	첨가물(들)	180°C에서의 최대 토크 (M_H) (N · m)	145°C에서의 스코치 시간 (T_{S5}) (분/s)	180°C에서의 가교시간 (T_{90}) (분/s)
실시예 1	TEMPO	1.21	19:00	7:10
실시예 2	-	1.95	8:40	6:50
실시예 3	TEMPO + DIPB	2.88	19:10	6:02
실시예 4	-	5.94	2:50	5:21
실시예 5	OH-TEMPO	5.14	16:19	5:39
실시예 6	MBM	6.61	1:43	3:54
실시예 7	OH-TEMPO + MBM	6.45	14:38	4:46

실시예 4: (본 발명에 따른 것이 아님)

318 g 의 화합물 EPDM DIN 7863 (100 g 의 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원중합체 및 218 g 의 충전제 함유)을, 50 회전수/분의 속도 하에 50°C에서 5분 동안 350 cm³의 부피로 반버리(Banbury)형 혼합기내에서 조건화시켰다. 8 g 의 Luperox F40ED (40% 디(tert-부틸페옥시이소프로필)벤젠 및 60% 불활성 충전제)를 첨가하고, 50 회전수/분의 속도 하에 50°C에서 5분 동안 화합물을 혼합하였다.

실시예 5: (본 발명에 따른 것이 아님)

Luperox F40ED 뿐만 아니라 0.677 g 의 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸페리딜옥시 (OH-TEMPO) 도 첨가한 것을 제외하고는 실시예 4를 반복하였다.

실시예 6: (본 발명에 따른 것이 아님)

OH-TEMPO 대신에, 0.5 g 의 N,N'-m-페닐렌디말레이미드 (N,N'-m-페닐렌비스말레이미드 또는 MBM) 를 첨가한 것을 제외하고는 실시예 5를 반복하였다.

실시예 7

Luperox F40ED 및 OH-TEMPO 뿐만 아니라, 0.5 g 의 MBM 도 첨가한 것을 제외하고는 실시예 5를 반복하였다.