



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월10일

(11) 등록번호 10-2087536

(24) 등록일자 2020년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/24 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)
C08K 5/23 (2006.01) C08K 5/3415 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01) H01B 3/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08J 3/24 (2013.01)
C08K 5/0025 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7033766(분할)

(22) 출원일자(국제) 2013년09월06일

심사청구일자 2018년11월21일

(85) 번역문제출일자 2018년11월21일

(65) 공개번호 10-2018-0127550

(43) 공개일자 2018년11월28일

(62) 원출원 특허 10-2015-7009338

원출원일자(국제) 2013년09월06일

심사청구일자 2017년04월21일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2013/052059

(87) 국제공개번호 WO 2014/041287

국제공개일자 2014년03월20일

(30) 우선권주장

1258569 2012년09월12일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP평성03079650 A

US4212787 A*

"The Effect of Co-agent on the Peroxide
Crosslinking of LDPE" (Iranian Polymer
Journal / Volume 12 Number 2 (2003))*

JP6051796 B2

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

아르프마 프랑스

프랑스 에프-92700 팔롱브 뤼 데스티엔느 도르브
420

(72) 발명자

데프란치스키 알프레도

프랑스 에프-69003 리옹 아브뉴 켈릭스 포르 185
비

데보 파비앙

프랑스 에프-69005 리옹 뤼 졸리오 퀴리 51 라 클
로세리-바띠명 이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 가교 개시제와 촉진제의 프라이머 혼합물

(57) 요약

본 발명은 유기 퍼옥사이드, 아조 화합물 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 하나 이상의 자유 라디칼 개시제를 포함하고, 상기 자유 라디칼 개시제 및 1 내지 3 개의 비닐, 알릴 또는 이소프로페닐기로 치환된 탄소수 5 내지 7 의 시클로알칸, 1 내지 3 개의 비닐, 알릴 또는 이소프로페닐기로 치환된 방향족 화합물, 다중-치환된 메타크릴레이트, 아크릴레이트 및 말레이미드 단량체에서 선택되는 하나 이상의 가교 촉진제로 이루어지며, 자유 라디칼 개시제와 가교 촉진제의 중량비가 1 이상 및 바람직하게는 1.5 내지 4 인 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌을 가교시키기 위한 프라이머 혼합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이 프라이머 혼합물과 관련된 방법 및 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/101 (2013.01)

C08K 5/14 (2013.01)

C08K 5/23 (2013.01)

C08K 5/3415 (2013.01)

C08L 23/06 (2013.01)

H01B 3/441 (2013.01)

C08L 2312/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에틸렌을 가교시키기 위한 프라이머 혼합물로서,

유기 퍼옥사이드, 아조 화합물 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 하나 이상의 자유 라디칼 개시제를 포함하고, 상기 자유 라디칼 개시제 및 1 내지 3 개의 비닐, 알릴 또는 이소프로페닐기로 치환된 탄소수 5 내지 7 의 시클로알칸에서 선택되는 하나 이상의 가교 촉진제로 이루어지며, 자유 라디칼 개시제와 가교 촉진제의 중량비가 1 이상인 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 자유 라디칼 개시제와 가교 촉진제의 중량비가 1.5 내지 4 인 혼합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 가교 촉진제가 트리비닐시클로알칸인 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 자유 라디칼 개시제가 디쿠밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥산 또는 비스[(t-부틸퍼옥시)이소프로필]벤젠 또는 이들 개시제의 혼합물인 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상압 (1 bar) 및 상온에서, 즉, 적어도 10 °C 내지 50 °C 의 온도에서 액체 형태인 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 6

폴리에틸렌을 포함하는, 폴리에틸렌을 가교시키기 위한 조성물로서,

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 프라이머 혼합물을 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 폴리에틸렌은 저밀도 폴리에틸렌인, 조성물.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 하나 이상의 UV 안정제, 가공제, 방담제, 블록킹방지제, 커플링제, 안료, 염료, 가스제, 유동화제, 난연제 및/또는 가교 지연제를 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

폴리에틸렌의 최종 가교 단계를 포함하는, 가교된 폴리에틸렌의 제조 방법으로서,

- 자유 라디칼 개시제가 유기 퍼옥사이드, 아조 화합물 또는 이들의 혼합물에서 선택되고,
- 하나 이상의 가교 촉진제가 1 내지 3 개의 비닐, 알릴 또는 이소프로페닐기로 치환된 탄소수 5 내지 7 의 시클로알칸에서 선택되고,

먼저, 상기 가교 촉진제에 의한 상기 자유 라디칼 개시제의 희석 단계를 수행하여, 프라이머 혼합물을 형성하는 단계, 및

이와 같이 형성된 프라이머 혼합물로 폴리에틸렌의 함침을 수행하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 가교 촉진제가 트리비닐시클로알칸인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 상기 자유 라디칼 개시제가 디쿠틸 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥산 또는 비스[(t-부틸퍼옥시)이소프로필]벤젠 또는 이들 개시제의 혼합물로부터 선택되고,

상기 가교 촉진제가 트리비닐시클로알칸으로부터 선택되는 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서, 상술한 회색 단계 동안에, 가교 촉진제가 상온 및 상압에서, 즉, 10 °C 내지 50 °C 의 온도 및 1 bar 의 압력에서 액체 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 9 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 가교 단계가 압출 또는 사출 성형에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 가교 촉진제에 사전용해된 자유 라디칼 개시제 혼합물 (프라이머 혼합물) 에 의한 중합체 과립 (조성물) 의 합침에 관한 것이다. 본 발명은 또한 가교 촉진제에 용해된 자유 라디칼 개시제 혼합물이 사전합침된 가교된 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0002] 자유 라디칼 개시제는 유기 퍼옥사이드 및 아조 화합물, 및 이들의 혼합물에서 선택된다.
- [0003] 자유 라디칼 개시제는 열 분해되어 자유 라디칼을 생성한다. 이들은 중합체 사슬 사이의 공유 결합의 형성에 의해, 많은 중합체, 및 보다 구체적으로는 고무 및 폴리올레핀에 우수한 기계적, 열적 및 화학적 특성을 제공하는 것을 가능하게 한다. 이 작업은 가교로서 알려져 있다. 촉진제 없이 사용된 퍼옥사이드에 의한 가교의 경우, 가교 결합은 중합체의 인접한 사슬 사이의 탄소-탄소 결합이다.
- [0004] 초기 가교 반응은 중합체의 점탄성을 감소시켜, 상기 물질은 더이상 적절하게 변환될 수 없으며, 겔 입자의 형성을 초래함으로써, 상기 물질의 균일성 부족에 이르게 된다.
- [0005] 상기 자유 라디칼 개시제의 초기 분해를 방지하기 위해서는, 중합체의 용점을 초과하지 않는 온도에서 자유 라디칼 개시제를 중합체와 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0006] 중합체 과립에의 자유 라디칼 개시제의 이러한 합침 방법은 종종 이들 중합체 과립의 제조에서 제한적인 단계를 나타낸다. 그 이유는, 이 단계가 이들 과립의 균일한 합침을 보장하기 위해서는 특정한 온도에서 그리고 특정한 시간 동안 일어나는 것이 필요하다는 것이다. 따라서, 이 합침 단계를 최소화할 수 있는 것이 필수적이다.
- [0007] 자유 라디칼 개시제가 실온에서 고체 형태인 경우에는, 또한 일반적으로 액체 형태로 중합체 매트릭스에 혼입될 수 있도록 하기 위해서는, 이의 용점 이상으로 가열하는 것이 필요하다.
- [0008] 압출 또는 사출 성형 공정에 의해 최종 생성물로 변환시키기 전에, 중합체 과립은, 가교제가 상기 과립으로부터 탈수착되지 않고서, 수개월간 보관될 수 있어야 한다. 생성물의 조성 균일성 부족을 방지하기 위해서, 탈수착 시간은 가능한 한 길어야 한다.
- [0009] 중합체의 가교에 필요한 자유 라디칼 개시제, 일반적으로 유기 퍼옥사이드의 양은 현저한 VOC (휘발성 유기 화합물) 발생 문제를 야기하기에 충분히 높다. 그 이유는, 가교 반응이 유기 퍼옥사이드의 분해에서 유도되는 휘발성 생성물을 방출시키는 경향이 있다는 것이다. 원하는 성능 특성에 따라서, 또한 이들 휘발성 생성물의 일부, 및 보다 구체적으로는 전기 케이블 유형의 용도의 경우 메탄을 제거하기 위해서, 최종 생성물의 제조 후에는 긴 탈기 공정이 필요하다.

배경 기술

- [0010] 현 시점에서 선행 기술 문헌의 어느 것도 상술한 기술적인 문제를 모두 해결하는 것은 가능하지 않다.
- [0011] 문헌 US 3 455 752 에는, 전기 케이블 코팅용의 가교된 폴리에틸렌을 제조하기 위한 폴리에틸렌과 사전용융된 디쿠밀 퍼옥사이드의 혼합물이 기재되어 있다.
- [0012] 이 처리 방법은 유기 퍼옥사이드를 중합체 입자에 함침시키는 것을 가능하게 하지만, 이 처리는, 퍼옥사이드가 함침후 수일내에 탈수착되기 때문에, 보유 능력면에서 만족스럽지 않다.
- [0013] 유기 퍼옥사이드의 산화 반응은 산화방지제의 존재에 의해 억제될 수 있다. 문헌 US 4 101 512 에는, 사전 용융된 디쿠밀 퍼옥사이드에의 산화방지제의 용해가 기재되어 있다. 그 후, 이 혼합물은 전기 케이블의 코팅에서의 응용을 위해 폴리에틸렌 과립에 첨가된다.
- [0014] 문헌 US 7 160 958 에는, 유기 퍼옥사이드의 용점 초과 및 중합체의 유리 전이 온도 미만의 온도에서 중합체 입자중의 유기 퍼옥사이드와 흡수 촉진 첨가제의 혼합물이 기재되어 있다.
- [0015] 상기 문헌 US 7 160 958 에 기재된 방법은 중합체 과립에의 퍼옥사이드의 흡수 속도를 증가시키는 것으로 나타나지만, 함침의 처음 몇 분 내에만 그러하고, 반면, 퍼옥사이드를 폴리에틸렌 과립내에 균일하게 확산시키기 위해서는, 중합체의 완전한 함침은 일반적으로 수 시간이 걸리는 것으로 알려져 있다. 또한, 명시적으로 기재된 절차는 선행 기술 문헌과 어떤 방식으로든 차이가 나지 않는다는 것, 즉, 자유 라디칼 개시제(들), 선택적인 가교 촉진제 및 중합체를 동시에 또는 짧은 간격 또는 매우 짧은 간격으로 혼합하는 것에 유의한다.
- [0016] 또한, 상기 문헌에서는, 디쿠밀 퍼옥사이드를 고체 형태로 폴리에틸렌 과립에 첨가한다. 당업계에서는, 이 작업 절차는, 이 절차가 수반할 수 있는 부족한 흡수의 위험성 때문에, 현 시점에서는 더이상 사용되지 않는다.
- [0017] 문헌 FR 7 815 556 에는, 또한 하기 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 조성물이 기재되어 있는 것이 알려져 있다:
- [0018] - (a) 퍼옥사이드-가황성 올레핀 공중합체 고무 100 내지 40 중량부,
- [0019] - (b) 퍼옥사이드에 의해 분해된 올레핀계 플라스틱 0 내지 60 중량부,
- [0020] - 성분 (a) 와 성분 (b) 의 총합은 100 중량부임, 및
- [0021] - (c) 퍼옥사이드-가황성이 아닌 탄화수소계 고무상 물질에서 선택되는 하나 이상의 생성물 5 내지 100 중량부 및
- [0022] - (d) 광유 유형의 가소제
- [0023] 의 혼합물을 유기 퍼옥사이드의 존재하에서 동적 열 처리시켜 수득되는 (A) 부분적으로 가황된 엘라스토머 조성물 100 내지 5 중량부; 및
- [0024] - (B) 올레핀계 플라스틱 0 내지 95 중량부;
- [0025] - 성분 (b) 와 성분 (B) 의 총합은 최종 조성물 100 중량부당 5 중량부 미만을 나타내지 않음.
- [0026] 그러나, 상기 문헌에 기재된 모든 실시예에 있어서, 유기 퍼옥사이드와 가교 촉진제의 중량비는 1 보다 훨씬 작으며 (약 0.6), 이는 근본적으로 조성물의 물리화학적 특성을 변화시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0027] 다양한 실험 및 조작후, 퍼옥사이드의 단독 사용 (추후에 임의로 첨가되는 가교 촉진제에의 사전용해 없이) 에 비해서, 중합체 과립에의 이 혼합물의 함침전에, 가교 촉진제에의 자유 라디칼 개시제의 사전용해가 하기의 이점을 가지는 것으로 밝혀졌다:
- [0028] - 자유 라디칼 개시제와 가교 촉진제의 혼합물이 실온에서 액체이거나 또는 폴리에틸렌의 함침 온도, 즉, 실온보다 약간 높은 온도에서 액체이다;
- [0029] - (폴리에틸렌에의 자유 라디칼 개시제의) 함침 시간이 현저하게 감소하며, 특정한 경우에는, 가교 촉진제에 용해되지 않은 자유 라디칼 개시제의 사용에 비해서, 절반일 수 있다;
- [0030] - 자유 라디칼 개시제와 가교 촉진제의 혼합물이 중합체로부터 탈수착되지 않거나, 또는 선행 기술의 방법에 비

해서 매우 현저하게 감소된 반응속도로 탈수착된다;

- [0031] - 선행 기술의 방법과 동일한 가교 밀도를 동시에 유지하면서, 자유 라디칼 개시제의 요구량이 현저하게 감소하며, 이 감소는 가능하게는 40 % 이하이다;
- [0032] - 가교 촉진제에 의해 사전용해되지 않은 유기 퍼옥사이드의 사용에 비해서, 휘발성 생성물의 방출이 또한 현저하게 감소하며, 자유 라디칼 개시제의 양 처럼, 이 감소는 40 % 이하일 수 있다.
- [0033] 프라이머 혼합물을 형성하기 위한 가교 촉진제에의 자유 라디칼 개시제의 용해는, 선택되는 퍼옥사이드/촉진제 커플 및 또한 혼합 온도에 따라서 수 분 내지 수 시간의 범위일 수 있는 다양한 시간내에 수행되는 예비 작업이다. 프라이머 혼합물의 용해 및 균일화는 중합체에서의 프라이머 혼합물의 최고의 함침 결과를 보장하기 위한 필수 단계이다.

과제의 해결 수단

- [0034] 따라서, 본 발명은 유기 퍼옥사이드 및 아조 화합물 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 하나 이상의 자유 라디칼 개시제를 포함하고, 상기 자유 라디칼 개시제 및 1 내지 3 개의 비닐, 알릴 또는 이소프로페닐기로 치환된 탄소수 5 내지 7 의 시클로알칸, 1 내지 3 개의 비닐, 알릴 또는 이소프로페닐기로 치환된 방향족 화합물, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 말레이미드 기재의 다중-치환된 단량체에서 선택되는 하나 이상의 가교 촉진제로 이루어지며, 자유 라디칼 개시제와 가교 촉진제의 중량비가 1 이상 및 바람직하게는 1.5 내지 4 인 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌을 가교시키기 위한 프라이머 혼합물에 관한 것이다.
- [0035] 본 발명의 프라이머 혼합물의 기타 특성 및 특징은 다음과 같다:
- [0036] - 바람직하게는, 가교 촉진제는 트리비닐시클로알칸 및/또는 디비닐벤젠이다;
- [0037] - 바람직하게는, 자유 라디칼 개시제는 디쿠밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥산 또는 비스[(t-부틸퍼옥시)이소프로필]벤젠 또는 이들 개시제의 혼합물이다;
- [0038] - 본 발명의 고유한 특징에 의하면, 프라이머 혼합물은 상압 (1 bar) 및 실온에서, 즉, 적어도 10 °C 내지 50 °C 의 온도에서 액체 형태이다.
- [0039] 또한, 본 발명은 상술한 프라이머 혼합물을 또한 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌, 바람직하게는 저밀도 폴리에틸렌을 포함하는 폴리에틸렌을 가교시키기 위한 조성물에 관한 것이다. 여기에서, 이 조성물은 폴리에틸렌의 가교전의 모든 성분 (자유 라디칼 개시제, 가교 촉진제 및 폴리에틸렌) 인 것으로 이해된다.
- [0040] 본 발명에 의해 제공되는 한가지 가능성에 의하면, 본 발명에 따른 조성물은 또한 하나 이상의 UV 안정제, 가공제, 방담제, 블록킹방지제, 커플링제, 안료, 염료, 가소제, 유동화제, 난연제 및/또는 가교 지연제를 포함한다.
- [0041] 본 발명은 또한 하기와 같은, 폴리에틸렌의 최종 가교 단계를 포함하는, 가교된 폴리에틸렌의 제조 방법에 관한 것이다:
- [0042] - 자유 라디칼 개시제는 유기 퍼옥사이드, 아조 화합물 또는 이들의 혼합물에서 선택되고, 바람직하게는 상기 개시제는 디쿠밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥산 및 비스[(t-부틸퍼옥시)이소프로필]벤젠 또는 이들 개시제의 혼합물에서 선택되며,
- [0043] - 하나 이상의 가교 촉진제는 1 내지 3 개의 비닐, 알릴 또는 이소프로페닐기로 치환된 탄소수 5 내지 7 의 시클로알칸, 1 내지 3 개의 비닐, 알릴 또는 이소프로페닐기로 치환된 방향족 화합물, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 말레이미드 기재의 다중-치환된 단량체에서 선택되고, 바람직하게는 상기 촉진제는 트리비닐시클로알칸 및/또는 디비닐벤젠에서 선택되며,
- [0044] 먼저, 상기 가교 촉진제에 의한 상기 자유 라디칼 개시제의 희석 단계를 수행하고, 이어서, 이와 같이 형성된 액체 형태의 프라이머 혼합물 (상술한 바와 같음) 의 폴리에틸렌에 의한 함침을 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0045] 본 발명에 의해 제공되는 한가지 가능성에 의하면, 상술한 희석 단계 동안에, 가교 촉진제는 실온 및 상압에서, 즉, 10 °C 내지 50 °C 의 온도 및 1 bar 의 압력에서 액체 형태로 존재한다.
- [0046] 유리하게는, 가교 단계는 압출 또는 사출 성형에 의해 수행된다.
- [0047] 마지막으로, 본 발명은 케이블의 제조를 위한, 특히 유체 또는 전류를 전달하기 위한, 상술한 프라이머 혼합물 또는 상술한 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0048] 이하의 설명은 전적으로 비제한적인 예시의 목적을 위해 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 본 발명은 중합체의 가교에 관한 것이다. 본 발명에 따른 중합체는 유기 퍼옥사이드에 의해 가교될 수 있는 모든 유형의 중합체일 수 있으며, 본 발명은 보다 구체적으로는 폴리에틸렌의 가교에 관한 것이다.

[0050] 폴리에틸렌으로서는, 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 초저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE), 메탈로센 촉매작용에 의해 수득되는 폴리에틸렌, 에틸렌과 하나 이상의 공단량체의 공중합체, 예를 들어 에틸렌-프로필렌-디엔 삼중합체 (EPDM), 에틸렌-프로필렌 공중합체 (EPM), 에틸렌-비닐 아세테이트 (EVA) 공중합체, 에틸렌-알킬 아크릴레이트 (EMA, EEA, EBA)의 공중합체 및 에틸렌-(α , ω)-알카디엔의 공중합체가 포함되는 것으로 이해된다.

[0051] 본 발명과 관련한 기타 중합체는 수소화된 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체 (HNBR), 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체 (NBR), 플루오로엘라스토머 (FKM) 및 폴리부타디엔 (PBU) 이다. 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌-프로필렌 공중합체와 같은 중합체가 특히 바람직하다. 그러나, 폴리에틸렌 가교의 특정한 문맥에 있어서는 그리고 본 발명을 위해서는, 저밀도 폴리에틸렌이 우선적으로 선택될 것이다.

[0052] 자유 라디칼 개시제는, 유기 퍼옥사이드, 및 보다 구체적으로는 가교제로서 사용되는 유기 퍼옥사이드, 예를 들어 디알킬 퍼옥사이드, 디퍼옥시케탈 및 특정한 모노퍼옥시카보네이트인 것으로 이해되며, 이것에는 아조 화합물이 첨가될 수 있다. 본 발명에 따른 프라이머 혼합물의 자유 라디칼 개시제는 하나 이상의 유기 퍼옥사이드 및/또는 아조 화합물로 이루어질 수 있다.

[0053] 디알킬 퍼옥사이드 중에서, 바람직한 개시제는 디쿠밀 퍼옥사이드 (Luperox[®] DC 또는 Luperox[®] DCP 로서 시판), 디-*t*-부틸 퍼옥사이드 (Luperox[®] DI), *t*-부틸쿠밀 퍼옥사이드 (Luperox[®] 801), 2,5-디메틸-2,5-비스(*t*-부틸퍼옥시)헥산 (Luperox[®] 101), 2,5-디메틸-2,5-비스(*t*-아밀퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-비스(*t*-부틸퍼옥시)-3-헥신 (Luperox[®] 130), 2,5-디메틸-2,5-비스(*t*-아밀퍼옥시)-3-헥신, α , α' -비스[(*t*-부틸퍼옥시)이소프로필]벤젠 (Luperox[®] F), α , α' -비스[(*t*-아밀퍼옥시)이소프로필]벤젠 (Luperox[®] 180), 디-*t*-아밀 퍼옥사이드 (Luperox[®] DTA), 1,3,5-트리스[(*t*-부틸퍼옥시)이소프로필]벤젠, 1,3-디메틸-3-(*t*-부틸퍼옥시)부탄올, 1,3-디메틸-3-(*t*-아밀퍼옥시)부탄올이다. 또한, 디쿠밀 퍼옥사이드와 1,3- 및 1,4-이소프로필쿠밀 쿠밀 퍼옥사이드 (Luperox[®] DC60)의 혼합물이 유리하다.

[0054] 또한, 0,0-*tert*-부틸-0-(2-에틸헥실) 모노퍼옥시카보네이트 (Luperox[®] TBEC), 0,0-*tert*-부틸-0-이소프로필 모노퍼옥시카보네이트 (Luperox[®] TBIC) 및 0,0-*tert*-아밀-0-2-에틸헥실 모노퍼옥시카보네이트 (Luperox[®] TAEC)와 같은 특정한 모노퍼옥시카보네이트가 사용된다.

[0055] 디아실 퍼옥사이드 중에서, 바람직한 개시제는 벤조일 퍼옥사이드 (Luperox[®] A75) 이다.

[0056] 디퍼옥시케탈 중에서, 바람직한 개시제는 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 (Luperox[®] 231), *n*-부틸 4,4-비스(*t*-아밀퍼옥시)발레레이트 (Luperox[®] 230), 에틸 3,3-비스(*t*-부틸퍼옥시)부티레이트 (Luperox[®] 233), 2,2-비스(*t*-아밀퍼옥시)프로판, 3,6,6,9,9-펜타메틸-3-에톡시카르보닐메틸-1,2,4,5-테트라옥사시클로노난, 3,3,5,7,7-펜타메틸-1,2,4-트리옥세판, *n*-부틸 4,4-비스(*t*-부틸퍼옥시)발레레이트, 에틸 3,3-비스(*t*-아밀퍼옥시)부티레이트, 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)시클로헥산 (Luperox[®] 331), 1,1-비스(*t*-아밀퍼옥시)시클로헥산 (Luperox[®] 531), 및 이들의 혼합물이다.

[0057] 아조 화합물로서, 언급할 수 있는 예는 2,2'-아조비스(2-아세톡시프로판), 아조비스이소부티로니트릴, 아조디카르바미드, 4,4'-아조비스(시아노펜탄산) 및 2,2'-아조비스메틸부티로니트릴을 포함한다.

[0058] 가교 촉진제로서, 이것은 1 내지 3 개의 비닐, 알릴 또는 이소프로페닐기로 치환된 탄소수 5 내지 7 의 시클로알칸, 1 내지 3 개의 비닐, 알릴 또는 이소프로페닐기로 치환된 방향족 화합물, 또는 메타크릴레이트, 아크릴레이트 또는 말레이미드 기재의 다중-치환된 단량체인 것으로 이해된다.

- [0059] 예를 들어, 비닐시클로헥산, 디비닐시클로헥산, 트리비닐시클로헥산, 비닐시클로펜탄, 디이소프로페닐시클로헥산 및 트리이소프로페닐 시클로헥산을 언급할 수 있다.
- [0060] 1 내지 3 개의 비닐 또는 알릴기로 치환된 시클로헥산, 특히 트리비닐시클로헥산이 유리하게 사용된다.
- [0061] 상업용 트리비닐시클로헥산은 주로 1,2,4-트리비닐시클로헥산을 함유한다.
- [0062] 다중-치환된 방향족 유형의 가교 촉진제로서는, 디비닐벤젠, 디이소프로페닐벤젠, α -메틸스티렌, α -메틸스티렌 이량체 및 트리알릴 트리멜리테이트를 언급할 수 있다.
- [0063] 다중-치환된 메타크릴레이트 기재의 가교 촉진제로서는, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 페닐렌 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 200 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 400 디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 1,12-도데칸디올 디메타크릴레이트, 1,3-글리세롤 디메타크릴레이트, 디우레탄 디메타크릴레이트 및 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트를 언급할 수 있다.
- [0064] 다중-치환된 메타크릴레이트 기재의 가교 촉진제, 특히 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트가 유리하게 사용된다.
- [0065] 다중-치환된 아크릴레이트 기재의 가교 촉진제로서는, 비스페놀 A 에폭시 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 600 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 에폭시레이트 디아크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 지방족 우레탄 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에폭시레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 프로폭시레이트 트리아크릴레이트, 글리세롤 프로폭시레이트 트리아크릴레이트, 지방족 우레탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트를 언급할 수 있다.
- [0066] 질소 함유 가교 촉진제로서는, 트리알릴 시아누레이드, 트리알릴 이소시아누레이드 및 N,N'-m-페닐렌디말레이미드를 언급할 수 있다.
- [0067] 또한, 비닐기로 다중-치환된 단량체로서는, 부타디엔, 클로로프렌 및 이소프렌을 언급할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 문맥에 있어서는, 가교 촉진제로서 트리비닐시클로헥산 및 디비닐벤젠이 우선적으로 선택될 것이다.
- [0069] 산화방지제 중에서, 히드로퀴논, 히드로퀴논 비스(β -히드록시에틸)에테르, 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 모노-tert-부틸히드로퀴논, 디-tert-부틸히드로퀴논 및 디-tert-아밀히드로퀴논과 같은 히드로퀴논류의 산화방지제가 언급될 수 있으며; 특히 2,2'-티오디에틸렌비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸 및 4,4'-티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀)과 같은 페놀류의 산화방지제가 언급될 수 있다.
- [0070] 본 발명은 오직 2 가지 성분, 즉, 자유 라디칼 개시제 및 가교 촉진제 만을 포함하는 프라이머 혼합물에 관한 것이다. 이 프라이머 혼합물이 제조되는 경우, 이것은 폴리에틸렌을 합침시키기 위한 것이다.
- [0071] 그 후, 이 조성물 (폴리에틸렌을 갖는 본 발명에 따른 프라이머 혼합물) 에는, UV 안정제; 사용 동안에 최종 외관을 개선하는 기능을 갖는, 지방산 아미드, 스테아르산 및 이의 염, 에틸렌비스스테아르아미드 또는 플루오로 중합체와 같은 가공제; 방담제; 실리카 또는 탈크와 같은 블로킹방지제; 탄산칼슘과 같은 충전제 및 나노충전제, 예를 들어 클레이; 실란과 같은 커플링제; 대전방지제; 핵제; 안료; 염료; 가소제; 유동화제 및 난연성 첨가제, 예를 들어 수산화알루미늄 또는 수산화마그네슘을 포함할 수 있는 다양한 성분이 첨가될 수 있다.
- [0072] 본 발명에 의하면, 본 발명에 따른 프라이머 혼합물의 준비/제조후에, 히드로퀴논류의 산화방지제 화합물 및 페놀계 산화방지제와 같은 하나 이상의 가교 지연제가 또한 도입될 수 있다.
- [0073] 이들 첨가제는 일반적으로 최종 중합체의 중량에 대해서 10 내지 10,000 중량ppm 의 함량으로 사용된다. 가소제, 유동화제 및 난연성 첨가제는 10,000 ppm 을 훨씬 초과하는 양일 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 프라이머 혼합물의 제조의 예:
- [0075] 먼저, 디쿠밀 퍼옥사이드 10 g 을 트리비닐시클로헥산 10 g 에 첨가하고, 이어서 혼합물을 50 °C (섭씨) 의 온

도에서 5 분의 기간 동안 교반한다; 수득된 혼합물은 균일하다. 이 단계에서, 본 발명에 따른 프라이머 혼합물이 수득된다.

[0076] 다음에, 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 300 g 을 1 L 쇼트 병과 같은 유리 용기내에 넣는다. 다음에, 60 °C 로 예열한 프라이머 혼합물 6 g 을 LDPE 에 첨가하고, 밀폐시킨 용기를 15 rpm (분당 회전수) 의 속도의 롤 믹서 상에 놓는다. 함침 시간이 경과하면, LDPE-계 성분을 회수하고, 적절한 온도 (전형적으로 170 °C 내지 200 °C) 에서 가교시킬 수 있다.

[0077] 수행한 시험:

[0078] - 함침 시간의 측정

[0079] 실시예 1: 단독으로 사용된 자유 라디칼 개시제

[0080] 60 °C 로 예열한 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 300 g 을 1 L 쇼트 병과 같은 유리 용기내에 넣는다. 다음에, 60 °C 로 예열한 디쿠밀 퍼옥사이드 6 g 을 LDPE 에 첨가하고, 용기를 밀폐시켜, 60 °C, 15 rpm 의 속도의 롤 믹서 상에 놓는다. 일정한 시간 간격으로, 상기 병으로부터 LDPE-계 성분 13 g 을 회수하고, 메탄올 20 ml 에 넣은 후, 나무 주걱을 사용하여 30 초 (s) 간 혼합하고, 이어서 혼합물을 스크린 상에서 여과한다. 또한, 흡착되지 않은 퍼옥사이드를 메탄올에 의해서 LDPE 의 표면으로부터 제거하고, 이어서 LDPE 과립 내에 잔류하는 흡착된 퍼옥사이드를 통기월 내의 스크린 상에서 가열한 후, RPA2000 레오미터를 사용하여 분석한다.

[0081] 하기 표 1 에 가교 밀도의 변화를 상세히 나타낸다.

DCP 2 phr		RPA @ 190°C			평균값		
회수	시험 번호	M_H-M_L (dNm)	t_{90} (m:s)	ts_2 (m:s)	M_H-M_L (dNm)	t_{90} (m:s)	ts_2 (m:s)
00:15:00	시험 1	1.72	02:18		1.69	02:21	
	시험 2	1.65	02:24				
00:30:00	시험 1	2.63	02:27	01:41	2.65	02:22	01:38
	시험 2	2.66	02:16	01:35			
00:45:00	시험 1	3.43	02:17	01:09	3.57	02:17	01:07
	시험 2	3.70	02:18	01:05			
02:10:00	시험 1	10.63	02:04	00:34	11.16	02:04	00:34
	시험 2	11.68	02:04	00:33			
03:10:00	시험 1	14.20	01:59	00:31	14.59	02:00	00:31
	시험 2	14.97	02:01	00:30			
04:00:00	시험 1	18.45	02:00	00:29	18.38	02:00	00:30
	시험 2	18.31	01:59	00:31			
05:00:00	시험 1	20.39	02:00	00:28	20.05	01:59	00:28
	시험 2	19.71	01:58	00:28			

[0082]

표 1: 단독으로 사용된 디쿠밀 퍼옥사이드에 대한 함침 시간의 함수로서의 가교 밀도 및 반응속도의 변화.

[0083]

[0084] 실시예 2: 가교 촉진제 1,2,4-트리비닐시클로hex산에 사전용해된 자유 라디칼 개시제 (50/50 조성)

[0084]

[0085] 60 °C 로 예열한 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 300 g 을 유리 용기, 즉, 예를 들어 1 L 쇼트 병 내에 넣는다. 다음에, 60 °C 로 예열한 50 % 디쿠밀 퍼옥사이드 및 50 % 트리비닐시클로hex산을 함유하는 혼합물 7.2 g 을 LDPE 에 첨가하고, 용기를 밀폐시켜, 60 °C, 15 rpm 의 속도의 롤 믹서 상에 놓는다. 일정한 시간 간격으로, 상기 병으로부터 LDPE-계 성분 13 g 을 회수하고, 메탄올 20 ml 에 넣은 후, 나무 주걱으로 30 초간 혼합하고, 이어서 혼합물을 스크린 상에서 여과한다. 또한, 흡착되지 않은 퍼옥사이드를 메탄올에 의해서 LDPE 의 표면으로부터 제거하고, 이어서 LDPE 과립 내에 잔류하는 흡착된 퍼옥사이드를 통기월 내의 스크린 상에서 건조시킨 후, RPA2000 레오미터를 사용하여 분석한다.

[0085]

[0086] 하기 표 2 에 가교 밀도의 변화를 상세히 나타낸다.

DCP/TVCH 50/50 2.43 phr		RPA @ 190°C			평균값		
회수	시험 번호	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)
00:15:00	시험 1	1.10	02:25		1.09	02:31	
	시험 2	1.08	02:38				
00:30:00	시험 1	4.01	02:27	01:09	4.21	02:29	01:07
	시험 2	4.41	02:31	01:05			
02:10:00	시험 1	16.60	02:19	00:36	16.84	02:20	00:36
	시험 2	17.08	02:21	00:36			
04:00:00	시험 1	17.89	02:26	00:37	18.15	02:24	00:37
	시험 2	18.41	02:22	00:37			
05:00:00	시험 1	21.62	02:26	00:37	21.44	02:28	00:39
	시험 2	21.25	02:29	00:41			

[0087]

[0088] 표 2: 50 % 퍼옥사이드/50 % 트리비닐시클로헥산의 질량 비율로 트리비닐시클로헥산과 사전혼합된 디쿠밀 퍼옥사이드에 대한 함침 시간의 함수로서의 가교 밀도 및 반응속도의 변화.

[0089] 실시예 3: 가교 촉진제 1,2,4-트리비닐시클로헥산에 사전용해된 자유 라디칼 개시제 (75/25 조성)

[0090] 60 °C 로 예열한 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 300 g 을 1 L 쇼트 병과 같은 유리 용기내에 넣는다. 다음에, 60 °C 로 예열한 75 % 디쿠밀 퍼옥사이드 및 25 % 트리비닐시클로헥산을 함유하는 혼합물 5 g 을 LDPE 에 첨가하고, 용기를 밀폐시켜, 60 °C, 15 rpm 의 속도의 롤 믹서 상에 놓는다. 일정한 시간 간격으로, 상기 병으로부터 LDPE-계 성분 13 g 을 회수하고, 메탄올 20 ml 에 넣은 후, 나무 주걱으로 30 초간 혼합하고, 이어서 혼합물을 스크린 상에서 여과한다. 또한, 흡착되지 않은 퍼옥사이드를 메탄올에 의해서 LDPE 의 표면으로부터 제거하고, 이어서 LDPE 과립 내에 잔류하는 흡착된 퍼옥사이드를 통기월 내의 스크린 상에서 건조시킨 후, RPA2000 레오미터를 사용하여 분석한다.

[0091] 하기 표 3 에 가교 밀도의 변화를 상세히 나타낸다.

DCP/TVCH 75/25 1.66 phr		RPA @ 190°C			평균값		
회수	시험 번호	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)
00:15:00	시험 1	1.83	02:26		1.80	02:25	
	시험 2	1.77	02:25				
00:30:00	시험 1	3.92	02:29	01:09	3.95	02:28	01:08
	시험 2	3.97	02:26	01:08			
01:00:00	시험 1	10.44	02:15	00:38	10.36	02:15	00:39
	시험 2	10.28	02:14	00:39			
01:30:00	시험 1	14.48	02:07	00:33	14.40	02:08	00:34
	시험 2	14.31	02:09	00:34			
02:00:00	시험 1	17.11	02:04	00:32	17.04	02:05	00:33
	시험 2	16.97	02:06	00:33			
02:30:00	시험 1	16.30	02:03	00:33	16.91	02:00	00:32
	시험 2	17.52	01:57	00:30			
05:00:00	시험 1	21.22	02:04	00:33	21.10	02:06	00:35
	시험 2	20.98	02:08	00:36			

[0092]

[0093] 표 3: 75 % 퍼옥사이드/25 % 트리비닐시클로헥산의 질량 비율로 트리비닐시클로헥산과 사전혼합된 디쿠밀 퍼옥사이드에 대한 함침 시간의 함수로서의 가교 밀도 및 반응속도의 변화.

[0094] 실시예 4: 가교 촉진제 디비닐벤젠에 사전용해된 자유 라디칼 개시제 (50/50 조성)

[0095] 60 °C 로 예열한 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 300 g 을 1 L 쇼트 병과 같은 유리 용기내에 넣는다. 다음에, 60 °C 로 예열한 50 % 디쿠밀 퍼옥사이드 및 50 % 트리비닐시클로헥산을 함유하는 혼합물 7.2 g 을 LDPE 에 첨가하고, 용기를 밀폐시켜, 60 °C, 15 rpm 의 속도의 롤 믹서 상에 놓는다. 일정한 시간 간격으로, 상기 병으로부터 LDPE-계 성분 13 g 을 회수하고, 메탄올 20 ml 에 넣은 후, 나무 주걱으로 30 초간 혼합하고, 이어서 혼합물을 스크린 상에서 여과한다. 또한, 흡착되지 않은 퍼옥사이드를 메탄올에 의해서 LDPE 의 표면으로부터 제거하고, 이어서 LDPE 과립 내에 잔류하는 흡착된 퍼옥사이드를 통기월 내의 스크린 상에서 건조시킨 후, RPA2000 레오미터를 사용하여 분석한다.

[0096] 하기 표 4 에 가교 밀도의 변화를 상세히 나타낸다.

DCP/DVB 50/50 2.43 phr		RPA @ 190°C			평균값		
회수	시험 번호	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)
00:15:00	시험1	0.801	02:26		0.80	02:26	
	시험2						
00:30:00	시험1	2.868	02:27	01:28	2.82	02:24	01:29
	시험2	2.779	02:22	01:31			
00:45:00	시험1	4.369	02:18	00:55	4.40	02:18	00:54
	시험2	4.428	02:18	00:54			
02:10:00	시험1	14.56	02:04	00:29	14.61	02:05	00:29
	시험2	14.65	02:07	00:29			
03:10:00	시험1	17.85	02:01	00:27	17.92	02:01	00:27
	시험2	17.79	02:01	00:27			
04:00:00	시험1	18.12	02:02	00:28	18.52	02:01	00:27
	시험2	18.58	02:00	00:27			
05:00:00	시험1	18.46	01:59	00:27	18.48	01:59	00:27
	시험2	18.48	02:00	00:27			

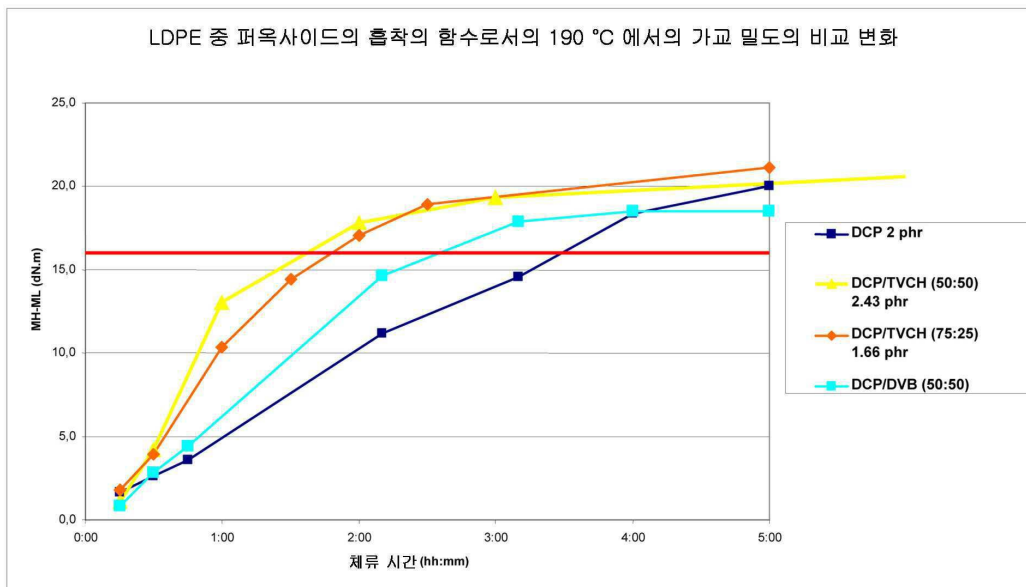
[0097]

[0098] 표 4: 50 % 퍼옥사이드/50 % 디비닐벤젠의 질량 비율로 디비닐벤젠과 사전혼합된 디쿠밀 퍼옥사이드에 대한 함침 시간의 함수로서의 가교 밀도 및 반응속도의 변화.

[0099] 하기 그래프 1 은 RPA2000 레오미터를 사용하여 취득한, 4 가지 계, 즉, 상술한 실시예 1, 2, 3 및 4 사이의 가교 밀도값의 비교를 나타낸다.

[0100] 퍼옥사이드와 트리비닐시클로헥산의 사전혼합은 흡착 시간의 매우 현저한 감소를 초래하는 것을 분명히 알 수 있다. 혼합 2 시간 후, 예를 들어 트리비닐시클로헥산과 디쿠밀 퍼옥사이드의 혼합물이 보충된 2 가지 폴리에틸렌 샘플은 16 dN.m 초과와 가교 밀도를 나타내는 반면, 폴리에틸렌에 단독으로 첨가된 디쿠밀 퍼옥사이드(실시예 1)에 의해 이러한 동일한 가교 밀도에 도달하기 위해서는 약 4 시간이 소요된다.

[0101] 디비닐벤젠의 사용은 또한 디쿠밀 퍼옥사이드의 흡착을 향상시킨다: 이 첨가제를 함유하는 혼합물은 16 dN.m 의 가교 밀도에 도달하는데 3 시간이 필요하다.



[0102]

[0103] 그래프 1: 검토한 4 가지 계에 대한 함침 시간의 함수로서의 가교 밀도의 변화.

[0104] - 탈수착 시간의 측정

[0105] 실시예 5: 단독으로 사용된 자유 라디칼 개시제

[0106] 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 300 g 을 유리 용기, 보다 정확하게는, 예를 들어 1 L 쇼트 병 내에 넣는다. 다음에, 60 °C 로 예열한 디쿠밀 퍼옥사이드 6 g 을 LDPE 에 첨가하고, 용기를 밀폐시켜, 60 °C, 15 rpm 의 속도의 물 믹서 상에 놓는다. 함침 시간이 경과하면, 병을 온도 5 °C 의 밀폐 용기내에 넣는다. 일정한 시간 간격으로, 상기 병으로부터 LDPE-계 성분 13 g 을 회수하고, 메탄올 20 ml 에 넣은 후, 나무 주걱으로 30 초 간 혼합하고, 이어서 혼합물을 스크린 상에서 여과한다. 이로써, LDPE 과립에는, 탈수착될 수 있는 퍼옥사

이드가 존재하지 않게 된다. 이어서, 과립을 통기월 내의 스크린 상에서 건조시킨 후, RPA2000 레오미터를 사용하여 분석한다.

[0107] 하기 표 5 에 가교 밀도의 변화를 상세히 나타내며, 이는 단독으로 사용된 디쿠밀 퍼옥사이드의 경우, 탈수착이 첫날부터 발생하는 것을 보여준다.

DCP 2 phr		RPA @ 190°C			평균값		
회수	시험 번호	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)
0 일	시험 1	20.39	02:00	00:28	20.05	01:59	00:28
	시험 2	19.71	01:58	00:28			
1 일	시험 1	14.85	01:58	00:31	14.60	01:59	00:31
	시험 2	14.35	02:00	00:31			
2 일	시험 1	14.32	01:59	00:32	14.49	01:59	00:32
	시험 2	14.66	01:59	00:31			
3 일	시험 1	14.73	02:00	00:31	14.62	02:00	00:31
	시험 2	14.51	02:00	00:31			
4 일	시험 1	14.19	02:03	00:32	14.29	02:01	00:32
	시험 2	14.39	02:00	00:32			
5 일	시험 1	14.27	02:03	00:31	14.44	02:01	00:31
	시험 2	14.60	01:59	00:30			

[0108]

[0109] 실시예 6: 가교 촉진제에 사전용해된 자유 라디칼 개시제 (50/50 조성)

[0110] 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 300 g 을 1 L 쇼트 병과 같은 유리 용기내에 넣는다. 다음에, 60 °C 로 예열한 50 % 디쿠밀 퍼옥사이드 및 50 % 트리비닐시클로hex산을 함유하는 혼합물 7.2 g 을 LDPE 에 첨가하고, 용기를 밀폐시켜, 60 °C, 15 rpm 의 속도의 물 믹서 상에 놓는다. 함침 시간이 경과하면, 병을 5 °C 의 밀폐 용기내에 넣는다. 일정한 시간 간격으로, 상기 병으로부터 LDPE-계 성분 13 g 을 회수하고, 메탄올 20 ml 에 넣은 후, 나무 주걱으로 30 초간 혼합하고, 이어서 혼합물을 스크린 상에서 여과한다. 이로써, LDPE 과립에는, 탈수착될 수 있는 퍼옥사이드가 존재하지 않게 되며, 이어서 이것을 통기월 내의 스크린 상에서 건조시킨 후, RPA2000 레오미터를 사용하여 분석한다. 하기 표 6 에 가교 밀도의 변화를 상세히 나타내며, 이는 50 % 퍼옥사이드/50 % 트리비닐시클로hex산의 질량 비율로 트리비닐시클로hex산과 사전혼합하여 사용된 디쿠밀 퍼옥사이드의 경우, 처음 5 일 내에는 탈수착이 검출되지 않음을 보여준다.

50/50 2.43 phr		RPA @ 190°C			평균값		
회수	시험 번호	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)
0 일	시험 1	20.41	02:20	00:35	20.80	02:20	00:35
	시험 2	20.80	02:19	00:35			
1 일	시험 1	21.08	02:36	00:35	20.69	02:30	00:36
	시험 2	20.30	02:24	00:36			
2 일	시험 1	20.78	02:26	00:36	20.55	02:24	00:36
	시험 2	20.31	02:22	00:36			
3 일	시험 1	20.28	02:27	00:35	20.32	02:25	00:36
	시험 2	20.35	02:23	00:36			
4 일	시험 1	20.24	02:19	00:35	20.57	02:20	00:35
	시험 2	20.89	02:21	00:35			
5 일	시험 1	20.38	02:23	00:36	20.76	02:22	00:36
	시험 2	21.13	02:22	00:35			

[0111]

[0112] 표 6: 50 % 퍼옥사이드/50 % 트리비닐시클로hex산의 질량 비율로 트리비닐시클로hex산과 사전혼합된 디쿠밀 퍼옥사이드에 대한 5 °C 에서의 저장 시간의 함수로서의 가교 밀도 및 반응속도의 변화.

[0113] 실시예 7: 가교 촉진제에 사전용해된 자유 라디칼 개시제 (75/25 조성)

[0114] 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 300 g 을 1 L 쇼트 병과 같은 유리 용기내에 넣는다. 다음에, 60 °C 로 예열한 50 % 디쿠밀 퍼옥사이드 및 50 % 트리비닐시클로hex산을 함유하는 혼합물 7.2 g 을 LDPE 에 첨가하고, 용기를 밀폐시켜, 60 °C, 15 rpm 의 속도의 물 믹서 상에 놓는다. 함침 시간이 경과하면, 병을 5 °C 의 용기 (단열) 내에 넣는다. 일정한 시간 간격으로, 상기 병으로부터 LDPE-계 성분 13 g 을 회수하고, 메탄올 20 ml 에 넣은 후, 나무 주걱으로 30 초간 혼합하고, 이어서 혼합물을 스크린 상에서 여과한다. 이로써, LDPE 과립에는, 탈수착될 수 있는 퍼옥사이드가 존재하지 않게 되며, 이어서 이것을 통기월 내의 스크린 상에서 건조시킨 후, RPA2000 레오미터를 사용하여 분석한다. 하기 표 7 에 가교 밀도의 변화를 상세히 나타내며, 이는 75 % 퍼옥사이드/25 % 트리비닐시클로hex산의 질량 비율로 트리비닐시클로hex산과 사전혼합하여 사용된 디쿠밀 퍼옥사이드의 경우, 처음 5 일 내에는 탈수착이 검출되지 않음을 보여준다.

75/25 1.66 phr		RPA @ 190°C			평균값		
회수	시험 번호	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)
0 일	시험 1	19.27	02:03	00:31	18.88	02:04	00:32
	시험 2	18.49	02:05	00:32			
1 일	시험 1	19.57	02:05	00:32	19.71	02:05	00:32
	시험 2	19.84	02:05	00:32			
2 일	시험 1	20.02	02:04	00:32	20.06	02:03	00:32
	시험 2	20.09	02:03	00:32			
3 일	시험 1	19.75	02:06	00:31	19.91	02:06	00:32
	시험 2	20.06	02:05	00:32			
4 일	시험 1	19.82	02:01	00:31	19.71	02:03	00:32
	시험 2	19.59	02:05	00:32			
5 일	시험 1	19.75	02:06	00:33	19.75	02:05	00:32
	시험 2	19.75	02:03	00:31			

[0115]

[0116]

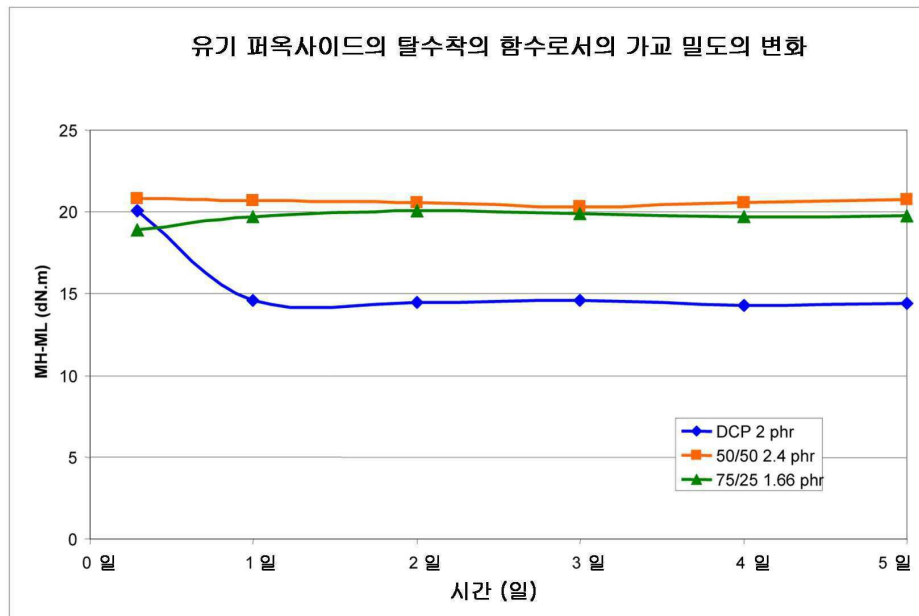
표 7: 75 % 퍼옥사이드/25 % 트리비닐시클로헥산의 질량 비율로 트리비닐시클로헥산과 사전혼합된 디쿠밀 퍼옥사이드에 대한 5 °C 에서의 저장 시간의 함수로서의 가교 밀도 및 반응속도의 변화.

[0117]

하기 그래프 2 는 RPA2000 레오미터를 사용하여 취득한, 3 가지 계 (상술한 실시예 5, 6 및 7) 사이의 가교 밀도값의 비교를 나타낸다.

[0118]

퍼옥사이드의 사전혼합은, 5 °C 에서 5 일 후에 탈수착이 검출되지 않기 때문에, 탈수착 현상을 매우 현저하게 늦추는 반면, 비교예 (실시예 5) 인, 단독으로 사용된 퍼옥사이드는 선택된 실험 조건하에서 첫날부터 탈수착되는 것을 분명히 알 수 있다.



[0119]

[0120]

그래프 2: 검토한 3 가지 계에 대한 5 °C 에서의 저장 시간의 함수로서의 가교 밀도의 변화.

[0121]

본 발명은 유기 퍼옥사이드의 분해에서 주로 유도되는 휘발성 생성물, 및 보다 구체적으로는 메탄을 현저하게 감소시키는 것을 가능하게 한다. 상세하게는, 본 발명은 40 % 이하의 유기 퍼옥사이드를 사용함으로써, 허용 가능한 가교 수준을 취득하는 것을 가능하게 하고, 결과적으로 휘발성 생성물의 양도 또한 감소하며, 이 감소는 40 % 이하인 것으로 밝혀졌다.