



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I743601 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：108143351

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 09 日

(51)Int. Cl.：

*C07C409/02 (2006.01)**C07D211/94 (2006.01)**C07C39/08 (2006.01)**C07C43/23 (2006.01)**C08L23/06 (2006.01)**C08L31/04 (2006.01)**C08K5/14 (2006.01)**C08K5/3432 (2006.01)**C08K5/13 (2006.01)*

(30)優先權：2014/12/09 美國

62/089,384

(71)申請人：美商愛克瑪公司 (美國) ARKEMA INC. (US)

美國

(72)發明人：派利斯 里歐那德 H PALYS, LEONARD H. (US)；派雷克 威廉 P PAVLEK, WILLIAM P. (US)；德路辛斯基 彼德 R DLUZNESKI, PETER R. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 6767940B2

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 38 頁

(54)名稱

液體和可熔固體等級之焦化保護的過氧化物

(57)摘要

有機過氧化物配製物之實施方式提供了更長的焦化時間保護並且要求更少的添加劑。該等過氧化物配製物可以包含，例如，至少一種有機過氧化物、至少一種含氮氧自由基的化合物（例如，4-羥基-TEMPO）、以及至少一種含醌的化合物（例如，單-三級丁基氫醌）。

Embodiments of organic peroxide formulations provide longer scorch time protection and require fewer additives. The peroxide formulations may include, for example, at least one organic peroxide, at least one nitroxide-containing compound (e.g., 4-hydroxy-TEMPO), and at least one quinone-containing compound (e.g., mono-tert-butylhydroquinone).



I743601

【發明摘要】

【中文發明名稱】

液體和可熔固體等級之焦化保護的過氧化物

【英文發明名稱】

LIQUID AND MELTABLE SOLID GRADES OF SCORCH
PROTECTED PEROXIDES

【中文】

有機過氧化物配製物之實施方式提供了更長的焦化時間保護並且要求更少的添加劑。該等過氧化物配製物可以包含，例如，至少一種有機過氧化物、至少一種含氮氧自由基的化合物（例如，4-羥基-TEMPO）、以及至少一種含醌的化合物（例如，單-三級丁基氫醌）。

【英文】

Embodiments of organic peroxide formulations provide longer scorch time protection and require fewer additives. The peroxide formulations may include, for example, at least one organic peroxide, at least one nitroxide-containing compound (e.g., 4-hydroxy-TEMPO), and at least one quinone-containing compound (e.g., mono-tert-butylhydroquinone).

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

液體和可熔固體等級之焦化保護的過氧化物

【英文發明名稱】

LIQUID AND MELTABLE SOLID GRADES OF SCORCH
PROTECTED PEROXIDES

【技術領域】

本發明涉及用於生產具有增加的焦化保護的液體或可熔固體過氧化物配製物之組成物和方法，以及藉由該等方法製造的產品。

【先前技術】

與未交聯的熱塑性塑膠和/或硫固化的彈性體相比，當要求最終產品滿足高機械和物理要求，如改進的熱老化以及更低的殘餘（永久性）壓力變形時，通常使用有機過氧化物用於交聯熱塑性聚合物和彈性體、以及它們的混合物。由於熱塑性塑膠和彈性體二者在室溫下都是固體材料，為了將自由基交聯劑和任何其他希望的成分例如染料、顏料、填充劑、抗氧化劑、UV和熱穩定劑以及類似物添加到聚合物中，該等聚合物必須與自由基交聯劑和任何其他希望的成分在足夠高以允許聚合物在混合設備中流動的溫度下機械地混合。

交聯週期以及從添加自由基先質直到初期交聯的時間（焦化時間）取決於用作交聯劑的自由基引發劑的熱分解速率（方便地表示為半衰期）。焦化開始之前可以提供給製造商而不犧牲最終交聯速度或密度的處理時間越長，它的益處將越多，因為用常規的混合或混配方法，諸如研磨、班布里（Banbury）、或擠出，當時間和溫度關係導致自由基引發劑

的可觀的分解開始時焦化開始。如果這發生過早，可能形成待混配的聚合物塊中的凝膠顆粒由此導致最終產物的不均勻性。過量的焦化降低材料的塑膠特性，使得它可能不再被加工，因此，導致整個批次的損失。

已經存在若干嘗試來延長焦化時間。U.S.專利案號5,245,084揭露了使用適合用於交聯熱塑性塑膠和彈性體的有機過氧化物，該等有機過氧化物與氫醌和交聯促進劑的特定組相結合，該交聯促進劑選自在該等應用中通常使用的交聯促進劑。U.S.專利案號6,197,231傳授了使用自由基引發劑（有機過氧化物亦或特定類別的偶氮引發劑）結合氫醌、交聯促進劑和已知的硫釋放硫促進劑之組合用於延長焦化時間而沒有對熱塑性塑膠、彈性體及其混合物的固化時間或固化密度之不利影響。

存在若干商業等級的填充劑增充的有機過氧化物配製物。然而，由於固體添加劑在有機過氧化物中的差的溶解度，不可能產生提供足夠的焦化保護並且不含填充劑亦或含有較低量的填充劑的液體過氧化物配製物或均勻可熔的固體。將令人希望的是具有擁有較長焦化時間以及較低負載量的添加劑的有機過氧化物配製物。

【發明內容】

本發明之實施方式涉及包含防焦劑的有機過氧化物組成物。本發明之實施方式還涉及可交聯的彈性體組成物、用於固化該等彈性體之方法、以及由此類方法製造的產品。

防焦劑4-羥基-TEMPO（4-OHT；4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基）和單-三級丁基氫醌（MTBHQ）具有非常有限的在有機過氧化物中的溶解度。然而，諸位申請人出乎意料地發現這兩種阻滯劑（4-OHT和MTBHQ）的摻混物提供了更長的焦化時間與更少的在有機過氧化物配製

物中需要的總添加劑。這種出乎意料的協同作用，當使用這兩種類別的化合物之摻混物時，允許將添加劑包更容易溶解到過氧化物中，因為需要顯著更少。

根據本發明之實施方式，可以產生均勻的液體和可熔固體過氧化物配製物而不需要填充劑、或使用非常少的填充劑。此外，可能熔化過氧化物配製物或將液體配製物噴霧到填充劑上，如果此種形式係所希望的。

本發明過氧化物配製物的應用之非限制性實例包括使用液體和填充劑增充等級的有機過氧化物用於交聯的HDPE旋轉模製；PEX-管生產；注射模製、壓縮模製、傳遞模製的交聯物品；電線和電纜；通常交聯的彈性體、橡膠和聚合物；改性聚合物分子量以及接枝試劑如馬來酸酐（MAH）和甲基丙烯酸縮水甘油酯；動態固化用於生產TPV（熱塑性固化橡膠）；以及交聯的橡膠或聚合物泡沫。

本發明之實施方式涉及一有機過氧化物配製物，該配製物包含以下項、基本上由以下項組成、或由以下項組成：至少一種有機過氧化物、至少一種含氮氧自由基的化合物（例如，4-OHT）、以及至少一種含醌的化合物（例如，MTBHQ）。與先前技術的配製物相比，該配製物提供了更長的焦化時間保護以及更少的總添加劑。

本發明之實施方式還涉及一彈性體組成物，該彈性體組成物包含以下項、基本上由以下項組成、或由以下項組成：至少一種彈性體、至少一種有機過氧化物、至少一種含氮氧自由基的化合物（例如，4-OHT）、以及至少一種含醌的化合物（例如，MTBHQ）。

本發明之實施方式還涉及用於固化彈性體組成物之方法，所述方法包括以下項、基本上由以下項組成、或由以下項組成：在氧的存在下固化

一彈性體混合物，其中該彈性體組成物包含以下項、基本上由以下項組成、或由以下項組成：至少一種彈性體、至少一種有機過氧化物、至少一種含氮氧自由基的化合物（例如，4-OHT）、以及至少一種含醌的化合物（例如，MTBHQ）。本發明之實施方式還涉及藉由這種方法製造的產品。

詳細說明

諸位申請人已經發現至少一種含氮氧自由基的化合物（例如，4-OHT）和至少一種含醌的化合物（例如，MTBHQ）的摻混物提供了具有更長焦化時間的有機過氧化物配製物，其中在該配製物中需要更少的總添加劑。這種出乎意料的協同作用，當使用這兩種類別的化合物的摻混物時，允許將添加劑包更容易溶解到過氧化物中，因為需要顯著更少。

本發明的一個方面涉及一有機過氧化物配製物，該配製物包含以下項、基本上由以下項組成、或由以下項組成：至少一種有機過氧化物、至少一種含氮氧自由基的化合物（例如，4-羥基-TEMPO（4-OHT））、以及至少一種含醌的化合物（例如，單-三級丁基氫醌（MTBHQ））。與先前技術的配製物相比，該配製物提供了更長的焦化時間保護以及更少的總添加劑。

所有已知的經受熱分解會產生能夠引發所希望的固化（交聯）反應的自由基的那些有機過氧化物都考慮為適用於在本發明之配製物中使用。非限制性實例包括二烷基過氧化物、二過氧基縮酮、單過氧基碳酸酯、環酮過氧化物、二醌基過氧化物、有機磺醌基過氧化物、過氧化酯以及固體的室溫穩定的過氧二碳酸酯。在至少一個實施方式中，該有機過氧化物係選自二烷基過氧化物、過氧基縮酮、環酮過氧化物、單過氧化碳酸酯、過

氧化酯以及二醯基過氧化物。

所有該等類的有機過氧化物的過氧化物名稱和物理特性都可以在 Jose Sanchez 與 Terry N. Myers 的“有機過氧化物 (Organic Peroxides)”，柯克-奧斯莫化工技術百科全書 (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)，第四版，第18卷 (1996) (其揭露內容藉由引用結合在此) 中找到。

示例性二烷基過氧化物引發劑包括：

二-三級丁基過氧化物；

三級丁基異丙苯基過氧化物；

2,5-二(異丙苯基過氧基)-2,5-二甲基己烷；

2,5-二(異丙苯基過氧基)-2,5-二甲基己炔-3；

4-甲基-4-(三級丁基過氧基)-2-戊醇；

4-甲基-4-(三級戊基過氧基)-2-戊醇；

4-甲基-4-(異丙苯基過氧基)-2-戊醇；

4-甲基-4-(三級丁基過氧基)-2-戊酮；

4-甲基-4-(三級戊基過氧基)-2-戊酮；

4-甲基-4-(異丙苯基過氧基)-2-戊酮；

2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷；

2,5-二甲基-2,5-二(三級戊基過氧基)己烷；

2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己炔-3；

2,5-二甲基-2,5-二(三級戊基過氧基)己炔-3；

2,5-二甲基-2-三級丁基過氧基-5-氫過氧基己烷；

2,5-二甲基-2-異丙苯基過氧基-5-氫過氧基己烷；

2,5-二甲基-2-三級戊基過氧基-5-氫過氧基己烷；

間/對- α,α -二[(三級丁基過氧基)異丙基]苯；

1,3,5-三(三級丁基過氧基異丙基)苯；

1,3,5-三(三級戊基過氧基異丙基)苯；

1,3,5-三(異丙苯基過氧基異丙基)苯；

二[1,3-二甲基-3-(三級丁基過氧基)丁基]碳酸酯；

二[1,3-二甲基-3-(三級戊基過氧基)丁基]碳酸酯；

二[1,3-二甲基-3-(異丙苯基過氧基)丁基]碳酸酯；

二-三級戊基過氧化物；

二異丙苯基過氧化物；

三級丁基過氧基-間-異丙烯基-異丙苯基過氧化物；

三級戊基異丙苯基過氧化物；

三級丁基-異丙烯基異丙苯基過氧化物；

2,4,6-三(丁基過氧基)-s-三吡；

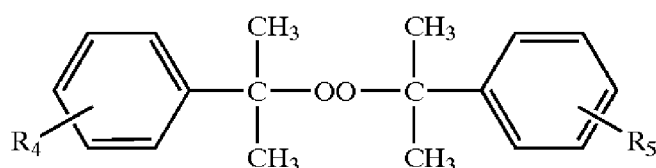
1,3,5-三[1-(三級丁基過氧基)-1-甲基乙基]苯

1,3,5-三-[(三級丁基過氧基)-異丙基]苯；

1,3-二甲基-3-(三級丁基過氧基)丁醇；

1,3-二甲基-3-(三級戊基過氧基)丁醇；以及它們的混合物。

其他可以單獨地或與其他的本揭露所考慮的自由基引發劑組合在一起使用的二烷基過氧化物係選自由以下式所表示的組的那些：



其中， R_4 和 R_5 可以獨立地處於間或對位上並且是相同或不同的並且

選自氫或具有1至6個碳原子的直鏈或支鏈的烷基。二異丙苯基過氧化物和異丙基異丙苯基異丙苯基過氧化物係示例性的。

其他的二烷基過氧化物包括：

3-異丙苯基過氧基-1,3-二甲基丁基甲基丙烯酸酯；

3-三級丁基過氧基-1,3-二甲基丁基甲基丙烯酸酯；

3-三級戊基過氧基-1,3-二甲基丁基甲基丙烯酸酯；

三(1,3-二甲基-3-三級丁基過氧基丁氧基)乙烷基矽烷；

1,3-二甲基-3-(三級丁基過氧基)丁基N-[1-{3-(1-甲基乙烯基)-苯基}1-甲基乙基]胺基甲酸酯；

1,3-二甲基-3-(三級戊基過氧基)丁基N-[1-{3-(1-甲基乙烯基)-苯基}-1-甲基乙基]胺基甲酸酯；

1,3-二甲基-3-(異丙苯基過氧基)丁基N-[1-{3-(1-甲基乙烯基)-苯基}-1-甲基乙基]胺基甲酸酯。

在二過氧基縮酮引發劑的組中，較佳的引發劑包括：

1,1-二(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷；

1,1-二(三級丁基過氧基)環己烷；

正丁基4,4-二(三級戊基過氧基)戊酸酯；

乙基3,3-二(三級丁基過氧基)丁酸酯；

2,2-二(三級戊基過氧基)丙烷；

3,6,6,9,9-五甲基-3-乙氧基羰基甲基-1,2,4,5-四氧雜環壬烷；

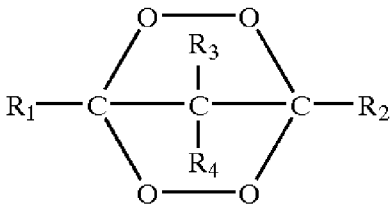
正丁基-4,4-雙(三級丁基過氧基)戊酸酯；

乙基-3,3-二(三級戊基過氧基)丁酸酯；以及它們的混合物。

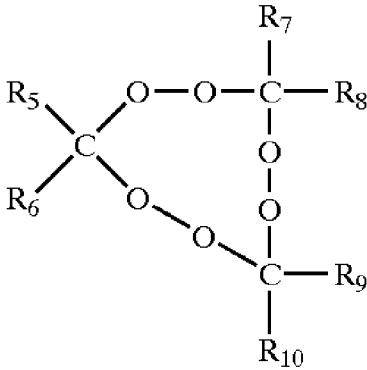
示例性的固體的、室溫下穩定的過氧二碳酸酯包括，但不限於：二

(2-苯氧基乙基)過氧化二碳酸酯；二(4-三級丁基-環己基)過氧二碳酸酯；二肉豆蔻基過氧化二碳酸酯；二苳基過氧二碳酸酯；以及二(異龍腦基)過氧二碳酸酯。根據本揭露的至少一個實施方式可以使用的其他過氧化物包括過氧化苯甲醯、OO-三級丁基-O-氫-單過氧基-琥珀酸酯以及OO-三級戊基-O-氫-單過氧基-琥珀酸酯。

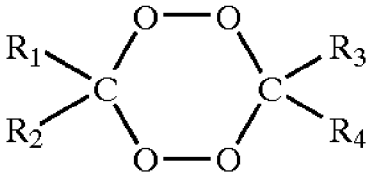
示例性的環酮過氧化物係具有以下通式 (I)、(II) 和/或 (III) 之化合物。



(I)



(II)



(III)

其中， R_1 至 R_{10} 獨立地選自下組，該組由以下各項組成：氫、C1至C20烷基、C3至C20環烷基、C6至C20芳基、C7至C20芳烷基以及C7至C20烷芳基，該等基團可以包括直鏈或支鏈烷基特性並且 R_1 至 R_{10} 各自可

以被一個或多個選自以下各項的基團所取代：羥基、C1至C20烷氧基、直鏈或支鏈的C1至C20烷基、C6至C20芳氧基、鹵素、酯、羧基、氮化物和醯胺基，例如像用於交聯反應的過氧化物混合物的總活性氧含量的至少20%將來自具有式 (I)、(II) 和/或 (III) 之化合物。

適合的環酮過氧化物的一些實例包括：

3,6,9,三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三過氧基壬烷（或甲基乙基酮過氧化物環狀三聚物）、甲基乙基酮過氧化物環狀二聚物、以及3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧雜環壬烷。

過氧基酯的示例性實例包括：

2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)己烷；

三級丁基過苯甲酸酯；

三級丁基過氧基乙酸酯；

三級丁基過氧基-2-乙基己酸酯；

三級戊基過苯甲酸酯；

三級戊基過氧基乙酸酯；

三級丁基過氧基異丁酸酯；

3-羥基-1,1-二甲基三級丁基過氧基-2-乙基己酸酯；

OO-三級戊基-O-氫-單過氧基琥珀酸酯；

OO-三級丁基-O-氫-單過氧基琥珀酸酯；

二-三級丁基二過氧基鄰苯二甲酸酯；

三級丁基過氧基(3,3,5-三甲基己酸酯)；

1,4-雙(三級丁基過氧基羰基)環己烷；

三級丁基過氧基-3,5,5-三甲基己酸酯；

三級丁基-過氧基-(順-3-羧基)丙酸酯；

烯丙基3-甲基-3-三級丁基過氧基丁酸酯。

示例性單過氧基碳酸酯包括：

OO-三級丁基-O-異丙基單過氧基碳酸酯；

OO-三級丁基-O-(2-乙基己基)單過氧基碳酸酯；

1,1,1-三[2-(三級丁基過氧基-羰基氧基)乙氧基甲基]丙烷；

1,1,1-三[2-(三級戊基過氧基-羰基氧基)乙氧基甲基]丙烷；

1,1,1-三[2-(異丙苯基過氧基-羰基氧基)乙氧基甲基]丙烷；

OO-三級戊基-O-異丙基單過氧基碳酸酯。

示例性二醯基過氧化物包括：

二(4-甲基苯甲醯基)過氧化物；

二(3-甲基苯甲醯基)過氧化物；

二(2-甲基苯甲醯基)過氧化物；

過氧化二癸醯；過氧化二月桂醯；

2,4-二溴-苯甲醯基過氧化物；

琥珀酸過氧化物。

過氧化二苯甲醯；

二(2,4-二氯-苯甲醯基)過氧化物。

在PCT申請公開WO 9703961 A1（1997年2月6日）中所描述的類型的醯亞胺基過氧化物同樣考慮為適合於使用並且藉由引用結合在此。

較佳的過氧化物包含以下項中的一種或多種：2,5-二(三級丁基過氧基)-2,5-二甲基己烷；三級丁基異丙苯基過氧化物；2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己炔-3；三級丁基過氧基-異丙烯基異丙苯基過氧化物；

3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧雜環庚烷；3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三過氧壬烷；間/對-二(三級丁基過氧基)二異丙基苯；間-二(三級丁基過氧基)二異丙基苯；對-二(三級丁基過氧基)二異丙基苯；二-三級丁基過氧化物；二-三級戊基過氧化物；二異丙苯基過氧化物；1,1-二(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-二(三級丁基過氧基)環己烷；正丁基4,4-二(三級丁基過氧基)戊酸酯；乙基3,3-二(三級丁基過氧基)丁酸酯；OO-三級丁基-O-(2-乙基己基)單過氧基碳酸酯；OO-三級丁基-O-異丙基單過氧基碳酸酯；聚醚聚三級丁基過氧基碳酸酯；三級丁基過氧化苯甲酸酯；三級丁基過氧化乙酸酯；三級丁基過氧化馬來酸；二(4-甲基苯甲醯基)過氧化物；過氧化二苯甲醯；二(2,4-二氯苯甲醯基)過氧化物；過氧化二月桂醯；異丙苯氫過氧化物；以及二(4-三級丁基環己基)過氧二碳酸酯。

更較佳的過氧化物包含以下項中的一種或多種：2,5-二(三級丁基過氧基)-2,5-二甲基己烷；三級丁基異丙苯基過氧化物；2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己炔-3；三級丁基過氧基-異丙烯基異丙苯基過氧化物；3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧雜環庚烷；3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三過氧壬烷；間/對-二(三級丁基過氧基)二異丙基苯；間-二(三級丁基過氧基)二異丙基苯；對-二(三級丁基過氧基)二異丙基苯；二-三級丁基過氧化物；二異丙苯基過氧化物；1,1-二(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-二(三級丁基過氧基)環己烷；正丁基4,4-二(三級丁基過氧基)戊酸酯；乙基3,3-二(三級丁基過氧基)丁酸酯；OO-三級丁基-O-(2-乙基己基)單過氧基碳酸酯；OO-三級丁基-O-異丙基單過氧基碳酸酯；聚醚聚三級丁基過氧基碳酸酯；三級丁基過氧化苯甲酸酯；過氧化二苯甲醯；二(2,4-二氯苯甲醯基)過氧化物；異丙苯氫過氧化物；以及二(4-三級丁基環己基)

過氧二碳酸酯。

甚至更較佳的過氧化物包含以下項中的一種或多種：2,5-二(三級丁基過氧基)-2,5-二甲基己烷；三級丁基異丙苯基過氧化物；2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己炔-3；三級丁基過氧基-異丙烯基異丙苯基過氧化物；3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧雜環庚烷；間/對-二(三級丁基過氧基)二異丙基苯；間-二(三級丁基過氧基)二異丙基苯；對-二(三級丁基過氧基)二異丙基苯；二-三級丁基過氧化物；二異丙苯基過氧化物；1,1-二(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-二(三級丁基過氧基)環己烷；正丁基4,4-二(三級丁基過氧基)戊酸酯；乙基3,3-二(三級丁基過氧基)丁酸酯；OO-三級丁基-O-(2-乙基己基)單過氧基碳酸酯；OO-三級丁基-O-異丙基單過氧基碳酸酯；異丙苯氫過氧化物；三級丁基過氧化苯甲酸酯；過氧化二苯甲醯；以及二(2,4-二氯苯甲醯基)過氧化物。

最較佳的過氧化物包含以下項中的一種或多種：2,5-二(三級丁基過氧基)-2,5-二甲基己烷；三級丁基異丙苯基過氧化物；2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己炔-3；三級丁基過氧基-異丙烯基異丙苯基過氧化物；間/對-二(三級丁基過氧基)二異丙基苯；間-二(三級丁基過氧基)二異丙基苯；對-二(三級丁基過氧基)二異丙基苯；二異丙苯基過氧化物；異丙苯氫過氧化物；1,1-二(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-二(三級丁基過氧基)環己烷；正丁基4,4-二(三級丁基過氧基)戊酸酯；乙基3,3-二(三級丁基過氧基)丁酸酯；OO-三級丁基-O-(2-乙基己基)單過氧基碳酸酯；OO-三級丁基-O-異丙基單過氧基碳酸酯；以及三級丁基過氧化苯甲酸酯。

該氮氧自由基（或“含氮氧自由基化合物”）的實例可包括TEMPO

(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基)的衍生物，如4-羥基TEMPO (4-OHT) 和4-乙醯胺基TEMPO。如在此所用，術語“醌”或“含醌的化合物”包括醌和氫醌兩者、以及它們的醚，如氫醌的單烷基醚、單芳基醚、單芳烷基醚以及雙(羥烷基)醚。可以在本發明配製物中使用的醌之非限制性實例包括單-三級丁基氫醌 (MTBHQ)、氫醌、氫醌單甲醚 (HQMME) (也稱為4-甲氧基苯酚)、單-三級戊基氫醌、氫醌雙(2-羥乙基)醚、4-乙氧基苯酚、4-苯氧基苯酚、4-(苄氧基)苯酚、2,5-雙(咪啉代甲基)氫醌、以及苯醌。

較佳的含氮氧自由基的化合物包括4-羥基TEMPO (4-OHT) 以及TEMPO (2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基)。較佳的含醌的化合物包括單-三級丁基氫醌 (MTBHQ)；氫醌；氫醌單-甲醚 (HQMME)，也稱為4-甲氧基苯酚 (MEHQ)；單-三級戊基氫醌以及二-三級戊基氫醌。

根據具體實施方式，本發明的有機過氧化物配製物可以進一步包含至少一種交聯助劑和/或至少一種填充劑。根據具體實施方式，交聯助劑的實例包括甲基丙烯酸烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、異氰尿酸三烯丙酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (SR-350®)、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (SR-351®)、二丙烯酸鋅、以及二甲基丙烯酸鋅。

交聯助劑的附加的非限制性實例包括：

沙多瑪公司 (Sartomer) 製造的甲基丙烯酸酯類型的助劑，諸如：

SR205H三乙二醇二甲基丙烯酸酯 (TiEGDMA)，

SR206H乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA)，

SR209四乙二醇二甲基丙烯酸酯 (TTEGDMA)，

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

SR214 1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯 (BDDMA)，

SR231 二乙二醇二甲基丙烯酸酯 (DEGDMA) ,
SR239A 1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯 (HDDMA) ,
SR252 聚乙二醇 (600) 二甲基丙烯酸酯 (PEG600DMA) ,
SR262 1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯 (DDDDMA) ,
SR297J 1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯 (BGDMA) ,
SR348C 乙氧基化的3雙酚A二甲基丙烯酸酯 (BPA3EODMA) ,
SR348L 乙氧基化的2雙酚A二甲基丙烯酸酯 (BPA2EODMA) ,
SR350D 三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA) ,
SR480 乙氧基化的10雙酚A二甲基丙烯酸酯 (BPA10EODMA) ,
SR540 乙氧基化的4雙酚A二甲基丙烯酸酯 (BPA4EODMA) ,
SR596 烷氧基化的季戊四醇四甲基丙烯酸酯 (PETTMA) ,
SR604 聚丙二醇單甲基丙烯酸酯 (PPGMA) ,
SR834 三環癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯 (TCDDMDMA) , 以及
SR9054 酸性雙官能助黏附劑 ;

沙多瑪公司 (Sartomer) 製造的丙烯酸酯類型的助劑, 諸如:

SR238 1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) ,
SR259 聚乙二醇 (200) 二丙烯酸酯 (PEG200DA) ,
SR268G 四乙二醇二丙烯酸酯 (TTEGDA) ,
SR272 三乙二醇二丙烯酸酯 (TIEGDA) ,
SR295 季戊四醇四丙烯酸酯 (PETTA) ,
SR306 三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA) ,
SR307 聚丁二烯二丙烯酸酯 (PBDDA) ,
SR341 3-甲基1,5-戊二醇二丙烯酸酯 (MPDA) ,

SR344聚乙二醇(400)二丙烯酸酯(PEG400DA)，
SR345高性能高官能單體，
SR349乙氧基化的3雙酚A二丙烯酸酯(BPA3EODA)，
SR351三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)，
SR355二-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯(二TMPTTA)，
SR368三(2-羥乙基)異氰脲酸酯三丙烯酸酯(THEICTA)，
SR399二季戊四醇五丙烯酸酯(二PEPA)，
SR415乙氧基化的(20)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMP20EOTA)，
SR444改性的季戊四醇三丙烯酸酯，
SR444D季戊四醇三丙烯酸酯(PETIA)，
SR454乙氧基化的3三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMP3EOTA)，
SR492丙氧基化的3三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMP3POTA)，
SR494乙氧基化的4季戊四醇四丙烯酸酯(PETTA)，
SR499乙氧基化的6三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMP6EOTA)，
SR502乙氧基化的9三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMP9EOTA)，
SR508二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA)，
SR534D多官能丙烯酸酯(專門用於硫固化)，
SR595 1,10癸二醇二丙烯酸酯(DDDA)，
SR601E乙氧基化的4雙酚A二丙烯酸酯(BPA4EODA)，
SR602乙氧基化的10雙酚A二丙烯酸酯(BPA10EODA)，
SR606A酯二醇二丙烯酸酯(EDDA)，
SR610聚乙二醇600二丙烯酸酯(PEG600DA)，
SR802烷氧基化的二丙烯酸酯，

SR833S三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯（TCDDMDA），
SR9003丙氧基化的2新戊二醇二丙烯酸酯（PONPGDA），
SR9020丙氧基化的3甘油三丙烯酸酯（GPTA），
SR9035乙氧基化的15三羥甲基丙烷三丙烯酸酯（TMP15EOTA），

以及

SR9046乙氧基化的12甘油三丙烯酸酯（G12EOTA）；

沙多瑪公司（Sartomer）製造的特殊焦化保護類型活的性助劑，諸
如：

Saret® 297F液體焦化保護的甲基丙烯酸酯，

Saret® 350S液體焦化保護的甲基丙烯酸酯，

Saret® 350W液體焦化保護的甲基丙烯酸酯，

Saret® 500液體焦化保護的甲基丙烯酸酯，

Saret® 517液體焦化保護的甲基丙烯酸酯，以及

Saret® 521液體焦化保護的甲基丙烯酸酯；

克雷威利公司（Cray Valley）的液體高乙烯基聚丁二烯；

液體聚丁二烯；

Poly bd®和Krasol®系列的羥基封端的液體聚丁二烯；

Ricon樹脂；例如，Ricon® 154；Ricon® 156 MA17；

官能化的液體聚丁二烯助劑，諸如：

二烯丙基官能化的聚丁二烯，

二甲基丙烯酸酯官能化的聚丁二烯，

二丙烯酸酯官能化的聚丁二烯

烯丙基類型的助劑，諸如：

三烯丙基氰脲酸酯 (TAC) ,

三烯丙基異氰脲酸酯 (TAIC) ,

三烯丙基磷酸酯 (TAP) ,

三烯丙基硼酸酯 (TAB) ,

三甲基烯丙基異氰脲酸酯 (TMAIC) ,

二烯丙基對苯二甲酸酯 (DATP) , 又稱鄰苯二甲酸二烯丙酯

二烯丙基碳酸酯 ,

二烯丙基馬來酸酯 ,

二烯丙基富馬酸酯 ,

二烯丙基亞磷酸酯 ,

三羥甲基丙烷二烯丙基醚 ,

聚(二烯丙基間苯二甲酸酯) , 以及

乙二醛雙(二烯丙基乙縮醛)(1,1,2,2-四烯丙氧基乙烷) ;

混合類型的助劑 , 諸如 :

烯丙基甲基丙烯酸酯 ,

烯丙基丙烯酸酯 ,

烯丙基甲基丙烯酸酯低聚物 ,

烯丙基丙烯酸酯低聚物 , 以及

Sartomer SR523 : 新雙官能助劑 (烯丙基甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的衍生物) ;

2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯 , 也稱為Nofmer MSD (α -甲基苯乙烯二聚體) (從諾客公司 (Nofco) 可獲得的 , 特別用於電線和電纜應用) ;
以及

各種各樣的其他交聯助劑，諸如：

N,N'-間伸苯基二馬來醯亞胺，也稱為HVA-2（從杜邦公司（DuPont）可獲得的），

N,N'-對伸苯基二馬來醯亞胺，

順式-1,2-聚丁二烯（1,2-BR），

二乙烯基苯（DVB），以及

4,4'-(雙馬來醯亞胺)二苯基二硫化物。

較佳的助劑包括以下項的一種或多種：2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯，也稱為Nofmer® MSD；二乙烯基苯；三烯丙基氰脲酸酯；三烯丙基異氰脲酸酯；三甲基烯丙基異氰脲酸酯；三烯丙基磷酸酯；沙多瑪公司的CN 9101以及CN 9102四烯丙基胺基甲酸酯低聚物；二烯丙基馬來酸酯；二烯丙基富馬酸酯；四烯丙基季戊四醇；季戊四醇三烯丙基醚；三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯；三羥甲基丙烷三丙烯酸酯；烯丙基甲基丙烯酸酯低聚物；1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯；N,N'-間伸苯基二馬來醯亞胺；沙多瑪公司的SR-523三羥甲基丙烷二烯丙基甲基丙烯酸酯；二丙烯酸鋅；二甲基丙烯酸鋅；Saret® 297F；Saret® 350S；Saret® 350W；Saret® 500；Saret® 515；Saret® 516HP；Saret® 517HP；Saret® 519HP；Saret® 521HP；Saret® 522；液體高乙烷基聚丁二烯；液體聚丁二烯；Poly bd®和Krasol®系列的羥基封端的液體聚丁二烯；Ricon®樹脂；例如，Ricon® 154；以及Ricon® 156 MA17。

用於在本發明的有機過氧化物配製物中使用的可隨意的惰性填充劑的非限制性實例包括水洗粘土（例如，伯格斯（Burgess）粘土）、沈澱的二氧化矽、沈澱的碳酸鈣、合成的矽酸鈣、以及它們的組合。熟習該項

技術者可以使用該等填充劑的不同組合以實現自由流動的、不結塊的最終過氧化物配製物。

根據具體的實施方式，本發明的有機過氧化物配製物可以包含二氧化矽填充劑。

本發明的有機過氧化物配製物可隨意地包含至少一種選自由以下各項組成之群組的添加劑：過程用油（例如、脂肪族過程用油）、加工助劑、顏料、染料、增粘劑、蠟、增強助劑、UV穩定劑、發泡劑、活化劑、抗臭氧劑以及助劑（例如，由沙多瑪公司銷售的那些）。

根據具體實施方式，該有機過氧化物配製物包含以下項、基本上由以下項組成、或由以下項組成：

在約92 wt%與約98 wt%之間的一種或多種有機過氧化物，

在約1 wt%與約7 wt%之間的一種或多種氮氧自由基，以及

在約1 wt%與約7 wt%之間的一種或多種醌（其中一種或多種氮氧自由基和一種或多種醌的組合的總量係在約2 wt%與約8 wt%之間）。

本發明的一個另外的實施方式提供了一彈性體組成物，該彈性體組成物包含以下項、基本上由以下項組成、或由以下各項組成：

至少一種彈性體，

至少一種有機過氧化物，

至少一種含氮氧自由基的化合物（例如，4-羥基-TEMPO（4-OHT）），以及

至少一種含醌的化合物（例如，單-三級丁基氫醌（MTBHQ））。

在至少一個實施方式中，本發明之彈性體組成物可以包含一飽和的彈性體、不飽和的彈性體，或飽和的和不飽和的彈性體二者之摻混物。

根據具體實施方式，本發明之彈性體組成物進一步包含至少一種聚合物。該彈性體組成物的至少一種聚合物可以包括一種飽和的聚合物、不飽和的聚合物，或飽和的和不飽和的聚合物二者。

應該指出的是根據本發明可以使用可商購的預混合的彈性體。該等彈性體可以包含多種添加劑如碳黑填料、過程用油、脫模劑、抗氧化劑和/或熱穩定劑。根據具體實施方式，該至少一種彈性體係包含該等添加劑中的一種或多種的彈性體母料的一部分。例如，彈性體母料可以包含以下項、基本上由以下項組成、或由以下項組成：至少一種彈性體和一種或多種添加劑，該等添加劑選自由以下各項組成之群組：炭黑、聚乙二醇、至少一種過程用油（例如，液體飽和烴，如Primol[®] 352），至少一種抗氧化劑（例如，2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉，也稱為TMQ），至少一種脫模劑，至少一種熱穩定劑，以及它們的組合。

如在此所使用的，術語“聚合物”指的是一非彈性體聚合物，該非彈性體聚合物由至少一種處於聚合形式的單體構成。術語“聚合物”包含均聚物和共聚物，其中術語“共聚物”指的是一聚合物，該聚合物由至少兩種不同的處於聚合形式的單體構成。例如，根據本揭露之共聚物可以是一包括兩種不同單體之聚合物，三聚物或包括三種不同單體或更多不同單體的聚合物。

在至少一個實施方式中，該彈性體組成物的聚合物包括共聚物。在此所揭露的該等實施方式列舉了包括共聚物的彈性體組成物。然而，如熟習該項技術者可以容易地理解，均聚物可以在任何包括共聚物的實施方式中進行替代，除非明確地相反地指明。

在至少一個實施方式中，該彈性體組成物包括至少一種彈性體和至

少一種共聚物。該彈性體和共聚物能夠以在從99：1至1：99、例如像從85：15至15：85、或從75：25至25：75範圍內的重量比存在於該彈性體組成物中。在至少一個實施方式中，該彈性體和共聚物係以50：50的重量比存在於該彈性體組成物中。在另一個實施方式中，該彈性體組成物包含100%的一種或多種彈性體並且沒有一種或多種共聚物。

根據至少一個實施方式，該彈性體組成物包含至少一種飽和的彈性體。該飽和的彈性體可以選自，例如，沒有不飽和度的矽橡膠（Q），甲基-聚矽氧烷（MQ）、苯基-甲基-聚矽氧烷（PMQ）、乙烯-乙酸乙烯酯（EVA）、高密度聚乙烯（HDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、氯化的聚(乙烯)（CPE）、聚(乙烯丙烯)（EPM）、氟彈性體（FKM，FFKM）（例如，Viton[®]和Dyneon[®]）、以及它們的組合。

根據至少一個實施方式，該彈性體組成物包含至少一種不飽和的彈性體。在該彈性體組成物中可以使用的不飽和彈性體包括，例如，乙烯-丙烯-二烯三聚物（EPDM）、乙烯基矽橡膠（VMQ）、氟矽酮（FVMQ）、丁腈橡膠（NBR）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）、苯乙烯丁二烯橡膠（SBR）、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SBS）、聚丁二烯橡膠（BR）、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SIS）、部分氯化的丙烯腈丁二烯（HNBR）、天然橡膠（NR）、合成聚異戊二烯橡膠（IR）、氯丁橡膠（CR）、聚氯丙烯、溴丁基橡膠（BIIR）、氯丁基橡膠、以及它們的組合。

根據至少一個實施方式，該彈性體組成物包含至少一種飽和的共聚物。可以使用的飽和聚合物的非限制性實例包括乙烯與丙烯、丁烯、戊烯、己烷、庚烷、辛烷、以及乙酸乙烯酯的共聚物，例如，線型低密度聚

乙 烯（LLDPE）、低密度聚乙 烯（LDPE）、聚(乙 烯 乙 酸 乙 烯 酯)（EVA）、聚(乙 烯 丙 烯)(EPM)、聚(乙 烯 辛 烯)（例如，Engage®）、聚(乙 烯 己 烯)、聚(乙 烯 丁 烯)（例如，Tafmer®）、Vamac®聚 合 物（例如，聚(乙 烯 甲 基 丙 烯 酸 酯)、聚(乙 烯 丙 烯 酸 酯)、以及與丙 烯 酸 的 組 合）、以及其組合。

本發明的另一個實施方式涉及用於製造包含如在此所述的彈性體組成物的物品之方法，其中該方法包括固化該彈性體組成物。

如在此所使用的，術語“固化”指的是聚合物的交聯以便形成一加固的或硬化的聚合物。固化步驟可以按任何常規的方式進行。

該方法可以包括將如在此所描述的彈性體組成物擠出以形成一未固化的預成型物品，並且使該未固化的預成型物品固化。

本發明的至少一個實施方式涉及用於固化彈性體組成物之方法，其中該組成物包含以下項、基本上由以下項組成、或由以下項組成：

至少一種彈性體，

至少一種有機過氧化物，

至少一種含氮氧自由基的化合物（例如，4-羥基-TEMPO（4-OHT）），以及

至少一種含醌的化合物（例如，單-三級丁基氫醌（MTBHQ））。

該方法可進一步包括分開地或一起並且以任何順序混合該等組分以提供該彈性體組成物。

在至少一個實施方式中，在該固化步驟之前、之後和/或期間，一種或多種常規的添加劑，如抗氧化劑（例如，受阻酚以及聚合的喹啉衍生物）、脂肪族過程用油、加工助劑、顏料、染料、增粘劑、蠟、增強助

劑、紫外穩定劑、發泡劑、焦化防護劑、活化劑、抗臭氧劑、或助劑也可以被添加至在此描述的任何彈性體組成物中。

本發明之過氧化物配製物的應用的非限制性實例包括使用液體和填充劑填充等級的有機過氧化物用於交聯的HDPE旋轉模製；PEX-管生產；注射模製、壓縮模製、傳遞模製的交聯物品；電線和電纜；通常交聯的彈性體、橡膠和聚合物；改性聚合物分子量以及接枝試劑如馬來酸酐（MAH）和甲基丙烯酸縮水甘油酯；動態固化用於生產TPV（熱塑性固化橡膠）；以及交聯的橡膠或聚合物泡沫。

在此所描述的實施方式旨在作為本發明之示例而非對其的限制。熟習該項技術者將理解的是，在不脫離本揭露的範圍的情況下可以做出對於本揭露的該等實施方式以及實例之修改。以上描述了使用術語“包括（comprising）”以及其變體的本發明的實施方式。然而，諸位發明人的意圖在於，在不脫離本發明範圍之情況下，在此所描述的實施方式的任一者中術語“包括（comprising）”可以被“由...組成（consisting of）”以及“基本上由...組成（consisting essentially of）”代替。

本發明進一步包括以下實施方式

1.一種有機過氧化物配製物，包含

至少一種有機過氧化物，

至少一種含氮氧自由基化合物，以及

至少一種含醌的化合物。

2.如申請專利範圍第1項所述之有機過氧化物配製物，其中該至少一種含氮氧自由基的化合物包含4-OHT。

3.如申請專利範圍第1項中任一項所述之有機過氧化物配製物，其

中該至少一種含氮氧自由基的化合物係以下項的至少一種或多種：4-羥基TEMPO（4-OHT）以及TEMPO（2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基）。

4.如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之有機過氧化物配製物，其中該至少一種含醌的化合物包含MTBHQ。

5.如申請專利範圍第1至4項中任一項所述之有機過氧化物配製物，其中該至少含醌的化合物包含HQMME。

6.如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之有機過氧化物配製物，其中該至少一種含醌的化合物係以下項的至少一種或多種：單-三級丁基氫醌（MTBHQ）；氫醌；氫醌單-甲醚（HQMME）；單-三級戊基氫醌以及二-三級戊基氫醌。

7.如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之有機過氧化物配製物，進一步包含至少一種含有具有至少兩個官能基的部分的交聯助劑，其中所述官能基係選自由以下各項組成之群組：烯丙型、甲基丙烯酸型、丙烯酸型並且可以是相同或不同的。

8.如申請專利範圍第1至7項中任一項所述之有機過氧化物配製物，其中該至少一種過氧化物包含二烷基、過氧化縮酮、過氧化酯、單過氧化碳酸酯或過氧化氫類型的過氧化物中的一種或多種。

9.一種用於製造如申請專利範圍第1項所述之有機過氧化物配製物之方法，該方法包括使該至少一種有機過氧化物、該至少一種含氮氧自由基的化合物、以及該至少一種含醌的化合物混合。

10.如申請專利範圍第1至9項中任一項所述之彈性體組成物，該彈性體組成物包含：

至少一種彈性體，

至少一種有機過氧化物，
至少一種含氮氧自由基化合物，以及
至少一種含醌的化合物。

11.一種用於固化如申請專利範圍第1至10項中任一項所述之彈性體組成物之方法，所述方法包括：

在氧存在下固化一彈性體組成物，

其中該彈性體組成物包含至少一種彈性體、至少一種有機過氧化物、至少一種含氮氧自由基的化合物、以及至少一種含醌的化合物。

12.一種如申請專利範圍第11項所述之方法製造的彈性體物品。

13.一種有機過氧化物配製物，包含

至少一種有機過氧化物，
至少一種含氮氧自由基化合物，以及
至少一種含醌的化合物。
至少一種交聯助劑

14.如申請專利範圍第13項所述之有機過氧化物配製物，其中該至少一種交聯助劑包含具有至少兩個官能基的部分，其中所述官能基係選自由以下各項組成之群組：烯丙型、甲基丙烯酸型、丙烯酸型並且可以是相同或不同的。

15.如申請專利範圍第13項所述之有機過氧化物配製物，其中該至少一種交聯助劑包含2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯以及可隨意地申請專利範圍14中所述的助劑之一。

16.如申請專利範圍第13至15項中任一項所述之有機過氧化物配製物，其中該至少一種過氧化物係選自下組的多種或多種過氧化物，該組由

以下項組成：二烷基、過氧化縮酮、過氧化酯、單過氧化碳酸酯或過氧化氫類型的過氧化物。

在本說明書中，已經對實施方式以使得能夠書寫清楚並且簡明的說明書的方式進行描述，但是所打算的並且將理解的是實施方式可以不同地組合或分離而不脫離本發明。例如，將理解的是在此所描述的所有較佳的特徵適用於在此所描述的本發明之所有方面。

下列實例進一步展示了諸位發明人所考慮的用於實施其發明的最佳模式，並且應該被解釋為對本發明之說明而非對其的限制。

【實施方式】

實例

實例中使用的縮寫。

MH (dN-m) = 以分-牛頓-米 (deci-Newton-meter) 計獲得的最大扭矩與達到的交聯有關。

ML (dN-m) = 以dN-m計的最小扭矩。

Ts0.4 (min) = 實現從最小扭矩增加0.4 dN-m的以分鐘計的時間。

Ts1.0 (min) = 實現從最小扭矩增加1.0 dN-m的以分鐘計的時間。

Ts2.0 (min) = 實現從最小扭矩增加2.0 dN-m的以分鐘計的時間。

Tc90 (min) = 達到90%的總固化時間的以分鐘計的時間。

Luperox® F = 間/對-二(三級丁基過氧基)二異丙苯 (可熔的固體過氧化物)。

Luperox® IP-D16 = 三級丁基過氧基-異丙烯基異丙苯基過氧化物 (液體過氧化物)。

Luperox® D-16 = 三級丁基異丙苯基過氧化物 (液體過氧化物)。

Luperox® TBEC = OO-三級丁基過氧基-O-(2-乙基己基)單過氧化碳酸酯。

4-OHT = 4-羥基TEMPO，也稱為4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。

HDPE = 高密度聚乙烯

HQMME = 氫醌單-甲醚；也稱為4-甲氧基苯酚（MEHQ）

MTBHQ = 單-三級丁基-氫醌，CAS 1948-33-0。

TAC = 三烯丙基氰脲酸酯（交聯助劑）。

EVA = 聚(乙烯乙酸乙烯酯)。

實例1

使聚乙烯聚合物，在這種情況下HDPE（高密度聚乙烯）進行交聯，當使用4-OHT和MTBHQ的協同組合時得到較長的焦化時間。這種摻混物，如表1中示出為OP-B，在過氧化物配製物中使用較少的總添加劑，同時對於固化和配混溫度提供顯著更長的焦化時間值。

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

其中關於多種添加劑對於過氧化物配製物獲得的交聯的量和實現的固化時間的影響，較高的效率值指示較高效率的焦化時間。

4-OHT和MTBHQ的協同作用使得對於通常不能耐受填充劑的應用和方法可能產生均勻的液體和可熔固體過氧化物組成物。

表1							
有機過氧化物配方							
過氧化物 配製物	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%
總計	100.0%	100.0%		100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
交聯HDPE							
HDPE份數	100	100		100	100	100	100
OP-A份數	1.1	---		---	---	---	---
OP-B份數	---	1.1		---	---	---	---
OP-C份數	---	---		1.1	---	---	---
OP-D份數	---	---		---	1.1	---	---
OP-E份數	---	---		---	---	1.1	---
OP-F份數	---	---		---	---	---	1.1
RPA流變儀固化數據，在190℃，1度弧，100 cpm對於HDPE							
MH - ML (dN-m)	10.2	10.1		10.14	10.17	10.13	10.2
Ts0.4 (min)	0.84	0.90		0.88	0.83	0.90	0.95
Tc90 (min)	3.30	3.35		3.5	3.63	3.42	3.53
效率	3.48	3.71		3.53	3.01	3.62	3.76
RPA流變儀混配數據，在162℃，1度弧，100 cpm對於HDPE							
Ts0.4 (min)	6.80	7.5		6.7	6.32	8.17	8.33
Ts1.0 (min)	8.42	9.87		9.85	9.48	10.96	11.80

表1將單獨使用本發明的過氧化物摻混物8.0% 4-OHT在OP-A中與OP-B（包含4.0% 4-OHT和2.6% MTBHQ的摻混物）進行比較。這種添加劑的摻混物僅要求6.6%對8.0%的4-OHT在OP-A中，同時當在190°C下並且還有在162°C混配溫度下交聯HDPE聚合物時產生了相當令人希望的較長的焦化時間保護（Ts0.4和Ts1.0）。

表1還示出了有機過氧化物配製物OP-C、OP-D、OP-E和OP-F，該等均使用兩種不同的過氧化物IP-D16和Luperox® F的50：50摻混物。與Luperox® F相比IP-D16為較高半衰期過氧化物，因此在給定溫度下它的分解速率更慢並且將改進焦化時間且增加固化時間。

對於在配製物OP-F中總計6.6%的添加劑使用2.6% MTBHQ與4% 4-OHT相結合與以相等或更高負載量單獨使用添加劑相比提供了在190°C和162°C下顯著更長（Ts0.4和Ts1.0）的焦化時間，如在表1中對於OP-C、OP-D和OP-E所示的。

實例2

如表2所示，將4-OHT和MTBHQ的摻混物與單獨使用4-OHT連同交聯助劑TAC（三烯丙基氰脲酸酯）進行比較。根據本發明之摻混物，OP-H，提供了當交聯HDPE時關於增加的焦化時間的更高效率的計算。協同摻混物之總重量對於單一添加劑使用僅為6.7%對8%。

表2		
有機過氧化物配方		
過氧化物配製物	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%
總計	100.0%	100.0%
交聯HDPE		
HDPE份數	100	100
OP-F份數	1.1	---
OP-G份數	---	1.1
RPA流變儀固化數據，在190°C，1度弧，100 cpm對於HDPE		
MH – ML (dN-m)	10.24	10.25
Ts0.4 (min)	0.82	0.86
Tc90 (min)	2.89	3.00
效率	4.05	4.12

實例3

如表3所示，有機過氧化物配製物之組分係以相等重量基礎對於在170°C下使用有機過氧化物Luperox® D-16（液體有機過氧化物，其化學名係三級丁基異丙苯基過氧化物）交聯EVA進行比較的。在表3中根據本發明之摻混物，OP-J，提供了基於MH – ML（dN-m）交聯的最佳組合，加上最長的Ts1和Ts2（min）焦化時間。Tc90時間也增加了，但基於效率計算焦化時間的增加和良好的交聯性能大於對固化時間的增加的補償。對於協同摻混物獲得了對於Ts1和Ts2值兩者良好的效率，分別超過藉由在OP I和OP-K中使用相等重量4-OHT和MTBHQ所獲得的性能。OP-K提供了最高的焦化時間值，但是MH – ML（dN-m）值嚴重降低，這顯著降低

了焦化效率值，如在表3中所示。更高的計算的焦化時間效率值係較佳的。

表3			
交聯EVA			
EVA的份數	100	100	100
過氧化物配製物	OP-I	OP-J	OP-K
Luperox® D16的份數	1.5	1.5	1.5
4-OHT的份數	0.4	0.2	0.0
MTBHQ的份數	0.0	0.2	0.4
RPA流變儀固化數據，在170°C，1度弧，100 cpm對於EVA			
MH – ML (dN-m)	10.56	11.15	7.47
Ts1 (min)	1.16	1.66	2.08
Ts2 (min)	1.32	1.95	2.71
Tc90 (min)	5.11	6.63	8.09
基於Ts1的效率	3.10	3.72	2.59
基於Ts2的效率	3.68	4.65	3.76

實例4

在實例4中證實了在試驗#3中使用HQMME和4-OHT的摻混物的協同益處；表4用於使用單過氧化碳酸酯（例如，OO-三級丁基過氧基-O-(2-乙基己基)單過氧化碳酸酯）交聯EVA。過氧化物係單過氧化碳酸酯。OO-三級丁基過氧基-O-(2-乙基己基)單過氧化碳酸酯的商品名係Luperox® TBEC。

與使用HQMME亦或4-OHT但沒有組合使用的試驗#1和#2相比，HQMME和4-OHT的組合提供了良好的交聯、增加的Ts1和Ts2焦化時間並且提供了出乎意料地更短的固化時間（基於Tc90 min）。

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

當與Luperox® TBEC摻混時使用4-OHT和MTBHQ的出乎意料的協同作用使得可能提供出乎意料的良好交聯與較長的Ts1和Ts2焦化時間以及基本上更短的固化時間（基於Tc90）因此改進了總生產率，如由效率方程所證實的。在實例4中的所有過氧化物配製物中還使用了TAC（三烯丙基氰脲酸酯）交聯助劑。

“效率方程”

效率 = [(MH - ML) ×Ts] ÷(Tc90 – Ts)

較高的效率值可以指示考慮交聯在內的較高效率的焦化時間和固化時間。該方程幫助比較最終過氧化物配製物的益處。較長的焦化時間係所希望的，但不是以實質上更長的固化時間為代價。如果人們可以實質上降低固化時間，同時保持或增加焦化時間，則這係較佳的。如藉由從“效率

方程”獲得的確定證明的，HQMME和4-OHT的新穎的摻混物提供了改進的整體交聯效率。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種用於在氧存在下固化固體彈性體組成物之液體或可熔固體有機過氧化物配製物，該配製物係由以下所構成：

至少一種有機過氧化物，

至少一種含氮氧化合物，其係為以下項的至少一種或多種： 4-羥基TEMPO（4-OHT）以及TEMPO（2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基），

至少一種含醌化合物，其係為以下項的至少一種或多種：單-三級丁基氫醌（MTBHQ）；氫醌；氫醌單-甲醚（HQMME）；單-三級戊基氫醌以及二-三級戊基氫醌，以及

一種或多種以下成分：惰性填充劑，過程用油(process oils)，加工助劑，顏料，染料，增粘劑，蠟，增強助劑，UV穩定劑，發泡劑，活化劑，抗臭氧劑，以及交聯助劑(crosslinking coagents)，

其中該有機過氧化物固化該固體彈性體組成物。

【第2項】

如請求項1之液體或可熔固體有機過氧化物配製物，其中該至少一種含氮氧化合物係4-OHT。

【第3項】

如請求項1之液體或可熔固體有機過氧化物配製物，其中該至少一種含氮氧化合物係TEMPO（2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基）。

【第4項】

如請求項1之液體或可熔固體有機過氧化物配製物，其中該至少一種含醌化合物包含MTBHQ。

【第5項】

如請求項1之液體或可熔固體有機過氧化物配製物，其中該至少一種含醯化合物包含HQMME。

【第6項】

如請求項1之液體或可熔固體有機過氧化物配製物，其中該至少一種過氧化物包含二烷基、過氧化縮酮、過氧化酯、單過氧化碳酸酯或過氧化氫的過氧化物中的一種或多種。

【第7項】

如請求項1之液體或可熔固體有機過氧化物配製物，其中該液體或可熔固體有機過氧化物配製物係可噴霧的。

【第8項】

如請求項6之液體或可熔固體有機過氧化物配製物，其經噴霧至惰性填充劑上。

【第9項】

一種用於製造如請求項1之液體或可熔固體有機過氧化物配製物之方法，該方法包括使該至少一種有機過氧化物、該至少一種含氮氧化合物、以及該至少一種含醯化合物混合。

【第10項】

一種彈性體組成物，包含：

至少一種固體彈性體，以及如請求項1之液體或可熔固體有機過氧化物配製物。

【第11項】

一種用於在氧存在下固化彈性體組成物之方法，該方法包括：

在氧存在下固化彈性體組成物，

其中該彈性體組成物包含至少一種固體彈性體以及如請求項1之液體或可熔固體有機過氧化物配製物。

【第12項】

一種彈性體物品，其係藉由如請求項12之方法製得。

【第13項】

一種用於固化固體彈性體組成物之液體或可熔固體有機過氧化物配製物，該配製物係由以下之均質摻合物所構成：

至少一種有機過氧化物，

至少一種含氮氧化合物，其係為4-羥基TEMPO（4-OHT），

至少一種含醌化合物，其係為以下項的至少一種或多種：單-三級丁基氫醌（MTBHQ）；氫醌；氫醌單-甲醚（HQMME）；單-三級戊基氫醌以及二-三級戊基氫醌，

至少一種交聯助劑，其包含具有至少兩個官能基的部分，其中該官能基係選自由以下各項組成之群組：烯丙基、甲基丙烯酸基、丙烯酸基並且可以是相同或不同的，以及

一種或多種以下成分：惰性填充劑，過程用油(process oils)，加工助劑，顏料，染料，增粘劑，蠟，增強助劑，UV穩定劑，發泡劑，活化劑以及抗臭氧劑。

【第14項】

如請求項13之液體或可熔固體有機過氧化物配製物，其中該至少一種過氧化物係選自由下列組成之群組的一種或多種過氧化物：二烷基、過氧化縮酮、過氧化酯、單過氧化碳酸酯或過氧化氫的過氧化物。

【第15項】

如請求項13之液體或可熔固體有機過氧化物配製物，其中該液體或可熔固體有機過氧化物配製物係可噴霧的。

【第16項】

如請求項13之液體或可熔固體有機過氧化物配製物，其係經噴霧至惰性填充劑上。