

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4098879号
(P4098879)

(45) 発行日 平成20年6月11日 (2008. 6. 11)

(24) 登録日 平成20年3月21日 (2008. 3. 21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 3/24 (2006. 01)

C O 8 J 3/24 C E S

C O 7 C 409/14 (2006. 01)

C O 7 C 409/14

C O 7 D 323/00 (2006. 01)

C O 7 D 323/00

C O 8 F 8/00 (2006. 01)

C O 8 F 8/00

請求項の数 24 外国語出願 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-123268

(22) 出願日 平成10年5月6日 (1998. 5. 6)

(65) 公開番号 特開平11-106521

(43) 公開日 平成11年4月20日 (1999. 4. 20)

審査請求日 平成17年1月20日 (2005. 1. 20)

(31) 優先権主張番号 850334

(32) 優先日 平成9年5月2日 (1997. 5. 2)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 599170249

ケムチュラ・コーポレーション

アメリカ合衆国コネチカット州06831
、グリニッチ、ワン・アメリカン・レーン

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫

(74) 代理人 100071124

弁理士 今井 庄亮

(74) 代理人 100076691

弁理士 増井 忠武

(74) 代理人 100075236

弁理士 栗田 忠彦

(74) 代理人 100075270

弁理士 小林 泰

最終頁に続く

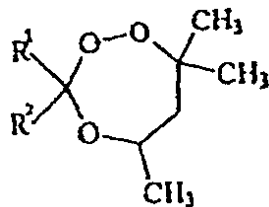
(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリマーの架橋方法およびこの方法に使用される架橋システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

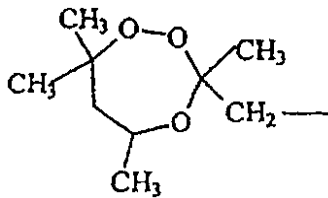
(a) 構造式：

【化 1】



(式中、 R^1 および R^2 は同一かまたは異なり、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、アラルキルまたはこれらが一緒になって置換もしくは非置換シクロアルキルもしくは複素環式酸素含有環を形成し、但し、 R^1 および R^2 の双方は双方水素であることができず、 R^1 がメチルの場合、 R^2 は下記の置換基：

【化 2】



であることができる)を有する 1, 2, 4 - トリオキサシクロヘプタン
(b) 架橋促進用多官能性エチレン系不飽和化合物
を含む架橋システム。

10

【請求項 2】

成分 (a) および成分 (b) が一緒になって組成物を形成する請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 3】

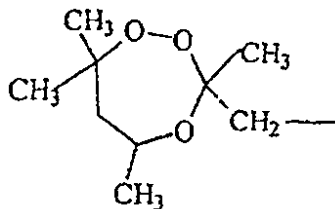
成分 (a) および成分 (b) が一緒になっていない請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 4】

R^1 および R^2 は同一か異なり、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、メチル置換フェニル、ベンジルまたはこれらが一緒になって 3 ~ 6 個の炭素環からなる非置換シクロアルキル環を形成するかもしれないか一緒になって置換複素環式、酸素含有環を形成し、 R^1 がメチルのとき R^2 は下記の置換基：

20

【化 3】



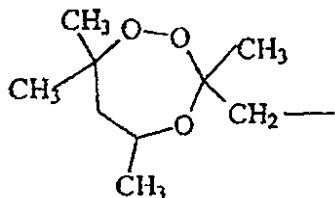
であることができる請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 5】

R^1 および R^2 は同一か異なり、水素、メチル、エチル、もしくはそれらが結合する炭素原子と一緒に非置換シクロヘキシル環を形成し、 R^1 がメチルのとき R^2 は下記の置換基：

30

【化 4】



であることができる請求項 4 に記載のシステム。

40

【請求項 6】

前記成分 (b) の化合物が、トリアリルシアヌレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレートジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコー

50

ルジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、14～15個の炭素原子の平均鎖長を有するアクリレート末端モノマー、14～15個の炭素原子の平均鎖長を有するメタクリレート末端モノマー、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリメタクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、ジペンタエリトリールペンタアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレートおよびエトキシ化ペンタエリトリールテトラアクリレートからなる群から選択される請求項1に記載のシステム。

【請求項7】

10

成分(b)がトリアリルシアヌレートである請求項6に記載のシステム。

【請求項8】

成分(a)が接触状態にある非架橋ポリマーの重量を基準に0.25重量%～2重量%の濃度で存在する請求項1に記載のシステム。

【請求項9】

成分(b)が接触状態にある非架橋ポリマーの重量を基準に0.20重量%～1重量%の濃度で存在する請求項1に記載のシステム。

【請求項10】

成分(b)が接触状態にある非架橋ポリマーの重量を基準に0.20重量%～1重量%の濃度で存在する請求項8に記載のシステム。

20

【請求項11】

成分(a)が0.40%～1.25%の濃度で存在する請求項8に記載のシステム。

【請求項12】

成分(b)が0.40%～0.60%の濃度で存在する請求項9に記載のシステム。

【請求項13】

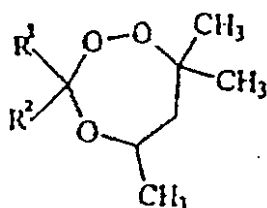
成分(b)が0.40%～0.60%の濃度で存在する請求項11に記載のシステム。

【請求項14】

熱可塑性ポリマーを、(a)構造式：

【化5】

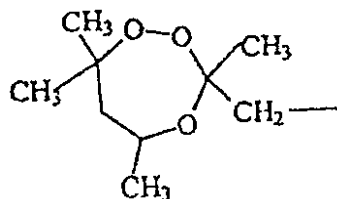
30



(式中、 R^1 および R^2 は同一かまたは異なり、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、アラルキルまたはこれらが一緒になって置換もしくは非置換シクロアルキルもしくは複素環式酸素含有環を形成し、但し、 R^1 および R^2 の双方は双方水素であることができず、 R^1 がメチルの場合、 R^2 は下記の置換基：

【化6】

40



であることができる)を有する1,2,4-トリオキサシクロヘプタンおよび

(b)架橋促進用多官能性エチレン系不飽和化合物

を含む架橋システムに接触させることを含むポリマーの架橋方法。

【請求項15】

50

前記ポリマーがエチレンホモポリマーまたはコポリマーである請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記ポリマーが高密度ポリエチレンである請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記ポリマーがエチレン - プロピレンゴムである請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記ポリマーが低密度ポリエチレンである請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記熱可塑性ポリマーが前記架橋システムと 150 ~ 350 の範囲の温度で接触する請求項 1 4 に記載の方法。

10

【請求項 2 0】

前記架橋システムの成分 (a) および (b) が組成物として熱可塑性ポリマーと接触する請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 2 1】

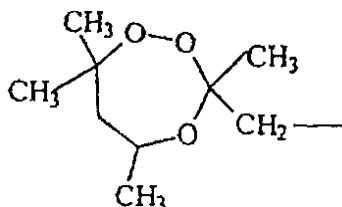
前記架橋システムの成分 (a) および (b) が熱可塑性ポリマーと別々に接触する請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 2 2】

R^1 および R^2 は同一か異なり、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、メチル置換フェニル、ベンジルまたはこれらが一緒になって 3 ~ 6 個の炭素からなる非置換シクロアルキル環を形成するかもしくは一緒になって置換複素環式、酸素含有環を形成し、 R^1 がメチルのとき R^2 は下記の置換基：

20

【化 7】



であることができる請求項 1 4 に記載の方法。

30

【請求項 2 3】

前記成分 (b) の化合物が、トリアリルシアヌレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレートジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート、14 ~ 15 個の炭素原子の平均鎖長を有するアクリレート末端モノマー、14 ~ 15 個の炭素原子の平均鎖長を有するメタクリレート末端モノマー、トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリメタクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリアクリレート、ジペンタエリトリールペンタアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレートおよびエトキシ化ペンタエリトリールテトラアクリレートからなる群から選択される請求項 1 4 に記載の方法。

40

【請求項 2 4】

50

成分 (b) がトリアリルシアヌレートである請求項 2 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

開示の背景

1. 発明の分野

本発明は、熱可塑性ポリマーの架橋方法ならびに架橋システム、それらに使用される、架橋用環状過酸化物および共試薬(coagent)に関する。さらに詳細には、本発明は、熱可塑性ポリマーと環状 7 員環過酸化物化合物および架橋促進用多官能性エチレン系不飽和化合物を含む架橋システムとを接触させることによる熱可塑性ポリマーの架橋方法に関する。

【0002】

2. 従来技術の背景

熱可塑性ポリマーを架橋する過酸官能性を持つ化合物の利用性は当業界で十分に確立されている。この用途に利用される非常に多くの過酸化化合物が存在する事実により、架橋に付される種々の熱可塑性ポリマーの証拠が示されている。

【0003】

架橋に付される熱可塑性ポリマーの種類と無関係に、この用途に使用されるすべての過酸化化合物に共通して要求される三種の特性がある。これらの特性は、事実、架橋剤として過酸化化合物の適合性から独立している。

【0004】

これらの特性の内の第一番目は保存安定性であり、これは閾値的要求事項(threshold requirement)である。優れた架橋特性を有しても使用前に分解する過酸化物は十分に利用できないであろう。これらの特性の内の第二番目は合成の容易性である。明らかに、過酸化物を製造するのに必要な工程数、各工程の収量、反応混合物から生成物を分離することに関連する難しさの程度等を尺度として、合成が容易であればあるほど、過酸化物にかかる経費が低くなるであろう。最終的に、最終の第三番目に所望される特性は、過酸化物が熱可塑性ポリマーに架橋結合をもたらす特定の機能に直接関係することであるが、適当な開始温度(onset temperature)である。開始温度は、制御できない分解が始まる温度である。過酸化物の開始温度は、熱可塑性ポリマーが架橋される温度において、過酸化物が適当な経過時間内に架橋を行うのに足る速度で分解を受けるようなものでなければならない。

【0005】

これらの所望の基準に合致する、すなわち、前記三種の特性について適切な値を持つ過酸化化合物の種類は 1, 2, 4 - トリオキサシクロヘプタン類であり、当該 1, 2, 4 - トリオキサシクロヘプタン類中に三個の酸素原子を 7 員環中に含有する。これらの環状過酸化化合物の特定の例は当業界で公知である。米国特許第 4, 956, 416 号、第 5, 272, 219 号、第 5, 360, 867 号、第 5, 399, 630 号および第 5, 457, 162 号明細書は、それぞれ不飽和ポリエステル樹脂を硬化させ、エチレン系不飽和モノマーを重合させ、ポリプロピレンの分子量および分子量分布を調節し、ポリマーにモノマーをグラフトさせ、さらにポリマーおよびエラストマーを架橋する等に有用な 7 員環環状モノエポキシ化合物を記載する。これらの文献では、これらの特許明細書の過酸化物はポリマーを架橋させるのに使用できることを単なる列挙でなされているが、7 員環環状過酸化化合物と架橋特性を増強させるためのその他の化合物とを組み合わせることまたはこれらの化合物について主張されるその他の用途の示唆がないことが強調される。

【0006】

さらに 7 員環環状過酸化物環化合物に関して、一般的な有機過酸化物化合物に関する概説文献(Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版、第 18 巻、第 230-310 頁(1996 年))はその第 259-260 頁に 1, 2, 4 - トリオキサシクロアルカン類を記載する。このような化合物が上記文献に記載されているが、これらの化合物についての特定の用途は与えられていない。

【0007】

過酸官能性を持つ 7 員環環状化合物に加えて、本発明に関連するその他の種類の過酸化物

10

20

30

40

50

化合物が公知である。かかる種類の化合物の一つは、米国特許第 2,776,319 号明細書に記載されているモノパーオキシアセタール類として知られている種類である。この種の非環式化合物は、重合反应用触媒、殺虫剤、殺真菌剤、殺菌剤および枯葉剤として有用であると言われている。

【0008】

興味のある過酸化物の別の種類は「エーテル過酸化物」である。この種の化合物は米国特許第 3,576,826 号および 3,822,317 号明細書に記載されている。これらの特許明細書に含まれる種類のエーテル過酸化物はスチレン重合反応開始剤として利用性があると記載されている。

【0009】

非環式過酸化物の別の種類はビスモノパーオキシアセタール類およびビス-モノパーオキシケタール類である。これらの化合物は、ポリマー架橋剤としての利用性のために興味がある。この種の化合物は米国特許第 3,956,398 号の主題である。

【0010】

米国特許第 5,004,780 号明細書に、シクロヘキサン環を含有する類似のモノパーオキシケタール類が開示されている。この特許明細書の環状モノパーオキシケタール類は、重合反応開始剤および不飽和ポリエステル樹脂用の硬化剤として有用であると記述されている。

【0011】

米国特許第 5,304,649 号および第 5,387,654 号各明細書に、例えば、不飽和ポリエステル樹脂組成物の硬化に、エチレン系不飽和モノマーのラジカル重合に、エラストマーの硬化に、熱可塑性ポリマーの架橋に、ポリプロピレンホモおよびコポリマーを改質するのに有用なヒドロキシパーオキシド類の種類が記載されている。これらの化合物はすべてヒドロキシおよびモノパーオキシノケタール官能性の双方を有することにより特徴付けられる。

【0012】

上記の広範囲の過酸化物化合物の検討により、重合反応プロセスに多くの過酸化物化合物が使用されるが、熱可塑性物質の高温架橋における開始剤として作用する過酸化物化合物について当業界では依然として当面のおよび継続する必要性がある。

【0013】

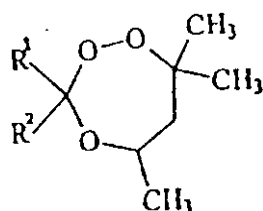
発明の簡単な概要

合成が比較的容易で、優れた保存安定性を有ししかも架橋用途に共通的に使用される熱可塑性ポリマーの架橋を実施するのに必要な温度に相当する開始温度を持つ種類の過酸化物化合物を含む新規な架橋システムが開発された。本発明の新規な架橋システムを利用する熱可塑性ポリマーの架橋方法も提供される。

【0014】

本発明では、架橋システムが提供される。この架橋システムは、

(a) 構造式：



(式中、 R^1 および R^2 は同一かまたは異なり、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、アラルキルまたは一緒になって置換もしくは未置換シクロアルキルもしくは複素環式酸素含有環を形成し、但し、 R^1 および R^2 の双方は双方水素であることができない)を有する 1,2,4-トリオキサシクロヘプタン；および

(b) 架橋促進多官能性エチレン系不飽和化合物

を含む。

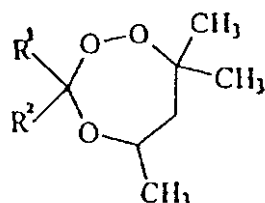
【 0 0 1 5 】

さらに本発明では、熱可塑性ポリマーの架橋方法が開示されている。この方法では、熱可塑性ポリマーを上記の架橋システムと本発明の過酸化物の開始温度を超える温度で接触させる。

【 0 0 1 6 】

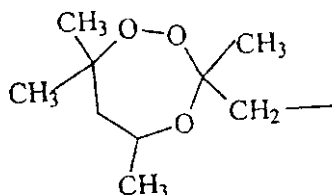
本発明の詳細な記述

本発明の架橋システムは、構造式



10

(式中、 R^1 および R^2 は同一かまたは異なり、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、アラルキルまたは一緒になって置換もしくは未置換シクロアルキルもしくは酸素含有複素環を形成し、但し、 R^1 および R^2 の双方は双方水素であることができず、 R^1 がメチルの場合、 R^2 は構造式



20

を有する基であることができる)を有する1, 2, 4 - トリオキサシクロヘプタンを含む。好ましくは、式I中の R^1 および R^2 は同一かまたは異なり、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、メチル置換フェニル、ベンジルまたは一緒になって3 ~ 6個の炭素原子からなる非置換シクロアルキル環を形成するもしくは置換複素環式酸素含有環を形成する。

【 0 0 1 7 】

さらに一層好ましくは、構造式Iの R^1 および R^2 は同一かまたは異なり、水素、メチル、エチルまたはそれらが結合される炭素原子と一緒にシクロヘキシル環を形成し、但し、 R^1 がメチルの場合、 R^2 は構造式IIを持つ基であることもできる。

【 0 0 1 8 】

本発明の架橋システムは、第二番目の成分(成分(b))である架橋促進用多官能性エチレン系不飽和化合物を含む。好ましくは、この架橋促進用多官能性エチレン系不飽和化合物は、トリアリルシアヌレート(TAC)、トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレートジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、14 ~ 15個の炭素原子の平均鎖長を有するアクリレート末端モノマー、14 ~ 15個の炭素原子の平均鎖長を有するメタクリレート末端モノマー、トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリメタクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、トリメチロールプロパン

30

40

50

トリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、ジペンタエリトリールペンタアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレートおよびエトキシ化ペンタエリトリールテトラアクリレートのいずれかである。

【0019】

上記多官能性エチレン系不飽和化合物のすべてが本架橋システムの成分(b)として意図されている範囲内であるが、TACが最も好ましい。

【0020】

成分(a)である1, 2, 4-トリオキサシクロヘプタンおよび成分(b)である架橋促進用多官能性エチレン系不飽和化合物を含む本発明の架橋システムは、成分(a)が好ましくは接触される非架橋ポリマーの重量を基準に約0.25重量%~約2重量%の間に相当するような濃度で存在する。成分(b)は、同様に非架橋ポリマーの重量を基準に約0.20重量%~約1重量%の間の濃度で存在する。

10

【0021】

より好ましくは、成分(a)は約0.4%~約1.2%の間の濃度で存在し、一方、成分(b)はより好ましくは約0.40%~約0.6%の間の濃度で存在し、ここで、この百分率は同様に接触する非架橋ポリマーの重量を基準にした重量%である。

【0022】

本発明の方法は、上記架橋システムを熱可塑性ポリマーと接触させてその架橋を行い、それにより熱硬化性樹脂を生成する。過酸化物タイプの開始剤との接触により架橋し得るような熱可塑性ポリマーでも本発明の意図される範囲内であるが、本発明の範囲内のポリマーのうち特に好適な種類のポリマーはエチレン系ポリマーである。エチレン系ポリマーにはエチレンホモポリマーならびにエチレンコポリマーが包含される。

20

【0023】

本発明の方法に使用されるのに特に好適なポリマーにはエチレンホモポリマー、すなわち、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、およびしばしばエチレン-プロピレンゴム(EPR)と称されるような十分に高濃度のエチレンを有するエチレン-プロピレンポリマーがある。これは、その他のエチレンポリマー、ならびにその他の熱可塑性樹脂が本発明の方法に使用するのが好ましくないことを示すものではない。単に、HDPE, LDPE、およびEPRが、本発明の方法の使用に特に好適に適用できることを強調したにすぎない。

30

【0024】

本発明の方法は、架橋に付される熱可塑性ポリマーの融点または融点を超える温度で行う。この温度は使用するポリマーにより変動することが明らかなので、本発明の方法の温度は同様に束縛される。しかし、本発明の方法におけるエチレン系ポリマーの好適な種類の見地から、約150~約350の範囲内の温度でこの方法を行うのが好ましい。さらに好ましくは、本発明の方法を行う温度は約170~約300の範囲内である。

【0025】

上述の架橋システムは特に本発明の方法で使用するのに適している。これは、まさに、本発明の架橋システムの成分(a)の範囲内の1, 2, 4-トリオキサシクロヘプタン化合物の開始温度範囲が、本発明の方法の範囲内のポリマーの融点を十分に超えるが、当該融点よりはるかに高いものであり、その結果、本システムは架橋の卓越した開始を与える。

40

【0026】

上述の本発明の方法は、熱可塑性ポリマーと架橋システムとを熱可塑性ポリマーの融点を超える温度で接触させることを含む。この架橋システムは組成物として、すなわち、成分(a)および(b)の好ましくは共通の溶媒中の混合物として、または任意の順番でポリマーに導入してあわせる分離した化合物として与えることができることが強調される。

【0027】

下記の実施例は本発明の例証のために示す。これらの実施例は例証の目的のために示すの

50

で、本発明をそれらに限定するものと見なすべきでない。

【 0 0 2 8 】

実施例 1

9, 9, 11 - トリメチル - 7, 8, 12 - トリオキサスピロ[5, 6]ドデカンの合成
250ミリリットル丸底フラスコ中にシクロヘキサノン(9.81g、0.1モル)および62.58%精製ヘキシレングリコールヒドロパーオキシド(0.11モル)、残りがヘキシレングリコールを入れた。フラスコ内容物を5 に冷却し、その温度で25%硫酸水溶液(39.2g、0.1モル)を攪拌しながら滴加した。硫酸溶液の導入が終了後、反応混合物を5 で2時間攪拌した。そこで直ちに反応混合物を石油エーテルで希釈し、三回水洗すると、混合物のpHは7であった。二層に分かれた生成混合物の有機層を硫酸ナトリウムの床を通して濾過した。有機溶液層の石油エーテルを蒸発させると、有機生成物(19.45g)を得た。生成物の理論量は21.43gなので、得られた収率は90.8%であった。

【 0 0 2 9 】

生成物の液体クロマトグラフィー分析を行った。HPLC条件は：50%CH₃CN, 50%水含有2%酢酸；流速0.5ミリリットル/分；254nmUV検出器、Hewlett Packard MOS Hypersil(登録商標)カラム, 200mm×2.1mmであった。結果：6.4分において面積90.1%の1主成分であった。

【 0 0 3 0 】

得られた生成物の元素分析を燃焼分析によりおこなった。結果は下記のとおりである：

元素分析 (C ₁₂ H ₂₂ O ₃)	理論値	実測値
C%	67.25	67.47
H%	10.35	10.12
O%	22.40	21.82
GC/MS：分子量は214であることが分かった(214.30として計算された)		

この実施例を表Iに作成する。

【 0 0 3 1 】

実施例 2 ~ 5

4種の追加の1, 2, 4 - トリオキサシクロヘプタンの合成

実施例1の方法に従って、4種の追加の1, 2, 4 - トリオキサシクロヘプタンの合成を行った。各場合で、異なるケトンまたはアルデヒドを実施例1で使用したシクロヘキサノンの代わりに使用した。実施例2ではエチルアセトアセテート(0.1モル)を使用した。実施例3ではアセトン(0.1モル)を使用した。実施例4では2, 4 - ペンタンジオン(0.05モル)を使用した。実施例5ではシクロヘキサノンをプロピオンアルデヒド(0.1モル)に置き換えた。

【 0 0 3 2 】

表Iに実施例2~5の概要を示した。

【 0 0 3 3 】

実施例 6

実施例1~5の化合物の開始温度の決定

実施例1~5の1, 2, 4 - トリオキサシクロヘキサンの各化合物試料を試験してそれらの開始温度を決定した。開始温度は、制御できない熱分解が始まる温度と定義される。

【 0 0 3 4 】

開始温度を決定するために、15分間50 の等温保持温度および次いで250 まで2

10

20

30

40

50

／分の昇温に設定した示差熱分析器（Radex Solo Thermal Analyzer、Pleasanton CA 所在のAstra Scientific International社により販売）を使用した。実施例 1 ～ 5 により製造された各化合物の 1 g 試料を試験した。

【 0 0 3 5 】

各決定では、試料温度の増加率（ T ）が 0 . 2 / 分に達した点を記録することにより開始温度を測定した。 T はオープン温度と試料温度との間温度差であった。

【 0 0 3 6 】

表 1 に実施例 1 ～ 5 の 5 種類の環状過酸化化合物化合物の開始温度を示した。

【 0 0 3 7 】

表 I			
式			
実施例 番号	ケトンまたはアルデヒド (モル)	R ¹ およびR ²	開始温度 (°C)
1	シクロヘキサノン, 0.1	-(CH ₂) ₅ -	154
2	エチル アセトアセテート, 0.1	-CH ₃ , -CH ₂ COOC ₂ H ₅	169
3	アセトン, 0.1	-CH ₃ , -CH ₃	171
4	2,4-ペンタンジオン, 0.05	-CH ₃ , 式	197
5	プロピオンアルデヒド, 0.1	-H, -C ₂ H ₅	92

【 0 0 3 8 】

実施例 7

9 , 9 , 1 1 - トリメチル - 7 , 8 , 1 2 - トリオキサスピロ[5 , 6]ドデカンおよび TAC を用いて HDPE を架橋する方法

実施例 1 の環状過酸化化合物（ 0 . 5 g ）およびトリアリルシアヌレート（ TAC ）（ 0 . 2 4 g ）を石油エーテル（ 1 0 0 ミリリットル）に溶解させた。直ちに、ゆっくりと高密度ポリエチレン（ HDPE ）（ 5 0 g ）（ Marlex(登録商標)55180, Phillips Petroleum社製）を有機溶液に加えた。この添加後、石油エーテル溶媒を減圧により除去した。得られた乾燥粉末を 2 0 0 の温度で 3 0 分間プレス成形により架橋させた。

【 0 0 3 9 】

こうして架橋したポリエチレンの少量試料を秤量し、その後、ステンレススチール製スクリーンポーチ中に入れた。架橋したポリエチレン試料の入ったポーチを直ちに秤量し、次いで、約 2 0 時間沸騰したキシレン中に入れた。次いで、ポーチおよびその内容物を取り出し、乾燥させ、再度秤量した。下記の式により架橋パーセントを決定した。

【 0 0 4 0 】

$$\text{架橋\%} = \frac{w_1 - (w_2 - w_3) - k}{w_1} \times 100$$

[式中、 w₁ はポーチに入れる前の試料の重量（ g ）であり、 w₂ は沸騰キシレン、に浸漬する前の試料およびステンレススチール製スクリーンポーチの重量（ g ）であり、 w₃ は

沸騰キシレンに浸漬した後の試料およびポーチの重量であり (g)、そして k は過酸化物を加えないでプレス成形した樹脂のブランク値であり、 $w_1 - (w_2 - w_3)$ (g) である]

上述の試料の架橋率は 44.1% であったことが決定された。試料採取前の成形物品に気泡が含まれていたことが注目される。この実施例を表 I I に示す。

【0041】

実施例 8 および 9

実施例 3 および 4 の過酸化化合物ならびに TAC を用いた HDPE の架橋方法実施例 8 は、実施例 3 の環状過酸化化合物を使用した以外は実施例 7 の繰り返しであった。しかし、実施例 8 は 200 で 30 分間プレス成形により架橋することを含んでいるのみならず、225 と 300 の温度での 2 回の追加の試験を含んだ。この各試験は 30 分間行った。

10

【0042】

実施例 9 は、使用した環状過酸化化合物が実施例 3 の環状過酸化化合物ではなくて実施例 4 で合成した化合物であったこと以外は実施例 8 の繰り返しであった。架橋反応を、実施例 9 では 0.24% TAC を 200 および 225 で使用したのではなくて 0.5% TAC を使用して 300 で 30 分間行ったことが注目される。表 I I に実施例 8 および 9 の概要を示す。

【0043】

比較例 1 ~ 5

共試薬の不存在下で実施例 1 ~ 5 の環状過酸化化合物を用いる HDPE の架橋

20

実施例 1 ~ 5 により製造した環状過酸化化合物と実施例 7 ~ 9 で用いたのと同じ HDPE とを接触させ、これらの実施例に記載した方法に従って架橋させた。しかし、実施例 7 ~ 9 と異なり、架橋システムは環状過酸化化合物単独に制限した。すなわち、共試薬 (例えば、TAC) を HDPE の架橋に使用しなかった。

【0044】

実施例 1 ~ 5 で合成した環状過酸化化合物を各々 200 で 20 分間 HDPE に接触させた。さらに、実施例 1, 3 および 4 の過酸化化合物である三種の化合物を HDPE と接触させ 200 で 30 分間成形した。実施例 3 および 4 の化合物である二種の化合物を HDPE と接触させ 225 で 30 分間成形した。最後に、実施例 1, 3 および 4 で製造した化合物である三種の過酸化化合物を HDPE と接触させ 300 で 30 分間成形した。これらの比較例のすべてで架橋物を得るのに失敗した。これらの例の概要を表 I I に比較例 (CE) 1 ~ 5 として示す。

30

【0045】

表 II						
実施例 番号	実施例番号の 環状過酸化物 w t. % ¹	T A C (w t. % ¹)	架 橋			
			200℃, 20分	200℃, 30分	225℃, 30分	300℃, 30分
7	1.1%	0.48	N T	44.1 ²	N T	N T
8	3.1%	0.48	N T	59.9 ²	71.6 ³	57.4 ²
9	4.1%	0.24	N T	47.9 ²	54.0 ³	N T
9	4.1%	0.5	N T	N T	N T	58.7 ²
C E 1	1.1%	無	0.0 ²	0.0 ²	N T	0.0 ²
C E 2	2.1%	無	0.0 ²	N T	N T	N T
C E 3	3.1%	無	0.0 ²	0.0 ²	0.0 ²	0.1 ²
C E 4	4.1%	無	0.0 ²	0.0 ²	0.0 ²	0.5 ²
C E 5	5.1%	無	0.0 ²	N T	N T	N T
¹ HDPE 試料の重量を基準 ² 成形物には気泡があった ³ 成形物には実質的に気泡がなかった N T = 試験しなかった						

【 0 0 4 6 】

上記の実施態様および実施例は本発明の範囲と精神を例証するために示されている。これらの実施態様および実施例より、当業者は明白なその他の実施態様および実施例をなすであろう。これらのその他の実施態様および実施例は本発明の範囲内である。したがって、本発明は特許請求の範囲によってのみ制限されるべきである。

フロントページの続き

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(72)発明者 ローレンス・エイ・ボック

アメリカ合衆国テキサス州 7 5 6 0 4 , ロングビュー , ティファニー・レーン 1 3 1 0

(72)発明者 ロジャー・エヌ・ルイス

アメリカ合衆国テキサス州 7 5 6 0 4 , ロングビュー , ノースキャッスル・ストリート 1 0 5

審査官 堀 洋樹

(56)参考文献 特開平 0 3 - 1 1 2 9 6 0 (J P , A)

特開平 0 6 - 0 8 7 8 2 3 (J P , A)

特開昭 6 0 - 0 1 1 5 4 1 (J P , A)

特開昭 5 8 - 1 4 7 4 4 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 3/00-3/28

C07C 409/00-409/44

C07D 323/00-323/06

C08F 8/00