

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96137809

※ 申請日期：96.10.9

※IPC 分類：C08K5/3435(2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於減少可交聯組成物中焦化的氮氧化物

NITROXIDE COMPOUNDS FOR MINIMIZING SCORCH IN CROSSLINKABLE COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏全球科技股份有限公司 / DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

代表人：(中文/英文)

特瑞根 約翰 B. / TREANGEN, JOHN B.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州密德蘭市·陶氏中心 2040 號

2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 7 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 伊賽吉海爾 莫罕莫德 / ESSEGHIR, MOHAMED

2. 伊頓 羅伯特 F. / EATON, ROBERT F.

3. 柯根 傑佛瑞 M. / COGEN, JEFFREY M.

4. 克里爾 約翰 / Klier, JOHN

5. 喬 金德 / JOW, JINDER

6. 古爾拉 蘇瑞尼 M. / GUERRA, SUZANNE M.

7. 查哈瑞 巴瑞特 I. / CHAUDHARY, BHARAT I.

國 籍：(中文/英文)

1. 阿爾及利亞 / ALGERIA

2.-7. 美國 / U. S. A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、 2006/10/09、 11/539,815

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

1. 阿爾及利亞 / ALGERIA

2.-7. 美國 / U. S. A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、 2006/10/09、 11/539,815

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明有關可交聯組成物。在一態樣中，本發明有關可交聯組成物，其中交聯作用由一自由基起始劑起始，同時在另一態樣中，本發明有關抑制此可交聯組成物之過早交聯作用。在仍為另一態樣中，本發明有關使用氮氧化物以抑制此一過早交聯作用，同時在另一態樣中，本發明有關選擇一氮氧化物以用於做為此抑制劑的方法。

10 【先前技術】

發明背景

在彈性及熱塑性材料之交聯作用中，亦即熟化作用，使用熱活化之自由基起始劑的困難，例如使用有機過氧化物及偶氮化合物，係在需要熟化的整體製程中的實際相前於化合及/或處理期間，可能起始過早的交聯作用，亦即，焦化作用。以傳統的化合方法，如研磨、班伯里(Banbury)或擠壓，當時間-溫度關係導致自由基起始劑進行熱分解並接著起始一交聯反應的條件時，產生焦化，其在化合聚合物的質塊中產生膠化粒子。此些膠化粒子不利的衝擊終產物的均一性。再者，過度的焦化亦降低材料的塑性性質，其不能有效的處理而可能造成整個批料的損失。

減少焦化之一普遍可接受方法為選擇一具有足夠高之活化溫度的自由基起始劑，以致化合及/或其他處理步驟在最終熟化步驟前可成功的完成。此類起始劑基本為具有高

至10小時半衰期溫度者。此方法的缺點為較長的熟化時間，及因此降低產出。可使用較高的熟化溫度以補償較長的熟化時間，但可能因此造成較高能源的成本。較高的熟化溫度亦不利影響材料的熱安定性。

- 5 另一減少焦化之方法為降低化合及/或處理溫度以改進交聯劑之焦化安全界限。然而，此方法依聚合物及/或涉及的方法而有限制範圍。此外，此處在一較低溫之過熟化需要一較長的熟化時間而導致較低的產出。較低的溫度亦會增加材料的黏度，其接著將使混合更加困難，且可增加
- 10 防止聚合物的凝固點而匆匆製成的風險。

- 另一減少焦化之方法為在組成物中加入焦化抑制劑。例如，英國專利第1,535,039號揭露抗焦化組成物，其包含有機氫過氧化物及乙烯聚合物。美國專利第3,751,378號揭露使用N-亞硝基二苯胺或N,N'-二亞硝基-基-苯為阻焦化劑
- 15 併入多官能基丙烯酸交聯單體中以在不同彈性體配方中提供長Mooney焦化時間。美國專利第3,202,648號揭露使用亞硝酸酯如亞硝酸異戊酯、第三-癸基亞硝酸酯及其他等做為聚乙烯的焦化抑制劑。美國專利第3,954,907號揭露使用單體乙烯化合物做為防止焦化的保護。美國專利第3,335,124
- 20 號揭露使用芳香族胺、酚化合物、硫醇噻唑化合物、(N,N-雙取代-胺硫甲醯基)硫化物、對苯二酚及二烷基二硫代碳酸酯化合物。美國專利第4,632,950號揭露使用二取代二硫代硫酸之二金屬鹽的混合物，其中一金屬鹽為銅鹽。

一普遍用於含自由基起始劑組成物的焦化抑制劑為4-

羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-煙氧，亦已知為硝鹽基2、或NR
1、或4-氧基哌啶醇、或Tanol、或Tempol、或Tmpon、或通
常最普遍為4-羥基-TEMPO或更簡稱為h-TEMPO，該自由基
起始劑特別是過氧化物。4-羥基-TEMPO的加入可藉由在熔
5 融處理溫度下“驟冷”可交聯聚合物之自由基交聯以減少焦
化，但其亦降低在後續增溫(硫化作用)時的交聯速率及程
度。再者，4-羥基-TEMPO具有一相對低的分子量且就其本
身而言，其相對的揮發性可導致在處理期間損失及因昇華
而堆積在設備上。

10 氮氧化物焦化抑制劑的另一問題為其與許多一般使用至
少一過氧化物起始劑協助交聯的聚合物的不相容性。此些聚合
物包括乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)、低密度聚乙烯(LDPE)、
線性低密度聚乙烯(LLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、具有少於
約10 wt%醋酸乙烯酯含量之乙烯醋酸乙烯酯(EVA)、未飽和丙
15 烯酸例如具有少於約10 wt%丙烯酸含量之甲基、乙基或丁基丙
烯酸、及其等相似者。因為此不相容性，4-羥基-TEMPO移動
至丸或片材產品的表面而引起處理上的問題，如粉塵、離析、
黏性及其相似者。此外，此產品可因時間而失去其焦化抑制作
用效能，故其儲存時間可能因此受影響。此移動的問題通常當
20 氮氧化物與聚合物摻合以形一濃縮或主批料時而顯見，且其亦
限制氮氧化物在一完整配方的產物中的濃度。

【發明內容】

發明概要

在一實施例中，本發明之熱活化、含自由基起始劑之聚

合物組成物包含一(i)自由基起始劑，(ii)可交聯聚合物，及
(iii)焦化抑制劑之四氫基哌啶-1-氫氧或-烷基氧(TEMPO)化
合物的衍生物，較佳為一醚、酯或胺基甲酸酯衍生物，該衍
生物在組成物中於相似的條件下呈現相對於4-氫基TEMPO
5 為低的移動性，且較佳為可溶於可交聯聚合物中。“在相似
的條件下”與相似的詞意指在含有4-氫基TEMPO為一焦化
抑制劑之組成物與含有一TEMPO化合物之衍生物為一焦化
抑制劑的組成物間僅有的材料差異為焦化抑制劑本身。組成
物的所有態樣及量測移動性的條件，例如可交聯聚合物與組
10 成物組份及其各別量、溫度、時間等為相同或本質上相同。

“移動性”及相似的詞為意指一物質由一材料移動至另
一與其緊密接觸者，或移動至物質併入之材料的表面。在
促使或誘發移動性的條件下，例如移動物質恒定或週期地
由其併入的材料表面移除之條件，若非全部也為大部份的
15 併入物質將由主體聚合物擴散，例如，一膜或模製產品。
移動性的驅動力，即化學位能梯度，為與多種因素有關，
其包括溶質莫耳體積、溫度及其等相似者。對於可用於本
發明實施之TEMPO衍生物，移動性通常由TEMPO衍生物在
聚合物中的溶解度驅動。若一TEMPO溶質為低於聚合物溶
20 解度的限制，通常降低移動性。

本發明之焦化抑制劑在含有相似量之相似自由基起始
劑的聚合組成物中以相似的條件下交聯，其在焦化抑制作
用及交聯的最後程度之表現比其4-氫基-四氫基哌啶-1-氫
氧之對應者若無更好亦為相當，但通常分子量較重且較不

- 易揮發。此外，用於本發明實施之焦化抑制劑若非全部亦為大部份呈現與聚合物及組成物的其他組份較佳之相容性，此些抑制劑更易併入聚合物母質且因而比其之4-羥基-四氫基哌啶-1-基氧及-烷基氧對應者展現較佳的可操作性
- 5 (例如，具有若有亦為微少之相分離混合、降低潤滑性等，導致較佳之組成均一性、較高產出等)。

圖式簡單說明

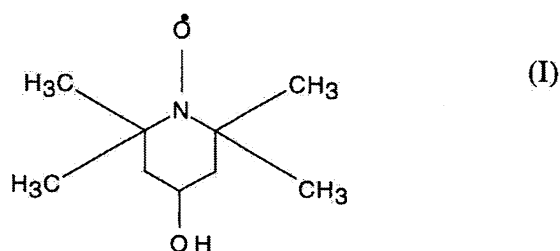
第1圖為圖示說明多種TEMPO衍生物在LDPE之焦化特性及交聯程度間的均衡之效果。

- 10 第2圖為圖示說明多種TEMPO衍生物在含有處理助劑及抗氧化劑之LDPE的焦化特性及交聯程度間均衡之效果。

【實施方式】

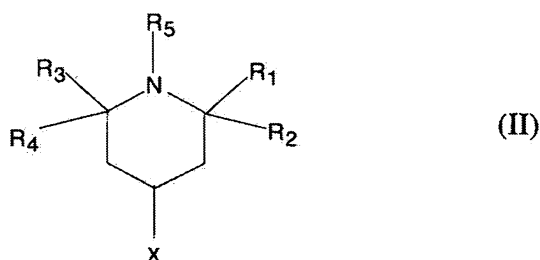
較佳實施例之詳細說明

4-羥基-TEMPO具有化學結構式(I)：

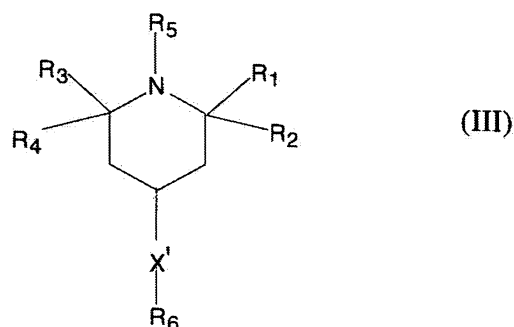


15

由TEMPO化合物可製得一衍生物，特別是醚、酯及胺基甲酸酯衍生物：



在本發明組成物中做為焦化抑制劑之TEMPO 化合物之醚、酯及胺基甲酸酯衍生物具有化學結構式(III)：



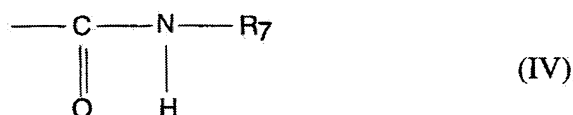
其中

- 5 式II之X為任何可與另一化合物例如一醇、一羧酸、一烷基硫酸鹽、一異氰酸酯等反應的基團，以形成式III之醚、酯或胺基甲酸酯基(或對應之硫、磷或胺衍生物)，且X較佳為羥基、胺、硫醇、磷基(H₂P-)、氧磷基(H₂P(O)-)或甲矽烷基(H₃Si-)基，X較佳為烴氧基；
- 10 式III之X'至少為一二價原子，較佳為一氧、硫、氮、磷或矽，且較佳為一氧或硫原子，尤以為一氧原子為最佳；且關於式II及III

- R₁-R₄每一各自獨立為一C₁₋₁₂烴基，或R₁-R₄基之任何者可與一或一以上之另一R₁-R₄基結合以形成一或一以上之
- 15 烴基環，較佳為具有至少5碳原子；

R₅為一烴氧基(OX)或一C₁₋₂₀烴基氧基；

R₆為一氫或C₁₋₁₂烴基或羧基，或具有下式之胺基甲酸酯基



條件為若 R_1 - R_4 基為甲基，則 R_6 不為氫；及

R_7 為一 C_{2-30} 烴基。

本文所指之“醚、酯及胺基甲酸酯衍生物”為式III化合物中 X' 為一二價氧基者。 R_1 - R_7 的烴基包括但未限制為烷
5 基、芳基、芳烷基、環烷基、烯基及其等相似者。較佳地， R_1 - R_4 每一各自獨立為一 C_{1-4} 烷基，且尤以 R_1 - R_4 每一各自獨立為甲基為宜。 R_5 較佳為一烴氧基或一 C_{1-12} 烷氧基，且以為一烴氧基為宜。 R_6 較佳為一 C_{1-12} 烷基、或一 C_{1-12} 烷基羧基或一芳基羧基、或一胺基甲酸酯基團，且尤以 C_{1-8} 烷基、
10 或苯甲酸基、或一胺基甲酸酯基為佳。 R_7 較佳為一 C_{5-30} 烷基，尤以為 C_{5-20} 烷基為宜。4-羥基-TEMPO之代表性醚及胺基甲酸酯衍生物包括甲醚TEMPO、丁醚TEMPO、己醚TEMPO、丙烯醚TEMPO及硬脂基胺基甲酸酯TEMPO。

本發明之焦化抑制劑在一相似的聚合物組成物及於相
15 似的條件下在聚合物組成物中顯現降低的移動性，在該組合物中其與相關於4-羥基-TEMPO混合。例如及在實施例之表四中記述的移動性研究說明中，“降低移動性”意指每100毫米溶劑中少於約50毫克的焦化抑制劑移動出組成物，較佳為少約於40毫克，尤以少於約30毫克為佳，更佳為少於
20 約20毫克且最佳為少於約10毫克。

本發明之焦化抑制劑較佳在相似的聚合物於相似的條件下例如氬圍條件，亦呈現與4-羥基-TEMPO相同或較大的溶解度。溶解度如例示實施例之C項溶解度部份所述方法測量。

本發明之焦化抑制劑以相同於已知之焦化抑制劑的方式及用量使用，特別是4-羥基-TEMPO。用於本發明組成物中的焦化抑制劑可依其分子量及組成物之其他組份的量與性質而變化，特別是自由基起始劑，但基本上在具有1.7重量百分比(wt%)之過氧化物的LDPE系統中使用的焦化抑制劑最小量為基於聚合物重量之至少約0.01 wt%，較佳為至少約0.05 wt%，尤以至少約0.1 wt%為佳且最佳為至少約0.15 wt%。焦化抑制劑的最大量可大範圍的變化，其為著重於成本及效益的因素超過其他者。基本上在具有1.7重量百分比(wt%)之過氧化物的LDPE系統中使用的焦化抑制劑最大量為基於聚合物重量之不超過約2 wt%，較佳為不超過約1.5 wt%，尤以不超過約1 wt%為佳。

本發明之焦化抑制劑可經由使用傳統化合方式與可交聯彈性及/或熱塑性聚合物系統攪合，其包括但未限制為噴灑、浸漬及熔融合合。焦化抑制劑可直接攪合入組成物或在加入組成物之另一組份前與一或一以上的其他組份配方。在一較佳實施例中，焦化抑制劑與可交聯聚合物配方以形成一主批料，且然後該主批料與聚合物的剩餘部份熔融摻合以形成一均質組成物。

可交聯聚合物之自由基交聯方法為此技術領域已知，且廣泛的描述於PCT申請案WO 2005/063896、WO 2005/066280及WO 2005/066282中，此些專利全文併入本案參考。在本發明中涵括的熱塑性及/或彈性聚合物為在本質上為熱塑性及/或彈性之天然或合成聚合物，且其可經由交

- 聯劑的作用而交聯(熟化)。1983年10月出版之橡膠世界(Rubber World)第26-32頁之“Elastomer Crosslinking with Diperoxyketals”、1980年9月29日出版之橡膠與塑膠新知(Rubber and Plastic News)第46-50頁之“Organic Peroxides
- 5 for Rubber Crosslinking”及前述PCT公開案中所有描述交聯作用及代表性之可交聯聚合物者者。適用於本發明之聚烴亦描述於前述PCT申請案及在現代塑膠百科全書89(Modern Plastics Encyclopedia 89)第63-67及74-75頁中。
- 說明的聚合物包括LLDPE、LDPE、HDPE、中密度聚乙烯、
- 10 超低密度聚乙烯、氯化聚乙烯、乙烯-丙烯三聚合物(例如乙烯-丙烯-丁二烯)、聚丁二烯、苯乙烯-丙烯腈(SAN)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、乙烯醋酸乙酯(EVA)、乙烯-丙烯共聚物(EP)、矽橡膠、氯磺化聚乙烯、氟化彈性體及其等相似者。
- 15 此外，可使用二或二以之聚合物的摻合物。前述之聚合物及由此些聚合物製備之可交聯組成物可含有熟於此項技藝人士已知的多種添加物，其包括但未限制為填充劑如碳黑、二氧化鈦、及鹼金屬碳酸鹽及單體助劑如三聚氰酸三烯丙酯、丙烯二乙二醇碳酸酯、三聚異氰酸三烯丙酯、
- 20 三羥甲基丙烷、二丙烯醚、三烴甲基丙烷三甲基丙烯酸、及多種丙烯酸化合物。甲基丙烯酸及丙烯酸化合物亦可分別加至前述確定的多種聚合物中。本發明之可交聯組成物亦可包含傳統添加物如抗氧化劑、安定劑、塑化劑、處理油及其等相似者。

用於本發明實施之自由基起始劑包括任何相對不安定且易於斷裂為至少二基團之熱活化之化合物。此類化合物的代表為過氧化物及偶氮起始劑，其中過氧化物特別是有機過氧化物。做為交聯劑之自由基起始劑中，尤以二烷基過氧化物及二過氧縮酮起始劑為佳。此些化合物描述於化學技術百科全書(Encyclopedia of Chemical Technology)第2版第17卷第27-90頁(1982)。

二烷基過氧化物之組群中，較佳起始劑為：二異丙苯過氧化物、二-t-丁基過氧化物、t-丁基異丙苯過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(t-丁基過氧)-己烷、2,5-二甲基-2,5-二(t-戊基過氧)-己烷、2,5-二甲基-2,5-二(t-丁基過氧)己炔-3、2,5-二甲基-2,5-二(t-戊基過氧)己炔-3、 α,α -二[(t-丁基過氧)-異丙基]-苯、二-t-戊基過氧化物、1,3,5-三-[(t-丁基過氧)-異丙基]苯、1,3-二甲基-3-(t-丁基過氧)丁醇、1,3-二甲基-3-(t-戊基過氧)丁醇及二或二以上此些起始劑之的混合物。

二過氧縮酮起始劑的組群中，較佳的起始劑為：1,1-二(t-丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-二(t-丁基過氧)環己烷n-丁基、4,4-二(t-戊基過氧)戊酸酯、乙基3,3-二(t-丁基過氧)丁酸酯、2,2-二(t-戊基過氧)丙烷、3,6,6,9,9-五甲基-3-乙氧甲醯基甲基-1,2,4,5-四氧雜環壬烷、n-丁基-4,4-雙(t-丁基過氧)-戊酸酯、乙基-3,3-二(t-戊基過氧)-丁酸酯及二或二以上此些起始劑之的混合物。

其他過氧化物起始劑，例如，00-t-丁基-0-氮-單過氧丁二酸；00-t-戊基-0-氮-單過氧丁二酸及/或偶氮起始劑例如

2,2'-偶氮雙-(2-乙醯氧基丙烷)，亦可用於提供一已交聯之聚合物母質。其他合適之偶氮化合物包括揭露於美國專利第3,862,107及4,129,531號。在本發明範圍中亦可共同使用二或二以之自由基起始劑混合物的做為起始劑。此外，自由

5 基可由剪能、熱或輻射形成。

本發明之可交聯組成物中存在的交聯劑量可非常廣，但最小量為足以提供所需的交聯範圍。此起始劑的最小量基本上為至少約 0.02 wt%，較佳為至少約0.05 wt%且尤以至少約 0.1 wt%為最佳，此wt%為基於被交聯之聚合物的重

10 量。在此些組成物中使用的起始劑的最大量可大範圍的變化，其基本上由如成本、效益及所需的交聯度決定。此起始劑的最大量基本上為少於約 20 wt%，較佳為少於約15 wt%且尤以少於約10 wt%為最佳，此wt%為基於被交聯之聚合物的重量。

15 在某些應用中，預期或需要使用液態或純自由基起始劑。一此種應用為擠壓化合。一普遍的商業製程使用液態起始劑以噴塗在聚合物丸或顆粒上而在擠壓化合前塗覆於其上。此可提供增加的生產效率及減少有毒化合物的實質處理。

20 可交聯組成物可在一足以獲得所需所聯度的時間熱熟化。熱熟化具有一溫度-時間關係，其主要依存在的聚合化合物及過氧化物起始劑，但此關係可能受配方中的其他成份而影響。慣用的熟化時間基本上為起始劑之約3至8半衰期，但此可能基於操作者經驗的選擇及終產品所需的精確

特性而變化。

交聯(熟化)溫度基本上介於約100°C至約300°C間或更高。此熟化時間與溫度成反向關係。使用較佳起始劑之組成物在為約120°C至約200°C間及約0.5至約30分鐘間的溫度-時關係下熱熟化。此熱熟化可在任何傳統模式進行，如模熟化、油浴熟化(其中油不能傷害聚合化合物)、烘箱熟化、蒸氣熟化、及熱金屬鹽浴熟化。

本發明之組成物由下列實施例進一步描述，且數據為關於多種氮氧化物在熟化控制、移動性及溶解度的表現上。除非特別指明，所有的份及百分比為重量份及重量百分比。

特定實施例

A. 熟化控制：過早交聯聯作用的抑制

可交聯聚合物樹脂為Nordel™ IP3722 (18 Mooney黏度，0.55 wt% 5-亞乙基-2-冰片烯 (ENB)，及70.5 wt% 乙烯) 及IP4640 EPDM (40 Mooney黏度，4.9 wt% 5-亞乙基-2-冰片烯 (ENB)，及55 wt% 乙烯)，此二樹脂皆來自DuPont Dow Elastomers公司(現為陶氏化學公司)，及LDPE丸(MI為2 dg/min及一密度為0.92 g/cc且含有0.6 wt%處理助劑/酚醛抗氧化劑混合物。焦化抑制劑載明於表1-3中。Liquid @ RT意指此焦化抑制劑在室溫為液態。Mooney黏度由ASTM D-16467方法測定，ENB百分比由ASTM D-6047方法測定及乙烯百分比由ASTM D-3900方法測定。

樣品製備

每一EPDM樹脂先載入一實驗室級(45克)Brabender混合器中，然後加入其他添加物(過氧化物等)並於90°C在35 rpm混合5分鐘。此混合物然後移出並冷卻前壓成片材。

- 對於LDPE樹脂，先個別將過氧化物使用水浴在60°C熔融，接著浸漬入聚合物丸中。浸漬程序如下：聚合物丸在一玻璃罐中於60°C加熱4小時。當丸為熱時，此熔融過氧化物接著以一注射器加至丸中並以滾動摻合。此含有聚合物丸與过氧化物的罐接著置於60°C烘箱最少3小時。接著使用過氧化物浸漬之丸在熔融合合步驟中使用Brabender混合盆以製成約40克之多種組成物。此丸置入盆中並在120°C於35 rpm混合直至熔融。接著加入TEMPO-衍生物焦化抑制劑並在相同的設定溫度及速度條件再混合4分鐘。

熟化性能的測試：

- 由前述步驟製備之片材切下樣品，並接著置於一流變儀中進行熟化性能分析，亦即交聯分析。此流變儀室為Alpha Technologies公司之MDR 2000，且分析依ASTM D5289程序進行。

- 為測定EPDM組成物的焦化抑制作用，MDR在140°C測試30分鐘以獲得 $ts_{0.1}$ (移動高於最小或基線扭矩值0.1 英吋/磅(in/lb)之以分鐘表示之時間的扭矩)及 ts_1 (移動高於最小或基線扭矩值1 in/lb之以分鐘表示之時間的扭矩)。為量測熟化特性，此裝置在177°C進行12分鐘，可得最大的扭矩回應(MH)及最小的扭矩(ML)。結果呈現於表1及2。所有百分比為重量百分比。ML為記錄得之交聯最小值，而MH為記

錄得之交聯最高值。

- 為測量LDPE組成物的焦化抑制作用特性，亦使用MDR但在150℃進行60分鐘(以誘發熔融製程條件，在此條件下為焦化為不欲的)及在182℃進行12分鐘(以誘發硫化條件，在此條件下快速及有效的交聯為期待的)以調查組成物的交聯動能。結果呈現於表3。此處，所有百分比亦為重量百分比，且聚合物重量包括處理助劑/抗氧化物混合物。ML為記錄得之交聯最小值，而MH為記錄得之交聯最高值。

表1

10

Nordel IP3722 EPDM之MDR數據

EPDM (Nordel IP3722)	98.68	98.43	98.41	98.30	98.35	98.31
DicupR (得自Geo Specialty Chemicals之二異丙苯基過氧化物)	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32
4-羥基TEMPO (Mw: 172.3 ; mp: 67°C)		0.25				
甲基醚TEMPO (Mw: 186 ; mp: 40-44°C)			0.27			
苯甲基酯TEMPO (Mw: 262 ; mp: 66°C)				0.38		
丁醚TEMPO (Mw: 228 ; liquid @ RT)					0.33	
己醚TEMPO (Mw: 256 ; liquid @ RT)						0.37
MDR @ 140 °C						
ts0.1 (min)	2.7	15.0	18.3	18.3	15.7	18.3
ts1 (min)	12.67	>30	>30	>30	>30	>30
MDR @ 177°C						
ML (in-lb)	0.45	0.4	0.4	0.39	0.39	0.35
MH (in-lb)	9.31	7.13	7.7	6.9	7.14	8.67
MH-ML (in-lb)	8.86	6.73	7.3	6.51	6.75	8.32

表2

Nordel IP4640 EPDM之MDR 數據

EPDM (Nordel IP4640)	98.68	98.43	98.41	98.35	98.31
DicupR (得自Geo Specialty Chemicals之二異丙苯基過氧化物)	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32
4-羥基TEMPO(Mw: 172.3 ; mp: 67°C)		0.25			
甲醚TEMPO (Mw: 186 ; mp: 40-44°C)			0.27		
丁醚TEMPO (Mw: 228 ; liquid @ RT)				0.33	
己醚TEMPO (Mw: 256 ; liquid @ RT)					0.37

MDR @ 140 °C					
ts0.1 (min)	3.3	20.0	18.7	22.0	18.3
ts1 (min)	13	>30	>30	>30	>30
MDR @ 177°C					
ML (in-lb)	0.94	0.82	0.81	0.82	0.82
MH (in-lb)	14.91	12.48	13.98	12.46	12.33
MH-ML (in-lb)	13.97	11.66	13.17	11.64	11.51

表3
LDPE 之MDR數據

LDPE	98.20	97.80	97.77	97.71	97.67	97.61
VCP-R 過氧化物 (得自 Geo Peroxy Chemicals之VulCup 過氧化物)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
4-羥基TEMPO (Mw: 172.3 ; mp: 67°C)		0.40				
甲醚TEMPO, (Mw: 186 ; mp: 40-44°C)			0.43			
丙烯醚 TEMPO, (Mw: 212 ; liquid @ RT)				0.49		
丁醚 TEMPO, (Mw: 228 ; liquid @ RT)					0.53	
己醚TEMPO, (Mw: 256 ; liquid @ RT)						0.59
MDR @ 140 °C						
ts0.1 (min)	7.5	14.5	17.0	12.0	14.5	16.5
ts1 (min)	25.3	41.8	40.8	29.0	37.7	44.2
MDR @ 177°C						
ML (in-lb)	0.19	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
MH (in-lb)	5.05	4.13	4.35	4.97	4.24	3.94
MH-ML (in-lb)	4.86	3.97	4.19	4.81	4.08	3.78

B. 移動性研究

樣品製備

- 5 對每一組成物，首先EPDM樹脂先載入一實驗室級(45克)Brabender混合器中，然後加入TEMPO化合物並於90°C在35 rpm混合5分鐘。然後移除混合物並壓入一模以製成大小為89mm x 44mm x 4mm塊。此塊表面積約89 cm²且塊的重量為約13 g。任何存在於塊表面的氮氧化物立刻溶於丙
- 10 烯腈中。在塊表面上氮氧化物形成的量以高壓液相層析(HPLC)分析。

步驟

1. 以約 80 ml HPLC級丙烯腈入填入200 ml結晶碟。
2. 藉由將樣品浸漬於溶劑中以丙烯腈清洗的全部表面。
3. 擦拭樣品表面的溶劑並將乾燥的樣品置於一PE袋
- 5 中，以使樣品的表面不會接觸至袋的內表面。
4. 塊儲存於室溫，且每一塊週期性的檢視。相同的塊樣品在每一特定間隔期間以丙烯腈沖洗，該樣品的每次沖洗的收集物與所有其他次的收集物結合該樣品。由一特定樣品收集之累積量的焦化抑制劑以每100 ml溶劑的毫克數
- 10 呈現於表4中。
5. 在每一次沖洗後，溶劑小心的由結晶碟傳遞至100 ml體積燒瓶中，且燒瓶以丙烯腈加滿至100ml。
6. 步驟5之溶液的高壓液相層析(HPLC)分析使用下列條件：

儀器： Agilent 1100 系列
 流動相： H₂O/CAN
 管柱： AquaSil C-18； 2.1 x 100mm， 5um

15

梯度	時間 (min)	%B
	0	50
	3	50
	5	100
	8	100
	10	50
	15	50

總進行時間： 25 min
 等候時間： 10 min
 訊號： 240nm， 16； ref: 360， 40
 流速： 0.30 ml/ min
 烘箱溫度： 40°C
 注入： 5 µl

HPLC結果為每100毫升的毫克數。AquaSil C-18管柱由

美國麻州沃爾森之Thermo Electron Corporation取得。數據報告於表4。

丙酯、丙烯酸及苯甲基酯TEMPO-衍生物為比較實施例。此些材料說明相對於Nordel IP3722 EPDM的高移動性。然而，其他的TEMPO-衍生物焦化抑制劑顯現由EPDM聚合物的微移動性。

C.溶解度

TEMPO衍生物的溶解度經由在一接近0.1 mg(皮重)之分析天秤秤重一長方形聚合物樣品(約40密耳厚)而測量。聚合物樣品基本上為1-3 g。樣品接著浸漬於液態TEMPO衍生物樣品中約1-16週。樣品由液態TEMPO衍生物中移出，擦乾以除去表面液體，並在分析天秤上秤重。持續週期性的秤重直至TEMPO衍生物的攝入達到平衡。計算重量分量TEMPO衍生物攝入為： $100 \times (\text{在時間}t\text{時具TEMPO之聚合物的總重}-\text{聚合物之最初重量})/(\text{在時間}t\text{時具TEMPO之聚合物的總重})$ 。

對固態TEMPO衍生物，皮重聚合物樣品在一密閉容器中懸掛於固態TEMPO衍生物上。週期性在分析天秤上秤重樣品以測量TEMPO衍生物的攝入。

在高於或低於室溫之溶解度，使用一相似方法。TEMPO樣品及聚合物置一小，例如約半品脫的罐中。此含有TEMPO/聚合物樣品的罐置入一溫度控制烘箱或冰箱/冷藏凹。結果呈現於表5及表4的最後一欄，且此些結果說明此些不同結構具有不同的溶解度。此些結果亦說明高熔點TEMPO-衍生物在室溫具有低溶解度，且因此傾向由聚合物移動出。

表 4
在Nordel IP3722 EPDM中TEMPO結構的移動性*及平衡

焦化 抑制劑	儲存週期 (天)	在EPDM 聚合物中 TEMPO 濃度(wt%)	第0天 溶劑 (mg/100ml)	第1天 溶劑 (mg/100ml)	第2天 溶劑 (mg/100ml)	第7天 溶劑 (mg/100ml)	第8天 溶劑 (mg/100ml)	第14天 溶劑 (mg/100ml)	第21天 溶劑 (mg/100ml)	在EPDM wt%的平衡 溶解度 @ 25°C
4-羥基TEMPO	14	5	n/d	21.6	n/d	39.9	n/d	52.1	n/d	0.38
甲醚TEMPO	15	5	n/d	n/d	5.5	7.5	n/d	9.9	n/d	5.26
丁醚TEMPO	14	5	1.9	3.9	n/d	5.7	n/d	7.7	n/d	22.2
己醚TEMPO	21	5	1.9	n/d	n/d	3.4	n/d	n/d	5.4	26.7
丙烯醚TEMPO	15	5	n/d	n/d	2.2	n/d	3.8	5.0	n/d	7.2
丙酯TEMPO	14	6.2**	63.1	n/d	97.0	106.9	n/d	114.4	n/d	1.96
丙烯TEMPO	14	6.6**	56.0	n/d	102.6	135.8	n/d	163.2	n/d	2.23
苯甲基酯TEMPO	14	5	10.8	56.2	n/d	116.4	n/d	123.6	n/d	n/d

n/d - 未測定
* 在清洗溶劑中的濃度量以HPLC測定。顯示的值為每一清洗週期的累積量。
** 4-h-TEMPO的莫耳當量

表5
溶解度數據

溫度(°C)	H-TEMPO	氧基	甲氧基	丙烯氧	丁氧基	己氧基	醋酸酯	丙酸酯	C ₁₆ 酯	油酸酯	硬脂基胺 基甲酸酯 TEMPO	甲基 丙烯酸
-13						2.4						
0			1.36		10.6							
25	0.38		5.26	7.2	22.2	26.7	2.23	1.96		11.8		0.63
38			17.5									
50	0.69	5.7	27.4	13.8	38.7	54.9			50.2			
65	1.17	4.6	31.01	15.6	55.6	70.7	12.5	17.1	65.6	29.2	11.7	8.39
75	1.42	7.85	35.3				14.9	22.2				

D. 焦化及熟化控制

評估下列TEMPO衍生物：4-羥基TEMPO、胺基-TEMPO (4-胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶-氧)、丙烯醚TEMPO及硬脂基胺基甲酸酯TEMPO。

- 5 硬脂基胺基甲酸酯TEMPO以4-羥基-TEMPO與硬脂基異氰酸酯之1：1莫耳混合物及約0.1% of二丁基二月桂酸錫(DBTDL)為催化劑而製製備。反應物在80°C熔融並加入0.1 wt%的適當催化劑至4-羥基-TEMPO，在一旋渦混合器中混合並再加熱約1分鐘。接著二液體一起倒入，在一旋渦混合器中混合，且此反應得以在130°C繼續至完成。使用一小部份分析，在Nicolet Magna 750 FT-IR 光譜儀經由傳送光譜。此樣品如在鹽間壓制的毛細膜而製備。此鹽接著置於一連接至數位溫度控制器的可加熱小室支架中。解析度設定為4 cm⁻¹且共同加入64掃描以增進訊號對雜訊(s/n)比例。此光譜以三角形切趾法處理。

第1圖實施例

使用之樹脂為一低密度聚乙烯(2.4 dg/min熔融指數(MI)，0.9200 g/cc密度)。過氧化物依下列步驟浸漬入聚合物丸中：

- 20 在一玻璃罐中於60°C加熱LDPE丸2小時。

於60°C分開預熱DiCupR過氧化物(二異丙苯基過氧化物，DCP)，亦即高於其熔點40°C。

使用一注射器加入預熱之過氧化物並在室溫滾動摻合30分鐘。

將罐放置於60°C烘箱中過夜。

一在Brabender 混合盆中在125°C及30 rpm 下混合罐內的整個內容物10分鐘。

TEMPO衍生物依下列步驟加入：

5 1. 在30 rpm下使用Brabender混合盆以製成每配分40克。

2. 混合盆並未以氮氣清洗。

3. 加入含LDPE過氧化物並於125°C助熔3分鐘。

4. 加入TEMPO並於125°C再混合7分鐘。

10 使用MDR在140°C(以誘發熔融製程條件，在此條件下為焦化為不欲的)及在182°C (以誘發硫化條件，在此條件下快速及有效的交聯為期待的)調查摻合物的交聯動能。結果呈現於第1圖。與4-羥基-TEMPO比較：

1. 硬脂基胺基甲酸酯TEMPO於140°C溫度預期增加焦
15 化時間tsl，亦即在扭矩增加1 in-lb的時間，在182°C僅少量降低交聯程度(最大扭矩，MH，減去最小扭矩，ML)；及

2. 胺基-TEMPO增加在182°C交聯程度，但亦減少在140°C焦化的保護。

第2圖之實施例

20 使用的樹脂為LDPE 之丸狀化合物(2.0 dg/min MI，0.9200 g/cc密度)，其含有0.6%處理助劑/酚醛抗氧化劑混合物。使用的過氧化物為得自Geo Peroxy Chemicals Group之VulCup，化學名為：a,a'-雙(第三-丁基過氧)-二異丙基苯)。

樣品製備：

首先，過氧化物使用水浴在60°C分開熔融，且接著浸漬入聚合物丸。浸漬步驟如下：在一玻璃罐中於60°C加熱聚合物丸4小時。當丸為熱時，此熔融之過氧化物然後使用一注射器加至丸中並滾動摻合5分鐘。此含有聚合物丸與過氧化物的罐接著置於60°C烘箱最少3小時。接著使用過氧化物浸漬之丸在熔融合合步驟中使用Brabender混合盆以製成約40克之每一不同之組成物。此丸置入盆中並在120°C於35 rpm混合直至熔融。TEMPO焦化抑制劑然後加入並在相同之設定溫度及速度條件進一步再混合4分鐘。

10 使用MDR但在150°C進行60分鐘(以誘發熔融製程條件，在此條件下為焦化為不欲的)及在182°C進行12分鐘(以誘發硫化條件，在此條件下快速及有效的交聯為期待的)以調查組成物的交聯動能。結果呈現於第2圖。

與無TEMPO焦化抑制劑之過氧化物比較：

15 1. 丙烯TEMPO於150°C溫度預期僅少量增加焦化時間tsl(在扭矩增加1 in-lb的時間)，但亦導致在182°C僅少量降低交聯程度(最大扭矩，MH，減去最小扭矩，ML)。

2. 胺基-TEMPO增加在150°C溫度的焦化時間，但降低在182°C的交聯度。

20 3. 硬脂基胺基甲酸酯TEMPO增加在焦化時間tsl以及交聯程度上顯著增加，二者皆為所需要的熟化控制性質。

4. 4-羥基-TEMPO導致增加的焦化時間tsl，但代價為交聯度的顯著降低。

雖然本發明已由前述實施例以相當細節描述，此些細

節為用以說明而非用以解釋為限制本發明於後文申請專利範圍描述之技術思想及範疇。

【圖式簡單說明】

第1圖為圖示說明多種TEMPO衍生物在LDPE之焦化
5 特性及交聯程度間的均衡之效果。

第2圖為圖示說明多種TEMPO衍生物在含有處理助劑及抗氧化劑之LDPE的焦化特性及交聯程度間均衡之效果。

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

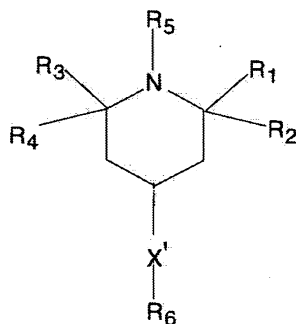
在可交聯聚合物之自由基交聯作用中藉由在熔融處理及交聯前在聚合物中加入一焦化抑制量之TEMPO化合物之衍生物以抑制焦化作用，其中可交聯聚合物為例如EPDM，TEMPO化合物為例如4-羥基-四氫基哌啶-1-煙氧，該衍生物較佳為醚、酯或胺基甲酸酯衍生物。本發明之焦化抑制劑在含有相似之聚合組成物中以相似的條件下交聯，其在焦化抑制作用及交聯的最後程度之表現比其4-羥基-四氫基哌啶-1-煙氧之對應者若無更好亦為相當，但在聚合物組成物中顯現較小的揮發性及較小的移動性。

六、英文發明摘要：

Scorch is inhibited during the free-radical crosslinking of a crosslinkable polymer, e.g., an EPDM, by incorporating into the polymer before melt processing and crosslinking a scorch inhibiting amount of a derivative, preferably an ether, ester or urethane derivative, of a TEMPO compound, e.g., 4-hydroxy-tetrahydrocarbylpiperidin-1-oxyl. The scorch inhibitors of this invention perform as well, if not better, than their 4-hydroxy-tetrahydrocarbylpiperidin-1-oxyl counterparts in similar polymer compositions and under similar conditions in terms of scorch inhibition and ultimate degree of crosslinking, but exhibit less volatility and less migration within the polymer composition.

十、申請專利範圍：

1. 一種聚合物組成物，其包含一(i)自由基起始劑，(ii)可交聯聚合物，及(iii)焦化抑制劑之一焦化抑制劑，該焦化抑制劑為一TEMPO化合物之衍生物，其在相關於4-羥基TEMPO的組合物中於相似的條件下顯現降低的移動性。
2. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其中該TEMPO化合物之衍生物為下式



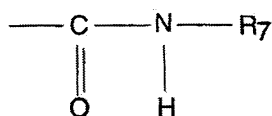
其中

X'為至少一二價原子；

R₁-R₄每一各自獨立為一C₁₋₁₂烴基，或R₁-R₄基之任何者可與一或一以上之另一R₁-R₄基結合以形成一或一以上之烴基環，較佳為具有至少5碳原子；

R₅為一烴氧基(OX)或一C₁₋₂₀烴基氧基；

R₆為一氫或C₁₋₁₂烴基或羧基，或具有下式之胺基甲酸酯基



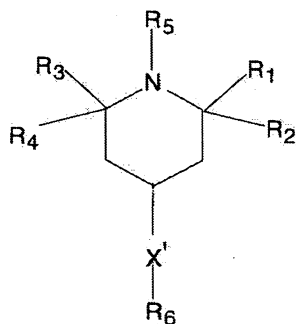
條件為若R₁-R₄基為甲基，則R₆不為氫；及

R_7 為一 C_{2-30} 烴基。

3. 如申請專利範圍第2項所述之組合物，其中該 X' 為氧、硫、氮、磷或矽原子。
4. 如申請專利範圍第2項所述之組合物，其中該 X' 為一氧原子。
5. 如申請專利範圍第4項所述之組合物，其中該TEMPO化合物之每一 R_1 - R_4 基為甲基。
6. 如申請專利範圍第5項所述之組合物，其中該TEMPO化合物之 R_5 為一烴氧基。
7. 如申請專利範圍第6項所述之組合物，其中該TEMPO化合物之 R_6 為 C_{1-8} 烷基、或苯甲酸基、或一胺基甲酸酯基。
8. 如申請專利範圍第7項所述之組合物，其中該TEMPO化合物之 R_7 為 C_{5-20} 烷基。
9. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其中該TEMPO化合物為甲醚TEMPO、丁醚TEMPO、己醚TEMPO、丙烯醚TEMPO及硬脂基胺基甲酸酯TEMPO之至少之一。
10. 如申請專利範圍第9項所述之組合物，其中該TEMPO化合物包含至少約0.01 wt%組成物。
11. 如申請專利範圍第10項所述之組合物，其中該自由基起始劑為過氧化物或偶氮化合物之至少之一。
12. 如申請專利範圍第11項所述之組合物，其中該可交聯聚合物為一彈性或熱塑性聚烯烴之至少之一。
13. 一種抑制與一自由基起始劑可交聯之聚合物焦化的方法，該方法包含在自由基交聯前將聚合物與一焦化抑制

量之TEMPO化合物的衍生物混合，該衍生物在相關於4-羥基 TEMPO的組合物中於相似的條件下顯現降低的移動性。

14. 一種交聯聚合物，其包含一焦化抑制量之TEMPO化合物的衍生物，其在相關於4-羥基TEMPO的組合物中於相似的條件下顯現降低的移動性。
15. 一種TEMPO化合物之胺基甲酸酯衍生物，該衍生物具下式



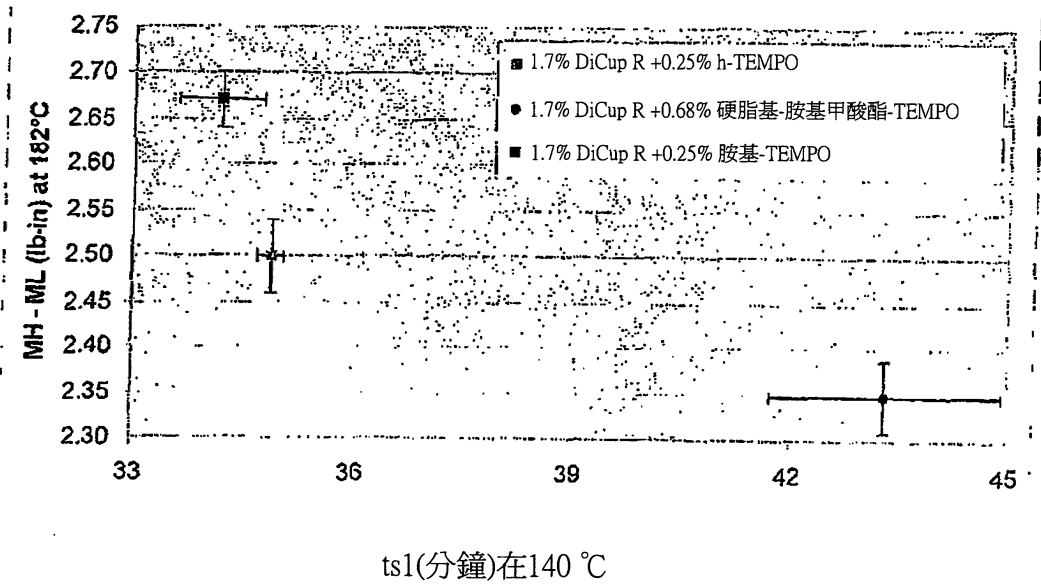
X'為至少一二價原子， R_1 - R_4 每一各自獨立為一 C_{1-12} 烴基或惰性取代之烴基，或 R_1 可與 R_2 及/或 R_3 結合及可與 R_4 結合以形成一5-或6-元烴基環；及 R_5 為一烴氧基(OX)或一 C_{1-20} 烴基氧基； R_6 為具式 $(-C(O)N-R_7)$ 之胺基甲酸酯基；及 R_7 為 C_{5-30} 烴基或惰性取代之烴基。

16. 如申請專利範圍第15項所述之TEMPO化合物，其中該X'為一氧原子。
17. 如申請專利範圍第1項所述之聚合物組合物，其中該焦化抑制劑為TEMPO化合物之醚、酯或胺基甲酸酯衍生物。
18. 如申請專利範圍第1項所述之聚合物組合物，其中該焦

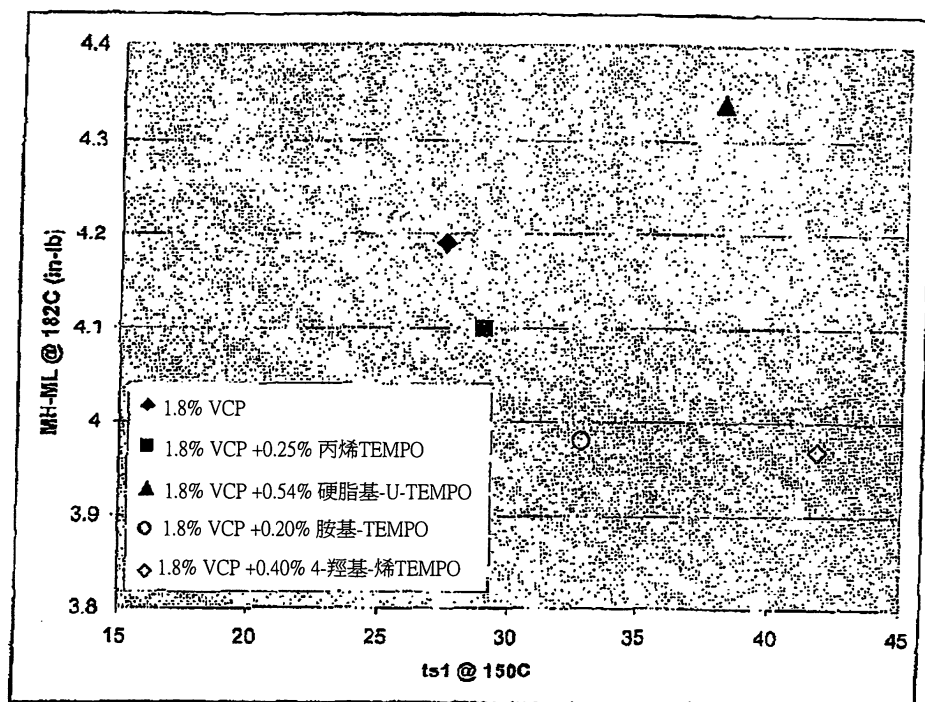
化抑制劑可溶於可交聯聚合物中。

19. 如申請專利範圍第13項所述之方法，其中該焦化抑制劑為TEMPO化合物之醚、酯或胺基甲酸酯衍生物。
20. 如申請專利範圍第13項所述之方法，其中該焦化抑制劑可溶於可交聯聚合物中。
21. 如申請專利範圍第14項所述之交聯聚合物，其中該焦化抑制劑為TEMPO化合物之醚、酯或胺基甲酸酯衍生物。
22. 如申請專利範圍第14項所述之交聯聚合物，其中該焦化抑制劑可溶於可交聯聚合物中。
23. 一種包含如申請專利範圍第1項之聚合物組成物的物件。
24. 一種包含如申請專利範圍第14項之交聯聚合物的物件。
25. 一種包含如申請專利範圍第15項之TEMPO化合物之胺基甲酸酯衍生物的物件。

第 1 圖



第 2 圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)