



(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 I582142 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：103128466

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 19 日

(51)Int. Cl. : C08J3/24 (2006.01)
C07F7/18 (2006.01)C07C53/126 (2006.01)
B29C47/00 (2006.01)

(30)優先權：2013/08/21 德國

102013216504.8

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)
德國

(72)發明人：伊安妮迪斯 阿里斯提迪斯 IOANNIDIS, ARISTIDIS (GR)；米哈伊列斯庫 伊萬娜 艾琳娜 MIHAILESCU, IOANA-ELENA (DE)；貝羅斯基 巴斯蒂安 BIELAWSKI, BASTIAN (DE)；麥克 荷姆特 MACK, HELMUT (DE)；威森貝許克斯廷 WEISSENBACH, KERSTIN (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 6395837B1
US 2009/0247712A1US 6441097B1
US 2011/0144278A1

審查人員：黃道心

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

具有最適化製程性質之 Monosil 製程用的含有無錫觸媒之組成物

TIN-FREE CATALYST-CONTAINING COMPOSITION FOR A MONOSIL PROCESS WITH
OPTIMIZED PROCESS PROPERTIES

(57)摘要

本發明係關於用於將熱塑性聚烯烴交聯之 Monosil 製程用的組成物，其包含(i)5 至 60 重量%含量之 2-乙基己酸[H₃C(CH₂)₃CH(C₂H₅)COOH]，(ii)內含量之至少一種通式 I 的單元不飽和有機官能烷氧基矽烷 A-SiR²_x(OR¹)_{3-x} (I)，其中 R¹ 互相獨立地為具有 1 至 4 個 C 原子之直鏈或支鏈烴部分，R² 為甲基且 x 為 0 或 1，且 A 為式(R³)₂C=C(R³)-M_k-之單價烯烴基，其中 k 為 0 或 1，其中 R³ 基為相同或不同且 R³ 為氫原子或甲基且 M 基為來自以下所列之基團：-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-及-C(O)O-(CH₂)₃-，(iii)內含量之至少一種自由基產生劑，及(iv)隨意地內含量之至少一種其他組份，其中所有組份(i)至(iv)整體提供 100 重量%。

本發明進一步關於製造方法，且亦關於可藉以熱塑性聚烯烴為底質而得的模製品或產品，其中本發明組成物係連同至少一種熱塑性聚烯烴於 Monosil 製程中一起反應。本發明進一步關於本發明組成物於 Monosil 製程中用於在藉以熱塑性聚烯烴為底質進行之擠壓法所模製之產品的製造期間將熱塑性聚烯烴交聯之用途。

The invention relates to a composition for use in a Monosil process for the crosslinking of thermoplastic polyolefins which comprises (i) from 5 to 60% by weight content of 2-ethylhexanoic acid [H₃C(CH₂)₃CH(C₂H₅)COOH], (ii) content of at least one monounsaturated organofunctional alkoxy silane of the general

formula I A-SiR²_x(OR¹)_{3-x} (I), where R¹ is mutually independently a linear or branched hydrocarbon moiety having from 1 to 4 C atoms, R² is methyl and x is 0 or 1 and A is a monovalent olefin group of the formula (R³)₂C=C(R³)-M_k-, where k is 0 or 1, in which groups R³ are identical or different and R³ is a hydrogen atom or a methyl group and the group M is a group from the following list: -CH₂- , -(CH₂)₂- , -(CH₂)₃- and -C(O)O-(CH₂)₃- , (iii) content of at least one free-radical generator and (iv) optionally content of at least one other component, where the entirety of all components (i) to (iv) gives 100% by weight.

The present invention further relates to a production process, and also to mouldings or products obtainable thereby based on thermoplastic polyolefins, where a composition of the invention is reacted together with at least one thermoplastic polyolefin in a Monosil process. The invention further relates to the use of a composition of the invention in the Monosil process for the crosslinking of thermoplastic polyolefins during the production of products moulded by means of extrusion, based on thermoplastic polyolefins.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有最適化製程性質之 Monosil 製程用的含有無錫觸媒之組成物

Tin-free catalyst-containing composition for a Monosil process with optimized process properties

【技術領域】

本發明係關於用於將熱塑性聚烯烴交聯之 Monosil 製程用的特定組成物，其中該組成物包含內含量之 2-乙基己酸 [H₃C(CH₂)₃CH(C₂H₅)COOH]，內含量之至少一種單元不飽和有機官能烷氧基矽烷，及內含量之至少一種自由基產生劑。本發明進一步關於使用選定之組成物於 Monosil 製程中以製造以熱塑性聚烯烴為底質之矽烷交聯性模製品或產品的方法。

【先前技術】

有機錫化合物或芳族磺酸（得自 Borealis 之 AmbicatTM）可用於作為矽烷醇縮合反應觸媒以用於將矽烷接枝或矽烷共聚之聚乙烯交聯以製得填充及未填充複合聚合物材料，尤其聚乙烯（PE）及其共聚物。

可使用之一方法實例為 Sioplas 法。此為二步驟法。第一步驟係製得複合之聚合物材料，且本質上此處熱塑性

聚合物係經由添加單元不飽和有機烷氧基矽烷（諸如乙烯基三烷氧基矽烷）與自由基產生劑的混合物而接枝。所得之複合聚合物材料可於第二步驟中經由添加水解及縮合觸媒，通常為有機錫化合物，藉由擠壓法模製以得模製品諸如管或纜線，且可接著暴露至濕氣而交聯。

同等可能地亦可於稱之為 Monosil 法之單一步驟法中製得以熱塑性聚合物為底質之模製品。此方法本質上係將熱塑性聚合物於已加熱之以螺桿為基底之擠壓機中經由添加單元不飽和有機烷氧基矽烷（諸如乙烯基三烷氧基矽烷）、自由基產生劑與水解及縮合反應觸媒諸如有機錫化合物之混合物反應，再模製，然後將模製品經由暴露至濕氣例如於水浴中交聯。

上述兩種方法均可能使用其他添加或添加劑，諸如填料、顏料、抗氧化劑、金屬去活化劑、紫外線安定劑、著色劑組份、其他製程助劑或製程材料，例如單體有機烷氧基矽烷或寡聚烷基-及/或乙烯基-官能烷氧基矽氧烷，例如作為水淨化劑或稱之為防焦劑者，實例為乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、辛基三甲氧基矽烷或辛基三乙氧基矽烷或十六基三甲氧基矽烷或十六基三乙氧基矽烷或辛基/甲氧基矽氧烷或辛基/乙氧基矽氧烷或乙烯基/甲氧基矽氧烷或乙烯基/乙氧基矽氧烷或辛基/乙烯基/甲氧基矽氧烷或辛基/乙烯基/乙氧基矽氧烷等等。

然而，有機錫化合物的缺點在於彼等具有顯著毒性，且礦酸在該方法所有階段持續至終產物期間均具有明顯的

刺激氣味。因為反應產生之副產物，故與礦酸交聯之複合聚合物材料通常不適用於食品或飲用水區塊，例如用於製造飲用水管。慣用之含錫的矽烷醇縮合觸媒為二月桂酸二丁錫（DBTDL）及二月桂酸二辛錫（DOTL），其經由彼等之配位層作為觸媒。

因此已知，可濕氣交聯性聚合物可藉將矽烷於自由基產生劑之存在下接枝至聚合物鏈上，定形後，於所述矽烷水解反應觸媒及/或矽烷醇縮合反應觸媒之存在下進行濕氣交聯法而製得。聚合物與可水解性不飽和矽烷之濕氣交聯係世界性地用於製造纜線、管、泡體等等。此型式之方法已知名為 Sioplas 法（DE 19 63 571 C3，DE 21 51 270 C3，US 3,646,155）及 Monosil 法（DE 25 54 525 C3，US 4,117,195）。雖然 Monosil 法中，交聯觸媒係於第一製程步驟中加入，然而於 Sioplas 法中，交聯觸媒的加入延遲到接續的步驟。亦可能地將乙烯基-官能矽烷連同單體及/或預聚物直接地一起共聚以得母聚合物，或將彼等藉由所謂的接枝法偶合成聚合物鏈。

EP 207 627 A 揭示其他含錫觸媒系統，故揭示以氧化二丁錫與乙烯-丙烯酸共聚物之反應為底質之改良共聚物。JP 58013613 使用 $\text{Sn}(\text{乙醯基})_2$ 作為觸媒，且 JP 05162237 教示羧酸錫、羧酸鋅或羧酸鈷連同鍵結之烴基作為矽烷醇縮合反應觸媒的用途，實例為馬來酸二辛錫、氧化單丁錫、二甲氧基丁基錫或二乙酸二丁錫。JP 3656545 使用鋅及鋁皂，例如辛酸鋅及月桂酸鋁以用於

交聯反應。矽烷之交聯方面，JP 1042509 同樣地揭示有機錫化合物，且亦揭示以鈦螯合化合物為底質之鈦酸烷酯的用途。JP 09-040713 揭示以矽烷改良之聚烯烴之製造，其係藉將一份聚烯烴與兩份改良矽烷化合物經由使用有機酸作為矽烷醇縮合反應觸媒進行反應而得。

WO 2010/028876 A1 本質上指向無金屬，尤其無錫之熱塑性產品的提供，且極廣泛地揭示由單元不飽和矽烷化合物與有機酸，尤其飽和或不飽和脂肪酸，或與作為有機酸先質且釋出酸的化合物所組成之組成物，以及由熱塑性母聚合物中及/或由單體中及/或由熱塑性母聚合物之預聚物中經由使用該組成物、該有機酸或該作為先質且釋出該酸之化合物以製造複合之聚合物材料諸如粒狀材料及/或成品之方法。此外，WO 2010/028876 A1 揭示所製得之下列材料、聚合物、填充塑料，例如粒狀物、成品或模製品及/或品項諸如管或纜線。此外亦揭示包含述於彼文件中之組成物的套組。該教示較佳地指向 Sioplas 法，如同於 WO 2010/028876 A1 之實例中可見。又，丁酸及辛酸顯著地不適當因為彼等之刺激氣味之故，尤其在飲用水管方面。熟諳此藝者亦排除較短鏈的羧酸因為彼等之腐蝕性之故。根據 WO 2010/028876 A1 的教示，有利地為使用癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸及蘿蔔酸；關於肉豆蔻酸方面，亦參見 EP 2 465 897 B1。

將 Monosil 製程中所用之矽烷製劑（由單元不飽和有機烷基矽烷、自由基產生劑及水解及縮合反應觸媒所

製）接受使用者所施加之特定必要條件以達到使該矽烷製劑（在下文中亦使用縮寫之矽烷混合物或混合物或組成物）為均勻清澈液體且於被視為中緯度的“冬季溫度”，尤其於約 6°C 的無霜區域時為單相材料，亦即不分離，且於室溫具有 6 個月的擱置壽命，且即使當貯存於相對低溫時可避免任何沈積或沈澱的效應。著眼於 Monosil 製程中原材料的比率，混合物應再包括至少 3 重量%含量之水解及縮合反應觸媒，故其可保證產品內的交聯現象充足以得期望之產品品質。

【發明內容】

本發明的目的係欲發現及提供特別適於 Monosil 製程之組成物，且其包含至少一種單元不飽和有機烷氧基矽烷、至少一種自由基產生劑及至少一種無錫水解或交聯反應觸媒，尤其得自有機酸群組者，且其又遵守有關於 Monosil 製程所述的必要條件，故其可以極簡單及具成本效益的方式藉 Monosil 製程製得高品質之以熱塑性聚烯烴為底質的無錫產品，尤其供纜線的應用。

該目的可經由相應於申請專利範圍第 1 項之特徵的本發明組成物、具申請專利範圍第 12 項特徵的本發明方法及相應於申請專利範圍第 14 項之特徵的本發明產品，及亦經由根據申請專利範圍第 15 項之用途達成。較佳實施例可見於申請專利範圍附屬項及於說明書中。

【實施方式】

因此意外地已發現，2-乙基己酸 [$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$] 以最多為 60 重量%之高比例於單元不飽和有機官能烷氧基矽烷，尤其於乙烯基三甲氧基矽烷 (VTMO)、乙烯基三乙氧基矽烷 (VTEO) 及 3-甲基丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷 (MEMO) 中為可溶性且具有至少 6 個月的擱置壽命，且此型式的溶液即使當貯存溫度於 6°C 附近時可避免任何沈澱。又已發現，最多為 60 重量%含量之 2-乙基己酸於 VTMO、VTEO 及 MEMO 中，即使於 1°C 18 小時亦保持在溶液狀態。對比於此，肉豆蔻酸（其於 EP 2 465 897 B1 中被強調為較佳者）不幸地於低至 7.8 重量%之比例於乙基三甲氧基矽烷中、於 6 °C 貯存溫度時顯現相當多的沈澱；因此長鏈脂肪酸例如月桂酸及蘿蔴酸的溶液性質同樣地至少與肉豆蔻酸者一樣地不佳。與癸酸相比之下，2-乙基己酸的另一優點在於其於室溫下為液態（熔點 -59°C），此極易處理，較佳地在運送及計量加入期間，在每日操作期間，且甚至當操作溫度極低時。相比之下，癸酸（熔點 >31°C）在每日製造操作的處理將呈現複雜的挑戰。為確使癸酸以液態形式計量加入，必需高能量成本地藉由加熱以恆久地保持液狀。此不僅應用在實際的容器，亦應用在與癸酸接觸的所有進料線及泵上。另一可能性為將癸酸以固態形式加入。彼情況下，癸酸的尺寸安定性必需藉於低於熔點以下之溫度恆久冷卻來保證。再度地，此確保該固狀物流動性的步驟使用

大量的能量及技術來源且相當不實際；舉例來說，所有運送設備必需恆久冷卻。另一困難度為癸酸於約 1°C 低溫時於乙烯基三甲氧基矽烷中的溶解度；癸酸於這些溫度於乙烯基基三甲氧基矽烷中具有受限的溶解度，參見下列實例 2。發生於實例 2D 的部分沈澱導致產品包裝（通常為桶或 IBC（中型散裝容器））內的分離現象。為避免此分離現象且確保混合物之同質性，該包裝的內容物必需在矽烷混合物的製程期間連續攪拌；其在有關於資本性支出及能量消耗方面為額外的，而不是無足輕重的成本，此在工業 Monosil 製程中為不可接受的。與此對照之下，60 重量 % 2-乙基己酸及 40 重量 % 乙烯基三甲氧基矽烷之混合物即使於 1°C 18 小時後仍保持為清澈溶液，參見實例 3。

而且意外地發現，2-乙基己酸的溶解度大幅優於辛酸者；此不僅適用在僅使用不飽和烷氧基矽烷之溶液中，參見下列實例 3，亦適用在貯存於極低溫度（1°C 18 小時）後的本發明組成物中，參見實例 4。

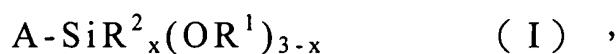
包含內含量單元不飽和有機三烷氧基矽烷，尤其乙烯基三甲氧基矽烷（VTMO）、乙基三乙氧基矽烷（VTEO）及 3-甲基丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷（MEMO）與最高為 60 重量 % 之高比例 2-乙基己酸的本組成物即使於 6°C 亦保持為單相液狀。

本發明組成物之又一特色為於 Monosil 製程中之優良效能及所得產品的卓越品質。

以此為基準，有利地可能提供組成物，其包含

(i) 最高為 60 重量 % 含量之 2-乙基己酸
[$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$]，

(ii) 內含量之至少一種通式 I 的單元不飽和有機官能烷氧基矽烷



其中

R^1 互相獨立地為具有 1 至 4 個 C 原子之直鏈或支鏈
烴部分，

R^2 為甲基且 x 為 0 或 1 及

A 為式 $(\text{R}^3)_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{-M}_k$ -之單價烯烴基，其中 k 為 0 或 1，其中 R^3 基為相同或不同且 R^3 為氫原子或甲基且 M 基為來自以下所列之基團：- CH_2 -、-(CH_2)₂-、-(CH_2)₃-及 - $\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)$ ₃-，

(iii) 內含量之至少一種自由基產生劑，及

(iv) 隨意地內含量之至少一種其他組份

其中所有組份 (i) 至 (iv) 整體提供 100 重量 %。

在其中本發明組成物被用於 Monosil 製程以製造以熱塑性聚烯烴為底質之無錫產品的實驗已有利地證實，如今亦可能地了解於 Monosil 製程中之工業顯著計量的無錫之矽烷製劑。尤其此處意外地發現，當與迄今尚未公開之並行德國專利申請案中呈現之包含辛酸的相應組成物或矽烷製劑型式進行比較，以熱塑性聚烯烴為底質之產品的製程性質可進一步地藉使用包含 2-乙基己酸之矽烷製劑而顯著地改善。與包含辛酸之製劑相比，2-乙基己酸之使用亦容

許調整觸媒組份於矽烷製劑中的比例達到更低值，而不會損傷產品中所需的交聯性質。

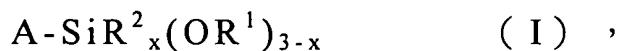
因此本發明提供 Monosil 製程用之用於將熱塑性聚烯烴交聯的組成物，

其特徵在於

該組成物包含

(i) 5 至 60 重量 % 含量之 2- 乙基己酸
[$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$]，

(ii) 內含量之至少一種通式 I 的單元不飽和有機官能烷氧基矽烷



其中

R^1 互相獨立地為具有 1 至 4 個 C 原子之直鏈或支鏈烴部分，

R^2 為甲基且 x 為 0 或 1 及

A 為式 $(\text{R}^3)_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{-M}_k$ - 之單價烯烴基，其中 k 為 0 或 1，其中 R^3 基為相同或不同且 R^3 為氫原子或甲基且 M 基為來自以下所列之基團：- CH_2 -、- $(\text{CH}_2)_2$ -、- $(\text{CH}_2)_3$ -及 - $\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3$ -，

(iii) 內含量之至少一種自由基產生劑，及

(iv) 隨意地內含量之至少一種其他組份，

其中所有組份 (i) 至 (iv) 整體提供 100 重量 %。

作為本發明組成物中之組份 (i) 的 2- 乙基己酸 [$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$] 之含量較佳地由 9 至 55 重量

%，特別較佳地由 15 至 45 重量%，尤其≥20 至 40 重量%，包括在其之間的所有值，且在此處尤其指 21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38 及 39 重量%，但不獨佔地就意指幾個值。

此外，本發明組成物中之組份 (ii) 的含量較佳地由 15 至 94.95 重量%。為達此目的，較佳地由通式 I 之不飽和有機官能烷氧基矽烷群組中選擇乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷或 3-甲基丙烯醯基三甲氧基矽烷作為組份 (ii)。

作為本發明組成物中之組份 (iii) 的自由基產生劑適當為有機過氧化物及/或有機過酸酯，有利地選自以下所列者：過氧三甲基乙酸三級丁酯、2-乙基過氧己酸三級丁酯、過氧化二丙基、過氧化二（三級丁基）、過氧化三級丁基次基、二（三級丁基過氧異丙基）苯、1,3-二（2-三級丁基過氧異丙基）苯、1,4-二（2-三級丁基過氧異丙基）苯、2,5-二甲基-2,5-雙（三級丁基過氧）己-3-炔、過氧化二（三級戊基）、1,3,5-參（2-三級丁基過氧異丙基）苯、1-苯基-1-三級丁基過氧酞內酯、 α,α' -雙（三級丁基過氧）二異丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二-三級丁基過氧己烷、1,1-二（三級丁基過氧）-3,3,5-三甲基環己烷、4,4-二（三級丁基過氧）戊酸正丁酯、3,3-二（三級丁基過氧）丁酸乙酯、3,3,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧雜環壬烷或至少兩種上述自由基產生劑的混合物。

本發明組成物中之組份 (iii) 的含量較佳地由 0.05 至 10 重量%，尤其由 1 至 9 重量%。

本發明組成物可另包括作為組份 (iv) 之至少一種額外物質及/或這些物質之混合物。

因此本發明組成物之組份 (iv) 的至少一種額外物質之實例（但非獨佔地）來自以下所列者：肆 [3- (3,5-雙 (1,1-二甲基乙基) -4-羥苯基)丙酸]新戊四醇酯、2,6-二-三級丁基-4-甲基酚、3- (3,5-二-三級丁基-4-羥苯基)丙酸十八酯、4,4'-雙 (1,1-二甲基苄基)二苯胺、N,N'-雙 (3- (3,5-二-三級丁基-4-羥苯基)丙醯基) 肼、6,6'-二-三級丁基-2,2'-硫基二-對-甲酚、1,3,5-三甲基-2,4,6-參 (3,5-二-三級丁基-4-羥苄基)苯、亞磷酸參 (2-三級丁基-4-硫基 (2'-甲基-4-羥基-5'-三級丁基)苯基-5-甲基)苯酯及 2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉（聚合）。

本發明之組成物通常以液態形式使用。然而，一些情況下亦有利地（用於仍較輕易地計量加入）提供固態、流動配方形式之本發明組成物於固態載體例如於有機或無機載體材料上。載體可為多孔性、微粒、可膨脹性或隨意地為泡沫。特別適當之載體材料為聚烯烴諸如 PE、PP 或聚合物摻合物或無機或礦物材料，其亦可有利地具有加強、伸展或阻燃性質。因此該載體物質亦可為至少一種慣用於填充熱塑性聚烯烴產品之型式的填料，這些更詳盡地具體說明如下：例如二氧化鈦 (TiO_2)、滑石粉、黏土、石英、高嶺土、氫氧化鋁、氫氧化鎂、膨潤土、蒙脫土、雲

母（白雲母）、碳酸鈣（白堊、白雲石）、染料、顏料、碳黑、二氧化矽、沈澱矽石、發烟矽石、氧化鋁諸如 α -及 / 或 γ -氧化鋁、氫氧化鋁氧化物、水鋁土、重金石、硫酸鋇、石灰、矽酸鹽、鋁酸鹽、矽酸鋁及 / 或氧化鋅或這些之混合物。

可提及之特別佳的載體材料為：ATH（氫氧化鋁， $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）、氫氧化鎂（ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）或發烟矽石，其係藉將四氯化矽於氫 / 氧火焰中連續水解而以工業規模製得。發烟矽石為非晶形的二氧化矽，其為鬆散質地、帶藍色的粉末。粒徑通常在數奈米左右，因此比表面積大且通常為 50 至 600 平方公尺 / 克。此處本發明液態組成物的吸收本質上係以吸附作用為基準。沈澱矽石通常由鈉水玻璃溶液中藉以無機酸於受控制之條件下中和而製得。移出液相、清洗及乾燥後，將粗製品細磨例如於蒸汽噴射磨粉機中細磨。沈澱矽石亦為實質非晶態二氧化矽，通常具有 50 至 150 平方公尺 / 克的比表面積。矽酸鈣通常藉將石英或矽藻土與碳酸鈣或氧化鈣熔融或藉將水性偏矽酸鈉溶液以水溶性鈣化合物沈澱而工業製得。此已小心乾燥的產品通常為多孔性且可吸收最多為其量五倍重量的水或油類。各種市售的碳黑同等地適於作為載體材料，例如用於製造黑色纜線護套。

無機載體材料適當地具有一些孔隙率，例如約 10 體積 %。因此本發明組成物之吸收不僅可藉表面吸附作用亦藉孔內之吸收作用達成。

多孔性聚烯烴諸如聚乙烯（PE）或聚丙烯（PP）及共聚物諸如乙烯與低碳烯諸如丙烯、丁烯、己烯、辛烯或乙烯乙酸乙烯酯（EVA）之共聚物係藉特定聚合反應技術及聚合方法製得。粒徑通常為 3 至 < 1 毫米，且孔隙率可為超過 50 體積%。

固態載體材料可於其表面上帶有基團，該基團可與不飽和有機矽烷/有機矽烷混合物之烷基反應。此處可能的結果為有官能基鍵結的矽原子變為化學性地固定於表面上。這些於填料表面上的基團尤其為羥基。因此，較佳之填料為具有化學計量比例，或者於其各種脫水階段具有亞化學計量比例之羥基的金屬氫氧化物，延伸到具有比較少殘留羥基的氧化物，然而其中這些基團可藉 DRIFT IR 光譜術檢出。適當填料之實例為氫氧化鋁（ATH）、氫氧化鋁氧化物（AlOOH.水性）、氫氧化鎂（MDH）、水鎂石、碳酸鈣鎂石、水菱鎂礦、雲母及蒙脫土。其他可使用的填料為碳酸鈣、滑石粉及玻璃纖維。亦可能地使用稱之為“char 形成劑”者，諸如聚磷酸銨、錫酸鹽、硼酸鹽、滑石、或此型材料與其他填料的組合。較佳地，該載體材料或該填料為粉狀、微粒、多孔性、或可膨脹性或者隨意地為泡沫。

因此特別佳的載體材料為多孔性聚烯烴諸如 PE、PP、或聚合物摻合物、多孔性氫氧化鋁、氫氧化鎂、發烟矽石、沈澱矽石及多孔性矽酸鹽。

根據其他較佳實施例，用於本發明目的之組成物因此

亦包括組份 (i) 、 (ii) 及 (iii) 及至少一種選自以下所列之其他組份 (iv) 的選擇：額外物質，諸如抗氧化劑、安定劑、諸如金屬去活化劑及紫外線安定劑、及其他製程助劑或製程物質及/或這些之混合物。

一特別佳之實施例中，本發明組成物包含

- (i) 9 至 40 重量% 2-乙基己酸，
- (ii) 15 至 88 重量% 乙烯基三甲氧基矽烷 (VTMO)
或 乙烯基三乙氧基矽烷 (VTEO) 或 3-甲基丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷 (MEMO)，
- (iii) 3 至 10 重量% 過氧化二茨基及
- (iv) 隨意之共 0.05 至 15 重量% 之至少一種額外物質或多種額外物質，

其中所有組份 (i) 至 (iv) 整體提供 100 重量%。

因此本發明組成物有利地包含作為其他組份 (iv) 之由 0 至 15 重量% 的來自以下所列的金屬去活化劑或安定劑：肆 [3- (3,5-雙 (1,1-二甲基乙基) -4-羥苯基) 丙酸] 新戊四醇酯、2,6-二-三級丁基-4-甲基酚、3- (3,5-二-三級丁基-4-羥苯基) 丙酸十八酯、4,4'-雙 (1,1-二甲基苄基) 二苯胺、N,N'-雙 (3- (3,5-二-三級丁基-4-羥苯基) 丙醯基) 肼、6,6'-二-三級丁基-2,2'-硫基二-對-甲酚、1,3,5-三甲基-2,4,6-參 (3,5-二-三級丁基-4-羥苄基) 苯、亞磷酸參 (2-三級丁基-4-硫基 (2'-甲基-4-羥基-5'-三級丁基) 苯基-5-甲基) 苯酯及 2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉 (聚合)，其中所有組份 (i) 至 (iv) 整體提供 100 重量

%。

此外，該本發明組成物亦可裝配於載體（用於上及下文之另一術語為載體材料）上，其中本發明組成物的比例以該載體為基準有利地可為 10 至 50 重量%且該載體選自以下所列者：如上所述之熱塑性聚烯烴及無機載體材料。

本發明組成物可適當地藉將組份 (i) 至 (iii) 及隨意之 (iv) 稱重到達使組份 (iv) 完全溶於由組份 (i) 、 (ii) 及 (iii) 所製成之製劑中的程度，將這些裝至適當惰性之攪拌槽中，且較佳地於室溫混合而製得。與混合物接觸之其容器、攪拌器及物件之材料的實例列表（然而其非獨佔性）可製備如下：石英玻璃、搪瓷鋼或抗過氧化物鋼或塑料。所得組成物通常為均勻清澈之單相流動液體。

然而，可以簡單及經濟方式得到之本發明組成物亦可（例如）藉浸沒或浸漬法塗佈至載體材料或吸收至多孔性、吸收性載體材料中；一旦飽和載體經滴乾（例如藉由篩），則本發明組成物亦可以均勻流動性及易於稱重性及易於計量加入性固體形式提供於載體上。

本發明化合物有利地適合與熱塑性聚烯烴用於 Monosil 製程中。

因此本發明亦提供製造以熱塑性聚烯烴為底質之產品的方法，其係藉將本發明組成物連同至少一種熱塑性聚烯烴於 Monosil 製程中一起反應。

於進行本發明 Monosil 製程的適當方法中，將至少一種熱塑性聚烯烴及一種本發明組成物及亦隨意地其他添加

物計量加入已加熱之以螺桿為基底之擠壓機中，將熔融混合物於其內加熱，將熔體運送且經由模擠壓，將擠出物通過水浴中以供交聯，且允許擠出物反應直至達到尺寸穩定性為止，然後將所得模製品乾燥。

用於本發明目的之較佳熱塑性聚烯烴為聚乙稀（PE）及聚丙烯（PP），尤其為下列等級：LLPE、LDPE、LLDPE、VLDPE、MDPE、HDPE、m-PE 及至少兩種上述聚烯烴之混合物。

因此可能地使用本發明之 Monosil 製程以達到有利地以不含錫的高品質模製品或品項形式製造下列者：用於低電壓及中電壓部間的電力纜線、用於太陽能部門的纜線、阻燃熱塑性及交聯性纜線、用於水下應用的纜線、用於採礦部間及於運輸部門（例如有軌電車系統、地下鐵道系統、機場）的安全纜線、海底纜線、產油部門或採礦部門中的纜線、汽車纜線及通訊纜線。本發明方法亦可有利地供周邊應用，例如用於纜線安裝的收縮套。

因此本發明同樣地提供可藉本發明方法得到之模製品或產品，尤其是纜線。

本發明進一步提供本發明組成物於 Monosil 製程中用於在藉以熱塑性聚烯烴為底質進行之擠壓法所模製之產品尤其是上述纜線的製造期間將熱塑性聚烯烴交聯之用途，其中這些產品可為未填充產品或填充填料之產品及/或經由染料或經由顏料著色之產品。

在先前技藝中已知的所有有機酸當中，因此明顯有利

地特別選擇 2-乙基己酸 [H₃C(CH₂)₃CH(C₂H₅)COOH] 作為 Monosil 製程用之“矽烷製劑”中或本發明組成物中的水解及交聯反應觸媒以提供以熱塑性聚烯烴為底質之無錫產品，尤其在纜線的應用方面，其中所得的產品極尤其具有之特徵為具有比較高的表面品質連同遵守標準的交聯性質。

實例：

下列實例闡述本發明而非限制其主題。

定義

羧酸

Caprylic acid = 辛酸，H₃C(CH₂)₆COOH

Capric acid = 癸酸，H₃C(CH₂)₈COOH

月桂酸 = 十二酸，H₃C(CH₂)₁₀COOH

肉豆蔻酸 = 十四酸，H₃C(CH₂)₁₂COOH

2-乙基己酸 = H₃C(CH₂)₃CH(C₂H₅)COOH

pts = 份

此單位都是意指個別添加物以 100 份聚合物（本研究中以聚乙烯（PE）為例）為基底所佔的比例（重量份）。例如，將 1.4 份矽烷混合物加至 100 份 PE 中。轉化成百分比後得：

$$1.4 \text{ 份矽烷混合物} / (100 \text{ 份 PE} + 1.4 \text{ 份矽烷混合物}) \times 100 = 1.38\%$$

矽烷混合物於整體複合聚合物材料中。

h = 小時

重量% = 重量百分比

滾子床之應用

此法中，將塑料顆粒於 70°C、於對流烘箱中加熱 1 小時後裝入圓底塑膠燒瓶中。然後將實驗所需的矽烷混合物加至已加熱至塑料顆粒上，再將燒瓶置於滾子床上。然後將圓底燒瓶環繞其縱軸地旋轉 1 小時，故將塑料燒瓶的整體內容物混合。已加熱之塑料吸收矽烷混合物，1 小時後，所得物為乾燥流動之塑料顆粒，其包含必要或計畫比率的矽烷混合物。

拉伸試樣/測試試樣/用於測試之樣品/測試樣品

此為用於測試之樣品，其藉由穿孔儀器由擠壓條片（模製品）中穿孔。所選擇之用於測試之拉伸試樣的形狀為使試樣的寬度之其外端相當地大於窄化的中央部分。此允許試樣之中央部分有定義的負載以確使測量為可再生性。熱固化/永久定形測量記號乃應用於該中央、窄化區域中。所需負載重量的計算係使用窄化中央部分上的橫斷面面積（寬度×厚度），因為最大的負載發生於此之故。實驗中所用的測試樣品為根據 DIN EN ISO 527-2 : 2012-

06 第 10 頁的 5A 型。

熱固化

於具有自然通風的乾燥箱中，將拉伸試樣暴露至定義的機械負載（0.2 MPa，於 200°C 15 分鐘），再測定所得測試試樣的長度變化。長方形拉伸試樣橫斷面及 0.2 MPa 的規定負載所需之負載重量乃計算如下：負載重量 [g] = $20.387 \times \text{拉伸試樣寬度}[\text{毫米}] \times \text{拉伸試樣厚度}[\text{毫米}]$ （每一例中之寬度及厚度係於拉伸試樣的窄化區測量）。

將計算的重量懸吊在適當的測試試樣上，再將整體配置固定於 200°C 對流烘箱中。將測試試樣事先標記兩個記號（相距 20 毫米）。15 分鐘後，測量記號間的距離。此處之熱固化為負載之拉伸試樣於 200°C 以 0.2 MPa 之負載 15 分鐘後的熱膨脹。熱固化以下列方式計算：

$$\text{熱固化} = (L_{HS} - 20 \text{ 毫米}) / 20 \text{ 毫米} * 100 [\%]$$

此處 L_{HS} 為於 200°C 以 0.2 MPa 之負載 15 分鐘後之記號間的距離。熱固化值 $\leq 100\%$ 相當於充分良好的之交聯。

永久定形

測量負載試樣於乾燥烘箱中、於 200°C 以 0.2 MPa 之負載 15 分鐘後之記號間的距離之後，亦即於測量熱固化之後直接地，將重量由拉伸試樣中移出，再將拉伸試樣於烘箱中、於 200°C 無負載地保持另 5 分鐘。五分鐘後，將拉伸試樣移出，再令其於周圍溫度冷卻 5 分鐘。然後再度

測量記號間的距離。永久定形為藉由已交聯之拉伸試樣上的記號所指示的殘留膨脹。永久定形以下列方式計算：

$$\text{永久定形} = (L_{PS} - 20 \text{ 毫米}) / 20 \text{ 毫米} * 100。$$

此處 L_{PS} 為測試試樣於 200°C 無負載地保持 5 分鐘，且最終於室溫冷卻 5 分鐘後於拉伸試樣上的記號間之距離。永久定形值 $\leq 25\%$ 相當於充分良好的之交聯。

實例 1 (比較實例)

以肉豆蔻酸於乙烯基三甲氧基矽烷中進行之溶解實驗：

50 克乙烯基三甲氧基矽烷 (VTMO) 係用作為初始進料裝入清澈 100 毫升玻璃燒瓶中。然後將肉豆蔻酸逐步地加至矽烷中，再將燒瓶以手搖動直至得到清澈液體為止。然後將矽烷組成物貯存於 $+6^{\circ}\text{C}$ 冰箱中，再不時地移出以供檢查。表 1 列出細節及結果。

表 1：使用肉豆蔻酸於乙 烯基三甲 氧基矽烷 中的溶解研究

實例 1A 肉豆蔻酸 於 50.08 克 VTMO 中	
於室溫：約 26°C 加入 1	添加量 3.5 克，清澈液體，需要強烈搖動
於室溫：約 26°C 加入 2	另添加量 0.29 克，清澈液體，需要強烈搖動
於小室中、於受控制之條件下、於約 23°C 過夜	將燒瓶於於小室中、於受控制之條件下、於約 23°C 賽存 17.1 小時。然後該試樣仍具有相同的清晰度。
加入 3 - 於受控制之條件下的小室；約 23°C	另添加量 0.5 克，清澈液體，需要強烈搖動
於約 6°C 冰箱中	50 分鐘後嚴重沈澱
觸媒組份於 VTMO 中的百分比比例	7.8 重量%

實例 1 之結果

於 6°C 至少 50 分鐘後，有許多肉豆蔻酸於矽烷混合物中沈澱。因此，不可能得到能承受真實周圍條件之具有 ≥ 7.8 重量% 肉豆蔻酸之安定矽烷混合物。

實例 2 (比較實例)

使用癸酸於乙 烯基三甲 氧基矽烷 中進行之溶解研究：

製備各種不同比率之乙 烯基三甲 氧基矽烷 與 癸酸之混合物。混合物於 20 毫升清澈玻璃燒瓶中製得。連續混合直至得到安定溶液為止。然後將燒瓶貯存於 1°C，再將該液體於 2 小時、3.5 小時、及 18 小時後評估。

表 2：使用癸酸於乙烯基三甲氧基矽烷中之混合物研究結果

原材料	實例 2A		實例 2B		實例 2C		實例 2D	
乙烯基三甲氧基矽烷 (VTMO)	9 克	90 重量%	8.5 克	85 重量%	8 克	80 重量%	7.5 克	75 重量%
癸酸	1 克	10 重量%	1.5 克	15% 重量%	2 克	20 重量%	2.5 克	25 重量%
於 1°C 2 小時後	清澈溶液		清澈溶液		清澈溶液		沈澱，於室溫再溶解	
於 1°C 3.5 小時後	清澈溶液		清澈溶液		清澈溶液		沈澱，於室溫再溶解	
於 1°C 18 小時後	清澈溶液		清澈溶液		沈澱，於室溫再溶解		沈澱，於室溫再溶解	

實例 2 之結果

再度地，癸酸並不允許製造具有相對高觸媒或酸含量且當貯存於低溫時亦具安定性之 VTMO 溶液。

實例 3

使用辛酸及 2-乙基己酸於不飽和烷氧基矽烷中進行之溶解實驗

每一例中，將 4 克不飽和烷氧基矽烷 - 乙烯基三甲氧基矽烷 (VTMO) 、乙烯基三乙氧基矽烷 (VTEO) 、3-甲基丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷 (MEMO) - 與 6 克羧酸 (辛酸及 2-乙基己酸) 裝至 20 毫升清澈玻璃燒瓶中，再藉由搖動混合。然後將燒瓶貯存於 1°C，且於 18 小時後評估該液體。表 3-1 及 3-2 呈現其結果。

表 3-1：使用 60 重量% 辛酸於各種不飽和烷氧基矽烷中之溶解研究的結果概要

原材料	實例 3A		實例 3B		實例 3C	
乙烯基三甲氧基矽烷 (VTMO)	4 克	40 重量%	-	-	-	-
乙烯基三乙氧基矽烷 (VTEO)	-	-	4 克	40 重量%	-	-
3-甲基丙烯醯基丙基三 甲氧基矽烷 (MEMO)	-	-	-	-	4 克	40 重量%
辛酸	6 克	60 重量%	6 克	60 重量%	4 克	60 重量%
於室溫	清澈溶液		清澈溶液		清澈溶液	
於 1°C 18 小時後	清澈溶液		清澈溶液		一些固狀物，於室 溫完全再溶解	

表 3-2：使用 60 重量% 2-乙基己酸於各種不飽和烷氧基矽
烷中之溶解研究的結果概要

原材料	實例 3D		實例 3E		實例 3F	
乙烯基三甲氧基矽烷 (VTMO)	4 克	40 重量%	-	-	-	-
乙烯基三乙氧基矽烷 (VTEO)	-	-	4 克	40 重量%	-	-
3-甲基丙烯醯基丙基三甲氧基 矽烷 (MEMO)	-	-	-	-	4 克	40 重量%
2-乙基己酸	6 克	60 重量%	6 克	60 重量%	4 克	60 重量%
於室溫	清澈溶液		清澈溶液		清澈溶液	
於 1°C 18 小時後	清澈溶液		清澈溶液		清澈溶液	

實例 3 之結果

意外地已發現，所有具 2-乙基己酸之混合物於 1°C 18 小時後仍保持為清澈溶液，即使 2-乙基己酸以 60 重量 % 之比例於所有被研究之矽烷（VTMO、VTEO、MEMO）中亦然。在與 40 重量 % 酸及 MEMO + 60 重量 % 辛酸之組合情況下，2-乙基己酸的溶解性質甚至優於辛酸者。

實例 4

使用具有各種不飽和烷氧基矽烷、過氧化物、添加劑及羧酸之混合物進行之溶解研究 - 辛酸與 2-乙基己酸之比較

具有各種添加劑之矽烷混合物係於 20 毫升清澈玻璃燒瓶中製備。將原材料混合（磁攪拌器，於室溫約 1 小時）直至得到安定溶液為止。然後將燒瓶貯存於 1°C，且於 3.5 小時後評估該液體。混合物及相關結果列於表 4-1（含辛酸的實驗）及表 4-2（含 2-乙基己酸的實驗）中。

表 4-1：具各種不飽和烷氧基矽烷、過氧化物、添加劑及辛酸之混合物

原材料	實例 4A		實例 4B		實例 4C	
乙 烯 基 三 甲 氧 基 矽 烷 (VTMO)	5 克	50%	-	-	-	-
乙 烯 基 三 乙 氧 基 矽 烷 (VTEO)	-	-	1.5 克	15%	-	-
3-甲基丙烯醯基丙基三甲 氧基矽烷 (MEMO)	-	-	-	-	4.5 克	45%
過氧化二茨基	1 克	10%	-	-	-	-
2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基 過氧)己烷	-	-	-	-	1 克	10%
二(三級丁基過氧異丙基) 苯	-	-	1 克	10%	-	-
2,6-二-三級丁基-4-甲基酚	1.5	15%	-	-	-	-
肆[3-(3,5-雙(1,1-二甲基乙 基)-4-羥苯基)丙酸]新戊四 醇酯	-	-	-	-	0.25 克	2.5%
4,4-雙(1,1-二甲基苄基)二 苯胺	-	-	-	-	0.5 克	5%
亞磷酸參(2-三級丁基-4-硫 基(2'-甲基-4-羥基-5'-三級 丁基)苯基-5-甲基)苯酯	-	-	-	-	0.25 克	2.5 %
2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉， 聚合 (TMQ)	-	-	1.5 克	15%	-	-
辛酸	2.5	25%	6 克	60%	3.5 克	35%
貯存前	清澈溶液		紅棕色溶液		清澈溶液	
於 1°C 3.5 小時後	清澈溶液		紅棕色溶液		清澈溶液	
於 1°C 18 小時後	清澈溶液		紅棕色溶液 “結凍”(固狀)		清澈溶液	

表 4-2：具各種不飽和烷氧基矽烷、過氧化物、添加劑及
2-乙基己酸之混合物

原材料	實例 4D		實例 4E		實例 4F	
乙 烯 基 三 甲 氧 基 矽 烷 (VTMO)	5 克	50%	-	-	-	-
乙 烯 基 三 乙 氧 基 矽 烷 (VTEO)	-	-	1.5 克	15%	-	-
3-甲基丙烯醯基丙基三甲 氧基矽烷 (MEMO)	-	-	-	-	4.5 克	45%
過氧化二茨基	1 克	10%	-	-	-	-
2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基 過氧)己烷	-	-	-	-	1 克	10%
二(三級丁基過氧異丙基) 苯	-	-	1 克	10%	-	-
2,6-二-三級丁基-4-甲基酚	1.5	15%	-	-	-	-
肆[3-(3,5-雙(1,1-二甲基乙 基)-4-羥苯基)丙酸]新戊四 醇酯	-	-	-	-	0.25 克	2.5%
4,4-雙(1,1-二甲基苄基)二 苯胺	-	-	-	-	0.5 克	5%
亞磷酸參(2-三級丁基-4-硫 基(2'-甲基-4-羥基-5'-三級 丁基)苯基-5-甲基)苯酯	-	-	-	-	0.25 克	2.5 %
2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉， 聚合 (TMQ)	-	-	1.5 克	15%	-	-
2-乙基己酸	2.5	25%	6 克	60%	3.5 克	35%
貯存前	清澈溶液		紅棕色溶液		清澈溶液	
於 1°C 3.5 小時後	清澈溶液		紅棕色溶液		清澈溶液	
於 1°C 18 小時後	清澈溶液		紅棕色溶液		清澈溶液	

實例 4 之結果

意外地，當將 2-乙基己酸與辛酸相比，其於 1°C 18 小時後顯現顯著較佳之溶解行為。而至於辛酸，混合物 4B（表 4-1）於 1°C 18 小時後已”結凍”，具 2-乙基己酸（實例 4E，表 4-2）保持於溶液狀態。因此 2-乙基己酸於此處再度地顯現比辛酸更佳的溶解性質。

實例 5（比較實例）

以肉豆蔻酸及 DBTL 作為觸媒進行之 LLDPE 的矽烷交聯

使用可加熱式以螺桿為基底之擠壓機以使 LLDPE 與以乙烯基三甲氧基矽烷、過氧化二茨基及交聯反應觸媒為底質之矽烷製劑反應。表 5-1 列出兩種矽烷製劑。

表 5-1：用於擠壓研究的矽烷組成物

	實例 5A	實例 5B
乙烯基三甲氧基矽烷	87.6 重量%	84.4 重量%
過氧化二茨基	7.9 重量%	7.6 重量%
2,6-二-三級丁基-4-甲基酚	1.0 重量%	1.0 重量%
二月桂酸二丁錫 (DBTL)	3.5 重量%	-
肉豆蔻酸	-	7.0 重量%

擠壓法係於具有 $1/d$ 比為 33 且螺桿直徑 $d=25$ 毫米之雙螺桿擠壓機 (ZE25, Berstorff) 中達成。將矽烷組成物於約 1 小時期間塗佈至滾子床上之聚乙烯 (LLDPE，

LL 4004 EL，ExxonMobil Chemical) 上。在該塗佈過程之前，PE 已於約 70°C 加熱約 1 小時。用於該擠壓法之溫度概況如下，旋轉速率为 100 rpm：- / 150 / 160 / 200 / 200 / 210 / 210 / 210 °C。將條片擠壓。將該條片於水浴中、於 80°C 交聯 6 小時。測量熱固化及永久定形之前，將交聯之測試樣品於 100°C 乾燥 1 小時。表 5-2 列出擠壓法的結果。

表 5-2：以肉豆蔻酸及 DBTL 作為觸媒進行之交聯研究的結果

	熱固化[%] 0.2 MPa, 15 分鐘@200°C		永久定形[%] 5 分鐘@200°C, 5 分鐘@RT	
	1.4 份	1.6 份	1.4 份	1.6 份
DBTL 樣品 (實例 5A)	48	38	5	0
肉豆蔻酸樣品 (實例 5B)	破裂	破裂	-	-

實例 5 之結果

7 重量%比例之肉豆蔻酸於矽烷混合物中並不足以達到相當於先前技藝的充分良好交聯密度。必需使用顯著 > 7 重量%比例的肉豆蔻酸以求得到可接受之交聯度。肉豆蔻酸於不飽和烷基矽烷中之溶解度限制（參見實例 1）嚴重地限制配方製程。因此肉豆蔻酸的使用不能提供任何技術問題的實際解答。

實例 6

以 2-乙基己酸作為觸媒進行之 LLDPE 的矽烷交聯與以辛酸作為觸媒者之比較

使用可加熱式以螺桿為基底之擠壓機以使 LLDPE 與以乙烯基三甲氧基矽烷、過氧化二茨基及交聯反應觸媒為底質之矽烷配方反應，再將混合物模製，然後暴露至濕氣進行交聯。觸媒 2-乙基己酸及辛酸係彼此相比較地進行測試。表 6-1 列出測試之矽烷製劑。

表 6-1：用於 Monosil 製程中之交聯實驗的矽烷製劑-辛酸及 2-乙基己酸作為交聯反應觸媒

原材料	實例 6A 9.1 重量% 2-乙基己酸	實例 6B 25%重量%辛酸 (比較實例)	實例 6C 25 重量% 2-乙基己酸
乙烯基三甲氧基矽烷	82.8 重量%	68.2 重量%	68.2 重量%
2,6-二-三級丁基-4-甲基酚	0.9 重量%	0.4 重量%	0.4 重量%
過氧化二茨基	7.2 重量%	6.4 重量%	6.4 重量%
辛酸	-	25 重量%	-
2-乙基己酸	9.1 重量%	-	25 重量%

擠壓法係於具有 $1/d$ 比為 33 且螺桿直徑 $d=25$ 毫米之雙螺桿擠壓機 (ZE25, Berstorff) 中達成。將矽烷組成物於約 1 小時期間塗佈至滾子床上之聚乙烯 (LLDPE, LL 4004 EL, ExxonMobil Chemical) 上。在該塗佈過程之前，PE

已於約 70°C 加熱約 1小時。用於該擠壓法之溫度概況如下，旋轉速率為 100 rpm：- / 150 / 160 / 200 / 200 / 210 / 210 / 210 °C。將條片擠壓。將該條片於水浴中、於 80°C 交聯 6 小時。測量熱固化及永久定形之前，將交聯之測試樣品於 100°C 乾燥 1 小時。表 6-2 列出擠壓法的結果。

表 6-2：於 Monosil 製程中以辛酸及 2-乙基己酸作為交聯反應觸媒進行之 LLDPE 製程及交聯的研究結果

矽烷混合物添加量	實例 6A	實例 6B	實例 6C
	9.1 重量%	25 重量%	25 重量%
	2-乙基己酸	辛酸	2-乙基己酸
擠壓過程期間的頭壓（平均值）[巴]			
1.2 份	30 巴	未擠壓	31 巴
1.4 份	32 巴	未擠壓	33 巴
1.6 份	31 巴	32 巴	32 巴
1.8 份	30 巴	45 巴	33 巴
2.0 份	33 巴	47 巴	35 巴
條片的品質 (所有混合物)	平滑表面	品質不佳的邊緣及 起皺	平滑表面
熱固化（平均值，6hz@80°C，水）[%]			
1.2 份	不可測	未擠壓	143%
1.4 份	185%	未擠壓	95%
1.6 份	97%	85%	71%
1.8 份	73%	82%	75%
2.0 份	70%	68%	73%
永久定形（平均值，6hz@80°C，水）[%]			
1.2 份	不可測	未擠壓	23%
1.4 份	23%	未擠壓	15%
1.6 份	12%	21%	8%
1.8 份	10%	15%	10%
2.0 份	8%	13%	10%

實例 6 之結果

已發現辛酸及 2-乙基己酸均可用作為無錫觸媒。然而意外地發現，與辛酸相比，所有具 2-乙基己酸的混合物，無關於添加量，可於對產品較為無害之條件下進行製程。

此可在擠壓過程期間由擠壓機出口的頭壓中明顯可見。所有具 2-乙基己酸之混合物的範圍為 30 至 35 巴，而具有辛酸之混合物的頭壓顯著上升到 32 至 47 巴。這些高壓的理由為增加的熔體黏度。在具有辛酸之混合物的擠壓過程期間，其亦導致令人不滿意的具有品質不佳之邊緣的粗糙條片或產品。得自具 2-乙基己酸之混合物的所有條片或產品均具有優良品質，且亦具有極高的交聯度。

增加的頭壓實際上意指在製造過程期間對工具材料及終產品的較高負載。就工具準備及製造部分而言，此接著意指顯著較高的磨耗及顯著較高的保養頻率/強度。就擠出物表面而言，更常發生不可接受、嚴重的產品缺陷。高黏度及，在辛酸混合物方面，較差的可擠壓性亦對擠壓速率具有嚴重的效應，故直接影響生產力。相反地，以具 2-乙基己酸的混合物進行製造可以顯著較高的速率以高品質地持續進行，且此可有利地得到極高的生產力及產品品質。

發明摘要

※申請案號：103128466

C08J 3/24 (2006.01)

C07C 53/126 (2006.01)

※申請日：103 年 08 月 19 日

※IPC 分類：C07F 7/18 (2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

B29C 47/00 (2006.01)

具有最適化製程性質之 Monosil 製程用的含有無錫觸媒之組成物

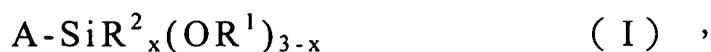
Tin-free catalyst-containing composition for a Monosil process with optimized process properties

【中文】

本發明係關於用於將熱塑性聚烯烴交聯之 Monosil 製程用的組成物，其包含

(i) 5 至 60 重量 % 含量之 2-乙基己酸
[H₃C(CH₂)₃CH(C₂H₅)COOH]，

(ii) 內含量之至少一種通式 I 的單元不飽和有機官能烷氧基矽烷



其中

R¹ 互相獨立地為具有 1 至 4 個 C 原子之直鏈或支鏈烴部分，

R² 為甲基且 x 為 0 或 1，且

A 為式 (R³)₂C=C(R³)-M_k-之單價烯烴基，其中 k 為 0 或 1，其中 R³ 基為相同或不同且 R³ 為氫原子或甲基且 M

基為來自以下所列之基團：-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-及-C(O)O-(CH₂)₃-，

(iii) 內含量之至少一種自由基產生劑，及

(iv) 隨意地內含量之至少一種其他組份，

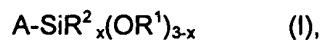
其中所有組份(i)至(iv)整體提供100重量%。

本發明進一步關於製造方法，且亦關於可藉以熱塑性聚烯烴為底質而得的模製品或產品，其中本發明組成物係連同至少一種熱塑性聚烯烴於Monosil製程中一起反應。本發明進一步關於本發明組成物於Monosil製程中用於在藉以熱塑性聚烯烴為底質進行之擠壓法所模製之產品的製造期間將熱塑性聚烯烴交聯之用途。

【英文】

The invention relates to a composition for use in a Monosil process for the crosslinking of thermoplastic polyolefins which comprises

- (i) from 5 to 60% by weight content of 2-ethylhexanoic acid
[H₃C(CH₂)₃CH(C₂H₅)COOH],
- (ii) content of at least one monounsaturated organofunctional alkoxy silane of the general formula I



where

R¹ is mutually independently a linear or branched hydrocarbon moiety having from 1 to 4 C atoms,

R² is methyl and x is 0 or 1 and

A is a monovalent olefin group of the formula (R³)₂C=C(R³)-M_k-, where k is 0 or 1, in which groups R³ are identical or different and R³ is a hydrogen atom or a methyl group and the group M is a group from the following list: -CH₂- , -(CH₂)₂- , -(CH₂)₃- and -C(O)O-(CH₂)₃- ,

- (iii) content of at least one free-radical generator and
 - (iv) optionally content of at least one other component,
- where the entirety of all components (i) to (iv) gives 100% by weight.

The present invention further relates to a production process, and also to mouldings or products obtainable thereby based on thermoplastic polyolefins, where a composition of the invention is reacted together with at least one thermoplastic polyolefin in a Monosil process. The invention further relates to the use of a composition of the invention in the Monosil process for the crosslinking of thermoplastic polyolefins during the production of products moulded by means of extrusion, based on thermoplastic polyolefins.

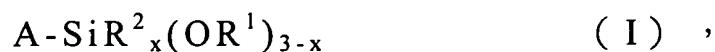
申請專利範圍

1. 一種用於將熱塑性聚烯烴交聯之 Monosil 製程用的組成物，其特徵在於

該組成物包含

(i) 5 至 60 重量 % 含量之 2-乙基己酸
 $[H_3C(CH_2)_3CH(C_2H_5)COOH]$ ，

(ii) 內含量之至少一種通式 I 的單元不飽和有機官能烷氧基矽烷



其中

R^1 互相獨立地為具有 1 至 4 個 C 原子之直鏈或支鏈烴部分，

R^2 為甲基且 x 為 0 或 1，且

A 為式 $(R^3)_2C=C(R^3)-M_k-$ 之單價烯烴基，其中 k 為 0 或 1，其中 R^3 基為相同或不同且 R^3 為氫原子或甲基且 M 基為來自以下所列之基團： $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 及 $-C(O)O-(CH_2)_3-$ ，

(iii) 內含量之至少一種自由基產生劑，及

(iv) 隨意地內含量之至少一種其他組份，

其中所有組份 (i) 至 (iv) 整體提供 100 重量 %。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，

其中

組份 (i) 之 2-乙基己酸的含量為 15 至 45 重量 %。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，

其中

組份 (ii) 之含量為 15 至 94.95 重量 %。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，

其中

組份 (iii) 之含量為 0.05 至 10 重量 %。

5. 根據申請專利範圍第 4 項之組成物，

其中

該自由基產生劑組份 (iii) 為有機過氧化物及/或有機過酸酯，擇自以下所列者：過氧三甲基乙酸三級丁酯、2-乙基過氧己酸三級丁酯、過氧化二茨基、過氧化二（三級丁基）、過氧化三級丁基茨基、二（三級丁基過氧異丙基）苯、1,3-二（2-三級丁基過氧異丙基）苯、1,4-二（2-三級丁基過氧異丙基）苯、2,5-二甲基-2,5-雙（三級丁基過氧）己-3-炔、過氧化二（三級戊基）、1,3,5-參（2-三級丁基過氧異丙基）苯、1-苯基-1-三級丁基過氧酞內酯、 α, α' -雙（三級丁基過氧）二異丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二-三級丁基過氧己烷、1,1-二（三級丁基過氧）-3,3,5-三甲基環己烷、4,4-二（三級丁基過氧）戊酸正丁酯、3,3-二（三級丁基過氧）丁酸乙酯、3,3,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧雜環壬烷或至少兩種上述自由基產生劑的混合物。

6. 根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之組成物，

其中

該組成物包含作為組份 (iv) 之至少一種額外物質及 / 或這些物質之混合物。

7. 根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之組成物，

其中

該組成物包含作為組份 (iv) 之至少一種額外物質，來自以下所列者：肆[3- (3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥苯基)丙酸]新戊四醇酯、2,6-二-三級丁基-4-甲基酚、3-(3,5-二-三級丁基-4-羥苯基)丙酸十八酯、4,4'-雙(1,1-二甲基苄基)二苯胺、N,N'-雙(3-(3,5-二-三級丁基-4-羥苯基)丙醯基)肼、6,6'-二-三級丁基-2,2'-硫基二-對-甲酚、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-三級丁基-4-羥苄基)苯、亞磷酸參(2-三級丁基-4-硫基(2'-甲基-4-羥基-5'-三級丁基)苯基-5-甲基)苯酯及 2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉(聚合)。

8. 根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之組成物，

其中

組份 (ii) 選自以下所列者：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷及 3-甲基丙烯醯基三甲氧基矽烷。

9. 根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之組成物，

其中

該組成物包含

(i) 9 至 40 重量 % 之 2- 乙 基 己 酸
 $[H_3C(CH_2)_3CH(C_2H_5)COOH]$,

(ii) 15 至 88 重量 % 之 乙 烯 基 三 甲 氧 基 砂 烷 或 乙 烯 基
 三 乙 氧 基 砂 烷 或 3- 甲 基 丙 烯 醤 氧 基 丙 基 三 甲 氧 基 砂 烷 ,

(iii) 3 至 10 重量 % 之 過 氧 化 二 芡 基 , 及

(iv) 隨 意 地 共 0.05 至 15 重 量 % 之 至 少 一 種 額 外 物
 質 或 多 種 額 外 物 質 ,

其 中 所 有 組 份 (i) 至 (iv) 整 體 提 供 100 重 量 % 。

10. 根 據 申 請 專 利 範 圍 第 1 至 5 項 中 任 一 項 之 組 成
 物 ,

其 中

該 組 成 物 包 合 作 為 組 份 (iv) 之 0 至 10 重 量 % 來 自 以
 下 所 列 之 安 定 劑 或 金 屬 去 活 化 劑 : 脢 [3- (3,5- 雙 (1,1- 二
 甲 基 乙 基) -4- 紓 苯 基) 丙 酸] 新 戊 四 醇 酯 、 2,6- 二 - 三 級 丁
 基 -4- 甲 基 酚 、 3- (3,5- 二 - 三 級 丁 基 -4- 紓 苯 基) 丙 酸 十 八
 酯 、 4,4'- 雙 (1,1- 二 甲 基 苄 基) 二 苯 胺 、 N,N'- 雙 (3-
 (3,5- 二 - 三 級 丁 基 -4- 紓 苯 基) 丙 醤 基) 肼 、 6,6'- 二 - 三 級
 丁 基 -2,2'- 硫 基 二 - 對 - 甲 酚 、 1,3,5- 三 甲 基 -2,4,6- 參 (3,5- 二
 - 三 級 丁 基 -4- 紓 苄 基) 苯 、 亞 磷 酸 參 - (2- 三 級 丁 基 -4- 硫 基
 (2'- 甲 基 -4- 紓 基 -5'- 三 級 丁 基) 苯 基 -5- 甲 基) 苟 酯 及
 2,2,4- 三 甲 基 -1,2- 二 氰 嘧 啡 (聚 合) , 其 中 所 有 組 份 (i)
 至 (iv) 整 體 提 供 100 重 量 % 。

11. 根 據 申 請 專 利 範 圍 第 1 至 5 項 中 任 一 項 之 組 成
 物 ,

其中

該組成物係提供於載體上，其中該組成物之量以該載體為基準為 10 至 50 重量%，且該載體材料選自以下所列者：熱塑性聚烯烴及無機載體材料。

12. 一種製造以熱塑性聚烯烴為底質之產品的方法，係藉將申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之組成物連同至少一種熱塑性聚烯烴於 Monosil 製程中一起反應。

13. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，

其中

將至少一種熱塑性聚烯烴及一種根據申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之組成物及亦隨意地其他添加物計量加入已加熱之以螺桿為基底之擠壓機中，將熔融混合物於其內加熱，將熔體運送且經由模擠壓，將擠出物通過水浴中以供交聯，且允許擠出物反應直至達到尺寸穩定性為止，然後將所得模製品乾燥。

14. 一種可由申請專利範圍第 12 或 13 項之方法得到之模製品。

15. 一種根據申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之組成物於 Monosil 製程中用於在藉以熱塑性聚烯烴為底質進行之擠壓法所模製之產品尤其是纜線的製造期間將熱塑性聚烯烴交聯之用途，其中這些產品可為未填充產品或填充填料之產品及/或經由染料或經由顏料著色之產品。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無