

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：97112915

※ 申請日期：97.4.10

※IPC 分類：C08L 23/10 (2006.01)

C08K 57/5 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於烯烴聚合物之重金屬去活化劑/抑制劑

HEAVY METAL DEACTIVATOR/INHIBITOR FOR USE IN OLEFINIC POLYMERS

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 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 拉克曼 巴斯考 E. R. E. J. / LAKEMAN, PASCAL E. R. E. J.

2. 何邵一 / HO, THOI H.

3. 威維斯 羅納德 / WEVERS, RONALD

國籍：(中文/英文)

1. 3. 荷蘭 / THE NETHERLANDS

2. 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、 2007/04/11、 60/911,096

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

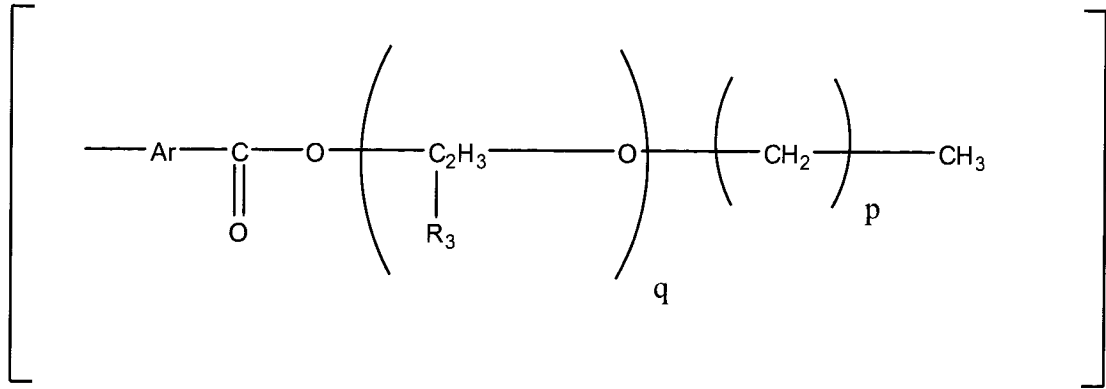
本發明關於一種烯烴聚合物組成物。於一方面，本發明關於一種抵抗氧化破壞的烯烴聚合物組成物。於另一方面，本發明關於一種抵抗重金屬所催化加速之氧化破壞的組成物。於另一實施例中，本發明關於一種由此種組成物製造之水管與填充纜線外鞘。

【先前技術】

發明背景

與重金屬接觸時，未保護之烯烴聚合物已知會隨時間降解。例如，若未保護之烯烴聚合物（如聚丙烯）被用於覆蓋銅線時，銅線將促進或催化聚合物的切斷。所以，多年來已發展出許多化合物來保護烯烴聚合物使其免於此種降解。在這些化合物中為各種胂類。

美國專利4,043,976描述一種經穩定的烯烴聚合物組成物，其具有對抗因為接觸重金屬（諸如銅）所引起之破壞的能力，此組成物包含烯烴聚合物與0.001至5重量百分比的N,N'二苯甲醯基胂衍生物。雖然展現高一級以上的有效性，這些胂類也呈現出與許多烯烴聚合物達不到想要的相容性且因此具有隨時間由聚合物組成物中向外遷移的傾向。這種遷移減低了聚合物組成物中化合物的量，如此降低了對烯烴聚合物的保護作用，或者是比如果遷移不是問題的話需要使用更多的化合物。

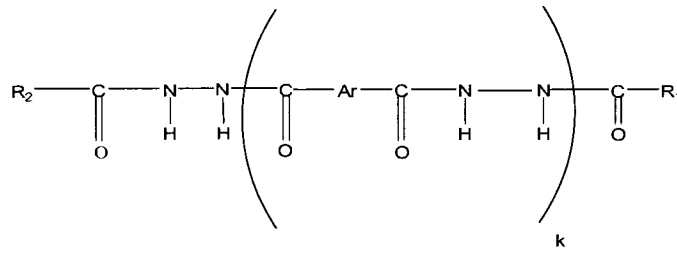


(IV)

其中Ar為一經取代或未取代之芳香族基團，且每個p與q為至少一的整數。

- 5 Ar可為任一芳香族結構，例如苯基、萘基、多環(如蒽、菲等)、聯苯基等，且其可經取代或未取代，若經取代，其可包含多個取代基，如以對苯二甲酸為主者。例如，若Ar為苯基，則其可包含最多四個羧酸基團，雖然Ar典型上為一未取代苯基基團。R₃為於化合物製備期間分別加入乙
- 10 烯、丙烯或丁烯氧化物的結果。化學式III基團之烷氧與烷基單元可被以任一次序之塊狀排列或任意分部於整個基團。若R₁及R₂並非兩者皆是化學式(II)-(IV)結構，則不是的那一個典型為一C₁-C₂₀烴基基團或含有受阻酚官能基的基團。

- 15 於另一實施例中，本發明為一種烯烴聚合物組成物，其包括一穩定量之化學式(V)金屬去活化劑：



(V)

其中k至少為一。

用於實施本發明之金屬去活化劑可被更改以使其等在
 烯烴組成物中之溶解性變得最大，因此對該組成物提供對
 5 於金屬去活化劑耗盡的良好對抗以及在微米尺度水平的最
 佳穩定化。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

本揭露內容中的數字範圍是大約的，所除非特別聲明
 10 可能會包含超出範圍的數值。如果在任一較低與較高數值
 間具有至少兩個單位分立的話，數字範圍包含以一單位增
 加的較高數值與較低數值間的所有數值。舉例而言，如果
 組成、物理或其他性質（如分子量、黏度、熔點等）係從
 100至1,000，本發明意指所有單獨的數值（如100、101、
 15 102等）與次範圍（如100至144、155至170、197至200等）
 係明確地可計算的。對於含有少於一或包含大於一之分數
 (如1.1、1.5等)之數值的範圍，一個單位適當地被認為是
 0.0001、0.001、0.01或0.1。對於含有少於十之單一數位數
 字(如1至5)的範圍，一單位典型上被認為是0.1。特定意指

者只有一個例子，在計算之最低數值與最高數值之間的數值的所有可能組合被認為已經明確地表示在本揭露內容裡。其中，本揭露內容中已經提供了用於在烯烴聚合物組成物中之金屬去活化劑的數量與化學式(II)-(V)的各種下標值的數字範圍。

"聚合物"指經聚合單體（不論其等是否相同）而製備之一聚合的化合物。此上位名詞因此包括同聚物，同聚物通常被用來指稱經由只有一種類型之單體製備的聚合物，以及定義於下之名詞"互聚物"。

10 "互聚物"意指由至少兩種不同類型之單體聚合而製備的聚合物。此上位名詞包括共聚物，共聚物通常被用來指稱經由兩種不同類型之單體製備的聚合物，以及經由超過兩種不同類型之單體製備的聚合物，如三聚物、四聚物等。

15 "烯烴聚合物"、"聚烯烴"、"PO" 與相似詞意指由簡單烯烴而得之聚合物。許多聚烯烴為熱塑性且為本發明之故可包含一橡膠相。代表之聚烯烴包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚異戊二烯及其等之各種互聚物。

20 "混合"、"聚合物混合" 及相似詞意指兩個以上之聚合物的組成物。這種混合可以是也可以不是容易混合的，這種混合可以是也可以不是相分離的，這種混合可以包含也可以不包含一個以上之主構形，如以穿透式電子顯微鏡、光學散射、x光散射擊其他習於此藝者所熟知的方法所決定者。

"穩定量"及相似詞意指烯烴聚合物組成物中金屬去活

化劑的數量，該數量係足以穩定或保護烯烴聚合物對抗起因於重金屬催化氧化的實質降解。

“重金屬”及相似詞意指分子量較與脂肪酸反應形成皂類之鈉為大的金屬，如銅、鋁、鉛等。

5 本發明所使用之金屬去活化劑為化學式(I)，較佳地 Ar
係未取代之苯基自由基，n較佳地係從1至10之整數且更佳
地從1至2，m較佳地係從1至1000之整數且更佳地從5至
300，R₃較佳地係C₁₋₁₂烷基諸如甲基、乙基、丙基、丁基、
己基、辛基等，p與q相同或不同且較佳地各至少係1且更佳
10 地q係至少5，且k較佳地係至少1之整數且更佳地係至少2。
較佳地，金屬去活化劑被製成與特定之聚烯烴組成物一起
使用如此在最終產品中去活化劑具有想要的溶解性，而不
僅是在聚合物的加工（如融化）階段。因為最終聚烯烴組
成物具有加強的溶解性，去活化劑更不容易由組成物中遷
15 移。例如，於應用於管狀物時，外管表面需要金屬去活化
劑來提供更加氧化穩定性。因為最終產品具有加強的溶解
性，金屬去活化劑更容易地在最終產品中幾何定向（與較不
易溶的去活化劑相較），所以更不容易從產品中遷移。

本發明金屬去活化劑的製備大致如同習知之金屬去活
20 化劑而使用已知的試劑、條件與設備。美國專利4,043,976、
3,931,103與3,798,286所教示之方法可以說明。典型上，這
些去活化劑經由對於芳香族多羧酸（如對苯二甲酸）進行
酯化或烷氧化成為烷基化或烷氧基化芳香族酸（如對苯二
甲酸）而製備。最終之胼衍生物牽涉與例如無水胼的反應。

或者，亞硫醯氯的路徑係可見的。

本發明烯烴聚合物組成物典型上包括至少0.001，較佳地至少0.005，更佳地至少0.01 且最佳地至少0.05wt%的金屬去活化劑。最大量之金屬去活化劑為便利、價格與漸低的回復的因子，但典型最大量為基於烯烴聚合物組成物重量之0.3，更典型為0.2，最典型為0.1wt%。

本發明適用之聚烯烴包括但不限於LLDPE、LDPE、HDPE、中等密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、氯化聚乙烯、乙烯-丙烯三聚物(如乙烯-丙烯-丁二烯)、聚丙烯、聚丁二烯、苯乙烯-丙烯腈(SAN)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯-丙烯共聚物(EP)、矽氧橡膠、氯磺酸化聚乙烯、氟彈性體與相似物。此外，兩種以上聚合物之混合也可以使用。烯烴聚合物可為無定形或結晶且就密度、分子量、聚合分布、熔點等差異很大。這些烯烴聚合物也可經由在連續或平行反應器中之各式各樣製程(如氣體、漿狀或溶液聚合反應)，與Ziegler-Natta、金屬茂或幾何侷限催化劑及相似物於反應器內或反應器後混合而製造。

烯烴聚合物組成物可含其他添加劑，諸如其他抗氧化劑(如受阻酚類，如Ciba特用化學品註冊商標之IRGANOX™1010)、亞磷酸鹽類(如Ciba特用化學品註冊商標之IRGAFOS™168)、UV 穩定劑、黏著添加劑、光穩定劑(如受阻胺類)、塑化劑(如二辛基酞酸酯或環氧化大豆油)、熱穩定劑、脫模劑、賦黏劑(如碳氫賦黏劑)、蠟

類（如聚乙烯蠟類）、加工輔助劑（如油類、如硬脂酸之有機酸及有機酸金屬鹽）、交聯劑（如過氧化物或矽烷）、填充劑及/或組燃劑（如滑石、碳酸鈣、有機黏土、玻璃纖維、大理石塵、混凝土塵、長石、矽石或玻璃、燻矽石、矽酸鹽類、礬土、三氧化銻、氧化鋅、硫酸鋇、矽酮類、氧化鈦、可延性石墨等），著色劑或色素達到其等不致干擾本發明金屬去活化劑之有效性的程度。這些其他添加劑以習於此藝者所熟知之官能當量而被使用，通常該量可高到基於組成物總重之0.3重量百分比。

10 本發明烯烴聚合物組成物可利用使得烯烴聚合物、金屬去活化劑與任何出現之添加劑產生相當均質之混合物的任何方法而製備。這些方法包括於低沸點溶劑中溶解或分散金屬去活化劑，將溶液或分散液與烯烴聚合物混合，及藉蒸發除去溶劑。或者，烯烴聚合物加熱超過其熔點且
15 金屬去活化劑加入其中並加以適當攪拌。另一個方法為以傳統的混合儀器（如饋出機）混合烯烴聚合物及金屬去活化劑。

於一實施例中，金屬去活化劑之製備過程起始自一醇類或一含有羥基之單元與一為苯基單元取代之羧酸（如對
20 苯二甲酸）典型上在燒瓶中迴流進行酯化作用。當酯類形成後，水被分離。酯類然後與在低溫下在極性溶劑存在或不存在下與任一胍加成物反應以形成化學式 $R-O-(CO)-Ar-(CO)-(NH)-NH_2$ 的化合物。此化合物在高溫下於如四氫呋喃(THF)、苯或二甲苯之溶劑存在或不存在下，

更進一步轉換以形成 R-O-(CO)-Ar-(CO)-(NH)
-(NH)-(CO)-Ar-(CO)-O-R。在以水沖洗產物及在極性溶劑或
其他適合之溶劑中再結晶之後得到最終產物。

於另一實施例中，在高溫下之肼取代步驟為
5 R-O-(CO)-Ar-(CO)-(NH)-NH₂ 與 R-O-(CO)-Ar-(CO)-Cl 反應
且移除鹽酸成為副產物所取代。R基團可為基於烷基、烷氧
基或兩個以上之這些基團組合之結構的相同或不同單元。
若想要更多肼類可將像 R-O-(CO)-Ar-(CO)-O-R 之化合物轉
換為肼衍生物，該肼衍生物具有重複之基團，諸如
10 Ar-(CO)-(NH)-(NH)-(CO) 基團。這導致每個分子之更高去活
化能力。

烷氧化粗物質(R基團)可以經由如用於一般陰離子聚
合方法之傳統烷氧化化學而製備。

如上所述任一方法所製備之金屬去活化劑然後可被
15 加入聚合物中(經由形成化合物之方法或其他製造方法)，
該等聚合物需要適合應用之劑量以保護聚合物免於重金屬
之侵害。熟習加成化學者可藉著考量聚合物對重金屬之敏
感性、於最終應用中的重金屬接觸程度以及使用的狀況與
期間決定該劑量的最佳大小。

20 雖然經由上述實例的描述詳述說明本發明，然而此描
述之目的係為說明而不應視為對本發明申請專利範圍之範
疇與精神的限制。所有以上引用之美國專利、獲准之美國
專利申請案與美國專利申請公開案均被併入此處作為參
考。

【圖式簡單說明】

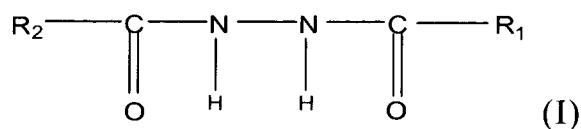
(無)

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

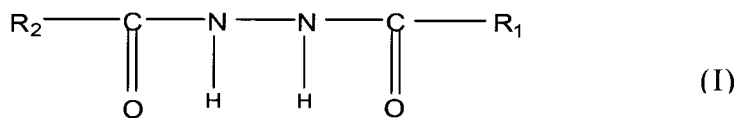
一種烯烴聚合物組成物包括一穩定量之金屬去活化劑，該金屬去活化劑包括一聚合的胍衍生物。該金屬去活化劑為化學式(I)：



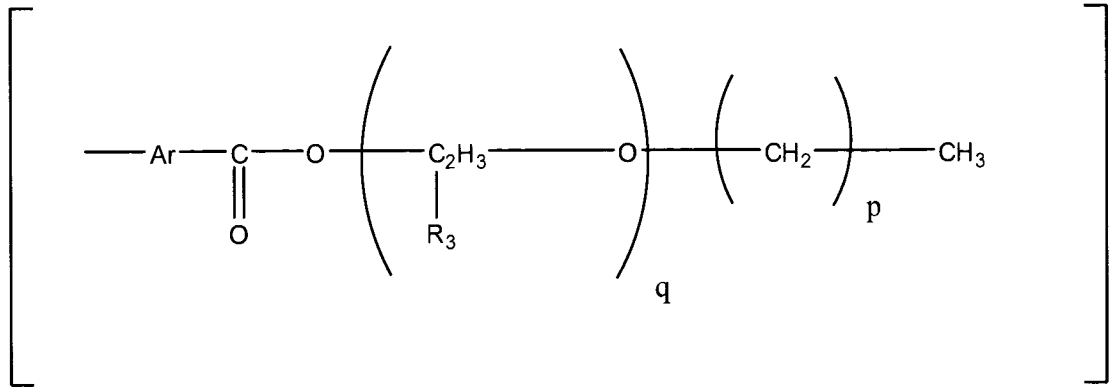
其中R₁及R₂至少一者包括一聚合的自由基，該聚合的自由基包含一經取代或未取代的芳香族自由基。該烯烴聚合物包括聚乙烯及聚丙烯。

六、英文發明摘要：

An olefin polymer composition comprises a stabilizing amount of a metal deactivator comprising a polymeric hydrazine derivative. The deactivator is of formula (I):



in which at least one of R₁ and R₂ comprise a polymeric radical that includes a substituted or unsubstituted aromatic radical. The olefin polymers include polyethylene and polypropylene.

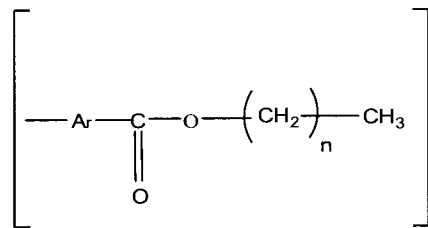


(IV)

其中Ar為一經取代或未取代之芳香族基團，且每個p與q為至少一的整數。

- 5 2. 一種烯烴聚合物組成物包括一穩定量之之化學式金屬去活化劑，

其中R₁及R₂至少一者係化學式(II)：

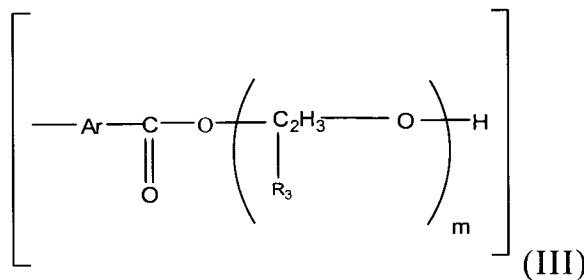


(II)

其中Ar係一經取代或未取代芳香族基團，且n為5至28的整數；

10

或R₁及R₂至少一者為化學式(III)：

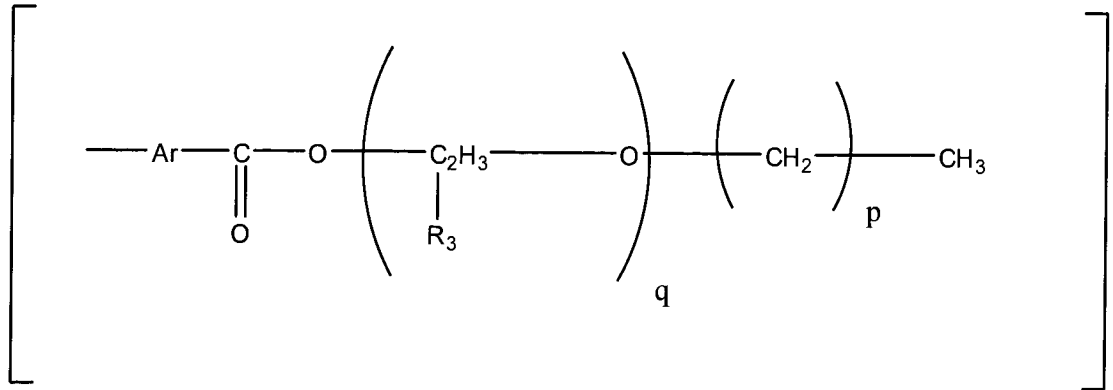


(III)

其中Ar係一經取代或未取代芳香族基團，m為1至1000的

整數，且 R_3 係氫或 C_{1-12} 烷基基團；

或 R_1 及 R_2 至少一者為化學式(IV)：



- 5 其中Ar為一經取代或未取代之芳香族基團，且每個p與q為至少一的整數；
且其中k為至少一。
3. 如申請專利範圍第1或2項之組成物，其中 R_1 及 R_2 兩者為化學式(II)、(III)或(IV)。
- 10 4. 如申請專利範圍第3項之組成物，其中 R_1 及 R_2 相同。
5. 如申請專利範圍第3項之組成物，其中 R_1 及 R_2 不同。
6. 如申請專利範圍第1或2項之組成物，其中該烯烴聚合物為聚乙烯或聚丙烯。
7. 如申請專利範圍第1或2項之組成物，其中該金屬去活化劑出現的量為基於該組成物重量之至少0.001 wt%。
- 15

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)