

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： 9712636/

608F 2101 (2006.01)

608F 10102 (2006.01)

※ 申請日期： 97.7.11

※IPC 分類： C10M 107/37 (2006.01)

608L 23106 (2006.01)

608L 71100 (2006.01)

H01B 17/58 (2006.01)

C10N 40/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於高壓聚烯烴生產的超高壓壓縮機潤滑劑

HYPERCOMPRESSOR LUBRICANTS FOR HIGH PRESSURE POLYOLEFIN PRODUCTION

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 1 人)

姓 名：(中文/英文)

伊頓 羅伯特 F. / EATON, ROBERT F.

國 籍：(中文/英文)

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、 2007/07/13、 60/949,636

☐ 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

本發明係關於高壓聚烯烴。於一個面相中，本發明係關於
5 於高壓聚烯烴之製造；而於另一個面相中，本發明係關於於
高壓聚烯烴製法之超高壓壓縮機內使用的潤滑劑。於又另
一個面相中，本發明係關於由高壓聚烯烴所製成之產物，特
別為電纜鞘套諸如電纜之絕緣層或保護夾套。

【先前技術】

10 發明背景

於高壓聚烯烴例如高壓低密度聚乙烯(HPLDPE)之製
造中，典型使用70至350百萬巴斯卡(MPa，或約10,000至
50,000 psi)之操作壓力，以240至310 MPa(約35,000至45,000
psi)之壓力為佳。為了達成此種高壓，採用一部或多部超高
15 壓壓縮機，此種設備之操作需要使用潤滑劑。不幸，由於
高操作壓力及市售超高壓壓縮機之封的本質，無可避免地
潤滑劑洩漏入反應器內，儘管濃度極低(例如ppm，每百萬
份之份數)與反應物質例如乙烯、共聚單體、溶劑、催化劑
等混合且變成反應物質之一部分。

20 傳統上，礦油用作為超高壓壓縮機之潤滑劑，礦油洩
漏入反應物質內對高壓聚烯烴之形成或聚烯烴用於隨後製
造例如模製或擠塑過程之用途極少具有(若有)不良影響。但
使用礦油作為超高壓壓縮機潤滑劑係與超高壓壓縮機之實
質維持時間有關。

多羥基官能聚環氧烷共聚多元醇類諸如得自陶氏化學公司(The Dow Chemical Company)之裕康(UCON) PE-320 為另一組超高壓壓縮機潤滑劑。雖然就超高壓壓縮機的維持而言，此等潤滑劑通常係優於礦油，但其存在於高壓聚
5 烯烴產物(從超高壓壓縮機洩漏結果)特別為烯烴與乙烯矽烷之共聚物產物可能對聚烯烴最終交聯方法中聚烯烴產物的使用造成不良影響，即使潤滑劑之存在量只有ppm數量亦如此。由於多個羥基與親水性環氧乙烷基存在的結果，此等潤滑劑相當具有親水性，可能導致聚合物特別為經
10 矽烷改性之聚合物之水攝取的增加。如此，若高壓聚合物於擠塑機或其他加工裝置部分於交聯條件下操作時，又可導致焦燒(scorch)，亦即過早交聯。此外於若干應用中，諸如中電壓或高電壓電纜之絕緣鞘套，多羥基官能基多元醇之存在可能導致介電損耗以及電纜的早期降級。

15 如此，高壓聚烯烴製造業以及聚合物製造業特別為電線電纜業持續感興趣找出及採用超高壓壓縮機潤滑劑，該潤滑劑將有效用於超高壓壓縮機，以及至潤滑劑洩漏入反應物質之程度，其存在於聚烯烴將不會促成聚烯烴特別為經矽烷改性之高壓聚烯烴於擠塑過程或模製過程之過早交聯。

20 **【發明內容】**

發明概要

於一個實施例中，本發明為一種用於製造高壓聚烯烴之改良方法，該方法之高壓至少部分係經由使用超高壓壓縮機來形成，改良部分包含使用包含不多於一個羥基官能基

亦即包含一個或未包含羥基官能基之聚醚多元醇用作為超高壓壓縮機之潤滑劑。

於另一個實施例中，本發明為一種含有包含不多於一種羥基官能基之聚醚多元醇作為潤滑劑之超高壓壓縮機。

- 5 於另一個實施例中，本發明為一種高壓反應物質，其包含烯烴單體、聚合起始劑及包含不多於一個羥基官能基之聚醚多元醇。

於又另一個實施例中，本發明為一種組成物包含(i)高壓聚烯烴及(ii)包含不多於一個羥基官能基之聚醚多元醇。

- 10 於又另一個實施中，本發明為一種擠塑物件或模製物件，其包含已交聯的高壓聚烯烴及包含不多於一個羥基官能基之聚醚多元醇。電纜為本實施例之範例，該電纜包含由高壓聚烯烴與包含不多於一個羥基官能基之聚醚多元醇之混合物所製成之鞘套層，例如絕緣層。鞘套層係於製造
15 中或於製造後交聯。於本實施例之一個變化例中，高壓聚烯烴包含高壓經矽烷改性之聚烯烴，例如乙烯/乙烯矽烷共聚物或經矽烷接枝之高壓聚烯烴。

- 於高壓聚烯烴製造期間使用包含不多於一個羥基官能基之聚醚多元醇超高壓壓縮機潤滑劑可減少或消除於聚烯烴製造例如成形或模製成為已交聯產物期間之焦燒的可能。此外，若高壓聚烯烴為經矽烷改性之高壓聚烯烴，則於高壓聚烯烴之製造期間使用包含不多於一個羥基官能基之聚醚多元醇可減少或消除由該經矽烷改性之高壓聚烯烴所製成之中電壓及高電壓電纜鞘套中之介電損耗。
- 20

圖式簡單說明

- 第1圖為線圖，報告DFDA 5451 NT乃聚乙烯可水分固化乙烯基三甲氧基矽烷(VTMS)共聚物及得自陶氏化學公司之5% DGD A-1140催化劑母批料於各種不同裕康PE-320
- 5 超高壓壓縮機潤滑劑百分比時之交聯性質。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

定義：

- 於本揭示文中之數值範圍為近似值，除非另行指示，
- 10 如此可能包括於該範圍以外之數值。數值範圍包括有且含下限值及上限值以一個單位增量遞增之全部數值，但任何低值與任何高值間分隔至少兩個單位。舉個實例，若組成、物理或其他性質諸如分子量、黏度、熔體指數等係由100至1,000，則意圖全部個別數值諸如100、101、102等及小範圍
- 15 諸如100至144、155至170、197至200等已經明白列舉。對含有小於1之數值或含有大於1之分數(例如1.1、1.5等)之範圍而言，視何者適當而定，一個單位可視為0.0001、0.001、0.01或0.1。對於含有小於10之個位數(例如1至5)之範圍而言，一個單位典型被視為0.1。此等僅為特別期望之
- 20 數值之實例，於最低數值至最高數值間之全部可能數值的組合皆考慮為明白陳述於本揭示。對重量平均分子量及數目平均分子量、乙烯/ α 烯烴共聚物中之乙烯含量、混合物中各組分之相對數量及多種溫度及其他製程參數範圍等數據皆提供於本揭示。

「纜線」、「電纜」等詞表示於保護夾套或鞘套內部之至少一根電線或光纖。典型地，電纜為兩根或多根電線或光纖結合在一起，典型係位於一共通保護夾套或鞘套內部。於夾套內部之個別電線或光纖可為裸露、可經覆蓋或經絕緣。組合式電纜含有電線及光纖二者。電纜等可設計供低電壓、中電壓及高電壓用途。典型電纜設計舉例說明於USP 5,246,783、6,496,629及6,714,707。

「聚合物」表示經由同類型或不同類型單體聚合所製備之聚合化合物。如此通稱聚合物涵蓋均聚物，均聚物通常用來指只由一類型單體所製備之聚合物及如後文定義之異種聚合物或共聚物等詞。

「異種共聚物」及「共聚物」表示經由至少兩種不同型單體聚合所製備之聚合物。此等通稱包括典型共聚物亦即由兩種不同型單體所製備之聚合物，及包括由多於兩種不同型單體所製備之聚合物例如三聚物、四聚物等。

「聚烯烴」等術語表示由一種或多種單純烯烴單體例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等衍生得之聚合物。烯烴單體可經取代或未經取代，若經取代則取代基可有寬廣變化。用於本發明之目的，經取代之烯烴單體包括VTMS、乙酸乙烯酯、C₂₋₆烷基丙烯酸酯、共軛二烯及非共軛二烯、聚烯、乙烯基矽氧烷、一氧化碳及炔屬化合物。若聚烯烴欲含有不飽和度，則共聚單體中之至少一者較佳為至少一種非共軛二烯諸如1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、1,13-十四碳二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、9-甲基-1,8-癸二烯等，或

式 $\text{CH}_2=\text{CH}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 之矽氧烷其中n至少為1。多種聚烯烴為熱塑性，用於本發明之目的，聚烯烴包括橡膠相。聚烯烴包括但非限於聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚異戊間二烯及其多種異種共聚物。

5 「高壓聚烯烴」等詞表示已經於高壓條件例如於至少70 MPa (10,000 psi)之壓力下製造之聚烯烴。代表性高壓聚烯烴為藉USP 6,407,191及6,569,962所述高壓方法製造之聚烯烴。

「經矽烷改性之聚烯烴」等詞表示包含矽烷官能基之聚
10 烯烴。存在有矽烷官能基作為聚烯烴之一部分可為經矽烷取代之烯烴單體(例如VTMS)合併入聚合物主鏈的結果，或經由矽烷官能基接枝至聚合物主鏈的結果。

「經矽烷接枝之聚烯烴」等詞表示經由接枝矽烷官能基至聚烯烴聚合物主鏈之方法所製備之含矽烷之聚烯烴，例
15 如說明於USP 3,646,155或6,048,935。

「乙烯基矽烷-烯烴共聚物」等詞表示經由將烯烴包括但非限於乙烯與烯屬不飽和矽烷化合物，亦即含有一個或多個可水解基團之乙烯基矽烷單體諸如VTMS共聚合所製備之共聚物，例如說明於USP 4,413,066。

20 「斥水性聚醚多元醇」等詞表示平衡於100%濕度及周圍條件下，將吸收10 wt%或以下之水之聚醚多元醇。舉例言之裕康PE-305為斥水性(以丙烯為主之聚醚多元醇)；而裕康PE-320為親水性(以乙烯為主之聚醚多元醇)。

「以化學式為特徵」一詞絕非意圖為限制性，使用方式

係與常用之「包含」一詞相同。「各自分別選擇」一詞係用來指示R基，例如R及R¹為相同或相異(例如R及R¹可為烴基；或R為烴基及R¹為經惰性取代之烴基)。單數用途包括多數用途，反之亦然。稱名之R基基團具有技藝界認知與該名稱之R基相對應之結構式。此等定義僅供補充及舉例說明但非排除熟諳技藝人士已知之定義。

「烴基」表示典型含有1至30個碳原子，較佳1至24個碳原子及最佳1至12個碳原子之一價烴基，包括分支或未分支、飽和或不飽和物種諸如烷基、烯基、芳基等。

「經惰性取代之烴基」等詞表示經以一個或多個取代基原子或基團取代之烴基，該等取代基原子或基團不會非期望地干擾所得偶合聚合物(例如芳香族化合物)之期望之反應或期望之性質。

「端帽基團」、「端帽基」等詞表示於本發明之HPLDPE或其他聚烯烴之硬化或交聯過程中不會與所存在的其他反應物或產物反應之基團或基，包括但非限於烷基(例如C₁₋₂₀烷基較佳為C₁₋₈烷基)、酯基及胺基甲羧基。

「烷基」表示直鏈、分支或未分支飽和烴基。適當烷基例如包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、異丁基(或2-甲基丙基)、己基、辛基等。於本發明之特定實施例中，烷基含有1至200，通常為1至50，更典型為1至20及又更典型為1至12個碳原子。

「芳基」表示單一芳香環或多個芳香環彼此共同稠合、共價鏈接或鏈接至一個共通基團，諸如亞甲基部分或伸乙

基部分之芳香族取代基。芳香環包括苯基、萘基、蒽基、聯苯基等。於特定實施例中，芳基含1至200個碳原子，1至50個碳原子或1至20個碳原子。

- 「高壓低密度聚乙烯」、「HPLDPE」等詞表示含有藉由
 5 由基聚合反應於至少70 MPa (10,000 psi)壓力下所製備之含長鏈分支(LCB)聚合物之乙烯均聚物或共聚物。若為共聚物，則共聚單體可為可供與乙烯單體聚合之烯屬基團之任何分子，但典型至少一個 C_{3-20} α 烯烴，更典型至少一個 C_{3-12} α 烯烴。較佳 α 烯烴包括丙烯、1-丁烯、1-己烯及1-辛烯。
- 10 HPLDPE聚合物之內文中，「長鏈分支」、「LCB」等詞例如表示由聚合物主鏈伸出之分支鏈，該分支鏈包含多於一個碳原子。若HPLDPE為共聚物，則LCB包含比與乙烯共聚合之最長共聚單體總長度減兩個碳多一個碳。例如於乙烯/1-辛烯HPLDPE聚合物中，LCB至少長7個碳原子。實際上，
 15 LCB係比共聚單體結合入聚合物主鏈所得之支鏈更長。HPLDPE之聚合物主鏈包含偶合的乙烯單元。

- 「摻合物」、「聚合物摻合物」等詞表示兩種或多種聚合物之攪合物。此種摻合物可相溶混或可不相溶混。此種摻合物可相分離或可未相分離。由穿透式電子光譜術、光散
 20 射、x光散射及技藝界已知之任何其他方法測定，此種摻合物可含有或可未含有一個或多個領域配置。

「組成物」等詞表示兩種或多種組分之混合物或摻合物。於可製造電纜鞘套或其他製造物件之材料混合物或摻合物之內文中，組成物包括混合物之全部組分，例如經矽

烷改性之聚烯烴、潤滑劑、填充劑及任何其他添加劑諸如
 固化催化劑、抗氧化劑、阻燃劑等。

「催化用量」表示促進兩種組分於可檢測之程度，較佳
 於商業上可接受程度反應所需之數量。

- 5 「重量平均分子量」(Mw)及「數目平均分子量」(Mn)
 為技藝界眾所周知且可藉例如WO 2004/031250 A1所述之
 凝膠滲透層析術測定。

潤滑劑：

- 於一個實施例中，本發明係關於用於壓縮機之潤滑
 10 劑。潤滑劑為具有單一羥基官能基或不含任何羥基官能基
 之斥水性聚醚多元醇。聚醚一-羥基或無-羥基官能基潤滑
 劑，具有比含等量之多羥基官能基聚環氧乙烷更高的碳含
 量，且可藉下式特徵化：



- 15 其中R為氫或C₁₋₂₀烴基或經惰性取代之烴基，R₁分別為氫或
 C₁₋₂₀烴基或經惰性取代之烴基，R₂為端帽基及n為2-1000之
 整數。於一個實施例中，端帽基為烷基或經惰性取代之烷基。

- 聚醚多元醇可經由環氧基(環狀醚類)經催化添加至起
 始劑而製造。環狀醚類包括但非限於環氧丙烷(PO)、環氧
 20 乙烷(EO)、環氧丁烷、環氧苯乙烯、環氧環己烯及兩種或
 多種此等氧化物之混合物。此等氧化物與含活性氫化合物
 反應，後者稱作為起始劑，包括但非限於水、二醇類、多
 元醇類及胺類；如此多種不同結構、鏈長度及分子量之組
 成物為可能。經由選擇適當氧化物、起始劑及反應條件及

催化劑，可合成由低分子量聚二醇至高分子量樹脂之一系列聚醚多元醇。

聚醚多元醇於工業上可經由使用鹼催化劑包括但非限於氫氧化鉀(KOH)，環氧烷加成聚合至多官能起始化合物
5 包括但非限於醇類、酸類或胺類而於工業上製備(例如參考 Gum, Riese & Ulrich(編輯)：「反應聚合物」，Hanser Verlag，慕尼黑1992年，75-96頁)。於加成聚合完成後，使用任一種適當方法包括但非限於中和、蒸餾及過濾，從聚醚多元醇中移出鹼性催化劑。此外，隨著鏈長度的增加，
10 藉鹼催化所製備之聚醚多元醇導致以雙鍵結束之單官能聚醚數目的增加。

經由添加多當量環氧化物至低分子量一羥基起始劑可形成一羥基聚醚多元醇。一羥基起始劑包括但非限於甲醇、乙醇、酚類、丙烯醇、長鏈醇及兩種或多種醇之各種
15 混合物。適當環氧化物包括前述者。環氧化物可使用眾所周知之技術及多種催化劑聚合，催化劑包括但非限於鹼金屬、鹼金屬氫氧化物及烷氧化物、雙金屬氰化物錯合物。經由首先製造二醇或三醇，然後將其餘羥基中之全部(一者除外)轉成醚基、酯基或其他非反應性基團也可製造一羥基
20 起始劑。

本發明中有一羥基聚醚之Mw係於100至3000，較佳由200至2200之範圍。其他環氧烷或環氧烷摻合物也有用，包括但非限於2000 Mw之一羥基官能基丁醇起始之環氧丙烷。不含羥基官能基之聚醚多元醇超高壓縮機潤滑劑

包括前述之酸版本、異氰酸酯版本及以碳為端帽基之版本。環氧烷及環氧烷摻合物可使用技藝界眾所周知之方法製備。

高壓低密度聚乙烯(HPLDPE)：

- 5 較佳聚烯烴為HPLDPE，係於反應器內於較高壓力下製造；前文討論之潤滑劑可用於製造HPLDPE。高壓低密度聚乙烯之分子結構高度複雜，於其簡單積木配置上的排列變化大致為無限。高壓樹脂之特徵為具有錯綜複雜之長鏈分支分子架構。此等長鏈分支對樹脂之熔體流變學有重大影響。高壓低密度聚乙烯樹脂也具有可控制樹脂結晶度(密度)
- 10 之通常長1個至8個碳原子之短鏈分支範圍。此等短鏈分支之頻次分布為平均大部分鏈具有相等分支數目。高壓低密度聚乙烯之特徵性短鏈分支分布可視為狹窄。

- HPLDPE 聚合物之Mw典型至少為30,000，更典型至少
- 15 為40,000及又更典型至少為50,000。本發明之HPLDPE 聚合物之最大Mw典型不超過750,000，更典型不超過500,000及又更典型不超過400,000。此等聚合物之分子量分布或聚合散度或Mw/Mn典型為3至7，更典型為3至6及較佳為2.5至5。

- 本發明之HPLDPE聚合物之熔體指數(MI)典型至少為
- 20 0.03，更典型至少為0.05及又更典型至少為0.1。本發明之HPLDPE 聚合物之最大MI典型不超過50，更典型不超過約30及甚至更典型不超過20。MI係藉ASTM D1238 (條件E) (190 °C/2.16千克)測定。

此等聚合物之密度典型為0.900至0.950，更典型為

0.905至0.945及較佳為0.910至0.940。密度係根據美國測試與材料學會(ASTM)程序ASTM D792-00方法B測定。

用於實施本發明之高壓聚合法為技藝界眾所周知。例如參考USP 6,407,191及6,569,962。大部分商用高密度聚乙烯係於厚重壁的高壓鍋或管形反應器內於高達40,000磅/平方吋(psi)或更高之壓力下聚合。溫度典型為70°C至320°C，較佳為100°C至320°C及更佳為120°C至320°C。若HPLDPE為共聚物，則以乙烯與共聚單體之組合重量為基準，共聚單體之用量典型為0.5至35，較佳為2至30及更佳為5至25重量百分比。調聚物及其他製程添加劑也可如所期望以已知數量及已知方式使用。

用於中電壓及高電壓絕緣之聚烯烴：

於本發明之變化例中，具有一羥基官能基或不含任何羥基官能基之聚醚多元醇可用於中電壓(3至60千伏特)及高電壓(大於60千伏特)絕緣之聚烯烴的製造上。聚烯烴聚合物包含具有熔體指數(MI, I₂)由0.1至50克/10分鐘(g/10 min)及密度由0.85至0.95克/立方厘米(g/cc)之至少一種樹脂或其摻合物。典型聚烯烴包括高密度聚乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯及乙烯/丙烯酸乙酯。密度係藉ASTM D-792之程序測定，熔體指數係藉ASTM D-1238 (190°C/2.16千克)測定。

於另一個實施例中，聚烯烴聚合物包括但非限於以共聚物重量為基準，具有至少5 wt%之酯含量之乙烯與不飽和酯之共聚物。酯含量常高達80 wt%，於此種濃度時，主要單體為酯。

於又另一個實施例中，酯含量為10 wt%至40 wt%之範圍。重量百分比係以共聚物之總重為基準。不飽和酯之實例為乙烯酯及丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。乙烯/不飽和酯共聚物通常係藉習知高壓方法製造。共聚物具有密度於0.900至0.990 g/cc之範圍。於又另一個實施例中，共聚物具有密度於0.920至0.950 g/cc之範圍。共聚物也具有熔體指數於1至100 g/10 min之範圍。於又另一個實施例中，共聚物可具有熔體指數於5至50 g/min之範圍。

酯可含4至20個碳原子，較佳為4至7個碳原子。乙烯酯之實例為乙酸乙烯酯；丁酸乙烯酯；特戊酸乙烯酯；辛壬酸乙烯酯；新癸酸乙烯酯；及2-乙基己酸乙烯酯。丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之實例為丙烯酸甲酯；丙烯酸乙酯；丙烯酸第三丁酯；丙烯酸正丁酯；丙烯酸異丙酯；丙烯酸己酯；丙烯酸癸酯；丙烯酸月桂酯；丙烯酸2-乙基己酯；甲基丙烯酸月桂酯；甲基丙烯酸肉豆蔻酯；甲基丙烯酸棕櫚酯；甲基丙烯酸硬脂酯；3-甲基丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷；3-甲基丙烯酸醯氧基丙基三乙氧基矽烷；甲基丙烯酸環己酯；甲基丙烯酸正己酯；甲基丙烯酸異癸酯；甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯；甲基丙烯酸四氫糠酯；甲基丙烯酸辛酯；甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯；甲基丙烯酸異冰片酯；甲基丙烯酸異辛酯；甲基丙烯酸異辛酯及甲基丙烯酸油酯。以丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯及丙烯酸正丁酯及丙烯酸第三丁酯為佳。於丙烯酸烷酯及甲基丙烯酸烷酯之情況下，烷基含1至8個碳原子且較佳含1至4個碳原子。烷基可經以氧

基烷基三烷氧基矽烷取代。

- 聚烯烴聚合物之其他實例為聚丙烯；聚丙烯共聚物；聚丁烯；聚丁烯共聚物；帶有乙烯共聚單體少於50莫耳百分比但大於0莫耳百分比之高度短鏈分支 α 烯烴共聚物；聚
- 5 異戊間二烯；聚丁二烯；EPR (乙烯共聚合丙烯)；EPDM (乙烯共聚合丙烯及二烯諸如己二烯、二環戊二烯或亞乙基原冰片烯)；乙烯與含3至20個碳原子之共聚物諸如乙烯/辛烯共聚物；乙烯、 α 烯烴及二烯(較佳為非共軛二烯)之三聚物；乙烯、 α 烯烴及不飽和酯之三聚物、乙烯與乙烯基-三
- 10 烷氧基矽烷之共聚物；乙烯、乙烯基-三烷氧基矽烷及不飽和酯之三聚物；或乙烯與丙烯腈或順丁烯二酸酯中之一者或多者之共聚物。

- 本發明之聚烯烴聚合物也包括乙烯-乙酸乙酯、乙烯-乙酸乙烯酯、乙烯醚、乙酸乙烯酯、丙烯酸丁酯、乙烯-乙
- 15 烯醚、及甲基乙烯基醚。市售乙烯-乙酸乙烯酯之一個實例為得自陶氏化學公司之安普利菲(AMPLIFY) 101。

- 本發明之聚烯烴聚合物包括但非限於包含至少50莫耳%單位衍生自丙烯及差額係衍生自含至多20，較佳至多12及更佳至多8個碳原子之至少一種 α 烯烴之單位之聚丙烯
- 20 共聚物；至少50莫耳%單位衍生自乙烯及差額係衍生自含至多20，較佳至多12且及更佳至多8個碳原子之至少一種 α 烯烴之單位之聚乙烯共聚物。

可用於實施本發明之聚烯烴共聚物包括以一種共聚物之重量為基準，具有15，較佳至少20及又更佳至少25重量

百分比(wt%)之 α 烯烴含量之乙烯/ α 烯烴異種共聚物。以異種共聚物重量為基準，此等異種共聚物典型具有 α 烯烴含量少於50，較佳少於45及更佳少於40及又更佳少於35 wt%。 α 烯烴含量係使用Randall所述程序藉 ^{13}C 核磁共振(NMR)光譜術測定(Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3) 5 測定)。大致上，異種共聚物之 α 烯烴含量愈高，則密度愈低且該異種共聚物更佳為非晶型，如此轉換成具有用於保護性絕緣層之期望的物理及化學性質。

α 烯烴較佳為 C_{3-20} 線性、分支或環狀 α 烯烴。 C_{3-20} α 10 烯烴之實例包括丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、及1-十八碳烯。 α 烯烴也可含有環狀結構諸如環己烷或環戊烷，結果獲得 α 烯烴諸如3-環己基-1-丙烯(丙烯基環己烷)及乙烯基環己烷。雖然於該術語之傳統定義並非 α 烯烴， 15 但用於本發明之目的某些環狀烯烴諸如原冰片烯及相關之烯烴，特別為5-亞乙基-2-原冰片烯為 α 烯烴且可用於替代部分或全部前述 α 烯烴。同理，苯乙烯及其相關烯烴(例如 α 甲基苯乙烯等)為用於本發明之目的之 α 烯烴。聚烯烴共聚物之說明例包括乙烯/丙烯、乙烯/丁烯、乙烯/1-己烯、乙 20 烯/1-辛烯、乙烯/苯乙烯等。三聚物之說明例包括乙烯/丙烯/1-辛烯、乙烯/丙烯/丁烯、乙烯/丁烯/1-辛烯、乙烯/丙烯/二烯單體(EPDM)及乙烯/丁烯/苯乙烯。共聚物可為隨機共聚物或嵌段共聚物。

用於實施本發明之聚烯烴可單獨使用或與一種或多種

其他聚烯烴組合使用，例如彼此之單體組成及含量、催化製法等不同之兩種或多種聚烯烴聚合物之摻合物。若聚烯烴為兩種或多種聚烯烴之摻合物，則聚烯烴可藉任一種反應器內方法或反應器後方法摻混。反應器內摻混法優於反應器後摻混法，使用多個容器串聯之方法係由於反應器內摻混法。此等反應器內進給相同催化劑，但於不同條件下操作，例如不同反應物濃度、溫度、壓力等或於相同條件操作但進給不同催化劑。

矽烷交聯劑：

任一種共聚合或接枝至或有效交聯聚烯烴共聚物之矽烷皆可用於實施本發明。適當矽烷包括不飽和矽烷其包含一個烯屬不飽和烴基諸如乙烯基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、環己烯基或 γ (甲基)丙烯氧基丙烯基及可水解基團諸如烴氧基、烴羰氧基或烴基胺基。可水解基團之實例包括甲氧基、乙氧基、甲醯氧基、乙醯氧基、丙醯氧基、及烷基胺基或芳基胺基。較佳矽烷為可接枝至聚合物上之不飽和烴氧基矽烷。此等矽烷及其製法更完整說明於USP 5,266,627。乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 γ (甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷及此等矽烷之混合物為供本發明使用之較佳矽烷交聯劑。若存在有填充劑，則較佳交聯劑包括乙烯基三乙氧基矽烷。

用於實施本發明之矽烷交聯劑用量可有寬廣變化，用量係取決於聚合物本質、矽烷、加工條件接枝效率、最終用途及類似因素，但典型使用每百份數字至少0.5較佳至少

0.7份(phr)。考量方便性及經濟，通常用於實施本發明之矽烷交聯劑最大用量之兩項主要限制以及典型地，矽烷交聯劑之最大用量不超過5 phr且較佳不超過2 phr。如用於每百份樹脂之份數或phr，「樹脂」表示聚烯烴聚合物。

- 5 矽烷交聯劑可藉任一種方便方法接枝於聚合物上或共聚合入聚合物內，該方法典型係於自由基起始劑例如過氧化物及偶氮化合物存在下或藉游離輻射等。以有機起始劑為佳，諸如過氧化物起始劑中之任一者，例如過氧化二異丙苯、過氧化二-第三丁基、過苯甲酸第三丁酯、過氧化苯
- 10 甲醯、異丙苯過氧氫、過辛酸第三丁酯、過氧化異丁酮、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、過氧化月桂醯及過乙酸第三丁酯。適當偶氮化合物為亞硝酸偶氮二異丁酯。起始劑用量可改變，但典型之存在量至少為0.04 phr且較佳至少為0.06 phr。典型地，起始劑不超過0.15 phr且較
- 15 佳不超過0.10 phr。矽烷交聯劑對起始劑之比可有寬廣變化，但典型交聯劑起始劑之比為10:1至30:1且較佳為18:1至24:1。

- 雖然任一種習知方法皆可用於將矽烷交聯劑接枝至聚烯烴聚合物，但一種較佳方法係於反應器擠塑機諸如巴斯
- 20 (Buss)混練機之第一階段將二者與起始劑摻混。接枝條件可改變，但依據駐留時間及起始劑半生期而定，熔體溫度典型為160°C至260°C且較佳為190°C至230°C。於高壓系統中矽烷可與聚烯烴(如前文說明)共聚合。

催化劑：

- 包含經矽烷改性之聚烯烴及有單一羥基官能基或不含任何羥基官能基之聚醚多元醇之本發明組成物也包含促進聚烯烴之交聯之催化劑，較佳為催化用量之路易斯酸或布朗司德-羅利酸。路易斯酸為可接受一對電子且形成配位共價鍵之任何路易斯酸。路易斯酸可為任一種親電子基團(包括 H^+)。布朗司德-羅利酸定義為傾向於喪失一個 H^+ 或施予一個 H^+ 之任何酸類別。全部布朗司德-羅利酸皆為路易斯酸。較佳催化劑為錫催化劑，其包括但非限於含有 $Sn-O-X$ 件之該類型催化劑，此處X為氫、Cl、Br、 SnR_3 及 $(O)R$ 其中R為烷基。錫催化劑包括但非限於二月桂酸二丁基錫及辛酸亞錫。催化劑係占組成物至少0.001%，較佳至少0.01%及更佳至少0.02%重量比。組成物中催化劑之最大含量之唯一極限為經濟上可實用性(例如減少退貨)所加諸的限制，典型最大量係占組成物少於5%，較佳少於2.5%及更佳少於1%重量比。
- 15 聚合物組成物：

- 由其製造電纜鞘套或其他製造物件之聚合物組成物包含經矽烷改性之聚烯烴、有單一羥基官能基或不含任何羥基官能基之聚醚多元醇及催化劑。有單一羥基官能基或不含任何羥基官能基之聚醚多元醇超高壓壓縮機潤滑劑係占組成物典型低於300 ppm，較佳低於100 ppm。

使用如前述聚合物組成物製備電纜鞘套包括但非限於絕緣夾套比較包含有多羥基官能基之聚醚多元醇之聚合物組成物，前者將減少經矽烷改性之聚烯烴及其他醇反應性高壓聚烯烴之過早交聯。此外，經由使用有單一羥基官能

基或不含任何羥基官能基之聚醚多元醇比較使用含多羥基官能基之聚醚多元醇，前者將降低潤滑劑之極性。

固化典型可藉交聯催化劑提升，任一種可提供此項功能之催化劑皆可用於本發明。此等催化劑通常包括有機鹼、羧酸及有機金屬化合物包括有機鈦酸鹽及錯合物或鉛、鈷、鐵、鎳、鋅及錫之羧酸鹽。二月桂酸二丁基錫、順丁烯二酸二辛基錫、二乙酸二丁基錫、二辛酸二丁基錫、乙酸亞錫、辛酸亞錫、環烷酸鉛、辛酸鋅、磺烷酸鈷等。以羧酸錫特別為二月桂酸二丁基錫及順丁基酸二辛基錫為特別有用。催化劑(或催化劑混合物)係以催化量典型為0.015 phr至2 phr存在於該組成物。

由其製成電纜鞘套或其他製造物件之聚合物組成物可經填充或未經填充。若經填充，則填充劑之存在量不應超過造成經矽烷改性之聚烯烴之電氣性質及/或機械性質降級之數量。典型地，以聚合物重量為基準，填充劑之存在量為0至60較佳為0至30重量百分比(wt%)。代表性填充劑包括黏土、氫氧化鎂、二氧化矽、碳酸鈣。於其中存在有填充劑之本發明之較佳實施例中，填充劑係經以可防止或延遲填充劑干擾矽烷固化反應之任何傾向之材料塗覆。硬脂酸為此種填充劑塗覆層之說明例。

其他添加劑可用於本發明之聚合物組成物之製備或可存在於本發明之聚合物組成物，此等添加劑包括但非限於抗氧化劑、加工助劑、顏料及潤滑劑。

聚烯烴含潤滑劑聚合物之混料可藉熟諳技藝人士已知

之標準手段進行。混料設備之實例為內部批料混合器諸如班伯利(Banbury)或保齡(Bolling)內部混合器。另外，可使用連續單螺桿混合器或雙螺桿混合器諸如法拉(Farrel)連續混合器、華納及弗雷德(Werner and Pfleiderer)雙螺桿混合器
5 或巴斯混練連續擠塑機。所使用之混合器類型及混合器操作條件將影響組成物之性質諸如黏度、體積電阻係數及擠塑後表面之光滑度。

製造物件：

本發明之聚合物組成物可以已知數量及藉已知方法施
10 用於電纜上作為鞘套(例如使用USP 5,246,783及4,144,202所述之設備及方法)。典型地，聚合物組成物係於裝配有電纜塗覆壓模之反應器-擠塑機內進行，組成物組分調配後，電纜抽拉通過壓模時組成物擠塑於電纜上。於本發明之較佳實施例中，其中聚烯烴聚合物為具有熔體指數(I_2 為1至7
15 g/10 min)之實質線性乙烯聚合物，塗覆於電纜上之絕緣鞘套將於周圍溫度於1至10日固化。

其他可由本發明之聚合物組成物特別於高壓及/或升高濕度條件下製備之製造物件包括纖維、薄帶、薄片、帶狀物管、管路、耐候剝離層、密封層、氣密墊、泡沫體、
20 足著物及風箱。此等物件可使用已知之設備及技術製造。

下列實例進一步舉例說明本發明。除非另行陳述，否則全部份數及百分比皆為以重量計。

特定實施例

實例1：

研究由裕康PE-320製成之矽烷-聚乙烯共聚物及使用PE-305屬於一種一羥基潤滑劑製成之矽烷-聚乙烯共聚物之過早交聯性質或焦燒性質。裕康PE-320為由以聚伸烷基二醇為主之備料聚合物所製成之合成潤滑劑。裕康PE-320
5 為羥基雙官能及親水性二者。PE-305為使用環氧丙烷製造之斥水性一羥基潤滑劑，且係得自陶氏化學公司。

較高濃度之裕康PE-320添加至DFDA-5451 NT(乙烯-三甲氧基矽烷共聚物)。得自陶氏化學公司之催化劑母批料DGDA-1140也添加，但使用任一種路易士酸或布朗士德酸
10 作為催化劑。DFDA-5451 NT為反應器所製造之乙烯與乙烯基三甲氧基矽烷之共聚物，其係得自陶氏化學公司。如圖所示，隨著裕康PE-320添加量的增加，藉扭矩(MH-ML)的增高觀察到交聯增加。觀察得最大扭矩出現於1%裕康PE-320。相反地，於最高濃度(1%)單官能潤滑劑PE-305，
15 扭矩係於基準線亦即不含裕康PE-320時相同。使用單官能潤滑劑所製成之乙烯-三甲氧基矽烷共聚物(DFDA-5451 NT)比較由裕康PE-320所製備之DFDA-5451 NT，前者具有大為減低的焦燒(過早交聯)。其他實驗室研究顯示裕康PE-320可焦燒DFDA-5451 NT，而以一羥基官能基PO為主
20 之潤滑劑不會焦燒DFDA-5451 NT(資料未顯示)。

雖然已經藉前文說明書詳細說明本發明之細節，但此等細節僅供舉例說明之用而非視為圍限如下隨附之申請專利範圍。全部美國專利案、已核准之美國專利申請案及美國專利申請公告案皆以引用方式併入此處。

【圖式簡單說明】

- 第1圖為線圖，報告DFDA 5451 NT乃聚乙烯可水分固化乙烯基三甲氧基矽烷(VTMS)共聚物及得自陶氏化學公司之5% DGDA-1140催化劑母批料於各種不同裕康PE-320
- 5 超高壓壓縮機潤滑劑百分比時之交聯性質。

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

一種經由使用包含不多於一個羥基官能基之聚醚多元醇作為超高壓壓縮機之潤滑劑，用於該製法中協助高壓的產生來改良用於製造聚烯烴之高壓製造方法。

六、英文發明摘要：

The high pressure manufacturing process for making a polyolefin is improved by using as a lubricant for the hypercompressors used in the process to assist in the generation of the high pressure a polyether polyol comprising no more than one hydroxyl functionality.

十、申請專利範圍：

1. 一種用於製造聚烯烴之改良式高壓方法，該方法之高壓至少部分係透過超高壓壓縮機的使用而形成，改良部分包含使用包含不多於一個羥基官能基之聚醚多元醇作為該超高壓壓縮機之潤滑劑。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該潤滑劑包含含有不多於一個羥基官能基之聚醚多元醇，其具有下式：



其中R為氫或C₁₋₂₀烴基(hydrocarbyl)或經惰性取代之烴基，R₁分別為氫或C₁₋₂₀烴基或經惰性取代之烴基，R₂為端帽基(end-capping group)及n為2-1000之整數。

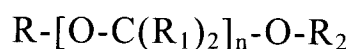
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該端帽基為烷基或經惰性取代之烷基。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中R為C₁₋₂₀烴基或經惰性取代之烴基。
5. 如申請專利範圍第3項之方法，其中R為氫。
6. 一種含有包含不多於一個羥基官能基之聚醚多元醇作為潤滑劑之超高壓壓縮機。
7. 如申請專利範圍第6項之超高壓壓縮機，其中該潤滑劑包含含有不多於一個羥基官能基之聚醚多元醇，其具有下式：



其中R為氫或C₁₋₂₀烴基或經惰性取代之烴基，R₁分別為氫或C₁₋₂₀烴基或經惰性取代之烴基，R₂為端帽基及n為

2-1000之整數。

8. 一種高壓反應物質，包含烯烴單體、聚合起始劑及包含不多於一個羥基官能基之聚醚多元醇。
9. 如申請專利範圍第8項之反應物質，其中該聚醚多元醇之存在量係小於100 ppm。
10. 如申請專利範圍第9項之反應物質，其中該聚醚多元醇具有下式：



其中R為氫或C₁₋₂₀烴基或經惰性取代之烴基，R₁分別為氫或C₁₋₂₀烴基或經惰性取代之烴基，R₂為端帽基及n為2-1000之整數。

11. 一種組成物，包含(i)高壓聚烯烴及(ii)包含不多於一個羥基官能基之聚醚多元醇。
12. 如申請專利範圍第11項之組成物，其中該聚醚多元醇之存在量係小於100 ppm。
13. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中該聚醚多元醇具有下式：

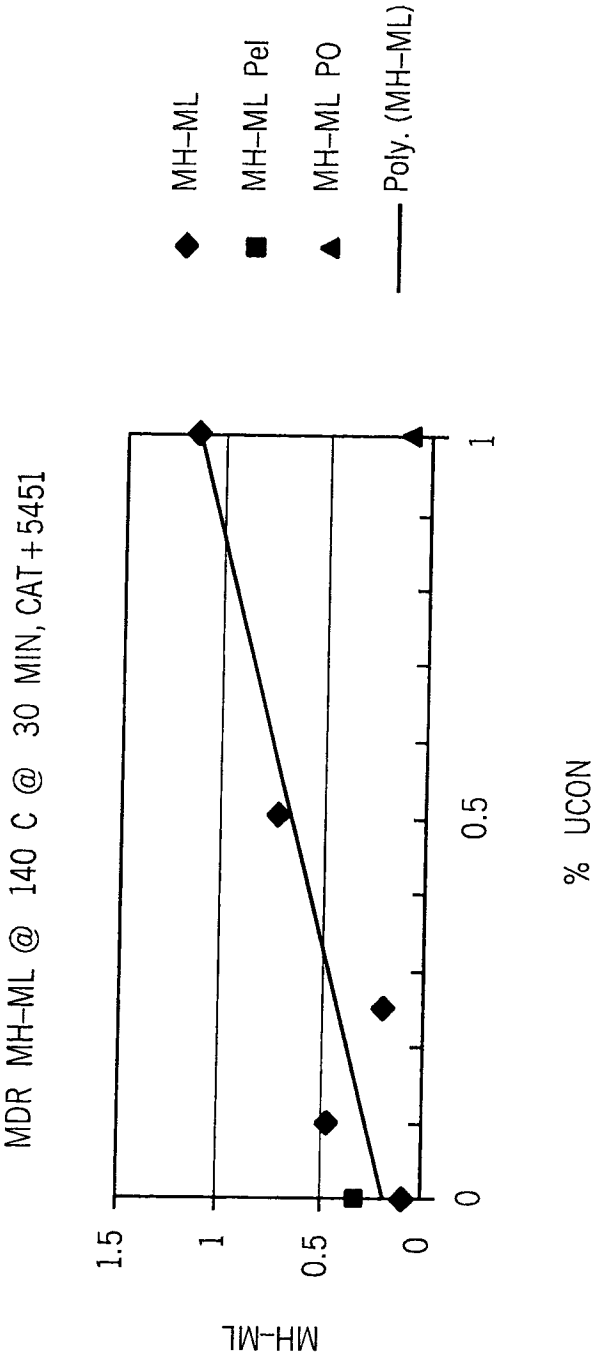


其中R為氫或C₁₋₂₀烴基或經惰性取代之烴基，R₁分別為氫或C₁₋₂₀烴基或經惰性取代之烴基，R₂為端帽基及n為2-1000之整數。

14. 如申請專利範圍第13項之組成物，其中該高壓聚烯烴為高壓低密度聚乙烯(HPLDPE)。
15. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中該高壓聚烯烴為

經矽烷改性之聚烯烴。

16. 如申請專利範圍第15項之組成物，進一步包含催化數量之路易士酸。
17. 如申請專利範圍第16項之組成物，其中該催化劑包含錫，且以組成物之重量為基準，以至少0.001%之數量存在於該組成物。
18. 一種經擠塑或經模製之物件，包含已交聯之高壓聚烯烴及包含不多於一個羥基官能基之聚醚多元醇。
19. 如申請專利範圍第18項之物件，其係呈電纜鞘套形式。
20. 如申請專利範圍第18項之物件，其係呈電纜之絕緣層形式。



第 1 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：