

發明專利說明書

200535181

(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：93140663

※申請日期：93.12.24

※IPC 分類：C08L101/00, C08K5/14, 5/3435

一、發明名稱：(中文/英文)

C08G18/00

聚合物之自由基啟始型交聯作用

FREE-RADICAL-INITIATED CROSSLINKING OF 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)

泰勒 葛拉漢 E./TAYLOR, GRAHAM E.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州密德蘭市·華盛頓街1790號大樓

Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, USA

國籍：(中文/英文)

美國/USA

三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 查德哈里 柏哈瑞特 I./CHAUDHARY, BHARAT I.

2. 張潤華/CHEUNG, YUNWA W.

3. 庫塔拉 蘭道爾 M./CUNTALA, RANDALL M.

4. 艾瑟希爾 蒙哈梅德/ESSEGHIR, MOHAMED

5. 克里爾 約翰/KLIER, JOHN

國籍：(中文/英文)

美國/USA

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： 年 月 日。

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; 2003,12,24; 60/532,491

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

本發明係關於一種進行自由基反應的聚合物系統，其
5 想要引進一獨特的自由基啟始型交聯作用。

【先前技術】

發明背景

一些聚合物可進行自由基反應。那些反應有某些會有
諸如降解或碳碳交聯的缺點。對能促進有益的自由基啟始
10 型交聯反應，同時可減少有害的反應之衝擊已有需求。

聚烯烴時常會接受無選擇性自由基化學反應。例如，
自由基化學反應可在高溫下降解分子量(特別是在包含三
級氫的聚合物(諸如聚丙烯及聚苯乙烯)中)。自由基化學反
應可額外地促進碳碳交聯，而造成經交聯的聚合物具有受
15 限的物理性質。

關於聚丙烯，該聚合物的自由基降解可描述為鏈斷
裂、聚合物的分子量降低及其熔流速率增加。因為斷裂不
均勻，故分子量分佈會增加，如較低分子量的聚合物鏈在
技藝中會指為形成“尾巴”。

20 關於聚乙烯，該自由基碳碳交聯作用會產生具有受限
的物理性質之交聯聚合物。想要引進獨特的交聯作用且提
供一具有獨特的物理性質之交聯聚合物。

想要製備一自由基交聯的聚合物，該聚合物沒有鏈斷
裂或碳碳交聯作用。若該聚合物經鹵化，亦想要該聚合物

不會進行脫鹵化氫作用。

當該聚合物進行交聯反應時，亦想要控制其分子結構。

【發明內容】

發明概要

- 5 本發明為一種可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物。所產生之碳-FRTS-碳交聯聚合物可從至少一種在自由
- 基形成後會優先降解或碳碳交聯的聚合物來製備。本發明
- 准許抑制該優先反應，同時准許該聚合物透過自由基捕捉
- 物種來碳-FRTS-碳交聯。抑制該不想要的降解或碳碳交聯
- 10 反應及准許想要的碳-FRTS-碳交聯反應可產生一獨特的交
- 聯聚合物。

- 本發明可有用地使用於電線及電纜、鞋類、薄膜(例如
- 溫室、收縮及彈性)、工程熱塑性、高填充、阻燃劑、反應
- 性化合、熱塑性彈性體、熱塑性硫化橡膠、汽車、硫化橡
- 15 膠替代品、建築物、汽車、傢俱、泡沫塑料、潤溼、黏著
- 劑、可繪畫的基板、可染色的聚烯烴、溼氣硬化、奈米組
- 成物、相容的、蠟、研光的薄片、醫療的、分散劑、共擠
- 壓、水泥/塑膠強化、食物包裝、不織物、紙改質、多層容
- 器、體育用品、經定向的結構及表面處理應用。

20 圖式簡單說明

第1圖為在182°C下，含及不含多官能基自由基捕捉物種之自由基啟始型可交聯的聚合組成物之扭力時間曲線圖。

第2圖為在182°C下，含有多官能基自由基捕捉物種之

自由基啟始型可交聯的聚合組成物之扭力時間曲線圖。

第3圖為在182°C下，含及不含多官能基自由基捕捉物種之自由基啟始型可交聯的聚合組成物之扭力時間曲線圖。

【實施方式】

5 較佳實施例之詳細說明

如使用於本文，“碳-FRTS-碳耦合鍵結”意謂著在一聚合物分子的碳、一自由基捕捉物種及另一個聚合物分子的碳間所形成之共價鍵。在形成碳-FRTS-碳耦合鍵結(交聯)之前，該自由基捕捉物種具有至少二個捕捉位置。該自由
10 基捕捉物種會在該二個捕捉位置處接枝至該聚合物分子。

所產生的碳-FRTS-碳交聯聚合物之凝膠含量(如藉由二甲苯萃取來測量(ASTM 2765))大於約10重量百分比比較佳，大於約30重量百分比更佳，大於約50重量百分比甚至更佳及大於約70重量百分比最佳。該碳-FRTS-碳交聯聚合
15 物的凝膠含量大於該基礎聚合物(未交聯的聚合物)之凝膠含量至少絕對10重量百分比。

再者，該碳-FRTS-碳交聯聚合物的交聯密度將根據該聚合物的模數來決定。碳-FRTS-碳交聯聚合物的最大扭力至少為最小扭力的約1.30倍較佳，此二扭力可藉由一移動
20 沖模流變計，在該聚合物的交聯溫度、每分鐘100循環的頻率及0.5弧度下測量。

$$M_H \geq 1.30 \times M_L$$

當該聚合物的最大扭力在交聯溫度處亦約與其最後扭力相同時且達成最終交聯密度者更佳。

如使用於本文，“經控制幾何構型觸媒催化的聚合物”、“CGC催化的聚合物”或類似名稱意謂著任何於控制幾何構型觸媒存在下所製得的聚合物。如使用於本文，“控制幾何構型觸媒”或“CGC”具有相同意義，此名稱如定義及描述在美國專利案號5,272,236及5,278,272中。

如使用於本文，“金屬茂”意謂著一含金屬化合物，其具有至少一個經取代或未經取代的環戊二烯基鍵結至該金屬。“經金屬茂催化的聚合物”或類似名稱意謂著任何於金屬茂觸媒存在下所製得的聚合物。

如使用於本文，“聚合物”意謂著一大分子化合物，其可藉由聚合相同或不同型式的單體來製備。“聚合物”包括同聚物、共聚物、三聚物、異種高聚物共聚物(interpolymer)等等。名稱“異種高聚物共聚物”意謂著一藉由聚合至少二種型式的單體或共單體所製備之聚合物。其包括(但是不限於)共聚物(其通常指為從二種不同型式的單體或共單體所製備之聚合物，雖然其經常與“異種高聚物共聚物”交替使用以指為從三或更多種不同型式的單體或共單體所製得之聚合物)、三聚物(其通常指為從三種不同型式的單體或共單體所製備之聚合物)、四聚物(其通常指為從四種不同型式的單體或共單體所製備之聚合物)及其類似物。名稱“單體”或“共單體”可交替使用，且它們可指為任何具有可聚合的部分之化合物(其已加入反應器以製造一聚合物)。在描述為包含一或多種單體的聚合物(例如，一包含丙烯及乙烯的聚合物)之那些例子中，該聚合物當然包含來自單體(例如，

-CH₂-CH₂-)及非單體其自身(例如，CH₂=CH₂)之單元。

如使用於本文，“P/E*共聚物”及類似名稱意謂著一丙烯/不飽和共單體共聚物，其特徵為具有下列性質之至少一種：(i) ¹³C NMR波峰在約14.6及約15.7ppm處與誤差區相符合，該些波峰的強度約相等；及(ii)示差掃描卡計(DSC)曲線，其T_{me}基本上仍然相同且當在共聚物中之共單體量(即，來自乙烯及/或不飽和共單體的單元)增加時，T_{波峰}會減少。“T_{me}”意謂著熔化終止時的溫度。“T_{波峰}”意謂著波峰熔化溫度。此具體實施例的共聚物之典型特徵為此些性質二者。

這些性質及其各別測量每種皆詳細描述在2002年5月5日所申請之美國專利申請序號10/139,786，(WO2003040442)中，其以參考之方式併於本文。

這些共聚物之進一步特徵為亦進一步具有一大於約-1.20的切線斜率(S_{ix})。該切線斜率可從昇溫沖提分餾(TREF)所獲得的資料來計算。該資料表示為重量分量之經標準化的圖形(作為沖提溫度的函數)。全同立構的丙烯單元之莫耳濃度含量主要決定該沖提溫度。

該曲線形狀的顯著特徵為在較低沖提溫度處會拖尾(與在較高沖提溫度處的銳利或陡峭曲線比較)。可反映此不對稱型式之統計量為奇支點斜度。方程式1數學地表示出切線斜率(S_{ix})，而作為此不對稱之度量。

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

方程式1

T_{max} 值定義為在 TREF 曲線中，於 50 至 90°C 間所沖提的最大重量分量之溫度。 T_i 及 w_i 各別為在 TREF 分佈中任意(第 i 個)分量之沖提溫度及重量分量。該分佈已相對於在大於 30°C 下所沖提之曲線的總面積進行標準化(w_i 的總和等於 100%)。因此，該指數僅會反映出該結晶聚合物的形狀。任何未結晶的聚合物(在或低於 30°C 時，仍然在溶液中的聚合物)皆從方程式 1 所顯示之計算中省略。

P/E* 共聚物之不飽和共單體包括 C_{4-20} α -烯烴，特別是 C_{4-12} α -烯烴，諸如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯及其類似物； C_{4-20} 二烯烴，較佳有 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、降冰片二烯、5-亞乙基-2-降冰片烯(ENB)及二環戊二烯； C_{8-40} 乙烯基芳香族化合物，其包括苯乙烯、鄰-、間-及對-甲基苯乙烯、雙乙烯苯、乙烯基聯苯、乙烯基萘；及經鹵素取代的 C_{8-40} 乙烯基芳香族化合物，諸如氯苯乙烯及氟苯乙烯。乙烯及 C_{4-12} α -烯烴為較佳的共單體，及乙烯為特別佳的共單體。

P/E* 共聚物為 P/E 共聚物的獨特次小組。P/E 共聚物包括丙烯及不飽和共單體的全部共聚物，不僅為 P/E* 共聚物。除了 P/E* 共聚物外的 P/E 共聚物包括經金屬茂催化的共聚物、經控制幾何構型觸媒催化的共聚物及經 Z-N 催化的共聚物。對本發明之目的來說，P/E 共聚物包含 50 重量百分比或更多的丙烯，同時 EP(乙烯-丙烯)共聚物包含 51 重量百分比或更多的乙烯。如使用於此，“包含...丙烯”、“包含...乙烯”及類似名稱意謂著該聚合物包含來自丙烯、乙烯或其類

似物的單元，如與該化合物它們本身相反。

“丙烯同聚物”及類似名稱意謂著一獨自由丙烯組成或基本上全部單元皆來自丙烯的聚合物。“聚丙烯共聚物”及類似名稱意謂著一包含來自丙烯及乙烯及/或一或多種不飽和共單體之單元的聚合物。

“經濟格勒-納塔(Ziegler-Natta)催化的聚合物”、“經Z-N催化的聚合物”或類似名稱意謂著任何於齊格勒-納塔觸媒存在下所製得的聚合物。

在一個具體實施例中，本發明為一可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其包含一可自由基分解的聚合物、一自由基誘發物種及一具有至少二個捕捉位置的自由基捕捉物種。該聚合物當由自由基誘發物種誘發時能形成自由基。

在缺乏自由基捕捉物種且當由自由基誘發物種誘發時，該聚合物會於自由基誘發物種存在下進行降解反應。該降解反應可為鏈斷裂或脫鹵化氫作用。該自由基捕捉物種實質上可抑制該降解反應。

該自由基捕捉物種可在該聚合物形成自由基後，於捕捉位置處接枝到該聚合物上。可產生一自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物。該自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物實質上均勻地交聯較佳。

多種可自由基分解的聚合物能使用在本發明中作為該聚合物。該可自由基分解的聚合物可以烴為基礎。合適的可自由基分解之以烴為基礎的聚合物包括丁基橡膠、聚丙

烯酸酯橡膠、聚異丁烯、丙烯同聚物、丙烯共聚物、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物、乙烯基芳香族單體之聚合物、氯乙烯聚合物及其混合物。

- 5 該可自由基分解之以烴為基礎的聚合物選自於由異丁烯、丙烯及苯乙烯聚合物所組成之群較佳。

本發明之丁基橡膠為異丁烯與異戊二烯的共聚物較佳。異戊二烯的典型使用量在約1.0重量百分比至約3.0重量百分比之間。

- 10 可用於本發明之丙烯聚合物實例包括丙烯同聚物及P/E共聚物。特別是，這些丙烯聚合物包括聚丙烯彈性體。該丙烯聚合物可藉由任何方法製得，及可藉由齊格勒-納塔、CGC、金屬茂及非金屬茂、金屬中心、雜芳基配位基催化作用製得。

- 15 有用的丙烯共聚物包括無規、嵌段及接枝共聚物。典型的丙烯共聚物包括依克松-摩比爾(Exxon-Mobil)維斯塔美克斯(VISTAMAX)、三井(Mitsui)泰芙模(TAFMER)及道化學公司(Dow Chemical Company)的弗西飛(Versify)TM。這些共聚物的密度典型至少約每立方公分0.850克，至少約0.860
20 較佳及至少約0.865克/立方公分更佳。

這些丙烯共聚物的最大密度典型約0.915，最大約0.900較佳及最大約0.890克/立方公分更佳。這些丙烯共聚物的重量平均分子量(Mw)可廣泛地變化，但是其典型在約10,000至1,000,000之間。這些共聚物的多分散性典型在約2至約4

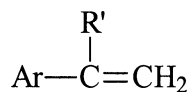
之間。

這些丙烯共聚物之熔流速率(MFR)典型至少約0.01，至少約0.05較佳及至少約0.1更佳。最大MFR典型不超過約2,000，不超過約1000較佳，不超過約500更佳，進一步更佳為不超過約80及不超過約50最佳。丙烯及乙烯及/或一或多種C₄-C₂₀ α-烯烴的共聚物之MFR可根據ASTM D-1238，
5 條件L(2.16公斤，230°C)來測量。

可用於本發明之苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物為一相分離系統。苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物亦可用
10 於本發明。

乙烯基芳香族單體之聚合物可用於本發明。合適的乙烯基芳香族單體包括(但是不限於)已熟知使用於聚合方法的那些乙烯基芳香族單體，諸如描述在美國專利案號4,666,987；4,572,819及4,585,825中的那些。

15 該單體較佳為下式：



其中R'為氫或包含三個碳或較少的烷基；Ar為具有1至3個芳香環而含或不含烷基、鹵基或鹵烷基取代基之芳香環結構，其中任何烷基包含1至6個碳原子且鹵烷基指為經鹵基
20 取代的烷基。Ar為苯基或烷基苯基較佳，其中該烷基苯基指為經烷基取代的苯基，而苯基最佳。可使用的典型乙烯基芳香族單體包括：苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯的全部異構物(特別是對-乙烯基甲苯)、乙基苯乙烯的全部

異構物、丙基苯乙烯、乙烯基聯苯、乙烯基萘、乙烯基蒽及其類似物及其混合物。

該乙烯基芳香族單體亦可與其它可共聚合的單體結合。此單體的實例包括(但是不限於)丙烯酸單體，諸如丙烯腈、異丁烯腈、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸及丙烯酸甲酯；馬來醯亞胺、苯基馬來醯亞胺及馬來酸酐。此外，可於預溶解的彈性體存在下進行該聚合，以製備一包含經衝擊改質或接枝的橡膠產物，其實例描述在美國專利案號3,123,655、3,346,520、3,639,522及4,409,369中。

10 本發明亦可應用至經橡膠改質的單亞乙烯基芳香族聚合物組成物之堅硬、基質或連續相聚合物。

有用的自由基誘發物種包括有機過氧化物、偶氮自由基起始劑及聯異丙基苯。該自由基誘發物種為有機過氧化物較佳。同樣地，對啟始有用的自由基來說，富含氧的環境較佳。較佳的有機過氧化物包括過氧化二枯基、伐兒杯(Vulcup)R及二烷基過氧化物。該有機過氧化物為選自於由2,5-雙(過氧三級丁基)-2,5-二甲基己烷及2,5-雙(過氧三級丁基)-2,5-二甲基-3-己炔所組成之群的二烷基過氧化物更佳。該有機過氧化物為2,5-雙(過氧三級丁基)-2,5-二甲基-3-己炔最佳。

20 該有機過氧化物可利用直接注入法加入。該自由基誘發物種的存在量於約0.5重量百分比至約20.0重量百分比之間較佳，於約1.0重量百分比至約15.0重量百分比之間更佳及於約1.5重量百分比至約10.0重量百分比之間最佳。

除了該自由基誘發物種外或此外，該聚合物可在接受
剪切能量、熱或輻射時形成自由基。因此，剪切能量、熱
或輻射可作用為該自由基誘發物種。再者，該自由基捕捉
物種可於藉由剪切能量、熱或輻射所產生的自由基存在下
5 作用，如該自由基捕捉物種於藉由先前描述的自由基誘發
物種所產生之自由基存在下作用般。

咸信當藉由有機過氧化物、氧、空氣、剪切能量、熱
或輻射來產生自由基時，該聚合物之碳-FRTS-碳交聯作用
需要自由基捕捉物種與自由基來源之組合。控制此組合可
10 決定該交聯聚合物的分子結構。相繼加入該自由基捕捉物
種接著逐步啟始自由基可在分子結構上提供一空前的控制
程度。

亦咸信可在該聚合物上啟始接枝位置，並覆蓋上該自
由基捕捉物種，以形成一懸吊的穩定自由基。晚後，該懸
15 吊的穩定自由基可與隨後形成的自由基碳-FRTS-碳交聯，
而對所產生的碳-FRTS-碳交聯聚合物授予想要均勻性程
度。

可用於本發明之自由基捕捉物種實例包括阻滯胺衍生
的穩定有機自由基。當該自由基捕捉物種為一阻滯胺衍生
20 的穩定有機自由基時較佳，其可選自於由具有至少二個
2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基(TEMPO)官能基團的多官能基分
子及其衍生物所組成之群。該穩定有機自由基為雙-TEMPO
更佳。雙-TEMPO的實例有雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-
基)癸二酸酯。同樣地，該穩定有機自由基為一具有至少二

個衍生自氧酮基-TEMPO、羥基-TEMPO、羥基-TEMPO之
酯、鍵結聚合物的TEMPO、PROXYL、DOXYL、二三級丁
基N氧基、二甲基二苯基吡咯啉-1-氧基、4-磷氧基TEMPO
或金屬與TEMPO的錯合物之硝醯基的多官能基分子甚至
5 更佳。

該自由基捕捉物種的存在量於約0.5重量百分比至約
20.0重量百分比之間較佳，於約1.0重量百分比至約15.0重
量百分比之間更佳，於約1.5重量百分比至約10.0重量百分
比之間最佳。

10 該自由基誘發物種與該自由基捕捉物種的比率及該自
由基捕捉物種的濃度可促進該聚合物之碳-FRTS-碳交聯較
佳。該自由基誘發物種與該自由基捕捉物種以大於約1的比
率存在更佳，在約20：1至約1：1之間更佳。

可使用多種方法讓該自由基捕捉物種及該自由基誘發
15 物種與該聚合物結合，包括直接化合、直接浸泡及直接注
入。

在另一個具體實施例中，本發明為一種可自由基碳
-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其包含一可自由基碳交聯
的聚合物、一自由基誘發物種及一具有至少二個捕捉位置
20 的自由基捕捉物種。該聚合物當由自由基誘發物種誘發時
能形成自由基。

在缺乏自由基捕捉物種且當由自由基誘發物種誘發
時，該聚合物會進行碳碳交聯反應。該自由基捕捉物種實
質上會抑制該碳碳交聯反應。

該自由基捕捉物種可在該聚合物形成自由基後，於捕捉位置處接枝到該聚合物上。可產生一自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物。該自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物實質上均勻地交聯較佳。

- 5 在本發明中可使用多種可自由基碳交聯的聚合物作為該聚合物。該可自由基碳交聯的聚合物可以煙為基礎。合適的可自由基碳交聯之以煙為基礎的聚合物包括
- 10 丙烯腈丁二烯苯乙烯橡膠、氯丁二烯橡膠、經氯磺化的聚乙烯橡膠、乙烯/ α -烯烴共聚物、乙烯/二烯共聚物、乙烯同
- 15 聚物、乙烯/丙烯/二烯單體、乙烯/丙烯橡膠、乙烯/苯乙烯異種高聚物共聚物、乙烯/不飽和酯共聚物、氟聚物、經鹵化的聚乙烯、經氫化的腈丁二烯橡膠、天然橡膠、腈橡膠、聚丁二烯橡膠、矽氧橡膠、苯乙烯/丁二烯橡膠、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯共
- 20 聚物及其混合物。

對本發明來說，該氯丁二烯橡膠通常為2-氯-1,3-丁二烯的聚合物。該橡膠藉由乳化聚合來製造較佳。此外，可於硫存在下進行該聚合，以在該聚合物中摻入交聯。

- 該可自由基碳交聯之以煙為基礎的聚合物為乙烯聚
- 20 合物較佳。

關於合適的乙烯聚合物，該聚合物通常可分成四個主要種類；(1)高分支；(2)不均勻線性；(3)均勻分支的線性；及(4)均勻分支實質上線性。這些聚合物可以齊格勒-納塔觸媒、金屬茂或以鈮為基礎的單一位置觸媒、或控制幾何構

型單一位置觸媒來製備。

高分支的乙烯聚合物包括低密度聚乙烯(LDPE)。那些聚合物可以自由基啟始劑在高溫及高壓下製備。再者，它們可以一配位觸媒在高溫及相當低的壓力下製備。這些聚
5 合物的密度在每立方公分約0.910克至每立方公分約0.940克之間，如可藉由ASTM D-792測量。

不均勻線性乙烯聚合物包括線性低密度聚乙烯(LLDPE)、超低密度聚乙烯(ULDPE)、非常低密度聚乙烯(VLDPE)及高密度聚乙烯(HDPE)。線性低密度乙烯聚合物的密度在每立方公分約0.850克至每立方公分約0.940克之間，且熔化指數在每10分鐘約0.01至約100克之間(如可藉由ASTM 1238，條件I來測量)。熔化指數在每10分鐘約0.1至約50克之間較佳。同樣地，該LLDPE為乙烯與一或多種其它具有3至18個碳原子(3至8個碳原子更佳)之 α -烯烴的異種
10 高聚物共聚物較佳。較佳的共單體包括1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯及1-辛烯。

超低密度聚乙烯及非常低密度聚乙烯已熟知可互相替換。這些聚合物之密度在每立方公分約0.870克至每立方公分約0.910克間。高密度乙烯聚合物通常為密度在每立方公分約0.941克至每立方公分約0.965克之間的同聚物。
20

均勻分支的線性乙烯聚合物包括均勻的LLDPE。該均勻分支/均勻的聚合物為共單體無規分佈在所提供的異種高聚物共聚物分子內之那些聚合物，其中該些異種高聚物共聚物分子在該異種高聚物共聚物內具有類似的乙烯/共

單體比率。

均勻分支實質上線性的乙烯聚合物包括(a)C₂-C₂₀烯烴的同聚物，諸如乙烯、丙烯及4-甲基-1-戊烯；(b)乙烯與C₃-C₂₀ α-烯烴、C₂-C₂₀乙烯基化不飽和單體、C₄-C₁₈二烯烴
5 或該些單體之組合的至少一種之異種高聚物共聚物；及(c)乙烯與C₃-C₂₀ α-烯烴、二烯烴或乙烯基化不飽和單體與其它不飽和單體之組合的至少一種之異種高聚物共聚物。這些聚合物的密度通常在每立方公分約0.850克至每立方公分約0.970克之間。密度在每立方公分約0.85克至每立方公分約0.955克之間較佳，在每立方公分約0.850克至每立方公分0.920克之間更佳。

可用於本發明的乙烯/苯乙烯異種高聚物共聚物包括實質上無規的異種高聚物共聚物，其可藉由聚合一烯烴單體(即，乙烯、丙烯或α-烯烴單體)與一亞乙烯基芳香族單體、位阻脂肪族亞乙烯基單體或環脂族亞乙烯基單體來製備。
15 合適的烯烴單體包含2至20個碳原子，2至12較佳，2至8更佳。較佳的此單體包括乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯及1-辛烯。乙烯及乙烯與丙烯或C₄₋₈ α-烯烴的組合最佳。該乙烯/苯乙烯異種高聚物共聚物聚合組分亦可
20 選擇性包括乙烯化不飽和單體，諸如變形環烯烴。變形環烯烴的實例包括降冰片烯及經C₁₋₁₀烷基或C₆₋₁₀芳基取代的降冰片烯。

可利用習知的高壓技術來製備可用於本發明之乙烯/不飽和酯共聚物。該不飽和酯類可為丙烯酸烷酯、甲基丙

烯酸烷酯或羧酸乙烯酯類。該烷基可具有1至8個碳原子，而1至4個碳原子較佳。該羧酸酯基團可具有2至8個碳原子，而2至5個碳原子較佳。該共聚物歸因於酯共單體的部分可在約5至約50重量百分比(以該共聚物之重量為準)的範圍，及較佳範圍約15至約40重量百分比。丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的實例有丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯及丙烯酸2-乙基己酯。羧酸乙烯酯類的實例有醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯及丁酸乙烯酯。該乙烯/不飽和酯共聚物的
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

可用於本發明之經鹵化的乙烯聚合物包括經氟化、氯化及溴化的烯烴聚合物。該基礎烯烴聚合物可為具有2至18個碳原子的烯烴之同聚物或異種高聚物共聚物。該烯烴聚合物為乙烯與丙烯或具有4至8個碳原子之 α -烯烴單體的異種高聚物共聚物較佳。較佳的 α -烯烴共單體包括1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯及1-辛烯。該經鹵化的烯烴聚合物為經氯化的聚乙烯較佳。

合適於本發明之天然橡膠包括異戊二烯的高分子量聚合物。該天然橡膠之數量平均聚合程度約5000且具有寬廣的分子量分佈較佳。

本發明之腈橡膠為丁二烯與丙烯腈之無規共聚物較佳。

可用於本發明之聚丁二烯橡膠較佳為1,4-丁二烯的同聚物。

有用的苯乙烯/丁二烯橡膠包括苯乙烯與丁二烯之無規共聚物。這些橡膠典型可藉由自由基聚合反應製造。本發明之苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物為一相分離系統。該苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物亦可用於本發明。

5 有用的自由基誘發物種包括有機過氧化物、偶氮自由基啟始劑及聯異丙基苯。該自由基誘發物種為有機過氧化物較佳。同樣地，對啟始有用的自由基來說，富含氧的環境較佳。較佳的有機過氧化物包括過氧化二枯基、伐兒杯R及二烷基過氧化物。該有機過氧化物為選自於由2,5-雙(過
10 氧三級丁基)-2,5-二甲基己烷及2,5-雙(過氧三級丁基)-2,5-二甲基-3-己炔所組成之群的二烷基過氧化物更佳。該有機過氧化物為2,5-雙(過氧三級丁基)-2,5-二甲基-3-己炔最佳。

該有機過氧化物可利用直接注入法加入。該自由基誘發物種的存在量於約0.5重量百分比至約20.0重量百分比之間較佳，在約1.0重量百分比至約15.0重量百分比之間更佳
15 及在約1.5重量百分比至約10.0重量百分比之間最佳。

除了該自由基誘發物種外或此外，該聚合物當接受剪切能量、熱或輻射時可形成自由基。因此，剪切能量、熱或輻射可作用為自由基誘發物種。再者，該自由基捕捉物
20 種可於藉由剪切能量、熱或輻射所產生之自由基存在下作用，如該自由基捕捉物種於藉由先前描述的自由基誘發物種所產生之自由基存在下作用般。

咸信當該自由基藉由有機過氧化物、氧、空氣、剪切能量、熱或輻射產生時，該聚合物之碳-FRITS-碳交聯作用

需要自由基捕捉物種及自由基來源之組合。控制此組合可決定該碳-FRTS-碳交聯聚合物的分子結構。相繼加入自由基捕捉物種接著逐漸啟始自由基可提供一空前的分子結構控制程度。

5 亦咸信可在該聚合物上啟始接枝位置，並以自由基捕捉物種覆蓋而形成一懸吊的穩定自由基。晚後，該懸吊的穩定自由基可與隨後所形成的自由基進行碳-FRTS-碳交聯，而對所產生的碳-FRTS-碳交聯聚合物授予想要均勻性程度。

10 在更另一個具體實施例中，本發明為一種可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其包含(1)一選自於由可自由基分解的聚合物及可自由基碳交聯的聚合物所組成之群的聚合物；及(2)一懸吊的穩定自由基。

該懸吊的穩定自由基可來自將一自由基捕捉物種接枝
15 到該聚合物上。在形成該懸吊的穩定自由基之前，該自由基捕捉物種具有至少二個捕捉位置。在其形成後，該懸吊的穩定自由基具有至少一個捕捉位置。

該聚合物當由自由基誘發物種誘發時能形成自由基。
在缺乏該懸吊的穩定自由基及當由自由基誘發物種誘發
20 時，該聚合物能形成自由基且優先進行不想要的反應。該不想要的反應為降解反應或碳碳交聯反應。

在該可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物中，實質上可抑制不想要的反應。

該懸吊的穩定自由基可在該聚合物形成自由基後，於

捕捉位置處接枝到該聚合物上。可產生一自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物。該碳-FRTS-碳交聯聚合物包括該已交聯至該懸吊的穩定自由基之聚合物。該自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合物實質上均勻地耦合較佳。

- 5 可以多種方法結合該自由基捕捉物種及該自由基誘發物種與該聚合物，其包括直接化合、直接浸泡及直接注入。

 在另一個具體實施例中，本發明為一種可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合物之製備方法。該方法的第一步驟為藉由混合其組分來製備一聚合物-基質混合物。該組分包括
10 一可自由基分解的聚合物、一自由基誘發物種及一具有至少二個捕捉位置的自由基捕捉物種。該自由基捕捉物種實質上可抑制降解反應。在第二步驟中，該聚合物可透過該自由基捕捉物種來接枝。

 在此具體實施例中，可控制所產生的自由基碳-FRTS-
15 碳交聯聚合物之分子結構。如此，在第一步驟中所加入的自由基誘發物種比例應該(1)經控制；及(2)接著加入或同時加入自由基捕捉物種。在加入自由基捕捉物種後加入自由
基誘發物種較佳(亦即，在第二步驟中及將在第三步驟中進行接枝)。

20 該自由基捕捉物種用之懸吊的穩定自由基可有代替品。為此目的，該自由基捕捉物種可在惰性環境中分別接枝到該聚合物上，以形成一懸吊的穩定自由基。然後，該聚合物基質將包括該聚合物、該懸吊的穩定自由基及一自由
基誘發物種。

在另一個具體實施例中，本發明為一種可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合物之製備方法。該方法的第一步驟為藉由混合其組分來製備一聚合物-基質混合物。該組分包括一可自由基碳交聯的聚合物、一自由基誘發物種及一具有至少二個捕捉位置的自由基捕捉物種。該自由基捕捉物種實質上可抑制碳碳交聯反應。在第二步驟中，該聚合物可透過自由基捕捉物種來接枝。

在此具體實施例中，可控制所產生的自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物之分子結構。如此，在第一步驟中所加入之自由基誘發物種比例應該(1)經控制；及(2)接著加入或同時加入自由基捕捉物種。在加入自由基捕捉物種後加入該自由基誘發物種較佳(亦即，在第二步驟中及將在第三步驟中進行接枝)。

該自由基捕捉物種用之懸吊的穩定自由基可有代替品。為此目的，該自由基捕捉物種可在惰性環境中分別接枝到該聚合物上，以形成一懸吊的穩定自由基。然後，該聚合物基質將包括該聚合物、該懸吊的穩定自由基及一自由基誘發物種。

在較佳的具體實施例中，本發明為一種從該可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合物組成物所製備的製造物件。可使用任何製程數目來製備該製造物件。特別有用的方法包括射出成型、擠壓、壓縮成型、迴轉成型、熱形成、吹塑成型、粉末塗佈、班百利(Banbury)配料混合器、纖維旋紡及研光。

合適的製造物件包括電線及電纜絕緣體、電線及電纜半導性物件、電線及電纜被覆及套、電纜附件、鞋底、多組分鞋底(包括不同密度及型式的聚合物)、擋風雨條、襯墊、外形(profiles)、耐用的物品、堅硬的超拉長帶(rigid
5 ultradrawn tape)、運轉平坦輪胎插入物(run flat tire inserts)、建築物面板、複合物(例如，木質複合物)、導管、泡沫塑料、吹出的薄膜及纖維(包括黏著纖維及彈性纖維)。

實例

下列非為限制的實例可闡明本發明。

10 比較例1-3及實例4-5

以聚丙烯彈性體來製備本發明之三個比較例及二個實例，其中該彈性體之乙烯含量為15重量百分比、熔流速率為每10分鐘2克及密度為每立方公分0.858克。可在230°C下，根據ASTM D-1238來測量熔流速率。

15 在布拉本德(Brabender)混合器(於110°C下3分鐘)中製備表I所顯示的每種配方(除了過氧化物外)，以製得40克的樣品。隨後加入過氧化物。化合該組成物額外4分鐘。

普羅斯泰普(Prostab)TM 5415雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯(“雙-TEMPO”)可從西巴特殊化學有限公司(Ciba Specialty Chemicals)商業購得。魯坡拉克斯(Luperox)TM130 2,5-雙(過氧三級丁基)-2,5-二甲基-3-己炔有機過氧化物可從阿托飛納(Atofina)商業購得。

20

在182°C下，使用一移動沖模流變計(MDR)研究反應動力學。在厚度0.03英吋(30密耳)的平板上測量抗張強度及熱

- 蠕變，該平板可藉由在110°C下壓縮成型10分鐘，接著在180°C下70分鐘來製備。在室溫下，根據ASTM D638-00來測量抗張強度(在最大負載處的應力)(位移速率為2英吋/分鐘)。
- 5 在三種不同溫度(50、100及150°C)下，根據ICEA公告T-28-562-1995(“用來測量聚合絕緣體的熱蠕變之試驗方法”，來自絕緣電纜工程公會公司(Insulated Cable Engineers Association, Inc.)，日期1995年3月)，來測量熱蠕變性質。當沒有斷裂的試驗樣品達成該熱蠕變試驗設備之最大限制時，此結果報導為最大。結果報導在表I。
- 10 對每個所評估的組成物來說，該MDR可產生扭力對時間資料。除了設定溫度為182°C外，將該MDR的頻率設定為每分鐘100循環及0.5弧度。稱重約5克的試驗樣品且將其放置在邁勒(Mylar)TM薄片之間，然後至MDR以評估。可依終端使用應用及組成物來設定該設定溫度及評估時間。
- 15 第1圖顯示出在182°C下的比較例3及實例5之扭力時間曲線圖。第2圖顯示出在182°C下實例4及5之扭力時間曲線圖。

表 I

組分	比較例1	比較例2	比較例3	實例4	實例5
聚丙烯	100.0	98.75	98.0	95.75	95.0
雙-TEMPO				3.0	3.0
魯坡拉克斯130		1.25	2.0	1.25	2.0
抗張強度(每平方英吋磅(psi))					
室溫	1316	997		1267	1086
提高的熱蠕變(20牛頓/平方公分, 15分鐘)					
50°C	119.16	最大		50.92	37.80
100°C	破裂	破裂		最大	279.27
150°C	破裂	破裂		最大	264.17

比較例6-8及實例9-12

以聚丙烯彈性體來製備三個比較例及四個實例，其中
 5 該彈性體之乙烯含量為15重量百分比、熔流速率為每10分鐘2克及密度為每立方公分0.858克。在230°C下，根據ASTM D-1238來測量熔流速率。

在布拉本德混合器(於110°C下3分鐘)中製備表II所顯示的每種配方(除了過氧化物外)，以製得40克的樣品。隨後
 10 加入過氧化物。化合該組成物額外4分鐘。

普羅斯泰普™5415 雙-TEMPO可從西巴特殊股份(有限公司)商業購得。雙杯(Dicup)R™有機過氧化物可從吉歐特殊化學(Geo Specialty Chemicals)商業購得，同時魯坡拉克斯™130有機過氧化物可從阿托飛納商業購得。

15 在182°C下，使用一移動沖模流變計(MDR)研究反應動

力學。結果報導在表II。

對每個評估的組成物來說，該MDR可產生扭力對時間資料。除了設定溫度182°C外，將該MDR的頻率設定為每分鐘1.00循環及0.5弧度。稱重約5克的試驗樣品且將其放置在邁勒™薄片之間，然後至MDR以評估。可依終端使用應用及組成物來設定該設定溫度及評估時間。

表II

組分	比較例6	比較例7	比較例8	實例9	實例10	實例11	實例12
聚丙烯	98.0	98.0	96.75	95.0	95.0	95.75	96.25
雙-TEMPO			3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
雙杯R	2.0			2.0			
魯坡拉克斯130		2.0	0.25		2.0	1.25	0.75
MDR : 182°C							
時間(分鐘)	12	12	120	12	60	60	60
最小扭力, M _L (磅-英吋)	0.01	0.02	0.29	0.36	0.34	0.33	0.30
最大扭力, M _H (磅-英吋)	0.03	0.03	0.35	0.87	3.31	2.60	0.63
最後扭力, M _F (磅-英吋)	0.02	0.03	0.33	0.83	2.72	2.45	0.56
扭力增加開始 (分鐘)	N/A	N/A	4.00	0.85	1.00	1.25	4.00

比較例13及實例14-17

10 以聚丙烯彈性體來製備一個比較例及四個實例，其中該彈性體的乙烯含量為12重量百分比、熔流速率為每10分鐘8克及密度為每立方公分0.866克。在230°C下，根據ASTM D-1238來測量熔流速率。

在預熱的300cc黑克(Haake)碗中，於100°C下製備表III

所顯示的每種配方(除了過氧化物外)，且讓其熔化。藉由碗
椿機(bowl ram)來密封該碗，且以40rpm攪拌該些組分。

當該聚合物熔化(如可由恢復溫度及穩定的扭力來闡
明)時，提高該椿機。透過進料埠將氮氣充入該碗。加入過
5 氧化物。其次，將該椿機降低至該進料埠，以密封該反應
容器。中斷氮氣流。

當該熔融的聚合物組成物之溫度到達想要的反應溫度
時，操作該碗3分鐘。其次，停止轉子，移出該聚合物混合
物，壓成平餅(flat patty)及讓其冷卻至室溫。

10 利用壓縮成型法來製備該試驗樣品。在100°C下熔化該
組成物3分鐘。然後，在5.5百萬帕下壓縮塑造它們2分鐘。
最後，在壓力平衡的室溫下冷卻該塑造材料。

然後，在180°C下，於一壓縮塑造壓力中硬化該試驗樣
品20分鐘。

15 在室溫下，根據ASTM 1708，以位移速率5英吋/分鐘
來測量抗張強度(在最大負載處的應力)及拉伸長度(在斷裂
處的變形)。利用二甲苯萃取來測量凝膠程度(ASTM
2765)。結果報導在表III。

普羅斯泰普™5415 雙-TEMPO可從西巴特殊股份(有
20 限)公司商業購得。魯坡拉克斯™130有機過氧化物可從阿
托飛納商業購得。

表 III

組分	比較例13	實例14	實例15	實例16	實例17
聚丙烯	100.0	97.2	95.4	94.4	90.8
雙-TEMPO		1.8	3.6	3.6	7.2
魯坡拉克斯130		1.0	1.0	2.0	2.0
凝膠含量(%)		79	85	70	77
抗張強度(百萬帕)	19	16	16	15	15
拉伸長度(%)	1015	1001	903	910	881

比較例18及實例19-20

以丙烯同聚物來製備一個比較例及二個實例，該同聚
5 物的熔流速率為每10分鐘9克及密度為每立方公分0.900
克。在230°C下，根據ASTM D-1238來測量熔流速率。

在170°C下，於預熱的300cc黑克碗中製備表IV所顯示
的每種配方(除了過氧化物外)，且讓其熔化。利用碗樁機來
密封該碗，且在40rpm下攪拌該些組分。

10 當該聚合物熔化(如可由恢復溫度及穩定的扭力來闡
明)時，提高該樁機。透過進料埠將氮氣充入該碗。加入過
氧化物。其次，將該樁機降低至進料埠，以密封該反應容
器。中斷氮氣流。

15 當該熔融的聚合物組成物之溫度到達想要的反應溫度
時，操作該碗3分鐘。其次，停止轉子，移出該聚合物混合
物，壓成平餅且讓其冷卻至室溫。

藉由壓縮成型法來製備該試驗樣品。在170°C下熔化該
組成物3分鐘。然後，在5.5百萬帕下壓縮塑造它們2分鐘。

最後，在壓力平衡的室溫下冷卻該塑造材料。

然後，在180°C下，於壓縮塑造壓力下硬化該試驗樣品
20分鐘。

在室溫下，根據ASTM 1708，以位移速率5英寸/分鐘
5 來測量抗張強度(在最大負載處的應力)及拉伸長度(在斷裂
處的變形)。藉由二甲苯萃取來測量凝膠程度(ASTM
2765)。結果報導在表IV。

普羅斯泰普™ 5415雙-TEMPO可從西巴特殊股份(有限)
公司商業購得。魯坡拉克斯™130有機過氧化物可從阿托飛
10 納商業購得。

表IV

組分	比較例18	實例19	實例20
聚丙烯	100.0	97.2	94.4
雙-TEMPO		1.8	3.6
魯坡拉克斯130		1.0	2.0
凝膠含量(%)		57	89
抗張強度(百萬帕)	39	35	32
拉伸長度(%)	39	127	246

比較例21及實例22

以聚丙烯彈性體來製備本發明之比較例及實例，該彈
15 性體之乙烯含量為12重量百分比、熔流速率為每10分鐘8克
及密度為每立方公分0.866克。在230°C下，根據ASTM
D-1238來測量熔流速率。

在100°C下，於預熱的300cc黑克碗中製備表V所顯示的

每種配方(除了過氧化物外)，且讓其熔化。利用碗椿機來密封該碗且在40rpm下攪拌該些組分。

當該聚合物熔化(如可由恢復溫度及穩定的扭力來闡明)時，提高該椿機。透過進料埠將氮氣充入該碗。加入過
5 氧化物。其次，將該椿機降低至進料埠，以密封該反應容器。中斷氮氣流。

當該熔融的聚合物組成物之溫度到達想要的反應溫度時，操作該碗3分鐘。其次，停止轉子，移出聚合物混合物，壓成平餅且讓其冷卻至室溫。

10 然後，使用e-束交聯技術，在氮環境中及以每次通過3.2mRad來交聯該試驗樣品。在相繼的e-束通過之間，讓該試驗樣品冷卻至室溫。通過數目報導在表V。

利用二甲苯萃取來測量凝膠程度(ASTM 2765)。結果報導在表III。

15 普羅斯泰普™ 5415雙-TEMPO可從西巴特殊股份(有限)公司商業購得。

表V

組分	比較例21	實例22
聚丙烯	100.0	99.4
雙-TEMPO		0.6
通過數目	9	6
凝膠含量(%)	34	65

比較例23-28及實例29-31

20 以混合的丁基橡膠來製備本發明之六個比較例及三個

實例。

在布拉本德混合器(於特定溫度下3分鐘)中製備表VI所顯示的每種配方(除了過氧化物外)，以製得40克的樣品。(該溫度為95°C或124°C，選擇該溫度以避免該自由基捕捉物種滑動。較高濃度的自由基捕捉物種需要在較低溫度下混合)。隨後加入過氧化物。化合該組成物額外4分鐘。

G&E混合的丁基橡膠(CAS編號9010-85-9)可從黃金史密斯及依夠通有限公司(GoldSmith & Eggleton Inc.)商業購得。普羅斯泰普™ 5415雙-TEMPO可從西巴特殊化學有限公司商業購得。魯坡拉克斯™ 130 2,5-雙(過氧三級丁基)-2,5-二甲基-3-己炔有機過氧化物可從阿托飛納商業購得。

在160°C、182°C及200°C下，使用一移動沖模流變計(MDR)研究反應動力學。結果報導在表VI。

對每個所評估的組成物來說，該MDR可產生扭力對時間資料。除了設定溫度外，將該MDR的頻率設定為每分鐘100循環及0.5弧度。稱重約5克的試驗樣品且將其放置在邁勒™薄片之間，然後至MDR以評估。可依終端使用應用及組成物來設定該設定溫度及評估時間。

全部材料皆保持好的彈性。亦即，當處理時它們不易碎。

表 VI

組分	比較例 23	比較例 24	比較例 25	比較例 26	比較例 27	比較例 28	比較例 29	實例 30	實例 31
丁基橡膠	99.25	98.75	98.0	96.25	95.75	95.0	90.0	87.0	85.0
雙-TEMPO				3.0	3.0	3.0	6.0	9.0	9.0
魯坡拉克斯130	0.75	1.25	2.0	0.75	1.25	2.0	4.0	4.0	6.0
混合溫度(°C)	124	124	124	124	124	124	95	95	95
MDR : 160°C , 240分鐘									
最小扭力, M _L (磅-英吋)			0.00	0.63	0.73	0.68	0.55	0.34	0.49
最大扭力, M _H (磅-英吋)			0.00	0.63	0.82	0.90	0.88	0.69	0.71
最後扭力, M _F (磅-英吋)			0.00	0.63	0.76	0.75	0.55	0.67	0.62
M _H -M _L (磅-英吋)			0.00	0.00	0.09	0.22	0.33	0.35	0.22
M _F -M _L (磅-英吋)			0.00	0.00	0.03	0.07	0.00	0.33	0.13
啟始扭力增加(分鐘)							27.0	53.0	38.0
MDR : 182°C , 60分鐘									
最小扭力, M _L (磅-英吋)	0.00			0.50	0.50	0.49	0.34	0.4	0.34
最大扭力, M _H (磅-英吋)	0.00			0.55	0.68	0.82	0.95	1.04	0.73
最後扭力, M _F (磅-英吋)	0.00			0.49	0.60	0.07	0.03	0.95	0.71
M _H -M _L (磅-英吋)	0.00			0.05	0.18	0.33	0.61	0.70	0.39
M _F -M _L (磅-英吋)	0.00			-0.01	0.10	-0.42	-0.31	0.61	0.37
啟始扭力增加(分鐘)							1.5	2.0	2.5
MDR : 200°C , 12分鐘									
最小扭力, M _L (磅-英吋)	0.00	0.00	0.00	0.43	0.42	0.41	0.30	0.26	0.26
最大扭力, M _H (磅-英吋)	0.00	0.01	0.00	0.49	0.60	0.61	0.67	0.80	0.69
最後扭力, M _F (磅-英吋)	0.00	0.01	0.00	0.48	0.47	0.02	0.01	0.43	0.34
M _H -M _L (磅-英吋)	0.00	0.01	0.00	0.06	0.18	0.20	0.37	0.54	0.43
M _F -M _L (磅-英吋)	0.00	0.01	0.00	0.05	0.05	-0.39	-0.29	0.17	0.08
啟始扭力增加(分鐘)							0.7	0.8	1.0

比較例32及實例33

以氯乙烯/醋酸乙烯酯/羥基丙烯酸烷酯三元共聚物來製備本發明之一個比較例及一個實例，該共聚物的氯乙烯含量為81百分比及醋酸乙烯酯含量為4百分比。

- 5 在布拉本德混合器(於125°C下3分鐘)中製備每個配方(除了過氧化物外)，以製得40克的樣品。隨後加入過氧化物。化合該組成物額外4分鐘。

- 比較例32之配方包含98重量百分比的三元共聚物及2重量百分比的魯坡拉克斯™130有機過氧化物。實例33之配
10 方包含95重量百分比的三元共聚物、2重量百分比的魯坡拉克斯™130有機過氧化物及3重量百分比的普羅斯泰普™5415雙-TEMPO。

- 該三元共聚物可從道化學公司商業購得，如為UCAR™ VAGC氯乙烯/醋酸乙烯酯/羥基丙烯酸烷酯三元共聚物。普
15 羅斯泰普™5415雙-TEMPO可從西巴特殊化學有限公司商業購得。魯坡拉克斯™130有機過氧化物可從阿托飛納商業購得。

使用一移動沖模流變計(MDR)研究反應動力學。第3圖顯示出在182°C下，比較例32及實例33之扭力時間曲線圖。

- 20 比較例34-36及實例37-38

- 以低密度聚乙烯來製備本發明之三個比較例及二個實例，該聚乙烯之熔化指數為2.4克/10分鐘、52的I21/I2、密度為每立方公分0.9200克、多分散性(Mw/Mn)為3.54及熔點為110.2°C。在布拉本德混合器(於125°C下3分鐘)中製備表
25 IV所顯示的每種配方(除了過氧化物外)。隨後加入過氧化物。化合該組成物額外4分鐘。

該低密度聚乙烯可從道化學公司商業購得。普羅斯泰普™ 5415雙-TEMPO可從西巴特殊股份(有限)公司商業購得。魯坡拉克斯™130有機過氧化物可從阿托飛納商業購得。

- 5 使用MDR在200°C下研究反應動力學。在厚度0.05英吋(50密耳)的平板上測量抗張強度及拉伸長度，該平板可藉由壓縮成型法在125°C下10分鐘，接著在180°C下70分鐘來製備。在室溫下，根據ASTM D638-00(位移速率為2英吋/分鐘)，來測量抗張強度(在最大負載處的應力)及拉伸長度(在斷裂處的變形)。結果報導在表VII。

表VII

組分	比較例34	比較例35	比較例36	實例37	實例38
LDPE	100	99.5	99.0	96.0	95.5
雙-TEMPO				3.0	3.0
魯坡拉克斯130		0.5	1.0	1.0	1.5
MDR : 200°C					
時間(分鐘)		10	20	20	20
最小扭力，M _L (磅-英吋)		0.13	0.15	0.09	0.09
最大扭力，M _H (磅-英吋)		1.4	2.75	0.99	3.33
最後扭力，M _F (磅-英吋)		1.4	2.74	0.82	2.82
M _H -M _L (磅-英吋)		1.27	2.60	0.90	3.24
M _F -M _L (磅-英吋)		1.27	2.59	0.73	2.73
啟始扭力增加(分鐘)		0.50	0.60	1.00	0.80
抗張強度(每平方英吋磅(psi))					
室溫	1856		3322	3117	2919
拉伸長度(%)					
室溫	531		435	534	457

【圖式簡單說明】

第1圖為在182°C下，含及不含多官能基自由基捕捉物種之自由基啟始型可交聯的聚合組成物之扭力時間曲線圖。

- 5 第2圖為在182°C下，含有多官能基自由基捕捉物種之自由基啟始型可交聯的聚合組成物之扭力時間曲線圖。

第3圖為在182°C下，含及不含多官能基自由基捕捉物種之自由基啟始型可交聯的聚合組成物之扭力時間曲線圖。

- 10 **【主要元件符號說明】**

(無)

五、中文發明摘要：

本發明為一種可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，所產生的碳-FRTS-碳交聯聚合物可從至少一種在自由基形成後會優先降解或碳碳交聯的聚合物來製備。本發明可抑制該優先反應，同時讓該聚合物透過自由基捕捉物種進行碳-FRTS-碳交聯。抑制不想要的降解或碳碳交聯反應及准許想要的碳-FRTS-碳交聯反應可產生一獨特的交聯聚合物。

六、英文發明摘要：

The present invention is a free-radical carbon-FRTS-carbon crosslinkable polymeric composition. The resulting carbon-FRTS-carbon crosslinked polymer is prepared from at least one polymer which upon forming free radicals preferentially degrades or carbon-carbon crosslinks. The present invention permits suppression of the preferential reaction while permitting the polymer to be carbon-FRTS-carbon crosslinked through a free-radical trapping species. Suppressing the undesirable degradation or carbon-carbon crosslinking reaction and permitting the desirable carbon-FRTS-carbon crosslinking reaction yield a uniquely crosslinked polymer.

十、申請專利範圍：

1. 一種可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其包含：
 - (a)一可自由基分解的聚合物；
 - (b)一自由基誘發物種；及
 - 5 (c)一具有至少二個捕捉位置的自由基捕捉物種，其中：
 - (A1)該自由基捕捉物種(i)實質上可抑制該聚合物於自由基誘發物種存在下降解；及(ii)在該聚合物形成自由基後，可於捕捉位置處接枝到該聚合物上；及
 - 10 (A2)該可自由基碳-FRTS-碳交聯的組成物可產生一自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物。
2. 如申請專利範圍第1項之可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其中該降解可藉由鏈斷裂而發生。
3. 如申請專利範圍第1項之可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其中該聚合物可經鹵化，且該降解可藉由脫鹵化氫作用而發生。
- 15 4. 如申請專利範圍第1項之可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其中所產生的自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物之凝膠含量大於約10重量百分比，如可藉由二甲苯萃取來測量(ASTM 2765)。
- 20 5. 如申請專利範圍第1項之可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其中所產生的碳-FRTS-碳聚合物之凝膠含量大於該基礎聚合物的凝膠含量至少約絕對10重量百分比，如可藉由二甲苯萃取來測量(ASTM 2765)。

6. 如申請專利範圍第1項之可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其中該聚合物可選自於由下列所組成之群：
丁基橡膠、聚丙烯酸酯橡膠、聚異丁烯、丙烯同聚物、
5 丙烯共聚物、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物、乙烯基芳香族單體的聚合物、氯乙烯聚合物及其混合物。
7. 如申請專利範圍第1項之可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其中該自由基誘發物種可為有機過氧化物、
偶氮自由基啟始劑、聯異丙基苯、氧及空氣。
- 10 8. 如申請專利範圍第1項之可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其中該自由基捕捉物種可為阻滯胺衍生的自由
基捕捉物種。
9. 如申請專利範圍第8項之可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其中該阻滯胺衍生的自由基捕捉物種可選自
15 於由具有至少二個2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基官能基團及其衍生物之多官能基分子所組成之群。
10. 如申請專利範圍第9項之可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其中該阻滯胺衍生的自由基捕捉物種具有至少
20 二個來自氧酮基-TEMPO、羥基-TEMPO、羥基-TEMPO的酯、鍵結聚合物的TEMPO、PROXYL、DOXYL、二三級丁基N氧基、二甲基二苯基吡咯啉-1-
氧基、4-磷氧基TEMPO或金屬與TEMPO的錯合物之硝
醯基。
11. 一種可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其包含：

(a)一可自由基分解的聚合物，其當接受剪切能量、熱或輻射時能形成自由基；及

(b)一具有至少二個捕捉位置的自由基捕捉物種；

5 其中該自由基捕捉物種(i)當該聚合物接受剪切能量、熱或輻射時，其實質上可抑制該聚合物降解；及(ii)在該聚合物形成自由基後，可在捕捉位置處接枝到該聚合物上。

12. 一種可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其包含：

(a)一可自由基分解的聚合物；及

10 (b)一自由基誘發物種；及

(c)一自由基捕捉物種，其可經由自由基啟始型碳-FRTS-碳耦合鍵結而接枝至該聚合物；

其中所產生之經流變學改質的聚合物具有：

最大扭力 $>1.30 \times$ 最小扭力

15 此藉由一移動沖模流變計，可在聚合物的交聯溫度處，以每分鐘100循環的頻率及0.5弧度來測量。

13. 一種可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其包含：

(a)一可自由基碳交聯的聚合物；

(b)一自由基誘發物種；及

20 (c)一具有至少二個捕捉位置的自由基捕捉物種，其中：

(A1)該自由基捕捉物種(i)實質上可抑制該聚合物於自由基誘發物種存在下時之碳碳交聯；及(ii)在該第一聚合物形成自由基後，可於捕捉位置處接枝到該第一

聚合物上；及

(A2)該可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物可產生一自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物。

14. 如申請專利範圍第13項之可自由基碳-FRTS-碳交聯的
5 聚合組成物，其中所產生的碳-FRTS-碳交聯聚合物之凝膠含量大於約10重量百分比，如可藉由二甲苯萃取來測量(ASTM 2765)。
15. 如申請專利範圍第13項之可自由基碳-FRTS-碳交聯的
10 聚合組成物，其中所產生的碳-FRTS-碳交聯聚合物之凝膠含量大於該基礎聚合物的凝膠含量至少約絕對10重量百分比，如可藉由二甲苯萃取來測量(ASTM 2765)。
16. 如申請專利範圍第13項之可自由基碳-FRTS-碳交聯的
15 聚合組成物，其中該碳可交聯的聚合物可選自於由下列所組成之群：丙烯腈丁二烯苯乙烯橡膠、氯丁二烯橡膠、經氯磺化的聚乙烯橡膠、乙烯/ α -烯烴共聚物、乙烯/二烯共聚物、乙烯同聚物、乙烯/丙烯/二烯單體、乙烯/丙烯橡膠、乙烯/苯乙烯異種高聚物共聚物、乙烯/不飽和酯共聚物、氟聚物、經鹵化的聚乙烯、經氫化的腈丁二烯橡膠、天然橡膠、腈橡膠、聚丁二烯橡膠、矽氧橡膠、
20 苯乙烯/丁二烯橡膠、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物及其混合物。
17. 一種可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其包含：
(a)一可自由基碳交聯的聚合物，其當接受剪切能量、熱或輻射時能形成自由基；及

(b)一具有至少二個捕捉位置的自由基捕捉物種；

其中該自由基捕捉物種(i)當該聚合物接受剪切能量、熱或輻射時，其實質上可抑制該聚合物的碳碳交聯；及(ii)在該聚合物形成自由基後，可在捕捉位置處接枝到該聚合物上。

5

18. 一種可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合組成物，其包含：

(a)一可自由基碳交聯的聚合物；及

(b)一自由基誘發物種；及

(c)一自由基捕捉物種，其可經由自由基啟始型碳

10

-FRTS-碳耦合鍵結來接枝至該聚合物；

其中所產生之經流變學改質的聚合物具有：

最大扭力 $\geq 1.30 \times$ 最小扭力

其可藉由一移動沖模流變計，在該聚合物的交聯溫度下，以每分鐘100循環的頻率及0.5弧度來測量。

15

19. 一種可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合物組成物，其包含：

(a)一聚合物，其可選自於由可自由基分解的聚合物及可自由基碳交聯的聚合物所組成之群；及

(b)一懸吊的穩定自由基。

20

20. 一種自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物，其包含一可自由基分解且耦合至一懸吊的穩定自由基之聚合物。

21. 一種自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物，其包含：

(a)一可自由基分解的聚合物；及

(b)一自由基捕捉物種，其可經由自由基啟始型碳

-FRTS-碳耦合鍵結來接枝至該聚合物。

22. 一種自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物，其包含一可自由基
碳交聯且耦合至一懸吊的穩定自由基之聚合物。

23. 一種自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物，其包含：

- 5 (a) 一可自由基碳交聯的聚合物；及
 (b) 一自由基捕捉物種，其可經由自由基啟始型碳
-FRTS-碳耦合鍵結來接枝至該聚合物。

24. 一種自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物之製備方法，其步驟
包括：

- 10 (a) 藉由混合下列物質來製備一聚合物-基質混合
物：

- (1) 一可自由基分解的聚合物；
(2) 一自由基誘發物種；及
(3) 一具有至少二個捕捉位置的自由基捕捉物種；

15 其中該自由基捕捉物種(i)實質上可抑制該聚合物
降解；及(ii)在該聚合物形成自由基後，可在捕捉位置
處接枝到該聚合物上；及

(b) 將該自由基捕捉物種接枝到該聚合物上，以形成
一自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物。

20 25. 一種自由基碳-FRTS-碳交聯聚合物之製備方法，其步驟
包括：

- (a) 藉由混合下物質來製備一聚合物-基質混合物：
(1) 一可自由基分解的聚合物；及
(2) 一具有至少二個捕捉位置之自由基捕捉物種；

其中該自由基捕捉物種(i)實質上可抑制該聚合物降解；及(ii)在該聚合物形成自由基後，可在捕捉位置處接枝到該聚合物上；

5 (b)混合足夠比例的自由基誘發物種，以便控制該自由基捕捉物種接枝到該聚合物上及所產生之自由碳-FRTS-碳交聯聚合物的分子結構；及

(c)在該聚合物形成自由基後，該自由基捕捉物種會接枝到該聚合物上。

10 26. 一種自由碳-FRTS-碳交聯聚合物之製備方法，其步驟包括：

(a)藉由混合下列物質來製備一聚合物-基質混合物：

(1)一可自由碳交聯的聚合物；

(2)一自由基誘發物種；及

15 (3)一具有至少二個捕捉位置的自由基捕捉物種；

其中該自由基捕捉物種(i)實質上可抑制該聚合物之碳交聯；及(ii)在該聚合物形成自由基後，可在捕捉位置處接枝到該聚合物上；及

20 (b)將該自由基捕捉物種接枝到該聚合物上，以形成一自由碳-FRTS-碳交聯聚合物。

27. 一種自由碳-FRTS-碳交聯聚合物之製備方法，其步驟包括：

(a)藉由混合下列物質來製備一聚合物-基質混合物：

(1)一可自由基碳交聯的聚合物；及

(2)一具有至少二個捕捉位置的自由基捕捉物種；

其中該自由基捕捉物種(i)實質上可抑制該聚合物之碳交聯；及(ii)在該聚合物形成自由基後，可在捕捉位置處接枝到該聚合物上；

5

(b)混合足夠比例的自由基誘發物種，以控制該自由基捕捉物種接枝到該聚合物上及所產生之可自由基碳-FRTS-碳交聯的聚合物之分子結構；及

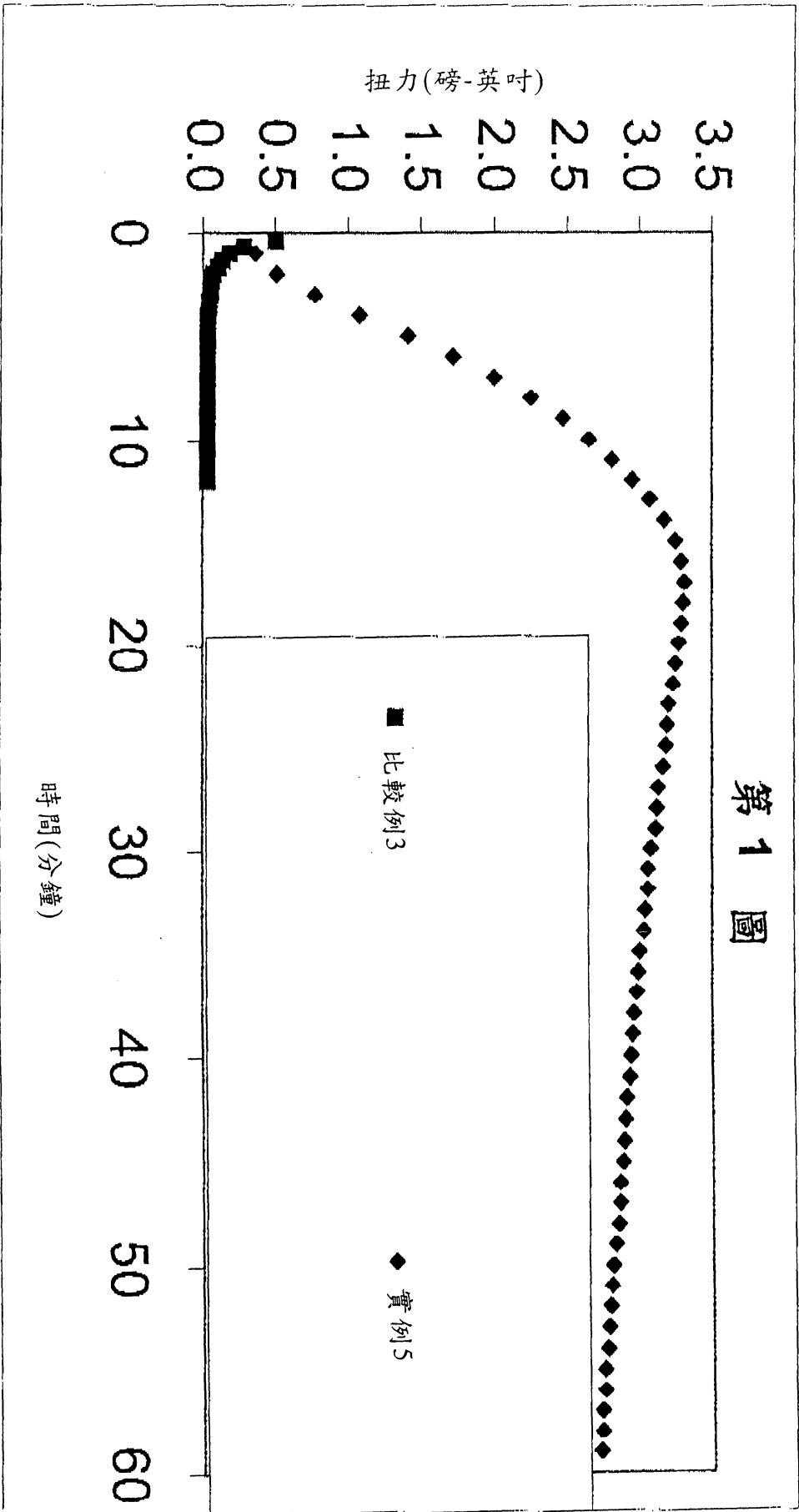
(c)在該聚合物形成自由基後，將該自由基捕捉物種接枝到該聚合物上。

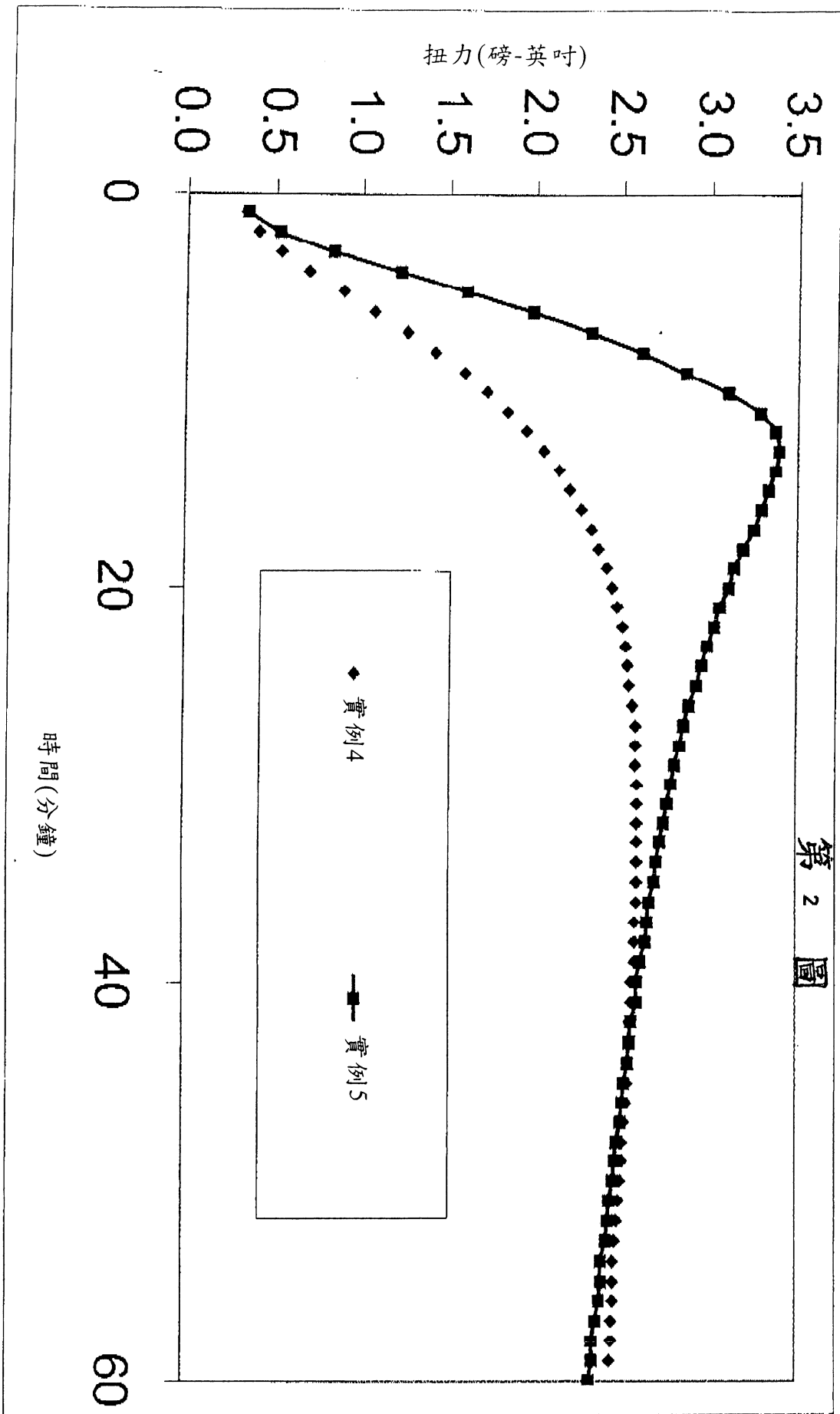
10

28. 一種製造物件，其可從申請專利範圍第24-27項之任何一項的方法來製備。

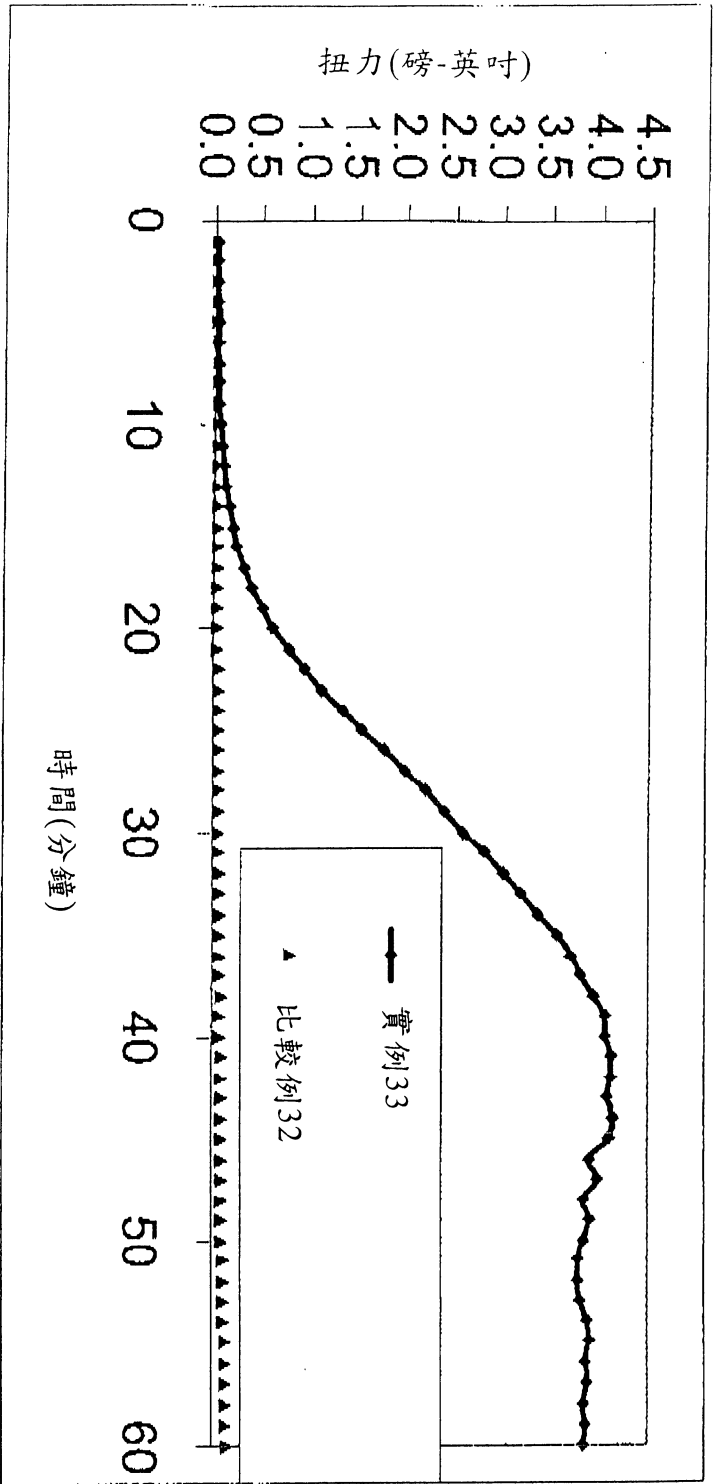
29. 一種可從申請專利範圍第24-27項之任何一項的方法來製備的製造物件，其中所製備的物件可選自於由下列所組成之群：電線及電纜絕緣體、電線及電纜半導體物件、電線及電纜被覆、電線及電纜套、電纜附件、鞋底、多組分鞋底、擋風雨條、襯墊、外形、耐用的物品、堅硬的超拉長帶、運轉平坦輪胎插入物、建築物面板、複合物、導管、泡沫塑料、吹出的薄膜及纖維。

15





第 2 圖



第 3 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：