



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113278169 A

(43) 申请公布日 2021.08.20

(21) 申请号 202110200363.X

C08K 5/23 (2006.01)

(22) 申请日 2013.09.06

C08K 5/01 (2006.01)

(30) 优先权数据

1258569 2012.09.12 FR

C08K 5/101 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

C08K 5/34 (2006.01)

201380058834.1 2013.09.06

C08L 23/06 (2006.01)

(71) 申请人 阿肯马法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 A.德弗朗西西 F.德博德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 黄念 李唐

(51) Int.Cl.

C08J 3/24 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

交联引发剂和促进剂的初级混合物

(57) 摘要

本发明涉及用于使聚乙烯交联的初级混合物，其包含至少一种选自有机过氧化物、偶氮化合物或者它们的混合物的自由基引发剂，特征在于它由所述自由基引发剂和至少一种交联促进剂组成，所述交联促进剂选自用1至3个乙烯基、烯丙基或者异丙烯基取代的包含5至7个碳原子的环烷烃，用1至3个乙烯基、烯丙基或者异丙烯基取代的芳族化合物，基于甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、马来酰亚胺的多取代单体，和特征在于自由基引发剂与交联促进剂的重量比大于或等于1，优选地为1.5至4。还涉及方法和与这种初级混合物相关的用途。

1. 用于使聚乙烯交联的初级混合物，其包含至少一种选自有机过氧化物、偶氮化合物或者它们的混合物的自由基引发剂，特征在于它由所述自由基引发剂和至少一种交联促进剂组成，所述交联促进剂选自用1至3个乙烯基、烯丙基或者异丙烯基取代的包含5至7个碳原子的环烷烃，用1至3个乙烯基、烯丙基或者异丙烯基取代的芳族化合物，基于甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、马来酰亚胺的多取代单体，和特征在于自由基引发剂与交联促进剂的重量比大于或等于1，优选地为1.5至4。

2. 根据权利要求1的混合物，特征在于该交联促进剂是三乙烯基环烷烃或二乙烯基苯。

3. 根据权利要求1或2的混合物，特征在于该自由基引发剂是二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷或者双[(叔丁基过氧)异丙基]苯或者这些引发剂的混合物。

4. 根据前述权利要求任一项的混合物，特征在于它在环境温度下，即至少对于在环境压力(1巴)时10℃至50℃的温度，为液体形式。

5. 用于使聚乙烯交联的组合物，其包含聚乙烯，优选地低密度聚乙烯，特征在于它还包含根据前述权利要求任一项的初级混合物。

6. 根据权利要求5的组合物，特征在于它还包含至少一种紫外防护剂、加工助剂、防雾剂、防粘连剂、偶联剂、颜料、染料、增塑剂、流化剂、阻燃剂和/或交联阻滞剂。

7. 用于制备交联聚乙烯的方法，包括使聚乙烯交联的最后一步，其中：

- 自由基引发剂选自有机过氧化物、偶氮化合物或者它们的混合物，优选地所述引发剂选自二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷和双[(叔丁基过氧)异丙基]苯或者这些引发剂的混合物，和其中

- 至少一种交联促进剂选自用1至3个乙烯基、烯丙基或者异丙烯基取代的包含5至7个碳原子的环烷烃，用1至3个乙烯基、烯丙基或者异丙烯基取代的芳族化合物，基于甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、马来酰亚胺的多取代单体，优选地所述促进剂选自三乙烯基环烷烃和/或二乙烯基苯，

特征在于最初实施使用上述交联促进剂使上述自由基引发剂稀释的步骤，然后实施用聚乙烯浸渍如此根据权利要求1-5任一项形成的为液体形式的初级混合物的步骤。

8. 根据权利要求7的方法，特征在于在稀释步骤期间，该交联促进剂在环境温度和压力下，即，对于在1巴的压力时在10℃至50℃的温度，以液体形式存在。

9. 根据权利要求7或8的方法，特征在于，该交联步骤通过挤出或者通过注塑进行实施。

10. 根据权利要求1-4任一项的初级混合物或者根据权利要求5或6的组合物用于制备缆线，尤其用于流体或者电流输送的用途。

交联引发剂和促进剂的初级混合物

[0001] 本申请是以下申请的分案申请：申请日2013年9月6日，申请号201380058834.1，发明名称“交联引发剂和促进剂的初级混合物”。

发明领域

[0002] 本发明涉及用预先溶解在交联促进剂中的自由基引发剂的混合物（初级混合物）的浸渍聚合物颗粒（组合物）。本发明还涉及用于制备用溶于交联促进剂中的自由基引发剂的混合物预先浸渍的交联聚合物的方法。

[0003] 该自由基引发剂选自有机过氧化物和偶氮化合物和它们的混合物。

[0004] 自由基引发剂发生热分解，同时产生自由基。它们借助于在聚合物链之间形成共价键允许为许多聚合物，更特别为橡胶和聚烯烃提供优异的机械性质，热性质和化学性质。这种操作被称为交联。在无促进剂时使用过氧化物的交联的情况下，交联键是在聚合物相邻链之间的碳-碳键。

[0005] 过早的交联反应降低了聚合物的粘弹性，使得该材料不再可以适当地被转化，并且引起胶粒的形成，导致该材料非均匀性。

[0006] 为了避免所述自由基引发剂的过早分解，使自由基引发剂与聚合物在不超过该聚合物的熔点的温度下进行混合是适合的。

[0007] 这种将自由基引发剂浸渍在聚合物颗粒中的方法通常表示在制备这些聚合物颗粒中的限制性步骤。其原因是这种步骤通常需要在一定温度下并且在一定时间期间进行以确保这些颗粒的均匀浸渍。因此迫切的是能使这种浸渍时间减到最少。

[0008] 当在环境温度下自由基引发剂为固体形式时，因此通常需要进行加热至高于它的熔点以能够以它的液体形式被掺入聚合物基质中。

[0009] 在通过挤出或者注塑方法被转化为最终产品之前，聚合物颗粒必须能够被保存数月而无交联剂从所述颗粒解吸出。为了避免该产品的组成非均匀性，解吸时间必须是尽可能长的。

[0010] 对于使聚合物交联所需的自由基引发剂（通常有机过氧化物）的量是足够高的使得导致大量产生COV（挥发性有机物）的问题。其原因是交联反应倾向于释放由有机过氧化物分解产生的挥发性产物。根据期望的性能，然后在制备该最终产品之后需要长的脱气过程，以除去这些挥发性产物中一些，更特别地在电缆类型的应用的情况下为甲烷。

现有技术

[0011] 目前没有一个现有技术的文件允许解决所有上述的技术问题。

[0012] 文件US3455752公开了用于制备交联聚乙烯以包裹电缆的聚乙烯和预熔二枯基过氧化物的预先熔融的混合物。

[0013] 虽然这种方法允许将有机过氧化物浸透在聚合物颗粒中，然而这种方法在保持方面是不令人满意的，这是因为过氧化物在浸渍之后的几天内进行解吸。

[0014] 有机过氧化物的氧化反应可以通过存在抗氧化剂而得到抑制。文件US4101512公

开了抗氧化剂在预熔的二枯基过氧化物中的溶解。然后将这种混合物加到聚乙烯颗粒中用于在包裹电缆的应用。

[0015] 文件US7160958公开了在高于该有机过氧化物的熔点并低于该聚合物的玻璃化转变温度的温度,有机过氧化物与吸收促进添加剂在聚合物颗粒中的混合物。

[0016] 在所述文件US7160958中描述的方法看起来允许提高过氧化物在聚合物颗粒中的吸收速率,但是仅仅在该浸渍的头几分钟,而众所周知聚合物的完全浸渍通常在多个小时中达到,以允许过氧化物均匀地在聚乙烯颗粒内部扩散。还注意的是,该明确地描述的工序与现有技术的文件并不是有区别的,即,使一种或多种自由基引发剂、任选的交联促进剂和聚合物同时或者在短的甚至非常短的时间间隔内混合。

[0017] 而且,在所述文件中,以固体形式将二枯基过氧化物加入聚乙烯颗粒中。在工业中,由于这种工艺具有导致差的吸收的风险,这种加工工艺目前不再使用。

[0018] 还已知文件FR7815556,其公开了热塑性塑料组合物,特征在于它包含:

- 100至5重量份的(A)部分硫化的弹性体组合物,其在有机过氧化物存在时通过动态热处理100至40重量份(a)用过氧化物可硫化的烯烃共聚物橡胶的混合物获得,
- 0至60重量份的(b)通过过氧化物进行分解的烯属塑料,
- 组分(a)和组分(b)的总和为100重量份,和
- 5至100重量份的至少一种选自(c)基于烃的橡胶材料的产品,橡胶材料是用过氧化物不可硫化的,和
- (d)矿物油类型的增塑剂;和
- 0至95重量份的(B)烯属塑料;组分(b)和组分(B)的总和为不低于5重量份/100重量份最终组合物。

[0019] 然而,在该文件中公开的所有实施例中,有机过氧化物与交联促进剂的重量比远低于1(约0.6),其根本上改变了该组合物的物理化学性质。

[0020] 本发明的简要描述

在各种实验和操作之后,已经发现,在将这种混合物浸渍在聚合物颗粒中之前,使自由基引发剂预先溶解在交联促进剂中,相对于使用单独过氧化物(不进行在交联促进剂中的预先溶解,任选地随后被加入)具有以下优点:

- 自由基引发剂和交联促进剂的混合物在环境温度时是液体或者在浸渍该聚乙烯的温度(即在稍微地高于环境温度的温度)时是液体;
- 浸渍时间(自由基引发剂在聚乙烯中的浸渍)显著地被降低,其在某些情况下相对于使用未溶于交联促进剂中的自由基引发剂可减半;
- 自由基引发剂和交联促进剂的混合物不会从聚合物解吸,或者具有相对于现有技术方法非常显著地降低的动力学;
- 需要的自由基引发剂的量被显著地降低,这种降低可达到40%,而同时维持与现有技术的方法相当的交联密度;
- 如同自由基引发剂的量,相对于使用未与交联促进剂预先溶解的有机过氧化物,还显著地降低挥发性产物的释放,这种降低可以达到40%。

[0021] 使自由基引发剂溶解在交联促进剂中(以形成初级混合物)是在不同时间(根据所选择的过氧化物/促进剂对以及混合温度)中实施的预先操作,其可能从几分钟延伸至数个

小时。初级混合物溶解和均匀化对于确保初级混合物在聚合物中的浸渍的最好浸渍结果来说是必需的步骤。

[0022] 因此,本发明涉及用于使聚乙烯交联的包含至少一种选自有机过氧化物和偶氮化合物或者它们的混合物的自由基引发剂的初级混合物,特征在于它由所述自由基引发剂和至少一种交联促进剂组成,所述交联促进剂选自用1至3个乙烯基、烯丙基或者异丙烯基取代的包含5至7个碳原子的环烷烃,用1至3个乙烯基、烯丙基或者异丙烯基取代的芳族化合物,基于甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、马来酰亚胺的多取代单体,和特征在于自由基引发剂与交联促进剂的重量比大于或等于1,优选地为1.5至4。

[0023] 本发明的初级混合物的其它特征和特点在下面示出:

- 优选地,该交联促进剂是三乙烯基环烷烃和/或二乙烯基苯;
- 优选地,该自由基引发剂是二枯基过氧化物,2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷或者双[(叔丁基过氧)异丙基]苯或者这些引发剂的混合物;
- 根据本发明固有的特征,该初级混合物在环境温度下,即至少对于在环境压力(1巴)时10°C至50°C的温度,为液体形式。

[0024] 本发明还涉及用于使聚乙烯交联的组合物,其包含聚乙烯,优选地低密度聚乙烯,特征在于它还包含如上所述的初级混合物。这种组合物在这里理解为在聚乙烯未交联之前的所有组分(自由基引发剂、交联促进剂和聚乙烯)。

[0025] 根据一种由本发明提供的可能性,根据本发明的组合物还包含至少一种紫外防护剂,加工助剂,防雾剂,防粘连剂,偶联剂,颜料,染料,增塑剂,流化剂,阻燃剂和/或交联阻滞剂。

[0026] 本发明还涉及用于制备交联聚乙烯的方法,包括使聚乙烯交联的最后一步,其中:

- 自由基引发剂选自有机过氧化物、偶氮化合物或者它们的混合物,优选地所述引发剂选自二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷和双[(叔丁基过氧)异丙基]苯或者这些引发剂的混合物,和其中

- 至少一种交联促进剂选自用1至3个乙烯基、烯丙基或者异丙烯基取代的包含5至7个碳原子的环烷烃,用1至3个乙烯基、烯丙基或者异丙烯基取代的芳族化合物,基于甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、马来酰亚胺的多取代单体,优选地所述促进剂选自三乙烯基环烷烃和/或二乙烯基苯,

特征在于最初实施使用上述交联促进剂使上述自由基引发剂稀释的步骤,然后实施使用聚乙烯浸渍该如此(如上所述)形成的液体形式的初级混合物的步骤。

[0027] 根据一种由本发明提供的可能性,在上述的稀释步骤期间,该交联促进剂在环境温度和环境压力下,即对于在1巴的压力时在10°C至50°C的温度,以液体形式存在。

[0028] 有利地,该交联步骤通过挤出或者通过注塑进行实施。

[0029] 最后,本发明涉及如上所述的初级混合物或者该上述的组合物用于制备缆线,尤其用于流体或者电流输送的用途。

[0030] 随后的说明书仅仅出于非限制性举例说明的目的而给出。

[0031] 发明的详细说明

本发明涉及聚合物的交联。根据本发明的聚合物可以是可使用有机过氧化物进行交联的任何类型聚合物,本发明更具体地涉及聚乙烯的交联。

[0032] 关于聚乙烯,理解的是包括高密度聚乙烯(PE-HD)、低密度聚乙烯(PE-LD)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)、通过茂金属催化剂获得的聚乙烯、乙烯与一种或多种共聚单体的共聚物、如乙烯-丙烯-二烯三聚物(EPDM)、乙烯-丙烯共聚物(EPM)、乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)共聚物、乙烯-丙烯酸烷基酯的共聚物(EMA、EEA、EBA)和乙烯-(α , ω)-链二烯的共聚物。

[0033] 本发明涉及的其它聚合物是氢化丁二烯-丙烯腈共聚物(HNBR),丁二烯-丙烯腈共聚物(NBR),含氟弹性体(FKM)和聚丁二烯(PBU)。聚合物,如高密度聚乙烯,低密度聚乙烯和乙烯-丙烯共聚物是特别优选的。然而,在聚乙烯交联的特定范围中和对于本发明,优选地选择低密度聚乙烯。

[0034] 关于该自由基引发剂,理解的是,有机过氧化物,更特别地是用作为交联剂的有机过氧化物,如二烷基过氧化物,二过氧缩酮和某些单过氧碳酸酯,在其中可以加入偶氮化合物。根据本发明的初级混合物的自由基引发剂可以由一种或多种有机过氧化物和/或偶氮化合物组成。

[0035] 在二烷基过氧化物中,优选的引发剂是:二枯基过氧化物(作为Luperox® DC或Luperox® DCP出售)、二叔丁基过氧化物(Luperox® DI)、叔丁基枯基过氧化物(Luperox® 801)、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷(Luperox® 101)、2,5-二甲基-2,5-双(叔戊基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)-3-己炔(Luperox® 130)、2,5-二甲基-2,5-双(叔戊基过氧)-3-己炔、 α , α' -双[(叔丁基过氧)异丙基]苯(Luperox® F)、 α , α' -双[(叔戊基过氧)异丙基]苯(Luperox® 180)、二叔戊基过氧化物(Luperox® DTA)、1,3,5-三[(叔丁基过氧)异丙基]苯、1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧)丁醇、1,3-二甲基-3(叔戊基过氧)丁醇。二枯基过氧化物和1,3-和1,4-异丙基枯基枯基过氧化物的混合物(Luperox® DC60)也是有利的。

[0036] 还使用某些单过氧碳酸酯,如00-叔丁基-0-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯(Luperox® TBEC)、00-叔丁基-0-异丙基单过氧碳酸酯(Luperox® TBIC)和00-叔戊基-0-2-乙基己基单过氧碳酸酯(Luperox® TAEC)。

[0037] 在过氧化二酰中,优选的引发剂是过氧化苯甲酰(Luperox® A75)。

[0038] 在二过氧缩酮中,优选的引发剂是:1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷(Luperox® 231)、4,4-双(叔戊基过氧)戊酸正丁基酯(Luperox® 230)、3,3-双(叔丁基过氧)丁酸乙基酯(Luperox® 233)、2,2-双(叔戊基过氧)丙烷、3,6,6,9,9-五甲基-3-乙氧基羰基甲基-1,2,4,5-四氧杂环壬烷、3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-trioxepane、4,4-双(叔丁基过氧)戊酸正丁基盐、3,3-双(叔戊基过氧)丁酸乙基酯、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷(Luperox® 331)、1,1-双(叔戊基过氧)环己烷(Luperox® 531),和它们的混合物。

[0039] 作为偶氮化合物,作为实例可以提及:2,2'-偶氮双(2-乙酰氨基丙烷),偶氮二异丁腈,偶氮二甲酰胺,4,4'-偶氮双(氯基戊酸)和2,2'-偶氮二甲基丁腈。

[0040] 关于该交联促进剂,被理解为是选自用1至3个乙烯基、烯丙基或者异丙烯基取代的包含5至7个碳原子的环烷烃,用1至3个乙烯基、烯丙基或者异丙烯基取代的芳族化合物,基于甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、马来酰亚胺的多取代单体。

[0041] 作为实例,可以提到乙烯基环己烷、二乙烯基环己烷、三乙烯基环己烷、乙烯基环戊烷、二异丙烯基环己烷和三异丙烯基环己烷。

[0042] 有利地使用用1至3个乙烯基或者烯丙基取代的环己烷,特别地三乙烯基环己烷。

[0043] 销售的三乙烯基环己烷主要包含1,2,4-三乙烯基环己烷。

[0044] 作为多取代芳香族类型的交联促进剂,可以提到二乙烯基苯、二异丙烯基苯、 α -甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯二聚物和偏苯三酸三烯丙基酯。

[0045] 作为基于多取代甲基丙烯酸酯的交联促进剂,可以提到二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸亚苯基酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸四甘醇酯、聚乙二醇200二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇400二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙三醇二甲基丙烯酸酯、二脲烷二甲基丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。

[0046] 有利地使用基于多取代甲基丙烯酸酯的交联促进剂,特别地二甲基丙烯酸乙二醇酯和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。

[0047] 作为基于多取代丙烯酸酯的交联促进剂,可以提到双酚A环氧二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇600二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、乙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、脂族氨基甲酸乙酯二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化丙三醇三丙烯酸酯、脂族氨基甲酸乙酯三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和双季戊四醇五丙烯酸酯。

[0048] 作为含氮交联促进剂,可以提到氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙基酯和N,N'-间-苯二马来酰亚胺。

[0049] 作为用乙烯基多取代的单体,还可以提到丁二烯、氯丁二烯和异戊二烯。

[0050] 在本发明的背景中,将优选地选择三乙烯基环己烷和二乙烯基苯作为交联促进剂。

[0051] 在抗氧化剂中,可以提到氢醌类那些,如氢醌、氢醌双(β -羟乙基)醚、氢醌单甲醚、单叔丁基氢醌、二叔丁基氢醌和二叔戊基氢醌;特别地可以提到苯酚类抗氧化剂、如2,2'-硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、4,6-双(辛基硫甲基)-邻甲酚和4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基酚)。

[0052] 本发明涉及包含仅仅两种组分,即自由基引发剂和交联促进剂的初级混合物。一旦获得这种初级混合物,它用来浸渍聚乙烯。

[0053] 这时可以将不同组分加入到这种组合物(根据本发明的初级混合物与聚乙烯)中,上述不同组分可以包括紫外防护剂;加工助剂,其具有在它的使用期间改善该最终外观的功能,如脂肪酰胺,硬脂酸和其盐,亚乙基双硬脂酰胺或者含氟聚合物;防雾剂,防粘连剂如二氧化硅或者滑石;填料如碳酸钙和纳米填料,例如粘土;偶联剂如硅烷;抗静电剂;成核剂,颜料;染料;增塑剂;流化剂和阻燃添加剂如氢氧化铝或者氢氧化镁。

[0054] 根据本发明,在准备/制备根据本发明的初级混合物之后,还可以引入一种或多种交联阻滞剂,如氢醌类抗氧化剂化合物和酚类抗氧剂。

[0055] 这些添加剂通常以相对于最终聚合物重量的按重量计10ppm至10000ppm的含量进行使用。增塑剂、流化剂和阻燃添加剂的量可以远高于10000ppm。

附图说明

- [0056] 图1表示对于该4个所研究体系,交联密度作为浸渍时间的函数的变化曲线;
图2表示对于3个所研究的体系,交联密度作为在5°C存储时间的函数的变化曲线。
- [0057] 根据本发明的初级混合物的制备实施例:

首先,将十(10)克(g)二枯基过氧化物加入到10克三乙烯基环己烷中,然后该整体在50°C(摄氏的)的温度下搅拌五(5)分钟时间段;该获得的混合物是均匀的。在这个阶段,获得根据本发明的初级混合物。

[0058] 然后,300克低密度聚乙烯(LDPE)放置于玻璃容器,如一(1)升(L)Schott类型瓶中。然后,将6克预热至60°C的初级混合物加入到LDPE中,并将该密闭的容器放置于以15rpm(转/分)速度的辊式混合机上。一旦达到该浸渍时间,回收该基于LDPE的组分并且可以在适当的温度(典型地170°C至200°C)进行交联。

- [0059] 实施的测试:

-浸渍时间的测量

实施例1:单独使用自由基引发剂

300g预热至60°C的低密度聚乙烯(LDPE)放置于玻璃容器,1L(1升)Schott类型瓶中。然后,将6g预热至60°C的二枯基过氧化物加入到LDPE中,并将容器密闭放置于在60°C以15rpm(转/分)速度的辊式混合机上。以规则的时间间隔,使用木制抹刀从该瓶中取出13g基于LDPE的组分至放置在20ml甲醇中以混合30秒,然后使该混合物在筛网上过滤。未吸附的过氧化物因此用甲醇从LDPE的表面被除去,被吸附的过氧化物保持在LDPE颗粒中,其然后在筛网上在通风橱下进行加热然后使用RPA2000型流变仪进行分析。

- [0060] 交联密度的变化详细地示于以下表1中。

DCP 2 phr		RPA @ 190°C			平均值		
取样	测试No.	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	t _{s2} (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	t _{s2} (m:s)
00:15:00	测试1	1.72	02:18		1.69	02:21	
	测试2	1.65	02:24				
00:30:00	测试1	2.63	02:27	01:41	2.65	02:22	01:38
	测试2	2.66	02:16	01:35			
00:45:00	测试1	3.43	02:17	01:09	3.57	02:17	01:07
	测试2	3.70	02:18	01:05			
02:10:00	测试1	10.63	02:04	00:34	11.16	02:04	00:34
	测试2	11.68	02:04	00:33			
03:10:00	测试1	14.20	01:59	00:31	14.59	02:00	00:31
	测试2	14.97	02:01	00:30			
04:00:00	测试1	18.45	02:00	00:29	18.38	02:00	00:30
	测试2	18.31	01:59	00:31			
05:00:00	测试1	20.39	02:00	00:28	20.05	01:59	00:28
	测试2	19.71	01:58	00:28			

表1:交联密度和动力学作为用于单独使用的二枯基过氧化物的浸渍时间的函数的改变。

[0061] 实施例2:预先溶解在交联促进剂1,2,4-三乙烯基环己烷中的自由基引发剂(50/50组成)

将300g预热至60°C的低密度聚乙烯(LDPE)放置于玻璃容器,即例如1L Schott类型瓶中。然后,将7.2g预热至60°C的包含50%二枯基过氧化物和50%三乙烯基环己烷的混合物加入到LDPE中,将容器密闭并放置于在60°C以15rpm(转/分)速度的辊式混合机上。以规则的时间间隔,使用木制抹刀从该瓶中取出13g基于LDPE的组分并放置在20ml甲醇中以混合30秒,然后使该混合物在筛网上过滤。未吸附的过氧化物因此通过甲醇从LDPE的表面被

除去,被吸附的过氧化物保持在LDPE颗粒中,其然后在筛网上在通风橱下进行干燥然后使用RPA2000流变仪进行分析。

[0062] 交联密度的变化详细地示于以下表2中。

DCP/TVCH 50/50 2.43 phr		RPA @ 190°C			平均值		
取样	测试 No.	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	t _{s2} (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	t _{s2} (m:s)
00:15:00	测试 1	1.10	02:25		1.09	02:31	
	测试 2	1.08	02:38				
00:30:00	测试 1	4.01	02:27	01:09	4.21	02:29	01:07
	测试 2	4.41	02:31	01:05			
02:10:00	测试 1	16.60	02:19	00:36	16.84	02:20	00:36
	测试 2	17.08	02:21	00:36			
04:00:00	测试 1	17.89	02:26	00:37	18.15	02:24	00:37
	测试 2	18.41	02:22	00:37			
05:00:00	测试 1	21.62	02:26	00:37	21.44	02:28	00:39
	测试 2	21.25	02:29	00:41			

表2:交联密度和动力学作为用于与三乙烯基环己烷以50%过氧化物-50%三乙烯基环己烷质量比例预混合的二枯基过氧化物的浸渍时间的函数的变化。

[0063] 实施例3:预先溶解在交联促进剂1,2,4-三乙烯基环己烷中的自由基引发剂(75/25组成)

将300g预热至60℃的低密度聚乙烯(LDPE)放置于玻璃容器,1L Schott类型瓶中。然后,将5g预热至60℃的包含75%二枯基过氧化物和25%三乙烯基环己烷的混合物加入到LDPE中,将容器密闭并放置于在60℃以15rpm速度的辊式混合机上。以规则的时间间隔,使用木制抹刀从该瓶中取出13g基于LDPE的组分并放置在20ml甲醇中并混合30秒,然后使该混合物在筛网上过滤。未吸附的过氧化物因此通过甲醇从LDPE的表面被除去,被吸附的过氧化物保持在LDPE颗粒中,其然后在筛网上在通风橱下进行干燥然后使用RPA2000流变仪进行分析。

[0064] 交联密度的改变详细地示于以下表3中。

DCP/TVCH 75/25 1.66 phr		RPA @ 190°C			平均值		
取样	测试 No.	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	t _{s2} (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	t _{s2} (m:s)
00:15:00	测试 1	1.83	02:26		1.80	02:25	
	测试 2	1.77	02:25				
00:30:00	测试 1	3.92	02:29	01:09	3.95	02:28	01:08
	测试 2	3.97	02:26	01:08			
01:00:00	测试 1	10.44	02:15	00:38	10.36	02:15	00:39
	测试 2	10.28	02:14	00:39			
01:30:00	测试 1	14.48	02:07	00:33	14.40	02:08	00:34
	测试 2	14.31	02:09	00:34			
02:00:00	测试 1	17.11	02:04	00:32	17.04	02:05	00:33
	测试 2	16.97	02:06	00:33			
02:30:00	测试 1	16.30	02:03	00:33	16.91	02:00	00:32
	测试 2	17.52	01:57	00:30			
05:00:00	测试 1	21.22	02:04	00:33	21.10	02:06	00:35
	测试 2	20.98	02:08	00:36			

表3:交联密度和动力学作为用于与三乙烯基环己烷预混合的二枯基过氧化物(以75%过氧化物-25%三乙烯基环己烷质量比)的浸渍时间的函数的改变。

[0065] 实施例4:预先溶解在交联促进剂二乙烯基苯中的自由基引发剂(50/50组成)

将300g预热至60℃的低密度聚乙烯(LDPE)放置于玻璃容器,1L Schott类型瓶中。然后,将7.2g预热至60℃的包含50%二枯基过氧化物和50%三乙烯基环己烷的混合物加入到LDPE中,将容器密闭并放置于在60℃以15rpm(转/分)速度的辊式混合机上。以规则的时间

间隔,使用木制抹刀从该瓶中取出13g基于LDPE的组分并放置在20ml甲醇中并混合30秒,然后使该混合物在筛网上过滤。未吸附的过氧化物因此通过甲醇从LDPE的表面被除去,被吸附的过氧化物保持在LDPE颗粒中,其然后在筛网上在通风橱下进行干燥然后使用RPA2000流变仪进行分析。

[0066] 交联密度的改变详细地示于以下表4中。

DCP/DVB 50/50 2.43 phr		RPA @ 190°C			平均值		
取样	测试 No.	M _r -M _c (dNm)	t ₀₀ (m:s)	t _{s2} (m:s)	M _r -M _c (dNm)	t ₀₀ (m:s)	t _{s2} (m:s)
00:15:00	测试 1	0.801	02:26		0.80	02:26	
	测试 2						
00:30:00	测试 1	2.868	02:27	01:28	2.82	02:24	01:29
	测试 2	2.779	02:22	01:31			
00:45:00	测试 1	4.369	02:18	00:55	4.40	02:18	00:54
	测试 2	4.428	02:18	00:54			
02:10:00	测试 1	14.56	02:04	00:29	14.61	02:05	00:29
	测试 2	14.65	02:07	00:29			
03:10:00	测试 1	17.85	02:01	00:27	17.92	02:01	00:27
	测试 2	17.79	02:01	00:27			
04:00:00	测试 1	18.12	02:02	00:28	18.52	02:01	00:27
	测试 2	18.58	02:00	00:27			
05:00:00	测试 1	18.46	01:59	00:27	18.48	01:59	00:27
	测试 2	18.48	02:00	00:27			

表4:交联密度和动力学作为用于与二乙烯基苯预混合的二枯基过氧化物(以50%过氧化物/50%二乙烯基苯质量比)的浸渍时间的函数的改变。

[0067] 图1显示了在4个体系(即,如上所述的实施例No.1,No.2,No.3,No.4)之间使用RPA2000型流变仪获得的交联密度值的比较。

[0068] 清楚地看出,使过氧化物与三乙烯基环己烷预先混合引起吸附时间的非常明显地减少。在混合2个小时之后,例如加入了三乙烯基环己烷+二枯基过氧化物的混合物的聚乙烯的两个样品显示高于16 dN.m的交联密度,而使用单独加入到聚乙烯的二枯基过氧化物,为了达到这种相同的交联密度需要花费约4个小时(实施例1)。

[0069] 使用二乙烯基苯还改善二枯基过氧化物的吸附:包含这种添加剂的混合物需要3个小时以达到16 dN.m的交联密度。

-解吸时间的测量

实施例5:单独使用的自由基引发剂

将300g低密度聚乙烯(LDPE)放置于玻璃容器,更确切地说,例如1L Schott类型瓶中。然后,将6g预热至60°C的二枯基过氧化物加入到LDPE中,并将容器密闭并放置于在60°C以15rpm(转/分)速度的辊式混合机上。一旦达到浸渍时间后,将该瓶放置于在5°C温度的密闭容器中。以规则的时间间隔,使用木制抹刀从该瓶中取出13g基于LDPE的组分并放置在20ml甲醇中以混合30秒,然后使该混合物在筛网上过滤。因此使LDPE颗粒清除了已经被解吸的过氧化物。然后在通风橱下在筛网上干燥该颗粒,然后使用RPA2000流变仪进行分析。

[0070] 交联密度的改变在下面表5中进行详述,该表5显示在单独使用的二枯基过氧化物的情况下从第一天开始发生解吸。

DCP 2 phr		RPA @ 190°C			平均值		
取样	测试 No.	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	t _{s2} (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	t _{s2} (m:s)
0 天	测试 1	20.39	02:00	00:28	20.05	01:59	00:28
	测试 2	19.71	01:58	00:28			
1 天	测试 1	14.85	01:58	00:31	14.60	01:59	00:31
	测试 2	14.35	02:00	00:31			
2 天	测试 1	14.32	01:59	00:32	14.49	01:59	00:32
	测试 2	14.66	01:59	00:31			
3 天	测试 1	14.73	02:00	00:31	14.62	02:00	00:31
	测试 2	14.51	02:00	00:31			
4 天	测试 1	14.19	02:03	00:32	14.29	02:01	00:32
	测试 2	14.39	02:00	00:32			
5 天	测试 1	14.27	02:03	00:31	14.44	02:01	00:31
	测试 2	14.60	01:59	00:30			

[0071] 实施例6:预先溶解在交联促进剂中的自由基引发剂(50/50组成)

将300g低密度聚乙烯(LDPE)放置于玻璃容器,1L Schott类型瓶中。然后,将7.2g预热至60°C的包含50%二枯基过氧化物和50%三乙烯基环己烷的混合物加入到LDPE中,将容器密闭并放置于在60°C以15rpm(转/分)速度的辊式混合机上。一旦达到浸渍时间后,将该瓶放置于在5°C温度的密闭容器中。以规则的时间间隔,使用木制抹刀从该瓶中取出13g基于LDPE的组分并放置在20ml甲醇中并混合30秒,然后使该混合物在筛网上过滤。因此使该LDPE颗粒清除了已被解吸的过氧化物,然后在通风橱下在筛网上进行干燥,然后使用RPA2000型流变仪进行分析。交联密度的改变详述在下面的表6中,该表6显示,在与三乙烯基环己烷预混合使用的二枯基过氧化物(质量比例为50%过氧化物-50%三乙烯基环己烷)的情况下在头五(5)天内没有检测到解吸。

50/50 2.43 phr		RPA @ 190°C			平均值		
取样	测试 No.	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	t _{s2} (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	t _{s2} (m:s)
0 天	测试 1	20.41	02:20	00:35	20.80	02:20	00:35
	测试 2	20.80	02:19	00:35			
1 天	测试 1	21.08	02:36	00:35	20.69	02:30	00:36
	测试 2	20.30	02:24	00:36			
2 天	测试 1	20.78	02:26	00:36	20.55	02:24	00:36
	测试 2	20.31	02:22	00:36			
3 天	测试 1	20.28	02:27	00:35	20.32	02:25	00:36
	测试 2	20.35	02:23	00:36			
4 天	测试 1	20.24	02:19	00:35	20.57	02:20	00:35
	测试 2	20.89	02:21	00:35			
5 天	测试 1	20.38	02:23	00:36	20.76	02:22	00:36
	测试 2	21.13	02:22	00:35			

表6:交联密度和动力学作为用于与三乙烯基环己烷预混合的二枯基过氧化物(以50%过氧化物-50%三乙烯基环己烷质量比例)在5°C的存储时间的函数的改变。

[0072] 实施例7:预先溶解在交联促进剂中的自由基引发剂(75/25组成)

将300g低密度聚乙烯(LDPE)放置于玻璃容器,即,1L Schott类型瓶中。然后,将7.2g预热至60°C的包含50%二枯基过氧化物和50%三乙烯基环己烷的混合物加入到LDPE中,将容器密闭并放置于在60°C以15rpm(转/分)速度的辊式混合机上。一旦达到该浸渍时间后,将该瓶放置于在5°C的容器(绝热的)中。以规则的时间间隔,使用木制抹刀从该瓶中取出13g基于LDPE的组分并放置在20ml甲醇中以混合30秒,然后使该混合物在筛网上过滤。因此使该LDPE颗粒清除了已被解吸的过氧化物,它们然后在通风橱下在筛网上进行干燥,然后使用RPA2000型流变仪进行分析。交联密度的变化详述在下面的表7中,其显示,在与三乙烯基环己烷预混合使用的二枯基过氧化物(质量比例为75%过氧化物-25%三乙烯基环己烷)的情况下,在头五(5)天内没有检测到解吸。

75/25 1.66 phr		RPA @ 190°C			平均值		
取样	测试 No.	M _r -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	t _{s2} (m:s)	M _r -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	t _{s2} (m:s)
0 天	测试 1	19.27	02:03	00:31	18.88	02:04	00:32
	测试 2	18.49	02:05	00:32			
1 天	测试 1	19.57	02:05	00:32	19.71	02:05	00:32
	测试 2	19.84	02:05	00:32			
2 天	测试 1	20.02	02:04	00:32	20.06	02:03	00:32
	测试 2	20.09	02:03	00:32			
3 天	测试 1	19.75	02:06	00:31	19.91	02:06	00:32
	测试 2	20.06	02:05	00:32			
4 天	测试 1	19.82	02:01	00:31	19.71	02:03	00:32
	测试 2	19.59	02:05	00:32			
5 天	测试 1	19.75	02:06	00:33	19.75	02:05	00:32
	测试 2	19.75	02:03	00:31			

表7:交联密度和动力学作为用于与三乙烯基环己烷预混合的二枯基过氧化物(以75%过氧化物-25%三乙烯基环己烷质量比例)在5°C的存储时间的函数的改变。

[0073] 图2显示在该3个体系(上面介绍的实施例No.5, No.6和No.7)之间使用RPA 2000型流变仪获得的交联密度值的比较。

[0074] 清楚地看出,使过氧化物预先混合非常显著地减慢了解吸现象,因为在5°C在五(5)天之后没有检测到解吸,而参照(实施例No.5),单独使用的过氧化物,在所选择的实验条件下从第一天开始解吸。

本发明允许显著地减少挥发性产物,更特别甲烷,其主要来自有机过氧化物的分解。事实上,已经显示本发明通过使用减少最多40%的有机过氧化物允许获得可接受的交联水平,并因此挥发性产物的量还会降低,这种降低达到最多40%。

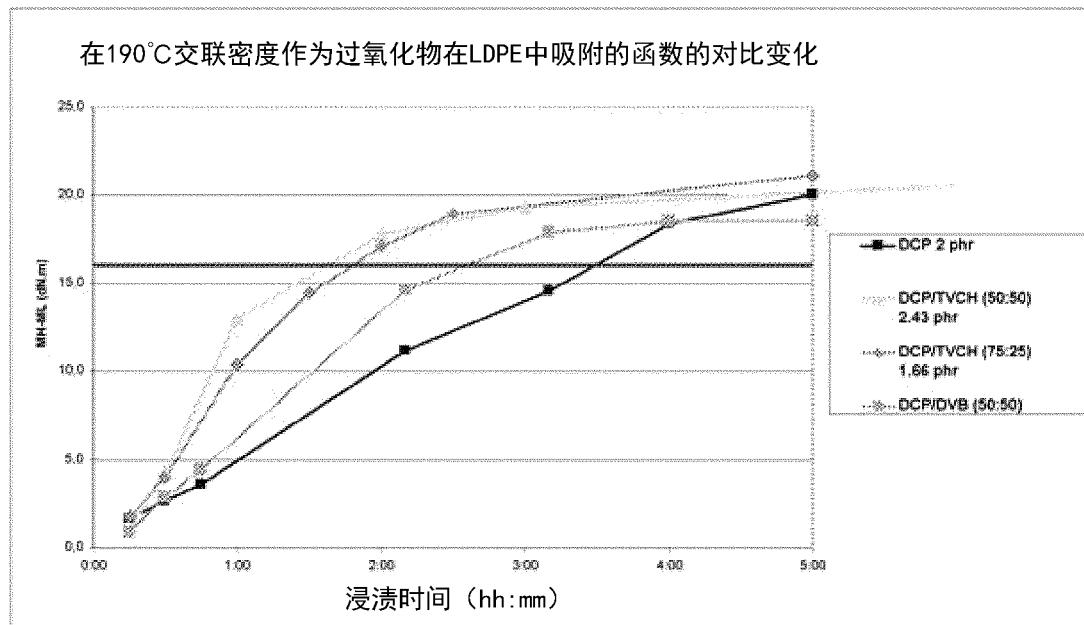


图 1

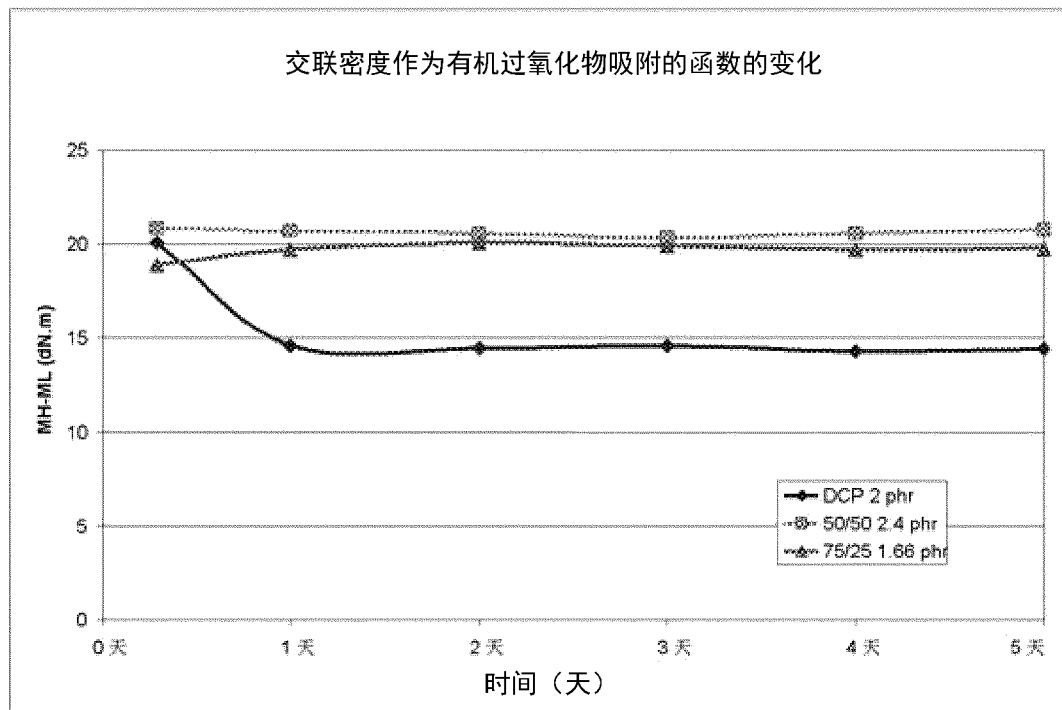


图 2