

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl'

C08F255/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95192685.3

C08F 8/42 H01B 3/44

D01F 6/30 C08K 3/00

//(C08F255/02,230 : 08)

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1111551C

[22] 申请日 1995.4.20 [21] 申请号 95192685.3

[30] 优先权

[32] 1994. 4. 20 [33] US [31] 08/230,364

[86] 国际申请 PCT/US95/04901 1995.4.20

[87] 国际公布 WO95/29197 英 1995.11.2

[85] 进入国家阶段日期 1996.10.21

[71] 专利权人 陶氏化学公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 J·帕福德 S·H·克里

M·M·霍和斯 J·E·伯拉恩

[56] 参考文献

GB2098999 1982.12.01 C08J3/24

WO94/6858 1994.03.31 C08L23/04

审查员 徐 健

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 2 页

[54] 发明名称 硅烷可交联的基本线型乙烯聚合物
及其用途

[57] 摘要

本文公开了可固化的、硅烷接枝的基本线型乙烯聚合物，它们可用作电线和电缆的包覆层、门窗密封条、纤维等。这些硅烷接枝的聚合物可以是经填充的或不填充的，并比多种工业涂料固化迅速。

1. 可固化的、用硅烷交联剂接枝的基本呈线型的乙烯聚合物，通过用硅烷接枝而获得该基本呈线型的乙烯聚合物，用硅烷接枝前该聚合物具有如下特征：

(I) 熔体流动比， $I_{10}/I_2 \geq 5.63$

(II) 分子量分布， M_w/M_n 符合下列方程：

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63;$$

(III) 密度在 0.850 与 $0.91g/cm^3$ 之间；以及

(IV) 熔体表面破裂开始时的临界剪切速率较具有相同 I_2 和 M_w/M_n 的线型烯烃聚合物的熔体表面破裂时的临界剪切速率至少高 50% 。

2. 权利要求 1 的接枝聚合物，其中硅烷交联剂是含烯属不饱和烃基基因和可水解基因的不饱和硅烷。

3. 权利要求 1 或 2 的接枝聚合物，其中硅烷交联剂用量是每 100 份乙烯聚合物为 0.5 与 5 份之间。

4. 权利要求 1 或 3 的接枝聚合物，其中乙烯聚合物是乙烯与至少一种含 3-20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。

5. 至少部分固化后的权利要求 1 或 2 的接枝共聚物。

6. 与填料复配的权利要求 1 或 2 的接枝聚合物。

7. 供制造可固化的、用硅烷交联剂接枝的基本呈线型的乙烯聚合物的方法，乙烯聚合物具有下列特征：

(I) 熔体流动比为， $I_{10}/I_2 \geq 5.63$

(II) 分子量分布， M_w/M_n 符合下列方程：

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63;$$

(III) 密度在 0.850 与 $0.91g/cm^3$ 之间；以及

(IV) 熔体表面破裂开始时的临界剪切速率较具有相同 I_2 和 M_w/M_n 的线型烯烃聚合物的熔体表面破裂时的临界剪切速率至少高 50% ，

该方法包括下列步骤：

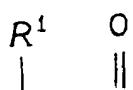
-
- A.制备聚合物熔体；
 - B.在室温下将 0.5 与 5phr 之间的硅烷交联剂混入熔体（A）中；及
 - C.使熔体（B）经受电离辐照或使熔体（B）与自由基引发剂接触，以使至少 50wt% 的硅烷交联剂接枝在共聚物上。
- 8.权利要求 7 的方法还包括步骤（D），将 0.015 与 0.035phr 范围的交联催化剂混入熔体（C）中。
- 9.权利要求 7 或 8 的方法还包括在添加硅烷交联剂前以聚合物重量计将 20wt% 与 80wt% 范围的填料混入熔体（A）中。
- 10.权利要求 1 或 2 的接枝聚合物在电缆制造中的应用。
- 11.权利要求 10 的用途，包括以熔体形式挤出权利要求 1 的接枝聚合物覆盖于电缆外表面上；以及
使挤塑在电缆外表面的熔体固化。
- 12.权利要求 1 或 2 的接枝聚合物在密封条制造中的应用。
- 13.权利要求 1 或 2 的接枝聚合物在纤维制造中的应用。

硅烷可交联的基本线型乙烯聚合物及其用途

本发明涉及乙烯聚合物，其中一个方面是涉及基本上呈线型的乙烯聚合物，而另一方面是涉及硅烷可交联的基本上呈线型的乙烯聚合物。再一个方面是涉及这些硅烷可交联聚合物的各种用途，包括电缆绝缘材料、密封条以及纤维中的应用。

对于种种用途来说，如在电线和电缆的绝缘材料、密封条、纤维、密封胶、密封圈、泡沫、胶鞋类制品、内胎、管道、波纹管、磁带等中的应用来说，可通过在成型或模塑加工中或优选在成型或模塑加工后，在构成聚合物的聚合物分子链间引入化学键来提高由聚烯烃制的制品的某些选定的性能。在不同的聚合分子链间的化学键通常称为“交联”。可通过多种机理在聚烯烃的不同聚合分子链间引入交联。其中一种机理是采用化学反应性化合物对构成本体聚合物的单个聚合物主链或链进行接枝，这种方式使接枝在一个主链上的化合物随后与接枝在另一个主链上相同化合物发生反应而形成交联。这种方法的典型代表是“硅烷交联”方法。

适用于硅烷交联方法的硅烷包括具有下列通式的硅烷：



式中 R^1 是氢原子或甲基基团， x 和 y 是 0 或 1，但须当 x 是 1 时 y 是 1； n 是 1—12 的整数，优选 1—4，每一 R 各自为可水解的有机基团如有 1—12 个碳原子的烷氧基基团（如甲氧基、乙氧基、丁氧基）、芳氧基基团（如苯氧基）、芳烷氧基基团（如苄氧基）、有 1—12 个碳原子的脂族酰氧基（如甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基）、胺或取代氨基（烷基氨基、芳基氨基）或有 1—6 个碳原子的低级烷基，但须三个 R 基团中的烷基不能多于一个。在成型或模塑加工前或在加工期间采用适量的有机过氧化物可将这类硅烷接枝到适用的聚烯烃上，配方中

还可包括辅助成分(如热稳定剂和光稳定剂、颜料等)。在任何情况下,交联反应是在成型或模塑步骤后通过接枝的硅烷基团与水之间的反应而发生的,渗入本体聚合物的水来自大气或来自水浴或“蒸汽浴”。进行交联的过程的周期通常称为“固化周期”,过程本身通常称为“固化”。

关于在电线和电缆的绝缘材料中的应用,Ashcraft 等人在 U.S. P 4144202 中说明了以烯烃为主要成分的电缆绝缘材料发生的一种枝状龟裂现象。本文采用名词“电缆”是指所有各种形式的导电体特别包括电线和所有形式的电力电缆,即包括低压、中压及高压电缆。Ashcraft 等人指出枝状龟裂是决定电缆绝缘材料使用寿命的重要因素,也决定了电缆本身的使用寿命。因此,电缆绝缘材料一般包括枝状龟裂抑制剂,这种抑制剂或可以作为交联剂如过氧化二枯基,或不作为交联剂如 Ashcraft 等人提出的一种有机硅烷添加剂。

Spenad el 等人在 USP 5 246783 中提出电缆绝缘材料包括选自乙烯与至少一种选自 C_3-C_{20} α -烯烃和 C_3-C_{20} 多烯的共聚单体聚合的聚合物。该聚合物的密度在 $0.86g/cm^3-0.96g/cm^3$ 之间,熔体指数在 $0.2dg/min-100dg/min$ 之间,分子量分布范围为 1.5—30,组分分布宽度指数大于约 45%。该体系可以是填充的或未填充的。

虽然这些及其它电缆绝缘材料都有各种各样的用途,但电线和电缆工业界对新的绝缘产品还是感兴趣的,特别是那些在抗枝状龟裂、耐热性、耐磨性、柔性以及在室温条件下固化等性能中有一项或多项有提高的产品。

根据本发明,提供了用硅烷交联剂接枝的,基本上呈线型的乙烯聚合物,该聚合物在用硅烷接枝前具有下列特性:

(I)熔体流动比, $I_{10}/I_2 \geq 5.63$

(II)分子量分布, M_w/M_n 符合下列方程:

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63;$$

(III)密度大于 $0.850g/cm^3$; 以及

(IV)熔体表面破裂开始时的临界剪切速率比具有相同 I_2 和

Mw/Mn 的线型烯烃聚合物的熔体表面破裂时的临界剪切速率至少高 50%。

本发明还提供了一种制造用硅烷交联剂接枝的、可固化的基本呈线型的乙烯聚合物的方法，该方法包括下列步骤：

- A. 制备聚合物熔体；
- B. 在室温下将约 0.5—5 份的硅烷交联剂混入熔体(A)中以及
- C. 让熔体(B)经受电离辐照或让熔体(B)与自由基引发剂接触，从而使至少约 50% (重量)的硅烷交联剂接枝到共聚物上。

在本发明的一个具体实施方案中，将可固化的硅烷接枝聚合物挤塑成柔性的塑料电缆护套作为电缆绝缘材料。在本发明的另一个具体实施方案中，可固化的硅烷接枝聚合物成型(如挤塑、模塑等)为柔性的密封条、纤维、鞋底、密封圈等。

图 1 是用于实施例中的挤出机简图。

图 2 和图 3 是所选未交联的和硅烷交联的基本呈线型乙烯聚合物的永久变形随温度变化的曲线。

用于本发明实施中的基本呈线型的乙烯聚合物是已知的，并且这些聚合物及其制备方法都已在 USP 5272236 和 USP5278272 中作了充分的说明。已将该内容全文列入本文供参考。本文所采用的“基本上呈线型”是指聚合物主链上每 1000 个碳原子中有 0.01 个长链支链至 3 个长链支链，优选为每 1000 个碳原子有 0.01 个长链支链至 1 个长链支链，更优选为每 1000 个碳原子有 0.05 个至 1 个长链支链取代基。这里所述的长链支链规定为链的长度至少为约 6 个碳原子，长度超过 6 个碳原子的链其长度就不能为¹³C 核磁共振谱所鉴别，然而长链支链的链长也可与聚合物主链的链长大致相同。

这些独特的称为“基本呈线型的乙烯聚合物”的聚合物是采用可限形状的催化剂制备的，并以窄的分子量分布为特征，如果是“共聚体”，则以窄的共聚单体分布为特征。本文所说的“共聚体”是指具有两种或两种以上共聚单体的聚合物，如共聚物、三元共聚物等，或换言之，由乙烯与至少一种其它共聚单体共聚合制成的聚合物。这些基本呈线型的乙烯聚合物的其它基本特征包括：残留物含量低(即，

在基本呈线型的乙烯聚合物中含低浓度的聚合物制备使用的催化剂、低浓度未反应单体及在聚合过程形成的低分子量低聚物), 及可控制分子构造, 这种分子构造即使较常规烯烃聚合物的分子量分布窄, 也具有良好的加工性能。

本发明实施中所用的基本呈线型的乙烯聚合物包括基本呈线型的乙烯均聚物, 优选在本发明实施中所采用的基本呈线型乙烯聚合物含约 95wt% 与 50wt% 之间的乙烯和约 5wt% 与 50wt% 之间的至少一种 α -烯烃共聚单体, 更优选 10—25wt% 至少一种 α -烯烃共聚单体。共聚单体含量根据 ASTM D—2238 方法 B 的红外光谱法测定。通常, 基本呈线型的乙烯聚合物是乙烯与 3—约 20 个碳原子的 α -烯烃(如丙烯, 1—丁烯、1—己烯、4—甲基—1—戊烯、1—庚烯、1—辛烯、苯乙烯等), 优选 3—10 个碳原子的 α -烯烃的共聚物, 更优选的聚合物是乙烯与 1—辛烯的共聚物。

这些基本呈线型乙烯聚合物的密度至少为 0.850, 优选至少为 0.855g/cm³。更优选为 0.855—0.910g/cm³, 最优选 0.855—0.885g/cm³。以 I_{10}/I_2 (ASTMD—1238)作为量度的熔体流动比大于或等于 5.63, 优选为 6.5—15, 更优选为 7—10。用凝胶渗透色谱(GPC)测量的分子量分布(M_w/M_n)符合下述方程:

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

且优选为约 1.5 与 2.5 之间。对于基本呈线型乙烯聚合物, I_{10}/I_2 比率说明长链支化的程度, 即 I_{10}/I_2 越大, 聚合物中长链支化的程度越高。

这些均匀支化的、基本呈线型的乙烯聚合物的独特特征是具有出乎意料地好的流动性能, 聚合物的 I_{10}/I_2 值基本上与聚合物的多分散性指数(即 M_w/M_n)无关。这与常规线型均匀支化的聚烯烃树脂(如 Elston 在 USP3645992 中公开的树脂)和常规不均匀支化聚烯烃树脂(如用自由基引发剂制备的树脂, 如低密度聚乙烯或用配位催化剂制备的树脂, 如线型低密度聚乙烯)的流变性能大不相同, 常规聚烯烃的 I_{10}/I_2 值增加时, 其多分散性指数也必定增加。

基本呈线型的烯烃聚合物的熔体表面开始破裂时的临界剪切速

率至少较具有相同的 I_2 和 M_w/M_n 的线型烯烃聚合物的熔体表面开始破裂时的临界剪切速率高 50 %。

优选的以 I_2 量度的(ASTM D—1238, 条件 190/2.16, (以前的条件 E)) 熔体流动指数, 或简称熔体指数是 0.5g/10min—200g/10min, 更优选 1—20g/10min。通常, 用于本发明实施中优选的基本呈线型的乙烯聚合物是均匀支化的, 且不含任何可量度的高密度级分, 即用 Temperature Rising Elution Fractionation(在 USP 5089321 中所述的)方法可量度的或以另一种方式说明的短链支化分布。这些聚合物不含任何支化度低于或等于 2 个甲基/1000 个碳原子的聚合物级分。这些优选的基本呈线型乙烯聚合物也只有单个示差扫描量热法(DSC)的熔融峰。

表观剪切应力对表观剪切速率的曲线可用来鉴别熔体破裂现象。根据 Ramamurthy 在 Journal of Rheology, 30 (2), 337—357 (1986) 中所述, 高于某个临界流动速率, 观察到的挤出物不规整性可概括地分为两种主要类型: 熔体表面破裂和熔体总体破裂。

在明显地呈稳定流动状态下发生熔体表面破裂, 其结果是失去镜面光泽以至更为严重的程度是呈“鲨皮斑”。在本发明中, 熔体表面破裂开始发生的特征是在挤出物开始失去光泽时, 此时挤出物的表面粗糙度只能在放大 40 倍或高于 40 倍时检测到。本发明的基本呈线型乙烯聚合物的熔体表面开始破裂时的临界剪切速率至少较具有相同 I_2 及 M_w/M_n 的线型乙烯聚合物的熔体表面开始破裂时的临界剪切速率高 50 %。熔体总体破裂发生在不稳定流动状态, 其结果产生规则的(交替地出现粗糙、光滑、螺旋形等)以至不规则的变形。

任何能有效地接枝和交联基本呈线型的乙烯聚合物的硅烷都能用于本发明的实施中。适用的硅烷包括具有烯属不饱和烃基基因(如乙烯基、烯丙基、异丙烯基、丁烯基、环己烯基或 α (甲基)丙烯酰氧烯丙基基因)和可水解基因(如羟基氨基、氢碳酸酰氨基或羟基氨基基因)的不饱和硅烷。可水解基因的实例包括甲氨基、乙氨基、甲酰氨基、乙酰氨基、丙酰氨基及烷基或芳氨基基因。优选的硅烷是能被

接枝到聚合物上的不饱和烷氧基硅烷。这些硅烷及其制备方法已在 Meverden 等人的 USP 5266627 中作了充分的叙述。乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、*r*—(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷以及它们的混合物是用于本发明的优选硅烷交联剂。如果有填料，则优选的交联剂包括乙烯基三乙氧基硅烷。

硅烷交联剂在本发明实施中的用量完全随乙烯聚合物的性质、硅烷性质、加工条件、接枝效率、最终用途以及类似的因素而变化，但一般是每 100 份树脂(phr)至少为 0.5 份，优选至少 0.7 份(phr)。本发明实施中硅烷交联剂的最大用量常常受简便及经济这两个主要因素所制约，通常，硅烷交联剂的最大用量不超过 5 份，优选不超过 2 份(phr)。采用的每 100 份树脂或 phr 中，“树脂”是指基本呈线型的乙烯聚合物。

可采用任何常规方法将硅烷交联剂接枝到基本呈线型的乙烯聚合物中，一般采用自由基引发剂(如过氧化物和偶氮化合物)或用电离辐照等方法。有机引发剂是优选的，诸如任何一种过氧化物引发剂(例如过氧化二枯基、过氧化二叔丁基、过苯甲酸叔丁基酯、过氧化苯甲酰、氢过氧化枯烯、过辛酸叔丁酯、过氧化甲基乙基酮、2,5—二甲基—2,5—二(叔丁基过氧)己烷、过氧化月桂基及过乙酸叔丁酯。适用的偶氮化合物是亚硝酸偶氮二异丁酯。引发剂的用量可不同，但通常用量至少为 0.04phr，优选至少 0.06phr。一般，引发剂不超过 0.15phr，优选不超过约 0.10phr。硅烷交联剂与引发剂的比率可在相当大范围内变化，但交联剂与引发剂的典型比率在 10:1 至 30:1，优选在 18:1 与 24:1 之间。

虽然任何常规方法可用来将硅烷交联剂接枝到基本呈线型的乙烯聚合物中，但一种优选的方法是在反应挤塑机(如 Buss 捌合机)的第一段将上述两者与引发剂一起共混。接枝条件可随引发剂的停留时间与半衰期而变化，但熔体温度通常在 160°C 与 260°C 之间，优选在 190°C 与 230°C 之间。

可用交联催化剂来促进固化，具有这种功能的任何催化剂都可用于本发明中。这些催化剂通常包括有机碱、羧酸以及包括铅、钴、

铁、镍、锌及锡的有机钛酸盐和有机配合物或羧酸盐在内的有机金属化合物，如二月桂酸二丁锡、马来酸二辛锡、二乙酸二丁锡、二辛酸二丁锡、乙酸亚锡、辛酸亚锡、环烷酸铅、辛酸锌、环烷酸钴等。羧酸锡，特别是二月桂酸二丁锡和马来酸二辛锡对本发明是特别有效的。催化剂(或催化剂混合物)的用量为催化量，通常在约 0.015 与约 0.035phr 之间。

本发明的电缆绝缘材料可以是填充的或未填充的。如果填充的话，则填料用量不应超过致使硅烷交联的基本呈线型乙烯聚合物的电子和/或机械性能降低的程度。一般，填料用量在 20wt% 与 80wt% 之间，优选 50wt% 与 70wt% 之间(以聚合物重量计)。典型的填料包括高岭土、氢氧化镁、二氧化硅、碳酸钙。在本发明的优选实施方案中含有填料，填料是经能阻止或减缓其可能产生干扰硅烷固化反应的材料涂敷的。硬脂酸是这类填料的涂敷料的范例。

制备本发明绝缘材料可添加其它添加剂，这种添加剂包括抗氧化剂、加工助剂、颜料及润滑剂。

本发明电缆绝缘材料可按已知方法(如按 USP5246783 和 USP4144202 中所述的设备和方法)、已知用量包敷在电缆上。通常，电缆绝缘材料是在按绝缘材料各组分配方后在装置有电缆包敷模具的反应挤塑机中制备的，当电缆被牵引通过模具时绝缘组合物挤塑出来并包敷在电缆上。在本发明优选的实施方案中，基本呈线型的乙烯聚合物的 I_2 约为 1—7g/cm³，包敷在电缆上的绝缘材料于室温下在 1—10 天内固化。

该电缆绝缘材料的质量标记包括下列方面有所提高：

- 1、与用作低压及中压绝缘材料的硅烷交联的聚烯烃的柔 性相比；
- 2、与用作柔性低压绝缘材料的油充填及非油充填的过氧化物硫化的聚烯烃共聚物的耐热性相比；
- 3、与用作柔性低压绝缘材料的油充填及非油充填的过氧化物硫化的聚烯烃共聚物的耐磨性相比；以及
- 4、与用作中压绝缘材料的过氧化物和硅烷交联的聚烯烃的耐枝

状龟裂性相比。

在本发明的另一个实施方案中，硅烷接枝的基本呈线型乙烯聚合物被成形为汽车密封条。这种密封条常用作车门、行李箱、带状衬、发动机罩及类似部件的密封系统。这些材料是透明的并可用常规热塑设备进行加工。作为比较，常规硫固化的 EPDM 密封条必须用传统的橡胶(热固性的)加工设备以较低效率(热活化的)的方法进行交联，并且密封条是不透明的难以与油漆表面的颜色相匹配。

在本发明还有一个实施方案中，硅烷接枝的基本呈线型乙烯聚合物被成形为纤维。这些纤维具有好的耐热性和低收缩特性。这些纤维容易在湿气下如浸在水中或在大气的湿气下交联。这些交联的弹性纤维的永久伸长变形数据说明它们在高温下(如 150℃)具有优异的弹性性能并保持低收缩特性。在高温下优异的弹性性能与低收缩性的独特结合在制成品如纺织织物和非织造织物(如可洗涤的衣服)、弹性带绳(如非织造的弹性带)空气/水过滤的弹性滤器(如非织造空气清洁器)以及纤维毡垫(如非织造地毯衬底)中具有实用性。

硅烷接枝的基本呈线型乙烯聚合物优选含有选自丙烯、丁烯、己烯及辛烯的 α -烯烃，最优选含有辛烯；接枝的硅烷单体选自己烯基三甲氧基硅烷和己烯基三乙氧基硅烷，前者更优选。接枝改性的共聚物树脂的比重低于 0.965g/cm³，优选低于 0.91g/cm³，更优选低于 0.88g/cm³。本发明的纤维可由单一硅烷接枝的基本呈线型乙烯聚合物制成，或由两种或多种这类聚合物的共混物制成。

下列实施例是用来说明本发明的某些具体的实施方案。除非另有说明，所有的份数和百分比都以重量计。

实施例 1

将乙烯和 1—辛烯的基本呈线型乙烯聚合物颗粒(1.475kg)置于干燥的金属容器中。该聚合物具有下列性能：

熔体流动指数(I_2 2kg, 190℃) 1.0 克/10 分钟

熔体流动比(I_{10}/I_2) 6.8

分子量分布(M_w/M_n) 1.76

(118000/67000)

密度(25°C)	0.87g/cm ³
熔点(DSC)	54.9°C (10°C/min)
结晶温度(DSC)	41.6°C (-10°C/min)

用注射管将 Silfin™ 21(23.5g, 由 Huels 制造和销售, 含乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS, 1.5%)、过氧化二枯烯基(0.07%)如二月桂酸二丁基锡(0.025%))溶液注入盛有聚合物的容器中, 密闭容器, 滚动混合聚合物 1 小时, 然后放置过夜。打开容器可看到聚合物是干的(显然聚合物吸收了 VTMS)。

将含 VTMS 的粒料供入 28L/D 单螺杆挤塑机中, 挤塑机操作条件列于表 1—A 中。该挤塑机有一凹槽式传递混合机, 其末端连接一个通过缝型模头(10mm × 2mm)控制体积流量的熔体计量泵。将熔融聚合物用空气冷却并收集成条。停留时间可在 1.5—16 分钟范围内变化。

表 1—A
挤塑机操作条件

参数	设定
机筒温度(°C)—1 区	160
机筒温度(°C)—2 区	180
机筒温度(°C)—3 区	190
机筒温度(°C)—4 区	200
混合机温度(°C)	200
模头接套温度(°C)	200
挤塑机压力(psi)	13.3
挤塑机电流(安培)	2.2
螺杆转速(转/分钟)	30

泵转速(转/分钟)	22.2
停留时间(分钟)	4—7
产量(千克/小时)	1
熔体温度(℃)	210

从模头挤出的硅烷接枝的弹性体挤出料具有优良的热态原始强度。如果冷却的条状料不发生粘连的话，在相对湿度为 50% 下贮存，并根据 IEC811—2—1 在 200℃ 测定热变形伸长。热变形伸长(与固化速率成比例)随时间(按天数计)的变化列于表 1—B：

表 1—B
挤出料在规定时间内的热变形伸长率

接枝后时间 天	热变形伸长率
	百分率
1	225
2	—
3	—
4	125
5	—
6	60
7	—
8	50
10	25

在固化 12 天后测定抗拉强度和断裂伸长率，分别为 11.0 MPa 和 400%。对本发明聚合物的硅烷交联速率与其它按类似方式制备的

聚烯烃的硅烷交联速率(都以等量硅烷接枝)进行比较,结果列于表1—C。

表 1—C
各种聚烯烃的热变形伸长率和模量比较

树脂	I_2	密度(g/cm^3)	伸长率 % 天						2% 模量(Mpa)
			2	4	6	8	10	12	
LDPE ¹	2	0.920	>1000	>1000	>1000	920	760	700	285
LDPE ¹	0.2	0.920	400	250	220	200	175	160	240
ULDPE ²	7	0.912	>1000	800	560	360	280	200	185
POE*	7	0.870	700	475	310	250	200	275	9
POE*	1	0.870	225	125	60	50	25	25	9

1 低密度聚乙烯

2 超低密度聚乙烯

* 乙烯与 1—辛烯基本呈线型的聚合物

实施例 2.1

将乙烯与 1—辛烯(12% mole)的基本呈线型的乙烯聚合物粒料连续地喂入 Buss 挤合机的料斗 F1(如图 1 所示的简图)中。聚合物具有下列性能：

密度(25°C)	0.870g/cc
MFI(I_2 , 2 千克, 190°C)	1.0g/10 分钟
MFR(I_{10}/I_2)	6.8
分子量分布(M_w/M_n)	1.76
熔点(DSC)	54.9°C (10°C/分钟)
结晶温度(DSC)	41.6°C (-10°C/分钟)

向料斗喂料速率为 60 千克/小时。

在图 1 中, Buss 挤合机分为四个区域：区域 1 装置有粒料喂料口 F1A 和加料口 F1B, 用活塞泵将硅烷交联剂和过氧化物引发剂的混合物从计量槽(都未画出)通过加料口注入。区域 2 和 3 分别装置有进料口 F2 和 F3, 通过 F2 和 F3 中任一个进料口可将计量槽中填料(未画出)添加到聚合物中。区域 4 装有真空抽吸口 F4A 和注入口 F4B, 通过注入口 F4B 可将交联催化剂溶液添加到硅烷接枝的聚合

物中。齿轮泵 5 置于区域 4 的末端并装有供取样的分流阀 6。压力传感器 P1 和 P2 装置在齿轮泵 5 的一前一后，在捏合机的前端装有螺杆头 WK，在捏合机的末端装有直角机头和导线包敷模 7。

将抗氧化剂母料(12% VulkanoxTM HS(Bayer AG 销售)、2% Irganox MD 1024(Ciba—Geigy 销售)和与粒料聚合物有相同组成和性能的基本呈线型的乙烯聚合物的混合物,以每百份树脂 1.5 份 phr 与聚烯烃粒料加入喂料口 F1A。将 Silfin 12(Huls AG 销售)连续地以 1.62phr(即以 1.5phr VTMS 和 0.12 phr 过氧化二枯烯基)注入加料口 F1B。将 10% 催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTL)在 Flexon 846 石蜡油(Exxon 销售)中的溶液,以 0.25phr (0.025phr DBTL)的量注入注入口 F4B。齿轮泵转速为 16 转/分钟。设定的温度和在捏合机杆的实际熔体温度与加工条件一起列于表 2—A 中。

表 2—A

Buss 捏合机中设定温度和捏合杆温度读数

加热区设定的温度(°C)					捏合杆温度(°C)								螺杆转速(rpm)	P1 处压力(Bar)	熔体温度(°C)
WK*	1	2	3	4	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8			
90	160	190	180	180	157	188	184	189	177	187	186	186	90	70	195

* 螺杆温度

挤塑的 VTMS 接枝聚合物熔体试样通过连在齿轮泵上的分流阀取出，并立即在 190°C 和 5kg 条件下测定熔体流动指数(I_5)。同时，压塑若干($20 \times 20 \times 0.2\text{cm}$)试片。将试片放在 90°C 水浴中固化 4 小时。按照 IEC540(14)测定从试片上切下的试样在 250°C 下的热变形伸长率及按照 IEC540 测定试样的断裂抗拉强度。实施例 2—1 的试验结果列于表 2—B。

表 2—B[±]
250℃时不同硅烷交联的基本呈线型
乙烯聚合物配方的热变形伸长率、I₅⁺和断裂抗拉强度

实施例 No.	产率 (kg/hr)	熔体温 度(℃)	P2 处 泵压力 (巴)	VTMS 浓度 (phr)	过氧化 物浓度 (phr)	DBTL3 浓度 (phr)	抗氧化 剂浓度 (phr)	IEC ¹ 540(14)		IEC ² 540(5)		I ₅
								热变形 250℃ (%)	永久变形 (%)	抗拉强度 (MPa)	伸长率 (%)	
2.1	60	203	30	1.50	0.12	0.025	1.5	60	12	12.5	550	1.2
2.2	60	200	44	1.50	0.08	0.025	1.5	67	15	14.6	590	1.6
2.3	80	184	56	1.50	0.08	0.025	10.7	40.5	6.5	9.60	490	未测
2.3*	80	189	200	1.50	0.08	0.025	10.7	39.5	5.5	10.2	520	未测

± 所列数据是在约 10 分钟内至少进行 4 个样品测量的典型值。

* 电缆

+ I₅(ASTM D—1238, 条件 190/5.0(条件 P))

1 按照 IEC811—2—1

2 按照 IEC811—1—1

3 10% 石蜡油溶液

实施例 2.2

将密度(0.87g/cc)相同的和 I₂(190℃, 2kg)分别是 5g/10min 和 1g/10min 的两种基本呈线型的乙烯聚合物以 60:40 的共混物按 60kg/hr 喂入 F1A 中。1.5phr VTMS 和 0.08phr 过氧化二枯烯基混合物注入 F1B。从计量槽向 F3 添加 1.5phr 抗氧化剂母料(12% VulkanoxTM HS 和 2% Irganox MD 1024)。将 0.25phr 10% 的二月桂酸二丁锡(DBTL)溶液注入 F4B, 加工条件和温度分布与表 2—A 中所列相同。从分流阀 6 采取聚合物熔体样供评估熔体指数和压塑试片。试片按实施例 2.1 所述方法固化。实施例 2.2 的试验结果列

于表 2—B。

实施例 2.3

保持与实施例 2 相同的喂料速率和挤塑条件, 将熔体泵连接到直角机头和电缆包敷模具上。铜线材(2.5mm^2)以 250 米/分钟通过直角机头, 立即关闭熔体泵分流阀, 熔体被迫流入直角机头和导线包敷模侧。测量作用在熔体泵模具侧的压力。包敷后的电缆通过 30 米水浴(7°C)并收卷在卷轴上。加工条件与表 2—A 所列相同。取两份电缆样, 一份置于恒湿柜(75RH)中, 每 24 小时取出测定热变形伸长率。第二份电缆样在 85°C 水中固化 4 小时。结果列于表 2—B 中标有“电缆”的一行中。

实施例 3

将密度为 0.870g/cc 、 I_2 分别为 5 和 $1\text{g}/10\text{min}$ 的两种基本呈线型乙烯聚合物以 60:40 的共混物按喂入速率 62kg/hr 供入喂料口 F1A 中。0.76phr VTMS 和 1,1—二叔丁基过氧基—3,3,5—三甲基环己烷的混合物从 F1B 注入熔体中。

用硬脂酸包覆的碳酸钙(CaCO_3)(填料)与 1.5phr 含 12% VulkanoxTM HS 和 2% Irganox^R MD1024 的抗氧化剂母料一起以 35kg/hr 速率喂入 F3。Buss 捏合机中的熔体温度分布列于表 3—A。在 F4B 向充填的 VTMS 接枝熔体注入 0.25phr 10% 催化剂 DBTL 的石蜡油 Flexon^R 溶液。 CaCO_3 充填的熔体通过齿轮泵泵送。取出挤出物试样供制备压塑试片及测定 I_{10} 。其结果列于表 3—B。

表 3—A

CaCO_3 (35%)充填的基本呈线型乙烯聚合物的加工条件

试样 No.	加热区设定温度($^\circ\text{C}$)					捏合杆温度($^\circ\text{C}$)								螺杆转速(rpm)	P1 处压力(巴)	熔体温度($^\circ\text{C}$)
	K*	1	2	3	4	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8			
4	90	160	100	100	180	143	177	187	174	171	178	184	179	100	60	205
电缆	90	160	100	100	180	142	177	187	170	177	178	193	180	100	200	190

* 螺杆温度

将模塑试片在 90°C 水浴中固化 4 小时, 并按照 IEC540(14) 测量

200°C 时的热变形, 根据 IEC811—1—1 方法测定抗拉强度和伸长率。

熔体泵与直角机头和导线包覆模具相连, 包覆模具输送的铜导线的截面积为 2.5mm²。导线速度增至 170m/min 时, 齿轮泵中分流阀关闭熔体流向直角机头和包覆模。测量压力 P1。包覆后的电缆在 30 米水浴中冷却, 通过引出带引向收卷滚筒。包覆电缆的性能评定结果列于表 3—B。

表 3—B[†]

CaCO₃(35%) 充填的基本呈线型乙烯聚合物配方的热变形伸长变化,

I₁₀[‡] 和断裂抗拉强度以及加工条件

实施例	产出率 (kg/hr)	熔体温 度(℃)	P2 处 泵压力 (巴)	VTMS 浓度 (phr)	过氧化 物浓度 (phr)	DBTL3 浓度 (phr)	抗氧化 剂浓度 (phr)	IEC ¹ 540(14)		IEC ² 540(5)		I ₁₀
								热变形 200°C (%)	永久变 形(%)	抗拉强 度(MPa)	伸长率 (%)	
3	100	206	60.70	0.76	0.04	0.025	1.5	107	15	11.1	696	0.70
电缆	100	196	290	0.76	0.04	0.025	1.5	90	15	9.6	480	0.30

± 所列数据是在约 10 分钟内至少进行 4 个样品测量的典型值。

+ I₁₀(ASTM D—1238, 条件 190/10.0(条件 N))

1 方法 IEC—811—2—1

2 方法 IEC—888—1—1

3 10% DSTL 溶液

实施例 4

将密度为 0.87g/cc, I₂(190°C, 2kg) 为 5g/10min, I₁₀/I₂ 为 7.3 和 Mw/Mn 为 1.82(75000/41000) 的基本呈线型的乙烯与 1—辛烯聚合物粒料以 24.3kg/hr 供入 Buss 捏合机的 F1A。Buss 捏合机中的温度分布列于表 4—A。

表 4—A
 $Mg(OH)_2$ (55%) 充填的基本呈线型乙烯聚合物的加工条件

试样 No.	加热区设定温度(℃)					捏合杆温度(℃)								螺杆转速(rpm)	P1 处压力(巴)	熔体温度(℃)
	WK*	1	2	3	4	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8			
5	60	160	100	100	160	117	171	169	155	173	180	162	180	120	50	189
电缆	60	160	100	100	160	117	177	169	160	181	186	162	180	120	300	194

* 螺杆温度

将 VTMS(13phr) 和 1,1—二叔丁基过氧基—3,3,5—三甲基环己烷(0.09phr) 的混合物从 F1B 注入 175℃ 的熔体中。在进料口 F2 加入经硬脂酸包覆的 Magnifin H10C 填料(44kg 氢氧化镁 $Mg(OH)_2$)。在进料口 F3 加入含 86% I_{10} 为 2—8g/10min、密度为 0.87g/cm³ 的基本呈线型乙烯聚合物, 12% Vulkanox^R HS 和 2% Irganox^R MD 1024 的粒状母料(10.7phr)。在 F4B 供料口通过熔体泵前的 HPLC 泵注入含 10% DBTL 的干燥磷酸三芳基酯的锡催化剂溶液(0.25phr)。

VTMS 接枝的 Magnifin H10C 填充的熔体温度大约是 200℃。采取熔体样供制备测定机械性能和 L_{α_1} 的经硅烷交联的试片。试片在 90℃ 热水中固化 4 小时。

将熔体泵接到直角机头和电缆包覆模具上, 以线速度 150 米/分钟制造包覆电缆。包覆电缆的性能列于表 4—B。

表 4—B[±]
**Mg(OH)₂ 充填的基本呈线型乙烯聚合物配方的热变形伸长率、
 I_{10}^+ 和断裂抗拉强度以及加工条件**

实施例 No.	产出率 (kg/hr)	熔体温 度(℃)	P2 处 泵压力 (巴)	VTMS 浓度 (phr)	过氧化 物浓度 ¹ (phr)	DBTL 浓度 ² (phr)	抗氧化 剂浓度 (phr)	IEC 540 ³ (14)		IEC 540 ⁴ (5)		I_{10}
								热变形 250℃ (%)	永久变 形 (%)	抗拉强 度(MPa)	伸长率 (%)	
4	80	189	50	1.30	0.09	0.025	10.7	27.5	15	9.04	420	N/A
电缆	80	194	300	1.30	0.09	0.025	10.7	26.0	15	8.90	390	N/A

± 所有数据是在约 10 分钟内至少进行 4 个样品测量的典型值。

+ I_{10} (ASTM D—1238, 条件 190/5.0(条件 P))

1 1,1—二叔丁基过氧/3,3,5—三甲基环己烷

2 10% 磷酸三酚酯溶液

N/A = 未测量

3 方法 IEC—811—2—1

4 方法 IEC—888—1—1

实施例 5

纤维挤塑设备和工艺条件:

所有纤维都是用包括挤塑机、齿轮泵和喷丝头的纤维挤塑设备制造的。挤塑机用于产生 204℃ 的熔体。将聚合物熔体供入齿轮泵, 齿轮泵用来对熔融树脂增压使熔体通过 200 目的过滤组合及后面的 34 孔喷丝板模具。喷丝板的喷丝孔直径为 800 微米, L/D(长、直径比)为 4—1。从喷丝板喷出的树脂产物被控制在每孔每分钟为 0.78g。纤维试样用常温空气骤冷, 并收集作为自由下降纤维样。由这些树脂制成的纤维用下面所述方法进行试验。

纤维试样:

由列在表 5—A 中树脂制备的弹性纤维试样(对照样 5.1 和 5.

2)。对照实施例 5.1 纤维试样是由 ENGAGETM EG—8150 树脂(ENGAGE 是 Dow Chemical Company 的商标)制的。对照实施例 5.2 纤维试样是由 ENGAGETM SM—8400 树脂制的。这些纤维是采用前述纤维挤塑设备制造的。收集这些弹性纤维并随后进行永久变形伸长率与温度关系试验。表 5—C 对这些纤维作了进一步说明。

表 5—A
聚烯烃树脂

种类/品级	熔体流动	密度(克/立方厘米)
	I2 190°C	
EG—8150	0.5	0.868
SM—8400	30	0.870

由表 5—A 所列树脂制备可交联弹性纤维试样, 这些纤维是采用前述纤维挤塑设备制造的。这些树脂与乙烯基硅烷、过氧化物和催化剂一起挤出的, 乙烯基硅烷是以 EVA 树脂浓缩物(1/8 英寸小丸)形式供应的。浓缩物中含大约 40% 乙烯基三甲氧基硅烷、2% 过氧化二枯烯和 0.4% 二月桂酸二丁锡, 其余为 EVA 树脂。该浓缩物从 Osi Corporation (Geneva, Switzerland) 购得, 并在收到后就使用。乙烯基硅烷树脂浓缩物与表 5—A 中所列每种树脂以干燥状态共混, 与树脂共混的硅烷浓缩物用量列于表 5—B。使用纤维挤塑设备将这些干燥的共混料制成可交联的弹性纤维试样。表 5—C 对这些纤维作了进一步的说明。

将可交联的弹性纤维试样(如表 5—B 中所指定的)聚集并置于 50°C 水中。相应的对照试样也置于 50°C 水中。四天后将纤维从水中取出并进行永久变形伸长率的评价。按照下面叙述的永久变形伸长试验方法进行试验。

表 5—B
可交联弹性纤维试样

纤维种类	树脂品级及 wt%	硅烷浓缩物 wt%
		(与树脂共混量)

实施例 5.1 EG—8150	95.2	4.8
实施例 5.2 SM—8400	90.5	9.5

计算这些可交联的弹性纤维中乙烯基三甲氧基硅烷的百分含量, 实施例 5.1 为 1.9wt%, 实施例 5.2 为 3.8wt%。

表 5—C
纤维种类

纤维名	纤维直径(英寸)	乙烯基三甲氧基硅烷(wt%)
对照实施例 5.1	0.0311	0% (对照)
对照实施例 5.2	0.0105	0% (对照)
实施例 5.1	0.0335	1.9%
实施例 5.2	0.0280	3.8%

收缩及永及变形伸长率的评价

纤维是在装有温湿条件控制箱的 Instron 拉伸试验机上试验的。在指定温度下, 只用上拉伸夹头将单根纤维悬挂在控制箱中, 10 分钟后, 测定纤维收缩量, 将纤维夹持在下夹头上, 两夹头之间距离预设在校正距离 2.54cm。每根纤维以 12.7cm/min 的拉伸速率(即夹头/十字头速度)从起始长度 2.54cm 被拉伸至最后长度 5.08cm。该纤维长度的变化相当于 100% 应变(即伸长率)。一旦达到 5.08cm 距离时, 使夹头间距离回复到起始 2.54cm 设定处。调节纤维承受的应力(即载荷), 测定纤维永久伸长量, 记录这一伸长值作为第一次 100% 应变(即第一次拉伸)的永久变形百分率。对纤维作第二次 100% 应变操作后接着测定第二次拉伸的永久变形百分率。在指定温度下对每根纤维共进行六次 100% 应变和永久变形的测定。从最后一次 100% 应变(即第六次拉伸)得到该温度下纤维的最大永久变形率数值。在纤维永久变形百分率达到或超过 100% 时, 纤维断裂。此时, 未对纤维作进一步的试验。指定的试验温度为 23°F、140°F、212°F 和 300°F。

永久变形百分率数据:

下列数据是对测得的对照实施例 5.1 与实施例 5.1 纤维样的永久变形值的比较。对照实施例 5.1 是由 EG—8150 树脂制的, 实施例 5.1 是由 EG—8150 树脂与乙烯基三甲氧基硅烷制备的。

23⁰F 的永久变形百分率

拉伸次数	对照实施例 5.1	实施例 5.1
1	6	4
2	8	4
3	10	4
4	10	5
5	10	6
6	10(最大)	6 (最大)

140⁰F 下的永久变形百分率

拉伸次数	对照实施例 5.1	实施例 5.1
1	6	3
2	9	4
3	12	6
4	14	8
5	14	8
6	14(最大)	8 (最大)

212⁰F 下的永久变形百分率

拉伸次数	对照实施例 5.1	实施例 5.1
1	40	10
2	50	12
3	70	12
4	70	12
5	70	12
6	70(最大.)	12 (最大)

300⁰F 下的永久变形百分率

拉伸次数	对照实施例 5.1	实施例 5.1
1	>100	8
2	纤维断裂	10
3	纤维断裂	12
4	纤维断裂	12
5	纤维断裂	12
6	纤维断裂	12 (最大)

上表中永久变形(即最大伸长率)数据对温度的关系曲线如图 2 所示。

收缩率数据：

在 300⁰F 下, 对照实施例 5.1 的收缩率为 60 %。

在 300⁰F 下, 实施例 5.1 的收缩率低于 5 %。

永久变形百分率数据：

下列数据对测得的对照实施例 5.2 与实施例 5.2 纤维试样的永久变形值进行了比较。对照实施例 5.2 是由 SM—8400 树脂制的, 实施例 5.2 是由 SM—8400 树脂与乙烯基三甲氧基硅烷制备的。

23⁰F 的永久变形百分率

拉伸次数	对照实施例 5.2	实施例 5.2
1	11	13
2	13	16
3	15	16
4	15	16
5	16	16
6	16(最大)	16 (最大)

140⁰F 下的永久变形百分率

拉伸次数	对照实施例 5.2	实施例 5.2
1	32	11

2	34	13
3	36	12
4	38	14
5	39	16
6	40(最大)	15(最大)

212°F 下的永久变形百分率

拉伸次数	对照实施例 5.2	实施例 5.2
1	>100	8
2	纤维断裂	9
3	纤维断裂	13
4	纤维断裂	13
5	纤维断裂	14
6	纤维断裂	14 (最大)

300°F 下的永久变形百分率

拉伸次数	对照实施例 5.2	实施例 5.2
1	>100	8
2	纤维断裂	9
3	纤维断裂	10
4	纤维断裂	11
5	纤维断裂	11
6	纤维断裂	11 (最大)

上列永久变形(即最大伸长率)数据对温度的关系曲线如图 3 所示。

收缩率数据：

在 300°F 下, 对照实施例 5.2 纤维样在悬挂着时发生伸长(无测量的可能性)。实施例 5.2 在 300°F 下的收缩率低于 5%。

永久变形伸长率(图 2 和 3)数据说明, 可交联弹性纤维的使用

温度得到了提高。纤维收缩数据说明可交联弹性纤维具有极好的(低)收缩特性。这些特性的差别在高温下(即300°F)尤为明显,而对照纤维样在高温时基本上发生纤维断裂(永久变形伸长率>100%)并出现高收缩。这些低下的性能限制了基本上呈线型的均聚物在许多纤维及织物应用领域的潜在用途。例如,具有低耐热和高收缩性能的纤维限制了其在可洗涤/耐久的服装方面的应用。这些数据说明,利用反应性挤塑/纤维制造方法可提高以基本呈线型的均一聚合物为主要成分的弹性纤维的耐热性和收缩性能。

虽然已通过上述实施例对本发明作了相当详细的说明,但这些实施例只是为了说明。本领域技术熟练人员只要不违背下述权利要求所述的本发明精神和范围,是可以对本发明作多种变动和修改的。

图. 1

