



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102076725 B

(45) 授权公告日 2013.08.21

(21) 申请号 200980124992.6

C09J 151/06 (2006.01)

(22) 申请日 2009.07.02

C09D 151/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 8/12 (2006.01)

0812186.5 2008.07.03 GB

C08L 43/00 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010.12.30

US 5373059 A, 1994.12.13, 说明书第2栏第3行-第9栏第31行.

(86) PCT申请的申请数据

US 5373059 A, 1994.12.13, 说明书第2栏第3行-第9栏第31行.

PCT/EP2009/004798 2009.07.02

(87) PCT申请的公布数据

CN 1342175 A, 2002.03.27, 说明书第1页第2段-第5页最后1段.

W02010/000478 EN 2010.01.07

CN 1342175 A, 2002.03.27, 说明书第1页第2段-第5页最后1段.

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

US 5929127 A, 1999.07.27, 说明书第2栏第21行-第7栏第67行.

地址 美国密执安

(72) 发明人 M·贝克 F·德布尔 V·斯密茨

CN 1342176 A, 2002.03.27, 说明书第1页第2段-第7页第2段.

D·德亨尹克

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

US 5373059 A, 1994.12.13, 说明书第2栏第3行-第9栏第31行.

代理人 张钦

US 6380316 B1, 2002.04.30, 说明书第1栏第58行-第5栏第37行.

(51) Int. Cl.

审查员 时钢印

C08F 255/00 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

C08F 255/08 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

权利要求书2页 说明书32页

(54) 发明名称

改性的聚烯烃

(57) 摘要

本发明涉及将可水解的硅烷基团接枝到聚烯烃上的方法,其中所述聚烯烃中的乙烯单元(如果存在的话)占全部聚烯烃的少于50重量%。在用于在所述聚烯烃中生成自由基位点的手段存在下使所述聚烯烃与具有至少一个键合到Si上的可水解基团的不饱和硅烷或其水解产物反应。所述不饱和硅烷具有通式 $R''-CH=CH-Z(I)$ 或 $R''-C\equiv C-Z(II)$,其中Z代表被 $-SiR_aR'$ (3-a)基团取代的吸电子部分,其中R代表可水解基团,R'代表具有1-6个碳原子的烷基,a具有1-3的值(包括端值),和R''代表氢或对 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 键具有吸电子或任何其它活化

作用的基团。使用通式 $R''-CH=CH-Z(I)$ 或 $R''-C\equiv C-Z(II)$ 的不饱和硅烷进行在聚烯烃上的接枝反应可以获得与用不含吸电子部分Z的烯属不饱和硅烷例如乙烯基三甲氧基硅烷接枝相比提高的接枝率。本发明能提供具有高接枝率,同时限制/防止断链导致的聚合物分解的硅烷改性的聚烯烃。所述硅烷改性的聚烯烃可以进一步与极性表面、填料或极性聚合物反应,或自身反应以交联所述聚烯烃,并获得由其生产的复合材料的提高的物理性能。

1. 一种将可水解的硅烷基团接枝到聚烯烃上的方法,其中所述聚烯烃中乙烯单元占全部聚烯烃的少于 50 重量%,所述方法包括:在能在所述聚烯烃中生成自由基位点的手段存在下,使所述聚烯烃与具有至少一个键合到 Si 上的可水解基团的不饱和硅烷或其水解产物反应;

其特征在于,所述硅烷具有通式 $R''-CH=CH-Z(I)$ 或 $R''-C\equiv C-Z(II)$,其中 Z 代表被 $-SiR_aR'_{(3-a)}$ 基团取代的吸电子部分,其中 R 代表可水解基团, R' 代表具有 1-6 个碳原子的烷基;a 具有 1-3 的值,包括端值,和 R'' 代表氢或对 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 键具有吸电子作用或任何其它活化作用的基团;其中在能在所述聚烯烃中生成自由基位点的手段存在下在抑制 β 断裂导致的聚合物分解的助剂存在下进行所述接枝反应,和其中所述助剂是山梨酸酯或 2,4-戊二烯酸酯。

2. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述聚烯烃包含至少 50 重量%的具有 3-8 个碳原子的烯烃单元。

3. 权利要求 2 所述的方法,其特征在于所述聚烯烃是聚丙烯。

4. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述助剂是山梨酸乙酯。

5. 权利要求 1-4 任一项所述的方法,其特征在于所述助剂以全部组合物的 0.1-15.0 重量%存在。

6. 权利要求 1-4 任一项所述的方法,其特征在于所述不饱和硅烷 (I) 或 (II) 中的每个基团 R 是烷氧基。

7. 权利要求 1-4 任一项所述的方法,其特征在于所述不饱和硅烷 (I) 或 (II) 部分水解并缩合成低聚物。

8. 权利要求 1-4 任一项所述的方法,其特征在于所述硅烷具有通式 $R''-CH=CH-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}(III)$ 或 $R''-C\equiv C-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}(IV)$,其中 X 代表对 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 键具有吸电子作用的化学连接键,和 Y 代表包含至少一个将连接键 X 与 Si 原子分隔的碳原子的二价有机间隔基连接键。

9. 权利要求 8 所述的方法,其特征在于所述硅烷具有通式 $R''-CH=CH-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}(III)$,和 $R''-CH=CH-X-Y-$ 部分是丙烯酰氧基烷基。

10. 权利要求 9 所述的方法,其特征在于所述不饱和硅烷 (I) 包含 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 / 或丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷。

11. 权利要求 10 所述的方法,其特征在于所述不饱和硅烷 (I) 包括 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷与丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷的共混物,或 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷或丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷与乙烯基三甲氧基硅烷或甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷的共混物。

12. 权利要求 8 所述的方法,其特征在于不饱和硅烷 (III) 和 (IV) 中的基团 R'' 是通式 $-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ 的吸电子基团。

13. 权利要求 12 所述的方法,其特征在于所述不饱和硅烷 (III) 包括双(三烷氧基甲硅烷基烷基)富马酸酯和 / 或双(三烷氧基甲硅烷基烷基)马来酸酯。

14. 权利要求 1-4 任一项所述的方法,其特征在于所述不饱和硅烷 (I) 或 (II) 以全部组合物的 0.5-15.0 重量%存在。

15. 权利要求 1-4 任一项所述的方法,其特征在于以全部组合物的 0.01-2 重量%存在

能在所述聚合物中生成自由基位点的有机过氧化物化合物。

16. 一种将可水解的硅烷基团接枝到聚合物上的方法,其中所述聚合物中乙烯单元占全部聚合物的少于 50 重量%,所述方法包括:在具有至少一个键合到 Si 上的可水解基团的不饱和硅烷或其水解产物存在下,用电子束处理所述聚合物,

其特征在于,所述硅烷具有通式 $R''-CH=CH-Z(I)$ 或 $R''-C\equiv C-Z(II)$,其中 Z 代表被 $-SiR_aR'_{(3-a)}$ 基团取代的吸电子部分,其中 R 代表可水解基团, R' 代表具有 1-6 个碳原子的烷基, a 具有 1-3 的值,包括端值,和 R'' 代表氢或对 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 键具有吸电子或任何其它活化作用的基团;其中在能在所述聚烯烃中生成自由基位点的手段存在下在抑制 β 断裂导致的聚合物分解的助剂存在下进行所述接枝反应,和其中所述助剂是山梨酸酯或 2,4-戊二烯酸酯。

17. 权利要求 16 所述的方法,其特征在于在与所述聚合物反应之前,将所述不饱和硅烷 (I) 或 (II) 沉积在填料上。

18. 权利要求 16-17 任一项所述的方法,其特征在于所述聚合物、不饱和硅烷 (I) 或 (II) 和填料原位反应。

19. 通式 $R_aR'_{(3-a)}Si-Y-O(O=)C-CH=CH-C(=O)O-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ 或 $R_aR'_{(3-a)}Si-Y-O(O=)C-C\equiv C-C(=O)O-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ 的不饱和硅烷在将可水解基团接枝到聚合物上的用途,其中所述聚合物中乙烯单元占全部聚合物的少于 50 重量%,从而获得与不含 $-CH=CH-Z-$ 或 $-C\equiv C-Z-$ 部分的烯属不饱和硅烷相比提高的接枝作用,其中 R 代表可水解基团, R' 代表具有 1-6 个碳原子的烷基, a 具有 1-3 的数值,且包括端值,和 Y 是亚烷基。

20. 一种交联聚合物的方法,其中所述聚合物中乙烯单元占全部聚合物的少于 50 重量%,其特征在于将根据权利要求 1-18 任一项所述的方法生产的接枝聚合物在存在或不存在硅烷醇缩合催化剂的情况下暴露于水分。

21. 权利要求 20 所述的方法,其特征在于将所述的接枝聚合物成型为制品,和随后通过暴露于水分来交联。

22. 根据权利要求 1-18 任一项所述的方法生产的接枝聚合物作为增粘剂的用途,用以改进低极性聚合物对填料或基底或粘合剂、墨水、油漆或涂料的粘合性。

23. 根据权利要求 1-18 任一项所述的方法生产的接枝聚合物作为增容剂的用途,用以改进低极性聚合物对高极性聚合物的相容性以形成新合金。

24. 一种形成发泡聚合物的方法,其特征在于将发泡剂、水分和缩合催化剂一起加入到根据权利要求 1-18 任一项所述的方法生产的接枝聚合物中。

改性的聚烯烃

[0001] 本发明涉及将可水解和可交联基团接枝到聚烯烃上的方法和涉及所生产的接枝聚合物,以及涉及交联所述接枝聚合物的方法。特别地,涉及将可水解的硅烷基团接枝到聚烯烃上的方法。

[0002] 聚烯烃具有对许多应用而言重要益处的低极性。但是,在某些情况下,聚烯烃的非极性性能可能是不利的,并限制了它们在许多最终用途中的应用。例如由于它们的化学惰性,聚烯烃的官能化和交联困难。通过将特定化合物接枝到聚合物骨架上来改性聚烯烃树脂以改进性能是已知的。BE652324 和 US3414551 描述了马来酸酐与聚丙烯反应的方法。US3873643 描述了在熔融条件下和在过氧化物存在下将环状烯属不饱和羧酸和酸酐接枝到聚乙烯上。这些类型的单体向聚合物链提供极性,但是无法实现交联。

[0003] US-A-3646155 描述了通过聚烯烃与不饱和可水解的硅烷在 140°C 以上的温度下和在能在所述聚烯烃中生成自由基位点的化合物存在下反应(接枝)以交联聚烯烃,特别是聚乙烯。随后将反应产物暴露在水分和硅烷醇缩合催化剂下以实现交联。该方法已经广泛在工业上用于交联聚乙烯。EP-B-809672、EP1942131、EP0276790、W02007/14687、GB2134530 和 US-B-7041744 是描述此类接枝和交联工艺的专利的其它实例。所用的不饱和可水解的硅烷通常是乙烯基三甲氧基硅烷。US6864323 教导通过加入少量称为化合物 (iii) 的其它化合物改善焦烧性能,所述化合物 (iii) 可以是共轭烃和/或至少一种通式 $R-X_n-C(R)=C(R)-C(R)=C(R)-X_n-Si(R_1)_m(OR_2)_{(3-m)}$ 的有机基官能的硅烷。基团 R 相同或不同且 R 是氢原子或具有 1-3 个碳原子的烷基,或芳基或芳烷基,优选为甲基或苯基, R(1) 是具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基, R(2) 是具有 1-8 个碳原子的直链、支链或环状烷基,优选甲基、乙基、正丙基或异丙基,基团 X 相同或不同且 X 是选自 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-O(O)C(CH_2)_3-$ 和 $-C(O)O-(CH_2)_3-$ 的基团,且 n 为 0 或 1, m 为 0、1、2 或 3。

[0004] 这些专利中描述的技术有效地官能化和交联了聚乙烯。但是当采用上述技术尝试官能化聚丙烯时,接枝伴有在 β -位置上的断链或所谓 β -断裂导致的聚合物分解。此类分解导致待加工材料的粘度降低。此外,该分解导致聚合物的性能相比原料分解。

[0005] JP-A-1994-172459 描述了在助剂例如防止聚合物链断裂的芳族化合物存在下使用过氧化物用乙烯基单体生产改性的聚烯烃。乙烯基硅烷被描述为与聚乙烯一起使用。但是,马来酸酐被描述为与聚乙烯一起使用的优选单体。EP-A-225186 还描述了与非硅烷单体结合使用苯乙烯以防止聚合物分解。US-A-6028146 描述了通过在加热时混合聚丙烯与不饱和和环氧化合物、苯乙烯和过氧化物将单体接枝到聚丙烯上。

[0006] Liu、Yao 和 Huang 在 Polymer 41,4537-4542(2000) 中题为“*Influences of grafting formulations and processing conditions on properties of silane grafted moisture crosslinked polypropylenes*”的文章描述了用不饱和硅烷接枝聚丙烯和实现的交联度(凝胶百分比)和聚丙烯分解的程度。所述不饱和硅烷是甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷。Huang、Lu 和 Liu 在 J. Applied Polymer Science 78,1233-1238(2000) 中题为“*Influences of grafting formulations and extrusion*

conditionson properties of silane grafted polypropylenes”的文章描述了使用双螺杆挤出机的类似接枝工艺。Lu 和 Liu 在 China PlasticsIndustry, Vol. 27, No. 3, 27-29(1999) 中题为“Hydrolyticcrosslinking of sliane graft onto polypropylene”的文章是类似的。Yang、Song、Zhao、Yang 和 She 在 Polymer Engineering andScience, 1004-1008(2007) 中 题 为“Mechanism of a one-step methodfor preparing silane grafting and crosslinking polypropylene”的文章描述了在双螺杆反应性挤出机中在一步法中的硅烷接枝和交联。使用例如苯乙烯的助剂抑制了聚合物分解,但仍需要改进的硅烷接枝效率。

[0007] 本发明的目的在于提供具有特别高接枝效率的硅烷改性的聚烯烃。在一个实施方案中,如果特别高反应性硅烷与合适的助剂结合,可以获得高接枝效率,同时限制断链导致的聚合物分解。所述硅烷改性的聚烯烃可以进一步与填料表面上存在的极性基团反应,或连接到其它聚合物上,或本身反应以交联所述硅烷改性的聚烯烃并形成具有改进的性能的复合材料,如将在本申请的实施例中证实的那样。或者,所述硅烷可以首先用于处理填料,和处理过的填料然后用于接枝到所述聚合物上。

[0008] 用于将可水解的硅烷基团接枝到其中乙烯单元(如果存在的话)占聚烯烃中全部单元的少于 50 重量%的聚烯烃上的本发明的方法包括,在用于在所述聚烯烃中生成自由基位点的手段存在下使所述聚合物与具有至少一个键合到 Si 上的可水解基团的不饱和硅烷或其水解产物反应,其特征在于所述硅烷具有通式 $R''-CH=CH-Z(I)$ 或 $R''-C\equiv C-Z(II)$, 其中 Z 代表被 $-SiR_aR'_{(3-a)}$ 基团取代的吸电子部分,其中 R 代表可水解基团;R' 代表具有 1-6 个碳原子的烷基;a 具有 1-3 的值(包括端值);且 R'' 代表氢或对 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 键具有吸电子或任何其它活化作用的基团。

[0009] 在所述聚烯烃中生成自由基位点的手段通常包括能生成自由基并因此能在所述聚烯烃中生成自由基位点的化合物。其它手段包括施加剪切或电子束。

[0010] 我们发现,根据本发明在进行聚烯烃上的接枝反应时使用含有吸电子部分 Z 的通式 $R''-CH=CH-Z(I)$ 或 $R''-C\equiv C-Z(II)$ 的不饱和硅烷获得与采用不含吸电子部分 Z 的烯属不饱和硅烷例如乙烯基三甲氧基硅烷的接枝相比提高的接枝产率。提高的接枝效率可以导致具有提高的物理性能的硅烷接枝的聚合物,所述物理性能例如偶联和粘合性能、耐热性、耐冲击性和 / 或在水分或可能的硅烷醇缩合催化剂存在下更高的交联度和 / 或更快的交联速率,其中存在硅烷醇缩合催化剂是非强制性的。

[0011] 吸电子部分是将电子由反应中心拉走的化学基团。吸电子部分 Z 通常是在 Michael B. Smith 和 Jerry March ;March' s AdvancedOrganic Chemistry,第 5 版, John Wiley & Sons, New York 2001,章 15-58(页 1062) 中作为亲二烯体所列举的任何基团,只要该基团能被 $-SiR_aR'_{(3-a)}$ 基团取代即可。该部分 Z 可尤其是 $C(=O)R^*$ 、 $C(=O)OR^*$ 、 $OC(=O)R^*$ 、 $C(=O)Ar$ 部分,其中 Ar 代表被 $-SiR_aR'_{(3-a)}$ 基团取代的亚芳基,R* 代表被 $-SiR_aR'_{(3-a)}$ 基团取代的烃部分。Z 还可以是 $C(=O)-NH-R^*$ 部分。优选的硅烷包括通式 $R''-CH=CH-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ (III) 或 $R''-C\equiv C-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ (IV) 的那些,其中 X 代表对 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 键具有吸电子作用的化学连接键,例如羧基、羰基或酰胺连接键,和 Y 代表包含至少一个将连接键 X 与 Si 原子分隔的碳原子的二价有机间隔基连接键。

[0012] 给电子基团,例如醇基或氨基会降低吸电子作用。在一个实施方案中,不饱和硅烷

(I) 或 (II) 不含此类基团。空间效应, 例如末端烷基 (例如甲基) 的空间位阻会影响烯属或炔属键的反应性。在一个实施方案中, 不饱和硅烷 (I) 或 (II) 不含此类空间位阻基团。在所述不饱和硅烷 (I) 或 (II) 中优选存在提高在接枝反应过程中形成的基团的稳定性的基团, 例如与所述硅烷的不饱和键共轭的双键或芳族基团。后一种基团对 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 键具有活化作用。

[0013] 本发明包括通过上述方法生产用可水解的硅烷基团接枝的聚烯烃。当不饱和硅烷含有 $\text{CH}=\text{CH}-$ 键时, 该接枝聚烯烃的特征在于, 所述聚烯烃含有通式 $\text{R}''-\text{CH}(\text{PP})-\text{CH}_2-\text{Z}$ 的接枝部分和 / 或通式 $\text{R}''-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{PP})-\text{Z}$ 的接枝部分, 其中 Z 代表被 $-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 基团取代的吸电子部分, 其中 R 代表可水解基团; R' 代表具有 1-6 个碳原子的烃基; a 具有 1-3 的值 (包括端值); R'' 代表氢或具有吸电子作用的基团; PP 代表聚烯烃链, 其中所述聚烯烃中全部单元的少于 50 重量% 为乙烯单元。

[0014] 用可水解的硅烷基团接枝的所述聚烯烃可以进一步与填料表面上存在的极性基团反应或连接到其它聚合物上, 或自身反应以交联所述硅烷改性的聚烯烃和形成具有改进的性能的复合材料, 如将在本申请的实施例中证实的那样。或者, 所述填料可以用所述不饱和硅烷预处理, 然后与所述聚烯烃反应。

[0015] 本发明因此还包括交联其中乙烯单元 (如果存在的话) 占聚烯烃中全部单元的少于 50 重量% 的聚烯烃的方法, 其特征在于, 在可能存在硅烷醇缩合催化剂的情况下将如上所述生产的接枝聚烯烃暴露于水分。

[0016] 通式 $\text{R}''-\text{CH}=\text{CH}-\text{Z}$ (I) 或 $\text{R}''-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Z}$ (II) 的不饱和硅烷中的 $-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 基团中的每个可水解基团 R 优选为烷氧基, 但可以使用其它可水解基团, 例如酰氧基例如乙酰氧基、酮肟基例如甲乙酮肟基、烷基乳酸根 (alkyllactato) 例如乙基乳酸根、氨基、酰胺基、氨基或链烯氧基。烷氧基 R 通常各自具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基链, 且最优选为甲氧基或乙氧基。硅烷 (I) 或 (II) 中 a 的值可以例如为 3 (例如所述硅烷可以是三甲氧基硅烷) 以获得最大数量的可水解和 / 或交联位点。但是, 当其水解时, 每个烷氧基生成挥发性有机醇, 优选的是, 在硅烷 (I) 或 (II) 中 a 的值为 2 或甚至为 1, 以最小化交联过程中排放的挥发性有机材料。基团 R' (如果存在的话) 优选为甲基或乙基。

[0017] 所述不饱和硅烷可以部分水解并缩合成含有硅氧烷连接键的低聚物。对大多数最终用途而言, 优选的是此类低聚物仍含有每个不饱和硅烷单体单元至少一个键合到 Si 上的可水解基团, 使得所述接枝聚合物具有对自身和对极性表面与材料的足够反应性。如果所述接枝聚合物在第二步骤中交联, 通常优选的是最小化接枝前所述硅烷的水解和缩合。

[0018] 在通式 $\text{R}''-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ (III) 或 $\text{R}''-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ (IV) 的不饱和硅烷中, 该吸电子连接键 X 优选为羧基连接键。优选的硅烷因此具有通式 $\text{R}''-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ (V) 和 $\text{R}''-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ (VI)。间隔基连接键 Y 通常是包含至少一个碳原子的二价有机基团, 例如亚烷基, 例如亚甲基、亚乙基或亚丙基, 或亚芳基, 或聚醚链, 例如聚乙二醇或聚丙二醇。当基团 R'' 代表氢且 Y 是亚烷基连接键时, 不饱和硅烷 (V) 中的部分 $\text{R}''-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{Y}-$ 是丙烯酰氧基烷基。我们已发现, 丙烯酰氧基烷基硅烷比乙烯基硅烷、烷基硅烷或甲基丙烯酰氧基烷基硅烷更容易接枝到聚烯烃上。优选的丙烯酰氧基烷基硅烷的例子是 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基甲基二甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基二甲基

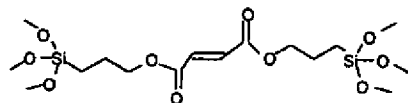
甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷和 γ -丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基硅烷。可以通过 US-A-3179612 中所述方法由丙烯酸烯丙酯和三甲氧基硅烷制备 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。类似地可以分别由丙烯酸烯丙酯与甲基二甲氧基硅烷或二甲基甲氧基硅烷制备 γ -丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷和 γ -丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基硅烷。可以通过 US-A-3179612 中所述方法由丙烯酸和氯甲基三甲氧基硅烷制备丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷。

[0019] 在通式 (III) 或 (IV) 的不饱和硅烷中, 吸电子连接键 X 或者可以是 $C(=O)-NH-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ 部分。当该基团 R'' 代表羧酸基团时, 所述不饱和硅烷 (III) 是 N-(三甲基甲硅烷基丙基) 马来酰胺酸 (maleamic acid)。

[0020] 通式 $R''-CH=CH-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ (III) 或 $R''-C\equiv C-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ (IV) 的硅烷中的基团 R'' 或者可以是链烯基, 例如 R'' 可以是丙烯基, X 是 $C(=O)O$ 基团, Y 是亚烷基, 所述硅烷是山梨酸的烷氧基甲硅烷基烷基酯。

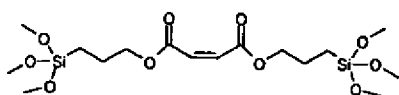
[0021] 不饱和硅烷 (III) 或 (IV) 中的基团 R'' 或者可以是通式 $-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ 的吸电子基团, 例如其中连接键 $-X-$ 是羧基连接键的吸电子基团。所述不饱和硅烷因此可以是 $R_aR'_{(3-a)}Si-Y-O(O=)C-CH=CH-C(=O)O-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ 或 $R_aR'_{(3-a)}Si-Y-O(O=)C-C\equiv C-C(=O)O-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ 的形式。所述不饱和硅烷 (III) 可以包含双(三烷氧基甲硅烷基烷基)富马酸酯(反式异构体)和/或双(三烷氧基甲硅烷基烷基)马来酸酯(顺式异构体)。例子是双-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)富马酸酯

[0022]



[0023] 和双-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)马来酸酯

[0024]



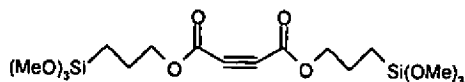
[0025] 它们的制备描述在 US-A-3179612 中。

[0026] 或者, 该双-硅烷 (III) 或 (IV) 可以是不对称的, 例如, Y、R 和 R' 在该分子每一侧上是不同的。

[0027] 或者不饱和硅烷 (III) 或 (IV) 中的吸电子基团 R'' 可以是 XH 或 XR^* 的形式, 其中 R^* 是烷基。所述不饱和硅烷可以是单(三烷氧基甲硅烷基烷基)富马酸酯和/或单(三烷氧基甲硅烷基烷基)马来酸酯, 或可以是单富马酸烷基酯和/或单马来酸烷基酯的三烷氧基甲硅烷基烷基酯。

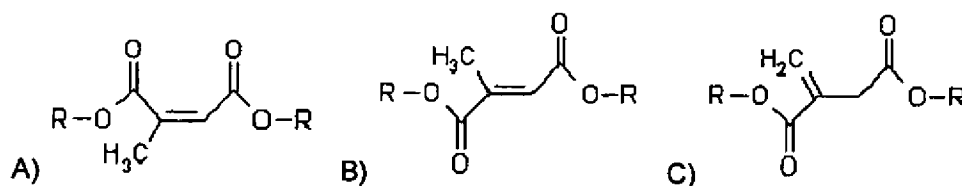
[0028] 所述不饱和硅烷还可以具有 $R_aR'_{(3-a)}Si-Y-O(O=)C-C\equiv C-C(=O)O-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ 的形式。例子是双-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)-2-丁炔二酸酯

[0029]



[0030] 或者, 甲基取代的顺式-和反式丁烯二酸硅烷, 例如柠康酸 A 和甲基富马酸 B 的衍

生物和异构体,例如外-次烷基取代的衣康酸衍生物 C,其中下面示出的至少一个基团 R [0031]



[0032] 是如上定义的 $-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$, 可用作所述不饱和硅烷。此类不饱和硅烷可以根据 US3179612 经羧酸铵盐被卤烷基硅烷取代的反应制备,或在 Y 是丙基间隔基的情况下经相应的烷基酯的氢化硅烷化反应制备。

[0033] 通常,其为不饱和酸的甲硅烷基烷基酯的所有不饱和硅烷可以通过相应的羧酸盐与相应的氯烷基烷氧基硅烷的反应由不饱和酸来制备,所述不饱和酸例如丙烯酸、马来酸、富马酸、山梨酸或肉桂酸、丙炔或丁炔二酸。在第一步中,如在 US-A-4946977 中所述,通过羧酸与碱金属醇盐在醇中的反应,或如在 WO-2005/103061 中所述,通过羧酸与含水碱的反应并随后经共沸蒸馏除去水,形成羧酸的碱金属盐。如 US-A-3258477 或 US-A-3179612 中所述,羧酸的三烷基铵盐可以通过游离羧酸与三烷基胺,优选三丁基胺或三乙基胺的直接反应形成。在第二步中,羧酸盐随后经亲核取代反应与氯烷基烷氧基硅烷反应,生成作为副产物的碱金属氯化物或三烷基氯化铵。该反应可以用氯烷基烷氧基硅烷在纯物质条件下或在溶剂例如苯、甲苯、二甲苯或类似芳族溶剂以及甲醇、乙醇或其它醇类溶剂中进行。优选的是反应温度为 30-180°C,优选为 100-160°C。为了加速该置换反应,可以使用各种相转移催化剂。优选的相转移催化剂如下:四丁基溴化铵 (TBAB)、三辛基甲基氯化铵、**Aliquat®** 336 (Cognis GmbH) 或类似的季铵盐 (例如 US 4946977 中所用)、三丁基氯化磷 (例如 US 6841694 中所用)、钷盐 (例如 EP 0900801 中所用) 或环状不饱和胺,例如 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU, 例如 WO2005/103061 中所用)。必要的话,可以在整个制备和/或提纯步骤中使用下列聚合抑制剂:对苯二酚、苯酚化合物,例如甲氧基苯酚和 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、吩噻嗪、对亚硝基苯酚,胺型化合物,例如 N, N'-二苯基对苯二胺或如上文引用但不限于此的专利中所述的含硫化合物。

[0034] 可以使用不饱和硅烷的共混物,例如 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷与丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷的共混物,或 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和/或丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷与不含吸电子基团的不饱和硅烷,例如乙烯基三甲氧基硅烷或与含有 1 或 2 个 Si-烷氧基的丙烯酰氧基硅烷,例如丙烯酰氧基甲基甲基二甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基二甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷或 γ -丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷的共混物。

[0035] 所述不饱和硅烷 (I) 或 (II) 应当以足以将硅烷基团接枝到所述聚合物上的量存在。在一些实施方案中,例如为了促进粘合而加入其它硅烷化合物,但是优选在该方法中存在的硅烷化合物的主要部分是所述不饱和硅烷 (I) 或 (II) 以获得有效的接枝。不饱和硅烷 (I) 或 (II) 优选占该方法中存在的硅烷化合物的至少 50 重量%,优选至少 60 重量%。

[0036] 接枝反应过程中存在的不饱和硅烷 (I) 或 (II) 的量通常为全部组合物的至少 0.2 重量%,和可多达 20% 或更高。全部组合物是指含有所有成分的起始组合物,包括集合在一起形成反应混合物的聚合物、硅烷、填料、催化剂等。

[0037] 不饱和硅烷 (I) 或 (II) 优选以全部组合物的 0.5-15.0 重量%的量存在。不饱和硅烷 (I) 或 (II) 最优选以全部组合物的 0.5-10.0 重量%的量存在。

[0038] 所述聚烯烃通常是具有 3-18 个碳原子的烯烃的聚合物,例如通式 $\text{CH}_2 = \text{CHQ}$ 的 α -烯烃,其中 Q 是具有 1-16 个、更优选 1-8 个碳原子的直链或支链烷基。所述聚烯烃可以是例如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-戊烯-1 或 2-甲基-丙烯-1(异丁烯)的聚合物。丙烯聚合物是一类重要的聚合物,特别是聚丙烯。聚丙烯是广泛可得且成本低廉的通用聚合物。其具有低密度,容易加工且用途多样。最易购得的聚丙烯是全同立构聚丙烯,但本发明的方法也适用于无规和间同立构的聚丙烯,以及适用于全同立构聚丙烯。如通过使用齐格勒-纳塔催化剂或金属茂催化剂的丙烯聚合反应制备全同立构聚丙烯。本发明能由商品聚丙烯提供具有改进的性能的官能化和/或交联的聚丙烯。或者所述聚烯烃可以是二烯的聚合物,例如具有 4-18 个碳原子和至少一个末端双键的二烯,例如丁二烯或异戊二烯。所述聚烯烃可以是共聚物或三聚物,特别是包含至少 50 重量%的具有 3-18 个碳原子的烯烃单元的共聚物或三聚物,例如至少 50 重量%的丙烯与乙烯或具有 4-18 个碳原子的 α -烯烃,或与丙烯酸类单体,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯腈或丙烯酸或甲基丙烯酸和具有 1-16 个碳原子的烷基或取代烷基的酯,例如丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯的共聚物,或与乙酸乙烯酯的共聚物。聚烯烃可以是三聚物,例如丙烯-乙烯-二烯三聚物。或者,所述聚烯烃可以是二烯聚合物,例如聚丁二烯、聚异戊二烯,或丁二烯与苯乙烯的共聚物,或丁二烯与乙烯和苯乙烯或与丙烯腈和苯乙烯的三聚物。所述聚烯烃可以是杂相的,例如丙烯乙烯嵌段共聚物。

[0039] 所述聚烯烃优选在与硅烷反应前应当具有至少 0.5 克/10 分钟的熔体流动速率(MFR 2.16 千克/230°C,按照 ISO1133 方法)。可以使用不同的聚烯烃的混合物。所述不饱和硅烷和能在所述聚烯烃中生成自由基位点的化合物可以与一种类型的聚烯烃混合以形成随后与不同类型的聚烯烃混合的母料。例如,微孔聚丙烯可以非常有效地与液体添加剂混合以形成母料,母料可以与本体聚丙烯或与不同的 α -烯烃聚合物混合。微孔聚乙烯也可以非常有效地与液体添加剂混合以形成母料,并且此类母料可以在本发明的方法中与 α -烯烃聚合物例如聚丙烯混合,只要该聚乙烯与该聚丙烯可以混溶且在所得聚烯烃组合中乙烯单元的比例低于 50 重量%。

[0040] 能在所述聚烯烃中生成自由基位点的化合物优选为有机过氧化物,但可以使用其它自由基引发剂,例如偶氮化合物。通过自由基引发剂分解形成的自由基优选为氧基自由基。更优选使用氢过氧化物、羧酸过氧化酯、过氧缩酮、二烷基过氧化物和二酰基过氧化物、过氧化酮、二芳基过氧化物、芳基-烷基过氧化物、过氧化二碳酸酯、过氧酸、酰基烷基磺酰基过氧化物和单过氧二碳酸酯。优选的过氧化物的例子包括过氧化二枯基、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己烷、过氧化二叔丁基、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己烷-3,3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷、过氧化苯甲酰、过氧化 2,4-二氯苯甲酰、过氧乙酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己基碳酸叔戊酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、2,2-二(叔丁基过氧基)丁烷、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己基碳酸叔丁酯、4,4-二(叔丁基过氧基)戊酸丁酯、二叔戊基过氧化物、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、二(叔丁基过氧基)环己烷、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、二(叔丁基过氧基异丙基)苯、氢过氧化枯烯、过辛酸叔丁

酯、甲乙酮过氧化物、叔丁基 α -枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(过氧苯甲酸酯)己炔-3,1,3-或1,4-双(叔丁基过氧基异丙基)苯、月桂酰基过氧化物、过乙酸叔丁酯和过苯甲酸叔丁酯。偶氮化合物的例子是偶氮二异丁腈和偶氮二异丁酸二甲酯。上述自由基引发剂可以单独使用或至少两种组合使用。

[0041] 所述聚烯烃与所述不饱和硅烷(I)或(II)在能在所述聚烯烃中生成自由基位点的化合物存在下反应的温度通常在120℃以上,常常在140℃以上,并高到足以熔融所述聚烯烃并分解自由基引发剂。对聚丙烯而言,170℃-220℃的温度通常是优选的。能在所述聚烯烃中生成自由基位点的过氧化物或其它化合物具有120-220℃,优选160-190℃的分解温度。

[0042] 能在所述聚烯烃中生成自由基位点的化合物通常以全部组合物的至少0.01重量%的量存在,并可以多达5%或10%的量存在。在接枝反应过程中有机过氧化物优选以例如所述聚烯烃的0.01-2重量%存在。所述有机过氧化物最优选以全部组合物的0.01重量%-0.5重量%存在。

[0043] 或者,在所述聚烯烃中生成自由基位点的手段或者可以是电子束。如果使用电子束,不需要能生成自由基的化合物例如过氧化物。在不饱和硅烷(I)或(II)存在下用具有至少5MeV的能量的电子束照射所述聚烯烃。该电子束的加速电势或能量优选为5MeV-100MeV,更优选为10-25MeV。电子束发生器的功率优选为50-500千瓦,更优选为120-250千瓦。施加到聚烯烃/接枝剂混合物上的辐射剂量优选为0.5-10Mrad。聚烯烃和不饱和硅烷(I)或(II)的混合物可以沉积到在照射该混合物的电子束发生器下通过的连续移动的输送机,例如环形带上。调节输送机速度以实现所需辐射剂量。

[0044] 接枝反应优选在抑制聚合物分解的助剂存在下进行,所述聚合物分解是在能在所述聚烯烃中生成自由基位点的手段存在下由 β 断裂导致的。由于存在叔碳,具有三个或更多碳原子的 α -烯烃的许多聚合物,例如聚丙烯,当在聚烯烃中生成自由基位点时会发生 β -断链导致的聚合物分解。虽然对某些用途而言,例如提高涂料的粘合性能,此类分解可能不重要,但是在大多数情况下需要抑制或甚至最小化 β -断链导致的聚合物分解,特别是其中接枝是制备想要具有改善的机械性能的填充聚烯烃组合物或交联聚烯烃的第一阶段时。

[0045] 抑制聚合物分解的助剂优选是含有与烯属 $-C=C-$ 或炔属 $-C\equiv C-$ 不饱和键共轭的芳环的化合物。“芳环”是指其为不饱和并表现出某些芳香性或 π -键合的任何环状部分。该芳族环可以是碳环,例如苯或环戊二烯环,或杂环,例如呋喃、噻吩、吡咯或吡啶环,并且可以是单环或稠环体系,例如萘、喹啉或吲哚部分。所述助剂最优选为乙烯基或炔属芳族化合物,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基-吡啶、2,4-联苯基-4-甲基-1-戊烯、苯基乙炔、2,4-二(3-异丙基苯基)-4-甲基-1-戊烯、2,4-二(4-异丙基苯基)-4-甲基-1-戊烯、2,4-二(3-甲基苯基)-4-甲基-1-戊烯、2,4-二(4-甲基苯基)-4-甲基-1-戊烯,并可以含有超过一个乙烯基,例如二乙烯基苯、邻-、间-或对-二异丙烯基苯、1,2,4-或1,3,5-三异丙烯基苯、5-异丙基-间-二异丙烯基苯、2-异丙基-对-二异丙烯基苯,并可以含有超过一个芳环,例如反式-和顺式-芪、1,1-二苯基乙烯或1,2-二苯基乙炔、二苯基咪唑、二苯基富烯、1,4-二苯基-1,3-丁二烯、1,6-二苯基-1,3,5-己三烯、二苯基壬四烯酮、苯基二氢茚酮。或者所述助剂可以是呋喃衍生物,

例如 2- 乙烯基呋喃。优选的助剂是苯乙烯。

[0046] 或者,抑制聚合物分解的助剂是含有与烯属 $-C=C-$ 或炔属 $-C\equiv C-$ 不饱和键共轭的烯属 $-C=C-$ 或炔属 $-C\equiv C-$ 的化合物。例如,山梨酸酯,或 2,4- 戊二烯酸酯,或其环状衍生物。优选的助剂是下式的山梨酸乙酯:

[0047]



[0048] 或者,抑制聚合物分解的助剂是多官能丙烯酸酯,例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二丙烯酸二丙二醇酯或二甲基丙烯酸乙二醇酯,或十二烷基和十八烷基丙烯酸酯。

[0049] 抑制聚合物分解的助剂优选与所述不饱和硅烷和能在所述聚烯烃中生成自由基位点的化合物例如过氧化物一起加入。所述助剂,例如乙烯基芳族化合物(例如苯乙烯)优选以全部组合物的 0.1-15.0 重量%存在。

[0050] 所述聚烯烃与不饱和硅烷(I)或(II)之间的接枝反应可以采用合适的设备以间歇法或以连续法进行。所述聚烯烃可以丸粒或粉末形式或其混合物加入。优选在加热的同时对聚烯烃施以机械加工。间歇法可以如在密炼机,例如配有辊叶片的 Brabender Plastograph(商标)350S 混合机,或 Banbury 混炼机中进行。辊式捏合机可用于间歇或连续加工。在间歇法中,聚烯烃、不饱和硅烷、抑制聚合物分解的助剂和能在所述聚烯烃中生成自由基位点的化合物通常在高于聚烯烃熔点的温度下一起混合至少 1 分钟,并可以混合最多 30 分钟,但高温下的混合时间通常为 3-15 分钟。不饱和硅烷、助剂和过氧化物顺序加入,但优选将所述过氧化物与硅烷和助剂一起加入。在所用的聚烯烃的熔融温度和分解温度之间的温度下进行高温混合。这通常在 120°C 以上。对于聚丙烯而言,该混合温度优选在 170°C 以上。反应混合物可以在混合后在 140°C 以上的温度下再保持例如 1-20 分钟的时间以便允许接枝反应继续。

[0051] 连续加工通常是优选的,优选的容器是适于对通过它的材料进行机械加工(即捏合或配合)的挤出机,例如双螺杆挤出机。合适的挤出机的一个例子是由 Coperion Werner Pfleiderer GmbH & Co KG 以商标 ZSK 销售的挤出机。该挤出机优选包括位于挤出模头之前不远处的真空孔以除去任何未反应的硅烷。聚烯烃、不饱和硅烷、抑制聚合物分解的助剂和能在所述聚烯烃中生成自由基位点的化合物一起在 120°C 以上的温度下在该挤出机或其它连续反应器中的停留时间通常为至少 0.5 分钟,优选至少 1 分钟,和最多为 15 分钟。该停留时间更优选为 1-5 分钟。所有或部分聚烯烃可以在送入挤出机之前与不饱和硅烷和/或能在所述聚烯烃中生成自由基位点的化合物预混合,但是此类预混合通常低于 120°C,如在室温下。

[0052] 存在于接枝到聚烯烃的硅烷部分中的可水解基团例如甲硅烷基-烷氧基在水分存在下与存在于许多填料和基底例如矿物和天然产品的表面上的羟基基团反应。水分可以是环境水分,或可以加入水合盐。按照本发明用不饱和硅烷接枝聚烯烃可用于改善聚烯烃与填料的相容性。用可水解基团接枝的所述聚烯烃可用作改善填料/聚合物粘合的偶联剂;例如按照本发明接枝的聚丙烯可用作填充的组合物中未改性聚丙烯的偶联剂。用可水解基团接枝的聚烯烃可用作改善低极性聚合物例如聚丙烯对表面的粘合性的增粘剂或粘

合夹层。可水解基团也可以在水分存在下彼此反应,以在聚合物链之间形成 Si-O-Si 连接键。用可水解基团接枝的聚烯烃可以在发泡剂存在下通过与水分的反应发泡。

[0053] 可水解基团例如甲硅烷基-烷氧基在水分存在下甚至在室温下可以彼此反应形成聚合物链之间的 Si-O-Si 连接键而无需催化剂,但是该反应在硅氧烷缩合催化剂存在下会进行得快得多。因此,所述接枝聚合物可以通过在硅烷醇缩合催化剂存在下暴露于水分来交联。所述接枝聚合物可以通过加入发泡剂、水分和缩合催化剂来发泡。可以采用任何合适的缩合催化剂。其包括质子酸、路易斯酸、有机和无机碱、过渡金属化合物、金属盐和有机金属络合物。

[0054] 优选的催化剂包括有机锡化合物,特别是有机锡盐,尤其是二羧酸二有机锡,例如二月桂酸二丁锡、二月桂酸二辛锡、二丁酸二甲锡、二丁锡二甲醇盐、二乙酸二丁锡、双新癸酸二甲锡、二苯甲酸二丁锡、二新癸酸二甲锡或二辛酸二丁锡。其它有机锡催化剂包括酒石酸三乙锡、辛酸亚锡、油酸锡、茶酸锡、三-2-乙基己酸丁锡、丁酸锡、三辛二酸甲酯基苯基锡和 triceroate 异丁基锡。或者可以使用其它金属例如铅、镉、铁、镉、钡、锰、锌、铬、钴、镍、铝、镓或锗的有机化合物,特别是羧酸盐。

[0055] 或者,所述缩合催化剂或者可以是选自钛、锆和铪的过渡金属的化合物,例如通式 $Ti[OR^5]_4$ 的钛醇盐,或称为钛酸酯和 / 或锆酸酯 $Zr[OR^5]_4$, 其中每个 R^5 可以相同或不同,并代表含有 1-10 个碳原子的一价伯、仲或叔脂族烃基,其可以是直链或支链的。 R^5 的优选例子包括异丙基、叔丁基和支链仲烷基,例如 2,4-二甲基-3-戊基。或者,该钛酸酯可以与任何合适的螯合剂螯合,例如乙酰丙酮或乙酰乙酸甲酯或乙酯,例如双(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯或双(乙基乙酰乙氧基)钛酸二异丙酯。

[0056] 或者,所述缩合催化剂可以是质子酸催化剂或路易斯酸催化剂。合适的质子酸催化剂的例子包括羧酸,例如乙酸或磺酸,特别是芳基磺酸,例如十二烷基苯磺酸。“路易斯酸”是吸收电子对形成共价键的任何物质,例如三氟化硼、三氟化硼单乙基胺络合物、三氟化硼甲醇络合物、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 或通式 $MR^4_fX_g$ 的催化剂,其中 M 是 B、Al、Ga、In 或 Tl,每个 R^4 独立地相同或不同,并代表具有 6-14 个碳原子的一价芳族烃基,此类一价芳族烃基优选具有至少一个吸电子元素或基团,例如 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ 或 $-CN$,或被至少两个卤素原子取代; X 是卤原子; f 是 1、2 或 3;且 g 是 0、1 或 2;条件是 $f+g=3$ 。此类催化剂的一个例子是 $B(C_6F_5)_3$ 。

[0057] 碱催化剂的一个例子是胺或季铵化合物,例如氢氧化四甲铵,或氨基硅烷。胺催化剂例如月桂胺可以单独使用,或与其它催化剂例如羧酸锡或有机锡羧酸盐一起使用。

[0058] 通常以全部组合物的 0.005-1.0 重量%使用所述硅烷缩合催化剂。例如优选以全部组合物的 0.01-0.1 重量%使用二羧酸二有机锡。

[0059] 接枝聚烯烃可以含有一种或多种有机或无机填料和 / 或纤维。按照本发明的一个方面,聚烯烃的接枝可用于改善所述聚烯烃与填料和纤维增强料的相容性。聚烯烃例如聚丙烯与填料或纤维的改进的相容性可以获得具有改进的性能的填充聚合物组合物,无论所述接枝聚合物是否随后任选用硅烷醇缩合催化剂交联。此类改进的性能可以是例如来自于补强填料或纤维的改进的物理性能,或来自于所述填料的其它性能,例如由颜料带来的改进的着色。所述填料和 / 或纤维可以在接枝反应过程中与所述不饱和硅烷和有机过氧化物一起方便地混合到所述聚烯烃中,或可以随后与接枝的聚合物混合。

[0060] 当形成填充聚合物组合物时,所述接枝聚合物可以是组合物中唯一的聚合物,或可以在还包含低极性聚合物例如未改性的聚烯烃的填充聚合物组合物中用作偶联剂。所述接枝聚合物因此可以占填充组合物中聚合物含量的 1 重量%或 10 重量%一直到 100 重量%。可以将水分或任选的硅烷醇缩合催化剂加入到该组合物中以促进填料与硅烷接枝聚合物之间的键合。所述接枝聚合物优选为填充聚合物组合物总重量的 2% -10%。

[0061] 在一个实施方案中,在一个步骤中原位进行填料的处理和接枝到 PP 树脂聚合物上。成分(硅烷、过氧化物、助剂)可以一起或分别加入反应容器中。

[0062] 在另一种方法中,填料首先用(I)或(II)处理,随后加入到聚烯烃基质中。当在所述聚烯烃中生成自由基位点时,填料表面处硅烷随即与聚烯烃基质反应。

[0063] 当在高温下对所述聚烯烃施以高剪切时会生成一些自由基位点,例如当在双螺杆挤出机中加工所述聚烯烃时,这足以提高填料与聚烯烃之间的键合。还可以通过电子束生成自由基位点。还可以通过任选与抑制 β 断裂导致的聚合物分解的助剂一起加入过氧化物,并在提高的温度下处理来生成自由基位点。

[0064] 可以加入到接枝聚合物中的矿物填料或颜料的例子包括二氧化钛、氢氧化铝、氢氧化镁、云母、高岭土、碳酸钙,钠、钾、镁、钙、钡的非水合、部分水合或水合的氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、铬酸盐、碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐、磷酸氢盐、硝酸盐、氧化物和硫酸盐;氧化锌、氧化铝、五氧化二锑、三氧化二锑、氧化铍、氧化铬、氧化铁、锌钡白、硼酸或硼酸盐,例如硼酸锌、偏硼酸钡或硼酸铝,混合的金属氧化物,例如铝硅酸盐、蛭石、二氧化硅(包括煅制二氧化硅、熔融二氧化硅、沉淀二氧化硅)、石英、砂子和硅胶;稻壳灰、陶瓷或玻璃珠粒、沸石、金属,例如铝薄片或粉末、青铜粉、铜、金、钼、镍、银粉末或薄片、不锈钢粉、钨、水合硅酸钙、钛酸钡、二氧化硅-炭黑复合材料、官能化碳纳米管、水泥、飞灰、板岩粉、膨润土、粘土、滑石、无烟煤、磷灰石、绿坡缕石、氮化硼、方石英、硅藻土、白云石、铁氧体、长石、石墨、煅烧高岭土、二硫化钼、珍珠岩、浮石、叶蜡石、海泡石、锡酸锌、硫化锌或硅灰石。纤维的例子包括天然纤维,例如木粉、木纤维、棉纤维、纤维素纤维或农业纤维,例如麦秸、大麻、亚麻、洋麻、木棉、黄麻、苧麻、剑麻、龙舌兰、玉米蛋白质纤维或椰子纤维,或果壳或稻壳,或合成纤维,例如聚酯纤维、芳族聚酰胺纤维、尼龙纤维或玻璃纤维。有机填料的例子包括木质素、淀粉或纤维素和含纤维素的产品,或聚四氟乙烯或聚乙烯的塑料微球。所述填料可以是固体有机颜料,例如包含偶氮、靛蓝、三苯甲烷、蒽醌、氢醌或黄嘌呤染料的那些。

[0065] 填料或颜料在此类填充组合物中的浓度可以大范围变化;例如填料或颜料可以占全部组合物的 1 重量%或 2 重量%至 70 重量%。

[0066] 本发明的接枝聚烯烃还可用于改善低极性聚合物例如聚丙烯与极性聚合物的相容性。含有低极性聚合物、极性聚合物和接枝聚烯烃的组合物可以是填充和/或纤维补强的或是未填充的。

[0067] 本发明的接枝聚烯烃还可用于提高聚烯烃的表面能,以便进一步改善聚烯烃基材料与通常用于墨水、油漆、粘合剂和涂料的更高表面能聚合物(例如环氧、聚氨酯、丙烯酸类和硅氧烷类)的偶联或粘合。

[0068] 当形成交联聚烯烃制品时,所述接枝聚合物优选成型为制品并随后用水分交联。在一种优选的工序中,硅烷醇缩合催化剂可以溶解在用于交联所述接枝聚合物的水中。例如,由接枝聚烯烃成型的制品可以通过含羧酸催化剂,例如乙酸或含有任何其它能加速烷

氧基-甲硅烷基基团水解和缩合反应的常用催化剂的水固化。但是,不存在此类催化剂时也能发生交联。

[0069] 或者或此外,所述硅烷醇缩合催化剂可以在将所述接枝聚合物成型为制品之前混入到所述接枝聚合物中。成型的制品随后通过水分交联。该催化剂可以在接枝反应之前、之中或之后与所述聚烯烃混合。

[0070] 在一个优选的工序中,聚烯烃、不饱和硅烷、能在所述聚烯烃中生成自由基位点的化合物和乙烯基芳族助剂在在 120°C 以上的温度下在双螺杆挤出机中混合以便将硅烷接枝到聚合物上,所得接枝聚合物在随后的混合步骤中与所述硅烷醇缩合催化剂混合。与催化剂的混合可以如在挤出机中连续进行,该挤出机可以是适于对通过该挤出机的材料进行捏合或配合的挤出机,例如上述双螺杆挤出机,或者可以是更简单的挤出机,例如单螺杆挤出机。由于将接枝的聚合物在此类第二挤出机中加热至所述聚烯烃熔点的温度以上,接枝反应在第二挤出机中可以继续进行。

[0071] 在另一个优选的工序中,硅烷醇缩合催化剂可以与一部分聚烯烃预混合,不饱和硅烷(I)或(II)与不同部分的聚烯烃预混合,并使两种预混物任选与其它聚烯烃在用于进行接枝反应的混合机或挤出机中接触。由于大多数不饱和硅烷和优选的缩合催化剂,例如二羧酸二有机锡是液体,优选在与大部分聚丙烯或其它聚烯烃在挤出机中混合之前将它们各自单独地吸收在微孔聚烯烃上。

[0072] 在其它优选实施方案中,在不存在硅烷醇缩合催化剂的情况下进行交联。这是有利的,因为这能减少所需反应物的数量,降低与使用硅烷醇缩合催化剂,尤其是基于锡的那些催化剂相关的成本与污染风险。US 7015297 提供了烷氧基硅烷封端的聚合物体系,其在固化时不仅仅交联,还导致聚合物的链延长。据说通过混入二烷氧基 α -硅烷,此类组合物的反应性高得足以在不使用相对大量的通常含有锡的催化剂的情况下生产组合物。US 20050119436 报道了,EP372561A 描述了由于其在具有或不具有硅烷缩合催化剂的情况下硫化而不得不在排除水分的情况下储存的硅烷-可交联聚醚的制备方法。在本发明的方法中观察到, α -ATM 不需使用缩合催化剂(例如 DOTDL)在该材料中实现完全交联。另一方面,加入缩合催化剂允许使用反应性较低的不饱和硅烷,并具有与使用反应性更高的不饱和硅烷而不使用缩合催化剂时相同的聚合物交联速度。

[0073] 如果填料和/或补强纤维在形成交联聚合物时在单独的后继步骤中加入到接枝聚烯烃中,其可以与硅烷醇缩合催化剂一起掺入所述聚合物组合物中。

[0074] 无论哪一种将催化剂加入到接枝聚合物中的混合工艺,在其最终成型为所需制品前,当形成交联聚合物制品时应注意避免将硅烷与催化剂一起暴露在水分下,或将硅烷-接枝聚合物和催化剂的组合物暴露在水分下。

[0075] 另一方面,当由本发明的接枝聚烯烃生产发泡制品时,优选在与所述硅烷醇缩合催化剂混合时直接发生水解与缩合反应。这确保了发泡制品中聚合物更高的熔体强度。优选将发泡剂、水分和缩合催化剂一起加入到接枝聚烯烃组合物中,因此使用可水解基团接枝的聚烯烃发泡。所述发泡剂可以通过分解生成气体的化学发泡剂,例如偶氮二甲酰胺,或者是物理发泡剂,其是在压力下注入的蒸汽或气体,当组合物释放到大气压下时会膨胀。

[0076] 对许多用途而言,接枝或交联的聚合物优选含有至少一种抗氧化剂。合适的抗氧化剂的实例包括以商标 Ciba Irgafos® 168 销售的三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、

以商标 Ciba **Irganox**® 1010 销售的四 [亚甲基 -3-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基 - 丙酸酯)] 甲烷加工稳定剂和以商标 Ciba **Irganox**® 1330 销售的 1,3,5- 三甲基 -2,4,6- 三 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 苯。同样合意的是,交联的聚合物含有抵御紫外辐射和光辐射的稳定剂,例如受阻胺光稳定剂,例如 4- 取代 -1,2,2,6,6- 五甲基哌啶,例如以商标 Tinuvin 770、Tinuvin 622、Uvasil 299、Chimassorb 944 和 Chimassorb 119 销售的那些。该抗氧化剂和 / 或受阻胺光稳定剂可以方便地在接枝反应过程中与所述不饱和硅烷和所述有机过氧化物一起掺入所述聚烯烃中,或者如果在单独的后继步骤中加入到接枝聚合物中的话,其与硅烷醇缩合催化剂一起方便地掺入所述聚烯烃中。抗氧化剂和光稳定剂在交联的聚烯烃中的总浓度通常为全部组合物的 0.02-0.15 重量%。

[0077] 本发明的接枝或交联聚合物还可以含有其它添加剂,例如染料或加工助剂。

[0078] 本发明的聚合物组合物,特别是填充的接枝聚烯烃组合物和 / 或交联聚烯烃,可用于多种产品。所述接枝聚合物可以吹塑或滚塑以形成瓶子、罐或其它液体容器、液体进料部件、通风管部件、罐子 (包括燃料罐)、瓦楞波纹管、盖子、箱子、导管、管道、管道接合处或传输管道。所述接枝聚合物可以吹塑成管道、波纹管、片材、纤维、板材、涂层、薄膜 (包括收缩包装膜)、型材、地板、导管、线管或套管,或挤出到线材或电缆上作为电绝缘层。所述接枝聚合物可以注塑成导管和管道接合处、包装材料、垫片和面板。接枝聚合物还可以发泡或热成型。在每种情况下,可以在硅烷醇缩合催化剂存在下通过暴露于水分来交联该成型的制品。

[0079] 根据本发明生产的交联聚烯烃制品具有与没有接枝或交联的相同聚烯烃所形成的制品相比改进的机械强度、熔体强度、耐热性、耐化学和耐油性、抗蠕变性和 / 或耐环境应力开裂性。

[0080] 通过下列实施例描述本发明。

[0081] 原料

[0082] 所用聚合物是

[0083] ○ PP = 以 **Bor é alis**® HB 205TF 供应的全同立构聚丙烯均聚物 (按照 ISO 1133 测量的在 230°C /2.16 千克下的熔体流动指数 MFR 为 1 克 /10 分钟) ;

[0084] ○ PPH = 由 Total **Petrochemicals**® 以 PPH 7060 销售的聚丙烯均聚物 (MFR 12 克 /10 分钟,230°C /2.16 千克) ;

[0085] ○ PPC = 由 Total **Petrochemicals**® 以 PPC 7760 销售的聚丙烯共聚物 (MFR 12 克 /10 分钟,230°C /2.16 千克) ;

[0086] ○ PP 粉末 = 由 **Basell**® 以 Moplen HF500N 销售的聚丙烯均聚物 (MFR 12 克 /10 分钟,230°C /2.16 千克) ;

[0087] ○ RTP100 = 来自 RTP **Company**® 的聚丙烯 RTP 100 (MFR 4 克 /10 分钟,230°C /2.16 千克) ;

[0088] 多孔 PP 是 Membrana 以 **Accurel**® XP100 提供的微孔聚丙烯。这种微孔聚丙烯用于吸收液体成分。**Accurel**® XP100 的特征在于 MFR (2.16 千克 /230°C) 为 2.1 克 /10 分钟 (方法 ISO 1133), 且熔融温度 (DSC) 为 156°C。

[0089] 所用过氧化物是 :

[0090] ○ DHBP 是以 Arkema **Luperox**® 101 过氧化物供应的 2,5- 二甲基 -2,5- 二 - (叔

丁基过氧基)己烷过氧化物;

[0091] ○DCP 是以 Arkema **Luperox®** DC40P 供应的过氧化二枯基;

[0092] 受试硅烷系列是:

[0093] ○乙烯基三甲氧基硅烷 (VTM) 是 Dow **Corning®** Z6300;

[0094] ○ γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (γ -MTM) 是 Dow **Corning®** Z6030;

[0095] ○ γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (γ -ATM) 是由丙烯酸烯丙酯和三甲氧基硅烷通过 US-A-3179612 中所述方法制备的。

[0096] ○丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷 (α -ATM) 是由丙烯酸和氯甲基三甲氧基硅烷通过 US-A-3179612 中所述方法制备的。

[0097] ○苯乙烯基-硅烷=苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷 $\geq 92\%$,用叔丁基儿茶酚抑制,由 **ABCR®** 提供 (标号 AB111376);

[0098] ○甲硅烷氧基丁二烯-硅烷=由 **ABCR®** 提供的 1-(三甲基甲硅烷氧基)-1,3-丁二烯 (标号 AB111504)。

[0099] 使用两种抗氧化剂:

[0100] ○Irgafos 168 是 Ciba 以 **Irgafos®** 168 提供的三-(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯抗氧化剂。

[0101] ○Irganox 1010 是 Ciba 以 **Irganox®** 1010 提供的四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基-丙酸酯)]甲烷酚类抗氧化剂。

[0102] 所用缩合催化剂是:

[0103] ○用于在水下固化模塑或注塑试样的稀释在水中的 1% 的乙酸;

[0104] ○**ABCR®** 提供的二月桂酸二辛锡 (DOTDL) (标号 AB106609),稀释到用于混入复合材料中的由 Nynas 销售的脂环烃加工油 **Nyflex®** 222B 中,粘度为 104cSt (40°C,方法 ASTM D445),比重 0.892 克/立方厘米 (方法 ASTM D4052)。

[0105] 用于抑制聚合物分解的助剂是:

[0106] ○苯乙烯 $\geq 99\%$,由 Sigma-Aldrich Reagent **Plus®** 提供 (标号 S4972);

[0107] ○ α -甲基苯乙烯 $\geq 99\%$,由 Sigma-Aldrich Reagent **Plus®** 提供 (标号 M80903);

[0108] ○二乙烯基苯,工业级,异构体混合物, $\geq 80\%$,由 Sigma-Aldrich Reagent **Plus®** 提供 (标号 414565);

[0109] ○苯基乙炔 $\geq 97\%$,由 Sigma-Aldrich Reagent **Plus®** 提供 (标号 77840);

[0110] ○二苯基乙炔 $\geq 98\%$,由 Sigma-Aldrich Reagent **Plus®** 提供 (标号 D204803);

[0111] ○三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,由 Cray Valley 提供 (标号 SARTOMER 351);

[0112] ○山梨酸乙酯 $\geq 98\%$,由 Sigma-Aldrich Reagent **Plus®** 提供 (标号 177687);

[0113] ○甲基-2,4-戊二烯酸酯 $\geq 97\%$,由 Sigma-Aldrich Reagent **Plus®** 提供 (标号 18888)。

[0114] 所用填料是:

[0115] ○木粉=由 S. P. P. S. ® 销售的 F530/200 木质纤维添加剂

[0116] ○玻璃纤维=CARTEC PLUS DS 2100-13P,来自 **3B®** 公司的直径为 13.0 微米和长度为 4.0 毫米的短切纤维

[0117] ○滑石=**Luzenac®**销售的滑石 PR8218

[0118] 所用参比偶联剂是：

[0119] ○MAG-PP=**Orevac®** CA 100, **Arkema®**销售的马来酸酐接枝的聚丙烯 (MFR 150-200 克 /10 分钟, 230°C /2.16 千克)。

[0120] 实施例 1

[0121] 将 10 重量份多孔 PP 丸粒与 9.7 重量份 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 0.2 份 DHBP 一起翻滚直到液体试剂被聚丙烯吸收以形成硅烷母料。

[0122] 将 100 重量份 **Borealis®** HB 205TF 聚丙烯丸粒装入配有辊叶片的 **Brabender®** Plastograph 350E 混合机中, 在其中进行配混。混合机填充率为 0.7。转速为 50rpm, 腔室的温度保持在 190°C。监控熔体的扭矩和温度以控制成分的反应性加工。PP 分三份装载, 每次加料后留出 1 分钟时间熔融 / 混合。随后加入所述硅烷母料并混合 4 分钟以开始接枝反应。随后加入抗氧化剂并再混合 1 分钟, 在此过程中接枝继续进行。熔体随后从混合机中倒出并冷却至环境温度。所得接枝聚丙烯在 **Agila®** PE30 压机上在 210°C 下经 5 分钟成型为 2 毫米厚的片材, 随后在进一步挤压下以 15°C / 分钟冷却至环境温度。

[0123] 在 90°C 下在含有 1% 乙酸作为催化剂的水浴中固化 2 毫米片材的样品 24 小时。

[0124] 测量配混过程中的扭矩和 24 小时固化后交联聚丙烯的弹性剪切模量 G' 。这些记录在表 1 中。

[0125] 加工扭矩是由 Plastograph 350E 混合机的发动机提供以保持 50rpm 的混合速度的以牛顿 * 米 (N.m) 为单位的扭矩测量值。报道的扭矩值是在混合步骤结束时的峰值水平。

[0126] 扭矩越低, 聚合物的粘度越低。因此混合阶段结束时的扭矩水平反映了配混过程中的聚合物分解。

[0127] 对由 Alpha technologies 提供的 Advanced Polymer Analyzer **APA2000®** 进行测量弹性剪切模量 (G')。在 180°C 的温度下, 在其熔点以上分析 3.5 克试样。在恒定的振荡条件 (0.5Hz) 下在应变扫描时记录弹性剪切模量 (G')。在 1-610% 的应变范围内记录弹性剪切模量 (G')、粘性模量 (G'') 和 TanD 花费大约 8 分钟。由作为应变百分数函数的 G' 的不同作图, 在 12% 应变下的值均在线性粘弹区内。因此选择 12% 应变下的 G' 值作为实施例 1 中所述试样固化时间的函数以追踪弹性剪切模量的增加。

[0128] 测量 24 小时固化后聚丙烯片材的凝胶含量, 并记录在表 1 中。采用方法 ISO 10147 "Pipes and fittings made of crosslinked polyethylene (PE-X) - Estimation of the degree of crosslinking by determination of the gel content" 测量凝胶含量。该测试的原理包括测量在将试样浸没在溶剂之前和之后 (如在回流的二甲苯中 8 小时) 取自模塑部件的试样的质量。交联度表示为不溶性材料的质量百分比。

[0129] 对比例 C1-C3

[0130] 在对比例 C1 中, 重复实施例 1, 但省去丙烯酰氧基丙基硅烷。在对比例 C2 中, 重复实施例 1, 但省去丙烯酰氧基丙基硅烷和过氧化物。在对比例 3 中重复实施例 1, 用等摩尔量的乙烯基三甲氧基硅烷代替 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。测量配混过程中的扭矩、弹性剪切模量 G' 和 24 小时固化后聚丙烯的凝胶含量, 并记录在表 1 中。

[0131] 表 1

[0132]

	实施例 1	对比例 C1	对比例 C2	对比例 C3
PP	100	100	100	100
多孔 PP	10	10	10	10
DHBP	0.2	0.2	—	0.2
Irganox 1010	0.5	0.5	0.5	0.5
Irgafos 168	0.5	0.5	0.5	0.5
γ -ATM	9.7	—	—	—
VTM	—	—	—	6
扭矩 (Nm)	26	15	77	12
G' @ 12%应变 (固化后) (kPa)	16	2	20	5
凝胶含量 (%)	79	0	0	1

[0133] 表 1 中的扭矩值表明,单独的过氧化物(对比例 C1)使聚丙烯分解更严重。 γ -ATM(实施例 1)将这种分解抑制到一定程度,而 VTM 并未抑制(对比例 C3)。

[0134] 由表 1 中的凝胶含量结果我们可以得出结论,实施例 1 的聚合物固化至高交联密度,因为该凝胶含量比对比例 C1 和 C2 中的参比 PP 更高。相反,使用乙烯基三甲氧基硅烷的实施例 C3 没有显示任何明显的交联。

[0135] 实施例 2-4

[0136] 重复实施例 1,但使用例如下表 2 中所示的不同量的苯乙烯。将苯乙烯与不饱和硅烷一起加入到多孔 PP 中。在实施例 2 中, γ -ATM 和苯乙烯以等摩尔量使用。

[0137] 对比例 C4-C6

[0138] 在对比例 C4 中,重复实施例 2,但省去丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(γ -ATM)。在对比例 C5 和 C6 中,在对比例 C5 中用等摩尔量的乙烯基三甲氧基硅烷(VTM)代替 γ -ATM,在对比例 C6 中用等摩尔量的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(γ -MTM)代替 γ -ATM。

[0139] 测量实施例 2-4 和对比例 C4-C6 各自的配混过程中的扭矩和 24 小时固化后聚丙烯的弹性剪切模量以及 24 小时固化后的凝胶含量,并记录在表 2 中。

[0140] 表 2

[0141]

	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 C4	对比例 C5	对比例 C6
PP	100	100	100	100	100	100
多孔 PP	10	10	10	10	10	10
DHBP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Irganox 1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Irgafos 168	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
γ -ATM	9.7	9.7	9.7	—	—	—
VTM	—	—	—	—	6.0	—
γ -MTM	—	—	—	—	—	10.4
苯乙烯	4.3	2.2	6.5	4.2	4.2	4.3
扭矩(Nm)	53	43	57	46	45	52
G' @12%应变(固化后)(kPa)	46	44	47	12	14	33
凝胶含量(%)	65	94	93	2	1	59

[0142] 表 1 和 2 中扭矩值的比较表明,单独使用过氧化物(对比例 C1)会导致聚丙烯更严重的分解,苯乙烯(对比例 C4)显著抑制这种分解。 γ -ATM(实施例 1)也抑制了分解,但程度较低。

[0143] 由表 2 中的 G' 值我们可以得出结论,实施例 2-4 的聚合物已经固化至高交联密度,因为在 12%应变下的 G' 比对比例 C2 中的参比 PP 更高。如对比例 C4 所示,这仅用苯乙烯无法实现。使用 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的实施例 2-4 的聚合物已经固化至比使用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的实施例 C6 所得更高的交联密度,而使用乙烯基三甲氧基硅烷的实施例 C5 没有显示任何明显的交联。

[0144] 凝胶含量结果证实了由 12%应变下的 G' 获得的那些结果。使用 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的实施例 2 的聚丙烯表现出比使用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的实施例 C6 中所得更高的凝胶含量,而使用乙烯基三甲氧基硅烷的实施例 C5 显示几乎没有形成凝胶。

[0145] 实施例 5-8

[0146] 按照实施例 1 的工序,在过氧化二枯基和苯乙烯存在下用表 3 中所示的不同量的 γ -ATM 接枝聚丙烯,并进行交联。苯乙烯对 γ -ATM 的摩尔比保持为 1.5 : 1。测量扭矩、固化后的弹性剪切模量 G' 和固化后的凝胶含量,并记录在表 3 中。

[0147] 对比例 C7-C10

[0148] 重复实施例 5-8,但在每种情况下用等摩尔量的 γ -MTM 代替 γ -ATM。结果记录在表 3 中。

[0149]

表 3

	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	对比例 C7	对比例 C8	对比例 C9	对比例 C10
PP	100	100	100	100	100	100	100	100
多孔 PP	10	10	10	10	10	10	10	10
DCP	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Irganox 1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Irgafos 168	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
γ-ATM	1.1	2.2	3.3	5.7	-	-	-	-
γ-MTM	-	-	-	-	1.1	2.3	3.5	6.1
苯乙烯	0.7	1.4	2.2	3.8	0.7	1.5	2.2	3.8
扭矩(Nm)	42	50	51	55	43	45	47	51
G' @12%应变(固化后)(kPa)	20	24	33	33	14	17	22	26
凝胶含量(%)	67	82	88	80	0	14	51	73

[0150] 表 3 中的扭矩结果表明,随着硅烷和苯乙烯的量的增加,扭矩略微增加。我们相信,苯乙烯显著防止了 β 断裂导致的聚丙烯分解,并且表 3 中两组例子(实施例 5-8 和对

比例 C7-C10) 中增加的苯乙烯量是扭矩提高的主要原因。

[0151] 表 3 中 12% 应变下的 G' 的结果表明, 对 γ -ATM 和 γ -MTM 而言, 固化的接枝聚丙烯的交联密度随硅烷含量升高, 至少在较低的硅烷水平下。表 3 中的凝胶含量结果证明了这一点。使用 γ -ATM 时的交联密度始终比以相同含量使用 γ -MTM 时更高, 表明使用 γ -ATM 提高了接枝效率, 并证明了 γ -ATM 超过 γ -MTM 的明显益处。采用 γ -ATM, 超过 3 重量% 的 γ -ATM 并未观察到进一步的交联提高, 可能在高于该水平下使用没有获得额外的益处。

[0152] 实施例 9

[0153] 在螺杆直径为 20 毫米且 $L/D = 40$ 的 **Brabender®** DSE 20/40 同向旋转的双螺杆挤出机上将上面实施例 2 中所述的间歇法按比例扩大为连续法。螺杆转速为 250rpm, 6 个加热区的温度分布如下:

[0154] ○ $T1 = 190^{\circ}\text{C}$;

[0155] ○ $T2 = 190^{\circ}\text{C}$;

[0156] ○ $T3 = 195^{\circ}\text{C}$;

[0157] ○ $T4 = 195^{\circ}\text{C}$;

[0158] ○ $T5 = 195^{\circ}\text{C}$;

[0159] ○ $T6 = 200^{\circ}\text{C}$ 。

[0160] 原料均经在 0D 处的筒状开口使用重力进料机 **Brabender Technologie®** DSR28 进料。液体首先吸附到 **Accurel®** XP100 多孔聚丙烯上以允许进料, 并已预先制备了粉状抗氧化剂进入聚丙烯基树脂中的母料。通过在 30D 处的筒状开口进行气氛排空。总挤出产量为 3.5 千克 / 小时。所得接枝聚丙烯产品在 **Agila®** PE30 压机上在 210°C 下经 5 分钟成型为 2 毫米厚的片材, 随后在进一步挤压下以 $15^{\circ}\text{C} / \text{分钟}$ 冷却至室温。

[0161] 在 90°C 下在含有 1% 乙酸作为催化剂的水浴中固化 2 毫米片材的样品 24 小时。

[0162] 测量接枝聚丙烯的弹性剪切模量 G' 。在固化前和 24 小时固化后测量弹性剪切模量 G' 。这些记录在表 4 中。

[0163] 对比例 C11 和 C12

[0164] 将不含有过氧化物、 γ -ATM 或苯乙烯的聚丙烯 (对比例 C11) 和含有过氧化物但不含 γ -ATM 或苯乙烯的聚丙烯 (对比例 C12) 挤出并用如实施例 9 中所述的乙酸水溶液处理。结果显示在表 4 中。

[0165] 表 4

[0166]

	对比例 C11	对比例 C12	实施例 9
PP	100	100	100
多孔 PP	10	10	10
DHBP	—	0.2	0.2
Irganox 1010	0.5	0.5	0.5
Irgafos 168	0.5	0.5	0.5
γ -ATM	—	—	9.7
苯乙烯	—	—	4.3
固化前的 G' @ 12%应变 (kPa)	25	10	16
固化后的 G' @ 12%应变 (kPa)	25	10	47
凝胶含量 (%)	2		86

[0167] 由实施例 9 的结果可以看出,本发明的方法可以在双螺杆挤出机中成功地连续进行。比较表 4 中实施例 9 的固化后 12%应变下的 G' 和凝胶含量的值和表 2 中显示的实施例 2 的值表明,在连续法中实现了甚至更高的交联密度(表明了更高的接枝水平)。

[0168] 用涂施到用作基材的聚丙烯化合物上的有机硅密封剂制成的单面搭接评价实施例 9 的接枝聚丙烯的粘合性。考虑对两种不同的有机硅密封剂的粘合性。通过测量分离搭接剪切试样(以 MPa 为单位的拉伸强度)所需的牵引力的量确定粘合性。同样,评价每个接合处的粘合或内聚破坏的量 [%]。在不进行乙酸固化的情况下测试接枝聚丙烯。在未处理和等离子体处理后,测试对比例 C11 的挤出聚丙烯作为比较。接合处尺寸为宽度 18 毫米,高度 15 毫米,厚度 2 毫米。单面搭接试样在环境条件(25℃,湿度 50%)下固化。固化时间为 2 周。

[0169] 搭接剪切粘合测试条件是在 5.5 毫米/分钟下施加的 0.5N 下的预载荷,随后在 100 毫米/分钟下拉伸测试直至断裂。结果显示在表 5 中。

[0170] 表 5

[0171] Dow-**Corning®** 993 二部分室温硫化密封剂

[0172]

	对比例 C11	实施例 9	PP+ 等离子体
拉伸强度 [MPa]	0.2	1.9	1.8
%内聚破坏	0	100	100

[0173] Dow-**Corning®** 7091 单部分室温硫化密封剂

[0174]

	对比例 C11	实施例 9	PP+ 等离子体
拉伸强度 [MPa]	0.1	2.1	2.3
%内聚破坏	0	97	90

[0175] 由这些结果显而易见的是,两种密封剂都没有粘合到对比例 11 的未改性聚丙烯上,实际上需要极低的力分离组件,并且断口是完全粘性的。另一方面,如更高的搭接剪切所需的力和密封剂大约 100%的内聚破坏所示,对实施例 9 的接枝聚丙烯存在良好的粘合性。

[0176] 按照本发明改性的聚丙烯表现出与等离子体处理后所实现的几乎相同的粘合性,而无需进行该处理。

[0177] 使用 5 重量%的实施例 9 的接枝聚丙烯作为木材塑料复合材料配方中的偶联添加剂,测试接枝聚丙烯用作填料的偶联剂的能力。 γ ATM-PP 是来自实施例 9 的 γ ATM 硅烷接枝聚丙烯,而未经在乙酸水溶液中固化步骤。

[0178] 以相同方通式测试对比例 C11 的挤出的未改性聚丙烯 (PP)。

[0179] 使用配有辊叶片的 **Brabender®** Plastograph 350E 混合机按照间歇法制备配混物。转速为 50rpm,腔室的起始温度为 190℃。填充率设置为 0.8。在将熔体挤压成 2 毫米厚的板材之前,总混合时间为大约 4 分钟。在混合机中加入各种成分的次序如下:

[0180] ○装入 PPC+gATM-PP 丸粒,加入后进行 1.5 分钟熔融 / 混合;

[0181] ○装入抗氧化剂和木粉并进一步混合 2 分钟;

[0182] ○倒出批料并冷却至室温。

[0183] ○所得配混物随后在 **Agila®** PE30 压机上在 190℃下经 5 分钟成型为 2 毫米厚的片材,接着在进一步挤压下以 15℃ / 分钟冷却至环境温度。

[0184] 用 Ray- **Ran®** Polytest CNC 切割机从成型片材上切出 ISO-527 型 1B 的拉伸试样。通过这些试样的 ISO-527 拉伸测试评价每种配混物的机械性能。受试的组合物和获得的结果显示在表 6 中。以重量%为单位给出组成。

[0185] 表 6

[0186]

	配混物 1	配混物 2
PPC	54.3	54.3
Irganox 1010	0.4	0.4
Irgafos 168	0.4	0.4
木粉	40	40
对比例 11 的聚合物	5	—

实施例 9 的 γ ATM-PP	—	5
拉伸模量 [MPa]	2400	2600
拉伸强度 [MPa]	16	24
断裂伸长率 [%]	1.1	1.6

[0187] 这些结果清楚地表明,当向配方中加入 5 重量%的接枝聚丙烯作为偶联剂时,提高了所得木材塑料组合物的机械性能。这表明本发明的聚丙烯的接枝改进了该聚丙烯与木粉填料之间的粘合性。

[0188] 按照 ISO-294 将实施例 9 和对比例 11 的固化配混物注塑成型,因此制备符合 ISO-3167 的 4 毫米厚多用途样品。在含有 1%的乙酸作为催化剂的水浴中在 90℃下将该 4 毫米厚多用途样品固化 24 小时。按照 ISO-75 方法 A 测量该样品的热挠曲温度 (HDT),并记录在表 7 中。

[0189] 表 7

[0190]

	配混物 1	配混物 2
HDT [°C]	58	77

[0191] 实施例 9 的交联的接枝聚丙烯具有比对比例 11 的参比聚丙烯更高的热挠曲温度,显示了更高的耐热性。

[0192] 实施例 10 和 11

[0193] 按照实施例 2 的工序,按照表 8 中显示的试剂的量,使用上文列举的其它等级的聚丙烯生产接枝和交联的聚丙烯样品。如实施例 1 所述测试该产品,结果显示在表 8 中。

[0194] 表 8

[0195]

	实施例 10	实施例 11
PPH	100	—
PP 粉末	—	100
多孔 PP	10	10
DHBP	0.2	0.2
Irganox 1010	0.5	0.5
Irgafos 168	0.5	0.5
γ -ATM	3.5	3.5

苯乙烯	1.56	1.56
扭矩 (Nm)	18	22
固化后的 G' @12%应变 [kPa]	23	12
%凝胶含量	70	71

[0196] 实施例 10 和 11 中测得的扭矩水平类似于混合 MFR 12 的纯聚丙烯时观察到的水平,说明了在苯乙烯存在下用本发明的不饱和硅烷接枝时聚丙烯的分解程度低。实施例 10 和 11 中测得的高凝胶含量显示了该聚丙烯的有效交联。

[0197] 实施例 12 和 13

[0198] 按照实施例 2 的工序,使用如上述原料段落中列举的其它助剂代替苯乙烯,并采用表 9 中显示的试剂的量,制备接枝和交联的聚丙烯样品。如实施例 1 所述测试该产品,结果显示在表 9 中。

[0199] 表 9

[0200]

	实施例 12	实施例 13
PP	100	100
多孔 PP	10	10
DHBP	0.2	0.2
Irganox 1010	0.5	0.5
Irgafos 168	0.5	0.5
γ -ATM	9.7	9.7
α -甲基苯乙烯	4.9	
二乙烯基苯		5.4
扭矩 (Nm)	48	73
固化后的 G' @12%应变 [kPa]	40	43
%凝胶含量	86	65

[0201] 表 9 中的扭矩值表明, α -甲基苯乙烯(实施例 12)和二乙烯基苯(实施例 13)显著抑制了聚丙烯分解。事实上,这些扭矩值仅仅略低于表 1 中对比例 C2 的参比 PP 的值。

[0202] 由表 9 中的 G' 值我们可以得出结论,实施例 12 和 13 的聚合物已经固化至高交联密度,因为 12%应变下的 G' 高于表 1 中对比例 C2 的参比 PP 的值。G' 值还显著高于表 2 中的对比例 C5,类似于表 2 中的实施例 2-4。

[0203] 凝胶含量结果证实了由 12%应变下的 G' 获得的信息,事实上实施例 12 和 13 的凝胶含量高于对比例 C2 中参比 PP 的值。凝胶含量值也显著高于表 2 中的对比例 C5,类似于表 2 中的实施例 2-4。

[0204] 类似于实施例 12 和 13 中所述结果,其它助剂也成功地用于实现高程度的交联密度,并显著抑制聚丙烯分解。受试助剂包括但不限于苯基乙炔、二苯基乙炔和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0205] 实施例 14 和 15

[0206] 按照实施例 2 的工序,使用比之前实施例中更低浓度的苯乙烯,使用山梨酸乙酯作为助剂,并采用表 10 中显示的试剂的量,生产接枝和交联的聚丙烯样品。如实施例 1 所述测试产品,结果显示在表 10 中。

[0207] 表 10

[0208]

	实施例 14	实施例 15
PP	100	100
多孔 PP	10	10
DHBP	0.2	0.2
Irganox 1010	0.5	0.5
Irgafos 168	0.5	0.5
γ -ATM	3.5	3.5
苯乙烯	1.6	
山梨酸乙酯		2.1
扭矩 (Nm)	39	40
固化后的 G' @12%应变 [kPa]	41	31
%凝胶含量	88	85

[0209] 表 10 中的扭矩值表明,甚至使用比实施例 2 所用含量更低的量(几乎是三分之一),苯乙烯(实施例 14)也能显著抑制聚丙烯分解。表 10 中的扭矩值还表明,山梨酸乙酯(实施例 15)是另一种非常有效的聚丙烯分解抑制剂。事实上,实施例 14 和 15 都显示略低于对比例 C2(表 1)的参比 PP 但高于不使用助剂的对比例 C1 和 C3(表 1)的扭矩值。

[0210] 由表 10 中的 G' 值我们可以得出结论,实施例 14 和 15 的聚合物已经固化至高交联密度,因为 12%应变下的 G' 高于表 1 中对比例 C2 的参比 PP 的值(表 1)。 G' 值还显著高于表 2 中的对比例 C5,类似于表 2 中的实施例 2-4。

[0211] 凝胶含量结果证实了由 12%应变下的 G' 获得的信息,事实上实施例 14 和 15 的凝胶含量高于表 1 中对比例 C2 中参比 PP 的值。使用山梨酸乙酯获得的凝胶含量几乎与使用苯乙烯获得的凝胶含量一样高。凝胶含量值也显著高于表 2 中的对比例 C5,类似于表 2 中的实施例 2-4。

[0212] 实施例 16 和 17

[0213] 按照实施例 2 的工序,使用山梨酸乙酯和 2,4-戊二烯酸甲酯助剂并用 Total **Petrochemicals**® PPH 7060 聚丙烯代替 **Borealis**® HB 205TF 聚丙烯丸粒,并采用表 11 显示的试剂的量,生产接枝和交联的聚丙烯样品。如实施例 1 所述测试该产品,

结果显示在表 11 中。

[0214] 表 11

[0215]

	实施例 16	实施例 17
PPH	100	100
多孔 PP	10	10
DHBP	0.2	0.2
Irganox 1010	0.5	0.5
Irgafos 168	0.5	0.5
γ -ATM	3.5	3.5
山梨酸乙酯	2.1	
2,4-戊二烯酸甲酯		1.7
扭矩 (Nm)	20	26
固化后的 G' @12%应变 [kPa]	12	14
%凝胶含量	70	49

[0216] 实施例 16 和 17 中测得的扭矩水平类似于混合 MFR 12 的纯聚丙烯时观察到的水平,表明了合适助剂存在下用本发明的不饱和硅烷接枝时聚丙烯的分解程度低。表 11 中的扭矩结果证实了山梨酸乙酯和 2,4-戊二烯酸甲酯是抑制聚丙烯分解的有效助剂。

[0217] 由表 11 中的 G' 值和凝胶含量我们可以得出结论,尽管实施例 17 的聚合物获得了较低的凝胶含量,但实施例 16 和 17 的聚合物都达到了显著的交联密度。

[0218] 实施例 18

[0219] 实施例 9 的交联的接枝聚丙烯具有比对比比例 C11 的参比聚丙烯更高的热挠曲温度,显示了更高的耐热性。滑石常用于改善聚丙烯配混物的热稳定性,对滑石填充的配混物进行按照本发明改性的聚丙烯的进一步热稳定性评价。

[0220] 在螺杆直径为 20 毫米且 $L/D = 40$ 的 **Brabender®** DSE 20/40 同向双螺杆挤出机上按照连续法制备配混物。螺杆转速为 250rpm,6 个加热区的温度分布如下:

[0221] ○ $T_1 = 190^\circ\text{C}$;

[0222] ○ $T_2 = 200^\circ\text{C}$;

[0223] ○ $T_3 = 210^\circ\text{C}$;

[0224] ○ $T_4 = 210^\circ\text{C}$;

[0225] ○ $T_5 = 210^\circ\text{C}$;

[0226] ○ $T_6 = 210^\circ\text{C}$ 。

[0227] 使用 Total **Petrochemicals**® PPH 7060 聚丙烯代替 **Borealis**® HB205TF 聚丙烯丸粒和 **Luzenac**® PR8218 滑石制备受试组合物,结果显示在表 12 中:

[0228] 表 12

[0229]

	实施例 18	对比例 13
PPH	100	100
多孔 PP	10	10
DHBP	0.2	—
Irganox 1010	0.5	0.5
Irgafos 168	0.5	0.5
γ-ATM	3.5	—
苯乙烯	1.6	—
滑石	50	50

[0230] 原料均经在 0D 处的筒状开口使用重力进料机 Brabender **Technologie**® DSR28 和 DDSR20 进料。液体首先吸附到 **Accurel**® XP100 多孔聚丙烯上以允许进料,并已预先制备了粉状抗氧化剂进入聚丙烯基树脂中的母料。通过在 30D 处的筒状开口进行气氛排空。总挤出产量为 3.5 千克/小时。

[0231] 随后根据 ISO-294 的注塑所得配混物成型为 4 毫米厚的符合 ISO-3167 的多用途试样。在含有 1% 的乙酸作为催化剂的水浴中在 90℃ 下将该 4 毫米厚多用途样品固化 24 小时。按照 ISO-75 方法 A 测量该样品的热挠曲温度 (HDT),并记录在表 13 中。

[0232] 表 13

[0233]

	实施例 18	对比例 C13
HDT [°C]	108	99

[0234] 实施例 18 的交联的接枝聚丙烯配混物具有比对比例 C13 的参比化合物更高的热挠曲温度,显示了更高的耐热性。证实了按照本发明改性的聚丙烯与未改性聚丙烯相比性能的改进,且该改进在滑石填充的体系中是显著的。

[0235] 类似于实施例 18 中所述结果,制备含有 30 重量%的玻璃纤维的配混物,并再次证实了按照本发明制备的配混物的耐热性的显著改进。

[0236] 实施例 19

[0237] 与马来酸酐接枝的聚丙烯偶联剂相比,评价按照本发明改性的聚合物当在玻璃纤维增强配混物中用作偶联剂时的偶联性能。还对含有每种偶联剂的玻璃纤维增强配混物进

行了加速老化试验。

[0238] 在螺杆直径为 20 毫米且 $L/D = 40$ 的 **Brabender®** DSE 20/40 同向旋转双螺杆挤出机上将上面实施例 14 中所述的间歇法按比例扩大为连续法。螺杆转速为 250rpm, 6 个加热区的温度分布如下：

[0239] ○ $T_1 = 190^{\circ}\text{C}$ ；

[0240] ○ $T_2 = 200^{\circ}\text{C}$ ；

[0241] ○ $T_3 = 210^{\circ}\text{C}$ ；

[0242] ○ $T_4 = 210^{\circ}\text{C}$ ；

[0243] ○ $T_5 = 210^{\circ}\text{C}$ ；

[0244] ○ $T_6 = 210^{\circ}\text{C}$ 。

[0245] 受试组合物称为实施例 19 并用 **Borealis®** HB 205TF 聚丙烯丸粒制备, 显示在表 14 中：

[0246] 表 14

[0247]

	实施例 19
PP	100
多孔 PP	10
DHBP	0.2
Irganox 1010	0.5
Irgafos 168	0.5
γ -ATM	3.5
苯乙烯	1.6

[0248] 原料均经在 0D 处的筒状开口使用重力进料机 **Brabender Technologie®** DSR28 进料。液体首先吸附到 **Accurel®** XP100 多孔聚丙烯上以允许进料, 并已预先制备了粉状抗氧化剂进入聚丙烯基树脂中的母料。通过 30D 处的筒状开口进行气氛排空 (Atmospheric venting)。总挤出产量为 3.5 千克 / 小时。

[0249] 随后通过使用 5 重量%的实施例 19 的接枝聚丙烯作为玻璃纤维增强复合材料配方中的偶联添加剂, 测试该接枝聚丙烯作为玻璃纤维用偶联剂的能力。

[0250] 为了比较, 以相同方通式测试上面提及的 MAg-PP。

[0251] 按照与实施例 19 相同的连续法制备配混物。工艺参数设定相同, 按照表 15 中显示的组成制备配混物：

[0252] 表 15

[0253]

	配混物 3	配混物 4
RTP 100	65	65
MAg-PP	5	—
聚合物实施例 19	—	5
玻璃纤维	30	30

[0254] 随后根据 ISO-294 的注塑所得配混物成型为 4 毫米厚的符合 ISO-3167 的多用途试样。该 4 毫米厚多用途样品在测试前不进行固化。通过这些试样的 ISO-527 拉伸测试评价每种配混物的机械性能。所得结果显示在表 16 中。

[0255] 随后在具有强制对流的 **Binder®** FD53 炉中在 150℃ 下老化试样 16 天, 对试样进行有规律地取样用于进一步的拉伸测试。结果报道在表 16 中。

[0256] 表 16

[0257]

		配混物 3	配混物 4
新鲜	拉伸模量 [MPa]	6350	6944
	拉伸强度 [MPa]	81	86
	断裂伸长率 [%]	3.2	3.1
7 天	拉伸模量 [MPa]	6444	7641
	拉伸强度 [MPa]	45	90
	断裂伸长率 [%]	0.9	2.9
16 天	拉伸模量 [MPa]	不可测量	7638
	拉伸强度 [MPa]	10	76
	断裂伸长率 [%]	0.2	2.1

[0258] 新鲜样品的结果清楚地表明, 当向配方中加入 5 重量%的接枝聚丙烯作为偶联剂时, 所得玻璃纤维增强复合材料的机械性能改进到与使用马来酸酐接枝聚丙烯所实现的性能至少相同的水平, 甚至超过该水平。

[0259] 除此之外, 在 150℃ 下老化 7 天和 16 天的试样的结果表明, 使用 MAg-PP 的配混物 3 的性能降低得比使用按照本发明改性的聚丙烯的配混物 4 更快。

[0260] 实施例 20 和对比例 C14-C18

[0261] 进行与 US 6864623 的比较研究。由 US 6864623 实施例 2 的工序, 使用 **Brabender®** Plastograph 350E 混合机和下表 17 中列出的试剂的量制备对比例 C14-C18。以 US 6864323 中描述的各自的量, 与苯乙烯或烷氧基丁二烯或苯乙烯基硅烷助剂一起使用乙烯基三甲氧基硅烷制备表 17 中描述的对比例 C14-C18。如实施例 1 所述测试该产品, 结果显示在表 17 中。

[0262] 表 17

[0263]

	对比例 C14	对比例 C15	对比例 C16	对比例 C17	对比例 C18	实施例 20	实施例 14
PP	100	100	100	100	100	100	100
多孔 PP	10	10	10	10	10	10	10
DHBP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Irganox 1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Irgafos 168	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
γ -ATM 硅烷	—	—	—	—	—	3.5	3.5
苯乙烯	1.4	—	—	—	—	—	1.6
VTM 硅烷	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—
苯乙烯基-硅烷	—	—	—	0.07	0.24	—	—
甲硅烷氧基丁二烯-硅烷	—	0.07	0.24	—	—	—	—
扭矩 (Nm)	41	14	19	16	20	22	39
固化后的 G' @12%应变 [kPa]	13	2	3	2	4	22	41
%凝胶含量	0	0	0	0	0	65	88

[0264] 表 17 中的扭矩结果表明,对比例的配制剂除对比例 C14 之外无法适当防止聚丙烯分解,在对比例 C14 中苯乙烯有助于防止这种分解。

[0265] 由表 17 中的 G' 值我们可以得出结论,实施例 20 和 14 的聚合物已经固化至高交联密度,因为 12%应变下的 G' 远高于表 1 中对比例 C2 的参比 PP 的值。另一方面,对比例 C14-C18 表现出极低的 G' 值,类似于表 1 中的对比例 C1,这表明了由 β -断裂导致的显著的聚丙烯分解和几乎完全不存在交联,因为在 US 6864323 所述条件下 VTM 硅烷没有有效接枝到聚丙烯上。

[0266] 表 17 中的凝胶含量结果证实了由 12%应变下的 G' 获得的结果。事实上实施例 20 和 14 的凝胶含量高,而对比例 C14-C18 的凝胶含量为“零”。后面的结果证实,与本发明相反,US68643265 中所述方法不适于防止 β -断裂导致的聚丙烯树脂分解,且不能提供改性聚丙烯树脂的任何有价值的手段。

[0267] 实施例 21 和 22 和对比例 C19 和 C20

[0268] 按照实施例 1 的工序,使用 40 重量%的木粉,并采用表 18 中显示的以重量%为单位的试剂的量,制备接枝和交联的聚丙烯样品。

[0269] 在实施例 21 中,加入 5 重量%的按照实施例 9 中所用工序制备的预接枝聚丙烯作为木粉与聚丙烯之间的偶联剂。在实施例 22 中,在将木粉配混入聚丙烯的过程中原位进行在聚丙烯上的硅烷接枝反应。

[0270] 如实施例 1 所述测试该产品的扭矩和弹性剪切模量 (G'),结果显示在表 18 中。所得化合物也通过在 **Agila®** PE30 压机上在 210°C 压塑 5 分钟以成型为 4 毫米厚的板材,接着在进一步加压下以 15°C / 分钟冷却至环境温度。用 Ray-**Ran®** Polytest CNC 切割机从成型片材上切出 ISO-527 型 1B 的拉伸试样。该 4 毫米后的样品在测试前不经过固化。通

过这些试样的 ISO-527 拉伸测试评价每种配混物的机械性能。获得的结果显示在表 18 中。

[0271] 表 18

[0272]

	实施例 21	实施例 22	对比例 C19	对比例 C20
PP	49.3	52.1	49.3	54.3
多孔 PP	5	5	5	5
木粉	40	40	40	40
DHBP	—	0.05	—	—
Irganox 1010	0.35	0.35	0.35	0.35
Irgafos 168	0.35	0.35	0.35	0.35
γ -ATM	—	1.5	—	—
苯乙烯	—	0.7	—	—
γ -ATM 接枝 PP	5	—	—	—
马来酸酐接枝 PP (MAg-PP)	—	—	5	—
扭矩 (Nm)	65	55	56	47
固化后的 G' @12%应变 (kPa)	55	106	50	44
最大拉伸强度 (MPa)	34	44	31	18
拉伸模量 (MPa)	3260	3713	2989	2529
最大拉伸应变 (%)	1.7	2.5	1.6	1.2
吸水 (%)—第 1 天	1.8	1.8	4.8	2.2
吸水 (%)—第 3 天	2.2	2.4	5.8	3.3
吸水 (%)—第 15 天	3.8	3.7	8.4	6.3
吸水 (%)—第 31 天	5.1	5.1	10.3	9.0

[0273] 由表 18 中的 G' 值,我们可以得出结论,实施例 21 的复合材料已经固化至相似或略为更高度度的交联密度,因为在 12%应变下的 G' 比参比偶联剂技术,对比例 C19 中的 MAg-PP 略高。当例如实施例 22 中现场进行偶联时,获得更高得多的 G' 值。

[0274] 由表 18 中的拉伸强度、模量和应变值我们可以得出结论,实施例 21 的复合材料具有比参比偶联剂技术,对比例 C19 中的 MAg-PP 和如对比比例 C20 中那些不含任何偶联剂的复合材料好得多的机械性能。

[0275] 在室温下将试样浸没在软化水中进行吸水试验。吸水的百分比计算为在水下浸没给定时间后样品的重量与在水下浸没前的起始重量之间的差值对起始重量的比,以%表示。

[0276] 由表 18 中的吸水值我们可以得出结论,实施例 21 和 22 的复合材料具有比参比偶联剂技术,对比例 C19 中的 MAg-PP 和例如对比例 C20 中那些不含任何偶联剂的复合材料好得多的耐吸水性。

[0277] 实施例 23 和 24 和对比例 C21 和 C22

[0278] 按照实施例 9 的工序,使用 30 重量%的木粉和表 19 中显示的试剂的量,按照连续挤出法生产接枝和交联的聚丙烯样品。按照用于实施例 22 的工序原位进行木粉与聚丙烯之间的偶联。

[0279] 随后根据 ISO-294 的注塑所得配混物成型为 4 毫米厚的符合 ISO-3167 的多用途试样。通过这些未固化试样的 ISO-527 拉伸测试评价每种配混物的机械性能。也按照在无缺口试样上的 Charpy 法 ISO179-2 在这些未固化试样上测量冲击强度。所得结果显示在表 19 中。

[0280] 表 19

[0281]

	实施例 23	实施例 24	对比例 C21	对比例 C22
PPH	53.4	53.3	51.0	55.1
多孔 PP	5	5	5	5
木粉	30	30	30	30
DHBP	0.05	0.05	—	—
Irganox 1010	0.3	0.3	0.3	0.3
Irgafos 168	0.3	0.3	0.3	0.3
γ -ATM	1.5	1.5	—	—
苯乙烯	0.7	—	—	—
山梨酸乙酯	—	0.9	—	—
马来酸酐接枝 PP (MAG-PP)	—	—	5	—
固化后的 $G' @ 12\%$ 应变 [kPa]	18	30	13	13
最大拉伸强度 (MPa)	45.1	48.0	41.2	30.5
拉伸模量 (MPa)	2840	3010	2863	2695
最大拉伸应变 (%)	4.5	4.9	3.4	3.6
冲击 (Charpy, 无缺口, kJ/m ²)	20+/-2	23+/-3	19+/-2	16+/-2
吸水 (%)—第 1 天	0.2	0.2	0.3	0.3
吸水 (%)—第 5 天	0.5	0.5	0.6	0.6
吸水 (%)—第 8 天	0.7	0.6	0.7	0.9
吸水 (%)—第 15 天	0.7	0.7	0.8	1.0
吸水 (%)—第 25 天	0.9	0.9	1.0	1.3
吸水 (%)—第 32 天	1.1	1.1	1.2	1.4

[0282] 由表 19 中的拉伸强度、模量和应变值我们可以得出结论,实施例 23 和 24 的复合材料具有和参比偶联剂技术,对比例 C21 中的 MAG-PP 和例如对比例 C22 中那些不含任何偶联剂的复合材料相比相当类似或更好的机械性能。

[0283] 由表 19 中的冲击强度值我们可以得出结论,实施例 23 和 24 的复合材料具有和参比偶联剂技术,对比例 C21 中的 MAG-PP 和如比例 C22 中那些不含任何偶联剂的复合材料相比略微更好的耐冲击性。

[0284] 由表 19 中的吸水值我们可以得出结论,实施例 23 和 24 的复合材料具有和参比偶联剂技术,对比例 C21 中的 MAG-PP 和例如对比例 C22 中那些不含任何偶联剂的复合材料相比明显更好的耐吸水性。

[0285] 实施例 25-28

[0286] 按照实施例 1 的工序,在辊叶片混合机中的混合步骤结束时加入和不加入二月桂酸二辛基锡 (DOTDL) 的情况下,采用表 20 中所示的试剂的量生产接枝和交联的聚丙烯样品。脂环烃加工油是来自 Nynas 的粘度为 104cSt (40°C, 方法 ASTM D445) 且比重为 0.892

克/立方厘米(方法 ASTM D4052)的 NyflexR 222B。 α -ATM 是由丙烯酸和氯甲基三甲氧基硅烷按照 US-A-3179612 中所述方法制备的丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷。与先前的实施例 1 相反,在不存在任何稀释在水浴中的额外的交联催化剂的情况下在水下进行固化。因此评价在该材料本身中加入 DOTDL 催化剂的效果。

[0287] 表 20

[0288]

	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28
PP	100	100	100	100
多孔 PP	10	10	10	10
DHBP	0.2	0.2	0.2	0.2
Irganox 1010	0.5	0.5	0.5	0.5
Irgafos 168	0.5	0.5	0.5	0.5
γ -ATM	3.5	3.5	—	—
α -ATM	—	—	3.1	3.1
苯乙烯	1.56	1.56	1.56	1.56
DOTDL	—	0.04	—	0.04
石蜡油	2.4	2.4	2.4	2.4
扭矩(Nm)	38.3	44.1	43.6	44.9
固化前的 G' @12%应变 [kPa]	11.0	12.6	11.5	17.7
固化后的 G' @12%应变 [kPa]	21.5	33.4	43.2	30.5
凝胶含量(%)	74	77	76	77

[0289] 表 20 中显示的弹性剪切模量 (G') 值表明,在不存在 DOTDL 催化剂(实施例 25 和 27)的情况下,在水下在 95°C 下固化试样 24 小时后,用 α -ATM 比 γ -ATM 获得了高大约两倍的值。这证明与 γ -ATM 相比,用 α -ATM 实现了快速固化。在 DOTDL 催化剂存在下(实施例 26 和 28),差值不那么明显。这些观察表明锡催化剂加速了接枝到 PP 树脂骨架上的甲基硅烷基烷氧基的缩合,因此抵消了试样之间的差值。这些结果还表明, α -ATM 不需要使用缩合催化剂(例如, DOTDL)在材料中实现完全交联。