

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480012644.7

[51] Int. Cl.

C08K 13/00 (2006.01)
C08K 5/5425 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)
C08K 5/372 (2006.01)
C08K 5/51 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 6 月 7 日

[11] 公开号 CN 1784463A

[51] Int. Cl. (续)

C08K 5/24 (2006.01)

[22] 申请日 2004.1.23

[21] 申请号 200480012644.7

[30] 优先权

[32] 2003.4.11 [33] DE [31] 10316845.1

[86] 国际申请 PCT/EP2004/000532 2004.1.23

[87] 国际公布 WO2004/090032 德 2004.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.9

[71] 申请人 雷奥两合股份公司

地址 德国雷奥

[72] 发明人 U·施特夫尔 V·伯姆

[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
代理人 刘明海

权利要求书 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

聚烯烃管

[57] 摘要

本发明涉及一种用于饮用水和/或生活用水的经硅烷交联的聚烯烃管，其是耐 0.1 – 5ppm 的氯含量的，其具有 60% 的最小交联度是根据一步法制备的，其由下列的聚烯烃组合物构成的：(A) 聚烯烃、(B) 由通式为 $R_{Si}X_3$ 的有机硅烷 (B1)、生成自由基的组分 (B2) 和催化剂 (B3) 构成的混合物、(C) 由具有高熔点的高分子量的酚类组分 (C1)、含硫的组分 (C2)、含磷的加工稳定剂 (C3) 和金属钝化剂 (C4) 构成的混合物。

1、一种应用于饮用水和/或生活用水的经硅烷交联的聚烯烃管，其对于 0.1-5 ppm 的氯含量是耐久的，其是根据一步法制备的和具有 60% 的最小交联度。

2、根据权利要求 1 的经硅烷交联的聚烯烃管，其特征在于，聚烯烃组合物包括

(A) 聚烯烃

(B) 由通式为 RSiX_3 的有机硅烷 (B1)、生成自由基的组分 (B2) 和催化剂 (B3) 构成的混合物

(C) 由具有高熔点的高分子的酚类组分 (C1)、含硫的组分 (C2)、含磷的加工稳定剂 (C3) 和金属钝化剂 (C4) 构成的稳定剂混合物。

3、根据权利要求 2 的经硅烷交联的聚烯烃管，其特征在于，组分 (A) 是选自由结晶度为 60-80% 和密度为 $0.942\text{--}0.965\text{ g/cm}^3$ 的低压聚乙烯 (HDPE) 或中密度为 $0.930\text{--}0.942\text{ g/cm}^3$ 的聚乙烯 (MDPE) 构成的物质组。

4、根据权利要求 2 的经硅烷交联的聚烯烃管，其特征在于，组分 (B) 的通式为 RSiX_3 的有机硅烷 (B1) 是选自由乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷或 3-(甲基丙烯酰氧基) 丙基三甲氧基硅烷构成的物质组。

5、根据权利要求 2 的经硅烷交联的聚烯烃管，其特征在于，组分 (B) 的生成自由基的组分 (B2) 是选自由烷基过氧化物、酰基过氧化物、酮过氧化物、氢过氧化物、过碳酸酯、过酸酯、过氧缩酮和/或过氧低聚物构成的物质组，特别是选自烷基过氧化物。

6、根据权利要求 2 的经硅烷交联的聚烯烃管，其特征在于，组分 (B) 的生成自由基的组分 (B2) 是偶氮化合物。

7、根据权利要求 2 的经硅烷交联的聚烯烃管，其特征在于，组分 (B) 的生成自由基的组分 (B2) 是有机烷基过氧化物，其具有在 $>80^\circ\text{C}$ 的温度下 0.1 h 的半衰期。

8、根据权利要求2和7的经硅烷交联的聚烯烃管，其特征在于，有机烷基过氧化物是选自由2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷和/或2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)3-己炔和/或二(叔丁基)过氧化物和/或1,3-二(叔丁基过氧异丙基)苯和/或过氧化二枯基和/或叔丁基过氧化枯基构成的物质组。

9、根据权利要求2的经硅烷交联的聚烯烃管，其特征在于，组分(B)的催化剂(B3)是选自由二月桂酸二丁基锡、氧化二丁基锡、辛酸锡、顺丁烯二酸二丁基锡或丙酮合钛构成的物质组。

10、根据权利要求2的经硅烷交联的聚烯烃管，其特征在于，组分(C)的具有高熔点的高分子量酚类组分(C1)是选自由2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸十八烷基酯、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)丁烷、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、季戊四醇四(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)或1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)三嗪构成的物质组。

11、根据权利要求2的经硅烷交联的聚烯烃管，其特征在于，组分(C)的含硫的组分(C2)是选自由5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基硫化物、3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基硫化物、3,3'-硫代二丙酸双十八烷基酯、3,3'-硫代二丙酸二月桂基酯或3,3'-硫代二丙酸双十四烷基酯构成的物质组。

12、根据权利要求2的经硅烷交联的聚烯烃管，其特征在于，组分(C)的含磷的加工稳定剂(C3)是选自由三(壬基苄基)亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苄基)亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苄基)-4,4'-联苯二亚磷酸酯、3,9-双(十八烷氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷或3,9-双(2,4-二枯基苄氧基)--2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷构成的物质组。

13、根据权利要求2的经硅烷交联的聚烯烃管，其特征在于，组

分(C)的金属钝化剂(C4)是选自由1,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基)酰肼或2,2'-草酰二酰氨基二-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸乙基酯)或草酰双(亚苄基肼)构成的物质组。

14、根据权利要求2的经硅烷交联的聚烯烃管,其特征在于,组分(B)的重量份额以组分(A)为基计为0.1-5份,特别为1-3份。

15、根据权利要求2的经硅烷交联的聚烯烃管,其特征在于,组分(C)的重量份额以组分(A)为基计为0.1-5份。

16、根据权利要求2的经硅烷交联的聚烯烃管,其特征在于,以组分(A)为基计,添加入最高到20重量份额的添加剂,以最高到5重量份额的润滑剂或加工助剂、最高到5重量份额的晶核剂、最高到5重量份额的抗静电剂、最高到10重量份额的加工油、最高到10重量份额的颜料、最高到5重量份额的发泡剂或最高到5重量份额的UV-稳定剂的形式进行加入。

17、根据上述权利要求之一的经硅烷交联的聚烯烃管,其特征在于,管具有60-89%,特别是65-75%的交联度。

18、一种用来制备根据上述权利要求之一的经硅烷交联的聚烯烃管的方法,其特征在于,不仅组分(B1)的硅烷在组分(A)的聚烯烃上的接枝反应,而且成型都是在一个加工步骤中同时进行和在此采用阻挡螺杆和/或熔体泵,随后管在交联室中在水蒸汽气氛中在80-100℃下放置直至大于60%的交联度和最后视具体情况在70-95℃的温度下进行温度调节步骤,直至达到应用上所期望的结晶度。

19、一种根据上述权利要求之一的经硅烷交联的管的应用,其用于制备饮用水管和/或生活用水管。

聚烯烃管

本发明涉及一种经硅烷交联的、耐氯的聚烯烃管，其是通过所谓的一步硅烷法而制备的。

塑料管道可由许多种聚合物材料制备。

在热塑性管材的领域中特别地使用聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯或经交联的聚烯烃。

聚烯烃的交联可以化学地或物理地进行。如在 Kautschuk, Gummi, Kunststoff 34. 年度, Nr. 3/1981, 第 197 及以下页中 H. U. Voigt 的“关于聚烯烃的交联”所描述的，有技术意义的交联技术区分为辐射交联、过氧化物交联和硅烷交联。

硅烷交联法与其他的交联法比较首先由于其过程技术而显得突出：在第一方法步骤中首先借助于常用的自由基引发剂而生成聚合物链自由基，在第二方法步骤中在其上加成具有乙烯基官能团的硅烷分子。这种经硅烷接枝的聚合物还是可热塑加工的。然后真正的交联是在成型后在有热量和水分的存在下通过硅烷缩合反应而发生。在 US 3646155 中描述了这种所谓的二步硅烷法。

与此相对，GB 1526398 描述了所谓的一步硅烷法。在此所有的添加剂同时与聚合物一起掺入到特殊设计的挤出机中和从中在线地生成所期望的挤出物。随后又在热量和水分的存在下进行交联。

在 US 6284178 中描述了一步硅烷法在美国特别是用于饮用水管中的应用。在此通过应用最大 1.8% 重量的硅烷/过氧化物/催化剂混合物和调节交联时间大于 4 小时而达到在管中的残余甲醇含量小于 12.2 ppm。对这种经硅烷交联的具有特殊的稳定剂的聚乙烯管的耐氯装置没有报道。更准确地，在 US 6284178 中所描述的来自 US 6284178 的由 Irganox B215 和 Irganox 1010 的联合-由于酚类组分的低的熔点-对加氯的水具有太低的耐萃取性。

这阻碍了根据 US 6284178 所制备的硅烷管在实际中的应用。

原因在于,在美国的饮用水中用来消毒时具有比欧洲的比例更高剂量的氯。如本专业的专业人员所已知的,氯水在相应的 pH 值时可生成次氯酸 HOCl , 其起强烈的氧化作用和从而可导致管过早失灵。

本发明的任务是,提供一种经硅烷交联的聚烯烃管,其是以一步过程制备的,其在 0.1-5 ppm 的氯含量时是耐氯的,具有 60%的最小交联度和满足在不同的 ASTM 和 NSF 标准中所确定的对于经交联的聚乙烯管的标准规定。

根据本发明,这一任务通过具有下列聚烯烃组合物的管而解决:

(A) 聚烯烃

(B) 由通式为 RSiX_3 的有机硅烷、生成自由基的组分和催化剂构成的混合物

(C) 由高分子的酚类组分、含硫的组分、含磷的加工稳定剂和金属钝化剂构成的稳定剂混合物。

在解决这一任务时的主要困难是这样的事实,即所添加的稳定剂和生成自由基的组分在反应性的挤压过程中是互相影响的和从而在管加工后不利地改变最终交联度和残余稳定化。然而残余稳定化的高度是对于良好的耐氯性起决定性作用的和只有通过有目的的选择各种组分的种类和量而达到。

此外在加氯的水中的稳定剂填料的可能的萃取是严格有界限的。相应的萃取耐久性只能这样才能达到,即当酚类组分兼有高的分子量和高的熔点,以及含硫的组分、含磷的加工稳定剂和金属钝化剂具有大的非极性的部分链。

经交联的管的结晶度特别是重要的参数,其对于持久强度是重要的。

通常通过接枝反应和交联将所用的聚乙烯 (PE) 的结晶度例如从 70%减小至例如 65%,以致于必须采取措施以提高结晶度至应用上所要求的值。这可以根据本发明通过在 70-95°C 的温度下的温度调节步骤而发生,在此对此所必需的时间取决于所用的 PE、反应的进行情况和

所要达到的具体规格。

以下更清楚地解释本发明。

根据本发明的经硅烷交联的聚烯烃管的组分(A)在配方中含有最高100重量份额和是低压聚乙烯(HDPE),其根据Ziegler或Phillips法制备,其结晶度为60-80%和密度为0.942-0.965 g/cm³或者是中密度的聚乙烯(MDPE; 0.930-0.942 g/cm³)。

组分(B)是由通式为RSiX₃的有机硅烷(B1)、生成自由基的组分(B2)和催化剂(B3)构成的混合物。有机硅烷RSiX₃(B1)可以是乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷或3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷。生成自由基的组分(B2)可以是烷基过氧化物、酰基过氧化物、酮过氧化物、氢过氧化物、过碳酸酯、过酸酯、过氧缩酮、过氧低聚物或偶氮化合物。具有在>80°C的温度下0.1h的半衰期的有机烷基过氧化物是特别优选的,如2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷和/或2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)3-己炔和/或二(叔丁基)过氧化物和/或1,3-二(叔丁基过氧异丙基)苯和/或过氧化二枯基和/或叔丁基过氧化枯基。催化剂(B3)可以是二月桂酸二丁基锡、氧化二丁基锡、辛酸锡、顺丁烯二酸二丁基锡或丙酮合钛(Titanylacetonat)。组分(B)的以组分(A)为基计的重量份额可以为0.1-5份;特别优选的重量份额为1-3份。

组分(C)是由具有高熔点的高分子量的酚类组分(C1)、含硫的组分(C2)、含磷的加工稳定剂(C3)和金属钝化剂(C4)构成的稳定剂混合物。

具有高熔点的高分子酚类稳定剂(C1)是选自由2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸十八烷基酯、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)丁烷、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、季戊四醇四(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)或1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)三嗪构成的物

质组。

含硫的组分(C2)可以是5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基硫化物、3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基硫化物、3,3'-硫代二丙酸双十八烷基酯、3,3'-硫代二丙酸二月桂基酯或3,3'-硫代二丙酸双十四烷基酯。

含磷的加工稳定剂(C3)可以是三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯二亚磷酸酯、3,9-双(十八烷氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷或3,9-双(2,4-二枯基苯氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷。

金属钝化剂(C4)是选自由1,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基)酰肼或2,2'-草酰二酰氨基二-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸乙基酯)或草酰双(亚苄基肼)构成的物质组。

最特别优选的组分(C)是1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯(C1)、3,3'-硫代二丙酸双十八烷基酯(C2)、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(C3)和1,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基)酰肼(C4)。

以组分(A)为基计的组分(C)的重量份额可以为0.1-5份。

根据本发明的、耐氯的管可以添加入以组分(A)为基计的最高到20重量份额的添加剂,以最高到5重量份额的润滑剂或加工助剂、最高到5重量份额的晶核剂、最高到5重量份额的抗静电剂、最高到10重量份额的加工油、最高到10重量份额的颜料、最高到5重量份额的发泡剂或最高到5重量份额的UV-稳定剂的形式进行加入。

由于这种特殊性,所以根据一步法制备经硅烷交联的、耐氯的管是不容易的。只有有目的地在种类和量上选择特殊的稳定剂和与此相匹配的配方和方法技术才不仅允许具有常用的性能的管的制备,而且甚至令人惊奇地导致优越的性能,如在本发明的任备提处所述的,特别地导致对0.1-5 ppm的氯含量的耐久性。

耐氯的、经硅烷交联的聚烯烃管是根据一步硅烷法制备的,也就是说组分(B1)的硅烷在组分(A)的聚烯烃上的接枝反应和成型同时在

一个加工步骤中进行。在此附加地-在现有技术中所描述的单硅烷法-使用阻挡螺杆以在接枝步骤之前有效地分配液体组分和避免预交联。附加地也可使用熔融泵。

在加工后，管在交联室中在水蒸汽的气氛中在 80-100℃ 的温度下交联，直至交联度调节至大于 60%。随后视具体情况在 70-95℃ 下进行温度调节步骤，直至达到根据应用所期望的结晶度。

在温度调节步骤后的持久强度试验表明由于结晶度的提高而提高了根据本发明的耐氯的管的寿命。

根据本发明的、经交联的管的应用优选在具有和没有扩散阻挡层的饮用水管和/或生活用水管的领域。

在下面的实施例中示范性地说明本发明。

组成成分是以组分 (A) 的 100 重量份额为基计的重量份额给出的和在下面的实施例中为：

实施例

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
聚乙烯 组分 (A)	100 [1]	100 [2]	100 [2]	100 [1]
组分 (B)	2.30 [3]	2.05 [3]	2.10 [3]	2.30 [3]
组分 (C)	0.41 (C1) [4] 0.10 (C2) [6] 0.16 (C3) [8] 0.10 (C4) [9]	0.49 (C1) [4] 0.15 (C2) [6] 0.19 (C3) [8] 0.12 (C4) [9]	0.53 (C1) [4] 0.16 (C2) [6] 0.21 (C3) [8] 0.13 (C4) [9]	0.41 (C1) [4] 0.10 (C1) [5] 0.10 (C2) [6] 0.16 (C3) [8] 0.10 (C4) [9]

	实施例 5	实施例 6	比较实施例
聚乙烯 组分 (A)	100 [1]	100 [1]	100 [2]
组分 (B)	2.30 [3]	2.30 [3]	1.95 [3]
组分 (C)	0.41 (C1) [4] 0.10 (C2) [7] 0.16 (C3) [8] 0.10 (C4) [9]	0.41 (C1) [4] 0.10 (C2) [6] 0.10 (C4) [9]	[10]

对于实施例中组分 (A)、(B)、(C1) - (C4) 的 [1] - [10] 的说明

[1] 具有 0.952 的密度 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ 和 MFI $[\text{g}/10\text{min}]$ 为 5-7 (190°C/2.16kg) 的聚乙烯

[2] 具有 0.944 的密度 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ 和 MFI $[\text{g}/10\text{min}]$ 为 4 (190°C/2.16kg) 的聚乙烯

[3] 硅烷/过氧化物/催化剂混合物: 粘度 $[\text{mPasec}] = 2.5 (23^\circ\text{C})$; 密度 $[\text{g}/\text{cm}^3] = 0.969$, 无色液体

[4] 1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三 (3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基) 苯; 分子量 $[\text{g}/\text{mol}] = 775$

[5] 季戊四醇四 (3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯); 分子量 $[\text{g}/\text{mol}] = 1178$

[6] 3, 3' -硫代二丙酸双十八烷基酯; 分子量 $[\text{g}/\text{mol}] = 683$

[7] 3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基硫化物; 分子量 $[\text{g}/\text{mol}] = 358.5$

[8] 三 (2, 4-二叔丁基苯基) 亚磷酸酯; 分子量 $[\text{g}/\text{mol}] = 647$

[9] 1, 2-双 (3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基) 酰肼; 分子量 $[\text{g}/\text{mol}] = 552$

[10] 稳定剂-MB: Vibatan PEX Antiox 02012, 添加量为 5 份额
实施例 1-6:

在一个具有阻挡螺杆的单螺杆挤出机和一个用于液态的硅烷/过氧

化物/催化剂混合物的计量装置中通过计量天平而计量加入相应的聚烯烃(A)和稳定剂混合物(C)。熔融混合物和计量加入液态的硅烷/过氧化物/催化剂混合物(B)和成型成管。

在美国对耐氯的饮用水管的要求列于 NSF 报告书第 171 页中(1999 版)。对于实际的耐氯的判断已经由“示差扫描量热法”(DSC)实验和经改进的持久性试验的联合试验证明是有效的。

在 DSC 实验中判断塑料的总的氧化反应。OIT(氧化感应时间)是一种方法,在该法中可以得出聚烯烃管对于氧化侵蚀的稳定性。在此所应用的统计方法(ASTM 标准 D3895)中试样在惰性气氛中加热到 210℃。保持这个温度。在调节平衡状态后冲洗气体从惰性换成氧化气氛。然后在一定时间后发生放热氧化反应。通过 DSC 实验可以知道在根据本发明的、耐氯的、经硅烷交联的聚烯烃管中的临界的残余稳定剂含量的精细分级。

此外经改变的持久强度试验是作为预试验进行的。在此长度大于 30 cm 的管段在压力下置于 pH-值为 7 的加氯的管道水中和在 20℃、95℃和 110℃下和不同的压力 p[Nmm-2]下进行持久性试验。每 8 天取出管段和检验相应的氯浓度和 pH-值。

下表示出了根据本发明的管的性能。

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
根据 ASTM F876-01 的平均交联度[%]	71.2	72.6	74.6	70.6
OIT 210℃ [min]	73.3	105.7	119.3	91.0
在 95℃下在氯水中的寿命(h) p = 4.65-4.71'	>1660	>1660	>1660	>1660
在 110℃下在氯水中的寿命(h) p = 2.75-2.81'	>380	>380	>380	>380
在 20℃下在氯水中的寿命(h) p = 12.0-12.5'	>290	17.5	12.95	>290

	实施例 5	实施例 6	比较 实 施例
根据 ASTM F876-01 的平均交联度 [%]	66.7	68.8	65.5
OIT 210°C [min]	80.0	74.4	41.9
在 95°C 下在氯水中 的寿命 (h) p = 4.65-4.77')	>1660	>1660	0.52
在 110°C 下在氯水 中的寿命 (h) p = 2.75-2.84')	>380	>380	>380
在 20°C 下在氯水中 的寿命 (h) p = 12.0-12.5')	>290	290.3	5.33

*) p 表示压力范围 (Nmm^{-2})