



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102142299 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 04

(21) 申请号 201010608821. 5

H01B 13/22(2006. 01)

(22) 申请日 2006. 08. 25

H01B 3/44(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 255/02(2006. 01)

60/716, 767 2005. 09. 13 US

C08F 230/08(2006. 01)

(62) 分案原申请数据

200680033579. 5 2006. 08. 25

(56) 对比文件

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

US 4297310 A, 1981. 10. 27, 全文.

US 6005055 A, 1999. 12. 21, 全文.

US 2003/0096904 A1, 2003. 05. 22, 说明书

1946-1951 段、表 B1, 617 段、373 段、688 段, 1847 段, 1863 段.

(72) 发明人 F·J·蒂姆斯 B·I·乔杜里

M·J·马林斯 R·L·库尔曼

WO 02/12355 A1, 2002. 02. 14, 全文.

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限

公司 11314

审查员 王娜

代理人 程伟 王锦阳

(51) Int. Cl.

H01B 7/02(2006. 01)

H01B 7/17(2006. 01)

H01B 13/00(2006. 01)

H01B 13/16(2006. 01)

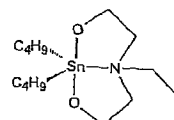
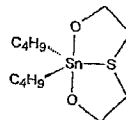
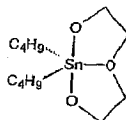
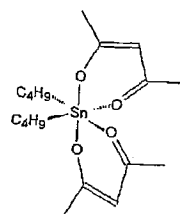
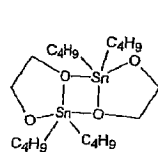
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

用于硅烷交联和缩合反应的二锡氧烷催化剂

(57) 摘要

本发明涉及用于硅烷交联和缩合反应的二锡氧烷催化剂, 涉及通过包含下列步骤的方法制备加工制品: 将组合物的涂层应用于电线或电缆上; 并且使该组合物反应, 其中该组合物包含至少一种具有酸基团的树脂, 至少一种具有两个或两个以上胺基团的化合物和通过具有 +4 氧化态和双(醇盐)配合基的二锡氧烷锡催化剂表征的二锡氧烷锡催化剂。该方法的产物包括含有套的电线或电缆, 其中该套包含至少一种具有酸基团的树脂, 至少一种具有两个或两个以上胺基团的化合物和二锡氧烷锡催化剂, 该二锡氧烷锡催化剂具有双(醇盐)配合基并通过具有 +4 氧化态的二锡氧烷锡催化剂得以表征。



1. 一种包含一个或多个套、绝缘体或半导电层的电线或电缆,其中套、绝缘体或半导电层包含至少一种具有酸基团的树脂,至少一种具有两个或两个以上胺基团的化合物和二锡氧烷锡催化剂,该二锡氧烷锡催化剂具有双(醇盐)配合基并通过具有+4氧化态的二锡氧烷锡催化剂得以表征,使得所述酸基团与所述胺基团在缩合酰胺化反应中反应从而制备交联的酰胺树脂。

2. 一种包含套的电线或电缆,其中套包含(i)至少一种具有酸基团的树脂和至少一种具有两个或两个以上胺基团的化合物的缩合酰胺化反应的反应产物,和(ii)至少一种二锡氧烷锡催化剂,该二锡氧烷锡催化剂具有双(醇盐)配合基并通过具有+4氧化态的二锡氧烷锡催化剂得以表征,其中所述反应产物为交联的酰胺树脂。

3. 一种制备加套的电线或电缆的方法,该方法包含下列步骤:将组合物的涂层应用于电线或电缆上;并且使该组合物反应,其中该组合物包含至少一种具有酸基团的树脂,至少一种具有两个或两个以上胺基团的化合物和通过具有+4氧化态和双(醇盐)配合基的二锡氧烷锡催化剂表征的二锡氧烷锡催化剂,使得所述酸基团与所述胺基团在缩合酰胺化反应中反应从而制备交联的酰胺树脂。

4. 一种包含一个或多个套、绝缘体或半导电层的电线或电缆,其中层、绝缘体或半导电层包含至少一种具有胺基团的树脂,至少一种具有两个或两个以上酸基团的化合物和二锡氧烷锡催化剂,该二锡氧烷锡催化剂具有双(醇盐)配合基并通过具有+4氧化态的二锡氧烷锡催化剂得以表征,使得所述酸基团与所述胺基团在缩合酰胺化反应中反应从而制备交联的酰胺树脂。

5. 一种包含套的电线或电缆,其中套包含(i)至少一种具有胺基团的树脂和至少一种具有两个或两个以上酸基团的化合物的缩合酰胺化反应的反应产物,和(ii)至少一种二锡氧烷锡催化剂,该二锡氧烷锡催化剂具有双(醇盐)配合基且通过具有+4氧化态的二锡氧烷锡催化剂得以表征,其中所述反应产物为交联的酰胺树脂。

6. 一种制备加套的电线或电缆的方法,该方法包含下列步骤:将组合物的涂层应用于电线或电缆上;并且使该组合物反应,其中该组合物包含至少一种具有胺基团的树脂,至少一种具有两个或两个以上酸基团的化合物和通过具有+4氧化态和双(醇盐)配合基的二锡氧烷锡催化剂得以表征的二锡氧烷锡催化剂,使得所述酸基团与所述胺基团在缩合酰胺化反应中反应从而制备交联的酰胺树脂。

7. 一种加工制品,其包含至少一种具有酸基团的树脂,至少一种具有两个或两个以上胺基团的化合物和二锡氧烷锡催化剂,该二锡氧烷锡催化剂具有双(醇盐)配合基并通过具有+4氧化态的二锡氧烷锡催化剂得以表征,使得所述酸基团与所述胺基团在缩合酰胺化反应中反应从而制备交联的酰胺树脂。

8. 一种加工制品,其包含至少一种具有胺基团的树脂,至少一种具有两个或两个以上酸基团的化合物和二锡氧烷锡催化剂,该二锡氧烷锡催化剂具有双(醇盐)配合基并通过具有+4氧化态的二锡氧烷锡催化剂得以表征,使得所述酸基团与所述胺基团在缩合酰胺化反应中反应从而制备交联的酰胺树脂。

9. 一种制备加工制品的方法,该方法包含使组合物反应的步骤,其中该组合物包含至少一种具有酸基团的树脂,至少一种具有两个或两个以上胺基团的化合物和二锡氧烷锡催化剂,该二锡氧烷锡催化剂具有双(醇盐)配合基并通过具有+4氧化态的二锡氧烷锡催

剂得以表征,使得所述酸基团与所述胺基团在缩合酰胺化反应中反应从而制备交联的酰胺树脂。

10. 一种制备加工制品的方法,该方法包含使组合物反应的步骤,其中该组合物包含至少一种具有胺基团的树脂,至少一种具有两个或两个以上酸基团的化合物和二锡氧烷锡催化剂,该二锡氧烷锡催化剂具有双(醇盐)配合基并通过具有+4氧化态的二锡氧烷锡催化剂得以表征,使得所述酸基团与所述胺基团在缩合酰胺化反应中反应从而制备交联的酰胺树脂。

11. 根据权利要求7或8所述的加工制品,选自电线-和-电缆绝缘体、电线-和-电缆半导体制品、电线-和-电缆涂层、电线-和-电缆套、电缆装饰、鞋底、多成分鞋底、挡风雨条、垫圈、异型材、耐用货物、刚性过度控制胶带、泄气保用轮胎插入物、建筑板、复合材料、管道、泡沫材料、吹塑薄膜或纤维。

12. 根据权利要求9或10所述的制备加工制品的方法,其中制备的制品选自电线-和-电缆绝缘体、电线-和-电缆半导体制品、电线-和-电缆涂层、电线-和-电缆套、电缆装饰、鞋底、多成分鞋底、挡风雨条、垫圈、异型材、耐用货物、刚性过度控制胶带、泄气保用轮胎插入物、建筑板、复合材料、管道、泡沫材料、吹塑薄膜,以及纤维。

用于硅烷交联和缩合反应的二锡氧烷催化剂

[0001] 本案是申请号为 200680033579.5, 申请日为 2006 年 8 月 25 日, 发明名称为“用于硅烷交联和缩合反应的二锡氧烷催化剂”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及硅烷交联组合物和缩合反应。在一个方面, 本发明涉及湿固化 (moisture-curable)、硅烷交联组合物, 然而在另一个方面, 本发明涉及含有二锡氧烷催化剂的这种组合物。在另一个方面, 本发明涉及通过二锡氧烷催化剂的作用湿固化的硅烷交联的制品。

背景技术

[0003] 本领域中如 USP 6,005,055、WO 02/12354 和 WO 02/12355 已公知硅烷-可交联的聚合物, 和含有该聚合物的组合物。该聚合物通常为在其中引入一个或多个如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基二甲氧基乙氧基硅烷等等的饱和硅烷化合物的如聚乙烯的聚烯烃。聚合物通常在催化剂的存在下, 通过暴露在湿气中进行交联。已发现这些聚合物的大量用途, 尤其是作为电线和电缆工业的绝缘涂层。

[0004] 在硅烷-可交联的聚合物的使用中最重要的是其固化的速度。通常情况下, 固化速度越快, 其使用越有效。聚合物固化或交联的速度是许多变量的函数, 变量至少是催化剂。许多催化剂因其在可承受饱和硅烷官能度的聚烯烃的交联中的应用而为人们所公知, 并且这些催化剂为羧酸的金属盐、有机碱, 以及无机和有机酸。金属羧酸酯的例子为二-正丁基二月桂基锡 (di-n-butyl didilauryl tin) (DBTDL), 有机碱的例子为吡啶, 无机酸的例子为硫酸, 并且有机酸的例子为甲苯和萘双二锡氧烷 (naphthalene didistannoxanes)。当所有的催化剂都有效至一个程度或其它的程度时, 工业中则对新的催化剂产生连续的兴趣, 范围尤其针对其为更加迅速的, 或较小的水溶性, 或导致交联的聚合物的较少变色, 或提供与目前可用于该目标的催化剂相比的不同形式上的任何一个的改善。

发明内容

[0005] 在一个优选的具体实施方案中, 本发明为包含至少一个聚合物或树脂 (优选具有水解活性的硅烷基团的聚烯烃树脂) 和锡催化剂的制品, 该锡催化剂具有双 (醇盐) 配合基并通过具有 +4 氧化态的锡得以表征。在某些具体实施方案中, 本发明的制品可以是电线或电缆套, 绝缘体 (insulation) 或半导体层; 管道; 以及泡沫材料。

[0006] 在另一个优选的具体实施方案中, 本发明是含有下列物质的制品: (i) 至少一种聚合物或树脂, 优选具有水解活性的硅烷基团的聚烯烃树脂, 和水的反应产物, 以及 (ii) 至少一种锡催化剂, 该锡催化剂具有双 (醇盐) 配合基并通过具有 +4 氧化态的锡得以表征。在某些具体实施方案中, 本发明的制品可以是电线或电缆套, 绝缘体或半导体层; 管道; 以及泡沫材料。

[0007] 在另一个优选的具体实施方案中,本发明是用于制备加套的或绝缘的电线或电缆的方法,该方法包含下列步骤:将湿固化组合物的涂层应用于电线或电缆上;并且使湿固化组合物与水反应,其中湿固化组合物包含至少一种具有水解活性的硅烷基团的树脂和通过具有 +4 氧化态和双(醇盐)配合基的锡得以表征的锡催化剂。

附图说明

[0008] 图 1 显示了五配位(penta-coordinate)和六配位的锡催化剂的化学结构。

[0009] 图 2 是比较通过二锡氧烷或辛酸锡催化的硅烷-接枝的乙烯-辛烯共聚物的粘度对时间的图线。

[0010] 图 3 是显示通过硅烷-接枝的乙烯-辛烯共聚物催化的辛酸锡的粘度对时间的图线,其中将辛酸锡置于预热的循环中。

[0011] 图 4 是证明温度对交联反应的影响的图线。

具体实施方式

[0012] 本发明的硅烷可交联的聚合物组合物包含(i)至少一种硅烷可交联的聚合物,和(ii)催化量的至少一种二锡氧烷催化剂。该硅烷可交联的聚合物包括硅烷-官能化的烯烃聚合物如硅烷-官能化的聚乙烯、聚丙烯等等,以及这些聚合物的不同掺合物。优选的硅烷-官能化的烯烃聚合物包括(i)乙烯和可水解硅烷的共聚物,(ii)乙烯,一种或多种 C₃ 或更高的 α -烯烃或不饱和酯,和可水解的硅烷的共聚物,(iii)在其主链上接枝有可水解硅烷的乙烯的均聚物,和(iv)乙烯和一种或多种 C₃ 或更高的 α -烯烃或不饱和酯的共聚物,该共聚物在其主链上接枝有可水解的硅烷。

[0013] 此处所使用的聚乙烯聚合物是乙烯的均聚物或乙烯与少量的一种或多种具有 3-20 个碳原子、优选 4-12 个碳原子的 α -烯烃,和任选地,二烯的共聚物或这些均聚物和共聚物的混合物或掺合物。混合物既可以是原位(in situ)混合或后反应器(或机械)掺合。 α -烯烃的例子包括丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。包含乙烯和不饱和酯的聚乙烯的例子为乙烯和乙酸乙烯酯或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的共聚物。

[0014] 聚乙烯可以是均相或异相的。均相聚乙烯通常具有约 1.5 到约 3.5 的多分散性(Mw/Mn),基本均匀的共聚单体分布,以及单一的、通过示差扫描量热法(DSC)测得的相对低的熔点。异相聚乙烯通常具有大于 3.5 的多分散性并缺乏均匀的共聚单体分布。Mw 是重均分子量,且 Mn 是数均分子量。

[0015] 聚乙烯具有介于约 0.850 至约 0.970g/cc,优选介于约 0.870 至约 0.930g/cc 的密度。其同样具有介于约 0.01 至约 2000g/10min,优选约 0.05 至约 1000g/10min,且最优选约 0.10 至约 50g/10min 的熔体指数(I₂)。如果聚乙烯是均聚物,其 I₂ 优选地为约 0.75 至约 3g/10min。通过 ASTM D-1238、条件 E 以及在 190C 和 2.16kg 的条件下测得 I₂。

[0016] 可以通过使用传统条件和技术的包括溶液、泥浆、高压和气相的任何方法制备在本发明的实践中所使用的聚乙烯。催化剂体系包括齐格勒纳塔、飞利浦,以及不同的单活性中心催化剂,例如,茂金属、限制几何形状,等等。可在具有载体或不具有载体的条件下使用催化剂。

[0017] 有用的聚乙烯包括通过高压法制备的乙烯的低密度均聚物(HP-LDPEs)、线性低密

度聚乙烯 (LLDPEs)、极低密度聚乙烯 (VLDPEs)、超低密度聚乙烯 (ULDPEs)、中等密度聚乙烯 (MDPEs)、高密度聚乙烯 (HDPE), 以及茂金属和限制几何形状的共聚物。

[0018] 高压法通常为自由基引发的聚合过程且在管式反应器或搅拌反应釜中进行。在管式反应器中, 压力介于约 25,000 至约 45,000psi 且温度介于约 200 至约 350C。在搅拌反应釜中, 压力介于约 10,000 至约 30,000psi 且温度介于约 175 至约 250C。

[0019] 包含乙烯和不饱和酯的共聚物已被人们公知并且可通过传统的高压技术制备。不饱和酯可以是丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯, 或羧酸乙烯酯。烷基团通常具有 1-8 个碳原子, 优选 1-4 个碳原子。羧酸酯基团通常具有 2-8 个碳原子, 优选 2-5 个碳原子。促成酯共聚单体的共聚物的比份为以共聚物的重量计介于约 5 至约 50 重量%, 优选介于约 15 至约 40 重量%。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的例子为丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯, 和 2- 丙烯酸乙基己酯。

[0020] 羧酸乙烯酯的例子为乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯, 和丁酸乙烯酯。乙烯 / 不饱和酯共聚物的熔体指数通常介于约 0.5 至约 50g/10min, 优选介于约 2 至约 25g/10min。

[0021] 同样也可使用乙烯和乙烯基硅烷的共聚物。合适的硅烷的例子为乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷。通常使用高压法制备该种聚合物。乙烯乙烯基硅烷共聚物尤其适用于湿气引发的 (moisture-initiated) 交联。

[0022] VLDPE 或 ULDPE 通常是乙烯和一种或多种具有 3-12 个碳原子, 优选 3-8 个碳原子的 α - 烯烃的共聚物。VLDPE 或 ULDPE 的密度通常介于约 0.870 至约 0.915g/cc。VLDPE 或 ULDPE 的熔体指数通常介于约 0.1 至约 20g/10min, 优选介于约 0.3 至约 5g/10min。除乙烯以外的促成共聚单体的 VLDPE 或 ULDPE 的比份为以共聚物的重量计介于约 1 至约 49 重量%, 优选介于约 15 至约 40 重量%。

[0023] 可包含第三种共聚用单体, 例如, 其它的 α - 烯烃或二烯如亚乙基降冰片烯、丁二烯、1,4- 己二烯或二环戊二烯。乙烯 / 丙烯共聚物通常被称作 EPRs, 且乙烯 / 丙烯 / 二烯三元共聚物通常被称作 EPDM。存在的第三种共聚单体的量通常为以共聚物的重量计介于约 1 至约 15 重量%, 优选介于约 1 至约 10 重量%。优选地, 共聚物包含两种或三种包括乙烯的共聚单体。

[0024] LLDPE 可包括 VLDPE、ULDPE, 和 MDPE, 其同样为线性的, 但是, 通常情况下, 其具有介于约 0.916 至约 0.925g/cc 的密度。LLDPE 可以是乙烯和一种或多种具有 3-12 个碳原子, 优选具有 3-8 个碳原子的 α - 烯烃的共聚物。熔体指数通常介于约 1 至约 20g/10min, 优选介于约 3 至约 8g/10min。

[0025] 可以在这些组合物中使用任何聚丙烯。例子包括丙烯的均聚物、丙烯和其它烯烃的共聚物, 以及丙烯、乙烯和二烯 (例如降冰片二烯和癸二烯) 的三元共聚物。另外, 可使用其它的例如 EPR 或 EPDM 的聚合物分散或掺合聚丙烯。合适的聚丙烯包括热塑性弹性体 (TPEs), 热塑性烯烃 (TPOs) 和热塑性 vulcanates (TPVs)。在 Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications 3-14, 113-176 (E. Moore, Jr. ed., 1996) 中描述了聚丙烯的例子。聚丙烯必须是通过接枝在聚合物链主链上的可水解的硅烷官能团得以官能化。该官能化在本领域中是公知的。

[0026] 乙烯基烷氧基硅烷 (例如, 乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷) 是用于接枝或共聚合以形成硅烷官能化烯烃聚合物的合适的硅烷。

[0027] 可单独使用硅烷-接枝的聚合物和用于制备硅烷-接枝的聚合物的中间物,或在聚合物掺合物中将其与一种或多种附加聚合物组合使用。当存在附加的聚合物时,其可选自任何上述的用于本发明的改性的或未改性的均聚物和/或改性的或未改性的异相聚合物。

[0028] 任选地与根据本发明的硅烷-接枝的聚合物组合的异相聚乙烯可分为两个宽的种类,在高温和高压下使用自由基引发剂制备的那些,以及高温和相对低压下使用络合催化剂制备的那些。前者通常作为低密度聚乙烯(LDPE)而公知且通过从聚合物主链垂下的聚合的单体单元的支链得以表征。LDPE 聚合物通常具有介于约 0.910 和 0.935g/cc 的密度。通过使用络合催化剂,例如齐格勒纳塔或飞利浦催化剂,制备的乙烯聚合物和共聚物由于其基本上不存在从主链垂下的聚合的单体单元的支链,因此其通常作为线性聚合物而公知。通常具有约 0.941 至约 0.965g/cc 的密度的高密度聚乙烯(HDPE)是乙烯的均聚物,且其与不同的乙烯和 α -烯烃的线性共聚物相比含有相对少的支链。HDPE 是公知的,在不同的等级中可购得,并且可用于本发明。通过 ASTM D-792 的步骤测量密度。

[0029] 乙烯和至少一种具有 3-12 个碳原子、优选具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃的线性共聚物同样为公知的且可购得。如在本领域中所公知的,线性乙烯/ α -烯烃共聚物的密度是 α -烯烃的长度以及共聚物中该单体相对于乙烯的量的含量的函数, α -烯烃的长度越长且存在的 α -烯烃的量越多,共聚物的密度越低。线性低密度聚乙烯(LLDPE)通常是乙烯和具有 3-12 个碳原子,优选 4-8 个碳原子的 α -烯烃的共聚物(例如,1-丁烯,1-辛烯,等等),该共聚物具有足够的 α -烯烃的含量以降低共聚物的密度至 LDPE 的密度。当共聚物包含甚至更多的 α -烯烃时,该密度将降低至约 0.91g/cc 以下且这些聚合物作为超低密度聚乙烯(ULDPE)或极低密度聚乙烯(VLDPE)而公知。这些线性聚合物的密度通常介于约 0.87 至 0.91g/cc。

[0030] 通过自由基催化剂和络合催化剂制备的材料以其制备方法而在本领域中公知的。异相线性乙烯聚合物可通过陶氏化学公司的 DOWLEX™ LLDPE 和 ATANET™ ULDPE 树脂而得到。可在齐格勒纳塔催化剂的存在下,通过乙烯与一种或多种任选地 α -烯烃共聚单体的溶液、泥浆或气相聚合,通过如 Anderson 等人在美国专利号 4,076,698 中公开的方法,制备异相线性乙烯共聚物,在此以引用的方式将其并入文本。优选地,异相乙烯聚合物的特征在于通常具有介于 3.5 至 4.1 的分子量分布, M_w/M_n 。在美国专利号 4,950,541 及其涉及的专利中可发现该两种种类的材料的相关讨论以及其制备方法,在此以引用的方式将其并入文本。

[0031] 本发明的组合物的催化剂是二锡氧烷。此处使用的二锡氧烷指的是其中的锡在形式上处于 +4 氧化态且其除了两个烃基配合基之外还包含螯合的双(醇盐)配合基的锡催化剂。与其它的如辛酸锡的锡催化剂相比,认为 +4 氧化态和醇盐基团的螯合特性赋予催化剂以热稳定性。

[0032] 二锡氧烷催化剂可以是 dialkyldioxastannolane, 优选 2,2-二-正丁基-1,3,2-dioxastannolane。2,2-二-正丁基-1,3,2-dioxastannolane 已显示主要以溶液中的二聚物存在并且该二锡氧烷催化剂的二聚特性很可能导致锡成为固态中五配位的。虽然不希望被任何特殊的理论所限制,催化剂的五配位特性可赋予催化剂以改善的稳定性。

[0033] 催化剂包括其它的如图 1 中所示的下列无限制实施例所列举的五配位或六配位

的、非二聚的锡催化剂。

[0034] 对于依照下文实施例中所描述的基于 Brookfield 粘度计的试验方法在 40℃ 条件下所测得的每 mg 催化剂 6mV 的增长,二锡氧烷将产生下列时间:8000min 或更少,优选 5000min 或更少,最优选 3000min 或更少,且甚至更优选 1000min 或更少。

[0035] 优选地,二锡氧烷包含至少 0.01 重量%,更优选至少 0.03 重量% (wt%),最优选至少 0.05 重量%至 1 重量%,更优选至 0.5 重量%,最优选至 0.2 重量%,所有的重量百分比均以组合物中交联的或可交联的聚合物的总重量计。

[0036] 可通过将单独的催化剂成份添加至聚合物熔体中以原位生成这些锡催化剂。例如,见 Journal of Cellular Plastics, 卷 38,421-440,2002 年 9 月,其中描述了在实现 PP-EMA 掺合物的交联的挤出发泡过程中的二锡氧烷催化剂的原位合成。

[0037] 可通过烷基氧化锡 (alkyltin oxide) 与二醇的反应制备二锡氧烷催化剂。该生成反应是缩合反应且原位生成的水也可帮助随后的硅烷交联作用 (chemistry)。便利地,烷基氧化锡是二丁基氧化锡 (DBTO)。基于沸点、反应温度和所需的反应速度,可以选择二醇。

[0038] 合适的二醇的例子包括,特别地,乙二醇 1,3-丙二醇、1,2-丙二醇和 1,5-戊二醇。乙二醇的沸点 (约 196℃) 使其成为不太需要的对于原位生成催化剂的二醇,对于高的过程条件 (例如 215℃或更高), $\alpha-\omega$ 二醇对于原位应用是更优选的。

[0039] 一个具体实施方案是在制备催化剂母炼胶 (masterbatch) 的同时从 DBTO 和二醇合成二锡氧烷。原料可包括 DBTO、二醇、抗氧化剂和聚乙烯。通过选择合适类型的聚乙烯,可在宽的温度范围内,例如,150℃至 200℃ (取决于在不使聚合物退化的情况下对于二锡氧烷的形成什么是最合适的) 加工该组合物。通常情况下,可使用班伯里混炼机 (Banbury) 制备母炼胶,但是如果使用挤出机控制二锡氧烷的形成,可以想像地在挤出机中制备化合物。

[0040] 已发现本发明的二锡氧烷催化剂可有效地催化其它的缩合反应,尤其是聚合物或树脂的交联,包括 (但不限于):尿烷反应 (异氰酸酯基团与羟基团反应) 和酰胺化反应 (例如,酸基团与胺的反应)。

[0041] 在尿烷反应的情况中,如果树脂或聚合物具有羟基团,使用具有两个或两个以上异氰酸酯基团的化合物 (例如,二异氰酸酯) 实现交联。并且,如果树脂或聚合物具有异氰酸酯基团,使用具有两个或多个羟基团的化合物 (例如,二醇) 实现交联。

[0042] 如果树脂或聚合物具有酸基团,使用具有两个或两个以上胺基团的化合物 (例如二胺) 实现交联。并且,如果树脂或聚合物具有胺基团,使用具有两个或两个以上酸基团的化合物 (如二元酸) 实现交联。胺优选是伯胺或仲胺。

[0043] 本发明的组合物可包含其它的如抗氧化剂、着色剂、缓蚀剂、润滑剂、防结块剂、阻燃剂,和加工助剂的成份。合适的抗氧化剂包括 (a) 酚抗氧化剂, (b) 硫基 (thio-based) 抗氧化剂, (c) 磷酸盐基抗氧化剂,和 (d) 胍基金属去活剂。合适的酚抗氧化剂包括甲基-取代的苯酚。其它的具有伯羰基 (primary carbonyls) 和仲羰基的取代基的苯酚是合适的抗氧化剂。一种优选的酚抗氧化剂是异亚丁基双 (4,6-二甲基苯酚)。一种优选的胍基金属减活性剂是 oxaly bis (benzylidene hydrazide)。通过本领域公知的方式和量使用这些其它的成份或添加剂。例如,存在的抗氧化剂的量通常为以聚合组合物的总重量计介于约 0.05 至约 10 重量%。

[0044] 有很多类型的可用于通过此处公开的配方形成有用的加工制品或零件的模塑操作,包括不同的注塑法(例如在 Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 264-268, “Introduction to Injection Molding” 和 pp. 270-271, “Injection Molding Thermoplastics” 中所描述的), 和吹塑法(例如在 Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 217-218, “Extrusion-Blow Molding” 中所描述的), 异型材挤出(profile extrusion)、压延、拉挤成型等等。

[0045] 硅烷-接枝的聚合物,用于制备其的方法,以及本发明的用于制备其的中间物在汽车领域、工业货物、建筑和构筑、有关电的产品(例如,电线和电缆涂层/绝缘体)和轮胎产品中是有用的。一些加工制品包括汽车软管、单层屋顶(single ply roofing),以及电线和电缆的电压绝缘体和套。

[0046] 可通过根据本发明熔融加工(melt processing)硅烷-接枝的聚合物制备该包含本发明的硅烷-接枝的聚合物的制品。该方法可包括加工根据本发明的硅烷-接枝的聚合物的小球或颗粒。在一个优选的具体实施方案中,当接枝剂包含热活性接枝剂时,小球或颗粒基本免于未反应的接枝剂。

[0047] 合适的加工制品包括电线-和-电缆绝缘体、电线-和-电缆半导体制品、电线-和-电缆涂层和套、电缆装饰、鞋底、多组分鞋底(包括不同密度和类型的聚合物)、挡风雨条、垫圈、异型材、耐用货物、刚性过度拉制胶带(rigid ultradrawn tape)、泄气保用轮胎插入物(run flat tire inserts)、建筑板、复合材料(例如,木头复合材料)、管道、泡沫材料、吹塑薄膜,以及纤维(包括黏合性纤维和弹性纤维)。

[0048] 在一个具体实施方案中,本发明是通过在电线或电缆上使用聚合的组合物制备的电线或电缆构造。可通过任何本领域公知的方式使用该组合物。在另一个具体实施方案中,本发明是使用二锡氧烷固化含有硅烷-可交联的聚合物的组合物。泡沫材料产物包括,例如,挤出的热塑性聚合物泡沫材料,挤出的聚合物丝泡沫材料、可膨胀的热塑性泡沫材料珠、膨胀的热塑性泡沫材料珠、膨胀的熔融的热塑性泡沫材料珠,以及不同类型的交联的泡沫材料。泡沫材料产物可以取任何公知的物理构造,例如片材、圆形、线形几何、杆状、固体厚板、碾压厚板、接合线厚板、异型材,以及曲卷树干形(bun stock)。

[0049] 本发明的泡沫材料可用于任何目前使用具有可比较的密度以及开孔量或闭孔量(cell content)的泡沫材料的应用中。该应用包括,但不限于,已完成的电子货物例如电脑、电视机,和厨房用具的缓冲包装(例如,拐角块(corner blocks)、支架、鞍状物、袋状物、袋子、包裹、透明外包装纸、夹层、封装);爆炸材料或装置的包装或保护层;搬装用材料(盘、手提箱、箱子衬里、手提箱插入物和分隔物、分流器、填塞料、板材、零件隔离片和零件隔离物);工作间装饰物(挡板、桌椅表面覆盖物、地毯、坐垫);汽车的(头部衬垫、缓冲器或门中的碰撞缓冲、地毯衬、隔音体);浮体(例如,救生衣、救生马甲和救生带);运动和休闲或运动和娱乐产品(例如,体操垫和浮板);鸡蛋纸板箱、肉碟、水果碟、绝热体(例如在建筑和构筑中对于墙体夹衬板、屋顶、地基绝缘和居住地毯衬所使用的那些);隔声体(例如,用于器具和建筑和构筑);管绝缘体、用于制冷的绝缘体、浮力应用(例如,浮动船坞和筏)、花朵和工艺产品、货盘、皮箱衬垫、桌垫、鞋类(包括鞋底)、温室的绝缘毯、容器插入物、展示泡沫板、垫圈、扣环、封条;用于打印机和打字机的消声;展示容器插入物;导弹容

器填料；军用外壳固定器；运输中不同项目的块和支柱；保存和包装；汽车的防震衬垫、封条；医学装置、皮肤接触垫；衬垫货盘；以及隔震垫。前述的清单仅仅例举了许多合适的应用。技术人员可在不偏离本发明的范围或精神的情况下轻易地想像其它的应用。

[0050] 实施例 1-2 和对比样品 1

[0051] 在实施例 2 的情况中，首先将催化剂置于小瓶中并暴露在 205°C 的高温中。在实施例 1 和对比样品 1 的情况中，不对催化剂进行高温下的热处理。使用催化剂的预处理模拟在聚合物的挤出方法中催化剂所经受的条件。已发现预处理提供溶液筛选法 (solution screening method) 和实际加工的聚合物之间的较好的相关性。

[0052] 通过与 1 体积%的水混和并在室温 (22°C) 下搅拌 1 小时制备正辛烷的水-饱和的样品。将该两相混合物放置至少 1 小时，并且小心地将上层轻轻倒出以收集水-饱和的辛烷 (例如“湿”辛烷)。通过卡尔-费歇尔 (Karl-Fischer) 滴定测得在 22°C 条件下水在辛烷中的溶解度是 50ppm。在约 40°C 条件下使用“湿”辛烷 (4.5g) 溶解 500mg 通过 1.6 重量%的乙烯基三乙氧基硅烷 (POE-g-VTES) 接枝的聚 (乙烯-共-辛烯) (poly(ethylene-co-octene)) 以获得清澈且无色的包含 1:9w:w 聚合物:辛烷的溶液。

[0053] 在对比实施例 1 的情况中，将 400mg 的催化剂 (二-正丁基二月桂基锡) 添加至干的正辛烷中以形成 1000mg (1.422ml) 的“催化剂溶液”且使用刮刀搅拌内容物。添加固定量 (0.200mL) 的该催化剂溶液并使用注射器使其与 5.0g 的 POE-g-VTES/辛烷溶液 (上文所述) 混和。

[0054] 不同地准备实施例 1 和 2:通过直接添加 3.2mg 或 3.6mg 的二锡氧烷 (2,2-二丁基-1,3,2-dioxastannolane) 至 5.0g 的 POE-g-VTES/辛烷溶液中以代替首先溶剂在正辛烷中，并且在 40°C 条件下充分混和 (使用刮刀和注射器或使用超声波清洁器) 2 分钟。由于观察到 2,2-二丁基-1,3,2-dioxastannolane 在“干”辛烷中是不溶的，因此采用这种方法。

[0055] 将 1.5ml 份的最终溶液置于预热的 (40°C) Brookfield-HADVII 锥板式粘度计中，并且将 CP 40 锭子降低至样品上。启动马达且锭子的旋转速度保持在 2.5rpm。随着时间而监控以 mV 读取的转矩。转矩的增加是交联速度的量度标准。使用的催化剂的装填显示如下。

[0056]

	催化剂种类	预处理?	物理形态	用于混和的工具
对比实施例 1:	二-正丁基二月桂基锡 (DBTDL)	无	液态	刮刀/注射器
实施例 1:	2,2-二丁基-1,3,2-dioxastannolane	无	固态	刮刀/注射器
实施例 2:	2,2-二丁基-1,3,2-dioxastannolane	有	固态	超音波

[0057] 有效的催化剂浓度如下:

[0058] 5.0g 的 POE-g-VTES/ 辛烷溶液中的有效的催化剂浓度

[0059] 对比实施例 1 := $(400 \times 0.2) = 56.26\text{mg}$

[0060] 实施例 1 : 3.6mg

[0061] 实施例 2 : 3.2mg

[0062] 从 Brookfield 粘度计得到的结果显示在图 1 中, 通过其得到如下信息。

[0063]

初始粘度 (0min 时)	从“初始”增加 2mV 的时间	从“初始”增加 6mV 的时间	
对比实施例 1:	11.9mV	154min	280 min
实施例 1:	21.1 mV	36 min	55 min
实施例 2:	12.4 mV	23 min	49 min

[0064] 假设催化剂浓度对交联动力学的线性影响, 下列将是每 mg 催化剂的相关时间。

[0065]

	增加 2mV 的时间	增加 6mV 的时间
对比实施例 1:	8664min	15753min
实施例 1:	130min	198min
实施例 2:	74min	157min

[0066] 实施例 1 和 2 的二锡氧烷 (2,2-二丁基-1,3,2-dioxastannolane) 产生所需的快速交联。即使在延长的暴露至高温之后, 二锡氧烷有利地保持极好的催化活性。另外, 大概

由于形成了比使用刮刀 / 注射器所得到的更精细的分散, 使用超声波混和二锡氧烷似乎导致快速交联。

[0067] 实施例 3 和 4 以及对比样品 2 和 3

[0068] 通过 DBTO 和乙二醇之间的缩合反应制备二锡氧烷催化剂 (二丁基锡乙醇酸乙烯酯 (Dibutyltin ethylene glycolate))。尽管当在试验之前不暴露于高温下时其不与辛酸锡同样迅速 (见下图), 但是事实上已观察到该二丁基锡乙醇酸乙烯酯催化剂在 210°C 条件下运作良好, 证明其在体系内潜在地可同样具有较好的热稳定性。将一定浓度的二丁基锡乙醇酸乙烯酯催化剂 (实施例 3) 和辛酸锡 (对比实施例 2) 催化剂溶解在 10% 的 POE-g-VTES 在湿辛烷 (50ppm 水) 中的溶液中。在 40°C 的试验温度下通过图 2 中所示的结果测量随时间的粘度的增加。将发现存在初始“峰”, 其尺寸和位置与两个催化剂不同。

[0069] 图 3 显示了在 40°C 条件下通过分选试验进行评估之前将辛酸锡暴露在高温 (215°C) 下的影响。催化剂浓度为 1X。暴露在较高的温度之后, 不仅催化活性变慢, “峰”也同时消失。

[0070] 图 4 显示了试验温度 (40°C、60°C 和 80°C) 对 1X 浓度的辛酸锡的影响, 并且在 80°C 条件下使用 37X 浓度的 DBTDL 执行一次。不对催化剂进行高温下的预处理。明显地, 辛酸锡在该温度范围之内保持极好的催化活性, 且随着增加的温度交联的“开始”出现的更加迅速 (正如所料)。然而, 初始的“峰”的尺寸显著增加。相反, 在 80°C 的试验温度下使用 DBTDL 没有观察到峰。

[0071] 实施例 5 和对比样品 4 至 7

[0072] 通过 DBTO 和乙二醇之间的缩合反应制备二锡氧烷催化剂 (二丁基锡乙醇酸乙烯酯)。

[0073] 使用二锡氧烷、其它的不同的催化剂和未催化的 (uncatalyzed) 进行 4-羟基 TEMPO (h-TEMPO) 与硬脂酰异氰酸酯 (stearyl isocyanate) 的反应动力学。通过 FT-IR 光谱监控到 $N=C=O$ 谱带 ($N=C=O$ band) 在 2271cm^{-1} 处的消失, 以及尿烷 $C=O$ 谱带 ($C=O$ band) 在 1726cm^{-1} 处的出现。

[0074] 使用约 0.1% 的选择的催化剂 (除了用于 0.8 重量% 的浓度下的 Tyzor TEAZ) 将所有的样品制备成 h-TEMPO : 硬脂酰异氰酸酯的 1 : 1 摩尔的混合物。在 80 摄氏度条件下融化反应物并且添加合适的催化剂至 h-TEMPO 中, 在漩涡混合器中混和, 并且预热至 80 摄氏度保持约 1 分钟。之后将两种液体灌注在一起, 在漩涡混合器中混和, 并且使用等分试样进行分析。

[0075] 通过发射在 Nicolet Magna 750FT-IR 分光计上收集光谱。将样品制备成在盐中加压的毛细管薄膜。之后将盐置于连接在数字温度控制器上的可加热的电池座中。将分解置于 4cm^{-1} 并且联合添加 64 扫描以增强信号噪音比。使用三角形变迹法处理光谱。在 130 摄氏度条件下随时间监控反应。下列为针对异氰酸酯谱带 (band) 的消失的反应时间, 并且尿烷的形成遵循相同的趋势:

[0076]	实施例 5 : 二锡氧烷约	1min
[0077]	对比样品 4 : 未催化的	约 210min
[0078]	对比样品 5 : 二丁基二月桂酸锡	约 5-7min
[0079]	对比样品 6 : Tyzor TPT	约 4-5min

[0080] 对比样品 7 :Tyzor TEAZ 约 6min

[0081] 与其它催化剂相比,本发明的二锡氧烷基本上形成较快的异氰酸酯损失和尿烷形成。

[0082] 依照法令,通过关于结构和方法特性的或多或少的特定语言描述本发明。然而,应理解,由于此处公布的方法包含实施本发明的优选形式,本发明不限于所显示和所描述的特定特性。因此,在依照等价物的原则合适地进行解释的附加的权利要求书的适当范围内,本发明主张其任何形式或修改。

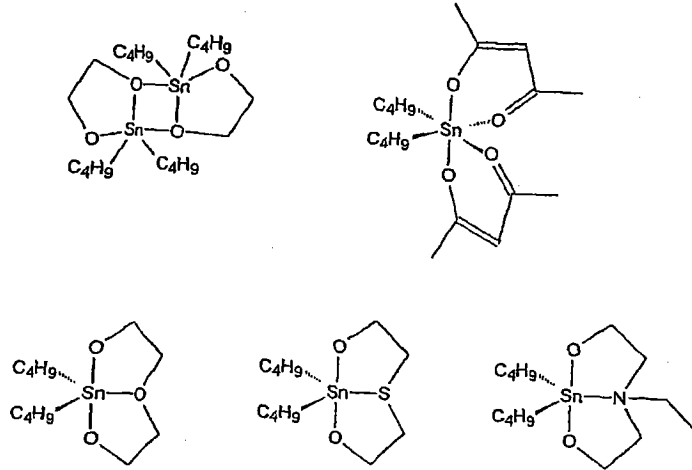


图 1

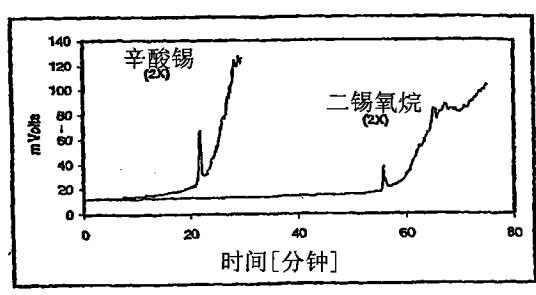


图 2

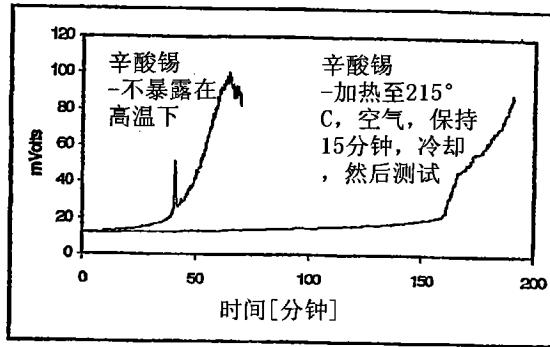


图 3

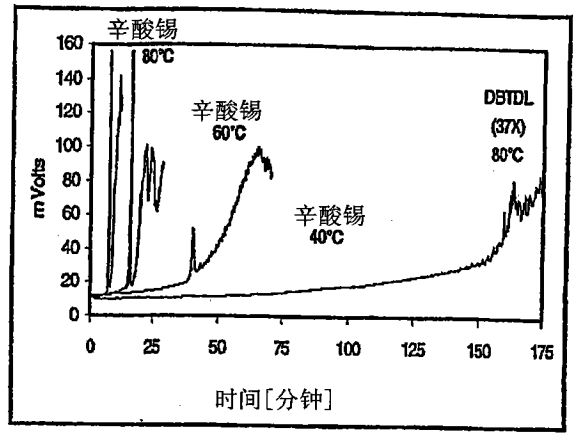


图 4