



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105916917 A

(43)申请公布日 2016.08.31

(21)申请号 201480073179.1

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(22)申请日 2014.12.12

11105

代理人 宋莉 肖靖泉

(30)优先权数据

61/915,638 2013.12.13 US

(51)Int.Cl.

G08J 3/24(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/070074 2014.12.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/089430 EN 2015.06.18

(71)申请人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 S.阿拉姆 R.U.罗贾斯沃尔

权利要求书6页 说明书28页

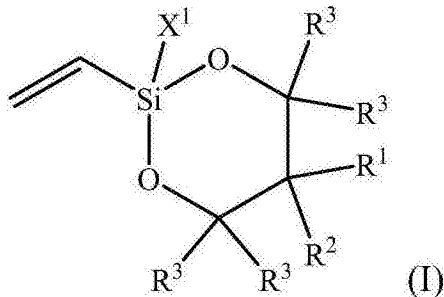
(54)发明名称

用于在无锡催化剂存在下制造硅烷交联的聚烯烃的方法和所得的交联的聚烯烃

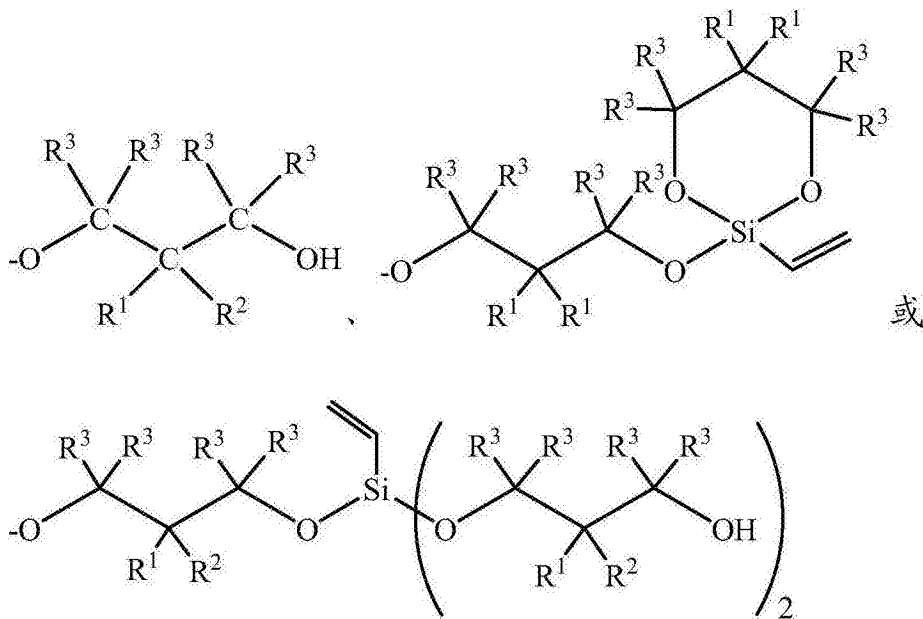
(57)摘要

用于制造硅烷交联的聚烯烃的方法,包括在用作水解和缩合催化剂且不包含锡的有机羧酸的存在下使包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃暴露于湿气,从而制造所述硅烷交联的聚烯烃,其中所述包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃通过在自由基引发剂存在下将烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷接枝至聚烯烃而制成。也提供所得的硅烷交联的聚烯烃和在所述方法中使用的可接枝的硅烷组合物。

1. 用于制造硅烷交联的聚烯烃的方法, 包括在用作水解和缩合催化剂的不包含锡的有机羧酸的存在下使包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃暴露于湿气中, 从而制造所述硅烷交联的聚烯烃, 其中所述聚烯烃包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构并且通过在自由基引发剂存在下将烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷接枝于聚烯烃的方法而制成, 其中所述烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷由通式(I)给出:



其中R<sup>1</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢;  
 R<sup>2</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基、5-8个碳原子的环烷基、或者氢;  
 R<sup>3</sup>每次出现时独立地为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢;  
 X<sup>1</sup>为甲基、-OR<sup>6</sup>, 其中R<sup>6</sup>为1-8个碳原子的烷基,



其中R<sup>1</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢, R<sup>2</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基、5-8个碳原子的环烷基、或者氢, R<sup>3</sup>每次出现时独立地为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢, 并且所述有机羧酸为具有通式(III)的至少一种有机羧酸:



其中G为包含最多28个碳原子的选自烷基、环烷基、烯基、环烯基、芳基、芳烷基和烷芳基的一价或多价的烃; 并且下标a和b独立地为整数, 其中a为0或1, 且b为1-3。

2. 权利要求1的方法, 其中所述聚烯烃为聚乙烯或者乙烯和3-20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物。

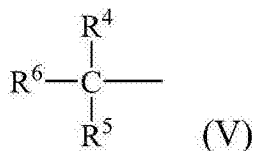
3. 权利要求1的方法,其中所述聚烯烃为选自乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、二烯、环状二烯和芳族二烯的均聚物、共聚物、三元共聚物和四元共聚物中的至少一员。

4. 权利要求1的方法,其中用作水解和缩合催化剂且不包含锡的有机羧酸选自2,2-二甲基己酸、2-乙基-2,5-二甲基己酸、2,2-二甲基辛酸和2-乙基-2,11-二甲基十二烷酸、月桂酸、癸酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸、山萘酸、花生酸、12-羟基硬脂酸、蓖麻油酸、褐煤酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸及其组合。

5. 权利要求1的方法,其中用作水解和缩合催化剂且不包含锡的有机羧酸为具有通式(III)的至少一种有机羧酸:



其中G是具有6-18个碳原子的一价烃基团且具有式(V):



其中 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 各自独立地为具有1-15个碳原子的烷基,前提是 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 基团中碳原子之和为5-17个碳原子,a为0且b为1。

5. 权利要求4的方法,其中所述有机羧酸选自2,2-二甲基己酸、2-乙基-2,5-二甲基己酸、2,2-二甲基辛酸、2-乙基-2,11-二甲基十二烷酸及其组合。

6. 权利要求1的方法,其中所述 $\text{R}^3$ 为氢,且 $\text{R}^2$ 为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者5-8个碳原子的环烷基。

7. 权利要求1的方法,其中在总的接枝反应混合物中[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构部分的量大于约5摩尔百分比,基于总的接枝反应混合物中硅原子的摩尔量。

8. 权利要求1的方法,其中烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷接枝至聚烯烃是在自由基引发剂的存在下进行的,其中所述自由基引发剂选自有机过氧化物、有机过酸酯、偶氮化合物及其组合。

8. 权利要求1的方法,其进一步包括:

a) 在无水条件下组合:

(i) 聚烯烃,

(v) 烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷,

(vi) 自由基引发剂,

(vii) 有机羧酸,其在包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的可交联的聚烯烃暴露于湿气时用作所得的包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的可交联的聚烯烃的交联反应的水解和缩合催化剂,和

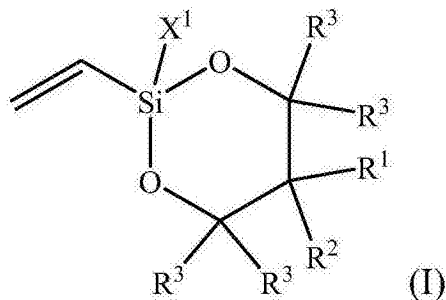
(v) 用于稳定所述自由基引发剂的抗氧化剂;

d) 在高于聚烯烃(i)的晶体熔点的温度下加热得自步骤(a)的组合以将硅烷(ii)接枝至聚烯烃(i);和

e)使得自步骤(b)的产物暴露于湿气中以实现包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃的水解和缩合,从而提供硅烷交联的聚烯烃,其中在步骤a)中将烯属不饱和和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)、自由基引发剂(iii)、有机羧酸(iv)和抗氧化剂(vi)混合以形成可接枝的硅烷组合物,然后与聚烯烃组合。

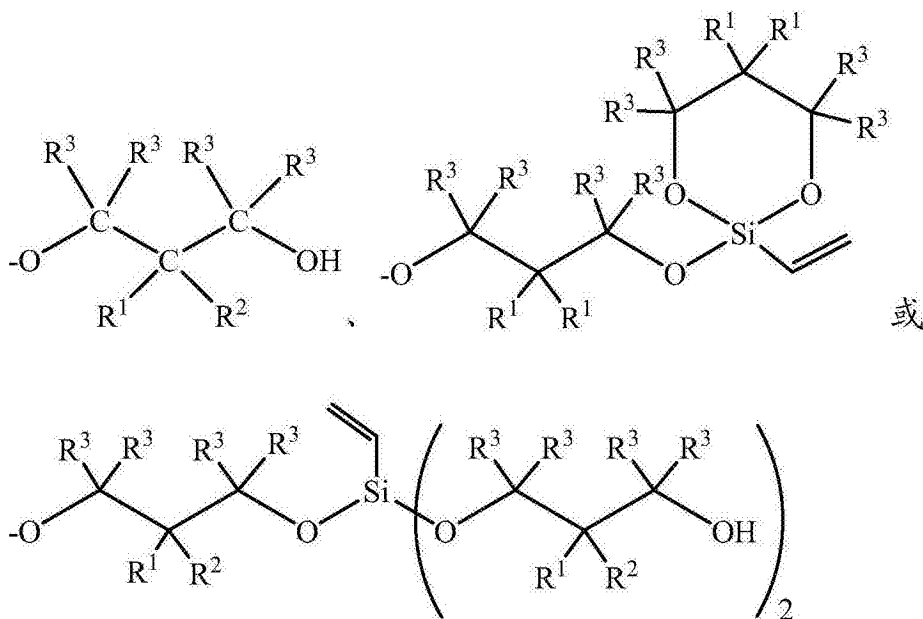
9.权利要求8的方法,其中所述可接枝的硅烷组合物包括70-99.79重量%的烯属不饱和和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)、0.1-10重量%的自由基引发剂(iii)、0.1-10重量%的百分比有机羧酸(iv)、和0.01-10重量%的百分比抗氧化剂(vi),所述重量%基于烯属不饱和的[1,3,2]-二氧杂环己硅(ii)、自由基引发剂(iii)、有机羧酸(iv)和抗氧化剂(vi)的重量之和。

10.权利要求9的方法,其中所述烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)具有通式(I):



其中

X<sup>1</sup>为甲基、-OR<sup>6</sup>,其中R<sup>6</sup>为1-8个碳原子的烷基、

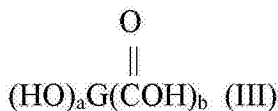


R<sup>1</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或氢;

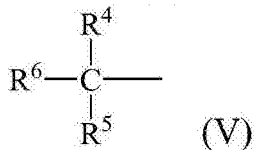
R<sup>2</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基、5-8个碳原子的环烷基;

R<sup>3</sup>每次出现时为氢。

11.权利要求10的方法,其中所述有机羧酸(iv)具有通式(III):



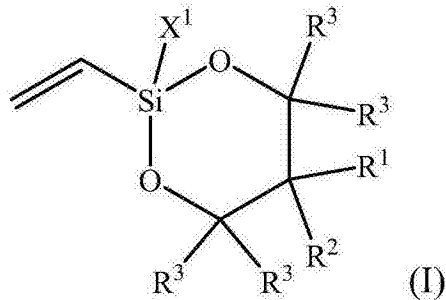
其中G为具有6-18个碳原子且具有式(V)的一价烃基团：



其中R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>各自独立地为具有1-15个碳原子的烷基，前提是R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>基团中碳原子之和为5-17个碳原子，a为0且b为1。

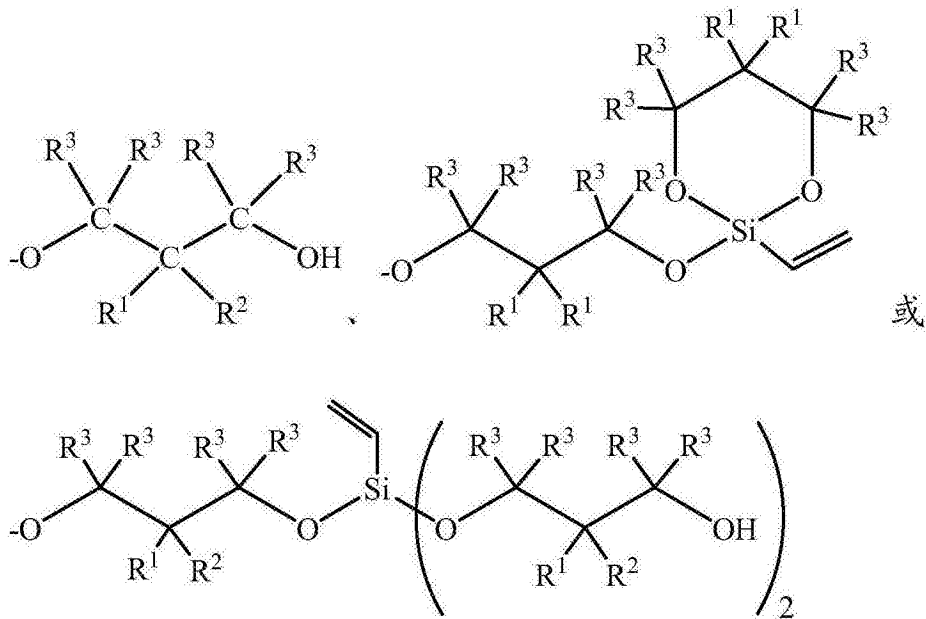
12. 根据权利要求8的可接枝的硅烷组合物，包括70-99.79重量%的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)、0.1-10重量%的自由基引发剂(iii)、0.1-10重量%的百分比有机羧酸(iv)和0.01-10重量%的百分比抗氧化剂(vi)，所述重量%基于烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)、自由基引发剂(iii)、有机羧酸(iv)和抗氧化剂(vi)的重量之和。

13. 根据权利要求12的可接枝的硅烷组合物，其中所述烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)具有通式(I)：



其中

X<sup>1</sup>为甲基、-OR<sup>6</sup>，其中R<sup>6</sup>为1-8个碳原子的烷基、

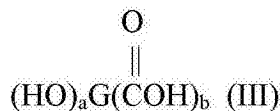


R<sup>1</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或氢；

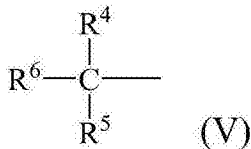
R<sup>2</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基、5-8个碳原子的环烷基；

R<sup>3</sup>每次出现时为氢。

14. 权利要求8的可接枝的硅烷组合物,其中所述有机羧酸(iv)具有通式(III):



其中G为具有6-18个碳原子且具有式(V)的一价烃基团:



其中R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>各自独立地为具有1-15个碳原子的烷基,前提是R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>基团中碳原子之和为5-17个碳原子,a为0且b为1。

15. 权利要求8的可接枝的组合物,其中所述自由基引发剂(iv)选自有机过氧化物、有机过酸酯、偶氮化合物及其组合,且所述抗氧化剂选自取代的酚和取代的多酚、苯二胺的衍生物、抗坏血酸、生育酚类、生育三烯酚、白藜芦醇、类黄酮、类胡萝卜素、羟氨基化合物及其组合。

16. 权利要求12的可接枝的组合物,其中至少一种烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)选自2-甲基-3-(5-甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷-2-基氧基)-丙-1-醇、2-甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、2,5-二甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、2-甲氧基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、2-甲氧基-5-甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、2-甲氧基-5,5-二甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、5-异丙基-2-甲氧基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷和5-己基-2-甲氧基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷;至少一种自由基引发剂(iii)选自过氧化苯甲酰、过氧化二氯苯甲酰、过氧化二丙酰、过氧异丁酸叔丁酯或过氧化月桂酰过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基-过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基-过氧)己炔-3、过氧化二叔丁基、1,3-双(叔丁基-过氧异丙基)苯、过乙酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、2,5-二(过氧苯甲酸)己基-3、二过氧邻苯二甲酸二叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧)己烷、过氧马来酸叔丁酯、过氧异丙基碳酸叔丁酯;至少一种有机羧酸(iv)选自月桂酸、癸酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸、山萘酸、花生酸、12-羟基硬脂酸、蓖麻油酸、褐煤酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、2,2-二甲基己酸、2-乙基-2,5-二甲基己酸、2,2-二甲基辛酸和2-乙基-2,11-二甲基十二烷酸;和至少抗氧化剂(v)选自取代的酚和取代的多酚。

17. 权利要求16的可接枝的组合物,其中所述至少一种烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)选自2-甲基-3-(5-甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷-2-基氧基)-丙-1-醇、2,5-二甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、2-甲氧基-5-甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、2-甲氧基-5,5-二甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、5-异丙基-2-甲氧基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷和5-己基-2-甲氧基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷;至少一种自由基引发剂(iii)选自过氧化苯甲酰、过氧化二丙酰、过氧异丁酸叔丁酯、过氧化月桂酰过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基-过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基-过氧)己炔-3、过氧化二叔丁基、1,3-双(叔丁基-过氧异丙基)苯、过乙

酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、2,5-二(过氧苯甲酸)己基-3、二过氧邻苯二甲酸二叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧)己烷、过氧马来酸叔丁酯和过氧异丙基碳酸叔丁酯;至少一种有机羧酸(iv)选自2,2-二甲基己酸、2-乙基-2,5-二甲基己酸、2,2-二甲基辛酸和2-乙基-2,11-二甲基十二烷酸;和至少抗氧化剂(v)选自取代的酚和取代的多酚。

18. 根据权利要求1的方法制成的硅烷交联的聚烯烃。

19. 根据权利要求8的方法制成的硅烷交联的聚烯烃。

20. 权利要求19的硅烷交联的聚烯烃,其中所述至少一种烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)选自2-甲基-3-(5-甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷-2-基氧基)-丙-1-醇、2,5-二甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、2-甲氧基-5-甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、2-甲氧基-5,5-二甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、5-异丙基-2-甲氧基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷和5-己基-2-甲氧基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷;至少一种自由基引发剂(iii)选自过氧化苯甲酰、过氧化二丙酰、过氧异丁酸叔丁酯、过氧化月桂酰过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基-过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基-过氧)己炔-3、过氧化二叔丁基、1,3-双(叔丁基-过氧异丙基)苯、过乙酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、2,5-二(过氧苯甲酸)己基-3、二过氧邻苯二甲酸二叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧)己烷、过氧马来酸叔丁酯和过氧异丙基碳酸叔丁酯;至少一种有机羧酸(iv)选自2,2-二甲基己酸、2-乙基-2,5-二甲基己酸、2,2-二甲基辛酸和2-乙基-2,11-二甲基十二烷酸;和至少抗氧化剂(v)选自取代的酚和取代的多酚。

## 用于在无锡催化剂存在下制造硅烷交联的聚烯烃的方法和所得的交联的聚烯烃

[0001] 本申请要求于2013年12月13日提交的美国临时专利申请No.61/915,638的优先权,其全部内容以其整体并入本文作为参考。

### 背景技术

[0002] 交联的聚烯烃被广泛用于工业应用中,特别地用于管、泡沫、用于电线和电缆的绝缘体、生活用水管道、近海石油和天然气管路的制造,和用于化学品、淤浆、污物等的输送。

[0003] 硅烷是通常作为用于制造硅烷交联的聚烯烃的交联剂而利用。硅烷典型地与用于实现将硅烷接枝到聚乙烯的过氧化物相结合使用。然后在湿气和基于锡的催化剂的存在下使包含硅烷的聚烯烃交联。经常,混合硅烷、过氧化物、抗氧化剂和催化剂以形成硅烷组合物,在加入至聚烯烃之前储存该组合物。在稍后的时刻,在实现将硅烷接枝到聚烯烃的条件下将硅烷、过氧化物、抗氧化剂和催化剂的组合物加入至聚烯烃中。因为在使用之前硅烷、过氧化物、抗氧化剂和催化剂被储存,所以期望储存稳定的(shelf-stable)硅烷可接枝的组合物。

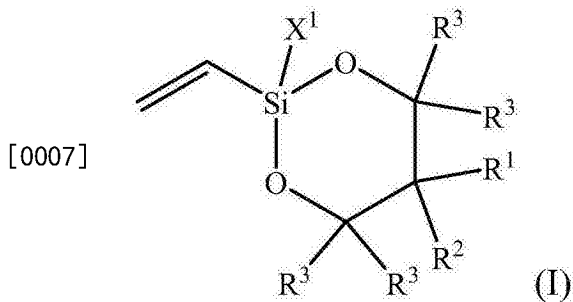
[0004] 聚烯烃的硅烷交联可导致交联的聚烯烃的多种机械性质的许多改进。但是所生成的交联的聚烯烃仍包含锡的存在,并且在固化期间产生有害的和/或挥发性有机化合物,例如甲醇。如果硅烷交联剂在烷氧基甲硅烷基衍生自较高沸点的单醇的情况下使用,则固化时间常常太长且对于使用端应用而言是不实际的,并因此在商业上不可行。由于最近关于锡化合物存在的环境问题以及在固化期间减少有害空气污染物和挥发性有机化合物的需求,将期望提供这样的使聚烯烃交联的途径:在锡不存在下,且固化期间产生的有害的和挥发性有机化合物的量减少,没有不危害交联的聚烯烃的所得到的机械性质,并且仍利用常规的设备。也期望硅烷可接枝的组合物是储存稳定的。

### 发明内容

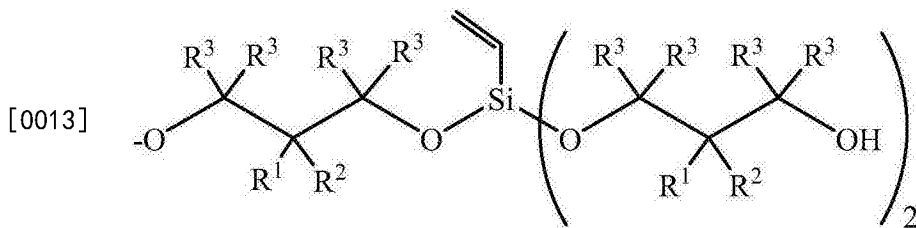
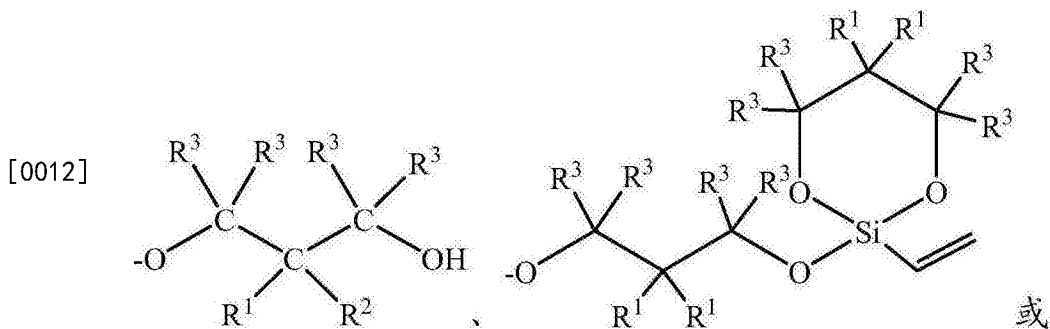
[0005] 根据本发明,本文中已经预料不到地发现包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷([1,3,2]-二氧杂硅杂环己烷,[1,3,2]-dioxasilinane)环结构的硅烷交联剂和使用不含锡的水解和缩合催化剂,尤其是使用有机羧酸可在不存在锡化合物且没有产生有害的或挥发性的有机化合物的情况下制造具有良好的机械性质的交联的聚烯烃。

[0006] 本文提供了用于制造硅烷交联的聚烯烃的方法,其包括在不包含锡的用作水解和缩合催化剂的有机羧酸存在下使包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃暴露于湿气中,从而制造硅烷交联的聚烯烃,其中包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃通过在自由基引发剂的存在下将烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷接枝至聚烯烃的方法制成,其中所述烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷由通式(I)给出:





[0008] 其中R<sup>1</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢；  
 [0009] R<sup>2</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基、5-8个碳原子的环烷基或者氢；  
 [0010] R<sup>3</sup>每次出现时独立地为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢；  
 [0011] X<sup>1</sup>为甲基、-OR<sup>6</sup>，其中R<sup>6</sup>为1-8个碳原子的烷基、



[0014] 其中R<sup>1</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢，R<sup>2</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基、5-8个碳原子的环烷基或者氢，且R<sup>3</sup>每次出现时独立地为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢，并且有机羧酸为具有通式(III)的至少一种有机羧酸：



[0016] 其中G为包含最高28个碳原子的选自烷基、环烷基、烯基、环烯基、芳基、芳烷基和烷芳基(arenyl)的一价或多价的烃；且下标a和b独立地为整数，其中a为0或1，且b为1-3。  
 [0017] 本主题发明也包括硅烷可交联的聚烯烃组合物，其包括如本文所描述制备的包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃和至少一种用作水解和缩合催化剂的有机羧酸。本主题发明还包括由前述交联方法生成的交联的聚烯烃和由其制造的产品。  
 [0018] 此外，在本发明的方法中利用的硅烷实现聚烯烃的交联，但是具有在没有锡化合物存在的情况下实现聚烯烃的交联的优势。  
 [0019] 参考以下描述和附带的权利要求书，本发明的多个其它特征、方面和优势将变得更为明显。

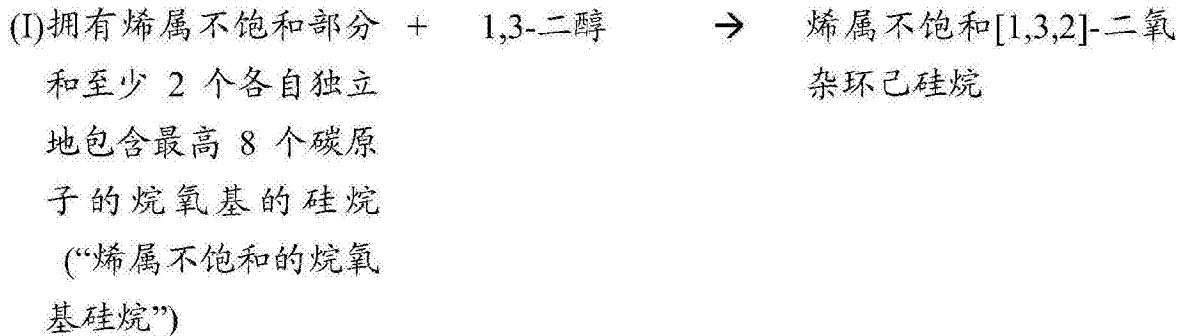
### 具体实施方式

[0020] 根据本发明,提供用于制造硅烷交联的聚烯烃的方法,所述方法包括在水解和缩合催化剂有机羧酸的存在下使包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃暴露于湿气中,从而制造硅烷交联的聚烯烃。

[0021] 据认为,在本公开中涉及的反应可包括以下反应(I)-(III):

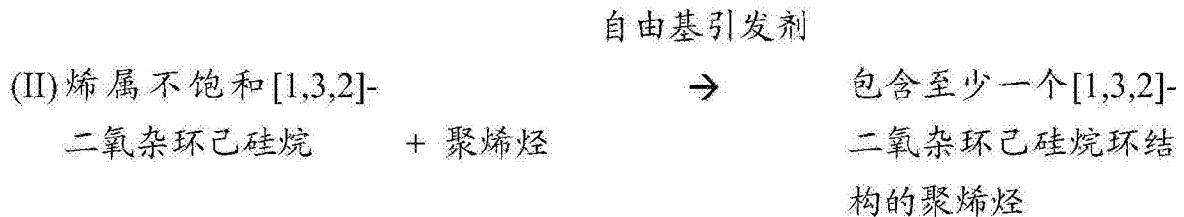
[0022] 烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的形成

[0023]



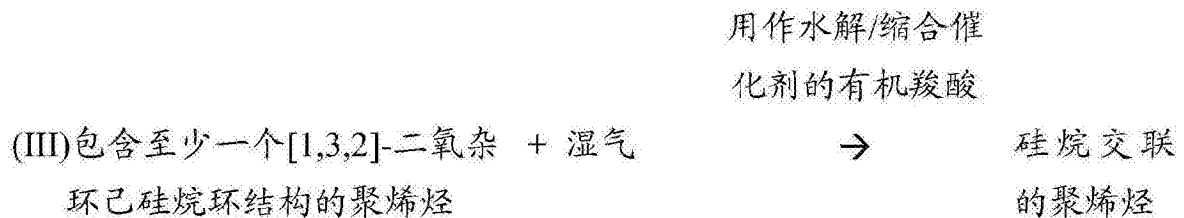
[0024] 接枝反应

[0025]

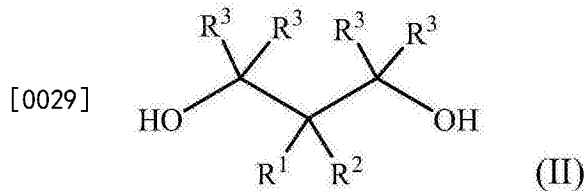


[0026] 交联反应

[0027]



[0028] 本文已经预料不到地发现,由于接枝至聚烯烃上的[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的环部分的存在,包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃在有机羧酸的存在下朝硅烷的水解和缩合的方向的反应性(其导致聚烯烃的水解)比包含衍生自单醇的烷氧基甲硅烷基(例如三甲氧基甲硅烷基)的聚烯烃相对更高,从而实现聚烯烃的交联。通过在烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的制备中使用的二醇的结构部分地提供在1,3-二醇和包含烯属不饱和部分和三个烷氧基的硅烷(与只包含羟基取代的烷氧基的硅烷相比)的反应产物中较高百分比的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的形成。特别地,为1,3-二羟基取代的烷烃的二醇促进具有甲硅烷基的包含6个原子的环结构的形成,由通式(II)给出:



[0030] 其中

[0031]  $R^1$ 为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢；且

[0032]  $R^2$ 为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者5-8个碳原子的环烷基；且

[0033]  $R^3$ 每次出现时独立地为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢。

[0034] 优选地,1,3-二醇衍生自其中在将两个包含羟基的碳原子分开的碳原子上产生支化点的支化烷烃,并且所述包含羟基的碳原子具有两个与它们键合的氢,如通式(II)所表示的,其中 $R^3$ 为氢, $R^1$ 为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢,且 $R^2$ 为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者5-8个碳原子的环烷基。

[0035] 支化由于 $R^2$ 的空间体积或者当 $R^1$ 为1-6个碳原子的烷基时的 $R^1$ 和 $R^2$ 的组合而促进[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的形成。这些体积大的基团的空间效应促进[1,3,2]-二氧杂环己硅烷结构的形成,和在亚烷基中不包含分支的线性类似物成对比。

[0036] 在包含羟基的碳原子之间的碳原子上具有支化点的结构的另一个优势在于,在该点处的支化保持[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构对于与水(湿气)的的反应的反应性。对于水解的反应性提供所述包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃的快速固化。如果支化点出现在包含羟基的碳原子上,那么羟基与这样的仲碳原子键合:其是空间位阻的并使水解速率变慢。因此,为提供固化将需要较长的固化时间。

[0037]  $R^1$ 的代表性且非限制性实例包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和新丁基。优选的 $R^1$ 为氢和甲基。 $R^2$ 的代表性且非限制性实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、新丁基和环己基。

[0038] 此外,本文表明的有利的固化性质据信是由于环部分(在只包含无环和/或桥联部分的硅烷上形成的[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构,由烯属不饱和的烷氧基硅烷和如本文描述的二醇的反应形成)的量引起的。在一种实施方式中,如下将是期望的:烯属不饱和的烷氧基硅烷和1,3-二醇的反应产物包含大于5摩尔%的[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构,更优选10-100摩尔%,甚至更优选45-100摩尔%,并且仍更优选80-100摩尔%的[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构,基于烯属不饱和的烷氧基硅烷和1,3-二醇的反应产物中硅的总摩尔量。随后接枝至聚烯烃以形成聚烯烃的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷,并且然后用于形成如本文所述的硅烷交联的聚烯烃。

[0039] 本文也已经预料不到地发现,在本文利用的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的环部分上取代的存在和取代的类型(如通过使用支化二醇所确定的)比包含硅、氧和碳原子的小的或较大的环结构或者无环类似物更有益于本文描述的包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃的水解和缩合的速率增大。

[0040] 此外,烯属不饱和的烷氧基硅烷和1,3-二醇的反应产物的具体重量数量提供改善的模量和其它机械性质,所述反应产物包括用于接枝反应的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷,以制备包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的聚烯烃。如果在接枝反应中使用过低量的烯属不饱和的烷氧基硅烷和1,3-二醇的反应产物,则聚烯烃组合物将具有不足以

形成由硅烷的缩合而形成的连续网络的接枝的[1,3,2]-二氧杂环己硅烷,并且不会获得交联的网络。如果在接枝反应中使用过量量的烯属不饱和的烷氧基硅烷和1,3-二醇的反应产物,则聚烯烃组合物将具有过密间隔的太多交联点,导致脆的网络。

[0041] 进一步甚至还有,用作水解和缩合催化剂的有机羧酸促进在聚烯烃上接枝的[1,3,2]-二氧杂环己硅烷基团的水解和缩合。本发明中可用的有机羧酸具有通式(III):



[0043] 其中G为包含最高28个碳原子的选自烷基、环烷基、烯基、环烯基、芳基、芳烷基和烷芳基的一价或多价的烃;且下标a和b独立地为整数,其中a为0或1,且b为1-3。

[0044] 如本文所使用的,烷基包括直链的或支化的烷基;烯基包括包含一个或多个碳-碳双键的直链的或支化的烯基,其中取代点可在碳-碳双键上或者该基团中的其它位置。烷基的具体实例包括甲基、乙基、丙基、异丁基。烯基(烯属不饱和部分)的具体实例包括乙烯基、丙烯基、烯丙基和甲代烯丙基。

[0045] 如本文所使用的,芳基包括已经将一个氢原子从其中除去的任何芳族烃;芳烷基包括其中一个或多个氢原子已经被相同数量的类似和/或不同的芳基(如本文所定义的)取代基所取代的任意前述烷基;并且,烷芳基包括其中一个或多个氢原子已经被相同数量的类似和/或不同的烷基(如本文所定义的)取代基所取代的任意前述芳基。芳基的具体实例包括苯基和萘基。芳烷基的具体实例包括苄基和苯乙基。烷芳基的具体实例包括甲苯基和二甲苯基。

[0046] 如本文所使用的,环烷基和环烯基是指包含环结构的烃,所述环结构包括二环、三环和更多环的结构以及进一步用烷基和/或烯基取代的前述环结构。代表性实例包括但不限于:降冰片基、降冰片烯基、乙基降冰片基、乙基降冰片烯基、环戊基、环己基、乙基环己基、环己烯基、乙基环己烯基、环己基环己基和环十二烷三烯基。

[0047] 术语“低级烷基”表示包括1-6个碳原子的碳链。术语“低级烯烃”表示包括具有2-6个碳原子的碳链。

[0048] 在本文的一种实施方式中,包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的聚烯烃是通过在无水条件下、任选地在自由基引发剂存在下将烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷接枝至聚烯烃上的方法而制成的。这里,要理解无水条件可包括完全不存在湿气或者只存在于小于每百万之200份水、更优选地小于每百万之100份水、和甚至更优选小于每百万之15份水的水平下的大气湿度,基于聚烯烃的重量。

[0049] 在一种实施方式中,聚烯烃为选自乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、二烯、环状二烯和芳族二烯的均聚物、共聚物、三元共聚物和四元共聚物中的至少一员。

[0050] 具体地,在其上接枝并随后交联的聚烯烃可为均聚物,例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯等。

[0051] 根据另一实施方式,聚烯烃为选自以下的至少一种聚合物:(i)与一种或多种其它烯属不饱和单体(例如3-10个碳原子的 $\alpha$ -烯烃、烯属不饱和羧酸、烯属不饱和羧酸酯和烯属不饱和二羧酸酐)共聚的乙烯,(ii)基于烯烃的橡胶,例如乙烯丙烯(EP)橡胶、乙烯-丙烯-

二烯单体(EPDM)橡胶和苯乙烯丁二烯橡胶(SBR),以及(iii)离聚物树脂。与一种或多种3-10个碳原子的其它 $\alpha$ -烯烃共聚的乙烯包括低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯和线性超低密度聚乙烯(线性超低密度聚乙烯,ultra linear low density polyethylene)。

[0052] 可共聚的不饱和羧酸和其酸酐包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、马来酸酐等。

[0053] 可共聚的烯属不饱和羧酸酯包括醋酸乙烯酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯。

[0054] 具体的共聚物包括乙烯-丙烯、乙烯-丁烯、乙烯-己烯、乙烯-辛烯、乙烯-醋酸乙酯、乙烯-丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸乙酯、乙烯-丙烯酸丁酯和苯乙烯-丁二烯的那些。

[0055] 根据另一实施方式,聚烯烃可为两种或更多种这样的聚烯烃的共混物。因此,例如聚乙烯可和与其相容的任何聚合物(例如聚丙烯、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚氯乙烯、氯化聚乙烯、聚氯乙烯、苯乙烯/丁二烯共聚物、醋酸乙酯/乙烯共聚物、丙烯腈/丁二烯共聚物和氯乙烯/醋酸乙酯共聚物)共混。

[0056] 根据另一实施方式,聚烯烃可为包括至少一种聚烯烃弹性体组分和至少一种结晶性组分的聚合物共混物。所述共混物的聚烯烃弹性体组分可为乙烯和 $\alpha$ -烯烃的共聚物或者乙烯、 $\alpha$ -烯烃和二烯的三元共聚物。如果所述共混物为乙烯和 $\alpha$ -烯烃的共聚物,那么优选地所使用的共聚物包括约35-约95重量%的乙烯和约5-约65重量%的至少一种 $\alpha$ -烯烃共聚单体,基于单体的总重量。根据另一实施方式,所述共聚物包括约25-约65重量%的至少一种 $\alpha$ -烯烃共聚单体,基于单体的总重量。共聚单体的含量是使用红外光谱仪根据ASTM D-2238方法B测量的。典型地,基本线性的乙烯聚合物可为乙烯和3-20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃(例如丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、苯乙烯等)的共聚物,且根据另一实施方式,为3-10个碳原子( $\alpha$ -烯烃),且根据又一实施方式,为乙烯和1-辛烯的共聚物。

[0057] 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可为异质支化的或者同质支化的。那些异质支化的共聚物,即聚乙烯,落入两个宽类别中:在高温和高压下用自由基引发剂制备的那些,和在高温和相对低的压力下用配位催化剂制备的那些。前者通常作为低密度聚乙烯(LDPE)被知晓且以悬挂(pendant)于聚合物主链的聚合单体单元支链为特征。根据本发明的实施方式,弹性体组分为密度小于约0.885克/立方厘米的LDPE。

[0058] 乙烯聚合物和通过使用配位催化剂(例如Ziegler或Phillips催化剂)制备的共聚物由于基本不存在悬挂于所述主链的聚合单体单元支链而通常称为线性共聚物。通常具有约0.941-约0.965克/立方厘米(g/cc)的密度的高密度聚乙烯(HDPE)典型地为乙烯的均聚物,且相对于乙烯和 $\alpha$ -烯烃的多种线性共聚物,它包含相对少的支链。多种品级的HDPE是公知的、可市购的。

[0059] 乙烯和3-12个碳原子、优选地4-8个碳原子的至少一种 $\alpha$ -烯烃的线性共聚物也是公知的、可市购的且可在本发明中使用。正如本领域所公知的,线性的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物是 $\alpha$ -烯烃的长度和这样的单体在共聚物中相对于乙烯量的量两者的函数, $\alpha$ -烯烃的长度越大且存在的 $\alpha$ -烯烃的量越大,共聚物的密度越低。线性的低密度聚乙烯(LLDPE)典型地为乙烯和3-12个碳原子或4-8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃(例如1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等)的共聚物,其具有足以使共聚物的密度减小至LDPE的密度的 $\alpha$ -烯烃含量。当共聚物包含甚至更多的 $\alpha$ -烯烃时,所述密度将下降至低于约0.91克/立方厘米,且这些共聚物作为超低密度聚乙烯

(ULDPE)或非常低密度聚乙烯(VLDPE)而被知晓。这些线性聚合物的密度通常在约0.87-约0.91克/立方厘米的范围内。

[0060] 可使用的共混物的聚烯烃组分包括三元共聚物、例如乙烯/丙烯/二烯单体(EPDM),四元共聚物等。这些弹性体的二烯单体组分包括共轭二烯和非共轭二烯两者。非共轭二烯的实例包括脂族二烯,例如1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、2-甲基-1,5-己二烯、1,6-庚二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、1,7-辛二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、1,13-十四烷二烯、1,19-二十烷二烯等;环状二烯,例如1,4-环己二烯、双环[2.2.1]庚-2,5-二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-乙炔基-2-降冰片烯、双环[2.2.2]辛-2,5-二烯、4-乙炔基环己-1-烯、双环[2.2.2]辛-2,6-二烯、1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚-2,5-二烯、二环戊二烯、甲基四氢茛、5-烯丙基双环[2.2.1]庚-2-烯、1,5-环辛二烯等;芳族二烯,例如1,4-二烯丙基苯、4-烯丙基-1H-茛;以及三烯,例如2,3-二亚异丙烯基-5-降冰片烯、2-亚乙基-3-亚异丙基-5-降冰片烯、2-丙烯基-2,5-降冰片二烯、1,3,7-辛三烯、1,4,9-癸三烯等。根据另一实施方式,非共轭二烯为5-亚乙基-2-降冰片烯。

[0061] 共轭二烯的实例包括丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,2-二甲基-1,3-丁二烯、1,4-二甲基-1,3-丁二烯、1-乙基-1,3-丁二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、1,3-己二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、1,3-戊二烯( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;通常称为戊间二烯)、3-甲基-1,3-戊二烯、2,4-二甲基-1,3-戊二烯、3-乙基-1,3-戊二烯等。根据另一实施方式,共轭二烯为1,3-戊二烯。

[0062] 示例性的三元共聚物包括乙烯/丙烯/5-亚乙基-2-降冰片烯、乙烯/1-辛烯/5-亚乙基-2-降冰片烯、乙烯/丙烯/1,3-戊二烯和乙烯/1-辛烯/1,3-戊二烯。示例性的四元共聚物包括乙烯/丙烯/混合二烯,例如乙烯/丙烯/5-亚乙基-2-降冰片烯/戊间二烯。

[0063] 所述共混物的结晶性聚烯烃聚合物组分具有至少约40%、优选地至少约50%、和更优选地至少约60%的百分比结晶度,优选地以及大于约100°C、更优选地大于约120°C的熔点。百分比结晶度是通过将通过聚合物样品的DSC确定的溶解热除以该聚合物样品的全部溶解热而确定的。优选的结晶性聚烯烃包括高密度聚乙烯(如上所述)和聚丙烯。高密度均聚物(即100%结晶性聚乙烯)的全部溶解热为约292焦耳/克(J/g),且100%结晶性聚丙烯的全部溶解热为约209焦耳/克。

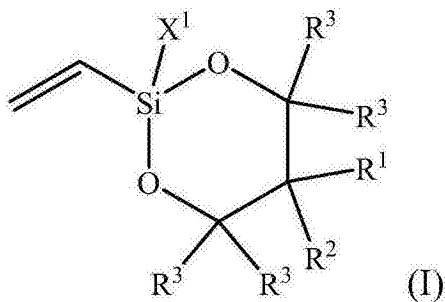
[0064] 如果本发明的共混物的结晶性聚烯烃为聚丙烯,那么它可为丙烯和最高约20摩尔%的乙烯或者至少一种具有最多约12个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的均聚物或者一种或多种共聚物,那么它可为无规的、嵌段的或接枝的,而且它可为全同立构的或间同立构的。

[0065] 共混物组合物可变化很大,但是典型地,聚烯烃弹性体:结晶性聚合物的重量比为至少约70:30。根据另一实施方式,聚烯烃弹性体:结晶性聚合物的重量比为至少约80:20。根据又一实施方式,聚烯烃弹性体:结晶性聚合物的重量比为至少约85:15。聚烯烃弹性体:结晶性聚合物的重量比典型地不超过约99:1。

[0066] 在本文的一种实施方式中,本文的聚烯烃组分可为本文描述的聚烯烃和/或聚合物的任意组合。

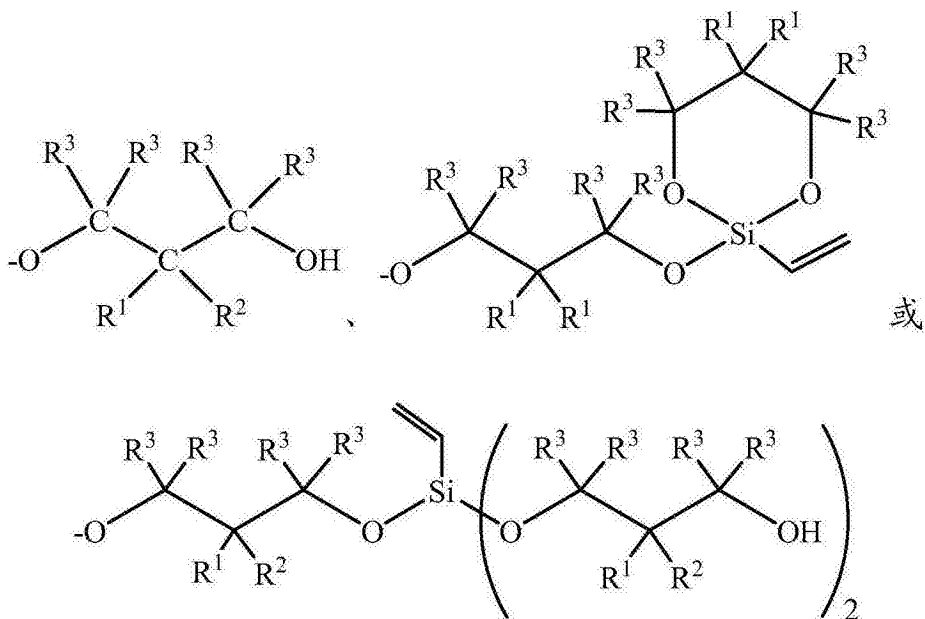
[0067] 如本文所述的在接枝至聚烯烃的方法中使用的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷是这样的:其包含环部分并且具有通式(I):

[0068]



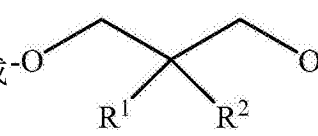
- [0069] 其中R<sup>1</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢；
- [0070] R<sup>2</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基、5-8个碳原子的环烷基或者氢；
- [0071] R<sup>3</sup>每次出现时独立地为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢；
- [0072] X<sup>1</sup>为甲基、-OR<sup>6</sup>，其中R<sup>6</sup>为1-8个碳原子的烷基，

[0073]



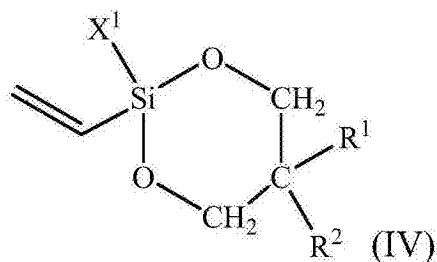
[0074] 其中R<sup>1</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢，R<sup>2</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基、5-8个碳原子的环烷基或者氢，且R<sup>3</sup>每次出现时独立地为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢。

[0075] 在一种实施方式中，R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自独立地选自氢、甲基和乙基，且R<sup>3</sup>为氢。

[0076] 在另一实施方式中，X<sup>1</sup>为甲基、甲氧基、乙氧基或  基团，其中R<sup>1</sup>为氢、甲基或乙基，且R<sup>2</sup>为甲基、乙基、丙基或异丙基。

[0077] 在又一实施方式中，如本文所述的在接枝至聚烯烃的方法中使用的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷是这样的：其包含环部分且具有通式(IV)：

[0078]

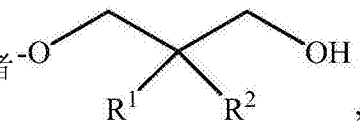


[0079] 其中

[0080]  $R^1$ 为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢；

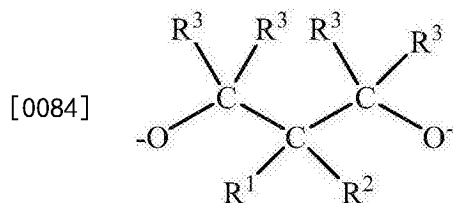
[0081]  $R^2$ 为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者5-8个碳原子的环烷基；

[0082]  $X^1$ 为甲基、 $-OR^6$ ，其中 $R^6$ 为1-8个碳原子的烷基或者



为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢，且 $R^2$ 为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者5-8个碳原子的环烷基。

[0083] 这里应理解，除前述烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷之外，也可包含桥联部分，其中两种不同的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷通过如下桥联部分键合在一起：



[0085] 其中 $R^1$ 为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢， $R^2$ 为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基、5-8个碳原子的环烷基或者氢，且 $R^3$ 每次出现时独立地为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢、优选地为氢，且开放的化合价键合至硅原子而取代 $X^1$ 基团。

[0086] 进一步应理解，烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷可为由具有至少两个烷氧基的烯属不饱和的硅烷和1,3-二醇的反应产物产生的组合物的一部分，其中所述组合物也包含无环类似物或者所述反应的副产物。

[0087] 与聚烯烃进行反应的包含烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷和其形成反应的副产物和反应物的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物的量部分取决于反应条件和在聚烯烃中期望的改性程度。烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物的量可在约0.1-约30重量%变化，基于聚烯烃的重量。根据另一实施方式，烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物的量为约0.5-约10重量%，基于聚烯烃的重量。根据又一实施方式，烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物的量为约1.0-约2.5重量%，基于聚烯烃的重量。

[0088] 在一种实施方式中，烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物包含大于约5摩尔%的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷，优选地大于约25摩尔%、更优选地大于约50摩尔%的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷，且最优选地大于约95摩尔%的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷，基于存在于烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物中的硅原子的摩尔量。所述组合物中的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的摩尔百分比是通过 $^{29}\text{Si}$  NMR光谱法测量的。

[0089] 在本发明中可利用的自由基引发剂是加热时分解且产生自由基的那些。自由基引发剂可为有机过氧化物、有机过酸酯、偶氮化合物及其组合。

[0090] 在本文的一种实施方式中，术语有机过氧化物是指包括过氧化苯甲酰、过氧化二氯苯甲酰、过氧化二丙酰、过氧异丁酸叔丁酯或过氧化月桂酰、过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基-过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基-过氧)己炔-3、过氧化二叔丁基、1,3-双(叔丁基-过氧异丙基)苯及其组合。在一种实施方式中，有机过酸酯包括如下化合物，例如过乙酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁



酯、2,5-二(过氧苯甲酸)己基-3、二过氧邻苯二甲酸二叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧)己烷、过氧马来酸叔丁酯、过氧异丙基碳酸叔丁酯及其组合。偶氮化合物可包括如下化合物,例如偶氮二异丁腈、偶氮异丁基戊腈、偶氮二异丁酸二甲酯及其组合。进一步的有机过氧化物可包括酮过氧化物,例如甲乙酮过氧化物、环己酮过氧化物、1,1-二(叔丁基过氧)-3,5,5-三甲基环己基及其组合。更进一步的有机过氧化物可包括氢过氧化物,例如叔丁基氢过氧化物、异丙基苯氢过氧化物、二异丙基苯氢过氧化物、对 萘烷氢过氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物及其组合。甚至更进一步的有机过氧化物可包括二烷基过氧化物,例如过氧化二叔丁基。在一种实施方式中,自由基引发剂为过氧化二异丙苯、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物和2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、分子氧及其组合。

[0091] 以上描述的自由基引发剂可单独地或者以两种或更多种的混合物使用。根据另一实施方式,自由基引发剂为有机过氧化物,例如过氧化苯甲酰、过氧化二氯苯甲酰、过氧化二异丙苯、 $\alpha$ -二(叔丁基过氧)二-异丙基苯或者二-叔丁基过氧化物。根据本发明的实施方式,自由基引发剂为过氧化二异丙苯。选择适当的自由基引发剂的标准对于本领域技术人员是知晓的且这里将不赘述。

[0092] 自由基引发剂的量可在宽范围内变化,例如约0.01重量%-约0.4重量%,和其间的全部区间,基于聚烯烃的重量。根据另一实施方式,自由基引发剂的量为约0.02-约0.2重量%,基于聚烯烃的重量。根据又一实施方式,自由基引发剂的量为约0.02-约0.1重量%,基于聚烯烃的重量。

[0093] 本文中任选地在自由基引发剂的存在下将烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷接枝至聚烯烃(接枝反应)可通过本领域技术人员使用已知方法且使用已知的反应温度和时间进行。

[0094] 在一种实施方式中,烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物与聚烯烃和自由基引发剂以及任选的其它成分在混合器中在约140°C-约260°C、更具体地约60°C-250°C、且最具体地约180°C-约240°C的范围内的温度下混合;并且,所述反应时间段具体地为约0.5-约30分钟、更具体地为1-10分钟、且最具体地为约2-约5分钟。可使用较多种类的混合器的任一种,例如互啮合混合器、具有两个反向旋转转子的混合器和挤出机。

[0095] 在一种实施方式中,具体方法是在反应器挤出机(例如单螺杆挤出机,特别是具有具体约25:1或更大、更具体30:1或更大、和最具体38:1或更大的长度/直径(L/D)比的挤出机)的第一段中共混聚烯烃以及烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷和自由基引发剂。接枝条件可取决于混配制剂而变化很大,但是熔融温度具体地为约130°C-约260°C、更具体地为约210°C-约230°C、最具体地为约200°C-约220°C,取决于自由基引发剂(例如所述过氧化物)的停留时间和半衰期。

[0096] 在湿气存在下本文包含至少一种[1.3.2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃的交联反应(所述交联反应)中使用的有机羧酸(即,无锡的水解和缩合催化剂)为至少一种具有通式(III)的有机羧酸:



[0098] 其中G为包含最多28个碳原子的选自烷基、环烷基、烯基、环烯基、芳基、芳烷基和烷芳基的一价或多价的烃；且下标a和b独立地为整数，其中a为0或1且b为1-3。

[0099] 特别地，有机羧酸选自至少一种脂族羧酸、羟基取代的脂族羧酸、二羧酸、三羧酸及其组合，从而可存在以下的任一个：一种或多种脂族羧酸，一种或多种羟基取代的羧酸，一种或多种芳族酸，一种或多种二羧酸，和一种或多种脂族羧酸、羟基取代的脂族羧酸、一种或多种芳族酸或者一种或多种二羧酸的组合。在一种实施方式中，脂族羧酸为羟基取代的脂肪酸，其为包含最多28个碳原子、更具体地8-18个碳原子的羟基取代的脂肪酸。

[0100] 可在这里使用的合适的有机羧酸和二羧酸的一些非限制性实例选自新癸酸、月桂酸、癸酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸、山萘酸、花生酸、12-羟基硬脂酸、蓖麻油酸、褐煤酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸及其组合。

[0101] 在一种实施方式中，无锡的水解和缩合催化剂为具有8-18个碳原子的长链的线性或支化的脂族羧酸，其在与包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的聚烯烃的混合期间提供均匀的分散和由此的更好的催化活性。另外，这里也可使用无锡的包含较短链的二酸，例如非限制性实例琥珀酸和己二酸，作为无锡的水解和缩合催化剂，以在不使用锡化合物的情况下提供类似水平的改善的催化活性。

[0102] 所述有机羧酸通常与包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的硅烷和任选的其它成分(例如抗氧化剂、自由基引发剂和/或载体)混合，并且长期(例如1日至约4年，和更特别地约1月至约2年)储存。因此，包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的硅烷和任选的其它成分的混合物需要是储存稳定的。在含羟基的化合物和包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的硅烷的存在下有机羧酸的混合物可导致差的保质期，因为有机羧酸可与混合物的其它成分反应。例如，可用含羟基的化合物在产生水的情况下使所述有机羧酸酯化。水随后与包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的硅烷反应而形成硅烷醇，其进一步缩合形成包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的硅烷的硅氧烷。包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的硅烷为脱水剂，其消耗在酯化反应期间形成的水，从而驱动所述酯化反应。有机羧酸也可与包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的硅烷直接反应而形成-Si-O-C(=O)-基团和含羟基的化合物。所述含羟基的化合物然后可与-Si-O-C(=O)-基团的羰基反应形成硅烷醇和酯。所述硅烷醇缩合形成硅氧烷和水。

[0103] 在一种实施方式中，含有包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的硅烷、有机羧酸和任选的其它组分的组合物的储存稳定性使用红外(IR)光谱法确定。该方法包括在制备后的一小时获得含有包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的硅烷、有机羧酸和任选的其它组分的组合物的红外光谱，其中所述光谱是以吸收单位计的。确定在 $1785-1710\text{cm}^{-1}$ 区域内的指认为所述酸的羰基的羰基伸展频率的相对峰面积(deconvoluted area)，称之为 $A_0$ 。在储存称之为时间t的一段时间之后获取包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的硅烷、有机羧酸和任选的其它组分的组合物的第二光谱。确定在 $1785-1710\text{cm}^{-1}$ 区域内的指认为所述酸的羰基的羰基伸展频率的相对峰面积并将其称之为 $A_t$ 。反应的有机羧酸化合物的百分比使用如下方程确定：

[0104] 反应的有机羧酸百分比 =  $[(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\%$ 。

[0105] 吸收峰的解卷积可通过将吸收峰曲线拟合为高斯函数而完成的，然后测量从光谱

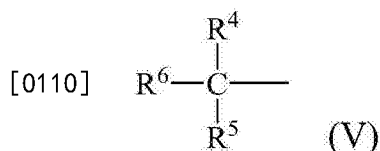
的基线至吸收峰顶的高斯函数拟合的曲线的面积。

[0106] 如果在约1个月的储存后通过用100%减去反应的有机酸的百分比而确定的未反应的有机羧酸的百分比为约80%-约100%，更优选地在约1年的储存后为约80%-约100%，且甚至更特别地在约1年的储存后为约90%-约100%，则包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的硅烷、有机羧酸和任选地其它组分的混合物是储存稳定的。

[0107] 在一种实施方式中，在包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的硅烷和任选地其它组分的存在下具有改善的储存稳定性的有机羧酸的结构中 $\alpha$ -碳羧酸基团包含三个烷基。所述 $\alpha$ -碳原子上的三个烷基提供抑制与含羟基的化合物和包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的硅烷两者的反应的位阻。具体地，对含羟基的化合物和包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的硅烷反应具有改善的稳定性的有机羧酸具有通式(III)：



[0109] 其中G为具有6-18个碳原子的一价烃基团且具有式(V)：



[0111] 其中 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 各自独立地为具有1-15个碳原子的烷基，条件是 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 基团中的碳原子之和为5-17个碳原子， $a$ 为0且 $b$ 为1。对包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的硅烷具有改善的稳定性的代表性和非限制性的有机羧酸包括2,2-二甲基己酸、2-乙基-2,5-二甲基己酸、2,2-二甲基辛酸和2-乙基-2,11-二甲基十二烷酸。

[0112] 用作无锡的水解和缩合催化剂的有机羧酸将典型地在第一实施方式中以约0.0003-约5.0重量%的量、在第二实施方式中以约0.05-约1.0重量%的量、在第三实施方式中以约0.1-约0.5重量%的量存在，基于聚烯烃的重量。

[0113] 在本文的一种实施方式中，所述有机羧酸可与任选的自由基引发剂一起存在于之前的接枝反应的反应混合物中，其中所述有机羧酸作为催化剂可包括于或者可不包括于接枝反应步骤中，而可仅在交联反应中当使包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃通过暴露于湿气而交联时作为无锡的水解和缩合催化剂用于稍后应用而存在。

[0114] 可替代地，可在暴露于湿气的步骤之前和/或期间向包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的聚烯烃中加入所述有机羧酸。正如本领域技术人员会理解的，根据期望的聚烯烃的交联度、根据工艺限制和/或意图由交联的聚合物制造的期望的制品或产品本领域技术人员可预计暴露于湿气的步骤的完成，。

[0115] 在一个实例中，这样的湿气可包括比大气湿度高的湿气，例如将水加入至如下得到的反应混合物中：将包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的聚烯烃在水中以适合实现交联的时间段或者实现引发包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的聚烯烃的交联的时间段(例如约30秒-约100小时，更具体地约30秒-约6小时，最具体地约30秒-约4小时)且在室温下或者最高约100℃的高温下接枝反应或浸没，或者将包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的聚烯烃放入其中所述湿气为蒸汽形式的蒸汽浴中。

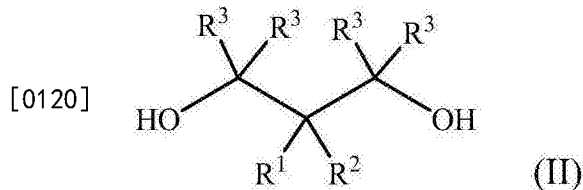
[0116] 在本文的一种非限制性实施方式中，反应(I)的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己

硅烷是通过使拥有烯属不饱和部分和至少两个烷氧基(各烷氧基独立地包含最多约8个碳原子)的硅烷(烯属不饱和的烷氧基硅烷)与二醇反应的方法制成的。

[0117] 在一种实施方式中,包含至少两个烷氧基的烯属不饱和的硅烷选自乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷和乙烯基甲基二乙氧基硅烷。

[0118] 在另一实施方式中,烯属不饱和的烷氧基硅烷是这样的:至少两个烷氧基独立地选自甲氧基、乙氧基、丙氧基和异丙氧基。在一种更具体的实施方式中,烯属不饱和的烷氧基硅烷为烯属不饱和的三烷氧基硅烷,其中烷氧基为甲氧基或乙氧基。

[0119] 在一种实施方式中,本文使用的1,3-二醇具有通式(II):



[0121] 其中

[0122]  $R^1$ 为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢;且

[0123]  $R^2$ 为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者5-8个碳原子的环烷基;且

[0124]  $R^3$ 每次出现时独立地为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢。

[0125] 以上关于1,3-二醇而给出的结构在本文将称之为1,3-二醇,其以与两个OH基团相关的特定烃或者基团为前缀。1,3-二醇的一些非限制性实例包括选自新戊基二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-己基-1,3-丙二醇及其组合的那些。更具体地,在包含羟基的两个碳原子之间的碳原子上具有支化点的1,3-二醇更适合于制造烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷。这样的支化的1,3-二醇包括新戊基二醇、2-甲基-1,3-丙二醇及其组合。

[0126] 如上所述,本文已经预料不到地发现,在反应(I)中,当1,3-二醇对具有至少两个可被酯化的烷氧基的烯属不饱和的硅烷的烷氧基-甲硅烷基的摩尔比为约0.5-约3、更特别地约1-约2时,可在所述硅烷上产生具有所示优势的环部分以形成本文所述的[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构,该结构用于所述接枝的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物的接枝和随后的交联。

[0127] 在一种实施方式中,本文所使用的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物的桥联部分的含量必须保持足够低以阻止会导致本文组合物凝胶化的过大的分子量和交联。在一种实施方式中,存在小于约50重量%的包含桥联部分的硅烷,更特别地小于约30重量%的桥联部分,基于在如本文所述的反应(I)的反应产物中产生的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物的总重量。

[0128] 在本发明中描述的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的代表性实例包括2-甲基-3-(5-甲基-2-乙氧基-[1,3,2]-二氧杂环己硅烷-2-基氧基)-丙-1-醇、2-甲基-2-乙氧基-[1,3,2]-二氧杂环己硅烷、2,5-二甲基-2-乙氧基-[1,3,2]-二氧杂环己硅烷、2-甲氧基-2-乙氧基-[1,3,2]-二氧杂环己硅烷、2-甲氧基-5-甲基-2-乙氧基-[1,3,2]-二氧杂环己硅烷、2-甲氧基-5,5-二甲基-2-乙氧基-[1,3,2]-二氧杂环己硅烷、5-异丙基-2-甲氧基-2-乙氧基-[1,3,2]-二氧杂环己硅烷和5-己基-2-甲氧基-2-乙氧基-[1,3,2]-二氧杂环己硅烷。

[0129] 这里要理解,在反应(I)中本领域技术人员所利用的合成方法可导致多种烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物的分布,其中为了在硅烷产物中产生环部分或者环状和桥联部分的混合物的目的而利用初始组分的混合物。此外,应理解,这些环部分或者环状和桥联部分的的水解产物和/或缩合物可包括本文的硅烷作为制造该包含环部分的硅烷和包含环状和桥联部分的硅烷的大多数方法的副产物。而且,部分的水解产物和/或缩合物可在包含环部分或者包含环状和桥联部分的硅烷的储存时,特别地在潮湿条件中产生或者在其中在其制备之后未完全除去其制备残留的残余水的条件下产生。另外,该包含环状的或者环状和桥联的硅烷的部分至大量水解可通过将适当化学计量的或者过多的水掺入本文描述的用于例如反应(I)中的硅烷的制备方法而有意制得。此外,包含环部分或者包含环状和桥联部分的硅烷的硅氧烷内容物可通过将适当化学计量的或者过量的水掺入本文描述的例如反应(I)的硅烷的制备方法中而有意制得。

[0130] 可包含本文描述的反应(I)的副产物和/或反应物的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物如果是液体,则可负载于载体(例如多孔聚合物、炭黑)或不止一种载体的混合物或者无机填料(例如二氧化硅、氧化铝、各种粘土等)上。通过将组合物负载在载体上,将其以固体形式输送至反应(II)的聚烯烃配制中。在另一实施方式中,载体将是填料的一部分,或者密切地吸收到填料之上或之内,或者化学键合至填料。

[0131] 本文描述的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷可通过如下方法制成:使拥有烯属不饱和部分和至少两个烷氧基的硅烷与1,3-二醇反应。如上所述,这些烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷可通过在有催化剂的情况下或在无催化剂的情况下包含至少两个烷氧基的烯属不饱和的硅烷与1,3-二醇的酯交换而制备,通过烷氧基与1,3-二醇的酯化而产生烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物。

[0132] 这些烷氧基硅烷与1,3-二醇的酯交换可在有催化剂的情况下或者在无催化剂的情况下进行。如果使用催化剂,则它可为酸,例如本文描述的脂族羧酸和二羧酸,碱,或者甚至过渡金属催化剂。其它合适的酸催化剂为氢氯酸、对甲苯磺酸等。典型的碱催化剂为甲醇钠和乙醇钠。合适的过渡金属催化剂为钛酸四异丙基酯、含钛的螯合物、烷醇锆(烷氧基锆, zirconium alkoxide)和含锆的螯合物。可在如本文描述的反应(I)中利用的催化剂的量可由本领域技术人员设定,但是通常可包括约0.01-约2重量%的催化剂,基于在本文描述的反应(I)中的反应物的总重量。

[0133] 在本发明的一种实施方式中,烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物可通过使包含至少两个烷氧基的烯属不饱和硅烷和1,3-二醇的催化混合物在同时蒸馏的情况下反应而制备。所述反应导致在烷氧基官能的硅烷反应物的硅原子的一个或多个烷氧基选择性地与二醇的醇交换。所述反应通过将较易挥发性的副产物醇通过蒸馏除去而驱动。合适的催化剂包括酸,例如对甲苯磺酸、硫酸、氢氯酸、氯乙酸、磷酸、它们的混合物等;碱,例如乙醇钠;以及含过渡金属的催化剂,例如烷醇钛、含钛的螯合物、烷醇锆、含锆的螯合物、及其混合物。本文中应理解,所利用的任何催化剂可在本文描述的接枝反应之前系统地除去。

[0134] 在本发明的又一实施方式中,烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物可通过如下方法制备:在第一实施方式中以每摩尔待酯交换的烷氧基-甲硅烷基至少约0.5摩尔二醇的摩尔比、在第二种实施方式中对于三烷氧基硅烷以约0.5-约1.5的摩尔比、以及在第三

种实施方式中对于三烷氧基硅烷以约1.0-约1.5,对包含至少两个烷氧基的烯属不饱和硅烷和1,3-二醇的混合物进行催化。在前述的各种实施方式中,反应温度可在约10°C-约200°C的范围内、和在另一实施方式中约30°C-约90°C,同时保持约0.1-约2000mm Hg绝对值的压力、和在另一实施方式中保持约1-约80mm Hg绝对值的压力。可采用过多的二醇以增大反应速率。反应(1)的时间段可为约30分钟至约48小时、更特别地约1小时至约8小时。

[0135] 在另一实施方式中,烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物可通过在催化剂的存在下在期望的反应温度下且在真空下向烯属不饱和的烷氧基硅烷中缓慢地加入二醇而制备。如果期望,可采用中和步骤以中和可能已经采用的任何酸或碱催化剂,从而改善产物的储存。

[0136] 可通过蒸馏将烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物进一步纯化以除去副产物和未反应的反应物。所述进一步纯化将增大烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物中的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的摩尔量,这产生与湿气更具反应性的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物。

[0137] 任选地,可在本文的反应(1)中使用惰性溶剂。本文的溶剂可充当稀释剂、载体、稳定剂、回流助剂或加热剂。通常,可使用任何惰性溶剂,即不参与所述反应或者不利地影响所述反应的溶剂。在一种实施方式中,溶剂为在标准条件下为液体且具有低于约150°C的沸点的那些。实例包括芳烃类、烃类、醚类、疏质子溶剂、和氯化烃溶剂,例如甲苯、二甲苯、己烷、丁烷、二乙醚、二甲基甲酰胺、二甲亚砷、四氯化碳、二氯甲烷等。

[0138] 在本发明的另一实施方式中,烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷组合物可通过如下制备:以适当的比率连续地预混合包含至少两个烷氧基的烯属不饱和的硅烷、二醇和催化剂(当使用时)的流物流,并且然后将预混合的反应物引入在期望的反应温度和真空条件下运行的反应性蒸馏系统中,在一种实施方式中,引入薄膜蒸馏装置中。在薄膜中在真空下进行所述反应加快了醇副产物的除去并且提高了酯交换反应速率。副产物醇从所述膜中的蒸馏和除去将反应的化学平衡转向有利于期望产物的形成且使不期望的副反应最小化的方向。

[0139] 本文的方法的前述实施方式包括如下步骤:

[0140] a)在薄膜反应器中使包括包含至少两个烷氧基的烯属不饱和的硅烷、1,3-二醇和催化剂的薄膜反应介质反应以提供烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷和副产物醇;

[0141] b)使所述副产物醇从所述薄膜蒸发以驱动所述反应;

[0142] c)回收烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷反应产物;

[0143] d)任选地,通过冷凝回收所述副产物醇;和

[0144] e)任选地,中和所述烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷反应产物以改善其储存稳定性。

[0145] 在前述的连续薄膜方法中使用的1,3-二醇对包含至少两个烷氧基的烯属不饱和的硅烷反应物的摩尔比将取决于期望被1,3-二醇所取代的烷氧基的数量。在薄膜方法的一种实施方式中,使用约1的化学计量当量摩尔比,其中一个二醇取代两个烷氧基。通常,对于该实施方式的实践,1,3-二醇对包含至少两个烷氧基的烯属不饱和的硅烷的摩尔比可在约95-约125%的待酯交换的各烷氧基-甲硅烷基的化学计量当量的范围内变化。在具体的实施方式中,1,3-二醇对包含至少两个烷氧基的烯属不饱和的硅烷的摩尔比可在约100%-约

110%的化学计量当量的范围内。在另一实施方式中,所述摩尔比可在约100%-约105%的1,3-二醇对包含至少两个烷氧基的烯属不饱和的硅烷的摩尔比的化学计量当量的范围内。本领域技术人员将认识到,可采用过多的1,3-二醇以增大反应速率,但是这在进行薄膜中的反应时通常是没有显著优势的且只是增加费用。本文应理解,可在任何本文描述的反应(I)中使用前述量。

[0146] 形成所述膜的设备和方法可为任何本领域已知的那些。典型的已知装置包括降膜或刮膜蒸发器(falling film or wiped film evaporators)。最小的膜厚和流速将取决于膜形成表面的最小润湿率。最大的膜厚和流速将取决于所述膜和设备的溢流点。所述醇从所述膜的蒸发通过对所述膜进行加热、通过降低所述膜上方的压力、或者通过两者的组合而实现。优选的是,采用适度的加热和降低压力以形成烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的反应产物。用于运行薄膜方法的最佳温度和压力(真空)将取决于在该方法中使用的具体的初始的烯属不饱和硅烷的烷氧基和1,3-二醇。将参考示例性实施方式更具体地描述本发明。然而,应该指出,本发明不只限于以下示例性实施方式。

[0147] 如果期望,则任选地可在本发明中利用链转移剂使在将烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷反应产物接枝至聚烯烃中使用的自由基引发剂的任何部减活,该自由基引发剂在反应(II)完成至期望程度之后保持未反应。合适的链转移剂的实例包括十二烷基硫醇、叔丁基硫醇、正丁基硫醇、辛基硫醇和 $\alpha$ -甲基苯乙烯。链转移剂抑制交联反应并允许硅烷接枝反应有效地进行。

[0148] 根据本发明的实施方式,链转移剂可为链烷烃,例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷和戊烷; $\alpha$ -烯烃,例如丙烯、1-丁烯和1-己烯;醛,例如甲醛、乙醛和正丁基醛;酮,例如乙酮、甲乙酮和环己酮;芳族烃,和氯代烃。

[0149] 进一步地,当使用这样的链转移剂时,它可以约0.01-约0.5重量%的量存在,基于聚烯烃的重量。根据另一实施方式,可以约0.03-约0.1重量%的量使用所述链转移剂,基于聚烯烃的重量。

[0150] 如上所述,将所述硅烷引入到在反应(II)中欲交联的聚烯烃的结构中通常应该在基本无水的条件下完成以预防任何大量的接枝到聚烯烃上的[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的过早水解和缩合。只有在已经将所选择的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷或组合物化学接枝到所选择的聚烯烃之后,才会将可交联的组合物暴露于将导致水解和缩合的湿气来源,由此聚烯烃将通过接枝的[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构而变成交联的。

[0151] 所述交联产生了通过本文描述的方法制成的硅烷交联的聚烯烃。

[0152] 任选地,在本发明中可掺入发泡剂以制造聚烯烃泡沫体。所述发泡剂为在大于约140°C的温度下分解产生气体的发泡剂。根据另一实施方式,发泡剂在约170°C-约220°C分解产生气体。根据另一实施方式,发泡剂为偶氮二甲酰胺、二亚硝基戊亚甲基四胺、*p,p'*-氧代双(苯磺酰基酰肼)、*N,N'*-二甲基-*N,N'*-二亚硝基四邻苯二酰胺等,或者物理发泡剂,例如烃(例如丁烷、戊烷)和卤代烃(例如氯代甲烷)。可单独地或者以其任何组合使用以上列举的发泡剂。根据另一实施方式,发泡剂为偶氮二甲酰胺。偶氮二甲酰胺因其良好的热稳定性和合适的分解温度而是特别有利的。

[0153] 发泡剂的量可根据例如最终泡沫成形制品所需的膨胀度在宽范围内变化。通常,发泡剂以至少约0.1重量%的量存在,基于聚烯烃的重量。根据另一实施方式,发泡剂可以

约1-约30重量%的量存在,基于聚烯烃的重量。

[0154] 当利用热分解的发泡剂时,用于将烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构引入待交联的聚烯烃的结构中的自由基引发剂有利地具有和发泡剂的分解温度相同或不同的分解温度,由此在发泡剂分解的同时进行分解。一种实施方式的自由基引发剂可为具有大于约140℃的分解温度(例如约170℃-约220℃范围内的分解温度)的有机过氧化物。

[0155] 任选地,在本发明的组合物中可包括一种或多种已知的和常规的添加剂,其包括例如炭黑、滑石、碳酸钙、起泡剂、润滑剂、抗氧化剂、增容剂、矿物填料、阻燃添加剂、抑制由紫外线引起的劣化的稳定剂、抑制由重金属引起的劣化的稳定剂、着色剂、填料、增塑剂、加工助剂、颜料、热稳定剂、增容试剂、三水合氧化铝、氢氧化镁、沸石、白垩、云母、二氧化硅或硅酸盐、和抵抗电压的稳定剂。

[0156] 根据本发明的另一实施方式,着色剂可为镉黄、喹吡啶酮红、钴蓝、镉红、氧化铁红、氧化钛、氧化锌或炭黑;成核剂可为滑石、硅藻土、碳酸钙、硬脂酸锌或硬脂酸铝;润滑剂可为链烷烃或硬脂酸;稳定剂可为2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮或2,6-二叔丁基羟基甲苯;阻燃剂可为氧化铈或氯代链烷烃;填料可为氧化钙、氧化镁、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铈、硫酸钡、碳酸镁、碳酸钙、二氧化硅、高岭土或滑石;起泡助剂可为氧化锌、硬脂酸锌或辛酸锌,且劣化抑制剂可为以本领域通常使用的量的叔丁基对甲酚或硫代丙酸二月桂酯。

[0157] 根据本发明的另一实施方式,可使用用于改善阻燃性或者作为用于交联的水的内部来源的矿物,例如三水合氧化铝、氧化镁、沸石,或者矿物填料,如白垩、滑石、云母、二氧化硅、硅酸盐或炭黑。

[0158] 依据发明的方法的另一实施方式,聚烯烃的交联通过包括如下步骤的方法实现:

[0159] a)在基本无湿气的条件下组合:

[0160] (i)聚烯烃,

[0161] (ii)烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷,

[0162] (iii)自由基引发剂和,

[0163] 任选的(iv)有机羧酸水解和缩合催化剂,其在使包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的可交联的聚烯烃暴露于湿气时用于所得的包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的可交联的聚烯烃的交联反应;

[0164] (b)在高于聚烯烃(i)的晶体熔点的温度下加热得自步骤(a)的组合物以将硅烷(ii)接枝至聚烯烃(i);以及

[0165] (c)将由步骤(b)产生的产物暴露于湿气以实现包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃的水解和缩合,从而提供硅烷交联的聚烯烃。

[0166] 依据另一示例性实施方式,在前述方法中的步骤(a)可通过如下实施:(a1)组合聚烯烃(i)、烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)和自由基引发剂(iii)以提供其中将烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)和自由基引发剂(iii)物理掺入聚烯烃(i)中的预共混物;和(a2)组合由步骤(a1)产生的预共混物和催化剂(iv)。在进行(a1)中,如果期望,可组合烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)和自由基引发剂(iii)以形成混合物,之后将所得的混合物和聚烯烃(i)组合以形成预共混物。

[0167] 在进行步骤(a2)中,如果期望,可组合聚烯烃(i)和有机羧酸催化剂(iv)以提供混合物,之后将所得的混合物与由步骤(a1)产生的预共混物组合。



[0168] 如上所述,聚烯烃(i)可为硅烷在交联之前引入其中的任何聚烯烃或聚烯烃的组合。聚烯烃(i)典型地以粒料或粒状形式提供。

[0169] 根据本发明的适合于接枝至聚烯烃(i)且与聚烯烃(i)交联的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)包括烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷或由如上所述的其制造产生的包含烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的组合物。

[0170] 使用的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)的量将是在随后的交联反应中提供期望的交联度的量。烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)的量是基于聚烯烃(i)(例如聚乙烯)的重量,且在狭义上并非关键的,并可以为约0.1-约10重量%的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii),基于聚烯烃(i)的重量。根据另一实施方式,烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷在约0.5-约3重量%的范围内,基于聚烯烃(i)的总重量。在本文的一种非限制性实施方式中,聚烯烃(i)的重量为重量%至重量%,更特别地约89.9重量%-99.9重量%,基于聚烯烃(i)和烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)的总重量。根据又一实施方式,烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)在约0.5-约2.0重量%的范围内和其间的全部区间,基于聚烯烃(i)的总重量。本文中应理解,这些前述的量同样适用于本文描述的任意接枝反应(II)。

[0171] 适合于引发将硅烷(ii)接枝到聚烯烃(i)上的自由基引发剂包括以上描绘的任何自由基引发剂。

[0172] 用作适合于使包含至少一种[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的聚烯烃交联的水解和缩合催化剂的有机羧酸包括以上描述的催化剂。

[0173] 在一种实施方式中,聚烯烃的交联通过包括如下步骤的方法而实现:

[0174] a)在基本无湿气的条件下组合:

[0175] (i)聚烯烃,

[0176] (ii)烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷,

[0177] (iii)自由基引发剂,

[0178] (iv)用作水解和缩合催化剂的有机羧酸,其当将包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的可交联的聚烯烃暴露于湿气时用于所得的包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的可交联的聚烯烃的交联反应,和

[0179] (v)用于稳定所述自由基引发剂的抗氧化剂,

[0180] (b)在高于聚烯烃(i)的晶体熔点的温度下加热得自步骤(a)的组合物以将硅烷(ii)接枝至聚烯烃(i);和

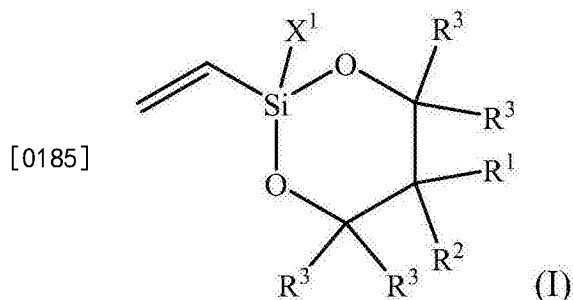
[0181] (c)将步骤(b)产生的产物暴露于湿气以实现包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃的水解和缩合,从而提供硅烷交联的聚烯烃,其中在步骤(a)中与聚烯烃组合之前,混合烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)、自由基引发剂(iii)、有机羧酸(iv)和抗氧化剂(v)以形成硅烷可接枝的组合物。在储存期间使用抗氧化剂(v)稳定自由基引发剂(iii)。

[0182] 抗氧化剂为阻止或修复氧化过程的任何物质,特别是当所述氧化通过氧气、有机过氧化物、有机过酸酯和偶氮化合物而促进或者对抗(抵抗,act against)自由基效应时。典型的抗氧化剂包括取代的酚和取代的多酚、苯二胺的衍生物、抗坏血酸、生育酚类、生育三烯酚、白藜芦醇、类黄酮、类胡萝卜素和羟氨基化合物。典型的抗氧化剂包括N,N'-二-2-丁

基-1,4-苯二胺、2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2,6-二-叔丁基苯酚、没食子酸丙酯、叔丁基对苯二酚和丁基羟基茴香醚。

[0183] 在另一实施方式中,硅烷可接枝的组合物包括约70-约99.79重量%、更特别地约76-约98.9重量%、和甚至更特别地约85-约98重量%的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii),约0.1-约10重量%、更特别地约0.5-约8重量%、和甚至更特别地约1-约5重量%的自由基引发剂(iii),约0.1-约10重量%、更特别地约0.5-约8重量%、和甚至更特别地约1-约5重量%的有机羧酸(iv),和约0.01-约10重量%、更特别地约0.1-约8重量%、和甚至更特别地约1-约5重量%的抗氧化剂(vi),所述重量%基于烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)、自由基引发剂(iii)、有机羧酸(iv)和抗氧化剂(vi)的重量之和。

[0184] 在又一实施方式中,硅烷可接枝的组合物包括具有通式(I)的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii):

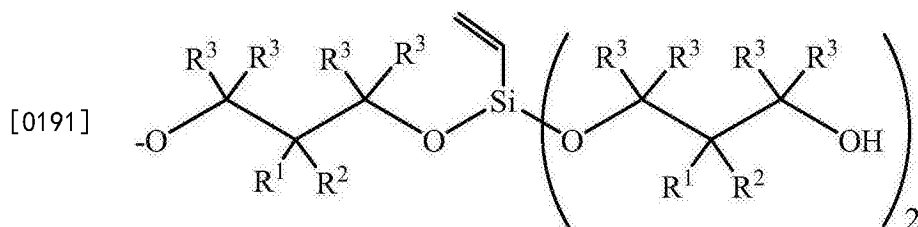
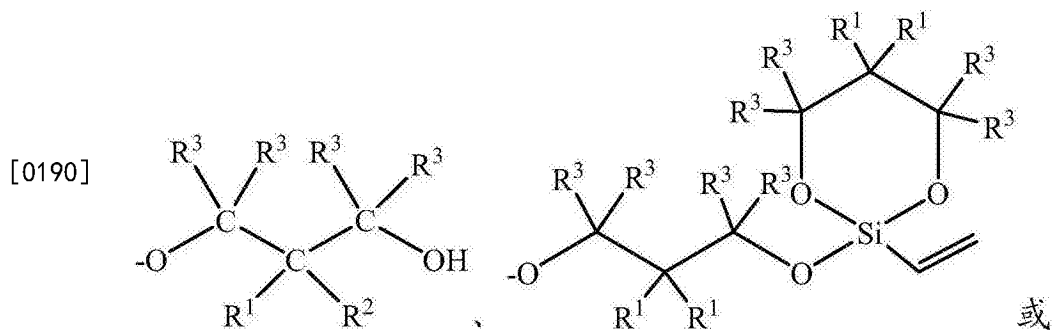


[0186] 其中R<sup>1</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢;

[0187] R<sup>2</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基、5-8个碳原子的环烷基或者氢;

[0188] R<sup>3</sup>每次出现时独立地为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢;

[0189] X<sup>1</sup>为甲基、-OR<sup>6</sup>,其中R<sup>6</sup>为1-8个碳原子的烷基,

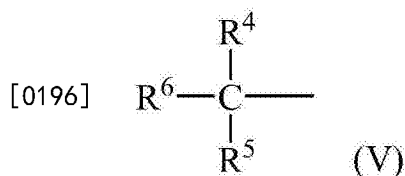


[0192] 其中R<sup>1</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢,R<sup>2</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基、5-8个碳原子的环烷基或者氢,且R<sup>3</sup>每次出现时独立地为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢;自由基引发剂(iii)选自有机过氧化物和有机过酸酯;有机羧酸(iv)具有式(III):



[0194] 其中G为包含最多28个碳原子的选自烷基、环烷基、烯基、环烯基、芳基、芳烷基和烷芳基的一价或多价的烃；且下标a和b独立地为整数，其中a为0或1，且b为1-3；且抗氧化剂(v)选自取代的酚、取代的多酚、抗坏血酸、苯二胺的衍生物、生育酚类、生育三烯酚、白藜芦醇、类黄酮、类胡萝卜素和取代的哌啶1-炔氧基(piperidine 1-oxy1)化合物。

[0195] 更具体地，可接枝的硅烷组合物包括具有通式(I)的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)，其中R<sup>3</sup>为氢，R<sup>1</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基或者氢，R<sup>2</sup>为1-6个碳原子的直链的或支化的烷基、5-8个碳原子的环烷基，自由基引发剂(iii)选自有机过氧化物和有机过酸酯，有机羧酸(iv)具有式(III)，其中G为具有6-18个碳原子的一价烃基团且具有式(V)：



[0197] 其中R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>各自独立地为具有1-15个碳原子的烷基，条件是R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>基团中的碳原子之和为5-17个碳原子，a为0且b为1，以及抗氧化剂选自取代的酚、取代的多酚、苯二胺的衍生物和取代的哌啶1-炔氧基化合物。

[0198] 在又一实施方式中，可接枝的硅烷组合物包括：至少一种烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)，其选自2-甲基-3-(5-甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷-2-基氧基)-丙-1-醇、2-甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、2,5-二甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、2-甲氧基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、2-甲氧基-5-甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、2-甲氧基-5,5-二甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、5-异丙基-2-甲氧基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷和5-己基-2-甲氧基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷；至少一种自由基引发剂(iii)，其选自过氧化苯甲酰、过氧化二氯苯甲酰、过氧化二丙酰、过氧异丁酸叔丁酯或过氧化月桂酰、过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基-过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基-过氧)己炔-3、过氧化二叔丁基、1,3-双(叔丁基-过氧异丙基)苯、过乙酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、2,5-二(过氧苯甲酸)己基-3、二过氧邻苯二甲酸二叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧)己烷、过氧马来酸叔丁酯、过氧异丙基碳酸叔丁酯；至少一种有机羧酸(iv)，其选自月桂酸、癸酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸、山萘酸、花生酸、12-羟基硬脂酸、蓖麻油酸、褐煤酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、2,2-二甲基己酸、2-乙基-2,5-二甲基己酸、2,2-二甲基辛酸和2-乙基-2,11-二甲基十二烷酸；以及至少抗氧化剂(v)，其选自取代的酚和取代的多酚。

[0199] 更特别地，可接枝的组合物包括包括：至少一种烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)，其选自2-甲基-3-(5-甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷-2-基氧基)-丙-1-醇、2,5-二甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、2-甲氧基-5-甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、2-甲氧基-5,5-二甲基-2-乙炔基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷、5-异丙基-

2-甲氧基-2-乙基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷和5-己基-2-甲氧基-2-乙基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷;至少一种自由基引发剂(iii),其选自过氧化苯甲酰、过氧化二丙酰、过氧异丁酸叔丁酯、过氧化月桂酰、过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基-过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基-过氧)己炔-3、过氧化二叔丁基、1,3-双(叔丁基-过氧异丙基)苯、过乙酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、2,5-二(过氧苯甲酸)己基-3、二过氧邻苯二甲酸二叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧)己烷、过氧马来酸叔丁酯和过氧异丙基碳酸叔丁酯;至少一种有机羧酸(iv),其选自2,2-二甲基己酸、2-乙基-2,5-二甲基己酸、2,2-二甲基辛酸和2-乙基-2,11-二甲基十二烷酸;以及至少抗氧化剂(v),其选自取代的酚和取代的多酚。

[0200] 在本文的一种实施方式中,载体聚合物(vi)可任选地原样(更特别地,作为固体)在本发明中使用,且应该与聚烯烃(i)相容。“相容”是指载体聚合物将不容易与烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)反应,且在后者的熔融温度下在聚烯烃(i)中将是可分散的或者可溶解的。合适的载体聚合物的实例是非吸湿的,即湿气的吸收是相当低的以使烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)的过早水解和缩合的可能性最小化。在任何情况下,任选的载体聚合物(vi)应该是基本不含水。通常,本发明的载体聚合物是粉末、颗粒或粒料形式的微粒。根据本发明的另一实施方式,所述微粒是以粒料形式的。

[0201] 载体聚合物(vi)必须能够物理掺入如上所述的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)中,同时仍保留其微粒和固体特性。三类合适的载体聚合物(vi)是多孔的海绵样载体聚合物、可溶胀的(可膨胀的,swellable)载体聚合物和包封材料(encapsulates)。

[0202] 多孔聚合物能够将烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)掺入孔中。适合于吸收烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)的多孔的海绵样载体聚合物可例如由多种高和低密度聚乙烯和聚丙烯制备。根据实施方式,载体聚合物可为乙烯醋酸乙酯(EVA)共聚物、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯或者线性低密度聚乙烯。多孔聚合物的孔体积足够大以保持相对大体积的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷。孔体积通常占多孔聚合物的约10%-约90%。根据本发明的另一实施方式,孔体积为约30%-约90%。所述孔的截面通常在约0.1-约0.5 $\mu\text{m}$ 的范围内,且孔径(cell size)通常为约1-约30 $\mu\text{m}$ 。这些多孔聚合物可吸收其重量约0.5-约3倍的硅烷。可以粉末、颗粒、或粒料形式使用多孔聚合物作为载体聚合物(vi)。合适的多孔聚合物是可市购的。

[0203] 可溶胀的聚合物能够通过使烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)溶胀而掺入烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)。载体聚合物(vi)也可选自容易被如下物质溶胀的聚合物:硅烷(iii)和任选的所述过氧化物、水解和缩合催化剂、稳定剂和其它添加剂,其中可将这些物质与烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)混合或者溶解于烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)以形成液体混合物。适合于该目的的一种聚合物为EVA,特别是具有约18-约45重量%的高醋酸乙酯含量范围的EVA。这样的可溶胀的载体聚合物可以颗粒、粉末、粒料或其它固体形式使用。根据本发明的另一实施方式,应该选择载体聚合物(vi)使得其在没有变湿或变粘的情况下可吸收的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)的量最小为约10重量%,基于载体聚合物(vi)的重量。

[0204] 实践中,已经发现包含约20%的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的合适的溶胀粒料可从由26%的醋酸乙酯单体制成的EVA制备。聚乙烯通常不适合作为可溶胀的载

体聚合物,因为它不容易吸收足够大量的硅烷。

[0205] 这里应理解,在一种实施方式中,使用的任何载体聚合物(vi)可不同于本文使用的聚烯烃(i)。

[0206] 第三类的载体聚合物(vi)为包封材料。烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷被包封,即用热塑性聚合物囊容纳。可在本发明中用作包封材料的合适的聚合物为聚烯烃。合适的聚烯烃可为具有2-6个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的均聚物或两种 $\alpha$ -烯烃的共聚物。例如,烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)在载体聚合物(vi)中的包封将制得合适的固体形式的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)。

[0207] 一般地,所选择的载体聚合物(vi)的量为容纳以干的、容易处置的形式的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)和任选的一种或多种其它添加剂的期望量所需要的最小量。

[0208] 通常,在本发明的方法中将单独的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)或其与液体形式的其它添加剂一起吸收至载体聚合物(vi)中是通过将载体聚合物(vi)、硅烷(ii)和任选的其它添加剂滚筒共混(桶混,tumble blending)在一起完成的。例如,滚筒共混可以在Conus共混器中完成。如果不是全部的添加剂为液体,则首先应该将任何固体组分溶解在烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)中。所述共混在密闭体系中在氮气、二氧化碳或干空气的保护下进行以保持烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)基本不含水且使液体成分的蒸发最小化。任选地,在共混期间可施加热。进行共混的容器必须与烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)和其它添加剂是非反应性的。烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)和任何其它液体添加剂在载体聚合物(vi)中的吸收可在将烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)供给到混合或配混设备中之前进行。可以以基于载体聚合物(vi)重量的约0.5-约50重量%、在另一实施方式中约0.5-约10重量%、和在又一实施方式中约1.0-约2.5重量%、和其间的全部区间的量将被吸收到载体聚合物(vi)中的添加剂连同烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷(ii)一起掺入。

[0209] 本发明的方法可使用任何合适的设备进行。根据本发明的实施方式,所述方法可在其中对聚烯烃(i)和包含本发明的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷的固体载体聚合物(vi)进行机械加工例如捏合或配混的条件下进行。因此,所述方法可在例如挤出机中进行。用于制造交联的聚烯烃的这样设备的使用在美国专利No.5,112,919中详细解释,其内容通过引用以其整体并入本文。常见的挤出机为单或双螺杆型。可利用的其它设备可包括巴斯共捏合机(Buss Cokneader)或班拍里(Banbury)混炼机。这样的配混装备对于如下挤出机可为优选的:在该挤出机中进行接枝反应然后将包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃在交联和由其制造制品之前储存一段时间。

[0210] 如上所述的聚烯烃(i)和载体聚合物(vi)以熔融状态与如上所述的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷反应。

[0211] 将自由基引发剂(iii)掺入聚烯烃(i)中以引发接枝反应。

[0212] 任选地在高温下使由此制得的包含至少一个[1,3,2]二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃遭受湿气将经由组合的水解和缩合反应诱发包含至少一个[1,3,2]二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃的交联。大气湿气通常足以允许发生所述交联,但是交联速率可通过使用人工增湿的环境或者通过在液体水中的浸入而增加。而且,使包含至少一个[1,3,2]二氧杂环

己硅烷环结构的聚烯烃遭受结合的热和湿气将加快交联反应。可在高于约50°C的温度下实现所述交联。根据另一实施方式,所述交联通过使所述组合物于约85°C的温度和约50%-约90%的相对湿度暴露最高100小时、或者更特别地约30秒-约6小时、或者甚至更特别地约30秒-约4小时而进行。这里应理解,可在本文描述的任何交联反应(III)中使用前述温度。可在对于暴露于湿气就足够的本文的任何反应(III)中使用任意量的包含至少一个[1,3,2]二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃,但是在一种非限制性实施方式中,包含至少一个[1,3,2]二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃的量使得其可为反应(III)的反应混合物的约25重量%-约100重量%、更特别地约50重量%-约95重量%。湿气的量可为反应(III)的反应混合物的约0.01重量%-约5重量%、更特别地约0.1重量%-约2.0重量%。

[0213] 可替代地,可期望将本发明的可交联的聚合物在使其交联和制造产品之前储存一段时间,因此在包含至少一个[1,3,2]二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃的制造期间不应加入水解和缩合催化剂(iv)。而是,有机羧酸(水解和缩合催化剂(iv))应该在交联反应步骤与包含至少一个[1,3,2]二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃混合。

[0214] 在本文的一种实施方式中,提供硅烷可交联的聚烯烃组合物,其包括包含至少一个[1,3,2]二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃(例如本文描述和/或制造的那些)和用作水解和缩合催化剂的至少一种有机羧酸。

[0215] 可向其中施加所述硅烷交联的聚烯烃的一些应用作为组合物用于管、泡沫、电线和电缆的绝缘体、生活用水管道、近海石油和天然气管路,以及用于化学品、淤浆、污物等的输送。

[0216] 以下的非限制性实施例是对本发明的进一步解释。

[0217] 实验

[0218] 实施例1.硅烷的制备

[0219] 通过以下方法制备硅烷A:向装备有奥尔德肖五板蒸馏塔(Oldershaw five plate distillation column)、短程蒸馏头和加料漏斗的3L圆底烧瓶中加入633.8克(2.22摩尔)的乙烯基三乙氧基硅烷(Silquest®A-151,可从GE Silicones获得)、4.7克的磺化离子交换树脂(Purolite CT-275催化剂,可从Purolite Co., Inc.获得)和300.0克(2.22摩尔)的1,3-丁二醇(可从Sigma-Aldrich Chemical Co.获得)。将所述烧瓶的内容物在约60mm Hg的真空下加热至约40°C。缓慢增加真空度以保持乙醇的稳定蒸馏。继续蒸馏直至完全真空,且获得约60°C的釜(罐, pot)温。然后,容许所述材料以约12小时冷却并过滤,产生约536.0g的硅烷A。

[0220] 硅烷A通过核磁共振(NMR)光谱法在以14.1T的场强下运行的Bruker AVANCE 600光谱仪上进行分析,1H的共振在600MHz处。将所述样品置于10mm的NMR管中并用0.1M的Cr(AcAc)<sub>3</sub>/CDCl<sub>3</sub>稀释至0.05M的最终浓度。在45度的脉冲宽度和30%的占空比(13C:5s的延迟,1.65s的AQ;29Si:10s的延迟,1.42s的AQ)的情况下使用反门控去偶脉冲序列。所述样品的<sup>13</sup>C NMR分析表明键合至Si的有机官能基团的主要信号与乙烯基三烷氧基硅烷相关。发现所述烷氧基团(主要为乙烯基三烷氧基硅烷)或者桥联两个Si原子,通过连接至同一Si原子而形成环,或者在一端连接一个Si原子而另一端是自由的。<sup>13</sup>C NMR的化学位移归属如下:δ136.9-134.1ppm,强度1.00,C=C的碳;δ129.14-129.27ppm,强度1.00,C=C的碳;δ70.02-69.85ppm,强度1.24,-OCH<sub>2</sub>的环状形式的键合至硅原子的碳(两个);δ64.85-64.85,强度,-

CH<sub>2</sub>OH的碳;δ62.92-61.64,强度2.55,-OCH<sub>2</sub>的桥联形式的键合至硅原子的碳(两个)。产物的FTIR光谱显示如下主峰:在361cm<sup>-1</sup>(宽)处由于OH伸缩引起的主峰、1600cm<sup>-1</sup>处由于C=C伸缩引起的主峰、1088和1044cm<sup>-1</sup>处由于COH和COSi伸缩引起的主峰。GPC具有770的Mn的宽的单峰。GC/MS具有94的m/e的峰(2-甲基-1,3-丙二醇),和374的m/e,化合物在通过-OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-桥联基团键合在一起的2-乙基-5-甲基-[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构部分包含两个硅原子。

[0221] 实施例2-5、对比例A

[0222] 表1描述了用于研究的初始材料。除非另外规定,全部材料原样使用。

[0223] 表1成分

[0224]

化学名称	描述	供应商
2-甲基-3-(5-甲基-2-乙基-[1,3,2]二氧杂环己硅烷-2-基氧基)-丙-1-醇	以作为包含桥联部分和 2-甲基-1,3-丙二醇的组合物提供的产品,称之为硅烷 A	实验室制备
丁基化的羟基甲苯	BHT, 抗氧化剂	Fisher Scientific
二叔丁基过氧化物	液体过氧化物	Sigma-Aldrich
过氧化二异丙苯	固体, 95%晶体过氧化物	Akzo Nobel Polymer
1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷,	TMCH (Luperox <sup>®</sup> 231, 92%)	Sigma-Aldrich
二月桂酸二辛基锡	DOTDL	Vertellus Performance Materials
二月桂酸二丁基锡	DBTDL, 95%	Sigma-Aldrich
2-乙基-2,5-二甲基-己酸	VA-10	Hexion Specialty Chemicals
己二酸	ADA, 二元酸, 99.6%, pKa 为 4.43 和 5.41	Sigma-Aldrich
反式乌头酸	ACA, 三元酸, 98%, pKa 为 2.80 和 4.46	Sigma-Aldrich
癸酸	DEA, 96%, pKa 为 4.9	Sigma-Aldrich
2,2-二甲基-丁酸	DMBA (96%)	Sigma-Aldrich
线性低密度聚乙烯	LL318, 密度= 0.918 g/cc 熔体流动= 2.7 g/10 分钟	Baskem

[0225] 交联的聚乙烯(XLPE)的制备由如下组成:硅烷接枝的聚乙烯的合成,

[0226] 随后在水的存在下在95°C的温度下使硅烷接枝的聚乙烯固化4小时。

[0227] 硅烷接枝的聚乙烯的合成

[0228] 硅烷接枝的聚乙烯的合成由如下组成:通常称之为硅烷调和物(silane cocktail)的可接枝的硅烷组合物的制备,随后是硅烷调和物和聚乙烯的反应。全部的化学品按供应时使用。

[0229] 可接枝的硅烷组合物通过在环境温度下混合所述成分制备。所述组合物呈现在表2中。

[0230] 表2. 硅烷调和物的化学组成。

[0231]

可接枝的硅烷组合物的配方	硅烷 A, 克	抗氧化剂, BHT, 克	过氧化物, 过氧化二叔丁基, 克	过氧化物, 过氧化二异丙苯, 克	酸, VA-10, 克	硅烷调和物中乙烯基含量的%
实施例 2	97.59	0.04	1.67	---	0.7	9.5
实施例 3	91.22	0.05	---	4.73	4	8.9

[0232] 使用前将聚乙烯在空气烘箱中在80℃的温度下干燥4小时。在烘箱的干燥烧杯中, 在室温在氮气下搅拌乙烯基硅烷、过氧化物、抗氧化剂和催化剂以制得均匀溶液(可接枝的硅烷组合物)。将干燥的聚乙烯(200克)和硅烷可接枝的组合物(4克)放入玻璃广口瓶中并通过使用双辊磨机(开炼机, mill)连续地旋转所述广口瓶过夜而充分共混。

[0233] 然后使可接枝的硅烷组合物(硅烷调和物)涂覆的聚乙烯颗粒在一定的温度分布(profile)下行进通过DSM微型挤出机以制造硅烷接枝的聚乙烯。在高温挤出过程中, 硅烷分子的乙烯基双键与聚乙烯自由基反应, 该聚乙烯自由基是在聚乙烯和来自过氧化物的自由基的反应之后产生的。

[0234] 微型挤出机在进料区、混合区、模头区处的温度分布分别为190℃、210℃和210℃。所述微型挤出机具有附接于模头的回流阀。当所述回流阀打开时, 迫使熔融聚合物通过连接进料区的加热的通道。通过打开回流阀一定时间, 熔融聚合物可在微型挤出机的进料区和模头区之间循环。

[0235] 因此, 通过打开回流阀一定的时间间隔, 来自模头区的熔融聚合物可再循环至进料区, 这提供更长的混合和反应时间。硅烷调和物涂覆的聚乙烯颗粒的进料时间和接枝反应时间分别为45秒和1分钟。一旦实现期望的混合和反应量, 就可关闭所述回流阀, 其容许所述熔融聚合物以单股线料从模头中出来。使用微型注塑模具的转移装置从微型挤出机收集聚合物熔融物并将熔融的聚合物转移到狗骨头形的注塑模具中。将转移装置和注塑模具分别设置在210℃和60℃的温度下。

#### [0236] 交联的聚乙烯的合成

[0237] 如下描述交联的聚乙烯(XLPE)的合成: 将从微型注塑模具中获得的硅烷接枝的聚乙烯的ISO 527-2-5A狗骨头形样品放置在95℃温度下的热水浴中4小时以固化和制造XLPE。

#### [0238] 机械性质的测量-拉伸试验

[0239] 固化后, 将狗骨头形的(ISO 527-2-5A)样品在试验前于21℃的温度和50%的湿度下放置过夜。拉伸试验使用安装有5KN的测力传感器的英斯特朗拉伸试验仪进行。可移动夹具的位移速率设置为2英寸/分钟。报告的数据是6次重复测量的平均值。

#### [0240] 交联密度-凝胶含量的测量

[0241] 凝胶含量XLPE样品根据描述于ASTM D 2765中的程序在190℃的温度下在索氏抽提仪中进行18小时。用于提取样品的非交联部分的溶剂是十氢化萘。所报告的数据是三次重复测量的平均值。

[0242] 来自交联的聚乙烯的分析结果呈现在表3中。

[0243] 表3. 硅烷交联的聚乙烯的结果。由拉伸试验获得的数据和XLPE的凝胶含量。



[0244]

实施例	样品	杨氏模量, psi	屈服拉 伸应力, psi	屈服能, in-lbf	断裂伸长 率(%)	凝胶含 量(%)
对比例 A	聚乙烯	16642±1040	1913±62	17.1±2.3	657±65	---
实施例 4	XLPE-1	19372±2239	2714±49	28.3±1.7	180±23	58±7
实施例 5	XLPE-2	20614±1975	2757±40	35±2.9	180±14	64±2

[0245] XLPE-1是使用实施例2的可接枝的硅烷组合物制造的交联的聚乙烯。XLPE-2是使用实施例3的可接枝的硅烷组合物制造的交联的聚乙烯。

[0246] 从表3获得的数据显示全部XLPE具有比纯的聚乙烯样品高的杨氏模量、屈服拉伸应力、屈服能和低的断裂伸长率。相比于其它的XLPE-2,包含最低量的催化剂的硅烷接枝的XLPE-1显示出相对较低的固化程度和机械性质。聚乙烯和可接枝的硅烷组合物的重量比例保持为每100克的聚乙烯2克可接枝的硅烷组合物。因此,每100g的聚乙烯中乙烯基的初始浓度比与

[0247] 实施例3的与可接枝的硅烷组合物共混的聚乙烯高。

[0248] 通常,本发明的烯属不饱和[1,3,2]-二氧杂环己硅烷相比于未交联的聚乙烯显示出改善的性能,并从挥发性有机化合物的量的减少来看提供显著的益处,而且不含锡化合物。

[0249] 实施例6-25,对比例B-D

[0250] 硅烷接枝的聚乙烯的合成由如下组成:制备硅烷调和物,随后硅烷调和物和聚乙烯反应。全部化学品按供应时使用。将聚乙烯在使用之前在空气烘箱中于80°C的温度下干燥4小时。在烘箱内干燥的40ml小瓶中,于50°C的温度下在氮气下搅拌乙烯基硅烷、过氧化物、抗氧化剂和催化剂以制造均匀溶液(可接枝的硅烷组合物或硅烷调和物)。可接枝的硅烷组合物的组成呈现在表4中。

[0251] 表4.可接枝的硅烷组合物

[0252]

可接枝的硅烷组 合物的配方	硅烷 A, 克	催化剂, 克	过氧化物, 克	抗氧化 剂, BHT	过氧化物 物类型	催化剂 类型
实施例 6	88.95	3.00	8.00	0.05	DICUP	VA10
实施例 7	92.95	3.00	4.00	0.05	DICUP	VA10
实施例 8	87.63	7.00	5.32	0.05	DICUP	VA10
实施例 9	88.95	3.00	8.00	0.05	TMCH	VA10
实施例 10	92.95	3.00	4.00	0.05	TMCH	VA10
实施例 11	86.98	7.00	5.97	0.05	TMCH	VA10
对比例 B	88.95	3.00	8.00	0.05	DICUP	DBTDL
实施例 12	88.95	3.00	8.00	0.05	DICUP	DEA
实施例 13	88.95	3.00	8.00	0.05	DICUP	DMBA
实施例 14	88.95	3.00	8.00	0.05	DICUP	ADA
实施例 15	88.95	3.00	8.00	0.05	DICUP	ACA

[0253] 以98:2重量百分比的比率取干燥的聚乙烯和硅烷调和物于玻璃广口瓶中并通过使用双辊磨机连续地旋转所述广口瓶过夜以充分共混。然后,使硅烷调和物涂覆的聚乙烯

颗粒在一定的温度分布下行进通过DSM微型挤出机以制造硅烷接枝的聚乙烯。在高温挤出过程中,硅烷分子的乙烯基双键和聚乙烯自由基反应,所述聚乙烯自由基是在聚乙烯和来自过氧化物的自由基的反应之后产生的。

[0254] 微型挤出机在进料区、混合区和模头处的温度分布当使用的过氧化物为过氧化二异丙苯和1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷时分别为215°C、220°C和220°C,以及170°C、170°C和175°C。微型挤出机具有附接于模头的回流阀。当所述回流阀打开时,迫使熔融的聚合物通过连接所述进料区的加热通道。通过打开回流阀一定时间,可使熔融的聚合物在微型挤出机的进料区和模头区之间循环。

[0255] 因此,通过打开回流阀一定的时间间隔,可使来自模头区的熔融的聚合物再循环至进料区,这提供较长的混合和反应时间。硅烷调和物涂覆的聚乙烯颗粒的进料时间和接枝反应时间分别为45秒和1分钟。一点实现期望的混合和反应量,就可关闭所述回流阀,其容许所述熔融的聚合物以单股线料从所述模头中出来。使用微型注塑模具的转移装置收集来自微型挤出机的聚合物熔融物并将该熔融的聚合物转移至狗骨头形的注塑模具。当使用过氧化二异丙苯和1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷时,所述转移设备分别设定在220°C和175°C的温度下。所述注塑模具设定在60°C的温度下。

[0256] 交联的聚乙烯(XLPE)的合成描述如下:从微型注塑模具获得的硅烷接枝的聚乙烯的ISO 527-2-5A狗骨头形试样在95°C的温度下的热水浴中放置4小时以固化和制造XLPE。

#### [0257] 机械性质的测量-拉伸试验

[0258] 固化后,将狗骨头形(ISO 527-2-5A)试样在测试前于21°C的温度和50%的湿度下放置过夜。拉伸试验使用安装有5KN的测力传感器的英斯特朗拉伸试验仪进行。可移动夹具的位移速率设置为0.2英寸/分钟。所报告的数据是6次重复测量的平均值。

#### [0259] 交联密度-凝胶含量的测量

[0260] 凝胶含量XLPE样品根据描述于ASTM D 2765中的程序在142°C的温度下在索氏抽提仪中进行18小时。用于提取样品的非交联部分的溶剂是对二甲苯。所报告的数据是三次重复测量的平均值。

[0261] 表5报告了来自交联的聚乙烯的分析数据。

[0262] 表5由拉伸试验获得的数据和XLPE的凝胶含量。

[0263]

实施例	用于制备交联的聚乙烯的可接枝的硅烷组合物	杨氏模量 (psi)	断裂伸长率 (%)	屈服应力 (psi)	凝胶含量 (%)
16	实施例 6	14528±444	207±11	1877±48	66.4±3.0
17	实施例 7	14524±801	195±10	1769±49	69.4±2.1
18	实施例 8	14662±486	205±17	1767±14	66.2±2.5
19	实施例 9	15060±606	152±7	2130±31	---
20	实施例 10	15495±514	166±15	1985±76	69.5±2.6
21	实施例 11	14873±896	151±6	2206±78	---
对比例 C	对比例 B	17176±406	185±15	1836±41	71.2±1.4
22	实施例 12	15937±471	172±6	1897±33	68.7±3.0

[0264]

23	实施例 13	15,757±392	167±8	1885±11	66.4±1.3
24	实施例 14	14,633±295	192±10	1836±16	68.2±1.9
25	实施例 15	14,325±344	184±18	1853±48	67.6±2.0
对比例 D	没有	14,037±456	720±50	1440±20	0.0

[0265] 呈现于表5中的数据显示由TMCH过氧化物制造的XLPE具有比由DICUP制造的那些高的模量和屈服应力和低的断裂伸长率。这是因为TMCH是二-过氧化物,而DICUP是单-过氧化物。因此,可用来将乙烯基硅烷接枝到聚乙烯上的自由基的总数在由TMCH制造XLPE的情形中比由DICUP制造的那些高。

[0266] 由包含二元酸(ADA)和三元酸(ACA)的可接枝的硅烷组合物(硅烷调和物)的模量和XPLE的凝胶含量接近于由单元酸VA-10获得的那些。ADA和ACA的熔点为151°C和190°C,其远高于水浴固化温度(95°C)。因此,这些酸催化剂在水浴固化过程时保持为固体且妨碍湿气扩散到材料本体中。另外,相比于液体酸例如DEA和DMBA,这些固体酸的质子离解率可能是低的。VA-10是液体酸并可具有弱的离解常数。

[0267] 表5的数据说明,本发明的交联的聚乙烯相对于原生聚乙烯(原始聚乙烯, virgin polyethylene)在固化性质上显示出显著改善。硅烷在固化期间也不产生挥发性有机化合物,因为交联的副产物(2-甲基-1,3-丙二醇)是在交联的聚乙烯基体内溶解的液体化合物。尽管固化性质比在用锡催化剂例如二月桂酸二丁基锡固化包含至少一个[1,3,2]-二氧杂环己硅烷环结构的聚烯烃时稍微要好,但是本发明的组合物不含锡化合物。

[0268] 尽管参考许多示例性实施例已经对本发明进行了描述,但是本领域技术人员会理解,可作出多种变化且用等价物替换其元素而不偏离发明范围。另外,可作出修改以使具体情况或材料适合于本发明教导而不偏离其本质范围。因此,意指本发明不受限于这里公开的任何具体的示例性实施方式。