



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I439476 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：098122710

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 03 日

(51)Int. Cl. : C08F255/02 (2006.01)

C08L51/06 (2006.01)

C08J9/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/03 英國

0812185.7

(71)申請人：道康寧公司 (美國) DOW CORNING CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：貝克 麥可 BACKER, MICHAEL (DE)；史密斯 瓦蕾莉 SMITS, VALERIE

(BE)；戴赫尼克 戴米恩 DEHEUNYNCK, DAMIEN (FR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 6177519B1

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

以矽烷改質之聚合物

POLYMERS MODIFIED BY SILANES

(57)摘要

本發明係關於將可水解矽烷基團接枝至聚烯烴之方法，其包括在能於該聚合物中產生自由基位點之方式存在下使該聚烯烴與含有烯系-C=C-鍵或炔系-C≡C-鍵且具有至少一個鍵結至 Si 之可水解基團之不飽和矽烷或其水解產物反應。該矽烷含有芳香環或其他烯系雙鍵或炔系不飽和部分，該芳香環或其他烯系雙鍵或炔系不飽和部分與該矽烷之烯系-C=C-或炔系-C≡C-不飽和部分共軛。該不飽和矽烷亦可含有與該烯系-C=C-或炔系-C≡C-鍵有關之吸電子部分。

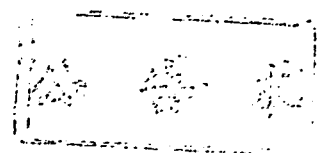
本發明容許提供經矽烷改質之聚烯烴，其具有高接枝效率同時限制/阻止由鏈切斷導致之聚合物降解。該經矽烷改質之聚烯烴可進一步與極性表面、填充劑或極性聚合物反應或自身發生反應以交聯該聚烯烴，並使其製備之複合物獲得增強的物理特性。

The invention relates to a process for grafting hydrolysable silane groups to a polyolefin, comprising reacting the polyolefin with an unsaturated silane, containing an olefinic -C=C- bond or acetylenic -C≡C- bond and having at least one hydrolysable group bonded to Si, or a hydrolysate thereof, in the presence of means capable of generating free radical sites in the polymer. The silane contains an aromatic ring or a further olefinic double bond or acetylenic unsaturation, the aromatic ring or the further olefinic double bond or acetylenic unsaturation being conjugated with the olefinic -C=C- or acetylenic -C≡C- unsaturation of the silane. The unsaturated silane may also contains electron-withdrawing moiety with respect to the olefinic -C=C- or acetylenic -C≡C- bond.

The invention permits to provide a silane-modified polyolefin having a high grafting efficiency while limiting/preventing polymer degradation by chain scission. The silane-modified polyolefin can be further

reacted with a polar surface, a filler or a polar polymer or reacted on itself to crosslink the polyolefin and obtain enhanced physical properties of the composites made thereof.

發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98122710

※申請日：98.7.3

※IPC 分類：C08F 257/02, (2006.01)

08L 51/06, (2006.01)

08J 9/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以矽烷改質之聚合物

POLYMERS MODIFIED BY SILANES

二、中文發明摘要：

本發明係關於將可水解矽烷基團接枝至聚烯烴之方法，其包括在能於該聚合物中產生自由基位點之方式存在下使該聚烯烴與含有烯系 $-C=C-$ 鍵或炔系 $-C\equiv C-$ 鍵且具有至少一個鍵結至 Si 之可水解基團之不飽和矽烷或其水解產物反應。該矽烷含有芳香環或其他烯系雙鍵或炔系不飽和部分，該芳香環或其他烯系雙鍵或炔系不飽和部分與該矽烷之烯系 $-C=C-$ 或炔系 $-C\equiv C-$ 不飽和部分共軛。該不飽和矽烷亦可含有與該烯系 $-C=C-$ 或炔系 $-C\equiv C-$ 鍵有關之吸電子部分。

本發明容許提供經矽烷改質之聚烯烴，其具有高接枝效率同時限制/阻止由鏈切斷導致之聚合物降解。該經矽烷改質之聚烯烴可進一步與極性表面、填充劑或極性聚合物反應或自身發生反應以交聯該聚烯烴，並使由其製備之複合物獲得增強的物理特性。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for grafting hydrolysable silane groups to a polyolefin, comprising reacting the polyolefin with an unsaturated silane, containing an olefinic $-C=C-$ bond or acetylenic $-C\equiv C-$ bond and having at least one hydrolysable group bonded to Si, or a hydrolysate thereof, in the presence of means capable of generating free radical sites in the polymer. The silane contains an aromatic ring or a further olefinic double bond or acetylenic unsaturation, the aromatic ring or the further olefinic double bond or acetylenic unsaturation being conjugated with the olefinic $-C=C-$ or acetylenic $-C\equiv C-$ unsaturation of the silane. The unsaturated silane may also contains electron-withdrawing moiety with respect to the olefinic $-C=C-$ or acetylenic $-C\equiv C-$ bond.

The invention permits to provide a silane-modified polyolefin having a high grafting efficiency while limiting/preventing polymer degradation by chain scission. The silane-modified polyolefin can be further reacted with a polar surface, a filler or a polar polymer or reacted on itself to crosslink the polyolefin and obtain enhanced physical properties of the composites made thereof.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於可水解及可交聯基團接枝至聚合物上之方法且係關於所產生之接枝聚合物，且係關於交聯接枝聚合物之方法。具體而言，其係關於可水解矽烷基團接枝至聚烯烴上之方法。

【先前技術】

聚烯烴具有低極性，此對於多種應用係重要益處。然而，在一些情況下，聚烯烴之非極性性質可係不利的且限制了其在多種最終用途中之使用。舉例而言，由於其化學惰性，聚烯烴之官能化及交聯變得困難。藉由將特定化合物接枝至聚合物骨架上以改良特性之聚烯烴樹脂的改質已為人們所習知。BE-A-652324及US-A-3414551闡述馬來酸酐與聚丙烯反應之方法。US-A-3873643闡述在熔融條件下且在過氧化物存在下將環狀乙烯系不飽和羧酸及酐接枝至聚乙烯上。彼等類型的單體使聚合物鏈具有極性，但不實施交聯。

該等專利案中所闡述之技術可有效地官能化及交聯聚乙烯。然而，當使用上述技術試圖官能化聚丙烯時，接枝伴隨有由在 β -位鏈切斷或所謂的 β -切斷導致之聚合物降解。此降解導致欲處理材料之黏度降低。此外，此降解產生具有比起始材料低劣性能之聚合物。

JP-A-1994-172459闡述在防止聚合物鏈斷裂之助劑(例如芳族化合物)存在下使用過氧化物採用乙烯基單體產生經

改質聚烯烴。其闡述乙烯基矽烷與聚乙烯一起使用。然而，其闡述馬來酸酐作為較佳乙烯基單體與聚丙烯一起使用。EP-A-225186亦闡述苯乙烯與非矽烷單體組合使用以防止聚合物降解。US-A-6028146闡述藉由加熱後使聚丙烯與不飽和環氧樹脂化合物、苯乙烯及過氧化物混合而將單體接枝至聚丙烯上。

Liu, Yao及Huang在Polymer 41, 4537-4542 (2000)中標題為「Influences of grafting formulations and processing conditions on properties of silane grafted moisture crosslinked polypropylenes」之文章闡述聚丙烯採用不飽和矽烷之接枝及所達成之交聯度(凝膠百分比)及聚丙烯降解程度。所述不飽和矽烷係甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷及乙烯基三乙氧基矽烷。Huang, Lu及Liu在J. Applied Polymer Science 78, 1233-1238 (2000)中標題為「Influences of grafting formulations and extrusion conditions on properties of silane grafted polypropylenes」之文章闡述使用雙螺桿擠出機之類似接枝製程。Lu及Liu在China Plastics Industry, 第27卷, 第3期, 27-29 (1999)中標題為「Hydrolytic crosslinking of silane graft onto polypropylene」之文章類似。Yang, Song, Zhao, Yang及She在Polymer Engineering and Science, 1004-1008 (2007)中標題為「Mechanism of a one-step method for preparing silane grafting and crosslinking polypropylene」之文章闡述根據單一步驟方法在雙螺桿反應擠出機中的矽烷接枝及

交聯。儘管助劑(例如苯乙烯)與矽烷組合使用可抑制聚合物降解，但業內仍需求矽烷之經改良接枝效率。

US-A-3646155闡述藉由在高於140℃之溫度下且在能於聚烯烴中產生自由基位點之化合物存在下聚烯烴與不飽和可水解矽烷之反應(接枝)而交聯聚烯烴具體而言聚乙烯。隨後將反應產物暴露於水分及矽烷醇縮合觸媒中可達成交聯。該方法在工業上已被廣泛使用。EP-B-809672、EP-A-1323779、JP2008097868、JP2007329069、US2005/0272867、US2005/0269737、US3075948及US-B-7041744係闡述類似接枝及交聯方法之專利的其他實例，其中所使用之不飽和可水解矽烷通常係乙烯基三甲氧基矽烷。US6864323教示藉由添加少量其他稱為化合物(iii)之化合物來改良焦化性能，該化合物(iii)可係共軛烴及/或至少一種具有通式 $R-X_n-C(R)=C(R)-C(R)=C(R)-X_n-Si(R1)_m(OR2)_{(3-m)}$ 之有機官能化矽烷。基團R可相同或不同，且R係氫原子或具有1-3個碳原子之烷基或芳基或芳烷基，較佳地甲基或苯基，R(1)係具有1-4個碳原子之直鏈或具支鏈烷基，R(2)係具有1-8個碳原子之直鏈、具支鏈或環狀烷基，較佳地甲基、乙基、正丙基或異丙基，基團X相同或不同，且X係選自系列 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-O(O)C(CH_2)_3-$ 及 $-C(O)O-(CH_2)_3-$ 之基團，且n為0或1，且m為0、1、2或3。

【發明內容】

本發明目的係提供經矽烷改質之聚烯烴，其具有高接枝效率同時限制/阻止由鏈切斷導致之聚合物降解。經矽烷

改質之聚烯烴可進一步與存在於填充劑表面上之極性基團反應或與另一聚合物連接，或者自身發生反應以交聯經矽烷改質之聚烯烴並形成具有經改良特性之複合物材料，如本發明申請案中之實例所證實。或者，首先可使用矽烷來處理填充劑且隨後將經處理填充劑用來接枝至聚合物。

本發明方法係用來將可水解矽烷基團接枝至聚烯烴，其包括在能於聚烯烴中產生自由基位點之方式存在下使聚烯烴與含有烯系 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 鍵或炔系 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 鍵且具有至少一個鍵結至 Si 之可水解基團之不飽和矽烷或其水解產物反應，其特徵在於該矽烷含有芳香環或其他烯系雙鍵或炔系不飽和部分，該芳香環或其他烯系或炔系鍵與矽烷之烯系 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或炔系 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 不飽和部分共軛。

【實施方式】

用來在聚烯烴中產生自由基位點之方式通常包括能產生自由基、且從而能在聚烯烴中產生自由基位點之化合物。其他方式包含施加剪切或電子束。

芳族環意指不飽和且表現某些芳族特徵或 π -鍵結之任何環狀部分。芳族環可係碳環(例如，苯或環戊二烯環)或雜環(例如，呋喃、噻吩、吡咯或吡啶環)，且可係單環或稠合環系統(例如，萘、喹啉或吲哚部分)。

根據本發明，藉由使聚烯烴與具有下列之特定矽烷一起反應而將可水解矽烷基團接枝至聚烯烴：

1. 至少一個鍵結至 Si 之可水解基團，
2. 烯系或炔系鍵，及

3. 芳香環或其他不飽和部分，其與烯系或炔系鍵共軛。

根據本發明發現，在聚烯烴上實施接枝反應中，使用含有與矽烷之烯系 $-C=C-$ 或炔系 $-C\equiv C-$ 不飽和部分共軛之芳香環或其他烯系鍵的可水解不飽和矽烷，可使聚合物獲得比用不含芳香環或其他烯系鍵之不飽和矽烷接枝時增強的接枝產率及/或較少的降解。助劑(例如，苯乙烯或不飽和不水解矽烷(即，不具有鍵結至Si之可水解基團的不飽和矽烷))與不飽和可水解矽烷之組合使用具有某些限制，此係由於在用助劑接枝與用可水解不飽和矽烷接枝之間發生競爭反應所致。不水解矽烷或苯乙烯助劑不能提供有效的官能化或交聯基團。本發明方法提供高接枝效率，同時阻止單個分子之鏈切斷。由於在矽烷基團接枝至聚烯烴上之單體與抑制降解之單體之間不存在競爭反應，且因此本發明提供更有效的反應。在實施接枝反應中，使用含有與矽烷之烯系 $-CH=CH-$ 或炔系 $-C\equiv C-$ 不飽和部分共軛之其他烯系雙鍵或炔系不飽和部分的的不飽和矽烷，可獲得與彼等用含有芳香環之不飽和矽烷所獲得者類似的優點。含有芳香族之物質在生態毒性方面可具有缺點。

本發明包含藉由上述製程產生之接枝有可水解矽烷基團之聚烯烴。經矽烷改質之聚烯烴可進一步與極性表面、填充劑、極性聚合物反應或自身發生反應以交聯聚合物。

因而，本發明亦包含交聯聚烯烴之方法，其特徵在於在矽烷醇縮合觸媒存在或不存在下將如上所述產生之接枝聚烯烴暴露於水分。

聚烯烴起始材料可係(例如)具有2-18個碳原子之烯烴聚合物、尤其具有式 $\text{CH}_2=\text{CHQ}$ 之 α 烯烴，其中Q係氫或具有1-8個碳原子之直鏈或具支鏈烷基。聚烯烴可係聚乙烯或乙烯共聚物，但當聚乙烯中產生自由基位點時，聚乙烯及主要由乙烯單元組成之聚合物通常不降解。當聚烯烴中產生自由基位點時，具有3或更多個碳原子之多種烯烴聚合物(例如聚丙烯)經受由鏈 β -切斷導致之聚合物降解。本發明方法尤其用於此等聚烯烴，此乃因其達成交聯，同時抑制聚烯烴降解。

聚烯烴可係(例如)乙烯(伸乙基)、丙烯(伸丙基)、丁烯或2-甲基-丙烯-1(異丁烯)、己烯、庚烯、辛烯、苯乙烯之聚合物。丙烯及乙烯聚合物係一種重要的聚合物，尤其聚丙烯及聚乙烯。聚丙烯係一種可廣泛使用且低成本之商品聚合物。其具有低密度且易於處理並具有多種用途。大部分市售聚丙烯係等規聚丙烯，但本發明方法適用於無規及間規聚丙烯以及等規聚丙烯。等規聚丙烯係(例如)藉由丙烯之聚合使用Ziegler-Natta觸媒或鉻觸媒或茂金屬觸媒來製備。本發明可提供得自商品聚丙烯且具有經改良特性之交聯聚丙烯。聚乙烯可係(例如)密度為 $0.955\text{-}0.97\text{克/公分}^3$ 之高密度聚乙烯、密度為 $0.935\text{-}0.955\text{克/公分}^3$ 之中等密度聚乙烯(MDPE)或密度為 $0.918\text{-}0.935\text{克/公分}^3$ 之低密度聚乙烯(LDPE)，包含超低密度聚乙烯、高壓低密度聚乙烯及低壓低密度聚乙烯、或微孔聚乙烯。聚乙烯可(例如)使用Ziegler-Natta觸媒、鉻觸媒或茂金屬觸媒來產生。聚烯烴

或者可係二烯之聚合物，例如具有4-18個碳原子及至少一個末端雙鍵之二烯，例如丁二烯或異戊二烯的聚合物。聚烯烴可係共聚物或三聚物，例如丙烯與乙烯之共聚物、或丙烯或乙烯與具有4-18個碳原子之 α -烯烴之共聚物、或乙烯或丙烯與丙烯酸系單體(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯腈)之共聚物、或丙烯酸或甲基丙烯酸與具有1-16個碳原子之烷基或經取代烷基的酯(例如丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯)、或與乙酸乙烯酯之共聚物。聚烯烴可係三聚物，例如丙烯乙烯二烯三聚物。或者，聚烯烴可係二烯聚合物，例如聚丁二烯、聚異戊二烯或丁二烯與苯乙烯之共聚物、或丁二烯與乙烯及苯乙烯或與丙烯腈及苯乙烯之三聚物。聚烯烴可為異相型，例如丙烯乙烯嵌段共聚物。

可使用不同聚烯烴之混合物。可使不飽和矽烷及能在聚烯烴中產生自由基位點之化合物與一種聚烯烴混合以形成母料，隨後可使其與不同類型的聚烯烴混合。舉例而言，微孔聚丙烯可極為有效地與液體添加劑混合以形成母料，然後可使其與本體聚合物混合。微孔聚乙烯或乙烯乙酸乙烯酯共聚物亦可極為有效地與液體添加劑混合以形成母料，且可使此母料與諸如聚丙烯之聚合物混合。

矽烷之可水解基團較佳地具有式 $-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ ，其中R表示可水解基團；R'表示具有1-6個碳原子之烴基；且a具有包含1與3在內之1-3範圍內之值。 $-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 基團中之每一個可水解基團R較佳地係烷氧基，但亦可使用其他可水解基

團，例如 醯氧基(例如 乙醯氧基)、酮肟(例如 甲基乙基酮肟)、烷基乳酸根(例如 乙基乳酸根)、胺基、醯胺基、胺氧基或烯氧基。烷氧基R通常各自具有1-6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基鏈且最佳地係甲氧基或乙氧基。a之值可係(例如)3，舉例而言該矽烷可係三甲氧基矽烷，以得到最大數量的交聯位點。然而，當發生水解時，每一烷氧基皆產生揮發性有機醇，且較佳地a之值可係2或甚至1，以使交聯期間所放出之揮發性有機材料最少。若存在基團R'，則其較佳地係甲基或乙基。

不飽和矽烷可經部分水解且縮合成含有矽氧烷鍵之寡聚物，限制條件係此等寡聚物之每個不飽和矽烷單體單元中仍含有至少一個鍵結至Si之可水解基團，以使接枝聚合物對其自身及對極性表面及材料具有足夠的反應性。若欲使接枝聚合物交聯，則通常較佳地在接枝前應使矽烷之水解最少。

較佳地，不飽和矽烷含有與烯系-C=C-或炔系-C≡C-鍵有關之吸電子部分。吸電子部分係自反應中心吸走電子之化學基團。吸電子部分一般而言可係Michael B. Smith及Jerry March在March's Advanced Organic Chemistry(第5版，John Wiley & Sons, New York 2001，第15-58章(第1062頁))中作為親二烯物所列示之基團中的任一個，限制條件係該等基團能經-SiR_aR'(_{3-a})基團取代。該部分尤其可係C(=O)R*、C(=O)OR*、OC(=O)R*、C(=O)Ar部分，其中Ar表示經-SiR_aR'(_{3-a})基團取代之伸芳基且R*表示經

-SiR_aR'_(3-a)基團取代之烴部分。Z亦可係C(=O)-NH-R*部分。較佳之矽烷包含彼等形式為下式者：R"-CH=CH-X-Y-SiR_aR'_(3-a)(III)或R"-C≡C-X-Y-SiR_aR'_(3-a)(IV)，其中X表示具有與-CH=CH-或-C≡C-鍵有關之吸電子效應的化學鍵，例如羧基、羰基或醯胺鍵，且Y表示包括至少一個使鍵X與Si原子分開之碳原子的二價有機間隔鍵。供電子基團(例如醇基或胺基)可降低吸電子效應。在一個實施例中，不飽和矽烷不含此基團。空間效應(例如，末端烷基(例如甲基)之空間位阻)可影響烯鍵或炔鍵之反應性。在一個實施例中，不飽和矽烷不含此空間位阻基團。提高接枝反應期間所形成基團之穩定性的基團(例如，雙鍵或與矽烷之不飽和部分共軛的芳族基團)存在於不飽和矽烷中。後者基團具有與-CH=CH-或-C≡C-鍵有關之活化效應。

不飽和矽烷可具有(例如)式CH₂=CH-C₆H₄-A-SiR_aR'_(3-a)(I)或CH≡C-C₆H₄-A-SiR_aR'_(3-a)(II)，其中A表示直接鍵或間隔基團。

若CH₂=CH-C₆H₄-A-SiR_aR'_(3-a)(I)中之A表示直接鍵，則矽烷係三甲氧基甲矽烷基苯乙烯，例如4-(三甲氧基甲矽烷基)苯乙烯。4-(三甲氧基甲矽烷基)苯乙烯係經由4-溴-及/或4-氯苯乙烯與四甲氧基矽烷在如EP-B-1318153中所述之鎂存在下或與四氯矽烷之所謂的Grignard反應且隨後烷氧基化來製備。

若A表示間隔基團，則其可係有機基團，例如包括至少一個碳原子之二價有機基團，例如伸烷基，例如亞甲基、

伸乙基或伸丙基、或伸芳基，或聚醚鏈，例如聚乙二醇或聚丙二醇。A可係(例如)具有1-4個碳原子之直鏈或具支鏈伸烷基，舉例而言，該矽烷可係2-苯乙烯基-乙基三甲氧基矽烷或3-苯乙烯基-丙基三甲氧基矽烷。苯乙烯基乙基三甲氧基矽烷可作為間位及對位以及 α 及 β 同分異構體之混合物自(例如)Gelest公司購得。

或者，間隔基團A可包括雜原子連接基團，具體而言氧、硫或氮雜原子。較佳地，雜原子連接基團係選自由-O-、-S-、-NH-組成之群，且巰基(-S-)較佳。此類不飽和矽烷之實例及其合成(例如由乙烯基苄基氯與甲矽烷基硫醇鹽或胺基矽烷)闡述於WO 2006/015010中。較佳之矽烷係乙烯基苄基甲硫基丙基三甲氧基矽烷。

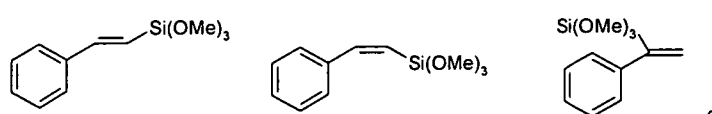
根據本發明，已發現在聚烯烴上實施接枝反應中，與用不含乙烯基芳香族基團之烯系不飽和矽烷(例如乙烯基三甲氧基矽烷)接枝時相比，使用具有式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ (I)或 $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ (II)之不飽和矽烷可提供有效的接枝，同時阻止聚合物降解。與乙烯基三甲氧基矽烷+助劑(例如苯乙烯)相比，亦可觀察到更有效的接枝。在水分及可能矽烷醇縮合觸媒存在下增強的接枝可在較短時間內增強聚烯烴之交聯。

接枝聚烯烴可含有(例如)式 $\text{PP}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 之部分及/或式 $\text{PP}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 之接枝部分，其中A表示直接鍵或具有1-12個碳原子之二價有機基團；R表示可水解基團；R'表示具有1-6個碳原子之

烴基；a具有包含1與3在內之1-3範圍內之值；且PP表示聚烯烴鏈。

不飽和矽烷或者可具有式 $R''\text{-CH=CH-A-SiR}_aR'_{(3-a)}$ (III)、 $R''\text{-C}\equiv\text{C-A-SiR}_aR'_{(3-a)}$ (IV) 或 $R''\text{-C(=CH}_2\text{)-A-SiR}_aR'_{(3-a)}$ (V)，其中 R'' 表示含有與 C=C 或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 共軛之芳香環或 C=C 鍵的部分，且 A 表示直接鍵或具有 1-12 個碳原子之二價有機鍵。

當 R'' 係芳香環時，不飽和矽烷可係(例如)順/反 β (三甲氧基甲矽烷基)苯乙烯或 α (三甲氧基甲矽烷基)苯乙烯。



在烯系碳原子處經取代之苯乙烯分子在有機金屬或金屬催化下可經由苯乙炔之氫化矽烷化反應來製備，如(例如)PL-B-188756 中或 M. Chauhan, P. Boudjouk 等人，J. Organomet. Chem. 645 (1-2), 2002, 1-13 中所述。其他路徑如乙烯基烷氧基矽烷與芳基溴或芳基氯之間之交叉偶合反應闡述於(例如)E. Alacid 等人，Advanced Synthesis & Catalysis 348(15), 2006, 2085-2091 中。

在某些實施例中，除與 C=C 或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 鍵共軛之芳香環或 C=C 鍵外， R'' 亦含有具有與 -CH=CH- 或 $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 鍵有關之吸電子效應部分。

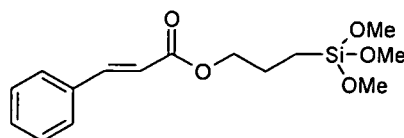
在一種較佳之不飽和矽烷中，A 表示具有與 -CH=CH- 或 $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 鍵有關之吸電子效應的有機鍵 A' 。與不含吸電子部分之烯系不飽和矽烷(例如乙烯基三甲氧基矽烷)相比，吸電子鍵可使聚烯烴上的接枝得到增強。吸電子鍵係由吸電子

部分產生。較佳之吸電子鍵係 $C(=O)O$ 、 $OC(=O)$ 、 $C(=O)C(=O)-NH-$ 。

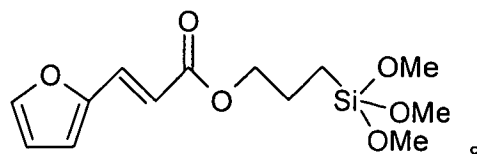
不飽和矽烷或者可具有式 $R'''-CH=CH-A-SiR_aR'_{(3-a)}$ 、 $R'''-C\equiv C-A-SiR_aR'_{(3-a)}$ (IV) 或 $R''-C(=CH_2)-A-SiR_aR'_{(3-a)}$ (V)，其中 R''' 表示含有與 $C=C$ 或 $C\equiv C$ 共軛之芳香環或 $C=C$ 鍵的部分，且 A 表示直接鍵或具有 1-12 個碳原子之二價有機鍵。

因而，接枝有可水解矽烷基團之聚烯烴可含有式 $R''-CH(PP)-CH_2-A'-SiR_aR'_{(3-a)}$ 之接枝部分及 / 或式 $R''-CH_2-CH(PP)-A'-SiR_aR'_{(3-a)}$ 之接枝部分，其中 R 表示可水解基團； R' 表示具有 1-6 個碳原子之烴基； a 具有包含 1 與 3 在內之 1-3 範圍內之值； A' 表示具有吸電子效應之化學鍵； R'' 表示包括芳香環或 $C=C$ 鍵之基團；且 PP 表示聚烯烴鏈。

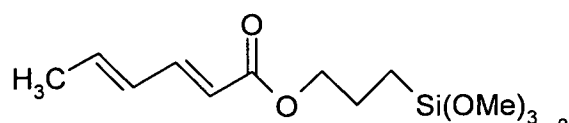
在式 $R''-CH=CH-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ (VI) 或 $R''-C\equiv C-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ (VII) 之不飽和矽烷中，吸電子鍵 X 較佳地係羧基鍵。因而，較佳之矽烷具有式 $R''-CH=CH-C(=O)O-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ (VIII)。當基團 R'' 表示苯基時，不飽和矽烷(VIII)中之部分 $R''-CH=CH-C(=O)O-Y-$ 係肉桂醯氧基烷基。不飽和矽烷可係(例如)3-肉桂醯氧基丙基三甲氧基矽烷，



其製備闡述於 US-A-3179612 中。較佳地基團 R'' 可係呋喃基，例如 2-呋喃基，且矽烷係 3-(2-呋喃基)丙烯酸之烷氧基甲矽烷基烷基酯，即



另一較佳之不飽和矽烷具有式 $R^2-CH=CH-CH=CH-A'-SiR_aR'_{(3-a)}$ ，其中 R^2 表示氫或具有 1-12 個碳原子之烴基，且 A' 表示具有與毗鄰 $-CH=CH-$ 鍵有關之吸電子效應的有機鍵。鍵 A' 可係 (例如) 羧基氧基烷基鍵。不飽和矽烷可係山梨醯氧基烷基矽烷，例如 3-山梨醯氧基丙基三甲氧基矽烷 $CH_3-CH=CH-CH=CH-C(=O)O-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ ，即



其他較佳之不飽和矽烷具有式 $A''-CH=CH-CH=CH-A-SiR_aR'_{(3-a)}$ ，其中 A'' 表示具有與毗鄰 $-CH=CH-$ 鍵有關之吸電子效應的有機部分，且 A 表示直接鍵或具有 1-12 個碳原子之二價有機鍵。

一般而言，呈不飽和酸之甲矽烷基烷基酯之所有不飽和矽烷皆可由不飽和酸 (例如 丙烯酸、馬來酸、富馬酸、山梨酸或肉桂酸、丙炔酸或丁炔二酸) 藉由相應羧酸鹽與相應氯烷基烷氧基矽烷之反應來製備。在第一個步驟中，羧酸之鹼性鹽係藉由羧酸與鹼性烷氧化物於醇中之反應 (如 (例如) US-A-4946977 中所述)、或藉由羧酸與水性鹼之反應且隨後經由共沸蒸餾除去水 (如 (例如) WO-2005/103061 中所述) 而形成。羧酸之三烷基銨鹽可藉由游離羧酸與三烷基胺 (較佳地三丁胺或三乙胺) 之直接反應來形成，如 US-

A-3258477或US-A-3179612中所述。在第二個步驟中，隨後在形成作為副產物之鹼金屬氯化物或三烷基氯化銨下經由親核取代反應使羧酸鹽與氯烷基烷氧基矽烷反應。該反應可在純淨條件下或於溶劑(例如苯、甲苯、二甲苯、或類似芳族溶劑、以及甲醇、乙醇、或另一醇類溶劑)中用氯烷基烷氧基矽烷實施。較佳地，反應溫度在30-180°C範圍內，較佳地在100-160°C範圍內。為了加速此置換反應，可使用各種類型的相轉移觸媒。較佳的相轉移觸媒係下列：四丁基溴化銨(TBAB)、三辛基甲基氯化銨、Aliquat® 336(Cognis GmbH)或類似四級銨鹽(例如，如US 4946977中所使用者)、三丁基氯化鎘(例如，如US 6841694中所使用者)、胍鎘鹽(例如，如EP 0900801中所使用者)或環狀不飽和胺，如1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU，例如，如WO 2005/103061中所使用者)。若需要，在整個製備及/或純化步驟中可使用下列聚合抑制劑：氫醌、苯酚化合物(例如，甲氧基苯酚及2,6-二-第三-丁基4-甲基苯酚、吩噻嗪、對-硝基異苯酚)、胺類化合物(例如，N,N'-二苯基-對-苯二胺)或含硫化合物，如上文所引用專利案(但不限於該等專利案)中所述者。

可使用可水解不飽和矽烷之摻合物。舉例而言，具有式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ (I) 或 $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ (II) 之不飽和矽烷與具有式 $\text{R}''-\text{CH}=\text{CH}-\text{A}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ (III)、 $\text{R}''-\text{C}\equiv\text{C}-\text{A}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ (IV) 或 $\text{R}''-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{A}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ (V) 之不飽和矽烷可一起使用。或者，可使聚合物與含有與矽烷

之烯系 $-C=C-$ 或炔系 $-C\equiv C-$ 不飽和部分共軛之芳香環之不飽和矽烷與另一不飽和矽烷的混合物反應，該另一不飽和矽烷含有烯系 $-C=C-$ 鍵或炔系 $-C\equiv C-$ 鍵且具有至少一個鍵結至 Si 之可水解基團，但不含芳香環，例如乙烯基三甲氧基矽烷。

不飽和矽烷應以足以使矽烷基團接枝至聚烯烴之量存在。在某些實施例中，添加其他矽烷化合物用於(例如)促進黏合，但較佳地該製程期間存在之大部分矽烷化合物係不飽和矽烷(I)或(II)以獲得有效接枝。較佳地，不飽和矽烷(I)或(II)佔該製程中存在之矽烷化合物的至少 50 重量%、較佳地至少 60 重量%。

能在聚合物中產生自由基位點之化合物較佳地係有機過氧化物，儘管可使用其他自由基引發劑，例如偶氮化合物。較佳地，藉由自由基引發劑之分解所形成之基團係基於氧之自由基。更佳地，使用氫過氧化物、羧酸過氧酯、過氧縮酮、二烷基過氧化物及二醯基過氧化物、酮過氧化物、二芳基過氧化物、芳基-烷基過氧化物、過氧化二碳酸酯、過氧酸、醯基烷基亞磺醯基過氧化物及單過氧化二碳酸烷基酯。較佳之過氧化物之實例包含過氧化二異丙苯、2,5-二甲基-2,5-二-(第三-丁基過氧基)己烷、二-第三-丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二-(第三-丁基過氧基)己炔-3、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三過氧壬烷、苯甲醯基過氧化物、2,4-二氯苯甲醯基過氧化物、過氧乙酸第三-丁基酯、過氧苯甲酸第三-丁基酯、碳酸第三-戊基過氧

基-2-乙基己基酯、己酸第三-丁基過氧基-3,5,5-三甲基酯、2,2-二(第三-丁基過氧基)丁烷、過氧基異丙基碳酸第三-丁基酯、碳酸第三-丁基過氧基-2-乙基己基酯、4,4-二(第三-丁基過氧基)戊酸丁酯、二-第三-戊基過氧化物、過氧基新戊酸第三-丁基酯、己酸第三-丁基-過氧基-2-乙基酯、二(第三丁基過氧基)環己烷、過氧基-3,5,5-三甲基己酸第三丁基酯、二(第三丁基過氧基異丙基)苯、異丙苯氫過氧化物、過辛酸第三-丁基酯、甲基乙基酮過氧化物、第三-丁基 α -異丙苯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(過氧苯甲酸酯)己炔-3、1,3-或1,4-雙(第三-丁基過氧基異丙基)苯、月桂醯基過氧化物、過乙酸第三-丁基酯及過苯甲酸第三-丁基酯。偶氮化合物之實例係偶氮二異丁腈及偶氮二異丁酸二甲酯。上述自由基引發劑可單獨使用或與其至少兩種組合使用。

在能於聚烯烴中產生自由基位點之化合物存在下聚烯烴與不飽和矽烷反應之溫度通常高於120°C、通常高於140°C，且足夠高以熔融聚烯烴並分解自由基引發劑。對於聚丙烯而言，在170°C至220°C範圍內之溫度通常較佳。過氧化物或能在聚烯烴中產生自由基位點之其他化合物較佳地具有介於120-220°C之間、最佳地介於160-190°C之間之分解溫度。

接枝反應期間存在之不飽和矽烷的量通常佔總組合物之至少0.2重量%且可高達20%或更高。總組合物意指起始組合物含有全部成份，其包含聚合物、矽烷、填充劑、觸媒

等，可使該等組合在一起以形成反應混合物。較佳地，不飽和矽烷以佔總組合物之0.5-20.0重量%存在。最佳地，不飽和矽烷係以佔總組合物之0.5-15.0重量%存在。

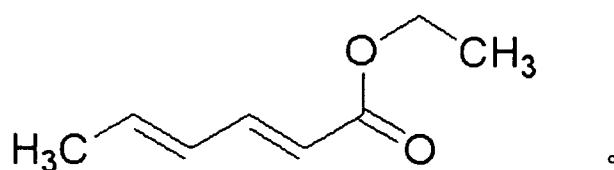
能在聚烯烴中產生自由基位點之化合物通常以佔總組合物之至少0.001重量%之量存在，且可以高達5或10%之量存在。舉例而言，有機過氧化物較佳地以佔總組合物之0.01-2重量%存在。最佳地，有機過氧化物以佔總組合物之0.01%-0.5重量%存在。

本發明不飽和矽烷容許避免存在助劑。在較佳實施例中，該組合物不含助劑。然而，在其他實施例中，通常以少量存在抑制由 β 切斷導致之聚合物降解之助劑。當由於存在第三級碳而在聚烯烴中產生自由基位點時，具有3個或更多個碳原子之 α -烯烴的多種聚合物(例如聚丙烯)經受由鏈 β -切斷導致之聚合物降解。儘管對於某些用途，例如增加塗層之黏合性能，此降解可能並不重要，但在大多數情況下需要抑制或甚至最大程度減少由鏈 β -切斷導致之聚合物降解，尤其是接枝係製備意欲具有經改良機械特性之填充聚烯烴組合物或交聯聚烯烴之第一階段之情形。

抑制聚合物降解之助劑較佳地係含有與烯烴- $C=C$ -或炔烴- $C\equiv C$ -不飽和鍵共軛之芳族環的化合物。芳族環意指不飽和且表現某些芳族特徵或 π -鍵結之任何環狀部分。芳族環可係碳環(例如，苯或環戊二烯環)或雜環(例如，呋喃、噻吩、吡咯或吡啶環)，且可係單環或稠合環系統(例如，萘、喹啉或吲哚部分)。最佳地，助劑係乙烯基或乙炔芳

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、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、苯乙炔、2,4-二(3-異丙基苯基)-4-甲基-1-戊烯、2,4-二(4-異丙基苯基)-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，且可含有一個以上的乙烯基，例如二乙烯基苯、鄰-、間-或對-二異丙烯基苯、1,2,4-或1,3,5-三異丙烯基苯、5-異丙基-間-二異丙烯基苯、2-異丙基-對-二異丙烯基苯，且可含有一個以上芳族環，例如反式-及順式-二苯乙烯、1,1-二苯基伸乙基、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、苯基二氫茚酮。助劑或者可係呋喃衍生物，例如2-乙烯基呋喃。較佳之助劑係苯乙烯。

抑制聚合物降解之助劑或者可係含有與烯烴-C=C-或炔烴-C $\equiv$ C-不飽和鍵共軛之烯烴-C=C-或炔烴-C $\equiv$ C-的化合物。例如，山梨酸酯、或2,4-戊二烯酸酯、或其環狀衍生物。較佳之助劑係下式之山梨酸乙酯：



抑制聚合物降解之助劑或者可係多官能丙烯酸酯，例如，三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、異戊四醇四丙烯酸酯、異戊四醇三丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯或乙二醇二甲基丙烯酸酯、或丙烯酸月桂酯及丙烯

酸硬脂基酯。

用來在聚烯烴中產生自由基位點之方式或者可係電子束。若使用電子束，則無需能夠產生自由基之化合物，例如過氧化物。在不飽和矽烷存在下用具有至少5 MeV之能量的電子束輻照聚烯烴。較佳地，電子束之加速電勢或能量係介於5 MeV與100 MeV之間，更佳地10-25 MeV之間。電子束發生器之功率較佳地為50-500 kW、更佳地120-250 kW。聚丙烯/接枝試劑混合物所經受之輻射量較佳地為0.5-10 Mrad。可將聚烯烴與不飽和矽烷之混合物沈積至連續移動輸送帶(例如循環帶)上，使其在輻照該混合物之電子束發生器下通過。調節輸送帶速度以達成所需輻照量。

聚烯烴與不飽和矽烷之間之接枝反應可作為間歇製程或作為連續製程使用任何適宜裝置來實施。聚烯烴可以(例如)顆粒或粉末形式或其混合物添加。較佳地，使聚烯烴經受機械處理，同時對其進行加熱。間歇製程可在(例如)內部混合器中實施，例如配備有輥筒刀片之Brabender Plastograph(商標名)350S混合器或Banbury混合器。滾動研磨機可用於間歇或連續處理。在間歇製程中，聚烯烴、不飽和矽烷及能在聚烯烴中產生自由基位點之化合物通常在高於聚烯烴熔點之溫度下一起混合至少1分鐘，且可混合長達30分鐘，儘管在高溫下混合之時間通常為3-15分鐘。不飽和矽烷及過氧化物可依次添加，儘管過氧化物與矽烷一起添加較佳。在介於所使用聚烯烴之熔融溫度與降解溫

度之間的溫度(其通常高於 120°C)下實施高溫混合。對於聚丙烯，混合溫度較佳地高於 170°C 。混合後可將反應混合物在高於 140°C 之溫度下再保持(例如)1-20分鐘之時間，以使接枝反應繼續進行。

連續處理通常較佳，且較佳之容器係適合機械工作意即捏合或混合通過其中之材料的擠出機，例如雙螺桿擠出機。適宜擠出機之一個實例係得自 Coperion Werner Pfleiderer GmbH & Co KG以商標名 ZSK銷售者。

擠出機在擠出模之前附近較佳地包含真空埠以除去任何未反應的矽烷。聚烯烴、不飽和矽烷及能在聚烯烴中產生自由基位點之化合物一起在高於 120°C 下於擠出機或其他連續反應器中之停留時間通常為至少0.5分鐘且較佳地至少1分鐘，且可長達15分鐘。更佳地，停留時間為1-5分鐘。在餵入擠出機之前，可使全部或部分聚烯烴與不飽和矽烷及/或能在聚烯烴中產生自由基位點之化合物預混合，但此預混合通常在低於 120°C 、例如在環境溫度下進行。

接枝至聚烯烴之矽烷部分中所存在的可水解基團(例如甲矽烷基-烷氧基)在水分存在下與多種填充劑及基材(例如，礦物質及天然產物)表面上所存在之羥基反應。該水分可係環境水分或可添加水合鹽。根據本發明聚烯烴用不飽和矽烷接枝可用來改良聚烯烴與填充劑之相容性。接枝有可水解基團之聚烯烴可作為偶合劑用來改良填充劑/聚合物黏合；舉例而言，根據本發明接枝之聚丙烯可作為未

經改質之聚丙烯的偶合劑用於填充組合物中。接枝有可水解基團之聚烯烴可作為黏合促進劑或黏合內層用來改良低極性聚合物(例如聚丙烯)與表面之黏合。在水分存在下該等可水解基團亦可相互反應以在聚合物鏈之間形成Si-O-Si鍵。藉由在發泡劑存在下與水分反應可使接枝有可水解基團之聚烯烴發泡。

在水分存在下可水解基團(例如，甲矽烷基-烷氧基)相互反應以在聚合物鏈之間形成Si-O-Si鍵，即使在環境溫度而無觸媒下亦如此，但在矽氧烷縮合觸媒存在下反應進行比較快。因而，在矽烷醇縮合觸媒存在下可藉由暴露於水分而交聯接枝聚烯烴。可藉由添加發泡劑、水分及縮合觸媒而使接枝聚烯烴發泡。可使用任何適宜的縮合觸媒。該等觸媒包含質子酸、路易斯酸(Lewis acid)、有機及無機鹼、過渡金屬化合物、金屬鹽及有機金屬錯合物。

較佳之觸媒包含有機錫化合物，具體而言有機錫鹽且尤其二有機錫二羧酸鹽化合物，例如二丁基二月桂酸錫、二辛基二月桂酸錫、二甲基二丁酸錫、二丁基二甲醇錫、二丁基二乙酸錫、二甲基雙新癸酸錫、二丁基二苯甲酸錫、二甲基二新癸酸錫或二丁基二辛酸錫。替代性有機錫觸媒包含三乙基酒石酸錫、辛酸亞錫、油酸錫、環烷酸錫(tin naphthenate)、丁基三-2-乙基己酸錫、丁酸錫、甲氧甲醯基苯基三辛二酸錫及異丁基三蔗蠟酸錫(isobutyl tin tricerotate)。或者可使用其他金屬(例如鉛、銻、鐵、鎘、鋇、錳、鋅、鉻、鈷、鎳、鋁、鎳或鍍)之有機化合物，

尤其羧酸鹽。

縮合觸媒或者可係選自鈦、鋯及鉛之過渡金屬的化合物，例如烷醇鈦(另外稱為通式 $\text{Ti}[\text{OR}^5]_4$ 之鈦酸酯)及/或鋯酸酯 $\text{Zr}[\text{OR}^5]_4$ ，其中每一個 R^5 可相同或不同且表示單價一級、二級或三級脂族烴基團，其可係含有1-10個碳原子之直鏈或具支鏈。 R^5 之較佳實例包含異丙基、三級丁基及具支鏈二級烷基，例如2,4-二甲基-3-戊基。或者，可使鈦酸鹽與任何適宜螯合劑(例如乙醯丙酮或乙醯乙酸甲酯或乙醯乙酸乙酯)螯合，例如雙(乙醯基丙酮基)鈦酸二異丙酯或雙(乙基乙醯乙醯基)鈦酸二異丙酯。

縮合觸媒或者可係質子酸觸媒或路易斯酸觸媒。適宜質子酸觸媒之實例包含羧酸，例如乙酸及磺酸，尤其芳基磺酸，例如十二烷基苯磺酸。「路易斯酸」係可接受電子對形成共價鍵之任何物質，例如，三氟化硼、三氟化硼單乙基胺錯合物、三氟化硼甲醇錯合物、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 或式 MR^4_fX_g 之觸媒，其中M係B、Al、Ga、In或Tl，每一 R^4 獨立相同或不同且表示具有6-14個碳原子之單價芳香族烴基團，此等單價芳香族烴基團較佳具有至少一個諸如 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{CN}$ 之吸電子元素或基團，或經至少兩個鹵素原子取代；X係鹵素原子；f係1、2或3；且g係0、1或2；前提條件係 $f+g=3$ 。此觸媒之一個實例係 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 。

鹼觸媒之實例係胺或諸如四甲基氫氧化銨之四級銨化合物、或胺基矽烷。胺觸媒(例如月桂基胺)可單獨使用，或

者可與另一觸媒(例如羧酸錫或有機羧酸錫)結合使用。

矽烷縮合觸媒通常以佔總組合物之0.005-1.0重量%使用。舉例而言，二有機錫二羧酸鹽較佳地以佔總組合物之0.01-0.1重量%使用。

接枝聚烯烴可含有一或多種有機或無機填充劑及/或纖維。根據本發明之一個態樣，聚烯烴之接枝可用來改良聚烯烴與填充劑及纖維加強物之相容性。聚烯烴(例如聚丙烯)與填充劑或纖維之經改良相容性可得到具有經改良特性之填充聚合物組合物，無論隨後是否使用矽烷醇縮合觸媒交聯接枝聚烯烴。此等經改良特性可係(例如)得自加強填充劑或纖維之經改良物理特性、或其他得自填充劑之特性，例如藉由顏料達成之經改良染色。在接枝反應期間可方便地將填充劑及/或纖維與不飽和矽烷及有機過氧化物一起混合至聚烯烴中，或者隨後可與接枝聚烯烴混合在一起。

在一個實施例中，對填充劑進行處理及接枝至聚烯烴係在一個步驟中於原位實施。該等成份(填充劑、矽烷、過氧化物，當使用時)可一起或單獨添加至反應容器中。

在替代性製程中，填充劑可首先用不飽和矽烷處理且隨後添加至聚烯烴基質中。隨後，當聚烯烴中產生自由基位點時，填充劑表面上之矽烷與聚烯烴基質反應。

當聚烯烴在高溫下經受高剪切時，例如當在雙螺桿擠出機中處理聚烯烴時，產生某些自由基位點，且此可足以提高填充劑與聚烯烴之間之鍵結。自由基位點亦可藉由電子

束產生。自由基位點亦可藉由添加過氧化物以及視情況抑制藉由 β 切斷導致之聚合物降解之助劑且在高溫下處理來產生。

當形成填充聚合物組合物時，接枝聚烯烴可係組合物中僅有的聚合物，或者可作為偶合劑用於亦包括低極性聚合物(例如未經改質之聚烯烴)之填充聚合物組合物中。因而，接枝聚烯烴可佔填充組合物之聚合物含量的1或10重量%高至100%。可將水分及視情況矽烷醇縮合觸媒添加至組合物中以促進填充劑與經矽烷接枝之聚合物之間的鍵結。較佳地，接枝聚合物可佔填充聚合物組合物之2重量%高至10重量%。

在替代性製程中，填充劑可首先用不飽和矽烷(例如，具有式(I)至(V)中任一個的不飽和矽烷)處理，且隨後添加至聚烯烴基質中。隨後，當聚烯烴中產生自由基位點時，使填充劑表面上之矽烷與聚烯烴基質反應。當聚烯烴在高溫下經受高剪切時，例如當在雙螺桿擠出機中處理聚烯烴時，產生某些自由基位點，且此可足以提高填充劑與聚烯烴之間之鍵結。自由基位點亦可藉由添加過氧化物以及視情況抑制藉由 β 切斷導致之聚合物降解之助劑且在高溫下處理來產生。

可納入接枝聚烯烴中之礦物填充劑或顏料之實例包含二氧化鈦、氫氧化鋁、氫氧化鎂、雲母、高嶺土、碳酸鈣、鈉、鉀、鎂、鈣及鋇之未經水合、經部分水合、或水合氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、鉻酸鹽、碳酸鹽、氫氧

化物、磷酸鹽、磷酸氫鹽、硝酸鹽、氧化物及硫酸鹽；氧化鋅、氧化鋁、五氧化二銻、三氧化二銻、氧化鉍、氧化鉻、氧化鐵、鋅鋇白、硼酸或硼酸鹽(例如硼酸鋅、偏硼酸鋇或硼酸鋁)、混合金屬氧化物(例如鋁矽酸鹽、蛭石)、包含發煙二氧化矽、熔融二氧化矽、沉澱二氧化矽、石英、沙及矽膠在內之二氧化矽；稻殼灰、陶瓷及玻璃珠、沸石、諸如鋁片或鋁粉之金屬、青銅粉、銅、金、鉬、鎳、銀粉或銀片、不銹鋼粉、鎢、含水矽酸鈣、鈦酸鋇、二氧化矽-炭黑複合物、官能化碳奈米管、水泥、粉煤灰、板岩粉、膨潤土、黏土、滑石粉、無煙煤、磷灰石、綠坡縷石、氮化硼、方晶石、矽藻土、白雲石、鐵酸鹽、長石、石墨、煅燒高嶺土、二硫化鉬、珍珠岩、浮石、葉蠟石、海泡石、錫酸鋅、硫化鋅或矽灰石。纖維之實例包含天然纖維，例如木粉、木纖維、棉纖維、纖維素纖維，或農作物纖維，例如麥稈、大麻、亞麻、洋麻、木棉、黃麻、苧麻、劍麻、龍舌蘭葉、玉米纖維或椰殼纖維、或堅果殼或稻殼，或合成纖維，例如聚酯纖維、芳族聚醯胺纖維、尼龍纖維或玻璃纖維。有機填充劑之實例包含木質素、澱粉或纖維素及含纖維素產物、或聚四氟乙烯或聚乙烯之塑膠微球體。填充劑可係固體有機顏料，例如彼等納入偶氮、靛藍類、三苯基甲烷、蔥醌、氫醌或黃嘌呤染劑者。

此等填充組合物中之填充劑或顏料的濃度可存在較大差異；舉例而言，填充劑或顏料可佔總組合物之1或2%高至

50或70重量%。

本發明接枝聚烯烴亦可用來改良低極性聚合物(例如聚丙烯)與極性聚合物之相容性。包括低極性聚合物、極性聚合物及接枝聚烯烴之組合物可經填充及/或經纖維加強或未經填充。

本發明接枝聚烯烴亦可用來增大聚烯烴之表面能以進一步改良基於聚烯烴之材料與油墨、顏料、黏著劑及塗層中常用之較高表面能聚合物(例如環氧樹脂、聚胺基甲酸酯、丙烯酸系物及聚矽氧)之偶合或黏合。

當形成交聯聚合物物件時，較佳地將接枝聚烯烴成形為物件且隨後藉由水分而交聯。在一個較佳程序中，可將矽烷醇縮合觸媒溶於用來交聯接枝聚烯烴之水中。舉例而言，藉由模製或擠出由接枝聚烯烴熱形成之物件可在含羧酸觸媒(例如乙酸)、或含有二有機錫羧酸鹽之水中固化。

或者或另外，在將接枝聚烯烴成形為物件之前，可將矽烷醇縮合觸媒納入接枝聚合物中。隨後可藉由水分交聯成形物件。觸媒可在接枝反應之前、期間或之後與聚烯烴混合。

在一個較佳程序中，使聚烯烴、不飽和矽烷及能在聚烯烴中產生自由基位點之化合物在高於120°C下於雙螺桿擠出機中混合在一起以將矽烷接枝至聚烯烴上，且在後續混合步驟中使所得接枝聚烯烴與矽烷醇縮合觸媒混合。舉例而言，與觸媒混合可在擠出機中連續實施，該擠出機可係適合捏合或混合通過其中之材料之擠出機(例如，如上所

述之雙螺桿擠出機)，或者可係較簡單的擠出機，例如單螺桿擠出機。由於在此第二擠出機中將接枝聚烯烴加熱至高於聚烯烴熔點之溫度，因此可在該第二擠出機中繼續接枝反應。

在替代性較佳程序中，可使矽烷醇縮合觸媒與部分聚烯烴預混合，且可使不飽和矽烷與不同部分的聚烯烴預混合，並使兩預混合物視情況與其他聚合物在用來實施接枝反應之混合器或擠出機中接觸。由於大部分不飽和矽烷及較佳縮合觸媒(例如二有機錫二羧酸鹽)係液體，因此較佳地可將其每一種分別吸收在微孔聚烯烴(例如，微孔聚乙烯或聚丙烯)上，然後在擠出機中與聚丙烯或其他聚烯烴之本體混合。

當形成交聯聚烯烴時，若在單獨後續步驟中將矽烷醇縮合觸媒添加至接枝聚烯烴中，則可將填充劑及/或加強纖維與其一起納入聚合物組合物中。

無論使用何種混合程序來將觸媒添加至接枝聚合物中，當形成交聯聚合物物件時應謹慎小心地避免矽烷及觸媒一起暴露於水分、或者在其最終成形為期望物件之前避免經矽烷接枝之聚合物及觸媒之組合物暴露於水分。

在其他較佳實施例中，不存在矽烷醇縮合觸媒時實施交聯。由於其容許減少所需反應物之數量、成本及與使用矽烷醇縮合觸媒(尤其彼等基於錫者)有關之污染風險，因此其係有利的。US 7015297提供以烷氧基矽烷封端之聚合物系統，其固化時不僅交聯聚合物，而且可使聚合物鏈延

長。據說，藉由納入二烷氧基 α -矽烷，此等組合物之反應性亦足夠高以致不使用相對較大量的通常含有錫之觸媒亦可產生組合物。US20050119436報導EP 372 561 A闡述矽烷-可交聯聚醚之製備，其須在無水分下儲存，此乃因存在或不存在矽烷縮合觸媒時其發生硬化所致。據觀察，在本發明方法中， γ STM與 α STM矽烷二者可有效地接枝聚丙烯樹脂，且可使材料達成高度交聯，即使未將DOTDL觸媒添加至組合物中亦如此。

另一方面，當由本發明接枝聚烯烴產生發泡體物件時，較佳地在與矽烷醇縮合觸媒混合之後直接發生水解及縮合反應。此確保發泡物件中之聚合物具有較高的熔融強度。接枝有可水解基團之聚烯烴較佳地藉由將發泡劑、水分及縮合觸媒一起添加至接枝聚合物組合物中而發泡。發泡劑可係藉由分解產生氣體之化學發泡劑(例如，偶氮二甲醯胺)；或物理發泡劑，其係當將組合物釋放至大氣壓力下時在其膨脹壓力下所噴射之蒸氣或氣體。

對於多種用途而言，接枝或交聯聚烯烴較佳地含有至少一種抗氧化劑。適宜抗氧化劑之實例包含以商標名Ciba Irgafos®168市售之叁(2,4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸酯、以商標名Ciba Irganox®1010市售之肆[亞甲基-3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基-丙酸酯)]甲烷處理穩定劑及以商標名Ciba Irganox®1330市售之1,3,5-三甲基-2,4,6-叁(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苄基)苯。亦可期望，交聯聚合物含有受阻胺光穩定劑，例如4-經取代-1,2,2,6,6-五甲基六氫吡啶，

例如彼等以商標名 Tinuvin 770、Tinuvin 622、Uvasil 299、Chimassorb 944及Chimassorb 119銷售者。在接枝反應期間可方便地將抗氧化劑及/或受阻胺光穩定劑與不飽和矽烷及有機過氧化物、或者在單獨後續步驟中與矽烷醇縮合觸媒(若將其添加至接枝聚合物中)一起納入聚合物中。抗氧化劑及光穩定劑於交聯聚烯烴中之總濃度通常在佔總組合物之0.02-0.20重量%之範圍內。

本發明接枝或交聯聚烯烴亦可含有其他添加劑，例如染劑或處理助劑。

本發明聚合物組合物具體而言填充接枝聚烯烴組合物及/或交聯聚烯烴可用於多種產品中。可對接枝聚合物實施吹塑模製或滾塑模製以形成瓶子、罐或其他液體容器、液體進料部件、空氣管道部件、槽(包含燃料槽)、波紋管、蓋罩、盒、管子、管道、管道連接件或輸送管線。可將接枝聚合物擠出以形成管道、波紋管道、薄片、纖維、板、塗層、薄膜(包含收縮包裝薄膜)、型板、鋪板、管子、導管或套管、或者擠出至金屬絲或電纜上作為電絕緣層。可將接枝聚合物注射模製以形成管子及管道連接件、封裝、墊圈及面板。亦可使接枝聚合物發泡或熱成型。在每一情況下，皆可藉由在矽烷醇縮合觸媒存在下暴露於水分而交聯成型物件。

與由相同聚烯烴形成但未接枝或交聯之物件相比，根據本發明產生之交聯聚烯烴物件具有經改良的機械強度、熔融強度、耐熱性、耐化學性及耐油性、抗蠕變性及/或環

境應力抗裂性。

藉由以下實例闡明本發明。

原料

所使用聚合物係

- PP=等規聚丙烯均聚物，作為Borealis® HB 205 TF供應(熔融流動指數MFR：1克/10分鐘，在230°C/2.16公斤下，根據ISO 1133量測)；
- PPH=聚丙烯均聚物，由Total Petrochemicals®作為PPH 7060銷售(MFR 12克/10分鐘，230°C/2.16公斤)；
- 多孔PP係微孔聚丙烯，由Membrana作為Accurel® XP100供應。此微孔聚丙烯係用來吸收液體成份。Accurel®XP100之特徵係MFR(2.16公斤/230°C)2.1克/10分鐘(方法ISO1133)，且熔融溫度(DSC)156°C。

所使用過氧化物係：

- DHBP係2,5-二甲基-2,5-二-(第三-丁基過氧基)己烷過氧化物，作為Arkema Luperox® 101過氧化物供應；

所測試矽烷系列係：

- 乙烯基三甲氧基矽烷(VTM)係Dow Corning® Z6300；
- 苯乙烯基-矽烷係苯乙烯基乙基三甲氧基矽烷，由ABCR GmbH & Co. KG供應，純度為92%；
- 甲矽烷基-苯乙烯係4-(三甲氧基甲矽烷基)苯乙烯，可如EP-A-1318153中所述來製備；
- γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(γ -MTM)係Dow Corning® Z6030；

- γ -山梨醯氧基丙基三甲氧基矽烷(γ -STM)或2,4-己二烯酸三甲氧基甲矽烷基- -丙基酯係經由相應羧酸鹽與氯丙基三甲氧基矽烷之親核取代反應來製備，如US4,946,977中所述。
- 呋喃丙烯醯氧基矽烷、或3-(2'-呋喃)丙烯酸三甲氧基甲矽烷基- -丙基酯係類似地根據US4,946,977中所闡述之程序來製備；
- 甲矽烷氧基丁二烯或1-(三甲基甲矽烷氧基)-1,3-丁二烯係由ABCR®供應(參照AB111504)；
- α -山梨醯氧基甲基三甲氧基矽烷(α -STM)係經由相應羧酸鹽與氯甲基三甲氧基矽烷之親核取代反應根據US4,946,977中所闡述之方法來製備。

所使用其他原料係：

- 木粉=由S.P.P.S.®銷售之F530/200纖維素添加劑，呈，粉末形式，得自松樹，且粒徑在200-500微米範圍內。
- MAg-PP=Orevac® CA 100，經馬來酸酐接枝之PP (MFR 150-200克/10分鐘，230°C/2.16公斤)，由Arkema®銷售。
- 環烷烴處理油係由Nynas銷售之Nyflex® 222B，且黏度為104 cSt(40°C，方法ASTM D445)及比重0.892克/公分³(方法ASTM D4052)。
- 苯乙烯純度 $\geq 99\%$ ，由Sigma-Aldrich Reagent Plus®供應(參照S4972)。

所使用縮合觸媒係：

- 1%乙酸稀釋至水中，用來在水中固化經模製或經注射之試樣；
- 由 ABCR® 供應之二辛基二月桂酸錫 (DOTDL) (參照 AB106609)，稀釋至由 Nynas 銷售之環烷烴處理油 Nyflex® 222B 中，且黏度為 104 cSt (40°C，方法 ASTM D445) 且比重為 0.892 克/公分³ (方法 ASTM D4052)，用來混合至複合物材料中。

所使用抗氧化劑係：

- Irgafos 168 係叁-(2,4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸酯抗氧化劑，由 Ciba 作為 Irgafos®168 供應
- Irganox 1010 係肆[亞甲基-3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基-丙酸酯)]甲烷苯酚系抗氧化劑，由 Ciba 作為 Irganox®1010 供應。

實例 1

將 10 重量份多孔 PP 顆粒與 10.5 重量份苯乙烯基乙基三甲氧基矽烷及 0.2 份 DHBP 一起翻滾，直至液體反應物由聚丙烯吸收以形成矽烷母料為止。

將 100 重量份 Borealis® HB 205 TF 聚丙烯顆粒裝入配備有輥筒刀片之 Brabender® Plastograph 350E 混合器中，於其中實施混合。填充比設置為 0.7。轉動速度係 50 rpm，且將室內溫度保持在 190°C。監測熔融物之扭矩及溫度用來控制各成份之反應處理。分三份裝入 PP，每次添加後使其融合/混合 1 分鐘。隨後添加矽烷母料並使其混合 4 分鐘以

開始接枝反應。隨後添加0.5份Irganox 1010及0.5份Irgafos 168抗氧化劑且使其再混合1分鐘，其中接枝繼續進行。然後自混合器卸出熔融物並使其冷卻至環境溫度。將所得接枝聚丙烯在Agila® PE30壓製機上於210°C下模製成2毫米厚薄片且持續5分鐘，然後在進一步壓製下使其以15°C/分鐘冷卻至環境溫度。

將2毫米薄片樣品在含有1%乙酸作為觸媒之水浴中於90°C下固化24小時。

實例2及3及比較實例C1至C5

如表1中所示由等莫耳量的4-(三甲氧基甲矽烷基)苯乙烯或 γ -STM替代苯乙烯基-矽烷來重複實例1。

對於每一實例，皆量測混合期間之扭矩及固化24小時後交聯聚丙烯之彈性剪切模量 G' 。該等記錄於表1中。

處理扭矩係藉由Plastograph 350E混合器之馬達施加以保持混合速度50 rpm之扭矩的量度，以牛頓*米(N.m)表示。所報告值係混合結束時之扭矩平穩值。

扭矩越低，聚合物黏度越低。因此，混合階段結束時之扭矩值係混合期間聚合物降解之反映。

彈性剪切模量(G')量測係在Advanced Polymer Analyzer APA2000®上實施。在高於試樣熔點即在180°C之溫度下對3.5克試樣進行分析。在恆定振動條件(0.5 Hz)下經應變掃描後記錄彈性剪切模量(G')。記錄彈性剪切模量(G')、黏性模量(G'')且在1-610%應變範圍內之TanD需約8分鐘。由 G' 隨應變百分比變化之各個曲線可知，在12%應變時之值

全部在線性黏彈性區域內。因此，可根據彈性剪切模量隨實例中所闡述試樣的固化時間之增加對12%應變時之G'值加以選擇。

量測固化24小時後聚丙烯薄片之凝膠含量並記錄在表1中。凝膠含量係使用方法ISO 10147「Pipes and fittings made of crosslinked polyethylene (PE-X)-Estimation of the degree of crosslinking by determination of the gel content」來量測。測試原理在於，在測試片浸於溶劑中(例如，在回流二甲苯中8小時)之前及之後，量測取自經模製部件之測試片的質量。交聯度表示為不溶性材料之質量百分比。

在比較實例C1中，在省略苯乙烯基乙基三甲氧基矽烷下重複實例1。在比較實例C2中，省略2-苯乙烯基乙基三甲氧基矽烷及過氧化物。在比較實例C3及C4中，苯乙烯基乙基三甲氧基矽烷分別由等莫耳量的乙烯基三甲氧基矽烷或 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷替代。在比較實例C5中，實例1中的苯乙烯基乙基三甲氧基矽烷係由等莫耳量的乙烯基三甲氧基矽烷與苯乙烯一起替代，該苯乙烯係抑制藉由 β -切斷導致之聚丙烯降解的習知助劑。

表 1

	實例1	實例2	實例3	比較實例C1	比較實例C2	比較實例C3	比較實例C4	比較實例C5
PP	100	100	10	100	100	100	100	100
多孔PP	10	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	0.5
Irgafos 168	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
γ -MTM	-	-	-	-	-	-	10.35	-
VTM	-	-	-	-	-	6.0	-	6.0
苯乙烯基-矽烷	10.5	-	-	-	-	-	-	-
甲矽烷基-苯乙烯	-	9.0	-	-	-	-	-	-
苯乙烯	-	-	-	-	-	-	-	4.2
γ -STM	-	-	11.6	-	-	-	-	-
扭矩(Nm)	53	58	52	15	77	13	30	45
12%應變時之G'(固化後)(kPa)	31	42	39	2	20	6	17	14
凝膠含量(%)	74	60	87	0	0	1	24	1

將實例1、2及3與比較實例C1、C3及C4比較，可以觀察到本發明矽烷對阻止聚丙烯降解之作用比不存在任何矽烷或使用乙烯基三甲氧基矽烷及 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷時顯著。實例1、2及3顯示扭矩值比C1、C3及C4高，但與比較實例C2中不含氧化物之PP的扭矩值接近。實例1、2及3亦顯示如藉由高G'及凝膠含量值(在含有1%乙酸之水浴中固化24小時後獲得)所闡釋之實質交聯，此係起因於本發明矽烷至聚丙烯樹脂之良好的接枝效率。

將實例1至3與比較實例C5比較，亦可清楚地表明與使用習知不飽和矽烷及用來抑制聚合物降解之習知助劑相比，使用本發明單一不飽和矽烷之實例1、2及3具有良好的接枝產率及低降解的聚合物，如藉由表1中扭矩值、G'值及凝膠含量值的差別所表明。

實例4及5

按照實例1之程序，使用下文所列示之矽烷替代苯乙烯基乙基三甲氧基矽烷及表2中所示的試劑量來製備接枝及交聯聚丙烯樣品。實例4及5中之矽烷量彼此係等莫耳。如實例1中所述對產物進行測試且結果示於表2中。

- γ -山梨醯氧基丙基三甲氧基矽烷(γ -STM)=2,4-己二烯酸三甲氧基甲矽烷基- γ -丙基酯；
- 呋喃丙烯醯氧基矽烷=3-(2'-呋喃)丙烯酸三甲氧基甲矽烷基- γ -丙基酯。

表 2

	實例4	實例5	比較實例C1	比較實例C2
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 -STM	4.1	—	—	—
呋喃丙烯鹽氧基矽烷	—	4.5	—	—
扭矩(Nm)	46	54	15	77
12%應變時之G'(固化後)(kPa)	32	37	2	20
凝膠含量(%)	87	86	0	0

將實例4及5與比較實例C1比較，可以觀察到降解阻止效應。實例4及5顯示扭矩值比C1高，但與比較實例C2中不含過氧化物之PP的扭矩值接近。實例4及5亦顯示高交聯度，如藉由高G'值及凝膠含量值所闡釋，此係起因於良好的接枝效率。

實例6及7及比較實例C6至C10

實施與US 6864323相比較之研究。實例6及7係使用Brabender® Plastograph 350E混合器及表3中所列示的試劑量由US6864323實例1之程序來製備。闡述於表3中之比較實例C6至C10係使用乙烯基三甲氧基矽烷與苯乙烯、或甲

矽烷氧基丁二烯或苯乙烯基矽烷助劑之組合以US6864323中所闡述之各個量來製備。

如實例1中所述對產物進行測試且結果示於表3中。

表 3

	比較實例C6	比較實例C7	比較實例C8	比較實例C9	比較實例C10	實例6	實例7
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	-	-	-	-	-		
苯乙烯	1.4	-	-	-	-	-	
VTM	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-
γ -STM	-	-	-	-	-	-	3.8
苯乙烯基-矽烷	-	-	-	0.07	0.24	3.4	-
甲矽烷氧基丁二烯	-	0.07	0.24	-	-	-	-
扭矩(Nm)	41	14	19	16	20	40	44
12%應變時之G'(固化後)[kPa]	13	2	3	2	4	34	31
%凝膠含量	0	0	0	0	0	82	87

表3中扭矩結果表明，比較實例之調配物不能適當地阻止聚丙烯降解，但比較實例C6除外(其中苯乙烯有助於阻止此降解)。相反，使用充足濃度的各個矽烷之實例6及7的扭矩值證實，苯乙烯基矽烷及甲矽烷氧基丁二烯二者皆

可有助於阻止聚丙烯樹脂降解。

由表3中G'及凝膠含量值，可以得出結論：實例6及7中經矽烷改質之聚丙烯樹脂已固化至高交聯密度，此乃因G'及凝膠含量遠遠高於表1比較實例C2中之參照PP的G'及凝膠含量。另一方面，比較實例C6至C10顯示相當低的G'及凝膠含量值，反映幾乎完全不存在交聯，此係由於在US 6864323中所述條件下VTM矽烷不能有效地接枝至聚丙烯上所致。

彼等後者結果證實，US 6864323中所述之方法並不適合阻止藉由 β -切斷導致之聚丙烯樹脂降解，且與本發明相反其未為改質聚丙烯樹脂提供任何有價值的方式。

實例8及9及比較實例C11及C12

按照實例1之程序，使用40重量%木粉及表4中所示的試劑量(以重量%表示)來製備接枝及交聯聚丙烯樣品。

在實例8中，根據連續製程使用螺桿直徑為20毫米及L/D=40之Brabender® DSE 20/40共轉雙螺桿擠出機來製備5重量%的預接枝聚丙烯化合物。螺桿轉動速度係250 rpm且6個加熱區之溫度分佈係下列：

- T1=190°C；
- T2=200°C；
- T3=210°C；
- T4=210°C；
- T5=210°C；
- T6=210°C。

根據表4中所示之配方作為木粉與聚丙烯之間的偶合劑添加所得化合物即經 γ -STM接枝之PP。

在實例9中，在將木粉混合至聚丙烯期間原位發生木粉與聚丙烯之間之偶合反應。

如實例1中所述測試產物之扭矩及彈性剪切模量(G')且結果示於表4中。

藉由在Agila® PE30壓製機上於210°C下壓縮模製而亦將所得化合物成形為4毫米厚板且持續5分鐘，然後在進一步壓製下使其以15°C/分鐘冷卻至環境溫度。使用Ray-Ran® Polytest CNC切割研磨機自所模製薄片切割ISO-527 1B型拉伸試樣。測試前，不使4毫米厚多用途樣品固化。藉由對該等ISO-527試樣的拉伸測試評價每一化合物之機械性能。所得結果示於表4中。

表4

	實例8	實例9	比較實例C11	比較實例C12
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 -STM	-	1.8	-	-

經 γ -STM接枝之PP	5	-	-	-
經馬來酸酐接枝之PP (MAg-PP)	-	-	5	-
扭矩(Nm)	60	59	56	47
12%應變時之G'(固化後)[kPa]	61	81	50	44
拉伸強度最大值(MPa)	30	36	31	18
拉伸模量(MPa)	3039	3290	2989	2529
拉伸應變最大值(%)	1.5	1.7	1.6	1.2
吸水(%)-第1天	1.6	1.3	4.8	2.2
吸水(%)-第3天	2.2	1.9	5.8	3.3
吸水(%)-第15天	4.2	3.3	8.4	6.3
吸水(%)-第31天	6.1	4.8	10.3	9.0

由表4中G'值可以得出結論：實例8及9之複合物已固化至較高程度的交聯密度，此係由於G'值高於比較實例C11中參照偶合劑(被稱為MAg-PP)之G'值。

由表4中之拉伸強度、應變及模量值，可以得出結論：實例8及9之複合物的機械特性近似於或優於比較實例C11中參照偶合劑(被稱為MAg-PP)的機械特性且遠遠優於如比較實例C12中不使用任何偶合劑之複合物的機械特性。

在將試樣浸入軟化水中之後於室溫下實施吸水測試。吸水百分比計算為在水中沉浸指定時間後樣品重量與沉浸在水中前初始重量之間的差與初始重量的比率，以百分比表示。

由表4中吸水值，可以得出結論：實例8及9之複合物的抗吸水性遠遠優於比較實例C11中參照偶合劑(被稱為

MAg-PP)的抗吸水性以及如比較實例C12中不使用任何偶合劑之複合物的抗吸水性。

實例10、及比較實例C13及C14

根據連續擠出製程使用30重量%木粉及表5中所示的試劑量來製備接枝及交聯聚丙烯樣品。所使用聚丙烯係上文原料部分中所闡述之PPH (MFI 12)，用來替代前述實例中所使用之PP (MFI 1)。與實例9中所使用程序類似，原位實施木粉與聚丙烯之間之偶合。在螺桿直徑為20毫米及L/D=40之Brabender® DSE 20/40共轉雙螺桿擠出機上實施連續製程。

隨後藉由根據ISO-294注射模製將所得化合物成形為符合ISO-3167之4毫米厚多用途試樣。藉由對該等ISO-527未經固化試樣的拉伸測試來評價每一化合物之機械性能。根據Charpy方法ISO179-2亦在該等未經固化、無缺口試樣上量測衝擊強度。所得結果示於表5中。

表 5

	實例10	比較實例C13	比較實例C14
PPH	53.8	51.0	55.1
多孔PP	5	5	5
木粉	30	30	30
DHBP	0.05	-	-
Irganox 1010	0.3	0.3	0.3

Irgafos 168	0.3	0.3	0.3
γ -STM	1.8	-	-
經馬來酸酐接枝之PP (MAg-PP)	-	5	-
12%應變時之G'(固化後)[kPa]	18	13	13
拉伸強度最大值(MPa)	44.9	41	31
拉伸模量(MPa)	2860	2863	2695
拉伸應變最大值(%)	4.2	3.4	3.6 °
衝擊強度(Charpy, 無缺口, kJ/m ²)	17+/-3	19+/-2	16+/-2
吸水(%)-第1天	0.2	0.3	0.3
吸水(%)-第5天	0.5	0.6	0.6
吸水(%)-第8天	0.7	0.7	0.9
吸水(%)-第15天	0.8	0.8	1.0
吸水(%)-第25天	0.9	1.0	1.3
吸水(%)-第32天	1.1	1.2	1.4

由表5中之拉伸強度、模量及應變值，可以得出結論：實例10之複合物的機械特性與比較實例C13中作為參照所測試之MAg-PP偶合劑的機械特性十分相似且優於如比較實例C14中不使用任何偶合劑之複合物的機械特性。

由表5中衝擊強度值，可以得出結論：實例10之複合物的抗衝擊性與比較實例C13中作為參照所測試之MAg-PP偶合劑的抗衝擊性類似且與如比較實例C14中不使用任何偶合劑之複合物的抗衝擊性類似。

由表5中吸水值，可以得出結論：實例10之複合物的抗吸水性與比較實例C13中作為參照所測試之MAg-PP偶合劑的抗吸水性十分類似且明顯優於如比較實例C14中不使用

任何偶合劑之複合物的抗吸水性。

實例 11 至 14

按照實例 1 之程序且使用表 6 中所示的試劑量，在混合步驟結束時於添加或不添加二辛基二月桂酸錫(DOTDL)觸媒時於輥筒刀片混合器中製備接枝及交聯聚丙烯樣品。

與先前實例 1 相反，當稀釋於水浴中之任何其他交聯觸媒不存在時，在 95°C 水中實施固化。因此，評價 DOTDL 觸媒添加對材料自身之影響。

表 6

	實例 11	實例 12	實例 13	實例 14
PP – MFI 1	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 -STM	4.1	4.1	-	-
α -STM	-	-	2.5	2.5
DOTDL	-	0.04	-	0.04
石蠟油	2.4	2.4	2.4	2.4
扭矩(Nm)	40	42	37	37
12%應變時之G'(固化前)[kPa]	9	12	8	11
12%應變時之G'(固化後)[kPa]	21	23	20	25
凝膠含量(%)	70	75	90	87

表 6 中所示之實例 11 至 14 的扭矩值幾乎全部相同且與先

前實例一致，此證實了 γ STM與 α STM矽烷二者至聚丙烯樹脂之良好的接枝效率。實例11及12之扭矩值比實例3中所得之扭矩值(表1)低，其與該等各個實例中所使用 γ STM矽烷的濃度差一致。

表6中所示實例11至14之彈性剪切模量(G')及凝膠含量值的分析表明，可使材料達成相當高的交聯度，而與添加或不添加DOTDL觸媒至組合物中無關。表6中結果亦證實，與比較實例C3及C5中所使用之VTM(表1)相反，在自由基引發劑存在下於混合期間本發明 γ STM與 α STM矽烷二者皆可以有效地接枝至聚丙烯樹脂上，同時阻止 β -切斷發生。

本發明並未直接比較實例11及12與實例13及14。實際上實例11及12中所使用之 γ STM的莫耳量與實例13及14中所使用之 α STM矽烷的莫耳量並不相當。然而，儘管事實上實例13及14中使用的矽烷僅為實例11及12中所用莫耳量之約三分之二，但所達成之交聯度卻十分相似，甚至更高。此後者觀察結果證實，經 α STM接枝之聚丙烯無需使用縮合觸媒(例如，DOTDL)即可使材料達成完全交聯。

實例11及12與實例3(表1)之 G' 及凝膠含量值的差亦與該等各個實例中所使用之 γ STM濃度差非常一致。

七、申請專利範圍：

1. 一種將可水解矽烷基團接枝至聚烯烴之方法，其包括在能於該聚合物中產生自由基位點之方式存在下使該聚烯烴與含有烯系 $-C=C-$ 鍵或炔系 $-C\equiv C-$ 鍵且具有至少一個鍵結至 Si 之可水解基團之不飽和矽烷反應，其特徵在於該矽烷含有芳香環或其他烯系雙鍵或炔系不飽和部分，該芳香環或該其他烯系雙鍵或炔系不飽和部分與該矽烷之該烯系 $-C=C-$ 或炔系 $-C\equiv C-$ 不飽和部分共軛。
2. 如請求項 1 之方法，其特徵在於該聚烯烴包括至少 50 重量%的具有 3-8 個碳原子之 α 烯烴單元。
3. 如請求項 2 之方法，其特徵在於該聚烯烴係聚丙烯。
4. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其特徵在於該不飽和矽烷含有與該烯系 $-C=C-$ 或炔系 $-C\equiv C-$ 鍵有關之吸電子部分。
5. 如請求項 1 至 4 中任一項之方法，其特徵在於該矽烷之該可水解基團具有式 $-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ ，其中 R 表示可水解基團，較佳地係烷氧基；R' 表示具有 1-6 個碳原子之烴基；且 a 具有包含 1 與 3 在內之 1-3 範圍內之值。
6. 如請求項 4 之方法，其特徵在於該不飽和矽烷經部分水解且縮合成寡聚物。
7. 如請求項 4 至 6 中任一項之方法，其特徵在於該矽烷具有式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}(\text{I})$ 或 $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}(\text{II})$ ，其中 A 表示直接鍵、具有 1-12 個碳原子之二價有機基團或含有選自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 及 $-\text{NH}-$ 之二價雜原子連接基團之間

隔基團。

8. 如請求項4至6中任一項之方法，其特徵在於該矽烷具有式 $R_2-CH=CH-CH=CH-A'-SiR_aR'_{(3-a)}$ ，其中 R_2 表示氫或具有1-12個碳原子之烴基，且 A' 表示具有與毗鄰 $-CH=CH-$ 鍵有關之吸電子效應的有機鍵。
9. 如請求項8之方法，其中該不飽和矽烷係山梨醯氧基烷基矽烷，較佳地係3-山梨醯氧基丙基三甲氧基矽烷。
10. 如請求項1至9中任一項之方法，其特徵在於該不飽和矽烷係以佔總組合物之0.5-20.0重量%存在。
11. 如請求項1至9中任一項之方法，其特徵在於能在該聚合物中產生自由基位點之有機過氧化物化合物係以佔該總組合物之0.01-2重量%之量存在於該組合物中。
12. 一種將可水解矽烷基團接枝至聚烯烴之方法，其包括在含有烯系 $-C=C-$ 鍵或炔系 $-C\equiv C-$ 鍵且具有至少一個鍵結至Si之可水解基團之不飽和矽烷存在下用電子束處理該聚烯烴，其特徵在於該矽烷含有芳香環或其他烯系雙鍵或炔系不飽和部分，該芳香環或該其他烯系雙鍵或炔系不飽和部分與該矽烷之該烯系 $-CH=CH-$ 或炔系 $-C\equiv C-$ 不飽和部分共軛。
13. 如請求項1至12中任一項之方法，其特徵在於該不飽和矽烷(I)或(II)係在與該聚合物反應之前沈積在填充劑上。
14. 如請求項1至12中任一項之方法，其特徵在於使該聚合物、不飽和矽烷(I)或(II)及填充劑原位反應。

15. 一種接枝有可水解矽烷基團之聚烯烴，其特徵在於該聚烯烴含有式 $PP-CH(CH_3)-C_6H_4-A-SiR_aR'_{(3-a)}$ 之接枝部分及/或式 $PP-CH_2-CH_2-C_6H_4-A-SiR_aR'_{(3-a)}$ 之接枝部分，其中 A 表示直接鍵或具有 1-12 個碳原子之二價有機基團；R 表示可水解基團；R' 表示具有 1-6 個碳原子之烴基；a 具有包含 1 與 3 在內之 1-3 範圍內之值；且 PP 表示聚烯烴鏈。
16. 一種接枝有可水解矽烷基團之聚烯烴，其特徵在於該聚烯烴含有式 $R''-CH(PP)-CH_2-A'-SiR_aR'_{(3-a)}$ 之接枝部分及/或式 $R''-CH_2-CH(PP)-A'-SiR_aR'_{(3-a)}$ 之接枝部分，其中 R 表示可水解基團；R' 表示具有 1-6 個碳原子之烴基；a 具有包含 1 與 3 在內之 1-3 範圍內之值；A' 表示具有吸電子效應之化學鍵；R'' 表示包括芳香環之基團；且 PP 表示聚烯烴鏈。
17. 一種不飽和矽烷在將可水解矽烷基團接枝至聚合物中之用途，該不飽和矽烷含有烯系 $-C=C-$ 鍵或炔系 $-C\equiv C-$ 鍵且具有至少一個鍵結至 Si 之可水解基團，且含有芳香環或其他烯系雙鍵或炔系不飽和部分，該芳香環或該其他烯系雙鍵或炔系不飽和部分與該矽烷之該烯系 $-C=C-$ 或炔系 $-C\equiv C-$ 不飽和部分共軛，以使該聚合物獲得比用不含芳香環之不飽和矽烷接枝時增強的接枝及/或較少的降解。
18. 一種實施聚合物交聯之方法，其特徵在於視情況在矽烷醇縮合觸媒存在或不存在下將如請求項 15 或請求項 16 之接枝聚合物或藉由如請求項 1 至 14 中任一項之方法所產

生之接枝聚合物暴露於水分中。

19. 如請求項18之方法，其特徵在於將該接枝聚合物成形為物件且隨後藉由暴露於水分而交聯。
20. 一種如請求項15或請求項16之接枝聚合物或藉由如請求項1至14中任一項之方法所產生之接枝聚合物之用途，其係作為黏合促進劑或偶合劑來改良低極性聚合物與填充劑或基材之黏合。
21. 一種如請求項15或請求項16之接枝聚合物或藉由如請求項1至14中任一項之方法所產生之接枝聚合物之用途，其係作為相容劑來改良低極性聚合物與高極性聚合物之相容性以形成新的複合物。
22. 一種形成發泡聚合物之方法，其特徵在於將發泡劑、水分及縮合觸媒一起添加至如請求項15或請求項16之接枝聚合物或藉由如請求項1至14中任一項之方法所產生之接枝聚合物中。