



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102083875 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 22

(21) 申请号 200980126042. 7

C08F 255/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 07. 02

C08L 51/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 8/00 (2006. 01)

0812187. 3 2008. 07. 03 GB

审查员 贺峥

61/162, 380 2009. 03. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 01. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/004797 2009. 07. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/000477 EN 2010. 01. 07

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 M·贝克 F·德布尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

C08F 255/02 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

接枝聚乙烯

(57) 摘要

使可水解硅烷基团接枝于聚乙烯的方法, 包括在能够在聚乙烯中产生自由基位点的化合物的存在下使聚乙烯与不饱和硅烷反应, 该不饱和硅烷具有至少一个与 Si 键合的可水解基团。由该方法制备的接枝聚乙烯能够成型为管并且通过流过该管的水使其交联。

1. 使可水解硅烷基团接枝于聚乙烯的方法,包括在能够在聚乙烯中产生自由基位点的化合物或手段的存在下在高于 140℃ 的温度下使聚乙烯与不饱和硅烷反应,该不饱和硅烷具有至少一个与 Si 键合的可水解基团,其特征在于,该硅烷具有式 $R''-CH=CH-Z(I)$, 其中 Z 表示用 $-SiR_aR'_{(3-a)}$ 基团取代的吸电子部分,其中 R 表示可水解基团;R' 表示具有 1-6 个碳原子的烷基;a 具有 1-3 的范围内的值,包括两个端点;和 R'' 表示氢或对于 $-CH=CH-$ 键具有吸电子或任何其他活化效应的基团,并且该硅烷含有下述基团中的至少一种: 丙烯酰氧基烷基、富马酸酯或马来酸酯。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,该不饱和硅烷 (I) 中的每个基团 R 是烷氧基。

3. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,使该不饱和硅烷 (I) 部分水解和缩合为低聚物。

4. 根据权利要求 1-3 任一项的方法,其特征在于,该硅烷具有式 $R''-CH=CH-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}(III)$, 其中 X 表示对于 $-CH=CH-$ 键具有吸电子效应的化学连接基;和 Y 表示包含至少一个将该连接基 X 与 Si 原子分离的碳原子的二价有机间隔连接基。

5. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,该硅烷具有式 $R''-CH=CH-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}(III)$ 并且部分 $R''-CH=CH-X-Y-$ 是丙烯酰氧基烷基。

6. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于,该不饱和硅烷 (I) 包含 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

7. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于,该不饱和硅烷 (I) 包含丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷。

8. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于,该不饱和硅烷 (I) 包含 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷与丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷的共混物或者 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 / 或丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷与乙烯基三甲氧基硅烷的共混物。

9. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,该不饱和硅烷 (I) 中的基团 R'' 是式 $-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ 的吸电子基团。

10. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,该不饱和硅烷 (I) 包含二(三烷氧基甲硅烷基)富马酸酯和 / 或二(三烷氧基甲硅烷基)马来酸酯。

11. 根据权利要求 1~3 和 5~10 任一项的方法,其特征在于,该不饱和硅烷 (I) 以 0.5-15 重量%存在,基于该接枝反应过程中的整个组合物。

12. 根据权利要求 1~3 和 5~10 任一项的方法,其特征在于,该能够在聚乙烯中产生自由基位点的化合物是有机过氧化物并且以 0.01-0.5 重量%存在,基于该接枝反应过程中的整个组合物。

13. 根据权利要求 1~3 和 5~10 任一项的方法,其特征在于,该接枝反应后添加含硅烷醇的有机硅化合物。

14. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于,该含硅烷醇的有机硅是含有 2-6 重量%的硅烷醇基团的 MQ 固体树脂。

15. 根据权利要求 14 的方法,其特征在于,该含有硅烷醇的化合物以 1 重量%-10 重量%存在,基于该接枝反应后得到的整个组合物。

16. 根据权利要求 1~3、5~10 和 14~15 任一项的方法,其特征在于,与聚乙烯反应前将该不饱和硅烷 (I) 沉积在填料上。

17. 用可水解硅烷基团接枝的聚乙烯, 其特征在于, 该聚乙烯含有式 $R'' - CH(PE) - CH_2 - X - Y - SiR_aR'_{(3-a)}$ 的接枝部分和 / 或式 $R'' - CH_2 - CH(PE) - X - Y - SiR_aR'_{(3-a)}$ 的接枝部分, 其中 R 表示可水解基团; R' 表示具有 1-6 个碳原子的烃基; a 具有 1-3 的范围内的值, 包括两个端点; X 表示对于 $-CH = CH-$ 键具有吸电子效应的化学连接基; Y 表示包含至少一个将该连接基 X 与 Si 原子分离的碳原子的二价有机间隔连接基; R'' 表示氢或式 $-X - Y - SiR_aR'_{(3-a)}$ 的基团; 和 PE 表示聚乙烯链, 并且该接枝部分含有下述基团中的至少一种: 丙烯酰氧基烷基、富马酸酯或马来酸酯。

18. 式 $R'' - CH = CH - Z(I)$ 的不饱和硅烷在使可水解硅烷基团接枝于聚乙烯中的用途, 其中 Z 表示用 $-SiR_aR'_{(3-a)}$ 基团取代的吸电子部分, 其中 R 表示可水解基团; R' 表示具有 1-6 个碳原子的烃基; a 具有 1-3 范围内的值, 包括两个端点; 和 R'' 表示氢或对于 $-CH = CH-$ 键具有吸电子或任何其他活化效应的基团, 并且该硅烷含有下述基团中的至少一种: 丙烯酰氧基烷基、富马酸酯或马来酸酯与不含 $-CH = CH - Z-$ 部分的烯属不饱和硅烷相比提供提高的接枝度。

19. 使聚乙烯交联的方法, 其特征在于, 任选地在硅烷醇缩合催化剂的存在下, 通过暴露于湿气而使根据权利要求 17 的接枝聚乙烯或者由权利要求 1-16 任一项的方法制备的接枝聚乙烯交联。

20. 根据权利要求 19 的方法, 其特征在于, 将该接枝聚乙烯成型为制品, 随后通过暴露于湿气而使其交联。

21. 根据权利要求 20 的方法, 其特征在于, 将该接枝聚乙烯成型为管并且通过流过该管的水使其交联。

接枝聚乙烯

技术领域

[0001] 本发明涉及将可水解和可交联基团接枝到聚乙烯上的方法并且涉及制备的接枝聚合物,并且涉及使接枝聚乙烯交联的方法。具体地,其涉及将可水解硅烷基团接枝到聚乙烯上的方法。

背景技术

[0002] EP 0245938、GB 2192891、US 4921916、EP1354912 和 EP1050548 记载了涉及乙烯基硅烷与聚合物的反应的方法。

[0003] US-A-3646155 记载了通过在高于 140°C 的温度下且能够在聚烯烃中产生自由基位点的化合物的存在下聚烯烃与不饱和可水解硅烷的反应(接枝)而使聚烯烃,尤其是聚乙烯交联。随后将反应产物暴露于湿气和硅烷醇缩合催化剂产生交联。该方法已在商业上广泛使用。EP-B-809672、EP-A-1323779 和 US-B-7041744 是记载这种接枝和交联法的专利的另外的实例,其中使用的不饱和可水解硅烷通常是乙烯基三甲氧基硅烷。US6864323 教导通过添加少量的另外的化合物,称为化合物(iii)来改善焦烧性能,化合物(iii)可以是共轭烃和/或通式 $R-X_n-C(R)=C(R)-C(R)=C(R)-X_n-Si(R_1)_m(OR_2)_{(3-m)}$ 的至少一种有机官能性硅烷。基团 R 相同或不同并且 R 是氢原子或具有 1-3 个碳原子的烷基或芳基或芳烷基,优选地甲基或苯基,R(1)是具有 1-4 个碳原子的直链或支化的烷基,R(2)是具有 1-8 个碳原子的直链、支化或环状烷基,优选地甲基、乙基、正丙基或异丙基,基团 X 相同或不同,并且 X 是选自系列 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-O(O)C(CH_2)_3-$ 和 $-C(O)O-(CH_2)_3-$ 的基团,和 n 是 0 或 1,和 m 是 0、1、2 或 3。

[0004] 交联聚乙烯的一种重要的用途是用于输送水的管子。用硅烷接枝的聚乙烯能够与缩合催化剂混合并且挤出以形成管子,然后将该管子暴露于湿气,例如通过使水流过该管子或使水在该管子周围流动。但是,可能需要几小时或者甚至几天以产生足够的交联而给予所需的耐热性和耐化学品性以及机械性能,并且将管子的挥发性有机含量减少到可接受的低水平。存在对更迅速且彻底的聚乙烯交联法,特别是对于输送饮用水的管子的需要。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供具有高接枝效率的硅烷改性聚乙烯。在一个实施方案中,高接枝效率导致即使不存在附加的催化剂下也能较迅速地交联的硅烷改性聚乙烯,该催化剂典型地用于使甲硅烷基-烷氧基官能团交联,并且其中能够显著地减少挥发性有机物含量。

[0006] 根据本发明的将可水解硅烷基团接枝于聚乙烯的方法,其通过在能够在聚乙烯中产生自由基位点的化合物或手段的存在下在高于 140°C 的温度下使聚乙烯与不饱和硅烷反应,该不饱和硅烷具有至少一个与 Si 键合的可水解基团,其特征在于,该硅烷具有式 $R''-CH=CH-Z(I)$ 或 $R''-C\equiv C-Z(II)$,其中 Z 表示由 $-SiR_aR'_{(3-a)}$ 基团取代的吸电子部分,其中 R 表示可水解基团;R' 表示具有 1-6 个碳原子的烷基;a 具有 1-3 的范围内的值,

包括两个端点 ;和 R'' 表示氢或对于 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 键具有吸电子或任何其他活化效应的基团。

具体实施方式

[0007] 根据本发明我们已发现,与用不含有吸电子部分 Z 的可水解烯属不饱和硅烷例如乙烯基三甲氧基硅烷接枝相比,在聚乙烯上进行接枝反应中使用式 $R''-\text{CH}=\text{CH}-\text{Z}(\text{I})$ 或 $R''-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Z}(\text{II})$ 的不饱和可水解硅烷,即具有至少一个与 Si 键合的可水解基团的不饱和硅烷给予提高的接枝率。提高的接枝导致在湿气和缩合催化剂(尽管后者并不总是必要的)的存在下在较短时间内聚乙烯的更彻底的交联并且导致循环到使用提高的接枝聚乙烯制造的管部分中的水的减少的总有机碳含量。

[0008] 在其一个方面中,本发明提供使可水解硅烷基团接枝于聚乙烯的方法,该方法包括在能够在聚乙烯中产生自由基位点的化合物的存在下使聚乙烯与特别地对于与聚乙烯的接枝反应为反应性的不饱和硅烷反应,该不饱和硅烷具有至少一个与 Si 键合的可水解基团。通过该方法制备的接枝聚乙烯能够成型为任何具体部件例如管子并且例如根据 Sioplas®或 Monosil®法用从该管子流过的水交联。吸电子部分是从反应中心将电子吸引过来的化学基团。吸电子部分 Z 可通常是在 Michael B. Smith 和 Jerry March ;March' s Advanced Organic Chemistry,第 5 版, John Wiley & Sons, New York 2001,在第 15-58 章(第 1062 页)中作为亲双烯体列出的任何基团,条件是这些基团能够由 $-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 基团取代。该部分 Z 可以是 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^*$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{OR}^*$ 、 $\text{OC}(=\text{O})\text{R}^*$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ 部分,其中 Ar 表示由 $-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 基团取代的亚芳基和 R^* 表示由 $-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 基团取代的烃部分。Z 也可以是 $\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^*$ 部分。优选的硅烷包括式 $R''-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ (III) 或 $R''-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ (IV) 的那些,其中 X 表示对于 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 键具有吸电子效应的化学连接基例如羧基、羰基或酰胺连接基,和 Y 表示包含至少一个将连接基 X 与 Si 原子分离的碳原子的二价有机间隔连接基。

[0009] 给电子基团,例如醇基或氨基可降低吸电子效应。一个实施方案中,不饱和硅烷(I)或(II)不含这样的基团。端烷基例如甲基的空间效应例如位阻可影响烯属或炔属键的反应性。一个实施方案中,不饱和硅烷(I)或(II)不含这样的位阻基团。不饱和硅烷(I)或(II)中优选存在提高接枝反应过程中形成的自由基的稳定性的基团,例如与硅烷的不饱和结构共轭的双键或芳族基团。后者的基团对于 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 键具有活化作用。

[0010] 优选的硅烷包括式 $R''-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ (III) 或 $R''-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ (IV) 的那些,其中 X 表示对于 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 键具有吸电子效应的化学连接基例如羧基、羰基、二烯、亚芳基或酰胺连接基,和 Y 表示包含至少一个将连接基 X 与 Si 原子分离的碳原子的二价有机间隔连接基。

[0011] 本发明包括由上述方法制备的用可水解硅烷基团接枝的聚乙烯。当不饱和硅烷含有烯属 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 键时,接枝聚乙烯通常含有式 $R''-\text{CH}(\text{PE})-\text{CH}_2-\text{X}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 的接枝部分和/或式 $R''-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{PE})-\text{X}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 的接枝部分,其中 R 表示可水解基团; R' 表示具有 1-6 个碳原子的烷基;a 具有 1-3 范围内的值,包括两个端点;X 表示具有吸电子效应的化学连接基;Y 表示包含至少一个将连接基 X 与 Si 原子分离的碳原子的二价有机间隔

连接基;R''表示氢或式 $-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ 的基团;和PE表示聚乙烯链。

[0012] 当不饱和硅烷含有炔基 $-C \equiv C-$ 键时,接枝聚乙烯通常含有式 $R''-C(PE) = CH-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ 的接枝部分和/或式 $R''-CH = C(PE)-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ PE的接枝部分,其中R表示可水解基团;R'表示具有1-6个碳原子的烷基;a具有1-3范围内的值,包括两个端点;X表示具有吸电子效应的化学连接基;Y表示包含至少一个将连接基X与Si原子分离的碳原子的二价有机间隔连接基;R''表示氢或式 $-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ 的基团;和PE表示聚乙烯链。

[0013] 本发明还包括使聚乙烯交联的方法,其特征在于,在硅烷醇缩合催化剂的存在或不存在下将如上所述制备的接枝聚乙烯暴露于湿气。

[0014] 聚乙烯原料可以是任何包含至少50重量%乙烯单元的聚合物。优选均聚乙烯,例如密度 $0.955-0.97g/cm^3$ 的高密度聚乙烯、密度 $0.935-0.955g/cm^3$ 的中密度聚乙烯(MDPE)或包括超低密度聚乙烯的密度 $0.918-0.935g/cm^3$ 的低密度聚乙烯(LDPE)、高压低密度聚乙烯和低压低密度聚乙烯、或微孔聚乙烯。聚乙烯可例如使用Ziegler-Natta催化剂、铬催化剂或金属茂催化剂制备。对于在水管中的用途,聚乙烯的密度优选至少 $0.940g/cm^3$ 以使管子在其整个使用寿命中耐流体静压。对于非管类应用,例如电线和电缆绝缘,可使用较低密度聚乙烯。聚乙烯可以或者是乙烯共聚物例如含有例如70-95重量%乙烯单元和5-30重量%醋酸乙烯酯单元的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)或乙烯与至多50重量%的另一种 α -烯烃例如丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯的共聚物、含有至多5重量%的二烯单元的乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、或包含至少50重量%乙烯与选自丙烯酸和甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯腈及其酯,尤其是烷基中具有1-16个碳原子的烷基酯例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯中的至少一种丙烯酸系聚合物的乙烯丙烯酸系共聚物。聚乙烯可被氯化,条件是至少50%的乙烯单元未改性,或者可以是乙烯-醋酸乙烯酯氯三元共聚物。

[0015] 对于形成交联聚乙烯水管的交联,聚乙烯优选具有至少2.0g/10分钟的与硅烷反应前的熔体流动速率(MFR 2.16kg/190°C,根据方法ISO1133)。聚乙烯可具有单峰或多峰分子量分布,和/或可使用不同聚乙烯的混合物。不饱和硅烷和能够在聚乙烯中产生自由基位点的化合物可与一种聚乙烯混合以形成能够随后与不同种类的聚乙烯混合的母料。例如,微孔聚乙烯在与液体添加剂混合以形成母料上非常有效。聚乙烯能够甚至与不同聚合物例如另一种聚烯烃例如聚丙烯混合,条件是这些聚合物混溶并且得到的聚乙烯组合物中乙烯单元的比例至少是50重量%。

[0016] 式 $R''-CH = CH-Z(I)$ 或 $R''-C \equiv C-Z(II)$ 的不饱和硅烷的 $-SiR_aR'_{(3-a)}$ 基团中的每个可水解基团R优选是烷氧基,尽管可以使用备择的可水解基团例如酰氧基,例如乙酰氧基,酮肟,例如甲基乙基酮肟,烷基 lactato,例如乙基 lactato,氨基、酰氨基、氨氧基或烯氧基。烷氧基R通常均具有1-6个碳原子的线型或支化的烷基链和最优选地是甲氧基或乙氧基。硅烷(I)或(II)中a的值可例如是3,例如硅烷可以是三甲氧基硅烷,以给予最大数目的可水解和/或交联位点。但是,当其水解时,每个烷氧基产生挥发性有机醇,并且可优选地,硅烷(I)或(II)中a的值为2或者甚至1以使交联过程中放出的挥发性有机材料最少。基团R',如果存在,优选是甲基或乙基。

[0017] 不饱和硅烷能够部分地水解并且缩合成含有硅氧烷键的低聚物,条件是这种低聚物仍含有每不饱和硅烷单体单元至少一个与Si键合的可水解基团,以致接枝聚合物对于

自身或对于极性表面和材料具有足够的反应性。如果要使接枝聚乙烯在第二阶段中交联，通常优选应使接枝前的硅烷的水解和缩合最小化。

[0018] 式 $R''-CH=CH-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ (III) 或 $R''-C\equiv C-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ (IV) 的不饱和硅烷中，吸电子连接基 X 优选是羧基连接基。因此优选的硅烷具有式 $R''-CH=CH-C(=O)O-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ (V)。间隔连接基 Y 可通常是包含至少一个碳原子的二价有机基团，例如亚烷基例如亚甲基、亚乙基或亚丙基，或亚芳基，或聚醚链，例如聚乙二醇或聚丙烯二醇。当基团 R'' 表示氢且 Y 表示亚烷基时，不饱和硅烷 (I) 中的部分 $R''-CH=CH-C(=O)O-Y-$ 是丙烯酰氧基烷基。我们已经发现与乙烯基硅烷或甲基丙烯酰氧基烷基硅烷相比，丙烯酰氧基烷基硅烷接枝于聚乙烯要容易得多。优选的丙烯酰氧基烷基硅烷的实例是 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基二甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基二甲基甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷和 γ -丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基硅烷。 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷可通过 US-A-3179612 中记载的方法由丙烯酸烯丙酯和三甲氧基硅烷制备。 γ -丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷和 γ -丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基硅烷可类似地分别由丙烯酸烯丙酯和二甲氧基硅烷或二甲基甲氧基硅烷制备。丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷可通过 US-A-3179612 中记载的方法由丙烯酸和氯甲基三甲氧基硅烷制备。

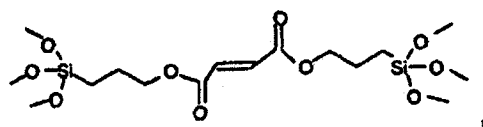
[0019] 式 $R''-CH=CH-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ (III) 或 $R''-C\equiv C-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ (IV) 的硅烷中的基团 R'' 可以或者是烯基，例如 R'' 可以是丙烯基，X 是 $C(=O)O$ 基和 Y 是亚烷基，硅烷为山梨酸的烷氧基甲硅烷基烷基酯。

[0020] 不饱和硅烷 (I) 或 (II) 中的基团 R'' 可以或者是 $-X-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ 的吸电子基团，例如其中 $-X-$ 是羧基连接基的吸电子基团。因此不饱和硅烷可以是式 $R_aR'_{(3-a)}Si-Y-O(=O)C-CH=CH-C(=O)O-Y-SiR_aR'_{(3-a)}$ (VI)，即不饱和硅烷 (I) 可包含二（三烷氧基甲硅烷基烷基）富马酸酯（反式异构体）和 / 或二（三烷氧基甲硅烷基烷基）马来酸酯（顺式异构体）。

[0021] 实例是：

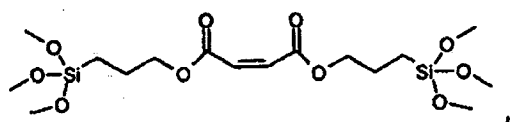
[0022] 二-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)富马酸酯

[0023]



[0024] 二-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)马来酸酯

[0025]



[0026] 它们的制备记载于 US-A-3179612 中。或者，(III) 或 (IV) 中的吸电子基团可以具有 $-XH$ 或 $-XR^*$ 的形式，其中 R^* 是烷基。不饱和硅烷可以是单（三烷氧基甲硅烷基烷基）富马酸酯和 / 或单（三烷氧基甲硅烷基烷基）马来酸酯，或者可以是烷基富马酸单酯和 /

或烷基马来酸单酯的三烷氧基甲硅烷基烷基酯。

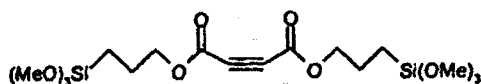
[0027] 不饱和硅烷也可以具有如下形式：

[0028] $R_a R'_{(3-a)} Si-Y-O(=O)-C \equiv C-C(=O)-O-Y-Si R_a R'_{(3-a)}$ (VII)。

[0029] 实例是：

[0030] 双-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)-2-丁炔二酸酯。

[0031]



[0032] 或者,双-硅烷(VI)或(VII)可以是非对称,例如分子的每一侧的Y、R和R'不同。

[0033] 通常,作为不饱和酸的甲硅烷基烷基酯的全部不饱和硅烷能够由不饱和酸,例如丙烯酸、马来酸、富马酸、山梨酸或肉桂酸、丙炔酸或丁炔二酸,通过对应的羧酸盐与对应的氯烷基烷氧基硅烷的反应制备。在第一步中,通过在醇中羧酸与碱金属醇盐的反应,如例如US-A-4946977中记载那样,或者通过羧酸与碱水溶液的反应以及随后通过共沸蒸馏除去水,如例如WO-2005/103061中记载那样来形成羧酸的碱金属盐。可通过游离羧酸与三烷基胺,优选三丁胺或三乙胺的直接反应来形成羧酸的三烷基铵盐,如US-A-3258477或US-A-3179612中记载那样。然后,在第二步中,在形成碱金属氯化物或三烷基氯化铵作为副产物下通过与氯烷基烷氧基硅烷的亲核取代反应使羧酸盐反应。该反应可在纯净(neat)条件下或在溶剂例如苯、甲苯、二甲苯或类似的芳族溶剂以及甲醇、乙醇或其他醇类溶剂中与氯烷基烷氧基硅烷进行。优选使反应温度在30-180℃的范围内,优选在100-160℃的范围内。为了加速该取代反应,可使用各种相转移催化剂。优选的相转移催化剂是如下催化剂:四丁基溴化铵(TBAB)、三辛基甲基氯化铵、Aliquat[®] 336(Cognis GmbH)或类似的季铵盐(如例如US 4946977中使用那样),三丁基氯化磷(如例如US6841694中使用那样),胍(guanidinium)盐(如例如EP0900801中使用那样)或环状不饱和胺如1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU,如例如WO2005/103061中使用那样)。如果需要,在制备和/或纯化步骤的全部过程中可使用以下的阻聚剂:氢醌、酚化合物例如甲氧基苯酚和2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、吩噻嗪、对-亚硝基苯酚、胺类化合物例如N,N'-二苯基-对苯二胺或含硫化物,如上述引用的专利中记载那样,但并不限于这些专利。

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

[0035] 不饱和硅烷(I)或(II)应以足以使硅烷基团接枝于聚乙烯的量存在。在一些实施方案中,添加其他硅烷化合物例如用于增进粘合性,但优选该方法过程中存在的硅烷化合物的主要部分是不饱和硅烷(I)或(II)以获得高效的接枝。

[0036] 提供手段或化合物以在聚乙烯中产生自由基位点时,接枝过程发生。手段可以是

例如电子束或高剪切。优选地,存在能够在聚乙烯中产生自由基位点的化合物。该化合物优选是有机过氧化物,尽管可使用其他自由基引发剂例如偶氮化合物。优选的过氧化物的实例包括过 2,5-二甲基-2,5-二-(叔-丁基过氧)己烷、过氧化二叔丁基、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-triperoxonane、叔戊基过氧-2-乙基己基碳酸酯、叔丁基过氧-3,5,5-三甲基己酸酯、2,2-二(叔丁基过氧)丁烷、叔丁基过氧异丙基碳酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己基碳酸酯、丁基 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸酯、过氧化二叔戊基、过氧化苯甲酰、过氧化二氯苯甲酰、过氧化二枯基、2,5-二甲基-2,5-二(过苯甲酸酯)己炔-3,1,3-双(叔丁基过氧异丙基)苯、过氧化月桂酰、过乙酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯和 2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己炔-3。对于接枝和交联用于饮用水管的聚乙烯,优选过氧化物不含有任何芳族环以防止降解产物对水的感官性能的负面影响。偶氮化合物的实例是偶氮二异丁腈和二甲基偶氮二异丁酸酯。上述自由基引发剂可以单独使用或者将它们中的至少两种组合使用。为了在混炼装置中注入聚乙烯中前能够制备与硅烷的均质共混物,能够在聚乙烯中产生自由基位点的过氧化物或其他化合物优选在环境温度下可以液体形式获得。

[0037] 能够在聚乙烯中产生自由基位点的化合物的存在下使聚乙烯与不饱和硅烷(I)或(II)反应的温度通常高于 140°C 并且足够高以将聚乙烯熔融并且使自由基引发剂分解。通常优选 170°C-230°C 范围内的温度。能够在聚乙烯中产生自由基位点的过氧化物或其他化合物优选具有 120-220°C、优选 160-190°C 范围内的分解温度。

[0038] 接枝反应过程中存在的不饱和硅烷(I)或(II)的量通常为至少 0.2 重量%,基于整个组合物,并且可高达 20%以上。整个组合物意指含有混合到一起以形成反应混合物的全部组分,包括聚合物、硅烷、填料、催化剂等的起始组合物。优选地,接枝反应过程中不饱和硅烷(I)或(II)以 0.5-15 重量%存在,基于整个组合物。最优选地,接枝反应过程中不饱和硅烷(I)或(II)以 1.0-10 重量%存在,基于整个组合物。

[0039] 接枝反应过程中能够在聚乙烯中产生自由基位点的化合物通常以至少 0.01 重量%的量存在,基于整个组合物,并且能够以至多 1 或 2%的量存在。接枝反应过程中有机过氧化物,例如,优选以 0.01-0.5 重量%存在,基于整个组合物。

[0040] 聚乙烯与不饱和硅烷(I)或(II)之间的接枝反应可作为使用任何适合的装置的间歇法或连续法进行。聚乙烯可以例如以粒料或粉末形式或其混合物添加。优选在对其进行加热同时对聚乙烯进行机械加工。间歇法可以例如在密炼机例如装备有辊式叶片的 Brabender Plastograph(商品名)350S 混炼机或 Banbury 密炼机中进行。辊磨机可用于间歇加工或连续加工。间歇法中,通常在高于 140°C 的温度下将聚乙烯、不饱和硅烷和能够在聚乙烯中产生自由基位点的化合物一起混合至少 1 分钟并且可混合至多 30 分钟,尽管在高温下混合的时间通常为 3-15 分钟。可在混合后将反应混合物在高于 140°C 的温度下保持另外的时段,例如 1-20 分钟,以使接枝反应继续。

[0041] 通常优选连续加工,并且优选的容器是适合机械加工即将从其中通过的材料捏合或混炼的挤出机,例如双螺杆挤出机。适合的挤出机的一个实例是以商品名“Ko-Kneader”销售的挤出机。挤出机优选在挤出模头前不远处包括真空口以将任何未反应的硅烷除去。在挤出机中或其他连续反应器中高于 140°C 下聚乙烯、不饱和硅烷和能够在聚乙烯中产生自由基位点的化合物一起的停留时间通常为至少 0.5 分钟和优选至少 1 分钟并且可至多 15

分钟。更优选地,停留时间为 1.5-5 分钟。在供给到挤出机前可将全部或部分聚乙烯与不饱和硅烷和 / 或能够在聚乙烯中产生自由基位点的化合物预混合,但这种预混合通常在低于 140℃ 下,例如在环境温度下。

[0042] 通常通过暴露于湿气将接枝聚乙烯交联。在一个实施方案中,在硅烷醇缩合催化剂的存在下进行这样的交联。可利用任何适合的缩合催化剂。这些缩合催化剂包括质子酸、Lewis 酸、有机和无机碱、过渡金属化合物、金属盐和有机金属络合物。

[0043] 优选的催化剂包括有机锡化合物,尤其是有机锡盐并且特别是二有机锡二羧酸盐化合物例如二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二丁酸二甲基锡、二甲氧基二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二新癸酸二甲基锡、二苯甲酸二丁基锡、二新癸酸二甲基锡或二辛酸二丁基锡。备择的有机锡催化剂包括酒石酸三乙基锡、辛酸亚锡、油酸锡、萘甲酸锡、三-2-乙基己酸丁基锡、丁酸锡、三(辛酸)甲氧羰基苯基锡和异丁基锡 triceroate。或者可以使用其他金属例如铅、铋、铁、镉、钡、锰、锌、铬、钴、镍、铝、镓或锆的有机化合物,尤其是羧酸盐。

[0044] 缩合催化剂可以或者是选自钛、锆和铪的过渡金属的化合物,例如烷氧基钛,也称为通式 $Ti[OR^5]_4$ 的钛酸酯和 / 或锆酸酯 $Zr[OR^5]_4$, 其中每个 R^5 可以相同或不同并且表示含有 1-10 个碳原子的一价的伯、仲或叔脂族烃基,其可以是直链或支化。 R^5 的优选的实例包括异丙基、叔丁基和支化的仲烷基例如 2,4-二甲基-3-戊基。或者,可以用任何适合的螯合剂例如乙酰丙酮或者甲基或乙基乙酰乙酸酯将钛酸酯螯合,例如二异丙基双(乙酰丙酮基)钛酸酯或二异丙基双(乙基乙酰乙氧基)钛酸酯。

[0045] 缩合催化剂可以或者是质子酸催化剂或 Lewis 酸催化剂。适合的质子酸催化剂的实例包括羧酸例如乙酸和磺酸,尤其是芳基磺酸例如十二烷基苯磺酸。“Lewis 酸”是任何获取电子对以形成共价键的物质,例如,三氟化硼、三氟化硼单乙胺络合物、三氟化硼甲醇络合物、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 或者式 $MR^4_fX_g$ 的催化剂,其中 M 是 B、Al、Ga、In 或 Tl,每个 R^4 独立地相同或不同并且表示具有 6-14 个碳原子的一价芳族烃基,这种一价芳族烃基优选具有至少一个吸电子元素或基团例如 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ 或 $-CN$,或者用至少两个卤素原子取代;X 是卤素原子;f 是 1、2 或 3;和 g 是 0、1 或 2;条件是 $f+g=3$ 。这样的催化剂的一个实例是 $B(C_6F_5)_3$ 。

[0046] 碱催化剂的实例是胺或季铵化合物例如氢氧化四甲铵、或氨基硅烷。胺催化剂例如月桂胺可单独使用或者可与另一种催化剂例如锡羧酸盐或有机锡羧酸盐一起使用。

[0047] 优选将硅烷醇缩合催化剂引入接枝聚乙烯中,然后将接枝聚乙烯成型为制品,随后通过湿气使其交联。可在接枝反应之前、过程中或之后将该催化剂与聚乙烯混合。优选接枝后混合该催化剂。

[0048] 在一个优选的程序中,在双螺杆挤出机中在高于 140℃ 下将聚乙烯、不饱和硅烷和能够在聚乙烯中产生自由基位点的化合物混合在一起以使该硅烷接枝于该聚烯烃,和在随后的混合步骤中将得到的接枝聚乙烯与硅烷醇缩合催化剂混合。与该催化剂的混合可例如在挤出机中连续地进行,该挤出机可以是适合将从其中通过的材料捏合或混炼的挤出机例如如上所述的双螺杆挤出机或者可以是更简单的挤出机例如单螺杆挤出机。由于将接枝聚乙烯在这样的二次挤出机中加热到高于 140℃ 且高于聚乙烯熔点的温度,该接枝反应可在该二次挤出机中继续。

[0049] 在备选的优选程序中,在用于进行该接枝反应的混合机或挤出机中,可将该硅烷

醇缩合催化剂与部分聚乙烯预混合,并且可将该不饱和硅烷(I)、(II)、(III)或(IV)与不同部分的聚乙烯预混合,并且可使两个预混物接触,任选地与另外的聚乙烯。由于大部分不饱和硅烷和优选的缩合催化剂例如二有机锡二羧酸盐是液体,可优选在挤出机中与聚乙烯的本体混合前在微孔聚乙烯上使它们中的每一个分别吸收。

[0050] 无论用于将该催化剂添加到该接枝聚乙烯中的混合程序如何,应小心以避免在其最终成型为所需制品前将该硅烷与该催化剂一起暴露于湿气或者将该硅烷-接枝聚乙烯复合物暴露于湿气。

[0051] 该硅烷缩合催化剂典型地以 0.005-1.0 重量%使用,基于整个组合物。例如二有机锡二羧酸盐优选以 0.01-0.1 重量%使用,基于整个组合物。

[0052] 对于将该硅烷醇缩合催化剂引入该接枝的聚乙烯中备选地或者附加地,可将该硅烷醇缩合催化剂溶解在用于使该接枝聚乙烯交联的水中。可使例如通过模塑或挤出由接枝聚乙烯成型的热成型部件,在含有溶解二有机锡羧酸盐或羧酸催化剂例如乙酸的水下固化。

[0053] 在其他优选的实施方案中,在不存在硅烷醇缩合催化剂下进行交联。这是有利的,原因在于其使所需的反应物的数目、成本和与硅烷醇缩合催化剂,特别是基于锡的那些的使用相关联的污染风险降低。

[0054] US 7015297 提供烷氧基硅烷封端的聚合物体系,其在固化时不仅交联而且产生聚合物的扩链。据说通过引入二烷氧基 α -硅烷,这样的组合物的反应性也足够高以致能够在不使用较大量通常含有锡的催化剂的情况下制备组合物。US20050119436 报道 EP 372 561 A 记载了硅烷交联性聚醚的制备,其必须在排除水分的情况下贮存,原因在于其在硅烷缩合催化剂的存在或不存在下硫化。我们已观察到,接枝于聚乙烯的 α -丙烯酰氧基甲基硅烷(aATM)能够使该复合的材料以相同的速度交联,不论是否存在缩合催化剂。另一方面,用其他硅烷,观察到交联以某种程度发生,但不存在缩合催化剂的情况下速度要低于其存在的情况下。

[0055] 对于许多用途,交联聚乙烯优选含有至少一种抗氧化剂。适合的抗氧化剂的实例包括三(2,4-二-叔-丁基苯基)亚磷酸酯,其以商品名 Ciba Irgafos[®] 168 在商业上销售,四[亚甲基-3-(3,5-二-叔-丁基-4-羟基苯基-丙酸酯)]甲烷加工稳定剂,其以商品名 Ciba Irganox[®] 1010 在商业上销售,和 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔-丁基-4-羟基苯基)苯,其以商品名 Ciba Irganox[®] 1330 在商业上销售。也可优选地,交联聚乙烯含有受阻胺光稳定剂例如 4-取代-1,2,2,6,6-五甲基哌啶,例如以商品名 Tinuvin 770、Tinuvin 622、Uvasil 299、Chimassorb 944 和 Chimassorb 119 销售的那些。抗氧化剂和/或受阻胺光稳定剂可方便地在接枝反应过程中与不饱和硅烷和有机过氧化物一起或者如果在独立的随后步骤中添加到接枝聚乙烯中则与硅烷醇缩合催化剂一起引入聚乙烯中。交联聚乙烯中抗氧化剂和光稳定剂的总浓度典型地在 0.02-0.20 重量%的范围内,基于整个组合物。

[0056] 含有硅烷醇缩合催化剂和抗氧化剂和/或受阻胺光稳定剂的接枝聚乙烯可例如通过挤出成型为管。将这样的管尤其用于输送水,例如饮用水、用于地板下加热的水或用于常规加热系统的水。

[0057] 本发明的交联聚烯烃能够在各种制品中使用。接枝聚烯烃可吹塑成型或旋转

成型以形成瓶、罐或其他液体容器、液体供给部件、导气部件、罐（包括燃料罐）、波纹管（corrugated bellows）、盖、箱、管（tube）、管（pipe）、管（pipe）接头或运输箱。可将接枝聚烯烃挤出以形成管（pipe）、波纹管、片材、纤维、板材、涂层、膜（包括收缩包装膜）、异型材、地板材料、管（tube）、管道或套管，或者作为电绝缘层挤出到电线或电缆上。可将接枝聚烯烃注塑或压模以形成管（tube）和管（pipe）接头、包装材料、垫圈和面板。也可将接枝聚烯烃发泡或热成型。在每种情况下，可在硅烷醇缩合催化剂的存在或不存在下通过暴露于湿气而将该成型的制品交联。

[0058] 与由没有接枝或交联的相同的聚烯烃形成的制品相比，根据本发明制备的交联聚烯烃制品具有改善的机械强度、熔体强度、耐热性、耐化学品性和耐油性、耐蠕变性和 / 或耐环境应力开裂性。

[0059] 本发明的接枝聚乙烯也能够用于改善聚乙烯与通常用于增强复合材料的填料的相容性或者增加聚乙烯的表面能，用以进一步改善聚乙烯类材料与典型地用于墨、油漆和涂料中的高表面能聚合物的偶联或粘合性。

[0060] 在优选的实施方案中，与聚乙烯反应前将不饱和硅烷（I）或（II）沉积到填料上。这使得不饱和硅烷的处理容易并且减少得到填充聚合物所需的步骤数目。

[0061] 在将硅烷接枝于聚乙烯方面的改善导致更高效的交联。我们已经发现，与现有的可商购的乙烯基硅烷接枝聚乙烯例如以商品名 Sioplas^(R)E 销售的那些相比，根据本发明制备的硅烷接枝聚乙烯能够，当模塑为 2mm 厚板材或挤出为内径 16mm 且壁厚 2mm 的管时，以在 95℃ 水下或在周围室条件下固化所需的时间以至多 30% 的增益固化到 65% 凝胶含量。65% 凝胶含量对应于有效的交联，如由聚乙烯的耐热性和耐化学品性以及机械强度的急剧增加所示。更高效的交联也导致循环到 16×2mm 管截面的水中可检测的总有机碳（TOC）含量和 Threshold Odor Number (TON) 的更高效和迅速的减少。这对于输送饮用水的管子非常重要。已知的交联聚乙烯管需要用水冲洗四到七天以实现低于 2.5mg/m² 天的 TOC，而根据本发明的交联聚乙烯管可用大约 1 天实现这点。

[0062] 观察到，将富硅烷醇的添加剂添加到组合物中能够使硅烷交联的聚乙烯的交联速率加速。

[0063] 因此，在优选的实施方案中，在该接枝反应后添加含有硅烷醇的有机硅化合物。

[0064] 优选地，含有硅烷醇的化合物以 1 重量% -10 重量% 存在，基于接枝反应后得到的整个组合物。

[0065] 优选地，在用硅烷接枝聚乙烯后，与硅烷醇缩合催化剂一起添加含有硅烷醇的化合物。

[0066] 该含硅烷醇的有机硅树脂可以是二醇封端的硅氧烷化合物或硅烷醇官能性有机硅树脂。

[0067] 二醇封端的硅氧烷化合物可包括少数的（例如，平均 15）的 R₆SiO 部分，其中 R₆ 是烷基例如用于 PDMS 硅氧烷的甲基。

[0068] 硅烷醇官能性有机硅树脂在本领域中已知并且可商购。硅烷醇官能性有机硅树脂可包括 M、D、T 和 Q 单元的组合，例如 DT、MDT、DTQ、MQ、MDQ、MDTQ 或 MTQ 树脂；或者 T（硅倍半氧烷）树脂或 DT 树脂。为了本申请的目的，“D 单元”意指式 R⁷₂SiO_{2/2} 的单元，“M 单元”意指式 R⁷₃SiO_{1/2} 的单元，“Q 单元”意指式 SiO_{4/2} 的单元，和“T 单元”意指式 R⁷SiO_{3/2} 的单元；

其中每个 R^7 独立地是有机基团或硅烷醇基团。

[0069] DT 树脂可例示包括下式的树脂：

[0070] $(R^8R^9SiO_{2/2})_h(R^{10}SiO_{3/2})_i$ 。

[0071] R^8 、 R^9 和 R^{10} 的每种情况可以相同或不同。 R^8 、 R^9 和 R^{10} 可在每个单元中不同。每个 R^8 、 R^9 和 R^{10} 独立地表示羟基或有机基团，例如烷基或烷氧基。烷基可以为饱和或不饱和。烷基可以是支化、未支化、环状或其组合。烷基可具有 1-40 个碳原子，或者 1-30 个碳原子，或者 1-20 个碳原子，或者 1-10 个碳原子，或者 1-6 个碳原子。烷基可包括烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和叔丁基；或者甲基或乙基；或者甲基。烷基可包括芳族基团例如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和苯乙基；或者苯基。不饱和烷基包括烯基例如乙烯基、烯丙基、丁烯基和己烯基。

[0072] 上式中， h 可为 1-200，或者 1-100，或者 1-50，或者 1-37，或者 1-25。上式中， i 可为 1-100，或者 1-75，或者 1-50，或者 1-37，或者 1-25。

[0073] 或者，DT 树脂可具有式： $(R^8SiO_{2/2})_h(R^9SiO_{2/2})_i(R^8SiO_{3/2})_h(R^9SiO_{3/2})_i$ ，其中 R^8 、 R^9 、 h 和 i 如上所述。或者，该式中，每个 R^8 可以为烷基和每个 R^9 可以为芳族基团。MQ 树脂可例示式： $(R^8R^9R^{10}SiO_{1/2})_j(SiO_{4/2})_k$ 的树脂，其中 R^8 、 R^9 和 R^{10} 如上所述， j 是 1-100，和 k 是 1-100，和 j 与 k 的平均比率为 0.65-1.9。

[0074] 选择的硅烷醇官能性有机硅树脂将取决于各种因素，包括选择用于组合物的其他组分，例如包括催化剂种类和量、与聚乙烯聚合物的相容性、混炼过程中的加工条件、包装和应用。

[0075] 优选地，硅烷醇封端的 MQ 树脂以固体形式并且出于它们与聚乙烯聚合物良好的相容性而使用。更优选地，MQ 固体树脂含有 2-6 重量%的硅烷醇基团，例如 4 重量%。

[0076] 通过以下实施例对本发明进行说明。

[0077] 原料说明

[0078] 聚合物和油

[0079] 高密度聚乙烯 (HDPE) 粒料是 Basell Lupolen® 5031 LQ449K，密度 0.955g/cm³ (方法 ISO1183A)，MFR(2.16kg/190℃) 4.0g/10 分钟 (方法 ISO1133)，硬度 62 肖氏 D (方法 ISO868) 和维卡软化点 (49N) 70℃ (方法 ISO306B)。中密度聚乙烯 (MDPE) 粒料为 Innovene® A4040，密度 0.944g/cm³ (方法 ISO1183A)，MFR(2.16kg/190℃) 3.5g/10 分钟 (方法 ISO1133) 和维卡软化点 (1kg) 123℃ (方法 ISO306B)。微孔聚乙烯粒料 Membrana Accurel® XP200 用于吸附液体组分。Accurel® XP200 的特性为 MFR(2.16kg/190℃) 1.8g/10 分钟 (方法 ISO1133) 和熔融温度 (DSC) 119℃。

[0080] 环烷基加工油是来自 Nynas 的 Nyflex® 222B，粘度 104cSt (40℃，方法 ASTM D445) 和比重 0.892g/cm³ (方法 ASTM D4052)。

[0081] Multibase® MB50-314 加工助剂是超高分子量官能化硅氧烷聚合物，其分散于高密度聚乙烯中并且用于改善在双螺杆挤出机中接枝和挤出步骤过程中硅烷接枝聚乙烯的加工和流动。

[0082] 过氧化物

[0083] 2,5-二甲基-2,5-二-(叔-丁基过氧)己烷 (DHBP) 过氧化物 (纯度 91.2%)

是 Arkema Luperox[®] 101 并且以其纯液体形式使用。过氧化二叔丁基（纯度 99%）是 Akzo-Nobel Trigonox[®] B 并且以其纯液体形式使用。

[0084] 3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-triperoxonane 过氧化物（纯度 41%，在异链烷烃中的溶液）为 Akzo-Nobel Trigonox[®] 301。

[0085] 硅烷

[0086] 乙烯基三甲氧基硅烷 (VTM) 为 Dow Corning[®] Z6300； γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (γ -MTM) 硅烷为 Dow Corning[®] Z6030； γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (γ -ATM) 通过 US-A-3179612 中记载的方法由丙烯酸烯丙酯和三甲氧基硅烷制备。 α -丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷 (α -ATM) 通过 US-A-3258477 的实施例 5 中记载的程序由丙烯酸和氯甲基三甲氧基硅烷制备；二-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基) 富马酸酯硅烷 (BGF)、二-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基) 马来酸酯硅烷 (BGM) 和它们的混合物如 US-A-3179612 中记载那样制备。直接反应产物包括 43% BGM 和 57% BGF。将该混合物分离以产生纯 BGF 产品和包括 86% BGM 和 14% BGF 的混合物； α -丙烯酰氧基甲基二甲基甲氧基硅烷 (α -AMM) 通过 US-A-3258477 的实施例 5 中记载的程序由丙烯酸和二甲基氯甲基甲氧基硅烷制备。

[0087] 催化剂

[0088] 使用缩合催化剂为：

[0089] o 稀释到水中的 1% 乙酸，用于在水下将模塑或注射的试样固化；

[0090] o 由 ABCR[®] (ref. AB106609) 提供的二月桂酸二辛基锡 (DOTDL)，将其稀释到由 Nynas 销售的环烷基加工油 Nyflex[®] 222B 中，粘度 104cSt (40°C，方法 ASTM D445) 和比重 0.892g/cm³ (方法 ASTM D4052)，用于混炼到复合材料中

[0091] 抗氧化剂

[0092] 三-(2,4-二-叔-丁基苯基) 亚磷酸酯是 Ciba Irgafos[®] 168。四[亚甲基-3-(3,5-二-叔-丁基-4-羟基苯基-丙酸酯)] 甲烷加工稳定剂是 Ciba Irganox[®] 1010。3,3',3',5',5'-六-叔-丁基-a,a',a'-(均三甲苯-2,4,6-三基) 三-对-甲酚是 Ciba Irganox[®] 1330。十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯是 Ciba Irganox[®] 1076。

[0093] 实施例 1

[0094] 将 4.3 重量% Accurel[®] XP200 多孔聚乙烯粒料与 3 重量% γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 0.1 重量% Luperox[®] 101 翻滚混合直至液体试剂被聚乙烯吸收以形成硅烷母料。分别地，将 4.3 重量% Accurel[®] XP200 多孔聚乙烯粒料与稀释到 2.1 重量% Nyflex[®] 222B 环烷基油的 0.03 重量% 二月桂酸二辛基锡、0.10 重量% Irgafos[®] 168 磷抗氧化剂和 0.05 重量% Irganox[®] 1010 酚类抗氧化剂翻滚混合以形成催化剂/抗氧化剂母料。

[0095] 将 86 重量% Lupolen[®] 5031 LQ449K 高密度聚乙烯 (HDPE) 粒料装入装备有辊式叶片的 Brabender[®] Plastograph 350S 混炼机，在其中进行混炼。旋转速度为 100rpm，并且腔室的初始温度设定在 200°C。监控熔体的扭矩和温度以控制组分的反应性加工。将 HDPE 混合 2 分钟，然后添加硅烷母料并混合 2 分钟以开始接枝反应。然后添加催化剂/抗氧化剂母料并且再混合 4 分钟，在其间继续接枝，在不存在水的情况下基本上无交联。然后将熔

体从混炼机中倒出并且在 Agila[®] PE30 压机中在 200℃ 下用 5 分钟浇铸成 2mm 厚板材,然后用 2 分钟冷却到环境温度。

[0096] 在 95℃ 水下将 2mm 片材样品固化从 1 到 24 小时的不同时段,以产生具有不同交联度的交联聚乙烯样品。

[0097] 实施例 2

[0098] 重复实施例 1,将 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的量从 3 重量%减少到 1 重量%。

[0099] 比较例 C1 和 C2

[0100] 重复实施例 1 和 2,在每个比较例中将 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷替换为等摩尔量的乙烯基三甲氧基硅烷。

[0101] 对于每个实施例,混炼过程中扭矩增加,测定 24 小时固化后的接枝率、交联聚乙烯的凝胶含量以及片材模塑后初期和 24 小时固化后的交联聚乙烯的弹性剪切模量 G' 。将这些记载于表 1。

[0102] 加工扭矩是为了保持 100rpm 的混合速度而由 Plastograph 350S 混炼机的马达施加的单位为牛顿 * 米 (N.m) 的扭矩的量度。

[0103] 根据 Anal. Chim. Acta, 1968, 43, 397 中由例如 F. J. Langmyhr 等记载的溶解法,在高温下用硫酸和氢氟酸处理该材料后,通过由重量分析测定法估算交联聚乙烯试样中硅的量来计算接枝率。

[0104] 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” 确定凝胶含量。测试的原理在于测定将试片在溶剂中例如在回流二甲苯中 8 小时浸入之前和之后从模塑部件中取出的试片的质量。将交联度表示为不溶性材料的质量百分率。

[0105] 在 Advanced Polymer Analyzer APA2000[®] 上进行弹性剪切模量 (G') 测定。高于它们的熔点,在 180℃ 的温度下对 3.5g 试样进行分析。在恒定振荡条件 (0.5Hz) 下应变扫描时记录弹性剪切模量 (G')。在应变从 1 至 100% 的范围上记录弹性剪切模量 (G')、粘性剪切模量 (G'') 和 TanD 需要大约 5 分钟。从作为应变百分数的函数的 G' 的各个曲线,12% 应变下的值均在线性粘弹性区。因此选择 G' @12% 应变值以遵循实施例中记载的作为试样的固化时间的函数的弹性剪切模量的增加。

[0106] 表 1

[0107]

实施例	硅烷	硅烷 浓度 (wt.%)	硅烷 浓度 (摩尔%)	扭矩 增加 (N.m)	接枝率 (%)	凝胶含量 24 小时 (%)	G' @ 12% 应变; 初期 (kPa)	G' @ 12% 应变; 24 小时 (kPa)	G' @ 12% 应变; 增加 24 小时 vs. 初期 (%)
1	γ -ATM	3.0	0.013	62	96	68	64	290	353%
2	γ -ATM	1.0	0.004	20	96	55	20	94	370%
C1	VTM	1.9	0.013	30	81	65	89	250	181%
C2	VTM	0.6	0.004	10	83	45	31	75	142%

[0108] 由表 1 中所示的结果可以看到,与用乙烯基三甲氧基硅烷 (VTM) 制成的相当的参比组合物相比, γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (γ -ATM) 产生更大的扭矩增加和接枝率。尽管在辊式叶片混炼机中混炼阶段期间扭矩增加与使用的硅烷的浓度成比例,但对于两个 VTM-接枝 HDPE 试样接枝率保持接近 80%,并且对于两个 γ -ATM-接枝 HDPE 试样显著高,原因在于接枝率达到接近 100% 的值。

[0109] 在 95°C 水下 24 小时固化周期之前和之后的弹性剪切模量, G' @12% 应变的比较清楚地表明 γ -ATM 与 VTM 相比对于提高对应的 PEX 材料的交联速率的益处。

[0110] 凝胶含量的比较表明 γ -ATM 相对于 VTM 在对应的 PEX 材料中得到较高的凝胶含量值方面的益处。

[0111] 实施例 3-12 以及比较例 C3 和 C4

[0112] 按照实施例 1 的程序,制备以表 2 中所示浓度用表 2 中列出的硅烷接枝的聚乙烯的 2mm 厚片材。没有将硅烷醇缩合催化剂混合到抗氧化剂母料中或者添加到该聚乙烯中。通过浸入 95°C 的 1% 乙酸水溶液中 3 或 24 小时来使该接枝聚乙烯片材样品交联;该乙酸用作该交联反应的催化剂。如上所述测定扭矩增加、接枝率、凝胶含量和弹性剪切模量 G' 并且记载于表 2 中。

[0113] 也在 30°C 和 55°C 的温度下使许多实施例中制备的接枝聚乙烯片材的样品固化。交联反应的活化能,报道每个实施例中存在的三甲氧基甲硅烷基的摩尔数,由对于作为温度 30°C、55°C 和 95°C 下水下时间的函数而进行的 G' @12% 应变测定的 Arrhenius 曲线来计算并且对于这些实施例记载于表 2 中。

[0114]

表 2

实施例	硅烷	硅烷 浓度 (wt%)	硅烷 浓度 (摩尔%)	扭矩 增加 (N.m)	接枝率 (%)	凝胶 含量; 初期 (%)	凝胶 含量; 24小时 (%)	G' @ 12% 应变; 初期 (kPa)	G' @ 12% 应变; 3小时 (kPa)	G' @ 12% 应变; 增加 3小时 vs. 初期 (%)	G' @ 12% 应变; 24小时 (kPa)	交联的 活化能 (KJ/摩尔)
C3	VTM	1.9	0.013	30	85	20	65	29	43	48%	210	81
C4	γ-MTM	2.6	0.010	0	78	1	39	5	7	40%	30	-
3	γ-ATM	2.4	0.010	56	100	28	65	25	60	140%	170	29
4	γ-ATM	3.0	0.013	60	100	32	65	28	60	114%	160	-
5	α-ATM	1.3	0.006	30	100	27	48	15	53	253%	110	-
6	α-ATM	2.2	0.011	60	95	28	61	40	88	120%	160	27
7	α-ATM	2.6	0.013	95	100	30	65	41	101	146%	200	-
8	γ-ATM α-ATM	1.5 1.3	0.006 0.006	70	90	36	53	28	83	196%	130	-
9	混合物 43%BGM 57%BGF	2.8	0.006	25	-	5	54	7	50	614%	120	-
10	混合物 43%BGM 57%BGF	4.4	0.010	40	91	35	67	13	90	592%	230	-
11	混合物 86%BGM 14%BGF	4.6	0.010	40	90	48	73	20	115	475%	280	19
12	100%BGF	4.6	0.010	60	95	31	66	14	53	279%	220	20

[0115] 在 200℃ 的 HDPE 熔体中 (硅烷 + 过氧化物) 共混添加时测定的加工扭矩以如下顺序按比例增加:

[0116] γ -MTM(实施例 C4) < VTM(实施例 C3) < γ -ATM(实施例 4) < α -ATM(实施例 7), 当以大约等摩尔浓度比较这些硅烷时。当使用两种这些硅烷(均为 0.5 : 0.5 摩尔当量) 的混合物(实施例 8) 时, 观察到 γ -ATM 和 α -ATM 之间的中间扭矩增加。对于使用二-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基) 富马酸酯硅烷(实施例 12) 或与二-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基) 马来酸酯硅烷(实施例 10 和 11) 的混合物的实施例系列, 也观察到显著的扭矩增加。用 γ -ATM、 α -ATM 和二-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基) 富马酸酯/ 马来酸酯硅烷异构体观察到的较大的扭矩增加是反应性混合工艺过程中提高的硅烷接枝于聚乙烯链的标志。我们相信与 VTM 相比羧酸基团的存在能够更有效地使过氧化物分解时形成的电子自由基离域并且观察到的改善的接枝效率是结果。尽管 γ -MTM 也含有碳-碳双键旁的羧酸基团, α 位的甲基可产生位阻或给电子效应; 因此在使用加工条件下产生了差的与 HDPE 的接枝。我们相信在双键处有甲基取代基的富马酸和马来酸的甲基丙烯酸的类似物, 即柠康酸、中康酸和衣康酸也会使与 HDPE 的接枝率减小。

[0117] 接枝率从 VTM(实施例 C3) 下的 85% 增加到 γ -ATM(实施例 3 和 4) 或 α -ATM(实施例 5-7) 下的 95-100%, 表明丙烯酰氧基官能硅烷相比 VTM 的益处。另一方面, 当使用 γ -MTM(实施例 C4) 时, 接枝率较低。尽管实施例 10 中使用了二-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基) 富马酸酯/ 马来酸酯硅烷异构体两者的混合物, 接枝率也高于实施例 C3 中 VTM 的情况。当使用二-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基) 富马酸酯硅烷或二-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基) 马来酸酯硅烷的纯化物(实施例 12 或 11) 时, 接枝率出众并且在 90-95% 范围内。

[0118] 与丙烯酰氧基硅烷接枝 HDPE 试样(实施例 3-8) 相比, 对于 VTM(实施例 C3) 初期凝胶含量较低。用二-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基) 富马酸酯/ 马来酸酯硅烷异构体两者的混合物制备的实施例 10 试样的初期凝胶含量也相当高。当使用二-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基) 马来酸酯硅烷的纯化物(实施例 11) 时, 初期凝胶含量最高, 其值接近 50%。在用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的实施例 C4 中初期凝胶含量接近零。这些观察结果表明用丙烯酰氧基-或马来酸酯-或富马酸酯-官能硅烷获得的改善的接枝率引起了 PEX 试样的交联过程的加速, 已经在任何固化工艺步骤发生之前。

[0119] 对于用 0.010-0.013 摩尔% 本发明的各种硅烷制备的实施例(实施例 3-12), 在 1% 乙酸的存在下在 95°C 水下固化 24 小时后的凝胶含量都接近对于交联聚乙烯水管所需的最低值 65%。另一方面, 在使用 0.010 摩尔% γ -MTM 的实施例 C4 中凝胶含量保持低于 60%。

[0120] 3 小时固化后测定的弹性剪切模量, G' @12% 应变与对在辊式叶片混炼机中混炼后立即取出的试样测定的初期值的比较, 表明 γ -ATM 和 α -ATM 接枝 HDPE 试样(实施例 3-8) 交联显著快于 VTM(实施例 C3)。

[0121] 使用二-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基) 富马酸酯和/ 或马来酸酯异构体的硅烷接枝 HDPE 试样(实施例 9-12) 更迅速地交联。另一方面, 对于使用 γ -MTM 的实施例 C4, 弹性剪切模量保持极低, 比实施例 C3 还低。

[0122] 在如实施例 1 所述的混炼步骤结束时不添加 DOTDL 催化剂的情况下重复实施例 11, 表明能够获得相似高的凝胶含量和 G' 值。

[0123] 在 24 小时固化后测定的弹性剪切模量, G' @12% 应变与对应的凝胶含量值之间还观察到了良好的相关关系。

[0124] 用丙烯酰氧基-硅烷替代VTM表明:表2的实施例中使用的每个硅烷上存在的三甲氧基甲硅烷基的每摩尔的交联反应的活化能从使用VTM(实施例C3)的81kJ/摩尔显著地下降到使用 γ -ATM(实施例3)的29kJ/摩尔和使用 α -ATM(实施例6)的27kJ/摩尔。对于二-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)富马酸酯和马来酸酯硅烷(实施例11和12),观察到交联反应的活化能进一步降低到 ~ 20 kJ/摩尔。

[0125] 因此,与VTM(实施例C3)相比,在固化试样中为了达到最大交联度所观察到的交联活化能和加速因子的降低对于使用丙烯酰氧基-硅烷或二-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)富马酸酯和马来酸酯硅烷以及它们的混合物的实施例系列重要。

[0126] 实施例13-20以及比较例C5

[0127] 使用表3中所示量的各种硅烷和过氧化物,在双螺杆挤出机中制备接枝聚乙烯试样。在0.05重量% Irganox 1330 抗氧化剂的存在下,在200℃的双螺杆挤出机中将约97重量% Lupolen[®] 5031 LQ449K 高密度聚乙烯(HDPE)粒料与该硅烷和过氧化物混炼。测定接枝聚乙烯的熔体流动速率(2.16kg/190℃)并且示于表3中。

[0128] 表3

[0129]

实施例	硅烷	硅烷 浓度 (wt%)	硅烷 浓度 (mole%)	过氧化物	过氧化物浓度 (wt%)	过氧化物浓度 (摩尔%)	熔体流动速率 (g/10分)
C5	VTM	1.7	0.012	Luperox 101	0.09	0.00032	51.0
13	γ -ATM	2.3	0.0097	Luperox 101	0.09	0.00032	27.9
14	γ -ATM	2.3	0.0097	Trigonox 301	0.19	0.00029	26.7
15	γ -ATM	2.3	0.0097	Trigonox B	0.09	0.00063	8.4
16	α -ATM	2.0	0.0097	Luperox 101	0.09	0.00032	8.3
17	α -ATM	2.0	0.0097	Trigonox 301	0.23	0.00035	7.7
18	α -ATM	2.0	0.0097	Trigonox B	0.09	0.00063	6.4
19	γ -ATM α -ATM	1.1 1.0	0.0048 0.0048	Luperox 101	0.09	0.00032	9.3
20	γ -ATM α -ATM	1.1 0.8	0.0048 0.0048	Luperox 101	0.09	0.00032	21.5

[0130] 将实施例13-20以及比较例C5的每一个中制备的接枝聚乙烯切割为粒料并且在长度/直径,L/D 24的单螺杆挤出机中在200℃下与2.5重量%的母料(0.3重量%二月桂酸二辛基锡催化剂在聚乙烯中)混合,并且挤出为壁厚2mm且直径16mm的管。

[0131] 尽管用 γ -ATM(实施例13-15)或 α -ATM(实施例16-18)或两者的混合物(实施例19)替代VTM硅烷(比较例C5)时熔体流动速率显著降低,但在使用这些硅烷接枝HDPE样品的管挤出过程中没有遇到困难。熔体流动速率的降低与表2中所示的前面系列的对应实施例中观察的加工扭矩增加一致,并且确认在反应性挤出工艺过程中提高的硅烷与聚乙烯链的接枝。

[0132] 将管的样品在110℃的蒸汽下固化8小时或者在环境大气条件下固化7、14或28天并且如上所述分析凝胶含量。将结果示于表4中。

[0133] 表4

[0134]

实施例	凝胶含量 初期 (%)	凝胶含量 8 小时 / 110°C (%)	凝胶含量 7 天 环境 (%)	凝胶含量 14 天 环境 (%)	凝胶含量 28 天 环境 (%)
C5	8	70	31	40	42
13	21	65	36	42	44
14	13	65	37	42	43
15	20	65	38	45	46
16	29	63	43	50	52
17	31	64	-	-	-
18	34	65	40	45	47
19	30	65	-	-	-
20	13	58	27	32	35

[0135] 如前面实施例中那样,对于VTM(比较例C5)初期凝胶含量最低,而对于 γ -ATM(实施例13-15)、 α -ATM(实施例16-18)和两者的混合物(实施例19)初期凝胶含量增加。在110°C的水蒸汽下8小时固化周期后进行的凝胶含量测定揭示了如下事实:使用VTM或 γ -ATM或 α -ATM或 γ -ATM与 α -ATM的混合物时,相当好地达到所需的65-75%凝胶含量。与比较例相比,对于本发明的实施例,观察到在环境大气条件存储时的凝胶含量的增加。28天固化后,与对于VTM参比(比较例C5)的42%相比,对于 α -ATM(实施例16和18)得到约50%凝胶含量的值并且对于 γ -ATM(实施例13-15)得到约45%。

[0136] 在95°C的水下将管的其他样品固化24小时。对这些管测试它们的主要感官性能,即根据EN 1622标准,“Water analysis:Determination of the threshold odour number(TON)and threshold flavour number(TFN)”确定的总有机碳(TOC)含量和Threshold Odor Number(TON)值。该测试的原理在于使60°C的水在管试样中流通7天。然后对水提取物通过气相色谱(GCMS)分析其TOC并且通过评价小组分析其TON。将得到的结果示于下表5中。TOC值以单位mg/m²·天表示。TON值表示应用于水提取物的稀释因子以防止评价小组从该水提取物闻到任何有气味的组分。稀释越低,例如2是EN1622标准中由评价体系认为的最小值,结果以及用于饮用水分布中的管的质量越好。

[0137] 表5

[0138]

实施例	TOC(mg/m ² ·天)	TON
C5	13.8	8-16
13	3.4	4
14	8.7	4
15	8.7	2

16	3.1	4
18	4.1	2-4
19	6.6	4-8
20	7.4	4

[0139] 对于 TOC 和 TON 的最终目标是用 60℃ 的水提取 7 天后尽可能最低。为了降低 TOC 和 TON, 制造者必须在高温的水下冲洗它们的管几天。由表 5 中所示的系列结果, 在 90℃ 的水下冲洗 24 小时后, 根据本发明制备的管的感官性能 (TOC, TON) 显著改善。用 γ -ATM 硅烷 (实施例 13-15) 或 α -ATM (实施例 16 和 18) 或 γ -ATM 和 α -ATM 硅烷的混合物 (实施例 19) 以及 γ -ATM 和 α -AMM 硅烷的混合物 (实施例 20) 替代 VTM 硅烷 (比较例 C5), 观察到显著减小的 TOC 和 TON 值。

[0140] 实施例 13A-20A 以及比较例 C5A

[0141] 使用用于实施例 3-12 以及比较例 C3 和 C4 的程序, 由实施例 13-20 和比较例 C5 中记载的组成制造硅烷接枝聚乙烯的 2mm 厚模塑板材样品。通过浸入 95℃ 的 1% 乙酸水溶液中 3 或 24 小时, 使硅烷接枝聚乙烯样品交联。如上所述测定弹性剪切模量 (G') 并且将 12% 应变时的值, G' @12% 应变记载于表 6。由作为在温度 30℃、55℃ 和 95℃ 的水下时间的函数绘制的 G' @12% 应变测定值的 Arrhenius 曲线计算交联的活化能并且记载于表 6 中。

[0142] 表 6

[0143]

实施例	硅烷	硅烷 浓度 (wt%)	过氧化物	过氧化物 浓度 (wt%)	G' @ 12% 应变; 初期 (kPa)	G' @ 12% 应变; 3 小时 (kPa)	G' @ 12% 应变; 增加; 3 小时 vs. 初期 (%)	G' @ 12% 应变; 3 小时 (kPa)	交联的 活化能 (KJ/摩尔)
C5A	VTM	1.7	Luperox 101	0.09	19	34	79%	220	72
13 A	Γ -ATM	2.3	Luperox 101	0.09	25	56	124%	190	32
14 A	Γ -ATM	2.3	Trigonox 301	0.19	27	67	148%	190	-
15 A	Γ -ATM	2.3	Trigonox B	0.09	35	80	129%	200	-
16 A	α -ATM	2.0	Luperox 101	0.09	47	123	162%	210	23
17 A	α -ATM	2.0	Trigonox 301	0.23	51	136	167%	210	-
18 A	α -ATM	2.0	Trigonox B	0.09	52	146	181%	230	-
19 A	γ -ATM α -ATM	1.1 1.0	Luperox 101	0.09	53	128	142%	180	25
20 A	γ -ATM α -AMM	1.1 0.8	Luperox 101	0.09	25	65	160%	150	34

[0144] 对于实施例 3-12, 3 小时固化后测定的弹性剪切模量对于将它们暴露于任何固化

步骤前对试样测定的初期值,表明 γ -ATM(实施例 13A-15A) 和 α -ATM(实施例 16A-18A) 接枝聚乙烯交联显著快于 VTM 参比体系(实施例 C5A)。

[0145] 如实施例 3-12 中发现那样,用丙烯酰氧基-硅烷替代乙烯基-硅烷(VTM)显示使交联反应的活化能由 72kJ/摩尔(比较例 C5A)显著降低到使用 γ -ATM 的 32kJ/摩尔(实施例 13A)和使用 α -ATM 的 23kJ/摩尔(实施例 16A)。使用丙烯酰氧基硅烷的混合物, γ -ATM 和 α -ATM(实施例 19A) 或者 γ -ATM 和 α -AMM(实施例 20A) 时,交联反应的活化能分别为 25 和 34kJ/摩尔。实施例的全部值显著低于 VTM 参比体系(比较例 C5A),并且分别与表 2 的对应的实施例 3-12 以及比较例 C3 一致。

[0146] 实施例 21 和 22 以及比较例 C6

[0147] 根据表 7 中所示的配方以及实施例 1 和下述中所述的混炼工艺制备硅烷接枝聚乙烯(PEX-b)试样。使用的硅烷是 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(γ -ATM)(图 1)。

[0148] 实施例 21 和 22 中,在交联步骤中与催化剂/抗氧化剂母料一起添加硅烷醇封端树脂(MQ1601,可从 Dow Corning 得到)。重复根据本发明的相同的实施例,但没有添加硅烷醇封端树脂。将结果表示为“比较例 C6”。

[0149] MQ1601 树脂为固体形式,其特征在于 $\sim 4\text{w}\%$ 硅烷醇含量,该硅烷醇含量可用于与最初接枝到聚乙烯(HDPE)上的烷氧基甲硅烷基的交联。类自 MQ1601 树脂的硅烷醇的量与来自表 7 的记载的实施例中使用的硅烷接枝 HDPE 的三甲氧基甲硅烷基的量之间的摩尔比为 $\text{SiOH} : \sim \text{Si}(\text{OMe})_3 (6 : 1)$ 。

[0150] 在装备有辊式叶片的 Brabender Plastograph® 350S 混炼机中进行混炼。旋转速度为 100rpm,并且腔室的初始温度为 200℃。监控熔体的扭矩和温度以控制成分的反应性混合工艺。总混合时间为 8 分钟,在混炼机中各种成分的添加顺序如下所述,即

[0151] 1. 装载 HDPE 粒料,混合 2 分钟;

[0152] 2. 装载在前一半多孔 HDPE 粒料上预吸附的硅烷和过氧化物,混合 2 分钟;

[0153] 3. 装载在后一半多孔 HDPE 粒料上预吸附的抗氧化剂、Nyflex 加工油和 MQ1601 固体树脂(实施例 21 和 22),混合 4 分钟;

[0154] 4. 将批料倒出并在 200℃的 Agila® PE30 压机上用 5 分钟浇铸成 2mm 厚板材,然后用 2 分钟冷却到环境温度。

[0155] 然后将模塑的板材存储在 23℃和 20%相对湿度条件的干燥器中,然后进行进一步测试。

[0156] 将混炼后得到的浇铸板材切割成直径 30mm 和厚 2mm 的测试试样,然后在 95℃的水下固化从 0 到 24 小时的时段,用以测定该材料中作为时间的函数的交联的发展。

[0157] 使用方法 ISO 10147 “Pipes and fittings made of crosslinked polyethylene(PEX)-Estimation of the degree of crosslinking by determination of the gel content”确定凝胶含量。交联度表示为不溶性材料的质量百分比。只在用 1%乙酸作为缩合催化剂的 95℃的水下交联 24 小时之前和之后测定凝胶含量(表 8)。MQ1601 树脂的添加为增加材料中初期和最终凝胶含量两者的某种程度。

[0158] 为了确定在硅烷-接枝-HDPE 复合物中交联工艺的加速速率方面的益处,在 Advanced Polymer Analyzer APA2000®上进行弹性剪切模量(G')测定。高于它们的熔点,在 180℃的温度下对 3.2g 试样进行分析。在恒定振荡条件(0.5Hz)下应变扫描时记录

弹性剪切模量 (G')。在应变从 1 至 100% 的范围上记录弹性剪切模量 (G')、粘性剪切模量 (G'') 和 $\tan \delta$ 需要大约 5 分钟。从作为应变百分数的函数的 G' 的各个曲线, 12% 应变下的值 ($G' @12\%$ 应变) 均在线性粘弹性区。因此选择 $G' @12\%$ 应变值以遵循实施例 21 和 22 中记载的作为试样的固化时间的函数的弹性剪切模量的增加 (图 2)。固化条件为使用 1% 乙酸作为缩合催化剂的 95°C 水下。

[0159] $G' @12\%$ 应变随固化时间增加的曲线示于图 2 中。相对于比较例 C6, 实施例 21 和 23 表明将 MQ 1601 树脂添加到复合物中对于加速交联的速度以及在 95°C 水下完全固化周期后确实使交联密度的最终程度延伸到材料中的益处。与凝胶含量测定类似地, 在 95°C 水下 24 小时固化后, 在试样中发生了几乎完全的交联。

[0160] 表 7: 成分和配方

[0161]

成分	实施例 21		实施例 22		比较例 C6	
	w%	重量 (g)	w%	重量 (g)	w%	重量 (g)
HDPE LUPOLEN 5031 LQ 449 K	83.2%	199	83.2%	199	86.1%	206
抗氧化剂 Irgafox 168	0.10%	0.24	0.10%	0.24	0.10%	0.25
抗氧化剂 Hostanox 1010	0.05%	0.12	0.05%	0.12	0.05%	0.12
Accurel XP200 (多孔 HDPE)	8.32%	20	8.32%	20	8.61%	21
过氧化物 Luperox 101	0.11%	0.26	0.11%	0.26	0.11%	0.27
3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	2.89%	6.9	2.89%	6.9	3.01%	7.2
MQ 1601 固体树脂	3.33%	8.0	3.33%	8.0	none	none
油 Nyflex 222B	2.0%	5	2.0%	5	2.07%	5

[0162] 表 8: 表 7 的配方在具有 1% 乙酸的 95°C 水下交联 24 小时之前和之后根据 ISO10147 标准测试方法测定的凝胶含量

[0163]

	实施例 21	实施例 22	比较例 C6
固化前凝胶含量 (%)	29	34	24
24 小时水下后凝胶含量 @95°C	65	66	60

[0164] 实施例 23 和 24 以及比较例 C7 和 C8

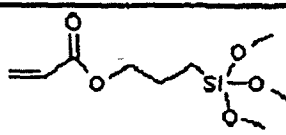
[0165] 根据实施例 13 中使用的方法, 也称为用于制备 PEX-b 管的 Sioplas[®] 法进行实施例 21 和 22 的重复。实施例 23 和 24 中, 在初期接枝反应后添加硅烷醇封端树脂, 而在“比较例 C7 和 C8”中, 根据实施例 23 和 24 中的发明在没有添加硅烷醇封端树脂下制备硅烷-接枝-聚乙烯 (PEX-b) 试样。

[0166] 通过在 0.07 重量% Trigonox[®] B 过氧化物的存在下分别使 2.04 和 2.72 重量%

的 γ -ATM 硅烷接枝于 HDPE 来在双螺杆挤出机中制备第一母料。在第二步中,在 2.5 重量%的催化剂母料和 4 重量%的 MQ1601 树脂的存在下,在单螺杆挤出机中将 93.5 重量%的 γ -ATM-接枝 HDPE 复合物挤出成 2mm 厚带材。与前面系列试样类似地,通过测定 12%应变下弹性剪切模量 (G') 的增加,再次监控作为在 95°C 水下固化时间的函数的交联速率。图 3 中所示的结果表示作为在 95°C 水下固化时间 (t) 的函数的弹性剪切模量 (G') 的相对增加对于零时间处的初始值 (G'_0)。结果确认 MQ1601 添加对于加速材料中交联速率的效果。

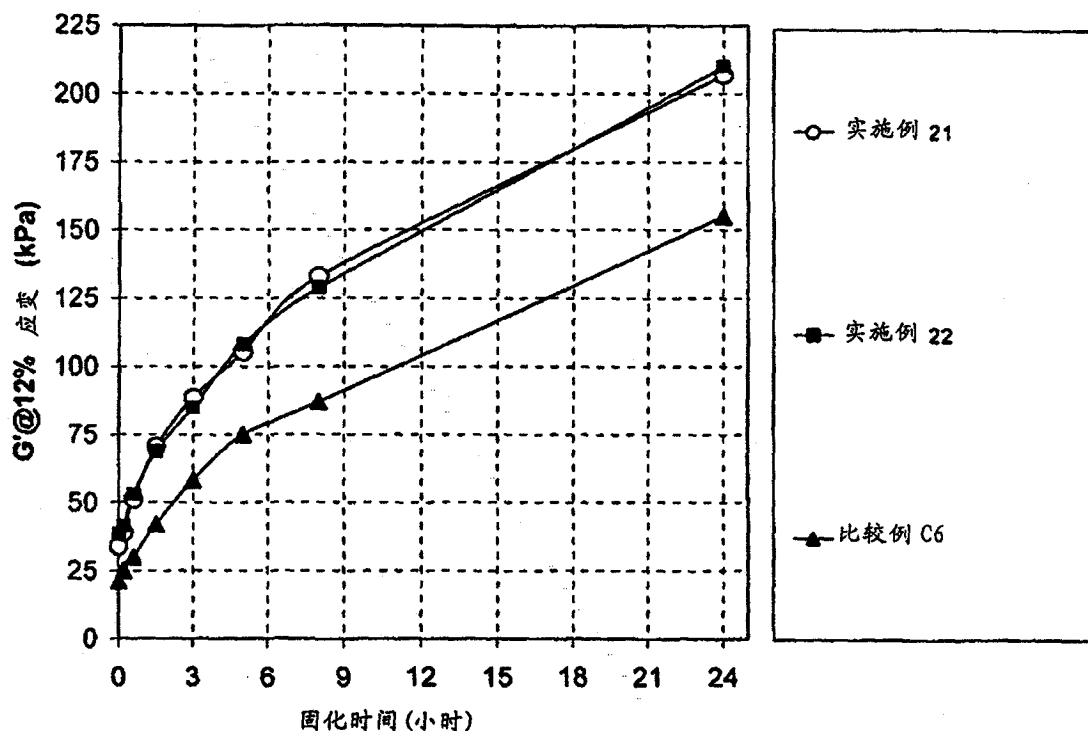
[0167] 在不存在 MQ1601 树脂下 (比较例 C7 和 C8), 经时的 G' 的相对增加相当地独立于 γ -ATM 浓度。添加 4 重量%的 MQ1601 树脂时 (实施例 23 和 24), 在 2.0% γ -ATM 相比 2.7% 下观察到更快的 G' 的增加。这可以解释为由于在任何给定时间点深度上的固化或交联速率取决于与体系中存在的水和 / 或硅烷醇反应的烷氧基甲硅烷基-官能材料的体积。由 MQ1601 树脂添加带来的硅烷醇的量对于接枝于 HDPE 树脂的烷氧基甲硅烷基的量越大, 暴露于水的材料中深度上的固化速率越快。

[0168] 图

名称	式
[0169] γ-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (γATM)	

[0170] 图 1: 用于接枝于高密度聚乙烯 (HDPE) 树脂的 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的化学名称和化学式

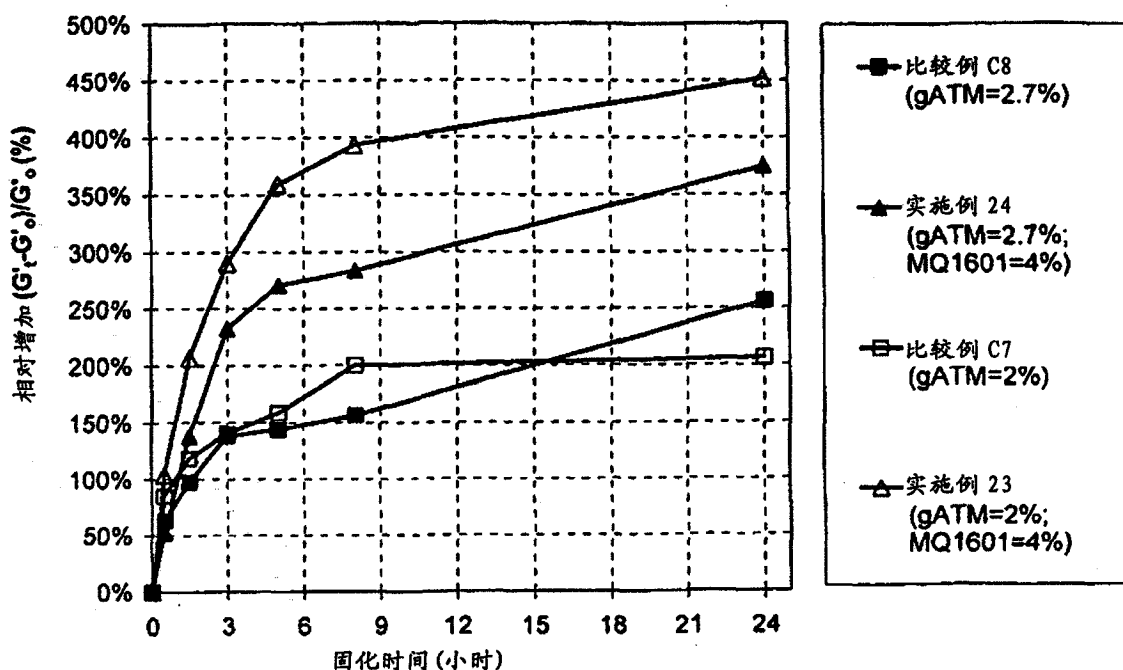
[0171]



[0172] 图 2: 作为具有 1% 乙酸的 95°C 水下固化时间的函数的剪切模量 (G' @12%应变)

增加

[0173]



[0174] 图3:作为95℃水下固化时间(t)的函数的12%应变下时间t处剪切模量(G'_t)对于零时间处的初始值(G'_0)的相对增加

[0175] 实施例25-28以及比较例C9和C10

[0176] 根据实施例13中使用的方法在双螺杆挤出机中制备接枝聚乙烯试样。根据用于获得实施例25和27以及比较例C9的每一个的表9中所示的量,在加工助剂和抗氧化剂的存在下,在200℃的双螺杆挤出机中将约95重量% Innovene® A4040 中密度聚乙烯(MDPE)粒料与硅烷和过氧化物混炼。

[0177] 将实施例25和27以及比较例C9的每一个中制备的接枝聚乙烯切割为粒料并且在长度/直径,L/D 24的单螺杆挤出机中在200℃下与3重量%的母料(0.7重量%的二月桂酸二辛基锡催化剂在聚乙烯中)混合,并且挤出为壁厚2mm且直径16mm的管。

[0178] 将实施例26和28以及比较例C10的每一个中制备的接枝聚乙烯切割为粒料并且在长度/直径,L/D 24的单螺杆挤出机中挤出为壁厚2mm且直径16mm的管。

[0179] 然后对得到的实施例26-28以及比较例C9和C10的每个管试样测试在90℃水下固化不同时期之前和之后它们的凝胶含量。将结果示于表10中。

[0180] 表9:成分和配方

[0181]

	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	比较例 C9	比较例 C10
HDPE Eltex A4040	95	95	95	95	95	95
Irganox 1330	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Irganox 1076	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Irgafos 168	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
加工助剂 MB50-514	1	1	1	1	1	1
α ATM 硅烷	2.46	2.46	-	-	-	-
γ ATM 硅烷	-	-	2.46	2.46	-	-
VTM 硅烷					1.52	1.52
Trigonox B 过氧化物	0.043	0.043	0.043	0.043	0.080	0.080
催化剂 DOTDL	0.021	-	0.021	-	0.021	-

[0182] 表 10 :对于表 9 的实施例作为 90℃水下固化的时间的函数的根据 ISO10147 标准方法的凝胶含量

[0183]

	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	比较例 C9	比较例 C10
凝胶含量 (%), 初期	23	19	3	1	8	0
凝胶含量 (%), 1hr/H ₂ O/90°C	41	40	36	4	35	0
凝胶含量 (%), 4hrs/H ₂ O/90°C	60	59	57	9	57	1
凝胶含量 (%), 24hrs/H ₂ O/90°C	67	68	66	45	67	26

[0184] 在 DOTDL 催化剂 (实施例 25 和 27 以及比较例 C9) 的存在下,凝胶含量几乎都随着在 90℃水下固化的时间相似地增加。

[0185] 在不存在 DOTDL 催化剂下,对于用 VTM 硅烷制造的比较例 C10,凝胶含量最低。实施例 26 和 28,其中分别将 α ATM 和 γ ATM 硅烷接枝于聚乙烯,均比使用 VTM 硅烷的情况固化快。

[0186] 但是,一方面比较实施例 25 和 26 中凝胶含量的发展和另一方面比较实施例 28 和 28 中凝胶含量的发展时,明显地注意到在实施例 25 和 26 中固化速率不依赖于缩合催化剂, DOTDL 的存在与否。因此优选代替 γ ATM 硅烷而使用 α ATM 以形成不需要使用缩合催化剂例如 DOTDL 的硅烷-接枝-聚乙烯复合物,这在制成品的生态毒性和成本方面带来益处。