



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109890877 B

(45) 授权公告日 2022.06.28

(21) 申请号 201780065931.1
(22) 申请日 2017.10.31
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 109890877 A
(43) 申请公布日 2019.06.14
(30) 优先权数据
 62/416415 2016.11.02 US
 62/416407 2016.11.02 US
 62/576194 2017.10.24 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2019.04.24
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2017/059217 2017.10.31
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02018/085236 EN 2018.05.11
(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
 地址 美国密歇根州
(72) 发明人 李大超 T·J·珀森
 J·M·柯吉恩 M·K·蒙德拉
 P·C·德勒 R·M·帕特尔
(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
 专利代理师 封新琴
(51) Int.Cl.
 C08J 3/22 (2006.01)
 C08K 3/16 (2006.01)
(56) 对比文件
 US 2005049335 A1,2005.03.03
 US 2005049343 A1,2005.03.03
 CN 101117425 A,2008.02.06
 CN 103080213 A,2013.05.01
 KR 20100044039 A,2010.04.29
 US 2011111153 A1,2011.05.12
 审查员 李晓庆

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称
 基于半结晶聚烯烃的添加剂母料组合物

(57) 摘要
 一种添加剂母料组合物,其包含半结晶聚烯烃载体树脂和包含阻燃剂的添加剂包。一种可湿固化聚烯烃组合物,其包含所述添加剂母料组合物和(可水解硅烷基)官能性聚烯烃预聚物。一种制备所述组合物的方法;一种由其制备的湿固化聚烯烃组合物;一种包含调配物或由所述调配物制备的制品;以及一种使用所述制品的方法。

1. 一种添加剂母料组合物,其包含(A)单峰分子量分布且结晶度为76-90wt%、密度为0.930至0.970g/cm³以及熔体流动指数MFI为0.65至9g/10min的半结晶HDPE载体树脂和包含(B)阻燃剂的添加剂包;其中(A)为所述添加剂母料组合物的总重量的10至90wt%,且所述添加剂包为所述添加剂母料组合物的总重量的90至10wt%;其中所述(B)阻燃剂包含(B1)矿物,并且其中所述添加剂母料组合物进一步包含阻燃增效剂化合物。

2. 根据权利要求1所述的添加剂母料组合物,其中所述(B)阻燃剂为所述(B1)矿物和(B2)有机卤素化合物的组合。

3. 根据权利要求1或2所述的添加剂母料组合物,其进一步包含至少一种选自以下的添加剂:(C)酸性缩合催化剂;(D)式(I)的仲二芳基胺:(R¹-Ar)₂NH(I),其中每个Ar为苯-1,4-二基或两个Ar彼此结合且与式(I)的NH结合在一起构成咪唑-3,6-二基;且每个R¹独立地为(C₁-C₂₀)烷基;(E)一种或两种第二抗氧化剂,其各自具有不同于式(I)的结构,且当存在两种第二抗氧化剂时,其结构彼此不同;(F)加工助剂;(G)着色剂;(H)金属去活化剂;(I)无(不饱和碳-碳键)的可水解硅烷;(J)腐蚀抑制剂;(K)(C)和(D)的反应产物;和(L)受阻胺光稳定剂;以及(M)(K)与添加剂(C)至(J)中的任何两种或更多种的组合。

4. 一种可湿固化聚烯烃组合物,其包含根据权利要求1至3中任一项所述的添加剂母料组合物和可水解硅烷基官能性聚烯烃预聚物;其中在所述可水解硅烷基官能性聚烯烃预聚物中:(i)每个可水解硅烷基独立地为式(II)的一价基团:(R²)_m(R³)_{3-m}Si-(II);其中下标m为1、2或3的整数;每个R²独立地为H、HO-、(C₁-C₆)烷氧基、(C₂-C₆)羧基、((C₁-C₆)烷基)₂N-、(C₁-C₆)烷基(H)C=NO-,或((C₁-C₆)烷基)₂C=NO-;并且每个R³独立地为(C₁-C₆)烷基或苯基;(ii)所述聚烯烃为基于聚乙烯的、基于聚(乙烯-共-(C₃-C₄₀)α-烯烃)的,或其组合;或(iii)(i)和(ii)两者。

5. 一种制备可湿固化聚烯烃组合物的方法,所述方法包括将可水解硅烷基官能性聚烯烃预聚物和粉碎固体形式的根据权利要求1至3中任一项所述的添加剂母料组合物混合,以得到混合物;和熔融或挤出所述混合物,以制备所述可湿固化聚烯烃组合物。

6. 一种湿固化聚烯烃组合物,其为使根据权利要求4所述的可湿固化聚烯烃组合物或由根据权利要求5所述的方法制备的组合物湿固化的产物,以得到所述湿固化聚烯烃组合物。

7. 一种制品,其包含根据权利要求6所述的湿固化聚烯烃组合物的成型形式。

8. 一种经涂布导体,其包含导电芯和至少部分地环绕所述导电芯的聚合层,其中所述聚合层的至少一部分包含根据权利要求6所述的湿固化聚烯烃组合物。

9. 一种导电的方法,所述方法包含跨根据权利要求8所述的经涂布导体的所述导电芯施加电压,以产生通过所述导电芯的电流。

基于半结晶聚烯烃的添加剂母料组合物

技术领域

[0001] 本领域包括基于半结晶聚烯烃的添加剂母料组合物,由其制备的可湿固化聚烯烃组合物,其制备和使用方法,以及含有其或由其制得的制品。

背景技术

[0002] 母料通常为固体或液体添加剂,用于将颜色(颜色母料)或其它特性(添加剂母料)赋予主体材料,通常为主体聚合物。母料含有载体树脂和颜料(颜色母料)或一种或多种添加剂(添加剂母料)。为了制备最终产物,将母料与主体材料混合或共混以得到最终产物。着色剂于颜色母料中的浓度和一种或多种添加剂于添加剂母料中的浓度通常比其于最终产物中的目标浓度高得多。为了制备聚烯烃产物,将通常呈颗粒或丸粒形式的固体母料与通常呈颗粒或丸粒形式的固体主体聚合物混合(例如,共混),并且将所得混合物熔融或挤出以制备聚烯烃产物。低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)共聚物或乙烯/丙烯酸乙酯(EEA)共聚物通常用于制备聚烯烃产物的固体母料的载体树脂。

[0003] J.S.Borke等人的US 6,936,655 B2涉及具有改善的耐磨性的可交联阻燃电线和电缆组合物。组合物由高密度含硅烷的聚乙烯基体树脂构成,所述树脂可为双峰HDPE和乙烯-硅烷共聚物或硅烷接枝的双峰HDPE与阻燃剂和硅烷醇缩合催化剂组合的共混物。

[0004] S.Deveci等人的EP 2 889 323 A1涉及包含碳黑和用于碳黑的载体聚合物的聚合物组合物。母料包含、优选由以下组成:(I)按母料的总量(100wt%)计的20-50wt%颜料;(II)至少40wt%的至少一种载体聚合物,其为多峰高密度聚乙烯(HDPE),MFR₂为1至20g/10min,密度为940至965kg/m³(优选950至960)且Mw/Mn为5.5至20;和(IV)任选的其它添加剂。

[0005] M.Biscoglio等人的US 2008/0176981 A1(BISCOGLIO)涉及一种可湿交联聚合组合物,其包含(a)硅烷官能化烯烃聚合物,(b)酸性硅烷醇缩合催化剂,和(c)含仲胺的抗氧化剂组合物。抗氧化剂组合物可为(1)经两个芳族基取代的仲胺或(2)第一抗氧化剂和经至少一个芳族基取代的仲胺抗氧化剂的组合。可湿交联聚合组合物可用于制造纤维、膜、管道、泡沫和涂层。组合物可作为涂层涂覆在电线或电缆上。

[0006] BISCOGLIO的可湿交联聚合组合物由2-部分调配物制备,所述调配物由一部分的添加剂包和另一部分的(a)硅烷官能化烯烃聚合物,如DFDB-5451乙烯/硅烷共聚物组成[0037]。添加剂包含有除其它成分之外的低密度聚乙烯(如线性低密度聚乙烯DFH-2065)和乙烯/丙烯酸乙酯共聚物(如DPDA-6182)的共混载体树脂、(b)酸性硅烷醇缩合催化剂(如磺酸),和(c)仲胺[0037]、[0038]和表1。(c)仲胺可经两个芳族基取代[0005]。DFDB-5451为含有可湿固化硅烷基团的主体聚合物。通过将添加剂包以5wt%挤出到DFDB-5451中来制备可湿交联聚合组合物[0037]。可湿交联聚合组合物可用水固化,如通过将组合物在23℃和70%相对湿度下暴露两天[0039]。

发明内容

[0007] 我们(本发明人)已发现采用由LDPE或EEA或EVA共聚物构成的载体树脂的标准添加剂母料组合物受吸湿困扰。吸湿可导致由其制备的可湿固化聚烯烃组合物的过早固化或湿敏添加剂的分解。先前阻燃剂母料组合物倾向于从环境快速吸收水分,且因此为了预防此倾向,通常经干燥且密封于由具有低透水率(WTR)的材料构成的袋,如铝箔袋中。此类密封于铝箔袋中为高成本的,且密封袋难以在不谨慎处理的情况下运输且必须由电缆制造商迅速打开和使用以避免非所需吸湿。

[0008] 我们构想通过使用高密度/高结晶度聚乙烯作为阻燃剂添加剂的载体来抑制或预防吸湿的此问题的技术解决方案。出人意料地,高密度/高结晶度聚乙烯不仅可保持阻燃剂添加剂的高负载量,所得母料在含有其的可湿固化聚烯烃组合物的挤出期间显示极低吸湿率和有益的焦化(过早固化)抗性。解决方案包括基于半结晶聚烯烃的添加剂母料组合物,以及由其制备的可湿固化聚烯烃组合物,其制备和使用方法,以及含有其或由其制得的制品。

具体实施方式

[0009] 发明内容和摘要以引用的方式并入本文。实施例的实例包括以下编号方面。

[0010] 第1方面.一种添加剂母料组合物,其包含(A)半结晶聚烯烃载体树脂和包含(B)阻燃剂的添加剂包;其中(A)为添加剂母料组合物的总重量(100.00wt%)的10至90重量%(wt%),或者10至70wt%,或者10至60wt%,或者10至50wt%,且添加剂包为90至10wt%,或者90至30wt%,或者90至40wt%,或者90至50wt%。

[0011] 第2方面.根据第1方面所述的添加剂母料组合物,其中所述(A)半结晶聚烯烃载体树脂基本上由以下(i)至(viii)中的任一种组成,或者由其组成:(i)半结晶中密度聚乙烯;(ii)半结晶高密度聚乙烯;(iii)半结晶聚丙烯;(iv)半结晶乙烯/丙烯共聚物;(v)半结晶聚(乙烯-共- α -烯烃)共聚物;(vi)(i)、(ii)和(v)中的任两种或更多种的组合(例如,混合物或共混物);(vii)所述(A)半结晶聚烯烃载体树脂的结晶度为50至<100wt%,或者55至<100wt%,或者60至<100wt%,或者65至<100wt%;或(viii)限制(i)至(vi)和所述(A)半结晶聚烯烃载体树脂的结晶度为50至<100wt%,或者55至<100wt%,或者60至<100wt%,或者65至<100wt%中的任一种。

[0012] 第3方面.根据第1方面或第2方面所述的添加剂母料组合物,其中(A)半结晶聚烯烃载体树脂具有(i)至(x)中的任一个:(i)至少 $0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度且为聚乙烯或 0.89 至 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度且为聚丙烯;(ii)50至<100wt%,或者55至<100wt%,或者60至<100wt%,或者65至<100wt%的结晶度且为聚乙烯;(iii)0.1至50克/10分钟(g/10min.),或者0.5至50g/10min.,或者0.5至20g/10min.(全部在 $190^\circ\text{C}./2.16\text{kg}$ 负载下)的熔体流动指数(MFI)且为聚乙烯或在 $230^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 负载下的0.5至50g/10min.的熔体流动速率(MFR)且为聚丙烯;(iv)单峰的分子量分布(MWD);(v)双峰的MWD;(vi)(i)和(ii)两者;(vii)(i)和(iii)两者;(viii)(ii)和(iii)两者;(ix)(iv)和(i)至(iii)中的至少一个;或(x)(v)和(i)至(iii)中的至少一个。

[0013] 第4方面.根据第1至3方面中任一项所述的添加剂母料组合物,其中(B)阻燃剂为(B1)矿物、(B2)有机卤素化合物、(B3)(有机)磷化合物;(B4)卤代硅酮;或其任何两种或更

多种的组合。

[0014] 第5方面.根据第1至4方面中任一项所述的添加剂母料组合物,其进一步包含至少一种选自以下的添加剂:(C)酸性缩合催化剂;(D)式(I)的仲二芳基胺: $(R^1-Ar)_2NH$ (I),其中每个Ar为苯-1,4-二基或两个Ar彼此结合且与式(I)的NH结合在一起构成咪唑-3,6-二基;且每个 R^1 独立地为 (C_1-C_{20}) 烃基;(E)一种或两种第二抗氧化剂,其各自具有不同于式(I)且彼此不同的结构;(F)加工助剂;(G)着色剂;(H)金属去活化剂;(I)无(不饱和碳-碳键)的可水解硅烷;(J)腐蚀抑制剂;(K)(C)和(D)的反应产物;(L)受阻胺光稳定剂;以及(M)(K)与添加剂(C)至(J)和(L)中的任何两种或更多种的组合。当添加剂母料组合物进一步包含(K)(C)和(D)的反应产物时,在一些方面中为(i)至(iv)中的任一个:(i)(C)和(D)的反应产物包含由(C)和(D)的酸/碱反应形成的盐;(ii)添加剂包进一步包含未反应的(C)但不包含未反应的(D);(iii)添加剂包进一步包含未反应的(D)但不包含未反应的(C);或(iv)添加剂包进一步包含未反应的(C)和未反应的(D)。在一些方面中,(C)和(D)的组合重量的至少50wt%,或者至少75wt%,或者至少90wt%为(C)和(D)的反应产物。

[0015] 第6方面.一种可湿固化聚烯烃组合物,其包含根据第1至5方面中任一项所述的添加剂母料组合物和(可水解硅烷基)官能性聚烯烃预聚物;其中在所述(可水解硅烷基)官能性聚烯烃预聚物中:(i)每个可水解硅烷基独立地为式(II)的一价基团: $(R^2)_m(R^3)_{3-m}Si-$ (II);其中下标m为1、2或3的整数;每个 R^2 独立地为H、HO-、 (C_1-C_6) 烷氧基、 (C_2-C_6) 羧基、 $((C_1-C_6)$ 烷基) $_2N-$ 、 (C_1-C_6) 烷基(H)C=NO-,或 $((C_1-C_6)$ 烷基) $_2C=NO-$;并且每个 R^3 独立地为 (C_1-C_6) 烷基或苯基;(ii)所述聚烯烃为基于聚乙烯的、基于聚(乙烯-共- $(C_3-C_{40})\alpha$ -烯烃)的,或其组合;或(iii)(i)和(ii)两者。第7方面为(i)至(iii)中的任一个。

[0016] 第7方面.一种制备可湿固化聚烯烃组合物的方法,所述方法包含将(可水解硅烷基)官能性聚烯烃预聚物和粉碎固体形式的根据第1至5方面中任一项所述的添加剂母料组合物混合,以得到混合物;和熔融或挤出所述混合物,以制备所述可湿固化聚烯烃组合物。

[0017] 第8方面.一种湿固化聚烯烃组合物,其为使根据第6方面所述的可湿固化聚烯烃组合物或由根据第7方面所述的方法制备的组合物湿固化的产物,以得到所述湿固化聚烯烃组合物。

[0018] 第9方面.一种制品,其包含根据第8方面所述的湿固化聚烯烃组合物的成型形式。

[0019] 第10方面.一种经涂布导体,其包含导电芯和至少部分地环绕所述导电芯的聚合层,其中所述聚合层的至少一部分包含根据第8方面所述的湿固化聚烯烃组合物。

[0020] 第11方面.一种导电的方法,所述方法包含跨根据第10方面所述的经涂布导体的所述导电芯施加电压,以产生通过所述导电芯的电流。

[0021] 添加剂母料组合物。添加剂母料组合物可含有至少45wt%,或者至少50wt%,或者至少55wt%,或者至少70wt%,或者至少80wt%,或者至少90wt%的(A)半结晶聚烯烃载体树脂;全部按添加剂母料组合物的总重量计。添加剂母料组合物可含有55至1wt%,或者50至1wt%,或者45至1wt%,或者30至1wt%,或者20至1wt%,或者10至1wt%的(B)阻燃剂。添加剂母料组合物可不含:(i)乙烯/硅烷共聚物,(ii)乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)共聚物,(iii)乙烯/丙烯酸酯共聚物(例如EEA共聚物),(iv)碳黑;(v)颜料或着色剂;(vi)填充剂;(vii)(i)至(vi)中的任何两个,或者任何六个。添加剂母料组合物可具有>0至5wt%的任何其它载体树脂,如低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、乙烯/ α -烯烃共聚物、

EEA共聚物、聚丙烯、尼龙(例如Nylon 6或66)、BPA-PC、聚碳酸酯、BPA-PS、聚砜或聚苯醚;或者,添加剂母料组合物可不含除(A)半结晶聚烯烃载体树脂以外之任何载体树脂,或任何树脂。

[0022] 添加剂母料组合物可另外包含(G)着色剂,且可表征为颜色母料组合物。(G)着色剂可为颜料(例如,碳黑或二氧化钛)、染料或磷光体;或者二氧化钛或磷光体。颜色母料组合物可不含HDPE。

[0023] 添加剂母料组合物可另外包含填充剂,且可表征为填充剂母料组合物。填充剂可为碳酸钙、硼酸锌、钼酸锌、硫化锌、碳黑、滑石、氧化镁、氧化锌或粘土。或者,填充剂母料组合物可不含HDPE。

[0024] 或者,添加剂母料组合物可不含(i)(G)着色剂、(ii)填充剂、(iii)(i)和(ii)两者。

[0025] 成分(A)半结晶聚烯烃载体树脂。半结晶聚烯烃载体树脂可为半结晶聚乙烯,其为半结晶中密度聚乙烯(MDPE)、半结晶高密度聚乙烯(HDPE)或其组合。

[0026] (A)半结晶聚烯烃载体树脂可具有至少 $0.925\text{g}/\text{cm}^3$,或者至少 $0.930\text{g}/\text{cm}^3$,或者至少 $0.935\text{g}/\text{cm}^3$,或者至少 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。半结晶HDPE可具有 $0.970\text{g}/\text{cm}^3$,或者至多 $0.960\text{g}/\text{cm}^3$,或者至多 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 的最大密度。半结晶HDPE可具有 0.930 至 $0.970\text{g}/\text{cm}^3$,或者 0.935 至 $0.965\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。(A)的密度可通过ASTM D-1505,《用密度-梯度技术测定塑料密度的测试方法(Test Method for Density of Plastics by the Density-Gradient Technique)》测量。

[0027] (A)半结晶聚烯烃载体树脂可具有至少55wt%,或者至少58wt%,或者至少59wt%的结晶度。在前面的任一方面中,结晶度可为至多90wt%,或者至多80wt%,或者至多78wt%。在某些方面,结晶度为55至80wt%,或者58至78wt%,或者58至76wt%,或者62至78wt%,或者 $59\pm 1\text{wt}\%$ 、 $62\pm 1\text{wt}\%$ 、 $76\pm 1\text{wt}\%$ 和 $77\pm 1\text{wt}\%$ 中的任一个。半结晶聚烯烃树脂,如(A)半结晶聚烯烃载体树脂的结晶度可根据ASTM D3418-15或后面描述的结晶度测试方法通过差示扫描量热法(DSC)测定。对于半结晶聚乙烯树脂,wt%结晶度= $(\Delta H_f * 100\%) / 292\text{J}/\text{g}$ 。对于半结晶聚丙烯树脂,wt%结晶度= $(\Delta H_f * 100\%) / 165\text{J}/\text{g}$ 。在各个方程式中, ΔH_f 为聚乙烯树脂或聚丙烯树脂的第二加热曲线熔化热,视情况而定,*指示数学乘法,/指示数学除法,292J/g为100%结晶聚乙烯的熔化热(ΔH_f)的文献值,且165J/g为100%结晶聚丙烯的熔化热(ΔH_f)的文献值。优选地,结晶度根据后面描述的结晶度测试方法通过DSC测定。

[0028] (A)半结晶聚烯烃载体树脂可具有10至20g/10min.,或者0.1至10g/10min.,或者0.20至9g/10min.的熔体流动指数(MFI)。MFI可通过ASTM D1238(2.16千克(kg),190°C)测定。

[0029] (A)半结晶聚烯烃载体树脂的特征可在于单峰或者双峰的分子量分布(MWD)。

[0030] (A)半结晶聚烯烃载体树脂可为半结晶HDPE,其为双峰的并且具有 0.950 至 $0.958\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度和0.20至0.40g/10min.的MFI。(A)半结晶聚烯烃载体树脂可为半结晶HDPE,其为单峰的并且具有 0.930 至 $0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度和0.65至9g/10min.的MFI,或者 0.935 至 $0.965\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度和0.7至8.5g/10min.的MFI。

[0031] 成分(B)阻燃剂。(B)阻燃剂为通过抑制火焰中的化学反应来抑制或延缓火势蔓延

的化合物。(B)可为(B1)矿物、(B2)有机卤素化合物、(B3)(有机)磷化合物；(B4)卤代硅酮；(B5)制造材料；或其任何两种或更多种的组合。在一些方面中，(B)为(B1)，或者(B2)，或者(B3)，或者(B4)，或者(B5)，或者(B1)和(B2)至(B5)中的至少一个的组合。

[0032] 在一些方面中，(B)阻燃剂可为无卤素阻燃剂。无卤素阻燃剂可为(B1)矿物的无卤素实施例、(B3)(有机)磷化合物的无卤素实施例、(B5)制造材料的无卤素实施例或任何其它无卤素(B)阻燃材料。无卤素阻燃剂可未涂布或在其表面上包含表面涂布材料。表面涂布材料可为具有8至24个碳原子、或者8至18个碳原子、或者12至24个碳原子、或者12至18个碳原子的饱和或不饱和羧酸；或其金属羧酸盐。表面处理和涂布材料为已知的，例如US 4,255,303；US 5,034,442；US 7,514,489；US 2008/0251273 A1；和US 2015/0004343 A1。

[0033] 在一些方面中，(B)阻燃剂包含或由(B1)矿物组成。(B1)可为非晶形或结晶的。(B1)矿物可为金属氢氧化物、氧化铝、八钼酸铵、三氧化铋、碳酸钙、粘土、云母、有机改性粘土、红磷、二氧化硅、滑石、氧化钛、硅灰石或硼酸锌。金属氢氧化物可为氢氧化铝(如三氢氧化铝)、氢氧化钙或氢氧化镁，或其任何两种或更多种的组合。在一些方面中，添加剂母料组合包含(B1)矿物并且进一步包含阻燃增效剂化合物。阻燃增效剂化合物为增强(增加)(B1)矿物的阻燃特性且在至少一个方面(如组成或功能)不同于(B1)矿物的添加剂。阻燃增效剂化合物可用作电线和电缆绝缘调配物中的添加剂。阻燃增效剂化合物的实例为三氧化铋。

[0034] 在一些方面中，(B)阻燃剂包含或由(B2)有机卤素化合物组成。(B2)可含有平均每分子1、2、3或更多个结合至碳原子的卤素原子。当所有C-H键正式经(B2)有机卤素化合物中的C-卤素键置换时，(B2)为全卤化有机化合物。(B2)的每一卤素独立地可为F、Cl、Br或I；或者F、Cl或Br；或者F或Cl；或者F或Br；或者Cl或Br；或者F；或者Cl；或者Br。

[0035] 在一些方面中，(B2)的每一卤素为氯原子。此类(B2)的实例为全氯戊环癸烷；六氯环戊二烯与“烯”的狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)加合物，如顺丁烯二酸酐；四氯双酚A；四氯邻苯二甲酸酐；以及六氯内亚甲基四氢邻苯二甲酸。

[0036] 在一些方面中，(B2)的每一卤素为溴原子(Br)。在一些方面中，(B2)为有机溴化合物，或者全溴化有机化合物，其并非低聚物或聚合物。在一些方面中，有机溴化合物为十溴二苯乙烷；N,N'-乙烯基双(3,4,5,6-四溴邻苯二甲酰亚胺)；六溴苯；五溴乙苯2,4,6-三溴苯酚；三溴苯基烯丙醚；八溴联苯；聚(五溴苄基)丙烯酸酯；五溴联苯醚；八溴联苯醚；十溴联苯醚；四溴双酚A；四溴双酚A的双(二溴丙基)醚；四溴邻苯二甲酸酐；乙烯-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)；以及六溴环十二烷。

[0037] 在一些方面中，(B)阻燃剂包含或由作为聚(溴取代有机单体)聚合物的(B2)组成。聚(溴官能性有机单体)聚合物的实例为聚(单溴苯乙烯)；聚(乙烯基溴)；聚(亚乙烯基溴)；聚(丙烯酸溴烷酯)，如聚(甲基丙烯酸2-溴乙酯)和聚(甲基丙烯酸2,3-二溴丙酯)；聚(溴丙烯酸烷酯)，如聚(α -溴丙烯酸甲酯)。聚(单溴苯乙烯)的实例为聚(4-溴苯乙烯)和聚(2-溴苯乙烯)。聚(丙烯酸溴烷酯)的实例为聚(甲基丙烯酸2-溴乙酯)和聚(甲基丙烯酸2,3-二溴丙酯)。

[0038] 在一些方面中，(B)阻燃剂包含或由作为溴化聚(有机单体)聚合物的(B2)组成。溴化聚(有机单体)聚合物由对聚(有机单体)聚合物进行溴化形成。溴化聚(有机单体)聚合物的实例为溴化聚苯乙烯；溴化天然和合成橡胶；溴化丁二烯苯乙烯共聚物；WO 2014/014648

A2的溴化聚(有机单体)聚合物;US 5,066,752的溴化聚(有机单体)聚合物;《聚合物降解和稳定性(Polymer Degradation and Stability)》,1989;25(1):1-9的溴化有机聚合物;和溴化(丁二烯/芳乙烯单体)共聚物,如溴化苯乙烯/丁二烯无规共聚物或溴化苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物(Br-SBC),如具有大于(>)100,000g/mol的Mw和CAS编号1195978-93-8的Emerald Innovation™ 3000。合适的溴化(丁二烯/芳乙烯单体)共聚物,包括BR-SBC,和其合成方法见于US 7,851,558 B2中。

[0039] 作为聚(溴取代有机单体)聚合物或溴化聚(有机单体)聚合物的(B2)独立地可具有大于或等于(\geq)1,000克/摩尔(g/mol)、或者 $\geq 10,000$ g/mol、或者 $\geq 25,000$ g/mol、或者 $\geq 50,000$ g/mol、或者 $\geq 100,000$ g/mol的重量平均分子量(Mw);且在一些方面中,小于(<)2,000,000g/mol,或者<1,000,000g/mol;或者<500,000g/mol的Mw。

[0040] 适用作(B2)的其它卤代化合物的实例见于US 6,936,655中。

[0041] 在一些方面中,(B)阻燃剂包含或由(B3)(有机)磷化合物组成。术语“(有机)磷”指示(B3)可为磷化合物、有机磷化合物或其任何两种或更多种的组合。(B3)的实例为有机膦酸、膦酸酯、亚膦酸酯、亚膦酸酯、次膦酸酯、膦氧化物、膦、亚膦酸酯或磷酸酯、磷酸酯酰胺、磷酸酰胺、膦酸酰胺、次膦酸酰胺和其任何两种或更多种的组合。(B3)任选地可膨胀。(B3)的其它实例为磷酸苯基双十二烷酯、磷酸苯基双新戊酯、苯基乙烯磷酸氢盐、磷酸苯基-双-3,5,5'-三甲基己酯、磷酸乙基二苯酯、二(对甲苯基)磷酸2-乙基己酯、二苯基磷酸氢盐、磷酸双(2-乙基-己基)对甲苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸双(2-乙基己基)-苯酯、磷酸三(壬基苯基)酯、苯基甲基磷酸氢盐、磷酸二(十二烷基)对甲苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、磷酸二丁基苯酯、双(2,5,5'-三甲基己基)磷酸对甲苯酯、磷酸2-乙基己基二苯酯和二苯基磷酸氢盐。在一些方面中,(B3)为双酚A双(磷酸二苯酯)、间苯二酚双(磷酸二苯酯)或甲酚双(磷酸二苯酯)。

[0042] 在一些方面中,(B)阻燃剂包含或由(B4)卤代硅酮组成。(B4)的每一卤素独立地可为F、Cl、Br或I;或者F、Cl或Br;或者F或Cl;或者F或Br;或者Cl或Br;或者F;或者Cl;或者Br。在一些方面中,(B4)的每一卤素为溴原子(Br)。卤代硅酮的实例为卤代硅酮橡胶、DOW CORNING 11-100添加剂和DOW CORNING 4-7081树脂改性剂。

[0043] 在一些方面中,(B)阻燃剂包含或由(B5)制造材料组成。(B5)可为烧结材料、硅酸盐玻璃微球体(空心或实心)、膨胀石墨、碳纳米管或其任何两种或更多种的组合。

[0044] 在一些方面中,(B)阻燃剂包含或由(B1)至(B5)中的任何两个或更多个的组合组成。在一些方面中,(B)为(B1)和(B2);或者(B1)和(B3);或者(B1)和(B4);或者(B2)和(B3);或者(B2)和(B4);或者(B3)和(B4);或者(B1)和(B5);或者(B1)和(B2)至(B5)中的至少两个的组合。

[0045] 在一些方面中,(B)阻燃剂为氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、其任何两个或所有三个的组合。(B)阻燃剂可为氧化铝、三氢氧化铝、三氧化铋、碳酸钙、氢氧化钙、粘土(例如纳米粘土)、二氢氧化镁、有机改性粘土、二氧化硅、滑石、氧化钛、硅灰石、硼酸锌或其任何两个或更多个的组合。

[0046] 在一些方面中,(B)阻燃剂可为添加剂母料组合物的至少1wt%,或者至少10wt%,或者至少25wt%,或者至少35wt%,或者至少45wt%;和至多60wt%,或者至多50wt%,或者至多45wt%。

[0047] 任选的成分(添加剂)(C)酸性缩合催化剂。成分(C)适合于缩合固化(A)(可水解硅烷基)官能性聚烯烃预聚物的可水解硅烷基。(C)可为路易斯酸(Lewis acid),或者布朗斯台德酸(Brønsted acid),或者路易斯酸和布朗斯台德酸的组合。如本文所用,“路易斯酸”意指在中性水中为电子对受体以给出6.9或更低的氢(pH)电位的分子或离子。如本文所用,“布朗斯台德酸”意指在中性水中为质子(H⁺)供体以给出6.9或更低的氢(pH)电位的分子。在一些方面中,(C)为布朗斯台德酸(i)至(vii)中的任一个:(i)有机磺酸、有机膦酸或卤化氢;(ii)有机磺酸;(iii)烷基取代的芳基磺酸;(iv)烷基取代的芳基磺酸,其中存在1或2个(C₅-C₂₀)烷基取代基和1个芳基(其为苯基或萘基);(v)(C₁-C₅)烷基膦酸,其中(C₁-C₅)烷基未经取代或经一个-NH₂基团取代;(vi)HF、HCl或HBr;或(vii)(i)至(vi)中的任何两个或更多的组合。在一些方面中,(C)为有机磺酸。合适的有机磺酸的实例为WO 2006/017391;EP 0736065;和US 6441097中的4-甲基磺酸、十二烷基苯磺酸、烷基萘基磺酸和有机磺酸。在一些方面中,(C)为路易斯酸(i)至(v)中的任一个:(i)过渡金属-羧酸盐化合物或过渡金属-卤化物化合物,其中过渡金属为元素周期表的第3族至第13族中的任一个的元素且每一卤化物为Cl或Br;(ii)过渡金属-羧酸盐化合物;(iii)过渡金属-羧酸盐化合物,其中过渡金属为锡、锌、铜、铁、铅或钛;(iv)过渡金属-羧酸盐化合物,其中每一羧酸盐独立地为(C₁-C₃₀)烷基羧酸盐,或者(C₅-C₃₀)烷基羧酸盐,或者(C₁₀-C₃₀)烷基羧酸盐,或者(C₁₀-C₂₀)烷基羧酸盐,或者(C₁₀-C₁₈)烷基羧酸盐;以及(v)二月桂酸二丁基锡。

[0048] (C)可以0.01至0.50wt%、或者至少0.05wt%、或者至少0.10wt%;和或者至多0.3wt%、或者至多0.2wt%(全部按可湿固化聚烯烃组合物的总重量计)的浓度存在于可湿固化聚烯烃组合物中。

[0049] 任选的成分(添加剂)(D)式(I)的仲二芳基胺:(R¹-Ar)₂NH(I),其中Ar和R¹如上文所定义。(D)可充当抗氧化剂。在(D)式(I)的仲二芳基胺的一些方面中:(i)每个Ar为苯-1,4-二基;(ii)两个Ar彼此结合并且与式(I)的NH一起构成咪唑-3,6-二基;(iii)每个R¹独立地为(C₁-C₁₀)烷基;(iv)每个R¹独立地为(C₇-C₂₀)烷基;(v)每个R¹独立地为苄基、1-苯乙基或1-甲基-1-苯乙基;(vi)1-甲基-1-苯乙基;(vii)(i)和(iii)至(vi)中的任一个;或(viii)(ii)和(iii)至(vi)中的任一个。

[0050] 合适的成分(D)的实例为3,6-二苄基咪唑;双(4-苄基苯基)胺、双(4-(1-苯乙基)苯基)胺和双(4-(1-甲基-1-苯乙基)苯基)胺。在可湿固化聚烯烃组合物的一些方面中,成分(D)的浓度比任何酸性缩合催化剂的浓度大,或者至少大1.1倍(1.1×),或者至少大1.2×,或者至少大1.3×。在可湿固化聚烯烃组合物的这些方面中,成分(D)的浓度比酸性缩合催化剂的浓度小1.6×,或者小1.5×,或者小1.4×。

[0051] 任选的成分(添加剂)(E)一种或两种第二抗氧化剂。一中或两种(E)中的每一种独立地具有不同于式(I)且彼此不同的结构。在一些方面中,成分(E)为1种第二抗氧化剂。在其它方面中,成分(E)为两种第二抗氧化剂。合适的第二抗氧化剂的实例为聚合的1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉(Agerite MA);三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-s-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮(Cyanox 1790);二硬脂基-3,3-硫代二丙酸酯(DSTDP);四亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)甲烷(Irganox 1010);1,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基)肼(Irganox 1024);双(4,6-二甲基苄基)异丁烯(Lowinox 22IB46);和4,4-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)(TBM6)。为了消除所有疑虑,添加剂母料组合物和可湿固化聚

烯烃组合物独立地可进一步包含 (D), 但不包含 (E); 或者可进一步包含 (E) 但不包含 (D); 或者可进一步包含 (D) 和 (E)。

[0052] 任选的成分(添加剂) (F) 加工助剂。成分 (F) 可以改善添加剂母料组合物的熔体通过机器的流动。(F) 可为有机加工助剂, 如含氟聚合物或硅酮加工助剂, 如聚硅酮氧烷或氟官能化聚硅酮氧烷。成分 (F) 可以按添加剂母料组合物的总重量计的1至20wt%、或者2至18wt%、或者3至15wt%的浓度使用。

[0053] 任选的成分(添加剂) (G) 着色剂。例如颜料或染料。例如碳黑或二氧化钛。碳黑可作为碳黑母料提供, 所述碳黑母料为聚(1-丁烯-共-乙烯) 共聚物(母料总重量的 $\geq 95\text{wt}\%$ 至 $< 100\text{wt}\%$) 和碳黑(母料总重量的 $> 0\text{wt}\%$ 至 $\leq 5\text{wt}\%$) 的调配物。(G) 着色剂可为按可湿固化聚烯烃组合物的总重量计的0.1至35wt%, 或者1至10wt%。

[0054] 任选的成分(添加剂) (H) 金属去活化剂。例如乙二酰基双(亚苄基酰肼) (OABH)。成分 (H) 可为0.001至0.2wt%, 或者0.01至0.15wt%, 或者0.01至0.10wt%, 全部按可湿固化聚烯烃组合物的总重量计。

[0055] 任选的成分(添加剂) (I) 无(不饱和碳-碳键)的可水解硅烷。适用于除湿。成分 (I) 可为含有至少1个, 或者至少2个, 或者至少3个, 或者4个可水解基团(例如, 如以上所定义的 R^2); 和至多3个, 或者至多2个, 或者至多1个, 或者0个不可水解的无(不饱和碳-碳键)的基团(如烷基或芳基)的任何单硅烷。(I) 的实例为乙酰氧基三甲基硅烷、4-苄基苯基磺酰氧基三丁基硅烷、二甲基氨基-甲氧基-二辛基硅烷、辛基三甲氧基硅烷和四甲氧基硅烷。成分 (I) 可为0.1至2wt%, 或者0.1至1.5wt%, 或者0.1至1.0wt%; 全部按可湿固化聚烯烃组合物的总重量计。

[0056] 任选的成分(添加剂) (J) 腐蚀抑制剂。例如硫酸锡(II)。成分 (J) 可为按可湿固化聚烯烃组合物的总重量计的0.00001至0.1wt%, 或者0.0001至0.01wt%。

[0057] 任选的成分(添加剂) (L) 受阻胺光稳定剂。(L) 为抑制氧化降解的化合物。合适的(L) 的实例为丁二酸二甲酯与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶-乙醇的聚合物(CAS编号65447-77-0, 商业上为LOWILITE 62) 和聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]-1,6己二基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]](CAS 71878-19-8/70624-18-9, Chimassorb 994LD, BASF)。

[0058] 任选的成分(添加剂) (M) (K) 和添加剂 (C) 至 (J) 和 (L) 中的任何两个或更多的组合。在一些方面中, 添加剂母料组合物可包含载体树脂 (A) 以及包含 (B)、(K)、(E) 和 (L) 的添加剂包。

[0059] 添加剂母料组合物可进一步包含选自润滑剂和防结块剂的其它任选的成分(添加剂)。

[0060] 可湿固化聚烯烃组合物。可湿固化聚烯烃组合物中所有成分和添加剂的总重量为100.00wt%。可湿固化聚烯烃组合物可进一步包含水。添加剂母料组合物的浓度可为可湿固化聚烯烃组合物的0.1至10wt%, 或者0.5至7wt%, 或者1至6wt%; 全部按可湿固化聚烯烃组合物的总重量计。

[0061] 可湿固化聚烯烃组合物可为单部分调配物, 或者两部分调配物。两部分调配物可包含第一和第二部分, 其中第一部分基本上由(可水解硅烷基)官能性聚烯烃预聚物组成; 其中第二部分基本上由添加剂母料组合物组成。

[0062] 在可湿固化聚烯烃组合物的一些方面中,粉碎固体形式的添加剂母料组合物可包含颗粒和/或丸粒。在用于制备可湿固化聚烯烃组合物的混合步骤之前,(可水解硅烷基)官能性聚烯烃预聚物也可呈粉碎固体形式(例如,颗粒或丸粒)。

[0063] 在可湿固化聚烯烃组合物的一些方面中,添加剂母料组合物可进一步包含成分(D)和(E)且使用的添加剂母料组合物的量可使得(D),或(K)由(C)和(D)制备的反应产物的切题部分为(i) >0.200重量%(wt%)至0.500wt%;(ii) 0.220wt%至0.500wt%,(iii) 0.250wt%至0.50wt%,或(iv) 0.220wt%至0.40wt%;全部按可湿固化聚烯烃组合物的总重量计。

[0064] (可水解硅烷基)官能性聚烯烃预聚物(“主体聚合物”)。主体聚合物的聚烯烃可为基于聚乙烯的,这意指预聚物具有通过乙烯的聚合形成的主链。或者,主体聚合物可为基于聚(乙烯-共-(C₃-C₄₀) α -烯烃)的,这意指预聚物具有通过乙烯和至少一种 α -烯烃的共聚形成的主链。主体聚合物可为乙烯和烯基官能性可水解硅烷的反应器共聚物。烯基官能性可水解硅烷可具有式(III) (R²)_m (R³)_{3-m} Si-(C₂-C₆) 烯基(III),其中m、R²和R³如以上对于式(II)所定义。(C₂-C₆) 烯基可为乙烯基、烯丙基、3-丁烯基或5-己烯基。在一些方面中,主体聚合物为乙烯和乙烯基三甲氧基硅烷的反应器共聚物。乙烯基三甲氧基硅烷为式(III)的烯基官能性可水解硅烷的实例,其中下标m为3,每个R²为(C₁-C₆) 烷氧基,尤其为甲氧基;并且(C₂-C₆) 烯基为乙烯基(-C(H)=CH₂)。或者,主体聚合物可为乙烯、 α -烯烃和烯基官能性可水解硅烷的反应器共聚物,如在US6,936,671中。或者,主体聚合物可为具有碳原子主链的乙烯均聚物,所述主链具有接枝到其上的可水解硅烷基,如通过包含以下的方法(例如SIOPLASTM方法)制得的聚合物:在后聚合混配或挤出步骤中反应性接枝可水解不饱和硅烷(例如乙烯基三甲氧基硅烷),通常由自由基引发剂(如二烷基过氧化物)促进,并且分离所得硅烷接枝聚合物。接枝聚合物可用于随后的制造步骤。或者,主体聚合物可为乙烯与一种或多种(C₃-C₄₀) α -烯烃和不饱和羧酸酯(例如(甲基)丙烯酸酯)的共聚物,其中共聚物的主链具有接枝到其上的可水解硅烷基,如通过SIOPLASTM方法制得。或者,主体聚合物可为乙烯、可水解硅烷(如式(III)的烯基官能性可水解硅烷)和过氧化物的混合物,其适用于包含以下的方法(例如MONOSILTM方法):在后聚合混配或挤出步骤中反应性接枝可水解不饱和硅烷(例如乙烯基三甲氧基硅烷),通常由自由基引发剂(如二烷基过氧化物)促进,并且在随后的制造步骤中立即使用所得硅烷接枝聚合物(不分离)。或者,主体聚合物可为乙烯与一种或多种(C₃-C₄₀) α -烯烃和不饱和羧酸酯的共聚物、可水解硅烷(如式(III)的烯基官能性可水解硅烷)和过氧化物的混合物,其适用于SIOPLASTM或MONOSILTM方法。 α -烯烃可为(C₃-C₄₀) α -烯烃,或者(C₃-C₂₀) α -烯烃,或者(C₃-C₁₀) α -烯烃。 α -烯烃可具有至少四个碳原子(即为(C₄) α -烯烃或更大)。(C₃-C₁₀) α -烯烃的实例为丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和1-癸烯。过氧化物可为有机过氧化物,如在W0 2015/149634 A1第5页第6行至第6页第2行中所述。当存在时,按可湿固化聚烯烃组合物的总重量计,有机过氧化物可以0.02至2wt%,或者0.04至2wt%,或者0.04至1wt%,或者0.04至0.08wt%的浓度使用。主体聚合物可以40至99.78wt%,或者至少50wt%,或者至少60wt%;并且或者至多99wt%,或者至多95wt%,或者至多80wt%的浓度存在于可湿固化聚烯烃组合物中;全部按可湿固化聚烯烃组合物的总重量计。

[0065] (可水解硅烷基)官能性聚烯烃预聚物(主体聚合物)可为:(i) 乙烯和可水解硅烷

的反应器共聚物；(ii) 乙烯、可水解硅烷和一种或多种 α -烯烃和不饱和羧酸酯的反应器共聚物(例如,US 6,936,671)；(iii) 乙烯均聚物,其具有碳主链和接枝到碳主链上的可水解硅烷(例如,通过SILOPASTM方法制备)；(iv) 乙烯、一种或多种 α -烯烃和不饱和羧酸酯的共聚物,其具有主链和接枝到其主链上的可水解硅烷(例如,通过SILOPASTM方法制备)；(v) 由乙烯、可水解硅烷和有机过氧化物的混合物形成的共聚物(例如,通过MONOSILTM方法制备)；或(vi) 由乙烯与一种或多种 α -烯烃和不饱和羧酸酯、可水解硅烷和有机过氧化物的混合物形成的共聚物(例如,通过MONOSILTM方法制备)。

[0066] 当不存在填充剂时,添加剂母料和可湿固化聚烯烃组合物可称为未填充的组合物。未填充的组合物的方面可通过任何合适的方法制备。举例来说,含有成分(A)和(B),但不含填充剂的未填充的添加剂母料组合物可如下地在布拉班德分批混合机(Brabender batch mixer)中制得:通过使用30转/分(rpm)的凸轮叶片在180°C熔融温度下共混成分3分钟,得到未填充的熔体混合物,且接着允许未填充的熔体混合物冷却,以得到未填充的组合物的实施例。

[0067] 填充剂添加剂母料组合物和由其制备的可湿固化聚烯烃组合物可称为填充的组合物。填充的组合物的实施例也可通过任何合适的方法制备。举例来说,填充的添加剂母料组合物的实施例可通过首先将成分(A)和(B),和任选的(C)和/或(D)添加至混合器中,在布拉班德分批混合机中使用180°C熔融温度制得。一旦成分(A)、(B)和(如果存在)(C)和/或(D)开始熔融,则在通量下添加填充剂,和任选地以下添加剂中的0个、1个或多个:(E)一种或两种第二抗氧化剂,接着添加任何其它添加剂(F)、(G)、(H)、(I)和/或(J),得到填充的熔融混合物。然后将填充的熔融混合物均质化约3分钟,并且使填充的熔融混合物冷却以得到填充剂添加剂母料组合物的实施例。

[0068] 未填充和填充的组合物的实施例的测试样品可分别制成压塑板。可使用从压塑板上切下的测试样品来表征这些组合物的机械特性。

[0069] 本文的任何化合物包括其所有同位素形式,包括天然丰度形式和/或同位素富集形式。同位素富集形式可具有额外用途,如医疗或防伪应用,其中同位素富集形式的检测有助于治疗或研究。

[0070] 除非另有指示,否则以下适用。或者优先于相异实施例。ASTM意指标准组织,美国宾夕法尼亚州西康舍霍肯的ASTM国际(ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA)。IEC意指标准组织,瑞士日内瓦的国际电工委员会(International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland)。任何比较实例仅出于说明目的使用并且不应为现有技术。不含或缺乏意指完全不存在;或者不可检测。IUPAC为国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry)(美国北卡罗来纳州三角研究园的IUPAC秘书处(IUPAC Secretariat, Research Triangle Park, North Carolina, USA))。可赋予选择权,不是必要的。可操作意指功能上能够或有效。任选的(地)意指不存在(或排除),或者存在(或包括)。PPM是按重量计的。特性是使用用于所述测量的标准测试方法和条件测量的(例如粘度:23°C和101.3kPa)。范围包括端点、子范围和其中包含的整数和/或分数值,不包括分数值的整数范围除外。室温为23°C \pm 1°C。当提及化合物时,经取代意指具有代替氢的一个或多个取代基,直到并且包括全取代。

[0071] 有利地,我们发现添加剂母料组合物缓慢地吸湿。因此,在用于制备可湿固化聚烯

烃组合物之前,添加剂母料组合物可具有比不含(A)的比较组合物更长的存放期。相比于不含添加剂母料组合物的组合物,可湿固化聚烯烃组合物可在其挤出期间,如在电缆(如电力电缆)上以涂层形式挤出可湿固化聚烯烃组合物期间对湿气诱发的焦化(过早固化)更具抗性。另外,可湿固化聚烯烃组合物所得挤出涂层可具有湿气诱发的较低孔隙率。湿气诱发的孔隙率可能导致电缆在电气和/或机械测试期间失效。湿固化聚烯烃组合物具有令人满意的交联程度,并且在几种不同的测试条件下具有良好的热老化性能。此外,湿固化聚烯烃组合物具有良好的机械特性,如拉伸强度和断裂伸长率。添加剂母料组合物抑制或防止可湿固化聚烯烃组合物的吸湿和过早固化和/或湿敏添加剂的分解。添加剂母料组合物还可抑制或防止添加剂组分的相分离或渗出。这些特征使得湿固化聚烯烃组合物适用于多种应用,包括作为经涂布导体,如经涂布电线或经涂布电缆的涂层的组分。

[0072] 添加剂母料组合物制备方法。在班伯里混配机(Banbury compounder)中使用150℃的混配温度、30转/分(rpm)的转子速度熔融共混(比较实例和本发明实例的)添加剂母料组合物的成分。所有所得添加剂母料组合物在70℃下干燥24小时,随后用于吸湿研究或制备经涂布导体。

[0073] 结晶度测试方法。用于测定半结晶聚烯烃树脂,如(A)半结晶聚烯烃载体树脂的以wt%计的结晶度。使用DSC仪器DSC Q1000(TA Instruments)如下测定熔融峰和重量%(wt%)结晶度。(A)基线校准仪器。使用软件校准向导。首先通过在铝DSC盘中没有任何样品的情况下将池从-80℃加热至280℃来获得基线。接着按照校准向导的指示使用蓝宝石标准物。通过将标准样品加热至180℃,以10摄氏度/分钟的冷却速率冷却至120℃,然后将标准样品在120℃下等温保持1分钟,随后以10摄氏度/分钟的加热速率将标准样品从120℃加热至180℃来分析1至2毫克(mg)新鲜钢样品。确定钢标准样品的熔化热(H_f) = 28.71 ± 0.50 焦耳/克(J/g)且熔融起始 = $156.6^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。使用相同DSC仪器对测试样品进行DSC测量。对于聚乙烯测试样品,参见以下程序(B)。对于聚丙烯测试样品,参见以下程序(C)。

[0074] (B) 聚乙烯测试样品的DSC。将聚合物的测试样品在160℃的温度下压制成薄膜。在DSC盘中称取5至8mg测试样品膜。将盖子压在盘上以密封盘并且确保封闭的气氛。将密封盘置于DSC池中,将池在30℃下平衡,且以约100摄氏度/分钟的速率加热至140℃,将样品在140℃下保持1分钟,将样品以10摄氏度/分钟的速率冷却至0℃或更低(例如-40℃)以获得冷却曲线熔化热(H_f),且在0℃或更低(例如-40℃)下等温保持3分钟。然后再次以10摄氏度/分钟的速率将样品加热至180℃,以获得第二加热曲线熔化热(ΔH_f)。使用所得曲线,通过从结晶开始到10℃积分来计算冷却曲线熔化热(J/g)。通过从10℃到熔融结束积分来计算第二加热曲线熔化热(J/g)。由测试样品的第二加热曲线熔化热(ΔH_f)测量聚合物的重量百分比结晶度(wt%结晶度),并且将其归一化为100%结晶聚乙烯的熔化热,其中wt%结晶度 = $(\Delta H_f * 100\%) / 292\text{J/g}$,其中 ΔH_f 如以上所定义,*指示数学乘法,/指示数学除法,且292J/g为100%结晶聚乙烯的熔化热(ΔH_f)的文献值。

[0075] (C) 聚丙烯测试样品上的DSC。将聚丙烯的测试样品在210℃的温度下压制成薄膜。在DSC盘中称取5至8mg测试样品膜。将盖子压在盘上以密封盘并且确保封闭的气氛。将密封盘置于DSC池中并且以约100摄氏度/分钟的速率加热至230℃,将样品保持在230℃下5分钟,以10摄氏度/分钟的速率将样品冷却至-20℃,以获得冷却曲线熔化热,并且在-20℃下等温保持5分钟。然后再次以10摄氏度/分钟的速率将样品加热直至熔融完成,以获得第二

加热曲线熔化热 (ΔH_f)。使用所得曲线,通过从结晶开始到10°C积分来计算冷却曲线熔化热 (J/g)。通过从10°C到熔融结束积分来计算第二加热曲线熔化热 (J/g)。由测试样品的第二加热曲线熔化热 (ΔH_f) 测量聚合物的重量百分比结晶度 (wt% 结晶度),并且将其归一化为100%结晶聚丙烯的熔化热,其中wt%结晶度 = $(\Delta H_f * 100\%) / 165 \text{ J/g}$,其中 ΔH_f 如以上所定义,*指示数学乘法,/指示数学除法,且165J/g为100%结晶聚丙烯的熔化热 (ΔH_f) 的文献值。

[0076] 在其它方面中,结晶度是在半结晶聚烯烃(例如半结晶中密度聚乙烯、半结晶高密度聚乙烯或半结晶聚(乙烯-共- α -烯烃)共聚物(统称为“半结晶烯系(共)聚合物”))的室温下且使用下式计算。

$$\text{Wt\%结晶度} = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right),$$

[0078] 其中 ρ =半结晶烯系(共)聚合物的密度(在23°C下的 g/cm^3), ρ_a =无定形级分的密度(0.855 g/cm^3),和 ρ_c =结晶级分的密度(1.00 g/cm^3)。使用差示扫描量热计(DSC)仪器DSC Q1000(TA Instruments)测定半结晶烯系(共)聚合物的熔融峰和百分比(%)或重量百分比(wt%)结晶度。首先基线校准DSC仪器,并且然后执行DSC测量。

[0079] DSC仪器的基线校准。使用软件校准向导。首先通过在铝DSC盘中没有任何样品的情况下将池从-80°C加热至280°C来获得基线。接着按照校准向导的指示使用蓝宝石标准物。然后将标准样品加热至180°C,以10摄氏度/分钟的冷却速率冷却至120°C,然后将标准样品在120°C下等温保持1分钟,随后以10摄氏度/分钟的加热速率将标准样品从120°C加热至180°C来分析1至2毫克(mg)新鲜钢样品。确定钢标准样品的熔化热 = 28.71 ± 0.50 焦耳/克(J/g)且熔融起始 = $156.6 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

[0080] 使用相同DSC仪器对测试样品执行DSC测量。将半结晶烯系(共)聚合物的测试样品在160°C的温度下压制成薄膜。在DSC盘中称取5至8mg测试样品膜。将盖子压在盘上以密封盘并且确保封闭的气氛。将密封盘置于DSC池中,在30°C下平衡池,并且以约100摄氏度/分钟的速率加热至190°C。将样品在190°C下保持3分钟,以10摄氏度/分钟的速率将样品冷却至-60°C,以获得冷却曲线熔化热(H_f),并且在-60°C下等温保持3分钟。然后以10摄氏度/分钟的速率将样品再加热至190°C以获得第二加热曲线熔化热(ΔH_f)。使用第二加热曲线,从-20°C(在除了聚(乙烯-共- α -烯烃)共聚物的密度大于或等于 0.90 g/cm^3 的半结晶烯系(共)聚合物的情况下)或-40°C(在密度小于 0.90 g/cm^3 的聚(乙烯-共- α -烯烃)共聚物的情况下)至熔融结束积分来计算“总”熔化热(J/g)。使用第二加热曲线,通过在23°C降下垂线计算23°C(室温)至熔融结束的“室温”熔化热(J/g)。测量和报告“总结晶度”(由“总”熔化热计算)以及“室温下的结晶度”(由“室温”熔化热计算)。结晶度测量和报告为测试样品的第二加热曲线熔化热(ΔH_f)的百分比(%)或重量百分比(wt%)结晶度,并且将其归一化为100%结晶聚乙烯的熔化热,其中%结晶度或wt%结晶度 = $(\Delta H_f * 100\%) / 292 \text{ J/g}$,其中 ΔH_f 如以上所定义,*指示数学乘法,/指示数学除法,且292J/g为100%结晶聚乙烯的熔化热(ΔH_f)的文献值。

[0081] 吸湿测试方法。测量测试样品的湿气含量(时间0)。接着将测试样品置于70%相对

湿度、室温 (23 °C) 下 48 小时,且在 2、4、8、24 和 48 小时之后通过卡尔费舍尔滴定 (Karl Fisher titration) 测量以百万分率 (ppm) 计的湿气含量。

[0082] 实例

[0083] 比较载体树脂 1 (CCR1): 具有熔体流动指数 1.3g/10min.、85wt% 烯系含量、15wt% 丙烯酸乙酯共聚单体含量、0.93g/cm³ 的密度和单峰 MWD 的乙烯/丙烯酸乙酯共聚物。通过结晶度测试方法部分 (A) 和 (B), (CCR1) 具有 84.2J/g 的第二加热曲线熔化热 (ΔH_f), 和 28.8wt% 的对应结晶度。以产品 AMPLIFY™ EA 100 官能聚合物形式可购自陶氏化学公司。

[0084] 成分 (A1) 半结晶聚烯烃载体树脂 1: HDPE, 其具有 0.965g/cc³ 的密度, 7.5 至 8.5g/10min. 的熔体流动指数; 和单峰 MWD。通过结晶度测试方法部分 (A) 和 (B), (A1) 具有 223.7J/g 的第二加热曲线熔化热 (ΔH_f), 和 76.6wt% 的对应结晶度。以产品 AXELERON™ CX 6944NT CPD 形式可购自陶氏化学公司。

[0085] 成分 (B1): 以 ZOCO-104 形式获自 Zochem 的氧化锌。

[0086] 成分 (B2): 有机卤素为 1,2-(五溴苯基)乙烷, 以 SAYTEX-8010 形式获自 Albermarle Corporation。

[0087] 阻燃增效剂化合物: 以 BRIGHTSUN HB500 形式获自 Albermarle Corporation 或 HB Chemicals 的三氧化锑 (Sb2O3)。

[0088] 成分 (E1): 四亚甲基 (3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯) 甲烷 (IRGANOX-1010FF)。

[0089] 成分 (L1): 以 Chimassorb 944 形式获自 BASF 的聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]-1,6-己二基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]]]。

[0090] (可水解硅烷基) 官能性聚烯烃预聚物 1 (主体聚合物 1): 98.5wt% 乙烯和 1.5wt% 乙烯基三甲氧基硅烷的反应器共聚物。通过在管式高压聚乙烯反应器中用自由基引发剂共聚乙烯和乙烯基三甲氧基硅烷来制备。以 DFDA-5451 形式可购自陶氏化学公司。

[0091] 比较实例 1 (CE1): 比较添加剂母料组合物。参见随后的表 1 和 2 中描述的组成和吸湿测试结果。

[0092] 本发明实例 1 (IE1): 本发明添加剂母料组合物。参见下表 1 和 2 中描述的组成和吸湿测试结果。

[0093] 表 1: CE1 和 IE1 的组成。

[0094]

实例编号	CE1	IE1
CCR1	19.55	0
(A1) wt %	0	19.55
(B1)	0	10.00
(B2)	45.00	40.00
FR 增效剂	35.00	30.00
(E1) wt %	0.05	0.05
(L1) wt %	0.40	0.40
总 wt %	100.00	100.00

[0095] 表 2: CE1 和 IE1 的吸湿。

[0096]

实例编号	CE1	IE1
时间0	35.3	22.2
2小时	50.9	19.9
4小时	81.45	24.1
8小时	68.2	26.9
24小时	94.6	63.6
48小时	107.1	45

[0097] 表2中的吸湿数据显示基于EEA/HDPE载体树脂的比较添加剂母料组合物以较高湿气(H₂O)含量起始(时间0),且在暴露于其48小时之后具有显著更高的湿气含量。有益的相比之下,基于半结晶HDPE载体树脂的IE1的本发明添加剂母料组合物以低得多的湿气含量起始且在48小时之后具有低得多的湿气含量。因此可从数据推断,相比于包含比较添加剂母料组合物的比较可湿固化聚烯烃组合物,包含本发明添加剂母料的本发明可湿固化聚烯烃组合物将具有较低吸湿和因此较大的焦化(过早固化)抗性。