



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102257576 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 23

(21) 申请号 200980150971. 1

C08L 23/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 10. 12

C08F 210/16 (2006. 01)

(30) 优先权数据

08168047. 2 2008. 10. 31 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 06. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/063251 2009. 10. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02010/049259 EN 2010. 05. 06

(71) 申请人 北欧化工公司

地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 A·帕坎恩 P·瑞肯恩

M·伯格斯特拉 T·斯蒂夫

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 赵蓉民 陆惠中

(51) Int. Cl.

H01B 3/44 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 1 页

(54) 发明名称

电缆和含有多峰乙烯共聚物的聚合物组合物

(57) 摘要

本发明涉及电缆, 该电缆包含被一层或多层包围的导体, 其中至少一层包含聚合物组合物, 该聚合物组合物包含乙烯与一种或多种共聚单体的多峰共聚物, 涉及生产该电缆的方法, 还涉及适于用作电缆层材料的聚合物组合物。

1. 电缆,所述电缆包含被一层或多层包围的导体,其中至少一层包含聚合物组合物,所述聚合物组合物包含乙烯与一种或多种共聚单体的多峰共聚物,其中所述多峰乙烯共聚物的密度为 940 至 977kg/m³,5MPa 下的 CTL 为至少 30 小时。

2. 根据权利要求 1 的电缆,其中所述多峰乙烯共聚物的熔融指数 MFR₂ 为 0.1 至 5.0g/10min,优选地 0.1 至 2.5g/10min,优选地 0.2 至 2.5g/10min,更优选地 0.3 至 2.0g/10min,以及更优选地 0.3 至 1.0g/10min。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的电缆,其中所述多峰乙烯共聚物的 CTL(5MPa 下)为至少 40h,优选地至少 50h,更优选地至少 60h,更优选地 65 至 100000h。

4. 根据任一项前述权利要求的电缆,其中所述共聚单体选自具有 3 至 16 个碳原子,优选地具有 4 至 10 个碳原子的 α -烯烃。

5. 根据任一项前述权利要求的电缆,其中所述多峰共聚物包含:

(A) 基于组分 (A) 和 (B) 的总重量,按重量计 30 至 70%的低分子量 (LMW) 乙烯聚合物,其选自乙烯均聚物和乙烯与一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物;和

(B) 基于组分 (A) 和 (B) 的总重量,按重量计 30 至 70%的高分子量 (HMW) 的乙烯与一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。

6. 根据权利要求 4 的电缆,其中所述低分子量乙烯聚合物 (A) 是乙烯均聚物,优选地具有 960 至 977kg/m³ 的密度,并且所述高分子量乙烯共聚物 (B) 的密度为 890 至 930kg/m³,优选地 900 至 930kg/m³。

7. 根据权利要求 4 或权利要求 5 的电缆,其中所述高分子量共聚物 (B) 是乙烯与一种或多种具有 4 至 10 个,优选地 4 至 8 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。

8. 根据任一项前述权利要求的电缆,其中所述多峰乙烯共聚物可以通过在单中心催化剂和所述催化剂的活化剂存在下聚合乙烯得到,优选地多峰乙烯共聚物包含低分子量乙烯均聚物 (A) 和高分子量乙烯共聚物 (B),可以通过在单中心催化剂和所述催化剂的活化剂存在下聚合乙烯得到。

9. 根据任一项前述权利要求的电缆,其特征在于所述聚合物组合物的多峰乙烯共聚物具有至少一项,优选地两项或更多,以任意组合的以下性质:

(i) 密度大于 941kg/m³,优选地为 942 至 960kg/m³,优选地为 942 至 950kg/m³,

(ii) 挤出膨胀为 20%或更小,优选地为 10%或更小,

(iii) 挠曲模量小于 990MPa,优选地小于 950MPa,更优选地为 400 至 930MPa,

(iv) 断裂应力大于 390MPa,优选地大于 400MPa,

(v) MWD(Mw/Mn) 为 1.5 至 30,优选地 2 至 25,更优选地 3.0 至 20,更优选地 4 至 17,或

(v) 所述多峰乙烯共聚物的 LMW 乙烯均聚物的 MFR₂ 为 4.0 至 400g/10min,优选地 4.0 至 300g/10min,更优选地为 4.0 至 200g/10min;

优选地上述性质 (i) 至 (vi) 的全部。

10. 根据任一项前述权利要求的电缆,其中包含聚合物组合物的所述层是套层,其中所述聚合物组合物包含所述多峰乙烯共聚物。

11. 生产电缆的方法,包括在导体上涂布,优选地共挤出一层或多层,其中至少一层由任一项前述权利要求所请求保护的聚合物组合物形成。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中至少一个套层由任一项前述权利要求的聚合物组合

物形成。

13. 聚合物组合物,包含乙烯与一种或多种共聚单体的多峰共聚物,其中所述多峰乙烯共聚物密度为 940 至 977kg/m³,5MPa 下的 CTL 为至少 30 小时,以及另外,

a)MFR₂ 为 0.2 至 2.5g/10min,或

b) 挤出膨胀为 20%或更少,或

a)MFR₂ 为 0.2 至 2.5g/10min 和 b) 挤出膨胀为 20%或更少。

14. 根据权利要求 13 的聚合物组合物,其中所述多峰乙烯共聚物包含:

(A) 基于组分 (A) 和 (B) 的总量,按重量计 40 至 60%的低分子量 (LMW) 乙烯聚合物,其选自乙烯均聚物和乙烯与一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物,优选地选自乙烯均聚物,并且其

- 优选地具有重均分子量 5000 至 150000g/mol,优选地 5000 至 130000g/mol,优选地 10000 至 100000g/mol,以及

- 优选地具有密度 960 至 977kg/m³;和

(B) 基于组分 (A) 和 (B) 的总量,按重量计 40 至 60%的高分子量 (HMW) 的乙烯与一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物,所述共聚物

- 优选地具有重均分子量 100000 至 1000000g/mol,优选地 130000 至 500000g/mol,更优选地 150000 至 500000g/mol,并且

- 优选地具有密度 890 至 930kg/m³,优选地 900 至 930kg/m³。

15. 根据权利要求的聚合物组合物,其中所述多峰乙烯共聚物密度大于 942kg/m³,优选地为 942 至 960kg/m³,优选地 942 至 950kg/m³,CTL(5MPa) 为至少 40h,优选地至少 50h,更优选地 60 至 70000h,更优选地 65 至 5000h,以及另外具有

a)MFR₂ 为 0.3 至 2.0g/10min,优选地 0.3 至 1.0g/10min,或

b) 挤出膨胀为 10%或更少,更优选地 a)MFR₂ 为 0.3 至 2.0g/10min,优选地 0.3 至 1.0g/10min 和 b) 挤出膨胀为 10%或更少。

16. 根据任一项前述权利要求的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物的多峰乙烯共聚物具有至少一项,优选地两项或更多项任意组合的以下性质:

(i) 挠曲模量小于 990MPa,优选地小于 950MPa,更优选地 400 至 930MPa,

(ii) 断裂应力大于 390MPa,优选地大于 400MPa,

(iii)MWD(Mw/Mn) 为 1.5 至 30,优选地 2 至 25,更优选地 3.0 至 20,更优选地 4 至 17,或

(iv) 所述多峰乙烯共聚物的 (LMW) 乙烯共聚物 (A) 和 (HMW) 乙烯共聚物 (B) 的一种或多种共聚单体选自一种或多种具有 4 至 10 个,优选地 4 至 8 个碳原子的 α -烯烃;

(v) 所述多峰乙烯共聚物的 (LMW) 乙烯共聚物 (A) 是 (LMW) 乙烯均聚物,其 MFR₂ 为 4.0 至 400g/10min,优选地 4.0 至 300g/10min,更优选地 4.0 至 200g/10min,或

(vi) 所述多峰乙烯共聚物可以通过在单中心催化剂和所述催化剂的活化剂存在下聚合乙烯得到;

- 优选地所述多峰乙烯共聚物具有全部上述性质 (i) 至 (vi)。

17. 根据权利要求 13 至 16 任一项的聚合物组合物在生产电缆,优选地生产电缆层,优选地套层中的用途。

电缆和含有多峰乙烯共聚物的聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及被至少一个含有多峰乙烯共聚物 (multimodal copolymer of ethylene) 的层包围的电缆,其制备方法,含有多峰乙烯共聚物的聚合物组合物,以及该聚合物组合物在生产电缆层中的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 典型的电缆通常包含导体,根据应用领域,该导体被一层或多层包围。例如,电力电缆具有多层聚合材料,包括一个内部半导体层,随后是一个绝缘层,然后是外部半导体层。除了这些层,还可以加入一种或多个辅助层。外部保护性聚合物层也被称为套层。如本领域熟知,任何层可被交联。

[0004] 安全性、可靠性和长使用寿命是电缆应用要求的重要关键因素。由于外套层提供电缆的外层保护,它在提供系统功能性中发挥重要作用。线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 被认为套层材料。通过使用具有高密度的聚乙烯例如高密度聚乙烯 (HDPE) 聚合物,可以提高该层的机械性能。HDPE 聚合物能为电缆层提供增强的机械强度,例如抗磨损性。然而,HDPE 有应力破裂抗性有限的缺点。

[0005] 多峰 PE 提供了一种调整聚合物性能的方法。此外,例如单中心催化剂 (SSC) 提供了可控的共聚单体整合,提供了更多的调整聚合物的方法。然而,基于 SS 催化剂的 PE 的可加工性通常有问题。

[0006] 在聚合物领域中,对寻找适于高要求的聚合物应用的聚合物存在持续的需求,特别是对于 W&C 应用,在该应用中,电缆材料必须满足高要求和严格的权威规定。

[0007] 发明目的

[0008] 本发明的一个目的是提供具有一个或多个层的替代电缆,其中至少一层包含具有有利的机械特性的聚乙烯聚合物组合物。优选地,该聚乙烯聚合物组合物适于加工,包括例如优良的可加工性,优选地为获得的层,优选地至少为套层,提供有利的表面光滑度。也提供了所述电缆的制备方法。

[0009] 本发明的另一个目的是提供包含多峰聚乙烯聚合物的聚合物组合物,该聚合物组合物具有优异的机械特性和有利的加工特性。另外,提供了该聚合物组合物的制备方法和在电缆层中的用途。

[0010] 发明概述

[0011] 因此,本发明涉及包含被一个或多个层包围的导体的电缆,其中至少一层包含聚合物组合物,该聚合物组合物包含乙烯与一种或多种共聚单体的多峰共聚物,其中该多峰乙烯共聚物具有 940 至 977kg/m³ 的密度和以 CTL 表达、在 5MPa 负载下至少 30 小时的应力破裂抗性。

[0012] 恒定拉伸负荷 (Constant Tensile Load, CTL) 法常用于测定聚合物应力破裂抗性特性,在本应用中,该方法被用于测定环境应力破裂抗性 (ESCR)。下文“测定方法”部分阐述了 CTL 法。

[0013] 如权利要求 1 限定的多峰乙烯共聚物——其具有较高密度并包含至少一种共聚单

体——有助于机械特性例如以 CTL 表示的优良的应力破裂抗性,这些机械特性对电缆层材料有利。

[0014] 本发明的电缆,本文中称为电缆 (Cable), 优选地具有意外地好的更多机械特性, 包括高抗磨损性。优选地, 电缆的聚合物组合物层具有高机械强度, 并为电缆提供可行的弹性。更优选地, 由于本发明的聚合物组合物具有优良的可加工性, 本发明的电缆层的形成非常可行。

[0015] “本发明的聚合物组合物”本文中称为聚合物聚合物, “本发明的乙烯与一种或多种共聚单体的多峰共聚物”本文中可互换地称为多峰 PE 共聚物或简称为 PE 共聚物。

[0016] 术语“导体 (conductor)”在上文和下文中指导体包含一条或多条导线 (wire)。此外, 电缆可能包含一种或多种这样的导体。优选地, 导体是电导体。

[0017] “电缆”包含用于导线和电缆 (W&C) 应用的所有类型的导线和电缆。

[0018] 电缆可以包含两个或多个含有聚合物组合物的层。所述含有聚合物组合物的电缆的至少一层优选地是套层。

[0019] 本发明也涉及生产所述电缆的方法, 包括在导体上涂布一层或多层, 优选地通过 (共) 挤压涂布, 其中该层包含聚合物, 其中至少一层包含本发明所述聚合物组合物。

[0020] 该聚合物组合物高度适于用作电缆层, 优选地至少套层。作为如上文定义的用于电缆的合适的聚合物组合物的亚组, 本发明进一步独立提供包含多峰 PE 共聚物的聚合物组合物 (Pc'), 其中该多峰乙烯共聚物的密度为 940 至 977kg/m³, CTL 为在 5MPa 下至少 30 小时, 另外,

[0021] a) MFR₂ 为 0.2 至 2.5g/10min, 或者

[0022] b) 挤出膨胀 (die swell) 为 20% 或更少, 或者

[0023] 同时具有 a) MFR₂ 为 0.2 至 2.5g/10min 和 b) 挤出膨胀为 20% 或更少。

[0024] 挤出膨胀特性是聚合物众所周知的物理特性, 它表征了聚合物在处理过程如挤压中的膨胀行为。挤出膨胀的测定方法在下文“测定方法”部分阐述。优选地, 聚合物组合物 (Pc') 同时具有如上文限定的 MFR₂ 和挤出膨胀性。除了 W&C 应用, 该聚合物组合物 (Pc') 也可以用于其它聚合物应用。

[0025] 电缆, 包括独立亚组聚合物组合物 (Pc') 在内的聚合物组合物, PE 共聚物, 及其制备方法的优选的特性和实施方式在下文中阐述。显然所述优选的性质和实施方式被概括地给出, 意味着它们可以任意组合的方式组合, 以进一步限定本发明的优选实施方式。

[0026] 附图

[0027] 图 1 展示了用于 CTL 法的样品的结构。

[0028] 发明详述

[0029] 聚合物组合物包含如上限定的 PE 共聚物。下文的描述自然适用于电缆的聚合物组合物和独立聚合物组合物 (Pc'), 独立聚合物组合物也是电缆的聚合物组合物的优选亚组。如果描述部分没有具体说明, 则如下文限定的, 电缆的聚合物组合物的更多优选的性质的测定方法阐述于后文的“测定方法”部分中。

[0030] PE 共聚物

[0031] 多峰 PE 共聚物的密度优选地大于 941kg/m³, 优选地从 942 至 960kg/m³, 优选地从 942 至 950kg/m³。

[0032] PE 共聚物的 CTL(5MPa 下) 优选地至少 40h, 优选地至少 50h, 更优选地至少 60h, 更优选地从 65 至 100000h。

[0033] 在一种优选的实施方式中, PE 共聚物的熔融指数 MFR_2 为 0.1 至 5.0g/10min, 优选地 0.1 至 2.5g/10min, 优选地 0.2 至 2.5g/10min, 更优选地 0.3 至 2.0g/10min, 以及更优选地 0.3 至 1.0g/10min。

[0034] 优选的 PE 共聚物 MFR_5 为 0.05 至 10.0g/10min, 优选地 0.1 至 5.0g/10min, 更优选地 0.2 至 2.5g/10min。

[0035] 优选地, PE 共聚物的 MWD(M_w/M_n) 优选地为 1.5 至 30, 优选地 2.0 至 25, 更优选地 3.0 至 20, 更优选 4.0 至 17。

[0036] 在更优选的实施方式中, PE 共聚物的挤出膨胀为 20% 或更少, 优选地 10% 或更少。

[0037] 另外, 多峰 PE 共聚物的机械特性优异。在另一优选实施方式中, PE 共聚物的挠曲模量为小于 990MPa, 优选地小于 950MPa, 更优选地为 400 至 930MPa。

[0038] 在一种进一步优选的实施方式中, PE 共聚物的 (iii) 断裂应力 ((iii) Stress at break) 大于 390MPa, 优选地大于 400MPa。

[0039] 在一种优选的实施方式中, PE 共聚物的泰伯磨耗 (taber abrasion) 小于 8.0, 优选地小于 7.0, 更优选地小于 6.5。

[0040] 优选地, PE 共聚物重均分子量为 75000g/mol 至 250000g/mol, 更优选地 100000 至 250000g/mol, 特别是 120000g/mol 至 220000g/mol。另外, 其数均分子量优选地为 10000g/mol 至 40000g/mol。

[0041] 如已限定地, PE 共聚物是多峰的。术语“多峰 (multimodal)”在此指, 除非另有说明, 分子量分布的多峰性, 也包括双峰聚合物。通常, 包含至少两种聚乙烯成分的聚乙烯被称为“多峰的”, 其中所述聚乙烯成分在不同的聚合条件下生产, 导致各成分具有不同的 (重均) 分子量和分子量分布。前缀“多”涉及聚合物中存在的不同聚合物成分的数量。因此, 例如, 多峰聚合物包括所谓的“双峰”聚合物, 双峰聚合物由两种成分组成。分子量分布曲线的形式, 即多峰聚合物中, 作为其分子量函数的聚合物重量分数 (weight fraction) 的图像外观, 会显示两个或多个最大值, 或者与单独成分的曲线相比, 通常显著地变宽。例如, 如果聚合物是用连续多级方法生产的, 这种方法使用串联连接的反应器, 每个反应器中使用不同的条件, 不同反应器产生的聚合物成分具有各自的分子量分布和重均分子量。当记录这样的聚合物的分子量分布曲线时, 这些成分各自的曲线通常会共同形成总所得聚合物产物的变宽的分子量分布曲线。

[0042] 可用于本发明的多峰 PE 共聚物包含较低重均分子量 (LMW) 组分 (A) 和较高重均分子量 (HMW) 组分 (B)。所述 LMW 组分的分子量比所述 HMW 组分的低。PE 共聚物优选地包含:

[0043] (A) 基于组分 (A) 和 (B) 总量, 以重量计 (wt%) 30% 至 70%, 优选地以重量计 40% 至 60% 的低分子量 (LMW) 乙烯聚合物, 其选自乙烯均聚物和乙烯与一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃共聚单体的共聚物, 以及

[0044] (B) 基于组分 (A) 和 (B) 总量, 以重量计 30% 至 70%, 优选地以重量计 40% 至 60% 的高分子量 (HMW) 的乙烯与一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃共聚单体的共聚

物。

[0045] 本文所用共聚单体是指除乙烯外可与乙烯共聚合的单体单位。

[0046] 不限制于任何理论,人们认为具有至少一个共聚单体的 HMW 共聚物 (B) 有助于提高应力破裂抗性,以至少适于 W&C 应用的方式。

[0047] PE 共聚物更优选地包含:

[0048] (A) 基于组分 (A) 和 (B) 总量,以重量计 40% 至 60%,优选地以重量计 45% 至 55% 的低分子量 (LMW) 乙烯聚合物,其选自乙烯均聚物和乙烯与一种或多种具有 3 至 16 个碳原子的 α -烯烃的共聚物,优选的重均分子量为 5000 至 150000g/mol,优选地 5000 至 130000g/mol,优选地 10000 至 100000g/mol,更优选地 15000 至 80000g/mol;和

[0049] (B) 基于组分 (A) 和 (B) 总量,以重量计 40% 至 60%,优选地 45 至 55wt% 的高分子量 (HMW) 的乙烯与一种或多种具有 3 至 16 个碳原子的 α -烯烃共聚单体的共聚物,优选的重均分子量为 100000 至 1000000g/mol,优选地 130000 至 500000g/mol,更优选地 150000 至 500000g/mol。

[0050] 低分子量乙烯聚合物 (A) 优选地是乙烯均聚物,所述 (LMW) 乙烯均聚物的 MFR₂ 优选地是 4.0 至 400g/10min,优选地 4.0 至 300g/10min,更优选地 4.0 至 200g/10min。优选地, (LMW) 乙烯均聚物 (A) 的密度是 960 至 977kg/m³。

[0051] PE 共聚物的高分子量乙烯共聚物 (B) 的密度优选地是 890 至 930kg/m³,优选地 900 至 930kg/m³。

[0052] 高分子量共聚物 (B) 是乙烯与一种或多种具有 4 至 10 个,优选地 4 至 8 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。

[0053] 本文所用术语“PE 共聚物”包含聚合物,该聚合物包含由乙烯和至少一种其他 C3-20 α -烯烃单体衍生的重复单元。优选地,PE 共聚物可以由乙烯与至少一个 C4-10 α -烯烃共聚单体,例如 1-丁烯,1-己烯或 1-辛烯,共同形成。优选地,PE 共聚物是二元共聚物,即该聚合物包含乙烯和一个共聚单体,或三元共聚物,即该聚合物包含乙烯和两种或三种共聚单体。优选地,PE 共聚物包含乙烯己烯共聚物,乙烯辛烯共聚物或乙烯丁烯共聚物。PE 共聚物中存在的共聚单体相对于乙烯的量是至少 0.01mol-%,优选地至少 0.1mol-%,例如优选地 0.1 至 3.0mol%。或者,PE 共聚物中存在的共聚单体相对于乙烯的含量可以是 0.02 至 12wt%,特别是 0.3 至 8wt%。在任何共聚物 HMW 组分中,优选地至少 0.1mol-%,例如至少 0.5mol%,例如多达 5mol-% 的重复单元衍生自所述共聚单体。

[0054] 作为适于电缆的 PE 共聚物的亚组,本发明还独立提供包含乙烯多峰共聚物的聚合物组合物 (Pc'),该多峰共聚物是如上文限定的 PE 共聚物,密度为 940 至 977kg/m³,CTL 在 5MPa 下为 30 小时,另外,

[0055] a) MFR₂ 为 0.2 至 2.5g/10min,或

[0056] b) 挤出膨胀为 20% 或更少,或

[0057] 同时具有 a) MFR₂ 为 0.2 至 2.5g/10min 和 b) 挤出膨胀为 20% 或更少。

[0058] 优选地,所述独立聚合物组合物 (Pc') 亚组包含至少具有 a) MFR₂ 为 0.2 至 2.5g/10min 和优选地 b) 挤出膨胀为 20% 或更少的 PE 共聚物。另外,聚合物组合物 (Pc) 的密度优选地大于 942kg/m³,优选地 942 至 960kg/m³,优选地 942 至 950kg/m³。更优选地,聚合物组合物 (Pc) 的 CTL(5MPa) 至少为 40h,优选地至少 50h,更优选地 60 至 70000h,更优选地

65 至 5000h。更优选地,聚合物组合物 (Pc) 具有 a)MFR₂ 为 0.3 至 2.0g/10min,优选地 0.3 至 1.0g/10min 或 b) 挤出膨胀为 10%或更少,更优选地具有 a)MFR₂ 为 0.3 至 2.0g/10min,优选地 0.3 至 1.0g/10min 和 b) 挤出膨胀为 10%或更少。

[0059] 优选地,在该聚合物组合物 (Pc') 独立亚组中,多峰 PE 共聚物包含:

[0060] (A) 基于组分 (A) 和 (B) 总量,40 至 60wt%,优选地 45 至 55wt%的低分子量 (LMW) 乙烯聚合物,其选自乙烯均聚物和乙烯和一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃共聚单体的共聚物,优选地选自乙烯均聚物,和

[0061] - 优选地重均分子量为 5000 至 150000g/mol,优选地 5000 至 130000g/mol,优选地 10000 至 100000g/mol,更优选地 15000 至 80000g/mol;和

[0062] - 优选地密度为 960 至 977kg/m³;和

[0063] (B) 基于组分 (A) 和 (B) 总量,40 至 60wt%,优选地 45 至 55wt%的高分子量 (HMW) 的乙烯与一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物,和

[0064] - 优选地重均分子量为 100000 至 1000000g/mol,优选地 130000 至 500000g/mol,更优选地 150000 至 500000g/mol,和

[0065] - 优选地密度为 890 至 930kg/m³,优选地 900 至 930kg/m³。

[0066] 更优选地,在该聚合物组合物 (Pc') 独立亚组中,多峰 PE 共聚物具有以下性质中至少一个,优选地两个或多个的任意组合:

[0067] (i) 挠曲模量小于 990MPa,优选地小于 950MPa,更优选地介于 400MPa 至 930MPa,

[0068] (ii) 断裂应力大于 390MPa,优选地大于 400MPa,

[0069] (iii)PE 共聚物的 MWD(Mw/Mn) 优选地是 1.5 至 30,优选地 2.0 至 25,更优选地 3.0 至 20,更优选地 4.0 至 17,或

[0070] (iv) 多峰 PE 共聚物的 (LMW) 乙烯共聚物 (A) 和 (HMW) 乙烯共聚物 (B) 中的一种或多种共聚单体选自一种或多种具有 3 至 16,优选地 4 至 10,更优选地 4 至 8 个碳原子的 α -烯烃;或

[0071] (v) 多峰乙烯共聚物的 (LMW) 乙烯共聚物 (A) 是乙烯的 (LMW) 均聚物,其 MFR₂ 为 4.0 至 400g/10min,优选地 4.0 至 300g/10min,更优选地 4.0 至 200g/10min;

[0072] - 优选地,多峰乙烯共聚物具有全部上述性质 (i) 至 (v)。

[0073] 聚合物组合物的优选的 PE 共聚物,包括任何实施方式和亚组聚合物组合物 (Pc'),可以通过在单中心催化剂和所述催化剂的活化剂(此组合在本文中也被称为单中心催化剂,这对本领域技术人员是显然的)存在下,将乙烯聚合得到,优选地,多峰乙烯共聚物,其包含低分子量乙烯共聚物 (A)——该低分子量乙烯共聚物 (A) 可以在单中心催化剂和所述催化剂的活化剂存在下通过聚合乙烯得到,以及高分子量乙烯共聚物 (B),该高分子量乙烯共聚物 (B) 可以在单中心催化剂和所述催化剂的活化剂存在下聚合乙烯得到。在优选的多峰 PE 共聚物中,LMW 聚合物 (A) 和 HMW 聚合物 (B) 优选地可以通过使用相同的催化剂,优选地相同的单中心催化剂获得。本发明的优选实施方式因而基于适用于电缆层的聚合物组合物,该聚合物具有有利的性质,用单中心催化剂生产。自然地,乙烯与一种或多种共聚单体的单体单位一起发生聚合。

[0074] “可以通过……获得”或“用……生产”在本文中可互换地使用,表示“方法限定的产品 (product by process)”的范畴,即产品具有由于制备过程导致的技术特征。

[0075] PE 共聚物可以包含更多的聚合物组分,例如,三个组分形成三峰 PE 共聚物。这种更多组分的量优选地多达 10wt%, 优选地多达 5wt%, 这基于 PE 共聚物的量。优选地, PE 共聚物由 LMW 和 HMW 聚合物组分组成。任选地, 多峰 PE 共聚物, 例如优选的双峰 PE 共聚物也可以包含例如多达 5wt% 的众所周知的聚乙烯预聚合物, 该聚乙烯预聚合物可以通过本领域熟知的预聚合步骤, 例如, 如 W09618662 所述的预聚合步骤得到。在这种预聚合物的情况中, 预聚合物组分通常包含于 LMW 和 HMW 组分之一中, 或者可选择地, 形成单独的 Mw 成分, 即 PE 共聚物的更多组分, 从而对多峰性做出贡献。

[0076] 乙烯均聚物是指主要由乙烯单元组成的聚合物。由于生产流可能具有少量的其他可聚合质物作为杂质, 该均聚物可能包含少量非乙烯单元。这种单元的含量应当低于按摩尔计 0.2%, 优选地低于按摩尔计 0.1%。

[0077] 聚合过程

[0078] 多峰 (例如, 双峰) PE 共聚物可以通过机械地将两种或更多种单独的聚合物组分, 例如传统可用的组分混合而获得, 或优选地在聚合物组分制备过程中, 在多级聚合过程中原位混合而获得。机械混合和原位混合在本领域都熟知。

[0079] 优选的多峰 PE 共聚物通常在单中心催化剂存在下, 在多级聚合过程生产。

[0080] 在多级聚合过程中, 乙烯和具有 4 至 10 个碳原子的 α -烯烃在包括至少两个聚合阶段的过程中被聚合。每个聚合阶段可以在单独的反应器中进行, 但它们也可以在一个反应器的至少两个不同的聚合区域内进行。优选地, 多级聚合过程通过至少两个串联的聚合阶段进行。

[0081] 催化剂

[0082] 聚合通常在优选的单中心聚合催化剂存在下进行。优选地, 单中心催化剂是茂金属催化剂。这种催化剂包括过渡金属化合物, 该过渡金属化合物通常包含有机配体, 优选地环戊二烯基, 茚基或芴基配体。优选地, 催化剂包含两个环戊二烯基, 茚基或芴基配体, 配体由优选地含有硅和 / 或碳原子的基团桥连。此外, 配体可以有取代基, 例如烷基基团, 芳基基团, 芳基烷基基团, 烷基芳基基团, 甲硅烷基基团, 甲硅烷氧基基团, 烷氧基基团等等。合适的茂金属化合物在本领域熟知, 并在 W0-A-97/28170、W0-A-98/32776、W0-A-99/61489、W0-A-03/010208、W0-A-03/051934、W0-A-03/051514、W0-A-2004/085499、W0-A-2005/002744、EP-A-1752462 和 EP-A-1739013 等中公开。

[0083] 特别地, 茂金属化合物必须能产生具有足够高分子量的聚乙烯。特别地, 人们发现含有钪作为过渡金属原子的茂金属化合物, 或含有茚基或四氢茚基型配体的茂金属化合物通常具有所需的特征。

[0084] 适当的茂金属化合物的一个实例是含有锆, 钛或钪作为过渡金属原子, 一个或多个含有携带甲硅烷氧基取代基的茚基结构的配体的茂金属化合物组, 例如 [乙烯二 (3, 7- 二 (三异丙基甲硅烷氧基) 茚 -1- 基)] 二氯化锆 (外消旋和内消旋), [乙烯二 (4, 7- 二 (三异丙基甲硅烷氧基) 茚 -1- 基)] 二氯化锆 (外消旋和内消旋), [乙烯二 (5- 叔丁基二甲基甲硅烷氧基) 茚 -1- 基)] 二氯化锆 (外消旋和内消旋), 二 (5- 叔丁基二甲基甲硅烷氧基) 茚 -1- 基)] 二氯化锆, [二甲基亚甲硅基二 (5- 叔丁基二甲基甲硅烷氧基) 茚 -1- 基)] 二氯化锆 (外消旋和内消旋), (N- 叔丁基氨基) (二甲基) (η^5 - 茚 -4- 基氧) 硅烷二氯化钛和 [乙烯二 (2- (叔丁基二甲基甲硅烷氧基) 茚 -1- 基)] 二氯化锆 (外消旋

和内消旋)。

[0085] 另一个实例是含有铈作为过渡金属原子和环戊二烯基型配体的茂金属化合物组,例如二(n-丁基环戊二烯基)二氯化铈,二(n-丁基环戊二烯基)二苯基铈,二甲基亚甲基(n-丁基环戊二烯基)二氯化铈(外消旋和内消旋)和二[1,2,4-三(乙基)环戊二烯基]二氯化铈。

[0086] 还有另一个实例是含有四氢茛基配体的茂金属化合物组,例如二(4,5,6,7-四氢茛基)二氯化锆,二(4,5,6,7-四氢茛基)二氯化铪,乙烯二(4,5,6,7-四氢茛基)二氯化锆,二甲基亚甲基二(4,5,6,7-四氢茛基)二氯化锆。

[0087] 显而易见,单中心催化剂通常也包含活化剂。常用的活化剂是铝氧烷(alumoxane)化合物,例如甲基铝氧烷(MAO),四异丁基铝氧烷(TIBAO)或六异丁基铝氧烷(HIBAO)。硼活化剂,例如US-A-2007/049711公布的那些也可以被使用。上述活化剂可以单独使用,或与例如烷基铝,例如三乙基铝或三异丁基铝组合使用。

[0088] 优选地,催化剂具有载体。载体可以是任意微粒状载体,包括无机氧化物载体,例如硅石,氧化铝或二氧化钛,或聚合物载体,例如包含苯乙烯或二乙烯基苯的聚合物。

[0089] 催化剂也可以包含在固化的铝氧烷上的茂金属化合物,或者可以是按照乳液固化技术制备的固体催化剂。这种催化剂公开于EP-A-1539775或WO-A-03/051934等中。

[0090] 聚合

[0091] 显而易见,要求的性质就其本身而言,即单独地,是众所周知的,但要求的性质的平衡(即要求的范围的组合)具有新颖性,并出乎意料地适于W&C应用。新的性质平衡可以通过控制工艺条件以及可选地通过选择催化剂获得,该催化剂可以是传统催化剂,如本领域技术人员所熟知。例如,可以通过用例如氢气调整HMW组分的分量(split)和碳链长度,调整分子量分布(MWD)和分子量(M_w, M_n和M_z),如本领域所熟知。可以通过例如用已知方法调整HMW组分,HMW组分的共聚单体含量和分量,调整应力破裂性质(用CTL表示)。

[0092] 多峰PE共聚物可以用本领域熟知的任意适当聚合方法生产。将催化剂、乙烯、任选的惰性稀释剂、任选的氢气和/或共聚单体引入聚合区域。低分子量乙烯聚合物组分优选地在第一聚合区域生产,高分子量乙烯共聚物组分在第二聚合区域生产。第一聚合区域和第二聚合区域可以以任意顺序连接,即第一聚合区域可以在第二聚合区域之前,或者第二聚合区域可以在第一聚合区域之前,或者可选择地,两个聚合区域可以平行连接。然而,优选地用串联方式操作聚合区域。聚合区域可以在淤浆、溶液或气相条件或其任意组合条件下工作。适当的反应器配置公开于,例如WO-A-92/12182、EP-A-369436、EP-A-503791、EP-A-881237和WO-A-96/18662等中。聚合区域安排在一个反应器系统内的方法的实例公开于WO-A-99/03902、EP-A-782587和EP-A-1633466中。

[0093] 通常,优选地在将聚合物引入随后的聚合阶段之前,从聚合物中除去前面的聚合阶段中的反应物。这优选地在将聚合物从一个聚合阶段转移到另一个阶段时完成。适当的方法公开于,例如,EP-A-1415999和WO-A-00/26258等中。

[0094] 聚合区域中的聚合反应可以在淤浆中进行。催化剂可以以例如传统方式加入反应器中。随后,在聚合反应中形成的聚合物颗粒,以及碎裂并散布于这些颗粒中的催化剂被悬于液体烃中。淤浆被搅拌以允许反应物从液体转移入颗粒中。

[0095] 聚合反应通常发生在惰性稀释剂,通常是烃稀释剂例如甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、

异丁烷、戊烷类、己烷类、庚烷类、辛烷类等,或其混合物中。优选地,稀释剂是低沸点烃,具有 1 至 4 个碳原子或这类烃的混合物。特别优选的稀释剂是丙烷,可能含有少量甲烷,乙烷和 / 或丁烷。

[0096] 淤浆的液相中乙烯含量可以是以摩尔计从 2 至约 50%,优选地以摩尔计从约 3 至约 20%,特别是以摩尔计从约 5%至约 15%。具有高乙烯浓度的益处是催化剂的生产率提高,而弊端是与浓度较低相比,需要再循环更多的乙烯。

[0097] 淤浆聚合反应的温度通常是 50 至 115°C,优选地 60 至 110°C,特别是 70 至 105°C。压力为 1 至 150bar,优选地 10 至 100bar。

[0098] 淤浆聚合反应可以在任意已知的用于淤浆聚合反应的反应器中进行。这种反应器包括连续搅拌罐式反应器和回路反应器。聚合反应特别优选地在回路反应器中进行。在这种反应器中,通过使用循环泵,淤浆沿着闭合管道高速循环。本领域广泛熟知回路反应器,并且在例如 US-A-4582816、US-A-3405109、US-A-3324093、EP-A-479186 和 US-A-5391654 中给出了实例。

[0099] 有时,在高于液体混合物临界温度和压力条件下进行淤浆聚合反应具有优势。US-A-5391654 描述了这种操作。在这种操作中,温度通常是 85 至 100°C,优选地 90 至 105°C,压力是 40 至 150bar,优选地 50 至 100bar。

[0100] 淤浆可以连续或间歇地从反应器中取出。优选的间歇取出方法是使用沉淀支架(leg),其中允许淤浆浓缩,随后从反应器中取出一批浓缩的淤浆。沉淀支架的使用公开于,例如,US-A-3374211、US-A-3242150 和 EP-A-1310295 等中。连续取出公开于,例如,EP-A-891990、EP-A-1415999、EP-A-1591460 和 WO-A-2007/025640 等中。连续取出有利地与适当的浓缩方法结合,如 EP-A-1310295 和 EP-A-1591460 所公开。

[0101] 如果低分子量乙烯聚合物是在淤浆聚合阶段生产的,则在淤浆反应器中加入氢气,使得反应相中氢气与乙烯的摩尔比为 0.1 至 1.0mol/kmol,优选地 0.2 至 0.7mol/kmol。共聚单体随后也可以被引入淤浆聚合步骤,使得反应相中共聚单体与乙烯的摩尔比不超过 150mol/kmol,优选地不超过 50mol/kmol。特别优选地,在淤浆聚合步骤不引入共聚单体。

[0102] 如果高分子量乙烯聚合物是在淤浆聚合阶段生产的,则在淤浆反应器中加入氢气,使得反应相中氢气与乙烯的摩尔比至多为 0.1mol/kmol,优选地 0.01 至 0.07mol/kmol。特别优选地,在淤浆聚合阶段不引入氢气。共聚单体被引入淤浆聚合阶段,使得共聚单体与乙烯的摩尔比为 50 至 200mol/kmol,优选地 70 至 120mol/kmol。

[0103] 聚合反应也可以在气相进行。在流化床气相反应器中,在上行气流中聚合催化剂存在下,烯烃被聚合。反应器通常包含流化床,流化床包含不断增大的聚合物颗粒,这些颗粒包含位于流化网格上的活性催化剂。

[0104] 聚合物床在流化气体帮助下流化,流化气体包含烯烃单体,可能的共聚单体,可能的链增长控制剂或链转移剂,例如氢气,以及可能的惰性气体。流化气体被引入位于反应器底部的入口室。为保证气流均匀分布于入口室的横截面区域,入口管道可以装备分流元件,如本领域熟知,例如 US-A-4933149 和 EP-A-684871。

[0105] 气流从入口室向上,通过流化网格,进入流化床。流化网格的目的是将气流均匀地分布在床的横截面上。有时流化网格可能被安排以形成沿着反应器壁扫过的气流,如 WO-A-2005/087361 所公开。其他类型的流化网格公开于,例如,US-A-4578879、EP-A-600414

和 EP-A-721798 等中。在 Geldart and Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds, Powder Technology, Vol. 42, 1985 中给出了综述。

[0106] 流化气体通过流化床。流化气体的表面速度必须高于流化床所含颗粒的最低流化速度, 因为否则不会发生流化。另一方面, 气体的速度应当低于气动输送的起始速度, 因为否则整个床会被流化气体带走。当颗粒性质已知时, 可以用常用工程实践计算最低流化速度和气动输送起始速度。例如 Geldart: Gas Fluidization Technology, J. Wiley&Sons, 1986 等中给出综述。

[0107] 当流化气体接触到含有活性催化剂的床时, 气体中反应性的组分, 例如单体和链转移剂, 在催化剂存在下反应产生聚合物产物。同时流化气体带走流化床中聚合颗粒产生的反应热。

[0108] 未反应的流化气体从反应器顶部除去, 在热交换器中冷却, 以除去反应热。气体被冷却到低于床的温度以防止床由于反应被加热。将气体冷却到一部分气体凝结的温度是可能的。当液滴进入反应区域时被气化。气化热然后帮助除去反应热。这种操作称为凝结模式, 这种模式的变形公开于, 例如, WO-A-2007/025640、US-A-4543399、EP-A-699213 和 WO-A-94/25495 等中。也可以在再循环气流中加入凝结剂, 如 EP-A-696293 中公开的。凝结剂是不可聚合组分, 例如正戊烷、异戊烷、正丁烷或异丁烷, 凝结剂至少部分地在冷却器中凝结。

[0109] 随后气体被压缩, 冷却并再循环进入反应器的入口室。在进入反应器前, 新的反应物被引入流化气体中, 以补偿反应和产品回收造成的消耗。分析流化气体组成并引入气体组分以保持组成恒定是众所周知的。实际组成由所需的产品性质和聚合中所用催化剂决定的。

[0110] 催化剂可以用多种方式连续或间歇地引入反应器。例如, WO-A-01/05845 和 EP-A-499759 公开了这类方法。当气相反应器是反应器串的一部分时, 催化剂通常被分散于来自在前的聚合阶段的聚合物颗粒内。聚合物颗粒可以被引入气相反应器, 如 EP-A-1415999 和 WO-A-00/26258 公开的。

[0111] 可以连续或间歇地从气相反应器中回收聚合物产品。也可以使用这些方法的组合。连续回收公开于, 例如, WO-A-00/29452 等中。间歇回收公开于, 例如, US-A-461952、EP-A-188125、EP-A-250169 和 EP-A-579426 等中。

[0112] 气相反应器的顶部可以包含所谓的分离区域。在这一区域中, 反应器的直径增加, 以减慢气体速度, 允许流化气体从床携带的颗粒沉降回到床上。

[0113] 可以用本领域熟知的不同技术观测床水平。例如, 可以在反应器全长范围内记录反应器底部和床的特定高度的压力差, 并可以根据压力差值计算床水平。这种计算得出时间平均水平。也可以使用超声波传感器或放射性传感器。用这些方法可以得到瞬时水平, 当然也可以随时间推移将瞬时水平平均得到时间平均床水平。

[0114] 如果需要, 也可以将抗静电剂引入气相反应器。合适的抗静电剂和其使用方法公开于, 例如, US-A-5026795、US-A-4803251、US-A-4532311、US-A-4855370 和 EP-A-560035 等中。抗静电剂通常是极性化合物, 包括, 例如, 水、酮类、醛类和醇类等。

[0115] 反应器也可以包括机械搅拌器以进一步促进流化床内的混合。EP-A-707513 公开了适当的搅拌器设计的实例。

[0116] 如果低分子量乙烯聚合物在气相聚合阶段生产,氢气被加入气相反应器,使氢气与乙烯的摩尔比为 0.5 至 1.5mol/kmol,优选地 0.7 至 1.3mol/kmol。也可以将共聚单体引入气相聚合阶段,使共聚单体和乙烯的摩尔比不超过 20mol/kmol,优选地不超过 15mol/kmol。特别优选地,在气相聚合阶段不引入共聚单体。

[0117] 如果高分子量乙烯聚合物在气相聚合阶段产生,氢气被加入气相反应器,使氢气与乙烯的摩尔比最多为 0.4mol/kmol,优选地最多 0.3mol/kmol。可以将共聚单体引入气相聚合阶段,使共聚单体和乙烯的摩尔比通常高达 50mol/kmol,例如 2 至 50mol/kmol 或例如 5 至 50mol/kmol,取决于目标密度,如众所周知。

[0118] 当其他组分,例如高分子量组分是在多级聚合反应的第二级(阶段)中生产时,不能直接测量其性质。然而,在后来的步骤中生产的组分,例如 HMW 组分的例如密度, MFR_2 等可以用 Kim McAuley 方程计算。因此,密度和 MFR_2 都可以用 K. K. McAuley and J. F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, AIChE Journal, June 1991, Vol. 37, No. 6, pages 825-835 确定。密度用 McAuley 方程 37 计算,其中终密度和第一反应器后的密度已知。 MFR_2 用 McAuley 方程 25 计算,其中计算终 MFR_2 和第一反应器后的 MFR_2 。

[0119] 如本领域所熟知,预聚合可以在实际聚合步骤(一个或多个)之前。随后将催化剂,优选地单中心催化剂加入预聚合步骤,在所述步骤后,获得的反应混合物与催化剂一起被加入实际聚合步骤(一个或多个)中。在多级聚合反应中,从前一个聚合反应区域,例如反应器,获得的反应混合物与催化剂一起被加入随后的反应区域,例如反应器,进行随后的聚合步骤。

[0120] 优选的聚合反应是多级聚合反应,其中 LMW 聚合物(A) 优选地在淤浆,例如回路反应器中聚合,获得的反应产物与催化剂,优选地单中心催化剂一起,优选地被转移到气相反应器中,在所述 LMW 聚合物(A) 存在下聚合 HMW 聚合物(B)。每级的聚合反应优选地按上述方法进行。预聚合可以在实际聚合步骤之前。

[0121] 均化与粒化

[0122] 用本领域熟知的方法将包含多峰 PE 共聚物的聚合物组合物均化和粒化。优选地,使用双螺杆挤压机。本领域熟知这种挤压机,这种挤压机分为同向旋转双螺杆挤压机,如 WO-A-98/15591 所公开,以及反向旋转双螺杆挤压机,如 EP-A-1600276 所公开。在同向旋转双螺杆挤压机中,螺杆在相同方向旋转,而在反向旋转双螺杆挤压机中,螺杆在相反方向旋转。例如,在 Rauwendaal: Polymer Extrusion (Hanser, 1986) 第 10.3 至 10.5 章,460 至 489 页给出了概述。特别优选地,使用反向旋转双螺杆挤压机。

[0123] 为确保在挤出过程中充分均化聚合物组合物,特定能量输入必须在足够高但不过度的水平上,因为否则会发生聚合物和/或添加剂降解。所需 SEI 水平在某种程度上依赖于螺杆结构和设计,在本领域技术人员的技术范围内。适当水平的输入比能量(SEI) 是 200 至 300kWh/吨,优选地 210 至 290kWh/吨。

[0124] 聚合物组合物

[0125] 通常聚合物组合物包含基于组合物总重量按重量计至少 50%,优选地按重量计 80 至 100%,更优选地按重量计 85 至 100%的多峰 PE 共聚物。优选的聚合物组合物由 PE 共聚物组成。该表达表示聚合物组合物不含其它聚合物组分,只含多峰 PE 共聚物作为唯一

的聚合物组分。然而,这里应当理解的是,聚合物组合物可包含其它组分例如添加剂,这些组分可任选地与载体聚合物加入混合物,即加入所谓的母料(master batch)。

[0126] 聚合物组合物可因而包含更多添加剂例如 W&C 应用中传统使用的添加剂。任选的添加剂的部分或全部可以在上述均化和粒化步骤之前加入例如 PE 共聚物中,以获得聚合物组合物。作为等同的选择,任选的添加剂的部分或全部可以在粒化步骤后,在其产品,优选地,电缆制备前或制备过程中,加入聚合物组合物中。可以按传统量使用添加剂。

[0127] 例如,聚合物组合物可以是可交联的并含有交联添加剂,例如自由基发生剂以通过自由基反应交联,或者例如硅醇凝结催化剂以通过可水解硅烷基团交联。优选地,交联剂含有 -O-O- 键或 -N = N- 键,更优选地是过氧化物,优选地有机过氧化物,例如 2,5-二(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷、二(叔丁基过氧基异丙基)苯、过氧化二枯基、过氧化叔丁基枯基、过氧化二(叔丁基)或其混合物,但不限于此。

[0128] 用于 W&C 应用的添加剂的更多的非限定实例包括抗氧化剂、稳定剂、防焦剂、加工助剂、阻燃添加剂、抗水树添加剂、除酸剂、交联助剂、无机填料,例如炭黑以及稳压剂。

[0129] 电缆和电缆制造

[0130] 电缆的至少一层至少包含如上文或下文所限定聚合物组合物。电缆层也可包含聚合物组合物与一种或多种不同的聚合物组合物和 / 或更多聚合物组分的混合物。

[0131] 电缆优选地选自:

[0132] - 通讯电缆,用于通讯应用,包含一根或多根电线,该电线被至少一层包围,该层优选地是绝缘层,然后一根电线或两根或更多电线组成的电线束被至少一个鞘层包围,鞘层又称套层,形成保护一根或多根电线的最外层聚合物层,或选自

[0133] - 电力电缆,包含导体,该导体被至少一层,优选地至少绝缘层和套层依次包围,

[0134] 其中至少一层包含如上文或下面权利要求书限定的聚合物组合物。通讯电缆和电力电缆在 W&C 领域具有众所周知的含义。

[0135] 通讯电缆是用来传递信息信号的电缆,例如电信电缆或同轴电缆。电线电缆包含多个电信信号电线,每个电信信号电线被绝缘组合物包围,通常是绝缘层。电信信号电线的数量可在数据传输电缆中的数根到电话电缆中的多达数千根之间变化。所有这些电线被共同的保护性鞘层包围,鞘层又称为套层,它包围和保护电线束。优选地,鞘层包含本发明的聚合物组合物,优选地由本发明的聚合物组合物组成。

[0136] 同轴电缆通常具有一个中心导体和至少一个外部同心导体。如果使用多个外层导体,例如三轴电缆,这些外层导体被电隔离层分开。同轴电缆也被至少一个鞘层,又称为套层包围。鞘层优选地包含本发明的聚合物组合物,更优选地由本发明的聚合物组合物组成。

[0137] 电力电缆是传递能量的电缆,它在任意电压下工作,通常在高于 220V 的电压下工作。作用于电力电缆的电压可以是交流 (AC),直流 (DC),或瞬时的(脉冲)。聚合物组合物也非常适于用作电力电缆的层,例如低压 (LV)(例如 1kV 电缆)、中压 (MV)、高压 (HV) 和超高压 (EHV) 电力电缆,上述术语具有众所周知的含义,指出了这种电缆的工作水平。

[0138] 本发明的优选的 MV, HV 和 EHV 电缆实施方式至少依次包含内部半导体层、绝缘层、外部半导体层,以及任选和优选地,套层,其中至少一个所述层,优选地至少套层包含本发明的聚合物组合物,更优选地由本发明的聚合物组合物组成。

[0139] 本发明优选的 1kV 电缆实施方式至少依次包含绝缘层和任选的垫层,以及任选和

优选地,套层,其中至少一个所述层,优选地至少该套层包含本发明的聚合物组合物,更优选地由本发明的聚合物组合物组成。

[0140] 所述包含如上文或下面权利要求书限定的聚合物组合物的电缆的至少一个层非常优选地是套层。

[0141] 根据本发明的电缆可以根据本领域熟知的方法,用如上所述的聚合物组合物制造。

[0142] 因此,本发明也提供了生产电缆的方法,该方法包括步骤 a) 用如上文或下文限定的聚合物组合物在导体上涂布一层或多层。

[0143] 生产如上文或下文限定的电缆,例如通讯电缆或电力电缆的方法包括熔融混合,即将如上文限定的聚合物组合物,包括其亚组和实施方式,与任选的其他聚合物组合物,和任选的添加剂,在高于所得混合物的至少主要聚合物组分的熔点之上混合,并在导体上(共)挤出获得的熔融混合物,以形成一或多个聚合物层,其中至少一层包含聚合物组合物。熔融混合优选地在高于聚合物组分熔点或软化点 20-25°C 的温度进行。优选地,所述聚合物组合物以粒料的形式使用,该粒料被加入混合步骤并熔融混合。添加剂可以在电缆制造过程之前或期间中加入。本领域熟知处理温度和设备,例如传统混合器和挤压机,例如单螺杆或双螺杆挤压机,适用于本发明的方法。

[0144] 电缆可以是可交联的,其中至少一层可以被交联,以提供交联的电缆。本发明也提供可交联的电缆和交联的电缆。

[0145] 因此,电缆制造方法任选地包括进一步的后续步骤 b) 交联获得的电缆的至少一个电缆层中可交联的聚合物,例如可交联的聚合物组合物,其中交联在交联剂存在下实现,交联剂优选地是过氧化物。通常交联温度比熔融混合步骤所用的温度高至少 20°C,本领域技术人员能估计交联温度。

[0146] 可用的制造和交联方法和设备是已知的并在文献中有详细记载。

[0147] 测定方法

[0148] 除非另有说明,下述方法用于测定如说明书或下面的实验部分或权利要求书给出的 PE 共聚物的性质。除非另有说明,测试中使用的样品由要测试的聚合物组合物组成。

[0149] 熔融指数

[0150] 熔体流动速率 (MFR) 根据 ISO1133 测定,用 g/10min 表示。MFR 是聚合物熔融速度的指标。PE 的 MFR 是在 190°C 测定的。测定熔体流动速率的载荷通常用下标表示,例如 MFR₂ 是在 2.16kg 载荷(条件 D)下测定的, MFR₅ 是在 5kg 载荷(条件 T)下测定的,或者 MFR₂₁ 是在 21.6kg 载荷(条件 G)下测定的。

[0151] 量 FRR(流速比)是分子量分布的指标,表示不同载荷下的流速的比值。因此, FRR_{21/2} 表示 MFR₂₁/MFR₂ 的值。

[0152] 共聚单体含量 (NMR)

[0153] 共聚单体含量是用定量核磁共振 (NMR) 光谱, ¹³C-NMR 在基本分配后测定的(例如“NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives”, A. J. Brandolini and D. D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. New York)。实验参数被调整以确保此具体任务的定量光谱测量(例如“200 and More NMR Experiments: A Practical Course”, S. Berger and S. Braun, 2004, Wiley-VCH, Weinheim)。在 Bruker 400MHz 光谱仪上于 130°C 记录来自溶于 1,2,4-三

氯苯 / 苯-d6 (90/10w/w) 的样品的 ^{13}C -NMR 光谱。以本领域熟知的方式,用代表性位点的信号积分的简单修正比值计算数值。

[0154] 密度

[0155] 聚合物的密度根据 ISO1183/1872-2B 测定。

[0156] 为本发明的目的,混合物的密度可以由各组分的密度根据以下公式计算:

$$[0157] \quad \rho_b = \sum w_i \cdot \rho_i$$

[0158] 其中 ρ_b 是混合物的密度,

[0159] w_i 是混合物中组分“i”的重量分数,并且

[0160] ρ_i 是组分“i”的密度。

[0161] 分子量

[0162] M_z 、 M_w 、 M_n 和 MWD 是根据下述方法用凝胶透过色谱法 (GPC) 测定的:

[0163] 重均分子量 M_w 和分子量分布 ($MWD = M_w/M_n$, 其中 M_n 是数均分子量, M_w 是重均分子量, M_z 是 z 平均分子量) 是根据 ISO 16014-4 :2003 和 ASTM D6474-99 测定的。使用装备了折射率检测器和在线粘度计的 Waters GPCV2000 仪器,与来自 Tosoh Bioscience 的 2xGMHXL-HT 和 1x G7000HXL-HT TSK-gel 柱,和用 1,2,4-三氯苯 (TCB,用 250mg/L 2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚稳定) 作溶剂,在 140°C 以 $1\text{mL}/\text{min}$ 的恒定流速测定。每次分析注入 $209.5\ \mu\text{L}$ 样品溶液。用包含至少 15 种在 $1\text{kg}/\text{mol}$ 至 $12000\text{kg}/\text{mol}$ 范围内的窄 MWD 聚苯乙烯 (PS) 标准品的通用校准 (根据 ISO16014-2 :2003) 校准柱组。使用 MarkHouwink 常数,如 ASTM D6474-99 所给出。所有样品是通过将 $0.5\text{--}4.0\text{mg}$ 聚合物溶解在 4mL (140°C) 的稳定 TCB (与移动相相同) 中制备的,并在点样入 GPC 仪器之前,在最高温度 160°C 伴随连续轻微摇动保持最多 3 小时。

[0164] 挠曲模量

[0165] 挠曲模量是根据 ISO178 :1993 测定的。测试样品是 $80 \times 10 \times 4.0\text{mm}$ (长 \times 宽 \times 厚)。支撑物之间的跨距为 64mm ,测试速度为 $2\text{mm}/\text{min}$,测力仪 (load cell) 为 100N 。所用设备是 Alwetron TCT 25。

[0166] CTL (恒定拉伸应力方法)

[0167] CTL 用类似于 ISO6252 :1992 的方法测定,如下:

[0168] 样品是通过在 180°C 和 10MPa 压力下压制总长度为 125 至 130mm ,末端宽度为 $21 \pm 0.5\text{mm}$ 的薄片 (plaque) 制备的。薄片随后被打磨成正确的大小,两边被固定,两个固定架的中心距为 90mm ,孔径为 10mm 。薄片的中心部分的平行长度为 $30 \pm 0.5\text{mm}$,宽度为 $9 \pm 0.5\text{mm}$,厚度为 $6 \pm 0.5\text{mm}$ 。随后用固定在开槽机 (PENT-NOTCHER, Norman Brown engineering) 中的刀片在样品上刻 2.5mm 深的前凹槽 (front notch),开槽速度为 $0.2\text{mm}/\text{min}$ 。在剩下的两边刻上 0.8mm 的侧槽 (groove),该槽应当与凹槽共平面。在刻槽之后,将样品在 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 和 50% 的相对湿度下调节至少 48h 。随后将样品放入测试室,测试室中活性溶液 (IGEPAL CO-730 在去离子水中的 10% 溶液,化学物质:2-(4-壬基-苯氧基)乙醇) 保持在 60°C 的温度。样品以对应初始压力为约 5MPa 的静重载入,在断裂时自动计时器会被关闭。报告至少两次测量的平均值。

[0169] 样品和刻在样品上的槽见图 1,其中

[0170] A:样品的总长度为 125 至 130mm

[0171] B:固定架中心点之间的距离为 90mm

[0172] C:样品的末端宽度为 21 ± 0.5 mm

[0173] D:孔径为 10mm

[0174] E:侧槽为 0.8mm

[0175] F:薄片厚度为 6 ± 0.2 mm

[0176] G:窄平行部分宽度为 9 ± 0.5 mm

[0177] H:主槽为 2.5 ± 0.2 mm

[0178] 样品的窄部分长度为 30 ± 0.5 mm。

[0179] 挤出膨胀

[0180] 测定方法是根据 ASTM D3835-02 用毛细管电流计测定聚合物材料性质的标准测试方法完成的,然而,具有以下说明的在使用的仪器,样品(挤出股)制备的方法和平均股直径的计算方面的例外。下文描述了用于制备挤出物股样品的方法和设备,以及测定挤出膨胀的方法。评价挤出膨胀是通过在室温下用 Davenport model 7, MFR 测试仪测量先前在 190°C 挤出制备的股的直径进行的。将测量的股是用长度直径比为 3.819 ($L/D = 8.000/2.095\text{mm/mm}$) 的冲模,施加负载 2.16kg 挤出的。在冷却至室温后,从距离冲模出口 5mm 的挤出物上切割几个长度为 2.5 至 3cm 的股。用 Oditest 的模拟千分尺在两个相距约 90° 的点测量股直径。从 3 个不同股计算平均直径。挤出膨胀 $d_{\text{膨胀}}$ 定义为在室温下测量的股的平均直径 $d_{\text{股}}$ 与用于挤出的冲模的直径 $d_{\text{冲模}}$ 的比值。

[0181] 泰伯磨耗

[0182] 使用由 Taber Abraser 5151 (230V, Taber Industries) 产生的磨损,根据 ASTM D4060 测量。

[0183] 样品是通过压 2mm 盘制备的模塑盘。样品在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$, 相对湿度 $50 \pm 5\%$ 调整 24h。在负载 1000g, 磨轮为 CS-10, 24°C , 相对湿度为 62% 下测试。

[0184] 肖氏硬度 (Shore D)

[0185] Shore D 硬度是根据 ISO868-2003 测定的。测定是在直径为 35mm, 厚度为 5mm 的圆盘上进行的,该圆盘是从厚度为 4mm 的压缩模制薄板冲压得到的。该薄板是根据 ISO1872-2 在 180°C 模制的,冷却速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。最后,薄片在 23°C , 50% 相对湿度下调整至少 2 天。

[0186] 每个样品进行 5 次测量。选择的测量点距离盘边缘至少 10mm, 距离最近的前测量点至少 6mm。

[0187] 在测量期间,将特定的硬度试验压头 (indenter) (D 型硬度计) 在特定条件下 (5kg 重物) 压入测试样品。15s 后移去重物,测量渗透深度。

[0188] 断裂应力和断裂应变

[0189] 断裂应力和断裂应变是根据 ISO527-1:1993 测定的,使用的外套样品尺寸符合 ISO527-2:1993,还具有以下给出的样品几何特征。

[0190] 断裂应力拉伸测试仪: Alwetron TCT10, Lorentzen&WettreAB

[0191] 拉伸速度: 50mm/min

[0192] 样品长度: 50mm

[0193] 样品几何特征: 挤出的外套, 移去导体; 展平, 厚度 1mm。

[0194] 实验部分:

[0195] 催化剂 1

[0196] 用于聚合实施例的催化剂复合物是二(正丁基环戊二烯基)联苕基铪, $(n\text{-BuCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$, 该催化剂是根据 W02005/002744 中“催化剂制备实例 2”, 以二(正丁基环戊二烯基)二氯化铪(由 Witco 提供)起始制备的。

[0197] 将 12.4kg 溶于甲苯的 30wt% 的甲基铝氧烷(methylalumoxane)(MAO, 由 Albemarle 提供)、281g 溶于甲苯的 $(n\text{-BuCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (69.7wt%, 由 Degussa 提供) 以及 3.6kg 甲苯在室温下以 40rpm 混合 2 小时。在反应前, 反应器用甲苯仔细冲洗过。

[0198] 产生的溶液被转移到 160L 反应器中, 10.0kg 活化的硅石(商用硅石载体, XP02485A, 平均颗粒尺寸为 $20\ \mu\text{m}$, 供应商是 Grace, 在 600°C 煅烧 4 小时)上, 在 20°C 以 40rpm 混合 2 小时。

[0199] 催化剂以 15rpm 混合速度在 60°C 氮气净化下干燥 2 小时, 然后在 65°C 真空干燥 4 小时。

[0200] 获得的催化剂 Al/Hf 摩尔比为 200, Hf 浓度为 0.33wt%, Al 浓度为 11.2wt%。

[0201] 催化剂 2

[0202] 催化剂制备

[0203] 用于聚合实施例的催化剂复合物是二(正丁基环戊二烯基)联苕基铪, $(n\text{-BuCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$, 该催化剂是根据 W02005/002744 中“催化剂制备实例 2”, 以二(正丁基环戊二烯基)二氯化铪(由 Witco 提供)起始制备的。

[0204] 催化剂制备是在 160L 间歇反应器中进行的, 该反应器中加入了茂金属复合物溶液。反应过程中混合速度是 40rpm, 干燥过程中混合速度是 20rpm。在反应前, 用甲苯仔细清洗反应器并在加入硅石后用氮气净化。

[0205] 活化的催化剂系统

[0206] 在室温下将 10.0kg 活化的硅石(商用硅石载体, XP02485A, 平均颗粒尺寸为 $20\ \mu\text{m}$, 供应商是 Grace) 浆化于 21.7kg 干甲苯。然后将该硅石淤浆加入 14.8kg 溶于甲苯的 30wt% 甲基铝氧烷(MAO, 由 Albemarle 提供)中超过 3 小时。随后将 MAO/ 硅石混合物加热到 79°C 持续 6 小时, 然后再次冷却到室温。

[0207] 所得溶液在室温下与 0.33kg 溶于甲苯(67.9wt%) 的 $(n\text{-BuCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ 反应 8 小时。

[0208] 催化剂在 50°C 氮气净化下干燥 5.5 小时。

[0209] 所得催化剂 Al/Hf 摩尔比为 200, Hf 浓度为 0.44wt%, Al 浓度为 13.2wt%。

[0210] 发明实施例 1:

[0211] 两级聚合

[0212] 容积为 500dm^3 的回路反应器在 83°C 、59bar 压力下工作。将 89kg/h 的丙烷稀释剂和 32kg/h 的乙烯引入该反应器。此外, 根据上述说明制备的聚合催化剂 1 被引入反应器中, 使得聚合速率是 27kg/h, 反应器中的条件列于表 1。

[0213] 将聚合物淤浆从回路反应器中收回并转移到在 3bar 压力 70°C 温度下工作的闪蒸器中, 在该闪蒸器中烃被从聚合物基本除去。然后将聚合物引入在温度 80°C , 压力 20bar 下工作的气相反应器。另外将 87kg/h 乙烯、1kg/h 1-己烯和 0.11g/h 氢气引入该反应器。条件列于表 1。

[0214] 发明实施例 2 的多峰 PE 共聚物的制备与实施例 1 类似,如实施例 . 1 所述,但使用催化剂 2,材料的用量和反应器中的条件列于表 1。

[0215] 表 1:实验条件和数据

[0216]

实施例		发明实施例 1	发明实施例 2
催化剂	类型	催化剂 1	催化剂 2
回路反应器			
温度	°C	83	85
压力	bar	59	58
C2 浓度	mol-%	7.9	9.0
H2/C2 比例	mol/kmol	0	0.17
生产速率	Kg/h	27	31
分量	Wt-%	50	50
共聚单体		均聚物	均聚物
MFR ₂	g/10min	5.8	9.3
密度	Kg/m ³	967	963
气相反应器			
温度	°C	80.0	80
压力	bar	20	20
C2 浓度	mol-%	55	55
H2/C2 比例	mol/kmol	0.1	0.1
C6/C2 比例	mol/kmol	5	6
生产速率	Kg/h	28	30
分量	Wt-%	50	50
共聚单体		1-己烯	1-己烯
GPR 组分计算 密度	Kg/m ³	925	929
GPR 后最终聚 合物粉末			

[0217]	MFR ₂	g/10min	0.5	
	MFR ₅	g/10min	1.3	1.5
	基础树脂密度	kg/m ³	944	947

[0218] 发明实施例 1 的聚合物用 3000ppm 的 Irganox B225 和 1500ppmCa-stearate 稳定, 然后在以下条件下在反向旋转双螺杆挤出机 CIM90P (由 Japan Steel Works 制造) 中将获得的聚合物组合物挤出成小球: 产量 221kg/h, 螺杆速度 350rpm, SEI 264kWh/kg, 熔融温度 216°C。获得的聚合物组合物的密度是 946kg/m³。

[0219] 比较实施例:

[0220] C. E. 1 = 商品级的单峰聚乙烯共聚物 (己烯作为共聚单体), 使用 镱 (Cr) 催化剂生产, 供应商 Borealis

[0221] C. E. 2 = 商品级的双峰聚乙烯共聚物 (丁烯作为共聚单体), 使用 Ziegler-Natta 催化剂生产, 供应商 Borealis

[0222] 本发明的实施例 1 和实施例 2 的聚合物组合物以及比较实施例 1 和 2 的性质列于表 2:

	本发明实施例 1	本发明实施例 2	比较实施例 1	比较实施例 2
	聚合物组合物 (小球)	最终聚合物 (粉末)		
[0223]	密度, kg/m ³	946	947	939 946
	MFR ₂ , g/10 min	0.4		0.25 0.5
	MFR ₅ , g/10 min	1.3	1.5	
	挠曲模量, MPa	910		760 995
	泰伯磨耗,	6.1		8.8 9.3

[0224]

CS-10 轮 , mg/1000 转				
5MPa 下 CTL	74		14	26
肖氏硬度 3s	58.4		60.1	60.6
挤出膨胀 [mm/ 直径百分比]	8		43	25
断裂应力(MPa)	454		35	368
断裂应变 (%)	857		953	863

[0225] 表 3 :A1 导体直径 3mm, 线速度 55m/min, 样品长度 15m, 在 23℃ 冷却

[0226]

名称:		实 施 列 1	比 较 实 施 例 1	比 较 实 施 例 2
挤出 2				
螺杆挤出温度℃				
区域 1 挤出温度	℃	180	180	180
区域 2 挤出温度	℃	200	200	200
区域 3 挤出温度	℃	220	220	220
区域 4 挤出温度	℃	230	230	230
区域 5 挤出温度	℃	240	240	240
颈部挤出温度	℃	240	240	240
头部挤出温度	℃	240	240	240
颈部	℃	240	240	240
熔融温度	℃			
挤出机	amp		58	56
直径	mm	5	5	5
导体温度	℃	23	23	23
冷却浴	℃	23	23	23
空气间隙	cm	100	100	100

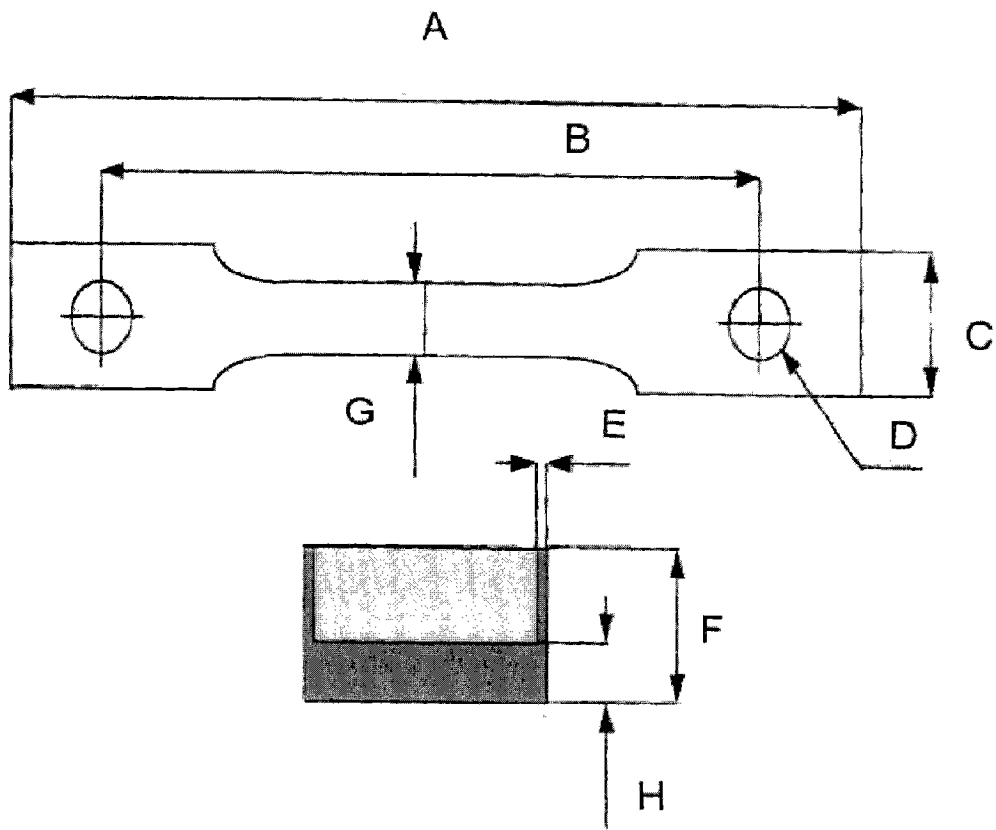


图 1