



(10) 授权公告号 CN 110437525 B

(45) 授权公告日 2022.09.09

(21) 申请号 201910754263.4

(22) 申请日 2014.08.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110437525 A

(43) 申请公布日 2019.11.12

(30) 优先权数据
13198412.2 2013.12.19 EP

(62) 分案原申请数据
201480069540.3 2014.08.19

(73) 专利权人 博里利斯股份公司
地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 威尔哥特·恩隆德
佩尔-奥拉·哈格斯特兰德
安尼卡·斯迈德伯格
卡尔-奥洛夫·奥尔森
安德里亚斯·法尔卡斯

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事
务所(普通合伙) 11201
专利代理师 宋融冰

(51) Int.Cl.
C08L 23/06 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08K 5/375 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)
H01B 9/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102666602 A, 2012.09.12
CN 102597021 A, 2012.07.18
EP 2439234 B1, 2013.04.03

审查员 李静敏

权利要求书2页 说明书27页

(54) 发明名称

聚合物组合物、电力电缆绝缘和电力电缆

(57) 摘要

本发明涉及在高压(HV DC)和超高压(EHV DC)直流应用中的一种聚合物组合物、一种经交联的聚合物组合物及其用途、电力电缆绝缘、电力电缆和用于降低经交联的聚合物组合物的电导率的方法,聚合物组合物包括聚烯烃、过氧化物和含硫抗氧化剂,其中所述过氧化物以对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量存在且所述含硫抗氧化剂以对应于Y毫摩尔-OH/千克聚合物组合物的量存在,其中 $Y_1 \leq Y \leq Y_2$, $X \leq 45$ 且 $0.9*Y+m \leq X \leq n-k*Y$,其中 Y_1 为0.50且 Y_2 为10,且m为0.8,n为70且k为4.7;和其中所述聚合物组合物的熔体流动速率(MFR)为至少1.7,和所述聚合物组合物包括少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯。

1. 一种电力电缆,包括被一个以上的层围绕的导体,其中所述一个以上的层中的至少一个层包括可交联聚合物组合物,所述可交联聚合物组合物包括聚烯烃、过氧化物和酚类含硫抗氧化剂,其中所述过氧化物以对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量存在且所述酚类含硫抗氧化剂以对应于Y毫摩尔-0H/千克聚合物组合物的量存在,其中

$$Y_1 \leq Y \leq Y_2, X < 35 \text{ 且}$$

$$0.9 * Y + m \leq X \leq n - k * Y, \text{ 其中}$$

$$Y_1 \text{ 为 } 2.0 \text{ 且 } Y_2 \text{ 为 } 8.0, \text{ 且}$$

$$m \text{ 为 } 3.0, n \text{ 为 } 65 \text{ 且 } k \text{ 为 } 4.7; \text{ 和}$$

其中所述聚合物组合物的根据ISO 1133在2.16kg负载和190℃下测量的熔体流动速率MFR₂为至少1.7g/10min,和

所述聚合物组合物不包括2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯。

2. 根据权利要求1所述的电力电缆,其中Y₁为2且Y₂为6.5。

3. 根据权利要求1或2所述的电力电缆,其中所述聚烯烃为选自任选地不饱和LDPE均聚物或乙烯与一种以上共聚单体的任选地不饱和LDPE共聚物的低密度聚乙烯(LDPE)。

4. 根据权利要求1或2所述的电力电缆,其中所述聚烯烃为乙烯与至少一种多不饱和共聚单体以及任选地与一种以上其它共聚单体的不饱和LDPE共聚物。

5. 根据权利要求4所述的电力电缆,其中所述多不饱和共聚单体由具有至少8个碳原子和在至少一个双键为端基的非共轭双键之间具有至少4个碳的直链碳链组成。

6. 根据权利要求4所述的电力电缆,其中所述多不饱和共聚单体为1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、1,13-十四碳二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、9-甲基-1,8-癸二烯或其任意混合物。

7. 根据权利要求1或2所述的电力电缆,其中所述层为所述电缆中的绝缘层。

8. 根据权利要求7所述的电力电缆,其特征在于所述电力电缆为HV DC或EHV DC电力电缆。

9. 一种电力电缆生产方法,包括:

(a) 提供并混合可交联聚合物组合物,所述可交联聚合物组合物包括聚烯烃、过氧化物和酚类含硫抗氧化剂,其中所述过氧化物以对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量存在且所述酚类含硫抗氧化剂以对应于Y毫摩尔-0H/千克聚合物组合物的量存在,其中

$$Y_1 \leq Y \leq Y_2, X < 35 \text{ 且}$$

$$0.9 * Y + m \leq X \leq n - k * Y, \text{ 其中}$$

$$Y_1 \text{ 为 } 2.0 \text{ 且 } Y_2 \text{ 为 } 8.0, \text{ 且}$$

$$m \text{ 为 } 3.0, n \text{ 为 } 65 \text{ 且 } k \text{ 为 } 4.7; \text{ 和}$$

其中所述聚合物组合物的根据ISO 1133在2.16kg负载和190℃下测量的熔体流动速率MFR₂为至少1.7g/10min,和

所述聚合物组合物不包括2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯;

(b) 将至少由步骤(a)获得的所述聚合物组合物的熔体混合物施用于导体上以形成一个以上的层,和

(c) 使所述一个以上的层中的至少所述聚合物组合物交联。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述聚合物组合物在160至350℃的温度下交联。

11. 根据权利要求9或10所述的方法, 其中所述层为绝缘层。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中经交联的聚合物组合物具有根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728采用差示扫描量热仪(DSC)确定的为40分钟或更短的氧化诱导时间。

13. 根据权利要求10所述的方法, 其中当根据DC电导率法在具有1mm的厚度和260mm的直径的基板上在施加的30kV DC的电压和70℃的温度下测量时, 经交联的聚合物组合物具有45fS/m或更小的电导率。

聚合物组合物、电力电缆绝缘和电力电缆

[0001] 本申请为于2014年8月19日提交的国际申请号为PCT/EP2014/067628的PCT申请并于2016年6月17进入中国国家阶段且申请号为201480069540.3的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种聚合物组合物、一种经交联的聚合物组合物、一种电力电缆绝缘和一种电力电缆,该聚合物组合物、经交联的聚合物组合物、电力电缆绝缘、和电力电缆在高压(HV)和超高压(EHV)电缆应用,例如高压直流(HV DC)应用和超高压直流(EHV DC)应用中可能特别有用。本发明还涉及一种用于降低经交联的聚合物组合物的电导率,即用于提供低电导率的经交联的聚合物组合物的方法,以及涉及聚合物组合物的用途和经交联的聚合物组合物的用途。

背景技术

[0003] 在高压法(HP)法中生产的聚烯烃被广泛用于对聚合物要求高的应用中,其中聚合物必须满足高的力学和/或电学要求。比如在电力电缆应用中,特别是在中压(MV)和尤其是在高压(HV)和超高压(EHV)电缆应用中,聚合物组合物的电性能非常重要。此外,电性能的重要性在不同的电缆应用中可能不同,交流(AC)电缆和直流(DC)电缆应用之间就是这样的。

[0004] 电缆的交联

[0005] 典型的电力电缆包括至少被内部半导体层、绝缘层和外部半导体层以这样的顺序围绕的导体。通常通过在导体上挤出层来生产电缆。然后一层以上所述层中的聚合物材料被正常交联以改善电缆的层中的聚合物的耐热性和抗变形性、蠕变性能、机械强度、耐化学性和耐磨性。在聚合物的交联反应中,首先形成共聚体交联(桥)。采用诸如自由基生成化合物,如过氧化物可以实现交联。在导体上挤出层之前或过程中通常将自由基生成剂结合至层材料。在形成层状电缆后,对电缆进行交联步骤以引发自由基形成及由此的交联反应。

[0006] 过氧化物为特别在聚合物工业中所使用的用于所述聚合物改性的非常常见的自由基生成化合物。所产生的过氧化物的分解产物可以包含挥发性的不想要的副产物,因为它们对电缆的电性能可能具有负面的影响。因此,诸如在使用例如过氧化二异丙苯的情况下,在交联和冷却步骤之后将挥发性的分解产物(如甲烷)降至最低或除去。通常将该移除步骤称为脱气步骤。脱气步骤耗时间且耗能量,因此,在电缆制造过程中是高代价的操作。

[0007] 所使用的电缆生产线和所需的生产速度也对电缆材料带来限制,尤其是当生产较大尺寸的电力电缆时。

[0008] 电导率

[0009] DC电导率诸如对用于高压直流(HV DC)电缆的绝缘材料来说是非常重要的材料性能。首先,该性能的温度和电场依赖性会影响电场。第二个问题为内部半导体层和外部半导体层之间流动的漏电电流会在绝缘内部形成热这一事实。该漏电电流取决于电场和绝缘的电导率。在高压/高温条件下,绝缘材料的高电导率甚至可以导致热耗散。因此电导率有必

要足够低以避免热耗散。

[0010] 因此,在HV DC电缆中,绝缘被漏电电流加热。对于特定的电缆设计而言,加热与绝缘电导率 \times (电场)²成正比。因此,如果增加电压,会产生更多的热量。

[0011] 高度需要增加电力电缆的电压以实现例如直流DC电力电缆的增加的电力传输,且诸如EP2499172提供了包括聚烯烃且具有使其适合用于DC电力电缆的性能的聚合物组合物。

[0012] 然而,仍持续需要寻找具有降低的电导率的可选的聚合物组合物。该聚合物组合物也应适当地具有对要求高的电力电缆实施方式所要求的良好机械性能。

发明内容

[0013] 本发明的目的之一是提供一种可选的包括聚烯烃、过氧化物和含硫抗氧化物的聚合物组合物,且该聚合物组合物具有令人惊讶的适合用于电力电缆(诸如DC电力电缆)的有利性能。

[0014] 本发明的另一个目的是提供一种通过将本发明的聚合物组合物进行交联获得的经交联的聚合物组合物。

[0015] 本发明的再另一个目的是提供一种电力电缆绝缘,其包括本发明的聚合物组合物和/或经交联的聚合物组合物。

[0016] 本发明的另一个目的是提供一种电力电缆,其包括所有均根据本发明的聚合物组合物、可交联聚合物组合物、经交联的聚合物组合物或电力电缆绝缘。

[0017] 本发明的再另一个目的是提供一种用于降低包括在含硫抗氧化剂的存在下使用过氧化物进行交联的聚烯烃的经交联的聚合物组合物的导电性,即用于提供低电导率的包括在含硫抗氧化剂的存在下使用过氧化物进行交联的聚烯烃的经交联的聚合物组合物的方法。

[0018] 本发明的还再另一个目的是本发明的聚合物组合物或可选地本发明的经交联的聚合物组合物用于生产交联电力电缆,诸如交联直流(DC)电力电缆的至少一层,诸如至少绝缘层的用途。

[0019] 本文对本发明及其其它目的进行详细描述和限定。

具体实施方式

[0020] 本发明提供了一种包括聚烯烃、过氧化物和含硫抗氧化剂的聚合物组合物,其中所述过氧化物以对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量存在且所述含硫抗氧化剂以对应于Y毫摩尔-OH/千克聚合物组合物的量存在,其中

[0021] $Y_1 \leq Y \leq Y_2$, $X \leq 45$ 且

[0022] $0.9*Y+m \leq X \leq n-k*Y$, 其中

[0023] Y_1 为0.50且 Y_2 为10, 且

[0024] m 为0.8, n 为70且 k 为4.7; 和

[0025] 其中所述聚合物组合物的熔体流动速率(MFR)为至少1.7, 和

[0026] 所述聚合物组合物包括少于0.05重量%(wt%)的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯。

[0027] 该聚合物组合物可以为可交联聚合物组合物。

[0028] 注意本文中的熔体流动速率(MFR)是指MFR₂(2.16kg,190℃)。

[0029] “可交联”是指可以例如包括在电缆层中的可交联聚合物组合物在用于其最终应用之前可以被交联。可交联聚合物组合物包括聚烯烃、过氧化物和含硫抗氧化剂,且过氧化物和含硫抗氧化剂的量如以上、以下或权利要求中所限定。此外,所述聚合物组合物的熔体流动速率(MFR)为至少1.7并包括少于0.05重量%(wt%)的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯。而且,采用交联前聚合物组合物中存在的要求保护的量的过氧化物通过自由基反应将经交联的聚合物组合物或,分别地,交联聚烯烃进行交联。经交联的聚合物组合物具有典型的本领域众所周知的网络,特别是共聚体交联(桥)。对技术人员来说明显的是,用交联前或交联后存在于聚合物组合物或聚烯烃中如所述或从上下文中明显的特征在这里可以限定或限定交联聚合物。比如,在交联前,除非另有声明,对聚合物组合物中聚烯烃、过氧化物和含硫抗氧化剂的量,以及2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯的存在和2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯的量,或聚烯烃组分的类型和组合物性能,如MFR、密度和/或不饱和度进行了限定。而且,交联后的特征为对经交联的聚合物组合物测量的诸如氧化诱导时间、电导率、交联度或机械性能。

[0030] 另外,关于以对应于Y毫摩尔-OH/千克聚合物组合物的量存在的所述含硫抗氧化剂,在该上下文中将这里的“-OH”理解为酚-OH。

[0031] 本发明还提供了包括交联聚烯烃的经交联的聚合物组合物,其中聚合物组合物在交联前(即在对其进行交联前)包括聚烯烃、过氧化物和含硫抗氧化剂,其中所述过氧化物以对应于X毫摩尔-O-O-/千克聚合物组合物的量存在且所述含硫抗氧化剂以对应于Y毫摩尔-OH/千克聚合物组合物的量存在,其中X和Y如本文所限定,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率(MFR)为至少1.7,并包括少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯。

[0032] 因此,经交联的聚合物组合物为本发明的一个实施方式并通过对如本文所限定的聚合物组合物进行交联可以获得。

[0033] 本发明还提供了一种经交联的聚合物组合物,其包括在含硫抗氧化剂的存在下使用过氧化物进行交联的聚烯烃,其中使用了对应于X毫摩尔-O-O-/千克聚合物组合物的量的过氧化物,且所述含硫抗氧化剂以对应于Y毫摩尔-OH/千克聚合物组合物的量存在,其中X和Y如本文中所限定,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率(MFR)为至少1.7,并包括少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯。

[0034] 表述“通过交联可获得”、“使用……进行交联”和“经交联的聚合物组合物”在本文中和互换使用且是指“方法限定的产品”范畴,即是指产品具有归因于以下描述的交联步骤的技术特征。

[0035] 单位“毫摩尔-O-O-/千克聚合物组合物”在本文中是指当在交联前对聚合物组合物进行测量时,每千克聚合物组合物过氧化官能团的含量(毫摩尔)。比如,基于聚合物组合物的总量(100重量%),35毫摩尔-O-O-/千克聚合物组合物对应于0.95重量%的众所周知的过氧化二异丙苯。

[0036] 除了“聚合物组合物”之外,以下也可以将“经交联的聚合物组合物”简称为“聚合物组合物(Polymer composition)”或“聚合物组合物(polymer composition)”。另外,以下也可以将“可交联聚合物组合物”简称为“聚合物组合物(Polymer composition)”或“聚合物组合物(polymer composition)”。该意义从上下文中是明显的。

[0037] 预料不到的是,当在所述量的含硫抗氧化剂的存在下,采用所述量的过氧化物(诸

如众所周知的过氧化二异丙苯)使聚合物组合物进行交联时,其中所述量如本文中所限定,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率(MFR)为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,聚合物组合物的氧化诱导时间以及电导率均降低,即下降。聚合物组合物的电导率与适合用于电力电缆的常规聚合物材料的电导率相比得到降低,而需要的机械性能得以保持。

[0038] 本发明的聚合物组合物在交联步骤之后导致经交联的聚合物组合物,其具有降低的氧化诱导时间,以及令人惊讶的是,同时具有表现为降低的电导率,即低电导率的电性能,其中可以将不想要的诸如电力电缆(例如DC电力电缆)的绝缘层中的热形成减至最少。本发明对DC电力电缆来说特别有利。

[0039] 另外,低氧化诱导时间是指酚基的浓度低。然而,已经表明这并不一定必须与不良的耐热氧化性相关。存在对氧化诱导时间具有有限的贡献,但仍能够充分防止材料氧化的含硫抗氧化剂。

[0040] 在“测定方法”中描述了根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728采用差示扫描量热仪(DSC)确定的氧化诱导时间法。

[0041] 在本文中根据如在“测定方法”中描述的DC电导率法对电导率进行了测量。本文中可互换使用的“降低的”或“低”电导率是指由DC电导率法获得的值是低的,即降低的。

[0042] 聚合物组合物的低电导率在电力电缆中,例如在AC或DC电力电缆中,诸如在直流(DC)电力电缆中,例如在低电压(LV)、中压(MV)、高压(HV)或超高压(EHV)DC电缆中,例如在任何电压下(例如在高于320kV下)操作的DC电力电缆,如EHV DC电缆中是非常有利的。

[0043] 而且,相比于未脱气的常规聚合物组合物的电导率,聚合物组合物的电导率惊人的低,即使在交联后没有除去挥发性副产物,即没有脱气的情况下。因此,如果需要,在电缆生产过程中可以大大缩短和/或以降低要求的条件进行含有聚合物组合物的交联电缆的脱气步骤,这自然提高了电缆生产效率。因此,如果需要,在电缆生产期间可以缩短脱气步骤。

[0044] 本发明还涉及一种用于降低包括在含硫抗氧化剂的存在下使用过氧化物进行交联的聚烯烃的经交联的聚合物组合物的电导率,即用于提供低电导率的包括在含硫抗氧化剂的存在下使用过氧化物进行交联的聚烯烃的经交联的聚合物组合物的方法,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率(MFR)为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中该方法包括通过在对应于Y毫摩尔-OH/千克聚合物组合物的量的含硫抗氧化剂的存在下,使用对应于X毫摩尔-O-O-/千克聚合物组合物的量的过氧化物使聚烯烃进行交联而制备交联聚烯烃的步骤,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率(MFR)为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中X和Y如本文中所限定。

[0045] 而且,本发明涉及一种用于降低交联电力电缆,例如交联直流(DC)电力电缆,诸如交联HV DC或EHV DC电力电缆的经交联的聚合物组合物的电导率的方法,该交联电力电缆包括被至少绝缘层,例如至少被内部半导体层、绝缘层和外部半导体层以这样的顺序围绕的导体,其中至少绝缘层包括聚合物组合物,该聚合物组合物包括在含硫抗氧化剂的存在下使用过氧化物进行交联的聚烯烃,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率(MFR)为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中该方法包括通过在对应于Y毫摩尔-OH/千克聚合物组合物的量的含硫抗氧化剂的存在下,使用对应于X毫摩尔-O-O-/千克聚合物组合物的量的过氧化物使聚烯烃进行交联而制备交联聚烯烃的步骤,且其

中所述聚合物组合物的熔体流动速率 (MFR) 为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中X和Y如本文中所限定。在该方法中,采用如本文中所限定的聚合物组合物是合适的。

[0046] 另外,本发明提供了一种可交联电力电缆绝缘,例如可交联直流 (DC) 电力电缆绝缘,该绝缘包括聚合物组合物,该聚合物组合物包括可交联聚烯烃、对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量的过氧化物、对应于Y毫摩尔-OH/千克聚合物组合物的量的含硫抗氧化剂,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率 (MFR) 为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中X和Y如本文中所限定。

[0047] 在本发明的另一个实施方式中,提供了一种可交联电力电缆绝缘,例如可交联直流 (DC) 电力电缆绝缘,诸如可交联HV DC或EHV DC电力电缆绝缘,其中该绝缘包括本发明的可交联聚合物组合物,该可交联聚合物组合物包括聚烯烃、对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量的过氧化物、对应于Y毫摩尔-OH/千克聚合物组合物的量的含硫抗氧化剂,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率 (MFR) 为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中X和Y如本文中所限定。

[0048] 因此,本发明还进一步提供了一种包括被一个以上的层围绕的导体的可交联电力电缆,例如可交联直流 (DC) 电力电缆,其中所述层的至少一层包括聚合物组合物,该聚合物组合物包括可交联聚烯烃、对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量的过氧化物、对应于Y毫摩尔-OH/千克聚合物组合物的量的含硫抗氧化剂,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率 (MFR) 为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中X和Y如本文中所限定。

[0049] 此外,本发明涉及一种可交联电力电缆,例如可交联直流 (DC) 电力电缆,诸如可交联HV DC或EHV DC电力电缆,该可交联电力电缆包括被至少内部半导体层、绝缘层和外部半导体层以这样的顺序围绕的导体,其中至少一层(例如绝缘层)包括本发明的可交联聚合物组合物,该可交联聚合物组合物包括聚烯烃、对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量的过氧化物、对应于Y毫摩尔-OH/千克聚合物组合物的量的含硫抗氧化剂,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率 (MFR) 为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中X和Y如本文中所限定。

[0050] 本发明还涉及一种交联电力电缆绝缘,例如交联直流 (DC) 电力电缆绝缘,该交联电力电缆绝缘包括被一个以上的层围绕的导体,其中所述层的至少一层包括经交联的聚合物组合物,该经交联的聚合物组合物包括在含硫抗氧化剂的存在下使用过氧化物进行交联的聚烯烃,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率 (MFR) 为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中交联方法包括通过使用对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量的过氧化物、对应于Y毫摩尔-OH/千克聚合物组合物的量的含硫抗氧化剂使聚烯烃进行交联而制备交联聚烯烃的步骤,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率 (MFR) 为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中X和Y如本文中所限定。

[0051] 另外,本发明涉及一种交联电力电缆绝缘,例如,交联直流 (DC) 电力电缆绝缘,诸如交联HV DC或EHV DC电力电缆绝缘,其中该绝缘包括经交联的聚合物组合物,该经交联的聚合物组合物包括在含硫抗氧化剂的存在下使用过氧化物进行交联的聚烯烃,且其中所述

聚合物组合物的熔体流动速率 (MFR) 为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中交联方法包括通过使用对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量的过氧化物、对应于Y毫摩尔-0H/千克聚合物组合物的量的含硫抗氧化剂使聚烯烃进行交联而制备交联聚烯烃的步骤,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率 (MFR) 为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中X和Y如本文中所限定。

[0052] 在交联电缆中,表述“使用对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量的过氧化物、对应于Y毫摩尔-0H/千克聚合物组合物的量的含硫抗氧化剂使聚烯烃进行交联,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率 (MFR) 为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中X和Y如本文中所限定”是指聚合物组合物在交联前含有所述量的聚烯烃、过氧化物和含硫抗氧化剂。

[0053] 本发明还涉及一种交联电力电缆,例如交联直流 (DC) 电力电缆,该交联电力电缆包括被一个以上的层围绕的导体,其中所述层的至少一层包括经交联的聚合物组合物,该经交联的聚合物组合物包括在含硫抗氧化剂的存在下,使用过氧化物进行交联的聚烯烃,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率 (MFR) 为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中交联方法包括通过使用对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量的过氧化物、对应于Y毫摩尔-0H/千克聚合物组合物的量的含硫抗氧化剂,使聚烯烃进行交联而制备交联聚烯烃的步骤,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率 (MFR) 为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中X和Y如本文中所限定。

[0054] 另外,本发明涉及一种交联电力电缆,例如,交联直流 (DC) 电力电缆,诸如交联 HVDC或EHV DC电力电缆,其中该交联电力电缆包括被至少内部半导体层、绝缘层和外部半导体层以这样的顺序围绕的导体,其中至少一层,例如绝缘层包括经交联的聚合物组合物,该经交联的聚合物组合物包括在含硫抗氧化剂的存在下使用过氧化物进行交联的聚烯烃,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率 (MFR) 为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中交联方法包括通过使用对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量的过氧化物、对应于Y毫摩尔-0H/千克聚合物组合物的量的含硫抗氧化剂使聚烯烃进行交联而制备交联聚烯烃的步骤,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率 (MFR) 为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中X和Y如本文中所限定。

[0055] 在交联电缆中,表述“对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量的过氧化物、对应于Y毫摩尔-0H/千克聚合物组合物的量的含硫抗氧化剂,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率 (MFR) 为至少1.7,并在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯的存在下,其中X和Y如本文中所限定”是指聚合物组合物在交联前具有所述MFR并包括所述量的聚烯烃、过氧化物、含硫抗氧化剂和2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯(如果存在)。

[0056] 聚合物组合物的以下子基团、性能和实施方式同样且独立地适用于聚合物组合物本身,以及适用于本发明的在用于降低电导率的方法中的聚合物组合物,适用于用于降低电导率的方法和还适用于可交联电缆绝缘和适用于交联电缆绝缘,以及适用于可交联电缆和适用于交联电缆,如本文中所限定。

[0057] 在本发明的另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中Y₁为

0.50、1.0、1.5、2.0、2.5或3.0。

[0058] 在本发明的还另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 Y_2 为10、9.8、9.6、9.4、9.2、9.0、8.8、8.6、8.4、8.2、8.0、7.8、7.6、7.4、7.2、7.0、6.8、6.6、6.5、6.4、6.2、6.1或6.0。

[0059] 在本发明的另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 $X \leq 45$ 、 $X \leq 40$ 、 $X \leq 38$,或,可选地, $X \leq 35$ 。

[0060] 在本发明的再另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 m 为0.8、1.0、1.5、2.0、2.5或3.0。

[0061] 在本发明的另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 n 为70、68、66、65、62或60。

[0062] 在本发明的再另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 k 为4.7、4.8、4.9或5.0。

[0063] 在本发明的另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 Y_1 为2.0, Y_2 为9.0且 $X \leq 35$,以及 m 为3.0, n 为65且 k 为4.7。

[0064] 在本发明的再另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 Y_1 为2.0, Y_2 为8.0且 $X \leq 35$,以及 m 为3.0, n 为65且 k 为4.7。

[0065] 在本发明的还另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 Y_1 为2.0, Y_2 为7.0且 $X \leq 35$,以及 m 为3.0, n 为65且 k 为4.7。

[0066] 在本发明的还再另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 Y_1 为2.0, Y_2 为6.0且 $X \leq 35$,以及 m 为3.0, n 为65且 k 为4.7。

[0067] 在本发明的另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 n 为59、55、50、48或45。

[0068] 在本发明的还另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 m 为5.0且 n 为65, m 为7.0且 n 为65, m 为10.0且 n 为65,或,可选地, m 为15且 n 为65。

[0069] 在本发明的另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 m 为17且 n 为64。

[0070] 在本发明的再另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 m 为10.0且 n 为65。

[0071] 在本发明的还另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 m 为12.0且 n 为63, m 为14.0且 n 为61, m 为16.0且 n 为59,或,可选地, m 为18.0且 n 为57。

[0072] 在本发明的另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 m 为12.0且 n 为61, m 为14.0且 n 为59, m 为16.0且 n 为57,或,可选地, m 为18.0且 n 为55。

[0073] 在本发明的还再另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 m 为14.0且 n 为63, m 为16.0且 n 为61, m 为18.0且 n 为59,或,可选地, m 为20.0且 n 为57。

[0074] 此外,聚烯烃可以是不饱和的,其中过氧化物的含量可以取决于不饱和度。

[0075] 在本发明的另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 m 为10.0且 n 为60。

[0076] 在本发明的还另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 Y_1 为2且 Y_2 为6.5。

[0077] 在本发明的再另一个实施方式中,公开了如本文所描述的聚合物组合物,其中 Y_1 为2.5且 Y_2 为6.0。

[0078] 本发明的还另一个实施方式公开了一种如本文中所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物的熔体流动速率(MFR)为1.7至2.3。

[0079] 本发明的另一个实施方式公开了一种如本文中所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物包括少于0.03重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯。

[0080] 在本发明的还另一个实施方式中,公开了一种如本文中所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物包括少于0.01重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯。

[0081] 在本发明的再另一个实施方式中,公开了一种如本文中所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物不包括2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯。

[0082] 本发明的还另一个实施方式公开了一种如本文中所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物既不包括任何交联促进剂也不包括任何防焦剂添加剂。在本文中将上下文中的所述交联促进剂理解为低分子量的交联促进剂。

[0083] 本发明的另一个实施方式公开了一种如本文中所述的用于降低经交联的聚合物组合物的电导率,即提供低电导率的经交联的聚合物组合物的方法,其中该方法包括在不存在任何交联促进剂或任何防焦剂添加剂的情况下进行交联。

[0084] 本发明的再另一个实施方式公开了一种如本文中所述的用于降低交联电力电缆的经交联的聚合物组合物的电导率的方法,其中该方法包括在不存在任何交联促进剂或任何防焦剂添加剂的情况下进行交联。

[0085] 本发明的另一个实施方式公开了一种如本文中所述的交联方法,其中该交联方法包括在不存在任何交联促进剂或任何防焦剂添加剂的情况下进行交联。

[0086] 在本发明的另一个实施方式中,公开了一种如本文中所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物为可交联聚合物组合物。

[0087] 本发明的另一个实施方式公开了一种经交联的聚合物组合物,其中所述经交联的聚合物组合物通过将如本文中所述的聚合物组合物进行交联而获得。

[0088] 本发明的再另一个实施方式公开了一种经交联的聚合物组合物,该经交联的聚合物组合物是以包括将如本文中所述的聚合物组合物暴露于固化步骤的方法获得的,在该固化步骤中所述聚合物组合物进行了交联。

[0089] 可以在众所周知的根据交联剂的类型选择的升高的温度下进行交联。比如通常温度高于150℃,诸如为160至350℃,然而并不限于此。

[0090] 本发明的另一个实施方式公开了一种经交联的聚合物组合物,其中将聚合物组合物暴露于固化步骤,在该固化步骤过程中,所述聚合物组合物的最高温度例如高于150℃,诸如为160至350℃,诸如低于280℃,诸如250℃或更低,或,例如180℃或更低。

[0091] 本发明的再另一个实施方式公开了一种经交联的聚合物组合物,其中将聚合物组合物暴露于固化步骤,在该固化步骤过程中,所述聚合物组合物的最高温度为270℃或更低,260℃或更低,250℃或更低,240℃或更低,230℃或更低,220℃或更低,210℃或更低,200℃或更低,190℃或更低,或,可选地,180℃或更低。

[0092] 本发明的还另一个实施方式公开了一种经交联的聚合物组合物,其中将聚合物组合物暴露于固化步骤,在该固化步骤过程中,所述聚合物组合物的最高温度为270℃或更

低, 265℃或更低, 260℃或更低, 255℃或更低, 250℃或更低, 245℃或更低, 240℃或更低, 235℃或更低, 230℃或更低, 225℃或更低, 220℃或更低, 215℃或更低, 210℃或更低, 205℃或更低, 200℃或更低, 195℃或更低, 190℃或更低, 185℃或更低, 或, 可选地, 180℃或更低。

[0093] 本发明的再另一个实施方式公开了一种经交联的聚合物组合物, 其中将聚合物组合物暴露于固化步骤, 在该固化步骤过程中, 所述聚合物组合物的最高温度为250℃或更低, 245℃或更低, 240℃或更低, 235℃或更低, 230℃或更低, 225℃或更低, 220℃或更低, 215℃或更低, 210℃或更低, 205℃或更低, 200℃或更低, 195℃或更低, 190℃或更低, 185℃或更低, 或, 可选地, 180℃或更低。

[0094] 本发明的另一个实施方式公开了一种经交联的聚合物组合物, 其中将聚合物组合物暴露于固化步骤, 在该固化步骤过程中, 所述聚合物组合物的最高温度为180℃或更低。

[0095] 本发明的还另一个实施方式公开了一种经交联的聚合物组合物, 其中将聚合物组合物暴露于固化步骤, 在该固化步骤中, 所述聚合物组合物的最高温度为至少150℃, 或, 可选地, 至少160℃。

[0096] 在另一个实施方式中, 本发明的经交联的聚合物组合物在交联后具有根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728采用差示扫描量热仪 (DSC) 确定的为40分钟或更短, 或可选地30分钟或更短的氧化诱导时间。

[0097] 在“测定方法”中描述了氧化诱导时间法ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728。

[0098] 在还另一个实施方式中, 本发明的经交联的聚合物组合物在交联之后具有根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728确定的为25分钟或更短, 22分钟或更短, 20分钟或更短, 18分钟或更短, 16分钟或更短, 15分钟或更短, 14分钟或更短, 12分钟或更短, 10分钟或更短, 9分钟或更短, 或, 可选地, 8分钟或更短的氧化诱导时间。

[0099] 本发明的另一个实施方式公开了一种如本文中所描述的经交联的聚合物组合物, 其中所述经交联的聚合物组合物具有根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728确定的为15分钟以下的氧化诱导时间。

[0100] 本发明的再另一个实施方式公开了一种如本文中所描述的经交联的聚合物组合物, 其中所述经交联的聚合物组合物具有根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728确定的为15分钟或更短, 14分钟或更短, 12分钟或更短, 10分钟或更短, 9分钟或更短, 或, 可选地, 8分钟或更短的氧化诱导时间。

[0101] 本发明的还另一个实施方式公开了一种如本文中所描述的经交联的聚合物组合物, 其中所述经交联的聚合物组合物具有根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728确定的为1至20, 2至20, 3至20, 或, 可选地, 4至20分钟的氧化诱导时间。

[0102] 本发明的还再另一个实施方式公开了一种如本文中所描述的经交联的聚合物组合物, 其中所述经交联的聚合物组合物具有根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728确定的为1至18, 2至18, 3至18, 或, 可选地, 4至18分钟的氧化诱导时间。

[0103] 本发明的另一个实施方式公开了一种如本文中所描述的经交联的聚合物组合物, 其中所述经交联的聚合物组合物具有根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728确定的为1至16, 2至16, 3至16, 或, 可选地, 4至16分钟的氧化诱导时间。

[0104] 本发明的再另一个实施方式公开了一种如本文中所描述的经交联的聚合物组合物, 其中所述经交联的聚合物组合物具有根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728确定的

为1至15,2至15,3至15,或,可选地,4至15分钟的氧化诱导时间。

[0105] 本发明的还另一个实施方式公开了一种如本文中所描述的经交联的聚合物组合物,其中所述经交联的聚合物组合物具有根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728确定的1至14,2至14,3至14,或,可选地,4至14分钟的氧化诱导时间。

[0106] 本发明的另一个实施方式公开了一种如本文中所描述的经交联的聚合物组合物,其中所述经交联的聚合物组合物具有根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728确定的1至12,2至12,3至12,或,可选地,4至12分钟的氧化诱导时间。

[0107] 本发明的再另一个实施方式公开了一种如本文中所描述的经交联的聚合物组合物,其中所述经交联的聚合物组合物具有根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728确定的1至10,2至10,3至10,或,可选地,4至10分钟的氧化诱导时间。

[0108] 本发明的还另一个实施方式公开了一种如本文中所描述的经交联的聚合物组合物,其中所述经交联的聚合物组合物具有根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728确定的1至9,2至9,3至9,或,可选地,4至9分钟的氧化诱导时间。

[0109] 本发明的另一个实施方式公开了一种如本文中所描述的经交联的聚合物组合物,其中所述经交联的聚合物组合物具有根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728确定的1至8,2至8,3至8,或,可选地,4至8分钟的氧化诱导时间。

[0110] 此外,当根据如在“测定方法”中所描述的DC电导率法进行测量时,本发明的经交联的聚合物组合物,或,可选地,本发明的电力电缆绝缘在交联之后具有45fS/m或更小的电导率。当根据如在“测定方法”中所描述的DC电导率法进行测量时,本发明的经交联的聚合物组合物,或,可选地,本发明的电力电缆绝缘在另一个实施方式中具有40fS/m或更小的电导率,在再另一个实施方式中具有从0.01至38fS/m的电导率,以及在还另一个实施方式中具有从0.5至35fS/m的电导率。

[0111] 在本发明的另一个实施方式中,如本文中所限定的并包含示例性亚组及其实施方式的本发明的经交联的聚合物组合物,或,可选地,本发明的电力电缆绝缘包括例如交联低密度聚乙烯(LDPE)聚合物,且当根据如在“测定方法”中所描述的DC电导率法进行测量时,具有0.01至45fS/m,例如,0.01至40fS/m,诸如0.01至38fS/m,例如,0.01至35fS/m的电导率,具有0.01至45fS/m,例如,0.01至40fS/m,诸如0.01至38fS/m,例如,0.01至35fS/m,0.1至45fS/m,例如,0.1至40fS/m,诸如0.1至38fS/m,例如,0.1至35fS/m,1至45fS/m,例如,1至40fS/m,诸如1至38fS/m,或,例如,1至35fS/m的电导率。

[0112] 因此,将本发明的经交联的聚合物组合物用于测定其各种性能。以下在“测定方法”中描述了在各种测定的每个测定中的交联聚合物的样品制备。

[0113] 本发明还涉及一种用于生产如本文中所限定的可交联和交联电力电缆,例如可交联和交联直流(DC)电力电缆的方法。

[0114] 如本文中对聚合物组合物或对其组分进行限定的上述性能、其它性能、变型和实施方式的其它示例性亚组类似地适用于本发明的用于降低电导率的方法,适用于本发明的电力电缆,例如适用于DC电力电缆。

[0115] 聚烯烃组分

[0116] 适用于聚合物组合物的聚烯烃组分的以下示例性实施方式、性能和亚组是可归纳的以使它们可以以任何顺序或组合使用以进一步限定聚合物组合物的示例性实施方式。而

且,明显的是给出的描述适用于交联前的聚烯烃。

[0117] 术语聚烯烃既指烯烃均聚物也指烯烃与一种以上共聚单体的共聚物。众所周知“共聚单体”是指可共聚的共聚单体单元。

[0118] 聚烯烃可以为适合作为电缆,诸如电力电缆的层(例如绝缘层)中的聚合物的任何聚烯烃,如任何常规聚烯烃。

[0119] 聚烯烃可以为诸如市售可得的聚合物或可以根据或类似于化学文献中所描述的已知聚合方法来制备。

[0120] 此外,聚烯烃可以适当地为以高压法制备的聚乙烯,例如,以高压法制备的低密度聚乙烯LDPE。LDPE聚合物的含义是众所周知的且在文献中有所记录。尽管术语LDPE是低密度聚乙烯的缩写,但是不将该术语理解为限制密度范围,而是涵盖了具有低、中和高密度的类似LDPE的高压(HP)聚乙烯。术语LDPE仅描述和区分了具有典型特征的HP聚乙烯的相比于在烯烃聚合催化剂的存在下制备的PE的性质,如不同的支化结构。

[0121] 作为所述聚烯烃的LDPE可以为乙烯的低密度均聚物(本文中称为LDPE均聚物)或乙烯与一种以上共聚单体的低密度共聚物(本文中称为LDPE共聚物)。LDPE共聚物的一种以上共聚单体可以适当地选自如本文中所限定的极性共聚单体、非极性共聚单体或选自极性共聚单体和非极性共聚单体的混合物。而且,作为所述聚烯烃的所述LDPE均聚物或LDPE共聚物可以任选地为不饱和的。

[0122] 作为用于用作所述聚烯烃的LDPE共聚物的极性共聚单体,可以使用含有羟基、烷氧基、羰基、羧基、醚基或酯基的共聚单体,或其混合物。在另一个实施方式中,将含有羧基和/或酯基的共聚单体用作所述极性共聚物。在还另一个实施方式中,LDPE共聚物的极性共聚单体选自丙烯酸酯(类)、甲基丙烯酸酯(类)或乙酸酯(类),或其任意混合物的组。如果存在于所述LDPE共聚物中,极性共聚单体可以例如选自丙烯酸烷基酯类、甲基丙烯酸烷基酯类或乙酸乙烯酯,或其混合物的组。在另一个实施方式中,所述极性共聚单体可以选自C₁-至C₆-丙烯酸烷基酯类、C₁-至C₆-甲基丙烯酸烷基酯类或乙酸乙烯酯。在再另一个实施方式中,所述极性LDPE共聚物为乙烯与C₁-至C₄-丙烯酸烷基酯(如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯或丙烯酸丁酯)、乙酸乙烯酯、或其任意混合物的共聚物。

[0123] 作为用于用作所述聚烯烃的LDPE共聚物的非极性共聚单体,可以使用不同于以上限定的极性共聚单体的共聚单体。在另一个实施方式中,非极性共聚单体不同于含有羟基、烷氧基、羰基、羧基、醚基或酯基的共聚单体。一组示例性的非极性共聚单体包括单不饱和(=一个双键)共聚单体,例如烯烃,诸如 α -烯烃,例如C₃至C₁₀ α -烯烃,诸如丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、苯乙烯、1-辛烯、1-壬烯;多不饱和(=多于一个双键)共聚单体;含有硅烷基团的共聚单体;或其任意混合物,可以适当地由单不饱和(=一个双键)共聚单体,例如烯烃,诸如 α -烯烃,例如C₃至C₁₀ α -烯烃,诸如丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、苯乙烯、1-辛烯、1-壬烯;多不饱和(=多于一个双键)共聚单体;含有硅烷基团的共聚单体;或其任意混合物组成。以下对关于不饱和LDPE共聚物的多不饱和共聚单体进行进一步描述。

[0124] 如果LDPE聚合物为共聚物,其适当地包括0.001至50重量%,例如,0.05至40重量%,诸如少于35重量%,例如,少于30重量%,诸如少于25重量%的一种以上的共聚单体。

[0125] 聚合物组合物,适当地其聚烯烃组分,例如LDPE共聚物可以任选地为不饱和的,即聚合物组合物,适当地聚烯烃,例如LDPE共聚物可以包括碳-碳双键。“不饱和”在本文中指

聚合物组合物,适当地聚烯烃含有(在聚合物组合物交联之前)总量为至少0.1/1000个碳原子;至少0.2/1000个碳原子;至少0.3/1000个碳原子或,可选地,至少0.4/1000个碳原子的碳-碳双键/1000个碳原子。

[0126] 众所周知,特别通过聚烯烃、低分子量(Mw)化合物(如交联促进剂或防焦剂添加剂),或其任意组合可以向聚合物组合物提供不饱和。双键的总量在本文中是指由已知并故意添加以有助于不饱和的来源所确定的双键。如果选择两种以上上述双键的来源用于提供不饱和,那么聚合物组合物中的双键的总量是指存在于双键来源中的双键的总数。明显的是对各个选定的来源使用用于校准的特征模型化合物以能够进行定量的红外(FTIR)测定。任何双键测量在交联前进行。

[0127] 如果聚合物组合物在交联前是不饱和的,那么合适的是,该不饱和至少来源于不饱和的聚烯烃组分。例如,不饱和聚烯烃为不饱和聚乙烯,诸如不饱和LDPE聚合物,例如不饱和LDPE均聚物或不饱和LDPE共聚物。当作为所述不饱和聚烯烃的LDPE聚合物中存在多不饱和共聚单体时,那么LDPE聚合物为不饱和LDPE共聚物。

[0128] 在本发明的一个实施方式中,术语“碳-碳双键的总量”由不饱和聚烯烃来限定,且如果没有另外声明是指来源于乙烯基、亚乙烯基和反式-亚乙烯基(如果存在)的双键的结合量。当然聚烯烃不必含有所有以上三种的双键。然而,将三种类型中的任何一种,当存在时,计算为“碳-碳双键的总量”。按照“测定方法”中所述对各个类型的双键的量进行测量。

[0129] 如果LDPE均聚物是不饱和的,那么不饱和可以诸如由链转移剂(CTA)(如丙烯),和/或由聚合条件提供。如果LDPE共聚物是不饱和的,那么不饱和可以由一种以上下述方式来提供:由转移剂(CTA)提供、由一种以上多不饱和共聚单体提供或由聚合条件提供。众所周知的是,所选择的聚合条件(如峰值温度和压力)可以对不饱和水平具有影响。在不饱和LDPE共聚物的情况下,适当的是乙烯与至少一种多不饱和共聚单体,以及任选地与其它共聚单体(如适当地选自丙烯酸酯或乙酸酯共聚单体的极性共聚单体)的不饱和LDPE共聚物。例如,不饱和LDPE共聚物为乙烯与至少多不饱和共聚单体的不饱和LDPE共聚物。

[0130] 适合用于不饱和聚烯烃的多不饱和共聚单体由例如具有至少8个碳原子和在其中至少一个为端基的非共轭双键之间具有至少4个碳原子的直链碳链组成,诸如所述多不饱和共聚单体为二烯,优选地为包括至少8个碳原子的二烯,第一个碳-碳双键为端基且第二个碳-碳双键与第一个碳-碳双键非共轭。示例性的二烯选自C₈至C₁₄非共轭的二烯或其混合物,诸如选自1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、1,13-十四碳二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、9-甲基-1,8-癸二烯、或其混合物。二烯例如选自1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、1,13-十四碳二烯、或其任意混合物,然而,不限于以上二烯。

[0131] 众所周知的是,诸如丙烯可以用作共聚单体或用作链转移剂(CTA),或者既用作共聚单体又用作链转移剂(CTA),由此其可以有助于C-C双键的总量,例如,有助于乙烯基的总量。因此,当还可以作为共聚单体的化合物(如丙烯)用作CTA以提供双键时,那么不将所述可共聚的共聚单体计算进共聚单体含量。

[0132] 如果聚烯烃(例如LDPE聚合物)是不饱和的,那么其具有诸如来源于乙烯基、亚乙烯基和反式-亚乙烯基(如果存在)的超过0.1/1000个碳原子;超过0.2/1000个碳原子;超过0.3/1000个碳原子;超过0.4/1000个碳原子或,可选地,超过0.5/1000个碳原子的碳-碳双键的总量。存在于聚烯烃中的碳-碳双键的量的上限没有限制且可以例如为小于5.0/1000

个碳原子,诸如,小于3.0/1000个碳原子。

[0133] 在诸如需要具有低过氧化物含量的较高交联水平的一些实施方式中,不饱和LDPE中的来源于乙烯基、亚乙烯基和反式-亚乙烯基(如果存在)的碳-碳双键的总量恰当地高于0.50/1000个碳原子,恰当地高于0.60/1000个碳原子。诸如如果需要高的电缆生产速度和/或想要最小化或避免诸如根据所需的最终应用和/或电缆生产方法发生的下垂问题和/或变形,那么该较高量的双键是合适的。本发明的与“低”过氧化物含量相结合的较高的双键含量在电缆实施方式中(如在DC电力电缆中)也是合适的,其中层(例如绝缘层)材料需要要求很高的机械性能和/或耐热性能。

[0134] 另外,聚烯烃为例如不饱和的并至少含有乙烯基且乙烯基的总量为例如高于0.01/1000个碳原子,诸如高于0.05/1000个碳原子,例如,高于0.08/1000个碳原子,和,诸如高于0.11/1000个碳原子。此外,乙烯基的总量为例如小于4.0/1000个碳原子。聚烯烃在交联前含有总量为例如超过0.20/1000个碳原子,诸如超过0.30/1000个碳原子,和,例如超过0.40/1000个碳原子的乙烯基。在一些实施方式中,例如在电力电缆中,诸如在DC电力电缆中,至少一层(例如绝缘层)包括LDPE聚合物(诸如LDPE共聚物),其含有总量为超过0.05/1000个碳原子的乙烯基。

[0135] 不饱和显示出进一步有助于低导电性能和机械性能的所述所需平衡。在本发明的一个实施方式中,聚合物组合物的聚烯烃为乙烯与至少一种多不饱和共聚单体(诸如如以上限定的二烯),以及任选地与其它共聚单体的不饱和LDPE共聚物,并具有如上所限定的来源于乙烯基、亚乙烯基和反式-亚乙烯基(如果存在)的碳-碳双键的总量,具有例如如上所限定的乙烯基的总量。所述不饱和LDPE共聚物对于用于降低例如电力电缆(诸如DC电力电缆)的绝缘层的经交联的聚合物组合物的电导率的方法是高度可用的。

[0136] 在导线和电缆(W&C)应用中通常和适当地,聚烯烃的密度,例如LDPE聚合物的密度高于860kg/m³。聚烯烃的密度,诸如LDPE聚合物、乙烯均聚物或共聚物的密度为例如不高于960kg/m³,且为诸如从900至945kg/m³。聚烯烃的MFR₂(2.16kg,190℃),例如,LDPE聚合物的MFR₂(2.16kg,190℃)为诸如从0.01至50g/10min,例如为从0.1至20g/10min,以及诸如为从0.2至10g/10min。

[0137] 因此,例如,在高压下通过自由基引发的聚合(称为高压(HP)自由基聚合)制备本发明的聚烯烃。HP反应器可以为诸如众所周知的管式反应器或高压反应器或管式反应器和高压反应器的混合。在本发明的一个实施方式中,HP反应器为管式反应器。聚烯烃为例如不饱和LDPE均聚物或乙烯与如上所限定的一种以上共聚单体的LDPE共聚物。通过本发明的方法可以获得LDPE聚合物提供了如本文中所限定的诸如有利的电学性能。高压(HP)聚合和调节方法条件以根据所需的最终应用进一步调节聚烯烃的其它性能是众所周知的并在文献中有所描述,且易于被技术人员利用。合适的聚合温度范围高达400℃(例如从80至350℃)以及压力从70MPa,例如100至400MPa,诸如从100至350MPa。至少可以在压缩阶段和/或在管式反应器之后对压力进行测量。可以在所有步骤期间的多个点对温度进行测量。

[0138] 分离之后,所获得的聚合物通常为聚合物熔体的形式,该聚合物熔体通常在与HP反应器系统连接排列的制粒部分(如制粒挤出机)中进行混合和制粒。任选地,可以将添加剂(如含硫抗氧化剂)以已知的方式添加进该混合器中以形成聚合物组合物。

[0139] 通过高压自由基聚合制备乙烯(共)聚合物的其它细节特别地可以在

Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第6卷(1986), 第383-410页和 Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: “Polyethylene: High-pressure, R. Klimesch, D. Littmann 和 F.-O. Mähling 第7181-7184页中找到。

[0140] 当制备乙烯的不饱和LDPE共聚物时, 那么, 众所周知, 根据不饱和LDPE共聚物所需的C-C双键的性质和量, 通过诸如在一种以上多不饱和共聚单体、链转移剂、工艺条件或其任意组合的存在下, 诸如采用单体(例如乙烯)和多不饱和共聚单体和/或链转移剂之间所需的进料比使乙烯聚合可以调节C-C双键含量。特别地WO 9308222描述了乙烯与多不饱和单体的高压自由基聚合。结果不饱和度可以沿聚合物链以无规共聚的方式均匀分布。又诸如WO 9635732描述了乙烯和某种类型的多不饱和 α, ω -二乙烯基硅氧烷类的高压自由基聚合。

[0141] 聚合物组合物

[0142] 在交联之前, 在含硫抗氧化剂的存在下, 聚合物组合物包括至少一种过氧化物, 其中所述聚合物组合物的熔体流动速率(MFR)为至少1.7, 并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯, 其中“至少一种”过氧化物含有至少一个-O-O-键。

[0143] 当然, 在将两种以上不同的过氧化物产物用于聚合物组合物中的情况下, 那么如以上、以下或在权利要求中所限定的-O-O-的量(摩尔)/千克聚合物组合物为各个过氧化物产物的-O-O-的量(摩尔)/千克聚合物组合物的总和。作为合适的有机过氧化物的非限制性实施例, 可以提及二-叔戊基过氧化物、2,5-二(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基-3-己炔、2,5-二(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷、过氧化叔丁基异丙苯、二(叔丁基)过氧化物、过氧化二异丙苯、4,4-双(叔丁基过氧基)-戊酸丁酯、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、叔丁基过氧基苯甲酸酯、过氧化二苯甲酰、双(叔丁基过氧异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酰)己烷、1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷、1,1-二(叔戊基过氧基)环己烷、或其任意混合物。另外, 过氧化物例如选自2,5-二(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷、二(叔丁基过氧异丙基)苯、过氧化二异丙苯、过氧化叔丁基异丙苯、二(叔丁基)过氧化物、或其混合物。此外, 过氧化物为诸如过氧化二异丙苯。

[0144] 另外, 在交联之前, 除了聚烯烃和过氧化物之外, 本发明的聚合物组合物还含有含硫抗氧化剂。

[0145] 而且, 在交联之前, 本发明的聚合物组合物含有少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯。

[0146] 此外, 在交联之前, 除了聚烯烃、过氧化物、含硫抗氧化剂和少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯之外, 本发明的聚合物组合物还可以含有其它组分, 如聚合物组分和/或添加剂, 如聚合物领域中所已知的, 示例性的添加剂如稳定剂、加工助剂、阻燃添加剂、水树阻燃添加剂、酸或离子清除剂、无机填充剂(S)和电压稳定剂。所使用的添加剂的量是常规的且对技术人员来说是众所周知的, 诸如如在本文中所描述的。

[0147] 基于聚合物组合物中存在的聚合物组分的总重量, 本发明的聚合物组合物通常包括至少50重量%, 例如至少60重量%, 诸如至少70重量%, 诸如至少75重量%, 例如从80至100重量%和, 例如从85至100重量%的聚烯烃。示例性的聚合物组合物由作为仅有的聚合物组分的聚烯烃组成。该表达是指聚合物组合物不含有其它聚合物组分, 而将聚烯烃作为

唯一的聚合物组分。然而,在本文中应当理解的是聚合物组合物可以包括不同于聚合物组分的符合如本文中已经描述的添加剂的其它组分,如添加剂,可以任选地以与载体聚合物的混合物(即以所谓的母料)来对其进行添加。

[0148] 聚合物组合物适当地由作为唯一的聚烯烃组分的在交联前可以任选地为不饱和的聚烯烃,例如聚乙烯,诸如LDPE均聚物或共聚物组成。

[0149] 本发明的最终用途和最终应用

[0150] 本发明的聚合物组合物在聚合物的各种各样的最终应用中是非常有用的。聚合物组合物的示例性的用途为在W&C应用中,例如在电力电缆的一层以上的层中。

[0151] 将电力电缆限定为在任何电压下操作,通常在高于1kV的电压下操作传递能量的电缆。应用于电力电缆的电压可以为交流电压(AC)、直流电压(DC)或瞬变电压(脉冲)。本发明的聚合物组合物非常适用于在高于320kV的电压下操作的电力电缆,该电缆涵盖高压(HV)和超高压(EHV)电力电缆,该EHV电缆在如本领域众所周知的甚至更高的电压下操作。以上术语具有众所周知的含义且由此表明该电缆的操作水平。针对HV DC和EHV DC电力电缆,在本文中将操作电压定义为地和高压电缆的导体之间的电压。通常HV DC电力电缆和EHV DC电力电缆在40kV以上的电压下,甚至在50kV以上的电压下操作。在本领域中将在非常高的电压下进行操作的电力电缆称为EHV DC电力电缆,其在实践中可以高达但不限于900kV。

[0152] 聚合物组合物非常适合用作用于AC或DC电力电缆,例如用于直流(DC)电力电缆,诸如用于在高于320kV的电压下操作的DC电力电缆,如众所周知的HV DC或EHV DC电力电缆的层材料,如以上限定。

[0153] 提供了可交联电力电缆,例如可交联DC电力电缆,该可交联电力电缆包括被一层以上的层,例如至少绝缘层,诸如至少内部半导体层、绝缘层和外部半导体层以这样的顺序围绕的导体,其中所述层的至少一层(例如绝缘层)包括聚合物组合物,该聚合物组合物包括可交联聚烯烃、对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量的过氧化物、对应于Y毫摩尔-OH/千克聚合物组合物的量的含硫抗氧化剂,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率(MFR)为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中X和Y如本文中所限定。

[0154] 电力电缆的绝缘层,例如DC电力电缆的绝缘层诸如包括如上所限定的所述可交联不饱和LDPE共聚物。

[0155] 术语“导体”在上下文中是指导体包括一个以上的导线。而且,电缆可以包括一种以上这样的导体。例如导体为电导体并包括一个以上金属导线。

[0156] 众所周知,电缆可以任选地包括其它层,诸如围绕绝缘层或外部半导体层(如果存在)的层,如屏蔽、外套层、其它保护层或其任意组合。

[0157] 本发明还提供了一种用于生产如上或在权利要求中所限定的电力电缆,例如可交联电力电缆,诸如可交联DC电力电缆,例如可交联HV DC或EHV DC电力电缆的方法,该电缆包括被一层以上的层,例如至少绝缘层,诸如至少内部半导体层、绝缘层和外部半导体层以这样的顺序围绕的导体,其中该方法包括将一层以上的层涂敷到导体上的步骤,其中至少一层(例如绝缘层)包括本发明的可交联聚合物组合物,本发明的可交联聚合物组合物包括聚烯烃、对应于X毫摩尔-0-0-/千克聚合物组合物的量的过氧化物、对应于Y毫摩尔-

OH/千克聚合物组合物的量的含硫抗氧化剂,且其中所述聚合物组合物的熔体流动速率(MFR)为至少1.7,并存在少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,其中X和Y如本文中所限定。

[0158] 在本发明的电力电缆的生产方法的一个实施方式中,可交联电力电缆通过如下步骤生产:

[0159] (a) 提供并在挤出机中混合(例如熔融混合)如本文中所限定的本发明的所述可交联聚合物组合物,

[0160] (b) 例如通过(共)挤出至少将由步骤(a)获得的聚合物组合物的熔体混合物涂敷于导体上以形成一层以上的层,诸如至少绝缘层,和

[0161] (c) 任选地使所述至少一层中的,诸如绝缘层中的本发明的至少聚合物组合物交联。

[0162] 例如,在该实施方式中,生产了本发明的包括被内部半导体层、绝缘层和外部半导体层以这样的顺序围绕的导体的可交联DC电力电缆,诸如可交联HV DC电力电缆,其中该方法包括以下步骤

[0163] (a)

[0164] -提供并在挤出机中混合(例如熔融混合)可交联的第一半导体组合物,该可交联的第一半导体组合物包括用于内部半导体层的聚合物、炭黑和任选地其它组分,

[0165] -提供并在挤出机中混合(例如熔融混合)本发明的用于绝缘层的可交联聚合物组合物,

[0166] -提供并在挤出机中混合(例如熔融混合)第二半导体组合物,其为诸如可交联的并包括用于外部半导体层的聚合物、炭黑和任选地其它组分,

[0167] (b) 例如通过共挤出在导体上涂敷

[0168] -由步骤(a)获得的第一半导体组合物的熔体混合物以形成内部半导体层,

[0169] -由步骤(a)获得的本发明的聚合物组合物的熔体混合物以形成绝缘层,和

[0170] -由步骤(a)获得的第二半导体组合物的熔体混合物以形成外部半导体层,和

[0171] (c) 任选地在交联条件下对所获得的电缆的绝缘层的聚合物组合物、内部半导体层的半导体组合物和外部半导体层的半导体组合物中的一种或多种,例如至少绝缘层的聚合物组合物,诸如绝缘层的聚合物组合物、内部半导体层的半导体组合物和外部半导体层的半导体组合物进行交联。

[0172] 第一和第二半导体组合物的聚合物为例如如有关于本发明的聚合物组合物所描述的聚烯烃。

[0173] 另外,第一和第二半导体组合物的炭黑可以为任何导电的炭黑。炭黑可以适当地具有一种或多种以下性能:a)至少5nm的根据ASTM D3849-95a定义为数均粒径的一次粒径,b)根据ASTM D1510的至少30mg/g的碘值,c)根据ASTM D2414测量的至少30ml/100g的吸油值。合适的炭黑的非限制性示例包含炉黑和乙炔黑。

[0174] 炉黑的组的一个示例具有28nm以下的一次粒径。将平均一次粒径定义为根据ASTMD3849-95a测量的数均粒径。这种类型的炉黑可以例如具有根据ASTM D1510的在60和300mg/g之间的碘值。另外,根据ASTM D2414可以测量的(这种类型的)吸油值可以例如在50和225ml/100g之间,诸如在50和200ml/100g之间。

[0175] 炉黑的组的另一个示例具有大于28nm的一次粒径。平均一次粒径定义为根据ASTMD3849-95的数均粒径。这种类型的炉黑可以例如具有根据ASTM D1510的在30和200mg/g之间的碘值。另外,根据ASTM D2414测量的(这种类型的)吸油值可以诸如在80和300ml/100g之间。

[0176] 其它合适的炭黑可以通过任何其它方法来制备或可以对其它合适的炭黑进行进一步地处理。对所述第一和第二半导体组合物合适的炭黑可以例如以它们的清洁度为特征。因此,其合适的炭黑的组可以具有根据ASTM D1506测量的少于0.2重量%的灰分含量、根据ASTM D1514的少于30ppm的325目的筛渣和具有根据ASTM D1619的少于1重量%的总硫。

[0177] 炉炭黑是在炉型反应器中生产的众所周知的炭黑类型的公认术语。作为炭黑、其制备方法和反应器的示例,参见诸如Cabot的EP629222、US4391789、US3922335和US3401020。可以提及在ASTM D 1765-98b中描述的商业炉炭黑的等级特别是N351、N293和N550作为示例。

[0178] 炉炭黑通常不同于乙炔炭黑,乙炔炭黑为可能适合用于半导体组合物的另一种合适的炭黑类型。诸如如在US4340577中所述,以乙炔黑方法通过乙炔和不饱和烃类的反应生产乙炔炭黑。合适的乙炔黑的组可以具有大于20nm,诸如20至80nm的粒径。平均一次粒径定义为根据ASTM D3849-95a的数均粒径。另外,该类型的合适的乙炔黑具有根据ASTMD1510的在30至300mg/g,诸如30至150mg/g之间的碘值。此外,(这种类型的)吸油值可以例如在80至300ml/100g,诸如100至280ml/100g之间且这是根据ASTM D2414测量的。乙炔黑是公认的术语且是众所周知的以及诸如被Denka采用。

[0179] 而且,所述第一和第二半导体组合物可以例如为相同的。

[0180] 熔融混合是指在高于所获得的混合物的至少主要聚合物组分的熔点的条件下进行的混合且通常在比聚合物组分的熔点或软化点高至少10至15℃的温度下进行。

[0181] 术语“(共)挤出”在本文中是指在两层或更多层的情况下,可以在单独的步骤中挤出所述层,或可以在相同的挤出步骤中共挤出所述层的至少两层或所有层,如本领域中众所周知的。术语“(共)挤出”在本文中还指利用一个以上挤出机机头同时形成该层的全部或部分。在采用超过一个挤出机机头形成层的情况下,那么比如,可以采用两个挤出机机头挤出层,第一个挤出机机头用于形成内部半导体层和绝缘层的内部,且第二个挤出机机头用于形成外绝缘层和外部半导体层。

[0182] 众所周知,可以在电缆生产工艺之前或过程中生产本发明的聚合物组合物和任选的且示例性的第一和第二半导体组合物。而且,在引入电缆生产工艺的(熔融)混合步骤a)之前,本发明的聚合物组合物和任选的且示例性的第一和第二半导体组合物可以各自独立地包括其部分或全部组分。

[0183] 本发明提供的聚合物组合物的混合步骤(a)和示例性的第一和第二半导体组合物的混合步骤(a)例如在电缆挤出机中进行。电缆生产工艺的步骤a)可以任选地包括诸如连接并在电缆生产线的电缆挤出机之前布置的混合器中的单独的混合步骤。在先前的单独的混合器中的混合可以通过具有或不具有组分的外部加热(用外源进行加热)的混合来进行。在电缆生产过程中,将本发明的聚合物组合物和任选的且示例性的第一和第二半导体组合物的过氧化物、含硫抗氧化剂、少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯和部分或全

部的任选其它组分(如其它添加剂)加入聚烯烃情况下,那么可以在混合步骤(a)过程中的任何阶段(诸如在电缆挤出机之前的任选的单独的混合器处或在电缆挤出机的任何位置)进行该添加。过氧化物、含硫抗氧化剂、少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯和任选的添加剂的添加可以本身适当地以液体形式,或以众所周知的母料,以及在混合步骤(a)过程中的任何阶段同时进行或单独进行。

[0184] 在本发明的一个实施方式中,在将过氧化物、含硫抗氧化剂、少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯和例如以及任选的其它组分(如添加剂)用于电缆生产方法中和其生产线中之前,其已经至少存在于聚合物组合物中。在将球粒提供给该方法的步骤(a)之前,可以将过氧化物、含硫抗氧化剂和少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯提供给聚烯烃或聚合物组合物的球粒。可以将过氧化物、含硫抗氧化剂和少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯例如与聚烯烃和任选的其它组分一起进行诸如熔融混合,然后对熔融混合物进行制粒,或例如可以将熔融混合物加入(诸如浸入)聚烯烃或聚合物组合物的固体球粒中。例如以液态加入过氧化物、含硫抗氧化剂和少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,即它们在环境温度下为液体形式,或在高于其熔点或玻璃化转变点的条件下对其进行预加热或将它们溶解在载体介质中,如技术人员众所周知的。在该实施方式中,可以如以上针对过氧化物、含硫抗氧化剂和少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯的描述进行任选的添加剂的添加。

[0185] 当提供给电缆生产方法时,可以例如以粉末、颗粒或球粒的形式使用聚合物组合物和任选的第一和第二半导体组合物。球粒可以为任何尺寸和形状。

[0186] 另外,聚合物组合物的熔体混合物可以例如从熔融混合步骤获得,由作为唯一的聚合物组分的本发明的聚烯烃组成。可以将任选的且示例性的添加剂本身或作为与载体聚合物的混合物(即以所谓的母料的形式)加入聚合物组合物。

[0187] 在电缆生产方法的一个实施方式中,生产了可交联电力电缆,诸如可交联DC电力电缆,例如可交联HV DC电力电缆,其中绝缘层包括本发明的聚合物组合物,本发明的聚合物组合物包括如本文中给定量的可交联聚烯烃,任选地,和诸如不饱和LDPE均聚物或共聚物,和过氧化物、含硫抗氧化剂和少于0.05重量%的2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,然后在步骤c)中在交联条件下将获得的电缆的绝缘层中的可交联聚烯烃进行交联。例如,在该实施方式中,生产了交联电力电缆,例如交联DC电力电缆,诸如交联HV DC电力电缆,该交联电力电缆包括被内部半导体层、绝缘层,以及任选地,和诸如外部半导体层围绕的导体,该内部半导体层包括第一半导体组合物,例如由第一半导体组合物组成,该绝缘层包括如以上限定的本发明的聚合物组合物,例如由如以上限定的本发明的聚合物组合物组成,该外部半导体层包括第二半导体组合物,例如由第二半导体组合物组成,其中至少绝缘层的聚合物组合物,任选地和,诸如内部和分别地外部半导体层的第一和第二半导体组合物的至少一种,例如二者在步骤(c)中的交联条件下进行交联。在如以上或以下权利要求中所限定的量的过氧化物的存在下进行绝缘层的聚合物组合物的交联,且任选的内部半导体的第一半导体组合物的交联在交联剂的存在下,例如在自由基生成剂的存在下进行,其诸如为过氧化物。

[0188] 交联剂已经存在于引入交联步骤c)之前的或在交联步骤期间引入的任选的第一和第二半导体组合物中。将过氧化物例如用作所述任选的第一和第二半导体组合物的交联

剂且在将组合物用于如上所述的电缆生产方法中之前将过氧化物诸如包括在半导体组合物的球粒中。

[0189] 可以在如本文中已经描述的温度(即所述聚合物组合物在固化步骤中的最高温度)下进行交联,在该步骤中聚合物组合物进行交联。

[0190] 加工温度和加工设备在本领域中是众所周知的,诸如常规的混合器和挤出机(如单螺杆挤出机或双螺杆挤出机)适合用于本发明的方法。

[0191] 本发明进一步提供了一种交联电力电缆,例如交联DC电力电缆,诸如交联HV DC或EHV DC电力电缆,该交联电力电缆包括被一层以上的层,诸如至少被绝缘层,诸如至少被内部半导体层、绝缘层和外部半导体层以这样的顺序围绕的导体,其中至少绝缘层包括如以上或在权利要求中所限定的经交联的聚合物组合物或者其任意亚组或实施方式。任选地,内部半导体组合物和外部半导体组合物之一或二者(例如二者)也进行交联。

[0192] 当然,在本发明的电缆的至少一个电缆层中(例如绝缘层中)使用的本发明的聚合物组合物当交联时具有如本文所限定的有利的性能。

[0193] 本发明还提供了如以上或在权利要求中所限定的聚合物组合物,或其任意示例性亚组或实施方式在交联电力电缆,诸如交联(DC)电力电缆,例如交联HV DC或EHV DC电力电缆的至少一层,例如至少绝缘层中的用途,该交联电力电缆包括被至少一层,诸如至少内部半导体层、绝缘层和外部半导体层以这样的顺序围绕的导体。

[0194] 本发明还提供了如以上或在权利要求中所限定的聚合物组合物,或其任意示例性亚组或实施方式用于生产交联电力电缆,诸如交联(DC)电力电缆,例如交联HV DC或EHV DC电力电缆的至少一层,例如至少绝缘层的用途,该交联电力电缆包括被至少一层,诸如至少内部半导体层、绝缘层和外部半导体层以这样的顺序围绕的导体。

[0195] 当从电缆的绝缘层的横截面进行测量时,电力电缆,例如DC电缆,诸如HV DC或EHVDC电力电缆的绝缘层的厚度通常为2mm以上,例如至少3mm,诸如至少5至100mm,例如从5至50mm。

[0196] 测定方法

[0197] 除非在描述或实验部分另有说明,以下方法用于性能测定。

[0198] 重量%:%按重量计

[0199] 氧化诱导时间(OIT)法

[0200] 根据ASTM-D3895、ISO/CD 11357和EN 728采用差示扫描量热仪(DSC)进行OIT试验。在室温下将待试验的直径为5mm且重量为5-6mg的材料(即本发明的经交联的聚合物组合物)的圆形样品引入DSC,并将样品在氮气氛围中加热至200℃(20℃/min)。在200℃等温稳定5分钟后,将气体从氮气变为氧气。氧气的流速与氮气相同,50ml/min。在这些条件下,稳定剂随时间的推移而消耗直到其被完全耗尽。此时,聚合物样品(即本发明的经交联的聚合物组合物)降解或氧化,释放额外的热量(放热反应)。

[0201] 将氧化诱导时间(OIT)定义为从氧气打开至当稳定剂被耗尽时发生的放热反应开始出现拐点所测量的时间。因此OIT是材料热稳定性的量度。对各个条件进行平行测量并计算平均值。

[0202] 溶体流动速率

[0203] 根据ISO 1133测定熔体流动速率(MFR)并以g/10min表示。MFR是聚合物的流动性,

且因此是加工性的指示。熔体流动速率越高,聚合物的粘度越低。MFR是在190℃下对聚乙烯类进行的测定并可以在不同的负载如2.16kg (MFR₂) 或21.6kg (MFR₂₁) 下进行测定。

[0204] 密度

[0205] 根据ISO 1183-2测量密度。根据ISO 1872-2表3Q进行样品制备(压塑)。

[0206] 共聚单体含量

[0207] a) 通过NMR光谱对线型低密度聚乙烯和低密度聚乙烯中的 α -烯烃含量进行定量:

[0208] 在基本分配后通过定量¹³C核磁共振(NMR)光谱测定共聚单体含量(J.Randall JMS-Rev.Macromol.Chem.Phys.,C29(2&3),201-317(1989))。对实验参数进行调整以确保对该特定任务的定量光谱的测量。

[0209] 具体地采用液态的NMR光谱,使用Bruker AvanceIII 400光谱仪。通过在140℃下利用加热块和旋转管炉在10mm样品管中将约0.200g的聚合物溶解在2.5ml的氘代四氯乙烯中来制备均相样品。采用以下采集参数记录具有NOE(功率门限)的质子解耦¹³C单脉冲NMR光谱:90度的翻转角,4次虚拟扫描,4096个瞬态,1.6s的采集时间,20kHz的光谱宽度,125℃的温度,两级WALTZ质子解耦方案和3.0s的松弛延迟。采用以下工艺参数对形成的FID进行处理:对32K数据点零填充并采用高斯窗函数切趾;采用局限于感兴趣的区域的五阶多项式进行自动零阶和一阶相位校正和自动基线校正。

[0210] 基于本领域公知的方法采用代表性位点的信号积分的简单校正比对数量进行计算。

[0211] b) 低密度聚乙烯中极性共聚单体的共聚单体含量

[0212] (1) 含有>6重量%的极性共聚单体单元的聚合物

[0213] 基于用定量核磁共振(NMR)光谱进行校准的傅里叶变换红外光谱(FTIR)测定以已知方式测定共聚单体含量(重量%)。以下为示例性测定乙烯丙烯酸乙酯、乙烯丙烯酸丁酯和乙烯丙烯酸甲酯的极性共聚单体含量。制备聚合物的薄膜样品用于FTIR测量:以>6重量%的量,对于乙烯丙烯酸丁酯和乙烯丙烯酸乙酯采用0.5-0.7mm的厚度且对于乙烯丙烯酸甲酯采用0.10mm的膜厚度。利用Specac薄膜压机在150℃,大约5吨下对薄膜压制1-2分钟,然后用冷水以不受控的方式进行冷却。对所得到的薄膜样品的精确厚度进行测定。

[0214] 用FTIR分析之后,对待分析的峰绘制吸光度模式的基线。用聚乙烯的吸收峰对共聚单体的吸收峰进行归一化(诸如丙烯酸丁酯和丙烯酸乙酯在3450cm⁻¹处的峰高除以聚乙烯在2020cm⁻¹处的峰高)。以文献中很好地记载的说明如下的常规方式进行NMR光谱校准程序。

[0215] 为了测定丙烯酸甲酯的含量,制备了0.10mm厚的薄膜样品。分析后,在3455cm⁻¹处的丙烯酸甲酯的峰的最大吸光度减去在2475cm⁻¹处的基线的吸光度值($A_{\text{丙烯酸甲酯}} - A_{2475}$)。然后在2660cm⁻¹处的聚乙烯峰的最大吸收峰减去在2475cm⁻¹处的基线的吸光度值($A_{2660} - A_{2475}$)。然后以文献中很好地记载的常规方式计算($A_{\text{丙烯酸甲酯}} - A_{2475}$)和($A_{2660} - A_{2475}$)之间的比。

[0216] 通过计算可以将重量%转化为摩尔%。这在文献中有很好地记载。

[0217] 通过NMR光谱对聚合物中的共聚物含量进行定量

[0218] 在基本分配后通过定量核磁共振(NMR)光谱测定共聚单体含量(诸如“NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives”,A.J.Brandolini和D.D.Hills,2000,Marcel Dekker,Inc.NewYork)。对实验参数进行调整以确保对该特定任务的定量光谱的测

量(诸如“200and MoreNMR Experiments:A Practical Course”,S.Berger和S.Braun, 2004,Wiley-VCH,Weinheim)。以本领域公知的方式采用代表性位点的信号积分的简单校正比对数量进行计算。

[0219] (2) 含有6重量%以下的极性共聚单体单元的聚合物

[0220] 基于用定量核磁共振(NMR)光谱进行校准的傅里叶变换红外光谱(FTIR)测定以已知方式测定共聚单体含量(重量%)。以下为示例性测定乙烯丙烯酸丁酯和乙烯丙烯酸甲酯的极性共聚单体含量。对于FT-IR测量,如以上在方法1)中所描述的,制备了0.05至0.12mm厚的薄膜样品。对所得到的薄膜样品的精确厚度进行测定。

[0221] 用FT-IR分析之后,对待分析的峰绘制吸光度模式的基线。共聚单体(诸如对于在 1164cm^{-1} 处的丙烯酸甲酯和 1165cm^{-1} 处的丙烯酸丁酯)的峰的最大吸光度减去 1850cm^{-1} 处的基线的吸光度值($A_{\text{极性共聚单体}} - A_{1850}$)。然后在 2660cm^{-1} 处的聚乙烯峰的最大吸收峰减去在 1850cm^{-1} 处的基线的吸光度值($A_{2660} - A_{1850}$)。然后计算($A_{\text{极性共聚单体}} - A_{1850}$)和($A_{2660} - A_{1850}$)之间的比。以很好地记载于文献中的,如以上在方法1)中所描述的常规方式进行NMR光谱校正程序。

[0222] 通过计算可以将重量%转化为摩尔%,如何做到这一点在文献中有很好地记载。

[0223] PENT(Pennsylvania切口试验)根据具有一些修改的ISO 16241:2005采用Pennsylvania切口试验(PENT)评估耐慢速裂纹增长性能。

[0224] 根据下列程序制备各个材料的压塑基板。在 180°C 在封闭的模具中将颗粒加热15分钟而没有压力。将加热关掉并施加1.7MPa的标称压力12.5小时,同时使样品和模具自然冷却。

[0225] • 试验件尺寸:60mm×25mm×10mm

[0226] • 主要切口:3.5mm深

[0227] • 侧切口:0.7mm深

[0228] • 试验件的试验温度: 70°C

[0229] • 试验应力(对非切口截面面积的计算):2.0MPa

[0230] • 每种材料2个试验件

[0231] • 记录失效时间,并计算2个试验件的平均值。

[0232] 采用TA仪器Q2000用DSC测量结晶度和熔融温度。所采用的温度程序为起始于 30°C ,加热至 180°C ,在 180°C 下等温2分钟,然后冷却至 -15°C ,在 -15°C 下等温2分钟,然后加热至 180°C 。加热和冷却速率是 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0233] 交联的样品全部在 180°C 下交联10分钟,然后在 70°C 下在真空中过夜脱气以在结晶前除去全部的过氧化物副产物,并测量熔融温度。

[0234] 熔融温度, T_m ,为流向样品的热流为其最大值处的温度。

[0235] PE的结晶度(结晶度%, $=100 \times \Delta H_f / \Delta H_{100\%}$ 其中 $\Delta H_{100\%}$ (J/g))为290.0(L.Mandelkem,Macromolecular Physics,第1-3卷,Academic Press,New York 1973,1976&1980)。结晶度的评估从 20°C 开始进行。

[0236] DC电导率法

[0237] 由测试聚合物组合物的球粒压缩成型基板。最终的基板由测试的聚合物组合物组成并具有1mm的厚度和260mm的直径。

[0238] 通过在130℃和20MPa下进行压塑600s来制备最终的基板。此后升高温度且温度在5分钟后达到180℃或250℃。然后将温度在180℃或250℃保持恒定1000s,在该过程中通过存在于测试聚合物组合物中的过氧化物使基板完全交联。最后采用15℃/min的冷却速率使温度降低直到达到室温,此时压力被释放。

[0239] 将高压电源连接至上电极以在测试样品上施加电压。用静电计/皮可安培计测量所产生的通过样品的电流。测量电池为具有放置在加热炉内的黄铜电极用干燥的压缩空气流通以保持恒定的湿度水平的三电极体系。

[0240] 测量电极的直径为100mm。已作出预防措施以避免从电极的圆边产生飞弧。

[0241] 施加的电压为30kV DC,这意味着平均电场为30kV/mm。温度为70℃。在持续24小时的整个实验过程中记录通过基板的电流。用24小时后的电流计算绝缘的电导率。

[0242] 这种方法和用于电导率测量的测量设备的示意图已经在以下发表的出版物中进行了详细描述:

[0243] • Nordic Insulation Symposium 2009 (Nord-IS 09), Gothenburg, Sweden, 6月15-17日, 2009, 第55-58页: Olsson等人, “Experimental determination of DC conductivity for XLPE insulation”。

[0244] • Nordic Insulation Symposium 2013 (Nord-IS 13), Trondheim, Norway, 6月9-12日, 2013, 第161-164页: Andersson等人, “Comparison of test setups for high field conductivity of HVDC insulation materials”。

[0245] 用于测量聚合物组合物中或聚合物中的双键的量的方法

[0246] A) 通过IR光谱对碳-碳双键的量进行定量

[0247] 采用定量的红外 (IR) 光谱以对碳-碳双键 (C=C) 的量进行量化。通过事先确定有代表性的已知结构的低分子量模型化合物中的C=C官能团的摩尔消光系数来实现校准。

[0248] 通过下式将这些基团各自的量 (N) 定义为每一千个总碳原子的碳-碳双键的数目 (C=C/1000C):

[0249]
$$N = (A \times 14) / (E \times L \times D)$$

[0250] 其中A为定义为峰高的最大吸光度, E为所讨论的基团的摩尔消光系数 ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$), L为薄膜厚度 (mm) 以及D为材料的密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

[0251] 通过对各个含C=C的组分进行N的求和可以计算每一千个总碳原子的C=C键的总量。

[0252] 对于聚乙烯样品, 采用FTIR光谱仪 (Perkin Elmer 2000) 以 4cm^{-1} 的分辨率对压塑薄 (0.5-1.0mm) 膜记录固态红外光谱并以吸收模式对固态红外光谱进行分析。

[0253] 采用910和960 cm^{-1} 之间的C=C-H面外弯曲的吸收进行所有定量。吸收的特定波数取决于含不饱和的种类的化学结构。

[0254] 1) 除了具有>0.4重量%的极性共聚单体的聚乙烯共聚物, 包括聚乙烯均聚物和共聚物的聚合物组合物

[0255] 针对聚乙烯, 对三种类型的含有C=C的官能团进行了量化, 各个类型具有特征吸收并将各个类型校准为不同模型的化合物, 形成各自不同的消光系数:

[0256] • 基于1-癸烯[癸-1-烯]通过910 cm^{-1} 的乙烯基 (R-CH=CH₂), 产生 $E = 13.131 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$

[0257] • 基于2-甲基-1-庚烯[2-甲基庚-1-烯]通过 888cm^{-1} 的亚乙烯基($\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$),产生 $E=18.241 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$

[0258] • 基于反式-4-癸烯[(E)-癸-4-烯]通过 965cm^{-1} 的反式-亚乙烯基($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$),产生 $E=15.141 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$

[0259] 对于具有 <0.4 重量%的极性共聚单体的聚乙烯均聚物或共聚物,在约 980 和 840cm^{-1} 之间采用线性基线校正。

[0260] 2) 包括具有 >0.4 重量%的极性共聚单体的聚乙烯共聚物的聚合物组合物

[0261] 针对具有 >0.4 重量%的极性共聚单体的聚乙烯共聚物,对两种类型的含有 $\text{C}=\text{C}$ 的官能团进行了量化,各个类型具有特征吸收并将各个类型校准为不同模型的化合物,形成各自不同的消光系数:

[0262] • 基于1-癸烯[癸-1-烯]通过 910cm^{-1} 的乙烯基($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$),产生 $E=13.131 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$

[0263] • 基于2-甲基-1-庚烯[2-甲基庚-1-烯]通过 888cm^{-1} 的亚乙烯基($\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$),产生 $E=18.241 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$

[0264] EBA:

[0265] 对于聚(乙烯-共-丙烯酸丁酯)(EBA)体系,在约 920 和 870cm^{-1} 之间采用线性基线校正。

[0266] EMA:

[0267] 对于聚(乙烯-共-丙烯酸甲酯)(EMA)体系,在约 930 和 870cm^{-1} 之间采用线性基线校正。

[0268] 3) 包括不饱和和低分子量分子的聚合物组合物

[0269] 对于含有低分子量的体系,采用低分子量种类自身中的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收的摩尔消光系数进行含 $\text{C}=\text{C}$ 的类型的直接校准。

[0270] B) 通过IR光谱进行摩尔消光系数的定量

[0271] 根据ASTM D3124-98和ASTM D6248-98中给定的程序测定摩尔消光系数。采用配备有 0.1mm 路径长度的液体池的FTIR光谱仪(Perkin Elmer 2000)在 4cm^{-1} 的分辨率下记录液态红外光谱。

[0272] 通过下式将摩尔消光系数(E)确定为 $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$:

[0273] $E=A/(C \times L)$

[0274] 其中A为定义为峰高的最大吸光度,C为浓度($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)以及L为液体池厚度(mm)。

[0275] 至少使用三份 $0.18\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的二硫化碳(CS_2)中的溶液并确定摩尔消光系数的平均值。对于a,w-二乙烯基硅氧烷类,将摩尔消光系数假设为可与<此处插入小分子>的摩尔消光系数相比较。

[0276] 用于测定聚合物组合物中或聚合物中的双键的量的方法的可选描述

[0277] 通过IR光谱对碳-碳双键的量进行定量

[0278] 采用定量的红外(IR)光谱以对碳-碳双键($\text{C}=\text{C}$)的量进行量化。具体地采用固态透射FTIR光谱(Perkin Elmer 2000)。通过事先确定有代表性的已知结构的低分子量模型化合物中的 $\text{C}=\text{C}$ 官能团的摩尔消光系数来实现校准。

[0279] 根据下式将给定的含有 $\text{C}=\text{C}$ 官能团的种类的量(N)定义为每一千个总碳原子的

碳-碳双键的数目 ($C=C/1000C$) :

$$[0280] \quad N = (A \times 14) / (E \times L \times D)$$

[0281] 其中A为定义为峰高的最大吸光度,E为所讨论的基团的摩尔消光系数 ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$),L为薄膜厚度 (mm) 以及D为材料的密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

[0282] 对于含有不饱和的体系,考虑三种类型的含有 $C=C$ 的官能团,各自具有特征性的 $C=C-H$ 面外弯曲振动模式,并将各个类型校准为不同模型的化合物,形成各自不同的消光系数:

[0283] • 基于1-癸烯[癸-1-烯]通过在约 910cm^{-1} 处的乙烯基 ($R-CH=CH_2$),产生 $E=13.131 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$

[0284] • 基于2-甲基-1-庚烯[2-甲基庚-1-烯]通过在约 888cm^{-1} 处的亚乙烯基 ($RR' C=CH_2$),产生 $E=18.241 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$

[0285] • 基于反式-4-癸烯[(E)-癸-4-烯]通过在约 965cm^{-1} 处的反式-亚乙烯基 ($R-CH=CH-R'$),产生 $E=15.141 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$

[0286] 该吸收的特定波数取决于种类的特定化学结构。当处理非脂肪族不饱和基团时,将摩尔消光系数取为与它们相关的脂肪族不饱和基团的摩尔消光系数相同,如采用脂肪族小分子类似物所测定。

[0287] 根据ASTM D3124-98和ASTM D6248-98中给定的程序测定摩尔消光系数。采用配备有0.1mm路径长度的液体池的FTIR光谱仪(Perkin Elmer 2000)在 4cm^{-1} 的分辨率下对标准溶液记录液态红外光谱。通过下式将摩尔消光系数(E)测定为 $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$:

$$[0288] \quad E = A / (C \times L)$$

[0289] 其中A为定义为峰高的最大吸光度,C为浓度 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 以及L为液体池厚度 (mm)。至少使用三份 $0.18\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的二硫化碳(CS_2)中的溶液并确定摩尔消光系数的平均值。

[0290] 实验部分

[0291] 制备本发明的示例和对比示例的聚合物

[0292] 所有的聚合物为在高压反应器中制备的低密度聚乙烯。至于CTA进料,诸如PA含量可以给定为升/小时或 kg/h 且利用0,807千克/升的PA的密度来重新计算可以转化为任一单位。

[0293] LDPE1:

[0294] 在5级预压缩机中和2级超级压缩机中对具有回收的CTA的乙烯进行压缩,其中将中间体冷却至达到约2628巴的初始反应压力。压缩机总吞吐量为约30吨/小时。在压缩机区域,一起添加约4.9升/小时的丙醛(PA,CAS号:123-38-6)与作为链转移剂的约81千克丙烯/小时以维持 $1.89\text{g}/10\text{min}$ 的MFR。在这里还将1,7-辛二烯以 27kg/h 的量加入反应器。在内径为约40mm且全长为1200米的前进料双区管式反应器的预热段将被压缩的混合物加热至 157°C 。刚在预热器之后注入足量的溶于异十二烷中的市售可得过氧化物自由基引发剂的混合物以使放热聚合反应达到约 275°C 的峰值温度,之后将其冷却至约 200°C 。随后的第二次峰值反应温度为 264°C 。通过启动阀(kick valve)对反应混合物进行减压,对反应混合物进行冷却并从未反应的气体中分离聚合物。

[0295] LDPE2:

[0296] 在5级预压缩机中和2级超级压缩机中对具有回收的CTA的乙烯进行压缩,其中将

中间体冷却至达到约2904巴的初始反应压力。压缩机总吞吐量为约30吨/小时。在压缩机区域,添加约105千克丙烯/小时作为链转移剂以维持1.89g/10min的MFR。这里还将62kg/h的量的1,7-辛二烯加入反应器。在内径为约40mm且全长为1200米的前进料三区管式反应器的预热段将被压缩的混合物加热至159℃。刚在预热器之后注入足量的溶于异十二烷中的市售可得的过氧化物自由基引发剂的混合物以使放热聚合反应达到约289℃的峰值温度,之后将其冷却至约210℃。随后的第二次和第三次峰值反应温度分别为283℃和262℃,其间冷却至225℃。通过启动阀对反应混合物进行减压,对反应混合物进行冷却并从未反应的气体中分离聚合物。

[0297] 本发明示例 (INV.Ex.) 1至9、参考示例 (Ref.Ex.) 1 (未经交联的) 和参考示例2至9 (代表使用常规量的过氧化物进行交联的现有技术的聚合物组合物) 的聚合物组合物的组分以及组合物的性能和实验结果在表1中给出。所使用的添加剂为市售可得:

[0298] 过氧化物:DCP=过氧化二异丙苯 (CAS号80-43-3)

[0299] 含硫抗氧化剂:4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲酚) (CAS号:96-69-5)。

[0300] 添加剂:2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯 (CAS号6362-80-7)。

[0301] 以每千克聚合物组合物-0-0-官能团的毫摩尔含量给出DCP的量。该量还可以作为重量%在括号中给出(重量%)。

[0302] 表1:本发明示例和参考示例的组合物的性能

聚合物组合物	参考 示例 1	参考 示例 2	参考 示例 3	参考 示例 4	参考 示例 5	参考 示例 6	参考 示例 7
聚烯烃	LDPE1	LDPE1	LDPE 1	LDPE2	LDPE1	LDPE 1	LDPE 2
DCP (重量%)	0.7	0.75	1.15	0.5	0.55	0.55	0
-O-O-的毫摩尔/千克聚合物组合物	26	28	42	19	20	20	0
4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲酚) (抗氧化剂) (重量%)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.18	0.16	0.08
酚-OH 的毫摩尔/千克聚合物组合物	4.5	4.5	4.5	4.5	10.1	8.9	4.5
2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯 (重量%)	0.18	0.05	0.29	0.13	0.05	0.05	0
交联温度[℃]	180	180	180	180	180	180	180
在 30 kV/mm 和 70℃ 下对经交联的样品测量的电导率 (未脱气) [fS/m]	30	26	48	24	43	36	34

[0303]

续表 1							
聚合物组合物	参考 示例 8	参考 示例 9	参考 示例 10	参考 示例 11	参考 示例 12	本发明 示例 1	本发明 示例 2
聚烯烃	LDPE1	LDPE1	LDPE1	LDPE1	LDPE1	LDPE1	LDPE1
DCP (重量%)	0	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
-O-O-的毫摩尔/千克聚合物组合物	0	20	20	20	20	20	20

4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲酚) (抗氧化剂) (重量%)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
酚-OH 的毫摩尔/千克聚合物组合物	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯 (重量%)	0	0.05	0.05	0.1	0.1	0	0
交联温度[°C]	180	180	250	180	250	180	250
根据 ASTM-D3895、ISO/CD 11357 和 EN 728 确定的对经交联的样品测量的氧化诱导时间[分钟]	80	22	41	33	50	7	11
在 30 kV/mm 和 70°C 下的电导率 (未脱气) [fS/m]	30	24	41	27	45	6.5	18

[0304]

续表 1							
聚合物组合物	本发明 示例 3	本发明 示例 4	本发明 示例 5	本发明 示例 6	本发明 示例 7	本发明 示例 8	本发明 示例 9
聚烯烃	LDPE2	LDPE2	LDPE2	LDPE2	LDPE2	LDPE2	LDPE2
DCP (重量%)	0.3	0.5	0.7	0.9	0.3	0.5	0.7
-O-O- 的毫摩尔/千克聚合物组合物	11	19	26	33	11	19	26
4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲酚) (抗氧化剂) (重量%)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
酚-OH 的毫摩尔/千克聚合物组合物	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯 (重量%)	0	0	0	0	0	0	0
交联温度[°C]	180	180	180	180	250	250	250
根据 ASTM-D3895、ISO/CD 11357 和 EN 728 确定的氧化诱导时间[分钟]	12	8	4	2	17	15	11
在 30 kV/mm 和 70°C 下的电导率 (未脱气) [fS/m]	5.3	8.3	8.6	11.4	7.9	14.5	19.5

聚合物组合物	本发明示 例 10	本发明示 例 11	本发明示 例 12	本发明示 例 13	本发明示 例 14
聚烯烃	LDPE1	LDPE1	LDPE1	LDPE1	LDPE1
DCP (重量%)	0.5	0.7	0.9	0.5	0.7
-O-O- 的毫摩尔/千克聚合物组合物	19	26	33	19	26
4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲酚) (抗氧化剂) (重量%)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
酚-OH 的毫摩尔/千克聚合物组合物	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯 (重量%)	0	0	0	0	0
交联温度[°C]	180	180	180	250	250

根据 ASTM-D3895、ISO/CD 11357 和 EN 728 确定的氧化诱导时间[分钟]	5	7	5	9	8
在 30 kV/mm 和 70℃ 下的电导率（未脱气）[fS/m]	6	11.1	9	15.1	22.4

[0305]

聚合物组合物	本发明示例 15	参考示例 13	本发明示例 16		
聚烯烃	LDPE1	LDPE1	LDPE1		
DCP（重量%）	0.6	0.5	0.5		
-O-O-的毫摩尔/千克聚合物组合物	22	19	19		
4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲酚)（抗氧化剂）（重量%）	0.05	0.05	0.05		
酚-OH 的毫摩尔/千克聚合物组合物	2.8	2.8	2.8		
2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯（重量%）	0	0.05	0		
交联温度[℃]	180	180	250		
根据 ASTM-D3895、ISO/CD 11357 和 EN 728 确定的氧化诱导时间[分钟]	6	12	14		
在 30 kV/mm 和 70℃ 下的电导率（未脱气）[fS/m]	22.8	43.3	32.5		

[0306] 表中给出的重量%值基于聚合物组合物的总量。

[0307] 表2:聚烯烃组分的性能

[0308]

基础树脂性能	LDPE1	LDPE2
190℃ 下的MFR 2.16kg [g/10min]	1.89	1.89
密度[kg/m ³]	923	921
乙烯基[C=C/1000C]	0.54	0.82
亚乙烯基[C=C/1000C]	0.16	0.2
反式-亚乙烯基[C=C/1000C]	0.06	0.09
结晶度[%]	48.8	43.9
熔点, T _m [℃]	110.2	109.3

[0309] 表1示出了相比于参考示例(参考示例2-14),本发明的经交联的聚合物组合物(本发明示例1-16)的电导率被显著降低。

[0310] 本发明示例1和6的表示为PENT的机械性能保持在可与参考示例1和3的PENT水平(分别为超过1635小时和795小时)相比较的水平,二者均超过3340小时。