



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101755007 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 09

(21) 申请号 200880025477. 8

(22) 申请日 2008. 06. 20

(30) 优先权数据

60/946, 458 2007. 06. 27 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 01. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/067672 2008. 06. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/002845 EN 2008. 12. 31

(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 斯蒂芬·H·克里 戴维·P·赖特

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

(51) Int. Cl.

C08L 43/04(2006. 01)

H01B 11/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 20070027250 A1, 2007. 02. 01,

CN 85101356 A, 1987. 01. 10,

审查员 周芳宇

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

用于挠性提高的电缆绝缘层的聚烯烃弹性体
与硅烷共聚物的可交联共混物

(57) 摘要

与单独的可硅烷交联的聚合物树脂相比, 包含以下组分的组合物提供了改善的挠性, 特别是低温挠性, 并同时保持合适的固化性能和强度: 基于聚合物总重量至少约 60wt% 的至少一种可硅烷交联的聚烯烃聚合物树脂, 和基于聚合物总重量至多约 40wt% 的至少一种聚烯烃聚合物弹性体树脂, 其中所述聚烯烃聚合物弹性体树脂具有小于或等于约 0.89g/cm³ 的密度以及小于约 50g/10min 的熔体指数 I₂, 且是使用至少一种金属茂催化剂制备的。该组合物可以用于低温应用的电缆。

1. 一种电缆,包括:

导电芯;以及

在所述导电芯外部的绝缘材料的层,其中所述绝缘材料包括含有以下组分的组合物:

(A) 基于聚合物树脂总重量至少 60wt% 的至少一种可硅烷交联的聚烯烃聚合物树脂,其为乙烯与乙烯基硅烷共聚单体的共聚物,(B) 基于聚合物总重量 20wt% 至 40wt% 的至少一种基本线性乙烯聚合物弹性体树脂,其中所述基本线性乙烯聚合物弹性体树脂具有小于或等于 $0.89\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度以及小于 $50\text{g}/10\text{min}$ 的熔体指数 I_2 ,所述熔体指数通过 ASTM D-1238 测量,条件为 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$,且是使用至少一种金属茂催化剂制备的,和 (C) 芳族磺酸催化剂,其中所述芳族磺酸催化剂可以 0.01 至 0.1 重量份每 100 重量份的可硅烷交联的聚烯烃聚合物树脂的量存在,

其中所述至少一种基本线性乙烯聚合物弹性体树脂选自下组:(i) 基本线性乙烯共聚物,其具有 $0.885\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度和 $2.0\text{g}/10\text{min}$ 的熔体指数 I_2 ,所述熔体指数通过 ASTM D-1238 测量,条件为 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$;(ii) 基本线性乙烯共聚物,其具有 $0.870\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度和 $1.0\text{g}/10\text{min}$ 的熔体指数 I_2 ,所述熔体指数通过 ASTM D-1238 测量,条件为 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$;和 (iii) 基本线性乙烯共聚物,其具有 0.880 的密度和 $18\text{g}/10\text{min}$ 的熔体指数 I_2 ,所述熔体指数通过 ASTM D-1238 测量,条件为 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$,而且其中所述至少一种基本线性乙烯聚合物弹性体树脂与所述可硅烷交联的聚烯烃聚合物树脂是不相容的。

2. 权利要求 1 的电缆,其中所述组合物中可硅烷交联的聚烯烃聚合物是乙烯-乙烯基三甲氧基硅烷的共聚物。

3. 权利要求 1 的电缆,其中所述组合物中基本线性乙烯聚合物弹性体树脂的存在量基于所述聚合物的总重量为至少 30wt%。

4. 权利要求 1 的电缆,其中所述组合物中基本线性乙烯聚合物弹性体树脂的存在量基于所述聚合物的总重量为 40wt%。

5. 权利要求 1 的电缆,其中所述组合物中基本线性乙烯聚合物弹性体树脂具有小于或等于 $0.885\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

6. 权利要求 1 的电缆,其中所述组合物中基本线性乙烯聚合物弹性体树脂的熔体指数 I_2 为 1 至 $40\text{g}/10\text{min}$,所述熔体指数通过 ASTM D-1238 测量,条件为 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 。

7. 权利要求 1 的电缆,其中所述组合物中基本线性乙烯聚合物弹性体树脂的熔体指数 I_2 为 1 至 $30\text{g}/10\text{min}$,所述熔体指数通过 ASTM D-1238 测量,条件为 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 。

8. 权利要求 1 的电缆,其中所述组合物还包括填料、阻燃剂、颜料、抗氧化剂和催化剂中至少之一。

用于挠性提高的电缆绝缘层的聚烯烃弹性体与硅烷共聚物的可交联共混物

发明领域

[0001] 本发明一般而言涉及可湿固化的硅烷聚合物树脂组合物,更具体地涉及具有提高的低温挠性的这类组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 大多数聚乙烯绝缘的低压电缆通过湿固化工艺而固化或交联,其中使连接到聚乙烯链的烷氧基硅烷水解,然后在合适的催化剂的影响下进行固化。烷氧基硅烷可以通过两种方法连接到聚乙烯链上。或者使乙烯基三烷氧基硅烷与乙烯共聚从而获得硅烷共聚物,或者通过过氧化物引发的反应性挤出使乙烯基烷氧基硅烷接枝到聚乙烯的聚合物主链。

[0004] 在前一种情况中,所得共聚物类似于 LDPE,是半刚性的 (semi-rigid) 绝缘材料 (挠曲模量为约 200MPa)。在第二种情况中,通过在反应性挤出步骤过程中使弹性体与该聚乙烯共混可以生产挠性更大的树脂体系。但是,需要特殊的挤出装置 (例如,硅烷计量装置,设计的防渗螺杆等) 来成功进行自由基接枝工艺。此外,不能使用在过氧化物或其它自由基源存在下降解或断裂的弹性体。而且,现有的湿固化树脂往往在低温变脆或变硬,例如在冬季户外使用时会遭遇到该问题。

[0005] 因而,仍然存在对于制备具有改善的挠性的可硅烷交联聚烯烃的简单方法的需求,所述聚烯烃仍然满足对于低压绝缘层的拉伸、伸长率和固化状态目标性能,特别是在低温时仍然满足对于低压绝缘层的拉伸、伸长率和固化状态目标性能。

[0006] 发明简述

[0007] 在一种实施方式,本发明是一种组合物,其包括:(1) 基于聚合物树脂总重量至少约 60wt% 的至少一种可硅烷交联的聚烯烃聚合物树脂;和 (2) 基于聚合物的总重量至多约 40wt% 的至少一种聚烯烃聚合物弹性体树脂,其中所述聚烯烃聚合物弹性体树脂具有小于或等于约 0.89g/cm³ 的密度以及小于约 50g/10min 的熔体指数 I₂,且是使用至少一种金属茂催化剂制备的。

[0008] 在另一实施方式中,本发明是一种电缆,其包括:(1) 导电芯;和 (2) 在所述导电芯外部的绝缘材料的层,其中所述绝缘材料包括含有以下组分的组合物:(a) 基于聚合物树脂总重量至少约 60wt% 的至少一种可硅烷交联的聚烯烃聚合物树脂,和 (b) 基于聚合物总重量至多约 40wt% 的至少一种聚烯烃聚合物弹性体树脂,其中所述聚烯烃聚合物弹性体树脂具有小于或等于约 0.89g/cm³ 的密度以及小于约 50g/10min 的熔体指数 I₂,且是使用至少一种金属茂催化剂制备的。

[0009] 发明详述

[0010] 意料不到的是,简单地将至多 40% 的未改性的金属茂催化的聚烯烃弹性体共混入硅烷官能化的聚合物,接着湿固化,得到具有显著改善的挠性 (挠曲模量为约 100MPa) 的硅烷固化共混物,该共混物满足对于低压绝缘层的热固化、拉伸和伸长率目标。这是意料不到的,因为所添加的弹性体没有含有可以辅助网络形成的可交联基团或官能团。

[0011] 具有硅烷官能团的可湿固化聚合物在本领域是公知的。这些聚合物可以通过与

乙烯基硅烷单体共聚来制备,或者通过使含硅烷分子接枝到聚合物链的主链的许多方法之一来制备。这些技术的实例披露于美国专利 3,646,155、6,420,485、6,331,597、3,225,018 或 4,574,133 中,所有这些专利并入本申请作为参考。具有硅烷官能团的聚合物也是市售的,例如得自 Dow Chemical Co. 的 SI-LINK™ 乙烯-乙烯基三甲氧基硅烷共聚物或得自 Borealis 的 VISICO™ 聚合物。

[0012] 可用于本发明的硅烷官能化的聚合物可以通过与水(湿气)接触或暴露于水(湿气)而固化,优选在缩合催化剂(本申请也称为“湿固化”催化剂)存在下进行。合适的催化剂包括金属羧酸盐如二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、乙酸亚锡、环烷酸铅和辛酸锌;有机金属化合物,例如钛酯(titanium ester)和钛螯合物如钛酸四丁酯;有机碱,例如乙胺、己胺和哌啶;以及酸,例如无机酸和脂肪酸。环境或加速的固化体系通常使用快速作用的缩合催化剂,例如芳族磺酸。优选的催化剂为有机锡化合物例如二月桂酸二丁基锡、二丁基二甲氧基锡、二(2,4-戊二酮合)二丁基锡(dibutyltinbis(2,4-pentanedionate))、辛酸亚锡和芳族磺酸。这些湿固化缩合催化剂和催化剂体系已经是市售的。适合的母料形式的市售催化剂的实例包括但不限于,得自 DOW Plastics 的 DFDB 5480NT(锡催化剂体系)、DFDA 5488NT(快速环境固化催化剂母料),或者 Borealis AMBICAT™ 体系 LE 4476。

[0013] 足以固化所述硅烷官能化的聚合物的催化剂的量通常会根据所选择的具体类型而变化,不过优选可为约 0.01 至 0.1 重量份,基于 100 重量份硅烷聚合物。如果以如上所述的市售聚合物母料的形式添加,催化剂母料的添加比为硅烷共聚物的 5 份至 95 份。

[0014] 湿固化可以在蒸汽室、连续蒸汽硬化管道、热水蒸汽室中进行,或者简单地通过暴露于空气(环境固化)或任何其它便利方式进行。在湿固化之前,使硅烷官能化的聚合物与低密度金属茂聚烯烃弹性体共混,所得具体组合产生交联的挠性配混物。通常,聚烯烃弹性体为乙烯共聚物。这些聚烯烃弹性体的密度应该小于或等于约 $0.89\text{g}/\text{cm}^3$,更优选小于或等于约 $0.885\text{g}/\text{cm}^3$ 。本说明书和权利要求中的所有聚合物密度值通过 ASTM D-792 测量。优选地,聚烯烃弹性体的熔体指数 I_2 小于约 $50\text{g}/10\text{min}$,更优选为约 1 至约 $40/10\text{min}$,更优选为约 1 至约 $30/10\text{min}$ 。本说明书和权利要求中的所有熔体指数通过 ASTM D-1238 测量,条件为 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 。

[0015] 聚烯烃弹性体优选占组合物中聚合物树脂总重量的至少约 20wt%,优选至少约 30wt%,最优选约 40wt%。

[0016] 聚烯烃弹性体是使用至少一种金属茂催化剂制备的。该弹性体树脂也可以使用超过一种金属茂催化剂制备,或者可以是使用不同金属茂催化剂制备的多种弹性体树脂的共混物。在一些实施方式中,弹性体是基本线型乙烯聚合物(SLEP)。SLEP 以及其它金属茂催化的弹性体在本领域是已知的,例如并入本申请作为参考的 US 5,272,236。这些弹性体树脂也是市售的,例如得自 Dow Chemical Co. 的 ENGAGE™ 弹性体树脂或者得自 Exxon 的 EXACT™ 聚合物或得自 Mitsui Chemicals 的 TAFMER™ 聚合物。

[0017] 在一些实施方式中,聚烯烃弹性体应该与所述硅烷官能化的聚合物不相容(即,不混溶)。这与现有技术体系相反,所述现有技术体系或者依赖于自由基接枝工艺或包括相互相容的硅烷共聚物与结晶聚乙烯的共混物。本发明发明人推测,硅烷共聚物与聚烯烃弹性体的不相容性使得硅烷共聚物即使在存在高含量的弹性体(高达约 40%)时仍然形成交联网络。因此,最终的共混物具有优异的固化性质、机械性质和挠性。

[0018] 所述组合物可以含有其它阻燃剂和填料,包括金属水合物(例如,氢氧化铝和氢氧化镁)、滑石、碳酸钙、有机粘土、玻璃纤维、大理石粉、水泥粉、长石、硅石或玻璃、融凝硅石、硅酸盐、氧化铝、各种含磷化合物、溴化铵、三氧化铋、氧化锌、硼酸锌、硫酸钡、有机硅、硅酸铝、硅酸钙、氧化钛、玻璃微球、白垩、云母、粘土、硅灰石、八钼酸铵、泡沸化合物、可膨胀石墨以及它们的混合物。这些填料可以含有各种表面涂层或处理物(treatment),例如硅烷、脂肪酸等。卤代有机化合物包括卤代烃如氯化石蜡,卤代芳族化合物如五溴甲苯、十溴二苯醚、十溴二苯基乙烷、乙烯-二(四溴邻苯二甲酰胺)、得克隆(dechlorane plus)以及其它含卤素的阻燃剂。本领域技术人员会根据组合物的期望性质认识和选择合适的卤素试剂。所述组合物可以进一步含有各种其它添加剂。可以添加过氧化物和自由基引发剂用来使树脂交联。此外,根据需要可以添加颜料和填料。

[0019] 所述组合物可以含有其它阻燃剂添加剂和含量不会干扰本发明组合物的所需物理或机械性质的其它添加剂,例如抗氧化剂(例如,受阻酚如 IRGANOX™ 1010, CibaSpecialty Chemicals 的注册商标)、亚磷酸盐(例如,IRGAFOS™ 168, CibaSpecialty Chemicals 的注册商标)、U. V. 稳定剂、粘着添加剂、光稳定剂(例如受阻胺)、增塑剂(例如,邻苯二甲酸二辛基酯或环氧化豆油)、热稳定剂、脱模剂、增粘剂(例如烃类增粘剂)、蜡(例如聚乙烯蜡)、加工助剂(例如油、有机酸如硬脂酸,有机酸的金属盐)、交联剂(例如,过氧化物或硅烷)、着色剂或颜料。以上添加剂以本领域技术人员已知的功能等量的量使用,通常用量为至多约 65wt%,基于组合物的总重量。

[0020] 本发明的组合物可以通过简单地干混或熔融混合各组分和添加剂而制备。为方便起见,某些成分可以预混合如通过熔体加工成为母料。这些母料可用于辅助各成分的均匀分散并使需要在最终使用者的设备中共混的组分数量最小。

[0021] 本发明的组合物可以通过本领域已知的任何合适方式加工为制品。例如,组合物可以通过已知方法加工为膜或片材,或者多层结构的一层或多层,这些已知方法如压延、吹塑、流延或(共)挤出工艺。也可以由本发明的组合物制成注塑、压塑、挤出或吹塑部件。或者,组合物可以加工为泡沫或纤维,或者挤出为线材和电缆涂层例如护套和绝缘层。

实施例

[0022] 以表 1 所示的配制物制备了弹性体树脂和可硅烷交联的聚合物树脂的 12 个样品(Ex. 1-12)。同样如表 1 所示制备了仅有可硅烷交联的聚合物树脂而没有弹性体树脂的对比样品(C. S. A.)。通过使用小的密炼机在 160℃将三种组分共混总计 10 分钟来制备这些样品。然后立即将共混的组合物压制成 2mm 厚的板。

[0023] 固化和固化速率程序:将该板立即置于 60℃的水浴中,记录固化时间。按照说明书,测量用 0.2MPa 重量在 200℃的热固化性质与水浴中固化时间的关系。

[0024] 试验程序:对于完全固化的样品(即,当热固化最小时),测量拉伸性能和挠曲模量性质。结果总结于下表 2。

[0025] 表 1- 样品配制物(wt%)

[0026]

样品编号	Engage 7256	Engage 8100	DFDB 5451NT	DFDA 5488NT	Versify 2300	D9100	Engage8411
C. S. A.	0	0	95.0	5.0	0	0	0
Ex. 1	10	0	85.5	4.5	0	0	0
Ex. 2	20	0	76.0	4.0	0	0	0
Ex. 3	30	0	66.5	3.5	0	0	0
Ex. 4	40	0	57.0	3.0	0	0	0
Ex. 4a	40	0	55.0	5.0	0	0	0
Ex. 5	0	10	85.5	4.5	0	0	0
Ex. 6	0	20	76.0	4.0	0	0	0
Ex. 7	0	30	66.5	3.5	0	0	0
Ex. 8	0	40	57.0	3.0	0	0	0
Ex. 9	0	0	85.5	4.5	10.0	0	0
Ex. 10	0	0	76.0	4.0	20.0	0	0
Ex. 11	0	0	66.5	3.5	30.0	0	0
Ex. 12	0	0	57.0	3.0	40.0	0	0
Ex. 13	0	0	85.5	4.5	0	10.0	0
Ex. 14	0	0	66.5	3.5	0	30.0	0

[0027]

样品编号	Engage 7256	Engage 8100	DFDB 5451NT	DFDA 5488NT	Versify 2300	D9100	Engage8411
Ex. 15	0	0	85.5	4.5	0	0	10.0
Ex. 16	0	0	66.5	3.5	0	0	30.0

[0028] EngageTM 7256, 0.885g/cm³, I₂ = 2.0g/10min[0029] EngageTM 8100, 0.870g/cm³, I₂ = 1.0g/10min[0030] VersifyTM 2300, 聚丙烯-乙烯共聚物 MFR = 2, 0.866g/cm³, Shore A 88, 挠曲模量

32(MPa)

[0031] DFDB 5451NT Si-Link™ 乙烯-乙烯基三甲氧基硅烷共聚物, $0.93\text{g}/\text{cm}^3$, $I_2=1.5\text{g}/10\text{min}$

[0032] DFDB 5488NT, 用于交联可湿固化的聚合物的环境或加速固化特性的 LDPE 催化剂母料, 得自 Dow Chemical

[0033] D9100, $0.877\text{g}/\text{cm}^3$, $I_2=1\text{g}/10\text{min}$

[0034] Engage™ 8411, $0.880\text{g}/\text{cm}^3$, $I_2=18\text{g}/10\text{min}$

[0035] 表 2- 试验结果

[0036]

样品编号	%弹性体	至 175%拉 伸率的热 固化时间	热固化 终点	拉伸 强度	断裂伸长 率	挠曲模量, -30°C /25°C
		(小时)	(%)	(MPa)	(%)	MPa
C. S. A.	0	2	30	19.3	340	1592/190
Ex. 1	10% 7256	2	35	16.9	330	1250/165
Ex. 2	20% 7256	2.6	55	18.6	390	1050/140
Ex. 3	30% 7256	3.4	85	18.3	440	850/120
Ex. 4	40% 7256	10	110	16	450	690/105
Ex. 4a	40% 7256+ 高催 化剂水平 (high cat level)	4.9	110	16.9	520	770/120
Ex. 5	10% 8100	2.1	35	20.3	400	1125/170
Ex. 6	20% 8100	2	55	18.8	430	960/150

[0037]

样品编号	%弹性体	至 175%拉 伸率的热 固化时间	热固化 终点	拉伸 强度	断裂伸长 率	挠曲模量, -30°C /25°C
		(小时)	(%)	(MPa)	(%)	MPa
Ex. 7	30% 8100	2.8	85	20	510	735/120
Ex. 8	40% 8100	5.2	125	16.4	500	595/90

Ex. 9	10 % Versify 2300	2.06	42.5	17.6	350	1480/165
Ex. 10	20 % Versify 2300	3.05	55	15.3	350	1350/140
Ex. 11	30 % Versify 2300	5.1	105	12.8	360	1200/120
Ex. 12	40 % Versify 2300	36	130	10.2	400	895/90
Ex. 13	10% D9100.00	3	50	19.5	380	NM/200
Ex. 14	30% D9100.00	未固化	熔融	18.1	790	NM/140
Ex. 15	10% Engage 8411	1.9	50	19.9	385	1200/195
Ex. 16	30% Engage 8411	5.5	80	17.6	460	650/135

[0038] 结果显示,即使在 40%弹性体时,本发明的含有乙烯弹性体的组合物提供基础可硅烷交联树脂的至少约 83%的拉伸强度(将实施例 4 和实施例 8 与 C. S. A. 比较)。此外,与基础可硅烷交联的树脂相比,添加乙烯弹性体降低挠曲模量(即,改善的挠性)。将实施例 4 和实施例 8 与 C. S. A. 比较,显示 25℃的挠曲模量分别为对照树脂的 55%和 47%。在 -30℃显示甚至更大的改善,各模量为对照树脂模量的 43%和 37%。添加聚丙烯弹性体树脂显示相同的趋势:保持拉伸强度和降低挠曲模量,不过程度比聚烯烃弹性体树脂小。虽然挠曲模量的降低可以预测到,但是所述硅烷体系将固化速率、热固化终点和机械性能保持到大的程度的能力是意料不到的。

[0039] 如实施例 9-14 所证实的,不是所有的聚烯烃弹性体都在本发明组合物和方法中都同等良好地起作用,或者甚至完全不起作用。但是,申请人相信,本领域技术人员使用常规的实验根据本申请的指导和所提供的工作实施例来选择合适的弹性体。