



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102597020 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201080050962. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 11. 03

C08F 10/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C10M 101/02 (2006. 01)

09175694. 0 2009. 11. 11 EP

H01B 3/44 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 05. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/066710 2010. 11. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02011/057926 EN 2011. 05. 19

(71) 申请人 博瑞立斯有限公司

地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 乌尔夫·尼尔松

安尼卡·斯梅德贝里

艾尔弗雷德·坎姆普斯

阿希姆·布洛克 比约恩·沃伊特

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 李丙林 张英

权利要求书 3 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

包含以高压方法生产的聚烯烃的聚合物组合物, 高压方法和制品

(57) 摘要

本发明涉及一种具有改善的 DC 电气性能的聚合物组合物, 一种用于生产所述聚合物组合物的方法, 和一种被包含所述聚合物组合物的至少一个层围绕的电缆。

1. 一种包含聚烯烃的聚合物组合物,其中,当按照 DC 电导率方法使用由所述聚合物组合物组成的带样品如“测定方法”所描述的测量时,所述聚合物组合物具有 $0.50 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小的电导率。

2. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物,其中

- 当按照 DC 电导率方法使用由所述聚合物组合物组成的带样品,如“测定方法”所描述的,进行测量时,所述聚合物组合物具有 $0.48 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.40 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.38 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小的电导率,更优选

- 当按照 DC 电导率方法使用由所述聚烯烃聚合物组成的带样品,如“测定方法”所描述的,进行测量时,所述聚合物组合物的聚烯烃具有 $0.50 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.48 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.40 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.38 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小的电导率。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中,所述聚烯烃是选自 LDPE 均聚物或乙烯与一种或多种共聚单体的 LDPE 共聚物的低密度聚乙烯(LDPE),该乙烯的 LDPE 均聚物或 LDPE 共聚物可以可选地是不饱和的。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中,所述聚烯烃以高压方法生产,所述高压方法包括步骤:

- (a) 在压缩机中在压力下压缩一种或多种单体,其中,压缩机润滑油用于润滑,
- (b) 在聚合区将一种单体可选地与一种或多种共聚单体聚合,
- (c) 从未反应的产物中分离获得的聚烯烃,并且在回收区回收所分离的聚烯烃,其中,步骤 a) 中所述压缩机润滑油包含矿物油。

5. 一种用于生产根据前述权利要求 1-4 中任一项所述的聚合物组合物的聚烯烃的方法,其中,所述聚烯烃以高压方法生产,包括步骤:

- (a) 在压缩机中在压力下压缩一种或多种单体,其中,压缩机润滑油用于润滑,
- (b) 在聚合区将一种单体可选地与一种或多种共聚单体聚合,
- (c) 从未反应的产物中分离获得的聚烯烃,并且在回收区回收所分离的聚烯烃,其中,步骤 a) 中所述压缩机润滑油包含矿物油。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中

- 在步骤 a) 中,所述压缩机润滑油的矿物油是白色矿物油;更优选满足 2002 年 8 月 6 日欧洲指令 2002/72/EC,附录 V 中给出的、用于食品接触所使用的塑料的白色矿物油的要求的白色矿物油。

7. 根据前述权利要求 5 或 6 中任一项所述的方法,其中,所述聚合步骤 b) 在高达 4000 巴,优选从 700 至 4000 巴的压强,和高达 400°C ,优选从 80°C 至 350°C 的温度下操作。

8. 一种用于降低电导率,即用于提供低电导率的包含聚烯烃的聚合物组合物,其中,所述方法包括以高压方法生产聚烯烃的步骤,包括:

- (a) 在压缩机中在压力下压缩一种或多种单体,其中,压缩机润滑油用于润滑,
- (b) 在聚合区将一种单体可选地与一种或多种共聚单体聚合,
- (c) 从未反应的产物中分离获得的聚烯烃并且在回收区回收所分离的聚烯烃,

其中,在步骤 a) 中使用包含矿物油、优选如权利要求 4 中所限定的矿物油的压缩机润滑油用于润滑。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,包含另一步骤,其中,所述聚合物组合物,优选根据前

述权利要求 1-4 中任一项所述的聚合物组合物,用于生产包含至少被内半导体层、绝缘层和外半导体层围绕的导体的直流 (DC) 电缆的一个或多个层,优选至少用于生产所述绝缘层。

10. 一种电力电缆,优选直流 (DC) 电力电缆,包括被一个或多个层,优选至少被绝缘层,更优选至少被内半导体层、绝缘层和外半导体层按该顺序围绕的导体,其中,所述层中的至少一个,优选至少所述绝缘层,包括包含可通过高压聚合法得到的聚烯烃的聚合物组合物,所述高压聚合法包括步骤:

- (a) 在压缩机中在压力下压缩一种或多种单体,其中,压缩机润滑油用于润滑,
 - (b) 在聚合区将一种单体可选地与一种或多种共聚单体聚合,
 - (c) 从未反应的产物中分离获得的聚烯烃,并且在回收区回收所分离的聚烯烃,
- 其中,步骤 a) 中所述压缩机润滑油包含矿物油。

11. 根据权利要求 10 所述的电缆,其中,

- 在步骤 a) 中,所述压缩机润滑油包含白油作为矿物油,并适合于用于食品或医药工业的聚合物的生产;更优选地,所述压缩机润滑油的矿物油是满足 2002 年 8 月 6 日的欧洲指令 2002/72/EC,附录中给出的、用于食品接触所使用的塑料的白色矿物油的要求的白色矿物油;并且其中,

- 所述聚合步骤 b) 在高达 4000 巴,优选从 1000 至 3500 巴的压力下,和在高达 400° C 的温度,优选在 80 至 350° C 的温度下操作。

12. 根据权利要求 10 或 11 所述的电缆,其中,

- 所述聚合物组合物是根据前述权利要求 1-4 中任一项,并当按照 DC 电导率方法使用由所述聚合物组合物组成的带样品按“测定方法”所描述的测量时具有 $0.50 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.48 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.40 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.38 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小的电导率;更优选地,其中

- 当按照 DC 电导率方法使用由所述聚烯烃聚合物组成的带样品按“测定方法”所描述的测量时,所述聚合物组合物的聚烯烃具有 $0.50 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.48 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.40 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.38 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小的电导率。

13. 一种电力电缆,优选直流 (DC) 电力电缆,包括被一个或多个层、优选至少被绝缘层、更优选至少被内半导体层、绝缘层和外半导体层按该顺序围绕的导体,其中,所述层中的至少一个,优选至少所述绝缘层,包含含有聚烯烃的根据前述权利要求 1-4 中任一项所述的聚合物,其中,

- 当按照 DC 电导率方法使用由所述聚合物组合物组成的带样品按“测定方法”所描述的测量时,所述聚合物组合物具有 $0.50 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.48 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.40 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.38 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小的电导率;更优选地,其中

- 当按照 DC 电导率方法使用由所述聚烯烃聚合物组成的带样品按“测定方法”所描述的测量时,所述聚合物组合物的聚烯烃具有 $0.50 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.48 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.40 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.38 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,更优选 $0.35 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.30 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小的电导率。

14. 根据权利要求 13 所述的电力电缆,其中,所述聚烯烃是可通过高压聚合法获得的,所述高压聚合法包括步骤:

- (a) 在压缩机中在压力下压缩一种或多种单体,其中,压缩机润滑油用于润滑,
 - (b) 在聚合区将一种单体可选地与一种或多种共聚单体聚合,
 - (c) 从未反应的产物中分离获得的聚烯烃,并且在回收区回收所分离的聚烯烃,
- 其中,步骤 a) 中压缩机润滑油包含矿物油。

15. 根据权利要求 14 所述的电力电缆,其中

- 在步骤 a) 中,所述压缩机润滑油包含白油作为矿物油,并且适合于用于食品或医药工业的聚合物的生产;更优选地,所述压缩机润滑油的矿物油是满足 2002 年 8 月 6 日的欧洲指令 2002/72/EC,附录 V 中给出的、用于食品接触所使用的塑料的白色矿物油的要求的白色矿物油;以及其中

- 所述聚合步骤 b) 在高达 4000 巴,优选从 1000 至 3500 巴的压力下,和在高达 400° C 的温度,优选在 80 至 350° C 的温度下操作。

16. 一种用于生产根据前述权利要求 10-15 中任一项所述的电力电缆,优选可交联电力电缆,更优选可交联 DC 电力电缆的方法,包括在导体上施加一个或多个层的步骤,优选通过(共)挤出,其中,至少一个层包含前述权利要求 1-4 中任一项所述的聚合物组合物;且可选地,且优选地,至少交联所述电缆的所获得的层。

17. 如权利要求 1-4 中任一项所限定的聚合物组合物的用途,用于生产包含导体的直流(DC)电力电缆的至少一个层,优选至少绝缘层,所述导体被至少一个层,优选至少内半导体层、绝缘层和外半导体层按该顺序围绕。

包含以高压方法生产的聚烯烃的聚合物组合物, 高压方法和制品

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含一种聚烯烃的聚合物组合物, 一种用于以高压方法生产聚烯烃的方法和一种使用所述聚合物组合物生产的制品, 优选一种用于电线或电缆 (W&C) 应用的电缆, 以及所述聚烯烃在电力电缆层中的用途。

背景技术

[0002] 在高压 (HP) 工艺中生产的聚烯烃在要求严格 (demanding) 的聚合物应用中广泛使用, 其中聚合物必须满足高机械和 / 或电气要求。例如在电力电缆的应用中, 尤其是在中压 (MV), 以及特别是在高压 (HV) 和超高压 (EHV) 电缆应用中, 聚合物组合物的电性能 (电气性能) 具有显著的重要性。此外, 在不同的电缆应用中, 对于电性能的要求可能会有所不同, 如在交流电 (AC) 和直流电 (DC) 电缆应用之间的情况。

[0003] 典型的电力电缆包括至少被内半导体层 (inner semiconductive layer)、绝缘层和外半导体层 (outer semiconductive layer) 以该顺序围绕 (包围, surround) 的导体。

[0004] 空间电荷

[0005] 关于在电缆中的电场分布, 在 AC 和 DC 之间有根本区别。在 AC 电缆中的电场很容易计算, 因为它仅取决于一种材料性能, 即具有已知的温度依赖性的相对电容率 (介电常数)。电场将不会影响介电常数。另一方面, 在 DC 电缆中的电场更加复杂并且取决于在绝缘材料 (insulation) 中电荷 (所谓的空间电荷) 的传导、捕获和积聚。在绝缘材料中的空间电荷将使电场变形, 并且可能导致非常高的电应力点, 可能高到会引发电介质故障。

[0006] 优选应该没有空间电荷存在, 因为在绝缘材料中的电场分布将是已知的, 从而它将使轻松地设计电缆成为可能。

[0007] 通常情况下, 空间电荷靠近电极而定位; 与附近的电极相同的极性的电荷被称为同号电荷 (纯号电荷, homocharge), 相反极性的电荷被称为异号电荷 (混杂电荷, heterocharge)。异号电荷将增强这个电极的电场, 相反, 同号电荷将降低电场。

[0008] 电导率

[0009] DC 电导率是重要的材料性能, 例如用于 HV DC 电缆的绝缘材料。首先, 这种性能的强烈的温度和电场依赖性将通过如上所述的空间电荷积聚 (build-up) 影响电场分布。第二个问题是通过在内半导体层和外半导体层之间流动的漏电电流 (漏电流, electric leakage current) 将在绝缘材料内部产生热量这一事实。这个漏电流取决于电场和绝缘材料的电导率。在高应力 / 高温条件下, 绝缘材料的高电导率甚至可以导致热散逸 (thermal runaway)。电导率必须因此保持足够低以避免热散逸。

[0010] 压缩机润滑油 (压缩机润滑剂, compressor lubricants)

[0011] HP 工艺通常在高达 4000 巴的高压下操作。在已知的 HP 反应器系统中起始单体在被引入到实际的高压聚合反应器前需要进行压缩 (加压)。压缩机润滑油通常用在超级压缩机 (超高压压缩机, hyper-compressor) 中用于汽缸润滑 (cylinder lubrication) 以使机械

要求高的起始单体的压缩步骤能够进行。众所周知,少量的润滑油(润滑剂)通常泄漏通过密封(seal)进入反应器并和单体混合。结果是在单体的实际聚合步骤过程中反应混合物包含压缩机润滑油的痕迹(高达数百 ppm)。这些压缩机润滑油的痕迹可以对最终聚合物的电性能有影响。

[0012] 商用压缩机润滑油的实例,例如聚亚烷基二醇(PAG):

[0013] $R-[C_xR_yH_z-O]_nH$, 其中 R 可以是 H 或直链或支链烃基, 并且 x、y、x、n 是可以以已知的方式变化的独立的整数, 以及基于矿物油(在石油蒸馏中的副产品)的润滑油可以被提及。符合对在用于食品接触的塑料的欧洲指令(European Directive) 2002/72/EC, 附件 V 中的白色矿物油设定的要求的基于矿物油的压缩机润滑油被用于例如聚合聚合物, 特别是用于食品和制药行业。这种基于矿物油的润滑油通常包含润滑性添加剂(lubricity additive), 并且也可以包含其他类型的添加剂, 如抗氧化剂。

[0014] Dow 的 W02009012041 公开, 在高压聚合工艺中, 其中压缩机用于给反应物(即一种或多种单体)加压, 压缩机润滑油可能对聚合的聚合物性能具有影响。该文件描述了包括一个或无羟基官能度(functionality)的多元醇聚醚, 作为用于防止尤其是硅烷改性的 HP 聚烯烃过早交联(premature crosslinking)的压缩机润滑油。Dow 的 W02009012092 公开了一种组合物, 其包括无硅烷官能度的 HP (i)聚烯烃以及(ii)PAG 类型的疏水性聚醚多元醇, 其中至少 50% 的它的分子只包括单羟基官能度。组分(ii)似乎源于压缩机润滑油。该组合物尤其(i. a.) 用于电线和电缆(W&C)应用中, 并被指出减少在 MV 和 HV 电力电缆中介电损失, 见第 2 页, 第 0006 段。在这两个应用中, 指出存在于压缩机润滑油中的亲水基团(例如羟基)可以通过聚合物导致吸水增加, 反过来当聚合物用作电缆层材料时, 可以增加电损耗或相应地过早烧焦。该问题通过具有减少的羟基官能度(functionality, 官能团)的数量的特定的 PAG 类型的润滑油解决。

[0015] 在聚合物领域不断需要寻找适用于具有高要求和严格的规定的如电线和电缆应用的要求严格的聚合物应用的聚合物。

发明内容

[0016] 发明目的

[0017] 本发明的目的之一是提供一种可替代的(可供选择的, alternative) 聚合物组合物, 其包含具有用于电缆层、优选用于交流电(AC) 或直流电(DC) 电缆、更优选用于 DC 电缆层的非常有利性能的聚烯烃。

[0018] 本发明的另一个目的是提供一种用于在高压反应器中聚合聚烯烃而生成具有用于电缆层、优选用于 AC 或 DC 电缆层、更优选用于 DC 电缆层的非常有利性能的聚烯烃的方法。

[0019] 本发明的另一个目的是提供一种电力电缆, 其中至少一个层包含含有聚烯烃的聚合物组合物, 聚烯烃优选通过高压方法获得并具有用于电缆层、优选用于 AC 或 DC 电缆层、更优选用于 DC 电缆层的非常有利性能。

[0020] 此外, 本发明提供了一种改善包含聚烯烃的聚合物组合物的电气性能的方法, 该聚烯烃优选通过高压方法获得。

[0021] 本发明及其另外的目的在下面被详细描述和定义。

[0022] 发明描述

[0023] 本发明提供了一种包含聚烯烃的聚合物组合物,其中,当按照 DC 电导率方法使用由所述聚合物组合物组成的带样品按如下“测定方法”所描述的测量时,该聚合物组合物具有 $0.50 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小的电导率。

[0024] 本发明的聚合物组合物在此处也被称为“聚合物组合物”或“聚合物组合物”。

[0025] 在上文中,该聚合物组合物的出乎意料地低的电导率对电力电缆应用,且非常优选对 DC 电缆应用是非常有利的。本发明对 DC 电力电缆特别有利。

[0026] 该聚合物组合物的聚烯烃优选通过高压方法获得。

[0027] 众所周知,高压反应器系统典型地包括一个压缩区,用于 a) 在一个或多个也被称为超级-压缩机的压缩机中压缩一种或多种起始单体,一个聚合区,用于 b) 在一个或多个聚合反应器中聚合单体,和一个回收区,用于 c) 在一个或多个分离器中分离未反应的产物及回收分离的聚合物。此外,HP 反应器系统的回收区在分离器后面通常包括一个混合和造粒段(section),诸如造粒挤出机,用于以颗粒的形式回收分离的聚合物。该方法随后被更详细地描述。

[0028] 现在已令人吃惊地发现当在用于压缩起始单体的 HP 反应器系统中的时候,包含矿物油的压缩机润滑油在压缩机中被用于汽缸润滑,然后产生的聚烯烃具有高度有利的电气性能,诸如减小的,也就是低的电导率,其优选如上面和下面所定义的。这是出乎意料的,因为矿物油通常被用于生产用于医药和食品工业的聚合物,其中健康的方面被考虑,而不是按照 W&C 应用需要的减小的传导性。

[0029] 此处的压缩机润滑油意指在压缩机,也就是超级压缩机中用于汽缸润滑的润滑油。

[0030] 如此处可交换地使用的“减小的”或“低的”电导率意指从 DC 电导性方法获得的值是低的,也就是减小的。

[0031] 相应地,该聚合物组合物的聚烯烃优选通过高压方法可获得,包括:

[0032] (a) 在压缩机中在压力下压缩一种或多种单体,使用压缩机润滑油用于润滑,

[0033] (b) 在聚合区,一种单体可选地与一种或多种共聚单体聚合,

[0034] (c) 从未反应的产物中分离获得的聚烯烃,并在回收区回收分离的聚烯烃,

[0035] 其中,在步骤 a) 中,压缩机润滑油包含矿物油。

[0036] 本发明进一步提供用于减小包含一种聚烯烃的聚合物组合物的电导率的方法,也就是提供低的包含一种聚烯烃的聚合物组合物的电导率的方法,其中,该方法包括在高压方法中生产聚烯烃的步骤,包括:

[0037] (a) 在压缩机中在压力下压缩一种或多种单体,使用压缩机润滑油用于润滑,

[0038] (b) 在聚合区,一种单体可选地与一种或多种共聚单体聚合,

[0039] (c) 从未反应的产物中分离所获得的聚烯烃,并在回收区回收所分离的聚烯烃,

[0040] 其中,在步骤 a) 中使用压缩机润滑油,其包含矿物油。

[0041] 这个方法的一个优选实施例,电缆的,优选直流 (DC) 电力电缆的聚合物组合物的电导率通过使用用于至少生产绝缘层的本发明的聚合物组合物而减小,所述电缆包含至少被绝缘层,优选至少被内半导体层、绝缘层和外半导体层围绕的导体。

[0042] 本发明进一步提供了一种包含如上面或下面所定义的聚合物组合物的制品。优选

的制品是电力电缆,优选直流(DC)电力电缆。

[0043] 本发明因此进一步提供了一种电力电缆,优选直流(DC)电力电缆,其包含被一个或多个层围绕的导体,其中,所述层中至少一个层包含含有聚烯烃的聚合物组合物,该聚烯烃通过高压聚合方法得到,包括步骤:

[0044] (a) 在压缩机中在压力下压缩一种或多种单体,使用压缩机润滑油用于润滑,

[0045] (b) 在聚合区,一种单体可选地与一种或多种共聚单体聚合,

[0046] (c) 从未反应的产物中分离所获得的聚烯烃,并在回收区回收所分离的聚烯烃,

[0047] 其中,在步骤 a) 中,压缩机润滑油包含矿物油。

[0048] 表述“通过该方法获得”或“通过该方法生产”在此处交换地使用,且意指范畴“通过方法的产物”,也就是该产物具有因制备方法而导致的技术特征。

[0049] 本发明也提供了独立于上述第一电缆的第二电力电缆,优选直流(DC)电力电缆,其包含被一个或多个层围绕的导体,其中,所述层中至少一个层包含含有聚烯烃的聚合物组合物,其中,当按照 DC 电导率方法使用由所述聚合物组合物组成的带样品按“测定方法”所描述的测量时,该聚合物组合物具有 $0.50 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小的电导率。

[0050] 如上所定义的第一电力电缆和第二电缆每一种构成了一个独立的发明。第一和第二电力电缆共同的统一特征是该聚合物组合物的减小的电导率,其能够由两种方式表示,即由电导率方法的方式或由“通过方法的产物”的方式。

[0051] 第一和第二电力电缆发明在此处共同称为电力电缆。明显的是本发明的下述优选实施例、子群和特性是可概括的和独立的,也就是能够被合并在任何组合中,且进一步描述该聚合物组合物、其组分、HP 方法、压缩机润滑油和第一与第二电力电缆发明即电力电缆。

[0052] 同样,用于生产电力电缆,优选直流电(DC)电力电缆的聚合物组合物,和用于生产电力电缆,优选直流电(DC)电力电缆的方法被独立提供。

[0053] 压缩机润滑油

[0054] 在生产该聚合物组合物的优选聚烯烃的聚合方法中使用的压缩机润滑油包含矿物油,它是一种已知的石油产品。

[0055] 矿物油具有众所周知的意义,且在商业润滑剂中尤其用于润滑。“包含矿物油的压缩机润滑油”和“基于矿物油的压缩机润滑油”在此处交换地使用。

[0056] 矿物油可以是合成生产的合成矿物油,或可从原油提炼工艺中获得的矿物油。

[0057] 通常,矿物油,也被称为液体石油,是在从原油中生产汽油和其他基于石油的产品的石油蒸馏中的副产品。本发明的压缩机润滑油的矿物油优选石蜡油。这种石蜡油是从基于石油的烃原料(feedstock)衍生而来。

[0058] 矿物油优选是压缩机润滑油的基础油(base oil)。压缩机润滑油可以包括其他组分,如本领域众所周知的润滑性添加剂、增粘剂(viscosity builder)、抗氧化剂、其他添加剂或其任何混合物。

[0059] 更优选,压缩机润滑油包括矿物油,其通常用于生产塑料的压缩机润滑油,例如 LDPE,用于食品或医药行业,更优选压缩机润滑油包括是白油(液体石蜡, white oil)的矿物油。甚至更优选压缩机润滑油包括白油作为矿物油,并且适用于用于食品或医药行业的聚合物的生产。白油具有众所周知的意义。此外,这种基于白油的压缩机润滑油是众所周知的并且是市售的。甚至更优选白油符合食品或医药白油的要求。

[0060] 已知,矿物油,优选的压缩机润滑油的白色矿物油包含链烷烃(paraffinic hydrocarbon,石蜡烃)。

[0061] 甚至更优选,压缩机润滑油符合一个或多个以下的实施方式:

[0062] - 在一个优选的实施方式中,压缩机润滑油的矿物油,优选白色矿物油,在 100° C 下具有至少 $8.5 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 的粘度;

[0063] - 在第二个优选的实施方式中,压缩机润滑油的矿物油,优选白色矿物油,包含每重量 5% 或更少的具有少于 25 个碳原子的烃(wt%);

[0064] - 在第三个优选的实施方式中,压缩机润滑油的矿物油,优选白色矿物油,的烃具有 480 或更高的平均分子量(Mw)。

[0065] 上面的“烃的量”、“粘度”和“Mw”优选按照上述 2002 年 8 月 6 日的欧盟指令 2002/72/EC。

[0066] 优选,压缩机润滑油是根据上述三个实施方式 1-3 中的每一个。

[0067] 本发明的最优选的压缩机润滑油满足在 2002 年 8 月 6 日的欧洲指令 2002/72/EC, 附件 V, 用于食品接触的塑料的白色矿物油的要求。指令例如在 2002 年 8 月 15 日欧洲共同体的官方公报(Official Journal of the European Communities)L 220/18EN 中公布。因此,矿物油是最优选的白色矿物油,其符合所述 2002 年 8 月 6 日的欧盟指令 2002/72/EC, 附件 V。此外,优选压缩机润滑油符合所述 2002 年 8 月 6 日的欧洲指令 2002/72/EC。

[0068] 本发明的压缩机润滑油可以是市售的压缩机润滑油,或可以通过传统方法生产,并且优选在用于生产用于医药或食品应用的塑料的高压聚合工艺中使用的商用润滑油。优选的市售的压缩机润滑油的非穷举的实例是例如用于生产用于食品接触并由 ExxonMobil 供应的聚乙烯的 Exxcolub R 系列压缩机润滑油、用于生产用于药品使用并由 Shell 供应的聚乙烯的 ShellCorena,或由 Sonneborn 供应的 CL-1000-SONO-EU。

[0069] 压缩机润滑油优选不包含基于聚亚烷基二醇(polyalkyleneglycol)的组分。

[0070] 优选存在于本发明的聚合物组合物的任何矿物油源于在聚烯烃聚合工艺过程中用于工艺设备的压缩机润滑油。因此,优选在其聚合后无矿物油添加至聚合物组合物或聚烯烃。

[0071] 痕量的源于压缩机润滑油并且存在于(如果有的话)生产的聚烯烃中的矿物油将通常最高可达基于聚烯烃的量的 0.4wt%。给定的限制是基于所有损失的压缩机润滑油(平均泄漏)将进入到最后的聚烯烃的最坏的情况的计算的最大绝对值。这种最坏的情况是不可能的,并且通常由此产生的聚烯烃包含明显较低程度的矿物油。

[0072] 本发明的压缩机润滑油用于传统的方式并且在本发明的压缩步骤(a)中用于压缩机的润滑对技术人员是众所周知的。

[0073] 聚烯烃

[0074] 下面适用于聚合物组合物的聚烯烃组分的优选的实施方式、性能和子群是可概括的,以便它们可以以任何顺序或组合使用以进一步确定优选的聚合物组合物的实施方式。

[0075] 该聚合物组合物的聚烯烃优选以高压方法被生产。术语聚烯烃意指烯烃均聚物和烯烃与一种或多种共聚单体的共聚物。众所周知“共聚单体”指的是可共聚的共聚单体单元。

[0076] 更优选地,该聚烯烃是以高压方法被生产的聚乙烯,更优选地,选自 LDPE 均聚物

或乙烯与一种或多种共聚单体的 LDPE 共聚物的低密度聚乙烯 (LDPE) 聚合物。LDPE 聚合物的含义已被熟知且被记录在文献中。虽然术语 LDPE 是低密度聚乙烯的缩写,但是该术语被理解为不限制密度范围,但包括具有低、中等和较高密度的 LDPE- 样 HP 聚乙烯。与在烯烃聚合催化剂存在下生成的 PE 相比,术语 LDPE 仅描述和区分具有诸如不同分支结构的典型特征的 HP 聚乙烯的性质。

[0077] 在聚烯烃共聚物,优选乙烯的 LDPE 共聚物的例子中,一种或多种共聚单体可以选自非-极性共聚单体或极性共聚单体,或者选自其任何混合物,如众所周知。

[0078] 作为极性共聚单体,含有羟基基团、烷氧基基团、羰基基团、羧基基团、醚基基团、酯基基团或其混合物的共聚单体能够被使用。更优选地,如果存在,含有羧基和/或酯基基团的共聚单体被用作所述极性共聚单体。仍更优选地,聚烯烃的,优选乙烯的 LDPE 共聚物的极性共聚单体选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或醋酸盐,或其任何组合构成的组。如果在所述聚烯烃,优选在乙烯的 LDPE 共聚物中存在,该极性共聚单体优选自烷基丙烯酸酯、烷基甲基丙烯酸酯或醋酸乙烯酯,或其混合物构成的组。进一步优选地,所述极性共聚单体选自 C1- 至 C6- 烷基丙烯酸酯、C1- 至 C6- 烷基甲基丙烯酸酯或醋酸乙烯酯。仍更优选地,所述聚烯烃,优选乙烯的 LDPE 共聚物是乙烯与 C1- 至 C4- 烷基丙烯酸酯的共聚物,诸如甲基、乙基、丙基或丁基丙烯酸酯,或醋酸乙烯酯,或其任何混合物。

[0079] 非-极性共聚单体在此处意指不含有羟基基团、烷氧基基团、羰基基团、羧基基团、醚基基团、酯基基团的共聚单体。优选的非-极性共聚单体选自包含,优选由单一不饱和(= 一个双键)共聚单体,优选烯烃,优选 α - 烯烃,更优选 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;多元不饱和(= 多于一个双键)共聚单体;包含共聚单体的硅烷基团,或其任何混合物组成的组。多元不饱和共聚单体在下面方法中被进一步描述。

[0080] 如果 LDPE 聚合物是共聚物,它优选包含 0.001 至 50wt.-%,更优选 0.05 至 40wt.-%,仍更优选少于 35wt.-%,仍更优选少于 30wt.-%,更优选少于 25wt.-% 的一种或多种共聚单体。

[0081] 该聚烯烃,优选 LDPE 聚合物,可以可选地具有优选源自乙烯基基团、亚乙烯基基团和反式- 次亚乙烯基基团的不饱和性。在将例如乙烯基基团的双键引入到聚合物链中的链转移剂 (CTA) 存在下,或在如上所述一种或多种多元不饱和共聚单体存在下,且可选地在将例如乙烯基基团引入到聚合物链中的链转移剂存在下,该不饱和性能够由聚合单体,优选乙烯提供。该不饱和聚烯烃和优选的不饱和 LDPE 聚合物已被熟知。不饱和水平能够被诸如峰值温度和压强的选定的聚合条件所影响,在本领域中已众所周知。

[0082] 已知例如丙烯能够被用作共聚单体或用作链转移剂 (CTA),或二者,借以它能够有助于 C-C 双键的总量,优选有助于乙烯基基团的总量。此处,当同样能够作为共聚单体的化合物,诸如丙烯,被用作提供双键的 CTA 时,那么所述共聚型共聚单体不被计算入共聚单体含量。

[0083] 典型地,且优选地,在 W&C 应用中,作为所述聚烯烃的乙烯均- 或共聚物,优选 LDPE 聚合物的密度高于 0.860g/cm³。优选地,乙烯均- 或共聚物的密度不高于 0.960g/cm³。作为所述优选聚合物的乙烯均- 或共聚物的 MFR₂(2.16kg, 190° C) 优选是 0.01 至 50g/10min,更优选是 0.1 至 20g/10min,且最优选是 0.2 至 10g/10min。

[0084] 本发明优选的聚烯烃是如上所定义的 LDPE 均聚物或 LDPE 共聚物,其可以可选地是不饱和的。如果 LDPE 均聚物是不饱和的,那么不饱和是由链转移剂 (CTA) 和 / 或由聚合条件提供的。如果 LDPE 共聚物是不饱和的,那么不饱和能够由以下方式中的一种或多种提供:由链转移剂 (CTA),由一种或多种多元不饱和共聚单体和 / 或由聚合条件。至于 LDPE 共聚物,优选是乙烯与至少一种多元不饱和共聚单体优选二烯的不饱和 LDPE 共聚物,且可选地与其它共聚单体的不饱和 LDPE 共聚物,诸如优选自丙烯酸酯或醋酸酯共聚单体的极性共聚单体;更优选地,乙烯与一种多元不饱和共聚单体优选二烯的不饱和 LDPE 共聚物。

[0085] 方法

[0086] 高压 (HP) 法是生产聚合物组合物的聚烯烃的优选方法,优选地,聚合物组合物选自 LDPE 均聚物或者乙烯与一种或多种共聚单体的 LDPE 共聚物的低密度聚乙烯 (LDPE) 聚合物。

[0087] 本发明进一步提供了一种用于以高压方法(或高压过程)聚合聚烯烃的方法,其包括步骤:

[0088] (a) 在压缩机中在压力下压缩一种或多种单体,其中,压缩机润滑油用于润滑,

[0089] (b) 在聚合区,一种单体可选地与一种或多种共聚单体聚合,

[0090] (c) 从未反应的产物中分离所获得的聚烯烃,并在回收区回收所分离的聚烯烃,

[0091] 其中,在步骤 a) 中,压缩机润滑油包含含有其优选实施例的矿物油。

[0092] 相应地,本发明的聚烯烃优选在高压由自由基引发的聚合生成(称为高压自由基聚合)。优选的聚烯烃是 LDPE 均聚物或者乙烯与一种或多种共聚单体的 LDPE 共聚物,如上所定义。通过本发明的方法得到的 LDPE 聚合物优选提供如上面或下面所定义的有利的电气性能。高压 (HP) 聚合和取决于所需结果应用的进一步适合聚烯烃其它性能的工艺条件的调整已被熟知且在文献中被描述,并且能够容易地被技术人员使用。

[0093] 本发明的方法的压缩步骤 a):

[0094] 单体,优选乙烯,与一种或多种可选的共聚单体被送入一个或多个压缩机或者在压缩机区的增强器中以压缩单体达到需要的聚合压力且在控制的温度下允许处理高含量的单体。用于该方法的典型压缩机,即超级-压缩机可以是活塞式压缩机或隔膜式压缩机。压缩机区通常包含能够串联或并联工作的几个压缩机。本发明的压缩机润滑油在存在于压缩机区的至少一个优选所有的超级-压缩机中被用于气缸润滑。压缩步骤 a) 通常包含 2-7 个压缩步骤,通常与中间冷却区。温度是典型地低,通常在低于 200° C,优选在低于 100° C 的范围内。任何回收的单体,优选乙烯,和可选的共聚单体能够在取决于压力的可行点被加入。

[0095] 本方法的聚合步骤 b):

[0096] 优选的高压聚合在聚合区实现,该聚合区包括一个或多个聚合反应器,优选至少管式反应器或高压釜反应器,优选管式反应器。聚合反应器,优选管式反应器,可以包括一个或多个反应器区 (reactor zone),其中不同的聚合条件可以发生和 / 或调整,如在 HP 领域中所众所周知的。一个或多个反应器区以已知的方式提供用于送入单体和可选的共聚单体的装置,以及用于加入引发剂和 / 或另外的组分的装置,如 CTA。此外,聚合区可以包括在聚合反应器前面或与聚合反应器整合的预热段。在一个优选的 HP 工艺中,单体,优选乙烯,可选地连同一种或多种共聚单体一起在优选的管式反应器中聚合,优选在链转移剂的存在

下。

[0097] 管式反应器

[0098] 反应混合物被送入管式反应器。管式反应器可以作为单进料系统(又称前方进料(front feed))运行,其中来自压缩机区的总单体流被送入反应器的第一反应区的入口。可替换地,管式反应器可以是多进料系统,其中例如单体,可选的来自压缩区的共聚单体或另外的组分(如 CTA),单独地或以任意组合,被分割成(split)两个或更多流并且分割的进料被沿反应器引入至管式反应器的不同的反应区。例如 10-90%的总单体量被送到第一反应区并且其它的 90-10%的其余单体量可选进一步分割,并且每个分割在沿反应器的不同的位置注入。引发剂的进料也可以分割为两个或更多流。此外,在多进料系统中,单体(/共聚单体)和 / 或可选的另外的组分(如 CTA)的分割流,以及,相应地,引发剂的分割流可以具有相同的或不同的组分或组分的浓度,或两者。

[0099] 用于单体和可选的共聚单体的单进料系统优选在用于生产本发明的聚烯烃的管式反应器中。

[0100] 管式反应器的第一部分是调整单体,优选乙烯,以及可选的共聚单体的进料的温度;通常温度低于 200° C,如 100-200° C。然后加入自由基引发剂。作为自由基引发剂,可以使用任何在升高的温度下分解为自由基(radicals)的化合物或它们的混合物。可用的自由基引发剂,如过氧化物,是市售的。聚合反应是放热的。沿着通常具有独立的注射泵的反应器可以有一些自由基引发剂的注射点(injections point),例如 1-5 个点。正如已经提到的,单体,优选乙烯,和可选的共聚单体也在前面添加,并且可选地,单体进料可以被分割用于在工艺的任何时间、在管式反应器的任何区域、具有或不具有独自的压缩机,从一个或多个注射点(例如 1-5 个点)添加单体和 / 或可选的共聚单体。

[0101] 此外,一种或多种 CTA 优选被用于聚烯烃的聚合过程。优选的 CTA 能够选自一种或多种非-极性和一种或多种极性 CTA,或者其任何混合物。

[0102] 非极性 CTA,如果存在,优先选自

[0103] i) 一种或多种不包含选自腈(nitrile, CN)、硫化物、羟基、烷氧基、醛基(HC=O)、羰基、羧基、醚或酯基,或它们的混合物的极性基团的化合物。非极性 CTA 优先选自一种或多种非芳族、直链支化或环状烃基,可选地包含如 O、N、S、Si 或 P 的杂原子。更优选非极性 CTA 选自一种或多种 5 至 12 个碳的环状 α -烯烃或一种或多种 3 至 12 个碳原子的直链或支链 α -烯烃,更优先选自一种或多种 3 至 6 个碳原子的直链或支链 α -烯烃。优选的非极性 CTA 是丙烯。

[0104] 极性 CTA,如果存在,优先选自

[0105] i) 一种或多种包括一种或多种选自腈基(CN)、硫基(sulfide)、羟基、烷氧基、醛基(HC=O)、羰基、羧基、醚或酯基,或它们的混合物的极性基团的化合物;

[0106] ii) 一种或多种芳族有机化合物,或

[0107] iii) 其任何混合物。

[0108] 优选任何这种极性 CTA 具有多达 12 个碳原子,例如多达 10 个碳原子,优选地多达 8 个碳原子。优选的选项包括具有多达 12 个碳原子(例如多达 8 个碳原子)并且具有至少一个腈(CN)、硫化物、羟基、烷氧基、醛基(HC=O)、羰基、羧基或酯基的直链或支链烷烃。

[0109] 更优选极性 CTA,如果存在,选自 i) 一种或多种包含一个或多个羟基、烷氧基、

HC=O、羰基、羧基和酯基,或它们的混合物的化合物,更优先选自一种或多种醇、醛和 / 或酮化合物。优选的极性 CTA,如果存在,是具有多达 12 个碳原子,优选多达 8 个碳原子,特别是多达 6 个碳原子的直链或支链醇、醛或酮,最优选,异丙醇(IPA)、甲基乙基酮(MEK)和 / 或丙醛(PA)。

[0110] 优选的 CTA 的量没有限制,并且可以由技术人员在本发明的限制内根据期望的最终聚合物的最终性能调整。因此,可以在反应器的任何注入点将优选的链转移剂添加至聚合物混合。一种或多种 CTA 的添加可以在聚合过程中的任何时间从一个或多个注入点实现。

[0111] 如果聚烯烃的聚合是在包括一种或多种如上述定义的极性 CTA 和一种或多种如上述定义的非极性的 CTA 的 CTA 混合物存在下进行,那么按重量 % 计极性 CTA 和非极性 CTA 的进料比优选

[0112] 1 至 99wt% 的极性 CTA 和

[0113] 1 至 99wt% 的非极性 CTA,基于进入反应器的极性 CTA 和非极性 CTA 的进料(feed)的合并量。

[0114] 单体、共聚单体和可选的 CTA 的添加可以包括并且通常包括新鲜的和回收利用(recycled)的进料。

[0115] 该反应器通过例如水或蒸汽不断冷却。最高温度称为峰值温度和反应起始温度称为起始温度(initiation temperature)。

[0116] 合适的温度范围高达 400° C,优选从 80 至 350° C 以及压力从 700 巴,优选 1000 到 4000 巴,更优选从 1000 至 3500 巴。压力至少可以在压缩阶段和 / 或管式反应器之后进行测量。温度可以在所有步骤中的一些点测量。高温和高压一般会提高产量。使用各种由本领域技术人员选择的温度曲线将允许聚合物链结构的控制,即长链支化和 / 或短链支化、密度、支化因子、共聚单体的分布、熔体流动速率(MFR)、粘度、分子量分布等。

[0117] 反应器的端部通常具有所谓生产控制阀的阀。该阀控制反应器压力,并且使反应混合物从反应压力降压至分离压力。

[0118] 本方法的回收步骤 c) :

[0119] 分离 :

[0120] 压力通常降低至约 100 至 450 巴,并且反应混合物被送入分离器容器,其中大部分未反应的,往往是气态的,产品从聚合物流中去除。未反应的产品包括例如单体或可选的共聚单体,并且大部分未反应的组分被回收。聚合物流可选地进一步在较低的压力下(通常小于 1 巴)在第二个分离器容器中分离,其中更多未反应的产品被回收。通常低分子化合物,即蜡,是从气体中去除。该气体通常在回收利用前冷却和清洗。

[0121] 分离的聚合物的回收 :

[0122] 分离后,获得的聚合物通常是以聚合物熔体(polymer melt)的形式,该聚合物熔体通常在造粒段混合和造粒,如造粒挤出机,与 HP 反应器系统连接布置。可选地,添加剂,如抗氧化剂,可以以已知的方式添加至这个混合器中以获得聚合物组合物。

[0123] 通过高压自由基聚合的乙烯(共)聚合物生产的进一步详情可以在 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 and F. -O. Mähling 的第 7181-7184 页中找到。

[0124] 至于聚合的聚合物,优选 LDPE 聚合物的聚合物性能,例如 MFR,该性能可以在聚合过程中通过使用例如链转移剂,或通过调整反应温度或压力(这也在一定程度上对不饱和度产生影响)调整。

[0125] 当制备乙烯的不饱和 LDPE 共聚物时,那么,众所周知,C-C 双键含量可以通过例如在一种或多种多不饱和共聚单体、链转移剂、工艺条件,或其任何组合的存在下聚合乙烯进行调整,例如根据不饱和 LDPE 共聚物所期望的 C-C 双键的性质和数量,使用期望的单体优选乙烯,和多不饱和共聚单体和 / 或链转移剂之间的进料比。尤其是 WO 9308222 描述了乙烯与多不饱和单体(如 α , ω -二烯烃(α , ω -alkadienes))的高压自由基聚合,以增加乙烯共聚物的不饱和。不反应的双键因此在通过聚合引入多不饱和共聚单体的位置上将侧(pendant)乙烯基提供至形成的聚合物链。因此不饱和(unsaturation)可以以随机共聚的方式沿聚合物链均匀分布。例如 W09635732 也描述了乙烯和特定类型的多不饱和 α , ω -二乙烯基硅氧烷的高压自由基聚合。此外,已知,例如丙烯可以用作链转移剂以提供所述双键。

[0126] 聚合物组合物

[0127] 本发明的聚合物组合物可包含诸如聚合物组分和 / 或添加剂的另外组分,优选添加剂,诸如抗氧化剂,自由基发生剂,诸如交联剂,例如,有机过氧化物、防焦剂 (SR)、交联助剂、稳定剂、加工助剂、阻焰添加剂、无水阻燃添加剂、酸剂、无机填充剂和电压稳定剂,在聚合物领域已熟知。

[0128] 优选地,该聚合物组合物包含用于 W&C 应用的常规使用的添加剂,诸如一种或多种抗氧化剂和可选地一种或多种防焦剂,优选地至少一种或多种抗氧化剂。添加剂的使用量是常规的且为技术人员熟知,例如,在上面“发明描述”中已经描述的。

[0129] 本发明的聚合物组合物典型地包含以存在于聚合物组合物中的聚合物组分的总重量计至少 50wt%,优选至少 60wt%,更优选至少 70wt%,更优选至少 75wt%,更优选从 80 至 100wt%,且更优选从 85 至 100wt% 的聚烯烃。优选的聚合物组合物由作为唯一的聚合物组分的聚烯烃组成。该表达意指聚合物组合物不含有另外的聚合物组分,而是聚烯烃作为唯一的聚合物组分。然而,在此处应理解聚合物组合物可以包含除了聚合物组分之外的其它组分,诸如可以随载体聚合物可选地被加入到混合物中即所谓的母料中的添加剂。

[0130] 当按照 DC 电导率方法使用由所述聚合物组合物组成的带样品按“测定方法”所描述的测量时,该聚合物组合物具有 $0.50 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.48 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小, $0.40 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.38 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小的电导率。更优选地,例如,在一些要求高的实施例,当按照 DC 电导率方法使用由所述聚合物组合物组成的带样品按“测定方法”所描述的测量时,该聚合物组合物的电导率更优选 $0.35 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.30 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,或者甚至低至 $0.25 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,取决于最终应用。

[0131] 优选地,该聚合物组合物由聚烯烃,优选聚乙烯,更优选作为唯一聚合物组分可以可选地是不饱和的 LDPE 均或共聚物组成。

[0132] 优选地,聚烯烃将本发明的有利的权利要求的电气性能提供给聚合物组合物。相应地,当按照 DC 电导率方法使用由所述聚烯烃聚合物组成的带样品按“测定方法”所描述的测量时,聚合物组合物的聚烯烃,优选聚乙烯,更优选可可选地是不饱和的 LDPE 均或共

聚物,具有 $0.50 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.48 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小, $0.40 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.38 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小的电导率。更优选地,例如,在一些要求高的实施例中,聚烯烃,优选聚乙烯,更优选可选不饱和的 LDPE 均或共聚物,当按照 DC 电导率方法使用由所述聚烯烃聚合物组成的带样品按“测定方法”所描述的测量时,它们的电导率更优选是 $0.35 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.30 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,或者甚至低至 $0.25 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,取决于最终应用。

[0133] 聚合物组合物的,或优选,聚烯烃的电导率的下限是不受限制的,且可以是例如 $0.0001 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更大,诸如 $0.001 \times 10^{-15} \text{S/m}$,当按照所述 DC 传导性方法从带样品测量的时候。

[0134] 此外,具有有利电气性能的聚合物组合物可以是交联的。相应地,本发明的一种优选的聚合物组合物是可交联的。优选地,它用于随后是交联的交联电缆应用。在上文中,交联可以被使用辐射或自由基产生剂的自由基反应影响,自由基产生剂也称为交联剂,这两个术语在此处可以交换地使用。此类自由基产生剂的例子是包括无机和有机过氧化物的过氧化物。另一个众所周知的交联方法是通过官能团的交联,例如,通过水解连接(或者通过共聚作用,或者通过接枝)在聚合物上的可水解的硅烷基团,且随后使用硅醇缩合催化剂浓缩形成的硅醇基。

[0135] 优选地,交联受含有至少一个 $-O-O$ 键或至少一个 $-N=N-$ 键的自由基产生剂影响。更优选地,该自由基产生剂是过氧化物,由此交联优选使用基于自由基交联且在本领域内已被熟知的众所周知的过氧化物交联技术而被影响。该过氧化物可以是任何合适的过氧化物,例如,诸如在本领域内常规使用的。

[0136] 本发明的最终用途和最终应用

[0137] 本发明的新型聚合物组合物在聚合物的多种最终应用中是极为有用的。该聚合物组合物优选用途是用于 W&C 应用中,更优选用于电力电缆的一个或多个层中。

[0138] 电力电缆被定义为是一种在任何电压下运行,典型地在高于 1kV 的电压下运行以转移能量的电缆。适用于电力电缆的电压可以是交流 (AC)、直流 (DC) 或瞬态(冲击)。本发明的聚合物组合物非常适用于电力电缆,特别是在高于 6kV 至 36kV (称为中压 (MV) 电缆) 的电压下运行的电力电缆和在高于 36kV 的电压下运行的电力电缆,称为高压 (HV) 电缆和超高压 (EHV) 电缆,众所周知,EHV 电缆在非常高的压强下运行。这些术语具有众所周知的含义,且表明此类电缆的运行水平。对于 HV 和 EHV DC 电力电缆,工作电压在此处被定义为介于接地和高压电缆的导体之间的电压。HV DC 电力电缆和 EHV DC 电力电缆能够例如在 40kV 或更高的电压,甚至在 50kV 或更高的电压运行。EHV DC 电力电缆在非常高的电压范围运行,例如高达 800kV,然而不局限于此。

[0139] 具有有利的 DC 导电性能的聚合物组合物因此非常适用于在任何压强,优选在高于 36kV 下运行的直流 (DC) 电力电缆,诸如 HV 或 EHV DC 电力电缆,如上述定义。

[0140] 除了降低的电导率,该聚合物组合物优选地还具有非常好的空间电荷性质,这对于电力电缆,特别对于 DC 电力电缆是有利的。

[0141] 本发明进一步提供了本发明的聚烯烃的用途,其通过本发明的高压 (HP) 法获得,用于生产电力电缆,优选 DC 电力电缆。同样,通过本发明的 HP 法在 DC 电力电缆的至少一个层中,优选至少一绝缘层中获得的聚烯烃的用途被提供。自然地,该聚烯烃被用于本发明的聚合物组合物中。

[0142] 第一独立的电力电缆,优选直流 (DC) 电力电缆,包含被一个或多个层围绕的导体,其中,所述层中至少一个层包含含有如上定义的聚烯烃的聚合物组合物,聚烯烃通过高压聚合法得到,包括步骤:

[0143] (a) 在压缩机中在压力下压缩一种或多种单体,其中,压缩机润滑油用于润滑,

[0144] (b) 在聚合区,一种单体可选地与一种或多种共聚单体聚合,

[0145] (c) 从未反应的产物中分离获得的聚烯烃,并在回收区回收分离的聚烯烃,

[0146] 其中,在步骤 a) 中,压缩机润滑油包含如上定义的矿物油。

[0147] 第二独立的电力电缆,优选直流 (DC) 电力电缆,包含一个被一个或多个层围绕的导体,其中,所述层中至少一个层包含含有如上定义的聚烯烃的聚合物组合物,其中,当按照 DC 电导率方法使用分别由聚合物组合物或聚烯烃组成的带样品按“测定方法”所描述的测量时,该聚合物组合物,优选聚烯烃,具有 $0.50 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.48 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小, $0.40 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,更优选 $0.38 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小的电导率。更优选地,当按照 DC 电导率方法使用由所述聚合物组合物组成的带样品按“测定方法”所描述的测量时,电力电缆的聚合物组合物具有 $0.35 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.30 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,或者甚至低至 $0.25 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小的电导率。

[0148] 优选的电力电缆,优选地,直流 (DC) 电力电缆,包含被一个或多个层围绕的导体,其中,所述层中至少一个层包含含有聚烯烃的聚合物组合物,

[0149] 其中

[0150] i) 当按照 DC 电导率方法使用分别由聚合物组合物或聚烯烃组成的带样品按“测定方法”所描述的测量时,该聚合物组合物,优选聚烯烃,具有 $0.50 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.48 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小, $0.40 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.38 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小的电导率,更优选地,当按照 DC 电导率方法使用分别由聚合物组合物或聚烯烃聚合物组成的带样品按“测定方法”所描述的测量时,电力电缆的聚合物组合物,优选聚烯烃,具有 $0.35 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,优选 $0.30 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小,或者甚至低至 $0.25 \times 10^{-15} \text{S/m}$ 或更小的电导率,

[0151] 并且,其中,聚烯烃通过高压聚合法获得,包括步骤:

[0152] (a) 在压缩机中在压力下压缩一种或多种单体,其中,压缩机润滑油用于润滑,

[0153] (b) 在聚合区,一种单体可选地与一种或多种共聚单体聚合,

[0154] (c) 从未反应的产物中分离获得的聚烯烃,并在回收区回收分离的聚烯烃,

[0155] 其中,在步骤 a) 中,压缩机润滑油包含如上定义的矿物油。

[0156] 压缩机润滑油的优选性质和实施例,电力电缆的聚合物组合物的 HP 方法和组分如在上面、下面或权利要求中所定义的。

[0157] 本文上面和下面所述的术语“导体”意指包含一根或多根导线的导体。此外,电缆可以包含一个或多个此类导体。优选地,该导体是电导体,且包含一根或多根金属线。

[0158] 在本发明的电力电缆的一个优选实施例中,至少一个层是包含本发明的所述聚合物组合物的绝缘层。通常已知绝缘层对电气性能具有高要求。

[0159] 在一个优选实施例中,电力电缆是 DC 电缆,其包含至少一个内半导体层、绝缘层和外半导体层,按该顺序,其中,所述层的至少一个层,优选至少绝缘层,包含如上面或权利要求中所定义的所述聚合物组合物。

[0160] 众所周知,电缆能够可选地包含另外的层,例如,围绕着绝缘层的层或者,如果存

在,外半导体层,诸如屏蔽层、套层、其它保护层或其任何组合。

[0161] 更优选地,电力电缆是可交联的,且在最后使用应用前交联。

[0162] 本发明也提供了一种用于生产电力电缆,优选可交联电力电缆,更优选可交联 DC 电力电缆的方法,包括在导体上施加(apply)一层或多层的步骤,优选通过(共)挤出,其中,至少一个层包含本发明的所述聚合物组合物,根据按第一电缆发明的由方法限定的产品或者根据第二电缆发明的电导率,优选根据由方法限定的产品和电导率进行定义。

[0163] 本发明的电力电缆生产方法优选通过如下实现:

[0164] - 提供如上面或下面权利要求中所定义的本发明的聚合物组合物,

[0165] - 聚合物组合物可选地与另外的组分,诸如另外的聚合物组分和/或添加剂,一起混合,优选在挤出机中熔融共混,

[0166] - 将从前面步骤中获得的聚合物组合物的熔混物,优选通过(共)挤出,施加到导体上以形成一个或多个层,其中,至少一个层包含本发明的所述聚合物组合物,且

[0167] - 至少可选交联包含本发明的所述聚合物组合物的层

[0168] 熔融共混意指在获得的混合物的至少是主要聚合物组分的熔点之上混合,并且典型地在高于聚合物组分的熔点或软化点至少 10-15° C 的温度下实现。

[0169] 优选地,当被提供给电缆生产过程的时候,所述聚合物组合物以粉末、细粒或颗粒的形式被使用。颗粒可以是任何大小和形状的,且可以通过任何常规造粒方法使用诸如造粒挤出机的任何常规造粒设备而被制备。

[0170] 该聚合物组合物因此可以含有添加剂,诸如常规地用于 W&C 聚合物应用的添加剂。部分或全部选择性添加剂在上述优选的颗粒形成前可以被加入到例如聚烯烃中以获得聚合物组合物。作为一种替代方法,部分或全部选择性添加剂在优选的造粒步骤后可以被加入到聚合物组合物中,并且可选地,然后该聚合物组合物在用于电缆制备过程前进一步被颗粒化。或者,部分或全部选择性添加剂可以被加入到与其电缆的制备过程有关的聚合物组合物中。该添加剂可以以常规量被使用。在一个优选实施例中,本发明的聚合物组合物以预先制成颗粒的形式被提供到电缆生产过程中。

[0171] 加工温度和装置在本领域内已为熟知,例如,常规的混合器和挤出机,诸如单或双螺杆挤出机,适合于本发明的方法。

[0172] 优选的是从熔融共混步骤得到的聚合物组合物的熔混物由本发明的聚烯烃作为唯一聚合物组分组成。可选的且优选的添加剂可以同样地或作为与载体聚合物的混合物,也就是以所谓的母料的形式,被加入到聚合物组合物中。

[0173] 术语“(共)挤出”在此处意指如果两层或多层存在,所述层(layers)可以在分离的步骤中被挤出,或者至少两层或所有所述层可以在同一挤出步骤中被共挤出,在本领域中已众所周知。术语“(共)挤出”在此处也意指所有或部分层使用一个或多个挤出机头而被同时形成。例如,三层共挤可以被用于形成三层电缆层。

[0174] 更优选地,包含得到的电力电缆的聚合物组合物的至少一个层是可交联的,且通过自由基产生剂而交联。“可交联的”意指电缆层在用于其最终应用前被交联。上文中在聚合物的交联反应中,互聚物交联(桥)首先形成。

[0175] 自由基产生剂,优选过氧化物,在它被提供给电缆生产过程之前,可存在于聚合物组合物中,例如,在颗粒中,或者自由基产生剂可以被加入到涉及电缆生产线的聚合物组合

物中。交联可以以本领域已知的方式在高温下实现。

[0176] 交联步骤可以作为后续步骤与电力电缆的生产线相连,且可选地在电缆形成设备之后的不同设备中被实现,随后交联物被回收。

[0177] 测定方法

[0178] 除非在描述或实验部分另有说明,下面的方法被用于性能测定。

[0179] Wt%:% 按重量

[0180] 熔体流动速率

[0181] 熔体流动速率 (MFR) 按照 ISO 1133 被测定,且以 g/10min 表示。MFR 是聚合物流动性且因此是可加工性的指示。熔体流动速率越高,聚合物的粘度就越低。MFR 对于聚乙烯是在 190° C 被测定,且可以以诸如 2.16kg (MFR₂) 或 21.6kg (MFR₂₁) 的不同的载荷被测定。

[0182] 密度

[0183] 密度按照 ISO 1183-2 被测量。样品制备按照 ISO 1872-2 表 3Q (压塑法)被执行。

[0184] 分子量

[0185] M_z、M_w、M_n 和 MWD 通过本领域已知的用于低分子量聚合物的凝胶渗透色谱法 (GPC) 被测量。

[0186] 共聚单体含量

[0187] a) 通过 NMR 光谱在线性低密度聚乙烯和低密度聚乙烯中 α -烯烃的定量:

[0188] 共聚单体含量在基本工作后通过定量 ¹³C 核磁共振 (NMR) 光谱被测量 (J. Randall JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989))。经验参数被调整以确保对该特定工作的定量光谱的测量。

[0189] 具体地,溶液-状态 NMR 光谱使用 Bruker AvanceIII 400 分光仪被使用。均质样品通过在 140° C 利用加热组合单元和旋转管式炉在 10mm 样品管中将大约 0.200g 聚合物溶解于 2.5ml 氘代四氯乙烯中而被制备。带有 NOE (功率门限)的质子解耦 ¹³C 单脉冲 NMR 光谱通过使用下列采集参数被记录:翻转角 90 度,4 虚拟扫描,4096 瞬时采集时间 1.6s,谱宽 20kHz,温度 125° C,双层 WALTZ 质子解耦方案和放松延迟 3.0s。产生的 FID 使用下列工艺参数被加工:零点填充 32k 数据点和使用高斯窗函数的变迹法;自动归零和一阶相位校对及使用第五阶多项式的局限于感兴趣区域的自动基线校对。

[0190] 总量通过使用基于本领域内已知方法的典型位点信号积分简单校正比而被计算。

[0191] b) 低密度聚乙烯中极性共聚单体的共聚单体含量

[0192] (1) 含有 >6wt.% 极性共聚单体单元的聚合物

[0193] 共聚单体含量 (wt%) 以基于使用定量核磁共振 (NMR) 光谱校准的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测定的已知的方式测定。下面举例说明乙烯-丙烯酸乙酯 (ethylene ethyl acrylate)、乙烯-丙烯酸丁酯 (ethylene butyl acrylate) 和乙烯-丙烯酸甲酯 (ethylene methyl acrylate) 的极性共聚单体含量的测定。制备聚合物的薄膜样品用于 FTIR 测量:对于乙烯-丙烯酸丁酯和乙烯-丙烯酸乙酯,使用 0.5-0.7mm 的厚度,以及对于量 >6wt% 的乙烯丙烯酸甲酯,使用 0.10mm 的薄膜厚度。使用 Specac 压膜 (film press) 将薄膜在 150° C、约在 5 吨 (ton) 下压 1-2 分钟,然后以不受控的方式用冷水冷却。测量获得的薄膜样品的精确的厚度。

[0194] 在用 FTIR 分析后,吸收模型中的基线被绘制,以对峰值进行分析。共聚单体的吸

收峰被聚乙烯的吸收峰标准化(例如,丙烯酸丁酯或丙烯酸乙酯在 3450cm^{-1} 处的峰高被聚乙烯在 2020cm^{-1} 处的峰高分开)。NMR 光谱校正程序以文献中充分记载的常规方法进行,在下面解释。对于丙烯酸甲酯含量的测定,0.10mm 厚薄膜样品被制备。在分析后,丙烯酸甲酯在 3455cm^{-1} 处峰值的最大吸收减去基线在 2475cm^{-1} 处的吸收值 ($A_{\text{丙烯酸甲酯}} - A_{2475}$)。然后,聚乙烯峰在 2660cm^{-1} 处的最大吸收峰减去基线在 2475cm^{-1} 处的吸收值 ($A_{2660} - A_{2475}$)。然后, ($A_{\text{丙烯酸甲酯}} - A_{2475}$) 与 ($A_{2660} - A_{2475}$) 之间的比值以文献中充分记载的常规方法被计算。

[0195] 重量-% 可以通过计算转换成摩尔-%。它在文献中已被充分记载。

[0196] 通过 NMR 光谱法聚合物中共聚物含量的定量

[0197] 共聚物含量在基本配置后通过定量核磁共振 (NMR) 光谱被测定 (例如, “NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives”, A. J. Brandolini and D. D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. New York)。经验参数被调整以确保对这一特定工作的定量光谱测量 (例如, “200 and More NMR Experiments: A Practical Course”, S. Berger and S. Braun, 2004, Wiley-VCH, Weinheim)。总量以本领域内已知方法使用典型位点信号积分简单校正比而被计算。

[0198] (2) 含有 6wt. % 或更少的极性共聚单体单元的聚合物

[0199] 共聚单体含量 (wt. %) 以基于由定量核磁共振 (NMR) 光谱校准的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测定的已知方式被测定。下面举例说明乙烯丁基丙烯酸酯和乙烯甲基丙烯酸酯的极性共聚单体含量的测定。对于 FT-IR 测量, 0.05 至 0.12mm 厚度的薄膜样品如上所述用方法 1) 被制备。得到的薄膜样品的精确厚度被测量。

[0200] 在用 FT-IR 分析后, 吸收模型中的基线被绘制, 以对峰值进行分析。共聚单体峰的最大吸收 (例如, 丙烯酸甲酯在 1164cm^{-1} 处, 和丙烯酸丁酯在 1165cm^{-1} 处) 减去基线在 1850cm^{-1} 处的吸收值 ($A_{\text{极性共聚单体}} - A_{1850}$)。然后, 聚乙烯峰在 2660cm^{-1} 处的最大吸收峰减去基线在 1850cm^{-1} 处的吸收值 ($A_{2660} - A_{1850}$)。然后, ($A_{\text{共聚单体}} - A_{1850}$) 与 ($A_{2660} - A_{1850}$) 之间的比值被计算。NMR 光谱校正程序以文献中充分记载的常规方法进行, 如上所述在方法 1) 下。

[0201] 重量-% 可以通过计算转换成摩尔-%。它在文献中已被充分记载。

[0202] 带样品的电导率测量程序

[0203] 带样品:

[0204] Collin Teach-Line E 20T 挤出机被用来制备厚度 0.15mm 的带。为带挤出特别设计的模具被使用: 排料逃孔是 100mm 宽和 0.35mm 高。

[0205] 设置温度:

[0206] 带 1: 60°C

[0207] 带 2: 115°C

[0208] 带 3: 120°C

[0209] 带 4: 125°C

[0210] 带 5: 125°C (模具)

[0211] 螺杆转速: 30rpm.

[0212] 线速度: 1m/min.

[0213] 带样品由待测聚合物组合物组成, 或者在聚烯烃的优选实施例中。在下面的例子中, 聚烯烃基体树脂不含有任何添加剂被使用。

[0214] 测量前,带在 50° C 烘箱,1atm 下适应 120 小时。条件电流测量在氮气中,压强 3 巴(bar)且温度 20° C,由三-端细胞执行。样品用通过冷溅射获得的镀金电极测试。低电压电极具有 25mm 的直径(测量面积因此是 490mm²)。保护电极被至于周围,但是与低电压电极分离。高电压电极具有 50mm 的直径,相同尺寸的保护电极外径。

[0215] 等于目标电应力 (E) x 被测带厚度 (d) 的 DC 电压 (U) 被应用于高电压电极。通过高电压和低电压电极之间的带的电流用静电计测量。当电流已达到稳态水平的时候,通常在 24-48 小时后,测量被终止。报告的电导率 σ (S/m) 由方程式 $\sigma = I / (A \times E)$ 从稳态电流计算,其中, A 是横截面,在这个例子中是 490mm²,且 E 是电应力,在这个例子中是 40kV/mm。

具体实施方式

[0216] 实验部分

[0217] 本发明的实施例和比较例的聚合物的制备

[0218] 所有的聚合物是在高压反应器中生产的低密度聚乙烯。发明的和比较的聚合物的生产描述如下:

[0219] 在发明的和比较的实施例的下列测量中,诸如密度、MFR 和电气性能,使用的聚合物组合物由没有任何添加剂的聚烯烃组成。至于 CTA 进料,例如, PA 含量可以以升 / 小时或 kg/h 被给出,且使用 0,807kg/ 升的 PA 密度重新计算可以被转换成两者中任一单位。

[0220] 发明的组合物 1

[0221] 带有回收的 CTA 的乙烯通过压缩被液化,并且冷却至压强 90 巴和温度 -30° C,并且分成两个相等的流,每个大约 15-16 吨 / 小时。溶解于溶剂中的 CTA (甲乙酮 (MEK))、空气和商业化过氧化物自由基引发剂以单独地量被加入到两液体乙烯流中。两混合物分别地通过 4 个增强器的系列(阵列)泵入以达到 2200-2300 巴的压强和约 40° C 的出口温度。这两流被分别地送入分路馈给两-区管式反应器的前面(区域 1) (50%) 和侧面(区域 2) (50%)。两个反应器区的内径和长度是对于区域 1 为 32mm 和 215m,对于区域 2 为 38mm 和 480m。MEK 以 113kg/h 的量被加入到前面的流以保持 $MFR_2 = 1.8g/10min$ 。前面送入的流被通过一加热段以达到足够使放热聚合反应开始的温度。该反应在第一和第二区域分别达到 250° C 和 321° C 的峰值温度。侧面送入的流冷却该反应至 167° C 的第二区域起始温度。空气和过氧化物溶液以足够的量被加入到这两流中以达到目标峰值温度。该反应混合物由产品阀门减压,冷却,且聚合物从未反应气体中被分离。

[0222] 发明的组合物 2

[0223] 纯化的乙烯通过压缩被液化,并且冷却至压强 90 巴和温度 -30° C,并且分成两个相等的流,每个大约 14 吨 / 小时。溶解于溶剂中的 CTA (甲乙酮 (MEK))、空气和商业化过氧化物自由基引发剂以单独地量被加入到两液体乙烯流中。两混合物分别地通过 4 个增强器的阵列泵入以达到 2300 巴的压强和约 40° C 的出口温度。这两流被分别地送入分路馈给两-区管式反应器的前面(区域 1) (50%) 和侧面(区域 2) (50%)。两个反应器区的内径和长度是区域 1 为 32mm 和 200m,区域 2 为 38mm 和 400m。MEK 以 189kg/h 的量被加入到前面的流以保持 $MFR_2 = 0.74g/10min$ 。前面送入的流被通过一加热段以达到足够使放热聚合反应开始的温度。该反应在第一和第二区域分别达到 245° C 和 324° C 的峰值温度。侧面送入的流冷却该反应至 165° C 的第二区域起始温度。空气和过氧化物溶液以足够的量被

加入到这两流中以达到目标峰值温度。该反应混合物由产品阀门减压,冷却,且聚合物从未反应气体中被分离。

[0224] 发明的组合物 3

[0225] 带有回收的CTA的乙烯在5-阶段预压机(5-stage precompressor, 5段式预压机)和带中间冷却的2-阶段(25-stage)超级压缩机中被压缩以达到接近于2600巴的初始反应压力。总压缩机吞吐量接近于30吨/小时。在压缩机区,大约4.2kg/小时丙醛(propionaldehyde, 丙酸醛)(PA, CAS号:123-38-6)与作为链转移剂的大约98kg丙烯/小时一起被加入以保持2.1g/10min的MFR。在此同时,1,7-辛二烯以25kg/h的量被加入到反应器中。压缩的混合物在内径接近于40mm且总长度为1200米的前端送入两-区(two-zone)管式反应器的预热段被加热至165°C。溶解于异十二烷的市场上可买到的过氧化物自由基引发剂的混合物在预热器之后以足以用于放热聚合反应达到接近于281°C的峰值温度的量被注入,随后它被冷却至大约203°C。随后的第二个峰值反应温度是274°C。该反应混合物由启动阀(kick valve, 踢阀)减压,冷却,且聚合物从未反应气体中被分离。

[0226] 发明的组合物 4

[0227] 带有回收的CTA的乙烯在5-阶段预压机和带中间冷却的2-阶段超级压缩机中被压缩以达到接近于2600巴的初始反应压力。总压缩机吞吐量接近于30吨/小时。在压缩机区,大约150kg丙烯/小时作为链转移剂被加入以保持2.3g/10min的MFR。压缩的混合物在内径接近于40mm且总长度为1200米的前端送入三-区管式反应器的预热段被加热至165°C。溶解于异十二烷的市场上可买到的过氧化物自由基引发剂的混合物在预热器之后以足够放热聚合反应达到接近于284°C的峰值温度的量被注入,随后它被冷却至大约208°C。随后的第二个和第三个峰值反应温度分别是274°C和268°C,期间伴随一次冷却至238°C。该反应混合物由启动阀减压,冷却,且聚合物从未反应气体中被分离。

[0228] 发明的组合物 5

[0229] 带有回收的CTA的乙烯在5-阶段预压机和带中间冷却的2-阶段超级压缩机中被压缩以达到接近于2600巴的初始反应压力。总压缩机吞吐量接近于30吨/小时。在压缩机区,大约14.3kg/小时丙醛(PA)作为链转移剂被加入以保持2.05g/10min的MFR。压缩的混合物在内径接近于40mm且总长度为1200米的前端送入三-区管式反应器的预热段被加热至165°C。溶解于异十二烷的市场上可买到的过氧化物自由基引发剂的混合物在预热器之后以足够放热聚合反应达到接近于305°C的峰值温度的量被注入,随后它被冷却至大约208°C。随后的第二个和第三个峰值反应温度分别是286°C和278°C,期间伴随一次冷却至237°C。该反应混合物由启动阀(kick valve, 踢阀)减压,冷却,且聚合物从未反应气体中被分离。

[0230] 发明的组合物 6

[0231] 带有回收的CTA的乙烯在5-阶段预压机和带中间冷却的2-阶段超级压缩机中被压缩以达到接近于2600巴的初始反应压力。总压缩机吞吐量接近于30吨/小时。在压缩机区,大约2.8kg/小时丙醛(PA)与作为链转移剂的大约93kg丙烯/小时一起被加入以保持1.9g/10min的MFR。压缩的混合物在内径接近于40mm且总长度为1200米的前端送入三-区管式反应器的预热段被加热至165°C。溶解于异十二烷的市场上可买到的过氧化物自由基引发剂的混合物在预热器之后以足够放热聚合反应达到接近于280°C的峰值温

度的量被注入,随后它被冷却至大约 211° C。随后的第二个和第三个峰值反应温度分别是 282° C 和 260° C,期间伴随一次冷却至 215° C。该反应混合物由启动阀(或称踢阀)减压,冷却,且聚合物从未反应气体中被分离。

[0232] 发明的组合物 7

[0233] 带有回收的 CTA 的乙烯在 5- 阶段预压机和带中间冷却的 2- 阶段超级压缩机中被压缩以达到接近于 2700 巴的初始反应压力。总压缩机吞吐量接近于 30 吨 / 小时。在压缩机区,大约 3.6kg/ 小时丙醛 (PA) 与作为链转移剂的大约 78kg 丙烯 / 小时一起被加入以保持 1.9g/10min 的 MFR。在此同时,1,7- 辛二烯以 30kg/h 的量被加入到反应器中。压缩的混合物在内径接近于 40mm 且总长度为 1200 米的前端送入三 - 区管式反应器的预热段被加热至 159° C。溶解于异十二烷的市场上可买到的过氧化物自由基引发剂的混合物在预热器之后以足够放热聚合反应达到接近于 285° C 的峰值温度的量被注入,随后它被冷却至大约 220° C。随后的第二个和第三个峰值反应温度分别是 275° C 和 267° C,期间伴随一次冷却至 240° C。该反应混合物由启动阀(或称踢阀)减压,冷却,且聚合物从未反应气体中被分离。

[0234] 参考组合物 1

[0235] 纯化的乙烯通过压缩被液化,并且冷却至压强 90 巴和温度 -30° C,并且分成两个相等的流,每个大约 14 吨 / 小时。溶解于溶剂中的 CTA (壬烯)、空气和商业化过氧化物自由基引发剂以单独地量被加入到两液体乙烯流中。两混合物分别地通过 4 个增强器的系列 (array, 阵列) 以达到 2000-2200 巴的压强和约 40° C 的出口温度。这两流被分别地送入分路馈给两 - 区管式反应器的前面 (区域 1) (50%) 和侧面 (区域 2) (50%)。两个反应器区的内径和长度是对于区域 1 为 32mm 和 200m,对于区域 2 为 38mm 和 400m。壬烯以 146kg/h 的量被加入到前面的流以保持 $MFR_2=0.26g/10min$ 。前面送入的流被通过一加热段以达到足够使放热聚合反应开始的温度。该反应在第一和第二区域分别达到 271° C 和 304° C 的峰值温度。侧面送入的流冷却该反应至 162° C 的第二区域起始温度。空气和过氧化物溶液以足够的量被加入到这两流中以达到目标峰值温度。该反应混合物由产品阀门减压,冷却,且聚合物从未反应气体中被分离。

[0236] 参考组合物 2

[0237] 纯化的乙烯通过压缩被液化,并且冷却至压强 90 巴和温度 -30° C,并且分成两个相等的流,每个大约 14 吨 / 小时。溶解于溶剂中的 CTA (甲乙酮 (MEK))、空气和商业化过氧化物自由基引发剂以单独地量被加入到两液体乙烯流中。两混合物分别地通过 4 个增强器的系列(或称阵列)以达到 2100-2200 巴的压强和约 40° C 的出口温度。这两流被分别地送入分路馈给两 - 区管式反应器的前面 (区域 1) (50%) 和侧面 (区域 2) (50%)。两个反应器区的内径和长度是区域 1 为 32mm 和 200m,区域 2 为 38mm 和 400m。MEK 以 180kg/h 的量被加入到前面的流以保持 $MFR_2=0.71g/10min$ 。前面送入的流被通过一加热段以达到足够使放热聚合反应开始的温度。该反应在第一和第二区域分别达到 256° C 和 305° C 的峰值温度。侧面送入的流冷却该反应至 168° C 的第二区域起始温度。空气和过氧化物溶液以足够的量被加入到这两流中以达到目标峰值温度。该反应混合物由产品阀门减压,冷却,且聚合物从未反应气体中被分离。

[0238] 密度

[0239]

实施例	密度 (kg/m ³)
发明的组合物 1	922
发明的组合物 2	922
发明的组合物 3	923
发明的组合物 4	920
发明的组合物 5	923
发明的组合物 6	922
发明的组合物 7	922
参考组合物 1	920
参考组合物 2	923

[0240] 电气实验的数据和结果：

[0241] DC 传导性测试

[0242] 样品制备和测定方法按照“带样品的电导率测量程序”所描述的完成。同样,压缩润滑油(市场上可买到的产品)和用于生产发明的与比较的 LDPE 的链转移剂 (CTA) 在表 1 中被鉴定。本发明的聚合物组合物 (Inv 组合物) 和参考聚合物组合物 (RE 组合物) 由以上实施例中制备的对应的 LDPE 组成。没有加入添加剂。

[0243] 表 1 :电导率结果

[0244]

组合物实施例编号	压缩机润滑油	电导率(10^{-15} S/m) – 由聚烯烃基体树脂组成的带
参考组合物 1	Klueber Synthoso D 201N, 由 Klueber 提供的基于 PAG 的润滑剂	1.12
发明的组合物 1	MO 200, 由 Hansen & Rosenthal 提供的基于矿物油的润滑剂	0.20
参考组合物 2	Klueber Synthoso D 201N, 由 Klueber 提供的基于 PAG 的润滑剂	2.05
发明的组合物 2	MO 200, 由 Hansen & Rosenthal 提供的基于矿物油的润滑剂	0.30
发明的组合物 3	Shell Corena E 150, 由 Shell 提供的基于矿物油的润滑剂	0.15
发明的组合物 4	Shell Corena E 150, 由 Shell 提供的基于矿物油的润滑剂	0.35
发明的组合物 5	Shell Corena E 150, 由 Shell 提供的基于矿物油的润滑剂	0.30
发明的组合物 6	Shell Corena E 150, 由 Shell 提供的基于矿物油的润滑剂	0.23
发明的组合物 7	M-RARUS PE KPL 201, 由 ExxonMobil 提供的矿物油	0.092

[0245] “基于矿物油”意指也含有不是由产品供应商指定的添加剂。

[0246] 表 2 的数据证明了压缩机润滑油的类型对聚烯烃带样品的 DC 电导率的重要性。一个非常低的 DC 电导率数值产生改善的性能。与高压方法中的 PAG 润滑剂相比, 优异的低值通过使用基于矿物油的压缩机润滑油而被获得。