



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102936304 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 22

(21) 申请号 201210350138. 5

代理人 宁家成

(22) 申请日 2005. 03. 21

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

60/555, 914 2004. 03. 24 US

60/611, 963 2004. 09. 22 US

C08F 210/16 (2006. 01)

C08F 2/06 (2006. 01)

C08L 23/16 (2006. 01)

C08K 3/22 (2006. 01)

H01B 7/02 (2006. 01)

(62) 分案原申请数据

200580015544. 4 2005. 03. 21

(56) 对比文件

(73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

US 6300433 B1, 2001. 10. 09, 说明书第 2 栏第 19 行 - 第 10 栏第 36 行.

(72) 发明人 N · R · 达玛拉珍 赵锐

B · A · 哈灵顿 G · J · 派勒特

P · S · 拉维山卡 K · L · 查西

WO 9722635 A1, 1997. 06. 26, 说明书第 4、18-19、22-23 页及表 3.

审查员 马俊杰

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

乙烯共聚体及其生产方法、含有乙烯共聚体的组合物和电装置

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备乙烯与丙烯和 / 或 1- 丁烯的无规共聚体的连续聚合方法, 该方法包括: (A) 在连续的无规聚合条件下, 在采用了具有屏蔽中心电荷携带原子的环状配体的离子活化剂的单中心催化剂体系存在下, 在 140°C 至 250°C 的温度下, 以 80 至 99% 的乙烯转化率和至少 30% 的共聚单体转化率, 聚合乙烯和作为 α - 烯烃共聚单体的丙烯和 / 或 1- 丁烯, 和 (B) 将聚合物脱挥发分, 以提供具有从 0. 85 至 0. 92g/cm³ 的密度、从 0. 01 至 100g/10mi n (优选从 0. 1 至 20) 的 MI 和从 30 至 400 的 I₂₁/I₂ 的乙烯共聚物。本发明还涉及通过这样的方法制备的聚合物, 其含有作为 α - 烯烃共聚单体的丙烯和 / 或 1- 丁烯, 具有从 0. 85 至 0. 92 克 /cm³ 的密度, 从 0. 01 至 100 克 /10 分钟的 MI 和从 30 至 400 的 I₂₁/I₂, 通过使用过渡金属络合物作为催化剂和非配位阴离子、提供小于 0. 5ppm 的通过 ICP 测定的用硼含量确定的 NCA 衍生残余物含量, 优选通过 ICP 检测不出的 NCA 衍生残余物含量的溶液聚合获得。该聚合物可以与 EP 橡胶弹性体共混, 并用于电缆绝缘。

CN 102936304 B

1. 制备乙烯与丙烯和 / 或 1- 丁烯的无规共聚体的连续聚合方法, 该方法包括:

(A) 在连续的无规聚合条件下, 在不存在链转移剂的情况下, 在采用具有屏蔽中心电荷携带原子的至少两个多环配体的离子活化剂和具有通过桥接结构连接的两个环戊二烯基基团的铈茂的单中心催化剂体系存在下, 在 140°C 至 250°C 的温度下, 在 80 至 99% 的乙烯转化率和至少 20% 的共聚单体转化率下, 聚合乙烯和作为 α - 烯烃共聚单体的丙烯和 / 或 1- 丁烯, 和

(B) 将聚合物脱挥发分, 以提供具有 0.85 至 0.92g/cm³ 的按照 ASTM D1505-98 测定的密度, 0.55 至 8g/10min 的熔体指数 MI, 和 40 至 400 的熔体指数比 I_{21}/I_2 , 和从 42 至 440 的“a”值的乙烯共聚物; 其中所述 MI 和 I_{21}/I_2 按照 ASTM D1238 测定, 和 a 通过表达式 $I_{21}/I_2 = [a * (MI)^{-0.167}]$ 测定,

并且其中所述乙烯共聚物具有小于 0.5ppm 的用硼含量确定的非配位阴离子活化剂衍生残余物含量, 通过感应偶合等离子体方法测定。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述共聚物具有小于 2ppm 的通过过渡金属含量度量的单中心残余物的水平, 通过内偶合等离子体原子发射光谱法测定。

3. 权利要求 1 所述的方法, 其中共聚单体转化率为至少 30% 和 / 或小于 80%。

4. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述共聚物具有 0.86-0.89g/cm³ 的密度。

5. 权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法, 其中所述乙烯共聚物具有小于 200 的 I_{21}/I_2 。

6. 权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述共聚体含有至少 55mol% 的乙烯衍生单元。

7. 权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中聚合反应的热量在连续聚合的进料和将被脱挥发分的排出物之间提高温度至少 100°C。

8. 权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述聚合在系列反应器中进行, 以提供多峰分子量分布和 / 或多峰组成分布。

9. 通过权利要求 1-8 中任一项的方法获得的乙烯共聚体, 其包含 α - 烯烃共聚单体丙烯和 / 或 1- 丁烯, 该共聚体具有 0.85 至 0.92 克 / cm³ 的按照 ASTM D1505-98 测定的密度, 按照 ASTM D1238 测定的 0.55 至 8 克 / 10 分钟的熔体指数 MI 和 40 至 400 的按照 ASTM D1238 测定的熔体指数比 I_{21}/I_2 , 从 42 至 440 的“a”值, 和通过感应偶合等离子体方法测定的用硼含量确定的小于 0.5ppm 的非配位阴离子活化剂衍生残余物含量, 其中 a 通过表达式 $I_{21}/I_2 = [a * (MI)^{-0.167}]$ 测定。

10. 权利要求 9 所述的乙烯共聚体, 其中所述共聚物具有小于 2ppm 的通过过渡金属含量度量的单中心残余物的水平, 通过内偶合等离子体原子发射光谱法测定。

11. 权利要求 9 或 10 所述的乙烯共聚体, 其中所述共聚体含有至少 55mol% 的乙烯衍生单元。

12. 权利要求 9 或 10 所述的乙烯共聚体, 其中所述共聚体含有小于 0.1wt% 的抗附聚添加剂。

13. 聚合物组合物, 其包含:

(i) 100phr 的权利要求 9-12 中任一项所述的乙烯共聚体; 和

(ii) 小于 5phr 的氧化铅化合物。

14. 权利要求 13 的聚合物组合物, 其基本上不含铅和其衍生物。

15. 权利要求 13 或 14 所述的聚合物组合物, 其中所述聚合物组合物在老化 28 天之后

具有小于 0.02 的耗散因子,按照 ASTM D150-98 测定。

16. 权利要求 13 或 14 所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物在老化 28 天之后具有小于 2.50 的介电常数值。

17. 电装置,其包括导电体和聚合物绝缘层,该聚合物绝缘层包含权利要求 9 至 12 中任一项所述的乙烯共聚体或权利要求 13-16 中任一项所述的聚合物组合物。

18. 权利要求 17 所述的电装置,其中所述绝缘层还包含具有 20 至 50 的按照 ASTM D1646-94 测定的门尼粘度 (1+4)125℃的乙烯、丙烯和任选的二烯的弹性体。

19. 权利要求 18 所述的电装置,其中所述弹性体是乙烯-丙烯-乙烯基降冰片烯三元共聚物。

20. 权利要求 19 所述的电装置,其中所述三元共聚物具有 68-75wt%的乙烯衍生单元含量,至少 5 的分子量分布 Mw/Mn,并含有 0.1 至 2.5wt%的衍生自乙烯基降冰片烯的单元。

21. 权利要求 17 至 20 中任一项所述的电装置,其中所述绝缘层具有 5 至 10MPa min 的按照 ASTM D412-92 测定的拉伸强度;100 至 500%的按照 ASTM D412-92 测定的断裂伸长率,和小于 5 的介电常数。

乙烯共聚体及其生产方法、含有乙烯共聚体的组合物和电装置

[0001] 本申请是申请日为 2005 年 3 月 21 日, 申请号为 200580015544.4 (PCT/US2005/009575)、发明名称为“生产乙烯共聚体的方法和由此制备的共聚体; 含有这样的共聚体的组合物和电装置”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 工业应用领域

[0003] 本发明涉及制备乙烯共聚体的方法, 和可以通过这样的方法制备的聚合物以及含有这样的共聚体的电元件。本发明尤其涉及(但不是唯一涉及)在超过 100°C 的比较高的聚合温度下制备乙烯共聚体的方法, 以便形成具有高水平长链分枝 (LCB) 的聚合物, 特别是具有较低的密度和中等分子量、可以作为热塑性材料进行加工的这样的聚合物。高 LCB 可以用不同载荷条件下测定的熔体粘度的熔体指数比 (MIR) 来表示。本发明还涉及带有所述共聚体或含有这种共聚体的组合物的绝缘层的电装置, 例如电缆。

[0004] 共聚体聚合的背景

[0005] 在本文中, 具有中等分子量的低密度乙烯共聚体将被称为塑料。已经利用基于 Ziegler-Natta 钒催化剂的催化剂体系、使用烷基铝基活化剂制备出了塑料。这类聚合物具有高水平的用于插入丙烯共聚单体的区域反转。催化剂的低活性导致需要对聚合物进行脱灰, 以除去钒残余物, 特别是如果聚合物将被用于电应用的时候。在 Ziegler

[0006] Natta 生产的塑料中, 丙烯和 1-丁烯已经被用作共聚单体以提供短链分枝 (SCB)。近年来, 已经确定金属茂基单中心催化剂可以在连续溶液方法中在较高温度和较高活性下制备塑料, 其中活性定义为每单位数量的过渡金属单中心催化剂组分所生产的聚合物的量。

[0007] 人们已经认识到, 金属茂基催化剂体系通过例如 β -氢消除而产生末端不饱和度。已经认识到, 对于许多金属茂基方法, 不饱和链端可以结合到增长的链中, 并且形成长链分枝 (LCB)。EP495099 (Mitsui) 和 EP608369 (Dow) 描述了通过增加的聚合物剪切敏感性来证明 LCB 形成的方法, 增加的聚合物剪切敏感性是 LCB 所提供的一种已经被认识到的效果。

[0008] EP495099 结合使用了钨茂和作为活化剂的铝氧烷。在实施例, 1-辛烯、1-丁烯和丙烯被用作在小于 100°C 的温度下的间歇聚合的共聚单体, 提供了具有高 MIR 值的聚合物。在间歇式反应中, 共聚单体的广泛消耗可以有利于 LCB 形成。然而聚合条件导致了显著水平的催化剂残余物。在间歇聚合方法结束时产生的聚合物可能与在方法的初期产生的聚合物具有显著不同的共聚单体含量, 并且聚合物可以具有较宽的组成分布。

[0009] 在 W09941294/1999 年 8 月 19 日和 W09945041/1999 年 9 月 10 日 (授权为 US6291609) 中描述了使用金属茂基单中心催化剂的方法, 其中使用钨作为过渡金属和 / 或改进的非配位阴离子活化剂 (NCA), 将聚合温度提高到 100°C 以上。W099/1294 没有组合使用改进的催化剂体系与具有足够低数量的二烯的丙烯。聚合是在 115°C 采用相对低数量的丙烯进行的。没有对 LCB 水平加以定量。W09945041 教导了通过四芳基取代的阴离子活化的桥接钨茂的使用, 其中每个阴离子具有至少两个环状的芳香环。在实施例, 辛烯 -1 用

作共聚单体。聚合在 170°C 下进行, MI 水平从 0.49 至 3.6g/10min。W09945041 没有教导在特别高温的聚合温度下使用丙烯作为共聚单体。

[0010] W00234795 描述了一种装置, 在该装置中这些方法可以被工业实施, 其中描述了一种用于在通过液相分离、蒸馏和 / 或过筛进行的合适纯化后将未反应的单体再循环到聚合反应器中的有利布置。为了 US 目的, 上述参考文献通过引用结合到本文中。

[0011] W00037514 描述了含有高水平丙烯的、无凝胶的、支化的半晶乙烯丙烯共聚物。聚合温度小于 100°C。在实施例中, 桥接的锆茂和 NCA 一起用于连续聚合反应器中。

[0012] 电绝缘装置的背景

[0013] 具有聚乙烯型结晶性的乙烯丙烯共聚物和 EP(D)M 三元共聚物在商业上被用在中压电绝缘混合物中。这些混合物作为绝缘部分在多级挤出工艺中被施加在金属导体或半导体底物上。含有所述绝缘体的电缆一般在连续硫化 (CV) 管中通过使用蒸汽和热水进行硫化。交联包可以使用硅烷或过氧化物作为活性交联成分。

[0014] ExxonMobil Chemical 最近使用乙烯基降冰片烯 (VNB) 作为第三单体, 工业化了用于电应用的钒催化的 EP(D)M 聚合物级 Vistalon1703P, 见 EP 843878。在其它公开中, 所述 EP-VNB 与乙烯共聚物混合来辅助电缆制造, 见 US5763533 和 W09856012。VNB 的存在提供了广泛的长链分枝, 这可以通过小于 1 的支化指数来证明, 并且聚合物具有良好的加工性。钒催化剂具有低活性。在聚合物中的 VNB 衍生的单元提供了良好的用过氧化物交联性, 这提高了热稳定性。对聚合物进行脱灰, 以至少部分地除去催化剂残余物和抗附聚添加剂, 以获得适当的电绝缘性能。为了 US 目的, 上述所有参考文献通过引用结合在本文中。

[0015] 基于金属茂催化剂的乙烯 α -烯烃共聚物也在电绝缘混合物中发现了有限的应用。已经在绝缘体和半导体复配物中评价了用高压法制备的一些乙烯-丁烯塑料产品, 见 US6270856 (ExxonMobil, Hendewerk 等人)。这些聚合物固有地具有良好的电绝缘性能, 但具有导致加工性缺陷的窄的分子量分布 (MWD)。因为上面解释的原因, 用溶液方法制备的其它塑料具有一些 LCB。然而, 这些聚合物可能仍然很难加工, 并且可能具有减低的电绝缘性能。WO 03000740 (ExxonMobil, Pehlert) 建议使用改性的 NCA's, 以改善介电损耗性能。在一个实施例中, 乙烯-辛烯塑料是在 140°C 制备的。WO 9406858 公开了具有中等 LCB 的乙烯辛烯共聚物。为了增加支化水平, WO 9732922 使用了流变学改进法。得到的聚合物具有 <0.5% 的凝胶, 组成分布宽度指数 >50%, 分子量分布 $M_w/M_n < 4.0$ 。为了 US 目的, 上述参考文献通过引用结合到本文中。

[0016] α -烯烃乙烯共聚物已经被用在共混物中, 特别是与乙烯丙烯乙烯基降冰片烯三元共聚物, 见 Rubber World, 226 卷, No. 2, 39 至 50 页。

[0017] 本发明的目的包括提供在理想水平的 MI 下具有高水平的长链分枝和低的杂质含量的改进的共聚体; 和在连续聚合条件下, 在优选不用后处理的情况下提供这种共聚体的催化剂与工艺条件, 这种共聚体具有改进的性能平衡, 尤其是在加工性和杂质含量之间的平衡, 特别但不是唯一地用于电绝缘应用。

[0018] 发明概述:

[0019] 在本发明的第一个方面, 提供了用于制备无规乙烯共聚体的连续聚合方法, 该方法包括下列步骤:

[0020] (A) 在连续的无规聚合条件下, 在采用了具有屏蔽中心电荷携带原子的环状配体

的离子活化剂的单中心催化剂体系存在下,在 140°C 至 250°C 的温度下,以 80 至 99% 的乙烯转化率和 20 至 80% 的共聚单体转化率,聚合乙烯和选自丙烯和 1-丁烯和其混合物的 α -烯烃共聚单体,和

[0021] (B) 将聚合物脱挥发分,以提供具有从 0.85 至 0.92g/cm³ 的密度、从 0.1 至 20g/10min 的 MI 和从 30 至 200 的 I_{21}/I_2 的乙烯共聚物。

[0022] 一般而言, I^{21}/I^2 值是 MI 的函数,并且在低的 MI 值下高的 MIR 值 (I^{21}/I^2) 是可能的。共聚单体的转化率可以小于 60%,并且 MIR (I^{21}/I^2) 可以小于 180。

[0023] 在连续聚合条件下,可以减轻催化剂毒物的影响。低级 α -烯烃共聚单体如丙烯和丁烯的使用通常由具有较低催化剂毒物的较纯物流供应,并且允许较高的聚合活性。较高的活性导致在最终聚合物产品中更低的催化剂残余物。在高级 α -烯烃生产期间被制备的内烯烃副产品

[0024] 可能负面地影响催化剂活性,并且导致较高的催化剂残余物。

[0025] 在本发明方法中,增加的转化率有助于达到可归因于长链分枝存在的所需要的升高的 I^{21}/I^2 。

[0026] 有利地,所述共聚体含有至少 55mol% 的乙烯衍生单元,优选至少 60mol% 的乙烯衍生单元,特别是至少 65mol% 的乙烯衍生单元;从 0 至小于 10mol%,优选小于 5mol% 的除丙烯和 / 或 1-丁烯以外的 α -烯烃共聚单体,和 / 或从 0 至小于 0.5mol%,优选小于 0.1mol% 的二烯。乙烯的占优势和低级 α -烯烃共聚单体的使用有助于有效生产具有降低的催化剂残留物含量的所需要的高可加工性聚合物。

[0027] 聚合可以绝热进行,使用包括具有通过桥接结构(优选单原子桥)连接的两个环戊二烯基的钪茂的催化剂体系。离子活化剂优选具有至少两个多环配体,特别是至少部分氟化的。高活性的金属茂催化剂和基本上等摩尔的离子活化剂的使用可以减少催化剂残余物,这又可以改善电绝缘性能。

[0028] 使反应器温度最大化且基本上不使用转移剂例如氢气是有利的。通过在聚合过程中前面形成的乙烯基封端的聚合物链的更好结合,高温可以提高 LCB 的量。链转移剂例如氢气可以影响终止机理,从而减少乙烯基不饱和度的量,并妨碍 LCB 的形成。在这样的情况下,聚合反应的热量可以在连续聚合的进料和将被脱挥发分的排出物之间将温度提高至少 100°C。

[0029] 聚合可以在单一反应器例如连续搅拌釜式反应器中进行,或者聚合可以在系列反应器中进行,以提供多峰分子量分布或宽组成分布。

[0030] 在本发明的另一方面,提供了含有作为 α -烯烃共聚单体的丙烯和 / 或 1-丁烯的乙烯共聚体,其具有从 0.85 至 0.92g/cm³ 的密度,从 0.01 至 100g/10min 的 MI 和从 30 至 400 的 MIR (I^{21}/I^2),通过使用过渡金属络合物作为催化剂和非配位阴离子、提供小于 0.5ppm 的通过 ICP 测定的用硼含量确定的 NCA 衍生残余物含量,优选通过 ICP 检测不出的 NCA 衍生残余物含量的溶液聚合获得。

[0031] 该聚合物可以显示讨论前一方面时所指出的相同的优选聚合物特征。优选地,在 0.01 至 0.55 的 MI 的情况下, $MIR(I_{21}/I_2) > -90.9 \times MI + 90$ 。所述 MIR (I_{21}/I_2) 合适地是至少 45。优选地,在 0.55 至 8 的 MI 的情况下, $MIR(I_{21}/I_2) > -1.3 \times MI + 40.7$ 。优选地,在大于 8 的 MI 的情况下, $MIR(I_{21}/I_2) > 30$ 。

[0032] 所述共聚体可以具有与具体的高负荷 / 低负载 MI 比范围相适应的特定 MI 范围。在 MI 是从 0.01 至 0.30 的情况下, $I_{21}/I_2 > -103.45xMI + 91.0$ 和 / 或 $I_{21}/I_2 < -103.45xMI + 241.0$ 。在 MI 是从 0.30 至 1.40 的情况下, $I_{21}/I_2 > -18.18xMI + 65.4$ 和 / 或 $I_{21}/I_2 < -18.18xMI + 215.4$ 。在 MI 是从 1.40 至 8.0 的情况下, $I_{21}/I_2 > -1.515xMI + 42.1$ 和 / 或 $I_{21}/I_2 < -1.515xMI + 192.1$ 。在 MI 是从 8.0 至 1000 的情况下, $I_{21}/I_2 > 30.0$ 和 / 或 $I_{21}/I_2 < 180.0$ 。

[0033] 使用 IV 族金属, 优选 Zr 或 Hf, 最优选 Hf 的过渡金属络合物作为单中心催化剂, 优选的工艺条件, 包括催化剂的选择, 可以被得到。通过过渡金属含量测定的单中心残余物的水平可以达到小于 2ppm (每百万份的份数), 优选小于 1ppm, 通过 ICP 测定。

[0034] 密度合适地是至少 0.85 和 / 或小于 0.9, 优选至少 0.86 和 / 或小于 0.89。在电应用中, 聚合物含有从 0 至 0.1wt% 的抗附聚添加剂例如硬脂酸盐是有利的。

[0035] 在又一方面, 本发明提供了电装置, 其包含导电体和聚合物绝缘层, 聚合物绝缘层包含具有先前所述特征中的任一种或多种或得自先前所述方法的聚合物。组合物可以用于绝缘层, 其包括本发明的聚合物以及目标的具体电应用可能需要的其它聚合物、填料等。合适的绝缘层是一种组合物, 其还包含具有 10 至 100 的门尼粘度 [(1+4) 125°C] 的乙烯、丙烯和任选的二烯的弹性体。优选弹性体是乙烯-丙烯-乙烯基降冰片烯三元共聚物, 其最优选具有 68—75wt% 的乙烯衍生单元含量和至少 5 的分子量分布 M_w/M_n , 并含有 0.1 至 2.5wt% 的衍生自乙烯基降冰片烯 (VNB) 的单元。可以获得具有 5 至 10MPa min. 的拉伸强度、150 至 450% 的断裂伸长率和小于 4 的介电常数的绝缘层。

[0036] 低水平的催化剂残余物可以保留在聚合物中。可以选择聚合条件, 以在溶液中提供高的单体转化率, 从而有利于乙烯基封端的大分子单体的结合, 这样形成 LCB。高转化率降低了将未消耗单体再循环的成本。

[0037] 因为没有采用高级 α -烯烃, 可以避免高级 α -烯烃的不饱和或支化异构体的累积。共聚单体的水平可以变化, 以达到所需要的密度、熔点和熔化热。优选地, 密度为至少 0.86, 和 / 或优选小于 0.9; 高于通常适用于使用钒催化剂制备的 EP 共聚物的密度。

[0038] 可以通过熔体指数比, 即以 $MIR(I_{21}/I_2)$ 测定的 MIR, 间接地测定 LCB 含量。高度支化的产物具有高的 $MIR(I_{21}/I_2)$, 线性产物具有低的 $MIR(I_{21}/I_2)$ 。而基本上线性的产物可以具有约 12 至 17 的中等 $MIR(I_{21}/I_2)$ 值, 如 EP608369 所述, 而在溶液中生产的典型的商业塑料可以具有稍微高于上面值的 $MIR(I_{21}/I_2)$ 值, 本发明的塑料产物具有约 40 至 60 的 $MIR(I_{21}/I_2)$ 值, 并且甚至高达 80。这些材料的高 LCB 含量在挤出过程中改善了加工性, 特别是在挤出电线和电缆绝缘的所需要的应用中。结果, 可以减少或甚至可以避免为了诱导支化而进行的聚合物后处理、形成支链的二烯共聚单体的使用和 / 或加工助剂的存在。高水平的 LCB 导致改善的加工性, 同时聚合物具有较高的填料保持能力 (holding capacity)、较低的催化剂残余物和较低的介电功率损失。

[0039] 通常, 连续溶液聚合反应器的工艺包 (process envelope) 由多个通常相互关连的工艺方面限制。如果催化剂活性过低, 聚合物将会含有介电击穿的潜在诱因。活性通常用所消耗的每单位量过渡金属组分所制备的聚合物的量表示。可以以相对于过渡金属组分的不同摩尔比使用相关的活化剂。因此, 为了获得全面的活性信息, 也可以考虑以制备单位聚合物所消耗的活化剂表示的活性。

[0040] 长链分枝水平取决于过渡金属组分的选择和部分工艺条件如温度以及所存在单体的转化程度。

[0041] 过渡金属组分和 NCA 的选择可以影响链增长和分子量。如果催化剂体系和工艺条件被选择以优化分子量,可以使用较高的操作温度以实现给定的 MI。较高的操作温度可以提高活性和 / 或允许反应器中更高的聚合物浓度,从而允许更高的以在给定尺寸的装置中每单位时间所制备的聚合物重量计的生产率。较高的工艺温度有助于乙烯基封端的大分子单体的结合。

[0042] 支链的水平还受单体转化为聚合物的程度的影响。在高转化率下,在几乎没有单体保留在溶剂中时,条件使得乙烯基封端的链更频繁地结合到增长的链中,产生更高水平的 LCB。可以调节催化剂水平,以按照要求影响转化率水平。

[0043] 低级 α -烯烃共聚单体的选择影响聚合动力学和催化剂活性。桥接的二配体金属茂结构可以提供催化位点,其可以促使较大共聚单体的结合。较小的共聚单体如丙烯和 1-丁烯也可以更容易地引入。如 W09951648 中所公开的那样,人们相信单体进料可以累积对活性有负面影响的非极性杂质。

[0044] 通过使用组合了提供高分子量和高共聚单体结合的性能的催化剂体系,并且避免或减少用作共聚单体的高级 α -烯烃的量,可以将聚合操作状态范围延伸到高温和 / 或高单体转化率的区域,以利于 LCB 的形成,从而在催化剂活性(基于连续方法中消耗的每克过渡金属化合物所制备的聚合物克数)超过 200000,可能超过 400000,或者甚至高于 600000 的情况下给出超过 30 的 MIR(I21/I2),提供适合热塑性加工例如电缆制造中的挤出的 MI 目标范围。

[0045] 至于 NCA,最优选使用这样的 NCA,其带有电荷的一个或多个原子(特别是硼或铝)被卤化的(特别是全氟化的)环状基团(特别是多环基团例如联苯和 / 或萘基)所屏蔽。最优选地,所述 NCA 是具有被四个全氟化多环基团屏蔽的硼原子的硼酸盐前体。选择的金属茂-NCA 组合可以有助于保持较高的分子量和 / 或较高的操作温度。因此,它们属于用于本发明共聚体的优选催化剂。通过在非常高的工艺温度和 / 或单体转化率下运转连续溶液方法,可以得到意外高水平的 LCB。

[0046] 在电线和电缆应用中,使用丙烯作为共聚单体的另一个优点涉及它的高填料保持能力,这是与高级 α -烯烃共聚物相比聚合物的较高平台模量的结果。具有短侧链的共聚物更少卷曲和更多地延伸。这种较高的旋转半径导致与邻近链的缠绕数目更高,并最终提供聚合物与较高水平填料和添加剂混合并接受其的手段。在电线和电缆混合物的一些应用中,特别是在低压领域,高的填料含量有助于降低总混合物的成本。

[0047] 在又一方面,本发明提供了电装置,其包含导体和聚合物绝缘层,聚合物绝缘层包含具有先前所述特征中的任一种或多种或得自先前所述方法的聚合物。组合物可以用于绝缘层,其包括本发明的聚合物以及目标的具体电应用可能需要的其它聚合物、填料等。包含具有先前描述特征的聚合物的绝缘部分可以被用在各种电线和电缆应用中。这些应用包括:低压,一般小于 5kV;中压,在 5kV 至 69kV 的范围;和高压,即 69kV 以上的范围。所述混合物通常包含增强填料,例如煅烧粘土,以提供机械性能和加工性。在复合物中使用的填料的量取决于应用的类型。有时与煅烧粘土组合使用或代替煅烧粘土使用阻燃填料,例如氢氧化镁。包括具有上面描述特征的聚合物的绝缘部分还可以用于阻燃混合物应用,

其中含有水合水的无机填料被用来提供阻燃性能。中压应用的复配物总是用氧化铅进行配制,这似乎可以在老化之后提供良好的电性能。然而,从环境考虑,减少或消除铅是希望的。包括具有先前描述特征的聚合物的绝缘部分可以用在无铅或含有低数量铅的混合物中。对于高压应用,所述复配物被设计成不含填料,以使电损耗减到最小。对于这样的混合物,先前描述的聚合物可以与其它聚合物组合使用,以提供具有合适机械性能和加工性的未填充的混合物。合适地,所述绝缘层是一种组合物,其还包含具有 10 至 100 的门尼粘度 [(1+4) 125°C] 的乙烯、丙烯和任选的二烯的弹性体。优选弹性体是乙烯-丙烯-乙烯基降冰片烯三元共聚物,其最优选具有 68-75wt% 的乙烯衍生单元含量和至少 5 的分子量分布 M_w/M_n , 并含有 0.1 至 2.5wt% 的衍生自乙烯基降冰片烯 (VNB) 的单元。可以获得具有 5 至 10MPa min. 的拉伸强度、150 至 450% 的断裂伸长率和小于 4 的介电常数的绝缘层。

实施例

[0048] 参考实施例举例说明本发明。在实施例中,按照下面的方案进行不同的试验和测量,除非另作说明:

[0049] 表 1

[0050]

号码	试验	试验方法	单位
1	聚合物的乙烯和辛烯含量	ASTM D 3900 FTIR 方法, 见注释*	Wt. %
2	门尼粘度	ASTM D 1646-94	门尼单位
3	焦烧时间	ASTM D 2084-93	Min.
4	硫化特性 ML MH Ts2 T90 硫化速率 硫化状况	ASTM D 2084-93	DN.m DN.m Min Min DN.m/min DN.m
5	物理性质 100% 模量 300% 模量 拉伸强度伸长率	ASTM D 412-92	MPa MPa MPa %
6	热老化 拉伸强力伸长率	ASTM D 572-88	% %
7	挤出特性 质量速率 Ra Rt	如稍后在说明书中描述的	G/min μm μm
8	电功率损耗	水中耗散因子, 在 90℃, 60Hz 和 600 V AC, 见注 释**	
9	熔体指数和熔体指数比 (MIR)	ASTM D 1238	MI g/10min. MIR 无量纲
10	密度	ASTM D 1505 98	g/cm^3
11	ICP AES 内偶合等离子体原子发射 光谱法	见注释***	ppm

[0051] * 参考 FTIR 光谱的 1387cm^{-1} 吸收带测定 1- 辛烯。

[0052] **ASTM D-150-98

[0053] ***ICP-AES 是具有感应耦合等离子体的发射光谱法的可商购的形式。等离子体是通过流过射频场的氩气形成的, 在射频场中, 它保持在部分电离状态; 即气体含有带电的颗粒。这可使它在高达 10000°C 的很高温度下运行。在那些条件下, 大部分元素发射特征波

长的光,该光可以被测定并用于确定特定元素的浓度。

[0054] 将被分析的样品以细微滴气雾剂的形式引入到等离子体中。利用光栅将来自不同元素的光分成不同的波长,并通过光敏检测器进行捕获,一个检测器用于被分析的一种元素。这允许同时分析最多 40 个元素。灵敏度与火焰原子吸收相当,在水溶液中检测限一般在 $\mu\text{g/L}$ 水平。

[0055] 实施例 1

[0056] 聚合

[0057] 共聚是在单相的充满液体的搅拌釜反应器中进行的,搅拌釜反应器在平衡条件下具有进入系统的连续进料流和产物的连续排出。所有的聚合使用可溶的金属茂催化剂和作为助催化剂的离散的非配位硼酸根阴离子,在有溶剂的系统中完成,溶剂主要包括通常被称为“己烷”溶剂的 C6 烷烃。三正辛基铝在己烷中的均匀稀溶液以适合于维持反应的浓度用作清除剂。不加入用于控制分子量的转移剂,例如氢气。在高温和高转化率下进行聚合,以使产生 LCB 的大分子单体再插入最大化。在较高温度下的均匀、连续的溶液方法的这种组合,有助于保证产物具有窄的组成和序列分布,但具有较高的长链分枝含量,如通过 MIR(I21/I2) 所测定的。

[0058] 己烷溶剂用 3A 分子筛和碱性氧化铝的床纯化。乙烯和辛烯只用 3A 分子筛床干燥。除乙烯(其以气体形式通过质量流量计 / 控制器)以外,所有的进料都是通过计量泵泵入反应器的。通过进料的控制的冷却并使用聚合热加热反应器,来绝热地控制反应器温度。进料的温度可以在 -20°C 至 40°C 的范围,或更高。对于高转化率运行,典型的进料温度保持在 10°C ,对于高温运行,温度可高达 25°C 。

[0059] 反应器被保持在超过反应混合物的蒸气压的压力下,以保持反应物呈液相。用这样的方式运行反应器,液体全部是均匀的单相。将乙烯和丙烯原料合并成一个物流,而后与预冷却的己烷物流混合。将三正辛基铝清除剂的己烷溶液加入到马上将进入反应器中的混合的溶剂和单体物流中,以进一步降低任何催化剂毒物的浓度。将在溶剂中的催化剂组分的混合物单独泵送到反应器中,并通过独立的阀口进入。

[0060] 使用设定到约 750rpm 的带有三个方向相对的斜桨式搅拌器的磁驱动系统剧烈地搅拌反应混合物,以在宽范围的溶液粘度条件下提供充分的混合。设定流量,以保持反应器中的平均停留时间为约 10 分钟。在共聚物混合物排出反应器后,使其经历猝灭、一系列的浓缩步骤、加热和真空汽提以及造粒。

[0061] 一般条件可以是如 WO 99/45041 中所述的,该文件为 US 的目的而引入本文中。然后提供水以终止聚合反应,否则聚合反应可以在残存的催化剂和未反应的单体存在下和升高的温度下继续进行。

[0062] 为了获得本发明的高度支化的聚合物,通过使用选择的催化剂体系,将温度升至特别高的水平。选择催化剂体系,以提供好的高温稳定性和容易地引入共聚单体和大分子单体。通过采用较高的温度,因分子大小导致的共聚单体和 / 或大分子单体结合方面的差异被降低,从而有利于 LCB 的产生。此外,限制可用于聚合的单体和共聚单体的量,可以提高单体和共聚单体的转化率,并且也有利于大分子单体结合和 LCB 形成。

[0063] 可以在绝热操作中,通过使用提高的催化剂水平和提高的单体浓度来提高每单位时间内转化为聚合物的单体和共聚单体的量,来达到提高的温度。提高的聚合温度本身可

以与高的活性相关,因此可能需要改变催化剂的加入速率,以达到稳定的操作条件。高的单体转化率可以通过提高催化剂水平或提高反应器停留时间来达到,而不用提高单体浓度,以至于单体被消耗至更大的程度,并且其浓度被降低。最好选择所述催化剂体系,以允许较高的单体转化率,并保持或提高操作温度。

[0064] 将连续搅拌釜式反应器的排出物通过换热器,以提高温度至 220°C。然后通过聚合混合物流过排放阀进入液相分离容器中时的快速压力降来进行液相分离,其中压力迅速地从 100 巴下降至 40 巴。在所述容器内部,形成具有小于 0.1wt% 的聚合物的上部稀相,和含有 30 至 40wt% 聚合物的下层富聚合物相。在富聚合物相中的浓度大约是聚合排出物中浓度的两至三倍。在低压分离器和脱挥发分装置中进一步除去溶剂和单体之后,可以从装置中取出造粒的聚合物。

[0065] 在液相分离的下游除去的稀相和挥发物被作为聚合进料的一部分进行再循环。在该方法中,进行一定程度的分离和纯化,以除去可以破坏催化剂活性的极性杂质。任何难以聚合的内部不饱和烯烃将在稀相和再循环物流中逐渐累积。任何对聚合活性的不利影响,可以通过从再循环物流中除去这些烯烃和 / 或促使它们结合在聚合物中而减轻,高的聚合温度有利于它们结合在聚合物中。

[0066] 利用下列催化剂体系进行下列操作:

[0067] 表 2

[0068]

催化剂体系	过渡金属组分(TM)	活化剂组分(NCA)	清除剂组分
(A)	二甲基·二甲基甲硅烷基 双(茚基)合铪	二甲基苯铵四(七氟萘基)硼酸盐	三正辛基铝
(B)	(p-Et ₃ Si-苯基) ₂ C (2, 7'-Bu) ₂ Flu) (Cp) HfMe ₂	二甲基苯铵四(七氟萘基)硼酸盐	三正辛基铝
(C)	(p-Et ₃ Si-苯基) ₂ C (2, 7'-Bu) ₂ Flu) (Cp) HfMe ₂	二甲基苯铵四(五氟萘基)硼酸盐	三正辛基铝

[0069] 使用先前一般性描述的方法和所示的催化剂体系,在若干操作中制备塑料。

[0070] 表 3

[0071]

操作	共聚单体	催化剂 / 活化剂	C ² 重量 %	密度	MI	MIR
I	丙烯	(A)	73.4	0.872	0.96	52.9
II	丙烯	(A)	74.6	0.875	1.18	46.3
III	丙烯	(B)	73.3	0.871	1.21	64.2
IV 对比	辛烯	(C)	67.5	0.872	3.8	36.4
V 对比	辛烯	(C)	72.9	0.885	1.0	44.2

[0072] 不加入氢气。在操作中的工艺条件可以变化,既可以通过调节温度也可以通过调节单体转化率得到目标 MI,如下列详细内容所示。工艺条件概括在表 4 中。

[0073] 表 4(各实验操作的平均值)

[0074]

操作	工艺控制	C ² 转化率	C ³ 转化率	Rx 温度	生产率	g 聚合物/gTM
I	高转化率	84.7%	43.3%	146°C	11.6Kg/hr	250000
II	高 Rx 温度	70.0%	27.5%	156°C	9.8Kg/hr	422000
III	高转化率和高温	90.4%	56.3%	160°C	12.4Kg/hr	203000
IV 对比	高转化率	90.9%	59.9%	145.5°C	12.1Kg/hr	103000
V 对比	高温	84.0%	48.2%	153.5°C	11.7Kg/hr	110000
VI	典型操作(不按照发明)	76%	38%	130°C	无数据	90000

[0075] 用作共聚单体的辛烯可以包括异构体,其对活性有负面影响。

[0076] 表 5(在操作期间从样品得到的具体值)

[0077]

样品号	催化剂类型	单体进料	工艺控制	MI (190 °C, 2.16kg)	MIR (I _n /I ₁)	活性 g 聚合物 /gTM	ICP 硼 ppm	ICP 铅 ppm
I	(A)	C ² +C ³	高转化率	0.98	54.03	268800	N/A	N/A
II	(A)	C ² +C ³	高反应温度	1.25	43.35	425000	<0.22	0.826
III	(B)	C ² +C ³	高转化率	1.56	78.66	204700		N/A
VI 对比	(C)	C ² +C ⁸	典型操作(不按照发明)	1.06	28.76	90000	0.14*	2.1*

[0078] * 没有通过 ICP 测定,以聚合物中催化剂残余物的 100% 含量为基础进行计算。

[0079] 表 4 说明,使用二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐作为 NCA,导致低的活性,并且因此对电性能产生负面影响(操作 4 和 5)。(p-Et³Si-苯基)₂C(2,7t Bu)₂Flu)(Cp)HfMe₂ 提供了更高的转化率,并且促进了高 MIR(I²¹/I²) 值。因此,使用具有手性或非手性钆茂的催化剂体系,可以生产具有商用 MI 范围、高 MIR(I²¹/I²) 和低的聚合物中催化剂残余物的聚合物。

[0080] 实施例 I 显示了高转化率和适当的活性。MIR(I₂₁/I₂) 是 53。实施例 II 是在高聚合温度下制备的,转化率有些降低。46 的 MIR(I₂₁/I₂) 仍然很高,并且活性比 I 高许多。实施例 III 表明,在类似的活性下,使用催化剂 (B) 可以比催化剂 (A) 允许更高的转化率/温度平衡。工艺条件和催化剂的选择允许高转化率、高聚合温度和高 MIR(I₂₁/I₂) 的组合。实施例 IV 和 V 表明,使用辛烯-1 作为共聚单体,不允许高活性和高 MIR(I₂₁/I₂) 的良好组合。

[0081] 所述共聚体与 EP-VNB 的共混

[0082] 表 6 含有用于中压电复配物的乙烯 α-烯烃聚合物的列表,该表还含有可从 ExxonMobil Chemical company 商购的 Vistalon V1703P。这种聚合物含有乙烯基降冰片烯(VNB)作为第三单体,并且是高度支化的。

[0083] 表 6 聚合物特征

[0084]

聚合物类型		C ² 重 量%	g/ml	MI (g/10min)	MIR (I ₂₁ /I ₂)	ML (1+4) 125°C (MU)	二烯类型	二烯 (重量%)
Vistalon® 1703P	C ³	76	0.870			25	VNB	0.9
III	C ³	73.6	0.872	1.3	68		无	无
Engage 8100	C ⁸	62	0.870	1.0	28	23	无	无

[0085] 金属茂聚合物 IV 和 VI 是对比的乙烯辛烯聚合物,用二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐作为活化剂进行制备,密度为 0.870。III 是发明的乙烯丙烯共聚物,使用金属茂催化剂和二甲基苯铵四(七氟萘基)硼酸盐作为活化剂制备。Engage 8100 是乙烯辛烯共聚物,可从 DuPontDow Elastomers LLC 商购。

[0086] 表 7 显示了含有 60 份粘土作为填料的工业标准中压绝缘混合物。

[0087] 表 7 中压混合物配方

[0088]

组分	描述	配方 (phr)
聚合物 ¹		100
Translink 37 粘土	煅烧粘土	60
Agerite MA	抗氧剂	1.5
Drimix A 172	乙烯基硅烷	1.0
氧化锌		5.0
ERD 90	红丹	5.0
Escorene LD 400	低密度聚乙烯	5.0
Paraffin 1236	蜡	6.0
硫化剂		
DiCup 40 KE	过氧化二枯基(40%活性)	6.5

[0089] ¹III + V1703P

[0090] 所述粘土 Translink 37 是煅烧的、表面处理的高岭土,可得自 Engelhard 公司。使用双程混合方案,将所述复配物在 1600 毫升班伯里密炼机中混合,使用 1420 克的每批重量,这相当于 75% 的填充系数。按照表 8 中所示的混合方法在第一次通过时混合不含过氧化物的母料混合物,总混合时间为 7 分钟。将从班伯里密炼机中排出的母料在双辊滚轧机上轧成片材。将批料在滚轧机上匀化若干次。在混合期间滚轧机温度保持在 90°C 左右。使用滚轧机切刀将滚轧过的母料切成小条。将所述小条再与过氧化物一起引入到密炼机中,并将混合物在小于 125°C 的温度下进一步混合两分钟。将最终的混合物再次在双辊滚轧机上匀化,并造粒成小块,用于挤出工艺。

[0091] 表 8 显示了混合方法和条件。

[0092] 表 8 混合方法

[0093] 装置: 1600cc. 班伯里密炼机

[0094] 批量大小: 1420 克

[0095]

时间(分钟)	转子速度(rpm)	成分添加
0	85	聚合物 + Agerite
0.5	85	1/2 粘土, 氧化锌, ERD 90, 1/2 Drimix LD 400
2.0	100	1/4 粘土, 1/4 Drimix, 1/2 蜡
3.0	100	1/4 粘土, 1/4 Drimix, 1/2 蜡
4.0	100	略过
5.5	100	略过
7.0		卸料

[0096] 在 HAAKE Rheocord 90 单螺杆挤出机中进行混合物挤出研究。这种挤出机的螺杆长度与直径比 (LID) 是 20/1。挤出机螺杆具有 2/1 的压缩比, 这是加工橡胶混合物的典型压缩比。使用具有 9.5 毫米的成型段长度和 3.2 毫米的直径的圆柱形口模来评价挤出物的表面外观。挤出机的各区和口模块温度保持恒定在 125°C。将造粒的橡胶通过挤出机料斗进料, 以在挤出期间保持满螺杆但空料斗。挤出机螺杆速度在 25RPM 至 100rpm 之间变化。通过在具体的时间间隔内 (典型地为 10 至 30 秒钟, 取决于螺杆速度) 收集挤出物样品, 测定在每个螺杆速度下的物质通过量。收集至少三个样品以提供平均值。

[0097] 使用 Surfcom 110 划准盘来分析挤出物的表面粗糙度。所述 Surfcom 仪器具备金刚石触针, 该金刚石触针在检查中横过挤出物的表面, 记录下表面不规则性。测定每个样品的在表面凹凸不平中的最高和最低点之间的垂直距离, 表示为 R_t (μm)。还记录算术平均值 R_a (μm), 表示表面轮廓从中线偏离的距离。对于每个样品, 基于至少 3 次测量获得平均值。

[0098] 使用 RPA 2000 Rubber Process Analyzer, 测定混合物粘度随频率的变化。在 14% 的恒应变和 125°C 的温度下进行测量。频率从 0.21 变化至 219 (1/秒)。

[0099] 表 9 显示了如表 7 和 8 中所述制备的中压混合物复配物的混合物硫化特性和物理性质, 其含有 EP (D)M-VNB 三元共聚物 V 1703P 本身和其与金属茂乙烯丙烯共聚物 III 的混合物。

[0100] 表 9 混合物硫化特性和物理性质

[0101]

复配物实施例		1 对比	2	3	4
V 1703P		100	50	25	
III		0	50	75	100
混合物门尼粘度 (ML) (1+4) 125C	MU	22	22	21	18
门尼焦烧 (Ms) 132C					
分钟值	MU	10.8	10.6	9.8	8.4
3 点升高的时间	min	14.2	18.5	20.5	21.7
ODR 200 C(392 F), 3 度, 6 分钟					
ML	dN-m	6.1	6.3	5.9	5.1
MH	dN-m	94.1	83.6	76.3	69.0
Ts2	min	0.63	0.62	0.65	0.65
T90	min	1.84	1.86	1.94	2.0
T98	min	2.38	2.36	2.43	2.47
速率	dN-m/m	110.4	86.5	72.8	61.5
MH-ML	in	88.0	77.3	70.5	63.9
	dN-m				
加压硫化, 20 分钟, 在 165 C(329 F)					
硬度	肖氏 A	89	86	86	85
100% 模量	MPa	5.3	5.0	4.4	3.9
200% 模量	MPa	8.7	8.1	7.3	6.4
300% 模量	MPa	10.7			8.4
拉伸强度	MPa	10.3	9.2	9.0	8.6
伸长率	%	287	263	267	303
热老化 (14 天/150C)					
硬度 (4 号炉)	肖氏 A	88	86	86	84
硬度变化	点	-1	0	0	-1
拉伸强度	MPa	1451	1297	1278	1142
拉伸保持	%	97	97	98	92
伸长率	%	267	282	299	359
伸长率保持	%	93	107	112	118

[0102] 复配物实施例 1 是对比复配物, 而复配物实施例 2 至 4 是发明的混合物。用金属茂候选物 III 替代 V1703P 导致硫化速度因 VNB 三元共聚物的替换而少量降低, 但提高了热老化物理性质, 特别是断裂伸长率。

[0103] 表 10 显示了表 9 中所描述的配方的混合物挤出性能。

[0104] 表 10

[0105]

实施例		1 对比	2	3	4
V 1703P		100	50	25	
III		0	50	75	100
HAAKE Rheocord 125 C, 质量速率	g/min				
25RPM		36	39	34	34
50RPM		65	51	69	51
75RPM		110	100	107	103
100RPM		122	93	108	106
HAAKE Rheocord 125 C, R_s	$\square m$				
25RPM		16	4	13	26
50RPM		7	2	17	18
75RPM		8	2	15	29
100RPM		7	2	27	24
HAAKE Rheocord 125 C, R_t	$\square m$				
25RPM		75	26	76	154
50RPM		44	16	111	113
75RPM		50	17	83	154
100RPM		42	18	181	147

[0106] 在 V 1703P 与 III 的掺合比为 50/50 的混合物（复配物实施例 2）中，挤出物表面性质与用参考聚合物 V 1703P 配制的对比比例 1 相当。随着在复配物中的金属茂聚合物含量提高，在 50rpm 和高于 50rpm 的挤出机速度下，在挤出物上出现熔体破坏。这通过实施例 3 和 4 的比较高的 R_t 值来证明。

[0107] 图 1 显示了在 90°C 的水中老化的样品上混合物耗散（或损耗）因子随时间的变化。本发明复配物 2 至 4 的性能与对比复配物实施例 1 的性能非常相似。

[0108] 图 2 显示了在复配物中混合物粘度随频率的变化，所述复配物的特征是参考聚合物 V 1703P 本身，以及其与金属茂候选物 III、对比金属茂聚合物 PX-3 和 ENGAGE 8100 的 50/50 共混物。在参考聚合物 V1703P 中的大量支化使得含有这种聚合物的混合物对剪切最敏感，导致在 100 至 250 秒^{-1} 的较高频率范围内最低的混合物粘度。以对比聚合物 VI 和 ENGAGE 8100 为特征的混合物对剪切最不敏感。在在低剪切应力下显示熔体破坏特征的加工中，这些复配物多少具有一些防止功能。与含有对比聚合物 VI 和 ENGAGE 8100 的混合物相比，以金属茂聚合物 III 为特征的复配物显示了提高的加工性能。这些共聚体可以被直接造粒。

[0109] 复配物实施例 5 至 7

[0110] 按照表 7 中的配方，以不同的 III 与 V 1703P 掺合比来配制以金属茂候选物 III 与 V 1703P 的聚合物共混物为特征的中压电混合物。将所述复配物造粒成小丸粒，并挤出到 14AWG 的铜线上。

[0111] 表 11 显示了用于电线挤出的工艺条件，该工艺条件相当于以 V1703P 聚合物为特征的对照混合物的典型运转条件。将包覆电线的中压绝缘混合物在蒸汽/水加热的连续硫化管中硫化，硫化管维持在 208°C 的恒温。在硫化管中的典型停留时间取决于线速度。在 12.2m/min 的线速度下，停留时间是 1.65 分钟。

[0112] 如表 11 所示,III 与 V 1703P 的掺合比不同的所有本发明复配物在与对比混合物相似的条件被良好地加工。

[0113] 表 11 : 电线工艺条件

[0114] M313101 相当于操作 III。

[0115]

实施例		5	6	7
M3013101/V 1703P	比例	100/0	75/25	50/50
主体(实际/设定)	C	105/104	104/104	105/105
口模	C	103/102	105/105	112/102
1 区	C	99/99	98/98	98/98
2 区	C	100/100	100/100	100/100
3 区	C	102/102	102/102	102/102
夹子	C	102/102	102/102	103/103
凸缘	C	103/102	105/105	102/102
熔体温度	C	116	117	115
线速度	m/min	12.2	12.2	12.2
线速度主导装置(master)	%	88	88	88
挤出机标准	%	75	75	70
绞盘标准	%	55	55	55
挤出机 RPM	RPM	66	66	61.7
挤出机头压力	MPa	14.5-18.6	17.2-22.1	14.5-19.3
蒸汽压力	MPa	1.72	1.72	1.72
CV 硫化温度	C	208	208	208
水位	m	6.4	6.4	6.4

[0116] 表 12 显示了表 11 的、含有不同掺合比的金属茂候选物 M3013101 与 V 1703P 的电线样品的物理性质。复配物实施例 8 是对照复配物,其以不含金属茂候选物的 V 1703P 为特征。如表 12 所示,在所有的混合物中,电线样品的表面粗糙度 (Rt) 几乎是相同的。在复配物实施例 5 和 6 中看到的在挤出的混合物上的熔体破坏(表 10),通过在连续硫化管中使用蒸汽而消除。所有的实施例复配物 5 至 7 实现了接近 90% 的硫化,与对照实施例 8 相当。本发明混合物的拉伸强度比对照物略微低,但这种水平对于最终应用来说是足够的。

[0117] 表 12 : 挤出电线的性能

[0118]

实施例		5	6	7	8
M3013101/V 1703P		100/0	75/25	50/50	0/100
线速度	m/min	12.2	12.2	12.2	13.4
硫化温度	°C	208	208	208	208
电线表面粗糙度	□m				
Ra		1.75	1.39	1.88	1.43
Rt		19.22	16.27	20.57	12.38
Ra+0.1Rt		3.67	3.02	3.94	2.67
交联的材料	%	90	92	88	90
100%模量	MPa	2.1	2.3	2.6	3.3
200%模量	MPa	2.7	3.0	3.4	4.1
拉伸强度	MPa	9.0	8.6	9.4	11.0
伸长率	%	390	299	292	291
破坏强度	KV/mm	33	33	31	56

[0119] 在某些实施方案中,本文中描述的方法、聚合物和复配物使得可以在没有氧化铅化合物或氧化铅化合物含量降低的情况下生产能够显示有益的电性能的组合物和电装置。具体地,在某些实施方案中,所述有益的电性能是耗散因子和介电常数。进行一系列的试验评价,以评价结合了本文描述的某些聚合物材料的复配物的这些电性质。

[0120] 表 13 列出了按照表 7 和 8 中所述制备的三种中压混合物复配物,对其电性能进行了评价。每个复配物包括称为聚合物 IV 或聚合物 V 的乙烯共聚体。

[0121] 聚合物 IV 是在 Ziegler-Natta 催化的聚合中制备的 EPDM 三元共聚物。聚合物 IV 在 125°C 下的门尼粘度 ML(1+4) 是 25。该三元共聚物分别以 73.3wt%、23.4wt% 和 3.3wt% 的重量百分数结合了乙烯、丙烯和乙叉(ethylidene)。聚合物 IV 可从 ExxonMobil Chemical 以名称 **Vistalon®** 8731 进行商购。

[0122] 聚合物 V 是 EPM 共聚物(乙烯-丙烯共聚物),其是使用连续聚合工艺、引入金属茂催化剂和二甲基苯铵四(七氟萘基)硼酸盐作为活化剂制备的。聚合物 V 在 125°C 下的门尼粘度 ML(1+4) 为 16,熔体指数为 1(g/10min)。聚合物 V 分别以 72wt% 和 28wt% 的重量百分数结合有乙烯和丙烯。

[0123] 表 13

[0124]

组分	实施例 9(phr)	实施例 10(phr)	实施例 11(phr)
聚合物 IV	100	100	0
聚合物 V	0	0	100
Translink 37 粘土	60	60	60
氧化锌	5	5	5
ERD 90	0	5	0
石蜡	5	5	5
Escorene LD 400	5	5	5
Agerite Re sin D	1.5	1.5	1.5
Dr imix A 172 硅烷	1	1	1
DiCup 40KE	6.5	6.5	6.5
总 phr	184	189	184

[0125] 对于所有复配物,硫化条件是在 165°C 下 20 分钟。

[0126] 测定实施例 9-11 的随时间变化的耗散因子,报告在表 14 中。按照 ASTM D-150-98,在 90°C 的水中老化之后测定耗散因子。

[0127] 表 14

[0128]

时间	实施例 9	实施例 10	实施例 11
0	0.0054	0.0055	0.0054
1 天	0.0169	0.0165	0.0118
8 天	0.0249	0.0153	0.0106
14 天	0.0243	0.0160	0.0111
21 天	0.0233	0.0146	0.0116
28 天	0.0242	0.0127	0.0113

[0129] 600 伏特, ASTM 拉伸垫

[0130] 通常,耗散因子越低,复配物的电性能越好。为了便于分析,将实施例 9-11 的复配物的不同时间的耗散因子绘制在图 3 中。如参考表 14 和图 3 可以看到的,结合有聚合物 IV 的复配物显示了源自包含 5phr 的氧化铅化合物 (ERD 90) 的改进的耗散因子性能。然而,结合有金属茂催化的聚合物 V 的实施例 11 的复配物甚至在加入或存在铅或其衍生物例如氧化铅化合物的情况下也显示了优异的耗散因子性能。

[0131] 在某些实施方案中,本文中描述的复配物基本上不含铅和它们的衍生物。在本文中,术语基本上不含铅和其衍生物是指在组合物中相对于每 100phr 聚合物材料具有小于 0.1phr 铅和 / 或其衍生物(包括但不限于氧化铅)的复配物。在某些实施方案中,本文中描述的复配物基本上不含铅和其衍生物,并且在 90°C 的水中老化 28 天之后具有小于 0.02 的耗散因子。在其它实施方案中,本文中描述的复配物基本上不含铅和其衍生物,并且在 90°C 的水中老化 28 天之后具有小于 0.15 的耗散因子。在另一些实施方案中,本文中描述的复配物基本上不含铅和其衍生物,并且在 90°C 的水中老化 28 天之后具有小于 0.13 的耗散因子。

[0132] 随时间测定实施例 9-11 的复配物的介电常数值,报告在表 15 中。按照 ASTM D-150-98,在 90°C 的水中老化之后测定介电常数值。

[0133] 表 15

[0134]

时间	实施例 9	实施例 10	实施例 11
0	2.58	2.58	2.57
1 天	2.45	2.50	2.37
8 天	2.53	2.53	2.39
14 天	2.54	2.54	2.39
21 天	2.58	2.56	2.40
28 天	2.59	2.56	2.42

[0135] 600 伏特, ASTM 拉伸垫

[0136] 通常,介电常数越低,复配物的电性能越好。结合有聚合物 IV 的、加入和没有加入氧化铅的实施例 9 和 10 的复配物,在 28 天期间内显示出相对稳定的介电常数。结合有金属茂催化的共聚物即聚合物 V 并且没有加入氧化铅的实施例 11 的复配物,在一天之后显示了优异的低介电常数,并且到 28 天时间结束时显示了有利的降低 5% 以上的介电常数。

[0137] 在某些实施方案中,本文中描述的复配物基本上不含铅和其衍生物,并且在 90°C

的水中老化 28 天之后具有小于 2.55 的介电常数值。在其它实施方案中,本文中描述的复配物基本上不含铅和其衍生物,并且在 90°C 的水中老化 28 天之后具有小于 2.50 的介电常数值。在另一些实施方案中,本文中描述的复配物基本上不含铅和其衍生物,并且在 90°C 的水中老化 28 天之后具有小于 2.45 的介电常数值。

[0138] 本文中使用的商品名通过™符号或®符号指明,表示该名称可以被某些商标权保护。某些这样的名称还可能是各种权限的注册商标。

[0139] 本文中引用的所有专利、试验方法及其它文献,包括优先权文件,通过引用完全结合在本文中,至这样的公开内容不与本发明相矛盾的程度并且为了其中这样的结合被允许的所有权限。

[0140] 尽管已经具体描述了本发明的说明性实施方案,应该理解,在不背离本发明的精神和范围的条件下,各种其它的改变对本领域技术人员来说是显而易见的,并且可以被本领域技术人员容易地做出。因此,附加的权利要求书的范围并不想被限制到本文所给出的实施例和说明,而是应该将权利要求书理解为包括属于本发明的可取得专利的新颖性的所有特征,包括将被本发明所属领域的技术人员看作其等同物的所有特征。

[0141] 当本文中列出了数字下限和数字上限时,从任一下限至任一上限的范围都被想到。

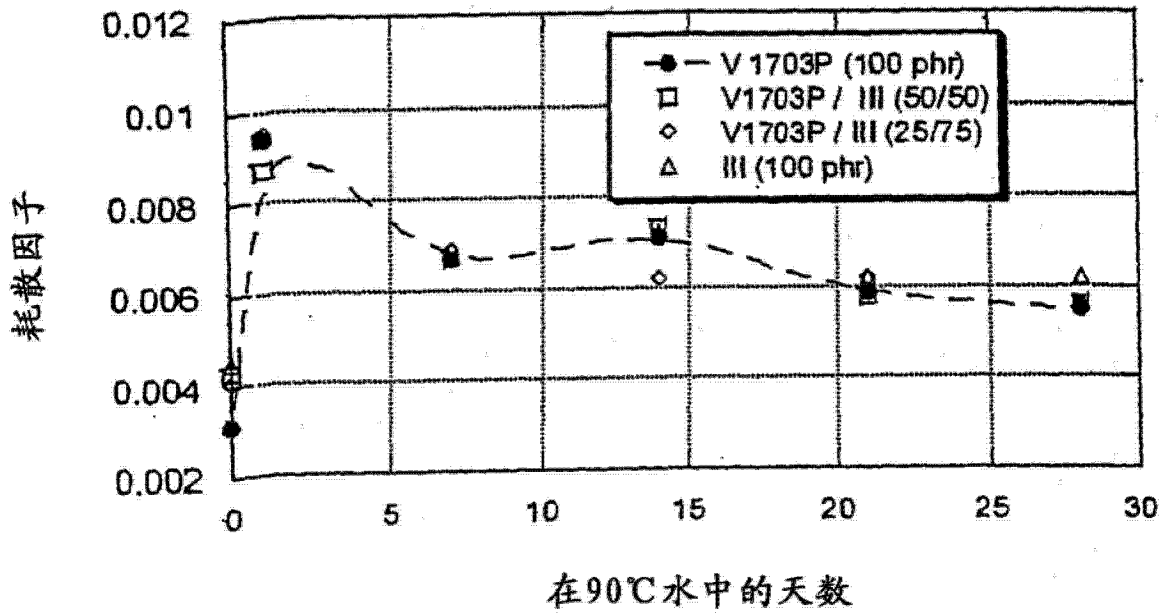


图 1 :在 90°C水中耗散因子随时间的变化

复合物粘度 (Pa Sec)

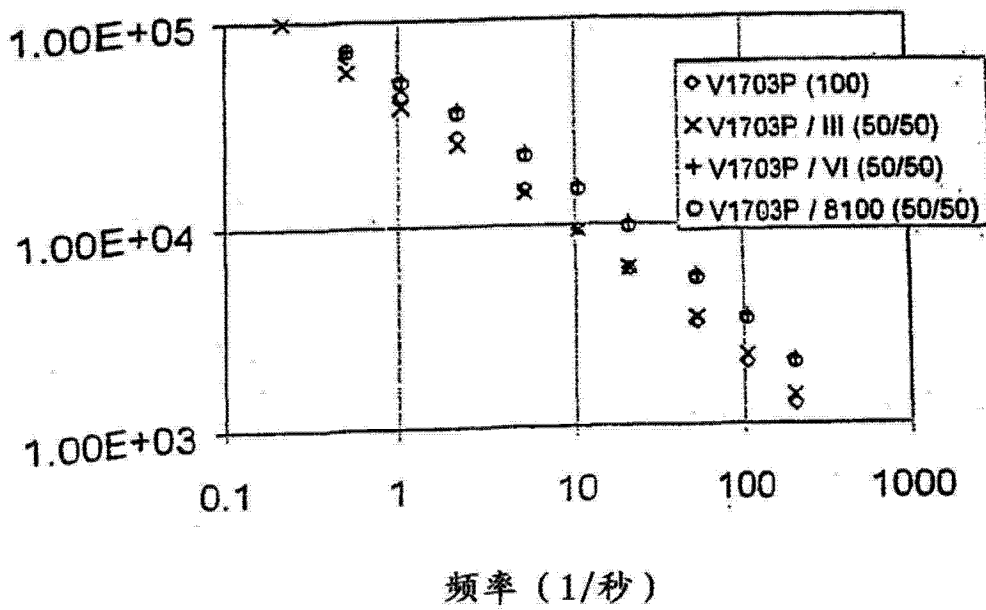


图 2 :

图 2 :混合物粘度随剪切率的变化试验温度 = 125°C

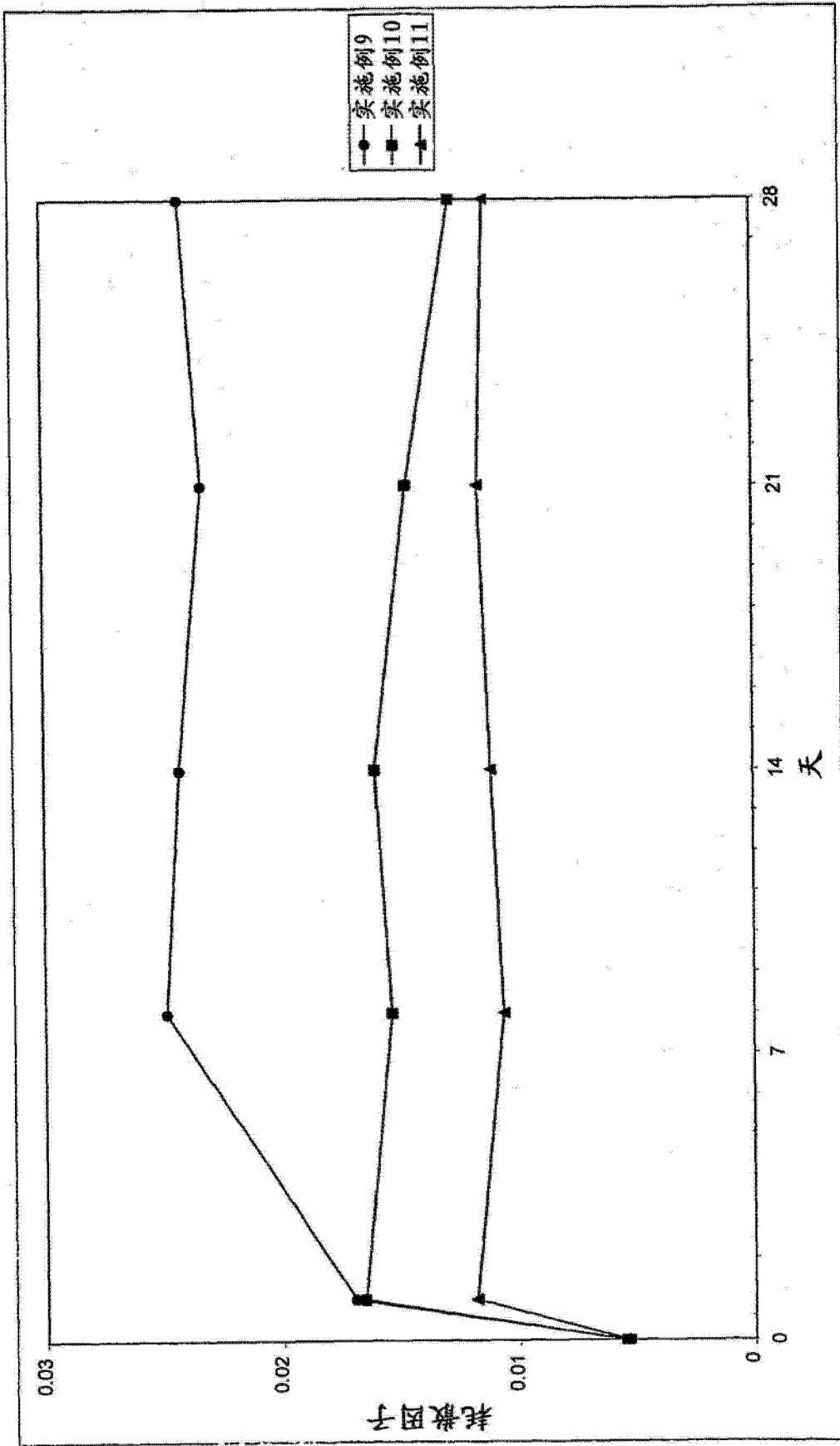


图 3