

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480044412. X

[51] Int. Cl.

C08L 23/08 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

C08L 43/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100582153C

[22] 申请日 2004. 11. 16

[21] 申请号 200480044412. X

[86] 国际申请 PCT/SE2004/001664 2004. 11. 16

[87] 国际公布 WO2006/054926 英 2006. 5. 26

[85] 进入国家阶段日期 2007. 5. 15

[73] 专利权人 博里利斯技术有限公司

地址 芬兰波尔沃

[72] 发明人 J·容奎斯特 B·A·苏丹

K·约翰松

[56] 参考文献

GB2019412A 1979. 10. 31

US6048935A 2000. 4. 11

CN1537119A 2004. 10. 13

US6534119B 2003. 3. 18

审查员 孙卓奇

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

代理人 周建秋 王凤桐

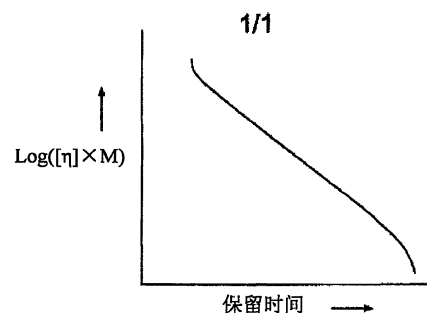
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 2 页

[54] 发明名称

可交联聚乙烯组合物、含有该组合物的电缆
和该组合物的制备方法

[57] 摘要

公开了一种含有可交联硅烷的聚乙烯组合物、一种绝缘电缆以及该组合物的制备方法。所述含有可交联硅烷的聚乙烯组合物的硅烷含量约为 0.1 - 10 重量%，且含有至少一种硅烷醇缩合催化剂，其特征在于，所述组合物的支化参数 (g') 值至少为 0.65。电缆的绝缘体含有作为聚合物的所述组合物。所述方法的特征在于，该方法为峰值温度最高为 260℃ 的高压聚合法。



1、一种含有可交联硅烷的聚乙烯组合物，该组合物的硅烷含量为 0.1-10 重量%，且含有至少一种硅烷醇缩合催化剂，其特征在于，该组合物的支化参数 g' 值为 0.65-0.85，并且所述至少一种硅烷醇缩合催化剂为磺酸，所述支化参数 g' 值通过以下方程式进行计算：

$$g' = [\eta]_{\text{支链}} / [\eta]_{\text{直链}},$$

其中， $[\eta]_{\text{支链}}$ 为支链聚合物的特性粘度， $[\eta]_{\text{直链}}$ 为直链标准聚合物的特性粘度。

2、根据权利要求 1 所述的组合物，其中，根据 ISO 527 测定的断裂伸长率至少为 200%。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中，根据 ISO 527 测定的断裂拉伸强度至少为 12.5 MPa。

4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的组合物，其中，所述含硅烷的聚乙烯组合物为乙烯-硅烷共聚物树脂。

5、根据权利要求 4 所述的组合物，其中，所述乙烯-硅烷共聚物树脂为乙烯-乙烯基三甲氧基硅烷共聚物、乙烯-双甲氧基乙氧基硅烷共聚物、乙烯-乙烯基三乙氧基硅烷共聚物、乙烯- γ -三甲氧基硅烷共聚物、乙烯- γ -(甲基)丙烯酰氧基三乙氧基硅烷共聚物、乙烯- γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷共聚物、乙烯- γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷共聚物、或乙烯-三乙氧基硅烷共聚物树脂。

6、根据权利要求 1 所述的组合物，其中，所述硅烷醇缩合催化剂包括

如式(III)所示的化合物或者如式(III)所示的化合物的可水解前体:



Ar 为取代的芳基, 且所述化合物总共含有 14-28 个碳原子。

7、一种绝缘电缆, 该电缆的绝缘体源自含有可交联硅烷的聚乙烯组合物, 该组合物的硅烷含量为 0.1-10 重量%且含有至少一种硅烷醇缩合催化剂, 其特征在于, 所述组合物的支化参数 g' 值为 0.65-0.85, 并且所述至少一种硅烷醇缩合催化剂为磺酸, 所述支化参数 g' 值通过以下方程式进行计算:

$$g' = [\eta]_{\text{支链}} / [\eta]_{\text{直链}},$$

其中, $[\eta]_{\text{支链}}$ 为支链聚合物的特性粘度, $[\eta]_{\text{直链}}$ 为直链标准聚合物的特性粘度。

8、一种用于制备如权利要求 1-6 中任一项所述的含有可交联硅烷的聚乙烯组合物的方法, 其特征在于, 该方法为峰值温度最高为 260°C 的高压聚合法。

可交联聚乙烯组合物、含有该组合物的电缆和该组合物的制备方法

技术领域

本发明涉及含有可交联硅烷的聚乙烯组合物，该组合物的硅烷含量约为0.1-10 重量%，且含有至少一种硅烷醇缩合催化剂。本发明还涉及一种含有该组合物的绝缘电缆和该组合物的制备方法。

背景技术

通过添加剂以交联不同的聚合物的方法是已知的。通过交联改进了聚合物的各种性能，例如其机械强度和耐热性。聚合物通常被认为是热塑性且不可交联的，也可通过向聚合物中引入可交联的基团进行交联。其中一个实例为交联聚烯烃，例如聚乙烯。可引入作为可交联基团的硅烷化合物，例如通过在已制备的聚烯烃上接枝硅烷化合物，或通过烯烃与硅烷化合物的共聚。该技术为以前已知的，其它细节可见美国专利说明书 4 413 066、4 297 310、4 351 876、4 397 981、4 446 283 和 4 456 704。

通过所谓的湿固化以交联含有可水解的硅烷基团的聚合物。第一步，在水的影响下硅烷基团水解，导致醇发生裂解并形成硅烷醇基团。第二步，通过裂解水的缩合反应，硅烷醇基团发生交联。在两步中，所谓硅烷醇缩合催化剂用作催化剂。

常规的硅烷醇缩合催化剂包括金属如锡、锌、铁、铅和钴的羧酸盐；有机碱；无机酸；和有机酸。

可提及的具体的实例有二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、乙酸亚锡、辛酸亚锡、环烷酸铅、辛酸锌、环烷酸钴、乙胺、二丁基胺、己胺、吡啶、无机酸例如硫酸和盐酸、以及有机酸例如甲苯磺酸、乙酸、硬脂酸和马来酸。特别是羧酸锡通常用作催化剂。

含有可交联硅烷的聚乙烯组合物可用于各种用途，一种具体的用途是作为电缆的绝缘体。但是，现有技术中含有可交联硅烷的聚乙烯组合物存在的问题是所谓的“冷冻层”，即当与冷导体接触时，当在电缆的导体上挤塑该聚合物组合物时，接近导体的聚合物组合物分子不能舒张，导致在接近导体处形成高度取向分子的薄层。这种取向反过来又导致削弱的机械性能。特别是，绝缘层难以或不可能达到所需至少为 12.5MPa 的断裂拉伸强度和至少为 200% 的断裂伸长率。虽然通过预热导体可缓解该问题，但这需要投资预热器，增加了成本。另一种方案是通过在模具上使用管来降低模压。但是，该方案导致润湿性能劣化，反过来意味着导体与绝缘层之间粘附性能的降低。

考虑到现有技术这些缺点，不使用量具(例如预热器或模具上的管)可获得上述所需机械性能的含有可交联硅烷的聚乙烯组合物将是一项重要的技术改进。

发明内容

本发明的目的是消除或至少缓解现有技术的上述缺点，得到一种含有可交联硅烷的聚乙烯组合物，该组合物交联时，根据 ISO 527 测定的断裂拉伸强度至少为 12.5MPa，且根据 ISO 527 测定的断裂伸长率至少为 200%。

本发明的另一个目的是得到这样的组合物，当在电缆导体周围挤塑该组合物作为绝缘体时，不需要对电缆导体进行任何预热或在模具上使用管。

本发明发现，通过限制聚合物组合物的长链支化可实现上述目的。更具体地讲，所述聚合物组合物的长链支化应限定于支化参数 g' 值至少为 0.65。

本发明还发现，通过在峰值温度最高为 260°C 下进行高压聚合可得到含有可交联硅烷的聚乙烯组合物。

因此，本发明提供了一种含有可交联硅烷的聚乙烯组合物，该组合物的硅烷含量约为 0.1-10 重量%，且含有至少一种硅烷醇缩合催化剂，其特征在

于, 所述组合物的支化参数(g')值至少为 0.65。

本发明还提供了一种绝缘电缆, 其绝缘体源自含有可交联硅烷的聚乙烯组合物, 所述组合物的硅烷含量约为 0.1-10 重量%, 且含有至少一种硅烷醇缩合催化剂, 其特征在于, 所述组合物的支化参数(g')值至少为 0.65。

本发明还提供了一种如上所定义的含有可交联硅烷的聚乙烯组合物的制备方法, 其特征在于, 该方法为峰值温度最高为 260°C 的高压聚合法。

本发明的其它特征和优点出现在附加的权利要求书和以下的说明中。

附图说明

在附图中;

图 1 示意性地表示普适标定曲线图;

图 2 示意性地表示粘度低曲线图 (Viscosity Low plot); 和

图 3 示意性地表示直链和支链聚合物的粘度低曲线图和 g' 图的组合图。

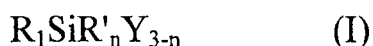
具体实施方式

根据本发明的可交联聚合物组合物通常涉及如上所述含有可水解的硅烷基团的可交联乙烯聚合物, 更确切地说, 本发明涉及烯烃共聚物或接枝聚合物, 该烯烃共聚物或接枝聚合物含有可以在水的影响下进行交联的可水解的硅烷基团和至少一种硅烷醇缩合催化剂。更具体地讲, 所述可交联的聚合物为含有通过共聚或接枝聚合引入的可交联硅烷基团的乙烯均聚物或共聚物。

关于接枝聚合, 参考 US 3 646 155 和 4 117 195。

优选情况下, 含硅烷的聚合物通过乙烯与不饱和硅烷化合物共聚来制得。因此, 以下将具体参考乙烯与不饱和硅烷化合物共聚来描述本发明。

所述不饱和硅烷化合物如式(I)所示:



其中,

R_1 为烯属不饱和烃基、炔氧基或(甲基)丙烯酰氧基烃基;

R' 为脂族饱和烃基;

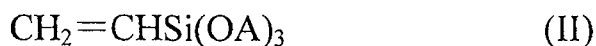
Y 可相同或不同, 为可水解的有机基团;

n 为 0、1 或 2。

如果存在多于一个 Y 基团, 则这些基团不必相同。

不饱和硅烷化合物的具体实例为这样的物质, 该物质中 R_1 为乙烯基、烯丙基、异丙烯基、丁烯基、环己烯基或 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基; Y 为甲氧基、乙氧基、甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基或烷基氨基或芳基氨基; 和如果存在 R' , 则 R' 为甲基、乙基、丙基、癸基或苯基。

优选的不饱和硅烷化合物如式(II)所示:



其中, A 为具有 1-8 个碳原子, 优选 1-4 个碳原子的烃基。

最优选的化合物为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基双甲氧基乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -三甲氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基三乙氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和乙烯基三乙酰氧基硅烷。

在适当的条件下进行乙烯与不饱和硅烷化合物的共聚, 使得两种单体共聚。但是, 聚合反应进行的条件应使得所得到的聚合物组合物的支化参数(g')值至少为 0.65。

根据本发明的聚合物组合物优选为通过高压聚合法制备的低密度聚合物。除了硅烷组分以外, 所述聚合物还可含有其它共聚单体, 例如 α -烯烃共聚单体和丙烯酸酯共聚单体。特别优选能够改善聚合物粘附性的含羟基的共

聚单体, 例如甲基丙烯酸 2-羟乙酯(HEMA)。

支化参数 g' 为长链支链(LCB)量的度量标准。支化参数值 $g'=1$ 是指聚合物组合物不含有长链支链, 而支化参数值 g' 小于 1 是指聚合物组合物含有长链支链(LCB 越多, 则 g' 值越低)。因此, 通常通过高压聚合制备得到的低密度且含有许多 LCB 的聚乙烯的 g' 值低, 而通过低压聚合制备得到的高密度且不含有 LCB 的线型聚乙烯的 g' 值为 1。

此处所用的表达“长链支链”或“LCB”是指在聚合物骨架上的具有至少 12 个碳原子的支链。

通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定支化参数 g' , 并通过以下方程式进行计算:

$$g' = [\eta]_{\text{支链}} / [\eta]_{\text{直链}},$$

其中, $[\eta]_{\text{支链}}$ 为所述支链聚合物的特性粘度, $[\eta]_{\text{直链}}$ 为直链(非支链)标准聚合物的特性粘度。

通过以下实施例对测定支化参数 g' 的方法进行更详细的描述。

本发明中, 发现通过高压共聚法制备含有可交联硅烷的聚乙烯组合物时, 可以通过控制聚合温度使所需 g' 值至少为 0.65。更具体地讲, 聚合反应器的温度最高或峰值温度应为最高 260°C。当峰值温度超过 260°C 时, 长链支化太多, 且 g' 值低于 0.65。优选聚合峰值温度为 250-260°C。聚合温度不应低于 180°C, 否则聚合反应将停止或反应速率很低。

如上所述, 本发明中, g' 值至少为 0.65。 g' 值的理论上限为 $g'=1$ (无长链支链), 但在实际中, 如果不是不可能的话, 这样的值非常难以达到, 这是由于聚合温度降低太多, 使得聚合反应非常缓慢或停止。在实际中, g' 值通常为 0.65-0.85。

聚合反应的压力对聚合物组合物的 g' 值没有任何显著的影响。通常情况下, 聚合反应的压力至少为 120MPa, 优选为 230-260MPa 或更高。

如上所述,本发明的含有可交联硅烷的聚乙烯组合物中,以组合物的重量为基准,硅烷的含量约为 0.1-10 重量%。优选情况下,以组合物的重量为基准,硅烷化合物的含量为 0.1-5 重量%,进一步优选为 0.1-3 重量%。

如上所述, 本发明的含有可交联硅烷的聚乙烯组合物含有至少一种硅烷醇缩合催化剂。所述硅烷醇缩合催化剂可为上述任何一种常规的硅烷醇缩合催化剂或其混合物。然而,优选情况下,硅烷醇缩合催化剂为磺酸,例如通式(III)所示的化合物:



或其可水解的前体, Ar 为取代的芳基,且所述化合物总共含有 14-28 个碳原子。优选情况下, Ar 为烷基取代的苯或萘环,在 Ar 为苯的情况下,烷基取代基含有 8-20 个碳原子;在 Ar 为萘的情况下,烷基取代基含有 4-18 个碳原子。优选情况下,式(III)所示的催化剂为十二烷基苯磺酸或四丙基苯磺酸。有关如式(III)所示催化剂的更多细节请参考 WO 95/17463。

以组合物中含有硅烷醇基团的聚合物的重量为基准,存在于含有可交联硅烷的聚乙烯组合物中的硅烷醇缩合催化剂含量通常为约 0.0001-3 重量%,优选为约 0.001-2 重量%,最优选为约 0.005-1 重量%。

聚合物组合物通常的情况为,含有可交联硅烷的聚乙烯组合物可含有各种添加剂,例如抗氧化剂、稳定剂、润滑剂、填充剂和着色剂。

业已对本发明进行了如上描述,下面将通过一些非限制性的实施例和对比例来进一步描述本发明。

在实施例中使用以下方法来测定 g' 。根据本发明,测定支化参数 g' 时,应采用该方法。

通过凝胶渗透色谱法测定分子量(M)、分子分布(M_w/M_n)、特性粘度 $[\eta]$ 和长链支化的量(LCB/ g')。

凝胶渗透色谱法(GPC)也称为分子排阻色谱法(SEC),是一种根据分子大

小来分离分子的分析技术。首先洗脱大分子，随后洗脱较小的分子。

在减少流体力学体积 V_h 后进行分子洗脱。可描述为是分子的分子量(M)及其特性粘度 $[\eta]$ 的乘积。

GPC 状态下的普适标定原则对于所有的直链或支链聚合物来说是相同的，即对于给定的一组溶剂和温度条件，通过单纯的大小机制(无吸收或其它作用)分离聚合物样品，聚合物分子的流体力学体积的对数随洗脱体积(或时间)而变。见以下方程式：

$$V_h = [\eta] \times M \text{ 或 } \log V_h = \log([\eta] \times M)$$

流体力学体积定义为特性粘度 $[\eta]$ 与分子量 M 的乘积。

普适标定与聚合物的类型和可能的支链聚合物无关。

通过一系列小分子量标准品来确定保留时间与分子量之间的关系。

$\log V_h$ 与保留时间的曲线图给出了如图 1 中示意性所示的普适标定图。

Mark-Houwink-Sakurada 方程描述聚合物的特性粘度及其粘均分子量 M_v 的关系。

$$[\eta] = K \times M_v^a$$

$[\eta]$ 为特性粘度。

M_v 为粘均分子量。

K 和 a 为 Mark-Houwink 常数。这些常数取决于聚合物的类型、溶液及温度。

通过对方程式两边取对数，得到：

$$\log[\eta] = \log K + a \times \log M_v$$

$\log[\eta]$ 与 $\log[M_v]$ (窄分子量标准品)的曲线图能够给出斜率和截距 K 。粘度低曲线图如图 2 中示意性所示。

如果对于标准品和样品的 K 和 a 已知，可以通过其各自常数的关系来确定分子量。

GPC 采用普适标定定量的评价分子量分布。

基于窄分子量标准品进行校准，以计算普适标定曲线。计算每一种标准品(RI 峰)的保留时间。这些值以及附属的分子量用于绘制普适标定曲线。

对于 RI-和粘度-检测器，可以通过软件得到 Log 粘度与 Log 分子量的关系。各检测器对聚合物色谱图中的每一部分进行普适标定。

普适标定给出真实的分子量结果。

软件可测定标准品的 K 和 a。

推荐使用以下数值。

PS: $K=9.54 \times 10^{-5}$ $a=0.725$

PE: $K=3.92 \times 10^{-4}$ $a=0.725$

使用的设备为来自 Waterrs 的具有差示折光率 (dRI) 的检测器和单一毛细管粘度计检测器的 Waters 150CVplus 凝胶渗透色谱仪 no.W-4412(cf.Waters 150CVplus Viscometer Supplement), 和三个 HT6E Styragel 柱(多孔苯乙烯-二乙烯基苯)。使用具有不同分子量(al116_05002)的窄分子量分布聚苯乙烯标准品进行校准。流动相为含有 0.25g/l BHT, 且加入 2-叔丁基-4-甲基苯酚作为抗氧化剂的 1,2,4-三氯苯(纯度 98.5%)。使用 Waterrs 的 Millennium³² Version 4 软件计算 g' (LCB)。

测定无长链支化的、表现为直链(非支链)聚合物的聚苯乙烯标准品的粘度低曲线图和本发明支链聚乙烯组合物的粘度低曲线图。随后通过以下方程式计算支化参数:

$$g' = [\eta]_{\text{支链}} / [\eta]_{\text{直链}},$$

其中 $[\eta]_{\text{支链}}$ 为所述支链聚合物的特性粘度, $[\eta]_{\text{直链}}$ 为直链(非支链)标准聚合物的特性粘度。

以上所述在图 3 中进行了图示说明, 图 3 表示直链和支链聚合物的粘度低曲线图和 g' 图的组合图。

在各实施例中，对电缆样品的机械性能进行了测试。通过以下方法生产用于测试的电缆样品：在线速度为 75m/min 的 Nokia-Mailefer 60mm 挤出机上生产由 8mm² 致密铝导体组成的且绝缘体厚度为 0.7mm 的电缆。

模具：压力(导线 3.1mm，模具 4.4mm)。

导体温度：20°C(非预热导体)。

冷却浴温度：23°C。

螺丝：Elise。

温度曲线：170-180-190-190-190-190-190-190°C。

在挤出前，将 5% 的硅烷醇缩合催化剂母炼胶(CMB-1)干混至聚合物中。将由 1.7% 的十二烷基苯磺酸交联催化剂、干燥剂(HDTMS，六(十二烷基)三甲氧基硅烷)和抗氧化剂(对甲酚与二环戊二烯的丁基化反应产物)所组成的 CMB-1 混合至乙烯-丙烯酸丁酯共聚物中。丙烯酸丁酯含量：17 重量%， $MFR_{2.16}=4.5g/10min$ 。

实施例 1-2 和对比例 1-4

对于由不同聚合物组合物生产的含有电缆绝缘体的电缆，根据 ISO 527 测定断裂拉伸强度，根据 ISO 527 测定断裂伸长率。实施例中聚合物组合物的详细情况如下：

实施例 1

聚合物 A：高压生产的乙烯-乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)共聚物， $g'=0.68$ ， $MFR_{2.16}=1.0g/10min$ ，VTMS 含量为 1.3 重量%。250MPa 和 255°C 条件下，在管状反应器中生产。

实施例 2

聚合物 B: 高压生产的乙烯-乙烯基三甲氧基硅烷共聚物, $g'=0.73$, $MFR_{2.16}=1.8\text{g}/10\text{min}$, VTMS 含量为 1.8 重量%。255MPa 和 252℃条件下, 在管状反应器中生产。

对比例 1

聚合物 C: 高压生产的乙烯-乙烯基三甲氧基硅烷共聚物, $g'=0.45$, $MFR_{2.16}=0.9\text{g}/10\text{min}$, VTMS 含量为 1.3 重量%。230MPa 和 310℃条件下, 在管状反应器中生产。

对比例 2

聚合物 D: 高压生产的乙烯-乙烯基三甲氧基硅烷共聚物, $g'=0.58$, $MFR_{2.16}=1.2\text{g}/10\text{min}$, VTMS 含量为 1.3 重量%。260MPa 和 275℃条件下, 在管状反应器中生产。

对比例 3

聚合物 E: 高压生产的乙烯-乙烯基三甲氧基硅烷共聚物, $g'=0.60$, $MFR_{2.16}=2.8\text{g}/10\text{min}$, VTMS 含量为 1.3 重量%。260MPa 和温度最高为 275℃条件下, 在管状反应器中生产。

对比例 4

聚合物 F: 高压生产的乙烯-乙烯基三甲氧基硅烷共聚物, $g'=0.62$, $MFR_{2.16}=1.0\text{g}/10\text{min}$, VTMS 含量为 1.3 重量%。240MPa 和温度最高为 280℃条件下, 在管状反应器中生产。

结果如表 1 所示。

表 1

实施例	g'	拉伸强度(MPa)	伸长率(%)
实施例 1	0.68	15.2	250
实施例 2	0.73	15.0	245
对比例 1	0.45	12.7	174
对比例 2	0.58	12.9	190
对比例 3	0.60	12.6	174
对比例 4	0.62	14.6	164

从表 1 可以看出, 根据本发明, 通过提供 g' 至少为 0.65 的各种组合物, 可得到能够满足机械要求的电缆的绝缘体, 例如根据 VDE 0276-603(“Verband Deutscher Elektrotechniker”), 即断裂拉伸强度至少为 12.5MPa, 断裂伸长率至少为 200%, 而不需要预热导体或在模具上使用管。

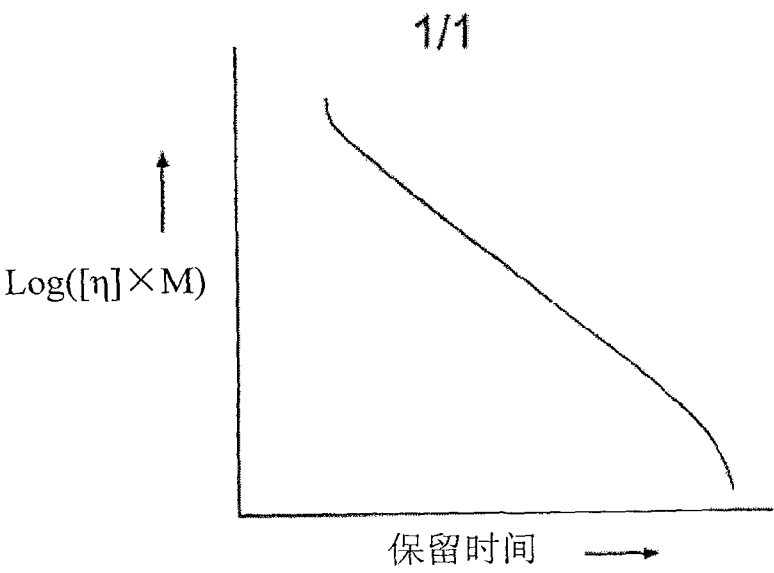


图 1

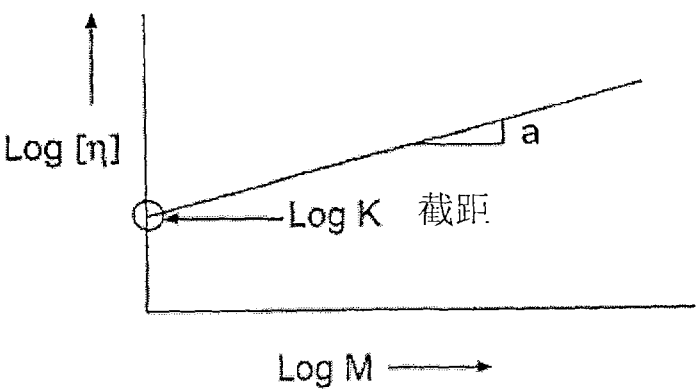


图 2

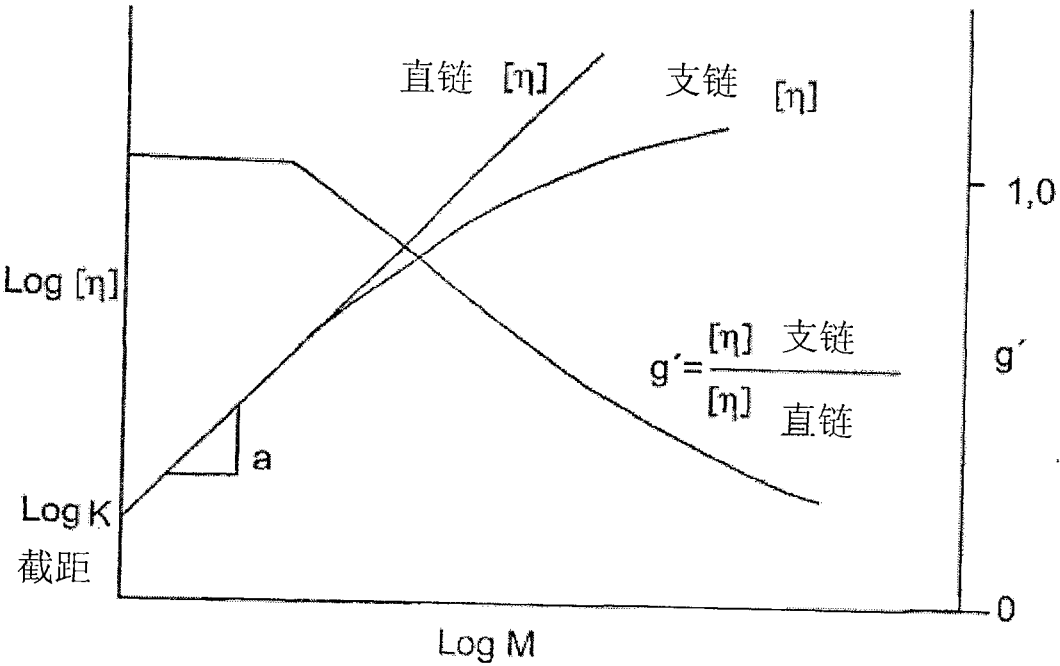


图 3