



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101874072 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 27

(21) 申请号 200880117441. 2

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(22) 申请日 2008. 09. 09

11105

代理人 吴培善

(30) 优先权数据

60/974, 562 2007. 09. 24 US

(51) Int. Cl.

C08L 51/06 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08F 255/02 (2006. 01)

2010. 05. 24

C08F 255/00 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/075718 2008. 09. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02009/042387 EN 2009. 04. 02

(71) 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 托马斯·S·林 保罗·D·惠利

杰弗里·M·科根

本杰明·R·罗森布拉特

苏珊娜·M·格拉

权利要求书 2 页 说明书 15 页

按照条约第19条的修改 2 页

(54) 发明名称

可湿固化的组合物及制备该组合物的方法

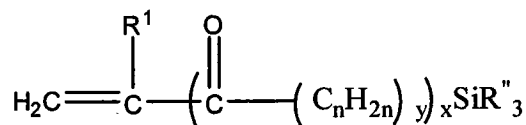
(57) 摘要

本发明涉及可用作汽车电缆涂层的组合物, 其包括可湿固化的、硅烷-接枝的乙烯聚合物组合与非卤化阻燃剂的组合。所述乙烯聚合物是至少一种密度为 0.910g/cc 或更大的乙烯聚合物与至少一种密度小于 0.910g/cc 的乙烯聚合物的组合。该非卤化阻燃剂通常是水合金属填料例如三水合铝。这些组合物满足 SAE J-1128 和 DaimlerChrysler MS-8288 规定, 显示良好储存寿命稳定性, 且适用于其它汽车电缆应用如 ISO-6722。

1. 一种组合物,其包括:
 - A. 至少一种密度为 0.910g/cc 或更大的第一硅烷-接枝的乙烯聚合物;
 - B. 至少一种密度小于 0.910g/cc 的第二硅烷-接枝的乙烯聚合物;和
 - C. 至少一种非卤化阻燃剂。
2. 权利要求 1 的组合物,其包括至少两种第二硅烷-接枝的乙烯聚合物。
3. 权利要求 1 的组合物,其包括 5-70wt% 的所述第二硅烷-接枝的乙烯聚合物。
4. 权利要求 1 的组合物,其包括 5-70wt% 的所述第一硅烷-接枝的乙烯聚合物。
5. 权利要求 3 的组合物,其包括 5-70wt% 的所述第一硅烷-接枝的乙烯聚合物。
6. 权利要求 1 的组合物,其包括 30-70wt% 的非卤化阻燃剂。
7. 权利要求 5 的组合物,其包括 30-70wt% 的非卤化阻燃剂。
8. 权利要求 1 的组合物,其中所述第一乙烯聚合物和所述第二乙烯聚合物各自包含衍生自乙烯和含 3~12 个碳原子的 α -烯烃的单元。
9. 权利要求 7 的组合物,其中所述第一乙烯聚合物和所述第二乙烯聚合物各自包含衍生自乙烯和含 3~12 个碳原子的 α -烯烃的单元。
10. 权利要求 1 的组合物,其中乙烯单元占所述第一乙烯聚合物和所述第二乙烯聚合物各自的 50wt% 或更大。
11. 权利要求 9 的组合物,其中乙烯单元占所述第一乙烯聚合物和所述第二乙烯聚合物各自的 50wt% 或更大。
12. 权利要求 1 的组合物,其中所述非卤化阻燃剂包括水合无机填料。
13. 权利要求 11 的组合物,其中所述非卤化阻燃剂包括水合无机填料。
14. 权利要求 1 的组合物,其中所述非卤化阻燃剂包括水合氧化铝、水合氧化镁、水合硅酸钙、和水合碳酸镁中的至少一种。
15. 权利要求 13 的组合物,其中所述非卤化阻燃剂包括水合氧化铝、水合氧化镁、水合硅酸钙、和水合碳酸镁中的至少一种。
16. 权利要求 1 的组合物,其包括 40-60wt% 的所述非卤化阻燃剂。
17. 权利要求 15 的组合物,其包括 40-60wt% 的所述非卤化阻燃剂。
18. 权利要求 1 的组合物,其包括两种或更多种非卤化阻燃剂。
19. 权利要求 17 的组合物,其包括两种或更多种非卤化阻燃剂。
20. 权利要求 1 的组合物,其中所述第一乙烯聚合物和所述第二乙烯聚合物的重量比介于 1:0.5 与 1:2 之间。

21. 一种制备权利要求 1 的组合物方法,该方法包括如下步骤:使至少一种 (i) 密度为 0.910g/cc 或更大的乙烯聚合物、(ii) 密度小于 0.910g/cc 的乙烯聚合物、(iii) 乙烯基硅烷、(iv) 非卤化阻燃剂、和 (v) 自由基引发剂在至少 180°C 的温度下进行接触。

22. 权利要求 21 的方法,其中该乙烯基硅烷具有如下通式:



其中 R^1 是氢原子或甲基; x 和 y 是 0 或 1,前提是当 x 为 1 时, y 为 1; n 为 1~12 的整数,优选为 1~4 的整数;且每个 R'' 独立地为可水解的有机基团诸如具有 1~12 个碳原子

的烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、丁氧基）、芳氧基（例如苯氧基）、芳烷氧基（例如苄基氧基）、具有 1～12 个碳原子的脂肪族酰氧基（例如甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基）、氨基或取代的氨基（烷基胺、芳基氨基）、或者具有 1～6 个碳原子的低级烷基，前提是这三个 R”基团中不超过两个是烷基（例如乙烯基二甲基甲氧基硅烷）。

23. 一种制备涂覆线材的方法，该方法包括如下步骤：(1) 将第一种实施方式的组合物与包含权利要求 1 的组合物和交联催化剂的母料进行混合从而形成涂层组合物，(2) 将该涂层组合物施用到线材上以形成涂覆线材，和 (3) 使该涂覆线材经受湿固化条件，使得线材上的涂层组合物交联。

24. 涂覆有权利要求 1 的组合物在线材。

25. 权利要求 24 的线材，其中该涂层呈绝缘外皮的形式。

可湿固化的组合物及制备该组合物的方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2007 年 9 月 24 日提交的美国临时申请 No. 60/974, 562 的权益, 将该申请全部引入本文中作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及可湿固化的组合物。一方面, 本发明涉及包含聚烯烃的可湿固化组合物, 同时在另一方面, 本发明涉及进一步包含非卤化阻燃剂、硅烷交联剂和自由基引发剂的这种组合物。又一方面, 本发明涉及其中将硅烷在三水合铝 (aluminum trihydrate) 的存在下原位接枝到烯烃聚合物之上的方法。再一方面, 本发明涉及由该可湿固化组合物制得的电缆绝缘。

背景技术

[0004] 汽车工业中所用电力电缆的绝缘外皮必须显示机械性能和阻燃性能的良好平衡。关于机械性能, 通常通过交联的聚烯烃例如硅烷-接枝的聚乙烯来提供。关于阻燃性能, 通常通过在聚合物中混入阻燃试剂来提供。该试剂可以是卤化的或非卤化的, 优选后者, 例如氢氧化镁、三水合铝 (ATH)、滑石等。

[0005] 存在许多种可用于形成电力电缆绝缘外皮的组合物的实例。US4, 549, 041 描述了通过将聚烯烃树脂和金属水合物与硅烷-接枝的聚烯烃树脂混合以形成随后湿交联的组合物而制得的交联型电缆组合物。该组合物还可以含有红磷和碳黑。

[0006] 另一实例是 US 4, 921, 916, 其描述了用于制备无卤素、阻燃、交联的产品的方法, 首先形成其基本成分是至少一种填料、乙烯共聚物、硅烷、自由基接枝引发剂和硅烷醇缩合催化剂的无卤素组合物。该自由基引发剂的半衰期在低于填料分解温度 25°C 的温度下小于 10 分钟。接枝温度低于填料分解温度至少 25°C。实例中所用的聚合物是乙烯/丙烯酸乙酯 (EEA)、极低密度聚乙烯 (VLDPE) 和乙烯/丙烯/二烯共聚物 (EPDM)。

[0007] 另一实例是 US 6, 703, 435 B2, 其描述了制备可交联的聚合物组合物的方法, 使含 ATH 的热塑性基础聚合物与含硅烷和过氧化物的载体聚合物进行混合, 由此制得在低于 165°C 的温度下硅烷可交联的化合物。优选的过氧化物采用低于 165°C 的分解温度。一种实例采用聚乙烯和接枝有马来酸酐聚合物的聚乙烯。

[0008] 其它实例包括 US 4, 732, 939、5, 883, 144 和 5, 312, 861 以及美国出版的专利申请 2003/0134969 和 2003/0114604, 以及 EP0426073、0365289 和 0245938。

[0009] 用于汽车电力电缆应用的组合物必须满足一种或多种工业标准, 例如 SAE J-1128 和/或 DaimlerChrysler MS 8288。SAE 标准要求, 对于将用于表面机动车电子系统的电缆, 其必须在 60 伏直流电 (或 25 伏 AC) 或更小的标称电压下在具有有限暴露于流体和物理滥用的正常应用中是有用的。DaimlerChrysler MS 8288 标准要求电缆绝缘展示在 150°C 时良好的伸长率和耐热性。

[0010] US 6, 326, 422 描述了用于 SAE J-1128 和设备电线应用的可辐射固化组合物。该

组合物包括乙烯共聚物、水合无机填料、烷氧基硅烷以及巯基苯并咪唑化合物的锌盐。一些专利描述了用于 SAE J-1128 应用的过氧化物可交联组合物,例如 EP 0062187 以及 US 5, 225, 468、5, 955, 525 和 6, 197, 864。US5, 401, 787 描述了用于 SAE J-1128 应用的可湿固化组合物,该组合物包含 (a) 硅烷共聚物、(b) 卤化的羧酸酐、和 (c) 三氧化铋。

发明内容

[0011] 本发明的组合物包含特定组合的可湿交联聚合物与非卤化阻燃剂的组合。这些组合物满足 SAE J-1128 和 DaimlerChrysler MS 8288 规定,显示良好储存寿命稳定性,且适用于其它汽车电缆应用,如 ISO-6722。

[0012] 在第一种实施方式中,本发明是包含下列物质的组合物:

[0013] 1. 至少一种密度为 0.910 克/立方厘米 (g/cc) 或更大的第一硅烷-接枝的乙烯聚合物;

[0014] 2. 至少一种密度小于 0.910g/cc 的第二硅烷-接枝的乙烯聚合物;和

[0015] 3. 至少一种非卤化阻燃剂。

[0016] 接枝到乙烯聚合物上的硅烷通常衍生自乙烯基硅烷,以及非卤化阻燃剂通常是金属水合物。第一硅烷-接枝的乙烯共聚物的密度和第二硅烷-接枝的乙烯共聚物的密度是接枝之前该乙烯共聚物的密度,且第一硅烷-接枝的共聚物和第二硅烷-接枝的共聚物是彼此分开的和截然不同的,并不是多峰共聚物 (multi-modal copolymer) 的一部分。该组合物可以包括额外组分如任意下列的一种或多种:抗氧化剂、光稳定剂、惰性填料、增容剂、偶联剂、加工助剂、焦化抑制剂和卤化阻燃剂。

[0017] 在第二种实施方式中,本发明是制备第一种实施方式的组合物的方法,该方法包括如下步骤:使至少一种 (i) 密度为 0.910g/cc 或更大的乙烯聚合物、(ii) 密度小于 0.910g/cc 的乙烯聚合物、(iii) 乙烯基硅烷、(iv) 非卤化阻燃剂、和 (v) 自由基引发剂,在至少 180°C 的温度和足以将乙烯基硅烷接枝到聚烯烃塑性体或弹性体和乙烯共聚物的其它条件下进行接触。该接触通常在熔融混合机或挤出机例如 Banbury 混合机或双螺杆挤出机中进行。

[0018] 在第三种实施方式中,本发明是制备涂覆线材的方法,该方法包括如下步骤:(1) 将第一种实施方式的组合物与包含交联催化剂的母料混合以形成涂层组合物,(2) 将该涂层组合物挤出或以其它方式施用到线材上以形成涂覆线材,和 (3) 使该涂覆线材经受湿固化条件,使得线材上的涂层组合物交联。

[0019] 第四种实施方式中,本发明是涂覆有第一种实施方式的组合物的线材。在这种实施方式的一种变体中,该组合物形成线材上的绝缘外皮。

[0020] 优选实施方式的说明

[0021] 定义:

[0022] 本公开内容中的数字范围是近似值,因此除非相反地指出,其可以包括该范围之外的数值。数字范围包括上限和下限值之间的所有数值且包括上限和下限值,以一个单位递增,前提是在任意下限值与任意较高值之间存在至少两个单位的间隔。例如,如果组成、物理或其它性能,诸如分子量、粘度、熔融指数等为 100 ~ 1000,旨在清楚地列举了所有的单个数值如 100、101、102 等,以及亚范围如 100 ~ 144、155 ~ 170、197 ~ 200 等。对于含有

小于 1 的值或者含有大于 1 的分数值（例如 1.1、1.5 等）的范围，适当地认为一个单位是 0.0001、0.001、0.01 或 0.1。对于含有小于 10 的单个数字的范围（例如 1 ~ 5），通常认为一个单位是 0.1。这些仅是具体表述的实例，且认为所列最低值与最高值之间数值的所有可能组合已清楚地描述于本公开内容中。在本公开内容之中，对于密度、重均和数均分子量、乙烯 / α -烯烃共聚物中乙烯含量、混合物中组分的相对含量、以及各种温度和其它工艺参数等范围提供了数值范围。

[0023] “电缆”、“电力电缆”和类似术语表示在保护性夹套或外皮之内的至少一个导体例如电线、光纤等。通常，电缆是捆绑在一起的两条或更多条电线或光纤，通常在共同的保护性夹套或外皮内。夹套内的各个电线或纤维可以是裸露的、覆盖的或绝缘的。典型的电缆设计描述于 SAE J-1128 和 ISO 6722。

[0024] “聚合物”表示通过聚合单体（无论相同或不同类型）而制得的聚合性化合物。由此通称术语聚合物包括通常用于表示仅由一种单体制得的聚合物的术语均聚物，以及如下所定义的术语互聚物或共聚物。

[0025] “乙烯聚合物”表示含有衍生自乙烯的单元的聚合物。乙烯聚合物通常包含至少 50 摩尔 % (mol %) 衍生自乙烯的单元。

[0026] “互聚物”和“共聚物”表示通过至少两种不同类型的单体的聚合而制得的聚合物。这些通称术语同时包括经典的共聚物，即由两种不同类型的单体制得的聚合物，以及由两种以上不同类型的单体制得的聚合物，例如三元共聚物、四元共聚物等。

[0027] “聚烯烃”和类似术语表示衍生自单个烯烃单体例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-癸烯等的聚合物。该烯烃单体可以是取代的或未取代的，且如果取代的话，该取代基可以宽泛地变化。出于本发明的目的，取代的烯烃单体包括 VTMS、乙酸乙烯酯、丙烯酸 C_{2-6} 烷基酯、共轭和非共轭的二烯、多烯烃、一氧化碳和炔属化合物。许多聚烯烃是热塑性的且出于本发明目的，可以包括橡胶相。聚烯烃包但并非限定于聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异戊二烯和它们的各种互聚物；聚乙酸乙烯酯；聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯；聚乙烯基硅烷等。

[0028] “共混物”、“聚合物共混物”和类似术语表示两种或更多种聚合物的共混物。这种共混物可以是或者可以不是相容的。这种共混物可以是或者可以不是相分离的。这种共混物可以或者可以不含一个或多个域构形，其通过透射电子显微镜、光散射、X 射线衍射、和本领域中公知的任意其它方法来测量。

[0029] “硅烷-接枝的乙烯聚合物”和类似术语表示一种含有硅烷的乙烯聚合物，其通过将硅烷官能度接枝到乙烯聚合物的聚合物主链上的方法而制得，如 US 3,646,155 或 6,048,935 中所述。

[0030] “组合物”和类似术语表示两种或更多种组分的混合物或共混物。在用来制备硅烷-接枝的聚烯烃的材料的混合物或共混物的含义上，该组合物包括至少一种密度为至少 0.910g/cc 的乙烯聚合物、至少一种密度小于 0.910g/cc 的乙烯聚合物、非卤化阻燃剂、乙烯基硅烷、和自由基引发剂。在用来制备电缆外皮或其它制品的材料的混合物或共混物的含义上，该组合物包括该混合物的所有组分例如硅烷-接枝的乙烯聚合物、非卤化阻燃剂以及任意其它添加剂如固化催化剂、润滑剂、填料、抗氧剂等。

[0031] “催化量”表示在可检测的水平上优选在可商业上接受的水平上促进两种组分的反应所必需的用量。

[0032] “交联的”和类似术语表示聚合物在成形为制品之前或之后,其二甲苯或 decalene 可提取物小于或等于 90wt% (即大于或等于 50wt%凝胶含量)。

[0033] “固化的”和类似术语表示聚合物在成形为制品之前或之后,使其经受或者暴露于诱导交联的处理。

[0034] “可交联的”和类似术语表示聚合物在成形为制品之前或之后,并未固化或交联且并未经受或暴露于诱导实质性交联的处理,尽管该聚合物包含在经受或暴露于这种处理(例如暴露于水)时实现实质性交联的添加剂或官能度。

[0035] 乙烯聚合物:

[0036] 乙烯聚合物,不考虑该术语是否表示密度为 0.910g/cc 或更高的乙烯聚合物(“第一乙烯聚合物”)还是密度小于 0.910g/cc 的乙烯聚合物(“第二乙烯聚合物”),可以是均质或非均质的。均质乙烯聚合物的多分散性(M_w/M_n 或 MWD) 范围经常为 1.5 ~ 3.5,且是基本上均匀的共聚单体分布,且特征在于如差示扫描量热计(DSC)所测量的单一和较低的熔点。非均质乙烯聚合物的 MWD 范围经常大于 3.5 且不存在均匀的共聚单体分布。 M_w 定义为重均分子量,且 M_n 定义为数均分子量。

[0037] 依据如下工序测量多分散性指数:通过凝胶渗透色谱(GPC),在 140°C 的系统温度下操作的、装有 3 个线性混合床柱子(Polymer Laboratories(10 微米粒径))的 Waters 150°C 高温色谱装置上分析聚合物。溶剂是 1,2,4-三氯苯,由此制备约 0.5wt% 的样品溶液用于注射。流速为 1.0ml/min,且注射单位为 10 微升(μ l)。采用窄分子量分布聚苯乙烯标准物(来自 Polymer Laboratories)以及它们的洗脱体积一起来推算分子量测量值。通过使用对于聚乙烯和聚苯乙烯的适当 Mark-Houwink 系数(如 Williams 和 Ward 在 Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, (621) 1968 中所述,将其引入作为参考)得到如下等式,由此确定相当的聚乙烯分子量:

[0038] $M_{\text{聚乙烯}} = (a) (M_{\text{聚苯乙烯}})^b$

[0039] 该等式中, $a = 0.4316$ 且 $b = 1.0$ 。依据下式采用常规方式计算重均分子量 M_w :

[0040] $M_w = \sum (w_i) (M_i)$

[0041] 其中, w_i 和 M_i 分别是 GPC 柱子中洗脱的第 i 级分的重量分数和分子量。通常,互聚物弹性体的 M_w 范围为从 10000、优选从 20000、更优选从 40000、且特别是从 60000 到 1000000、优选到 500000、更优选到 200000、且特别是到 150000。

[0042] 低压-或高压-工艺可以制备所述第一乙烯聚合物或第二乙烯聚合物。它们可以在气相工艺中或者在液相工艺中(也就是,溶液或淤浆工艺)通过传统技术来制备。低压工艺通常在低于 1000 磅/平方英寸(“psi”)的压力下进行,但是高压工艺通常在高于 15000psi 的压力下进行。

[0043] 用于制备这些乙烯聚合物的典型催化剂体系包括镁/钛-基催化剂体系、钒-基催化剂体系、铬-基催化剂体系、茂金属催化剂体系、立体受限催化剂(CGC)体系、和其它过渡金属催化剂体系。这些催化剂体系中的许多经常称作 Ziegler-Natta 催化剂体系或 Phillips 催化剂体系。适用的催化剂体系包括使用在二氧化硅-氧化铝载体之上的氧化铬或氧化钼的催化剂。

[0044] 适用的乙烯聚合物包括通过高压工艺制得的低密度乙烯均聚物(HP-LDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)、超低密度聚乙烯(ULDPE)、中密度聚乙烯

(MDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE)、茂金属共聚物、和含有衍生自丙烯酸和 / 或丙烯酸烷基酯和 / 或甲基丙烯酸烷基酯的单元的乙烯共聚物。

[0045] 高压工艺通常是自由基引发的聚合,且在环管反应器或者搅拌高压釜中进行。环管反应器中,压力范围为 25000 ~ 45000psi,且温度范围为 200 ~ 350℃。搅拌高压釜中,压力范围为 10000 ~ 30000psi,且温度范围为 175 ~ 250℃。

[0046] VLDPE 或 ULDPE 可以是乙烯和一种或多种具有 3 ~ 12 个碳原子且优选 3 ~ 8 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。VLDPE 或 ULDPE 的密度范围可以为 0.870 ~ 0.915g/cc。VLDPE 或 ULDPE 的熔融指数 (MI 或 I_2) 范围可以为 0.1 ~ 20 克 /10 分钟 (g/10min),且优选地范围为 0.3 ~ 5g/10min。VLDPE 或 ULDPE 中归因于乙烯之外的共聚单体的部分可以占该共聚物的重量的 1 ~ 49wt%,且优选为 15 ~ 40wt%。

[0047] 本发明实施中采用的乙烯聚合物可以包含衍生自三种或更多种不同单体的单元。例如,第三共聚单体可以是另一 α -烯烃或二烯如乙撑降冰片烯、丁二烯、1,4-己二烯或二环戊二烯。乙烯 / 丙烯共聚物通常称作 EP 橡胶,或者更简单称作 EPR,而乙烯 / 丙烯 / 二烯共聚物通常称作 EPDM。第三共聚单体的存在量可以为 1 ~ 15wt%,基于共聚物重量,且优选地存在量为 1 ~ 10wt%。优选地,乙烯聚合物含有衍生自两种或三种共聚单体 (包括乙烯) 的单元。

[0048] LLDPE 可以包括 VLDPE、ULDPE 和 MDPE,其也是线型的,但是其密度范围通常为 0.916 ~ 0.925g/cc。其可以是乙烯和一种或多种具有 3 ~ 12 个碳原子、且优选 3 ~ 8 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。熔融指数可以为 1 ~ 20g/10min,且优选为 3 ~ 8g/10min,其通过 ASTM D-1238 (190℃ /2.16kg) 测量。

[0049] 乙烯聚合物的密度依据 ASTM D-792 测量,且对于第一乙烯聚合物,即接枝之前密度为 0.910g/cc 或更高的那些,这些密度范围从最小值 0.910g/cc、优选 0.913g/cc 和更优选 0.915g/cc,到典型最大值 0.965、优选最大值 0.930 和更优选最大值 0.926g/cc。对于第二乙烯聚合物,即接枝之前密度小于 0.910g/cc 的那些,密度范围从最小值 0.850g/cc、优选 0.870g/cc 和更优选 0.880g/cc,到典型最大值 0.908g/cc、优选最大值 0.907g/cc 和更优选最大值 0.905g/cc。

[0050] 适用于本发明的乙烯聚合物的更具体实例包括 ATTANE™ (乙烯 /1-辛烯 ULDPE) 和 FLEXOMER™ (乙烯 /1-己烯 VLDPE),二者均由 The Dow Chemical Company 生产;均匀支化的线型乙烯 / α -烯烃共聚物 (例如 Mitsui Petrochemicals Company Limited 的 TAFMER™ 和 Exxon Chemical Company 的 EXACT™);均匀支化的基本上线型的乙烯 / α -烯烃共聚物 (例如可从 The Dow Chemical Company 获得的 AFFINITY™ 塑性体和 ENGAGE™ 弹性体;可从 The Dow Chemical Company 获得的 INFUSE™ (乙烯 /1-辛烯多嵌段共聚物);可从 The Dow Chemical Company 获得的 DOWLEX™ (LLDPE);可从 The Dow Chemical Company 获得的 PRIMACOR™ (乙烯 / 丙烯酸共聚物));和高压、自由基聚合的乙烯共聚物如乙烯 / 乙酸乙烯酯 (EVA) 共聚物 (例如 E. I. Du Pont du Nemours & Co. 制造的 ELVAX™ 聚合物) 和乙烯乙酸乙酯 (EEA) 共聚物 (例如可从 The Dow Chemical Company 获得的 AMPLIFY™ EEA 官能聚合物)。

[0051] 更优选的第二乙烯聚合物是熔融指数为 0.01-1000g/10min、优选 0.01-100g/10min 且更优选 0.01-10g/10min 的均匀支化的线型的和基本上线型的乙烯共

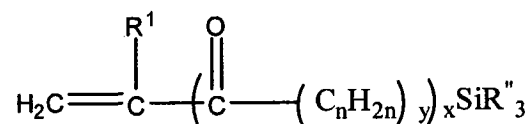
聚物。特别优选基本上线型的乙烯共聚物,且更全面地描述于US5986028。通常,第一乙烯聚合物和第二乙烯聚合物各自是单一聚合物,但是两种或更多种乙烯聚合物的共混物也可用于第一乙烯聚合物和第二乙烯聚合物的任一种或二者,只要该共混物满足对于聚合物的密度要求。

[0052] 本发明组合物中第一乙烯聚合物的最小用量通常为 5wt%、且优选 10wt%,而最大用量通常为 70wt%、且优选 30wt%。同样,本发明组合物中第二乙烯聚合物的最小用量通常为 5wt%、且优选 10wt%,而最大用量通常为 70wt%、且优选 30wt%。通常,该组合物的聚合物总含量,即第一乙烯聚合物和第二乙烯聚合物的总重占该组合物(即第一乙烯聚合物和第二乙烯聚合物、非卤化阻燃剂和任意其它添加剂)总重为 30~70wt%、优选 40~60wt%且更优选 45~55wt%。通常,第一乙烯聚合物和第二乙烯聚合物以重量比 1:0.5 至 1:2,优选 1:0.7 至 1:1.8 且更优选 1:1 至 1:1.5 存在。

[0053] 乙烯基硅烷:

[0054] 在本发明的实施中可以使用可有效地接枝到乙烯聚合物、聚烯烃塑性体和/或弹性体以及乙烯共聚物上的任意硅烷、或者这种硅烷的混合物。适宜硅烷包括如下通式的那些:

[0055]



[0056] 其中 R^1 是氢原子或甲基; x 和 y 是 0 或 1,前提是当 x 为 1 时, y 为 1; n 为 1~12 的整数(含 1 和 12),优选为 1~4 的整数;且每个 R'' 独立地为可水解的有机基团诸如具有 1~12 个碳原子的烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、丁氧基)、芳氧基(例如苯氧基)、芳烷氧基(例如苄基氧基)、具有 1~12 个碳原子的脂肪族酰氧基(例如甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基)、氨基或取代的氨基(烷基胺、芳基氨基)、或者具有 1~6 个(含 1 和 6 个)碳原子的低级烷基,前提是这三个 R'' 基团中不超过两个是烷基(例如乙烯基二甲基甲氧基硅烷)。适用于固化硅酮的具有酮氨基可水解基团的硅烷如乙烯基三(甲基乙基酮氨基)硅烷也是适宜的。适用的硅烷包括含有烯属不饱和烃基(hydrocarboxyl)如乙烯基、烯丙基、异丙基、丁基、环己烯基或 γ -(甲基)丙烯酰基烯丙基,和可水解基团例如烃基氧基、氢羰基氧基(hydrocarbonyloxy)或烃基氨基的不饱和硅烷。可水解基团的实例包括甲氧基、乙氧基、甲酰基氧基、乙酰基氧基、丙酰基氧基、烷基氨基或芳基氨基。优选的硅烷是可以接枝到聚合物之上的不饱和烷氧基硅烷。这些硅烷及它们的制备方法更全面地描述于US5266627。乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰基丙基三甲氧基硅烷及这些硅烷的混合物是用于建立交联的优选硅烷。

[0057] 本发明实施中所用硅烷的用量可以宽泛地变化,取决于待接枝的聚合物性质、硅烷、处理条件、接枝效率、最终应用等因素,但是通常使用至少 1wt%、优选地至少 1.5wt%、更优选至少 2wt%的硅烷。便利和经济考虑常常是对于本发明实施中所用硅烷的最大用量的两个主要限制因素,且通常硅烷的最大用量不超过 6wt%、优选地不超过 5wt%、更优选地不超过 4wt%。硅烷重量百分比是包含(i)聚烯烃塑性体和/或弹性体、(ii)乙烯共聚物、(iii)非卤化阻燃剂、和(iv)乙烯基硅烷的组合物中所含硅烷的重量百分比。

[0058] 非卤化阻燃剂：

[0059] 本发明实施中所用阻燃剂是水合无机填料，例如水合氧化铝（三水合铝， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 ATH）、水合氧化镁、水合硅酸钙、水合碳酸镁等。这些水合无机填料可以单独地或者与一种或多种其它水合无机填料组合地使用，且它们更全面地描述于 US 4,732,939。通常采用水合氧化铝（ATH）作为阻燃剂，且其是用于本发明的优选阻燃剂。化学键合于这些无机填料的水合水在塑性体或弹性体或乙烯共聚物的燃烧或点燃时吸热地释放，由此赋予由该组合物或由该组合物制成的制品例如涂覆线材阻燃性。也可以存在较少量的其它类填料，包括卤化阻燃剂，但是由于在燃烧时释放的产物而并非优选。填料尺寸应当与该组合物的其它组分一致，且通常与本领域中常用的那些一致。该阻燃组合物可以含有其它阻燃添加剂如碳酸钙、红磷、硅石、氧化铝、二氧化钛、滑石、粘土、有机改性粘土、硼酸锌、三氧化锑、钙硅石、云母、magadite、硅酮聚合物、磷酸酯、受阻胺稳定剂、八钼酸铵、泡沸阻燃剂和可膨胀石墨。

[0060] 本发明组合物中非卤化阻燃剂的最小用量通常为 30wt%、优选为 40wt%，而最大用量通常为 70wt%、优选为 60wt%。

[0061] 自由基引发剂：

[0062] 通过任意传统方法将乙烯基硅烷接枝到塑性体、弹性体、乙烯共聚物和接枝时存在于该组合物中的任意其它聚合物上，通常在自由基引发剂的存在下，例如过氧化物或偶氮化合物，或者通过离子化辐射等。优选有机引发剂，诸如任一种过氧化物引发剂，例如过氧化二枯基、过氧化二叔丁基、过氧苯甲酸叔丁基酯、过氧化苯甲酰、氢过氧化枯烯、过氧辛酸叔丁酯、甲乙酮过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二（叔丁基过氧基）己烷、过氧化月桂基、和过氧乙酸叔丁基酯。适宜的偶氮化合物是偶氮二异丁腈。

[0063] 引发剂用量可以变化，但是通常存在量为至少 0.04wt%、优选地至少 0.06wt%。通常，引发剂不超过 0.15wt%、优选地不超过约 0.10wt%。硅烷与引发剂的比例也可以宽泛地变化，但是典型的硅烷：引发剂比例为 20：1 至 70：1，优选为 30：1 至 50：1。

[0064] 虽然可以采用任意传统方法将硅烷接枝到聚合物上，但是优选的方法是将聚合物与硅烷和引发剂在反应挤出机诸如单螺杆或双螺杆挤出机（优选长径比 L/D 为 20：1 或更大）的第一段中共混和熔融混合。接枝条件可以变化，但是熔融温度通常为 180 ~ 280℃，优选为 190 ~ 250℃，取决于停留时间和引发剂的寿命。

[0065] 本发明硅烷-接枝的聚合物的固化或交联通过固化催化剂得到加速，且提供这种功能的任意催化剂可以用于本发明。这些催化剂通常包括有机碱、羧酸和有机金属化合物，包括有机钛酸酯和铅、钴、铁、镍、锌和锡的络合物或羧酸盐。示例性催化剂包括二月桂酸二丁基锡、马来酸二辛基锡、二乙酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、乙酸亚锡、辛酸亚锡、环烷酸铅、辛酸锌和环烷酸钴。羧酸锡诸如二月桂酸二丁基锡、二甲基羟基油酸锡、马来酸二辛基锡、马来酸二正丁基锡和钛化合物如 2-乙基六氧化钛对于本发明是特别有效的。

[0066] 所用固化催化剂、或固化催化剂的混合物的用量是催化量，通常用量为 0.01 ~ 0.1wt%、优选为 0.03 ~ 0.06wt%。

[0067] 乙烯聚合物的硅烷接枝：

[0068] 在非卤化阻燃剂的存在下用硅烷接枝乙烯聚合物。乙烯聚合物、乙烯基硅烷和自由基引发剂采用已知设备和技术进行混合，并经受至少 180℃、优选至少 185℃，最高 210℃

的接枝温度。通常,混合设备是 Banbury 或类似混合机,或者单螺杆或双螺杆挤出机。所述硅烷-接枝聚合物的硅烷含量通常为 1 ~ 3wt%。

[0069] 形成线材涂层:

[0070] 在将乙烯聚合物进行硅烷接枝之后,将该硅烷-接枝的乙烯聚合物与非卤化阻燃剂一起与催化剂母料混合,并挤出在线材之上。催化剂母料包括与硅烷-改性聚合物/阻燃剂组合物的代表性部分混合的大量固化催化剂以形成基本上均匀的混合物,且又使其与硅烷-改性聚合物和非卤化阻燃剂的主要部分混合。该母料还可以含有其它添加剂如抗氧剂、稳定剂等。该混合经常在挤出机中进行,且随后将该组合物挤出在线材或电缆之上,随后采用通常在 90℃ 下操作的蒸汽浴或水浴使其暴露于湿气。

[0071] 本发明将通过如下实施例更全面地进行描述。除非相反地指出,否则所有份数和百分比均以重量计。

[0072] 具体的实施方案

[0073] 下面是这些实施例中使用的材料:

[0074] (1)AFFINITY EG 8200 是密度为 0.870g/cm³ 且熔融指数为 5g/10min 的聚烯烃塑性体,其可从 The Dow Chemical Company 获得。

[0075] (2)AFFINITY EG 8402 是密度为 0.902g/cm³ 且熔融指数为 30g/10min 的聚烯烃塑性体,其可从 The Dow Chemical Company 获得。

[0076] (3)DOWLEX 2035 是密度为 0.919g/cm³ 且熔融指数为 6g/10min 的线型低密度聚乙烯,其可从 The Dow Chemical Company 获得。

[0077] (4)AFFINITY PL 1850 是密度为 0.902g/cm³ 且熔融指数为 3g/10min 的聚烯烃塑性体,其可从 The Dow Chemical Company 获得。

[0078] (5)AFFINITY KC 8852 是密度为 0.885g/cm³ 且熔融指数为 3g/10min 的聚烯烃塑性体,其可从 The Dow Chemical Company 获得。

[0079] (6)ATTANE 4404G 是密度为 0.904g/cm³ 且熔融指数为 4g/10min 的超低密度乙烯/辛烯共聚物,其可从 The Dow Chemical Company 获得。

[0080] (7)SI-LINK DFDA-5451 是密度为 0.922g/cm³ 且熔融指数为 1.5g/10min 的硅烷-乙烯共聚物,其可从 The Dow Chemical Company 获得。

[0081] (8)SI-LINK DFDB-5480 是包含密度为 0.93g/cm³ 且熔融指数为 3g/10min 的聚乙烯载体的催化剂母料,其可从 The Dow Chemical Company 获得。

[0082] (9)DFDB-5410BK 是密度为 1.15g/cm³ 且聚乙烯中含有 40wt% 碳黑的碳黑母料,其可从 The Dow Chemical Company 获得。

[0083] (10)MARTINAL OL-104/LE 是 Albemarle 生产的平均粒度为 1.2-2.3 微米且表面积为 3-5m²/g 的三水合铝。

[0084] (11)MARTINAL OL-104/S 是 Albemarle 生产的平均粒度为 1.2-2.3 微米且表面积为 3-5m²/g 的表面涂覆型三水合铝。表面涂层为硅烷。

[0085] (12)HYDRAL PGA-SD White 是 ALOCA 生产的平均粒度为 0.95-1.3 微米且表面积为 4-10m²/g 的三水合铝。

[0086] (13)CYANOX STDP 是可从 Cytec Industry 获得的二硬脂基硫代二丙酸酯。

[0087] (14)IRGANOX 1010 或 1010 FF 是四(甲撑(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸

酯)) 甲烷,其可从 Ciba 获得。

[0088] (15) INDUSTRENE 5016 是硬脂酸,其可从 Crompton Chemical 获得。

[0089] (16) DOW CORNING Z-6518 是乙烯基三乙氧基硅烷,其可从 DowComing 获得。

[0090] (17) DOW CORNING MB50-002 是在低密度聚乙烯载体树脂超高分子量聚硅氧烷中含有 50wt% 高分子量硅氧烷聚合物的硅氧烷母料,其可从 DowComing 获得。

[0091] (18) TRIGONOX 29-40B PD 是在碳酸钙之上含有 40wt% 1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷的过氧化物母料,且其可从 Akzo Nobel 获得。

[0092] (19) TRIGONOX 101 是 2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己烷,其可从 Akzo Nobel 获得。

[0093] (20) VULCUP R 是 a,a'-双(叔丁基过氧)-二-异丙基苯的对位和间位异构体的混合物,其可从 Geo Specialty Chemicals 获得。

[0094] 表 1-7 显示了并不满足 SAE J-1128 和 MS-8288 所规定的性能要求(特别是伸长率和 150°C 时的高温试验)的对比实施例。表 1 显示了含有 ATH 和聚乙烯的对比化合物 A 和对比化合物 B 的组合物。这些化合物在 Banbury 混合机中制备。干燥之后将这些化合物与硅烷共聚物(SI-LINK DFDA-5451)和催化剂母料(SI-LINK DFDB-5480)以表 2 中所示给定的共混比例进行共混(对比实施例 I 和对比实施例 II),并采用具有 PE 计量螺杆的 2.5" Davis Standard 挤出机(L:D=24:1)将其挤出在 18AWG/19 铜绞线材上。线速度为 61m/min。绝缘厚度为 16 密耳(依据 SAE J-1128 的 TXL 结构)。将挤出线材在 90°C 水浴中固化 12-15 小时。表 2 中显示了线材试验结果。结果显示,对比实施例 I 和对比实施例 II 并不满足依据 DaimlerChrysler MS-8288 规定的 150°C 高温试验。上述共混方案并未提供足以通过 150°C 高温试验的固化。

[0095] 表 3 显示了含有 SI-LINK DFDA-5451 共聚物、聚烯烃塑性体和 ATH 的对比化合物 C 的组合物。这种化合物在 Banbury 混合机中制备。干燥之后,随后将这种化合物与催化剂母料(DFDB-5480)以表 4 中所示的比例进行共混(对比实施例 III),并采用具有 PE 计量螺杆的 2.5" Davis Standard 挤出机(L:D=24:1)将其挤出在 18AWG/19 铜绞线材上。线速度为 91m/min。绝缘厚度为 16 密耳。将挤出线材在 90°C 水浴中固化 12-15 小时。表 4 中显示了线材试验结果。结果显示,对比实施例 III 通过了 150°C 高温试验,但是未符合伸长率要求。这种组合物相对于对比实施例 I 和 II 改进了最终化合物的固化状态,但是由于 SI-LINK DFDA-5451 差的填料接受性并未提供足够的伸长率。

[0096] 表 5 显示了含有乙烯-辛烯共聚物、ATH、乙烯基三乙氧基硅烷和过氧化物的对比化合物 D 的组合物。将各组分在 Banbury 混合机中在 180°C 混合以完成硅烷接枝反应。随后将这种化合物与催化剂母料以表 6 中所示的比例进行共混(对比实施例 IV),并采用具有 PE 计量螺杆的 2.5" Davis Standard 挤出机(L:D=24:1)将其挤出在 18AWG/19 铜绞线材上。线速度为 91m/min。绝缘厚度为 16 密耳。将挤出线材在 90°C 水浴中固化 12-15 小时。表 6 中显示了线材试验结果。结果显示,对比实施例 IV 通过了 150°C 高温试验,但是未符合伸长率要求。这种采用 ATTANE 4404G 的硅烷接枝方案相对于对比实施例 III 改进了填料接受性和伸长率,但是仍不足以满足 SAE J-1128 和 DaimlerChrysler MS-8288 的伸长率要求。

[0097] 表 7 显示了含有一种线型低密度聚乙烯(DOWLEX 2035)、一种聚烯烃塑性体

(AFFINITY PL 1850)、过氧化物、乙烯基三乙氧基硅烷和 ATH 的对比化合物 E 的组合物。将各组分在 Banbury 混合机中在 180℃ 时混合以完成硅烷接枝反应。随后将该母料与催化剂母料 (DFDB-5480) 以表 8 中所示的比例进行共混, 并采用具有 PE 计量螺杆的 2.5" Davis Standard 挤出机 (L : D = 24 : 1) 将其挤出在 18AWG/19 铜绞线材上。线速度为 52m/min。绝缘厚度为 16 密耳。将挤出线材在 90℃ 水浴中固化 12-15 小时。表 8 中显示了线材试验结果。结果显示, 对比实施例 V 满足 150℃ 高温试验, 但是未符合伸长率要求。这个实施例显示了相对于对比实施例 IV 改进的伸长率。

[0098] 表 9 显示了含有两种 Dow 聚烯烃塑性体 (AFFINITY PL 1850 和 AFFINITY KC 8852)、一种线型低密度聚乙烯 (DOWLEX 2035)、ATH、乙烯基三乙氧基硅烷和过氧化物的化合物 A1 的组合物和化合物 B1 的组合物。将组分在 Banbury 混合机中在 180℃ 时混合以完成硅烷接枝反应。干燥之后, 随后将这些化合物与催化剂母料 (DFDB-5480) 以表 10 中所示的比例进行共混, 并采用具有 PE 计量螺杆的 2.5" Davis Standard 挤出机 (L : D = 24 : 1) 将其挤出在 18AWG/19 铜绞线材上。线速度为 69m/min。绝缘厚度为 16 密耳。将挤出线材在 90℃ 水浴中固化 12-15 小时。表 10 中显示了线材试验结果。结果显示, 令人吃惊地, 实施例 AA1 和实施例 BB1 满足 150℃ 高温试验, 并且也满足伸长率要求。在化合物 A1 进行储存寿命稳定性研究。令人吃惊地, 其显示极佳的储存寿命稳定性, 在 60℃ 下的密封铝箔包装袋内储存 7 周之后流动指数变化小于 10%。

[0099] 表 1 含有 ATH 和聚乙烯的母料的组合物

[0100]

组分	对比化合物 A 组合物, wt%	对比化合物 B 组合物, wt%
Affinity EG 8200	27.2	0.0
Affinity EG 8402	0.0	27.2
Hydral PGA-SD White	70.0	70.0
Cyanox STDP	1.6	1.6
Iraganox 1010	0.8	0.8
Industrene 5016	0.4	0.4
总计	100.0	100.0

[0101] 表 2 采用表 1 中所示母料制得的固化线材的试验结果

[0102]

组分	对比实施例 I 组合物, wt%	对比实施例 II 组合物, wt%	
化合物 A	71.1		
化合物 B		71.1	
Si-Link DFDA-5451	27.2	27.2	
Si-Link DFDB-5480	1.7	1.7	
总计	100.0	100.0	
线材试验			J-1128 和 MS-8288 的最低要求
拉伸强度, MPa	12.5	13.0	10.3
拉伸伸长率, %	406	60	150
抗箍缩性 (pinch resistance), kg	3.3	4.3	3.2
150 °C 下高温试验 (MS-8288)	失败	失败	通过

[0103] 表 3 含有 Si-Link DFDA-5451、聚乙烯和 ATH 的母料的组合物

[0104]

组分	对比化合物 C 组合物, wt%
Affinity EG-8200	3.50
Si-Link DFDA-5451	41.40
Martinal OL-104/S	51.0
Affinity EG-8200, 具有 0.8wt% Vulcup R	2.5
Cyanox STDP	1.1
IRGANOX 1010FF	0.5
总计	100.00

[0105] 表 4 采用表 3 中所示化合物 C 制得的固化线材的试验结果

[0106]

组分	对比实施例 III 组合物, wt%	
化合物 C	95	
Si-Link DFDA-5480	3	
DFDB-5410 BK	2	
总计	100	
线材试验		J-1128 和 MS-8288 的最低要求
拉伸强度, MPa	17.2	10.3
拉伸伸长率, %	67	150
抗辐缩性, kg	4.3	3.2
150 °C 下高温试验 (MS-8288)	通过	通过

[0107] 表 5 含有硅烷-接枝的共聚物和 ATH 的母料的组合物

[0108]

组分	对比化合物 D 组合物, wt%
Attane 4404G	40.35
Martinal OL-104/LE	53
Triganox 29-40B pd	0.15
Dow Corning MB50-002	1.5
Dow Corning Z-6518	3.5
Cyanox STDP	1
IRGANOX 1010FF	0.5
	100.00

[0109] 表 6 采用表 5 中所示化合物 D 制得的固化线材的试验结果

[0110]

组分	对比实施例 IV 组合物, wt%	
化合物 D	95	
Si-Link DFDA-5480	3	
DFDB-5410 BK	2	
总计	100	
线材试验		J-1128 和 MS-8288 的最低要求
拉伸强度, MPa	18.9	10.3
拉伸伸长率, %	77	150
抗辐缩性, kg	3.4	3.2
150 °C 下 高温 试验 (MS-8288)	通过	通过

[0111] 表 7 含有硅烷 - 接枝的共聚物和 ATH 的母料的组合物

[0112]

组分	对比化合物 E 组合物, wt%
Dowlex 2035	20.41
Affinity PL 1850	20.41
Martinal OL-104/LE	53.00
Trigonox 29-40B pd	0.18
Dow Corning MB50-002	1.50
Dow Corning Z-6518	3.00
Cyanox STDP	1.00
IRGANOX 1010FF	0.50

组分	对比化合物 E 组合物, wt%
	100.00

[0113] 表 8 采用表 7 中所示化合物 E 制得的固化线材的试验结果

[0114]

组分	对比实施例 V 组合物, wt%	
化合物 E	95	
Si-Link DFDA-5480	3	
DFDB-5410 BK	2	
总计	100	
线材试验		J-1128 和 MS-8288 的最低要求
拉伸强度, MPa	20	10.3
拉伸伸长率, %	106	150
抗箍缩性, kg	5.3	3.2
150 °C 下高温试验 (MS-8288)	通过	通过

[0115] 表 9 含有硅烷-接枝的共聚物和 ATH 的母料的组合物

[0116]

组分	化合物 A1 组合物, wt%	化合物 B1 组合物, wt%
Dowlex 2035	15.93	20.74
Affinity PL 1850	15.81	6.00
Affinity KC 8852	10.00	15.00
Martinal OL-104/LE	53.00	53.00
Trigonox 101	0.06	0.06

组分	化合物 A1 组合物, wt%	化合物 B1 组合物, wt%
Dow Corning MB50-002	2.00	2.00
Dow Corning Z-6518	2.00	2.00
Cyanox STDP	0.80	0.80
IRGANOX 1010FF	0.40	0.40
	100.00	100.00

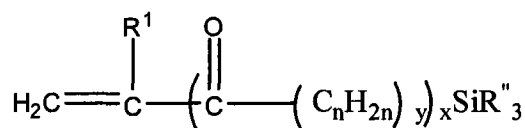
[0117] 表 10 采用表 9 中所示化合物 F 和 G 制得的固化线材的试验结果

[0118]

组分	实施例 AA1 组合物, wt%	实施例 BB1 组合物, wt%	
化合物 F	95	0	
化合物 G	0	95	
Si-Link DFDA-5480	3	3	
DFDB-5410 BK	2	2	
总计	100	100	
线材试验			J-1128 和 MS-8288 的最低要求
拉伸强度, MPa	19.8	21.8	10.3
拉伸伸长率, %	168	172	150
抗弯曲性, kg	4.1	3.8	3.2
150 °C 下高温试验 (MS-8288)	通过	通过	通过

[0119] 虽然在前述具体实施方式中详细地描述了本发明,但是这种详述主要是出于举例说明的目的。本领域技术人员可以进行许多改变和改性,并不背离如所附权利要求中所述那样的本发明精神和范围。上面引用的所有文献,包括美国专利、专利申请出版物和许可的专利申请,全部内容引入本文中作为参考。

1. 一种组合物,其包括:
 - A. 至少一种密度为 0.910g/cc 或更大的第一硅烷-接枝的乙烯聚合物;
 - B. 至少一种密度小于 0.910g/cc 的第二硅烷-接枝的乙烯聚合物;和
 - C. 至少一种水合的无机非卤化阻燃剂。
2. 权利要求 1 的组合物,其包括至少两种第二硅烷-接枝的乙烯聚合物。
3. 权利要求 1 的组合物,其包括 5-70wt% 的所述第二硅烷-接枝的乙烯聚合物。
4. 权利要求 1 的组合物,其包括 5-70wt% 的所述第一硅烷-接枝的乙烯聚合物。
5. 权利要求 3 的组合物,其包括 5-70wt% 的所述第一硅烷-接枝的乙烯聚合物。
6. 权利要求 1 的组合物,其包括 30-70wt% 的非卤化阻燃剂。
7. 权利要求 5 的组合物,其包括 30-70wt% 的非卤化阻燃剂。
8. 权利要求 1 的组合物,其中所述第一乙烯聚合物和所述第二乙烯聚合物各自包含衍生自乙烯和含 3~12 个碳原子的 α -烯烃的单元。
9. 权利要求 7 的组合物,其中所述第一乙烯聚合物和所述第二乙烯聚合物各自包含衍生自乙烯和含 3~12 个碳原子的 α -烯烃的单元。
10. 权利要求 1 的组合物,其中乙烯单元占所述第一乙烯聚合物和所述第二乙烯聚合物各自的 50wt% 或更大。
11. 权利要求 9 的组合物,其中乙烯单元占所述第一乙烯聚合物和所述第二乙烯聚合物各自的 50wt% 或更大。
12. 权利要求 11 的组合物,其中所述非卤化阻燃剂包括水合无机填料。
13. 权利要求 1 的组合物,其中所述非卤化阻燃剂包括水合氧化铝、水合氧化镁、水合硅酸钙、和水合碳酸镁中的至少一种。
14. 权利要求 12 的组合物,其中所述非卤化阻燃剂包括水合氧化铝、水合氧化镁、水合硅酸钙、和水合碳酸镁中的至少一种。
15. 权利要求 1 的组合物,其包括 40-60wt% 的所述非卤化阻燃剂。
16. 权利要求 14 的组合物,其包括 40-60wt% 的所述非卤化阻燃剂。
17. 权利要求 1 的组合物,其包括两种或更多种非卤化阻燃剂。
18. 权利要求 16 的组合物,其包括两种或更多种非卤化阻燃剂。
19. 权利要求 1 的组合物,其中所述第一乙烯聚合物与所述第二乙烯聚合物的重量比介于 1:0.5 与 1:2 之间。
20. 一种制备权利要求 1 的组合物的方法,该方法包括如下步骤:使 (i) 密度为 0.910g/cc 或更大的乙烯聚合物、(ii) 密度小于 0.910g/cc 的乙烯聚合物、(iii) 乙烯基硅烷、(iv) 非卤化阻燃剂、和 (v) 自由基引发剂在至少 180°C 的温度下进行接触。
21. 权利要求 20 的方法,其中所述乙烯基硅烷具有如下通式:



其中 R^1 是氢原子或甲基; x 和 y 是 0 或 1,前提是当 x 为 1 时, y 为 1; n 为 1~12 的整数,优选为 1~4 的整数;且每个 R'' 独立地为可水解的有机基团诸如具有 1~12 个碳原子的烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、丁氧基)、芳氧基(例如苯氧基)、芳烷氧基(例如苄基氧

基)、具有1~12个碳原子的脂肪族酰氧基(例如甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基)、氨基或取代的氨基(烷基胺、芳基氨基)、或者具有1~6个碳原子的低级烷基,前提是这三个R'基团中不超过两个是烷基(例如乙烯基二甲基甲氧基硅烷)。

22. 一种制备涂覆线材的方法,该方法包括如下步骤:(1)将权利要求1的组合物与包含权利要求1的组合物和交联催化剂的母料进行混合从而形成涂层组合物,(2)将该涂层组合物施用到线材上以形成涂覆线材,和(3)使该涂覆线材经受湿固化条件,使得线材上的涂层组合物交联。

23. 涂覆有权利要求1的组合物线材。

24. 权利要求23的线材,其中该涂层呈绝缘外皮的形式。

25. 权利要求1的组合物,其中所述第一硅烷-接枝的乙烯聚合物和所述第二硅烷-接枝的乙烯聚合物中至少一种是均匀支化的线型或基本上线型的乙烯聚合物。

26. 权利要求1的组合物,其中所述第一硅烷-接枝的乙烯聚合物和所述第二硅烷-接枝的乙烯聚合物中至少一种是均匀支化的基本上线型的乙烯聚合物。

27. 权利要求1的组合物,其中所述第二硅烷-接枝的乙烯聚合物是均匀支化的线型或基本上线型的乙烯聚合物。

28. 权利要求1的组合物,其中所述第二硅烷-接枝的乙烯聚合物是均匀支化的基本上线型的乙烯聚合物。

[0001] 说明

[0002] 以下所附内容是根据 PCT 条约第 19 条修改的内容

[0003] 国际局收到于 2008 年 12 月 23 日寄出的有关权利要求书修改。以一份新的权利要求第 1-28 项替换原始的权利要求第 1-25 项。