



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105492518 B

(45)授权公告日 2018.07.24

(21)申请号 201480047645.9

(22)申请日 2014.09.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105492518 A

(43)申请公布日 2016.04.13

(30)优先权数据

61/877405 2013.09.13 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.02.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/054526 2014.09.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/038467 EN 2015.03.19

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 M·塔尔雷雅 J·M·科让

G·赫罗特-恩泽因客 T·J·珀森

N·W·邓丘斯 G·W·巴克勒

G·戈特尔特 S·S·森古普塔

A·奥道姆卡萨克

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 吴培善 王国祥

(51)Int.Cl.

C08K 5/00(2006.01)

C08K 5/3492(2006.01)

H01B 3/30(2006.01)

H01B 13/14(2006.01)

(56)对比文件

US 4832882 A, 1989.05.23,

EP 0870803 A1, 1998.10.14,

CN 101065432 A, 2007.10.31,

CN 1553932 A, 2004.12.08,

审查员 杜亚梅

权利要求书2页 说明书20页 附图4页

(54)发明名称

过氧化物可交联的组合物及其制造方法

(57)摘要

一种过氧化物可交联的组合物,所述过氧化物可交联的组合物包含:(A)过氧化物可交联的聚合物,例如聚乙烯;(B)含氮碱,例如低分子量或低熔点或液态的含氮碱,例如三聚氰尿酸三烯丙酯(TAC);以及(C)一种或多种抗氧化剂(AO),例如二硬脂基硫代二丙酸酯(DSTDP)。所述组合物可用于制造高压和超高压电线和电缆的绝缘外皮。

1. 一种预混组合物,所述预混组合物包含0.6重量百分数(重量%)至66重量%的三聚氰尿酸三烯丙酯(TAC)和34重量%至99.4重量%的抗氧化剂(AO)。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述TAC和所述AO以1:100至3:2的TAC:AO重量比存在。

3. 一种过氧化物可交联的组合物,所述过氧化物可交联的组合物包含:

(A) 过氧化物可交联的聚合物;

(B) 过氧化物;

(C) 三聚氰尿酸三烯丙酯(TAC);以及

(D) 一种或多种抗氧化剂(AO),

所述TAC以0.0005%至0.01%的浓度存在。

4. 根据权利要求3所述的组合物,所述组合物为球粒形式。

5. 一种用于制造过氧化物可交联的球粒的方法,所述方法包含以下步骤:

(1) 形成以下物质的均质熔融物:

(A) 过氧化物可交联的聚合物;以及

(B) 三聚氰尿酸三烯丙酯(TAC)和AO的预混物,所述预混物包含或者基本上由0.6重量%至66重量%的TAC和34重量%至99.4重量%的AO组成;

(2) 使(1)的所述均质熔融物穿过筛孔大小小于100 μ m的过滤器;以及

(3) 从(2)的经过滤的均质熔融物形成球粒。

6. 根据权利要求5所述的方法,所述方法包含以下进一步步骤:用过氧化物浸渍所述球粒。

7. 一种过氧化物可交联的组合物,所述过氧化物可交联的组合物包含:

(A) 过氧化物可交联的聚合物;

(B) 0.0005%至0.01%的低分子量或低熔点或液态的含氮碱;

(C) 一种或多种抗氧化剂(AO);以及

(D) 任选地,过氧化物。

8. 根据权利要求7所述的组合物,其中所述碱包含TAC和/或N,N'-1,6-己二基双(N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-甲酰胺和/或双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯与甲基1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯的混合物。

9. 根据权利要求7所述的组合物,其中所述抗氧化剂包含DSTDP。

10. 一种用于制造过氧化物可交联的球粒的方法,所述方法包含以下步骤:

(1) 形成以下物质的均质熔融物:

(A) 过氧化物可交联的聚合物;

(B) 0.0005%至0.01%的低分子量或低熔点或液态的含氮碱;以及

(C) 任选地,抗氧化剂(AO);

(2) 使(1)的所述均质熔融物穿过筛孔大小小于100 μ m的过滤器;以及

(3) 从(2)的所述经过滤的均质熔融物形成球粒。

11. 根据权利要求10所述的方法,所述方法包含以下进一步步骤:用过氧化物浸渍所述球粒。

12. 一种用于制造过氧化物可交联的球粒的方法,所述方法包含以下步骤:

- (1) 形成过氧化物可交联的聚合物与AO的熔融物；
- (2) 使 (1) 的所述熔融物穿过筛孔大小小于100 μm 的过滤器；
- (3) 从 (2) 的经过滤的均质熔融物形成球粒；以及
- (4) 用低分子量或液态的含氮碱浸渍所述球粒。

13. 根据权利要求12所述的方法，其中还用过氧化物浸渍所述球粒。

14. 一种电线或者电缆，所述电线或者电缆包含由根据权利要求5至权利要求7和权利要求10至权利要求13中任一项所述的方法制造的护皮。

15. 一种包含护皮的电线或者电缆，所述护皮包含权利要求1至权利要求4和权利要求8至权利要求9中任一项所述的组合物。

过氧化物可交联的组合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及过氧化物可交联的组合物。在一个方面,本发明涉及制备过氧化物可交联的组合物的方法,而在另一个方面,本发明涉及由所述组合物制成的绝缘体,所述绝缘体可用于高压(HV)或者超高压(EHV)电力电缆的制造。

背景技术

[0002] USP 6,656,986教导了各种可用于电力电缆绝缘体的制造的聚乙烯、过氧化物可交联的组合物。这些组合物中的一些已经在中压电力电缆市场中获得了商业上的成功,并且人们对扩展这些商业上成功的组合物到高压和超高压电力电缆市场中存有兴趣。

[0003] 电力电缆绝缘体的制造是多步骤方法,所述多步骤方法可分离成两个宽泛部分,即,首先制造组合物,电缆绝缘体是由所述组合物制成的,以及其次将所述组合物挤制到单导线或者绞合导线上作为绝缘体。

[0004] 在所述方法的第一部分(即在其中制造所述组合物的部分)的一个实施例中,将基础聚合物如聚乙烯与一种或多种添加剂混合,并且随后形成为球粒,所述球粒用过氧化物浸润并且随后贮存和/或运送给执行所述方法的第二部分(即,将球粒转化为电线或者电缆涂层)的制造商。为了避免过氧化物在贮存和运送期间的酸催化分解,USP 6,656,986教导掺杂寡聚性和/或高分子量的受阻胺稳定剂(HAS)。

[0005] 在球粒的制造中,必须注意不引入或者产生一旦形成电线护皮或者电缆护皮后可不利地影响组合物的效用的杂质。然而,一些杂质被不可避免地引入组合物中,所述杂质是作为例如与所述方法的进料物质相关联的污染物,或者作为例如基础聚合物降解形成的凝胶而在方法期间产生。当然已经作出努力来在组合物被挤制为电力电缆护皮之前最小化和去除这些杂质。所述杂质中的一些为精细(例如小于100微米(μm))的颗粒形式,并且易于通过过滤来从组合物中去除。在其中组合物是在挤出机内复配(compounded)而成的那些实施例中,细孔筛网一般位于挤出机的模头处或附近,以使得挤出机内的熔融物在其离开挤出机之前必须穿过所述筛网。当过滤器被颗粒堵塞时,挤出机内的压力增加并且所述挤出机的操作效率下降,直到过滤器被清洁或者替换。在其中寡聚性或者高分子量碱,例如寡聚性或者高分子量HAS,在熔体过滤之前存在于组合物中的那些实施例中,所述寡聚性或者高分子量碱趋向于造成筛网的堵塞和挤出机的操作效率以及方法的总体运行效率的下降。

[0006] 用于中压电力电缆应用中的绝缘体相较于用于高压或超高压电力电缆应用中的那些绝缘体一般可容许更多杂质。如此,相较于用于过滤用于高压或超高压电力电缆应用中的组合物的筛网,用于在组合物挤出成球粒之前过滤组合物的筛网可为更粗孔的,即,具有更大的开口。因此并且在其它所有一切都相同的情况下,熔融物必须穿过的筛网越细孔(孔越小),则筛网将捕获越多的颗粒,筛网将越快堵塞,并且过滤器清洁和/或替换之间的时间间隔将越短。此转而影响了复配方法的操作效率。

[0007] 对于将当前设计用于在中压电力电缆应用中使用的组合物扩展至高压和超高压电力电缆应用特别令人感兴趣的是减少和/或消除在使用添加剂和/或填充剂复配基础聚

合物期间的颗粒污染物和凝胶,并且当到达产生此类凝胶的程度时,在组合物制造成球粒之前通过过滤来去除凝胶。除了此兴趣以外的其它兴趣为维持球粒的相对稳定性,以防止在运送和/或贮存期间交联效率的损失,以及最小化固化期间的水生成。

发明内容

[0008] 在一个实施例中,本发明是一种添加剂预混组合物,所述组合物包含或者基本上由0.6重量%至66重量%的三聚氰尿酸三烯丙酯(TAC)和34重量%至99.4重量%的抗氧化剂(AO)组成。在一个实施例中,本发明是一种添加剂预混组合物,所述添加剂预混组合物包含或者基本上由TAC和AO以1:100至3:2的TAC:AO重量比组成。

[0009] 在一个实施例中,本发明是一种过氧化物可交联的组合物,所述过氧化物可交联的组合物包含:

[0010] (A) 过氧化物可交联的聚合物;

[0011] (B) 过氧化物;

[0012] (C) 三聚氰尿酸三烯丙酯(TAC);以及

[0013] (D) 一种或多种抗氧化剂(AO),

[0014] TAC和AO以1:100至3:2的TAC:AO重量比存在,其中TAC在最终调配物中以小于(<)0.01%存在。在一个实施例中所述组合物为球粒形式。

[0015] 在一个实施例中本发明是一种用于制造过氧化物可交联的球粒的方法,所述方法包含以下步骤:

[0016] (1) 形成以下物质的均质熔融物:

[0017] (A) 过氧化物可交联的聚合物;以及

[0018] (B) 三聚氰尿酸三烯丙酯(TAC)和AO的预混物,所述预混物包含或者基本上由0.6重量%至66重量%的TAC和34重量%至99.4重量%的AO组成;

[0019] (2) 使(1)的均质熔融物穿过筛孔大小小于100 μ m的过滤器;以及

[0020] (3) 从(2)的经过滤的均质熔融物形成球粒。

[0021] 在进一步步骤中,用过氧化物浸渍球粒,一般是通过喷涂或者以其它方式施用液体过氧化物到球粒并且使球粒吸收所述过氧化物。在一个实施例中,在将过氧化物施用到球粒之前,将过氧化物与有机含氮碱如TAC混合。

[0022] 在一个实施例中,本发明是一种过氧化物可交联的组合物,所述过氧化物可交联的组合物包含:

[0023] (A) 过氧化物可交联的聚合物;

[0024] (B) 0.0005%至0.01%的低分子量或低熔点或液态的含氮碱;

[0025] (C) 一种或多种抗氧化剂(AO);以及

[0026] (D) 任选地,过氧化物。

[0027] 在一个实施例中所述碱包含TAC。在一个实施例中,所述碱包含N,N'-1,6-己二基双(N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-甲酰胺(购自巴斯夫公司(BASF)的UVINULTM 4050)和/或TINUVINTM 765(双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯和甲基1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯的混合物)。在一个实施例中,所述抗氧化剂含有硫,例如二硬脂基硫代二丙酸酯(DSTDP)。

[0028] 在一个实施例中本发明是一种用于制造过氧化物可交联的球粒的方法,所述方法包含以下步骤:

[0029] (1) 形成以下物质的均质熔融物:

[0030] (A) 过氧化物可交联的聚合物;

[0031] (B) 0.0005%至0.01%的低分子量或液态或低熔点的含氮碱;以及

[0032] (C) 任选地,抗氧化剂(AO);

[0033] (2) 使(1)的均质熔融物穿过筛孔大小小于100 μm 的过滤器;以及

[0034] (3) 从(2)的经过滤的均质熔融物形成球粒。

[0035] 在进一步步骤中,用过氧化物浸渍球粒,一般是通过喷涂或者以其它方式施用液体过氧化物到球粒并且使球粒吸收所述过氧化物。在一个实施例中,在将过氧化物施用到球粒之前,将过氧化物与有机含氮碱如TAC混合。

[0036] 在一个实施例中本发明是一种用于制造过氧化物可交联的球粒的方法,所述方法包含以下步骤:

[0037] (1) 形成过氧化物可交联的聚合物与AO的熔融物;

[0038] (2) 使(1)的熔融物穿过筛孔大小小于100 μm 的过滤器;

[0039] (3) 从(2)的经过滤的均质熔融物形成球粒;以及

[0040] (4) 用低分子量或液态的含氮碱浸渍球粒。

[0041] 在一个实施例中还用过氧化物浸渍所述球粒。

[0042] 在一个实施例中,本发明是包含由如上所述的任意实施例中的球粒制成的护皮的电线或者电缆。在一个实施例中,所述电线或者电缆是高压或者超高压电线或电缆。

附图说明

[0043] 图1是曲线图,报告本发明实例1的TAC、AO混合物,以及TAC和AO混合物的1:1重量比预混物的温谱图。

[0044] 图2是曲线图,报告本发明实例1的TAC、AO混合物,以及TAC和AO混合物的2:98重量比预混物的温谱图。

[0045] 图3是曲线图,报告比较实例的TAC、十四烷,以及TAC和十四烷混合物的1:1重量比预混物的温谱图。

[0046] 图4是曲线图,报告用TINUVINTM 622复配和用TINUVINTM 622浸渍(浸润)的样品之间的LDPE中过氧化物稳定性的比较。

具体实施方式

[0047] 定义

[0048] 为了U.S.专利的实施,本申请案中的所有专利、专利申请和其它引用文件在不与本申请的公开内容冲突的程度上以引用方式全文并入本文。

[0049] 本公开中的数值范围为近似值,并且因此可包括所述范围外的值,除非另外指出。数值范围包括从下限值到上限值的所有值并且包括下限值和上限值,以一个单位为增量,前提是任何下限值和任何上限值之间具有至少两个单位的间隔。作为实例,如果组成性性质、物理性质或其它性质,例如分子量、粘度、熔融指数等等,为从100至1,000,那么旨在将

所有单个值如100、101、102等等和子区间如100至144、155至170、197至200等等明确地列举。对于含有小于1的值或者含有大于1的小数(例如,1.1、1.5等等)的范围,一个单位被视为0.0001、0.001、0.01或者0.1,具体视情况而定。对于含有小于十的个位数的范围(例如,1至5),一个单位一般被视为0.1。这些仅仅是具体指定的实例,并且在所列举的最低值和最高值之间的所有数值的所有可能组合被视为在本公开中明确地说明。在本公开中提供数值范围以尤其用于组合物中的特定组分的含量。

[0050] “包含”、“包括”、“具有”等类似术语意指组合物、方法等等不限于所公开的组分、步骤等等,而是可包括其它未公开的组分、步骤等等。相比之下,术语“基本上由……组成”从任何组合物、方法等等的范围中排除任何其它组分、步骤等等,除了对所述组合物、方法等等的性能、可操作性等等并不重要的那些其它组分、步骤之外。术语“基本上由……组成”从组合物、方法等等的中排除了任何未具体公开的组分、步骤等等。术语“或”,除非另有说明,否则是指所公开的成员独立地以及也呈任意组合。

[0051] “电线”和类似术语是指单股的导电金属如铜或者铝,或者单股的光纤。

[0052] “电缆”和类似术语是指护皮内的至少一根电线或者光纤,所述护皮为例如绝缘涂层或者保护性外护套。通常,电缆是一般在共同的绝缘涂层和/或保护性护套中捆束在一起两根或更多根电线或者光纤,护皮内的单股电线或者纤维可为裸露的、经覆盖的或者经绝缘的。组合电缆可含有电线和光纤两者。电缆等等可经设计用于低压、中压、高压和超高压应用。低压电缆经设计用于承载小于3千伏特(kV)的电力,中压电缆为3至69kV,高压电缆为70至220kV,并且超高压电缆为超过220kV。典型的电缆设计在USP 5,246,783、6,496,629和6,714,707中有所说明。

[0053] “导体”、“导电体”和类似术语意指允许电荷在一个或多个方向中流动的物体。举例来说,电线是可沿着其长度承载电力的导电体。电线导体一般包含铜或者铝。

[0054] “运送和贮存条件”及类似术语意指一般为球粒形式的本发明组合物从制造商运送到最终用户时所处的温度、压力和湿度,以及所述组合物在运送之前和/或之后所保持的温度、压力和湿度。温度范围为从冰点以下(在寒带气候中)到在热带气候中的无空调仓库中的40℃以上。湿度可在从0%至100%的范围中,并且压力一般为大气压。

[0055] “熔融物”及类似术语是指熔融状态的固体组合物。熔融物可包含或者可不包含凝和/或固体颗粒。

[0056] “凝胶”和类似术语意指交联的聚合物,一般为胶凝状态。凝胶可具有不同的大小、分子量、结构和组成。

[0057] “熔融物过滤”及类似术语意指使熔融物穿过过滤器或者筛网以从熔融物中去除一种或多种凝胶和/或固体颗粒。

[0058] “过氧化物可交联的聚合物”及类似术语意指可在交联条件(例如,在160℃至250℃的温度下)下,通过由过氧化物如过氧化二异丙苯引发的游离基机制而交联的聚合物,例如,聚烯烃如聚乙烯。

[0059] 过氧化物可交联的聚合物

[0060] 虽然任何可通过过氧化物引发的反应交联的聚合物可在本发明的实践中用作过氧化物可交联的聚合物,但是典型和优选地所述聚合物为聚烯烃,并且更典型和优选地为聚乙烯。如所述术语在此所用,聚乙烯是乙烯均聚物,或者乙烯与较少比例的一种或多种具

有3至12个碳原子并且优选地4至8个碳原子的 α -烯烃以及任选的二烯的共聚物,或者此类均聚物和共聚物的混合物或共混物。所述混合物可为机械共混物或原位共混物。 α -烯烃的实例为丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯,以及1-辛烯。聚乙烯也可作为乙烯与不饱和酯的共聚物,所述不饱和酯例如为乙烯酯如醋酸乙烯酯,或者丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0061] 所述聚乙烯可为均质或者异质的。均质的聚乙烯通常具有在约1.5至约3.5的范围中的多分散性(M_w/M_n)和基本上均匀的共聚单体分布,并且其特征为单一和相对较低的差示扫描量热法(DSC)熔点。另一方面,异质的聚乙烯具有大于3.5的多分散性(M_w/M_n)并且不具有均匀的共聚单体分布。 M_w 被定义为重均分子量,而 M_n 被定义为数均分子量。聚乙烯可具有在0.860至0.950克/立方厘米(g/cc)的范围中的密度,并且优选地具有在0.870至约0.930g/cc的范围中的密度。它们还可具有在约0.1至约50克/10分钟的范围中的熔融指数。

[0062] 可以通过低压或者高压方法来生产聚乙烯。它们可以通过传统技术以气相生产,或者在溶液或料浆中以液相生产。低压方法典型地在低于1000psi的压力下运行,而高压方法典型地在高于15,000psi的压力下运行。

[0063] 可用于制备这些聚乙烯的典型催化剂体系为镁/钛基催化剂体系,所述镁/钛基催化剂体系可通过以下催化剂体系例示:在USP 4,302,565(异质的聚乙烯)中描述的催化剂体系;钒基催化剂体系,例如在USP 4,508,842(异质的聚乙烯)和USP 5,332,793;USP 5,342,907;以及USP 5,410,003(均质的聚乙烯)中描述的那些;铬基催化剂体系,例如在USP 4,101,445中所描述的催化剂体系;茂金属催化剂体系,例如在USP 4,937,299、USP 5,272,236、USP 5,278,272和USP 5,317,036(均质的聚乙烯)中描述的那些;或者其它的过渡金属催化剂体系。这些催化剂体系中的许多往往被称为齐格勒-纳塔催化剂体系或者菲利普斯催化剂体系。在此可包括使用在二氧化硅-氧化铝支撑物上的氧化铬或者氧化钼的催化剂体系。用于制备聚乙烯的典型方法也在上述专利中有所描述。典型的原位聚乙烯共混物以及用于提供所述原位聚乙烯共混物的方法和催化剂体系在USP 5,371,145和USP 5,405,901中有所描述。各种聚乙烯可包括通过高压方法制备的乙烯低密度均聚物(HP-LDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、密度大于0.940g/cc的高密度聚乙烯(HDPE),以及密度小于0.900g/cc的茂金属共聚物。所述后五种聚乙烯一般通过低压方法制造。传统的高压方法描述于《聚合物化学简介》(Introduction to Polymer Chemistry),斯蒂尔(Stille),约翰威立父子出版公司(Wiley and Sons),纽约,1962年,第149至151页。高压方法是在管式反应器或者搅拌式高压釜中进行的典型自由基引发的聚合。在搅拌式高压釜中,压力在约10,000至30,000psi的范围中并且温度在约175至约250°C的范围中,并且在管式反应器中,压力在约25,000至约45,000psi的范围中并且温度在约200至约350°C的范围中,高压聚乙烯和茂金属树脂的共混物特别适用于本申请,前一组份赋予其优良的可加工性并且后一组分赋予其可挠曲性。

[0064] 由乙烯和不饱和酯组成的共聚物为众所周知的,并且可通过如上所述的传统高压技术来制备。所述不饱和酯可为烷基丙烯酸酯、烷基甲基丙烯酸酯,以及羧酸乙烯酯。烷基可具有1至8个碳原子并且优选地具有1至4个碳原子。羧酸酯可具有2至8个碳原子并且优选地具有2至5个碳原子。以共聚物的重量为基准,共聚物中属于酯共聚单体的部分可在约5重量%至约50重量%的范围中,并且优选地在约15重量%至约40重量%的范围中。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的实例为丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯

酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯,以及丙烯酸2-乙基己基酯。羧酸乙烯酯的实例为醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯,以及丁酸乙烯酯。乙烯/不饱和酯共聚物的熔融指数可在约0.5至约50克/10分钟的范围中,并且优选地在约2至约25克/10分钟的范围中。一种用于制备乙烯与不饱和酯的共聚物的方法描述于USP 3,334,081中。

[0065] VLDPE可为乙烯与一种或多种具有3至12个碳原子并且优选地3至8个碳原子的 α -烯烃的共聚物。VLDPE的密度可在0.870至0.915g/cc的范围中。VLDPE可以例如在(i)含有铬和钛的催化剂,(ii)含有镁、钛、卤素和电子供体的催化剂;或者(iii)含有钒、电子供体、烷基卤化铝改性剂和卤化碳促进剂的催化剂的存在下生产。在USP4,101,445;USP 4,302,565;以及USP 4,508,842中分别描述了制造VLDPE的催化剂和方法。VLDPE的熔融指数可在约0.1克/10分钟(g/10min)至约20g/10min,并且优选为约0.3g/10min至约5g/10min。以共聚物的重量为基准,VLDPE中属于共聚单体的非乙烯部分可在约1重量%至约49重量%的范围中,并且优选在约15重量%至约40重量%。可以包括第三共聚单体,例如另外的 α -烯烃或二烯如亚乙基降冰片烯、丁二烯、1,4-己二烯或二环戊二烯。乙烯/丙烯共聚物和乙烯/丙烯/二烯三聚物通常分别指EPR和EPDM。以共聚物的重量为基准,第三共聚单体可以约1重量%至15重量%的量存在,并且优选以约1重量%至约10重量%的量存在。优选地,所述共聚物含有包括乙烯在内的两个或三个共聚单体。

[0066] LLDPE可包括VLDPE和MDPE,所述LLDPE还是线性的,但是通常其密度在0.916g/cc至0.925g/cc的范围中。所述LLDPE可以是乙烯和一种或多种具有3至12个碳原子并且优选3至8个碳原子的 α -烯烃的共聚物。熔融指数可在约1g/10min至约20g/10min的范围中,并且优选在约3g/10min至约8g/10min的范围中。 α -烯烃可为与上文提到的那些相同,并且催化剂和方法也为相同的,但是经受获得所需密度和熔融指数所需的各种变化。

[0067] 如上所述,通过常规的高压方法制得的乙烯均聚物包括在聚乙烯的定义中。所述均聚物优选密度在0.910g/cc至0.930g/cc的范围中。均聚物还可具有在约1g/10min至约5g/10min的范围中的熔融指数,并且优选地具有在约0.75g/10min至约3g/10min的范围中的熔融指数。熔融指数是按照ASTM D-1238,条件E测得的。熔融指数是在190℃和2160g条件下进行测量的。

[0068] 过氧化物

[0069] 虽然无机过氧化物可用作在本发明实践中使用的过氧化物,但是通常并且优选地过氧化物为分解温度为100℃至220℃,半衰期为10分钟的有机过氧化物。示例性有机过氧化物(其分解温度以℃为单位在以下括号中表示)包括但不限于:丁二酸过氧化物(110)、过氧化苯酰(110)、叔丁基过氧-2-己酸乙酯(113)、过氧化对氯苯甲酰(115)、叔丁基过氧异丁酸酯(115)、叔丁基过氧异丙基碳酸酯(135)、叔丁基过氧月桂酸酯(140)、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧化)己烷(140)、叔丁基过氧乙酸酯(140)、二叔丁基二过氧邻苯二甲酸酯(140)、叔丁基过氧马来酸(140)、过氧化环己酮(145)、叔丁基过氧苯甲酸酯(145)、过氧化二异丙苯(150)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基-过氧化)己烷(155)、叔丁基过氧化异丙苯(155)、叔丁基过氧化氢(158)、过氧化二叔丁基(160)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基-过氧化)己烷-3(170),以及 α,α' -双-叔丁基过氧化-1,4-二异丙苯(160)。

[0070] 在本发明的各个实施例的实践中,在过氧化物可交联的聚合物组合物已经经熔体过滤并且形成球粒之后,过氧化物通常并且优选作为液体而添加到所述组合物中。通常将

过氧化物喷涂到球粒上,但是也可采用替代的施用形式,例如、浸渍、喷溅等等。通常为球粒形式的经溶体过滤的组合物由此用过氧化物,任选地与一种或多种添加剂(例如,固化助剂、抗氧化剂、烧焦抑制剂、含氮碱等等)组合地浸渍,例如浸润,通常直到球粒触摸时为干燥的为止。一旦过氧化物和任意的添加剂被吸收入球粒中,就可以准备包装球粒。所施加并且随后由球粒所吸收的过氧化物的量为使得球粒典型地具有0.5-2.5重量%,更典型地0.5-2.0重量%并且甚至更典型地0.85-1.9重量%的过氧化物浓度。在其他实施例中,在熔体过滤之前,将过氧化物复配到聚合物中。

[0071] 含氮碱

[0072] 在酸性条件下过氧化物的功效会随着贮存时间的推移而降低。此外,在过氧化物引发的交联方法期间有水生成。绝缘体中水的存在是不希望的,因为它能在材料中形成空隙并且引起与高电应力条件下材料的电性能有关的其它问题。过氧化物功效随贮存时间推移而降低是不希望的,因为此对化合物的储藏寿命增加了限制。WO 99/21194公开了使用由浓度为0.1重量%至0.5重量%的2,2,6,6-四甲基哌啶组成的特定的氮取代受阻胺稳定剂能够用来最小化水的形成,其中含硫抗氧化剂的含量在低于0.15重量%的水平上,同时保持了可接受的热老化性能。通过添加少量作用类似碱的材料可以有效地抑制过氧化物引发的交联方法中生成的枯基醇的酸性(诱导的/催化的)分解。当交联时,使用[1,3,5-三-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮]和二硬脂醇硫代二丙酸酯(DSTDP)与有机过氧化物的混合物,枯基醇的酸性分解可以使用超低量HAS(受阻胺稳定剂)的水平而有效地最小化,并且这些水平远低于WO 99/21194中所论述的那些。在聚合物中HAS的浓度从0.002重量%至0.1重量%的水平都可为有效的。当使用HAS与[1,3,5-三-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮]和DSTDP的组合联用时,所述组合物并不受由2,2,6,6-四甲基哌啶组成的氮取代受阻胺稳定剂的限制,从而具有可接受的热老化性能。另外,[1,3,5-三-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮]、DSTDP和超低HAS浓度的此组合提供了具有长贮藏寿命和固化期间的低水分生成的含过氧化物的材料。

[0073] HAS化合物的实例包括但不限于:(i)1,6-己二胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物,与N-丁基-1-丁胺和N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物;(ii)聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]-1,6-己烷二基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]];以及(iii)1,6-己二胺,N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)和2,4-二氯-6-(4-吗啉基)-1,3,5-三嗪的聚合物。HAS(iii)的另一种描述是聚[(6-吗啉代-s-三嗪-2,4-二基)[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]-六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]]。在J.巴斯比昔(J.Pospisil)和P.P.克雷麦克伍克(P.P.Klemchuk)编写的《有机材料的氧化抑制》(Oxidation Inhibition in Organic Materials)第II卷中,在第2页至第8页上可以找到HAS化合物的其它实例。用于本发明实践的含氮碱可单独使用或者以两种或更多种组合地使用。

[0074] 在其中在熔融物经过滤后添加含氮碱的那些实施例中,虽然分子量和物理状态(例如固体、液体等等)可广泛地变化,但是优选地所述碱为低分子量和/或低熔点的,或者其为液体。在其中在使熔融物穿过微孔筛网(小于100 μm 的粒度)过滤之前添加含氮碱的那

些实施例中,所述碱为低分子量或者低熔点的,或者其在环境条件(即,23℃和大气压力)下为液体。如在可用于本发明的实践中的含氮碱的上下文中所使用的,“低分子量”意指非聚合的、非寡聚的和/或分子量不超过1400克/摩尔(g/mol),优选地不超过1000g/mol并且更优选地不超过750g/mol。如在可用于本发明的实践中的含氮碱的上下文中所使用的,“低熔点”意指熔融温度不超过95℃,优选地不超过90℃并且更优选地不超过85℃,如通过使用DSC的峰熔点所测量的。可用于本发明的实践的低分子量、低熔点和/或液体含氮碱的实例包括:三聚氰尿酸三烯丙酯(TAC),以及购自巴斯夫公司的TINUVIN 765(双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯与甲基1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯的混合物),购自巴斯夫公司的TINUVIN™770(双(2,2,6,6,-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯),购自巴斯夫公司的UVINUL™ 4050(N,N'-双甲酰基-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-己二胺),购自巴斯夫公司的TINUVIN™ 622(丁二酸、二甲酯与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物),购自巴斯夫公司的TINUVIN™123(双-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯),购自氰特工业公司(Cytec industries)的CYASORB™ 3853((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)硬脂酸酯)。

[0075] 虽然TAC通常被视为是固化增效剂,但是其在本发明实践中用作含氮碱,而不是固化增效剂。如此,在本发明实践中使用的TAC量一般比当用作固化增效剂时的量要低得多。在本发明实践中使用的典型量的范围为以组合物的重量为基准,在从0.0005重量%至0.03重量%的范围中,优选地从0.002重量%至0.01重量%的范围中。

[0076] 抗氧化剂

[0077] 可用于本发明实践的抗氧化剂包括但不限于:受阻酚类,例如四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化-肉桂酸酯)]甲烷、双[(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-甲基羧基乙基)]硫化物和硫基二亚乙基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯);亚磷酸酯和亚膦酸酯类,例如三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯和二叔丁基苯基亚膦酸酯;硫代酸酯类,例如硫代二丙酸二月桂酯,硫代二丙酸二肉豆蔻酯,二硬脂醇硫代二丙酸酯(DSTDP)和季戊四醇四(B-硫代丙酸月桂酯);各种硅氧烷类。在《塑料添加剂手册》(Plastic Additives Handbook),盖希特(Gachter)等人,1985年中可以找到其它的实例。以组合物的重量为基准,抗氧化剂可以约0.05重量%至约5重量%的量使用。优选地,所述组合物包含含硫抗氧化剂,例如硫代酸酯,尤其是DSTDP。所述抗氧化剂可单独使用或者以两种或更多种组合地使用并且将被称为AO。

[0078] 添加剂

[0079] 可在加工之前,期间和/或之后将附加的添加剂添加到聚合物熔融物中。以聚合物的重量为基准,添加剂的量通常在约0.01重量%至约3重量%的范围内。有用的添加剂包括附加的抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、助滑剂、增塑剂、加工助剂、稳定剂、流动助剂、润滑剂、水树抑制剂(water tree inhibitor)如聚乙二醇、固化增效剂、烧焦抑制剂,以及粘度控制剂。

[0080] 预混方法

[0081] 在一个实施例中,本发明是一种用于制造过氧化物可交联的球粒的方法,所述方法包含以下步骤:首先形成过氧化物可交联的聚合物与三聚氰尿酸三烯丙酯(TAC)和一种或多种抗氧化剂(AO)的预混物的均质熔融物,以及随后使均质熔融物穿过筛孔大小小于

100 μ m的过滤器,以及随后用经过滤的均质熔融物形成球粒。所述预混物通常包含或者基本上由0.6-66重量%,更典型地0.6-3重量%并且甚至更典型地0.6-1.5重量%的TAC和34-99.4重量%,更典型地97-99.4重量%并且甚至更典型地98.5-99.4重量%的AO组成。

[0082] 优选的抗氧化剂为酚基AO、硫基AO,以及酚基AO和硫基AO的组合。可在本发明的此实施例中使用的AO的说明性实例包括但不限于:CYANOX™ 1790,TBM6(4,4'-硫-双(3-甲基-6叔丁基酚),TBP6(2,2'-硫双(6-叔丁基-对甲酚)),IRGANOX 1010(季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯)),IRGANOX 1035(硫二乙烯双[3-[3,5-二叔丁基-4-羟苯基]丙酸酯]),IRGASTAB KV10(4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚),DSTD(二硬脂基硫代二丙酸酯),DLTDP(硫代二丙酸二月桂酯),NAUGARD 412S(季戊四醇四(β -十二烷基硫代丙酸酯)),以及这些AO中的两种或更多种的组合。CYANOX产品可购自氰特公司(Cytec),IRGANOX和IRGASTAB产品可购自巴斯夫公司,以及NAUGARD产品可购自阿迪旺公司(Addivant)。大部分优选的AO为在美国专利6187858和美国专利6187847中描述的TBM-6和抗氧化剂的共混物。

[0083] 可以通过本领域中熟知的方法来制备预混物,以产生化学物质的均匀混合物并且可包括熔融共混物和溶剂共混物。

[0084] 过氧化物可交联的聚合物典型地为聚烯烃,并且更典型地为聚乙烯。过氧化物可交联的聚合物与预混物的均匀共混物典型地包含或者基本上由95-99.9重量%,更典型地96-98重量%,并且甚至更典型地97-98重量%的可交联的聚合物和0.1-0.6重量%,更典型地0.2-0.5重量%并且甚至更典型地0.2-0.4重量%的预混物组成。

[0085] 过氧化物可交联的聚合物和预混物典型地并且优选地在单螺杆挤出机或者双螺杆挤出机中混合,并且随后穿过细孔筛网或过滤器。复配的条件为使得产生聚合物和预混物的均质熔融物,例如在140-250 $^{\circ}$ C,或者160-235 $^{\circ}$ C或者170-225 $^{\circ}$ C的温度下。筛网的筛孔大小典型地小于100微米(μ m),更典型地小于75 μ m,并且甚至更典型地小于50 μ m。在最优选的实施例中,筛孔大小小于25 μ m。可改变筛网的化学组成以获得便利性,但是筛网通常为金属性的,例如不锈钢。

[0086] 一旦聚合物和预混物的均质熔融物已经穿过过滤器或者筛网,就从混合器中去除熔融物,例如,从挤出机中挤出,并且形成具有所需大小与形状的球粒。在进一步任选步骤中,用过氧化物浸渍所述球粒,通常是通过喷涂或者以其它方式施用液体过氧化物到球粒上并且使得球粒吸收所述过氧化物。在一个实施例中,在将过氧化物施用到球粒上之前,将所述过氧化物与一种或多种添加剂混合。在一个实施例中,所述添加剂包括附加的TAC和/或其它低分子量或者低熔点的或者液态的含氮碱。一旦冷却,具有或不具有经吸收的过氧化物的球粒就可准备好供使用、运送和/或贮存。

[0087] 低分子量或者低熔点或者液态的含氮碱方法

[0088] 在一个实施例中本发明为一种用于制造过氧化物可交联的球粒的方法,所述方法包含:首先形成(i)过氧化物可交联的聚合物、(ii)低分子量或液态或低熔点的含氮碱以及(iii)一种或多种抗氧化剂(AO)的均质熔融物,以及随后使所述均质熔融物穿过筛孔大小小于100 μ m的过滤器,以及随后从经过滤的均质熔融物形成球粒。在一个实施例中,均质熔融物典型地包含或者基本上由95-99.9重量%,更典型地96-98重量%,并且甚至更典型地97-98重量%的过氧化物可交联的聚合物和0.0005-0.09重量%,更典型地0.001-0.03重量%并且甚至更典型地0.002-0.01重量%的含氮碱组成。在一个实施例中,所述均质熔融

物通常包含或者基本上由95-99.9重量%，更典型地96-98重量%，并且甚至更典型地97-98重量%的过氧化物可交联的聚合物；0.0005-0.09重量%，更典型地0.001-0.03重量%并且甚至更典型地0.002-0.01重量%的含氮碱；以及0.01-0.6重量%，更典型地0.1-0.5重量%，并且甚至更典型地0.1-0.4重量%的A0组成。

[0089] 所述过氧化物可交联的聚合物典型地为聚烯烃，并且更典型地为聚乙烯，并且所述低分子量或低熔点或液态的含氮碱如上所述。在一个实施例中，碱为TAC和/或购自巴斯夫公司的UVINUL™ 4050 (N,N'-1,6-己二基双(N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-甲酰胺)。任选的抗氧化剂如上所述。优选的A0包括：CYANOX™ 1790, TBM6、TBP6 (2,2'-硫双(6-叔丁基-对甲酚))、IRGANOX 1010、IRGANOX 1035、DSTDP、DLTDP、NAUGARD™ 412S，以及这些A0中的两种或更多种的组合。在优选实施例中，所述组合物含有至少一种含硫A0，例如DSTDP、DLTDP和NAUGARD™ 412S。

[0090] 在(1)形成(A)过氧化物可交联的聚合物、(B)低分子量或液态或低熔点的含氮碱和(C)A0的均质熔融物，(2)过滤所述均质熔融物，以及(3)从经过滤的熔融物形成球粒中的操作步骤和所使用的设备与如上文关于预混方法所描述的相同。

[0091] 在进一步任选步骤中，用过氧化物浸渍所述球粒，通常是通过喷涂或者以其它方式施用液体过氧化物到球粒上并且使得球粒吸收所述过氧化物。在一个实施例中，在将过氧化物施用到球粒上之前，将所述过氧化物与一种或多种添加剂混合。在一个实施例中，添加剂包括0.0005%至0.01%的附加的TAC和/或TINUVIN™ 765和/或其它低分子量或液态或低熔点的含氮碱。一旦冷却，具有或不具有经吸收的过氧化物的球粒就可准备好供使用、运送和/或贮存。

[0092] 浸润方法

[0093] 在一个实施例中本发明为一种用于制造过氧化物可交联的球粒的方法，所述方法包含：首先形成过氧化物可交联的聚合物的熔融物，以及随后使所述熔融物穿过筛孔大小小于100μm的过滤器，以及随后从经过滤的均质熔融物形成球粒，以及随后用低分子量或低熔点或液态的含氮碱浸渍球粒。过氧化物可交联的聚合物典型地为聚烯烃，并且更典型地为聚乙烯，并且其可与一种或多种添加剂组合，所述添加剂例如抗氧化剂，例如如上所述的那些。在(1)形成具有或不具有添加剂的过氧化物可交联的聚合物的熔融物，(2)过滤所述熔融物，以及(3)从经过滤的熔融物形成球粒中的操作步骤和所使用的设备与上文关于预混和低分子量或低熔点或液态的含氮碱方法所描述的相同。

[0094] 低分子量或低熔点或者液态的含氮碱如上所述。在一个实施例中，所述碱为0.0005%至0.01%的TAC和/或TINUVIN™ 765和/或其它低分子量或液态或低熔点的含氮碱。任选的抗氧化剂也如上所述。优选的A0包括：CYANOX™ 1790, TBM6、TBP6 (2,2'-硫双(6-叔丁基-对甲酚))、IRGANOX 1010、IRGANOX 1035、DSTDP、DLTDP、NAUGARD™ 412S，以及这些A0中的两种或更多种的组合。在优选实施例中，所述组合物含有至少一种含硫A0，例如DSTDP、DLTDP和NAUGARD™ 412S。大部分优选的A0为在美国专利6187858和美国专利6187847中描述的TBM-6和抗氧化剂的共混物。

[0095] 随后用低分子量或低熔点或液态的含氮碱，典型地并且优选地与过氧化物组合地浸渍球粒，通过喷涂或者以其它方式施用所述碱和任选的过氧化物到球粒并且使所述球粒吸收所述碱和任选的过氧化物。所述碱和过氧化物在其施用到球粒上的时刻和温度下为液

态的。在一个实施例中,在将碱施用到球粒之间,将所述碱与过氧化物和/或一种或多种添加剂混合。在一个实施例中,在施用低分子量或低熔点或液态的碱之后,球粒通常包含或者基本上由95-99.9重量%,更典型地96-98重量%,并且甚至更典型地97-98重量%的过氧化物可交联的聚合物和0.001-0.09重量%,更典型地0.001-0.03重量%,并且甚至更典型地0.002-0.01重量%的含氮碱组成。在一个实施例中,在施用低分子量或低熔点或液态的碱之后,球粒通常包含或者基本上由95-99.9重量%,更典型地96-98重量%,并且甚至更典型地97-98重量%的过氧化物可交联的聚合物;0.0005-0.09重量%,更典型地0.001-0.03重量%,并且甚至更典型地0.002-0.01重量%的含氮碱;以及0.01-0.6重量%,更典型地0.1-0.5重量%,并且甚至更典型地0.1-0.4重量%的A0组成。在一个实施例中,所述组合物包含含硫抗氧化剂,例如DSTDP。

[0096] 一旦冷却,具有或不具有经吸收的过氧化物的球粒就可准备好供使用、运送和/或贮存。

[0097] 电线和电缆

[0098] 本发明的过氧化物可交联的聚合物组合物可以已知的量和通过已知的方法(例如,使用USP 5,246,783和USP 4,144,202中所描述的设备和方法)施用到电缆作为绝缘体。典型地,所述护皮组合物时在装备有电缆涂覆模具的反应器-挤出机中制备的,并且在所述组合物的组分经调配之后,随着电缆经牵引经过模具而将所述组合物挤出到一个或多个导体上。

[0099] 实例

[0100] 稳定化的预混物

[0101] 本发明的实例使用购自氰特公司的主要抗氧化剂CYANOX™ 1790(1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮)与共混有三聚氰尿酸三烯丙酯(TAC)的增效剂二硬脂醇硫代二丙酸酯(DSTDP)的混合物。主要A0和增效剂在所有实例中的比例约为0.63:1。

[0102] 实例1

[0103] 实例1为TAC和A0预混的1:1混合物(50重量%的TAC+31重量%的DSTDP+19重量%的CYANOX™ 1790)。所有样品的差示扫描量热法(DSC)温谱图示出于图式中。DSC实验是在空气中以10℃/分钟的上升速率进行的。这些温谱图的起始峰(Peak onset)、最高峰和焓值整理收录于表1中。对于不具有TAC的A0混合物(61重量%的DSTDP+39重量%的CYANOXTM 1790),存在两个主要峰:在约60℃处的尖锐吸热(峰1)和在245℃和285℃之间的宽放热(峰2)。TAC(不含A0)的温谱图也示出了两个峰,一个是在约200℃处的尖锐放热(峰3),以及一个是在255℃和295℃之间的宽放热(峰4)。

[0104] 当A0混合物和TAC在实例1中以1:1比率预混时,令人惊讶地,未观测到峰3的痕迹,同时对其它峰(峰1、2和4)没有显著的影响(除稀释外)。实例1因此仅具有两个峰:来自A0混合物的峰5(类似于峰1),以及峰6,峰6为峰2和峰4的组合。此结果清楚地示出在图1中,其中收录了所有三种温谱图。TAC温谱图中的峰3是高度放热的尖锐峰,这表明安全危险和爆炸的潜能。实例1的本发明混合物完全湮灭了此峰(反应),从而显著地改善了安全性。由此,将A0和TAC作为预混物处理和引入比分别处理和引入所述组分更安全。

[0105] 表1

[0106] A0、TAC、十四烷以及它们的混合物的峰描述,峰起点,最高峰和焓值

[0107]

	组成	峰编号	峰能量	峰类型	峰起点 (C)	最高峰 (C)	焓值 (J/g)
对照样品	61% DSTDP+39% Cyanox 1790 的混合物	1	吸热	尖锐	59.2	61.7	137.1
		2	放热	宽	244.2	284.6	202.4
对照样品	TAC	3	放热	尖锐	201.8	205.6	274.2
		4	放热	宽	258.9	293.5	237.0
发明性实例 1	50% TAC+ 31% DSTDP+19% Cyanox 1790 的混合物	5	吸热	尖锐	57.1	65.3	87.8
		6	放热	宽	254.7	281.2	178.1
发明性实例 2	2% TAC+ 60% DSTDP+38% Cyanox 1790 的混合物	7	吸热	尖锐	60.3	62.5	107.9
		8	放热	宽	249.8	286.0	87.2
比较样品	50% TAC+50%十四烷	9	放热	尖锐	204.7	208.7	178.9
		10	放热	宽	272.3	300.0	68.4
对照样品	十四烷	11	放热	宽	191.3	205.9	75.1
		12	吸热	宽	221.0	266.1	180.7

[0108] 实例2

[0109] 实例2的组成为2重量%的TAC+60重量%的DSTDP+38重量%的CYANOX™ 1790。此共混物的TAC水平为将不会显著改变其中添加A0+TAC预混物的调配物的固化特征。此在优选的组成范围中。实例1清楚地表明A0在消除TAC中的一个放热反应方面的效应。图2示出在第二组合物中还消除了峰3。这些温谱图的起始峰 (Peak onset)、最高峰和焓值整理收录于表1中。

[0110] 比较实例和对照实例

[0111] 本发明的独特特征为对放热峰的消除不是在所有TAC+溶剂共混物中普遍的效应。为了证明些,对比较调配物实行DSC实验,所述比较调配物类似于实例1中所使用的调配物,除了用十四烷代替A0混合物以外:50重量%的十四烷+50重量%的TAC。还用纯十四烷样品实行了对照实验。图3比较了比较实例的温谱图与TAC和十四烷的温谱图,并且在混合物中清楚地观测到了放热TAC峰(峰3)为峰9。这些温谱图的起始峰 (Peak onset)、最高峰和焓值整理收录于表1中。

[0112] 包含低分子量含氮碱的组合物

[0113] 在此实施例中,本发明是包含低分子量、液态或者低熔点有机含氮碱(随后称为低分子量或低熔点碱)以及硫基抗氧化剂的组合物。此类碱的实例给出于表2中。此类碱的优选实例包括UVINULTM 4050和三聚氰尿酸三烯丙酯(TAC) CYASORB™ 3346和CHIMASSORB™是比较实例,均具有高分子量和高熔点。

[0114] 表2

[0115] 低分子量和高分子量含氮碱的实例

[0116]

	分子量	熔点 (°C)
TAC	249	28
Uvinul 4050	450	158
Tinuvin 622	3100-5000	60

Tinuvin 765	509	20
Tinuvin 123	737	<20
Cyasorb 3853	438	30
Tinuvin 770	481	85
Cyasorb 3346	1600-1700	100
Chimassorb 2020	2600-3400	120-150

[0117] 购自巴斯夫公司的UVINUL™ 4050 (N,N'-1,6-己二基双(N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-甲酰胺)是低分子量碱,而TAC具有低分子量和低熔点两者。另一方面,购自氰特公司的CYASORB™ 3346 (聚[[6-(4-吗啉基)-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]-1,6-己二基-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]])和购自巴斯夫公司的CHIMASSORB™ 2020 (1,6-己二胺,N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物,与N-丁基-1-丁胺和N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物)具有高分子量和高熔点两者。购自巴斯夫公司的TINUVIN™ (双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯与甲基1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯的混合物)是液态碱。

[0118] 当在含有硫基抗氧化剂的调配物中使用低分子量或低熔点碱时,令人惊讶地,在这些调配物在挤出机中产生期间筛网堵塞明显减少。在ZSK-30双螺旋挤出机上进行实验以模拟筛网堵塞。在这些实验中使用的添加剂负载为:1.37重量%的DSTDP+0.83重量%的CYANOX™ 1790+344百万分之一(ppm)的碱。这些负载几乎是在优选实施例中所使用的六倍,并且用于加速筛网堵塞。换句话说,这些使用344ppm的碱的测试模拟了当在实际应用中使用约50ppm的相同碱时所预期的性能。实验是在245℃进行的。筛孔大小在从23μm开口至200μm开口的范围中的筛网堆叠被用于各种情况,即,在各个情况中,所存在的最细孔筛网具有23μm的开口。在挤出之后,将筛网叠层分层,通过甲苯洗涤去除聚合物,并且通过将23μm开口筛网浸渍在水中并且称量水溶性提取物来测量模垢(plate out)。表3(a)示出了以各种调配物的水溶性提取物的毫克数(mg)表示的筛网上堵塞。所有低分子量或低熔点缓冲剂的堵塞比CYASORB™ 3346的堵塞少。

[0119] 表3(a)

[0120] 本发明的优选实例和比较实例,

[0121] 作为以mg为单位的水溶性提取物测量的筛网堵塞

[0122]

		LDPE 中的调配物	堵塞,筛网上的水溶性提取物的 mg
发明性实例	优选实例	1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% TAC	0.6
		1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% Uvinul 4050	0.4
		1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% Tinuvin 622	0.6
		1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% Tinuvin 765	0.5
		1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% Tinuvin 123	0.4
		1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% Cyasorb 3853	0.6
		1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% Tinuvin 770	0.3
	比较实例	1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% Cyasorb 3346	1.1

[0123] 较少的筛网堵塞与生产循环中较长的运行时间有关,并且因此与用于超高压应用

的较高的额外清洗产物的较高产率有关。随着筛网开始堵塞,压力在多孔板处增大,直到其达到多孔板变得无法有效操作的程度。如其中存在来自实际的工厂运行的压力上升数据的表3 (b) 中所示,当比较实例调配物(含有0.225%DSTDP+0.137%CYANOX™1790+0.0075%CYASORB™ 3346)和比较实例调配物(含有0.225%DSTDP+0.137%CYANOX™ 1790+0.0075%CHIMASSORB™ 2020)试验时,压力上升的平均速率为0.7巴/小时。此将导致在达到变得难以有效操作的点处之前的运行时长小于3天。可通过减少添加剂的负载量来对比较实例做出小的改进。含有0.200%DSTDP+0.120%CYANOX™ 1790+0.0022%CYASORB™ 3346的调配物产生0.5巴/小时的压力上升,这将使得运行时长仅超过四天。然而,即使在此运行时长的情况下,可获得的额外清洗产物的产率也非常小。另一方面,我们的发明(优选的)实例含有(0.200%DSTDP+0.120%CYANOX™ 1790+0.0030%UVINUL™ 4050)和(0.200%DSTDP+0.120%CYANOX™1790+0.0050%TAC)没有在工厂中造成压力上升,因此产生了非常长的运行时长和非常好的额外清洗产物的产率。

[0124] 表3 (b)

[0125] 对于在挤出期间存在的经复配的高分子量碱(比较例)和低分子量和/或低熔点含氮碱(优

[0126] 选的本发明实例)从商业工厂获得的压力上升速率

[0127]

实例	过氧化物可交联的聚合物中的添加剂组成	挤出期间的压力上升(巴/小时)
本发明的优选例	0.200% DSTDP+0.120% Cyanox 1790+0.0030% Uvinul 4050	0.0
本发明的优选例	0.200% DSTDP+0.120% Cyanox 1790+0.0050% TAC	0.0
比较例	0.200% DSTDP+0.120% Cyanox 1790+0.0022% 高分子量碱 Cyasorb 3346	0.5
比较例	0.225% DSTDP+0.137% Cyanox 1790+0.0075% 高分子量碱 Cyasorb 3346	0.7
比较例	0.225% DSTDP+0.137% Cyanox 1790+0.0075% 高分子量碱 Chimassorb 2020	0.7

[0128] 碱给予含有巯基A0的调配物两个主要优点:(1)其提供给过氧化物贮存稳定性,并且(2)其减少了固化期间不期望的水生成。为了测量过氧化物稳定性,将样品放置在70℃的烘箱中并且周期性地分析这些样品的固化潜力(MDR-Mh)。如果在70℃老化两星期之后,存在大于90%的固化保持(保持初始的Mh),那么碱被视为有效地维持了过氧化物的贮存稳定性。此用于提供对室温下的贮藏寿命的预测。表4示出了对本发明的优选样品、比较样品和对照样品在两星期老化下的MDR-Mh值。基于经老化样品相对于起始时的变化百分比,样品被判定为合格或不合格评等。表中的样品是在试验厂中,于ZSK-30双螺旋挤出机上复配,并且随后用过氧化物浸渍(浸润)的。所有样品含有0.20重量%DSTDP+0.12重量%CYANOX™ 1790+1.8重量%过氧化二异丙苯(Dicup)和0.0050重量%的相应缓冲剂。

[0129] 表4

[0130] 本发明的优选样品、比较样品和对照样品:

[0131] 通过固化保持测量的过氧化物稳定性

[0132]

	LDPE 中的调配物	在 70℃老化 t 天后的 MDR-Mh @ 182C				在 14 天时的 Mh 保持%	过氧化物 稳定性
		t=0	t=2	t=7	t=14		
优选实例 1	0.20% DSTDP +0.12% C1790+ 0.005% TAC	2.60	2.60	2.56	2.50	96	合格
优选实例 2	0.20% DSTDP +0.12% C1790 +0.005% Uvinul 4050	2.66	2.71	2.71	2.72	102	合格
发明性实例	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.005% Tinuvin 622	2.53	2.66	2.65	2.61	103	合格
	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.005% Tinuvin 765	2.65	2.66	2.72	2.66	100	合格

[0133]

	0.20% DSTDP+0.12% C1790 +0.005% Tinuvin 123	2.66	2.61	2.66	2.61	98	合格
	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.005% Cyasorb 3853	2.77	2.66	2.69	2.75	99	合格
	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.005% Tinuvin 770	2.57	2.68	2.74	2.67	104	合格
比较实例	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.005% Cyasorb 3346	2.51	2.72	2.67	2.25	90	合格
对照	0.20% DSTDP+0.12% C1790	2.97	2.97	2.46	0.62	21	不合格

[0134] 在使用最小化筛网堵塞并且提供优良的过氧化物稳定性的发明性调配物中,产生最佳的其它性质的组合的调配物是TAC和UVINUL™ 4050,并且由此为本发明中的优选碱。表5比较了我们的优选实例、发明性实例和比较实例中碱的电性质和在减少固化后水生成方面的效用。对含有0.2重量%DSTDP、0.12重量%CYANOX™ 1790、1.8重量%Dicup和0.005重量%缓冲剂的调配物中的各种缓冲剂进行电性质和缓冲性质的比较。TINUVIN™ 765、TINUVIN™ 123、CYASORB™ 3853和TINUVIN™ 770无法充分地减轻不希望的水生成。具有DSTDP、Cyanox 1790并且不具有碱的样品预期比在表5中列出的所有项产生更高的水分值。因此不对含有TINUVIN™ 123、CYASORB™ 3853和TINUVIN™ 770的调配物执行df测量。TINUVIN™ 622和TINUVIN™ 765给出高温(130℃)下的高df值和高应力(20kV/mm),这是高压绝缘体应用中不希望有的。对模型电缆进行df测量。优选的实例,TAC和UVINULTM 4050提供了在过氧化物稳定性和减少水生成两个方面的显著有效性并且具有高温下的低df值和高应力,同时产生了低水平的筛网堵塞。

[0135] 表5

[0136] 优选实例、发明性实例和比较实例

[0137]

	LDPE 中的调配物	在 240C 下 Karl Fischer 中的 水生成, (ppm)	df @ 98C, 20kV/mm(%)	df @ 130C, 20 kV/mm (%)
优选实 例 1	0.20% DSTDP+0.12% C1790+ 0.005% TAC	49	0.027	0.111
优选实 例 2	0.20% DSTDP+0.12% C1790+ 0.005% Uvinul 4050	33	0.01	0.091
发明性 实例	0.20% DSTDP+0.12% C1790+ 0.005% Tinuvin 622	76	0.028	0.211
	0.20% DSTDP+0.12% C1790+ 0.005% Tinuvin 765	219	0.017	0.222

[0138]

	0.20% DSTDP+0.12% C1790+ 0.005% Tinuvin 123	470		
	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.005% Cyasorb 3853	463		
	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.005% Tinuvin 770	219		
比较实 例	0.20% DSTDP+0.12% C1790 +0.005% Cyasorb 3346	30	0.023	0.094

[0139] 使用TAC作为用于固化促进的助剂是已知的,但是在本发明中使用的负载量恰好低于固化促进水平。表6示出实例1(含有0.005重量%的TAC)和对照(不含有任何TAC)的MDR-Mh值(固化水平)之间没有显著的差异。两种调配物都具有1.8重量%的过氧化二异丙苯。由此,以这些水平使用TAC从教导将TAC用作助剂(即,固化增效剂)的现有技术方面看来并非明显的。

[0140] 表6

[0141] 相较于不含TAC的相同调配物,含有0.005重量%的TAC的实例1的固化水平(在182℃

[0142] 的MDR-Mh)

[0143]

调配物	MDR-Mh (lb.-in.)
0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.0050% TAC	2.60
0.20% DSTDP+0.12% C1790	2.66

[0144] 浸润方法

[0145] 本发明的此实施例的发明性实例和比较实例中的基准组合物含有在LDPE中复配的两种主要抗氧化剂:CYANOX™ 1790和DSTDP化合物。这种调配物的一个版本是在生产工厂中制造的并且含有0.137重量%的CYANOX™ 1790和0.225重量%的DSTDP(即,基准调配物1)。这种调配物的另一个版本是在生产工厂中制造的并且含有0.12重量%的CYANOX™ 1790和0.20重量%的DSTDP(即,基准调配物2)。基准调配物的其它版本是以试验比例在ZSK-30双螺旋挤出机上用不同的AO负载量制造的。

[0146] 执行实验,其中将各种含氮碱在60℃下溶于过氧化二异丙苯(Dicup)中,并且用所

得的液体混合物浸润基准调配物1的球粒。在将Dicup (1.8重量%) 和碱 (0.005重量%) 浸润到基准调配物1 (98.195重量%) 中后, 评定碱提供贮存期间的过氧化物稳定性和减轻固化期间的水生成方面的能力(这两种性质在下文中被称为缓冲)。表7总结了在实例中使用的过氧化物-碱混合物中的碱。

[0147] 表7

[0148] Dicup中的碱在60℃下的溶解度

[0149]

	分子量	熔点 (℃)	Dicup 在 60℃下的溶解度, 其中 Dicup:碱比率为 360:1
Tinuvin 765	509	20	可溶
Tinuvin 770	481	85	可溶
TAC	249	28	可溶
Tinuvin 622	3100-5000	60	可溶
Tinuvin 123	737	<20	可溶
Cyasorb 3853	438	30	可溶
Cyasorb 3346	1600-1700	100	不可溶
Chimassorb 2020	2600-3400	120-150	不可溶

[0150] 购自氰特公司的碱CYASORB™ 3346 (聚[[6-(4-吗啉基)-1,3,5-三嗪-2,4-二基] [(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基]-1,6-己二基-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基]])和购自巴斯夫公司的CHIMASSORB™ 2020 (N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物, 与N-丁基-1-丁胺和N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物) 是高分子量固态受阻胺光稳定剂 (HALS)。因为这些碱在60℃下不溶于过氧化二异丙苯 (Dicup), 所以这些碱无法通过浸润方法引入球粒中。

[0151] 购自巴斯夫公司的TINUVIN™622 (寡聚受阻胺; 琥珀酸、二甲酯与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物) 为一种高分子量低熔点的HALS, 虽然可溶于Dicup, 但是当通过浸润引入时无法有效地用作碱 (用于缓冲)。进行对照实验, 其中将相同负载量的TINUVIN™ 622 (0.005重量%) 通过在200℃下在单螺杆挤出机中复配而引入, 并且观测到了优良的缓冲性质。好的碱提供给过氧化物稳定性并且维持用MDR-Mh测量的固化程度。表8比较经由复配和浸润引入的TINUVIN™622在70℃进行四个星期老化下的MDR-Mh值。图4呈现了通过用其第零天 (初始的) MDR-Mh对经老化样品的MDR-Mh值进行标准化而获得的此固化保持数据。表8和图4清楚地指示TINUVIN™622当经由浸润引入时, 导致的固化损失快于当经由复配引入时。由此, 令人惊讶地, 需要低分子量碱来用于使浸润有效并且使得能够解决在使用现有技术中的高分子量高熔点的HALS时遇到的筛网堵塞问题。

[0152] 表8

[0153] 通过用Dicup浸润和复配引入基准调配物1中的TINUVIN™ 622的比较实例MDR-Mh值

[0154] 所有调配物含有1.8%的Dicup。样品经70℃老化

[0155]

	在 70℃老化 t 天后的 MDR-Mh @ 182C					
	t=0 天	t=3 天	t=7 天	t=13 天	t=21 天	t=28 天
复配在基准调配物 1 中的 TINUVIN 622	2.61	2.67	2.64	2.61	2.28	0.20
浸润在基准调配物 1 中的 Tinuvin 622	2.71	2.61	2.19	1.74	1.30	0.00
基准调配物 1	2.66	2.47	1.70	0.41	0.00	0.00

[0156] 如果在70℃老化两个星期之后存在大于90%的固化保持(保持初始的Mh),那么碱被视为有效地维持了过氧化物的贮存稳定性。基于此标准,经浸润的TINUVINTM 622(不合格)和经复配的TINUVINTM 622(合格)的概括性能列出于表9中。

[0157] 表9

[0158] 比较实例.当通过浸润和复配引入时,TINUVINTM 622作为碱的有效性。第14天的值是

[0159] 通过在第13天和第21天之间内插而计算出的。

[0160]

	在 70℃老化 t 天后的 MDR-Mh @ 182C		在第 14 天时的 Mh 保持%	过氧化物贮存稳定性
	t=0 天	t=13 天		
复配在基准调配物 1 中的 TINUVIN 622	2.61	2.61	98%	合格
浸润在基准调配物 1 中的 Tinuvin 622	2.71	1.74	62%	不合格
基准调配物	2.66	0.41	13%	不合格

[0161] 上述结果表明高分子量碱无法经由浸润提供有效的过氧化物贮存稳定性。如下文所论述并且如本领域中已知的,虽然高分子量碱当在过筛之前复配时提供了过氧化物贮存稳定性,但是此造成了不能接受的筛网污染。

[0162] 如从试验规模实验获得的以下数据中所表现的,相较于经浸润的高分子量碱,(在挤出后)经由浸润引入低分子量碱惊人地在挤出机中产生了明显减少的筛网堵塞(相较于当通过复配引入高分子量和低分子量碱时),提供了有效的过氧化物贮存稳定性,并且减轻了固化后的水生成。此外,当在商业工厂中实施低分子量碱的挤出后浸润时,其惊人地降低了压力增大速率,由此允许较长的运行时长来用于产生额外清洗产物的良好产率。

[0163] 试验工厂实验在ZSK-30双螺杆挤压机上进行以模拟在实际生产工厂中的筛网堵塞。对于这些实验使用较高的添加剂负载量(为基准调配物1的负载量的六倍:1.37重量%的DSTDP+0.83重量%的CYANOX™ 1790)以加速筛网堵塞。实验在245℃下进行。使用筛孔大小在23μm的开口至200μm的开口的范围中的筛网的堆叠。在挤出后,将筛网叠片分层,通过甲苯洗涤去除聚合物,并且通过将23μm开口筛网浸渍在水中并且称量水溶性提取物来测量堵塞。表10示出发明性实例(在挤出后用低分子量碱浸润)和比较实例(经复配)的用水溶性提取物的mg表示的筛网上堵塞。

[0164] 表10

[0165] 在试验工厂中于双螺旋桨ZSK-30挤出机上进行的关于调配物的作为以mg为单位

的水溶性提取物测量的筛网堵塞

[0166]

	调配物	提取物的 mg
挤出后用低分子量的碱浸润(发明性的)	1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% TAC(挤出后经 TAC 浸润)	0.15
	1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% T765 (挤出后经 T765 浸润)	0.15
经复配的碱(比较实例)	经 1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% TAC 复配	0.60
	经 1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% T765 复配	0.50
	经 1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% C3346 复配	1.10

[0167] 较少的筛网堵塞与生产循环中较长的运行时间有关,并且因此与用于超高压应用的较高的额外清洗产物的较高产率有关。随着筛网开始堵塞,压力在多孔板处增大,直到其达到多孔板变得无法有效操作的程度。表11示出当基准调配物1和基准调配物2(仅含有DSTDP和CYANOX™ 1790并且不含碱)在实际工厂中流动穿过挤出机时,不存在压力上升。在挤出后通过浸润将碱添加到这些调配物中。另一方面,当具有高分子量碱的类似调配物(0.225重量%DSTDP+0.137重量%CYANOX™ 1790+0.0075重量%CYASORB™ 3346)、(0.225重量%DSTDP+0.137重量%CYANOX™ 1790+0.0075重量%CHIMASSORB™ 2020)和(0.225重量%DSTDP+0.137重量%CYANOX™ 1790+0.0022重量%CYASORBTM 3346)实验时,压力上升的平均速率分别为0.7巴/小时、0.7巴/小时,以及0.5巴/小时。此清楚地表明了本发明方法的优点。

[0168] 表11

[0169] 在挤出期间经复配的高分子量碱(比较实例)和不存在碱的情况下的压力上升率

[0170]

实例	在过氧化物可交联的聚合物中的添加剂组成	挤出期间的压力上升(巴/小时)
发明性实例	0.225% DSTDP+0.137% C1790(在挤出后添加低分子量碱)	0.0
发明性实例	0.200% DSTDP+0.120% C1790(在挤出后添加低分子量碱)	0.0
比较实例	0.200% DSTDP+0.120% Cyanox 1790+0.0022% 高分子量碱 Cyasorb 3346	0.5

[0171]

比较实例	0.225% DSTDP+0.137% Cyanox 1790+0.0075% 高分子量碱 Cyasorb 3346	0.7
比较实例	0.225% DSTDP+0.137% Cyanox 1790+0.0075% 高分子量碱 Chimassorb 2020	0.7

[0172] 通过浸润引入碱的另外惊人的优点为碱基的热历程(heat history)减少,这是别因为显然地,基于以下数据,在复配期间的额外热历程可不利地影响调配物的性质。表12显示相较于复配,当经由浸润引入时,相同负载量的TINUVIN™ 765(低分子量碱)的电性质和缓冲性质得到了显著改善。相较于相同调配物的复配版本,对于经浸润的TINUVIN™ 765基调配物来说,高温高应力损耗因子和固化后的水生成显著下降。碱提供了贮存期间的过氧化物稳定性,并且还减轻了固化期间的不希望的水生成。在经浸润的TINUVINTM 765样品中的水生成比经复配版本中的水生成要少的多,这表明通过浸润获得了更好的缓冲。预期含有

DSTDP、Cyanox 1790并且不含碱的样品产生的水分值高于在表12中列出的所有项。

[0173] 表12

[0174] 发明性实例和比较实例.对通过浸润和复配引入调配物中的三聚氰尿酸三烯丙酯(TAC)和TINUVINTM 765的电性质(损耗因子)和缓冲性质的比较

[0175]

	调配物	df @ 98C 20 kV/mm (%)	df @ 130C 20 kV/mm (%)	过氧化物稳定性, 如果在 70℃ 下 14 天后存在大 于 90% 的固化保 持, 则合格	于 240℃下 在 Karl Fischer 中的水生成 (ppm)
发明性实例 1	经 0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.0050% TAC 浸润	0.029	0.128	合格	55
发明性实例 2	经 0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.0050% T765 浸润	0.014	0.125	合格	39
比较实例 1	经 0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.0050% TAC 复配	0.027	0.111	合格	49
比较实例 2	经 0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.0050% T765 复配	0.017	0.222	合格	219
比较实例 3	经 0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.0050% C3346 复配	0.023	0.094	合格	30

[0176] 表6中的所有调配物具有1.8%的Dicup。

[0177] 使用TAC作为助剂用于固化促进是本领域中已知的,然而在本发明中要求保护的负载量远低于固化促进水平。表13表明在具有0.005重量%的浸润TAC的实例1和不含任何TAC的对照的MDR-Mh值(固化程度)之间没有差异。两种调配物都具有1.8重量%的过氧化二异丙苯。因此在本领域中不建议以这些水平使用TAC。

[0178] 表13

[0179] 相较于不含TAC的相同调配物,含有0.005重量%的浸润TAC的实例1的固化程度(在182℃下的MDR-Mh)

[0180]

在LDPE中的调配物	MDR-Mh (lb.-in.)
0.20%DSTDP+0.12%C1790+0.0050%浸润的TAC	2.65
0.20%DSTDP+0.12%C1790	2.66

发明实例1, TAC、AO混合物, 以及
1:1比例的TAC+AO混合物的预混物的温谱图

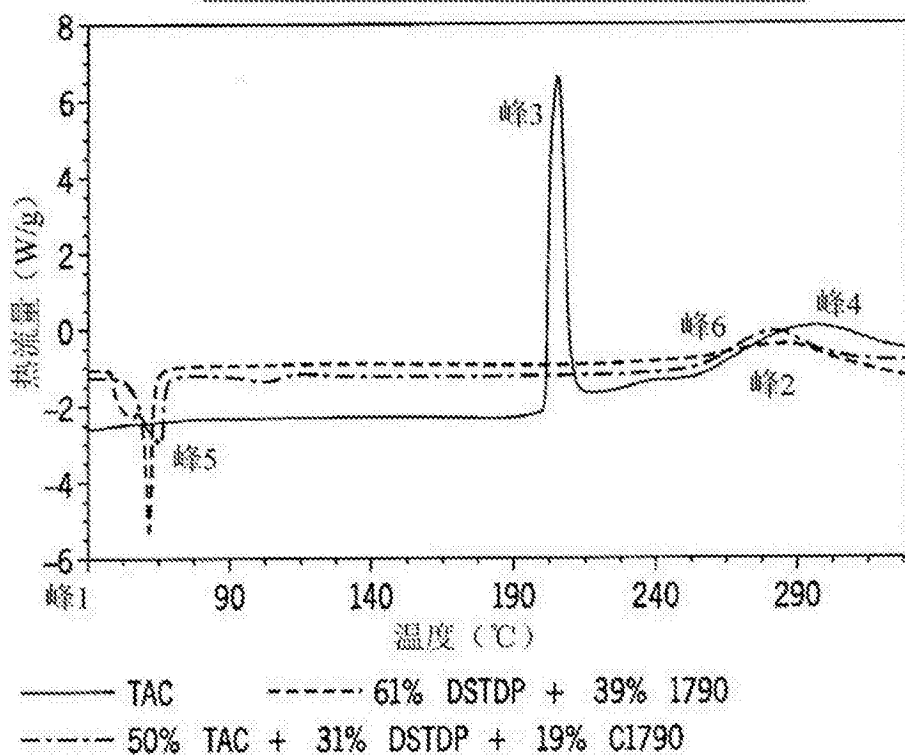


图1

发明实例1, TAC, AO混合物, 以及
2:98比例的TAC+AO混合物的预混物的温谱图

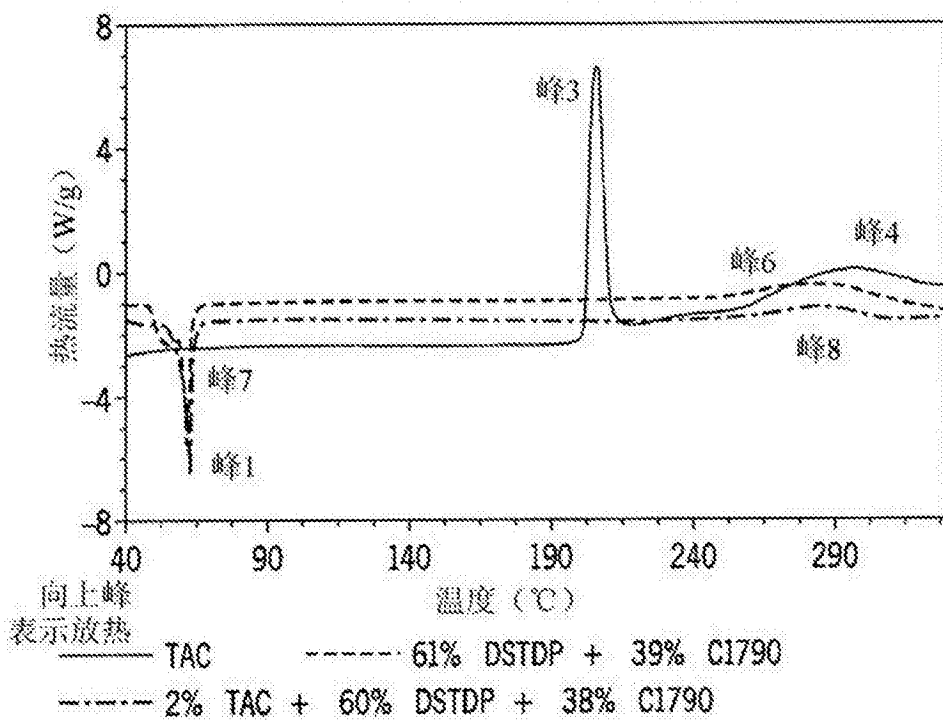


图2

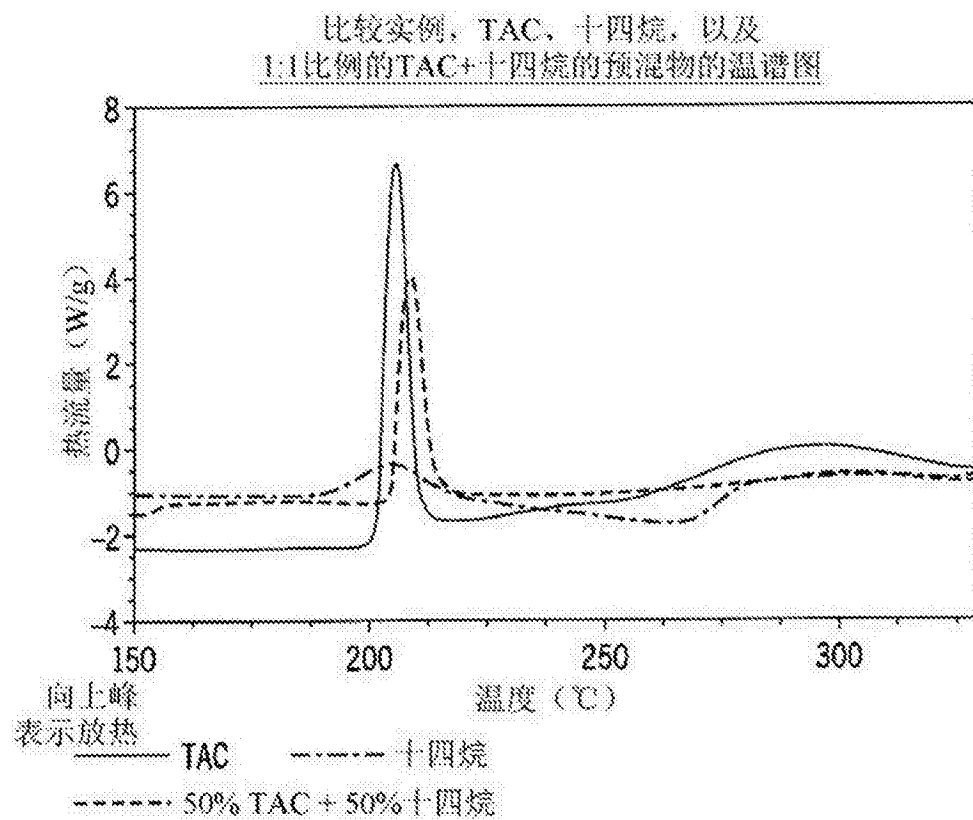


图3

比较实例. 相较于不含任何碱的相同调配物, 经由浸泡和复配引入的Tinuvin 622的过氧化物稳定性。

所有三种调配物都含有1.8%的Dicup

过氧化物稳定性

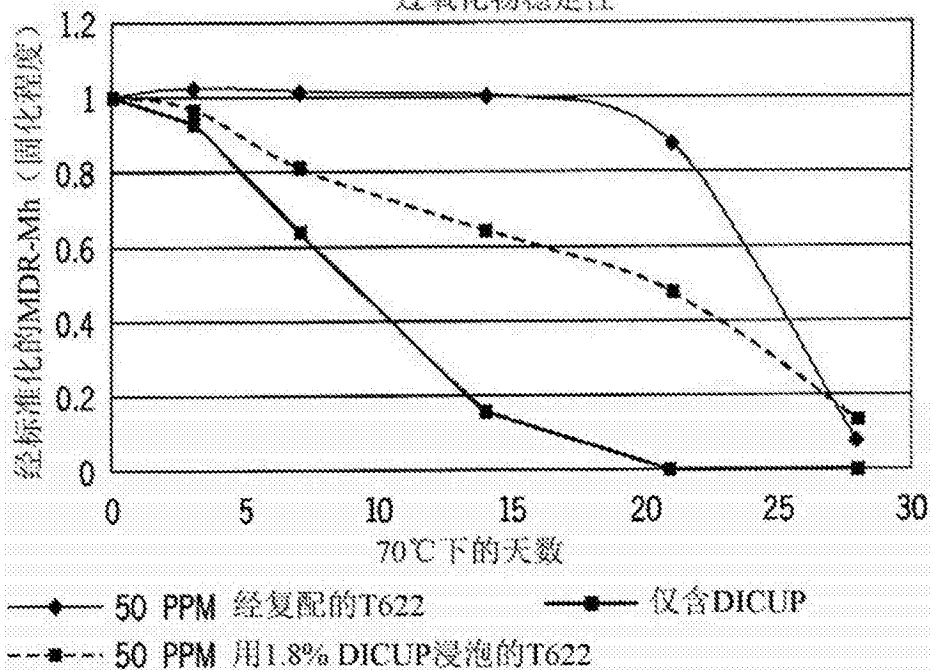


图4