



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111491996 B

(45) 授权公告日 2022.05.24

(21) 申请号 201880081621.3

(22) 申请日 2018.12.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111491996 A

(43) 申请公布日 2020.08.04

(30) 优先权数据
17208208.3 2017.12.18 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.06.17

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/085568 2018.12.18

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/121735 EN 2019.06.27

(73) 专利权人 博里利斯股份公司
地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 V·恩隆德 V·埃里克松
D·尼尔森 A·斯梅德贝格

(74) 专利代理机构 北京信诺创成知识产权代理有限公司 11728
专利代理师 尹吉伟

(51) Int.Cl.
C08K 5/14 (2006.01)
C08K 5/3435 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102597021 A, 2012.07.18
JP 特开2015-199930 A, 2015.11.12
CN 1218963 A, 1999.06.09

审查员 杜珩

权利要求书4页 说明书36页

(54) 发明名称

由具有抗氧化剂和有利的甲烷形成的可交联组合物制成的电缆

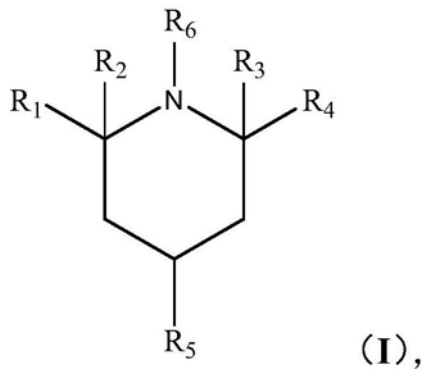
(57) 摘要

本发明涉及一种包括一个或多个层的电缆,所述一个或多个层是由包含聚乙烯、交联剂和一种或多种抗氧化剂的聚合物组合物获得的,其特征在于,当在交联之前根据方法ASTM D6248-98测量时,所述聚合物组合物包含乙烯基的总量为B个乙烯基/1000个碳原子,以及 $B_1 \leq B$,其中, B_1 为0.12;在交联之前,基于所述聚合物组合物的总量(100wt%),所述交联剂以Zwt%的量存在,以及 $Z_1 \leq Z \leq Z_2$,其中, Z_1 为0.005,以及 Z_2 为2.0,所述一种或多种抗氧化剂为一种或多种含氮的抗氧化剂,在交联之前,基于所述聚合物组合物的总量(100wt%),所述抗氧化剂以W wt%的量存在,以及 $W_1 \leq W \leq W_2$,其中, W_1 为0.005,以及 W_2 为1.0;所述电缆为例如电力电缆,还涉及用于生产电缆的方法,还涉及用于不同最终应用(例如电线和电缆(W&C)应用)的电缆。

CN 111491996 B

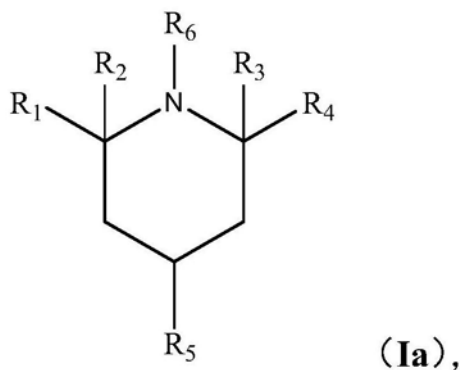
1. 一种包括由包含聚乙烯、交联剂和一种或多种抗氧化剂的聚合物组合物获得的一个或多个层的电缆,其特征在于,当在交联之前根据方法ASTM D6248-98测量时,所述聚乙烯包含乙烯基的总量为P个乙烯基/1000个碳原子,其中 $P_1 \leq P \leq P_2$, P_1 是0.30且 P_2 是3.0;在交联之前,基于所述聚合物组合物的总量,所述交联剂以Zwt%的量存在,以及 $Z_1 \leq Z \leq Z_2$,其中, Z_1 为0.1,以及 Z_2 为1.8,所述一种或多种抗氧化剂为受阻胺光稳定剂(HALS),在交联之前,基于所述聚合物组合物的总量,所述一种或多种抗氧化剂以W wt%的量存在,以及 $W_1 \leq W \leq W_2$,其中, W_1 为0.05,以及 W_2 为1.0;条件是排除CAS号为152261-33-1和CAS号为193098-40-7的抗氧化剂。

2. 根据权利要求1所述的电缆,其中,所述一种或多种抗氧化剂包含至少一种根据式(I)的残基



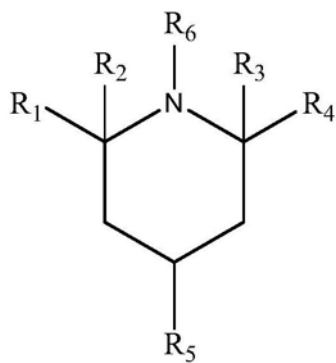
其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地为氢、 C_{1-3} 烷基, R_6 为氢、 C_{1-3} 烷基、烷氧基、烷基烷氧基、链烷酸烷基酯基、链烷酸二烷基酯基或链烷二酸二烷基酯基,或者, R_6 为包括 C_{1-3} 烷基、烷氧基、烷基烷氧基、链烷酸烷基酯基、链烷酸二烷基酯基或链烷二酸二烷基酯基的基团,以及 R_5 为所述抗氧化剂的剩余部分。

3. 根据权利要求1或2所述的电缆,其中,所述一种或多种抗氧化剂包含至少一种根据式(Ia)的残基



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地为氢或甲基, R_6 为氢、 C_{1-3} 烷基、烷氧基、烷基烷氧基、链烷酸烷基酯基、链烷酸二烷基酯基或链烷二酸二烷基酯基,以及 R_5 为所述抗氧化剂的剩余部分。

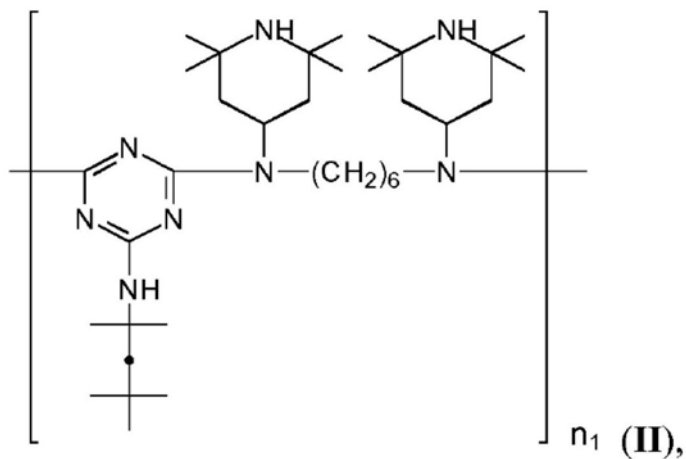
4. 根据权利要求1或2所述的电缆,其中,所述一种或多种抗氧化剂包含至少一种根据式(Ib)的残基



(Ib),

其中, R₁、R₂、R₃和R₄各自独立地为氢或甲基, R₆为氢、C₁₋₃烷基、烷氧基或-(CH₂)_{n3}-OCO-(CH₂)_{n3}-COOR₇、-(CH₂)_{n3}-COO-(CH₂)_{n3}-COOR₇、-(CH₂)_{n3}-OCO-(CH₂)_{n3}-OCOR₇或-(CH₂)_{n3}-COO-(CH₂)_{n3}-OCOR₇, 其中, R₇为C₁₋₃烷基, 以及各n₃独立地为2至5, 以及R₅为所述抗氧化剂的剩余部分。

5. 根据权利要求1或2所述的电缆, 其中, 所述一种或多种抗氧化剂包含选自式(II)、(III)、(IV)和(V)中的一种或多种残基



其中n₁为3至100;

1133-1:2011测定的熔体流动速率。

13. 根据权利要求12所述的电缆,其中,所述聚合物组合物同时满足如下条件:

$P_1 \leq P \leq P_2$,其中, P_1 为0.71,以及 P_2 为2.0;

$W_1 \leq W \leq W_2$,其中, W_1 为0.05,以及 W_2 为0.60;和

$A_1 \leq A \leq A_2$,其中, A_1 为0.30,以及 A_2 为2.5。

14. 根据权利要求12所述的电缆,其中,所述聚合物组合物同时满足如下条件:

$P_1 \leq P \leq P_2$,其中, P_1 为0.89,以及 P_2 为1.5;

$W_1 \leq W \leq W_2$,其中, W_1 为0.10,以及 W_2 为0.50;和

$A_1 \leq A \leq A_2$,其中, A_1 为0.60,以及 A_2 为2.3。

15. 根据权利要求1或2所述的电缆,其中,所述聚乙烯是单体与至少一种多不饱和共聚单体的共聚物,其中,所述多不饱和共聚单体是具有至少8个碳原子和在非共轭双键之间的至少4个碳原子的直链碳链,其中,所述非共轭双键中的至少一个位于末端。

16. 根据权利要求15所述的电缆,其中所述多不饱和共聚单体是 C_8 至 C_{14} 非共轭二烯。

17. 根据权利要求16所述的电缆,其中所述多不饱和共聚单体是1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、1,13-十四碳二烯或其混合物。

18. 根据权利要求17所述的电缆,其中,所述聚乙烯为乙烯与1,7-辛二烯的共聚物。

19. 根据权利要求1或2所述的电缆,其中,所述交联剂包含过氧化物。

20. 根据权利要求1或2所述的电缆,其为电力电缆。

21. 一种用于生产如权利要求1-20中任一项所述的电缆的方法,其特征在于,所述电缆为电力电缆,以及其中,所述方法包括如下步骤:

a₀) 熔融混合权利要求1-20中任一项所述的电缆中的聚合物组合物和任选的另外的组分;

a) 将从步骤a₀)中获得的熔融混合物涂布到导体上以形成至少一层。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中,所述电缆为交联的电力电缆,以及其中,所述方法进一步包括如下步骤:

b) 使从步骤a)中获得的至少一层交联。

由具有抗氧化剂和有利的甲烷形成的可交联聚合物制成的 电缆

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含由聚合物组合物获得的一个或多个层的电缆,以及一种生产电缆的方法,其中,所述聚合物组合物包含聚乙烯、交联剂和一种或多种抗氧化剂。此外,所述电缆应用可以用于不同的电缆应用,例如电力电缆应用,如中压(MV)电缆应用,以及例如高压(HV)电缆应用,和例如超高压(EHV)电缆应用。此外,所述电缆可用于交流(AC)应用和直流(DC)应用。

背景技术

[0002] 在高压(HP)工艺中生产的聚乙烯被广泛用于要求高的聚合物应用中,其中聚合物必须满足高的机械和/或电性能要求。例如在电线和电缆(W&C)应用中,例如在电力电缆应用中,例如在低压(LV)、MV、HV和EHV应用中,聚乙烯和包含聚乙烯的聚合物组合物的机械和电性能具有重要意义。

[0003] 例如,在电力电缆应用中,特别是在MV电缆应用和特别是在HV和EHV电缆应用中,聚合物组合物的电性能具有重要意义。此外,重要的电性能在不同的电缆应用中可能不同,例如AC和DC电缆之间应用的情况。

[0004] 此外,还已知聚合物(例如聚乙烯)的交联基本上对改善聚合物的耐热和耐变形性、机械强度、耐化学性和耐磨性存在贡献。因此,交联的聚合物被广泛用于不同的最终应用中,例如在上述W&C应用中。

[0005] 此外,在电缆应用中,电导体通常首先涂布有内部半导体层,然后是绝缘层和外部的半导体层。可以向这些层增加一个或多个附加层,例如一个或多个筛网和/或一个或多个辅助障壁层,例如一个或多个防水层和一个或多个护套层。

[0006] 由于通过交联可以实现的这里提到的益处,电缆应用中的绝缘层和半导体层通常使用可交联的聚合物组合物制成。然后使在成型的层状电缆应用中的聚合物组合物交联。

[0007] 此外,这种包含低密度聚乙烯(LDPE)的可交联聚合物组合物是当今用于电力电缆的主要电缆绝缘材料。

[0008] 可以用交联剂进行交联,其中交联剂分解产生自由基。这种交联剂,例如过氧化物,通常在电缆挤出之前或挤出过程中加入到聚合物材料中。所述交联剂应该优选在挤出步骤中保持稳定。挤出步骤应优选在足够低的温度下进行,以使交联剂的早期分解最小化,但又足够高的温度下进行,以使得聚合物组合物适当熔融和均化。如果大量的交联剂,例如过氧化物,在挤出机中已经分解,从而引发过早交联,它将导致形成所谓的“焦烧”,即所得电缆在不同层中不均匀、表面不平整和可能变色。因此,应该避免在挤出过程中交联剂,即自由基形成剂的任何显著分解。相反,交联剂应该理想地仅在随后的高温交联步骤中分解。高温将增加交联剂的分解速率,并因此增加交联速度,并且可以更快地达到期望的交联度,即目标交联度。

[0009] 此外,例如,当电缆中的聚合物组合物交联时,交联剂,例如过氧化物,在交联过程

中的分解还会导致过氧化物分解产物的形成。一些过氧化物分解产物是挥发性的,如果使用通常用于交联关于例如电缆的过氧化物类型,所述过氧化物分解产物的主要成分是甲烷。交联后,过氧化物分解产物大部分被捕获地保留在例如电缆的聚合物组合物中。这导致例如电缆制造过程以及最终电缆质量方面的问题。

[0010] 尤其是MV、HV和EHV电力电缆必须具有高质量的层,以有助于所述电缆在安装和最终使用期间的安全。例如,在安装过程中,例如在移除端盖时,重要的是避免捕获的分解产物,例如可燃甲烷,被点燃。在使用中,交联步骤中在电缆中形成的挥发性过氧化物分解产物会产生气压,从而导致屏蔽套和接头中的缺陷。例如,当电缆芯配备有金属障壁时,气体产物会施加压力,特别是在接头和终端上,从而可能发生系统故障。因此,在后续电缆生产步骤开始之前,这些挥发性过氧化物分解产物的水平需要降低到足够低的水平。

[0011] 足够低水平的挥发性过氧化物分解产物的使得包含低密度聚乙烯的聚合物组合物的使用对于在安装例如电缆安装中以及与配件,例如电缆配件一起使用是安全的。因此,如今在电缆生产过程中需要一个所谓的脱气步骤,该步骤降低挥发性过氧化物分解产物的水平。在电缆制造过程中,脱气步骤耗时耗力,因此操作成本高。脱气需要大型加热室,这些加热室必须通风良好,以避免例如可燃甲烷的积聚。通常缠绕在电缆卷筒上的电缆芯,即层和导体,通常在所述脱气步骤中在50°C至80°C,例如60°C至70°C的高温下长时间保持。当暴露在要求的温度下时,可能发生绝缘材料的热膨胀和软化,导致成型的电缆层产生不希望的变形,从而直接导致电缆故障。因此,具有高电缆重量的HV和EHV电缆的脱气通常需要在降低的温度下进行,这进一步延长了脱气时间。

[0012] 此外,在例如电缆中包含的聚合物组合物的交联基本上对聚合物组合物和包含该聚合物组合物的电缆的改善的耐热变形性、机械强度、耐化学性和耐磨性存在贡献。

[0013] 关于这点,参见US5539075,其涉及生产乙烯和至少一种单体的不饱和共聚物的方法,其中,所述单体是多不饱和化合物并且可与乙烯共聚。

[0014] 还参见EP2318210B1,其涉及包含乙烯与一种或多种多不饱和共聚单体的不饱和LDPE共聚物的聚合物组合物,并且所述聚合物组合物适用于交联聚合物应用。所述聚合物组合物在2.16kg负荷下的熔体流动速率MFR₂为至少2.8g/10min,并且含有碳-碳双键的量为至少0.40个碳-碳双键/1000个碳原子。

[0015] 因此,需要找到新的解决方案来克服现有技术的问题。

发明内容

[0016] 本发明涉及一种包括一个或多个层的电缆,其中,所述一个或多个层是由包含聚合物组合物的聚合物组合物获得,所述聚合物组合物包含聚乙烯、交联剂和一种或多种抗氧化剂,其中,当在交联之前根据方法ASTM D6248-98测量时,所述聚合物组合物包含乙烯基的总量为B个乙烯基/1000个碳原子,且 $B_1 \leq B$,其中, B_1 为0.12;在交联之前,基于聚合物组合物的总量(100wt%),所述交联剂以Zwt%的量存在,并且 $Z_1 \leq Z \leq Z_2$,其中 Z_1 为0.005,以及 Z_2 为2.0。

[0017] 以及,所述一种或多种抗氧化剂为含氮的抗氧化剂,在交联之前,基于聚合物组合物的总量(100wt%),所述一种或多种抗氧化剂以W wt%的量存在,并且, $W_1 \leq W \leq W_2$,其中, W_1 为0.005,以及 W_2 为1.0;条件是排除CAS号为152261-33-1和CAS号为193098-40-7的抗氧化

剂。

[0018] 在一个实施方式中,本发明的发明人已经发现,上述特征与相对低的MFR₂的组合令人惊讶地导致具有如下所述的吸引人的性能的电缆。

[0019] 根据本发明的电缆具有由包含聚乙烯、交联剂和一种或多种抗氧化剂的聚合物组合物获得的一个或多个层,所述一种或多种抗氧化剂是根据本发明的一种或多种含氮的抗氧化剂,并且其中,所述聚合物组合物包含乙烯基的总量为B,且 $B_1 \leq B$,其中, B_1 为0.12;在一种具有由所述聚合物组合物获得的层的电缆中,根据本发明的电缆令人惊讶地结合了如下性能:保持良好的交联水平(<175%的热延伸伸长率),同时当与来自具有由包含至少一种非含氮的抗氧化剂的另外的聚合物组合物获得的具有一个或多个层的相应的电缆的甲烷含量相比时,形成较低水平的甲烷,即甲烷的含量减少QQ%,其中,QQ为10。

[0020] 当与来自自由包含至少一种非含氮的抗氧化剂的另外的一种或多种聚合物组合物获得的其它相应的一个或多个层的交联的甲烷含量相比时,所述电缆的一个或多个层的交联和所述一个或多个层的交联剂的分解导致甲烷含量减少QQ%,其中,QQ为10。甲烷的含量根据气相色谱(GC)分析方法进行测量,其将在实验部分“测定方法”中进一步描述。

[0021] 此外,具有由包含所述总量的乙烯基且包含如本文所述所述的一种或多种含氮的抗氧化剂的聚合物组合物获得的一个或多个层的根据本发明的电缆为根据本发明的电缆提供由稳定的聚合物组合物获得的一个或多个层,所述聚合物组合物意外地具有技术上期望的交联度水平,同时意外地显示相对低的甲烷水平。这是通过选择所述聚合物组合物的特征实现的,例如,B个乙烯基/1000个碳原子,Zwt%的交联剂和W wt%的一种或多种含氮的抗氧化剂。

[0022] 技术上期望水平的交联度确保了足够的热机械性能,例如在高温下保持尺寸稳定性。交联剂可以是例如本领域众所周知的过氧化物。形成的挥发性分解产物(其中主要组分通常是甲烷)的量直接取决于加入到聚合物组合物中的交联剂(例如过氧化物)的量。对于任意给定的交联剂,例如过氧化物,形成的挥发性分解产物的量还取决于交联剂的化学结构。此外,通过选择所述聚合物组合物的所述特征,保持了聚合物组合物的期望交联度水平,并且在交联时聚合物组合物表现出相对低的甲烷水平和保持记忆效应。所述相对低甲烷水平允许更短的脱气时间,或者,使脱气步骤完全多余,两种选择对于包括由聚合物组合物获得的一个或多个层(例如绝缘层)的电缆的整体生产都非常有利。

[0023] 因此,如下电缆显然是非常有利的,该电缆可以是可交联的或交联的电缆,并且包括由包括聚乙烯和如本文所述的一种或多种含氮的抗氧化剂的聚合物组合物获得的一个或多个层。

[0024] 在本发明的一个实施方式中,提供了一种电缆,其中该电缆包括由所述聚合物组合物获得的一层。

[0025] 公开了本发明的电缆的实施方式,其中所述一个或多个层包括由所述聚合物组合物获得的一个或多个层和由半导体组合物获得的另外的一个或多个层。

[0026] 注意,词语“实施方式”或“多个实施方式”,即使在这里是独立的,也总是涉及本发明的实施方式或本发明的多个实施方式。

[0027] 所述一个或多个层和聚合物组合物是可交联的,并且所述聚合物组合物非常适合于生产电缆,即电缆的可交联的一个或多个层,例如绝缘层,该一个或多个层和电缆可以随

后被交联。

[0028] “可交联的”是一个众所周知的表达,意思是聚合物组合物可以被交联,例如通过自由基形成,尤其在聚合物链之间形成桥。

[0029] 所述聚合物组合物包含聚乙烯、一种或多种含氮的抗氧化剂和交联剂。

[0030] 聚乙烯将在“聚合物组合物的聚乙烯”部分中详细描述。

[0031] 在聚合物组合物中包含的聚乙烯可以是不饱和的或饱和的。

[0032] 提供了另一实施方式,其中聚乙烯是饱和的。

[0033] 在另一实施方式中,聚乙烯是不饱和的。

[0034] 聚乙烯是“不饱和的”在这里是指聚乙烯包含碳碳双键。碳碳双键在这里是指不饱和。如本文所述,聚乙烯包括乙烯基,例如烯丙基。乙烯基是包含碳碳双键的官能团。这里使用的术语“乙烯基”是常规含义,即“-CH=CH₂”部分。此外,聚乙烯可以另外包含也具有碳碳双键的其他官能团。也具有碳碳双键的其它官能团可以是例如乙烯叉基(vinylidene)和/或亚乙烯基(vinylene)。亚乙烯基有顺式或反式构型。为了避免疑问,乙烯叉基和亚乙烯基不是乙烯基,因为本文所用的术语。

[0035] 公开了根据本发明的一种电缆,其中,当在交联之前根据方法ASTM D6248-98测量时,聚合物组合物包含乙烯基的总量为B个乙烯基/1000个碳原子,且 $B_1 \leq B$,其中 B_1 为0.12。

[0036] 所述“乙烯基的总量为B个乙烯基/1000个碳原子”是指当在交联之前根据本发明测量时,聚合物组合物中存在的“乙烯基的总量为B个乙烯基/1000个碳原子”。此外,至少聚乙烯包含对所述乙烯基的总量存在贡献的乙烯基。

[0037] 所述聚合物组合物可以任选地包含含有乙烯基的其它的一种或多种组分,这些组分也对所述乙烯基的总量存在贡献。因此,在一个实施方式中,乙烯基含量是在基于聚合物组合物整体测量的,而不仅仅是基于其聚乙烯测量的。

[0038] 用于测定乙烯基的量的方法ASTM D6248-98在“测定方法”中有所描述。

[0039] 如本文所述,根据本发明的另一实施方式公开了一种电缆,其中,当在交联之前根据方法ASTM D6248-98测量时,所述聚合物组合物包含乙烯基的总量为B个乙烯基/1000个碳原子,且 $B_1 \leq B$,其中, B_1 为0.15。

[0040] 还公开了其他实施方式,其中, B_1 是0.13、0.14、0.15、0.16、0.17、0.18或0.19。

[0041] 公开了另一实施方式,其中 B_1 为0.20。

[0042] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中, B_1 为0.25。

[0043] 公开了另一实施方式,其中, B_1 为0.30。

[0044] 公开了另一实施方式,其中, B_1 为0.35。

[0045] 公开了另一实施方式,其中, B_1 为0.40。

[0046] 公开了另一实施方式,其中, B_1 为0.45。

[0047] 公开了其他实施方式,其中, B_1 是0.45、0.50、0.65或0.70。

[0048] 公开了另一实施方式,其中, B_1 是0.65、0.70、0.75或0.80。

[0049] 公开了又一实施方式,其中, B_1 是0.30、0.35、0.40、0.45、0.50、0.55、0.60、0.65或0.70。

[0050] 还公开了其他实施方式,其中, B_1 是0.75、0.80、0.85或0.88。

[0051] 公开了另一实施方式,其中, B_1 为0.88。

- [0052] 如本文所述,根据本发明的另一实施方式公开了一种电缆,其中,当在交联之前根据方法ASTM D6248-98测量时,所述聚合物组合物包含乙烯基的总量为B个乙烯基/1000个碳原子,且 $B_1 \leq B$,其中, B_1 为0.89。
- [0053] 公开了另一实施方式,其中 B_1 为0.90。
- [0054] 在另一个实施例方式, B_1 为0.92。
- [0055] 公开了另一实施方式,其中, B_1 为0.94。
- [0056] 公开了另一实施方式,其中 B_1 为0.95。
- [0057] 公开了另一实施方式,其中, B_1 为1.00。
- [0058] 公开了另外的实施方式,其中, B_1 是0.95、1.00、1.05或1.10。
- [0059] 公开了又另外的实施方式,其中, B_1 是0.90、0.95、1.00、1.05、1.10、1.15、1.20、1.25或1.30。
- [0060] 还公开了其他实施方式,其中, B_1 是1.15、1.20、1.25或1.30。
- [0061] 公开了另一实施方式,其中 B_1 为1.30。
- [0062] 如本文所述,公开了根据本发明的又一实施方式,其中, $B \leq B_2$,以及 B_2 为3.0。
- [0063] 如本文所述,公开了根据本发明的再一实施方式,其中, B_1 为0.45和/或 $B \leq B_2$,其中, B_2 为3.0。
- [0064] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中, B_1 为0.45和/或 $B \leq B_2$,其中, B_2 为3.0和/或 Z_2 为1.6。
- [0065] 公开了另外的实施方式,其中,所述聚合物组合物包含乙烯基的总量为B个乙烯基/1000个碳原子, $B_1 \leq B \leq B_2$,其中 B_1 和 B_2 各可以分别选自本文中的关于 B_1 和 B_2 给出的任意值。
- [0066] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中, B_2 为2.5。
- [0067] 在一个特别优选的实施方式中, B_1 是0.5,并且 B_2 是3.0,甚至更优选 B_1 是0.71,并且 B_2 是2.0,例如 B_1 是0.89,以及 B_2 是1.5。
- [0068] 所述聚合物组合物还包含交联剂。
- [0069] 在交联之前,基于聚合物组合物的总量(100wt%),交联剂,例如过氧化物,以Zwt%的量存在,并且 $Z_1 \leq Z \leq Z_2$,其中, Z_1 是0.005,以及 Z_2 是2.0。
- [0070] 此外,如本文所述,公开了根据本发明的实施方式,其中,在交联之前,基于聚合物组合物的总量(100wt%),交联剂,例如过氧化物,以Zwt%的量存在,并且 $Z \leq Z_2$,其中 Z_2 为1.9、1.8、1.75或1.7。
- [0071] 在又一实施方式中,所述交联剂(例如过氧化物)的量为 Z_2 ,其为1.9。
- [0072] 在再一实施方式中,所述交联剂(例如过氧化物)的量为 Z_2 ,其为1.8。
- [0073] 在再一实施方式中,所述交联剂(例如过氧化物)的量为 Z_2 ,其为1.75。
- [0074] 在又一实施方式中,所述交联剂(例如过氧化物)的量为 Z_2 ,其为1.7。
- [0075] 在另一实施方式中,在交联之前,基于聚合物组合物的总量(100wt%),交联剂,例如过氧化物,以Zwt%的量存在,并且 $Z_1 \leq Z \leq Z_2$,其中, Z_1 是0.005,以及 Z_2 是1.6。
- [0076] 此外,如本文所述,公开了根据本发明的实施方式,其中,在交联之前,基于聚合物组合物的总量(100wt%),交联剂,例如过氧化物,以Zwt%的量存在,并且 $Z \leq Z_2$,其中 Z_2 为1.5、1.4、1.3或1.2。

- [0077] 在又一实施方式中,所述交联剂(例如过氧化物)的量为 Z_2 ,其为1.5。
- [0078] 在再一实施方式中,所述交联剂(例如过氧化物)的量为 Z_2 ,其为1.4。
- [0079] 在再一实施方式中,所述交联剂(例如过氧化物)的量为 Z_2 ,其为1.3。
- [0080] 在又一实施方式中,所述交联剂(例如过氧化物)的量为 Z_2 ,其为1.2。
- [0081] 在根据本发明的另一实施方式中,在交联之前,基于聚合物组合物的总量(100wt%),交联剂以Zwt%的量存在,并且 $Z_1 \leq Z$,其中 Z_1 为0.01。
- [0082] 如本文所述,公开根据本发明的另外的实施方式,其中, Z_1 是0.02、0.04、0.06或0.08。
- [0083] 更进一步,如本文所述,公开了根据本发明的实施方式,其中,例如, Z_1 是0.1或0.2,和/或,例如, Z_2 是1.4或1.3。
- [0084] 在又一实施方式中,所述交联剂(例如过氧化物)的量为 Z_2 ,其为1.2。
- [0085] 在本发明的又一实施方式中,公开了如本文所述的电缆,其中, Z_2 是1.2、1.1、1.0或0.95。
- [0086] 在又一实施方式中, Z_2 是1.0。
- [0087] 在另一实施方式中, Z_2 是0.98或0.96。在又一实施方式中, Z_2 是0.98。在再一实施方式中, Z_2 是0.96。在另一实施方式中, Z_2 是0.94、0.92或0.90。在又一实施方式中, Z_2 是0.94。在再一实施方式中, Z_2 是0.92。在另一实施方式中, Z_2 是0.90。
- [0088] 在另一实施方式中, Z_2 是0.88或0.86。在又一实施方式中, Z_2 是0.88。在再一实施方式中, Z_2 是0.86。在另一实施方式中, Z_2 是0.84、0.82或0.80。在又一实施方式中, Z_2 是0.84。在再一实施方式中, Z_2 是0.82。在另一实施方式中, Z_2 是0.80。
- [0089] 在另一实施方式中, Z_2 是0.78或0.76。在又一实施方式中, Z_2 是0.78。在再一实施方式中, Z_2 是0.76。在另一实施方式中, Z_2 是0.74、0.72或0.70。在又一实施方式中, Z_2 是0.74。在再一实施方式中, Z_2 是0.72。在另一实施方式中, Z_2 是0.70。
- [0090] 在又一实施方式中, Z_2 是0.68或0.66。在又一实施方式中, Z_2 是0.68。在再一实施方式中, Z_2 是0.66。在另一实施方式中, Z_2 是0.64、0.62或0.60。在又一实施方式中, Z_2 是0.64。在再一实施方式中, Z_2 是0.62。
- [0091] 在交联之前,基于聚合物组合物的总量(100wt%),交联剂,例如过氧化物,以Zwt%的量存在,并且 $Z \leq Z_2$,其中, Z_2 为0.60。
- [0092] 交联剂在本文中被定义为能够产生可引发交联反应的自由基的任意化合物。例如,所述交联剂含有-O-O-键。
- [0093] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中,所述交联剂包括过氧化物,例如,一种过氧化物。
- [0094] 在另一实施方式中,所述交联剂包含过氧化物,即包含每分子交联剂的至少一个过氧化物单元。
- [0095] 在另一实施方式中,所述交联剂包括过氧化物。
- [0096] 在另一实施方式中,所述交联剂是过氧化物。
- [0097] 更进一步,如本文所述,公开了根据本发明的实施方式,其中,例如, Z_1 是0.1或0.2,和/或,例如, Z_2 是0.58或0.56。
- [0098] 在另一实施方式中, Z_2 是0.58或0.56。在又一实施方式中, Z_2 是0.58。在再一实施方

式中, Z_2 是0.56。在另一实施方式中, Z_2 是0.54、0.52或0.50。在又一实施方式中, Z_2 是0.54。在再一实施方式中, Z_2 是0.52。在另一实施方式中, Z_2 是0.50。

[0099] 在另一实施方式中, Z_2 是0.48或0.46。在又一实施方式中, Z_2 是0.48。在再一实施方式中, Z_2 是0.46。

[0100] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,交联剂(例如过氧化物)的量 Z 为 Z_2 ,其为0.45。

[0101] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中, Z_2 为0.44或0.42。

[0102] 在又一实施方式中,所述交联剂(例如过氧化物)的量 Z 为 Z_2 ,其为0.40。

[0103] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中, Z_2 为0.38或0.36。

[0104] 如本文所述,公开了根据本发明的又一实施方式,其中, Z_2 为0.38。

[0105] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中, Z_2 为0.36。

[0106] 在又一实施方式中,所述交联剂(例如过氧化物)的量 Z 为 Z_2 ,其为0.35。

[0107] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中 Z_2 是0.34、0.32或0.30。

[0108] 在根据本发明的另一实施方式中,如本文所述, Z_1 为0.05。

[0109] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中, Z_1 为0.10。

[0110] 如本文所述,公开了根据本发明的又一实施方式,其中, Z_2 为0.15。

[0111] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中, Z_2 为0.20。

[0112] 所述交联剂的非限制性实例包括有机过氧化物,例如二叔戊基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷-3、2,5-二(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷、过氧化叔丁基异丙苯、二(叔丁基)过氧化物、二枯基过氧化物、4,4-二(叔丁基过氧基)-戊酸丁酯、1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二苯甲酰(dibenzoylperoxide)、双(叔丁基过氧化物异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧基)己烷、1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷、1,1-二(叔戊基过氧基)环己烷或其任意混合物。

[0113] 在又一实施方式中,所述交联剂是过氧化物,例如,可以选自2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷-3、2,5-二(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷、二(叔丁基过氧基异丙基)苯、二枯基过氧化物、过氧化叔丁基异丙苯、二(叔丁基)过氧化物或其任意混合物。

[0114] 在又一实施方式中,所述交联剂是选自二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷-3和过氧化叔丁基异丙苯中的任意一种或其任意混合物的过氧化物。

[0115] 在另一实施方式中,所述交联剂包括过氧化物,其是二枯基过氧化物。

[0116] 在又一实施方式中,所述交联剂包括过氧化物,其为2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷-3。

[0117] 在又一实施方式中,所述交联剂包括过氧化物,其是过氧化叔丁基异丙苯。

[0118] 在一个实施方式中,所述聚合物组合物包含交联剂。

[0119] 如本文所述,公开了根据本发明的又一实施方式,其中 $B \leq B_2$ 且 B_2 为3.0,以及 $Z_1 \leq Z \leq Z_2$,其中 Z_1 为0.01。

[0120] 如本文所述,公开了又一实施方式,其中,基于所述聚合物组合物的总量(100wt%),在交联之前,所述交联剂以 Z wt%的量存在,并且 $Z_1 \leq Z \leq Z_2$,其中, Z_1 和 Z_2 各可以分别选自本文关于 Z_1 和 Z_2 给出的任意值。

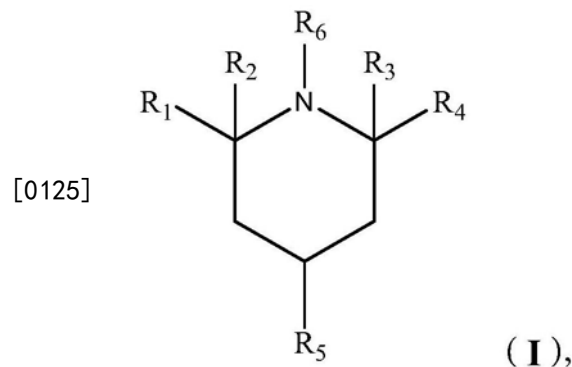
[0121] 此外,根据本发明,所述聚合物组合物包含一种或多种抗氧化剂,其中,所述一种

或多种抗氧化剂为一种或多种含氮的抗氧化剂,在交联之前,基于聚合物组合物的总量(100wt%),所述抗氧化剂以W wt%的量存在,并且, $W_1 \leq W \leq W_2$,其中, W_1 为0.005,以及 W_2 为1.0;条件是排除CAS号为152261-33-1和CAS号为193098-40-7的抗氧化剂。

[0122] 被所述条件排除的含氮的抗氧化剂在博士论文中公开,《The Effect of Crosslinking on Morphology and Electrical Properties in LDPE Intended for Power Cables》,S.Nilsson,2010,ISBN 978-91-7385-446-7。在博士论文中,“关于树形性能主要评估与LDPE-A和LDPE-B混合的一系列结构不同的抗氧化剂”。此外,CAS号为152261-33-1和193098-40-7的抗氧化剂(在博士论文中分别称为A04和A05)被描述为受阻胺光稳定型(HALS),其通过清除自由基来延缓例如聚合物的光降解(UV降解)。此外,“HALS抗氧化剂”被描述为“直到 $>NH$ 或 $>NCH_3$ 转化为硝酰基 $>NO$ 才清除自由基”,其被描述为“通过XLPE-A中的A04和A05的过氧化物消耗不足来证明”,其中“XLPE-A”是交联的低密度聚乙烯。此外,观察到需要更多的二枯基过氧化物(DCP)来交联“XLPE-B+A05”,其中“XLPE-B”是交联的LDPE,并且A05被描述为影响“含乙烯基材料中的交联机理”。此外,“在XLPE-B+A04中不能辨别相应的效应”。此外,在博士论文中的水树和电树的上下文中进一步讨论了抗氧化剂A04和A05。

[0123] 在根据本发明的另一实施方案中,公开了如本文所述的聚合物组合物,其中,所述一种或多种抗氧化剂是受阻胺光稳定剂(HALS)。

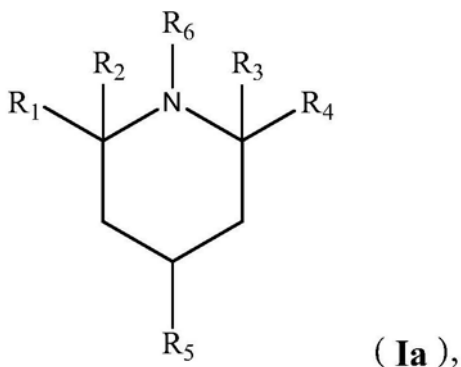
[0124] 还公开了另一实施方案,其中,所述一种或多种抗氧化剂包含至少一种根据式(I)的残基



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地为氢、 C_{1-3} 烷基, R_6 为氢、 C_{1-3} 烷基、烷氧基、烷基烷氧基(alkalkoxy)、链烷酸烷基酯基(alkylalkanoate)、链烷酸二烷基酯基或(dialkylalkanoate)或链烷二酸二烷基酯基(dialkylalkandioate),或者, R_6 为包括 C_{1-3} 烷基、烷氧基、烷基烷氧基(alkalkoxy)、链烷酸烷基酯基、链烷酸二烷基酯基或链烷二酸二烷基酯基的基团,以及 R_5 为所述抗氧化剂的剩余部分,其可以包括根据式(I)的其它残基。

[0126] 在另一实施方式中,所述一种或多种抗氧化剂包含至少一种根据式(Ia)的残基

[0127]

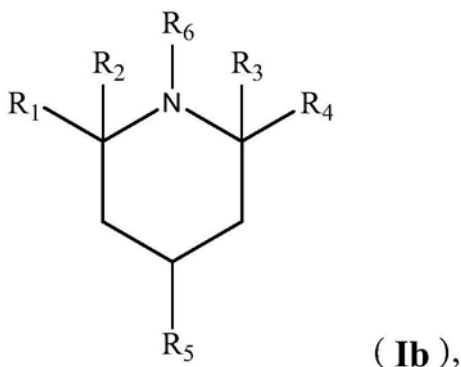


[0128] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地为氢或甲基, R_6 为氢、 C_{1-3} 烷基、烷氧基、烷基烷氧基、链烷酸烷基酯基、链烷酸二烷基酯基或链烷二酸二烷基酯基, 以及 R_5 为所述抗氧化剂的剩余部分, 其可以包含根据式 (Ia) 的其它残基。

[0129] 链烷二酸二烷基酯基 (在此称作优选基团 R_6) 包括 $-(CH_2)_{n3}-OCO-(CH_2)_{n3}-COOR_7$ 、 $-(CH_2)_{n3}-COO-(CH_2)_{n3}-COOR_7$ 、 $-(CH_2)_{n3}-OCO-(CH_2)_{n3}-OCOR_7$ 或 $-(CH_2)_{n3}-COO-(CH_2)_{n3}-OCOR_7$, 其中, R_7 为 C_{1-3} 烷基, 以及各 $n3$ 独立地为2至5, 优选2。

[0130] 在另一实施方式中, 所述一种或多种抗氧化剂包含至少一种根据式 (Ib) 的残基

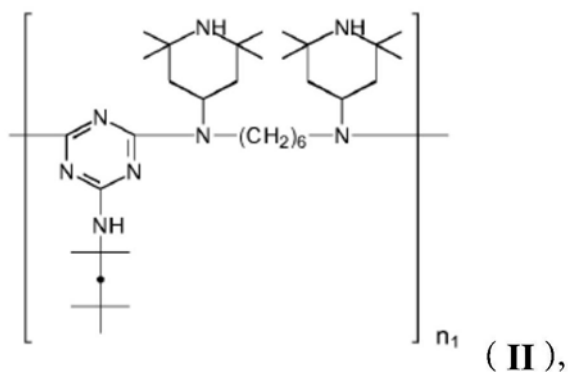
[0131]



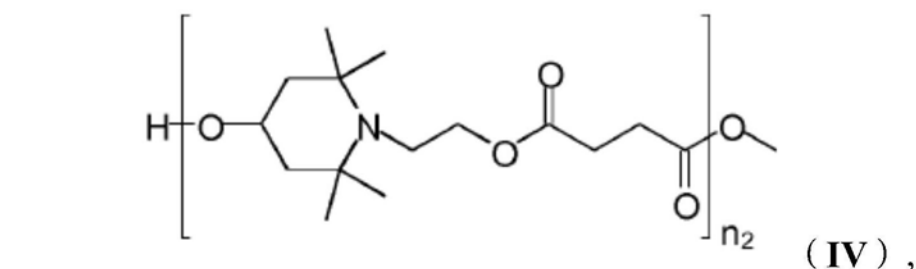
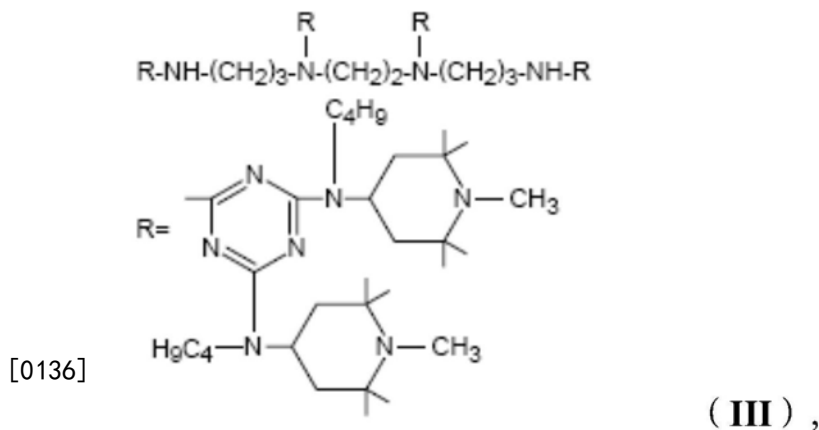
[0132] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地为氢或甲基, R_6 为氢、 C_{1-3} 烷基、烷氧基或 $-(CH_2)_{n3}-OCO-(CH_2)_{n3}-COOR_7$ 、 $-(CH_2)_{n3}-COO-(CH_2)_{n3}-COOR_7$ 、 $-(CH_2)_{n3}-OCO-(CH_2)_{n3}-OCOR_7$ 或 $-(CH_2)_{n3}-COO-(CH_2)_{n3}-OCOR_7$, 其中, R_7 为 C_{1-3} 烷基, 以及各 $n3$ 独立地为2至5, 以及 R_5 为所述抗氧化剂的剩余部分, 其可以包含根据 (Ib) 的其它残基。

[0133] 在根据本发明的另一实施方式中, 所述一种或多种抗氧化剂包含选自式 (II)、(III)、(IV) 和 (V) 中的一种或多种残基

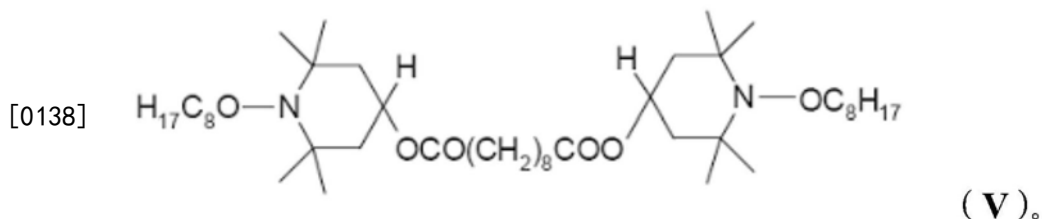
[0134]



[0135] 优选地, 其中 $n1$ 为3以上, 例如3至100或3至50。



[0137] 优选地,其中n2为6以上,例如6至100或6至50;以及



[0139] 作为一种或多种含氮的抗氧化剂的一种或多种抗氧化剂可以为“N-H型”,例如,CAS号为71878-19-8 (SABO®STAB UV 94) 的抗氧化剂。

[0140] 此外,作为一种或多种含氮的抗氧化剂的一种或多种抗氧化剂可以是“N-CH₃型”,例如CAS号为106990-43-6 (SABO®STAB UV 119) 的抗氧化剂。

[0141] 此外,所述一种或多种含氮的抗氧化剂可以为“N-R型”,例如CAS号为65447-77-0 (Tinuvin® 622) 的抗氧化剂和/或“NOR型”,例如CAS号为129757-67-1 (Tinuvin® 123) 的抗氧化剂。

[0142] 根据本发明的一种或多种含氮的抗氧化剂例如可以是CAS号为71878-19-8 (SABO®STAB UV 94)、CAS号为106990-43-6 (SABO®STAB UV 119)、CAS号为65447-77-0 (Tinuvin® 622) 和/或CAS号为129757-67-1 (Tinuvin® 123) 的抗氧化剂。

[0143] 根据本发明的一种或多种含氮的抗氧化剂例如可以是CAS号为71878-19-8 (SABO®STAB UV 94)、CAS号为106990-43-6 (SABO®STAB UV 119)、CAS号为65447-77-0 (Tinuvin® 622)、CAS号为129757-67-1 (Tinuvin® 123)、CAS号为124172-53-8 (Uvinul® 4050H) 和/或CAS号为192268-64-7 (Chimassorb® 2020) 的抗氧化剂。

[0144] 在另一实施方式中,所述一种或多种含氮的抗氧化剂可以为CAS号为71878-19-8 (SABO®STAB UV 94) 和/或CAS号为106990-43-6 (SABO®STAB UV 119) 的抗氧化剂。

- [0145] 在根据本发明的另一实施方式中,所述一种或多种含氮的抗氧化剂为CAS号为71878-19-8(SABO®STAB UV 94)的抗氧化剂。
- [0146] 在根据本发明的一个实施方式中, W_1 为0.05、0.07或0.09。
- [0147] 在根据本发明的另一实施方式中, W_1 为0.1。
- [0148] 在根据本发明的一个实施方式中, W_1 为0.12、0.14、0.16、0.18或0.20。
- [0149] 在根据本发明的另一实施方式中, W_1 为0.16。
- [0150] 在根据本发明的一个实施方式中, W_1 为0.16、0.18、0.20或0.25。
- [0151] 在根据本发明的另一实施方式中, W_1 为0.25。
- [0152] 在根据本发明的一个实施方式中, W_2 为0.9、0.8、0.7或0.6。
- [0153] 在根据本发明的另一实施方式中, W_2 为0.6。
- [0154] 在根据本发明的另一实施方式中, W_1 为0.1,以及 W_2 为0.5。
- [0155] 在一个特别优选的实施方式中, W_1 是0.005,并且 W_2 是1.0,甚至更优选 W_1 是0.05,并且 W_2 是0.60,例如 W_1 是0.1,以及 W_2 是0.50。
- [0156] 在交联之前,根据ISO 1133-1:2011,在2.16kg负荷和190°C下测定 MFR_2 。
- [0157] 在根据本发明的另一实施方式中,在交联之前,如本文所述的聚合物组合物的聚乙烯在2.16kg负载和190°C下根据方法ISO 1133-1:2011测定的熔体流动速率(MFR_2)为A g/10min且 $A \leq A_2$,其中, A_2 为10。
- [0158] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中 A_2 为5.0。
- [0159] 在又一实施方式中, A_2 是4.0。
- [0160] 如本文所述,还公开了根据本发明的实施方式,其中 A_2 是3.0。
- [0161] 如本文所述,公开了根据本发明的又一实施方式,其中, A_2 是2.7。
- [0162] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中 A_2 为2.5。
- [0163] 如本文所述,还公开了根据本发明的实施方式,其中 A_2 是2.3。
- [0164] 如本文所述,还公开了根据本发明的实施方式,其中 A_2 是2.0。
- [0165] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中 A_2 为1.7。
- [0166] 在另一实施方式中,所述聚合物组合物的聚乙烯的熔体流动速率 MFR_2 为Ag/10min,并且 $A_1 \leq A$;其中, A_1 为0.05。
- [0167] 公开了另外的实施方式,其中,聚合物组合物的聚乙烯的熔体流动速率 MFR_2 为Ag/10min,并且 $A_1 \leq A \leq A_2$;其中, A_1 和 A_2 可以分别选自本文中关于 A_1 和 A_2 给出的任意值。
- [0168] 如本文所述,还公开了根据本发明的实施方式,其中 A_1 是0.10。
- [0169] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中 A_1 为0.15。
- [0170] 如本文所述,公开了根据本发明的实施方式,其中 A_1 为0.20。
- [0171] 如本文所述,还公开了根据本发明的实施方式,其中 A_1 是0.25。
- [0172] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中 A_1 为0.30。
- [0173] 如本文所述,公开了根据本发明的实施方式,其中 A_1 为0.35。
- [0174] 如本文所述,还公开了根据本发明的实施方式,其中 A_1 是0.40。
- [0175] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中 A_1 为0.45。
- [0176] 如本文所述,公开了根据本发明的实施方式,其中 A_1 为0.50。
- [0177] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中 A_1 为0.55。

- [0178] 如本文所述,公开了根据本发明的实施方式,其中 A_1 为0.60。
- [0179] 如本文所述,还公开了根据本发明的实施方式,其中 A_1 是0.65。
- [0180] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中 A_1 为0.70。
- [0181] 如本文所述,公开了根据本发明的实施方式,其中 A_1 为0.75。
- [0182] 如本文所述,还公开了根据本发明的实施方式,其中 A_1 是0.80。
- [0183] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中 A_1 为0.85。
- [0184] 如本文所述,公开了根据本发明的实施方式,其中 A_1 为0.90。
- [0185] 在一个特别优选的实施方式中, A_1 是0.15,并且 A_2 是3.0,甚至更优选 A_1 是0.30,并且 A_2 是2.5,例如 A_1 是0.60,以及 A_2 是2.3。
- [0186] 在一个优选的实施方式中,所述聚合物组合物同时满足以下条件:
- [0187] $B_1 \leq B \leq B_2$,其中, B_1 为0.50,以及 B_2 为3.0;
- [0188] $W_1 \leq W \leq W_2$,其中, W_1 为0.005,以及 W_2 为1.0;和
- [0189] $A_1 \leq A \leq A_2$,其中, A_1 为0.15,以及 A_2 为3.0;
- [0190] 优选地
- [0191] $B_1 \leq B \leq B_2$,其中, B_1 为0.71,以及 B_2 为2.0;
- [0192] $W_1 \leq W \leq W_2$,其中, W_1 为0.05,以及 W_2 为0.60;和
- [0193] $A_1 \leq A \leq A_2$,其中, A_1 为0.30,以及 A_2 为2.5;
- [0194] 更优选地
- [0195] $B_1 \leq B \leq B_2$,其中, B_1 为0.89,以及 B_2 为1.5;
- [0196] $W_1 \leq W \leq W_2$,其中, W_1 为0.10,以及 W_2 为0.50;和
- [0197] $A_1 \leq A \leq A_2$,其中, A_1 为0.60,以及 A_2 为2.3。
- [0198] 在又一实施方式中,所述聚合物组合物还可以包含其它的一种或多种添加剂。这种其它的一种或多种添加剂包括:
- [0199] 一种或多种不饱和和低分子量化合物,例如:
- [0200] -本文提及的一种或多种交联促进剂,包括可以对交联度和/或所述聚合物组合物中的乙烯基的量存在贡献的任意给定的一种或多种特定化合物。
- [0201] -一种或多种防焦烧剂(SR),其在本文中被定义为如下化合物,如果与没有所述化合物挤出的相同聚合物组合物相比,所述化合物在使用的典型挤出温度下减少聚合物组合物挤出过程中焦烧的形成。所述防焦烧剂还可以对聚合物组合物中的乙烯基的总量存在贡献。
- [0202] 来自一种或多种不饱和和低分子量化合物,例如一种或多种交联促进剂和/或“一种或多种”防焦烧剂(SR)对所述聚合物组合物中的乙烯基的量的贡献也根据方法ASTM D6248-98测量。
- [0203] 交联促进剂可以是含有至少2个不饱和基团的化合物,例如脂肪族或芳香族化合物、酯、醚、胺或酮,其含有至少2个不饱和基团,例如氰尿酸酯、异氰尿酸酯、磷酸酯、原甲酸酯、脂肪族或芳香族醚或苯三羧酸的烯丙基酯。酯、醚、胺和酮的实例是选自二丙烯酸酯、三丙烯酸酯、四丙烯酸酯、氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、3,9-二乙烯基-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]-十一烷(DVS)、偏苯三酸三烯丙酯(TATM)或N,N',N'',N'''-六烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺(HATATA)的一般组中的化合物或其任意混合物。基于所述聚合物组合

物的重量,所述交联促进剂的加入量可以小于2.0wt%,例如小于1.5wt%,例如小于1.0wt%,例如小于0.75wt%,例如小于0.5wt%,并且其下限为,例如至少0.05wt%,例如至少0.1wt%。

[0204] 所述防焦烧剂(SR)可以是,例如芳香族 α -甲基链烯基单体的不饱和二聚物,例如2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、取代或未取代的二苯基乙烯、醌衍生物、氢醌衍生物、含单官能乙烯基的酯和醚、具有至少两个以上双键的单环烃或其混合物。例如,所述防焦烧剂可以选自2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、取代或未取代的二苯基乙烯或其混合物。

[0205] 基于所述聚合物组合物的重量,所述防焦烧剂的量可以为,例如等于或大于0.005wt%。此外,基于所述聚合物组合物的重量,所述防焦烧剂的量可以为,例如等于或大于0.01wt%,等于或大于0.03wt%,或等于或大于0.04wt%。

[0206] 此外,基于所述聚合物组合物的重量,所述防焦烧剂的量可以为,例如等于或小于2.0wt%,例如等于或小于1.5wt%。此外,基于所述聚合物组合物的重量,所述防焦烧剂的量可以为,例如等于或小于0.8wt%,等于或小于0.75wt%,等于或小于0.70wt%,或者等于或小于0.60wt%。此外,基于所述聚合物组合物的重量,所述防焦烧剂的量可以为,例如等于或小于0.55wt%,等于或小于0.50wt%,等于或小于0.45wt%,或者等于或小于0.40wt%。

[0207] 此外,基于所述聚合物组合物的重量,所述防焦烧剂的量可以为,例如等于或小于0.35wt%,例如等于或小于0.30wt%。此外,基于所述聚合物组合物的重量,所述防焦烧剂的量可以为,例如等于或小于0.25wt%,等于或小于0.20wt%,等于或小于0.15wt%,或者等于或小于0.10wt%。进一步地,基于所述聚合物组合物的重量,所述防焦烧剂的量可以为,例如等于或小于0.15wt%,或者等于或小于0.10wt%。

[0208] 此外,基于所述聚合物组合物的重量,所述防焦烧剂的量可以,例如在0.005wt%至2.0wt%的范围内,例如在0.005wt%至1.5wt%的范围内。基于所述聚合物组合物的重量,进一步示例性的范围为,例如0.01wt%至0.8wt%,0.03wt%至0.75wt%,0.03wt%至0.70wt%,或0.04wt%至0.60wt%。此外,基于所述聚合物组合物的重量,示例性的范围为,例如从0.01wt%至0.60wt%,至0.55wt%,至0.50wt%,至0.45wt%,或者,至0.40wt%,0.03wt%至0.55wt%或者,至0.50wt%、0.03wt%至0.45wt%,或者0.40wt%,或0.04wt%至0.45wt%,或者0.40wt%。

[0209] 此外,所述防焦烧剂(SR)可以,例如选自可接枝稳定的有机自由基,如在EP1699882中所述,其包括受阻胺衍生的稳定有机自由基:例如,2,2,6,6-四甲基哌啶氧基(TEMPO)的羟基衍生物,例如4-羟基-TEMPO或双TEMPO(例如,双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯),以及例如,具有至少两个硝酰基的多官能分子,其衍生自氧代-TEMPO、4-羟基-TEMPO、4-羟基-TEMPO的酯、聚合物结合的TEMPO、PROXYL、DOXYL、二叔丁基N氧基、二甲基二苯基吡咯烷-1-氧基或4-膦酰基氧基TEMPO。

[0210] 如在EP1699882中所述,基于所述聚合物组合物的重量,所述可接枝稳定的有机自由基可以以等于或大于约0.005wt%,例如,等于或大于约0.01wt%,以及等于或大于约0.03wt%的量存在。

[0211] 此外,如在EP1699882中所述,基于所述聚合物组合物的重量,所述可接枝稳定的有机自由基可以以等于或小于约20.0wt%,例如,等于或小于约10.0wt%,例如,等于或小

于约5.0wt%的量存在。

[0212] 此外,如在EP1699882中所述,基于所述聚合物组合物的重量,所述可接枝稳定的有机自由基可以在约0.005wt%和约20.0wt%之间,例如,在约0.01wt%至约10wt%之间,例如,在约0.03wt%和约5.0wt%之间的量存在。

[0213] 此外,这种其它的一种或多种添加剂包括一种或多种添加剂,例如其它的一种或多种抗氧化剂、一种或多种稳定剂和/或一种或多种加工助剂。作为其它的抗氧化剂,可以提及一种或多种空间位阻或半位阻酚、一种或多种芳香胺、一种或多种其它脂肪族空间位阻胺及其混合物。作为其它添加剂,可以提及一种或多种阻燃添加剂、一种或多种抗水树(water tree retardant)添加剂、一种或多种酸清除剂、一种或多种填料、一种或多种颜料和一种或多种电压稳定剂。

[0214] 合适的填料和/或颜料的例子包括 TiO_2 、 $CaCO_3$ 、炭黑(例如导电炭黑或“紫外黑”,即吸收紫外辐射的炭黑)、碳钙镁石、云母、高岭土、氢氧化铝(A TH)、氢氧化镁(MDH)和 SiO_2 。

[0215] 在又一实施方式中,所述聚合物组合物进一步包含填料和/或颜料。

[0216] 此外,所述填料和/或颜料可以,以例如0.01wt%至5wt%,例如0.01wt%至3wt%,或例如0.01wt%至2wt%的量包含在所述聚合物组合物中。

[0217] 所述聚合物组合物可以另外包含一种或多种其它聚合物组分,包括一种或多种不饱和聚合物和/或一种或多种非不饱和的聚合物,其中,所述一种或多种其它聚合物组分不同于所述聚乙烯。

[0218] 所述聚合物组合物可以以包括颗粒在内的任意形状和尺寸的粉末或粒料的形式提供。例如在所述聚乙烯聚合后,可以使用常规造粒设备如造粒挤出机以众所周知的方式生产粒料。例如,所述聚合物组合物可以以粒料的形式提供。

[0219] 如在本文中已经描述,公开了本发明的电缆的实施方式,其中所述一个或多个层包括由所述聚合物组合物获得的一个或多个层和由半导体组合物获得的另外的一个或多个层。

[0220] 此外,当本发明电缆的包括所述一个或多个层和所述另外的一个或多个层的两种层被交联时,当与来自包含至少一种非含氮的抗氧化剂的另外的聚合物组合物获得的其它层的交联对应的甲烷含量相比时,在交联过程中交联剂的分解导致的甲烷的含量减少QQ%,其中,QQ为10,以及甲烷的含量根据GC-分析方法测量。

[0221] 此外,当根据GC-分析方法测量时,包含含氮的抗氧化剂的一个或多个层的一个或多个层的交联剂的分解导致甲烷含量减少QQ%,同时,当根据热延伸测定方法测量时,保持了技术上期望的水平的所述层的交联度。GC-分析方法和热延伸测定方法将在“测定方法”下的实验部分进一步描述。

[0222] “另外的的一种或多种聚合物组合物”包含至少一种非含氮的抗氧化剂。除了非含氮的抗氧化剂之外,“另外的聚合物组合物”还可以包含含氮的抗氧化剂。此外,“另外的聚合物组合物”可以是在“聚合物组合物”下描述的。

[0223] 在根据本发明的实施方式中,公开了一种如本文所述的包括一个或多个层的电缆,其中,所述一个或多个层是交联的,当与来自所述“另外的聚合物组合物”的一个或多个层的交联对应的甲烷含量相比时,在交联过程中交联剂的分解导致的甲烷含量减少QQ%,其中,QQ为10,以及甲烷含量是根据GC-分析方法测量的。

[0224] 在根据本发明的另一实施方式中,公开了如本文所述的电缆,其中,QQ为10,其中,所述一个或多个层是交联的,并且当根据热延伸测定方法测量时,在 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 负荷下的热延伸伸长率小于175%。

[0225] 热延伸测定方法将在本文中的“测定方法”下的实验部分进一步描述。

[0226] 在根据本发明的另一实施方式中,QQ为15、20或25。

[0227] 如本文所述,公开了根据本发明的实施方式,其中,QQ为30。

[0228] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中,QQ为32、34、36或38。

[0229] 如本文所述,公开了根据本发明的实施方式,其中,QQ为40。

[0230] 如本文所述,公开了根据本发明的又一实施方式,其中,QQ为41、42、43、44、45或46。

[0231] 如本文所述,公开了根据本发明的一个实施方式,其中,QQ为47、48、或49。

[0232] 此外,当根据热延伸测定方法测量时,交联的所述一个或多个层在 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 的负荷下在 200°C 下的热延伸伸长率小于175%。此方法将在如上所述的本文中与交联相关的部分以及“测定方法”下的实验部分中进一步描述。

[0233] 如本文所述,公开了根据本发明的电缆的一个实施方式,其中,所述一个或多个层是交联的,并且当根据热延伸测定方法测量时,在 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 负荷下的热延伸伸长率小于175%。

[0234] 在根据本发明的另一实施方式中,在 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 负荷下的热延伸伸长率小于170%,或者小于160%。

[0235] 如本文所述,公开了根据本发明的又一实施方式,其中,在 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 负荷下的所述热延伸伸长率小于150%。

[0236] 如本文所述,公开了根据本发明的又一实施方式,其中,在 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 负荷下的所述热延伸伸长率小于140%。

[0237] 如本文所述,公开了根据本发明的又一实施方式,其中,在 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 负荷下的所述热延伸伸长率小于130%。

[0238] 如本文所述,公开了根据本发明的又一实施方式,其中,在 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 负荷下的所述热延伸伸长率小于120%,或者小于110%。

[0239] 如本文所述,公开了根据本发明的又一实施方式,其中,交联的所述一个或多个层在 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 负荷下的热延伸伸长率小于100%。

[0240] 如本文所述,公开了根据本发明的一个实施方式,其中,交联的所述一个或多个层在 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 负荷下的热延伸伸长率小于95%,或者小于90%。

[0241] 如本文所述,公开了根据本发明的又一实施方式,其中,QQ为40,以及交联的所述一个或多个层在 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 负荷下的热延伸伸长率小于110%。

[0242] 如本文所述,公开了根据本发明的又一实施方式,其中,QQ为40,交联的所述一个或多个层在 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 负荷下的热延伸伸长率小于108%。

[0243] 如本文所述,公开了根据本发明的又一实施方式,其中,QQ为40,以及交联的所述一个或多个层在 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 负荷下的热延伸伸长率小于100%。

[0244] 如本文所述,公开了根据本发明的又一实施方式,其中,QQ为40,交联的所述一个或多个层在 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 负荷下的热延伸伸长率小于90%。

[0245] 聚合物组合物的聚乙烯

[0246] 在本发明的实施方式中,如本文所述,包含在聚合物组合物中的聚乙烯包含的所述乙烯基的总量为P个乙烯基/1000个碳原子。如本文所述, $P_1 \leq P$ 或 $P_1 \leq P \leq P_2$ 。

[0247] 在一个实施方式中,所述聚乙烯包含乙烯基的总量为P个乙烯基/1000个碳原子。

[0248] 如本文所述,在根据本发明的另一实施方式中,公开了聚乙烯,其中, P_1 为0.15。

[0249] 还公开了又一实施方式,其中, P_1 是0.13、0.14、0.15、0.16、0.17、0.18或0.19。

[0250] 在又一实施方式中,公开了聚乙烯,其中 P_1 为0.20。

[0251] 如本文所述,在根据本发明的另一实施方式中,公开了聚乙烯,其中, P_1 为0.25。

[0252] 在又一实施方式中,公开了聚乙烯,其中, P_1 为0.30。

[0253] 在又一实施方式中,公开了聚乙烯,其中 P_1 为0.35。

[0254] 在又一实施方式中,公开了聚乙烯,其中, P_1 为0.40。

[0255] 在又一实施方式中,公开了聚乙烯,其中 P_1 为0.45。

[0256] 在另外的实施方式中,公开了聚乙烯,其中, P_1 是0.45、0.50、0.65或0.70。

[0257] 在又一实施方式中,公开了聚乙烯,其中, P_1 是0.65、0.70、0.75或0.80。

[0258] 在又一实施方式中,公开了聚乙烯,其中, P_1 是0.30、0.35、0.40、0.45、0.50、0.55、0.60、0.65或0.70。

[0259] 在再一实施方式中,公开了聚乙烯,其中, P_1 是0.75、0.80、0.85或0.88。

[0260] 在另一实施方式中,所述聚乙烯包含乙烯基的总量为P,其中, P_1 为0.88。

[0261] 在一个特别优选的实施方式中, P_1 是0.50,并且 P_2 是3.0,甚至更优选 P_1 是0.71,并且 P_2 是2.0,例如 P_1 是0.89,以及 P_2 是1.5。

[0262] 在一个优选的实施方式中,所述聚合物组合物同时满足以下条件:

[0263] $P_1 \leq P \leq P_2$,其中, P_1 为0.50,以及 P_2 为3.0;

[0264] $W_1 \leq W \leq W_2$,其中, W_1 为0.005,以及 W_2 为1.0;和

[0265] $A_1 \leq A \leq A_2$,其中, A_1 为0.15,以及 A_2 为3.0;

[0266] 优选地

[0267] $P_1 \leq P \leq P_2$,其中, P_1 为0.71,以及 P_2 为2.0;

[0268] $W_1 \leq W \leq W_2$,其中, W_1 为0.05,以及 W_2 为0.60;和

[0269] $A_1 \leq A \leq A_2$,其中, A_1 为0.30,以及 A_2 为2.5;

[0270] 更优选地

[0271] $P_1 \leq P \leq P_2$,其中, P_1 为0.89,以及 P_2 为1.5;

[0272] $W_1 \leq W \leq W_2$,其中, W_1 为0.10,以及 W_2 为0.50;和

[0273] $A_1 \leq A \leq A_2$,其中, A_1 为0.60,以及 A_2 为2.3。

[0274] 在该实施方式中,“乙烯基的量”是指“聚乙烯中存在的乙烯基的总量”。聚乙烯在本文中既指通过链转移剂提供不饱和度的均聚物,也指共聚物,其中不饱和度是任选地在链转移剂的存在下通过单体与至少一种多不饱和共聚单体还任选地与其它共聚单体组合一起聚合来提供的。

[0275] 在一个实施方式中,所述聚乙烯是不饱和共聚物,如本文已经提到的,其包含一种或多种多不饱和共聚单体。此外,所述不饱和共聚物中存在的所述乙烯基(P)可以源自所述多不饱和共聚单体、生产聚乙烯的方法以及任选地源自任意使用的链转移剂。

[0276] 当所述聚合物组合物的聚乙烯是包含至少一种多不饱和共聚单体的不饱和共聚物时,那么多不饱和共聚单体是直碳链,其具有至少8个碳原子和在非共轭双键之间的至少4个碳原子,其中至少一个所述非共轭双键位于末端。

[0277] 至于用于聚合物组合物的合适的聚合物材料,所述聚乙烯可以是用于示例性聚合物组合物的聚乙烯的具有如本文所定义的相关特征的任意聚合物。所述聚乙烯可以选自聚乙烯的均聚物以及聚乙烯与一种或多种共聚单体的共聚物。就分子量分布和/或共聚单体分布而言,聚乙烯可以是单峰或多峰的,这些表达具有众所周知的含义。

[0278] 在一个实施方式中,所述聚乙烯是乙烯的均聚物。

[0279] 在一个实施方式中,聚合物组合物通过包括乙烯均聚的方法获得。

[0280] 在聚合物组合物的一个示例性实施方式中,所述聚乙烯是聚乙烯与至少一种多不饱和共聚单体以及任选地与其它的一种或多种共聚单体的不饱和共聚物。

[0281] 所述聚乙烯的不饱和共聚物是乙烯的不饱和共聚物。

[0282] 在本发明的一个实施方式中,聚乙烯是单体与至少一种多不饱和共聚单体和零种、一种或多种(例如零种、一种、两种或三种)其它共聚单体的共聚物,以及,其中,在所述聚合物组合物中存在的乙烯基的总量(B)包括源自所述至少一种多不饱和共聚单体(例如二烯)的乙烯基。

[0283] 在一个示例性实施方式中,所述聚合物组合物通过包括将乙烯的不饱和共聚物与交联剂以及抗氧化剂共混的方法获得。

[0284] 所述乙烯共聚物可以是在高压聚合方法中生产的LDPE共聚物,其中,任选地在链转移剂的存在下,乙烯与至少一种多不饱和共聚单体和任选的其它一种或多种共聚单体共聚。

[0285] 存在于所述聚乙烯(例如乙烯的共聚物)中的任选的其它一种或多种共聚单体不同于“主链”单体,并且可以选自:一种或多种高级 α -烯炔,例如一种或多种 C_3 - C_{20} α -烯炔,例如5-12个碳的环状 α -烯炔或3-12个碳原子的直链或支链 α -烯炔,例如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-壬烯或1-辛烯;以及极性共聚单体。

[0286] 在一个实施方式中,直链或支链 α -烯炔是3至6个碳原子的直链或支链 α -烯炔。

[0287] 在另一实施方式中,直链 α -烯炔是丙烯。

[0288] 众所周知,例如丙烯可以用作共聚单体或链转移剂(CTA),或同时起到两种作用,由此它可以对聚乙烯中乙烯基的总量(P)存在贡献。这里,当使用可共聚的CTA(例如丙烯)时,可共聚的CTA不计算至共聚单体的含量。

[0289] 在一个示例性实施方式中,所述聚乙烯是不饱和LDPE聚合物,例如,包含至少一种为多不饱和共聚单体的共聚单体的不饱和LDPE共聚物(在此称为LDPE共聚物)。

[0290] 此外,所述多不饱和共聚单体可以是二烯,例如,含至少8个碳原子的二烯,第一碳-碳双键位于末端,第二碳-碳双键不与第一碳-碳双键共轭(第1组二烯)。示例的二烯可以选自 C_8 - C_{14} 非共轭二烯或其混合物,例如选自1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、1,13-十四碳二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、9-甲基-1,8-癸二烯或其混合物。在另一实施方式中,所述二烯(1)选自1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、1,13-十四碳二烯或其任意混合物。

[0291] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中,所述聚乙烯是单体与至少

一种多不饱和共聚单体的共聚物,其中,所述多不饱和共聚单体是具有至少8个碳原子和在非共轭双键之间的至少4个碳原子的直链碳链,其中,非共轭双键中的至少一个位于末端,例如C₈-C₁₄非共轭二烯,例如选自1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、1,13-十四碳二烯或其混合物。

[0292] 在优选的实施方式中,所述聚乙烯是乙烯和1,7-辛二烯的共聚物。

[0293] 如本文所述,公开了根据本发明的另一实施方式,其中,所述聚合物是在高压聚合工艺中生产的不饱和LDPE均聚物或共聚物,例如乙烯与一种或多种多不饱和共聚单体以及与零种、一种或多种其它共聚单体的LDPE共聚物。

[0294] 除了此处列出的二烯(1)之外或作为其替代,二烯也可以选自其他类型的多不饱和二烯(2),例如选自一种或多种具有下式的硅氧烷化合物(第(2)组二烯):

[0295] $\text{CH}_2=\text{CH}-[\text{SiR}_1\text{R}_2-\text{O}]_n-\text{SiR}_1\text{R}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$,

[0296] 其中,n=1至200,以及

[0297] R₁和R₂,可以相同或不同,选自C₁至C₄烷基和/或C₁至C₄烷氧基。

[0298] 此外,R₁和/或R₂可以为,例如,甲基、甲氧基或乙氧基。

[0299] 此外,n可以为,例如1至100,例如1至50。作为一个实例,可以提及二乙烯基硅氧烷,例如, α , ω -二乙烯基硅氧烷。

[0300] 用于所述聚乙烯示例性的不饱和共聚单体是本文定义的第(1)组的二烯。例如,所述聚乙烯可以例如是乙烯与选自1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、1,13-十四碳二烯中的至少一种二烯或其任意混合物,和任选地与其它一种或多种共聚单体的共聚物。还示例性地说明了所述聚乙烯是本文提到的不饱和LDPE共聚物。它可以包含其它共聚单体,例如一种或多种极性共聚单体、一种或多种 α -烯烃共聚单体、一种或多种非极性共聚单体或其任意混合物。

[0301] 作为极性共聚单体,可以使用含有一个或多个羟基、一个或多个烷氧基、一个或多个羰基、一个或多个羧基、一个或多个醚基或一个或多个酯基的一种或多种化合物或其混合物。

[0302] 此外,非极性共聚单体是不含一个或多个羟基、一个或多个烷氧基、一个或多个羰基、一个或多个羧基、一个或多个醚基或一个或多个酯基的一种或多种化合物。

[0303] 在另一实施方式中,使用含有一个或多个羧基和/或酯基的化合物,例如,该化合物选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙酸酯或其任意混合物。

[0304] 如果存在于所述不饱和LDPE共聚物中,例如,所述极性共聚单体可以选自丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯或乙酸乙烯酯或其混合物。此外,例如,所述极性共聚单体可以选自丙烯酸C₁至C₆烷基酯、甲基丙烯酸C₁至C₆烷基酯或乙酸乙烯酯。此外,所述极性共聚物包括乙烯与丙烯酸C₁至C₄烷基酯(如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯或丙烯酸丁酯)或乙酸乙烯酯或其任意混合物。

[0305] 本文所述聚合物组合物的聚乙烯尤其可使用任何常规聚合工艺和设备、本文所述用于提供不饱和度的常规方法和用于调节MFR₂的任何常规方法来制备,以便控制和调节工艺条件以实现聚合的聚合物的MFR₂和乙烯基数量之间的期望的平衡。本文定义的聚合物组合物的不饱和LDPE聚合物,例如不饱和LDPE共聚物,可以在高压反应器中通过自由基引发聚合(称为高压自由基聚合)来生产。可用的高压(HP)聚合和工艺条件的调节是众所周知

的,并且在文献中有所描述,并且技术人员可以容易地使用它们来提供这里描述的本发明的平衡。高压聚合可以在管式反应器或高压釜反应器中进行,例如在管式反应器中。本文描述了HP工艺的一个实施方式,用于在管式反应器中任选地将乙烯与一种或多种共聚单体(例如至少与一种或多种多不饱和共聚单体)一起聚合,以获得本文定义的LDPE均聚物或共聚物。该工艺也可以适用于其他聚合物。

[0306] 压缩:

[0307] 乙烯被进料至压缩机,主要是为了在受控的压力和温度下处理大量的乙烯。压缩机通常是活塞式压缩机或隔膜式压缩机。压缩机通常是可以串联或并联工作的一系列压缩机。最常见的是2至5个压缩步骤。回收的乙烯和共聚单体可以根据压力在可行的点加入。温度通常较低,通常在低于200°C或低于100°C。例如,所述温度可以低于200°C

[0308] 管式反应器:

[0309] 混合物被进料至管式反应器。管道的第一部分是调节进料乙烯的温度;通常的温度是150°C至170°C。然后加入自由基引发剂。作为自由基引发剂,可以使用在高温下分解成自由基的任意化合物或其混合物。可用的自由基引发剂是市售的那些引发剂。聚合反应是放热的。可以有几个通常设置有单独的注射泵的自由基引发剂注射点,例如1至5个注射点。众所周知,乙烯和任选的一种或多种共聚单体也可以在工艺中的任何时间、在管式反应器的任何区域和/或从一个或多个注射点加入。反应器通过例如水或蒸汽连续冷却。最高温度称为峰值温度,以及最低温度称为自由基引发剂温度。“最低温度”在本文中是指反应开始温度,其被称为引发温度,对于技术人员来说显而易见是“较低的”。

[0310] 合适的温度范围为80°C至350°C,压力范围为100MPa至400MPa。压力至少可以在压缩阶段和管道之后进行测量。在所有步骤中,可以在几个点测量温度。高温和高压通常会增加产量。使用本领域技术人员选择的各种温度曲线将允许控制聚合物链的结构(即长链支化和/或短链支化)、密度、MFR、粘度、分子量分布等。

[0311] 反应器通常以阀门结束。该阀门调节反应器压力并将反应混合物从反应压力减压至分离压力。

[0312] 分离:

[0313] 压力通常降低到大约10MPa到45MPa,例如到大约30MPa至45MPa。将聚合物与未反应的产品分离,例如气态产品,如单体或任选的一种或多种共聚单体,并回收大部分未反应的产品。通常从气体中除去低分子化合物,即蜡。可以进一步降低压力以回收和再循环未使用的气体产品,例如乙烯。气体通常在循环使用前被冷却和净化。

[0314] 然后,通常将获得的聚合物熔体混合并造粒。任选地,或者在一些实施方式中,添加剂可以被添加到混合器中。通过高压自由基聚合生产乙烯(共)聚合物的更多细节可在《Encyclopedia of Polymer Science and Engineering》第6卷(1986)第383-410页中找到。

[0315] 聚乙烯(例如LDPE共聚物)的MFR₂可以通过在聚合过程中使用例如链转移剂和/或通过调节反应温度或压力来调节。

[0316] 当制备本发明的LDPE共聚物时,众所周知,根据LDPE共聚物所需的碳碳双键的性质和量,乙烯基的量可以通过例如在一种或多种多不饱和共聚单体、一种或多种链转移剂或两者的存在下,使用乙烯(C₂)和多不饱和共聚单体之间的期望进料比和/或链转移剂,通

过聚合乙烯来调节。尤其WO 9308222描述了乙烯与多不饱和单体(如 α, ω -二烯)的高压自由基聚合,以增加乙烯共聚物的不饱和度。因此,未反应的一个或多个双键在通过聚合引入多不饱和共聚单体的位置向形成的聚合物链提供侧乙炔基。结果,不饱和度可以以无规共聚方式沿聚合物链均匀分布。例如,WO 9635732也描述了乙烯和某种类型的多不饱和 α, ω -二乙炔基硅氧烷的高压自由基聚合。此外,如已知的,例如丙烯可以用作链转移剂以提供双键,由此它也可以部分地与乙烯共聚。

[0317] 除了乙烯仅在链转移剂存在下聚合,替代的不饱和LDPE均聚物可以类似于本文所述的关于不饱和LDPE共聚物的工艺条件来生产。

[0318] 当根据ISO 1183-1方法A:2012在所述聚乙烯上测量时,本发明的一种示例性的聚乙烯(例如LDPE共聚物)的密度可以,例如高于 $0.860\text{g}/\text{cm}^3$ 、高于 $0.870\text{g}/\text{cm}^3$ 、高于 $0.880\text{g}/\text{cm}^3$ 、高于 $0.885\text{g}/\text{cm}^3$ 、高于 $0.890\text{g}/\text{cm}^3$ 、高于 $0.895\text{g}/\text{cm}^3$ 、高于 $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ 、高于 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 、高于 $0.910\text{g}/\text{cm}^3$ 或高于 $0.915\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0319] 当根据ISO 1183-1方法A:2012在所述聚乙烯上测量时,本发明的另一示例性的聚乙烯(例如LDPE共聚物)的密度可以,至多 $0.960\text{g}/\text{cm}^3$ 、小于 $0.955\text{g}/\text{cm}^3$ 、小于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 、小于 $0.945\text{g}/\text{cm}^3$ 、小于 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 、小于 $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ 或小于 $0.930\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0320] 在另一实施方式中,当根据ISO 1183-1方法A:2012在聚乙烯上测量时,所述密度范围为 $0.915\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.930\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0321] 此外,基于所述聚乙烯的量,聚合物组合物的所述不饱和共聚物(例如LDPE共聚物)包含一种或多种总量至多45wt%,例如0.05wt%至25wt%,或例如0.1wt%至15wt%,的共聚单体。

[0322] 示例性的聚合物组合物的聚乙烯是可交联的。

[0323] 在一个示例性实施方式中,所述聚合物组合物由至少一种聚乙烯组成。所述聚合物组合物可包含其它组分,如本文所述的添加剂,其可与载体聚合物以混合物形式加入,即所谓的母料。

[0324] 在另一实施方式中,所述聚合物组合物可包含如本文所述的聚乙烯,连同交联剂和零种、一种、两种、三种、四种、五种、六种或更多种的添加剂,并且其中,所述聚合物组合物为粒料形式。

[0325] 本发明的另一实施方式公开了一种生产如本文所述的电缆的方法。

[0326] 本发明的实施方式提供了一种电缆,其是电力电缆。

[0327] 在本发明的另一实施方式中,提供了一种电缆,其中所述电缆是可交联的或交联的,并且包括由本文所述的聚合物组合物获得的一个或多个层,例如绝缘层。

[0328] 本发明的另一实施方式提供了一种电缆,其是电力电缆。

[0329] 此外,本发明非常适用于W&C应用,其中,可交联或交联的电缆包括一层或多层,其中至少一层由本文所述的聚合物组合物获得。

[0330] 此外,还提供了本发明的另一实施方式,其中表述“由所述聚合物组合物获得”还包括特征“包含所述聚合物组合物”。

[0331] 本发明的另一实施方式提供了一种电力电缆,其包括由本文所述的聚合物组合物获得的一个或多个层,例如一个或多个绝缘层。

[0332] 提供了本发明的另一实施方式,其中,所述电缆是AC电力电缆。

[0333] 提供了本发明的又一实施方式,其中,所述电缆是DC电力电缆。

[0334] 提供了本发明的又一实施方式,其中,由所述聚合物组合物获得的电缆的至少一层可以是例如绝缘层。

[0335] 提供了本发明的另一实施方式,其中包含所述聚合物组合物的电缆的至少一层可以是例如绝缘层。

[0336] 此外,本发明的电缆可以是例如电力电缆,其包括至少以给定顺序的内部半导体层、绝缘层和外部半导体层,其中,至少所述绝缘层由本文所述的聚合物组合物获得。

[0337] 在另一实施方式中,所述绝缘层包括本文所述的聚合物组合物。

[0338] 所述电力电缆在这里是指在任何电压下工作的传输能量的电缆。施加到电力电缆的电压可以是AC、DC或瞬态(脉冲)。在一个实施方式中,所述电力电缆在高于6kV的电压下工作。

[0339] 本发明的另一实施方式公开了一种如本文所述的生产电缆的方法,该方法包括使用如本文所述的聚合物组合物。

[0340] 此外,本发明提供了一种生产本文所述电缆的方法,该方法包括以下步骤:a)形成制品,其中该方法包括本文所述的聚合物组合物。例如,所述方法可以包括至少以下步骤

[0341] a₀) 将本文所述的聚合物组合物任选地与其它一种或多种组分熔融混合,和

[0342] a) 形成由本文所述的聚合物组合物获得的电缆。

[0343] 另一实施方式公开了形成包含本文所述聚合物组合物的电缆。

[0344] “熔融混合”是众所周知的共混方法,其中,一种或多种聚合物组分在高温下混合,该高温通常高于例如聚合物组分的熔点或软化点至少20℃至25℃。

[0345] 在一个实施方式中,生产包括被一层或多层包围的导体的电缆,其中,该方法包括以下步骤:a) 在导体上涂布如本文所述聚合物组合物以形成包围导体的所述层中的至少一层。

[0346] 因此,在步骤(a)中,通过使用本文所述的聚合物组合物来涂布和获得所述一层或多层中的至少一层。

[0347] 此外,例如,这里示例性的电缆生产方法可以包括至少两个步骤:

[0348] a₀) 将本文所述的聚合物组合物任选地与其它的一种或多种组分熔融混合,然后

[0349] a) 将从步骤a₀) 获得的熔融混合物涂布到导体上以形成至少一层。

[0350] 如本文所述的聚合物组合物可以例如以粒料形式引入到该方法的步骤a₀) 中,并且在高温下进行混合,即熔融混合,该高温熔化(或软化)聚合物材料以使其能够加工。

[0351] 此外,电缆的层可以例如通过(共)挤出来涂布。如在本领域众所周知,术语“(共)挤出”在本文中是指在两层或两层以上的情况下,所述层可以在单独的步骤中挤出,或者至少两层或所有所述层可以在同一挤出步骤中共挤出。

[0352] 在一个示例性实施方式中,在聚合物组合物用于电缆生产之前,可交联聚合物组合物可以包含交联剂,由此聚乙烯、一种或多种抗氧化剂和交联剂可以通过任何常规的混合方法共混,例如在挤出机中,例如通过将交联剂加入到聚合物组合物的熔体中,以及通过将液体过氧化物、液体形式的过氧化物或溶解在溶剂中的过氧化物吸附在聚合物的固体组合物(例如其粒料)上。或者,在该实施方式中,聚乙烯和交联剂可以通过任何常规的混合方法共混。示例性的混合程序包括熔融混合,例如在挤出机中,以及液体过氧化物、液体形式

的过氧化物或溶解在溶剂中过氧化物吸附在聚合物组合物或其粒料上的。然后,将获得的组分(例如聚乙烯、一种或多种抗氧化剂和交联剂)的聚合物组合物用于制品(例如电缆)的制备过程。

[0353] 在另一实施方式中,交联剂可以在可交联制品的制备过程中例如在步骤 a_0)中加入,并且还形成聚合物组合物。如本文所述,当交联剂在制品制备过程中加入时,则如在本领域众所周知,例如,交联剂在环境温度下以液体形式或者被预热到其熔点以上,或者溶解在载体介质中加入。

[0354] 该聚合物组合物还可以包含另外的一种或多种添加剂,或者在包含所述聚合物组合物的制品的制备过程中,可以将另外的一种或多种添加剂混合到该聚合物组合物中。

[0355] 因此,例如,本发明的方法可以包括以下步骤

[0356] $-a_{00}$) 向所述步骤 a_0) 提供本文所述的所述聚合物组合物,其包含

[0357] 至少一种聚乙烯,

[0358] 交联剂,以及

[0359] 如本文所述的一种或多种含氮的抗氧化剂,

[0360] a_0) 将所述聚合物组合物任选地与另外的组分熔融混合,和

[0361] a) 将从步骤 a_0) 获得的熔融混合物涂布到导体上以形成所述一个或多个电缆层中的至少一层。

[0362] 或者,本发明的方法包括以下步骤

[0363] $-a_{00}$) 向所述步骤 a_0) 提供本文所述的所述聚合物组合物,其包含

[0364] 至少一种聚乙烯,

[0365] $-a_{00}$) 向所述聚合物组合物中加入至少一种交联剂和如本文所述的一种或多种含氮的抗氧化剂,

[0366] $-a_0$) 使如本文所述的聚合物组合物、交联剂和一种或多种含氮的抗氧化剂任选地与其它组分熔融混合,和

[0367] $-a$) 将从步骤 a_0) 获得的熔融混合物涂布到导体上以形成所述一个或多个电缆层中的至少一层。

[0368] 在示例性的方法中, a_0) 聚合物组合物的单独熔融混合在混合器或挤出机中,或者在它们的任意组合中,在高温下进行,并且如果存在交联剂,那么也低于随后使用的交联温度。在 a_0) 熔融混合之后,例如,在所述挤出机中,所得熔融混合层材料然后例如以在a) 本领域众所周知的方式在导体上(共)挤出。通常用于电缆制备的混合器和挤出机,例如单螺杆或双螺杆挤出机,适用于本发明的方法。

[0369] 该方法的示例性实施方式提供了可交联电缆(例如可交联电力电缆)的制备,其中,该方法包括进一步的步骤b) 交联由步骤a) 获得的至少一个电缆层,该电缆层包含聚合物组合物的可交联聚乙烯,其中,交联在如本文所述的交联剂(例如过氧化物)、一种或多种含氮的抗氧化剂的存在下进行。

[0370] 应该理解并且众所周知,如果需要,其它电缆层及其材料(如果存在的话)也可以同时交联。

[0371] 交联可以在交联条件下进行,通常通过在升高的温度下处理,例如在高于 140°C 的温度下,例如在高于 150°C 的温度下,例如在 160°C 至 350°C 的范围内,如在本领域众所周知,

这取决于使用的交联剂。典型地,交联温度比熔融混合步骤a0)中使用的温度高至少20℃,并且可以由技术人员估计。

[0372] 结果,获得了包含聚合物组合物的至少一个交联层的交联电缆。

[0373] 在另一个实施方式中,公开了一种聚合物组合物,其中所述乙烯基基团的总量B源自(除了源自自由基引发的聚合的乙烯基基团之外):

[0374] i) 一种或多种多不饱和共聚单体,

[0375] ii) 一种或多种链转移剂,

[0376] iii) 一种或多种不饱和和低分子量化合物,例如一种或多种交联促进剂和/或一种或多种防焦剂,或

[0377] iv) (i) 至 (iii) 的任意混合物。

[0378] 通常,“乙烯基”在本文中是指 $\text{CH}_2=\text{CH}$ -部分,其可以存在于i) 至iv) 中的任意一个中。

[0379] i) 多不饱和共聚单体和ii) 链转移剂在本文中关于聚合物组合物的聚乙烯进行了描述。

[0380] iii) 低分子量化合物(如果存在的话)可以加入到聚合物组合物中。

[0381] 此外,iii) 一种或多种低分子量化合物可以例如是交联促进剂,其也可以有助于聚合物组合物的乙烯基的所述总量B。一种或多种交联促进剂可以是例如含有至少2个不饱和基团的化合物,例如脂肪族或芳香族化合物、酯、醚或酮,其含有至少2个不饱和基团,例如氰尿酸酯、异氰尿酸酯、磷酸酯、原甲酸酯、脂肪族或芳香族醚或苯三羧酸的烯丙基酯。酯、醚、胺和酮的实例是选自二丙烯酸酯、三丙烯酸酯、四丙烯酸酯、氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、3,9-二乙烯基-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]-十一烷(DVS)、偏苯三酸三烯丙酯(TATM)或N,N,N',N',N'',N''-六烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺(HATATA)的一般组中的化合物或其任意混合物。基于所述聚合物组合物的重量,所述交联促进剂可以以小于2.0wt% 这种交联的量加入,例如小于1.5wt%,例如小于1.0wt%,例如小于0.75wt%,例如小于0.5wt%,并且其下限为,例如至少0.05wt%,例如至少0.1wt%。

[0382] 此外,iii) 一种或多种低分子量化合物可以例如是一种或多种防焦烧剂(SR),其也可以有助于聚合物组合物的乙烯基的所述总量B。

[0383] 如本文中已经描述,所述防焦烧剂(SR)可以是,例如芳香族 α -甲基链烯基单体的不饱和二聚物,例如2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、取代或未取代的二苯基乙烯、醌衍生物、氢醌衍生物、含单官能乙烯基的酯和醚、具有至少两个以上双键的单环烃或其混合物。例如,所述防焦烧剂可以选自2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、取代或未取代的二苯基乙烯或其混合物。

[0384] 基于所述聚合物组合物的重量,所述防焦烧剂的量可以为,例如等于或大于0.005wt%。此外,基于所述聚合物组合物的重量,所述防焦烧剂的量可以为,例如等于或大于0.01wt%,等于或大于0.03wt%,或等于或大于0.04wt%。

[0385] 此外,基于所述聚合物组合物的重量,所述防焦烧剂的量可以为,例如等于或小于2.0wt%,例如等于或小于1.5wt%。此外,基于所述聚合物组合物的重量,所述防焦烧剂的量可以为,例如等于或小于0.8wt%,等于或小于0.75wt%,等于或小于0.70wt%,或者等于或小于0.60wt%。此外,基于所述聚合物组合物的重量,所述防焦烧剂的量可以为,例如等

于或小于0.55wt%，等于或小于0.50wt%，等于或小于0.45wt%，或者等于或小于0.40wt%。

[0386] 此外，基于所述聚合物组合物的重量，所述防焦烧剂的量可以为，例如等于或小于0.35wt%，例如等于或小于0.30wt%。此外，基于所述聚合物组合物的重量，所述防焦烧剂的量可以为，例如等于或小于0.25wt%，等于或小于0.20wt%，等于或小于0.15wt%，或者等于或小于0.10wt%。进一步地，基于所述聚合物组合物的重量，所述防焦烧剂的量可以为，例如等于或小于0.15wt%，或者等于或小于0.10wt%。

[0387] 此外，基于所述聚合物组合物的重量，所述防焦烧剂的量可以，例如在0.005wt%至2.0wt%的范围内，例如在0.005wt%至1.5wt%的范围内。基于所述聚合物组合物的重量，进一步示例性的范围为，例如0.01wt%至0.8wt%，0.03wt%至0.75wt%，0.03wt%至0.70wt%，或0.04wt%至0.60wt%。此外，基于所述聚合物组合物的重量，示例性的范围为，例如从0.01wt%至0.60wt%，至0.55wt%，至0.50wt%，至0.45wt%，或者，至0.40wt%，0.03wt%至0.55wt%或者，至0.50wt%、0.03wt%至0.45wt%，或者0.40wt%，或0.04wt%至0.45wt%，或者0.40wt%。

[0388] 此外，如在EP1699882中所述以及如本文已经描述，防焦烧剂(SR)例如也可以选自可接枝稳定的有机自由基。

[0389] 聚合物组合物的聚乙烯可以例如是单体单元与至少一种不饱和共聚单体和零种、一种、两种或三种其它共聚单体的单元的共聚物，并且包含至少源自所述多不饱和共聚单体的乙烯基。

[0390] 此外，所述聚合物组合物的聚乙烯可包含约0.05至约0.10个乙烯基/1000个碳原子(C原子)，其源自自由基引发的聚合。

[0391] 在本发明的实施方式中，电缆还包括另外的一个或多个层，该另外的一个或多个层由半导体组合物获得。所述半导体组合物包含聚合物部分、导电部分和交联剂。

[0392] 所述聚合物部分可以例如包括极性聚乙烯，例如具有至少一种极性共聚单体的低密度聚乙烯(LDPE)共聚物。

[0393] 所述极性聚乙烯有助于导电部分(例如炭黑)的更好分散，增加粘合性并改善加工性能。此外，所述极性聚乙烯对改善电缆中的空间电荷性能的影响较小。

[0394] 所述半导体组合物的所述聚合物部分的量例如为40wt%至75wt%，例如50wt%至70wt%。

[0395] 所述聚合物部分可任选地具有不饱和度，该不饱和度可优选通过乙烯与至少一种本文定义的多不饱和共聚单体共聚和/或通过使用链转移剂(如丙烯)来提供。这种聚合物是众所周知的，例如在W093/08222、EP1695996或W02006/131266中有所描述。通常地，所述不饱和聚烯烃的双键含量大于0.1个双键/1000个碳原子。

[0396] 又一实施方式公开了一种半导体组合物，其中，所述聚合物部分是极性聚乙烯共聚物，其中，所述共聚单体选自一种或多种极性共聚单体，并且，所述极性聚乙烯共聚物可以任选地包含例如通过乙烯与至少一种多不饱和共聚单体共聚和/或例如通过使用链转移剂(例如丙烯)提供的不饱和度。

[0397] 此外，所述多不饱和共聚单体可以是二烯，例如，含至少8个碳原子的二烯，第一碳-碳双键位于末端，第二碳-碳双键不与第一碳-碳双键共轭(第1组二烯)。示例的二烯可

以选自C₈-C₁₄非共轭二烯或其混合物,例如选自1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、1,13-十四碳二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、9-甲基-1,8-癸二烯或其混合物。在另一实施方式中,所述二烯选自1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、1,13-十四碳二烯或其任意混合物。

[0398] 极性聚乙烯中含有极性基团的共聚单体单元的量5wt%至40wt%,合适的是10wt%至30wt%,更合适的是10wt%至25wt%。

[0399] 在合适的实施方式中,极性聚乙烯中的极性共聚单体的总量为1wt%至20wt%,合适地为5wt%至20wt%。

[0400] 另一实施方式公开了一种半导电组合物,其中,所述乙烯与至少极性共聚单体的所述极性聚乙烯共聚物(例如作为所述聚合物部分)中的极性共聚单体的含量不受限制,可以为所述极性聚乙烯共聚物总量的至多70wt%,例如0.5wt%至35wt%,例如1.0wt%至35wt%。

[0401] 此外,在另外的实施方式中,在乙烯与至少极性共聚单体的所述极性聚乙烯共聚物中的极性共聚单体的含量可以为至多60wt%、至多55wt%、至多50wt%、至多45wt%或至多40wt%。

[0402] 另外的实施方式公开了一种半导电组合物,其中,乙烯与至少极性共聚单体的所述极性聚乙烯共聚物中的极性共聚单体的含量可以是所述极性聚乙烯共聚物的总量的,例如0.5wt%至40wt%,例如1.0wt%至40wt%,例如2wt%至40wt%,例如3wt%至40wt%,例如4wt%至40wt%,例如5wt%至40wt%,例如2wt%至35wt%,例如3wt%至35wt%,例如4wt%至35wt%,例如5wt%至35wt%,例如0.5wt%至30wt%,例如1.0wt%至30wt%,例如2wt%至30wt%,例如3wt%至30wt%,或者例如4wt%至30wt%,例如5wt%至30wt%。

[0403] 乙烯与至少极性共聚单体的合适的LDPE共聚物是乙烯和以下单体的共聚物:

[0404] 具有1至4个碳原子的一元羧酸的乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯(EVA),

[0405] 具有1至4个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯(EMA&EMMA),

[0406] 丙烯酸丁酯(EBA),

[0407] 丙烯酸乙酯(EEA)和

[0408] 丙烯酸甲酯(EMA)。

[0409] 此外,特别合适的共聚单体是丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯。

[0410] 术语“(甲基)丙烯酸”和“(甲基)丙烯酸酯”旨在包括丙烯酸和甲基丙烯酸以及各自的“甲基丙烯酸酯”和“丙烯酸酯”。

[0411] 另一实施方式公开了一种半导电组合物,其中,所述聚合物部分是极性聚乙烯共聚物,其中,所述共聚单体选自一种或多种极性共聚单体,并且选自:

[0412] 羧酸乙烯酯,例如乙酸乙烯酯和新戊酸乙烯酯;(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯和(甲基)丙烯酸羟乙酯;烯属不饱和羧酸,例如(甲基)丙烯酸、马来酸和富马酸;(甲基)丙烯酸衍生物,例如(甲基)丙烯腈和(甲基)丙烯酰胺;乙烯基醚,例如乙烯基甲基醚和乙烯基苯基醚。

[0413] 又一实施方式公开了一种半导电组合物,其中,所述聚合物部分是极性聚乙烯共聚物,该共聚物是乙烯与一种或多种具有1至4个碳原子的一元羧酸的乙烯基酯(例如乙酸乙烯酯)或具有1至4个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸酯(例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯

酸乙酯或(甲基)丙烯酸丁酯)或其混合物的共聚物,其中,所述乙烯与至少极性共聚单体的极性聚乙烯共聚物的示例性亚组是乙烯与至少乙酸乙烯酯的极性聚乙烯共聚物、乙烯与至少丙烯酸甲酯的极性聚乙烯共聚物、乙烯与至少丙烯酸乙酯的极性聚乙烯共聚物或乙烯与至少丙烯酸丁酯的极性聚乙烯共聚物或其任意混合物。

[0414] 此外,乙烯与至少极性共聚单体的所述LDPE共聚物是乙烯与一种或多种具有1至4个碳原子的一元羧酸的乙烯基酯(例如乙酸乙烯酯)或具有1至4个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸酯(例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯或(甲基)丙烯酸丁酯),或其混合物的LDPE共聚物。乙烯与至少极性共聚单体的所述LDPE共聚物的一个示例性亚组是乙烯与至少乙酸乙烯酯的LDPE共聚物、乙烯与至少丙烯酸甲酯的LDPE共聚物、乙烯与至少丙烯酸乙酯的LDPE共聚物或乙烯与至少丙烯酸丁酯的LDPE共聚物或其任意混合物。

[0415] 作为所述聚合物部分,在所述乙烯与至少本文定义的极性共聚单体的LDPE共聚物中,极性共聚单体的含量可以是,例如,但不限于,所述LDPE共聚物总量的至多70wt%,例如0.5wt%至35wt%,例如1.0wt%至35wt%。

[0416] 在又一实施方式中,所述半导体组合物的所述聚合物部分可以是 α -烯烃的聚合物,其包括乙烯均聚物或乙烯与一种或多种共聚单体的共聚物,其选自在高压下通过自由基引发的聚合(称为高压自由基聚合)产生的支化聚乙烯均聚物或共聚物,以及众所周知的低密度聚乙烯(LDPE)共聚物,其在此称为LDPE共聚物,或者使用配位催化剂通过低压聚合生产的线性聚乙烯均聚物或共聚物,例如众所周知的线性极低密度聚乙烯(VLDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)或高密度聚乙烯(HDPE),其在本文中称为“线性聚乙烯均聚物或共聚物”,或者这些聚合物的混合物。

[0417] 所述半导体组合物的聚合物部分可以包含所述线性PE共聚物,其为例如VLDPE聚合物、LLDPE聚合物、MDPE聚合物或HDPE聚合物。它们可以使用一种或多种例如齐格勒-纳塔催化剂、包括金属茂和非金属茂的单点催化剂和铬催化剂在单一或多阶段工艺中以已知的方式生产,例如淤浆聚合、溶液聚合、气相聚合,并且在多阶段工艺的情况下,以任意组合、任意顺序来生产。线性乙烯聚合物的制备和所用的催化剂在本领域中是众所周知的,并且仅作为一个例子,参见在EP517868中描述的多阶段方法。

[0418] 用于生产所述LDPE均聚物或共聚物以及本文定义的亚组的高压聚合是聚合物领域中众所周知的技术,并且可以在管式或高压釜反应器(例如在管式反应器)中进行。高压聚合以已知的方式合适地进行,例如在80°C至350°C的温度范围和100MPa至400MPa的压力下,通常在自由基/聚合反应的引发剂存在下进行。W093/08222中给出了关于高压自由基聚合的进一步细节。高压工艺的聚合通常在1200巴至3500巴的压力和150°C至350°C的温度下进行。

[0419] 当根据ISO1133,在190°C下,21.6kg负荷进行测量时,所述半导体组合物的MFR₂₁通常可以是至少1.0g/10min,合适地至少3.0g/10min,例如至少5.0g/10min,例如至少6.0g/10min,例如至少8.0g/10min。在不存在交联剂的情况下,在所述半导体组合物上测量MFR₂₁。当如本文所定义测定时,所述半导体组合物的上限MFR₂₁不受限制,并且可以是例如至多100g/10min,例如至多80g/10min,例如至多60g/10min,例如至多50g/10min。

[0420] 根据一个实施方式,所述半导体组合物是粒料形式。术语“粒料”在本文中包括任意形状和类型的颗粒和丸粒,并且是众所周知的,并且可以使用常规的造粒设备以已知的

方式生产。

[0421] 所述导电组合物可包含其它组分,通常为添加剂,例如抗氧化剂、交联促进剂、防焦烧剂、加工助剂、填料、偶联剂、紫外线吸收剂、稳定剂、抗静电剂、成核剂、增滑剂、增塑剂、润滑剂、粘度控制剂、增粘剂、防粘连剂、表面活性剂、增量油、酸清除剂和/或金属钝化剂。

[0422] 这种抗氧化剂的实例如下,但不限于:受阻酚,如四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸酯)]甲烷;双[(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-甲基羧乙基)]硫化物、4,4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)、2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)和硫代二亚乙基双(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸酯;亚磷酸酯和亚膦酸酯,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;硫代化合物,例如硫代二丙酸二月桂酯、二肉豆蔻基硫代二丙酸酯(dimyristylthiodipropionate)和硫代二丙酸双十八烷酰酯(distearylthiodipropionate);各种硅氧烷;聚合的2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉、 n, n' -双(1,4-二甲基戊基-对苯二胺)、烷基化二苯胺、4,4'-双(α, α -脱甲基苯基)二苯胺、二苯基-对苯二胺、混合的二芳基-对苯二胺、2,2'-草酰胺基双-(乙基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、2,2'-草酰胺基双-(乙基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)和其它受阻胺降解剂或稳定剂。基于所述组合物的重量,抗氧化剂的用量可以为约0.1wt%至约5wt%。

[0423] 导电组合物可以包含另外的组分,例如添加剂。作为添加剂的其它填料的实例如下:粘土、沉淀二氧化硅和硅酸盐、气相二氧化硅、碳酸钙、磨碎的矿物和进一步的炭黑。基于所述组合物的重量,填料的用量可以为小于约0.01wt%至约50wt%。

[0424] 在另一实施方式中,所述导电组合物可包含35wt%至90wt%的聚合物部分(例如极性聚乙烯),10wt%至60wt%的包含炭黑的导电部分和0wt%至8wt%的添加剂,其中所有wt%基于每种导电组合物的总量。

[0425] 导电组合物的导电性质由包含在每种导电组合物中的导电部分导致的。导电部分在每种导电组合物中的含量至少使每种导电组合物具有导电性。此外,导电部分适当地是炭黑。

[0426] 根据期望的用途、炭黑的导电性和组合物的导电性,炭黑的量可以变化。基于每种导电组合物的重量,导电组合物包含例如10wt%至60wt%,例如10wt%至50wt%的炭黑。在其它实施方式中,基于每种导电组合物的重量,炭黑的量的下限为10wt%,例如20wt%或例如25wt%。基于每种导电组合物的重量,炭黑的量的上限为例如50wt%,例如45wt%或例如41wt%。

[0427] 又一实施方式公开了一种导电组合物,其中,炭黑的量为10wt%至60wt%,例如10wt%至50wt%,例如20wt%至45wt%,例如30wt%至40wt%,例如35wt%至40wt%。

[0428] 可以使用导电的任何炭黑。此外,当根据ASTM D3037-93测定时,炭黑的氮表面积(BET)可为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$,例如 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$,例如 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。此外,炭黑可以具有一种或多种以下性能:i)至少5nm的一次粒度,其被定义为根据ASTM D3849-95a程序D的数均粒径,ii)当根据ASTM D-1510-07测定时,碘吸附值(IAN)为至少10mg/g,例如10mg/g至300mg/g,例如30mg/g至200mg/g;和/或iii)当根据ASTM D 2414-06a测量时,DBP(邻苯二甲酸二丁酯)吸收值(=油值(oil number))为至少 $30\text{cm}^3/100\text{g}$,例如 $60\text{cm}^3/100\text{g}$ 至 $300\text{cm}^3/100\text{g}$ 。

100g,例如70cm³/100g至250cm³/100g,例如80cm³/100g至200cm³/100g,例如90cm³/100g至180cm³/100g。

[0429] 此外,炭黑可以具有一种或多种以下性能:a)至少5nm的一次粒度,其被定义为根据ASTM D3849-95a的数均粒径,b)根据ASTM D1510的碘值为至少30mg/g,c)根据ASTM D2414测量的吸油值为至少30ml/100g。合适的炭黑的非限制性实例包括炉炭黑和乙炔炭黑。一组合适的炉炭黑的一次粒度为28nm以下。平均一次粒度定义为根据ASTM D3849-95a测量的数均粒径。根据ASTM D1510,这类特别合适的炉炭黑的碘值可在60mg/g至300mg/g之间。进一步合适的是,(这一类的)吸油值在50ml/100g和225ml/100g之间,例如在50ml/100g和200ml/100g之间,并且这是根据ASTM D2414测量的。

[0430] 另一组同样合适的炉炭黑的一次粒度为大于28nm。平均一次粒度定义为根据ASTM D3849-95a测量的数均粒径。根据ASTM D1510,这类合适的炉炭黑的碘值可在30mg/g至200mg/g之间。此外,根据ASTM D2414测量的(这一类的)吸油值为,例如在80ml/100g和300ml/100g之间。

[0431] 其他合适的炭黑可以通过任何其他方法制备或者可以进一步处理。

[0432] 用于半导电电缆层的合适炭黑的合适特征在于

[0433] 它们的清洁度。因此,合适的炭黑具有根据ASTM D1506测量的小于0.2wt%的灰分含量,根据ASTM D1514测得的小于30ppm的325目筛渣,以及根据ASTM D1619测得的小于1wt%的总硫。

[0434] 炉炭黑是公认的术语,其为众所周知的在炉型反应器中生产的炭黑类型。作为炭黑、其制备方法和反应器的示例,尤其可以参考Cabot的EP629222、US4,391,789、US3,922,335和US 3,401,020。作为在ASTM D 1765-98b中描述的市售的炉炭黑级别的示例,尤其可以提及N351、N293和N550。炉炭黑通常与乙炔炭黑不同,乙炔炭黑是另一种适用于半导电组合物的炭黑类型,乙炔炭黑是在乙炔炭黑工艺中通过乙炔和不饱和烃的反应生产的,例如美国专利4,340,577中所述。

[0435] 特别地,乙炔炭黑可以具有的粒度大于20nm,例如20nm至80nm。平均一次粒度定义为根据ASTM D3849-95a测量的数均粒径。根据ASTM D1510,这类合适的乙炔炭黑的碘值可在30mg/g至300mg/g之间,例如,在30mg/g至150mg/g之间。此外,(这一类的)吸油值是,例如80ml/100g至300ml/100g,例如100ml/100g至280ml/100g,并且这是根据ASTM D2414测量的。乙炔炭黑是一个公认的术语,并且是众所周知的,例如由Denka提供。

[0436] 另一实施方式公开了一种半导电组合物,其中,所述导电部分包含或选自导电炭黑,例如具有一种或多种下列性能,例如所有下列性能的炭黑:至少5nm的一次粒度,其定义为根据ASTM D3849-95a程序D的数均粒径;当根据ASTM D-1510-07测定时,碘吸附值(IAN)为至少10mg/g,例如10mg/g至300mg/g;或者当根据ASTM D 2414-06a测量时,DBP(邻苯二甲酸二丁酯)吸收值(=油值)为至少30cm³/100g,例如,60cm³/100g至300cm³/100g。

[0437] 如本文所述,如对于包含在聚合物组合物中的任意交联剂所定义的,包含在所述半导电组合物中的交联剂对于每种单独的半导电组合物来说可以是单独和独立的。

[0438] 合适的脂肪族单官能或双官能过氧化物,以及含有芳香族基团的单官能过氧化物,包括2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3和过氧化叔丁基异丙苯。

[0439] 在本发明的另外的实施方式中,公开了如本文所述的半导电组合物,其中,交联剂包括2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3和/或过氧化叔丁基异丙苯。

[0440] 在根据本发明的另一实施方式中,交联剂包括2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3。

[0441] 在根据本发明的另一实施方案中,交联剂包括2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷。

[0442] 本发明的另一实施方式公开了如本文所述的半导电组合物,其中,交联剂包含少于0.7wt%的2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷。

[0443] 在根据本发明的另一实施方式中,交联剂包括2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷,或小于0.7wt%的2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷。

[0444] 在根据本发明的又一实施方式中,交联剂包括过氧化叔丁基异丙苯。

[0445] 根据本发明,在本发明的任何类别中,在这里公开的任何实施方式中的每个特征可以自由地与在这里公开的任何其他实施方式中的任何特征组合。

具体实施方式

[0446] 测定方法

[0447] 除非说明书或实验部分另有说明,否则下列方法用于性能测定。

[0448] 熔体流动速率

[0449] 熔体流动速率(MFR)是根据方法ISO 1133-1:2011测定,单位为g/10min。MFR是聚合物(此处为聚乙烯)或聚合物组合物的流动性和加工性能的指标。熔体流动速率越高,聚合物或聚合物组合物的粘度越低。聚乙烯的MFR在190°C下测定,可以在不同的负荷下测定,如2.16kg (MFR₂)或21.6kg (MFR₂₁)。

[0450] 密度

[0451] 根据ISO 1183-1方法A:2012,在聚合物上,即在聚乙烯上测量密度。根据ISO 17855-2:2016,样品制备通过压模完成。

[0452] 方法ASTM D3124-98和ASTM D6248-98,测定聚合物组合物或聚合物(即聚乙烯)中双键的量

[0453] 方法ASTM D6248-98应用于测定聚合物组合物和聚乙烯二者中的双键。聚合物组合物的双键的测定或者在聚乙烯上进行(以确定参数P),或者在聚合物组合物上进行(以确定参数B)。在下文的方法描述中,聚合物组合物和聚乙烯分别被称为“组合物”和“聚合物”。

[0454] 方法ASTM D3124-98和ASTM D6248-98,一方面包括基于ASTM D3124-98方法测定双键/1000碳原子的量的程序。在ASTM D3124-98方法中,基于2,3-二甲基-1,3-丁二烯给出了测定乙烯叉基/1000个碳原子的详细描述。在ASTM D6248-98方法中,分别基于1-辛烯和反式-3-己烯给出了测定乙烯基和反式-亚乙烯基/1000个碳原子的详细描述。其中所述的样品制备程序在这里已经用于测定本发明中的乙烯基/1000个碳原子和反式亚乙烯基/1000个碳原子。ASTM D6248-98方法建议可能包括ASTM D3124-98方法的溴化程序,但是关于本发明的样品没有被溴化。我们已经证明,乙烯基/1000个碳原子和反式亚乙烯基/1000个碳原子的测定可以在没有任何明显干扰的情况下进行,甚至不需要从溴化样品中减去光

谱。为了测定这两种双键的消光系数,使用了以下两种化合物:1-癸烯用于乙烯基,反式-4-癸烯用于反式亚乙烯基,按照ASTM-D6248-98中所述的程序进行,但上述提及的例外。

[0455] 通过IR光谱法分析“聚合物”的乙烯基键、乙烯叉基键和反式亚乙烯基双键的总量,并以每1000个碳原子的乙烯基键、乙烯叉基键和反式亚乙烯基键的量给出。

[0456] 此外,“组合物”的乙烯基和反式亚乙烯基双键的总量,以及来自任意使用的不饱和和低分子量化合物(iii)的双键的可能贡献,也可以通过IR光谱法进行分析,并以每1000个碳原子的乙烯基键、乙烯叉基键和反式亚乙烯基键的量给出。

[0457] 将待分析的组合物或聚合物压制厚度为0.5mm至1.0mm的薄膜。测量实际厚度。在Perkin Elmer Spectrum one上进行FT-IR分析。以 4cm^{-1} 的分辨率记录了两次扫描。

[0458] 从 980cm^{-1} 到大约 840cm^{-1} 画出基线。在约 910cm^{-1} 处测定乙烯基的峰高,在约 965cm^{-1} 处测定反式亚乙烯基的峰高。

[0459] 双键/1000个碳原子的量使用以下公式计算:

[0460] 乙烯基/1000个碳原子 = $(14 \times \text{Abs}) / (13.13 \times L \times D)$

[0461] 反式亚乙烯基/1000个碳原子 = $(14 \times \text{Abs}) / (15.14 \times L \times D)$

[0462] 其中,

[0463] Abs:吸光度(峰高)

[0464] L:以mm为单位的膜厚度

[0465] D:材料(即,“组合物”或“聚合物”)的密度(g/cm^3)

[0466] 在上述计算中,摩尔吸收率, ϵ ,即分别为13.13和15.14,通过下式确定为 $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$:

[0467] $\epsilon = \text{Abs} / (C \times L)$

[0468] 其中,Abs是定义为峰高的最大吸光度,C是浓度($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$),L是池(cell)厚度(mm)。

[0469] 另一方面,方法ASTM D3124-98和ASTM D6248-98也包括测定摩尔消光系数的程序。使用至少三种 $0.18\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的二硫化碳(CS_2)溶液,并使用摩尔消光系数的平均值。

[0470] 每1000个碳原子源自多不饱和共聚单体的乙烯基的量如下测定和计算:

[0471] 基本上使用相同的条件,即相似的峰值温度、压力和生产速率已经在相同的反应器中生产待分析的聚合物和参比聚合物,但是唯一的区别是多不饱和共聚单体被添加到待分析的聚合物中,而没有添加到参比聚合物中。如本文所述,每种聚合物的乙烯基总量通过FT-IR测量来测定。然后,假设乙烯基的基础水平,即通过该方法和由产生乙烯基的链转移剂(如果存在)形成的那些乙烯基,对于参考聚合物和待分析的聚合物是相同的,唯一的例外是在待分析的聚合物中也向反应器中加入多不饱和共聚单体。然后从待分析的聚合物中乙烯基的测量量中减去该基本水平,从而得到乙烯基的量/1000个碳原子,这是由多不饱和共聚单体产生的。

[0472] 方法ASTM D3124-98和ASTM D6248-98,包括测量不饱和和低分子量化合物(iii)(以下称为化合物)(如果存在)双键含量的校准程序

[0473] 化合物(例如说明书中示例性的交联促进剂或防焦烧剂化合物)的摩尔吸光系数可以用根据ASTM D6248-98的所述方法来测定。制备至少三种该化合物在 CS_2 (二硫化碳)中的溶液。溶液的使用浓度接近 $0.18\text{mol}/\text{l}$ 。在光程长度为0.1mm的液体池中,用FTIR对溶液进

行分析,并以 4cm^{-1} 的分辨率进行扫描。测量与化合物的不饱和部分(存在的每种碳-碳双键)相关的吸收峰的最大强度。

[0474] 使用以下公式计算每种溶液和双键类型的摩尔吸光系数(ϵ ,单位为 $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$):

[0475] $\epsilon = (1/CL) \times \text{Abs}$

[0476] C=待测量的每种碳-碳双键的浓度, mol/l

[0477] L=池厚度, mm

[0478] Abs=待测量的每种碳-碳双键峰的最大吸光度(峰高), mol/l。

[0479] 计算每种双键的摩尔吸光系数的平均值 ϵ 。

[0480] 此外,每种类型的碳-碳双键的平均摩尔吸光系数 ϵ 可用于计算参比聚合物和待分析的聚合物样品中的双键的浓度。

[0481] 电缆的制备,即电缆芯,即本发明的电缆和对比电缆

[0482] 测试聚合物组合物(即在根据本发明的电缆中包含的聚合物组合物和在对比电缆中包含的聚合物组合物)的聚合物粒料被用于在悬链式连续硫化(CCV)型的迈尔菲尔引导电缆生产线(Maillefer pilot cable line)生产10kV电缆,即电缆芯,即本发明的电缆和对比电缆。聚合物粒料包含聚乙烯、一种或多种抗氧化剂和交联剂(这里指过氧化物)。生产的电缆具有由聚合物组合物或对比聚合物组合物获得的3.4mm的标称绝缘厚度,以及1.0mm厚的内部半导体层和1.0mm厚的外部半导体层。电缆芯线的导体具有横截面为 50mm^2 的绞合铝。通过三头挤出制成电缆,即电缆芯。固化管由4个区域(Z1、Z2、Z3和Z4)组成,用于电缆挤出的每个区域的温度如下:Z1=490°C、Z2=415°C、Z3=395°C和Z4=375°C。用作内部或外部半导体材料的半导体材料,即,半导体组合物或者为“Semicon 1”、“Semicon 2”、“Semicon 3”或“Semicon 4”,条件是相同的半导体材料被用作电缆中的内部或外部半导体材料。

[0483] 当绝缘层的聚合物粒料包含过氧化叔丁基异丙苯(TBCP)或二枯基过氧化物(DCP)作为过氧化物(Pox)时,则以5.76m/min的线速度生产电缆芯,当绝缘层的聚合物粒料包含2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3(即Trigonox® 145-E85, (T145E85))作为过氧化物时,则以5.2m/min的线速度生产电缆芯。

[0484] (GC)-分析规程,即,GC分析方法

[0485] 电缆的气相色谱分析规程(即电缆芯,即本发明的电缆和对比电缆),即气相色谱分析的方法

[0486] 挥发性过氧化物分解产物(在此为甲烷(CH_4))的含量以ppm(重量)给出,并通过气相色谱法(GC)对取自包含交联的一个或多个层的电缆芯的样品(即取自根据本发明的电缆和来自对比电缆)进行测定。样品取自交联/冷却区出口处的交联和冷却电缆的电缆样品层材料。交联/冷却区的出口可以例如在硫化管的出口处,即在技术人员已知的方式执行加压冷却步骤之后。

[0487] 在电缆离开交联/冷却区后15分钟内,从电缆芯样品上切下一个重量为5克的饼形样品试样。电缆芯样品同时包括交联绝缘层和半导体层。将获得的样品放置在620ml顶部空间瓶中,该瓶具有带聚四氟乙烯密封的铝压接杯,并在120°C下热处理3小时,以平衡所述样品中存在的任意气态挥发物。然后将样品瓶中捕获的0.2ml气体注入气相色谱仪,其中,分

析需要测量的挥发物(例如甲烷)的存在和含量。分析两个样品,报告的甲烷含量值是两个分析的平均值。此处使用的仪器是Agilent GC 7890A,配备有由Plot Ultimet提供的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 柱,尺寸为 $0.53\text{mm}\times 50\text{m}$,膜厚度为 $10\mu\text{m}$ 。氦气作为载气,采用FID检测器。

[0488] 热延伸测定方法

[0489] 用于来自电缆(即电缆芯,即本发明的电缆和对比电缆)的样品的热延伸方法

[0490] 热延伸伸长率和永久变形是在取自电缆芯绝缘层中间的样品上测定的,即取自如本文“电缆芯的制备”中所述制备的根据本发明的交联电缆的一个或多个层,也取自交联的对比电缆。这些性能根据IEC 60811-507:2012测定。在热延伸试验中,测试材料的哑铃(即样品试样)装配有相当于 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 的重量。首先,用参考线标记所有样品试样。从每个样品试样的中间,画出两条参考线(每侧一条)。两条线之间的距离 L_0 为 20mm 。将样品试样放入 200°C 的烘箱中,装配有相当于 $20\text{N}/\text{cm}^2$ 的重量,15分钟后,测量热延伸伸长率如下。在 200°C 下15分钟后参考线之间的距离称为 L_1 ,并被测量。然后15分钟后的伸长率计算如下:热延伸伸长率($\%$) = $(L_1*100)/L_0 - 100$ 。随后,移除重量,并允许样品试样在 200°C 下松弛5分钟。然后,从烘箱中取出样品试样并冷却至室温。冷却后,测量两条参考线之间的距离 L_2 ,永久变形计算如下:永久变形($\%$) = $(L_2*100)/L_0 - 100$ 。

[0491] 根据IEC 60811-501:2012由电缆芯的绝缘层的中间制备哑铃,即,样品试样,并且所述样品试样具有 1mm 的厚度。

[0492] 实验部分

[0493] 实施例

[0494] 聚乙烯

[0495] 聚乙烯都是在高压管式反应器中聚合的低密度聚乙烯。

[0496] 发明实施例(Inv.Ex.) 1, Inv.Ex. 2, Inv.Ex. 7和Inv.Ex. 8, “聚合物1”的制备:具有 0.89 个乙烯基/ 1000 个碳原子(C),密度= $923.7\text{kg}/\text{m}^3$, $\text{MFR}_2=0.92\text{g}/10\text{min}$ 的聚(乙烯-共-1,7-辛二烯)聚合物),即聚合物组合物的聚乙烯,由该聚合物获得包含在本发明电缆中的聚合物组合物、一个或多个层。

[0497] 将乙烯与回收的CTA在5级预压缩机和2级超压缩机中压缩,中间冷却至初始反应压力约为 2800 巴。总压缩机生产量约为 30 吨/小时。在压缩机区域,加入约 $3.8\text{kg}/$ 小时的丙醛(PA,CAS号:123-38-6)作为链转移剂以保持 $0.92\text{g}/10\text{min}$ 的 MFR_2 。在此,还以 $89\text{kg}/\text{h}$ 的量向反应器中加入1,7-辛二烯。在内径约为 40mm 、总长度为 1200 米的前进料三区管式反应器的预热段中,将压缩的混合物加热至 162°C 。将溶于异十二烷的市售过氧化物自由基引发剂混合物以足以使放热聚合反应达到约 286°C 峰值温度的量在预热器后注入,然后冷却至约 231°C 。随后的第二和第三峰值反应温度分别为 274°C 和 248°C ,冷却温度在至 222°C 之间。反应混合物通过脚踏阀减压,冷却,从未反应的气体中分离所得的聚合物1。

[0498] Inv.Ex. 3, Inv.Ex. 4和Inv.Ex. 9, “聚合物2”的制备:具有 1.33 个乙烯基/ 1000 个C,密度= $924.3\text{kg}/\text{m}^3$, $\text{MFR}_2=0.94\text{g}/10\text{min}$ 的聚(乙烯-共-1,7-辛二烯)聚合物,即聚合物组合物的聚乙烯,由该聚合物获得包含在本发明电缆中的聚合物组合物、一个或多个层。

[0499] 将乙烯与回收的CTA在5级预压缩机和2级超压缩机中压缩,中间冷却至初始反应压力约为 2800 巴。总压缩机生产量约为 30 吨/小时。在压缩机区域,加入约 $2.3\text{kg}/$ 小时的丙醛(PA,CAS号:123-38-6)作为链转移剂以保持 $0.94\text{g}/10\text{min}$ 的 MFR_2 。在此,还以 $144\text{kg}/\text{h}$ 的量

向反应器中加入1,7-辛二烯。在内径约为40mm、总长度为1200米的前进料三区管式反应器的预热段中,将压缩的混合物加热至160℃。将溶于异十二烷的市售过氧化物自由基引发剂混合物以足以使放热聚合反应达到约274℃峰值温度的量在预热器后注入,然后冷却至约207℃。随后的第二和第三峰值反应温度分别为257℃和227℃,冷却温度在至211℃之间。反应混合物通过脚踏阀减压,冷却,从未反应的气体中分离所得的聚合物2。

[0500] Inv.Ex.5和Inv.Ex.6,“聚合物3”的制备:具有0.71个乙烯基/1000个C,密度=922.3kg/m³,MFR₂=0.68g/10min的聚(乙烯-共-1,7-辛二烯)聚合物,即聚合物组合物的聚乙烯,由该聚合物获得包含在本发明电缆中的聚合物组合物、一个或多个层。

[0501] 将乙烯与回收的CTA在5级预压缩机和2级超压缩机中压缩,中间冷却至初始反应压力约为2900巴。总压缩机生产量约为30吨/小时。在压缩机区域,加入约1.2kg/小时的丙醛(PA,CAS no:123-38-6)和约87kg丙烯/小时,一起作为链转移剂,以保持0.68g/10min的MFR₂。这里也将1,7-辛二烯以56kg/h的量加入到反应器中。在内径约为40mm、总长度为1200米的前进料三区管式反应器的预热段中,将压缩的混合物加热至164℃。将溶于异十二烷的市售过氧化物自由基引发剂混合物以足以使放热聚合反应达到约277℃峰值温度的量在预热器后注入,然后冷却至约206℃。随后的第二和第三峰值反应温度分别为270℃和249℃,冷却温度在至217℃之间。反应混合物通过脚踏阀减压,冷却,从未反应的气体中分离所得的聚合物3。

[0502] 对比实施例(Comp.Ex.)1,Comp.Ex.2and Comp.Ex.3,“聚合物4”的制备,具有0.53个乙烯基/1000个C,密度=922kg/m³,MFR₂=2g/10min的聚(乙烯-共-1,7-辛二烯)聚合物,即聚合物组合物的聚乙烯,由该聚合物获得包含在对比电缆中的聚合物组合物、一个或多个层。

[0503] 在此,聚乙烯,即聚合物4以与聚合物3相似的方式制成。

[0504] 聚合物组合物和电缆

[0505] 以实验室规模制备和比较配方(即聚合物组合物)和对比实施例,其中,使用如本文所述的聚乙烯、交联剂和本文所述的一种或多种含氮的抗氧化剂,由所述配方(即聚合物组合物)获得根据本发明的电缆中包含的一个或多个层,例如绝缘层。在“Inv.Ex.”1-8中,使用0.3%(wt)的CAS号为71878-19-8(SABO[®]STAB UV 94)的含氮的抗氧化剂。在“Comp.Ex.”1-3中,使用1.2%(wt)的CAS号为96-69-5(4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚))的非含氮的抗氧化剂。优化所述量以便与对比实施例中使用的聚合物组合物相比具有相似的性能。如本文所述的一种或多种抗氧化剂以本文所述的量加入到本发明聚合物组合物的聚乙烯和对比实施例的聚乙烯中。通过在70℃下通过将交联剂(交联剂为液体形式)散布到聚乙烯粒料上将交联剂加入到聚乙烯中。湿粒料保持在80℃,直到粒料变干。

[0506] 选择交联剂的量,即,过氧化物,用于各聚合物,即,“Inv.Ex.”1-8和“Comp.Ex.”1-3,从而实现大致相同的如通过热延伸测定方法(负载20N/cm²)测量的交联度。

[0507] 电缆的半导体组合物

[0508] EBA 17wt%是具有17wt%丙烯酸丁酯共聚单体的乙烯共聚物,并且是以高压自由基法生产的。MFR₂为7g/10min,以及密度为926kg/m³。

[0509] 将通过自由基聚合以高压工艺生产的且具有如下性能的60.2wt%的常规乙烯丙烯酸丁酯(EBA)共聚物:MFR₂为7g/10min(ISO 1133,负载2.16,190℃),丙烯酸丁酯(BA)共

聚单体含量为17wt%，密度为926kg/m³ (ASTM D792)，与0.8wt%的市售的抗氧化剂

[0510] (聚合的2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉) TMQ一起加入,以及还加入了39wt%的市售的炉炭黑,即导电组分。

[0511] 半导电组合物通过本领域的技术人员已知的装置混合。合适的混合设备包括密闭式混合机,如班伯里 (Banbury) 密闭式混合机或波尔林 (Bolling) 密闭式混合机;连续单螺杆密闭式混合机,如BUSS密闭式混合机;或连续双螺杆密闭式混合机,如Farrel密闭式混合机;或连续混合机,如Werner&Pfleiderer混合机。混合机的类型以及所选择的操作条件将对例如熔体流动、体积电阻率和表面光滑度等性能产生影响。

[0512] 用于制备实施例的半导电组合物的炭黑是市售的炉用炭黑,碘吸附值为150-170g/kg (ASTM D-1510),油吸附值为106-116ml/100g (ASTM D-2414),平均一级粒度为11-20nm (ASTM D-3849),并以粒料形式提供。

[0513] 通过在70℃下将交联剂(交联剂为液体形式)散布到粒料上将交联剂加入到半导电组合物中。湿粒料保持在60℃,直到粒料变干。

[0514] 半导电组合物,即Semicon 1,包含1wt%的作为交联剂的1,3 1,4-双(叔丁基过氧基异丙基)苯(CAS 25155-25-3);Semicon 2,包含0.7wt%的作为交联剂的2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3(CAS 1068-27-5);Semicon 3,包含0.5wt%的作为交联剂的1,3 1,4-双(叔丁基过氧基异丙基)苯(CAS 25155-25-3)和Semicon 4,包含0.5wt%作为交联剂的过氧化叔丁基异丙苯(CAS 3457-61-2)。

[0515] 使用如本文所述的聚乙烯的聚合物粒料(即所述聚合物组合物)、交联剂和抗氧化剂被用于在CCV类型的迈尔菲尔引导电缆生产线上生产10kV电缆,即电缆芯。电缆的标称绝缘厚度为3.4mm(内部半导体层厚1.0mm,外部半导体层厚1.0mm)。导体横截面是50mm²的绞合铝。通过三头挤出制成电缆。

[0516] 用作内部或外部半导体电缆层的半导电组合物或者为“Semicon 1”、“Semicon 2”、“Semicon 3”或“Semicon 4”,条件是相同的半导体材料被同时用作电缆中的内部或外部半导体层。

[0517] 当绝缘层的聚合物粒料包含作为过氧化物(Pox)的过氧化叔丁基异丙苯(TBCP)时,则以5.76m/min的线速度生产电缆芯,当绝缘层的聚合物粒料包含作为过氧化物的2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3(即Trigonox® 145-E85, (T145E85))时,则以5.2m/min的线速度生产电缆芯。详见表1和表2。

[0518] 挥发性过氧化物分解产物(此处为甲烷)的含量根据GC-分析的方法进行测量,并通过GC在重量为5克的饼形样品试样上进行测定。饼形样品试样从包含交联的一个或多个层的电缆上切下的,即从根据本发明的电缆和对比电缆上切下的。即样品试样从交联和冷却电缆的交联的一个或多个层上切下。样品试样包括绝缘层和半导体层。

[0519] 对于热延伸伸长率的测定,即热延伸测定方法,从电缆芯(即从根据本发明的交联电缆和交联的对比电缆)的绝缘层的中间取样。即厚度为1mm的测试材料的哑铃,即热延伸伸长率测定样品的哑铃,配备有对应于20N/cm²的重量。

[0520] 实施例Inv.Ex.1-6和Comp.Ex.1-2,即包括由本发明的聚合物组合物或由对比聚合物组合物获得的一个或多个层和由半导电组合物获得的另外的一个或多个层的电缆,所有如下表1所示。

[0521] 为了计算发明/对比的份额,使用在本发明和对比实施例中具有相同类型semicon配方,并且 $QQ = (1 - \text{发明/对比的份额}) * 100$ 。

[0522] 表1

	Inv. Ex. 1	Inv. Ex. 2	Inv. Ex. 3	Inv. Ex. 4	Inv. Ex. 5	Inv. Ex. 6	Comp. Ex. 1	Comp. Ex. 2
聚合物	聚合物 1	聚合物 1	聚合物 2	聚合物 2	聚合物 3	聚合物 3	聚合物 4	聚合物 4
乙烯基 (P)	0.89	0.89	1.33	1.33	0.71	0.71	0.53	0.53
MFR2 (g/10min)	0.92	0.92	0.94	0.94	0.68	0.68	2	2
绝缘层中的 AO (wt%)	0.3 SABO@STAB UV 94	0.3 SABO@STAB UV 94	0.3 SABO@STAB UV94	0.3 SABO@STAB UV 94	0.3 SABO@STAB UV 94	0.3 SABO@STAB UV 94	0.12 4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)	0.12 4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)
Pox 绝缘 (wt%)	0.4 T145E85	0.4 T145E85	0.25 TBCP	0.25 TBCP	0.6 TBCP	0.6 TBCP	1.35 DCP	1.35 DCP
Semicon	Semicon 2	Semicon 1	Semicon 2	Semicon 1	Semicon 1	Semicon 2	Semicon 1	Semicon 2
热延伸伸长率 (%)	63.5	62.9	105.5	91.5	54.2	54.5	79.9	86
甲烷 (ppm)	111	181.5	89.5	164	250	194	455	351
发明/对比的份额	0.32	0.39	0.25	0.36	0.55	0.55		
QQ (%)	68	61	75	64	45	45		

[0524] 实施例Inv.Ex.7-9和Comp.Ex.3,即包括由本发明的聚合物组合物或由对比聚合物组合物获得的一个或多个层和由半导体组合物获得的另外的一个或多个层的电缆,其中,所述半导体组合物包含少量的过氧化物含量,所有如下表2所示。

[0525] 表2

	Inv. Ex. 7	Inv. Ex. 8	Inv. Ex. 9	Comp. Ex. 3
聚合物	聚合物 1	聚合物 1	聚合物 2	聚合物 4
乙烯基 (P)	0.9	0.9	1.33	0.53
MFR2 (g/10min)	0.92	0.92	0.94	2
绝缘层中的 AO (wt%)	0.3 SABO@STAB UV 94	0.3 SABO@STAB UV 94	0.3 SABO@STAB UV 94	0.12 4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)
Pox 绝缘 (wt%)	0.4 T145E85	0.4 TBCP	0.25 TBCP	1.35 DCP
Semicon	Semicon 3	Semicon 4	Semicon 3	Semicon 3
热延伸伸长率 (%)	62.1	128	118.8	74.6
甲烷 (ppm)	149	138	118	477
发明/对比的份额	0.31	0.29	0.25	
QQ (%)	69	71	75	

[0527] 实施例显示:在一种具有由所述聚合物组合物获得的一个或多个层(例如绝缘层)的电缆中,根据本发明的电缆(其中,绝缘层是由包含如本文所述的聚乙烯、交联剂和一种

或多种抗氧化剂的聚合物组合物获得的,以及其中,所述聚合物组合物包含乙烯基的总量为 B ,以及 $B_1 \leq B$,其中 B_1 为0.12)令人惊讶地结合了性能:保持良好的交联水平(<175%的热延伸伸长率),同时当与来自具有由包含至少一种非含氮的抗氧化剂的聚合物组合物获得的一个或多个层(即绝缘层)的相应的电缆的甲烷含量相比时,形成较低水平的甲烷,即甲烷的含量减少 $QQ\%$,其中, QQ 为10。

[0528] 此外,具有由包含所述总量的乙烯基且包含如本文所述所述的一种或多种含氮的抗氧化剂的聚合物组合物获得的一个或多个层(绝缘层)的根据本发明的电缆为根据本发明的电缆提供由稳定的聚合物组合物获得的一个或多个层(即绝缘层),所述稳定的聚合物组合物意外地具有技术上期望的交联度水平,同时意外地显示相对低的甲烷水平。这是通过选择所述聚合物组合物的特征实现的,例如, B 个乙烯基/1000个碳原子, Z wt%的交联剂和 W wt%的一种或多种含氮的抗氧化剂。

[0529] 技术上期望水平的交联度确保了足够的热机械性能,例如在高温下保持尺寸稳定性。交联剂可以是例如本领域公知的过氧化物。形成的挥发性分解产物(其中主要组分通常是甲烷)的量直接取决于加入到聚合物组合物中的交联剂(例如过氧化物)的量。对于任意给定的交联剂,例如过氧化物,形成的挥发性分解产物的量还取决于交联剂的化学结构。所述相对低甲烷水平允许更短的脱气时间,或者,使脱气步骤完全多余,两种选择对于包括由聚合物组合物获得的一个或多个层(例如绝缘层)的电缆的整体生产都非常有利。

[0530] 因此,如下电缆显然是非常有利的,该电缆可以是可交联的或交联的电缆,并且包括由包括如本文所述的聚乙烯、交联剂和一种或多种含氮的抗氧化剂的聚合物组合物获得的一个或多个层(即,绝缘层)。