

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01B 3/44 (2006.01)

H01B 7/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880014295.0

[43] 公开日 2010 年 3 月 17 日

[11] 公开号 CN 101675483A

[22] 申请日 2008.3.14

[21] 申请号 200880014295.0

[30] 优先权

[32] 2007.3.15 [33] US [31] 60/894,925

[86] 国际申请 PCT/US2008/056973 2008.3.14

[87] 国际公布 WO2008/112965 英 2008.9.18

[85] 进入国家阶段日期 2009.10.30

[71] 申请人 联合碳化化学及塑料技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 罗伯特·F·伊顿

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴

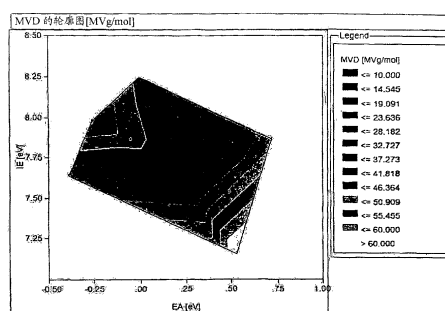
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 1 页

[54] 发明名称

具有减少的电树生成的电缆绝缘层

[57] 摘要

利用绝缘层抑制电缆中的树生长，该绝缘层包含聚烯烃聚合物和具有离域电子结构的添加剂。该添加剂可以是类胡萝卜素，类胡萝卜素类似物，类胡萝卜素衍生物，导电聚合物，或者两种或多种这些材料的组合。



1. 一种包括绝缘层的电力电缆, 其中该绝缘层包含聚烯烃聚合物和具有离域电子结构的电压稳定剂。

2. 根据权利要求 1 的电力电缆, 其中所述电压稳定剂为低聚物或者高分子量的聚合物。

3. 根据权利要求 1 的电力电缆, 其中所述电压稳定剂为类胡萝卜素, 类胡萝卜素类似物, 或者类胡萝卜素衍生物。

4. 根据权利要求 3 的电力电缆, 其中所述类胡萝卜素选自: α -胡萝卜素, β -胡萝卜素, 叶黄素, 黄体呋喃素, 番茄红素, 玉米黄质, 及岩藻黄素。

5. 根据权利要求 1 的电力电缆, 其中所述电压稳定剂为导电聚合物。

6. 根据权利要求 5 的电力电缆, 其中所述导电聚合物选自: 聚乙炔, 聚苯胺, 聚呋喃, 聚茆, 聚噻吩, 聚吡咯, 聚(3-烷基)噻吩, 聚异硫茆, 聚亚乙二氧基噻吩, 聚对苯撑乙烯, 聚(2,5-二烷氧基)对苯撑乙烯, 聚对苯撑, 聚庚二炔, 聚(3-己基)噻吩, 及其混合物。

7. 根据权利要求 1 的电力电缆, 其中所述电压稳定剂为炭黑。

8. 根据权利要求 1 的电力电缆, 其中所述聚烯烃聚合物为聚丙烯均聚物或聚乙烯均聚物。

9. 根据权利要求 1 的电力电缆, 其中所述聚烯烃聚合物为聚丙烯共聚物, 该聚丙烯共聚物包含至少约 50% 摩尔的源于丙烯的单元, 剩余的单元源于至少一种具有可达 20 个碳原子的 α -烯烃。

10. 根据权利要求 1 的电力电缆, 其中所述聚烯烃聚合物为聚乙烯共聚物, 该聚乙烯共聚物包含至少约 50% 摩尔的源于乙烯的单元, 剩余的单元源于至少一种具有可达 20 个碳原子的 α -烯烃。

11. 一种组合物, 其包含聚烯烃聚合物和具有离域电子结构的电压稳定剂。

12. 根据权利要求 11 的组合物, 其中所述电压稳定剂为类胡萝卜素, 类胡萝卜素类似物, 或者类胡萝卜素衍生物。

13. 根据权利要求 12 的组合物, 其中所述类胡萝卜素选自: α -胡萝卜素, β -胡萝卜素, 叶黄素, 黄体呋喃素, 番茄红素, 玉米黄质, 及岩藻黄素。

14. 根据权利要求 11 的组合物, 其中所述电压稳定剂为导电聚合物。

15. 根据权利要求 14 的组合物, 其中所述导电聚合物选自: 聚乙炔, 聚苯胺, 聚呋喃, 聚茆, 聚噻吩, 聚吡咯, 聚(3-烷基)噻吩, 聚异硫茆, 聚亚乙二氧基噻吩, 聚对苯撑乙烯, 聚(2,5-二烷氧基)对苯撑乙烯, 聚对苯撑, 聚庚二炔, 聚(3-己基)噻吩, 及其混合物。

16. 根据权利要求 11 的组合物, 其中所述电压稳定剂为炭黑。

17. 根据权利要求 11 的组合物, 其中所述聚烯烃聚合物为聚丙烯均聚物或聚乙烯均聚物。

18. 根据权利要求 11 的组合物, 其中所述聚烯烃聚合物为聚丙烯共聚物, 该聚丙烯共聚物包含至少约 50%摩尔的源于丙烯的单元, 剩余的单元源于至少一种具有可达 20 个碳原子的 α -烯烃。

19. 根据权利要求 11 的组合物, 其中所述聚烯烃聚合物为聚乙烯共聚物, 该聚乙烯共聚物包含至少约 50%摩尔的源于乙烯的单元, 剩余的单元源于至少一种具有可达 20 个碳原子的 α -烯烃。

20. 一种减少电树生长的方法, 包括:

采用包含电压稳定剂的组合物, 该电压稳定剂具有离域电子结构; 及用该组合物减少电树生长的量。

21. 根据权利要求 20 的方法, 其中所述电压稳定剂为类胡萝卜素, 类胡萝卜素类似物, 或者类胡萝卜素衍生物。

22. 根据权利要求 20 的方法, 其中所述电压稳定剂为导电聚合物。

具有减少的电树生成的电缆绝缘层

技术领域

本发明涉及包含聚烯烃聚合物以及具有离域电子结构的低聚物或聚合物的组合物。一方面，本发明涉及电缆和电线。另一方面，本发明涉及包括绝缘层的电力电缆。再一方面，本发明涉及其中绝缘层包括下述组合物的电力电缆，该组合物包含聚烯烃聚合物以及具有离域电子结构的低聚物或者高分子量的聚合物。

背景技术

聚合物组合物广泛用作线缆的主要绝缘材料。作为绝缘体，重要的是该组合物具有多方面的物理性能和电性能，如抗机械刺穿、耐应力开裂和绝缘失效。不幸的是，所谓“树生长(treeing)”的劣化过程妨碍了聚合物组合物在高压电缆中的有效应用。

树生长是绝缘层的较慢的渐进性劣化，其成因是电子和离子轰击绝缘层，导致具有树状外观的微通道或微管的形成，并由此得名。在高压电涌期间，由于电离(电晕)作用，树状物始于与聚合物绝缘层无关的污染物或砂眼点处。一旦树状物开始生成，其通常逐渐增长，尤其是在进一步高压电涌期间，并在某一不确定的时刻，会发生绝缘失效。

存在两种类型的树生长：(1)电树生长，及(2)水树生长。水或电化学树在存在水、特别是在低电压下形成。当不存在水时，所形成的树称作电树。

电树生长起因于令电介质分解的内部放电。高压脉冲能够产生电树。因交流电压施加于可能包含缺陷的电极/绝缘层界面而引起的故障，在商业上具有重大影响。这种情况下，会出现非常高的局部应力梯度，并且历经足够的时间会导致树的引发和生长。

降低树生成的可能性所采用的一般惯例是向聚合物组合物中引入添加剂，该添加剂通常称作“电压稳定剂”。该添加剂以不同的方式发挥作用：(1)通过化学方法俘获高能电子；(2)通过电学方法减缓放电路径生长；(3)使内部空腔的表面导电；(4)增加体积电导率以减缓场梯度；及(5)通过物理方法

干扰树的增殖。气体、油、液体、蜡抗氧剂、催化剂稳定剂和低吸湿性无机填料，均为该用途之配合剂的候选物。

据认为，电压稳定剂，如苯乙酮、茋、茋、茋、茋、o-三联苯、乙烯基茋、茋、茋、烷基茋和烷基茋，捕获并钝化电子，因而抑制树生长。然而，电压稳定剂的挥发性、迁移、低溶解度和毒性限制了其在商业上的成效。如果化合物的挥发性太大，则该化合物会迁移至表面并蒸发，从而消除了该化合物的效力。另外，若化合物是有毒的，则化合物迁移至不当场所也是问题。

已经发现硅树脂在抗树生长领域的用途是有限的。USP 3956420 公开了在 8-取代的喹啉中组合使用二茂铁和硅树脂液体，以增加聚乙烯的介电强度及其在水中的耐电压性。USP 4144202 采用含环氧基团的有机硅烷抑制乙烯聚合物组合物中的水树生长。USP 4263158 还公开了采用含碳-氮双键的有机硅烷抑制乙烯聚合物中的水树生长。

内层绝缘层中的水树生长和电树生长仍有重要的问题，因为树生长依然与绝缘失效相关。因此，仍然需要具有低毒性、低挥发性及良好的聚烯烃相容性的电压稳定剂，该电压稳定剂可以抑制或者阻滞树生长。

发明内容

在一个实施方案中，本发明涉及包括绝缘层的电力电缆，其中该绝缘层包含聚烯烃聚合物和具有离域电子结构的电压稳定剂。在另一实施方案中，本发明涉及组合物，该组合物包含聚烯烃聚合物和具有离域电子结构的电压稳定剂。在又一实施方案中，本发明涉及减少电缆中电树生长的方法。在再一实施方案中，本发明的电压稳定剂为具有离域电子结构的导电的低聚物或者高分子量的聚合物。在另一实施方案中，本发明的电压稳定剂具有低毒性、低挥发性以及与聚烯烃和相关聚合物的溶混性。在又一实施方案中，本发明涉及类胡萝卜素，类胡萝卜素类似物，类胡萝卜素衍生物，导电聚合物，炭黑，及其组合。在再一实施方案中，本发明涉及包含电压稳定剂的电力电缆，该电压稳定剂的电子亲和能为至少 0.0 eV，优选为至少 5 eV，更优选为至少 10 eV。在又一实施方案中，本发明涉及包含电压稳定剂的电力电缆，该电压稳定剂的电离能不超过 8 eV，优选不超过 5 eV，更优选不超过 3 eV。在再一实施方案中，本发明涉及包含电压稳定剂的电力电缆，该电压稳定剂的电子亲和能为至少 0.0 eV，且电离能不超过 8 eV。

附图说明

图 1 是表示摩尔电压差对绝热电子亲和能(EA 标记的坐标轴)和电离能(IE 标记的坐标轴)的相关性的轮廓图。

具体实施方式

本公开中的数值范围是近似的,因而可以包括该范围之外的数值,除非另外说明。数值范围包括自下限值至上限值(且包括二者在内)的以一个单位为增量的所有数值,只要在任何下限值和任何上限值之间存在至少两个单位的间隔。举例来说,如果组成、物理或其它性能如分子量、粘度、熔体指数等为 100~1000,意指明确地列举了所有的单值如 100、101、102 等和子范围如 100~144、155~170、197~200 等。对于包含小于 1 的数值或者包含大于 1 的分数(例如 1.1、1.5 等)的范围,一个单位在适当情况下被认为是 0.0001、0.001、0.01 或者 0.1。对于包含小于 10 的一位数数字的范围(例如 1~5),一个单位通常被认为是 0.1。这些仅是特定意图的举例,介于所举例的最低值和最高值之间的所有可能的数值组合,均视为在本公开中明确地说明了。尤其是本公开中提供了电压稳定剂相对于组合物的量的范围,以及类胡萝卜素、类胡萝卜素类似物、类胡萝卜素衍生物、炭黑或导电聚合物相对于组合物的量的范围。

“电缆”、“电力电缆”等术语意指护套或外皮内的至少一根电线或光纤。通常,电缆为两根或多根结合在一起的且通常位于同一护套或外皮内的电线或光纤。护套内的单根电线或光纤可以是裸露的、包覆的或者绝缘的。组合电缆可以包含电线和光纤二者。该电缆等可以设计用于低压、中压或高压应用。典型的电缆设计参见 USP 5246783, 6496629 和 6714707。

“聚合物”意指通过聚合相同或不同类型的单体而制备的聚合化合物。因而,通用术语聚合物包括术语均聚物(通常用于表示仅由一种类型的单体制备的聚合物),以及下面定义的术语互聚物。

“互聚物”意指通过聚合至少两种不同类型的单体而制备的聚合物。该通用术语包括通常用于表示由两种不同类型的单体制备的共聚物,以及由两种以上不同类型的单体制备的聚合物如三元共聚物、四元共聚物等。

“聚烯烃”、“PO”等术语意指源于简单烯烃的聚合物。很多聚烯烃是热塑

性的,就本发明而言,聚烯烃可以包含橡胶相。代表性的聚烯烃包括聚乙烯,聚丙烯,聚丁烯,聚异戊二烯,及其各种互聚物。

“共混物”、“聚合物共混物”等术语意指两种或多种聚合物的组合物。这类共混物可以是也可以不是混溶的。这类共混物可以是也可以不是相分离的。根据透射电子显微镜、光散射、X-射线散射及现有技术中已知的任何其它方法测定,这类共混物可以包含也可以不包含一种或多种晶畴结构。

“类胡萝卜素”意指文献中所述的700种以上的天然类胡萝卜素,及其立体和几何异构体。不含氧化了的官能团的类胡萝卜素称作“胡萝卜素”,以反映其烃本质;氧化了的胡萝卜素称作“叶黄素”。

“类胡萝卜素类似物”和“类胡萝卜素衍生物”意指来源于天然或合成类胡萝卜素的化合物或组合物。术语如类胡萝卜素类似物和类胡萝卜素衍生物通常还可以指由以非类胡萝卜素为基础但却与类胡萝卜素衍生的类似物十分相似的母体化合物合成的化合物或组合物。“衍生物”意指直接地或者通过修饰或部分取代而由另一种物质获得的化学物质。“类似物”意指与另一化合物结构相似但不必一定是异构体的化合物。通常的类似物或衍生物包括对树生长具有同等或更高的抵抗性而结构却不同于母体化合物的分子。这种类似物或衍生物可以包括但不限于酯、醚、碳酸酯、酰胺、氨基甲酸酯、磷酸酯和醚、硫酸酯、具有或没有间隔基(连接基)的苷醚。

原子或分子的“电离势”和“电离能”(E_I)意指从1摩尔孤立的气态原子或离子除去1摩尔的电子所需要的能量。电离势是原子或离子“不愿”给出电子的量度,或者是原子或离子束缚电子的“强度”的量度,电离能越大,越难以除去电子。电离势是元素反应性的指标。电离能低的元素往往是还原剂并且成盐。

“电子亲和能”意指气态的中性原子获得额外电子而形成负离子时所释放的能量。

“垂直电子亲和能”意指优化的中性分子的能量与非优化的自由基负离子的能量之间的能量差。

“绝热电子亲和能”意指优化的中性分子的能量与优化的自由基负离子的能量之间的差异。

在一个实施方案中,本发明涉及包含聚烯烃聚合物和具有离域电子结构的电压稳定剂的组合物,所述电压稳定剂充当抗树生长剂。低毒性、低挥发

性和良好的聚烯烃相容性的电压稳定剂可用于本发明。低聚物与具有高分子量和离域电子结构的聚合物可用作本发明中的电压稳定剂，并且包括但不限于类胡萝卜素、类胡萝卜素类似物、类胡萝卜素衍生物、导电聚合物、炭黑及其组合。

低聚物和高分子量的聚合物的数均分子量(M_n)通常为至少 10000，优选为至少 20000，更优选为至少 60000。代表性的是，所述低聚物和聚合物的 M_n 不超过 250000，优选 M_n 不超过 100000，更优选 M_n 不超过 80000。

类胡萝卜素:

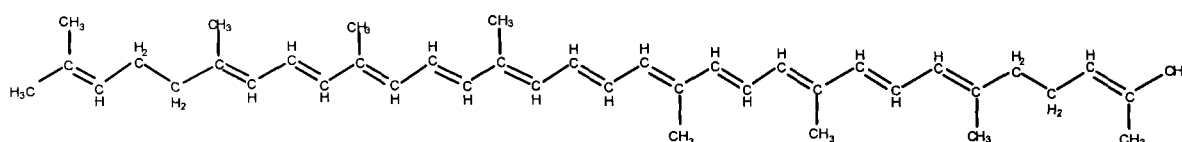
类胡萝卜素是由植物、酵母和微藻类产生的一类天然色素。现如今，不包括 Z 和 E 异构体在内，已记载的该类色素的相关化合物的数目超过了 700 种。所有类胡萝卜素共有共同的化学特征，如类萜结构，形成发色团的长多烯链，及中央双键四周的近似对称性。两个 C_{20} 焦磷酸香叶基香叶酯分子尾尾相连，得到母体的 C_{40} 碳骨架。

具有手性中心的类胡萝卜素可以 R(右)或 S(左)构型存在。举例来说，虾青素(在 3 和 3' 碳上具有 2 个手性中心)可以 4 种可能的立体异构体存在: 3S,3'S; 3R,3'S 和 3S,3'R(内消旋型); 或者 3R,3'R。各立体异构体的相对比例会因天然来源而变化。

任何类胡萝卜素、类胡萝卜素类似物或者类胡萝卜素衍生物均可用于本发明，其包括但不限于百合黄素，海葵赤素，金盏花黄质，异黄素，虾红素，虾青素，红木素，斑蝥黄素，辣椒红素， β -隐黄素， α -胡萝卜素， β -胡萝卜素， ϵ -胡萝卜素，海胆烯酮， γ -胡萝卜素， ζ -胡萝卜素，斑蝥黄素，辣椒红素，辣椒玉红素，绿茵烯， α -隐黄素，藏花酸，藏花酸半醛，藏花素，甲壳黄素，隐辣椒质，梳黄质，(2R,2'R,6R,6'R)-2,2'-二[(E)-4-羟基-3-甲基-2-丁烯基]- ϵ,ϵ -胡萝卜素(decaprenoxanthin)，硅藻黄质，7,8-二脱水虾青素，硅甲藻黄素，花菱草黄素，花菱草黄酮，屈曲黄素，岩藻黄素，岩藻黄醇，赅赞黄素，3-羟基-7,8-二脱氢-7',8'-二氢-7'-apo- β -胡萝卜素-4,8'-二酮(hopkinsiaxanthin)，1'-羟基-1-甲氧基-3,4-二脱氢-1,2,1',2',7',8'-六氢- ψ,ψ -胡萝卜素-2-酮(hydroxyspheriodenone)，异岩藻黄素，异海绵烯(isorenieratene)，莴苣黄素，绿藻黄素，叶黄素，黄体呋喃素，番茄红素，十氢番茄红素，番茄黄素，新黄质，新色素，链孢霉素，羟基链孢霉素，2-(4-羟基-3-甲基-2-丁烯

基)-7',8',11',12'-四氢- ϵ,ψ -胡萝卜素(nonaprenoxanthin), 奥氏酮(okenone), 颤藻黄素, 3,5-二羟基-6,7-二脱氢-5,6,7',8'-四氢-7'-apo- β -胡萝卜素-8'-酮(paracentrone), 扇贝醇酮, 梳黄质(pecteneoxanthin)新黄质, 多甲藻素, 草分枝杆菌叶黄素, 3-羟基-2,3-二脱氢- β,β -胡萝卜素-4,4'-二酮(phoeniconone dehydroadonirubin), β,ϵ -胡萝卜素-4-酮(phoenicopterone), 八氢番茄红素, 六氢番茄红素, 5,6-环氧-3,3'-二羟基-7',8'-二脱氢-5,6-二氢-12',13',20'-三降- β,β -胡萝卜素-19,11-交酯(pyrrhoxanthin), 玫红品, 玫红品葡糖苷, 13-顺式-1,2-二氢- ψ,ψ -胡萝卜素-1,20-二醇(rhodopinol warmingol), 紫松果黄素, 紫茵红醇, 玉红黄酮(rubixanthone), 腐菌黄素, 半- α -胡萝卜素, 半- β -胡萝卜素, 7',8'-二氢-7'-apo- β -胡萝卜素-8'-酮(sintaxanthin), 管藻素, 管藻黄素, 球形红极毛杆菌烯, 球形红极毛杆菌酮, 螺菌黄质, 福橘黄素, 酵母素(torulene), 圆红酵母醛, 圆红酵母素, 圆红酵母素甲基酯, uriolide, 乙酸 uriolide, 无隔藻黄素, 莖菜黄质, 叶黄素, 玉米黄质 β -二葡糖苷, α -玉米胡萝卜素, 及玉米黄质。另外, 本发明还包括这些分子产生羟基-、甲氧基-、氧代基-、环氧基-、羧基-或醛官能团, 或者糖苷酯或硫酸酯的衍生物。

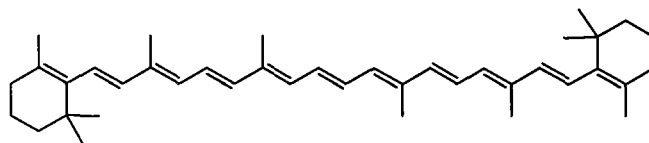
所有类胡萝卜素均可以通过(i)氢化、(ii)脱氢、(iii)环化、(iv)氧化或这些方法的组合, 由具有共轭双键中央长链的无环 $C_{40}H_{56}$ 前体结构(下面的式 I)规范地得到。



式 I

这类物质还包括通过碳骨架(I)的某些重排或者通过(外形上)去除该结构的一部分而得到的一些化合物。类胡萝卜素、类胡萝卜素类似物和类胡萝卜素衍生物可通过化学合成法制备。

有两种常用的全合成 β -胡萝卜素(式 II)的工业方法。第一种方法是 Badische Anilin- & Soda-Fabrik(BASF)开发的, 该方法基于 Wittig 反应。第二种方法基于 Grignard 反应, 是 Hoffman-La Roche 由 Inhoffen 等人的原始合成物完善得到的。二者均为对称合成: BASF 合成是 $C_{20}+C_{20}$, 而 Hoffman-La Roche 合成为 $C_{19}+C_2+C_{19}$ 。



式 II

类胡萝卜素也可以利用重组 DNA 技术制备。USP 6969595 公开了能够产生各种类胡萝卜素化合物的重组生物体的制备方法。类胡萝卜素化合物的生物合成中所涉及的基因可以表达在这样的微生物中,该微生物能够采用一个碳的培养基作为唯一的能量来源。这种微生物称作 C1 代谢者。C1 代谢者包括但不限于甲基营养菌和/或甲烷氧化菌。宿主微生物可以是任何 C1 代谢者,包括那些能够合成异戊烯焦磷酸(IPP)——很多类胡萝卜素的前体的 C1 代谢者在内。

某些类胡萝卜素可从商业上得到。例如,虾青素、 β -胡萝卜素、番茄红素和叶黄素可得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO)。合成的虾青素,由大的制造商如 Hoffmann-LaRoche AG、Buckton Scott(USA)或 BASF AG 制造,并以非酯化的游离虾青素的规定几何异构体混合物(即 1:2:1 的立体异构体混合物[3S,3'S; 3R,3'S, 3'R,3S(内消旋); 3R,3'R])的形式提供。

花青素,其为具有离域电子结构的低聚物,同样可以用于本发明。花青素的实例包括但不限于花色苷,花青素(cyaniding),花翠素,5,3'-二-O-花翠素(europinidin),3',4',5,7-四羟花色苷(luteolinidin),天竺葵色素,锦葵色素,芍药花青素,牵牛花色素,及长春花色素(rosinidin)。

导电聚合物:

导电聚合物也可以用作本发明的抗树生长剂。导电聚合物为共轭聚合物,即具有扩展性 p-轨道体系的有机化合物,通过该扩展性 p-轨道体系,电子可由聚合物的一端传递至另一端。导电聚合物通过化学和/或电化学方法进行 p-和/或 n-氧化还原掺杂。导电聚合物具有沿其骨架传播的 π -共轭电子并且在掺杂之后含有离域电子结构。p-掺杂涉及 π -体系的部分氧化,而 n-掺杂涉及 π -体系的部分还原。聚苯胺通过大量的质子酸掺杂。这些材料的电导率可通过聚合物骨架的化学变换、通过掺杂剂的特性、通过掺杂程度及通过与其它聚合物的共混而调整。另外,聚合材料重量轻、易于加工且是可变形的。

导电聚合物内的可移动离子能够降低聚合物绝缘体的绝缘性能。可以使用具有离域电子结构且无可移动离子的导电聚合物。可使用的导电聚合物包

包括但不限于聚乙炔, 聚苯胺, 聚呋喃, 聚蒽, 聚噻吩, 聚(3-烷基噻吩), 聚吡咯, 聚亚芳基化合物, 聚亚乙二氧基噻吩, 聚苯, 聚(双噻吩亚苯基), 聚(3-己基噻吩), 聚庚二炔, 聚芳杂环乙烯, 聚异硫茛, 聚甲基吡咯, 聚萘, 聚对亚苯基, 聚对苯硫醚, 梯形聚对亚苯基, 聚亚芳基乙烯, 聚亚芳基乙炔, 聚亚苯基乙烯, 烷基取代的聚对亚苯基乙烯, 聚(2,5-二烷氧基)对亚苯基乙烯, 聚苯醚, 聚对苯撑乙烯, 聚苯硫醚, 聚亚苯基乙烯, 聚噻吩乙烯, 这些聚合物的各种衍生物, 这些聚合物的有机金属衍生物, 这些聚合物的无机衍生物, 或嵌段共聚物。可以使用的其它导电聚合物参见 Tede A. Skotheim, Ronald L. Elsenbaumer, John R. Reynolds, Marcel Dekker 的 Handbook of Conducting Polymers; 2nd Rev & Ex edition (Nov. 1, 1997)。在本发明中还可以使用可溶性导电聚合物。另外, 也可以使用易于分散的可溶性导电聚合物, 参见 Gorman 等人的 J. Am. Chem. Soc., 1993, 115:1397-1409。

其它实例包括但不限于聚合物粘合剂如聚(苯乙烯), 聚(氯乙烯), 聚(3-溴苯甲酸乙烯酯), 聚(甲基丙烯酸甲酯), 聚(甲基丙烯酸正丙酯), 聚(甲基丙烯酸异丁酯), 聚(甲基丙烯酸 1-己基酯), 聚(甲基丙烯酸苄酯), 双酚-A 聚碳酸酯, 双酚-Z 聚碳酸酯, 聚丙烯酸酯, 聚(乙烯基丁缩醛), 聚砒, 聚磷腈, 聚硅氧烷, 聚酰胺尼龙, 聚氨酯, 溶胶凝胶硅倍半氧烷, 及苯氧基树脂。

高分子量的导电聚合物的 M_n 通常为至少 2000, 优选至少 10000, 更优选至少 20000。通常, 低聚物和聚合物的 M_n 不超过 750000, 优选 M_n 不超过 500000, 更优选 M_n 不超过 250000。

导电聚合物的合成是众所周知的并且有记载。例如, 噻吩单体的聚合记载在例如 USP 5300575 中, 苯胺单体的聚合记载在例如 USP 5798170 中。

导电聚合物可在可溶性酸的存在下, 通过氧化性聚合一种或多种单体来制备。该可溶性酸可以是聚合物酸或非聚合物酸。聚合通常在均质溶液中进行, 优选在均质水溶液中进行。获得导电聚合物的聚合反应在水和有机溶剂的乳液中进行。一般地, 存在一些水是为了使氧化剂和/或催化剂获得足够的溶解性。可以使用诸如过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾等氧化剂。也可以存在诸如氯化铁或硫酸铁等催化剂。所得聚合产物将是掺杂的导电聚合物的溶液、分散体或乳液。

某些导电聚合物可由商业来源得到。聚吡咯和非聚合物的有机酸阴离子的水分散体可得自 Sigma-Aldrich (St. Louis, Mo.)。聚(2,3-亚乙二氧基噻吩)

的水分散体可得自 H. C. Starck, GmbH(Leverkusen, Germany)。掺杂的聚苯胺的水分散体和非水分散体以及掺杂的聚苯胺固体可得自 Covion Organic Semiconductors GmbH (Frankfurt, Germany) 或 Ormecon (Ambersbek, Germany)。

在本发明中也可以使用具有离域电子结构的高分子量材料——炭黑。在本发明中可使用二维的石墨炭黑颗粒。不搭接并且电绝缘的单个炭黑石墨颗粒，充当树生长中所涉及的高能电子的离域电子吸收源。

依据制造情况，炭黑表面具有不同程度的化学吸附的氧复合物(即羧基、醌基、内酯基、酚基及其它基团)。本发明中可以使用任何炭黑，包括但不限于表面积(氮表面积，NSA，ASTM D6556)为 200~1000 m²/g 的炭黑。可以使用得自 Dow Chemical Company 的 Carbon Black Feedstock 制备炭黑。炭黑可以从商业上得到，例如可以得自 Columbian Chemical Company, Atlanta, Ga。

电子亲和能和电离性能：

在一些实施方案中，本发明的电压稳定剂可具有至少 0.0 eV 的电子亲和能，优选至少 5 eV 的电子亲和能，更优选至少 10 eV 的电子亲和能。

在另一实施方案中，本发明的电压稳定剂可具有不超过 8 eV 的电离能，优选不超过 5 eV 的电离能，更优选不超过 3 eV 的电离能。

在又一实施方案中，本发明的电压稳定剂可具有至少 0.0 eV 的电子亲和能，优选至少 5 eV 的电子亲和能，更优选至少 10 eV 的电子亲和能；并且具有不超过 8 eV 的电离能，优选不超过 5 eV 的电离能，更优选不超过 3 eV 的电离能。

聚烯烃：

用于本发明的聚烯烃可以采用常规的聚烯烃聚合技术如 Ziegler-Natta、金属茂或几何限定催化方法制备。优选聚烯烃如此制备，即在溶液聚合、淤浆聚合或气相聚合法中，协同采用单-或双-环戊二烯基、茚基或芴基过渡金属(优选 4 族)催化剂或者几何限定催化剂(CGC)与活性剂。催化剂优选为单-环戊二烯基、单-茚基或单-芴基 CGC。优选溶液法。USP 5064802、WO 93/19104 和 WO 95/00526 公开了几何限定金属络合物及其制备方法。在 WO 95/14024 和 WO 98/49212 中教导了含不同取代茚基的金属络合物。

一般地,聚合可以在 Ziegler-Natta 或 Kaminsky-Sinn 型聚合反应领域公知的条件下进行,即在 0~250°C、优选 30~200°C 的温度下,以及常压至 10000 个大气压(1013 兆帕(MPa))的压力下进行。如果需要,可以采用悬浮液、溶液、淤浆、气相、固态粉末聚合法或其它方法的条件。催化剂可以是负载型或非负载型,载体的组成可以广泛地变化。氧化硅、氧化铝或聚合物(尤其是聚四氟乙烯或聚烯烃)为代表性的载体,且在气相聚合法中使用催化剂时优选采用载体。载体的用量优选足以提供范围为 1:100000 至 1:10,更优选范围为 1:50000 至 1:20,最优选范围为 1:10000 至 1:30 的催化剂(基于金属)与载体的重量比。在大多数聚合反应中,催化剂与所采用的可聚合的化合物的摩尔比为 10^{-12} :1 至 10^{-1} :1,更优选为 10^{-9} :1 至 10^{-5} :1。

惰性液体充当适合聚合的溶剂。其实例包括直链和支链烃如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷及其混合物,环状和脂环族烃如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷及其混合物,全氟化的烃如全氟化的 C₄₋₁₀ 烷烃,以及芳族和烷基取代的芳族化合物如苯、甲苯、二甲苯和乙苯。

用于介质(3~60 kv)和高压(>60 kv)绝缘体的聚烯烃于高压反应器中制备,该反应器在结构设计方面通常为管式反应器或高压釜。聚烯烃聚合物可包含至少一种熔体指数(MI, I₂)为 0.1 至约 50 克/10 分钟(g/10min)且密度为 0.85~0.95 克/立方厘米(g/cc)的树脂或其共混物。典型的聚烯烃包括高压低密度聚乙烯,高密度聚乙烯,线性低密度聚乙烯金属茂线性低密度聚乙烯,及几何限定催化剂(CGC)乙烯聚合物。密度是根据 ASTM D-792 测量的,熔体指数是根据 ASTM D-1238 (190°C/2.16kg)测量的。

在另一实施方案中,聚烯烃聚合物包括但不限于乙烯和不饱和酯的共聚物,按共聚物的重量计,酯含量为至少约 5 wt%。酯含量通常可高达 80 wt%,在该水平上,主要的单体为酯。

在再一实施方案中,酯含量的范围为 10 至约 40 wt%。该重量百分数基于共聚物的总重量。不饱和酯的实例为乙烯基酯及丙烯酸和甲基丙烯酸酯。乙烯/不饱和酯共聚物通常是通过常规的高压法制备的。共聚物的密度范围可以为约 0.900~0.990 g/cc。在又一实施方案中,共聚物的密度范围可以为 0.920~0.950 g/cc。共聚物的熔体指数范围可以为约 1 至约 100 g/10 min。在再一实施方案中,共聚物的熔体指数范围可以为约 5 至约 50 g/10 min。

所述酯可具有 4 至约 20 个碳原子,优选 4 至约 7 个碳原子。乙烯基酯

的实例为：乙酸乙烯酯，丁酸乙烯酯，新戊酸乙烯酯，新壬酸乙烯酯，新癸酸乙烯酯，及2-乙基己酸乙烯酯。丙烯酸和甲基丙烯酸酯的实例为：丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸叔丁酯，丙烯酸正丁酯，丙烯酸异丙酯，丙烯酸己酯，丙烯酸癸酯，丙烯酸月桂酯，2-乙基丙烯酸己酯，甲基丙烯酸月桂酯，甲基丙烯酸肉豆蔻酯，甲基丙烯酸棕榈酯，甲基丙烯酸硬脂酯，3-甲基丙烯酰氧基-丙基三甲氧基硅烷，3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷，甲基丙烯酸环己酯，甲基丙烯酸正己酯，甲基丙烯酸异癸酯，甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯，甲基丙烯酸四氢呋喃酯，甲基丙烯酸辛酯，甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯，甲基丙烯酸异冰片酯，甲基丙烯酸异辛酯，甲基丙烯酸异辛酯，及甲基丙烯酸油烯酯。优选丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯及丙烯酸正或叔丁酯。对于丙烯酸和甲基丙烯酸烷基酯，该烷基可具有1至约8个碳原子，优选1~4个碳原子。该烷基可被烷氧基(三烷氧基)硅烷取代。

聚烯烃聚合物的其它实例为：聚丙烯；聚丙烯共聚物；聚丁烯；聚丁烯共聚物；链很短的支链 α -烯烃共聚物，其乙烯共聚单体小于约50%摩尔，但大于0%摩尔；聚异戊二烯；聚丁二烯；EPR(乙烯丙烯共聚物)；EPDM(乙烯与丙烯和二烯如己二烯、二环戊二烯或亚乙基降冰片烯的共聚物)；乙烯与具有3~20个碳原子的 α -烯烃的共聚物如乙烯/辛烯共聚物；乙烯、 α -烯烃和二烯(优选非共轭的)的三元共聚物；乙烯、 α -烯烃和不饱和酯的三元共聚物；乙烯和乙烯基-三烷氧基硅烷的共聚物；乙烯、乙烯基-三烷氧基硅烷和不饱和酯的三元共聚物；或者乙烯与丙烯腈或马来酸酯中一种或多种的共聚物。

本发明的聚烯烃聚合物还包括乙烯-丙烯酸乙酯，乙烯-乙酸乙烯酯，乙烯基醚，乙烯-乙烯基醚，及甲基乙烯基醚。商业上可得到的乙烯-乙酸乙烯酯的实例之一是DuPont™的Elvax®。

本发明的聚烯烃聚合物包括但不限于：聚丙烯共聚物，其包含至少约50%摩尔的源自丙烯的单元，剩余的单元源自至少一种 α -烯烃，该 α -烯烃具有多达约20、优选多达12、更优选多达8个碳原子；及聚乙烯共聚物，其包含至少50%摩尔的源自乙烯的单元，剩余的单元源自至少一种 α -烯烃，该 α -烯烃具有多达约20、优选多达12、更优选多达8个碳原子。

可用于本发明的聚烯烃共聚物包括乙烯/ α -烯烃互聚物，按其重量计，该互聚物的 α -烯烃含量为约15 wt%，优选为至少约20 wt%，更优选为至少约25 wt%。按其重量计，这些互聚物的 α -烯烃含量通常小于约50 wt%，优选

小于约 45 wt%，更优选小于约 40 wt%，最优选小于约 35 wt%。 α -烯烃含量是利用 Randall 中所述的方法(*Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2&3))，通过 ^{13}C 核磁共振(NMR)波谱法测量的。通常，互聚物的 α -烯烃含量越大，互聚物密度越低和无定形程度越大，这转化成保护性绝缘层所期望的物理和化学性能。

α -烯烃优选为 C_{3-20} 的直链、支链或环状 α -烯烃。 C_{3-20} 的 α -烯烃的实例包括丙烯，1-丁烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十一碳烯，1-十四碳烯，1-十六碳烯，及 1-十八碳烯。 α -烯烃也可以包含环状结构如环己烷或环戊烷，产生诸如 3-环己基-1-丙烯(烯丙基环己烷)和乙烯基环己烷等 α -烯烃。尽管不是传统意义上的 α -烯烃，但是对于本发明而言，某些环状烯烃如降冰片烯及相关的烯烃，特别是 5-乙叉-2-降冰片烯，也是 α -烯烃，并且可以代替部分或全部前述的 α -烯烃。类似地，苯乙烯及相关的烯烃(如 α -甲基苯乙烯等)也是本发明意义上的 α -烯烃。示例性的聚烯烃共聚物包括乙烯/丙烯，乙烯/丁烯，乙烯/1-己烯，乙烯/1-辛烯，乙烯/苯乙烯，等等。示例性的三元共聚物包括乙烯/丙烯/1-辛烯，乙烯/丙烯/丁烯，乙烯/丁烯/1-辛烯，乙烯/丙烯/二烯单体(EPDM)，及乙烯/丁烯/苯乙烯。共聚物可以是无规的或者嵌段的。

用于本发明的聚烯烃可以单独使用，也可以与一种或多种其它聚烯烃组合使用，例如，可以使用单体组成和含量、催化制备方法等彼此不同的两种或多种聚烯烃聚合物的共混物。如果聚烯烃为两种或多种聚烯烃的共混物，则所述聚烯烃可通过任何反应器内(in-reactor)或反应器后(post-reactor)法进行共混。反应器内共混法较反应器后共混法更优选，而且优选采用多个串联反应器的反应器内共混法。这些反应器可装填相同的催化剂却于不同的条件下工作，例如在不同的反应物浓度、温度、压力等条件下工作，也可以在相同条件下工作却装填不同的催化剂。

可用于本发明的烯烃互聚物的实例包括极低密度聚乙烯(VLDPE)(例如 Dow Chemical Company 制造的 FLEXOMER[®] 乙烯/1-己烯聚乙烯)，均匀支化的线性乙烯/ α -烯烃共聚物(例如 Mitsui Petrochemicals Company Limited 的 TAFMER[®] 和 Exxon Chemical Company 的 EXACT[®])，及均匀支化的基本线性的乙烯/ α -烯烃聚合物(例如得自 Dow Chemical Company 的 AFFINITY[®] 和 ENGAGE[®] 聚乙烯)。更优选的聚烯烃共聚物是均匀支化的线性和基本线性的

乙烯共聚物。尤其优选的是基本线性的乙烯共聚物，更详细的描述参见 USP 5272236、5278272 和 5986028。

可用于本发明的示例性的聚丙烯包括得自 Dow Chemical Company 的 VERSIFY[®] 聚合物，及得自 ExxonMobil Chemical Company 的 VISTAMAXX[®] 聚合物。有关各种聚丙烯聚合物的完整讨论，参见 *Modern Plastics Encyclopedia/89*, mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 6-92。

聚合物组合物：

本发明的电压稳定剂可以降低电树生长的任何量使用。按组合物的重量计，电压稳定剂的用量可以为至少 0.0001 wt%，优选至少 0.001 wt%，更优选至少 0.01 wt%。对组合物中电压稳定剂最大用量的唯一限制是源于经济和实用性的限制(例如收益递减)，但是通常的最大用量小于组合物重量的 20%，优选小于组合物重量的 3%，更优选小于组合物重量的 2%。

组合物可包含其它添加剂，这些添加剂包括但不限于抗氧化剂，固化剂，交联活性助剂，促进剂和阻滞剂(boosters and retardants)，加工助剂，填料，偶联剂，紫外线吸收剂或稳定剂，抗静电剂，成核剂，滑爽剂，增塑剂，润滑剂，粘度控制剂，增粘剂，防粘剂，表面活性剂，填充油，除酸剂，及金属钝化剂。添加剂的用量范围按组合物的重量计可以为小于约 0.01 至大于约 10 wt%。

抗氧化剂的实例如下，但并不限于这些：受阻酚如四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸)]甲烷；二[(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-甲基羧基乙基)]硫化物，4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基苯酚)，4,4'-硫代二(2-叔丁基-5-甲基苯酚)，2,2'-硫代二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)，及硫代二亚乙基二(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸；亚磷酸酯和亚膦酸酯如亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯和苯基亚膦酸二叔丁基酯；含硫化合物如硫二丙酸二月桂酯，硫二丙酸二肉豆蔻酯，及硫二丙酸二硬脂基酯；各种硅氧烷；聚合的 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉，n,n'-二(1,4-二甲基戊基-p-苯二胺)，烷基化的二苯胺，4,4'-二(α,α-二甲基苄基)二苯胺，二苯基-p-苯二胺，混合的二芳基-p-苯二胺，及其它的受阻胺抗降解剂或稳定剂。按组合物的重量计，抗氧化剂的用量可以为约 0.1 至约 5 wt%。

固化剂的实例如下：过氧化二异丙苯；双(α-叔丁基过氧异丙基)苯；异

丙基枯基叔丁基过氧化物；叔丁基枯基过氧化物；二-叔丁基过氧化物；2,5-二(叔丁基过氧基)2,5-二甲基己烷；2,5-二(叔丁基过氧基)2,5-二甲基己炔-3；1,1-二(叔丁基过氧基)3,3,5-三甲基环己烷；异丙基枯基过氧化物；二(异丙基枯基)过氧化物；或者它们的混合物。过氧化物固化剂的用量可以为组合物重量的约 0.1~5 wt%。可以使用各种其它已知的固化活性助剂、促进剂和阻滞剂，如异氰尿酸三烯丙酯；乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯； α -甲基苯乙烯二聚物；及 USP 5346961 和 4018852 中所述的其它活性助剂。

加工助剂的实例包括但不限于羧酸的金属盐如硬脂酸锌或硬脂酸钙；脂肪酸如硬脂酸，油酸，或者芥酸；脂肪酰胺如硬脂酰胺，油酰胺，芥酰胺，或者 n,n'-亚乙基二硬脂酰胺；聚乙烯蜡；氧化的聚乙烯蜡；环氧乙烷的聚合物；环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物；植物蜡；石油蜡；非离子表面活性剂；以及聚硅氧烷。加工助剂的用量按组合物的重量计可以为约 0.05 至约 5 wt%。

填料的实例包括但不限于粘土，沉淀的白炭黑和硅酸盐，煅制的氧化硅碳酸钙，磨细的矿物，及炭黑，其粒径的算术平均值大于 15 纳米。填料的用量范围按组合物的重量计可以为小于约 0.01 至大于约 50 wt%。

电缆绝缘材料的配混可以根据本领域的技术人员已知的标准设备进行。配混设备的实例为密炼机，如 Banbury™ 或者 Bolling™ 密炼机。作为选择，可以使用连续的单螺杆或双螺杆混合机，如 Farrel™ 连续混合机，Werner and Pfleiderer™ 双螺杆混合机，或者 Buss™ 捏炼连续挤出机。所用混合机的类型以及混合机的运行条件，会影响半导体材料的性质，如粘度、体积电阻率和挤出表面平滑度。

包括绝缘层的电缆，其中该绝缘层包含聚烯烃聚合物和具有离域电子结构的低聚物或导电聚合物的组合物，可以利用各种类型的挤出机制备，例如单螺杆或双螺杆型挤出机。有关常规挤出机的描述可参见 USP 4857600。因此，关于共挤出和挤出机的实例可参见 USP 5575965。典型的挤出机在其上游端具有给料器，在其下游端具有模头。给料器向包含螺杆的料筒内加料。在下游端，于螺杆末端与模头之间，存在过滤网组(screen pack)和破料板(breaker plate)。挤出机的螺杆部分被认为分为三段，即进料段、压缩段和计量段；及两区，即后部加热区和前部加热区，所述各段和区从上游至下游地运行。作为选择，沿着从上游至下游的轴线，可以存在多个(大于两个)加热区。如果其具有一个以上的料筒，则各料筒是串联的。每个料筒的长度/直径

比为约 15:1 至约 30:1。在聚合物绝缘层于挤出后交联的电缆涂层中, 电缆通常立即进入挤出模头下游的热硫化区。热硫化区可保持在约 200~350°C, 优选约 170~250°C 的温度范围。加热区可以通过加压的蒸汽加热, 也可以通过加压的氮气感应性地加热。

下面的实施例具体说明本发明的各种实施方案。所有份数和百分数均按重量计, 除非另外说明。

具体实施方案

实施例 1:

在该实施例中, 试验电压稳定剂即 β -胡萝卜素减少电树生长的能力。然而, 如上所述, 可以使用任何电压稳定剂。利用低密度聚乙烯, DXM-446, 按 ASTM D-3756 中所述的双针特性电压试验(Double Needle Characteristic Voltage Test, DNCV), 测量电树生长。聚乙烯的典型电压范围为 9 kv (热塑性的)至 18 kv(交联的)。

双针样品按 ASTM D-3756 中的概述制备。简而言之, 将 DXM-446 加到预热至 140°C 的布拉本德塑性记录仪(Brabender Plasticorder)中。待聚合物熔化之后, 制备四个样品: (1) DXM-446; (2) DXM-446 + 5%菲; (3) DXM-446 + 5%蒽; 及(4) DXM-446 + 2% β -胡萝卜素于矿物油中。菲或蒽或者以固体形式加入或者以预先溶解于合适溶液如矿物油中的形式加入。迅速从布拉本德塑性记录仪中取出样品, 并按 ASTM-D-3756 中所述, 将样品压成厚度适宜的板。

按 ASTM D-3756 中所述, 将板切成长方体。按 ASTM D-3756 中所述, 将探测针插到样品中。一旦将针插入, 即按 ASTM D-3756 中所述, 将样品置于试验设备中。施加电压并按 ASTM D-3756 中所述对样品进行试验。如果具有添加剂的样品的 DNCV 值大于仅仅具有 DXM-446 基聚合物的样品, 则认为添加剂为树生长阻滞剂。

表 1 DNCV 试验的结果

聚合物	添加剂	DNCV (kv)
DXM-446	无	9
DXM-446	5%菲	10*
DXM-446	5%蒽	22.4*
DXM-446	2% β -胡萝卜素于矿物油中	> 9**

*文献, **预测的, 未测量

实施例 2:

描述抵抗电树产生的有用参数之一是“摩尔电压差”(MVD)。添加剂，如电压稳定剂，常常按重量计加到绝缘体中，因而，按摩尔计的参数可以更概括地描述添加剂的效能。对于聚合物添加剂而言，可以使用“链段的电压差”(SVD)。聚合物的“链段”可以定义为聚合物的单体重复单元。对于共聚物而言，“平均”链段重复单元可由共聚单体的‘平均’重量计算。

MVD 可计算如下:

$$[\text{DNCV (聚合物+添加剂)} - \text{DNCV (纯粹的聚合物)}] / M \text{ (摩尔添加剂/Kg 聚合物)}$$

按 ASTM D-3756 中概述和实施例 1 中简述那样制备双针样品。图 1 是 MVD 对绝热电子亲和能和电离势的依赖性的等值线图。添加剂及其量子力学性质列于表 2 中。

选择绝热电子亲和能而不是垂直亲和能，因为绝热亲和能是具有物理意义的分子性质。一旦在物理体系中形成自由基阴离子，则该阴离子即选取几何上最理想的结构，该结构可用于计算绝热电子亲和能。

如图 1 中所示，并如 MVD 所计算的那样，由具有更高绝热电子亲和能和更低电离势的添加剂，可以实现更好的电压稳定化性能。MVD 随更高的电子亲和能和更低的电离势而增加。具有这些性能的添加剂因为高电子亲和能而可以接受电子，同时因为低电离势而可以形成离子。预期具有高电子亲和能和低电离势的电压稳定剂抑制并阻止电树的发生。

而且，图 1 所示的等值线图可用于设计实验，以根据其计算的电子亲和能和电离势识别潜在的优良电压稳定剂，并且可用于对电树生长迟滞作用进行试验。另外，等值线图可用于确定优选的电压稳定剂浓度。

表 2 用作电压稳定剂的多环芳烃的量子力学性能

添加剂	vEA [eV]	aEA [eV]	IP [eV]
o-三联苯	-0.30*	0*	8.25*
萘	-0.38*	-0.26*	7.98*
菲	-0.21*	-0.05*	7.86*
蒽	0.19*	0.29*	7.54*

莢蒾	0.6*	0.72*	7.87*
茺	-0.5*	-0.39*	7.64*
茈	0.31*	0.41*	7.22*
蒾	0.43*	0.53*	7.16*

*文献

尽管已通过前述说明足够详细地描述了本发明，但是这些详细描述是为了说明本发明起见，而不应解释成是对下面的权利要求的限制。所引证的报导、参考文献、美国专利、准予的美国专利申请和美国专利申请公开，均引入本文作为参考。

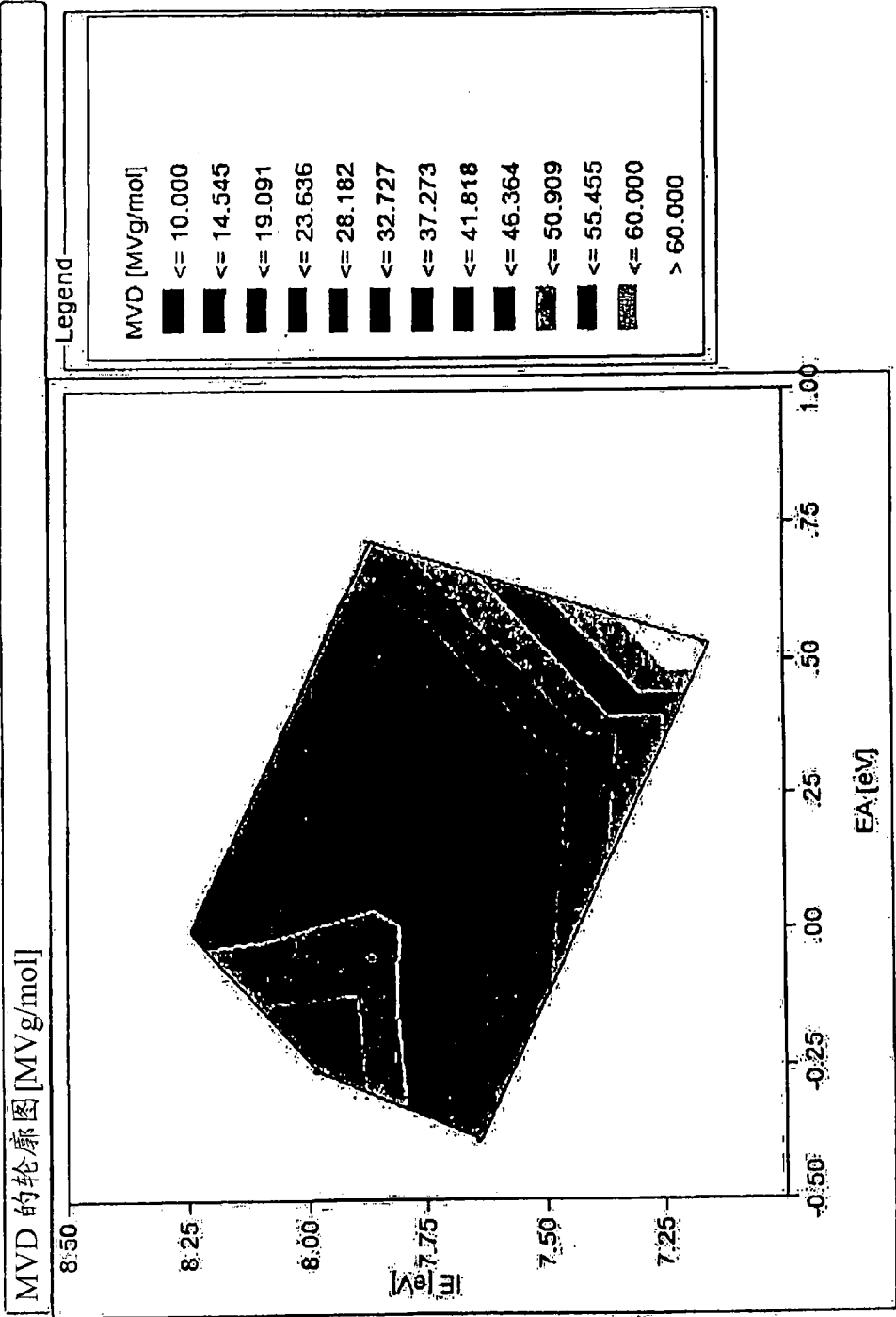


图 1