



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102149758 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 200980135331. 3

(22) 申请日 2009. 07. 30

(30) 优先权数据

08015869. 4 2008. 09. 09 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 03. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/005557 2009. 07. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/028721 EN 2010. 03. 18

(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 托马斯·耶特贝里

维尔戈特·恩隆德

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司 11012

代理人 黄泽雄 崔华

(51) Int. Cl.

C08K 5/07(2006. 01)

C08K 5/17(2006. 01)

H01B 3/44(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003013780 A, 2003. 01. 16, 权利要求 1 - 40.

US 1787065 A, 1930. 12. 30, 权利要求 1 - 18 以及实施例 1.

JP 60112840 A, 1985. 07. 31, 说明书摘要.

WO 0108166 A1, 2001. 02. 01, 权利要求 1, 3 以及实施例.

审查员 杜亚梅

权利要求书2页 说明书15页 附图2页

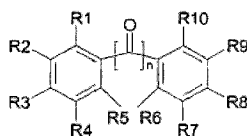
(54) 发明名称

用于中压 / 高压 / 超高压电缆的含有二苯甲酮型电压稳定剂的聚烯烃组合物

(57) 摘要

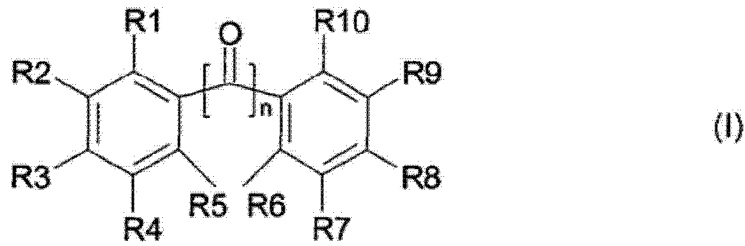
本发明涉及一种聚烯烃组合物, 包括: (i) 聚烯烃 (A); (ii) 二苯甲酮衍生物 (B), 包含依照下式 (I) 的结构单元, 优选由其构成: 其中残基 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 或 R10 连接的在苯环上的一个或多个碳原子还可以是杂原子, 如氮原子, 这种情况下, 各个残基 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 或 R10 都不存在; R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 和 R10 独立地为氢, 或可以含有杂原子的烃基; 或所述 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 和 R10 中的至少两个与其连接的式 (I) 环系统的环原子一起, 形成另一个与式 (I) 环系统稠合的芳香环或非芳香环, 其中带有所述另外至少一个稠合环的式 (I) 环系统可以进一步包含 1-8 个取代基 R1' 到 R8', 每个取代基都独立地选自与 R1 到 R10 相同的残基; 且 n = 1 到 10; 满足以下条件 (i) 所述 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 或 R10 中的至少一个, 或者若存在的话, R1' 到 R8' 中

的至少一个为可含有杂原子且含有胺基的烃基。



(I)

1. 一种聚烯烃组合物, 包含
 - (i) 聚烯烃(A),
 - (ii) 二苯甲酮衍生物(B), 包含依照下式 (I) 的结构单元, 或者由其构成:



其中

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 和 R10 独立地为氢, 或为含有或不含有杂原子的烃基;

和

$n=1$;

并且满足以下条件

(i) 所述 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 或 R10 中的至少一个为含有胺基的烃基, 所述烃基选自 $-N(R11)(R12)$ 和 $-Ar-N(R11)(R12)$, 其中 R11 和 R12 独立地为含有或不含有杂原子的烃基, Ar 为包含或不包含杂原子的芳香基团, R11 和 R12 独立地包含 4-30 个碳原子。

2. 根据权利要求 1 的聚烯烃组合物, 其中 R11 和 R12 独立地为芳香基或烷基。

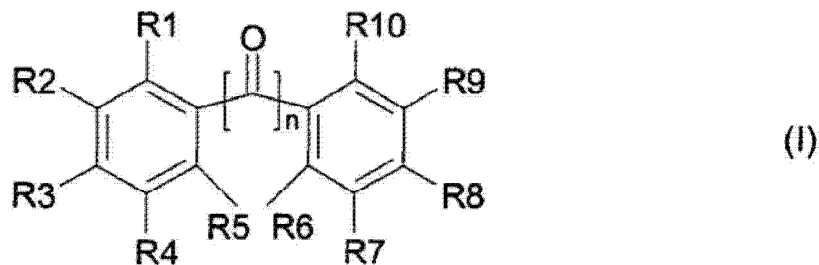
3. 根据权利要求 2 的聚烯烃组合物, 其中 R11 和 R12 独立地为末端含有或不含有官能基团的直链烷基。

4. 根据权利要求 3 的聚烯烃组合物, 其中 R11 和 R12 独立地包含 5-20 个碳原子。

5. 一种母料, 包括

(i) 含量为 50wt. % 或更多的基质聚合物, 以及

(ii) 二苯甲酮衍生物(B), 包含依照下式 (I) 的结构单元, 或者由其构成:



其中

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 和 R10 独立地为氢, 或含有或不含有杂原子的烃基; 和 $n=1$;

并且满足以下条件

(i) 所述 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 或 R10 中的至少一个为含有胺基的烃基, 所述烃基选自 $-N(R11)(R12)$ 和 $-Ar-N(R11)(R12)$, 其中 R11 和 R12 独立地为含有或不含有杂原子的烃基, Ar 为包含或不包含杂原子的芳香基团, R11 和 R12 独立地包含 4-30 个碳原子。

6. 根据权利要求 5 的母料在电缆层制造中的用途。

7. 一种电缆, 所述电缆含有由根据权利要求 1 的聚烯烃组合物制成的层。

8. 根据权利要求 7 的电缆,其中所述电缆为包括内部半导体层、绝缘层和外部半导体层的中压、高压或超高压电缆。

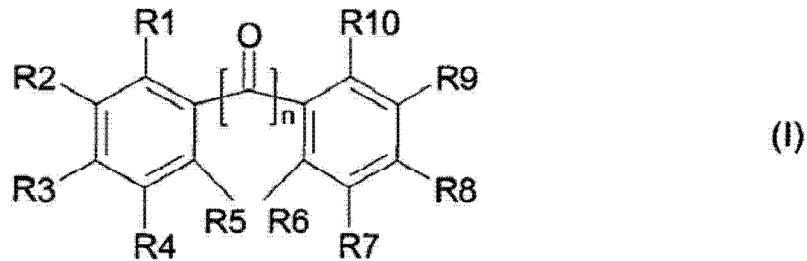
9. 根据权利要求 8 的电缆,其中至少所述绝缘层是用根据权利要求 1 的聚烯烃组合物制成的。

10. 根据权利要求 7 的电缆,所述电缆为中压、高压或超高压电缆。

11. 根据权利要求 1 的聚烯烃组合物在电缆层制造中的用途。

12. 一种根据权利要求 1 的聚烯烃组合物,以电树测试方法测得的摩尔场稳定度为至少 7500kV kg/(mm mol)。

13. 二苯甲酮衍生物(B)在聚烯烃组合物中作为电压稳定剂的用途,所述二苯甲酮衍生物(B)包含依照下式(I)的结构单元,或者由其构成:



其中,

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 和 R10 独立地为氢,或含有或不含有杂原子的烃基;和 $n=1$;

并且满足以下条件

(i) 所述 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 或 R10 中的至少一个为含有胺基的烃基,所述烃基选自 $-N(R11)(R12)$ 和 $-Ar-N(R11)(R12)$,其中 R11 和 R12 独立地为含有或不含有杂原子的烃基,Ar 为包含或不包含杂原子的芳香基团,R11 和 R12 独立地包含 4-30 个碳原子。

用于中压 / 高压 / 超高压电缆的含有二苯甲酮型电压稳定剂的聚烯烃组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有改善的电击穿强度的聚烯烃组合物、含有这种组合物的电线或电缆,特别是中压,高压或超高压电缆,以及这种组合物在电线或电缆,特别是在中压、高压或超高压电缆生产中的用途。

背景技术

[0002] 通常用于 6 到 36kV 的电压的普通中压电力电缆,用于高于 36kV 的普通高压电缆,以及用于高于 220kV 的普通超高压电缆,在电缆的缆芯中包含一条或多条导线,缆芯外面环绕着若干聚合材料层,包括内部半导层,然后是绝缘层,接下来是外部半导层。这些层常态下是交联的。对于这些层,可以进一步增加层,例如金属带或电线屏蔽层、屏蔽层(screens),最后是最外层的护套。电缆的层基于不同类型的组合物。作为绝缘材料,目前普遍应用交联聚烯烃如交联低密度聚乙烯。

[0003] 为获得更好的可靠度或发展绝缘层承受更高应力的新的电缆结构,增加电缆材料的电击穿强度是电缆制造不变的目标,特别是电缆绝缘材料。绝缘层的缺陷限制了最低绝缘厚度,从而限制了施加到电缆上的最大设计电应力。为确保高应力电缆结构中高度的可靠性,众所周知需要减少绝缘材料中污染物的量。然而,现在已经将超净的材料用于绝缘层,通过进一步减少污染物来改善电击穿强度将伴随着成本的显著增加。

[0004] 众所周知还可以应用活性添加剂,即所谓的电压稳定剂,用来提高电缆绝缘材料的电击穿强度。例如,US3,482,033 公开了一种混合物,该混合物是高芳香族含量的不挥发性烃油或高度芳香性的低熔点烃与活性的电压稳定剂如多卤代多苯基化合物或含有硝基的芳香族化合物混合在一起的。

[0005] 此外,电压稳定剂还见于 WO 01/08166。在该文件中记载了基于二苯甲酮作为核心分子,以烷基、芳基、烷氧基和芳氧基取代的电压稳定剂。

[0006] 然而,仍然需要改善用于中压 / 高压 / 超高压电缆隔离层的聚烯烃组合物的电击穿强度的电压稳定剂。这种电压稳定剂化合物应该通常具有低的电离势能以降低高能离子的能量并因此有效提高电击穿强度(参阅例如 A. C. Ashcraft, A. M. Eichhorn, 和 S. R. G.,《聚乙烯的固体介质和电压稳定剂的树枝化的实验研究》(《Laboratory Studies of Treeing in Solid Dielectrics and Voltage Stabilization of Polyethylene》),电气与电子工程师学会(I. E. E. E.) 出版,电绝缘国际研讨会(International Symposium on Electrical Insulation),蒙特利尔,加拿大,1978)。

[0007] 同时,这样的化合物必须可溶于聚烯烃,通常为交联聚乙烯,作为组合物中的基体聚合物,以及,此外该化合物必须显示低的迁移趋势(migration tendency),以便该化合物在绝缘材料中随时间的损失尽可能低。

[0008] 再者,由于通常绝缘组合物为交联聚烯烃,因此电压稳定剂必须尽可能地与普遍使用的交联剂如有机过氧化物相容,从而使一方面,交联过程不会受到消极影响,另一方

面,电压稳定剂不会发生化学反应或分解导致其效果降低,甚或在最坏的情况下,致使其失活。当然,电压稳定剂还应该与聚烯烃组合物中所有其他组分在这个意义上相容。

发明内容

[0009] 因此,本发明的目的是,提供一种用于改善聚烯烃组合物电击穿强度的电压稳定剂,所述聚烯烃组合物特别地是用作中压/高压/超高压电缆的绝缘组合物,该电压稳定剂具有上述性质,尤其是能够显著改善电击穿,优选在聚烯烃基体中具有良好溶解性和低迁移趋势,更优选与聚烯烃组合物中的其他组分,特别是交联剂相容。

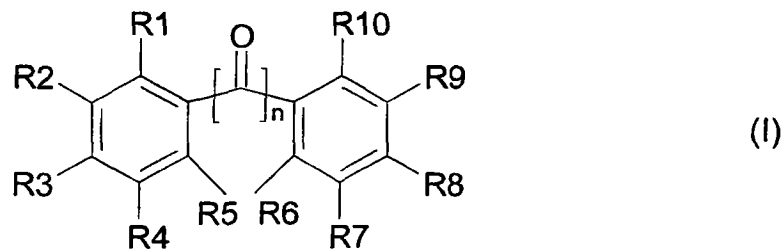
[0010] 令人惊奇地发现,通过使用二苯甲酮衍生物作为电压稳定化合物能够实现上述目的,所述二苯甲酮衍生物在二苯甲酮分子的苯基上含有一个或多个取代基,包括胺基。

[0011] 因此,本发明提供一种聚烯烃组合物,包括

[0012] (i) 聚烯烃 (A);

[0013] (ii) 二苯甲酮衍生物 (B),其含有并优选由根据下式 (I) 表示的结构单元组成:

[0014]



[0015] 其中

[0016] 残基 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 或 R10 连接的在苯环上的一个或多个碳原子还可以是杂原子,如氮原子,该种情况下不含有各个残基 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 或 R10;

[0017] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 和 R10 各自独立地为氢,或可包含杂原子的烃基;

[0018] 或所述 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 和 R10 中至少两个基团与它们连接的式 (I) 环系统上的环原子一起,构成另外的与式 (I) 的环系统稠合的芳香环或非芳香环,其中带有所述另外的至少一个稠合环的式 (I) 的环系统可以进一步含有 1 到 8 个取代基 R1' 到 R8', 其各自独立地选自所述 R1 到 R10 相同的基团;且

[0019] $n = 1$ 到 10;

[0020] 附有以下条件:

[0021] (i) 所述 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 或 R10 的至少一个,或如果存在的话,所述 R1' 到 R8' 中至少一个,是可以包含杂原子并包含胺基的烃基。

[0022] 术语“烃基”表示由碳原子和氢原子组成的任何饱和程度的取代基,例如由碳原子和氢原子组成的烷基,烯基,炔基和芳香基。需要指出的是烃基可以含有不同于碳原子和氢原子的杂原子,如硅,氮,磷,氧或硫原子,通常是氮原子或氧原子。

[0023] 已经发现,使用上述化合物作为电压稳定剂生产的绝缘聚烯烃组合物,其电击穿强度有显著改善。电击穿强度的改善能够通过以下测量的摩尔场 (molar field) 稳定性的高值看出来。此外,所述化合物在聚烯烃基体中具有良好的溶解性和低的迁移趋势,且与聚

烯烃组合物中的其他组分,尤其是交联剂相容。

[0024] 优选的,根据条件 (i) 包含在所述烃基 (所述 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 或 R10 中的至少一个,或如果存在的话,所述 R1' 到 R8' 中的至少一个) 中的胺基为叔胺基。叔胺基以下简称为叔胺基 (tert. -amine 基),是一种带有三个烃基取代基的胺基,所述烃基取代基可以在氮原子上有杂原子。

[0025] 一个优选的实施方式中,所述 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 或 R10 中的至少一个,或如果存在的话,所述 R1' 到 R8' 中的至少一个根据条件 (i) 是可以含有杂原子且含有胺基的烃基,选自 $-N(R11)(R12)$ 和 $-Ar-N(R11)(R12)$,其中 R11 和 R12 各自独立地为可以含有杂原子的烃基,以及 Ar 为可以含有杂原子的芳基。

[0026] 优选地,具有根据式 (I) 所示的结构单元的化合物中,残基 R1 到 R10 连接的在苯环或萘环上的所有原子均为碳原子。

[0027] 此外,优选地,R11 和 R12 各自独立地为芳基或烷基,更优选为烷基,再优选为直链烷基,其末端可以含有或不含有官能基团,若含有,该功能基团优选为 $-CH=CH_2$, 卤素,羟基,羧酸或酰卤基团。

[0028] R11 和 R12 各自独立地优选含有至少 2 个碳原子,更优选至少 4 个碳原子,再优选含有至少 5 个碳原子,最优选含有至少 6 个碳原子。

[0029] 此外,优选地,R11 和 R12 各自独立地含有至多 50 个碳原子,更优选至多 30 个碳原子,再优选至多 20 个碳原子,最优选至多 16 个碳原子。

[0030] Ar 优选为取代的或不取代的苯基,优选为不取代的苯基。

[0031] 式 (I) 中的数字 n 优选为 1 到 3,更优选为 1 到 2,最优选为 1。

[0032] 此外,优选地,含有根据式 (I) 的结构单元或由其组成的化合物,无卤素取代基或含卤原子的取代基。

[0033] 更加优选,根据式 (I) 的结构单元中,R1 到 R10 或者 R1' 到 R8' (若存在) 中的一个或两个为前述任一实施方式中的含有胺基的烃基,R1 到 R10 或者 R1' 到 R8' (若存在) 的其余基团均为氢原子。

[0034] 在 R1 到 R10 或者 R1' 到 R8' (若存在) 中的两个或多个为所述烃基的情况下,优选这些烃基被另外至少一个环原子分隔开,例如,位于不同的苯基上或,若两个烃基连接在式 (I) 结构的同一个苯基上则相互处于间位。

[0035] 在第一个优选的实施方式中,二苯甲酮衍生物 (B) 包含一种结构单元或由该结构单元构成。所述结构单元为式 (I) 中 R3 和 R8 独立地为 $N(R11)(R12)$ 基团,R1, R2, R4, R5, R6, R7, R9 和 R10 为氢原子,且 $n = 1$,其中 R11 和 R12 具有上述任一实施方式所定义的含义。

[0036] 第一个优选的实施方式的二苯甲酮衍生物 (B) 的一个实施例和优选的实施方式为 N, N, N', N' - 四辛基二苯甲酮 -4,4' 二胺。

[0037] 在第二个优选的实施方式中,二苯甲酮衍生物 (B) 包含一种结构单元或由该结构单元构成。所述结构单元为式 (I) 中 R3 为 $N(R11)(R12)$ 基团,R1, R2, R4, R5, R6, R7, R8, R9 和 R10 为氢原子,且 $n = 1$,其中 R11 和 R12 具有上述任一实施方式所定义的含义。

[0038] 第二个优选的实施方式的二苯甲酮衍生物 (B) 的一个实施例和优选的实施方式为 N, N- 二辛基二苯甲酮 -4- 胺。

[0039] 以上所有实施方式中优选,二苯甲酮衍生物(B)由特定的实施方案中所述的结构单元构成。然而,对于式(I)的芳香族体系包含至少两个取代基的所有情况,上述实施方式中的任一结构单元有可能形成低聚结构,从而增大分子量。

[0040] 还有可能,本发明范围内,化合物(B)附于本发明的聚烯烃组合物中的另外一种或更多种化合物上,比如将其附于聚烯烃(A)。

[0041] 这可能是通过含有电压稳定剂的共聚单体和例如聚烯烃(A)的“正常”单体的共聚,或者通过将合适的电压稳定剂化合物接枝到聚合物骨架上实现的。

[0042] 优选地,化合物(B)在组合物中存在的量为0.001到10wt%,更优选为0.01到5wt.%,再优选为0.05到4wt.%,再优选为0.1到3wt.%,最优选为0.1到2wt.%。

[0043] 聚烯烃(A)可以是适合用于制造电缆层的任何聚烯烃材料,所述电缆层优选电力电缆层,更优选为电力电缆的绝缘层。

[0044] 聚烯烃(A)优选包含聚乙烯或聚丙烯或由其组成。当本文提到“聚合物”时,例如聚乙烯,是指均聚物以及共聚物,例如乙烯均聚物和共聚物。

[0045] 当聚烯烃(A)包含聚乙烯或由其组成时,聚合物可以在催化剂存在的条件下通过一个高压工艺或低压工艺生产得到,所述催化剂为例如铬,齐格勒纳塔催化剂或单位点催化剂,生成或者单峰或者多峰的聚乙烯。

[0046] 当聚烯烃(A)包含聚丙烯或由其组成时,可能为单峰或多峰的丙烯均聚物或共聚物和/或多相聚丙烯。

[0047] 此外,当聚烯烃(A)包含聚丙烯或由其组成时,优选其具有0.001到25g/10min的MFR₂(230°C,2.16kg)。

[0048] 在一个优选的实施方式中,聚烯烃(A)包含乙烯均聚物或共聚物或由其组成。为乙烯共聚物时,所述乙烯共聚物中一种或多种共聚单体的含量优选为0.001 to 50wt.%,更优选为0.1 to 40wt.%,再优选为低于35wt.%,再优选为低于30wt.%,再优选为低于25wt.%。

[0049] 优选地,乙烯均聚物或共聚物的密度高于0.860g/cm³。

[0050] 另外,优选地,乙烯均聚物或共聚物的密度不高于0.960g/cm³。

[0051] 乙烯均聚物或共聚物的MFR₂(2.16kg,190°C)优选为0.01到50g/10min,更优选为0.1到20g/10min,还优选为0.2到15g/10min,最优选为0.2到10g/10min。

[0052] 另外,优选聚烯烃(A)包含聚乙烯或由其组成,所述聚乙烯是通过高压工艺使用自由基聚合制造的,优选得到低密度聚乙烯(LDPE)。所述聚合通常是在120到350MPa的压力及150到350°C的温度下进行。

[0053] 所述LDPE可以为乙烯的均聚物或共聚物。

[0054] 作为乙烯共聚物中的共聚单体,可使用非极性的 α -烯烃,所述烯烃可以单独使用也可以加入更多类型的共聚单体。所述 α -烯烃还可以在例如多不饱和共聚单体(如二烯)中含有另外的不饱和度。

[0055] 优选的非极性 α -烯烃为C₃-C₂₀ α -烯烃,优选C₃-C₁₀ α -烯烃用作共聚单体,比如丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、苯乙烯、1-辛烯、1-壬烯,多不饱和度的共聚单体优选C₈-C₁₄的非共轭二烯,例如C₈-C₁₄的非共轭二烯如1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯,1,13-十四碳二烯,或其任意的混合物。多不饱和共聚单体的其它的实例

为二烯如可举出 7-甲基-1,6-辛二烯,9-甲基-1,8-癸二烯或其混合物。

[0056] 使用极性共聚单体也是可以的,可选地与非极性的 α -烯烃共聚单体结合使用。优选地,作为极性单体单元,使用含羟基、烷氧基、羰基、羧基、醚以及酯基的化合物。

[0057] 更加优选地,极性单体单元选自丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯,以及乙酸乙烯酯或其混合物。更加优选,共聚单体选自丙烯酸 C_1 - C_6 烷基酯、甲基丙烯酸 C_1 - C_6 烷基酯和乙酸乙烯酯。更加优选地,极性共聚物包括乙烯与丙烯酸 C_1 - C_4 的烷基酯如丙烯酸甲酯、乙酯、丙酯或丁酯或乙酸乙烯酯或它们的任意混合物的共聚物。

[0058] 若极性共聚单体单元存在于聚烯烃 (A) 中,优选上述和下述定义的用量。

[0059] 若所述 LDPE 为共聚体,其包含的一种或多种共聚单体的量优选为 0.001 到 50wt.%,更优选为 0.1 到 40wt.%,更优选为低于 35wt.%,再优选为低于 30wt.%,再优选为低于 25wt.%。

[0060] 聚烯烃 (A) 优选能够交联的。交联可通过如组合物中还含有交联剂或通过可将交联基团并入聚烯烃 (A) 的方式得到。

[0061] 在一个优选的实施方式中,根据本发明的聚合物组合物还包含交联剂。

[0062] 在本发明中,交联剂定义为能够产生自由基的任意化合物,所述自由基能够启动交联反应。优选地,交联剂包括至少一个 -O-O- 键或至少一个 -N=N- 键。

[0063] 交联剂如过氧化物,加入量基于可交联的聚合物组合物的重量,优选为低于 10wt.%,更优选为 0.1 到 5.0wt.%,更优选为 0.1 到 3.0wt.%,更优选为 0.15 到 2.6wt.%。

[0064] 如过氧化物一样的非限制性交联剂的例子有二叔戊基过氧化物,2,5-二(过氧化叔丁基)-2,5-二甲基-3-己炔,2,5-二(过氧化叔丁基)-2,5-二甲基己烷,叔丁基异丙苯基过氧化物,二(叔丁基)过氧化物,二异丙苯基过氧化物,二(过氧化叔丁基-异丙基)苯,丁基-4,4-二(过氧化叔丁基)-戊酸酯,1,1-二(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷,过氧化叔丁基苯甲酸酯,二苯甲酰基过氧化物,2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酰基)己烷,1,1-二(过氧化叔丁基)环己烷,1,1-二(过氧化叔戊基)环己烷或其任意混合物。

[0065] 优选地,过氧化物选自 2,5-二(过氧化叔丁基)-2,5-二甲基-己烷,二(过氧化叔丁基-异丙基)苯,二异丙苯基过氧化物,叔丁基异丙苯基过氧化物,二(叔丁基)过氧化物,或其混合物。最优选地,过氧化物为二异丙苯基过氧化物。

[0066] 优选地,通过在组合物中含有交联剂,如上述任一实施方式提到的过氧化物,来实现交联。

[0067] 然而,交联还可以通过可水解的硅烷基团来实现,所述可水解的硅烷基团可以存在于聚烯烃 (A) 中。这样,聚烯烃 (A) 还可以含有可交联的聚烯烃或由其组成,所述可交联的聚烯烃包含可水解的硅烷基团。可水解的硅烷基团通常在水存在的条件下通过缩合催化剂实现交联。

[0068] 可以通过如乙烯单体与含硅烷基团的共聚单体进行共聚或通过接枝,即通过主要在自由基反应中添加硅烷基团对聚合物进行化学改性,将可水解的硅烷基团引入所述聚烯烃。这两种技术都是本领域已知的。

[0069] 在聚烯烃 (A) 含有不饱和聚烯烃(即包含碳-碳双键的聚烯烃)或由其组成的情况下,优选的聚烯烃每 1000 个碳原子中碳碳双键总数量为 0.1 或更多,更优选为 0.2 或更

多,更优选为 0.3 或更多,最优选为 0.37 或更多。

[0070] 对存在于聚合物中的碳碳双键数量的上限是没有限制的,且可以优选低于 5.0/1000 个碳原子,更优选低于 3.0/1000 个碳原子,更优选低于 2.5/1000 个碳原子。

[0071] 术语“碳碳双键总数量”当结合不饱和聚烯烃使用时,所指的这些双键是源于乙烯基、偏乙烯基(vinylidene group)和反式亚乙烯基的。每类双键的数量按照实验部分所示的方法来测定。

[0072] 在聚烯烃成分中包含的碳碳双键的总数量使交联性质得以改善。

[0073] 乙烯基总数量优选高于 0.02/1000 个碳原子,更优选高于 0.05/1000 个碳原子,更优选高于 0.08/1000 个碳原子,最优选高于 0.11/1000 个碳原子。

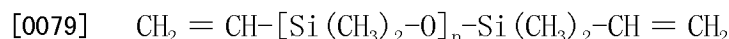
[0074] 优选地,乙烯基总量低于 4.0/1000 个碳原子。

[0075] 优选的不饱和聚烯烃(A)为不饱和聚乙烯或不饱和聚丙烯。更加优选地,不饱和聚烯烃为不饱和聚乙烯,更优选为不饱和的均聚物或共聚物,或更优选为不饱和 LDPE 均聚物或共聚物。

[0076] 优选地,不饱和聚烯烃通过至少一种烯烃单体与至少一种多不饱和的共聚单体的共聚反应来制备。

[0077] 在一个优选的实施方式中,多不饱和的共聚单体由含至少 8 个碳原子的直碳链构成,并且在非共轭双键之间至少有 4 个碳原子,所述非共轭双键中至少一个为末端键。

[0078] 硅氧烷具有下式结构:



[0080] 其中 $n = 1$ 或更大,所述硅氧烷也可以用作多不饱和共聚单体。例如二乙烯基硅氧烷,如 α , ω -二乙烯基硅氧烷。

[0081] 除多不饱和共聚单体外,还可以任选地使用其它的共聚单体,优选非极性的 C3-C20 α -烯烃共聚单体,更优选没有更多不饱和度的 C3-C10 α -烯烃共聚单体,如丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、苯乙烯、1-辛烯和 / 或 1-壬烯、极性共聚单体或上述物质的任意混合物。

[0082] 还可以使用极性共聚单体,任选地与非极性 α -烯烃共聚单体结合使用。优选地,作为极性单体单元,使用含有羟基、烷氧基、羰基、羧基、醚和酯基的化合物。

[0083] 更加优选地,极性单体单元选自丙烯酸烷基酯类,甲基丙烯酸烷基酯类,以及乙酸乙烯酯或其混合物。更加优选地,共聚单体选自丙烯酸 C1-C6 烷基酯,甲基丙烯酸 C1-C6 烷基酯,和乙酸乙烯酯。更加优选地,极性共聚物包含乙烯与丙烯酸 C1-C4 烷基酯(如丙烯酸甲酯、乙酯、丙酯或丁酯)或乙酸乙烯酯或其任意混合物的共聚物。

[0084] 若聚烯烃(A)中存在极性共聚物单元,则优选其数量如上述定义所示。

[0085] 当在高压工艺中制备不饱和聚烯烃如不饱和聚乙烯时,聚合反应一般在压强范围 120-350MPa,温度范围为 150-350°C 的条件下进行。

[0086] 聚烯烃可以为单峰或多峰,如双峰。

[0087] 在一种优选的实施方式中,聚烯烃(A)如聚乙烯或优选的不饱和聚乙烯含有至少 50wt% 乙烯单体单元。

[0088] 优选低密度的聚乙烯,或优选低密度的不饱和聚乙烯。

[0089] 除聚烯烃(A)组分和芳香族化合物(B)外,聚合物组合物还可包括其他组分,比如

可以是任何类型的其他聚合物。

[0090] 在一个实施方式中,本发明聚合物组合物还包含极性共聚物(C)。

[0091] 极性共聚物(C)优选为烯烃共聚物,更优选为含有极性共聚单体的丙烯或乙烯共聚物,所述极性共聚单体优选以上定义的那些。

[0092] 优选地,聚合物组合物还包含防焦剂。在本发明背景下,“防焦剂”定义为,在通常使用的挤出温度下,与挤出的不含所述化合物的同样聚合物组合物相比,使聚合物组合物在挤出过程中减轻结焦形成的化合物。除防焦的性质,防焦剂同时可以产生更多的效果如在交联步骤中促进即增强交联性能。

[0093] 优选的防焦剂为芳香族的 α -甲基烯基单体的不饱和二聚体,如2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,取代的或不取代的二苯基乙烯,苯醌衍生物,氢醌衍生物,含有单官能度乙烯基的酯和醚,含有至少两个或多个双键的单环烃,或它们的混合物。更加优选地,防焦剂选自2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯,取代的或不取代的二苯基乙烯,或上述物质的混合物。

[0094] 优选地,防焦剂的用量范围在0.005-1.0wt.%,更优选的范围是0.01-0.8wt.-%,以可交联的聚烯烃组合物的重量为基准。更优选的范围为0.03-0.75wt.%,0.05-0.70wt.-%和0.05-0.50wt.-%,以可交联的聚烯烃组合物的重量为基准。

[0095] 聚合物组合物可以含有更多的添加剂,如抗氧化剂、稳定剂、加工助剂和/或交联促进剂。作为抗氧化剂,可以举出位阻或半位阻的酚,芳香胺,脂肪族位阻胺,有机的磷酸盐,含硫化合物,及其混合物。

[0096] 典型的交联促进剂可以包括含有至少一个,优选至少2个不饱和基团如乙烯基或烯丙基的化合物,所述化合物如脂肪族或芳香族化合物、酯、醚或酮,其含有至少1个,优选2个不饱和基团,如氰尿酸酯、异氰尿酸、磷酸盐、原甲酸酯、脂肪族或芳香族醚、或苯三羧酸的烯丙基酯。酯、醚和酮的例子为选自由二丙烯酸酯、三丙烯酸酯、四丙烯酸酯、三烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基异氰尿酸酯,或它们任意的混合物组成的组的化合物,例如含有三烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基异氰尿酸酯及二丙烯酸酯、三丙烯酸酯或四丙烯酸酯。

[0097] 作为另外的添加剂,可举出阻燃剂、除酸剂、无机填料,优选地选自炭黑或阻燃剂填料,水树抑制剂和其他电压稳定剂。

[0098] 如果使用抗氧化剂,任选地为两种或多种抗氧化剂的混合物,其添加量范围基于聚合物组合物的重量为0.005-2.5wt%。

[0099] 通常,组合物中若使用聚乙烯,则抗氧化剂的添加量基于聚合物组合物的重量,优选为0.005-1.5wt%,更优选地为0.01-1.2wt%,更优选为0.04-0.80wt%。

[0100] 类似地,组合物中若使用聚丙烯,则抗氧化剂的添加量基于聚合物组合物的重量,优选为0.005-2wt%,更优选地为0.01-1.5wt%,更优选为0.05-1wt%。

[0101] 其它的添加剂的添加量基于聚合物组合物的重量为0.001-5wt%,更优选为0.005-3wt%,更加优选为0.005-2wt%。阻燃剂和无机填料添加量可以更高。

[0102] 若用于半导体层,则组合物可以含有常规含量的炭黑,优选地含量为10-60wt%,更优选为20-50wt%。

[0103] 聚合物组合物中没有无机填料存在时,其MFR₂(2.16kg,190℃)优选为0.01-50g/10min,更优选为0.1-20g/10min,最优选为0.2-10g/10min。

[0104] 聚烯烃 (A) 和化合物 (B) 任选地与上述一种或多种可选的添加剂相组合, 可通过任何常规的混合技术进行混合, 以得到本发明的聚合物组合物。

[0105] 聚合物组合物优选包含碳碳双键的量为至少 0.1/1000 个碳原子, 或优选至少 0.2/1000 个碳原子或更优选 0.30/1000 个碳原子。碳碳双键存在于聚合物组合物中的量的上限是无限制的, 可优选低于 5.0/1000 个碳原子, 更优选 3.0/1000 个碳原子, 或更优选低于 2.5/1000 个碳原子。

[0106] 可交联的聚合物组合物中双键的总数量是基于组分 (A) 和 / 或聚合物组合物中包含乙烯基、偏乙烯基和反式亚乙烯基的任何其他组分的每 1000 个碳原子中的乙烯基, 偏乙烯基和反式亚乙烯基。

[0107] 聚合物组合物中存在的碳碳双键包括乙烯基, 所述乙烯基的总量依次优选至少 0.02/1000 个碳原子, 至少 0.05/1000 个碳原子, 至少 0.08/1000 个碳原子, 至少 0.10/1000 个碳原子, 或至少 0.11/1000 个碳原子。

[0108] 聚合物组合物中存在的乙烯基总量的上限依次优选为至多 4.0/1000 个碳原子, 至多 3.0/1000 个碳原子, 至多 2.5/1000 个碳原子, 或至多 2.0/1000 个碳原子。

[0109] 相应地, 聚合物组合物中若存在乙烯基, 则乙烯基的总量计入聚合物组合物中的碳碳双键总量中。乙烯基的总量例如可由任何上述提到的来自聚合物和添加的其它添加剂 (若存在, 如促进剂、防焦剂或其他另外的添加剂) 的乙烯基构成。

[0110] 从以上描述的聚合物组合物中, 交联的组合物可通过与交联剂混合, 然后在交联条件下进行处理, 由此提高交联水平来制备。交联可以通过在高温下例如至少在 150-160°C 范围内处理来实现。当使用过氧化物时, 交联反应通常是通过将温度提高到相应的过氧化物的分解温度来引发。当过氧化物分解, 自由基开始从过氧化物中产生。然后这些自由基引发交联反应。

[0111] 根据本发明的聚合物组合物中添加剂的总量, 通常为 0.05-15wt. %, 优选为 0.1-12wt. %, 更加优选为 0.1-10wt. %。

[0112] 本发明聚合物组合物可制备多层的产品, 其中至少一层包含所述聚合物组合物。交联开始后, 就可以得到交联的多层产品。优选地, 该多层产品 (交联的或不交联的) 为电缆, 优选为电力电缆。

[0113] 在本发明背景中, 电力电缆定义为在任何电压下传输能量的电缆。作用于电力电缆上的电压可以为交流电压 (AC), 直流电压 (DC), 或瞬时电压 (脉冲)。

[0114] 一个优选的实施方式中, 多层产品为工作电压高于 1kV 的电力电缆。另一个优选的实施方式中, 根据本发明制备的电力电缆工作电压为 6kV 或更高。

[0115] 电力电缆还可以通过如下工艺来制备, 该工艺中本发明的组合物任选地与交联剂组合, 通过挤出施于基底上。在这样的挤出过程中, 组合物中组分的混合顺序可以是如下所述的多种。

[0116] 根据一个优选的实施方式, 任选地与其他聚合物组分结合的聚烯烃 (A) 和化合物 (B) 相互混合或也可与另外的添加剂相混合, 不同的聚合物组分以固态的粒料或粉状混合, 或通过熔融混合后从熔融状态形成粒料。

[0117] 随后地, 若使用的话, 将交联剂, 优选为过氧化物, 和任选的防焦剂和 / 或交联促进剂在第二步中添加到粒料或粉末中。可选择地, 防焦剂和 / 或交联促进剂可以在第一步

中已经与添加剂一起添加进去。将最后的粒料填入挤出机,如电缆挤出机。

[0118] 根据另一个优选的实施方式,不用两步法,将聚烯烃(A)与组合物中任何其它的聚合物组分(优选以粒料或粉末的形态)、化合物(B)以及可选择的其他添加剂、交联剂和/或防焦剂,一起填入单螺杆或双螺杆的复合挤出机。优选地,复合挤出机在严格的温度控制下操作。

[0119] 根据另一个优选的实施方式,将组分(B)与所有其他添加剂(即包括抗氧化剂和交联剂和任选的防焦剂和/或其它的添加剂如交联促进剂)的混合物加入到聚烯烃(A)和任选的其他聚合物组分制成的粒料或粉末中。

[0120] 根据另一优选的实施方式,以聚烯烃(A)和化合物(B)制成的粒料(任选地还含有另外的聚合物组分和另外的其它添加剂)是在第一步中通过例如熔融混合法制备而成。这些粒料通过熔融混合得到,然后填入电缆挤出机。任选地,随后交联剂与任选的防焦剂和/或交联促进剂在料仓之前、料仓中填入电缆挤出机或者直接填入电缆挤出机,并且可选地,若在第一步骤中没有加入另外的聚合物组分的话,可以一并加入。可选择地,在将粒料加入电缆挤出机之前已经将交联剂和/或防焦剂和/或交联促进剂加入粒料中,或当在前一步中所有其他组分已经加入电缆挤出机时,此步仅将交联剂在料仓之前、在料仓中加入电缆挤出机或直接加入电缆挤出机。

[0121] 根据另一个优选的实施方式,由未添加其他组分的聚烯烃(A)和任何其它的聚合物组分制成的粒料填入挤出机。随后,组分(B)与任选的抗氧化剂、交联剂和任选的防焦剂,任选与更多添加剂如交联促进剂组合,或者填入料仓或者直接填入电缆挤出机的聚合物熔体中。化合物(B)可以改为在这一步与抗氧化剂、交联剂、防焦剂和选择使用的其他添加剂一起添加。可选择地,这些组分中的一种或几种,如交联剂、防焦剂、交联促进剂、抗氧化剂、化合物(B)或这些组分的混合物,在将粒料填入电缆挤出机之前就已经添加到粒料当中了,例如,在电缆中应当含有而尚未存在于填入的粒料中的组分,需要在电缆挤出步骤中的任何时机加入。

[0122] 根据另一个优选的实施方式,化合物(B)还可以以至少包含基体聚合物和化合物(B)的母料的方式来提供。化合物(B)还可以存在于粒料中,抗氧化剂、交联剂等可以加入到一种或几种母料中。

[0123] 然后将母料加入到聚烯烃(A)与可能的其它聚合物组分中,或与其混合,以已知的方法进一步加工以生产产品,如电力电缆。

[0124] 当通过挤出生产电力电缆时,聚合物组合物可以施于金属导体和/或其至少一种覆层(例如半导层或绝缘层上)。W093/08222中记载了典型的挤出条件。

[0125] 复合可通过任何已知的复合方法来实现,包括用螺杆挤出机或捏合机来挤出最终的产品。

[0126] 本发明还涉及一种电线或电缆,其含有以上所述任一实施方式中的聚合物组合物。

[0127] 在一种优选的实施方式中,本发明涉及一种中压、高压或超高压电缆,所述电缆包含在缆芯中的一根或多根导体、内部半导层,然后是绝缘层,再是外部半导层,其中这些层中至少一层,优选绝缘层,含有以上所述的聚合物组合物。

[0128] 术语“导体”在上文及下文中指,该导体包括一条或多条电线。此外,电缆可以包

含一条或多条这样的导体。优选地,该导体为导体。

[0129] 一个或多个这样的层也可以是交联的。

[0130] 除了半导体和绝缘层,中压、高压或超高压电缆中还可以有另外的层,比如金属带或电线屏蔽层,屏蔽层,最后是最外面的护套层。

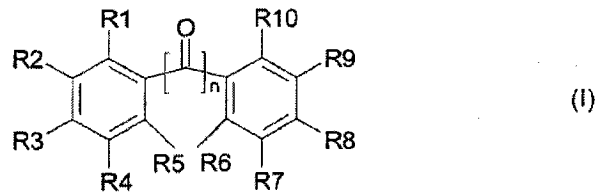
[0131] 本发明还涉及任一上述实施方式的聚合物组合物在电线或电缆层制造中的用途,所述层优选为中压、高压或超高压电力电缆的层,更优选为绝缘层。

[0132] 本发明更进一步涉及一种包含电压稳定剂化合物的聚合物组合物,其摩尔场稳定性为至少 7500kV kg/(mm mol),更优选为至少 10000kV kg/(mm mol),更优选为至少 12000kV kg/(mm mol),最优选为至少 15000kV kg/(mm mol),通过如下所述的电树测试方法进行测量。

[0133] 这种聚烯烃组合物的优选的实施方式为包含上述任一实施方式中的组分 (A)、聚烯烃 (A) 和 (B) 及其用量。

[0134] 最后,本发明涉及二苯甲酮衍生物 (B) 在聚烯烃组合物中用作电压稳定剂的用途,所述二苯甲酮衍生物含有或优选由下式 (I) 所示的结构单元组成:

[0135]



[0136] 其中苯环上连接残基 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 或 R10 的一个或多个碳原子还可以是杂原子,如氮原子,这种情况下就不存在各个基团 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 或 R10 了;

[0137] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 或 R10 独立地为氢,或可含有杂原子的烃基;

[0138] 或者所述 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 和 R10 中的至少两个与它们连接的式 (I) 的环系统的环原子一起,形成与式 (I) 的环系统耦合的另外的芳香环或非芳香环,其中带有所述另外的至少一个耦合环的式 (I) 的环系统可以进一步含有 1-8 个取代基 R1' 到 R8', 每个取代基都独立地选自与 R1 到 R10 相同的基团,且 n = 1 至 10;并且满足以下条件:

[0139] (i) 所述 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 或 R10 中的至少一个或者 R1' 到 R8' (若存在) 中的至少一个为可以含有杂原子且含有胺基的烃基。

附图说明

[0140] 以下实施例通过参考以下附图用以进一步说明本发明:

[0141] 图 1: 实施例 1 的组合物的电测试结果;

[0142] 图 2: 实施例 2 的组合物的电测试结果;

[0143] 图 3: 比较实施例 2 的组合物的电测试结果。

具体实施方式

[0144] 实施例

[0145] 1. 测量方法

[0146] a) 熔体流动速率

[0147] 熔体流动速率 (MFR) 是依据 ISO 1133 来测定的, 以 g/10min 计。MFR 是流动能力的表征, 因此是聚合物可加工性能的表征。熔体流动速率越高, 聚合物的粘度越低。对于聚乙烯, MFR 是在 190°C 测定的, 可以在不同的载荷如 2.16kg (MFR₂) 或 21.6kg (MFR₂₁) 进行测量。对于聚丙烯, MFR 的测定温度是 230°C。

[0148] b) 双键数量的测定

[0149] 双键数量 /1000 个碳原子的测定工序是依据 ASTM 03124-72 方法。该方法中, 测定偏乙烯基数 /1000 个碳原子的详细说明是基于 2,3-二甲基-1,3-丁二烯给出的。本发明中, 所述的样品制备工序也用于测定乙烯基数 /1000 个碳原子, 偏乙烯基数 /1000 个碳原子, 反式-亚乙烯基数 /1000 个碳原子。然而, 对于这三种类型双键的消光系数的测定, 使用了以下三种化合物: 乙烯基用 1-癸烯, 偏乙烯基用 2-甲基-1-庚烯, 反式-亚乙烯基用反-4-癸烯, 按如下所述的 ASTM D3124-72 第 9 章的工序进行。

[0150] 双键总量通过红外光谱测定法来分析, 分别以乙烯键数 /1000 个碳原子, 偏乙烯基数 /1000 个碳原子, 反式-亚乙烯基数 /1000 个碳原子来给出。

[0151] 薄膜被压成厚度为 0.5-1.0mm。测量了实际的厚度。FT-IR 分析用珀金埃尔默 (Perkin Elmer) 2000 进行。以 4cm⁻¹ 分辨率记录四次扫描。

[0152] 在 980cm⁻¹ 到大约 840cm⁻¹ 绘制基线。偏乙烯基峰高在约 888cm⁻¹ 处测定, 乙烯基峰高在约 910cm⁻¹ 处测定, 反式-亚乙烯基在约 965cm⁻¹ 处测定。双键数量 /1000 个碳原子用如下公式计算:

[0153] 偏乙烯基数 /1000 个碳原子 = $(14 \times A) / (18.24 \times L \times D)$

[0154] 乙烯基数 /1000 个碳原子 = $(14 \times A) / (13.13 \times L \times D)$

[0155] 反式-亚乙烯基数 /1000 个碳原子 = $(14 \times A) / (15.14 \times L \times D)$

[0156] 其中

[0157] A: 吸光度 (峰高)

[0158] L: 膜厚度以 mm 计

[0159] D: 材料密度 (g/cm³)

[0160] c) 源于多不饱和化合物的乙烯基含量的测定

[0161] 每 1000 个碳原子中源于多不饱和共聚单体的乙烯基数量是通过如下方法测定和计算的:

[0162] 待测的聚合物与参比聚合物是在同一反应器中产生的, 基本使用相同的条件, 如相似的峰值温度、压力和生产速率, 但存在的唯一不同之处是, 将多不饱和共聚单体添加到待分析的聚合物中而不添加到参比聚合物中。通过如上所述的 FT-IR 方法测定每类聚合物中的乙烯基总量。然后, 假定参比聚合物和待测的聚合物的乙烯基 (即通过工艺形成的和来自形成乙烯基的链转移剂 (如果存在的话) 的) 的基础水平是相同的, 唯一区别在于在待测聚合物中, 还将多不饱和共聚单体加入到反应器中。这个基础水平随后从测定到的待测聚合物的乙烯基总量中减除, 从而得到来自多不饱和共聚单体的乙烯基量 /1000 个碳原子。

[0163] d) 电树测试

[0164] 电树场通过电线平面电极结构获得 (R. Huuva, V. Englund, S. M. Gubanski, et al., 《聚乙烯中电树起始的新测试方法的研究进展》(《Development of New Test Setup for Investigation of Electrical Tree Inception in Polyethylene》), 北欧绝缘研讨会 (presented at Nordic Insulation Conference), 特隆赫姆 (Trondheim), 2005; “测量聚合物中耐电树性的新测试方法”(“New Test Arrangements for Measuring Electrical Treeing Resistance in Polymers”), Huuva R., 查尔姆斯理工大学 (Chalmers University of Technology), ISSN:1652-8891)。然后, 测试对象连接 AC 高压源, 然后浸于变压器油中。电压以 0.5kV/s 线性升高直到电树完成。测试的整个过程以 CCD 摄相机记录, 允许可视的实时分析和随后的用商业上可获得的程序包 Adobe Premiere Pro 进行计算机分析来确定电树起始场。测试在环境温度和湿度下进行。

[0165] 通过对交联材料和添加了不同电压稳定剂的相同材料的数据组应用 Kruskal Wallis 检验, 发现添加了电压稳定剂的材料与参比材料的区别程度为 99.7% -99.9%。这意味着两个数据组具有显著区别。

[0166] e) 密度

[0167] 聚合物密度依照 ISO 1183/D 测定。

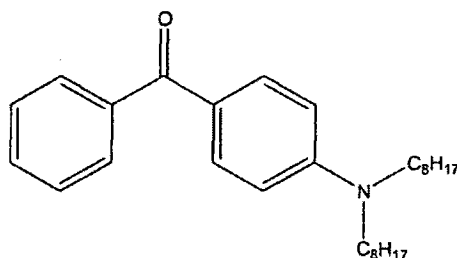
[0168] 2. 制造和测试的组合物

[0169] a) 电压稳定剂的制造

[0170] 除非有说明, 所有试剂均为商业可得到的或可以通过文献中众所周知的方法生产的。

[0171] i) N, N- 二辛基二苯甲酮 -4- 胺的合成

[0172]



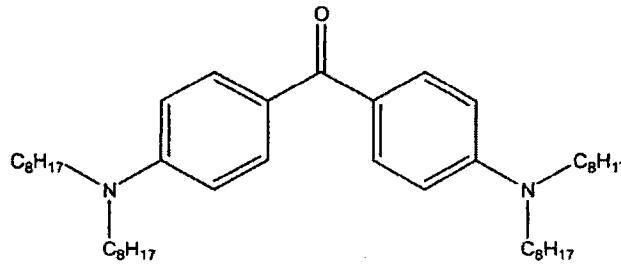
[0173] 烧瓶抽真空后充入氮气, 反复三次, 之后将 4- 溴代二苯甲酮 (1.94g, 7.4mmol), 氢氧化钾 (0.66g, 11.8mmol), 十六烷基 - 三甲基铵溴化物 (0.0204g, 0.056mmol) 和双 (三 - 叔丁基膦) 钯 (0) (0.051g, 0.10mmol) 加入所述烧瓶中。在烧瓶中加入通入过氮气的甲苯 (10ml) 和水 (2.1ml), 然后滴入二辛基胺 (4.20g, 17.4mmol)。该反应混合物回流 20 小时, 然后用水淬灭 (quench)。该混合物以二氯甲烷萃取三次, 饱和食盐水洗涤两次, 蒸发干燥至产生黄色油状产物。该油状产物以梯度色谱法 (石油醚, 然后二氯甲烷, 最后氯仿) 纯化, 得到希望的黄色油状产品 (2.73g, 73%)。

[0174] Maldi [m/z] :421.20

[0175] NMR [H, deltaCDCl3] :0.87 (6H, t), 1.20-1.35 (20H, m), 1.61 (4H, m), 3.33 (4H, t), 6.60 (2H, d), 7.44 (2H, t), 7.50 (1H, m), 7.71 (2H, d), 7.77 (2H, d)

[0176] ii) N, N, N', N' - 四辛基二苯甲酮 -4, 4' - 二胺的合成

[0177]



[0178] 烧瓶抽真空后充入氮气,反复三次,之后将 4,4'-二溴代二苯甲酮 (1.97g, 5.8mmol), 氢氧化钾 (1.04g, 18.5mmol), 十六烷-三甲基铵溴化物 (0.032g, 0.088mmol) 和双(三-叔丁基膦)钯(0) (0.076g, 0.15mmol) 加入该烧瓶中。在烧瓶中加入通入过氮气的甲苯 (10ml) 和水 (2.1ml), 然后滴加二辛基胺 (6.00g, 25.0mmol)。该反应混合物回流反应 24 小时然后用水淬灭。该混合物用甲苯萃取三次, 饱和食盐水洗两次, 蒸发干燥至产生黄色油状产物。该油状产物用快速色谱法 (甲苯) 纯化至得到希望的黄色油状产品 (1.08g, 28%)。

[0179] Maldi [m/z] :660.40

[0180] NMR[H, deltaCDCl3] :0.89 (12H, t), 1.20-1.45 (40H, m), 1.59 (8H, m), 3.32 (8H, t), 6.60 (4H, d), 7.74 (4H, d)

[0181] 上述两种合成见于如下文献:

[0182] R. Kuwano, M. Utsunomiya, and J. F. Hartwig, 《氢氧化物作为钯催化的芳香氯化物和溴化物的胺化基质》(《Aqueous Hydroxide as a Base for Palladium-Catalyzed Amination of Aryl Chlorides and Bromides》), 有机化学杂志 (J. Org. Chem.), vol. 67, pp. 6479-6486, 2002.

[0183] b) 组合物的生产和检测

[0184] 按下述工序制备并检测用于制造绝缘层的包含电压稳定剂的若干种组合物以及不含电压稳定剂的参比聚合物:

[0185] 用于电树测试的材料与测试装置

[0186] 普遍定义上的和申请的实施例的每一项测试中, 测试的配置方案对于参比聚合物与待测聚合物是相同的, 参比聚合物即待测的不含电压稳定化合物的聚合物, 待测组合物即含有电压稳定化合物的参比聚合物。

[0187] 商业上可获得的可交联的低密度聚乙烯 (LDPE) 的等级为 Supercure™ LS4201S, 由瑞典波利亚里斯公司 (Borealis) 提供, 通过高压聚合制备而成, 密度为 0.922g/cm³ (ISO 1872-2/ISO 1183-2), MFR₂ (ISO 1133, 载荷 2.16kg, 190°C 下) 为 2g/10min, 用于制备待测组合物中的聚合物, 亦用作参比聚合物。

[0188] 参比聚合物为粒料的形式, 含有二异丙苯基过氧化物作为交联剂。电极支架以交联的半导电性聚乙烯制成。所用电极 of Luma Metall AB 提供的 10 微米钨丝。

[0189] 电树测试的样品制备

[0190] 浸渍

[0191] 电树测试用的参比聚合物粒料在 Retsch 磨碎机中磨为细粉, 过 500 微米筛。为了制备依据本发明的组合物 (实施例 1 和 2) 与对比组合物 (对比例 1 和 2), 所得粉末在各自的测试电压稳定剂的二氯甲烷溶液中浸渍 1 小时, 同时每 15 分钟搅拌一次。然后二氯甲烷

通过旋转蒸发和真空烘箱除去,得到电压稳定剂均匀分布的干燥粉末。

[0192] 以下化合物在测试的组合物中用作电压稳定剂,以下的标示量为以组合物总量为基准的:

[0193] 实施例 1 :N, N- 二辛基二苯甲酮 -4- 胺 0.5wt. %

[0194] 实施例 2 :N, N, N', N' - 四辛基二苯甲酮 -4,4' - 胺 0.4wt. %

[0195] 对比实施例 1 :N- 辛基 - 咪唑 2wt. %

[0196] 对比实施例 2 :2,4- 二辛氧基二苯甲酮 1wt. %

[0197] 测试目标物的制备

[0198] 此处使用的测试目标物由 10 微米钨丝在以交联的半导电性聚乙烯制成的电极支架上拉锯 (saw) 而构成。这模塑在待测的组合物或参比材料两个板之间。

[0199] 所述板的尺寸,模塑和交联如下进行:电极支架长 40mm 宽 10mm,两端为半径 5mm 的倒圆。电线做拉锯运动形成回路,在该回路中产生高的发散场。电极及其支架模塑在由添加或不添加电压稳定剂的可交联的聚乙烯制成的两个板之间,整个模塑过程中,用两板模具将电极支架保持在合适的位置。测试目标物制作 10 批。

[0200] 板的模塑方案是 130°C 下 6 分钟,前三分钟为 2kN,后三分钟为 200kN,然后在不变的压力下在大约 15 分钟内冷却至室温。测试目标物的模塑 / 交联周期始于 2kN 持续 3 分钟,从 2kN 以 11kN/min 的载荷增加速率为在 18 后分钟达到 200kN,在模塑 / 交联周期剩余的时间内保持在 200kN。在模塑周期期间,周期开始时温度设定为 130°C,该温度持续最初的 6 分钟,然后在 15 分钟内以 3.3°C /min 的升温速率升高到 180°C,在 180°C 保持 15 分钟来完成模塑板的交联,然后经过大约 30 分钟降至室温。取决于所述电线回路,切割后测试目标物的绝缘部分为 1.6mm × 20mm × 约 30mm。

[0201] c) 结果

[0202] 1. 电树测试

[0203] 制备的组合物与参比聚合物按上述方法进行电树测试,来获得它们摩尔场稳定度 (MFS) 的值。

[0204] 摩尔场稳定度是一种描述材料中添加的电压稳定剂对于所述材料的有效性的方法。有效性是从 3 参数 Weibull 统计 (《先进的电力电缆技术》(《Advanced Power Cable Technology》), Tanaka T., Greenwood A., CRC 出版社有限责任 (CRC Press Inc.), 2000, ISBN :0-8493-5166-9) 中采用的与添加的电压稳定剂浓度相关的阈值和尺度参数的复合增加且可表述如下:

[0205]
$$\left(\left(\text{阈值} + \text{尺度参数}_{\text{电压稳定剂}} \right) - \left(\text{阈值} + \text{尺度参数}_{\text{参比}} \right) \right) / \left(\text{摩尔数}_{\text{电压稳定剂}} / \text{kg}_{\text{聚合物}} \right)$$

[0206] 当使用应用了尺度参数的 2 参数 Weibull 统计时,也是适用的,表达为:

[0207]
$$\left(\text{尺度参数}_{\text{电压稳定剂}} - \text{尺度参数}_{\text{参比}} \right) / \left(\text{摩尔数}_{\text{电压稳定剂}} / \text{kg}_{\text{聚合物}} \right)$$

[0208] 上述方程中,下标“电压稳定剂”是指从浸入各自的电压稳定剂的参比聚合物的样品即所测组合物之一中获得的参数,反之下标“参比”是指从不含电压稳定剂的参比聚合物样品中获得的参数。

[0209] 摩尔场稳定度是摩尔电压稳定度的修正,摩尔电压稳定度是当使用通常获取特性电压时使用的双针设备时使用的。

[0210] 表 1 给出了所得的摩尔场稳定度的值 (基于 3 参数 Weibull 统计计算)

[0211] 表 1：

[0212]

实施例	摩尔场稳定度 kV/g(mm mol)
实施例 1	16100
实施例 2	50000
对照实施例 1	1247
对照实施例 2	3430

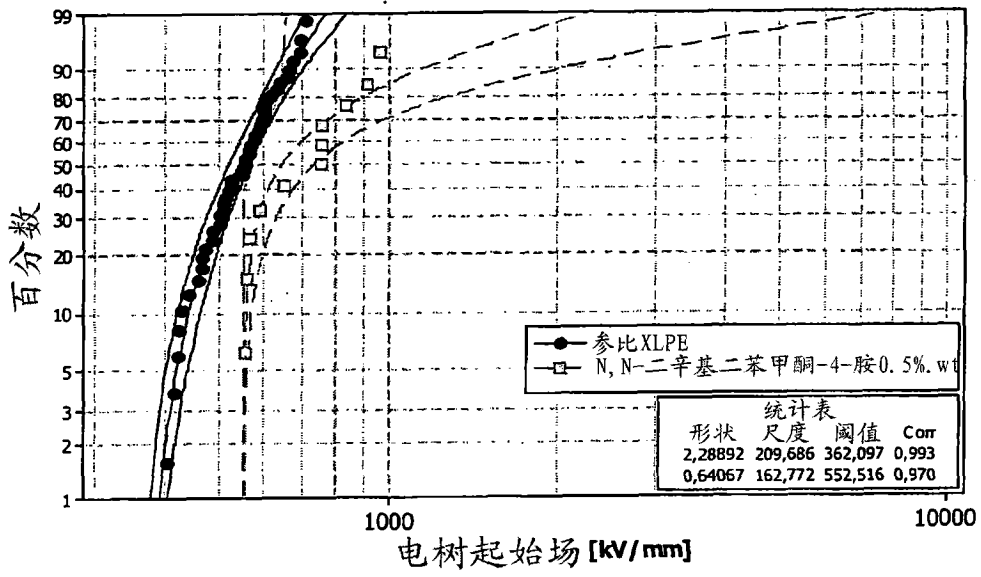


图 1

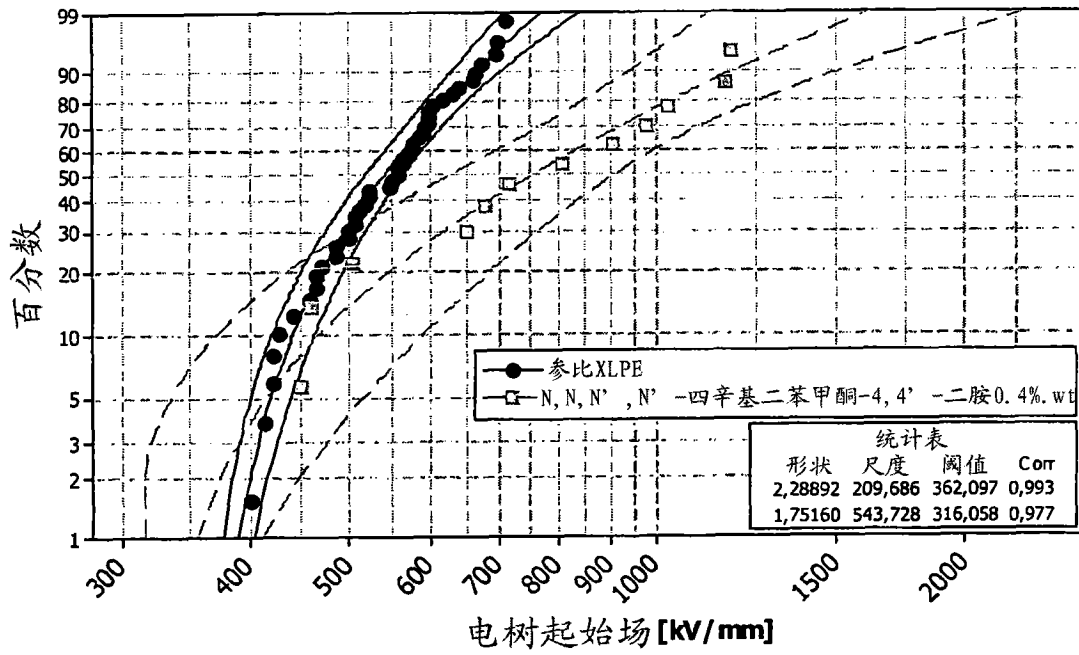


图 2

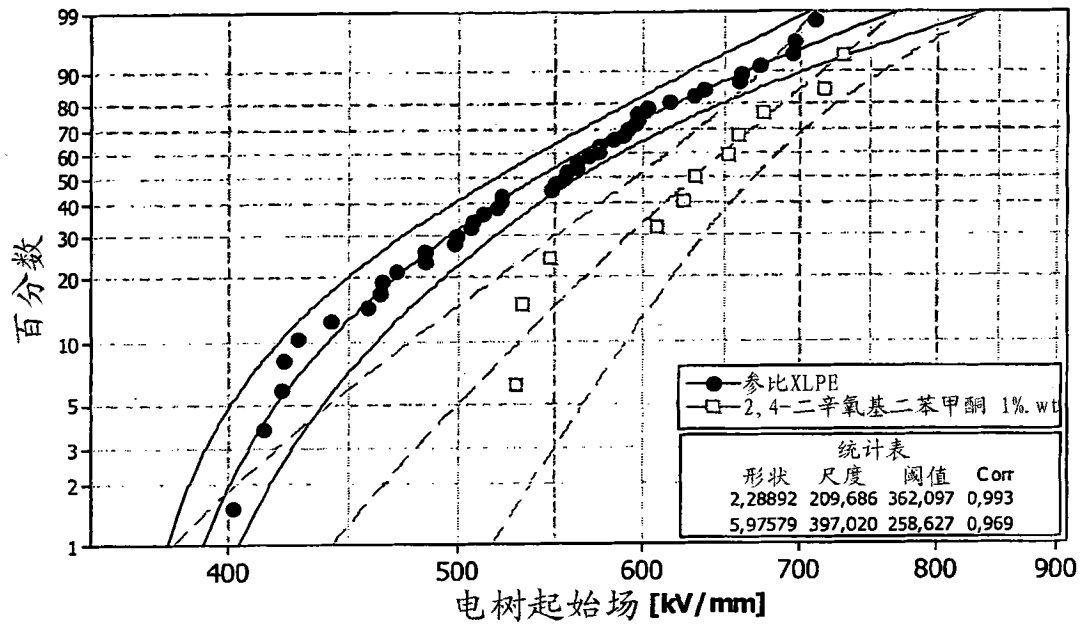


图 3