



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102604181 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201210003650. 2

H01B 3/44 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 08. 06

H01B 9/00 (2006. 01)

H01B 9/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/935, 309 2007. 08. 06 US

61/018, 625 2008. 01. 02 US

(62) 分案原申请数据

200880110843. X 2008. 08. 06

(73) 专利权人 通用电缆技术公司

地址 美国肯塔基州

(72) 发明人 马克·R·伊斯特尔

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟 张耀宏

(51) Int. Cl.

C08L 23/00 (2006. 01)

C08L 23/06 (2006. 01)

C08L 23/08 (2006. 01)

C08K 5/17 (2006. 01)

C08K 5/36 (2006. 01)

C08K 5/13 (2006. 01)

C08K 5/37 (2006. 01)

C08K 5/134 (2006. 01)

C08K 5/14 (2006. 01)

C08K 5/54 (2006. 01)

C08K 5/375 (2006. 01)

(56) 对比文件

KR 100718022 B1, 2007. 05. 08, 权利要求 1.

WO 2006114283 A1, 2006. 11. 02, 1-10、31、33 及 34.

US 4622350 A, 1986. 11. 11, 14-19 和 22-26.

US 4622352 A, 1986. 11. 11, 14-19 和 22-29.

KR 920004784 B1, 1992. 06. 15, 14、16、19-30 和 35.

US 6063845 A, 2000. 05. 16, 11-13, 30 和 32.

US 6063845 A, 2000. 05. 16, 1-10, 31, 33, 34, 36-38, 40-41, 43-47.

JP 2003082172 A, 2003. 03. 19, 1-10, 31, 33,

34, 36-38, 40, 41, 43-47.

JP 2003331652

A, 2003. 11. 21, 14, 16, 19-30, 42.

KR 100727207

B1, 2007. 06. 13, 11-13, 30, 32, 39.

审查员 张志良

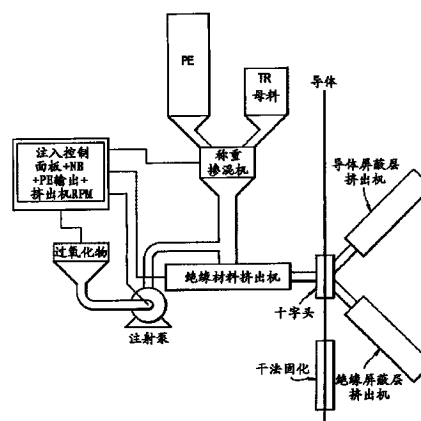
权利要求书1页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

耐受树枝化的绝缘组合物

(57) 摘要

本发明公开了用于电力电缆的绝缘组合物，其具有聚烯烃基础聚合物和添加剂，所述添加剂包含低分子量蜡或聚乙二醇 (PEG) 以及任选还包含一种或多种受阻胺光稳定剂、胺类抗氧化剂和其他抗氧化剂共混物。还公开了包含 C₂-C₈ α-烯烃与聚乙烯均聚物以及任选的一种或多种受阻胺光稳定剂和液体甲酚抗氧化剂的绝缘组合物。



1. 一种用于电缆的绝缘组合物,其包含:
 - (a) 含有聚烯烃的基础聚合物;和
 - (b) 添加剂,其包含以下物质的共混物:
 - (i) 至少一种胺类抗氧化剂,和
 - (ii) 至少一种受阻胺光稳定剂,和
 - (iii) 聚乙二醇。
2. 根据权利要求 1 所述的绝缘组合物,其中所述基础聚合物是通过齐格勒-纳塔催化方法制备的。
3. 根据权利要求 2 所述的绝缘组合物,其中所述基础聚合物包含低密度聚乙烯。
4. 根据权利要求 2 所述的绝缘组合物,其中所述基础聚合物包含线性低密度聚乙烯。
5. 根据权利要求 1 所述的绝缘组合物,其中所述添加剂为所述组合物的 0.5 重量%~10.0 重量%。
6. 根据权利要求 1 所述的绝缘组合物,其中所述添加剂为所述组合物的 1.0 重量%~6.0 重量%。
7. 根据权利要求 1 所述的绝缘组合物,其中所述添加剂为所述组合物的 2.0 重量%~5.0 重量%。
8. 根据权利要求 1 所述的绝缘组合物,其包含在电缆中,所述电缆在方形电线测试中出现故障的特征时间为至少 850 小时。
9. 根据权利要求 1 所述的绝缘组合物,其包含在电缆中,所述电缆在方形电线测试中出现故障的特征时间为至少 1000 小时。
10. 根据权利要求 1 所述的绝缘组合物,其中所述添加剂还包含含硫的酚类抗氧化剂。

耐受树枝化的绝缘组合物

[0001] 本申请是中国专利申请 No. 200880110843. X 的分案申请, 该母案的申请日是 2008 年 8 月 6 日, 发明名称为“耐受树枝化的绝缘组合物”。

[0002] 要求优先权

[0003] 本申请要求 2007 年 8 月 6 日提交的美国临时专利申请 60/953309 和 2008 年 1 月 2 日提交的美国临时专利申请 60/018625 的优先权, 这两篇临时申请的公开内容在此以引用的方式并入本文。

技术领域

[0004] 本发明涉及用于具有聚烯烃基聚合物和添加剂的电力电缆的绝缘组合物, 所述添加剂含有低分子量蜡或者聚乙二醇 (PEG) 并且任选地还含有一种或多种受阻胺光稳定剂、胺类抗氧化剂和其他抗氧化剂共混物。本发明还涉及一种绝缘组合物, 其含有 C_2-C_8 α -烯烃与聚乙烯均聚物以及任选的一种或多种受阻胺光稳定剂和液体甲酚抗氧化剂。

背景技术

[0005] 典型的电力电缆通常在被数个层环绕的芯里具有一种或多种导体, 所述数个层可以包括: 第一聚合物半导体屏蔽层、聚合物绝缘层、第二聚合物半导体屏蔽层、金属带屏蔽层和聚合物套层。

[0006] 聚合物材料过去就已经用作电力电缆的电绝缘材料和半导体屏蔽材料。在要求电力电缆长期性能的应用或者产品中, 这类聚合物材料除了具有合适的介电性质外, 还必须耐用。例如, 在建筑物用导线、电机或者机械动力导线, 或者地下电力传输电缆中使用的聚合物绝缘材料必须耐用, 以满足安全性和经济性的需要以及实用性。

[0007] 聚合物电力电缆绝缘材料可能遭遇的一种主要类型的故障是称为树枝化 (treeing) 的现象。树枝化通常在电应力下通过介电部分发展起来, 使得其路径 (如果可见的话) 看起来有点像树。树枝化可以通过周期性局部放电缓慢出现和发展。它也可以在湿气存在下没有发生任何局部放电即缓慢出现, 或者可以因脉冲电压而迅速出现。树枝可以形成在高电应力的部位, 如绝缘-半导体显示屏界面体上的污染物或者空隙。在固体有机电介质中, 树枝化是发生电力故障的最可能原因, 这种故障不会突发出现, 而似乎是一种更长过程的结果。过去, 已经通过将硅烷基分子或者其他添加剂共混、接枝或者共聚来改性聚合物材料, 使得树枝化仅在比通常更高的电压下才开始发生或者即使开始生长也更慢, 从而延长聚合物绝缘材料的使用寿命。

[0008] 存在两种树枝化, 称为电树枝化和水树枝化。电树枝化由使电介质分解的内部放电引起。高的电压脉冲可以产生电树枝化。因将高的交流电压施加到可能包括瑕疵的电极/绝缘体界面造成的损害在商业上意义重大。这种情况下, 可以存在非常高的局部应力梯度, 并且足够长时间后可以导致树枝开始出现并生长。这种实例有在导体或者导体屏蔽和主绝缘体之间存在粗糙界面的高压电力电缆或者连接器。这种故障的机理包括可能由于电子轰击导致介电材料模块结构实际分解。过去以来本领域大部分都已经涉足对电树枝化的

抑制。

[0009] 电树枝化由使电介质分解的内部放电引起,与其形成对比,水树枝化是固体电介质材料同时暴露在液体或蒸汽和电场中造成的劣化。埋入式电力电缆尤其易发生水树枝化。水树枝化从高电应力部位如粗糙界面、突出的导电点、空隙或者嵌入的污染物处开始发生,但是在比电树枝化所需电压低的电压下开始发生。相比较电树枝化,水树枝化具有如下区别特征:(a) 水的存在是它们生长所必须的;(b) 在它们生长过程中通常检测不到局部放电;(c) 在达到可以造成损害的尺寸之前它们可以生长数年;(d) 尽管生长缓慢,但是它们在比电树枝化发展所需电场低得多的电场中开始出现和生长。

[0010] 电绝缘应用通常分为低压绝缘(小于 1K 伏特)、中压绝缘(1K 伏特~69K 伏特)和高压绝缘(高于 69K 伏特)。在低压应用例如电缆和汽车工业应用中,树枝化通常不是一个普遍问题。对于中压应用,电树枝化通常不是一个普遍问题,远不及水树枝化那么普遍,水树枝化是频繁出现的问题。最常见的聚合物绝缘体或者由聚乙烯均聚物或者乙烯-丙烯弹性体制成,或者称为乙烯-丙烯-橡胶(EPR)或者乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物(EPDM)。

[0011] 通常使用纯聚乙烯(不含填料)作为电绝缘材料。聚乙烯具有非常好的介电性能,特别是介电常数和功率因数方面。聚乙烯的介电常数为约 2.2~2.3。功率因数是消耗和损耗的电函数,它应当尽可能低,在室温下大约为 0.0002,这是非常理想的值。尽管聚乙烯聚合物在高温下容易变形,但是它们的机械性能仍适合在许多应用中作为中压绝缘材料。然而,聚乙烯均聚物非常容易水树枝化,特别在中压范围的上限值时。

[0012] 已经尝试制备具有长期电学稳定性的聚乙烯基聚合物。例如,当过氧化二异丙基苯用作聚乙烯的交联剂时,该过氧化物残余物在固化后起到一段时间的树枝化抑制剂的作用。然而,这些残余物在使用电力电缆的大多数温度下最终都会损失。1979 年 3 月 13 日授予 Ashcraft 等人的美国专利 No. 4,144,202 中公开了将含至少一个环氧基的有机硅烷作为树枝化抑制剂混入聚乙烯中。然而,仍然存在对相比这类含硅烷聚乙烯具有改进的耐受树枝化能力的聚合物绝缘材料的需求。

[0013] 不同于可以纯态使用的聚乙烯,另一种常见的中压绝缘材料 EPR 通常含有高含量的填料以耐受树枝化。当用作中压绝缘材料时,EPR 一般含有约 20~约 50 重量%的填料,最可能为煅烧粘土,并且优选用过氧化物交联。填料的存在赋予 EPR 高的耐受树枝化发展的能力。EPR 还具有在升高的温度下优于聚乙烯的机械性能。EPR 还比聚乙烯具有好得多的柔性,这对于紧凑空间或者困难的安装是优势。

[0014] 令人遗憾地,虽然在 EPR 中使用的填料可以帮助防止树枝化,但填充的 EPR 一般具有差的介电性能,即差的介电常数和差的功率因数。填充的 EPR 的介电常数为约 2.3~约 2.8。它的功率因数室温下在大约 0.002~大约 0.005 的量级,这近似地比聚乙烯差一个数量级。

[0015] 因此,聚乙烯和 EPR 作为电缆应用中的电绝缘材料都具有严重的局限性。尽管聚乙烯聚合物具有好的电学性能,但它们耐受水树枝化能力差。虽然填充的 EPR 具有好的耐受树枝化能力和好的机械性能,但是它的介电性能比聚乙烯聚合物差。

[0016] 受阻胺光稳定剂或者“HALs”主要用于透明塑料膜、片材或涂层中以防止被光分解。HALs 用于未填充的聚乙烯绝缘材料中。据认为它们能防止由微小放电发出的光所导致的分解。美国专利 5,719,218 公开了含 HALs 的光学透明的聚乙烯绝缘配方,其中记载 HALs

用于防止通过水树枝化导致的该绝缘材料分解。

[0017] 授予 Kawasaki 等人的美国专利 4,302,849 提出使用高分子量聚乙二醇作为解决聚烯烃聚合物中电绝缘性变差问题的方案。该技术已经广泛用于电缆工业中,但是它们已经有 25 年之久,所以仍需要用于耐受树枝化的添加剂具有更为改进的性能。

[0018] 文献中已经描述许多改善交联聚乙烯 (XLPE) 绝缘性能的方法以防止因水树枝化开始出现并发展造成介电性能劣化。1979 年 3 月 13 日授予 Ashcraft 等人的美国专利 4,144,202 涉及使用特定有机硅烷化合物来抑制水树枝化发展。美国专利 4,206,260 描述了包含有效量的含有 6 ~ 24 个碳原子的醇的组合物作为有效的水树枝化和电树枝化阻滞绝缘材料。德国专利 2,737,430 公开了特定烷氧基硅烷在聚乙烯绝缘材料中用作树枝化阻滞添加剂。1986 年 1 月 8 日公布的 Sumitomo Electric Industries Limited 的欧洲专利 0,166,781 描述了乙烯和醋酸乙烯酯共聚物的共混物作为水树枝化阻滞材料。还有报道特定脂肪族羧酸衍生物当以合适的量混在 XLPE 中能抑制水树枝化发展。Sarma 等人的 1988 年 9 月 21 日公布的日本申请 63-226,814 和 1992 年 10 月 6 日公布的加拿大申请 2,039,894 公开了一种绝缘组合物,其包含低密 PE 和乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇共聚物的混合物作为可能的水树枝化阻滞组合物。

[0019] Sarma 的美国专利 5,719,218 提出改进电绝缘交联聚乙烯组合物的耐受水树枝化能力以用于高压电缆中,所述交联聚乙烯通过使基本上由 98% 可过氧化物交联的低密度聚乙烯,1 ~ 2% 的乙烯、醋酸乙烯酯和乙烯醇三元共聚物和至少 0.15% 的空间受阻胺稳定剂组成的组合物交联获得。该配方的商业接受度有限。

[0020] 含有过氧化物的聚合物容易焦烧,即在聚合物挤出过程中出现过早交联。焦烧导致在树脂中形成脱色的凝胶状颗粒并且引起挤出机压力在挤出期间不期望地累积。用于中压和高压电缆绝缘的过氧化物交联聚乙烯用的好的稳定剂包应当保护聚合物以免在电缆挤出期间焦烧并且在电缆已经制成后提供长期的稳定性。另外,电缆质量受到负面影响。

[0021] 因此,合适的稳定剂体系应当提供低焦烧。除了保护免受焦烧之外,稳定剂体系还有其它功能。在电缆制成之后,它要能长期使用(使用寿命;长期稳定性)。通常,使用寿命要超过聚合物的固有最大稳定性。因此,需要加入稳定剂来确保合适的使用寿命。在交联步骤过程中,稳定剂与过氧化物的相互作用应当尽可能地小以确保最佳的交联密度,从而获得最佳的机械性能。交联有助于聚合物满足机械和物理要求,例如改善热老化和减少在压力下变形。因此,稳定剂体系在抑制混合步骤过程中焦烧(并且抵消过氧化物作用)的同时,还应当在电缆制造工艺的后续阶段与过氧化物尽可能少地相互作用。可以使用过量的有机过氧化物来获得期望水平的固化,但是如 EP108851 中所述,这会导致称为出汗(sweat out)的问题。出汗粉尘具有爆炸危害,可以弄脏过滤器,并且导致挤出过程中的滑移和不稳定性。

[0022] 其他性能,例如抗氧化剂在聚合物基体中的溶解性也重要。抗氧化剂的高溶解性确保低水平的起霜(blooming)。起霜可以导致粒上产生粉尘,而这又可以引起健康和环境问题。另外,在表面上起霜的添加剂可能物理上损失掉而在聚合物基体中变得不能实现它们的预定目的。因此,合适的稳定剂包应当与聚合物基体具有足够的溶解性。此外,需要足够低的熔点。低熔点确保抗氧化剂在聚合物基体中的好分散。不充分的分散导致添加剂在聚合物基体中的性能下降。熔点在聚合物的最高加工温度(由过氧化物决定)以上的添加

剂导致添加剂在聚合物基体中非常差的分散。这被认为是重要的缺点。将添加剂混到聚合物中的最为合适的方式是以液体形式。尽管稳定剂体系并不必在室温下为液体,但是需要它在足够低的温度下熔化以容易过滤并能以液体形式添加到聚合物中。液态添加还具有的优点是添加剂可以过滤,由此提高清洁性。添加剂提高的清洁性将进一步改善电缆质量。因此,希望稳定剂体系具有足够低的熔融温度和期望的性能。

[0023] 美国专利 3,954,907 公开了基于可固化的乙烯聚合物的组合物,其在固化之前于升高的温度加工时容易焦烧,并且在某些有机过氧化物化合物存在下,可以通过在其中混合具有规定结构的单体乙烯基化合物以受到保护而免受这种焦烧。

[0024] 美国专利 5,530,072 公开了一种据说通过适当选择抗氧化剂添加剂并且控制挤出环境来提高过氧化物的改性效率的方法。

[0025] 美国专利 6,103,374 (EP0965999A1) 公开了一种组合物,其包含:(a) 聚烯烃;(b) 作为焦烧抑制剂的 4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-硫代二(6-叔丁基-4-甲基苯酚),或其混合物;(c) 其量足以控制颜色形成的对苯二酚、取代的对苯二酚或其混合物;和 (d) 有机过氧化物

[0026] 美国专利 6,180,231 (EP1041582) 公开了一种组合物,其包含:(a) 聚乙烯;(b) 作为第一焦烧抑制剂的取代对苯二酚或者 4,4'-硫代二(2-叔丁基-5-甲基苯酚);(c) 作为第二焦烧抑制剂的二硬脂基二硫醚;和 (d) 有机过氧化物。美国专利 6,180,706 (EP0965998A1) 公开了一种组合物,其包含:(a) 通过高压方法制备的乙烯低密均聚物;(b) 焦烧抑制剂,其选自取代的对苯二酚、4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-硫代二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)和 4,4'-硫代二(2-叔丁基-5-甲基苯酚),其量相对于 100 重量份均聚物为约 0.02~约 0.07 重量份;(c) 固化促进剂;和 (d) 有机过氧化物。

[0027] 美国专利 6,187,858 公开了一种组合物,其包含:(a) 聚乙烯;(b) 作为第一抗氧化剂的硫代双酚;(c) 作为第二抗氧化剂的分子中含有 3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯的化合物;(d) 作为第三抗氧化剂的硫代二丙酸二硬脂基酯;和 (e) 有机过氧化物,前提是各抗氧化剂的存在量为约 0.01~约 0.2 重量份,有机过氧化物的存在量为约 0.5~约 3 重量份,所有情况都基于 100 重量份的聚乙烯。

[0028] 美国专利 6,191,230 公开了一种母料组合物,其包含:(a) 使用茂金属催化剂制备的乙烯和 1-辛烯的共聚物;(b) 焦烧抑制剂,选自取代的对苯二酚、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)或其混合物;(c) 固化促进剂偏苯三甲酸三烯丙酯、3,9-二乙烯基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯或其混合物;和 (d) 有机过氧化物。

[0029] 美国专利 6,869,995 公开了一种组合物,其包含:(i) 聚乙烯;基于 100 重量份的组分 (i), (ii) 约 0.3~约 0.6 重量份的 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(6-叔丁基-4-甲基苯酚)或所述化合物的混合物;和 (iii) 约 0.4~约 1 重量份的聚乙二醇,其分子量为约 1000~约 100000。

[0030] 美国公开的专利申请 2005/0148715 公开了一种制备组合物的方法,包括如下步骤:选择用于制备可模塑测试板的组合物,该板具有 (1) 150℃ 下至少约 20 的 MDR_{ts1}, (2) 140℃ 下至少约 50 的 MDR_{ts1}, (3) 150℃ 下经过两周的老化之后至少约 75% 的拉伸强度

保持率, (4) 150℃下经过两周的老化之后至少约 75% 的伸长保持率, (5) 水树枝化耐受率小于约 45%, (6) 硫代二酚类抗氧化剂的出汗小于约 100ppm, 以及 (b) 赋予电缆绝缘材料水树枝化耐受性, 所述组合物包含: (i) 聚乙烯; 基于 100 重量份的组分 (i), (ii) 约 0.3 ~ 约 0.6 重量份的硫代二酚类抗氧化剂, 其选自 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 (6- 叔丁基 -4- 甲基苯酚) 或所述化合物的混合物; 和 (iii) 约 0.4 ~ 约 1 重量份的聚乙二醇, 其分子量为约 1000 ~ 约 100000。

[0031] EP1074580 公开了 [1,3,5- 三 (4- 叔丁基 -3- 羟基 -2,6- 二甲基苄基) -1,3,5- 三嗪 -2,4,6- (1H,3H,5H) - 三酮] 在制备电缆绝缘材料、半导体屏蔽材料和夹套的技术领域中作为焦烧抑制剂的用途。EP1088851 公开了 α -生育酚作为焦烧抑制剂的用途。

[0032] EP1249845 公开了 2,4- 二 (正辛基硫代甲基) -6- 甲基苯酚在用作中压和高压电缆绝缘材料的过氧化物交联聚乙烯组合物中作为抗氧化剂的用途。EP1249845 还公开了聚乙烯、在环境压力下熔点低于 50℃ 的焦烧抑制剂和有机过氧化物的组合。4,6- 二 (辛基硫代甲基) 邻甲酚作为焦烧抑制剂的用途以及其他结构上相关的化合物已有公开。JP57-126833 公开了相关化合物。

[0033] W000/02207 公开了过氧化物交联聚乙烯作为电线和电缆用的绝缘层, 其可以通过双组分体系来稳定, 该双组分体系基于二 [3- (3,5- 二丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸] 2,2'- 硫代二亚乙基酯 (1T) 和 3,3'- 硫代丙酸二硬脂基酯 (JE), 它们在 1:1 的比例下总载量通常为约 0.4%。还有公开可以使用单一稳定剂方法, 更特别地具有组合的酚和硫官能团的稳定剂, 如 4,4'- 硫代二 (2- 叔丁基 -5- 甲基苯酚)。

[0034] 使用抗氧化剂组合是可以的, 但是仅有一些组合可以满足中压和高压电力电缆用的绝缘材料所需性质的期望组合, 所述性质包括好的抗焦烧性、在交联过程中与过氧化物有限的相互作用、好的长期稳定性、好的溶解性、低熔点和好的颜色。

[0035] A. J. Peacock (Marcel Dekker Publishers, 2000) 的 "Handbook of polyethylene" 中很好地给出了各种类型聚乙烯的综述。美国公开的专利申请 2005/0148715A1 (第 2 页第 [0017] 段到第 3 页第 [0023] 段) 中给出了合适聚乙烯的更具体描述。

[0036] 因此, 在电缆产业中存在对提高聚烯烃聚合物作为电绝缘组合物的耐受树枝化性能的添加剂体系的需求。

发明内容

[0037] 本发明提供一种用于电缆的绝缘组合物, 其包含 (a) 含有聚烯烃的基础聚合物, (b) 添加剂, 其包含如下物质的共混物: (i) 至少一种胺类抗氧化剂, 和 (ii) 至少一种受阻胺光稳定剂, 和 (iii) 聚乙二醇。在本发明的其他实施方案中, 组合物可以任选地包含 (i) 至少一种快速自由基清除剂和 (ii) 至少一种长效稳定剂的抗氧化剂混合物, 所述自由基清除剂选自: 低受阻酚、低受阻硫酚、低受阻硫代双酚、脂肪族胺、芳族胺、NOR HALS、羟胺和其混合物; 所述长效稳定剂选自: 低受阻酚、高受阻酚、含硫增效剂、脂肪族胺、芳族胺、HALS、羟胺和其混合物。令人惊奇地, 这些抗氧化剂和自由基清除剂提供比本领域已知的其他组合改进的耐受树枝化能力。

[0038] 在其他实施方案中, 本发明提供一种用于电缆的绝缘组合物, 其包含 (a) 含有聚

烯烃的基础聚合物, (b) 添加剂, 其包含: (i) 低分子量EVA蜡和任选的至少一种受阻胺光稳定剂和 / 或至少一种单独或者与上述抗氧化剂混合物组合的胺类抗氧化剂。

[0039] 在本发明的优选实施方案中, 基础聚合物包括齐格勒-纳塔低密度聚乙烯和 / 或齐格勒-纳塔线性低密度聚乙烯。添加剂可以是所述组合物重量的约 0.5%~约 4.0%, 优选所述组合物重量的约 1.0%~约 2.5%。添加剂可以是所述组合物的约 0.5 重量%~约 10.0 重量%, 约 1.0 重量%~约 6.0 重量%, 或约 2.0 重量%~约 5.0 重量%。

[0040] 在另外的实施方案中, 本发明提供一种用于电缆的绝缘组合物, 其包含含 C_2 - C_8 的 α -烯烃和聚乙烯均聚物的基础聚合物, 以及任选的一种或多种受阻胺光稳定剂和其他加工添加剂。

附图说明

[0041] 图 1 示出过氧化物注入系统的示意图。

具体实施方式

[0042] 本发明具体涉及使用聚烯烃的聚合物组合物, 该组合物具有好的机械性能、好的介电性能以及好的耐受水树枝化能力的独特组合。该产品极其适合用作电力电缆用的绝缘组合物。

[0043] 在本发明电缆的保护套层, 绝缘层、导电层或半导体层中使用的本发明聚合物可以通过任何能够生成具有期望的物理强度性能、可加工性和电学性能的期望聚合物的合适方法来制备。

[0044] 基础聚合物

[0045] 根据本发明的基础聚合物包含至少一种聚烯烃聚合物。

[0046] 在本发明的实施方案中, 聚烯烃基础聚合物是使用常规的齐格勒-纳塔催化剂制备的。在本发明的优选实施方案中, 聚烯烃基础聚合物选自齐格勒-纳塔聚乙烯、齐格勒-纳塔聚丙烯、齐格勒-纳塔聚乙烯和齐格勒-纳塔聚丙烯的共聚物, 以及齐格勒-纳塔聚乙烯和齐格勒-纳塔聚丙烯的混合物。在本发明更加优选的实施方案中, 基础聚合物聚烯烃为齐格勒-纳塔低密度聚乙烯 (LDPE) 或者齐格勒-纳塔线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 或者齐格勒-纳塔 LDPE 和齐格勒-纳塔 LLDPE 的组合。

[0047] 在本发明的其他实施方案中, 聚烯烃基础聚合物是使用茂金属催化剂制备的。或者, 聚烯烃基础聚合物是齐格勒-纳塔基础聚合物和茂金属基础聚合物的混合物或者共混物。

[0048] 根据本发明在电缆用绝缘组合物中使用的基础聚合物也可以选自由乙烯与至少一种选自 $C_3 \sim C_{20}$ α -烯烃和 $C_3 \sim C_{20}$ 多烯烃的共聚单体聚合组成的聚合物。通常, 适用于本发明的 α -烯烃含有约 3~约 20 个碳原子。优选地, 该 α -烯烃含有约 3~约 16 个碳原子, 最优选约 3~约 8 个碳原子。这类 α -烯烃的说明性而非限制性的实例为丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和 1-十二碳烯。

[0049] 根据本发明在电缆用绝缘组合物中使用的基础聚合物也可以选自由乙烯/ α -烯烃共聚物或者乙烯/ α -烯烃/二烯烃三元共聚物组成的聚合物。本发明中使用的多烯烃通常含有约 3~约 20 个碳原子。优选地, 多烯烃含有约 4~约 20 个碳原子, 最优选约 4~约

15 个碳原子。优选地,多烯烃为二烯烃,其可以是直链、带支链或者环状二烯烃。最优选地,二烯烃是非共轭二烯烃。合适二烯烃的实例为直链无环二烯烃,例如:1,3-丁二烯、1,4-己二烯和 1,6-辛二烯;带支链无环二烯,例如:5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,7-辛二烯,以及二氢月桂烯(myricene)和二氢罗勒烯(ocinene)的混合异构体;单环脂环族二烯烃,例如:1,3-环戊二烯、1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯和 1,5-环十二碳二烯;和多环脂环族稠环和桥环二烯,例如:四氢茚、甲基四氢茚、二环戊二烯、二环-(2,2,1)-庚-2-5-二烯;烯基、亚烷基、环烯基和亚环烷基降冰片烯,例如 5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-亚环己基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯和降冰片烯。在通常用来制备 EPR 的二烯烃中,特别优选的二烯烃是 1,4-己二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚乙烯基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯和二环戊二烯。尤其优选的二烯烃是 5-亚乙基-2-降冰片烯和 1,4-己二烯。

[0050] 作为基础聚合物组合物中的其它聚合物,可以使用具有上述任何聚烯烃或者聚烯烃共聚物的结构式的非-茂金属基础聚合物。乙丙橡胶(EPR)、聚乙烯、聚丙烯都可以与齐格勒-纳塔和/或茂金属聚合物一起用在基础聚合物中。

[0051] 在本发明的实施方案中,绝缘组合物原料聚合物包含 30 重量%~50 重量%的齐格勒-纳塔聚合物和 50 重量%~70 重量%的茂金属聚合物。添加剂在耐受树枝化“添加剂包”中的总量为所述组合物重量的约 0.5%~约 4.0%,优选所述组合物重量的约 1.0%~约 2.5%。

[0052] 齐格勒-纳塔聚合物

[0053] 已经发现许多用于烯烃聚合的催化剂。早期该类催化剂中的一些由某些过渡金属化合物与周期表中第 I、II 和 III 族的有机金属化合物的组合得到。由于大量的早期工作由某些研究组完成,许多这类催化剂被本领域技术人员称为齐格勒-纳塔型催化剂。迄今,商业上最成功的所述齐格勒-纳塔催化剂通常是使用过渡金属化合物与有机铝化合物的组合的那些。

[0054] 茂金属聚合物

[0055] 茂金属聚合物是使用一类称为茂金属的高活性烯烃催化剂制得的,对于本申请其一般定义为包含一个或多个环戊二烯基部分。Hendewerk 等人的美国专利 6,270,856 中描述了茂金属聚合物的制备,其公开内容全文引入作为参考。

[0056] 茂金属尤其在聚乙烯以及聚乙烯- α -t-烯烃共聚物的制备中是众所周知的。这些催化剂,特别是基于第 IV 族过渡金属、锆、钛和铪的那些,在乙烯聚合中表现出极高的活性。不同形式的茂金属型催化剂体系可以用于聚合以制备用于本发明的聚合物,包括但不限于那些均匀负载的催化剂类型,其中催化剂和助催化剂一起负载到或者反应到惰性载体上用于通过气相方法、高压方法,或者淤浆聚合、溶液聚合方法进行聚合。茂金属催化剂还具有高灵活性;通过控制催化剂组成和反应条件,可以使得它们提供具有低至约 200(可用于诸如润滑油添加剂的应用中)到约 1000000 以上可控分子量的聚烯烃,例如超高分子量的线性聚乙烯。同时,聚合物的 MWD 可以控制到从极窄(如约 2 的多分散性)到宽(如约 8 的多分散性)的范围。

[0057] 用于乙烯聚合的这些茂金属催化剂的研发实例有 Ewen 等人的美国专利

4,937,299 和 EP-A-0129368, Welborn, Jr. 的美国专利 4,808,561 以及 Chang 的美国专利 4,814,310,所有这些参考文献都在此全文引入作为参考。尤其是 Ewen 等人教导茂金属催化剂的结构包括当水与三烷基铝反应时形成的铝氧烷(alumoxane)。铝氧烷与茂金属化合物络合形成催化剂。Welborn, Jr. 教导一种使乙烯与 α -烯烃和/或二烯烃聚合的方法。Chang 教导一种利用在硅胶催化剂载体中的吸收水制备茂金属铝氧烷催化剂体系的方法。制备乙烯/ α -烯烃共聚物和乙烯/ α -烯烃/二烯烃三元聚合物的具体方法分别在 Hoe1 等人的美国专利 4,871,705(1989 年 10 月 3 日公布)和 5,001,205(1991 年 3 月 19 日公布)以及 1992 年 4 月 8 日公开的 EP-A-0347129 中有教导,所有这些文献都在此全文引入作为参考。

[0058] 耐树枝化添加剂或者“添加剂包”

[0059] 如上所述,根据本发明一种实施方案的添加剂或者“添加剂包”包含如下物质的共混物:(i)至少一种胺类抗氧化剂,(ii)至少一种受阻胺光稳定剂,和(iii)PEG。

[0060] 在本发明的替代实施方案中,根据本发明的添加剂或者添加剂包包含(i)低分子量共聚物蜡,其选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物(其中所述烷基选自 $C_1 \sim C_6$ 烷基)、乙烯-甲基丙烯酸烷基酯共聚物(其中所述烷基选自 $C_1 \sim C_6$ 烷基)和乙烯-丙烯酸烷基酯-甲基丙烯酸烷基酯三元共聚物(其中所述烷基独立地选自 $C_1 \sim C_6$ 烷基)。该共聚物蜡的重均分子量大于约 10,000 道尔顿,优选大于约 12,000,更优选大于约 15,000。优选的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的重均分子量为约 15,000 ~ 约 50,000,甚至更优选的 EVA 共聚物的重均分子量为约 20,000 ~ 约 40,000。低分子量 EVA 蜡添加剂包还可以包含抗氧化剂和稳定剂。在优选实施方案中,添加剂包可以包含(ii)至少一种受阻胺光稳定剂和/或(iii)至少一种胺类抗氧化剂。

[0061] 受阻胺光稳定剂

[0062] 根据本发明可以使用任何合适的受阻胺光稳定剂,例如二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(sebacate)(tinuvin770);二(1,2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯+甲基 1,2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基癸二酸酯(tinuvin765);1,6-己二胺,N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)聚合物与 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物(Chimassorb2020);癸二酸,二(2,2,6,6-四甲基-1-(辛氧基)-4-哌啶基)酯与 1,1-二甲基乙基过氧化氢和辛烷的反应产物(Tinuvin123);三嗪衍生物(tinuvin NOR371);丁二酸,二甲酯 4-羟基-2,2,6,6-四甲基-哌啶乙醇(Tinuvin622);1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺、N,N''-[1,2-乙烷-二基-二[[[4,6-二-[丁基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-1,3,5-三嗪-2-基]亚氨基]-3,1-丙烷二基]]二[N',N''-二丁基-N',N''-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)](Chimassorb119)。Chimassorb944LD 和 Tinuvin622LD 是优选的受阻胺光稳定剂。

[0063] 胺类抗氧化剂

[0064] 根据本发明可以使用任何适合的胺类抗氧化剂,例如 1,2-二氢-2,2,4-辛基化二苯胺、二苯基-对苯二胺、三甲基喹啉、4,4'-二(1,1-二甲基苄基)-二苯胺、乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉、对,对'-二辛基二苯胺、2-叔丁基对苯二酚(熔点 127°C & 166MW)、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺、N-苯基-N'-异丙基-对苯二胺、对苯二胺、Agerite MA、Agerite D、Flectol TMQ、Agerite Stelite257TGA

onset、Stalite S299TGA onset、Vulcanox OCD、Agerite DPPD276TGA onset、150℃熔点、Ethanox703、Naugard PAN6、液体 Santaflex AW、Wingstay29、Vanox12、Vulcanox4020 熔点 45℃、Dusantox6PPD、Permanax6PPD、Vulcanox4010 熔点 75℃、Rhenogran IPPD-80、Flexzone3-C、Uniroyal A/O PD-1、Dusantox IPPD、Wingstay100 和 wingstay200。三甲基喹啉是优选的胺类抗氧化剂。

[0065] PEG

[0066] 使用高分子量聚乙二醇 (“PEG”) 作为添加剂来防止聚烯烃绝缘化合物中的树枝化在美国专利 4,305,849 中有公开,其在此引入作为参考。在本发明的实施方案中,聚乙二醇具有多于 44 个碳原子,并且分子量为约 1,000 ~ 约 30,000 道尔顿。

[0067] 填料

[0068] 本发明的绝缘组合物可以包含填料。合适填料的说明性实例为粘土、滑石(硅酸铝或者硅酸镁)、硅酸铝镁、硅酸钙镁、碳酸钙、碳酸钙镁、二氧化硅、ATH、氢氧化镁、硼酸钠、硼酸钙、高岭土、玻璃纤维、玻璃颗粒或其混合物。根据本发明,填料的重量百分比范围为约 10%到约 40 重量%,优选约 20 重量%到约 30 重量%。

[0069] 低分子量蜡

[0070] 在本发明的替代实施方案中,根据本发明的添加剂或者添加剂包包含(i)低分子量共聚物蜡,其选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物(其中所述烷基选自 $C_1 \sim C_6$ 烷基)、乙烯-甲基丙烯酸烷基酯共聚物(其中所述烷基选自 $C_1 \sim C_6$ 烷基)和乙烯-丙烯酸烷基酯-甲基丙烯酸烷基酯三元共聚物(其中所述烷基独立地选自 $C_1 \sim C_6$ 烷基)。共聚物蜡的重均分子量大于约 10,000 道尔顿,优选大于约 12,000,更优选大于约 15,000。优选的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的重均分子量为约 15,000 ~ 约 50,000,甚至更优选的 EVA 共聚物的重均分子量为约 20,000 ~ 约 40,000,并且是聚合物链的分子量分布的量度。本发明的低分子量 EVA 蜡化合物中的乙酸乙烯酯的比例应当为约 5%~ 20%,优选约 8 ~ 18%,甚至更优选约 12%~ 15%。合适的市售材料包括 AC400,它是可从新泽西州莫里森镇 Honeywell Inc. 得到的 12%乙酸乙烯酯蜡。

[0071] 其他抗氧化剂混合物

[0072] 在本发明的某些实施方案中,绝缘组合物可以包含至少一种快速自由基清除剂和至少一种长效稳定剂的抗氧化剂混合物。当快速自由基清除剂存在时,优选其负载量按聚烯烃重量计为 100 ~ 5000ppm,更优选 500 ~ 4000ppm。当长效稳定剂存在时,优选其负载量按聚烯烃重量计为 100 ~ 8000ppm,更优选 500 ~ 6000ppm。更优选地,抗氧化剂混合物的总负载量按聚烯烃重量计为 200 ~ 10000ppm,优选 2000 ~ 6000ppm。

[0073] 优选地,快速自由基清除剂选自以下几组:

[0074] [1] α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚,其衍生物和混合物;

[0075] [2] 含硫酚,例如 4,6-二(辛基硫代甲基)-邻甲酚、2,4-二(烷基硫代甲基)-6-甲基苯酚、2,6-二烷基-4-烷基硫代甲基苯酚(B)、4-烷基-2,6-二(烷基硫代甲基)苯酚、4,6-二(辛基硫代甲基)-邻甲酚,其衍生物和混合物;

[0076] [3] 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(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫代二(4-辛基苯酚),及其混合物;

[0077] [4]4,4'-硫代二(2-叔丁基-5-甲基苯酚)与二[3-[3,5-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基]丙酸三甘醇酯的混合物;

[0078] [5]1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮;

[0079] [6]2,5-二叔戊基对苯二酚;

[0080] [7]4-甲基苯酚与二环戊二烯和异丁烯的反应产物;

[0081] [8]氧化的二(氢化牛油烷基胺)及其衍生物;

[0082] [9]二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯;

[0083] [10]4,4'-二(α , α -二甲基苄基)二苯胺、N-苄基-苯乙烯化苯胺、二苯胺/丙酮反应产物、对-(对甲苯-磺酰氨基)-二苯胺及其混合物。

[0084] [11]二[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸]2,2-硫代二亚乙基酯、二[3-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙酸]2,2-硫代二亚乙基酯、其衍生物和与下面第1组长效稳定剂的混合物;以及

[0085] [12]含有第1~6或第10组的酚官能团的分解和断裂产物。也考虑可以使用任何上述物质的混合物。其他快速自由基清除剂在W. Hofmann, "Rubber Technology Handbook", Hanser Publishers(1989)中有列举。

[0086] 优选地,长效稳定剂选自下面几组:

[0087] [1]二[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]2,2-硫代二亚乙基酯;

[0088] [2]四亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)甲烷;

[0089] [3]3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯;3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的C₉-C₂₁线性和支化烷基酯;3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的C_n-C₁₅线性和支化烷基酯;

[0090] [4]1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯;1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯;N,N'-六亚甲基二[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基)-丙酰胺];1'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰)肼;

[0091] [5]空间受阻胺,及其N化合物(例如N-烷基、N-羟基、N-烷氧基和N-酰基),例如二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯、二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)正丁基3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物、四(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)次氨基三乙酸酯、四(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、1,1'-(1,2-乙烷二基)二(3,3,5,5-四甲基哌啶酮)、4-苄氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸酯、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸-2,4-二酮、二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、二(1-辛基四甲基哌啶基)-O-琥珀酸酯、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物、2-氯-4,6-二(4-正丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-二(3-氨基丙氨基)乙烷的

缩合物、2-氯-4,6-二(4-正丁氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-二(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合物、8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸-2,4-二酮、3-十二烷基-1-(1-乙酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮、3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮、3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮、4-十六烷氧基-和4-硬脂氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物、1,2-二(3-氨基丙氨基)乙烷、2,4,6-二氯-1,3,5-三嗪和4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物(CAS注册号[136504-96-6])、N-(2',6,6-四甲基哌啶-4-基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、¹J6j6-五甲基哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧螺[4.5]癸烷、氧-哌嗪基-三嗪或所谓的PIP-THALS例如可从美国俄亥俄州阿克伦 BF Goodrich Chemical Co. 商购的 **GOODRTE®** 3034, 3150 和 3159 以及美国专利 5,071,981 中公开的类似材料、可光固化的 HALS 例如可从北卡罗来纳州夏洛特 Clariant Corp. 商购的 **SANDUVOR®** PR-31 和 PR-32 以及 GB-A-2269819 中公开的类似材料、7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧螺[4.5]癸烷和表氯醇的反应产物。四甲基哌啶源的 HALS 的实例包括可从 CYTEC INDUSTRIES 商购的 **CYASORB®** UV-3346 光稳定剂,可从北卡罗来纳州夏洛特 SANDOZ Corporation 商购的 **SANDUVOR®** 3055HALS、**SANDUVOR®** 3056HALS 和 **SANDUVOR®** 3058HALS,均可从 CIBA SPECIALTIES 商购的 **CHMASORB®** 944 稳定剂、**TINUVIN®** 622 稳定剂和 **TINUVIN®** 144 稳定剂及其混合物。一般还可参见美国专利 5106891、4740542、4619956、4426471、4426472、4356307、4344876、4314933, GB-A-2269819、EP-A-309400、EP-A-309401、EP-A-309402 和 EP-A-0434608,这些文献都在此全文引入作为参考。

[0092] [6] 含硫型抗氧化剂,例如硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二硬脂基酯、2,3,5-三甲基-4-[(3,7-二甲基-6-辛烯基)硫代]-(S)-苯酚、1,2,3,5-三甲基-4-[(3,7-二甲基-6-辛烯基)硫代]-(S)-苯酚、2,3,5-三甲基-4-[(3,7-二甲基-6-辛烯基)硫代]-(S)-苯酚、3,3'-硫代丙酸二硬脂基酯、3,3'-硫代丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二(十三烷基)酯、混合的硫代丙酸月桂酯和硬脂基酯、丙酸、硫代二[2, -(1,1-二甲基乙基-5-甲基-4,1-亚苯基)]的酯(ADK stab A023(CAS号66534-05-2,71982-66-6)、季戊四醇四(β-月桂基硫代丙酸酯);和

[0093] [7] 聚合的1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉、2,4-二(正辛基硫代)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪、4,4'-二(α,α-二甲基苄基)二苯胺、N-苯基-苯乙烯化的苯胺、二苯胺/丙酮反应产物、对-(对甲苯-磺酰氨基)-二苯胺及其混合物。

[0094] 其他的长效稳定剂在第3版(1990)和第5版(2001)的"Plastics Additive Handbook", Hanser Publishers 中有列举。此外, W. Hofmann 的"Rubber Technology Handbook", Hanser Publishers(1989)描述了选定有效的长效稳定剂。

[0095] 其他可考虑用在本发明组合物中的抗氧化剂包括酚酯抗氧化剂,例如苯丙酸3-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-5-甲基-,1,2-乙烷二基二(氧-2,1-乙烷二基)酯以及

聚(乙烯基苯酚)和3,5-二叔丁基羟基苯甲酸的全酯或部分酯。

[0096] 本发明的一个特定实施方案是一种快速自由基清除剂与长效稳定剂共混的组合物,其中快速自由基清除剂是4,6-二(辛基硫代甲基)邻甲酚或其衍生物,长效稳定剂是高受阻酚、含硫增效剂、芳族胺、脂族胺、HALS、羟胺或其混合物。对于由4,6-二(辛基硫代甲基)邻甲酚衍生得到的结构,参见EP1249845A2。

[0097] 最优选的衍生物为2,4-二(正十二烷基(dodecyl)硫代甲基)-6-甲基苯酚。本发明的另一优选实施方案是一种组合物,其包含与长效稳定剂2,2'-硫代二亚乙基二[3(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]共混的快速自由基清除剂4,6-二(辛基硫代甲基)邻甲酚。本发明的另一优选实施方案是一种包含快速自由基清除剂4,6-二(辛基硫代甲基)邻甲酚与长效稳定剂混合物共混的组合物,所述长效稳定剂混合物包含2,2'-硫代二亚乙基二[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]和3,3'-硫代丙酸二硬脂基酯或者硫代二丙酸二(十三烷基)酯。本发明的另一优选实施方案是一种组合物,其包含与含有3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸的C₁₃-C₁₅线性和支化烷基酯的长效稳定剂共混的快速自由基清除剂4,6-二(辛基硫代甲基)邻甲酚。本发明的另一优选实施方案是一种包含快速自由基清除剂4,6-二(辛基硫代甲基)邻甲酚与长效稳定剂共混的组合物,所述长效稳定剂含有3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸的C₁₃-C₁₅线性和支化烷基酯与3,3'-硫代丙酸二硬脂基酯或者硫代二丙酸二(十三烷基)酯的混合物。本发明的另一优选实施方案是一种包含快速自由基清除剂4,6-二(辛基硫代甲基)邻甲酚与长效稳定剂共混的组合物,所述长效稳定剂选自丙酸3-(十四烷基硫代)-、硫代二[2, -(1,1-二甲基乙基)-5-甲基-4,1-亚苯基]酯,或者丙酸3-(十二烷基硫代)-、硫代二[2, -(1,1-二甲基乙基)-5-甲基-4,1-亚苯基]酯,及其混合物(ADK stab A023(CAS号66534-05-2,71982-66-6))。本发明的另一优选实施方案是一种包含快速自由基清除剂4,6-二(辛基硫代甲基)邻甲酚、长效稳定剂与3,3'-硫代丙酸二硬脂基酯或者硫代二丙酸二(十三烷基)酯共混的组合物,所述长效稳定剂选自丙酸3-(十四烷基硫代)-、硫代二[2, -(1,1-二甲基乙基)-5-甲基-4,1-亚苯基]酯,或者丙酸3-(十二烷基硫代)-、硫代二[2, -(1,1-二甲基乙基)-5-甲基-4,1-亚苯基]酯及其混合物(ADK stab A023)。本发明的另一优选实施方案是一种包含快速自由基清除剂4,6-二(辛基硫代甲基)邻甲酚与长效稳定剂共混的组合物,所述长效稳定剂含有ADK stab A023和3,3'-硫代丙酸二硬脂基酯或者硫代二丙酸二(十三烷基)酯的共混物。本发明的另一优选实施方案是一种包含快速自由基清除剂4,6-二(辛基硫代甲基)邻甲酚与长效稳定剂共混的组合物,所述长效稳定剂含有4,4'-二(α,α-二甲基苄基)二苯胺。本发明的另一优选实施方案是一种包含快速自由基清除剂4,6-二(辛基硫代甲基)邻甲酚与长效稳定剂共混的组合物,所述长效稳定剂含有4,4'-二(α,α-二甲基苄基)二苯胺和3,3'-硫代丙酸二硬脂基酯或者硫代二丙酸二(十三烷基)酯的混合物。本发明的另一优选实施方案是一种包含快速自由基清除剂4,6-二(辛基硫代甲基)邻甲酚与长效稳定剂共混的组合物,所述长效稳定剂含有4,4'-二(α,α-二甲基苄基)二苯胺和2,2'-硫代二亚乙基二[3(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]的混合物。本发明的另一优选实施方案是一种包含快速自由基清除剂4,6-二(辛基硫代甲基)邻甲酚与长效稳定剂共混的组合物,所述长效稳定剂含有4,4'-二(α,α-二甲基苄基)二苯胺和ADK stabA023的混合物。本发明的另一优选实

施方案是一种包含快速自由基清除剂 4,6-二(辛基硫代甲基)邻甲酚与长效稳定剂共混的组合物,所述长效稳定剂含有 NOR HALS 和,但不限于实例 Tinuvin123 或 Tinuvin116。

[0098] 本发明还包括文中所述的稳定化过氧化物交联的聚烯烃组合物作为中压和高压电线和电缆用的绝缘介质的用途。(对于其中聚烯烃为聚乙烯的类似组合物的描述,参见 EP1074580A2 和 EP0966000A1。)可用作交联剂的有机过氧化物是本领域熟知的那些,例如二烷基过氧化物如过氧化二异丙基苯。过氧化物的载量范围通常是 0.5 重量%到 5 重量%。(对于这类过氧化物的描述,参见 EP1074580A2 和 EP0966000A1。)

[0099] 可以将抗氧化剂共混物作为单独组分,或者作为预混的粉末共混物,或者作为预混的无尘共混物(通过本领域已知的任意方法来制备),或者作为在聚合物母料中的预分散共混物,或者作为预混的液体共混物添加到聚合物中。(关于合适加工装置的说明,参见 EP1074580A2 和 EP0966000A1。)

[0100] 将不同类型的抗氧化剂共混得到特制的抗氧化剂体系,使得过氧化物交联的聚乙烯具有优异的耐焦烧性、最小与过氧化物相互作用、满足工业标准的足够长期性、高的溶解性和低的熔融行为。应当指出,作为用于本发明的合适组分提及的一些抗氧化剂具有多功能性,例如:(i) 对于本发明,4,6-二(辛基硫代甲基)邻甲酚归类为快速自由基清除剂,因为它是低受阻酚。然而,它也含有硫,这有助于长期性;(ii) 2,2'-硫代二亚乙基二[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]是同样含有硫的高受阻酚。然而,在该情况下,二者都主要有助于长效稳定剂的性质;(iii) 高受阻酚和含硫增效剂实际上是两种不同类别的抗氧化剂,但是二者都体现出本发明的构思,即它们都主要有助于交联聚乙烯的长期稳定性以及一定程度上有助于耐焦烧性。考虑到上述内容,对于本发明,快速自由基清除剂可以认为是防焦烧剂,而高受阻酚和含硫增效剂可以认为是主要具有长效稳定剂功能(尽管它们也可能有助于防焦烧性)。

[0101] 其他成分

[0102] 常用于本发明所用的聚烯烃组合物中的其他添加剂可以包括例如交联剂、加工助剂、颜料、染料、着色剂、金属减活剂、油填充剂、稳定剂和润滑剂。

[0103] 加工

[0104] 通常将本发明所用组合物的全部组分共混或混配到一起,然后将它们引入挤出设备,由此它们被挤出到导体上。可以通过本领域所用的任何技术将聚合物和其他添加剂以及填料共混到一起,以将该混合物共混和混配成均质体。例如,可以使这些组分在不同设备中流动,包括多辊磨机、螺杆式磨机、连续混合机、混合挤出机和柏里(Banbury)密炼机。

[0105] 在本发明的优选实施方案中,将添加剂和少量聚合物预混成母料。将该母料加入制缆挤出机,例如加入 10% 的母料与 90% 的基础聚合物,使得所得的 100% 混合物包含期望量的添加剂。由此,混合成本仅占总组合物的约 10%。

[0106] 在该实施方案或者其他实施方案中,优选有机过氧化物不与聚合物预混。将过氧化物以期望的量注入制缆挤出机中,并将其与聚合物和/或母料混合,同时使它们熔化并挤出。这避免在制缆之前耗费财力和时间的与聚合物和/或母料的二次混合或者吸收步骤。

[0107] 在组合物的各组分均匀混合和共混在一起之后,将它们进一步加工以制造本发明的电缆。制造聚合物绝缘电缆的现有方法已知,本发明电缆的制造一般可以通过各种挤出

方法中的任一种来完成。

[0108] 在典型的挤出方法中,将待涂布的任选加热的导电芯拉过加热的挤出模头,通常是十字头模头,其中熔融聚合物的层被施涂到导电芯上。离开模头后,使施涂有聚合物层的导电芯通过加热的固化段,或者连续固化段,然后通过冷却段,通常是长的冷却浴以进行冷却。可以通过连续的挤出步骤施涂多个聚合物层,其中在每个步骤中增加另一层,或者使用合适类型的模头,可以同时施涂多个聚合物层。

[0109] 可以使用传统的固化过程,例如化学过程、热过程和辐射过程将聚烯烃组合物固化。固化剂可以是有有机过氧化物接枝到聚合物主链或者在聚合物聚合过程中接枝的可水解硅烷化合物,例如乙烯基三甲氧基硅烷。用于本发明的固化剂可以是有机过氧化物:过氧化二异丙基苯和二(叔丁基过氧基)二异丙基苯。这些过氧化物通过在固化温度下分解形成自由基来起作用,自由基然后从相邻的聚合物分子中夺取氢,使得聚合物彼此共价键合。对于选择固化剂,必须考虑所述试剂的分解温度,以避免在混合和挤出过程中出现不期望的问题。所用固化剂的量和/或比例基于应用类型确定,还基于它们与添加剂体系的相容性和/或干扰情况。

[0110] 本发明的导体通常可以包括任何适合的导电材料,但是通常为导电金属例如铜或铝。

[0111] 实施例

[0112] 实施例 1- 母料和配方的说明

[0113] 母料或者配制物的制备分两步进行:将添加剂与聚乙烯粒料预混,将添加剂分散到熔融聚乙烯中并且造粒。在预混阶段,将 PEG 和 Hais 在 55 加仑转鼓掺混机中预混 30 分钟,然后将聚乙烯 LD419 粒料添加到混合物中,并且将所有成分再混合 30 分钟。将预混的组合物送入 L/D 为 24:1 的相互配合且同步旋转双螺杆挤出机中来制备绝缘材料。熔融温度保持在 324° F,螺杆速度保持在 150 ~ 180rpm。将最终的绝缘化合物通过 24 孔束造粒机模头进行粒化。使用以下的材料:

[0114] 聚合物

[0115] ExxonMobil LDPE, LD419. MV, 聚乙烯均聚物, CAS 号 9002-88-4, 熔体指数 2.25 克/10 分钟, 密度 0.921g/cm³, 峰值熔融温度 228° F (109°C)。LD419. MV 设计用于电线和电缆应用并且适合制备中压绝缘用的可交联化合物。由路易斯安那州巴吞鲁日 ExxonMobil Chemical 制造。

[0116] Petrothene NA951080, 天然、低密度、不含添加剂的中等分子量的聚乙烯均聚物树脂。CAS 号 9002-88-4, 熔体指数 2.2 克/10 分钟, 密度 0.919g/cm³, 熔点 280° F (138°C)。它在宽范围的挤出条件下提供优异的加工性, 包括可交联或者泡沫挤出之类专业应用中的低熔融温度要求。由得克萨斯州休斯顿 Equistar Chemicals 制造。

[0117] Exact4049, 乙烯-烯烃共聚物, 无气味的不透明白色粒料, 熔体指数 4.5 克/10 分钟, 密度 0.873g/cm³, 峰值熔融温度 131° F (55°C), 结晶点 106° F (41°C)。它提供好的性能, 例如优异的回弹/快回复、低的应力弛豫、低的热粘合温度。由路易斯安那州巴吞鲁日 ExxonMobil Chemical 制造。

[0118] 抗氧化剂

[0119] Irganox1035, 硫代二亚乙基二(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸酯 (CAS 号

41484-35-9), 熔点范围 63-78℃, 体密度 530-630g/l。Irganox1035 是用于电线和电缆应用中的抗氧化剂和热稳定剂。它主要是含硫的酚类抗氧化剂和用于聚乙烯电线和电缆树脂稳定化方法的热稳定剂。由纽约州塔利顿 Ciba Specialty Chemicals Corp. 制造。

[0120] Irganox245, 亚乙基二(氧亚乙基)二-(3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)-丙酸酯, CAS 号 36443-68-2, 熔点范围 76-79℃, 比重 (20℃) 1.14g/cm³。Irganox245 是空间受阻酚类抗氧化剂, 特别适用于有机基材。它保护基材以免在制造、加工和终端使用中热氧化分解。Irganox245 无气味, 挥发性低, 具有好的颜色稳定性并且表现出高的耐提取性。由纽约州塔利顿 Ciba Specialty Chemicals Corp. 制造。

[0121] Agerite 树脂 D, 喹啉, 1,2-二氢-2,2,4-三甲基均聚物。CAS 号 26780-96-1。熔点 82-102℃, 比重 1.06。Agerite 树脂 D 是不起霜抗氧化剂, 它使氧化和热劣化即使在最苛刻的条件下也被延迟并且提高 CR. R. T 的固化活性。由康涅狄格州诺沃克 Vanderbilt Company, Inc. 制造。

[0122] Irganox PS802, 3,3'-硫代二丙酸二(十八烷基)酯。CAS 号 693-36-7。熔点范围 64-67℃, 体密度 (FL 形式) 400-450g/l。Irganox PS802 用作热稳定剂, 与一元酚类抗氧化剂一起作为硫代增效热稳定剂。它以 0.05 ~ 1% 用量改善聚合物的长期稳定性。由纽约州塔利顿 Ciba Specialty Chemicals Corp. 制造。

[0123] Irgastab cable KV10, 4,6-二(辛基硫代甲基)-邻甲酚。CAS 号 110553-27-0, 熔点范围 ~ 14℃, 密度 (20℃) 0.98g/cm³。Irgastab cable KV10 是液态含硫的高性能一元(酚类)抗氧化剂和用于聚乙烯电线和电缆树脂的基础料稳定化的热稳定剂。它改善 MV/Hv 电力电缆化合物的加工性并且延长电缆绝缘材料的性能。它使得能够同时加入液态的过氧化物和抗氧化剂。由纽约州塔利顿 Ciba Specialty Chemicals Corp. 制造。

[0124] Vestowax AV5012, 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物蜡。滴点 99-104℃, 在 140℃ 的粘度, 醋酸乙烯酯含量 12-14%, 密度 (20℃) 0.87-1.0g/cm³, 热分解温度 250-300℃。由新泽西州帕西帕尼 Degusa Corporation 制造。

[0125] PolyglyKol20000, 聚乙二醇, 室温下为白色的蜡状固体。其两个端羟基和醚基主要控制理化性质。由北卡罗莱纳州霍利山 Clariant Corporation 制造。

[0126] HALS

[0127] Chimassorb944LD, 聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亚氨基]-1,6-己烷二基[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亚氨基]], CAS 号 71878-19-8, 分子量 Mn = 2000-3100g/mol, 熔点范围 100 ~ 135℃, 比重 (20℃) 1.01g/cm³, 体密度 450-550g/l。Chimassorb944 是高分子量的受阻胺光稳定剂 (HALS)。它表现出优异的相容性、高的耐提取性和低挥发性。它在薄厚制品中作为长期热稳定剂高度有效并且表现出好的耐提取性。由纽约州塔利顿 Ciba Specialty Chemicals Corp. 制造。

[0128] 过氧化物

[0129] Di-cup 过氧化二异丙基苯是白色至浅黄色的粒状固体。熔点 100° F (38℃), 比重 1.02 (25℃)。它用作高温交联剂。由新泽西州吉布斯敦 GE0 Specialty Chemicals, Inc. 制造。

[0130] Trigonox101, 2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧基)己烷, CAS 号 78-63-7, 熔

融温度 46.4° F(8°C), 密度 0.865(25°C)。Trigonox101 是透明的浅黄色液体, 略有气味。由伊利诺伊州芝加哥 Akzo Nobel Polymer Chemicals LLC 制造。

[0131] 实施例 2- 过氧化物注入过程的说明

[0132] 图 1 示出了过氧化物注入系统。如果使用固体过氧化二异丙基苯, 则在注入之前必须在过氧化物容器中将其在 130° F 热浴中熔化。将熔体过氧化二异丙基苯或者液体 trigonox101 过氧化物在有或没有液体 Irgastab Cable KV10 情况下按剂量加到聚乙烯中, 如果不加入母料, 则通过位于料斗底部的冲程头将它们直接泵送到料斗中。基于主要绝缘材料的挤出速度, 过氧化物的注入速度通过注入控制面板自动调节。喷雾方法使得液体添加剂与聚乙烯在早期较好地混合。在添加剂被直接引入料斗时进行粗混合, 接着在熔融区, 尤其在挤出机的混合区进行强烈混合。

[0133] 实施例 3- 方形电线测试

[0134] 具有 30 密耳绝缘材料的方形 14 号铜导线是使用 LD 为 20 : 1 的 Davis 标准挤出机和十字头模头挤出的, 并且在 400° F 的水蒸汽中固化。将这些绝缘方形导线的 8 到 10 个的 25 英寸样品放在 75°C 的水浴中并且施加 7500 伏特的电压。记录发生短路的时间。使用方形导体的目的是为了在各个角处产生电应力集中并且加速出现故障的时间。

[0135] 加速电缆寿命测试 (ACLT)

[0136] 根据表 1 中列出的配方来制备测试的电力电缆。电缆具有 1/019 股的铝导线, 依次环绕着 15 密耳的导体屏蔽层、60 或 175 密耳的表 1 所示的聚乙烯绝缘层 (代表重量份)、35 密耳的半导体绝缘屏蔽层。然后将铜网丝卷绕在绝缘屏蔽层周围以提供接地路径, 用于在测试中进行短路。首先挤出导体屏蔽层, 然后在 Davis 标准串联挤出机上同时挤出导体上的绝缘层和外层的屏蔽组分, 并且在连续的悬链式固化管中于加压氮气下进行干固化, 并且水冷。表 1 提供了各测试电缆中绝缘材料的组成。

[0137] 制备对比例电缆和根据本发明制得的电缆样品用于测试。将样品在流动空气中于 90°C 的导体温度下预处理 72 小时。将各样品的中心浸入 50°C 的水中。对于每 24 小时的时间段, 将水中电缆导体温度在 75°C 下维持 8 小时。对于余下的 16 小时, 关掉加热电流。以 4 倍的标准电压应力 (34.6kv) 对样品施加电压, 直至所有测试样品都出现故障。

[0138] 使用极值分布统计学 (Weibull) 分析出现故障的时间来评价与对照样相当或者增加的平均寿命。对于 Weibull 分布, 分布参数为 $\text{ETA}(\alpha)$, 即比例参数和数据 (β), 即形状参数。比例参数度量所讨论变量 (按天计的寿命) 的相对范围或者大小, 而形状参数度量样品集合中各个数据 (出现故障的时间) 结果的变化 (或者最小值到最大值的范围)。将测试样品集合的最佳拟合分布的二个参数与对照集合比较。ACLT 的结果示于表 2 中。

[0139] 配方

[0140]

配方1	98.80% LD419, 0.8% PEG, 0.4% KV10
配方2A	98.65% NA951, 0.90% PEG, 0.22% PS802, 0.22% Irganox 1035
配方3	98.70% LD419, 0.80% PEG, 0.2% Irganox 245 和 0.3% Chimassorb 944
配方5	98.70% LD419, 0.80% PEG, 0.2% Agerite D 和 0.3% Chimassorb 944
配方5A	98.70% NA951, 0.80% PEG, 0.2% Agerite D 和 0.3% Chimassorb 944
配方6	97.50% LD419, 2.0% Vestowax AV5012, 0.2% Irganox 245, 0.3% Chimassorb 944
配方8	60% Exact 4049/39.6% LD419, 0.4%KV10
配方9	97.50% LD419, 2.0% Vestowax AV5012, 0.2% Agerite D, 0.3% PS802
配方11	99.6% LD419, 0.40% KV10
XLWC 088	Equistar 420
配方14	94.6% LD 419, 5% Exact 4049, 0.4% KV10, ITC.
配方15	89.6% LD 419, 10% Exact 4049, 0.4% KV10, ITC.
MB配方3	89.5% LD 419, 7.5% PEG, 1.5% Irganox 1035, 1.5% Chimassorb 944
MB配方6	82% LD 419, 12.5% AV 5012, 1.5% Irganox 245, 1.5% Chimassorb 944
配方19	97.6% LD 419, 2% Dicap LKB 1.5, 0.4% KV10
配方20	97.6% LD 419, 2% AV 5012, 0.4% KV10
配方21	94.6% LD 419, 5% AV 5012, 0.4% KV10

[0141]

表2-TRXLPE方形电线测试数据(小时)

绝缘材料	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th	8th	9th	10th	11th	12th	13th	14th	15th	16th	17th	18th	19th	20th	Eta	综合
HFDB4202	207	430	587	604	618	680	686	694	696			762	804	805	818	822	835	858	858	869	693	17
B4202	249	274	258	353	360																	
ACL T																					329	
EQ	68.2	116	189.9	263	263	268	278	278	278.6	296	301	329.5	335.3	336.7	358.7	365.1	373.9	378	420	491	331	
XLWC088	319.5	324	342	380	390	413	429	436	438	439	440	441	444	452	458	497	505	530	549	558	467	14
配方 1																						
配方 2A	618	734	839	872	879	888	889	895	900	909	909	919	952	987	976	987	1029	1032	1032	1080	946	17
配方 3	1	230.6	846	1331	1420	1570	1587	1665	1666	1674	1674	1674	1676	1749	2148	2165	2239	2239	2280	3381	2249	17
MB 3	433																					
ACL T																						
配方 5	961	1280	1891	2394	2659	2876	2704	2970	3031	3240	3530	3657	4068	4304	4333	TEM	TEM	TEM	TEM	TEM	4772	19
配方 5A	1701	2158	2176	2263	2465	3069	3241	3760	3755	3929	4082	4390	4838	TEM	TEM	TEM	TEM	TEM	TEM	TEM	6001	
配方 6	980	1040	1692	1777	1798	1853	1906	1915	2185	2211	2344	3415	4639	5086	5622	5625	6285	7161	TEM	TEM	6825	15
MB 6	258																					
ACL T																						
配方 8	808	820	970	1028	1040	1427	1568	1585	1640	1686	1692	1748	1766	1798	2080	2703	2764	2835	3207	4638	2068	23
配方 9	0.1	128	420	431	434	578	627	638	679	731	740	766	769	794	845	871	902	906	961	1025	821	11
配方 11	127	178	183	195	198	207	232	263	374	404	416	418	437	444	458	494	510	545	551	561	488	
配方 14	180	226	269	301	329	329	342	350	353	357	362	363	373	414	478	513	525	563	566	566	443	
配方 15	89	342	346	393	405	408	418	441	462	464	465	468	504	504	520	533	561	581	869	893	566	
配方 19	345	355	364	401	411	424	443	458	460	462	523	530	562	591	630	632	642	813	815	821	647	
配方 20	109	308	399	517	535	586	807	853	873	886	912	953	958	1000	1010	1024	1035	1040	1089	1107	1029	
配方 21	330	342	563	592	642	801	942	945	953	1001	1019	1112	1116	1161	1233	1322	1355	1509	1608	1791	1445	

[0142] 对比例配方1含有PEG树枝化阻滞剂和本领域已知适用于树枝化阻滞的聚乙烯的改进型抗氧化剂。对比例配方2含有PEG树枝化阻滞剂和本领域已知适用于树枝化阻滞的

聚乙烯的抗氧化剂组合。对比例配方 DF4202 是从 Dow chemical company 商购的 PEG 树枝化阻滞聚乙烯。对比例 XLWC085 是从 Equistar chemical company 得到的“共聚物”树枝化阻滞的聚乙烯。

[0143] 本发明实施例的配方 3 含有 PEG 和本发明的抗氧化剂组合。尽管本领域已知将该组合用于电气绝缘,但是将它们与 PEG 一起使用来获得比本领域已知更好的电学性能并不是已知的。

[0144] 本发明实施例的配方 5 和 5A 含有 PEG 和本发明的抗氧化剂组合。尽管本领域已知将 HALS 用于电气绝缘,但是将它与胺类抗氧化剂和 PEG 一起使用来获得比本领域已知更好的耐受电树枝化性能并不是已知的。本领域已知 HALS 和胺类抗氧化剂可以降低某些聚合物的损耗因子。

[0145] 本发明实施例的配方 6 和 9 含有共聚物蜡和本发明的抗氧化剂组合。含有各种极性聚合物的“共聚物”绝缘材料是已知的,但是它们存在诸如较高的损耗因子、对外半导体屏蔽层高度粘合和加热时不透明(在电缆生产中,除去外部的半导体屏蔽层并将电缆加热至熔融,使得绝缘材料透明以观察内部半导电层的品质)等缺点。本发明的共聚物蜡有利地赋予外半导体屏蔽层低的粘合性,并且其透明,提供比本领域已知更好的电学性能。

[0146] 本发明实施例的配方 9 提供与本领域已知相同的电学性能,但是还具有若干个优点。它甚至比 EPR 更具柔性。该组合物不需要单独的混配或者准备母料步骤。可以将聚合物、KV10 抗氧化剂和交联剂直接添加到制缆挤出机。这降低了成本,还减少了在混配和母料准备时被污染的机会。

[0147] 尽管已经通过参考具体实施方案对本发明进行了描述和说明,本领域普通技术人员应认识到本发明适用于不一定在本文中有说明的变化方案。

[0148] 因此,为确定本发明的真实范围,应该单独参照所附权利要求书。

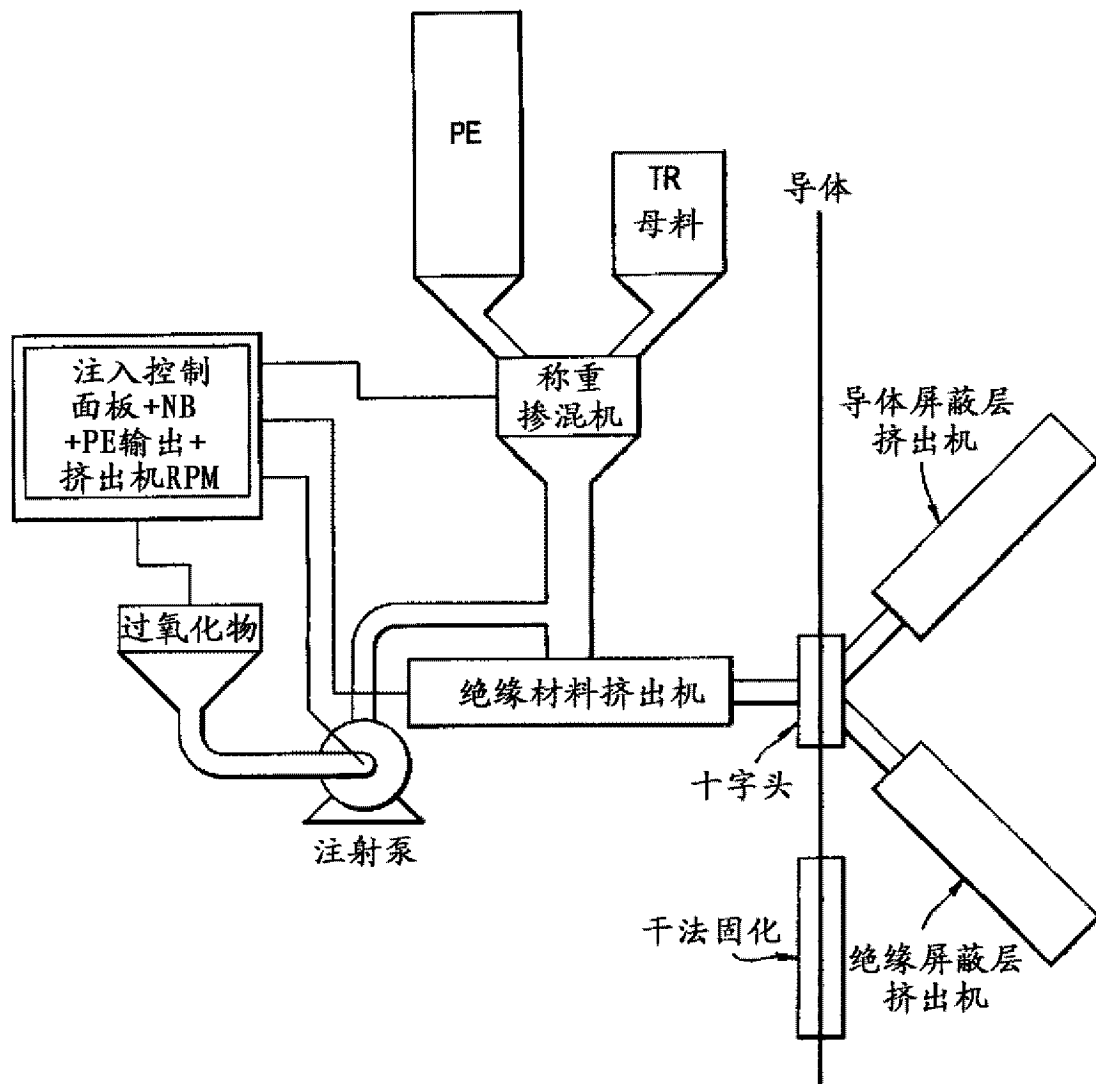


图 1