

权 利 要 求

1、一种用于绝缘材料的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物，其特征在于，该含有酸酐基团的聚丙烯接枝物包括衍生自共聚聚丙烯的结构单元、衍生自酸酐单体的结构单元和衍生自含烯基聚合单体的结构单元；以含有酸酐基团的聚丙烯接枝物的重量为基准，所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物中衍生自酸酐单体和含烯基聚合单体且处于接枝态的结构单元的含量为 0.1~5 wt%，优选为 0.4~3 wt%；并且，所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物中衍生自酸酐单体的结构单元与衍生自含烯基聚合单体的结构单元的摩尔比为 1: 1~20，优选为 1: 1~10；

所述共聚聚丙烯具有以下特征中的至少一种：共聚单体含量为 0.5~40 mol%，优选为 0.5~30 mol%，更优选为 4~25 wt%，进一步优选为 4~22 wt%；二甲苯可溶物含量为 2~80 wt%，优选为 18~75 wt%，更优选为 30~70 wt%，进一步优选为 30~67 wt%；可溶物中共聚单体含量为 10~70 wt%，优选为 10~50 wt%，更优选为 20~35 wt%；可溶物与聚丙烯的特性粘度比为 0.3~5，优选为 0.5~3，更优选为 0.8~1.3。

2、根据权利要求 1 所述的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物，其中，所述共聚聚丙烯具有以下特征中的至少一种：在 230 °C，2.16 kg 载荷下的熔体流动速率为 0.01~60 g/10 min，优选为 0.05~35 g/10 min，进一步优选为 0.5~15 g/10 min；熔融温度 T_m 为 100 °C 以上，优选为 110~180 °C，更优选为 110~170 °C，进一步优选为 120~170 °C，更进一步优选为 120~166 °C；重均分子量为 $20 \times 10^4 \sim 60 \times 10^4$ g/mol。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物，其中，所述共聚聚丙烯的共聚单体选自除丙烯外的 C_2-C_8 的 α -烯烃中的至少一种；优选地，所述共聚聚丙烯的共聚单体选自乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和 1-辛烯中的至少一种；进一步优选地，所述共聚聚丙烯的共聚单体为乙烯和/或 1-丁烯；进一步优选地，所述共聚聚丙烯由丙烯和乙烯组成。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物，其中，所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物由共聚聚丙烯、酸酐单体和含烯基聚合单体经固相接枝反应制得。

5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物，其中，所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物中衍生自酸酐单体且处于接枝态的结构单元的含量为 0.05~2 wt%，优选为 0.2~0.7 wt%。

6、根据权利要求 1-5 中任意一项所述的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物，其中，所述酸酐选自具有至少一个烯烃不饱和度的酸酐；优选地，所述酸酐选自马来酸酐和衣康酸酐；进一步优选地，所述酸酐为马来酸酐。

7、根据权利要求 1-6 中任意一项所述的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物，其中，所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物具有以下特征中的至少一种：在 230 °C，2.16 kg 载荷下的熔体流动速率为 0.01~30 g/10min，优选为 0.05~20 g/10min，进一步优选为 0.1~10 g/10min，更优选为 0.2~8 g/10min；弯曲模量为 10~1050 MPa，优选为 20~1000 MPa，更优选为 50~500 MPa；断裂伸长率 $\geq 200\%$ ，优选断裂伸长率 $\geq 300\%$ 。

8、根据权利要求 1-7 中任意一项所述的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物，其中，所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物具有以下特征中的至少一种：

-所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物的工作温度 $\geq 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，优选为 90~160 °C；

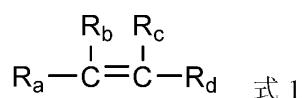
-所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物在 90 °C 下的击穿场强 $E_g \geq 210\text{ kV/mm}$ ，优选为 210~800 kV/mm；

-所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物在 90 °C 下的击穿场强 E_g 与所述共聚聚丙烯在 90 °C 下的击穿场强 E 的差值 ΔE 除以所述共聚聚丙烯在 90 °C 下的击穿场强 E 所得的击穿场强变化率 $\Delta E/E$ 大于 1.8%，优选为 2%~50%，更优选为 5%~35%，进一步优选为 8%~28%；

-所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物在 90 °C、15 kV/mm 场强下的直流体积电阻率 $\rho_{vg} \geq 1.5 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ ，优选为 $1.5 \times 10^{13} \Omega \cdot m \sim 1.0 \times 10^{20} \Omega \cdot m$ ；

-所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物在 90 °C、15 kV/mm 场强下的直流体积电阻率 ρ_{vg} 与所述共聚聚丙烯在 90 °C、15 kV/mm 场强下的直流体积电阻率 ρ_v 的比值 ρ_{vg}/ρ_v 大于 2，优选为 2.1~40，更优选为 2.3~20，进一步优选为 2.5~10。

9、根据权利要求 1-8 中任意一项所述的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物，其中，所述含烯烷基聚合单体选自具有式 1 所示结构的单体中的至少一种，

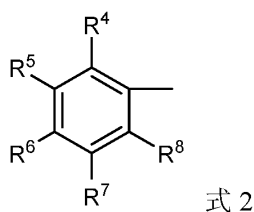


式 1 中, R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的烷基; R_a 选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的酯基、取代或未取代的羧基、取代或未取代的环烷基或杂环基、氰基。

10、根据权利要求 9 所述的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物, 其中, R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基, 优选地, R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的 C_1 - C_3 烷基; R_a 选自取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷氧基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 羧基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 环烷基或杂环基、氰基, 所述取代的基团为卤素、羟基、氨基、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_6 环烷基; 优选地, R_a 选自取代或未取代的 C_1 - C_{12} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{18} 烷氧基、取代或未取代的 C_6 - C_{12} 芳基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 羧基、取代或未取代的 C_3 - C_{12} 环烷基或杂环基、氰基, 所述取代的基团为卤素、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_6 环烷基; 更优选地, R_a 选自取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 烷氧基、取代或未取代的 C_6 - C_8 芳基、取代或未取代的 C_1 - C_6 酯基、取代或未取代的 C_1 - C_6 羧基、取代或未取代的 C_3 - C_6 环烷基或杂环基、氰基; 优选地, 所述杂环基选自咪唑基、吡唑基、呋唑基、吡咯烷酮基、吡啶基、哌啶基、己内酰胺基、吡嗪基、噻唑基、嘌呤基、吗啉基、噁唑啉基。

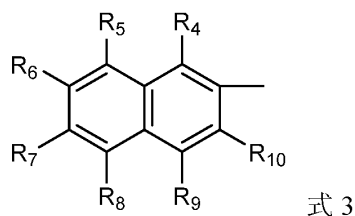
11、根据权利要求 9 所述的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物, 其中, R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基;

R_a 选自式 2 所示基团、式 3 所示基团、式 4 所示基团、式 6 所示基团、式 6 所示基团和式 7 所示基团的组合、杂环基团;

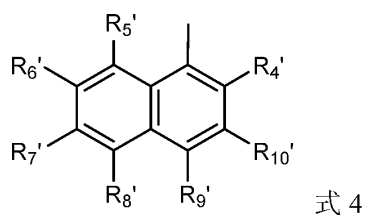


式 2 中, R^4 - R^8 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{12} 的环烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的胺基, 所述取代的基团选自卤素、

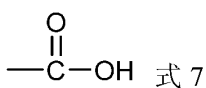
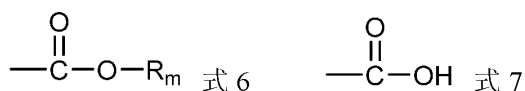
羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、 C_1 - C_{12} 的烷基、 C_3 - C_{12} 的环烷基、 C_1 - C_{12} 的烷氧基、 C_1 - C_{12} 的酯基、 C_1 - C_{12} 的胺基；优选地， R^4 - R^8 各自独立地选自H、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷氧基；



式 3 中， R_4 - R_{10} 各自独立地选自H、卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{12} 的环烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的胺基，所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、 C_1 - C_{12} 的烷基、 C_3 - C_{12} 的环烷基、 C_1 - C_{12} 的烷氧基、 C_1 - C_{12} 的酯基、 C_1 - C_{12} 的胺基；优选地， R_4 - R_{10} 各自独立地选自H、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷氧基，所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、 C_1 - C_6 的烷基、 C_1 - C_6 的烷氧基；



式 4 中， R_4' - R_{10}' 各自独立地选自H、卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{12} 的环烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的胺基，所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、 C_1 - C_{12} 的烷基、 C_3 - C_{12} 的环烷基、 C_1 - C_{12} 的烷氧基、 C_1 - C_{12} 的酯基、 C_1 - C_{12} 的胺基；优选地， R_4' - R_{10}' 各自独立地选自H、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷氧基，所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、 C_1 - C_6 的烷基、 C_1 - C_6 的烷氧基；



式 6 中， R_m 选自取代或未取代的以下基团： C_1 - C_{20} 直链烷基、 C_3 - C_{20} 支链烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_3 - C_{12} 环氧烷基、 C_3 - C_{12} 环氧烷基烷基，所述取代的基团选自卤素、氨基和羟基中的至少一种。

12、根据权利要求 9 所述的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物，其中，所述含烯基聚合单体选自乙酸乙烯酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基烷基醚、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑和丙烯腈中的至少一种；所述(甲基)丙烯酸酯优选为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中的至少一种；优选地，所述含烯基聚合单体选自乙酸乙烯酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯；进一步优选地，所述含烯基聚合单体为苯乙烯。

13、一种用于绝缘材料的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物的制备方法，该制备方法包括：在惰性气体存在下，使包括共聚聚丙烯、酸酐单体和含烯基聚合单体的反应混合物进行接枝反应，得到所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物；

其中，所述接枝反应的条件使得：以含有酸酐基团的聚丙烯接枝物的重量为基准，所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物中衍生自酸酐单体和含烯基聚合单体且处于接枝态的结构单元的含量为 0.1~5 wt%，优选为 0.4~3 wt%；并且，所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物中衍生自酸酐单体的结构单元与衍生自含烯基聚合单体的结构单元的摩尔比为 1: 1~20，优选为 1: 1~10；

所述共聚聚丙烯具有以下特征中的至少一种：共聚单体含量为 0.5~40 mol%，优选为 0.5~30 mol%，更优选为 4~25 wt%，进一步优选为 4~22 wt%；二甲苯可溶物含量为 2~80 wt%，优选为 18~75 wt%，更优选为 30~70 wt%，进一步优选为 30~67 wt%；可溶物中共聚单体含量为 10~70 wt%，优选为 10~50 wt%，更优选为 20~35 wt%；可溶物与聚丙烯的特性粘度比为 0.3~5，优选为 0.5~3，更优选为 0.8~1.3。

14、根据权利要求 13 所述的制备方法，其中，所述共聚聚丙烯具有以下特征中的至少一种：在 230 °C，2.16 kg 载荷下的熔体流动速率为 0.01~60 g/10 min，优选为 0.05~35 g/10 min，进一步优选为 0.5~15 g/10 min；熔融温度 T_m 为 100 °C 以上，优选为 110~180 °C，进一步优选为 110~170 °C，进一步优选为 120~170 °C，进一步优选为 120~166 °C；重均分子量为 $20 \times 10^4 \sim 60 \times 10^4$ g/mol。

15、根据权利要求 13 或 14 所述的制备方法，其中，所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物中衍生自酸酐单体且处于接枝态的结构单元的含量为 0.05~2 wt%，优选为 0.2~0.7 wt%。

16、根据权利要求 13-15 中任意一项所述的制备方法，其中，所述酸酐选自具有至少

一个烯烃不饱和度的酸酐；优选地，所述酸酐选自马来酸酐和衣康酸酐；进一步优选地，所述酸酐为马来酸酐。

17、根据权利要求 13-16 中任意一项所述的制备方法，其中，所述反应混合物还包括自由基引发剂；

优选地，所述自由基引发剂选自过氧化物类自由基引发剂和/或偶氮类自由基引发剂；

所述过氧化物类自由基引发剂优选选自过氧化二苯甲酰、过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、过氧化月桂酰、过氧化十二酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯和过氧化二碳酸二环己基酯中的至少一种；所述偶氮类自由基引发剂优选为偶氮二异丁腈和/或偶氮二异庚腈。

18、根据权利要求 17 所述的制备方法，其中，所述自由基引发剂的质量与所述酸酐单体和所述含烯基聚合单体的总质量的比为 0.1~10:100，优选为 0.5~5:100。

19、根据权利要求 13-18 中任意一项所述的制备方法，其中，所述酸酐单体和所述含烯基聚合单体的总质量与所述共聚聚丙烯的质量比为 0.1~8:100，优选为 0.3~5:100。

20、根据权利要求 13-19 中任意一项所述的制备方法，其中，所述接枝反应的温度为 30~130 °C，优选为 60~120 °C；时间为 0.5~10 h，优选为 1~5 h。

21、根据权利要求 13-20 中任意一项所述的制备方法，其中，所述反应混合物还包括以下组分中的至少一种：分散剂、界面剂和有机溶剂，所述分散剂的质量含量为共聚聚丙烯质量的 50~300 %，所述界面剂的质量含量为共聚聚丙烯质量的 1~30 %，所述有机溶剂的质量含量为共聚聚丙烯质量的 1~35 %。

22、根据权利要求 13-20 中任意一项所述的制备方法，其中，所述制备方法包括以下步骤：

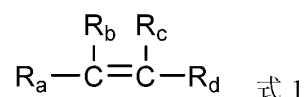
- a. 将共聚聚丙烯置于密闭反应器中，进行惰性气体置换；
- b. 将自由基引发剂与酸酐单体和含烯基聚合单体加入到所述密闭反应器中，搅拌混合；
- c. 任选地加入界面剂，并任选地使反应体系进行溶胀；
- d. 任选地加入分散剂，使反应体系升温至接枝反应温度，进行接枝反应；

e. 反应结束后, 任选地进行过滤, 干燥后得到所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物。

23、根据权利要求 13-20 中任意一项所述的制备方法, 其中, 所述制备方法包括以下步骤:

- a. 将共聚聚丙烯置于密闭反应器中, 进行惰性气体置换;
- b. 将有机溶剂和自由基引发剂混合, 加入到所述密闭反应器中;
- c. 除去所述有机溶剂;
- d. 加入酸酐单体和含烯基聚合单体, 任选地加入界面剂, 并任选地使反应体系进行溶胀;
- e. 任选地加入分散剂, 使反应体系升温至接枝反应温度, 进行接枝反应;
- f. 反应结束后, 任选地进行过滤, 干燥后得到所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物。

24、根据权利要求 13-23 中任意一项所述的制备方法, 其中, 所述含烯基聚合单体选自具有式 1 所示结构的单体中的至少一种,



式 1 中, R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的烷基; R_a 选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的酯基、取代或未取代的羧基、取代或未取代的环烷基或杂环基、氰基。

25、根据权利要求 24 所述的制备方法, 其中, 所述含烯基聚合单体选自乙酸乙烯酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基烷基醚、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑和丙烯腈中的至少一种; 所述(甲基)丙烯酸酯优选为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中的至少一种; 优选地, 所述含烯基聚合单体选自乙酸乙烯酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯; 进一步优选地, 所述含烯基聚合单体为苯乙烯。

26、由权利要求 13-25 中任意一项所述的制备方法制得的用于绝缘材料的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物。

27、权利要求 1-12 中任意一项所述的和由权利要求 13-25 中任意一项所述的制备方法制得的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物作为绝缘材料的应用。

28、根据权利要求 1-12 和 26 中任意一项所述的用于绝缘材料的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物或根据权利要求 27 所述的应用，其中，所述绝缘材料为电缆绝缘材料；优选为直流电缆绝缘材料。

29、根据权利要求 1-12 和 26 中任意一项所述的用于绝缘材料的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物或根据权利要求 27 所述的应用，其中，所述绝缘材料为电缆绝缘层材料。

30、一种电缆，其特征在于，该电缆包括：

至少一个导体以及至少一个围绕所述导体的电绝缘层；

其中，所述电绝缘层的材料为至少一种权利要求 1-12 和 26 中任意一项所述的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物。

31、根据权利要求 30 所述的电缆，其中，所述电缆具有至少一个缆芯，每个所述缆芯由内至外依次包括：导体、任选的导体屏蔽层、电绝缘层、任选的电绝缘屏蔽层、任选的金属屏蔽层。

32、根据权利要求 31 所述的电缆，其中，所述电缆还包括铠装和/或护套层。

33、根据权利要求 31 所述的电缆，其中，所述电缆还包括填充层和/或包带层。

34、根据权利要求 30 所述的电缆，其中，所述电缆为直流电缆或交流电缆；优选地，所述电缆为直流电缆。

35、一种绝缘材料，其特征在于，该绝缘材料包含至少一种权利要求 1-12 和 26 中任意一项所述的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物。

36、根据权利要求 35 所述的绝缘材料，其中，以所述绝缘材料的重量为基准，所述至少一种含有酸酐基团的聚丙烯接枝物的含量为 20-100 wt%，优选为 40-100 wt%，更优选为 60-100 wt%，进一步优选为 80-100 wt%，更进一步优选为 90-100 wt%。

37、根据权利要求 35 或 36 所述的绝缘材料，其中，所述绝缘材料还包含抗氧化剂、

稳定剂、加工助剂、阻燃剂、水树阻滞添加剂、酸或离子清除剂、无机填料、电压稳定剂和抗铜剂中的一种或多种。