

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021年11月4日 (04.11.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/218102 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08F 255/02 (2006.01) *H01B 3/30* (2006.01)
C08F 255/04 (2006.01) *H01B 7/02* (2006.01)
C08F 222/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/127465
- (22) 国际申请日: 2020年11月9日 (09.11.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202010357828.8 2020年4月29日 (29.04.2020) CN
202010357830.5 2020年4月29日 (29.04.2020) CN
202010359066.5 2020年4月29日 (29.04.2020) CN
- (71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区

区朝阳门北大街22号, Beijing 100728 (CN)。中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 (BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。

- (72) 发明人: 宋文波 (SONG, Wenbo); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。何金良 (HE, Jinliang); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。袁浩 (YUAN, Hao); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。邵清 (SHAO, Qing); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。李琦 (LI, Qi); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084

(54) Title: POLYPROPYLENE GRAFT CONTAINING ANHYDRIDE GROUP AND PREPARATION METHOD FOR POLYPROPYLENE GRAFT

(54) 发明名称: 一种含有酸酐基团的聚丙烯接枝物及其制备方法

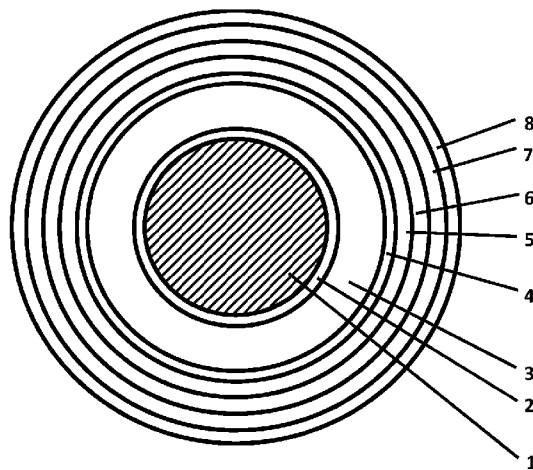


图1

(57) Abstract: A polypropylene graft containing an anhydride group and used for insulating materials and a preparation method for the polypropylene graft. The polypropylene graft containing the anhydride group comprises a structural unit derived from copolymer polypropylene, a structural unit derived from an anhydride monomer, and a structural unit derived from an alkenyl-containing polymerized monomer; by taking the weight of the polypropylene graft containing the anhydride group as a reference, the content of the structural units, in the polypropylene graft containing the anhydride group, which are derived from the anhydride monomer and the alkenyl-containing polymerized monomer and are in grafted state is 0.1-5 wt%; moreover, in the polypropylene graft containing the anhydride group, the molar ratio of the structural unit derived from the anhydride monomer to the structural unit derived from the alkenyl-containing polymerized monomer is 1:1-20; the copolymer polypropylene has at least one of the following characteristics: the



WO 2021/218102 A1

(CN)。施红伟(SHI, Hongwei); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。张琦(ZHANG, Qi); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。李娟(LI, Juan); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。王宇韬(WANG, Yutao); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。胡军(HU, Jun); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。邹发生(ZOU, Fasheng); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。周焱(ZHOU, Yao); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人: 中国贸促会专利商标事务所有限公司(CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市复兴门内大街158号远洋大厦F10层, Beijing 100031 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

comonomer content is 0.5-40 mol%, the content of a xylene soluble matter is 2-80 wt%, the comonomer content in the soluble matter is 10-70 wt%, and the intrinsic viscosity number ratio of the soluble matter to the polypropylene is 0.3-5. The polypropylene graft containing the anhydride group can give consideration to both mechanical and electrical properties at a high working temperature.

(57) 摘要: 一种用于绝缘材料的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物及其制备方法。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0.1~5wt%; 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; 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0.5~40mol%; 二甲苯可溶物含量为2~80wt%; 可溶物中共聚单体含量为10~70wt%; 可溶物与聚丙烯的特性粘数比为0.3~5。所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物可在较高工作温度下兼顾机械性能和电性能。

一种含有酸酐基团的聚丙烯接枝物及其制备方法

技术领域

本发明属于聚合物领域，具体地，涉及一种含有酸酐基团的聚丙烯接枝物，一种含有酸酐基团的聚丙烯接枝物的制备方法，由该制备方法制得的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物，以及该含有酸酐基团的聚丙烯接枝物的应用和一种电缆。

背景技术

高分子聚合物材料因具有优良的电气绝缘性能与较低的制造成本，在电气工程领域和电力行业中作为电力设备的绝缘材料而得到了大量的应用。其中以聚乙烯为代表的简单结构高分子塑料绝缘材料的应用尤为广泛，在此基础上发展起来的交联型聚乙烯、共聚型聚烯烃与橡胶材料被广泛应用在电机与变压器绝缘、线路绝缘、断路器绝缘上。乙烯基高分子绝缘材料具有较好的机械性能与热性能，优良的电气绝缘性能与较低的价格，是一种工程上发展较为成熟的绝缘材料。

随着电力行业的迅猛发展，电网系统朝着更高电压等级与更大的电能输送容量迈进，对绝缘材料的性能提出了更高的要求。在这一趋势下，传统的聚乙烯类绝缘材料已无法满足更高的长期工作温度与电场（目前在运的交联聚乙烯的绝缘材料的最高长期使用温度为70℃）。因此迫切需要开发新型的电力设备绝缘材料以适应更高工作温度和场强下的使用要求。

聚丙烯材料作为一种简单结构的高分子塑料，具有聚乙烯材料的一切优点。而且相比聚乙烯，聚丙烯具有更好的电气绝缘性能和更高的熔点，作为绝缘材料有望适应更加严苛的工作环境。然而，聚丙烯的机械性能较聚乙烯稍差，尤其在低温下较脆，不能直接作为绝缘材料使用。因此对于聚丙烯材料，有必要对其进行材料改性以实现电气性能、机械性能和热性能的综合调控，以期在更高温度和电场下保持较好的绝缘性能。

大量文献和数据表明在聚丙烯材料中掺杂纳米颗粒进行改性是提升电气绝缘性能的一种有效途径。但是在实际制备中会遇到纳米颗粒掺杂行为难以控制的困难，从而导致纳米颗粒易于团聚反而使得绝缘性能下降的问题，限制了其在实际工程中的广泛应用。

因此有必要寻找一种绝缘性能调控能力明显、可兼顾机械性能和热性能、性能稳定、制备方便，贴合工程实际应用的新型改性聚丙烯材料。

30

发明内容

本发明的目的在于克服上述现有技术的缺陷，提供一种新型含有酸酐基团的聚丙烯接枝物，其可在较高工作温度下兼顾机械性能和电性能，适用于高温、高运行场强工况。

本发明的第一方面提供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数比为 0.3~5，优选为 0.5~3，更优选为 0.8~1.3。

本发明的第二方面提供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数比为 0.3~5，优选为 0.5~3，更优选为 0.8~1.3。

本发明的第三方面提供由上述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。

本发明的第四方面提供上述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物作为绝缘材料的应用。

本发明的第五方面提供一种电缆，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上述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物。

本发明的第六方面提供一种绝缘材料，其特征在于，该绝缘材料包含上述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物。

附图简要描述

5 图 1 是根据本发明一种实施方案的电缆的剖面示意图。

附图标记说明

1-导体；2-导体屏蔽层；3-电绝缘层；4-电绝缘屏蔽层；5-金属屏蔽层；6-内护套层；7-铠装；8-外护套层。

10 发明详述

本发明的第一方面提供一种用于绝缘材料的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物，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。

优选地，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%。

25 优选地，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。

优选地，本发明提供一种用于绝缘材料的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物，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、衍生自马来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马来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

枝物中衍生自马来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数比为 0.3~5, 优选为 0.5~3, 更优选为 0.8~1.3。

优选地, 所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物中衍生自马来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%。

本发明中, 所述“结构单元”意指其为含有酸酐基团的聚丙烯接枝物的一部分, 其形式并不受限。具体地, “衍生自共聚聚丙烯的结构单元”是指由共聚聚丙烯形成的产物, 其既包括“基团”形式的, 也包括“聚合物”形式的。“衍生自(马来)酸酐单体的结构单元”是指由(马来)酸酐形成的产物, 其既包括“基团”形式的, 也包括“单体”形式的, 还包括“聚合物”形式的。“衍生自含烯基聚合单体的结构单元”是指由含烯基聚合单体形成的产物, 其既包括“基团”形式的, 也包括“单体”形式的, 还包括“聚合物”形式的。所述“结构单元”可以是重复的单元, 也可以是非重复的独立单元。

本发明中, “处于接枝态”的衍生自(马来)酸酐单体的结构单元是指与共聚聚丙烯形成共价连接(接枝)的衍生自(马来)酸酐单体的结构单元。“处于接枝态”的衍生自含烯基聚合单体的结构单元是指与共聚聚丙烯形成共价连接(接枝)的衍生自含烯基聚合单体的结构单元。

本发明中, 共聚聚丙烯的“共聚单体”的含义为本领域技术人员公知, 是指与丙烯共聚的单体。

根据本发明, 优选地, 所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物由共聚聚丙烯、(马来)酸酐单体和含烯基聚合单体经接枝反应制得, 优选经固相接枝反应制得。本发明的接枝反应是自由基聚合反应, 因此, 所述“处于接枝态”是指反应物经过自由基聚合后, 与另一反应物形成连接的状态。所述连接既包括直接连接, 也包括间接连接。

在接枝反应过程中, 酸酐单体和含烯基聚合单体可能各自或相互聚合形成一定量的未接枝的聚合物。本发明的术语“含有酸酐基团的聚丙烯接枝物”既包括由共聚聚丙烯、(马来)酸酐单体和含烯基聚合单体经接枝反应直接制得的产物(粗品), 也包括将该产物进行进一步纯化得到的接枝改性聚丙烯纯品。

根据本发明, 共聚聚丙烯(本发明中的基础聚丙烯)为含有乙烯或高级 α -烯烃的丙烯共聚物或者其混合物。具体地, 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。所述除丙烯外的 C₂-C₈ 的 α-烯烃包括但不限于：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，优选为乙烯和/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。

本发明的共聚聚丙烯可以为多相丙烯共聚物。多相丙烯共聚物可以含有丙烯均聚物或丙烯无规共聚物基质组分 (1)，以及分散在其中的另一丙烯共聚物组分 (2)。在丙烯无规共聚物中，共聚单体无规地分布在丙烯聚合物的主链上。优选地，本发明的共聚聚丙烯为通过现有工艺在反应器内原位 (in situ) 制备的多相丙烯共聚物。

根据一种优选的实施方式，所述多相丙烯共聚物含有丙烯均聚物基质或无规共聚物基质 (1)，以及分散在其中的含有一种或多种乙烯或高级 α-烯烃共聚单体的丙烯共聚物组分 (2)。所述多相丙烯共聚物可以为海岛结构或双连续结构。

在本领域中已知有两种多相丙烯共聚物，含有丙烯无规共聚物作为基质相的多相丙烯共聚物或含有丙烯均聚物作为基质相的多相丙烯共聚物。无规共聚物基质 (1) 是共聚用单体部分无规地分布在聚合物链上形成的共聚物，换言之，由随机长度 (包含单分子) 的两种单体单元交替顺序组成。优选基质 (1) 中的共聚单体选自乙烯或丁烯。特别优选基质 (1) 中的共聚单体为乙烯。

优选地，分散在多相丙烯共聚物的均聚物或共聚物基质 (1) 中的丙烯共聚物 (2) 基本上是无定形的。术语“基本上是无定形的”在此是指丙烯共聚物 (2) 比均聚物或共聚物基质 (1) 具有更低的结晶度。

根据本发明，除上述组成特征以外，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数比为 0.3~5，优选为 0.5~3，更优选为 0.8~1.3。

根据本发明，优选地，所述共聚聚丙烯还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。重均分子量优选为 20×10⁴~60×10⁴ g/mol。具有高 T_m 的基础聚丙烯在低温和高温下均具有令人满意的冲击强度和柔韧性，此外，在使用具有高 T_m 基础聚丙烯时，本发明的接枝改性聚丙烯具有能承受较高工作温度的优点。本发明所述共聚聚丙烯优选为多孔颗粒状或粉状树脂。

根据本发明，优选地，所述共聚聚丙烯还具有以下特征中的至少一种：弯曲模量为

10~1000 MPa, 优选为 50~600 MPa; 断裂伸长率 $\geq 200\%$, 优选断裂伸长率 $\geq 300\%$ 。优选地, 所述共聚聚丙烯的拉伸强度大于 5 MPa, 优选为 10~40 MPa。

本发明所述共聚聚丙烯可以包括但不限于中国石化武汉石化的 NS06, 中国石化齐鲁石化的 SPF179 等任意可商业获得的适于本发明的聚丙烯粉料, 也可以通过中国专利
5 CN1081683、CN1108315、CN1228096、CN1281380、CN1132865C 和 CN102020733A 等中记载的聚合工艺生产得到。常用的聚合工艺包括 Basell 公司的 Spheripol 工艺, 三井油化公司的 Hypol 工艺, Borealis 公司的 Borstar PP 工艺, DOW 化学公司的 Unipol 工艺, INEOS (原 BP-Amoco) 公司的 Innovene 气相法工艺等。

根据本发明, 优选地, 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:
10 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 $\geq 300\%$ 。优选地, 所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物的拉伸强度大于 5 MPa, 优选为 10~40 MPa。

根据本发明, 优选地, 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:

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

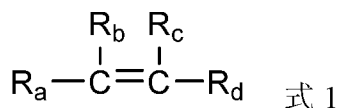
-所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物在 90 °C 下的击穿场强 E_g 与所述共聚聚丙烯在 90 °C 下的击穿场强 E 的差值 ΔE 除以所述共聚聚丙烯在 90 °C 下的击穿场强 E 所得的击穿场强
20 变化率 $\Delta E/E$ 大于 1.8%, 优选为 2%~50%, 更优选为 5%~35%, 进一步优选为 8%~28%;

-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 $\rho_{vg} \geq 1.5 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$, 优选为 $1.5 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m} \sim 1.0 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{m}$;

-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,
25 优选为 2.1~40, 更优选为 2.3~20, 进一步优选为 2.5~10。

优选地, 所述接枝改性聚丙烯材料在 90 °C、50 Hz 下的介电常数大于 2.0, 优选 2.1~2.5。

本发明所述的含烯基聚合单体优选选自具有式 I 所示结构的单体中的至少一种,



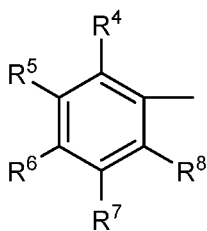
式 1 中, R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的烷基; R_a 选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的酯基、取代或
30

未取代的羧基、取代或未取代的环烷基或杂环基、氰基。

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_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。

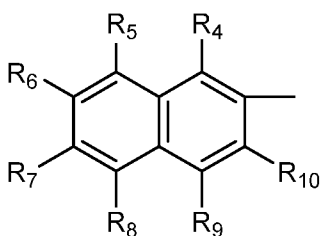
更优选地， R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自H、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基；

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；



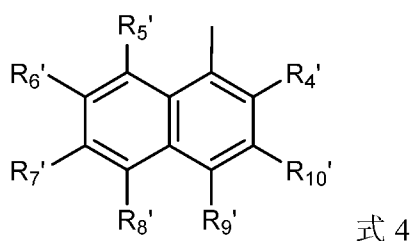
式2

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；

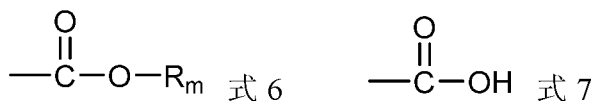


式3

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。

进一步优选地, 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、(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。

本发明的所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物可通过包括以下步骤的方法制备得到: 在惰性气体存在下, 使包括共聚聚丙烯、(马来)酸酐单体和含烯基聚合单体的反应混合物进行接枝反应(优选固相接枝反应), 得到所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物。

本发明的第二方面提供一种包含含有酸酐基团的聚丙烯接枝物的绝缘材料的制备方法，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。

优选地，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%。

优选地，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。

优选地，本发明提供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、马来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马来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马来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。

优选地，所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物中衍生自马来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%。

本发明的接枝反应可参考本领域常规的各种方法进行，优选为固相接枝反应。如，在接枝用（马来）酸酐、含烯基聚合单体的存在下在共聚聚丙烯上形成活性接枝点，或者先在共聚聚丙烯上形成活性接枝点接着用接枝用单体进行处理。接枝点可通过自由基引发剂处理形成，或进行高能电离辐射或微波处理来形成。在聚合物中作为化学或辐射处理的结果而产生的自由基在聚合物上形成接枝点并在这些点上引发单体聚合。

优选地，通过自由基引发剂引发接枝点并进一步进行接枝反应。在这种情况下，所述反应混合物还包括自由基引发剂；进一步优选地，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。

其中，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基酯、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。

更优选地，通过过氧化物类自由基引发剂引发接枝点并进一步进行接枝反应。

此外，本发明的接枝反应也可以通过 CN106543369A、CN104499281A、CN102108112A、CN109251270A、CN1884326A 和 CN101492517B 中描述的方法进行。

在满足上述产品特征的前提下，本发明对接枝反应中各组分的用量没有特别的限定，具体地，所述自由基引发剂的质量与所述（马来）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。所述（马来）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。所述（马来）酸酐单体的质量用量可以为所述含烯基聚合单体的质量用量的 5~100 wt%，优选为 10~100 wt%。

本发明对接枝反应的工艺条件也没有特别的限定，具体地，所述接枝反应的温度可以为 30~130 °C，优选为 60~120 °C；时间可以为 0.5~10 h，优选为 1~5 h。

本发明中，所述“反应混合物”包括加入到接枝反应体系中的所有物料，物料可以一次性加入，也可以在反应的不同阶段加入。

本发明的反应混合物中还可以包括分散剂，所述分散剂优选为水或氯化钠的水溶液。所述分散剂的质量用量优选为共聚聚丙烯质量的 50~300 %。

本发明的反应混合物中还可以包括界面剂，所述界面剂为对聚烯烃具有溶胀作用的有机溶剂，优选为对共聚聚丙烯具有溶胀作用的下述有机溶剂中的至少一种：醚类溶剂、酮类溶剂、芳烃类溶剂、烷烃类溶剂；更优选为下述有机溶剂中的至少一种：氯代苯、多氯代苯、C₆ 以上的烷烃或环烷烃、苯、C₁-C₄ 烷基取代苯、C₂-C₆ 脂肪醚、C₃-C₆ 脂肪酮、十

氢萘；进一步优选为下述有机溶剂中的至少一种：苯、甲苯、二甲苯、氯苯、四氢呋喃、乙醚、丙酮、己烷、环己烷、十氢萘、庚烷。所述界面剂的质量含量优选为共聚聚丙烯质量的1~30%，进一步优选为10~25%。

本发明的反应混合物中还可以包括有机溶剂，作为溶解固体自由基引发剂的溶剂，所述有机溶剂优选包括C₂-C₅醇类、C₂-C₄醚类和C₃-C₅酮类中的至少一种，更优选包括C₂-C₄醇类、C₂-C₃醚类和C₃-C₅酮类中的至少一种，最优选为乙醇、乙醚和丙酮中的至少一种。所述有机溶剂的质量含量优选为共聚聚丙烯质量的1~35%。

本发明的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物的制备方法中，对于含烯基聚合单体和共聚聚丙烯的限定与前述相同，在此不再赘述。

根据本发明，所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物的制备方法可选自以下方式之一：

方式一，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（使用水相分散剂情况下）、干燥，得到所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物。

更具体地，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. 将自由基引发剂溶解于酸酐单体和含烯基聚合单体中，配制成溶液，加入到装有共聚聚丙烯的密闭反应器中，搅拌混合；
- c. 加入界面剂0~30份，并任选地使反应体系在20~60℃下溶胀0~24小时；
- d. 加入分散剂0~300份，体系升温至接枝聚合温度30~130℃，反应0.5~10小时；
- e. 反应结束后，任选地进行过滤（使用水相分散剂情况下）、干燥，得到所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物。

方式二，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（使用水相分散剂情况下）、干燥，得到所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物。

更具体地，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，配制成溶液加入到装有共聚聚丙烯的密闭反应器中；

c. 惰性气体吹扫或通过真空除去所述有机溶剂；

d. 加入酸酐单体和含烯基聚合单体，加入界面剂 0~30 份，并任选地使反应体系在 20~60 °C 下溶胀 0~24 小时；

e. 加入分散剂 0~300 份，体系升温至接枝聚合温度 30~130 °C，反应 0.5~10 小时；

f. 反应结束后，任选地进行过滤（使用水相分散剂情况下）、干燥，得到所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物。

根据本发明的方法，若反应结束后体系中存在挥发性组分，则本发明的方法优选包括脱挥发份的步骤，所述脱挥发份可以通过任何常规方法进行，包括在接枝工艺结束时真空提取或使用汽提剂。合适的汽提剂包括但不限于惰性气体。

如上所述，本发明的“含有酸酐基团的聚丙烯接枝物”既包括由共聚聚丙烯和酸酐单体、含烯基聚合单体经接枝反应直接制得的产物（粗品），也包括将该产物进行进一步纯化得到的接枝改性聚丙烯纯品，因此，本发明的制备方法中，可任选的包括对粗品进行纯化的步骤。所述纯化可采用本领域常规的各种方法，如抽提法。

本发明对所述接枝反应的接枝效率没有特别的限定，但是较高的接枝效率更有利于通过一步接枝反应即得到所需性能的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物。因此，优选控制所述接枝反应的接枝效率为 20~100%，进一步优选为 25~80%。所述接枝效率的概念为本领域技术人员公知，是指接枝上的酸酐单体和含烯基聚合单体的总量/反应投料的酸酐单体和含烯基聚合单体的总量。

本发明的所述惰性气体可以为本领域常用的各种惰性气体，包括但不限于氮气、氩气。

本发明的第三方面提供由上述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。

本发明的第四方面提供上述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物作为绝缘材料的应用。

进一步优选地，所述绝缘材料为电缆绝缘材料；优选为直流电缆绝缘材料。

更优选地，所述绝缘材料为电缆绝缘层材料。

本发明所用含有酸酐基团的聚丙烯接枝物可直接作为绝缘材料的基础材料，无需共混
5 其他聚合物。

本发明的第五方面提供一种电缆，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所述的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物。

本发明的核心在于采用一种新材料作为电缆的电绝缘层，因此，本发明对于电缆的形
10 式和具体结构没有特别限定，可采用本领域常规的各种电缆形式（直流或交流、单芯或多
芯）及所对应各种结构。本发明的电缆中，除电绝缘层采用新型接枝改性聚丙烯材料外，
其他层结构、其他层材质均可以为本领域常规选择。

本发明的所述电缆可以为直流电缆或交流电缆；优选为直流电缆；更优选地，所述电
15 缆为中高压直流电缆或超高压直流电缆。本发明中，低压（LV）表示低于 1kV 的电压，
中压（MV）表示在 1 kV 至 40 kV 范围内的电压，高压（HV）表示高于 40 kV、优选高于
50 kV 的电压，超高压（EHV）表示至少 230 kV 的电压。

根据本发明一种优选实施方式，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
20 层。其中，所述导体屏蔽层、电绝缘屏蔽层和金属屏蔽层均可根据需要设置，一般地，在
6kV 以上的电缆中使用。

除上述结构外，所述电缆还可以包括铠装和/或护套层。

本发明的所述电缆可为单芯电缆或多芯电缆，对于多芯电缆，所述电缆还可以包括填
充层和/或包带层。所述填充层由填充于各线芯之间的填充材料形成。所述包带层包覆于所
有线芯的外侧，保证线芯及填充层呈圆形，防止线芯被铠装划伤，并起到阻燃作用。

25 本发明的电缆中，所述导体是通常由金属材料，优选铝、铜或其它合金制成的导电元
件，包括一种或多种金属导线。所述导体的直流电阻和单丝根数需符合 GB/T 3956 的要求。
优选的导体采用紧压绞合圆形结构，标称截面积小于等于 800 mm²；或采用分割导体结构，
标称截面积大于等于 1000 mm²，导体根数不少于 170 根。

30 本发明的电缆中，所述导体屏蔽层可以是由聚丙烯、聚烯烃弹性体和炭黑等材料制成
的覆盖层，23 °C 下的体积电阻率 < 1.0 Ω·m，90 °C 下的体积电阻率 < 3.5 Ω·m，在 230 °C，
2.16 kg 载荷下的熔体流动速率通常为 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; 拉伸强度 ≥ 12.5 MPa; 断裂伸长率 $\geq 150\%$ 。
所述导体屏蔽层最薄点的厚度不小于 0.5 mm, 平均厚度不低于 1.0 mm。

本发明的电缆中, 所述电绝缘层的材料为至少一种含有酸酐基团的聚丙烯接枝物是指构成电绝缘层的基材为所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物, 除含有酸酐基团的聚丙烯接枝物外还可包含另外的组分, 如聚合物组分或添加剂, 优选包含添加剂, 如抗氧化剂、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任一种或多种。添加剂的种类和使用量为常规且为本领域技术人员已知的。

本发明的电绝缘层的制备方法也可以采用电缆制备领域的常规方法, 例如, 将含有酸酐基团的聚丙烯接枝物与任选的各种添加剂混合, 用双螺杆挤出机造粒, 再将所得粒料通过挤出机挤出, 制得电绝缘层。通常地, 可将导体屏蔽料与含有酸酐基团的聚丙烯接枝物粒料共挤出, 形成导体屏蔽层+电绝缘层的结构, 或形成导体屏蔽层+电绝缘层+电绝缘屏蔽层的结构。具体操作均可采用本领域常规方法和工艺条件。

由于采用所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物, 本发明所述电绝缘层的厚度可以仅为 GB/T 12706 中 XLPE 绝缘层标称厚度值的 50%~95%, 优选地, 电绝缘层的厚度为 GB/T 12706 中 XLPE 绝缘层标称厚度值的 70%~90%; 偏心度不大于 10%。

本发明的电缆中, 所述电绝缘屏蔽层可以由聚丙烯、聚烯烃弹性体和炭黑等材料制成的覆盖层, 23℃下的体积电阻率 $< 1.0 \Omega \cdot m$, 90℃下的体积电阻率 $< 3.5 \Omega \cdot m$ 。在 230℃, 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; 拉伸强度 ≥ 12.5 MPa; 断裂伸长率 $\geq 150\%$ 。所述电绝缘屏蔽层的最薄点厚度不小于 0.5 mm, 平均厚度不低于 1.0 mm。

本发明的电缆中, 所述金属屏蔽层可以为铜带屏蔽层或铜丝屏蔽层。

本发明的电缆中, 所述填充层可以为高分子材料, 如 PE/PP/PVC 或回收的橡胶材料等。

本发明的电缆中, 所述包带层/铠装层通常是由铜丝金属笼、铅或铝制金属套等制成的、包裹电绝缘屏蔽层外表面的金属覆盖层, 其室温下直流体积电阻率 $\leq 1000 \Omega \cdot m$ 。

本发明的电缆中, 所述护套层的材质可以为聚氯乙烯、聚乙烯或低烟无卤材料中的任一种。所述护套层既包括内护套层, 也包括外护套层。

以上各层结构均可采用本领域的常规方法制得。例如, 所述导体屏蔽层、电绝缘层、护套层可通过挤出机挤出包覆形成, 所述金属屏蔽层和铠装可通过绕包形成。

本发明的所述电缆可通过本领域常规的各种制备工艺制得, 本发明对此没有特别限定。

根据本发明一种具体实施方式, 所述电缆的制备方法如下:

导体的制备: 将多条单丝导体(如铝制)进行紧压绞合操作, 得到导体内芯; 或进行

束丝操作，然后将束丝后的各单丝导体进行绞合操作，得到导体内芯。

改性聚丙烯颗粒的制备：将含有酸酐基团的聚丙烯接枝物与任选的添加剂混合，用双螺杆挤出机造粒。

5 导体屏蔽层和电绝缘层的制备：导体屏蔽料和上述改性聚丙烯颗粒，在导体内芯外通过挤出机共挤出包覆形成导体屏蔽层+电绝缘层，或形成导体屏蔽层+电绝缘层+电绝缘屏蔽层（外屏蔽层）。

金属屏蔽层的制备：在电绝缘层（电绝缘屏蔽层）外进行铜带或铜丝绕包，形成金属屏蔽层。

内护套层的制备：将护套层粒料在金属屏蔽层外通过挤出机挤出形成内护套层。

10 铠装的制备：使用镀锌钢/不锈钢/铝合金制成钢丝或钢带铠装，由单层铠装左向或双层铠装内层右向、外层左向绕包在内护套层上，钢丝或钢带铠装应紧密，使相邻钢丝/钢带间的间隙为最小。

外护套层的制备：将护套层粒料在铠装外通过挤出机挤出形成外护套层。最终制得所述电缆。

15 本发明的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物可在较高工作温度下兼顾机械性能和电性能，适用于高温、高运行场强工况。此外，与加入小分子添加剂的材料相比，本发明的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物避免了小分子迁移导致的性能下降，因此具有更好的稳定性。

20 相比现有电缆，本发明的电缆在更高工作温度下依然能够保持甚至具有更高的体积电阻率和更强的耐击穿性能，同时其机械性能亦能满足电缆使用要求。在保证相同电压等级和绝缘水平条件下，所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物所制的电绝缘层相比常规电缆的电绝缘层具有厚度更薄、散热更好和重量更小等优点。因此，该电缆具有更宽的应用范围。

本发明的第六方面提供一种绝缘材料，其特征在于，该绝缘材料包含至少一种上述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物。

25 优选地，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%。

优选地，所述绝缘材料还包含添加剂，例如抗氧化剂、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。添加剂的种类和用量是常规的并且是本领域技术人员已知的。

30 另外地，本发明还包括以下段落中记载的实施方案。

段落 1、一种使用接枝改性聚丙烯材料制备绝缘材料的方法，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。

段落 2、根据段落 1 所述的方法，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。

段落 3、根据段落 1 或 2 所述的方法，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。

段落 4、根据段落 1-3 中任意一项所述的方法，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。

段落 5、根据段落 1-4 中任意一项所述的方法，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%。

段落 6、根据段落 1-6 中任意一项所述的方法，其中，所述酸酐选自具有至少一个烯基不饱和度的酸酐；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。

段落 7、根据段落 1-7 中任意一项所述的方法，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%。

段落 8、根据段落 1-7 中任意一项所述的方法, 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 °C, 优选为 90~160 °C;

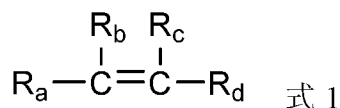
-所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物在 90 °C 下的击穿场强 $E_g \geq 210$ kV/mm, 优选为 210~800 kV/mm;

-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。

段落 9、根据段落 1-8 中任意一项所述的方法, 其中, 所述含烯烃基聚合单体选自具有式 1 所示结构的单体中的至少一种,



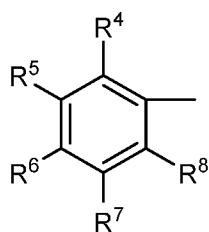
式 1 中, R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的烷基; R_a 选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的酯基、取代或未取代的羧基、取代或未取代的环烷基或杂环基、氰基。

段落 10、根据段落 9 所述的方法, 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。

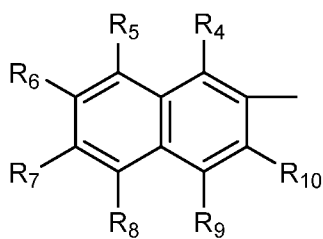
段落 11、根据段落 9 所述的方法，其中， R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的 C_1-C_6 烷基；

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；



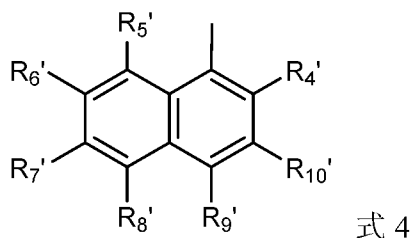
式 2

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；



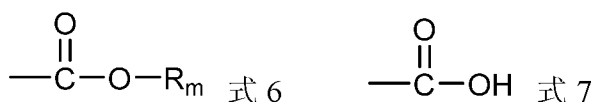
式 3

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

5 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。

段落 12、根据段落 9 所述的方法, 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、

15 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。

段落 13、根据段落 1-12 中任意一项所述的方法, 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。

段落 14、根据段落 13 所述的方法, 其中, 所述绝缘材料为电缆绝缘层材料。

本发明的其它特征和优点将在随后具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是, 此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明, 并不用于限制本发明。

以下实施例和对比例中:

5

10

15

20

25

1、共聚聚丙烯中共聚单体含量的测定：

通过定量傅里叶变换红外(FTIR)光谱测定共聚单体的含量。通过定量核磁共振(NMR)光谱对确定的共聚单体含量的相关性进行校准。所述基于定量 ^{13}C -NMR 光谱所得结果的校准方法按照本领域的常规方法进行。

5 2、共聚聚丙烯中二甲苯可溶物含量、可溶物中共聚单体含量及可溶物/共聚聚丙烯的特性粘数比的测定：

用 Polymer Char 公司的 CRYST-EX 仪器进行测试。使用三氯苯溶剂，升温至 150 °C 进行溶解，恒温 90 min，取样测试，再降温至 35 °C，恒温 70 min，取样测试。

10 3、共聚聚丙烯重均分子量的测定：

用高温 GPC 测定，采用 Polymer Laboratory 公司的 PL-GPC 220 型凝胶渗透色谱，试样用 1,2,4-三氯苯溶解，浓度为 1.0 mg/ml。测试温度 150 °C，溶液流速为 1.0 ml/min。以聚苯乙烯的分子量作为内参来制定标准曲线，根据流出时间计算样品的分子量及分子量分布。

4、熔体流动速率 MFR 的测定：

15 按 GB/T 3682-2018 中规定的方法，用 CEAST 公司 7026 型熔融指数仪，在 230 °C，2.16 kg 载荷下测定。

5、熔融温度 Tm 的测定：

20 采用差示扫描量热仪对材料的熔融过程和结晶过程进行分析。具体操作为：在氮气保护下，将 5~10 mg 样品从 20 °C 至 200 °C 采用三段式升降温测量方法进行测量，以热流量的变化反映材料的熔融和结晶过程，从而计算熔融温度 Tm。

6、接枝效率 GE、参数 M1、参数 M2 的测定：

将 2~4 g 接枝产物放入索氏提取器中，用乙酸乙酯抽提 24 小时，除去未反应的单体及其均聚物，得到纯的接枝产物，烘干称重，计算参数 M1、M2 及接枝效率 GE。

25 根据文献（张广平，螺带反应器中聚丙烯固相接枝马来酸酐，中国塑料，2002 年 2 月第 16 卷第 2 期，69-71）中所描述的方法测试并计算马来酸酐的质量含量 % G_{MAH} 。

参数 M1 代表所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物中衍生自马来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；参数 M2 代表所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物中衍生自马来酸酐单体且处于接枝态的结构单元的含量。本发明中，M1、M2 和 GE 的计算公式如下：

$$30 \quad M1 = \frac{w_2 - w_0}{w_1} \times 100\%$$

$$M2 = \frac{w_2 \times \%G_{MAH}}{w_1} \times 100\%$$

$$GE = \frac{w_2 - w_0}{w_3} \times 100\%$$

以上公式中， w_0 是 PP 基体的质量； w_1 是接枝产物抽提前的质量； w_2 是接枝产物抽提后的质量； w_3 是加入马来酸酐单体和含烯基聚合单体的总质量。

5 **7、直流体积电阻率的测定：**

按照 GB/T 1410-2006 中规定的方法进行测定。

8、击穿场强的测定：

按照 GB/T 1408-2006 中规定的方法进行测定。

9、拉伸强度的测定：

10 按照 GB/T 1040.2-2006 中规定的方法进行测定。

10、弯曲模量的测定：

按照 GB/T 9341-2008 中规定的方法进行测定。

11、断裂伸长率的测定：

按照 GB/T 1040-2006 中规定的方法进行测定。

15 **12、介电常数与介电损耗因数的测定：**

按照 GB/T 1409-2006 中规定的方法进行测定。

13、电缆的主绝缘电导率(电阻率)比值的测定：

按照 TICW 7.1-2012 附录 A 中规定的方法进行试验。主绝缘电导率比值等于 90 °C 下电缆的主绝缘电导率除以 30 °C 下电缆的主绝缘电导率。

20 **14、电场畸变率的测定：**

按照 TICW 7.1-2012 附录 B 中规定的方法进行电缆绝缘空间电荷注入试验。

15、直流耐压测试：

常温下采用 1.85 倍负极性额定电压持续对电缆加压 2 小时。无击穿和放电现象即为通过，否则不通过。

25 **16、负荷循环测试：**

电缆在额定使用温度下加热到 90 °C，并加 1.85 倍额定电压先加压 8 h，然后自然冷却并撤去电压 16 h，循环 12 天。无击穿现象发生即为通过。

实施例中所用的原料描述于下表 A 中。

30 表 A

名称	描述
共聚聚丙烯 1*	参考 CN101679557A 所述方法自制
共聚聚丙烯 2*	参考 CN101679557A 所述方法自制
共聚聚丙烯 3*	参考 CN101679557A 所述方法自制
共聚聚丙烯 4*	参考 CN101058654A 所述方法自制
共聚聚丙烯 5*	参考 CN101058654A 所述方法自制
共聚聚丙烯 6*	参考 CN101058654A 所述方法自制
聚丙烯 T30S	均聚聚丙烯, 中国石化镇海炼化
过氧化二苯甲酰	百灵威科技有限公司 J&K Chemicals
过氧化月桂酰	百灵威科技有限公司 J&K Chemicals
过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯	阿达玛斯试剂有限公司 adamas-beta
马来酸酐	国药集团化学试剂有限公司
苯乙烯	百灵威科技有限公司 J&K Chemicals
对甲基苯乙烯	百灵威科技有限公司 J&K Chemicals
醋酸乙烯酯	国药集团化学试剂有限公司
苯乙烯/马来酸酐共聚物	Sigma-Aldrich 贸易有限公司 Sigma-Aldrich LLC.

*共聚聚丙烯 1: 实施例 1、对比例 2、对比例 3 中所用的共聚聚丙烯。

*共聚聚丙烯 2: 实施例 2 中所用的共聚聚丙烯。

*共聚聚丙烯 3: 实施例 3 中所用的共聚聚丙烯。

*共聚聚丙烯 4: 实施例 4 中所用的共聚聚丙烯。

5 *共聚聚丙烯 5: 实施例 5 中所用的共聚聚丙烯。

*共聚聚丙烯 6: 实施例 6 中所用的共聚聚丙烯。

实施例 1

10 选取具有以下特征的基础共聚聚丙烯粉料: 共聚单体乙烯含量 18.1 wt%, 二甲苯可溶物含量 48.7 wt%, 可溶物中共聚单体含量 31.9 wt%, 可溶物/共聚聚丙烯特性粘数比 0.89, 重均分子量为 34.3×10^4 g/mol, 在 230 °C, 2.16 kg 载荷下的 MFR 为 1.21 g/10min, $T_m=143.4$ °C, 击穿场强 (90 °C) 为 236 kV/mm, 直流体积电阻率 (90 °C, 15 kV/mm) 为 $1.16E13 \Omega \cdot m$, 筛分除去小于 40 目的细粉。称取上述基础共聚聚丙烯粉料 2.0 kg, 加入到带有机械搅拌的 10 L 反应釜中, 密闭反应系统, 氮气置换除氧。加入 1.3 g 过氧化二苯甲酰、10 g 马来酸酐和 40 g 苯乙烯的溶液, 搅拌混合 30 min, 40 °C 溶胀 2 小时, 升温至 90 °C,

15

反应 4 小时。反应结束后，氮气吹扫降温，得到聚丙烯-g-苯乙烯/马来酸酐材料产品 C1。

测试所得产品的各项性能参数，结果如表 1 所示。

实施例 2

5 选取具有以下特征的基础共聚聚丙烯粉料：共聚单体乙烯含量 14.7 wt%，二甲苯可溶物含量 41.7 wt%，可溶物中共聚单体含量 34.5 wt%，可溶物/共聚聚丙烯特性粘数比 0.91，重均分子量为 36.6×10^4 g/mol，在 230 °C，2.16 kg 载荷下的 MFR 为 1.54 g/10min， $T_m=164.9$ °C，击穿场强（90 °C）为 248 kV/mm，直流体积电阻率（90 °C，15 kV/mm）为 $7.25E12 \Omega \cdot m$ ，筛分除去小于 40 目的细粉。称取上述基础共聚聚丙烯粉料 2.0 kg，加入到
10 带有机械搅拌的 10 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。加入 0.6 g 过氧化二苯甲酰、5 g 马来酸酐和 22 g 苯乙烯的溶液，搅拌混合 30 min，40 °C 溶胀 3 小时，升温至 95 °C，反应 4 小时。反应结束后，氮气吹扫降温，得到聚丙烯-g-苯乙烯/马来酸酐材料产品 C2。

测试所得产品的各项性能参数，结果如表 1 所示。

15 实施例 3

选取具有以下特征的基础共聚聚丙烯粉料：共聚单体乙烯含量 20.1 wt%，二甲苯可溶物含量 66.1 wt%，可溶物中共聚单体含量 29.5 wt%，可溶物/共聚聚丙烯特性粘数比 1.23，重均分子量为 53.8×10^4 g/mol，在 230 °C，2.16 kg 载荷下的 MFR 为 0.51 g/10min， $T_m=142.5$ °C，击穿场强（90 °C）为 176 kV/mm，直流体积电阻率（90 °C，15 kV/mm）为
20 $5.63E12 \Omega \cdot m$ ，筛分除去小于 40 目的细粉。称取上述基础共聚聚丙烯粉料 2.0 kg，加入到带有机械搅拌的 10 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。加入 2.6 g 过氧化二苯甲酰、12 g 马来酸酐和 88 g 苯乙烯的溶液，搅拌混合 30 min，40 °C 溶胀 2 小时，升温至 90 °C，反应 4 小时。反应结束后，氮气吹扫降温，得到聚丙烯-g-苯乙烯/马来酸酐材料产品 C3。

测试所得产品的各项性能参数，结果如表 1 所示。

25

实施例 4

选取具有以下特征的基础共聚聚丙烯粉料：共聚单体乙烯含量 9.3 wt%，二甲苯可溶物含量 21.0 wt%，可溶物中共聚单体含量 35.4 wt%，可溶物/共聚聚丙烯特性粘数比 1.68，重均分子量为 30.4×10^4 g/mol，在 230 °C，2.16 kg 载荷下的 MFR 为 5.69 g/10min，
30 $T_m=163.0$ °C，击穿场强（90 °C）为 288 kV/mm，直流体积电阻率（90 °C，15 kV/mm）为 $1.32E13 \Omega \cdot m$ ，筛分除去小于 40 目的细粉。称取上述基础共聚聚丙烯粉料 2.0 kg，加入到

带有机械搅拌的 10 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。加入 5.0 g 过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯、25 g 马来酸酐、50 g 醋酸乙烯酯和 100 g 甲苯的溶液，搅拌混合 30 min，升温至 95 °C，反应 4 小时。反应结束后，氮气吹扫降温，得到聚丙烯-g-醋酸乙烯酯/马来酸酐材料产品 C4。

5 测试所得产品的各项性能参数，结果如表 1 所示。

实施例 5

选取具有以下特征的基础共聚聚丙烯粉料：共聚单体乙烯含量 4.8 wt%，二甲苯可溶物含量 19.2 wt%，可溶物中共聚单体含量 17.6 wt%，可溶物/共聚聚丙烯特性粘数比 1.04，
10 重均分子量为 29.2×10^4 g/mol，在 230 °C，2.16 kg 载荷下的 MFR 为 5.37 g/10min， $T_m=163.3$ °C，击穿场强（90 °C）为 322 kV/mm，直流体积电阻率（90 °C，15 kV/mm）为 $1.36E13$ $\Omega \cdot m$ ，筛分除去小于 40 目的细粉。称取上述基础共聚聚丙烯粉料 2.0 kg，加入到带有机械搅拌的 10 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。加入 0.6 g 过氧化二苯甲
15 酰、10 g 马来酸酐、11 g 苯乙烯和 50 g 甲苯的溶液，搅拌混合 30 min，50 °C 溶胀 2 h，升温至 100 °C，反应 1 小时。反应结束后，氮气吹扫降温，得到聚丙烯-g-苯乙烯/马来酸酐材料产品 C5。

测试所得产品的各项性能参数，结果如表 1 所示。

实施例 6

20 选取具有以下特征的基础共聚聚丙烯粉料：共聚单体乙烯含量 12.6 wt%，二甲苯可溶物含量 30.6 wt%，可溶物中共聚单体含量 43.6 wt%，可溶物/共聚聚丙烯特性粘数比 1.84，
重均分子量为 27.1×10^4 g/mol，在 230 °C，2.16 kg 载荷下的 MFR 为 8.46 g/10min， $T_m=162.0$ °C，击穿场强（90 °C）为 261 kV/mm，直流体积电阻率（90 °C，15 kV/mm）为 $9E12$ $\Omega \cdot m$ ，筛分除去小于 40 目的细粉。称取上述基础共聚聚丙烯粉料 2.0 kg，加入到带有
25 机械搅拌的 10 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 2 g 过氧化月桂酰和 20 g 马来酸酐溶解于 150 g 丙酮中，将所得丙酮溶液加入到反应体系中，升温至 50 °C，氮气吹扫 30 min 除去丙酮，将 α -甲基苯乙烯 60 g 滴加入反应釜中，将溶液搅拌混合 30 min，40 °C 溶胀 2 h，升温至 85 °C，加入 85 °C 的分散剂水 4 kg，反应 2 h。反应结束后，冷却降温，
30 过滤除去分散剂水，70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g- α -甲基苯乙烯/马来酸酐材料产品 C6。

测试所得产品的各项性能参数，结果如表 1 所示。

实施例 7

称取实施例 1 的基础共聚聚丙烯粉料 2.0 kg，加入到带有机械搅拌的 10 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。加入 4.0 g 过氧化二苯甲酰、30 g 马来酸酐和 120 g 苯乙烯的溶液，搅拌混合 30 min，40℃溶胀 2 小时，升温至 90℃，反应 4 小时。反应结束后，氮气吹扫降温，得到聚丙烯-g-苯乙烯/马来酸酐产品 C7。

测试所得产品的各项性能参数，结果如表 1 所示。

对比例 1

称取筛分除去小于 40 目的细粉的 T30S 粉料（击穿场强（90℃）为 347 kV/mm，直流体积电阻率（90℃，15 kV/mm）为 $1.18E13 \Omega \cdot m$ ）2.0 kg，加入到带有机械搅拌的 10 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。加入 1.3 g 过氧化二苯甲酰、10 g 马来酸酐和 40 g 苯乙烯的溶液，搅拌混合 60 min，40℃溶胀 2 小时，升温至 90℃，反应 4 小时。反应结束后，氮气吹扫降温，得到聚丙烯-g-苯乙烯/马来酸酐材料产品 D1。

测试所得产品的各项性能参数，结果如表 1 所示。

对比例 2

选取具有以下特征的基础共聚聚丙烯粉料：共聚单体乙烯含量 18.1 wt%，二甲苯可溶物含量 48.7 wt%，可溶物中共聚单体含量 31.9 wt%，可溶物/共聚聚丙烯特性粘数比 0.89，重均分子量为 34.3×10^4 g/mol，在 230℃，2.16 kg 载荷下的 MFR 为 1.21 g/10min， $T_m=143.4$ ℃，击穿场强（90℃）为 236 kV/mm，直流体积电阻率（90℃，15 kV/mm）为 $1.16E13 \Omega \cdot m$ ，筛分除去小于 40 目的细粉。称取上述基础共聚聚丙烯粉料 2.0 kg，加入到带有机械搅拌的 10 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。加入 5 g 过氧化二苯甲酰、40 g 马来酸酐和 160 g 苯乙烯的溶液，搅拌混合 60 min，40℃溶胀 2 小时，升温至 90℃，反应 4 小时。反应结束后，氮气吹扫降温，得到聚丙烯-g-苯乙烯/马来酸酐材料产品 D2。

测试所得产品的各项性能参数，结果如表 1 所示。

对比例 3

选取具有以下特征的基础共聚聚丙烯粉料：共聚单体乙烯含量 18.1 wt%，二甲苯可溶物含量 48.7 wt%，可溶物中共聚单体含量 31.9 wt%，可溶物/共聚聚丙烯特性粘数比 0.89，重均分子量为 34.3×10^4 g/mol，在 230℃，2.16 kg 载荷下的 MFR 为 1.21 g/10min， $T_m=143.4$ ℃，

击穿场强（90 °C）为 236kV/mm，直流体积电阻率（90 °C，15 kV/mm）为 $1.16E13 \Omega \cdot m$ ，筛分除去小于 40 目的细粉。称取上述基础共聚聚丙烯粉料 2000 g，和 50 g 苯乙烯/马来酸酐共聚物混合，使用螺杆挤出机混合，得到共混物 D3。

测试所得产品的各项性能参数，结果如表 1 所示。

表 1

	M1	M2	MFR	接枝效率	拉伸强度 MPa	断裂伸长率	弯曲模量 MPa	击穿场强 E_g (90°C) kV/mm	$\Delta E/E$ (90°C) (%)	ρ_{vg} (90°C, 15kV/mm) $\Omega \cdot m$	ρ_{vg}/ρ_v (90°C, 15kV/mm)	介电常数 (50Hz, 90°C)	介电损耗 (50Hz, 90°C)
C1	1.27%	0.44%	0.71	52%	12.7	>300%	190	282	19.5	5.41E+13	4.66	2.2	4.0E-3
C2	0.72%	0.22%	1.27	54%	15.6	>300%	420	278	12.1	3.12E+13	4.30	2.2	3.9E-3
C3	2.60%	0.54%	0.26	55%	20.1	>300%	100	211	19.9	1.63E+13	2.90	2.1	4.2E-3
C4	0.84%	0.36%	5.84	23%	23.7	>300%	1050	300	4.2	3.18E+13	2.41	2.0	5.7E-3
C5	0.52%	0.23%	5.01	50%	23.1	>300%	680	352	9.3	8.60E+13	6.32	2.2	2.5E-3
C6	0.98%	0.45%	7.71	25%	22.0	>300%	820	283	8.4	8.79E+13	9.77	2.2	3.3E-3
C7	3.49%	1.33%	0.46	50%	12.8	>300%	200	241	2.1	2.56E+13	2.21	2.1	4.2E-3
D1	1.03%	0.40%	1.93	42%	36.1	>300%	1570	466	34.3	1.20E+14	10.17	2.2	1.1E-3
D2	5.11%	1.73%	0.22	56%	13.0	>300%	210	207	-12.3	1.03E+13	0.89	2.1	4.4E-3
D3	-	-	1.00	-	12.7	>300%	190	181	-23.3	8.37E+12	0.72	2.1	4.5E-3

注：M1 代表所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物中衍生自马来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。

M2 代表所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物中衍生自马来酸酐单体且处于接枝态的结构单元的含量。

击穿场强变化率 $\Delta E/E$ 是指含有酸酐基团的聚丙烯接枝物产品在 90 °C 下的击穿场强 E_g 与基础共聚聚丙烯粉料在 90 °C 下的击穿场强 E 的差值 ΔE 与基础共聚聚丙烯粉料在 90 °C 下的击穿场强 E 的比值再乘以 100%。

ρ_{vg} 是指含有酸酐基团的聚丙烯接枝物产品在 90 °C、15 kV/mm 场强下的直流体积电阻率， ρ_{vg}/ρ_v 是指含有酸酐基团的聚丙烯接枝物产品在 90 °C、15 kV/mm 场强下的直流体积电阻率 ρ_{vg} 与基础共聚聚丙烯粉料在 90 °C、15 kV/mm 场强下的直流体积电阻率 ρ_v 的比值。

比较实施例 1 和对比例 1 的数据可以看出, 采用 T30S 粉料作为基础粉料, 所得聚丙烯-g-苯乙烯/马来酸酐材料产品的弯曲模量过高, 材料机械性能差, 无法满足绝缘材料加工需要。

5 比较实施例 1 和对比例 2 的数据可以看出, 马来酸酐单体/含烯基聚合单体的加入量过高 (M1 值过高) 会导致所得聚丙烯-g-苯乙烯/马来酸酐材料产品击穿场强和体积电阻率下降, 影响产品的电性能。

比较实施例 1 和对比例 3 的数据可以看出, 采用共混苯乙烯/马来酸酐共聚物的方式反而导致产品的击穿场强和体积电阻率大幅下降, 极大影响产品的电性能。

10 综上, 由表 1 数据可以看出, 弯曲模量的大幅下降使得本发明的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物具有良好的机械性能, 并且, 相比未接枝马来酸酐/含烯基聚合单体的共聚聚丙烯, 接枝产物的击穿场强均得以提高, 说明本发明的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物同时具有良好的电性能。

此外, 由介电常数和介电损耗数据可以看出, 接枝改性并不影响材料的介电常数和介电损耗, 本发明的材料满足绝缘所需必要条件。

15

实施例 A

导体的制备: 将多条铝制单丝导体进行束丝操作, 接着, 将束丝后制导体内芯。

20 含有酸酐基团的聚丙烯接枝物颗粒的制备: 将如下质量份的各组份共混: 实施例 C1、实施例 C3、实施例 C5 和实施例 C7 得到的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物 100 份, 抗氧化剂 1010/168/硬脂酸钙 (质量比 2:2:1) 0.3 份。用双螺杆挤出机造粒, 转速 300 r/min, 造粒温度 210-230℃。

25 导体屏蔽层和绝缘层的制备: 导体屏蔽料 PSD_WMP-00012 (浙江万马股份有限公司) 和上述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物颗粒, 在导体内芯外通过挤出机共挤出包覆形成导体屏蔽层+电绝缘层, 或形成导体屏蔽层+电绝缘层+电绝缘屏蔽层 (外屏蔽层), 挤出温度为 160-210℃。

金属屏蔽层的制备: 在电绝缘层 (电绝缘屏蔽层) 外采用 T1 铜进行铜带绕包, 形成金属屏蔽层。

内护套层的制备: 将牌号 St-2 的 PVC 颗粒 (东莞海创电子有限公司) 在金属屏蔽层外通过挤出机挤出形成内护套层。

30 铠装的制备: 使用 304 不锈钢制成标称直径为 1.25mm 的钢丝铠装, 由单层铠装左向绕包在内护套层上, 铠装紧密, 使相邻钢丝间的间隙为最小。

外护套层的制备：将牌号 St-2 的 PVC 颗粒（东莞海创电子有限公司）在铠装外通过挤出机挤出形成外护套层。

最终得到所述高性能聚丙烯电缆。该电缆的剖面结构示意图如图 1 所示。

根据上述方法分别基于实施例 C1、实施例 C3、实施例 C5 和实施例 C7 的材料制得能级在 6~35kV 范围内的电缆，电缆导体截面积 240~400 mm²，导体屏蔽层厚度 1~3 mm，电绝缘层厚度 2~8 mm，电绝缘屏蔽层厚度 0.5~1.5 mm，铠装厚度 0.5~1 mm，内护套层厚度 1~2 mm，外护套层厚度不小于 1.8 mm。

测试例 A

对实施例 B 制得的电缆进行测试。电缆的主绝缘电导率测试结果：各电缆在 90℃和 30℃下电导率比值均小于 100。电缆绝缘空间电荷注入测试结果：各电缆的电场畸变均小于 20%。直流耐压测试结果：各电缆均无击穿和放电现象，通过。负荷循环测试结果：各电缆均无击穿现象，通过。

实施例 A1

导体的制备：将 76 根直径为 2.5 mm 的铝制单丝进行紧压绞合操作，得到铝制导体内芯。

含有酸酐基团的聚丙烯接枝物颗粒的制备：将如下质量份的各组份共混：实施例 2 得到的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物 100 份，抗氧剂 1010/168/硬脂酸钙（质量比 2:2:1）0.3 份。用双螺杆挤出机造粒，转速 300 r/min，造粒温度 210~230 °C。

导体屏蔽层和绝缘层的制备：导体屏蔽料 PSD_WMP-00012（浙江万马股份有限公司）和上述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物颗粒，在导体内芯外通过挤出机共挤出包覆形成导体屏蔽层+电绝缘层，或形成导体屏蔽层+电绝缘层+电绝缘屏蔽层（外屏蔽层），挤出温度为 190~210 °C。

金属屏蔽层的制备：在电绝缘层（电绝缘屏蔽层）外采用 25 根直径为 0.3 mm 的 T1 铜进行铜丝绕包，形成金属屏蔽层。

内护套层的制备：将牌号 St-2 的 PVC 颗粒（东莞海创电子有限公司）在金属屏蔽层外通过挤出机挤出形成内护套层。

铠装的制备：使用 50 根直径 6.0 mm 的 304 不锈钢丝制成单层钢丝铠装，将单层钢丝铠装左向绕包在内护套层上，铠装紧密，使相邻钢丝间的间隙为最小。

外护套层的制备：将牌号 St-2 的 PVC 颗粒（东莞海创电子有限公司）在铠装外通过

挤出机挤出形成外护套层。

最终得到所述高性能聚丙烯电缆。该电缆的剖面结构示意图如图 1 所示。

根据上述方法分别基于实施例 2 的材料制得能级在 10 kV 的电缆，电缆导体截面积约 400 mm²，导体屏蔽层的平均厚度 1.15 mm，电绝缘层的平均厚度 2.60 mm，电绝缘屏蔽层的平均厚度 1.06 mm，金属屏蔽层的平均厚度为 1.00 mm，电缆绝缘偏心度为 5.1%，铠装的平均厚度 6.02 mm，内护套层的平均厚度 2.10 mm，外护套层的平均厚度 2.35 mm。

测试例 A1

对所制得的电缆进行测试。电缆的主绝缘电导率测试结果：各电缆在 90 °C 和 30 °C 下电导率比值为 44.2。电缆绝缘空间电荷注入测试结果：电缆的电场畸变为 15.4 %。直流耐压测试结果：电缆无击穿和放电现象，通过。负荷循环测试结果：电缆无击穿现象，通过。

由此可见，本发明的采用含有酸酐基团的聚丙烯接枝物作为主绝缘层的电缆，相比现有电缆，具有更高的工作温度，并且在更高工作温度下依然能够保持甚至具有更高的体积电阻率和更强的耐击穿性能。在保证相同电压等级和绝缘水平条件下，由所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物所制的电绝缘层相比常规电缆的电绝缘层具有厚度更薄、散热更好和重量更小的优点。

以上已经描述了本发明的各实施例，上述说明是示例性的，并非穷尽性的，并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下，对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

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 ≥ 90 °C，优选为 90~160 °C；

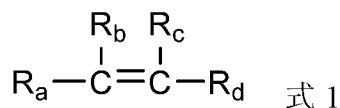
-所述含有酸酐基团的聚丙烯接枝物在 90 °C 下的击穿场强 $E_g \geq 210$ kV/mm，优选为 210~800 kV/mm；

-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 1.5×10^{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，

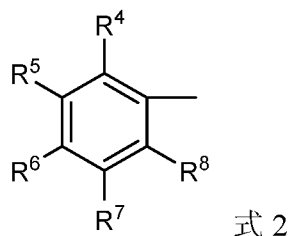


式 1 中, R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的烷基; R_a 选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的酯基、取代或未取代的羧基、取代或未取代的环烷基或杂环基、氰基。

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。

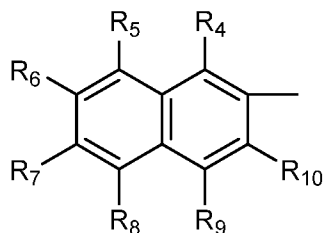
11、根据权利要求 9 所述的含有酸酐基团的聚丙烯接枝物, 其中, R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基;

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;



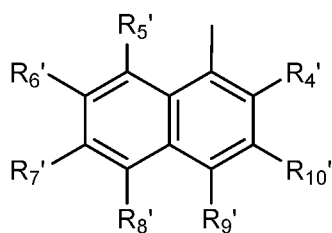
式 2 中, R^4 - R^8 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{12} 的环烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的胺基, 所述取代的基团选自卤素、

羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、C₁-C₁₂的烷基、C₃-C₁₂的环烷基、C₁-C₁₂的烷氧基、C₁-C₁₂的酯基、C₁-C₁₂的胺基；优选地，R⁴-R⁸各自独立地选自H、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的C₁-C₆的烷基、取代或未取代的C₁-C₆的烷氧基；



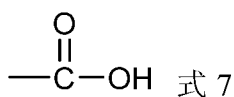
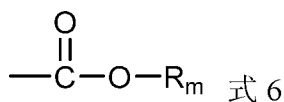
式 3

式 3 中，R₄-R₁₀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C₁-C₁₂的烷基、取代或未取代的C₃-C₁₂的环烷基、取代或未取代的C₁-C₁₂的烷氧基、取代或未取代的C₁-C₁₂的酯基、取代或未取代的C₁-C₁₂的胺基，所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、C₁-C₁₂的烷基、C₃-C₁₂的环烷基、C₁-C₁₂的烷氧基、C₁-C₁₂的酯基、C₁-C₁₂的胺基；优选地，R₄-R₁₀各自独立地选自H、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的C₁-C₆的烷基、取代或未取代的C₁-C₆的烷氧基，所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、C₁-C₆的烷基、C₁-C₆的烷氧基；



式 4

式 4 中，R₄'-R₁₀'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C₁-C₁₂的烷基、取代或未取代的C₃-C₁₂的环烷基、取代或未取代的C₁-C₁₂的烷氧基、取代或未取代的C₁-C₁₂的酯基、取代或未取代的C₁-C₁₂的胺基，所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、C₁-C₁₂的烷基、C₃-C₁₂的环烷基、C₁-C₁₂的烷氧基、C₁-C₁₂的酯基、C₁-C₁₂的胺基；优选地，R₄'-R₁₀'各自独立地选自H、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的C₁-C₆的烷基、取代或未取代的C₁-C₆的烷氧基，所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、C₁-C₆的烷基、C₁-C₆的烷氧基；



式 6 中，R_m选自取代或未取代的以下基团：C₁-C₂₀直链烷基、C₃-C₂₀支链烷基、C₃-C₁₂环烷基、C₃-C₁₂环氧烷基、C₃-C₁₂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基酯、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：

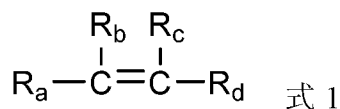
- a. 将共聚聚丙烯置于密闭反应器中，进行惰性气体置换；
- b. 将自由基引发剂与酸酐单体和含烯基聚合单体加入到所述密闭反应器中，搅拌均匀；
- c. 任选地加入界面剂，并任选地使反应体系进行溶胀；
- d. 任选地加入分散剂，使反应体系升温至接枝反应温度，进行接枝反应；

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。

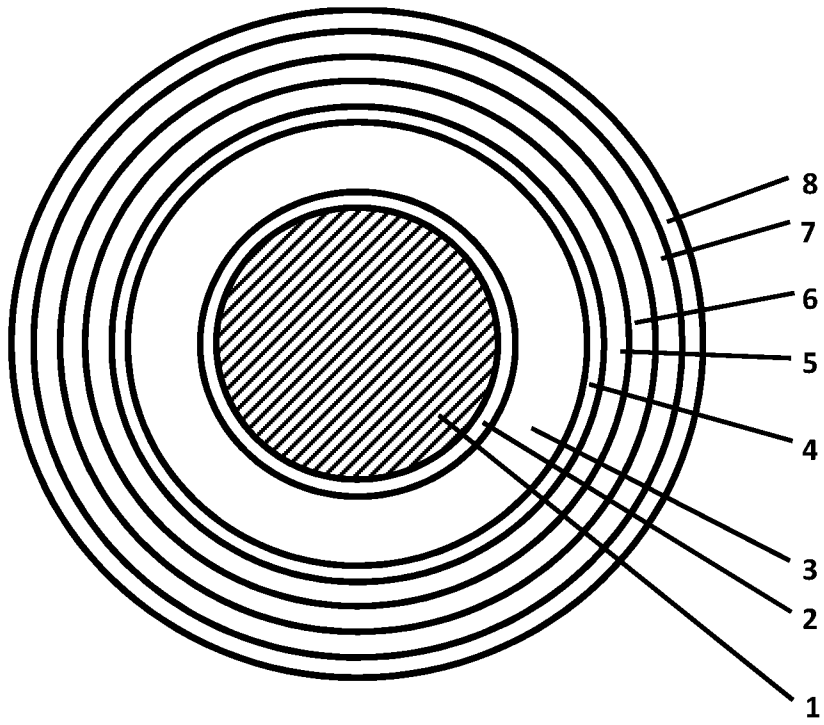


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/127465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08F 255/02(2006.01)i; C08F 255/04(2006.01)i; C08F 222/06(2006.01)i; H01B 3/30(2006.01)i; H01B 7/02(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F; H01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 中国石油化工股份有限公司, 丙烯, 共聚, 苯乙烯, 接枝, 酸酐, 二甲苯, 可溶物, styrene, +propylene, graft, copolymer, C08F, maleic anhydride, PS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104327767 A (JIANGSU KAILI POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 February 2015 (2015-02-04) embodiments 1-3	1-37
A	CN 101519478 A (FUZHOU UNIVERSITY) 02 September 2009 (2009-09-02) embodiments 1-3	1-37
A	CN 104193903 A (DONGGUAN CALVIN PLASTIC & TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 December 2014 (2014-12-10) embodiments 1-7	1-37
A	CN 106279544 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 04 January 2017 (2017-01-04) embodiments 1-8	1-37
A	CN 101492517 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 29 July 2009 (2009-07-29) embodiments 1-7	1-37
A	CN 106317334 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 11 January 2017 (2017-01-11) embodiments 1-6	1-37
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 January 2021		Date of mailing of the international search report 28 January 2021
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/127465

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004087720 A1 (KALLE GMBH & CO. KG) 06 May 2004 (2004-05-06) claims 1-17	1-37
A	EP 1101779 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 23 May 2001 (2001-05-23) embodiments 1-3	1-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/127465

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)		
CN	104327767	A	04 February 2015	CN	104327767	B	07 September 2016
CN	101519478	A	02 September 2009	CN	101519478	B	20 April 2011
CN	104193903	A	10 December 2014	None			
CN	106279544	A	04 January 2017	CN	106279544	B	12 March 2019
CN	101492517	A	29 July 2009	CN	101492517	B	16 March 2011
CN	106317334	A	11 January 2017	CN	106317334	B	22 January 2019
US	2004087720	A1	06 May 2004	US	6610783	B2	26 August 2003
				PL	349868	A1	08 April 2002
				EP	1193295	B1	09 August 2006
				US	2002065364	A1	30 May 2002
				EP	1193295	B8	02 November 2006
				EP	1193295	A3	15 January 2003
				DE	50110672	D1	21 September 2006
				JP	2002146183	A	22 May 2002
				EP	1193295	A2	03 April 2002
				US	6749912	B2	15 June 2004
				AT	335789	T	15 September 2006
				DE	10047772	A1	18 April 2002
EP	1101779	A1	23 May 2001	JP	3615103	B2	26 January 2005
				US	6426388	B1	30 July 2002
				JP	2001139642	A	22 May 2001

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/127465

<p>A. 主题的分类</p> <p>C08F 255/02(2006.01)i; C08F 255/04(2006.01)i; C08F 222/06(2006.01)i; H01B 3/30(2006.01)i; H01B 7/02(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C08F; H01B</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI:中国石油化工股份有限公司, 丙烯, 共聚, 苯乙烯, 接枝, 酸酐, 二甲苯, 可溶物, styrene, +propylene, graft, copolymer, C08F, maleic anhydride, PS</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 104327767 A (江苏凯力高分子科技有限公司) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 实施例1-3</td> <td>1-37</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101519478 A (福州大学) 2009年 9月 2日 (2009 - 09 - 02) 实施例1-3</td> <td>1-37</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104193903 A (东莞市卡尔文塑胶科技有限公司) 2014年 12月 10日 (2014 - 12 - 10) 实施例1-7</td> <td>1-37</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106279544 A (中国科学院化学研究所) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 实施例1-8</td> <td>1-37</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101492517 A (北京化工大学) 2009年 7月 29日 (2009 - 07 - 29) 实施例1-7</td> <td>1-37</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106317334 A (中国科学院化学研究所) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 实施例1-6</td> <td>1-37</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2004087720 A1 (KALLE GMBH & CO. KG) 2004年 5月 6日 (2004 - 05 - 06) 权利要求1-17</td> <td>1-37</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 104327767 A (江苏凯力高分子科技有限公司) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 实施例1-3	1-37	A	CN 101519478 A (福州大学) 2009年 9月 2日 (2009 - 09 - 02) 实施例1-3	1-37	A	CN 104193903 A (东莞市卡尔文塑胶科技有限公司) 2014年 12月 10日 (2014 - 12 - 10) 实施例1-7	1-37	A	CN 106279544 A (中国科学院化学研究所) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 实施例1-8	1-37	A	CN 101492517 A (北京化工大学) 2009年 7月 29日 (2009 - 07 - 29) 实施例1-7	1-37	A	CN 106317334 A (中国科学院化学研究所) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 实施例1-6	1-37	A	US 2004087720 A1 (KALLE GMBH & CO. KG) 2004年 5月 6日 (2004 - 05 - 06) 权利要求1-17	1-37
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
A	CN 104327767 A (江苏凯力高分子科技有限公司) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 实施例1-3	1-37																								
A	CN 101519478 A (福州大学) 2009年 9月 2日 (2009 - 09 - 02) 实施例1-3	1-37																								
A	CN 104193903 A (东莞市卡尔文塑胶科技有限公司) 2014年 12月 10日 (2014 - 12 - 10) 实施例1-7	1-37																								
A	CN 106279544 A (中国科学院化学研究所) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 实施例1-8	1-37																								
A	CN 101492517 A (北京化工大学) 2009年 7月 29日 (2009 - 07 - 29) 实施例1-7	1-37																								
A	CN 106317334 A (中国科学院化学研究所) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 实施例1-6	1-37																								
A	US 2004087720 A1 (KALLE GMBH & CO. KG) 2004年 5月 6日 (2004 - 05 - 06) 权利要求1-17	1-37																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <table border="0"> <tr> <td> <p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> </td> <td> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p>	<p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																						
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p>	<p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																									
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2021年 1月 7日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2021年 1月 28日</p>																									
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN)</p> <p>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>	<p>授权官员</p> <p>李颀</p> <p>电话号码 86-(10)-53962282</p>																									

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	EP 1101779 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 2001年 5月 23日 (2001 - 05 - 23) 实施例1-3	1-37

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/127465

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104327767	A	2015年 2月 4日	CN	104327767 B 2016年 9月 7日
CN	101519478	A	2009年 9月 2日	CN	101519478 B 2011年 4月 20日
CN	104193903	A	2014年 12月 10日	无	
CN	106279544	A	2017年 1月 4日	CN	106279544 B 2019年 3月 12日
CN	101492517	A	2009年 7月 29日	CN	101492517 B 2011年 3月 16日
CN	106317334	A	2017年 1月 11日	CN	106317334 B 2019年 1月 22日
US	2004087720	A1	2004年 5月 6日	US	6610783 B2 2003年 8月 26日
				PL	349868 A1 2002年 4月 8日
				EP	1193295 B1 2006年 8月 9日
				US	2002065364 A1 2002年 5月 30日
				EP	1193295 B8 2006年 11月 2日
				EP	1193295 A3 2003年 1月 15日
				DE	50110672 D1 2006年 9月 21日
				JP	2002146183 A 2002年 5月 22日
				EP	1193295 A2 2002年 4月 3日
				US	6749912 B2 2004年 6月 15日
				AT	335789 T 2006年 9月 15日
				DE	10047772 A1 2002年 4月 18日
EP	1101779	A1	2001年 5月 23日	JP	3615103 B2 2005年 1月 26日
				US	6426388 B1 2002年 7月 30日
				JP	2001139642 A 2001年 5月 22日