



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

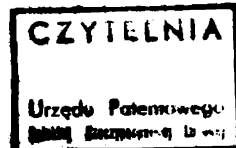
Zgłoszono: 30.03.76 (P. 188407)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.11.77

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1981

Int. Cl.² C08L 23/06
C08L 23/22
C08J 3/22



Twórcy wynalazku: Maria Nowakowska, Teodor Bek, Maria Uhnat,
Tadeusz Zdrojek

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-
chownia“, Kędzierzyn-Koźle; Wyższa Szkoła Pe-
dagogiczna im. Powstańców Śląskich, Opole (Pol-
ska)

Sposób wytwarzania polietylenu izolacyjnego do kabli elektro- energetycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarza-
nia polietylenu izolacyjnego do kabli elektroener-
getycznych średnich napięć do 30 KV, odznacza-
jącego się dobrymi własnościami mechanicznymi
oraz elektrostatycznymi i dużą stabilnością włas-
ności fizyko-mechanicznych w czasie.

Znane jest stosowanie do izolacji kabli średnio-
napięciowych wulkanizowanych kauczków natu-
ralnych z domieszką olejów roślinnych oraz kau-
czuków syntetycznych najczęściej termoutwardzal-
nych kauczków butylowych. Otrzymane izolacje
z kauczków są elastyczne i lekkie oraz stabilne,
a więc korzystne podczas instalowania kabli.

Izolacje wykonane z kauczków są jednak ma-
łoodporne na przegrzanie i topią się podczas zwarć
elektrycznych.

Korzystniejsze własności użytkowe od kauczu-
ków butylowych wykazuje polietylen w zastoso-
waniu do izolacji kabli elektroenergetycznych.

Izolacje z polietylenu są odporne na przebi-
cia elektryczne oraz odporne na działania wilgoci
i czynników chemicznych. Polietylen w posta-
ci niemodyfikowanej posiada szereg własności
niekorzystnych, ograniczających jego zastosowa-
nie do wytwarzania kabli izolacyjnych elektro-
energetycznych. Niedogodnymi jego cechami są:
niska temperatura topnienia, skłonność do pełzania
pod obciążeniem, skłonność do starzenia i związane
z tym pogarszanie własności fizyko-mechanicz-

2

nych w czasie jak obniżanie elastyczności, wzras-
tanie kruchości oraz spadek wytrzymałości na
rozciąganie.

Dotychczas własności polietylenu usiłowano po-
prawić przez sieciowanie produktu, zwiększenie
ciężaru drobinowego polietylenu, względnie zwięks-
zanie stopnia krystaliczności polietylenu.

W opisie patentowym RFN nr 1206977 opisany
jest sposób poprawiania własności fizykomecha-
nicznych i izolacyjnych polietylenu kablowego,
polegający na poddawaniu polietylenu sieciowaniu
drogą radiacyjną lub w procesach rodnikowych
z zastosowaniem organicznych nadtlenuków.

Według opisu patentowego St. Zjedn. A. P.
nr 3126358 polietylen izolacyjny dla kabli elektro-
energetycznych uzyskuje się z polietylenu o wy-
sokiej gęstości i ciężarze drobinowym 30-150 tys.
przez wprowadzenie dodatku 5-10% wagowych
związków chlorowcopochodnych węglowodorowych,
jak sześciochloro- 1,3-butadien, lub polimerów
chlorowcopochodnych etylenu o ogólnym wzorze
(C₂F₃Cl₂), względnie mieszaniny tych związków
lub sześciochlorobenzenu w obecności lub nieobec-
ności pochodnych alkilobenzenowych, takich jak
dodecylobenzen i nieorganicznych wypełniaczy na
przykład TiO₂.

Z wyłożenia RFN nr 2118135 znany jest skład
tworzywa kablowego wytworzonego z 50 części
wagowych kauczuku butylowego, 50 części wago-

wych polietylenu i 70 części wagowych sadzy węglowej.

W wyłożeniu japońskim nr 72280433 podany jest sposób wytwarzania kompozycji poli- α -olefinowych, zawierających pochodne benzylopirydynowe. Produkty te przeznaczone są dla izolacji kabli wysokonapięciowych. Według tego sposobu polietylen miesza się z małymi ilościami 2-benzylopirydyny lub 3-benzylopirydyny i poddaje sieciowaniu w podwyższonej temperaturze wobec nadtlenu dwukumylu.

Również patent brytyjski nr 1080778 obejmuje tworzywo kablowe otrzymywane z kopolimeru etylenu z akrylanem etylu oraz sadzy węglowej.

Z publikacji K. Thiniusa „Stabilisierung und Alterung von Plastwerkstoffen” — „Stabilisierung und Stabilisatoren von Plastwerkstoffen”, Akademie-Verlag, Berlin 1969 r. str. 323, znany jest fakt wprowadzania N,N'-dwufenilo-p-fenylenodwuaminy jako stabilizatora do elektroizolacyjnej masy na bazie polietylenu, stosowanej do produkcji kabli wysokonapięciowych.

Z opisu patentowego RFN nr 818421 znane jest kablówce tworzywo izolacyjne na bazie polietylenu z dodatkiem jednego lub więcej środków antyutleniających, takich jak fenole i ich pochodne o średnim ciężarze cząsteczkowym co najmniej 250 lub drugo- względnie trzeciorzędowe aminy aromatyczne jak N,N'-dwo- β -naftylo-p-fenylenodwuamina, przy czym polietylen ujednarodnia się z antyutleniaczem przez urabianie na walcach w temperaturze do 195°C.

Z opisu patentowego RFN nr 1062925 znana jest izolacyjna masa kablowa sporządzona z niskociśnieniowego polietylenu lub jego mieszanego polimeru z inną olefiną lub mieszaniną polietylenu z innym niskociśnieniowym polimerem olefiny oraz z dodatkiem 1-20% wagowych polietylenu wysokociśnieniowego o średnim ciężarze cząsteczkowym ponad 40 000 i 0,01 do 6% wag. kauczuku butylowego o ciężarze cząsteczkowym powyżej 60 000 i z udziałem stabilizatora i innych środków ułatwiających przetwórstwo. Jako dodatki ułatwiające przetwórstwo stosuje się wypełniacze, barwniki, środki antyelektrostatyczne i zmiękczacze a w charakterze innych dodatków stosuje się siarkę, merkaptobenimidazol, dwu-fenylo-p-fenylenodwuaminę, 4,4'-dwo- α -sydwufenol i związki epoksydowe. Tworzywo to charakteryzuje się odpornością na korozję zmęczeniową. Według tego źródła literaturowego korozję zmęczeniową polietylenu niskociśnieniowego można tylko nieznacznie obniżyć dodatkiem poliizobutyleniu lub naturalnej względnie syntetycznej parafiny.

Technika sporządzania masy kablówce według opisu patentowego RFN nr 1062925 polega na dokładnym wymieszaniu sproszkowanego polietylenu, otrzymanego na drodze polimeryzacji niskociśnieniowej, w sprawnie działającym urządzeniu mieszalniczym, z dodatkami takimi jak czynnik sieciujący i sadza a następnie ugniataniu na walcach w temperaturze 145°C, po czym dodaje się wysokociśnieniowego polietylenu i kauczuku bu-

tyłowego i w dalszym ciągu ugniatą całość na walcach przez dalsze 7 minut.

Z publikacji L. Masci „The role of additives in plastics” znane są sposoby wprowadzania niejednorodnych dodatków do polimerów polegające na dwustopniowym ich wprowadzaniu 1) sporządzaniu „przedmieszki” stanowiącej koncentrat dodatku w polimerze, 2) mieszanii koncentratu zawierającego dodatek z polimerem.

Istota wynalazku polega na wytworzeniu polietylenu izolacyjnego dla kabli elektroenergetycznych średnich napięć, z polietylenu i dodatków. Dobre własności elektroizolacyjne i wysoką stabilność własności fizyko-mechanicznych tworzywa uzyskuje się przez zastosowanie w roli stabilizatora produktu, pochodnych aminowych związków aromatycznych wprowadzanych w postaci mieszanin pośrednich do stopionego polietylenu. W tym celu stałe związki o wysokiej temperaturze topnienia dysperguje się w pierwszym etapie w łatwotopliwym nośniku uzyskując koncentrat o stosunku wagowym nośnika do stabilizatora 1:1. Następnie z koncentratu sporządza się przedmieszkę, w której koncentrat rozprowadza się w stopionym polietylenie uzyskując stężenie jednorodnego stabilizatora w całej masie przedmieszki wynoszące 5% wagowych. Po czym w trzecim etapie granulki przedmieszki rozprowadza się w stopionym polietylenie w takiej ilości, aby zawartość stabilizatora — w zależności od wymaganych własności wynosiła 0,1-0,6% wagowych.

Sposobem według wynalazku dzięki dobraniu całego kompleksu warunków wytwarzania kompozycji polietylenowej do izolacji kabli elektroenergetycznych udało się uzyskać tworzywo o wysokim stopniu jednorodności przez wprowadzenie do stałego stabilizatora w postaci krystalicznej N,N'-fenylo-naftylo-p-fenylenodwuaminy stopione węglowodory, poliizobutylen niskociśnieniowy i parafinę, które w drugim stopniu homogenizacji ułatwiają rozprowadzenie stabilizatora w polietylenie dzięki podobieństwu w budowie.

Dobraną w ten sposób skład mieszanek węglowodorów (poliizobutylen+parafina) warunkuje możliwość ujednarodnienia węglowodorów ze stabilizatorem. Zastosowana mieszanina węglowodorów łatwo się topi przechodząc w ciecz o lepkości, zapewniającej całkowite zwilżenie stabilizatora, a z drugiej strony masa cząsteczkowa tych węglowodorów jest na tyle wysoka, że produkt ten w procesie końcowego mieszania z polietylenem łatwo się homogenizuje, a tym samym powoduje równomierne rozprowadzenie stabilizatora w całej masie kompozycji.

Sposobem według wynalazku polietylen izolacyjny dla kabli elektroenergetycznych wytwarza się z 85 cz. wag. polietylenu, które powoli stapia się ogrzewając, a następnie utrzymując temperaturę w zakresie 140-150°C wprowadza się do homogenizatora w czasie 5-15 minut, 2-10 części wagowych przedmieszki składającej się z 18 części wagowych stopionego polietylenu oraz 2 części wagowych koncentratu.

Koncentrat sporządza się z 50 części wagowych nośnika, przy czym w roli stabilizatora stosuje się

pochodne aminowe związków aromatycznych, korzystnie fenylo-naftylo-para-fenylenodwuaminę lub dwunaftylo-para-fenylenodwuaminę. Stabilizator w postaci stałej rozproszany się w stopionym nośniku przez zdyspergowanie go. Nośnik składa się z 30-80 części wagowych poliizobutyleny, 15-30 części wagowych parafiny oraz 0,1-0,3 części wagowych stabilizatora termicznego.

Stosowane w sposobie według wynalazku pochodne aminowe związków aromatycznych są dodatkami, które wprowadzone do polietyleny nadają mu własności tworzywa izolacyjnego na kabli elektroenergetyczne do średnich napięć.

Bardzo istotnym czynnikiem w procesie jest stopień zdyspergowania tego dodatku w stopionym polietylenie. Stosowane związki jak fenylo-naftylo-para-fenylenodwuamina i dwunaftylo-para-fenylenodwuamina są ciałami stałymi o wysokich temperaturach topnienia i w warunkach prowadzenia procesu homogenizacji polietyleny, to jest w zakresie temperatur 120-150°C nie ulegają stopieniu. Bezpośrednie wprowadzenie ich do mieszanek w procesie homogenizacji nie zabezpiecza właściwego stopnia zdyspergowania dodatku w masie stopionego polietyleny, z uwagi na krótkie czasy homogenizacji. Przedłużenie czasu procesu mieszanienia polietyleny w stanie stopionym jest niewskazane ze względu na destruktywny wpływ czasu i temperatury na własności tworzywa.

Stwierdzono, że korzystne efekty w procesie dyspergowania stałych dodatków w stopionym polietylenie, uzyskuje się wprowadzając dodatki w formie mieszanek pośrednich do polietyleny z zachowaniem odpowiednich stężeń stałych dodatków, gwarantujących dobrą dyspersję. Mieszanki te wprowadzone następnie do dużej masy polietyleny w procesie homogenizacji umożliwiają uzyskanie jednorodnych stężeń zdyspergowanych składników stałych w masie.

W pierwszym etapie procesu sporządza się koncentrat, wprowadzając do kociołka topielniczego 77 części wagowych poliizobutyleny, 23 części wagowych parafiny oraz 0,1 część wagową stabilizatora termicznego, na przykład o nazwie handlowej „Sumilizar WXR” i ogrzewa zawartość mieszając aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Tak otrzymany nośnik miesza się w kadzi w stosunku wagowym 1:1 ze stabilizatorem stosowanym według wynalazku, aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Następnie zawartość kadzi przenosi się na trójwalcarkę, gdzie ma miejsce dalsze ujednoludnienie mieszaniny. Tak przygotowany koncentrat stosowany jest w dalszych etapach procesu, do sporządzania przedmieszki.

W drugim etapie sporządza się przedmieszkę wprowadzając surowy polietylen w ilości 18 części wagowych oraz koncentrat z pierwszego etapu w ilości 2 części wagowych do mieszalnika intensywnego z automatyczną regulacją temperatury, czasu mieszania oraz czasu odgazowania. Całość operacji prowadzi się około 7 minut w temperaturze 150°C. Po wymieszaniu uzyskaną plastyczną masę transportuje się do wylączarki, a

następnie do kralajnicy; z której otrzymuje się przedmieszkę w postaci granulki.

Otrzymana przedmieszka zawiera 50% wagowych rozproszanego jednolicie w całej masie stabilizatora własności polietyleny izolacyjnego.

W trzecim etapie otrzymuje się polietylen izolacyjny dla kabli elektroenergetycznych przez wprowadzenie 0,1-0,6 części wagowych stabilizatora w postaci pochodnych aminowych związków aromatycznych do surowego polietyleny. W tym celu 85 części wagowych polietyleny stapia się w mieszalniku intensywnie zautomatyzowanym i w temperaturze 140-150°C wprowadza się w krótkim czasie 5-15 minut 2-10 części wagowych przedmieszki w formie granulatu. Jednorodny stop poddawany jest procesowi granulacji.

Otrzymany sposobem według wynalazku polietylen izolacyjny dla kabli elektroenergetycznych posiada korzystne własności fizyko-mechaniczne i elektryczne, co uwidocznione jest w przykładach opisu.

Przykład I. Sporządzanie nośnika. Najpierw sporządza się nośnik wprowadzając do kociołka topielniczego ogrzewanego olejem 77 kg poliizobutyleny typu Opanol B-10 oraz 23 kg parafiny o nazwie handlowej „Wacha 130” i 0,1 kg stabilizatora termicznego o nazwie handlowej „Sumilizar WXR”, to jest związku 4,4 thio-bis-3 metylo-6-tertbutylo-fenolu. Całość miesza się w temperaturze około 100°C aż do uzyskania jednorodnej masy.

Sporządzanie koncentratu. 25 kg nośnika oraz 25 kg fenylo-naftylo-p-fenylenodwuaminy ogrzewa się mieszając w temperaturze około 100°C do uzyskania optycznie jednorodnej mieszaniny, którą przenosi się na trójwalcarkę, na której masa zostaje doprowadzona do stopnia dyspersji 4-5. Stężenie fenylo-naftylo-p-fenylenodwuaminy w koncentracie wynosi 50% wagowych.

Sporządzanie przedmieszki. 18 kg polietyleny surowego typu XDG 35 oraz 2 kg koncentratu wprowadza się do mieszalnika intensywnego z automatyczną regulacją, programując temperaturę 150°C i następujące po sobie operacje:

- 2 minuty mieszania
- 1 minuta odgazowania
- 4 minuty mieszania.

Po zakończeniu homogenizacji mieszaninę podaje się granulacji. Wytworzona przedmieszka zawiera 50% wagowych fenylo-naftylo-p-fenylenodwuaminy.

Wytwarzanie polietyleny izolacyjnego. 85 kg polietyleny — XDG 33 oraz 2 kg przedmieszki wprowadza się do mieszalnika intensywnego z automatyczną regulacją programując temperaturę 150°C i następujące cykle:

- 3 minuty mieszania
- 2 minuty odgazowania
- 5 minut mieszania.

Po upływie czasu homogenizacji stopioną masę poddaje się granulacji otrzymując polietylen izolacyjny o zawartości 0,11% wagowych fenylo-naftylo-p-fenylenodwuaminy.

Produkt posiada następujące własności:

przed starzeniem	po starzeniu	
— wskaźnik szybkości płynięcia (190°C obciążenie 2 kg)	0,40	0,42 g/10 min.
— wytrzymałość na rozciąganie	150	140 EG/cm ²
— wydłużenie przy zerwaniu	510	490%
— odporność właściwa skrośna	7,3×10 ¹⁷ cm	—
— przenikalność dielektryczna	2,11	—
— współczynnik stratności dielektr.	4,1×10 ⁻⁴	3,8×10 ⁻⁴

Próby starzenia przeprowadzono na walcach o temperaturze 160°C w czasie 8 godzin.

Przykład II. 85 kg polietylenu oraz 5 kg przedmieszki otrzymanej jak w przykładzie I homogenizuje się w mieszalniku w temperaturze 145°C, programując kolejne cykle jak w przykładzie I. Zgranulowany polietylen izolacyjny zawiera 0,29% wagowych fenylonaftylo-p-fenilenodwuaminy.

Własności produktu:

przed starzeniem	po starzeniu	
— wskaźnik szybkości płynięcia	0,41 g/10 min.	0,41 g/10 min.
— wytrzymałość na rozciąganie	143 kG/cm ²	147 kG/cm ²
— wydłużenie przy zerwaniu	480%	480%
— odporność właściwa skrośna	3,0×10 ¹⁸ cm	—
— przenikalność dielektryczna	2,10	—
— współczynnik stratności	3,3×10 ⁻⁴	3,3×10 ⁻⁴
— wytrzymałość dielektryczna	51,6 kV/mm	—

Próby starzenia określono na walcach o temperaturze 160°C w czasie 8 godzin.

Przykład III. 85 kg polietylenu oraz 10 kg przedmieszki o składzie jak w przykładzie I homogenizuje się w intensywnym mieszalniku w temperaturze 140°C programując czas w cyklach:

- 5 min. mieszania
- 2 min. odgazowania
- 5 min. mieszania

Otrzymany zgranulowany produkt zawiera 0,57% wagowych fenylonaftylo-p-fenilenodwuaminy.

Własności produktu:

przed starzeniem	po starzeniu	
— wskaźnik płynięcia	0,42 g/10 min.	0,41 g/10 min.

— wytrzymałość na rozciąganie	140 KP/cm ²	140 kG/cm ²
— wydłużenie przy zerwaniu	475%	476%
— oporność właściwa skrośna	2,7×10 ¹⁷ cm	—
— przenikalność dielektryczna	2,11	—
— współczynnik stratności	3,0×10 ⁻⁴	—
— wytrzymałość dielektryczna	51,8 kV/mm	—

Przykład IV. Próby przeprowadzono w warunkach jak w przykładzie I, stosując jako dodatek w miejsce fenylonaftylo-p-fenilenodwuaminy związek dwunaftylo-p-fenilenodwuaminy. Własności fizyko-mechaniczne i elektryczne polietylenu izolacyjnego przy takich samych ilościach dodatku jak w przykładach I do III są zbliżone do własności wykazanych wobec stabilizatora stosowanego w tych próbach.

Przykład V. (porównawczy). Do mieszalnika intensywnego mieszania typu Banbury wprowadzono 100 kg polietylenu i 300 g N,N'-fenylo-naftylo-p-fenilenodwuaminy z automatyczną regulacją temperatury i czasu, programując temp. 150°C i prowadzono mieszanie w następujących cyklach:

- 3 minuty mieszania
- 2 minuty odgazowania
- 5 minut mieszania

Następnie produkt poddaje się granulacji w walcach. Otrzymany produkt poddano testom na wytrzymałość mechaniczną i elektryczną.

Wytrzymałość na rozciąganie	155 KG/cm ²
Wydłużenie względne	490%
Wytrzymałość dielektryczna	40 KV/mm.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania polietylenu izolacyjnego do kabli elektroenergetycznych z polietylenu z dodatkiem poliizobutyleny i dodatków stabilizujących typu pochodnych N,N'-dwupodstawionych p-fenilenodwuaminy oraz poprawiających własności izolacyjne, na drodze kilkustopniowego homogenizowania dodatków z polimerem bazowym w mieszalniku intensywnego mieszania typu Banbury, w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że 85 części wagowych polietylenu miesza się w temperaturze 140-150°C w czasie 5-15 minut z 2-10 częściami wagowymi przedmieszki, zawierającej 18 części wagowych stopionego polietylenu oraz 2 części wagowe koncentratu, składającego się z równych części wagowych stabilizatora i nośnika, przy czym w roli stabilizatora stosuje się N,N'-fenylo-naftylo-p-fenilenodwuaminę, którą w postaci stałej dysperguje się w stopionym nośniku, złożonym z 30-80 części wagowych poliizobutyleny, 15-30 części wagowych parafiny oraz 0,1-0,3 części wagowych stabilizatora termicznego.