



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1965377 B

(45) 授权公告日 2010.12.22

(21) 申请号 200580018853.7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005.06.07

H01B 7/282 (2006.01)

(30) 优先权数据

60/578,185 2004.06.09 US

H01B 3/44 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.12.08

(56) 对比文件

CN 88101831 A, 1988.11.23, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/020267 2005.06.07

CN 1031847 A, 1989.03.22, 全文.

EP 0274101 A2, 1988.07.13, 全文.

US 4414355, 1983.11.08, 全文.

审查员 肖佳

(87) PCT申请的公布数据

W02005/124792 EN 2005.12.29

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 J·L·库克 D·M·科萨尔

L·A·斯塔克-卡斯利

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

用于电缆修复流体的抗腐蚀添加剂

(57) 摘要

一种修复因树结构化而性能下降的电分配电缆的方法,包括(i)向这种电缆的绞合铝导线部分的空隙提供修复流体,其中所述修复流体包含烷氧基硅烷或烷氧基硅烷的混合物,所述烷氧基硅烷选自芳族官能的烷氧基硅烷,烷基烷氧基硅烷,氨基官能的烷氧基硅烷,环氧官能的烷氧基硅烷,氟官能的烷氧基硅烷,乙烯基官能的烷氧基硅烷或甲基丙烯酸酯官能的烷氧基硅烷;和(ii)向修复液体中添加硫代硅烷,巯基官能的烷氧基硅烷,膦酸酯化硅烷或其混合物,以提高铝与腐蚀剂在高温下接触时的耐腐蚀性。

1. 一种修复因树结构化而性能下降的电分配电缆的方法,该方法包括:(i) 向这种电缆的绞合铝导线部分的空隙提供修复流体,其中所述修复流体包含烷氧基硅烷或烷氧基硅烷的混合物,所述烷氧基硅烷选自芳族官能的烷氧基硅烷,烷基烷氧基硅烷,氨基官能的烷氧基硅烷,环氧官能的烷氧基硅烷,氟官能的烷氧基硅烷,乙烯基官能的烷氧基硅烷或甲基丙烯酸酯官能的烷氧基硅烷;和(ii) 向修复流体中添加硫代硅烷,巯基官能的烷氧基硅烷,膦酸酯化硅烷或其混合物,以提高铝与腐蚀剂在高温下接触时的耐腐蚀性。

2. 根据权利要求1的方法,其中修复流体是烷基烷氧基硅烷和芳族官能的烷氧基硅烷的混合物。

3. 根据权利要求2的方法,其中芳族官能的烷氧基硅烷选自苯基甲基二甲氧基硅烷,二苯基二甲氧基硅烷,苄基甲基二甲氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷,苯基二甲基甲氧基硅烷,二苯基甲基甲氧基硅烷,苯基甲基二乙氧基硅烷,苯基三乙氧基硅烷,二苯基二乙氧基硅烷,甲基(β-苯乙基)二甲氧基硅烷,对-甲苯基甲基二甲氧基硅烷或其混合物,和烷基烷氧基硅烷选自二甲基二甲氧基硅烷,二甲基二乙氧基硅烷,甲基三乙氧基硅烷,甲基三甲氧基硅烷,乙基三甲氧基硅烷,正-丙基三甲氧基硅烷,异丁基三乙氧基硅烷,异丁基三甲氧基硅烷,正-辛基三乙氧基硅烷,正-辛基三甲氧基硅烷,三甲基甲氧基硅烷,三甲基乙氧基硅烷或其混合物。

4. 根据权利要求1的方法,其中修复流体是芳族官能的烷氧基硅烷,其选自苯基甲基二甲氧基硅烷,二苯基二甲氧基硅烷,苄基甲基二甲氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷,苯基二甲基甲氧基硅烷,二苯基甲基甲氧基硅烷,苯基甲基二乙氧基硅烷,苯基三乙氧基硅烷,二苯基二乙氧基硅烷,甲基(β-苯乙基)二甲氧基硅烷,对-甲苯基甲基二甲氧基硅烷或其混合物。

5. 根据权利要求1的方法,其中修复流体是烷基烷氧基硅烷,其选自二甲基二甲氧基硅烷,二甲基二乙氧基硅烷,甲基三乙氧基硅烷,甲基三甲氧基硅烷,乙基三甲氧基硅烷,正-丙基三甲氧基硅烷,异丁基三乙氧基硅烷,异丁基三甲氧基硅烷,正-辛基三乙氧基硅烷,正-辛基三甲氧基硅烷,三甲基甲氧基硅烷,三甲基乙氧基硅烷或其混合物。

6. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中(ii)是硫代硅烷。

7. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中(ii)是巯基官能的烷氧基硅烷。

8. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中(ii)是膦酸酯化硅烷。

9. 一种用于提高电分配电缆耐腐蚀性的组合物,该组合物包含:(i) 烷氧基硅烷或烷氧基硅烷的混合物,其中所述烷氧基硅烷选自芳族官能的烷氧基硅烷,烷基烷氧基硅烷,氨基官能的烷氧基硅烷,环氧官能的烷氧基硅烷,氟官能的烷氧基硅烷,乙烯基官能的烷氧基硅烷或甲基丙烯酸酯官能的烷氧基硅烷;和(ii) 硫代硅烷,巯基官能的烷氧基硅烷,膦酸酯化硅烷或其混合物。

10. 根据权利要求9的组合物,其中(i)是烷基烷氧基硅烷和芳族官能的烷氧基硅烷的混合物。

11. 根据权利要求10的组合物,其中芳族官能的烷氧基硅烷选自苯基甲基二甲氧基硅烷,二苯基二甲氧基硅烷,苄基甲基二甲氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷,苯基二甲基甲氧基硅烷,二苯基甲基甲氧基硅烷,苯基甲基二乙氧基硅烷,苯基三乙氧基硅烷,二苯基二乙氧基硅烷,甲基(β-苯乙基)二甲氧基硅烷,对-甲苯基甲基二甲氧基硅烷或其混合物,和烷

基烷氧基硅烷选自二甲基二甲氧基硅烷,二甲基二乙氧基硅烷,甲基三乙氧基硅烷,甲基三甲氧基硅烷,乙基三甲氧基硅烷,正-丙基三甲氧基硅烷,异丁基三乙氧基硅烷,异丁基三甲氧基硅烷,正-辛基三乙氧基硅烷,正-辛基三甲氧基硅烷,三甲基甲氧基硅烷,三甲基乙氧基硅烷或其混合物。

12. 根据权利要求 9 的组合物,其中 (i) 是芳族官能的烷氧基硅烷,其选自苯基甲基二甲氧基硅烷,二苯基二甲氧基硅烷,苄基甲基二甲氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷,苯基二甲基甲氧基硅烷,二苯基甲基甲氧基硅烷,苯基甲基二乙氧基硅烷,苯基三乙氧基硅烷,二苯基二乙氧基硅烷,甲基(β-苯乙基)二甲氧基硅烷,对-甲苯基甲基二甲氧基硅烷或其混合物。

13. 根据权利要求 9 的组合物,其中 (i) 是烷基烷氧基硅烷,其选自二甲基二甲氧基硅烷,二甲基二乙氧基硅烷,甲基三乙氧基硅烷,甲基三甲氧基硅烷,乙基三甲氧基硅烷,正-丙基三甲氧基硅烷,异丁基三乙氧基硅烷,异丁基三甲氧基硅烷,正-辛基三乙氧基硅烷,正-辛基三甲氧基硅烷,三甲基甲氧基硅烷,三甲基乙氧基硅烷或其混合物。

14. 根据权利要求 9-13 中任一项的组合物,其中 (ii) 是硫代硅烷。

15. 根据权利要求 9-13 中任一项的组合物,其中 (ii) 是巯基官能的烷氧基硅烷。

16. 根据权利要求 9-13 中任一项的组合物,其中 (ii) 是膦酸酯化硅烷。

用于电缆修复流体的抗腐蚀添加剂

[0001] 本发明涉及一种修复因其绝缘体的电和 / 或水树结构化 (watertreeing) 而导致其性能明显下降的聚烯烃绝缘的绞线分配电缆的改进的方法。

[0002] 与包埋分配电缆相关的一个主要问题是它因其绝缘体不断降解而导致随时间流逝失效的倾向。聚合物绝缘体的降解在很多情况下与材料中的水树结构形成和生长有关。这些水树结构已得到广泛研究。已知水树结构的形成是当绝缘材料内部存在的水分与电场接触时发生的。水树的大小会随时间而生长,这个时间的跨度以年为数量级。随着它们生长,它们会降低绝缘体的整体效能。最后,越过树的多枝状结构的电应力放电,导致绝缘体失效。这种失效模式已知是引起包埋、老化、固体电介质电缆失效的主要原因。

[0003] 防止包埋电分配电缆的电缆绝缘体降解最成功的方法之一是使用烷氧基官能的硅烷作为树阻滞剂液体,和向电缆提供这种烷氧基官能的树阻滞剂材料。在该方法中,修复的方法是通过用材料填充因树结构化降解而形成的空隙来实现的,所述材料与空隙中的水反应形成树阻滞剂材料。

[0004] 具体说,根据该方法,通过用可与那些空隙中的水反应并形成能够阻止水渗入那些空隙的聚合产物的材料填充树空隙,来修复电缆。将树阻滞剂流体提供至导电电缆的空隙中,直至足够份量的流体被分配电缆的聚烯烃绝缘体吸收,以便有效起到抗树结构化剂的作用。

[0005] 树阻滞剂流体能够与树空隙中的水反应,和缩合形成具有足够粘度的聚硅氧烷材料,其不会像其它材料如苯乙酮或未水解硅烷那样快地从聚烯烃材料中渗出。在绝缘材料内聚合到较高粘度之后,树阻滞剂变得流动性较差,和不太能够从电缆中渗出。因此增加了赋予电缆的树结构化阻滞性能的耐久性。

[0006] 提供给分配电缆空隙的含有硅烷的树阻滞剂有机硅流体已知作为聚烯烃绝缘体的抗树结构化添加剂。硅烷起两个目的 ;(i) 起抗树结构化添加剂作用,通过与已经形成的树的微空隙中存在的水缩合,形成缩合的聚硅氧烷,其阻滞其它水分进入树的空隙中;和 (ii) 给导体空隙提供附加补充的树阻滞剂液体,防止水沿导体散布。

[0007] 典型地用作修复流体的具体的硅烷包括单独的硅烷物质或硅烷的混合物,其中包括芳族官能的烷氧基硅烷,烷基烷氧基硅烷,氨基官能的烷氧基硅烷,环氧官能的烷氧基硅烷,氟官能的烷氧基硅烷,乙烯基官能的烷氧基硅烷及甲基丙烯酸酯官能的烷氧基硅烷。

[0008] 芳族官能的烷氧基硅烷的一些实例是:苯基甲基二甲氧基硅烷,二苯基二甲氧基硅烷,苄基甲基二甲氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷,苯基二甲基甲氧基硅烷,二苯基甲基甲氧基硅烷,苯基甲基二乙氧基硅烷,苯基三乙氧基硅烷,二苯基二乙氧基硅烷,甲基 (β -苯乙基) 二甲氧基硅烷,对 - 甲苯基甲基二甲氧基硅烷及其混合物。

[0009] 烷基烷氧基硅烷的一些实例是:二甲基二甲氧基硅烷,二甲基二乙氧基硅烷,甲基三乙氧基硅烷,甲基三甲氧基硅烷,乙基三甲氧基硅烷,正 - 丙基三甲氧基硅烷,异丁基三乙氧基硅烷,异丁基三甲氧基硅烷,正 - 辛基三乙氧基硅烷,正 - 辛基三甲氧基硅烷,三甲基甲氧基硅烷,三甲基乙氧基硅烷及其混合物。

[0010] 氨基官能的烷氧基硅烷的一些实例是:氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷,3-氨基

丙基三乙氧基硅烷,3-氨基丙基三甲氧基硅烷,N-2-(苄基氨基)-乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷,4-氨基丁基三乙氧基硅烷及其混合物。

[0011] 环氧官能的烷氧基硅烷的一些实例是:3-环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷,3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷,3-环氧丙氧丙基二甲基乙氧基硅烷,3-环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷及其混合物。

[0012] 氟官能的烷氧基硅烷的一些实例是:三氟丙基甲基二甲氧基硅烷,三氟乙酰氧基丙基三甲氧基硅烷,对-三氟甲基四氟苯基三乙氧基硅烷,3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷及其混合物。

[0013] 乙烯基官能的烷氧基硅烷的一些实例是:乙烯基三乙氧基硅烷,乙烯基三甲氧基硅烷,乙烯基三乙酰氧基硅烷,乙烯基甲基二乙氧基硅烷,乙烯基甲基二甲氧基硅烷,乙烯基苯基二乙氧基硅烷,乙烯基苯基甲基甲氧基硅烷,己烯基甲基二甲氧基硅烷及其混合物。

[0014] 甲基丙烯酸酯官能的烷氧基硅烷的一些实例是:甲基丙烯酰氧甲基二甲基乙氧基硅烷,3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷,甲基丙烯酰氧甲基三乙氧基硅烷,甲基丙烯酰氧甲基三甲氧基硅烷,甲基丙烯酰氧丙基二甲基甲氧基硅烷及其混合物。

[0015] 上面所提及的烷氧基硅烷是通常具有代表性的优选的组分,如果需要的话,也可以使用其它类型的烷氧基硅烷,例如双-2-(二甲氧基二甲基甲硅烷基)乙基苯,聚(氧乙烯)甲基二甲氧基硅烷,2-氰基乙基三乙氧基硅烷,3-氰基丙基二甲氧基硅烷,正-(3-丙基三甲氧基甲硅烷基)苄基亚胺和N-甲基-N-(3-丙基三甲氧基甲硅烷基)丙烯酰胺。

[0016] 混合物是特别有利的,因为这样可以控制粘度增加的速率,本领域技术人员可以通过仔细保持各烷氧基硅烷之间的合适比例就可以做到。因此,有机硅流体应当在空气湿度中能够固化,在与空气湿度接触的2,000小时之内形成在25°C下的粘度至少为约100厘泡的凝胶。因此,最优秀的硅烷的组合应当是这样一种组合:允许最快吸收抗树结构化硅烷,致使它们能够最时间有效地修复树老化的电缆,同时仍然提供能够减缓树阻滞剂从电缆绝缘体中渗出速率的凝胶。

[0017] 硅烷的混合物通常包括水解缩合催化剂,以便增加流体的粘度,在分配电缆的空隙内提供更有效的水分阻挡层,防止水分渗入绝缘体。催化剂的使用量应当允许流体在聚烯烃绝缘材料内形成不容易从电缆绝缘体中渗出的粘稠流体之前渗入绝缘体。在聚烯烃绝缘体内形成较粘稠的流体可控制抗树结构化剂从绝缘体中渗出的速率,和能够有效延长处理的绝缘体的寿命。一般来说,催化剂的使用量为0.05-5克/100克流体。

[0018] 典型使用的催化剂包括有机金属化合物,例如金属的羧酸盐,所述金属例如锡,锰,铁,钴,镍和铅,或钛或锆的有机金属化合物。具体的催化剂类型包括烷基钛酸酯,酰基钛酸酯和相应的锆酸酯。一些优秀的化合物包括钛酸四异丙酯,钛酸四丁酯,二乙酸二丁基锡,二月桂酸二丁基锡,二辛酸二丁基锡,辛酸亚锡,新癸酸二甲基锡,二-正-辛基锡-S,S-异辛基巯基乙酸,二丁基锡-S,S-二甲基巯基乙酸,或二乙基锡-S,S-二丁基巯基乙酸。

[0019] 被修复的电缆的绝缘材料通常包括聚烯烃,其中包括烯烃、特别是 α -烯烃(含有约2-6个碳原子)的固体聚合物。一些实例包括可交联和不可交联的聚乙烯,聚丙烯,聚丁烯,聚异丁烯和聚-(4-甲基戊烯)。乙烯和其它可与乙烯共聚的化合物的共聚物也是常用的,其中所述可与乙烯共聚的化合物例如丁烯-1,戊烯-1,丙烯和苯乙烯。烯烃-乙烯基共聚物的适宜的实例包括乙烯-乙酸乙烯酯,乙烯-丙酸乙烯酯,乙烯-异丁酸乙烯酯,乙

烯 - 乙烯醇, 乙烯 - 丙烯酸甲酯, 乙烯 - 丙烯酸乙酯, 和乙烯 - 甲基丙烯酸乙酯。烯烃 - 烯丙基共聚物的具体实例包括乙烯 - 烯丙基苯, 乙烯 - 烯丙基醚和乙烯 - 烯丙醛。

[0020] 可以按几种方式将抗树结构化流体提供到分配电缆的空隙中。可以向电缆的一端施加真空, 和从流体储存器中汲取流体通过电缆。或者, 可以将流体的储存器加压, 迫使流体穿过电缆。一些可以进行的常用的附加步骤包括导引干燥剂气体如氮气或干燥剂流体如异丙醇通过电缆以便吹扫电缆的水分的预处理步骤。

[0021] 上述方法具有很多优点且通常可在电场中使用, 但其也有缺点。在某些电缆条件下, 例如高电缆温度下, 修复流体可在液 - 固表面界面处沸腾。一些烷氧基硅烷 (例如三甲基甲氧基硅烷) 具有低沸点, 这可能使修复流体在电缆的正常操作温度下沸腾。这种沸腾作用可破坏和磨损电缆铝丝上的保护性氧化铝层。当这种氧化物层被破坏后, 腐蚀剂可与铝反应, 产生其它的腐蚀性产物。沸腾作用能够继续洗掉腐蚀产物, 从而导致铝的继续腐蚀。这种腐蚀可能有时导致电缆失效。

[0022] 然而, 根据本发明, 预料不到地发现, 添加硫代硅烷 (sulfidosilanes), 疏基官能的烷氧基硅烷, 酰胺化硅烷或其混合物, 可以降低在腐蚀剂存在下的腐蚀, 即使是在液体沸腾时。分析技术显示, 含磷和硫的硅烷与铝直接键合。可以参考以下实施例部分中的表 3。据信, 所形成的膜较强, 和能够抵挡与铝接触的流体的沸腾。因此, 观察到很少的腐蚀或观察不到腐蚀。

[0023] 因此, 本发明涉及一种修复因树结构化而性能下降的电分配电缆的方法, 该方法包括 (i) 向这种电缆的绞合铝导线部分的空隙提供修复流体, 其中所述修复液体包含烷氧基硅烷或烷氧基硅烷的混合物, 所述烷氧基硅烷选自芳族官能的烷氧基硅烷, 烷基烷氧基硅烷, 氨基官能的烷氧基硅烷, 环氧官能的烷氧基硅烷, 氟官能的烷氧基硅烷, 乙烯基官能的烷氧基硅烷和甲基丙烯酸酯官能的烷氧基硅烷; 和 (ii) 向修复液体中添加硫代硅烷, 疏基官能的烷氧基硅烷, 酰胺化硅烷或其混合物, 以提高铝与腐蚀剂在高温下接触时的耐腐蚀性。

[0024] 本发明还涉及一种用于提高电分配电缆耐腐蚀性的组合物, 该组合物是以下 (i) 和 (ii) 的组合: (i) 烷氧基硅烷或烷氧基硅烷的混合物, 其中所述烷氧基硅烷选自芳族官能的烷氧基硅烷, 烷基烷氧基硅烷, 氨基官能的烷氧基硅烷, 环氧官能的烷氧基硅烷, 氟官能的烷氧基硅烷, 乙烯基官能的烷氧基硅烷或甲基丙烯酸酯官能的烷氧基硅烷; 和 (ii) 硫代硅烷, 疏基官能的烷氧基硅烷, 酰胺化硅烷或其混合物。

[0025] 组合物中可以含有不同量的修复流体, 和不同量的硫代硅烷、疏基官能的烷氧基硅烷、酰胺化硅烷或它们的混合物, 优选组合物含有 50–99wt% 修复流体和 1–50wt% 硫代硅烷、疏基官能的烷氧基硅烷、酰胺化硅烷或它们的混合物, 或者含有 65–95wt% 修复流体和 5–35wt% 硫代硅烷、疏基官能的烷氧基硅烷、酰胺化硅烷或它们的混合物。

[0026] 含硫有机硅化合物 (即硫代硅烷) 是本领域已知的, 和在 US 专利 6,384,255 (2002.5.7); US 专利 6,384,256 (2002.5.7); US 专利 6,448,426 (2002.9.10) 和 US 专利 6,534,668 (2003.3.18) 中有所描述, 其引入本文作为参考。本文中, 术语“硫代硅烷”用来描述具有 双型分子结构的组分。

[0027] 这种含硫有机硅化合物具有下述通式:

[0028] $(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-S_n-Alk-SiR_m(OR)_{3-m}$

[0029] 其中 R 独立地是 1-12 个碳原子的一价烃基;Alk 是 1-18 个碳原子的二价烃基;m 是 0-2 的整数,和 n 是 1-8 的数。可以在本发明中使用的含硫有机硅化合物的一些实例在 US 专利 5,405,985(1995.4.11);US 专利 5,468,893(1995.11.21);US 专利 5,583,245(1996.12.10) 和 US 专利 5,663,396(1997.9.2) 中有所描述,其通过参考引入本文。本发明的优选的含硫有机硅化合物是 3,3' - 双(三烷氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。最优先选的化合物是 3,3' - 双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物(称作 TPD) 和 3,3' - 双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(称作 TPT)。

[0030] 可以在本发明中使用的含硫有机硅化合物的一些其它实例包括:

- [0031] 3,3' - 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,
- [0032] 3,3' - 双(三乙氧基甲硅烷基丙基)八硫化物,
- [0033] 3,3' - 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,
- [0034] 2,2' - 双(三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物,
- [0035] 3,3' - 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物,
- [0036] 3,3' - 双(三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物,
- [0037] 3,3' - 双(三丁氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,
- [0038] 3,3' - 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)六硫化物,
- [0039] 3,3' - 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)八硫化物,
- [0040] 3,3' - 双(三辛氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,
- [0041] 3,3' - 双(三己氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,
- [0042] 3,3' - 双(三-2" - 乙基己氧基甲硅烷基丙基)三硫化物,
- [0043] 3,3' - 双(三异辛氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,
- [0044] 3,3' - 双(三-叔丁氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,
- [0045] 2,2' - 双(甲氧基二乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物,
- [0046] 2,2' - 双(三丙氧基甲硅烷基乙基)五硫化物,
- [0047] 3,3' - 双(三环己氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,
- [0048] 3,3' - 双(三环戊氧基甲硅烷基丙基)三硫化物,
- [0049] 2,2' - 双(三-2" - 甲基环己氧基甲硅烷基乙基)四硫化物,
- [0050] 双(三甲氧基甲硅烷基甲基)四硫化物,
- [0051] 3-甲氧基乙氧基丙氧基甲硅烷基-3' - 二乙氧基丁氧基甲硅烷基丙基四硫化物,
- [0052] 2,2' - 双(二甲基甲氧基甲硅烷基乙基)二硫化物,
- [0053] 2,2' - 双(二甲基仲丁氧基甲硅烷基乙基)三硫化物,
- [0054] 3,3' - 双(甲基丁基乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,
- [0055] 3,3' - 双(二-叔丁基甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,
- [0056] 2,2' - 双(苯基甲基甲氧基甲硅烷基乙基)三硫化物,
- [0057] 3,3' - 双(二苯基异丙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,
- [0058] 3,3' - 双(二苯基环己氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,
- [0059] 3,3' - 双(二甲基乙基巯基甲硅烷基丙基)四硫化物,
- [0060] 2,2' - 双(甲基二甲氧基甲硅烷基乙基)三硫化物,
- [0061] 2,2' - 双(甲基乙氧基丙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物,

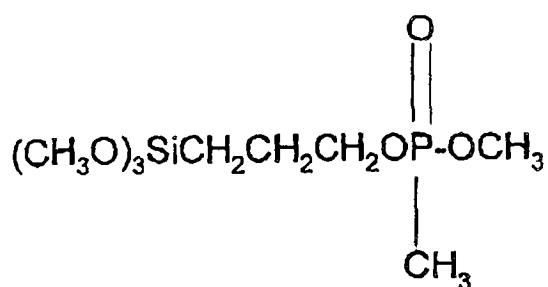
- [0062] 3,3' - 双(二乙基甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,
- [0063] 3,3' - 双(乙基-二-仲丁氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,
- [0064] 3,3' - 双(丙基二乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,
- [0065] 3,3' - 双(丁基二甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物,
- [0066] 3,3' - 双(苯基二甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,
- [0067] 3- 苯基乙氧基丁氧基甲硅烷基-3' - 三甲氧基甲硅烷基丙基四硫化物,
- [0068] 4,4' - 双(三甲氧基甲硅烷基丁基)四硫化物,
- [0069] 6,6' - 双(三乙氧基甲硅烷基己基)四硫化物,
- [0070] 12,12' - 双(三异丙氧基甲硅烷基十二烷基)二硫化物,
- [0071] 18,18' - 双(三甲氧基甲硅烷基十八烷基)四硫化物,
- [0072] 18,18' - 双(三丙氧基甲硅烷基十八烯基)四硫化物,
- [0073] 4,4' - 双(三甲氧基甲硅烷基-丁烯-2-基)四硫化物,
- [0074] 4,4' - 双(三甲氧基甲硅烷基环己烯)四硫化物,
- [0075] 5,5' - 双(二甲氧基甲基甲硅烷基戊基)三硫化物,
- [0076] 3,3' - 双(三甲氧基甲硅烷基-2-甲基丙基)四硫化物,
- [0077] 3,3' - 双(二甲氧基苯基甲硅烷基-2-甲基丙基)二硫化物, 及其混合物。
- [0078] 二硫代硅烷 TPD 具有通常对应于式 $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3-S_x-(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ 的组成。式中, x 表示约 2.2 的平均硫链长度。四硫代硅烷 TPT 也具有对应于式 $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3-S_x-(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ 的组成。式中, x 表示平均约 3.75 的硫链长度。

[0079] 其它可以在本发明中使用的含硫有机硅化合物的一些实例包括巯基官能的烷氧基硅烷, 例如巯基甲基甲基二乙氧基硅烷, 3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷, 3-巯基丙基三甲氧基硅烷, 3-巯基丙基三乙氧基硅烷, 巯基三甲氧基硅烷及其混合物。

[0080] 磷的甲硅烷基烷基酯(即膦酸酯化硅烷)也是本领域已知的, 和在 US 专利 4,093,641 (1978. 6. 6) 中有所描述, 其引入本文作为参考。优选的单体甲硅烷基烷基膦酸酯是(三甲氧基甲硅烷基丙基)甲基甲基膦酸酯(称作 TMP), 和其制备方法参见' 641 专利的实施例 2。

[0081] 脲酸酯化硅烷 TMP 具有通常对应于下式的组成:

[0082]



[0083] 以下实施例用来更详细地举例说明本发明。在实施例中, 使用硅烷的混合物作为修复流体(RF)。这种修复流体含有由约 70wt % 苯基甲基二甲氧基硅烷(即 $C_6H_5CH_3Si(OCH_3)_2$)、约 30wt % 三甲基甲氧基硅烷(即 $(CH_3)_3Si(OCH_3)$)以及少量钛酸四异丙酯和蓝色染料组成的混合物, 其中所述钛酸四异丙酯起水解和缩合催化剂作用。其在表 1 中显示为 RF。

[0084] 实施例中使用的处理用流体是以下之一：

[0085] (i) 双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物, 在表 1 中显示为 TPD,

[0086] (ii) 双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物, 在表 1 中显示为 TPT, 和

[0087] (iii) (三甲氧基甲硅烷基丙基)甲基甲基膦酸酯, 在表 1 中显示为 TMP。

[0088] 修复流体和处理流体的混合物在表 1 中按各自组分的重量百分比显示。除此之外(但没有显示), 是添加至混合物中的甲醇, 如实施例中所示。

[0089] 实施例

[0090] 使用 Benz 烘箱来加热硅烷混合物和将硅烷和腐蚀剂与铝接触。添加腐蚀剂以引起铝的腐蚀。所用的 Benz 烘箱包括配装到烘箱槽中的 275 毫升试管。将水冷却冷凝管放在试管顶部, 以限制流体的蒸发。将 150 毫升硅烷混合物和 10 毫升腐蚀剂添加至试管中。将从老化的电缆上取下的约 2 英寸长的 30 根铝线在分析天平上称重并放入试管中。将试管放入烘箱中和加热至 70°C 10 天。一式三份进行测试。10 天后, 取出试管。将铝丝与流体和任何腐蚀产物分离。

[0091] 在第一个对比实施例中, 将铝丝用水漂洗后用硝酸进行清洁。在整个工序中, 使用 ASTM G1 工序从铝中去除腐蚀。称重之前, 将铝丝用丙酮漂洗和允许干燥。将试验之后的重量与试验之前的重量进行比较, 得到腐蚀 / 天的毫克数。在第二个对比实施例中, 将铝丝用异丙醇漂洗, 然后用丙酮漂洗, 然后称重和不用硝酸清洁。

[0092] 表 1- 修复流体 / 处理流体混合物配方

[0093]

实施例	Wt%RF	W%TPD	Wt%TPT	Wt%TMP
1-对比	100			
1-1	95	5		
1-2	95		5	
1-3	95			5
2-对比	100			
2-1	70	30		
2-2	70		30	
2-3	70			30
2-4	85	15		

[0094] 表 2- 铝腐蚀结果

[0095]

实施例	腐蚀/天的平均 mg
1-对比	153
1-1	107
1-2	131
1-3	112
2-对比	132
2-1	3
2-2	22
2-3	4
2-4	53

[0096] 表 2 表明,添加硫代硅烷和膦酸酯化硅烷可将腐蚀从 153 毫克 / 天和 132 毫克 / 天的水平,分别减少至大大低于各自对比实施例的水平,这取决于所添加的硅烷的量。

[0097] X- 射线光电子光谱 (XPS) 或化学分析电子光谱 (ESCA) 结果示于下表 3 中。表 3 中所示的数值是沿铝线四个位置收集的四个数值的平均 数。

[0098] 表 3- 电线表面组成,原子百分率 (4 个位置的平均)

[0099]

实施例	Na	F	O	Ti	N	Ca	C	C1	S	Si	Al	P	总和
2-对比	<0.1	0.2	46.5	0.8	0.4	0	29.7	0.13	0	2.85	19.4	0	100
2-1	0.15	0.2	50.3	0.3	0.9	0.1	23.1	0.1	1.83	1.15	22.1	0	100
2-3	0.1	0.3	50.4	0	0.1	0	12.9	0	0	1.9	31.1	2.7	99.67

[0100] 与 RF 流体接触的对比实施例中的铝上的硅烷层明显相对变弱,因为腐蚀极高。硫代硅烷和膦酸酯化硅烷也会在铝表面上形成层 (2-1, 2-3), 因为硫和磷存在于铝的表面,但在对比实施例中不存在。表 3 证实了硫代硅烷和膦酸酯化硅烷确实将硫和磷分别沉积在铝线上。在实施例 2-1 和 2-3 中, 硅烷膜没有受流体沸腾作用的破坏,因为铝表面上存在硫和磷,和铝的腐蚀低于 RF 流体。因此,这些膜比 RF 流体提供了更好的保护,使铝不受进一步腐蚀。

[0101] 在不背离本发明基本特征的前提下,可以对本发明的混合物、组合物和方法作出其它改进。本发明具体列举的实施方案仅仅是示例性的且不对本发明的保护范围作出任何限制意图,本发明的保护范围在所附的权利要求书中定义。