



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105283498 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201480033627. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 06. 17

C08K 5/10(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01B 3/44(2006. 01)

61/839422 2013. 06. 26 US

C08L 23/08(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 12. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/042600 2014. 06. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/209661 EN 2014. 12. 31

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 V·托姆尔 T·J·珀森

D·M·威尔士 M·T·伯纽斯

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

有限公司 11280

代理人 徐舒

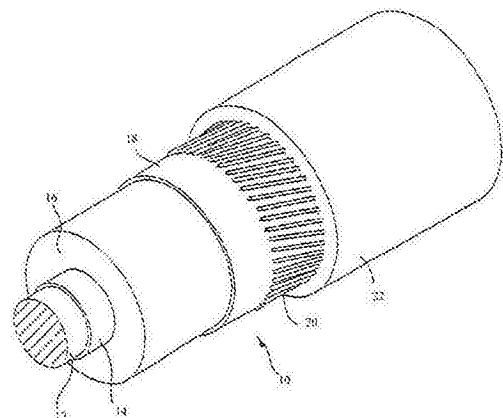
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

稳压聚合物组合物

(57) 摘要

本发明公开具有改进的电击穿强度的聚合物组合物。所述聚合物组合物含有聚 α - 烯烃和稳压剂,所述稳压剂包含至少一个芳环和1到2个羧酸烷基酯取代基的有机羧酸酯。或者,所述稳压剂可以包含偏苯三酸三辛酯。本发明聚合物组合物在应用于用于电力电缆的绝缘和 / 或屏蔽层时展现改进的电击穿强度。



1. 一种聚合物组合物,其包含:
聚 α - 烯烃聚合物 ;和
包含至少一个芳环和 1 到 2 个羧酸烷基酯取代基的有机羧酸酯。
2. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物,其中所述聚 α - 烯烃聚合物为乙烯类聚合物。
3. 根据权利要求 2 所述的聚合物组合物,其中所述乙烯类聚合物为低密度聚乙烯。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚 α - 烯烃聚合物经交联。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述有机羧酸酯具有单个芳环。
6. 根据权利要求 5 所述的聚合物组合物,其中所述芳环为苯环。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述羧酸烷基酯取代基的所述烷基选自 C₆到 C₁₂烷基。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述有机羧酸酯选自由以下组成的群组 :邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二壬酯、苯甲酸己酯和其组合 ;其中所述有机羧酸酯以按所述聚 α - 烯烃聚合物和所述有机羧酸酯的组合重量计介于 0.1 到 2 重量百分比范围内的量存在于所述聚合物组合物中。
9. 一种经涂布导体,其包含:
导体 ;和
介电绝缘层,
其中所述介电绝缘层包含根据前述权利要求中任一项所述的聚合物组合物。
10. 一种经涂布导体,其包含:
导体 ;和
介电绝缘层,其包含:
聚 α - 烯烃聚合物,和
偏苯三酸三辛酯,
其中所述偏苯三酸三辛酯以按所述聚 α - 烯烃聚合物和所述偏苯三酸三辛酯的组合重量计介于 0.1 到 1 重量%范围内的浓度存在。

稳压聚合物组合物

[0001] 相关申请的参考

[0002] 本申请要求 2013 年 6 月 26 日提交的美国临时申请第 61/839,422 号的权益。

背景技术

[0003] 典型电力电缆在由一个或多个聚合物材料层包围的电缆芯中包括一个或多个导体。中压 (6kV 到 36kV)、高压 (大于 36kV) 以及超高压 (大于 220kV) 电缆通常包括由内部半导体层、随后绝缘层和然后外部半导体层以及最外层 (或护套) 包围的芯。

[0004] 电缆系统的承载力部分受离开导体的热传递限制。聚 α -烯烃, 如聚乙烯, 常常用于绝缘层和 / 或半导体层中。聚乙烯具有低介电常数和相对高的电击穿强度。

[0005] 已知的是增加电力电缆中的绝缘层的电击穿强度的用于聚烯烃组合物的稳压剂。然而, 常规稳压剂 (如多环芳族物, 例如并苯家族) 与聚 α -烯烃具有不佳相容性。所属领域认识到持续需要与聚 α -烯烃相容的用于 (i) 电缆绝缘材料的增加电击穿强度, (ii) 现有电缆设计的增加可靠性和 / 或 (iii) 提供能够递送增加量的能量的高应力设计的稳压剂。

发明内容

[0006] 一个实施例为一种聚合物组合物, 其包含:

[0007] 聚 α -烯烃聚合物; 和

[0008] 包含至少一个芳环和 1 到 2 个羧酸烷基酯取代基的有机羧酸酯。

[0009] 另一实施例为一种经涂布导体, 其包含:

[0010] 导体; 和

[0011] 介电绝缘层, 其包含:

[0012] 聚 α -烯烃聚合物, 和

[0013] 偏苯三酸三辛酯,

[0014] 其中所述偏苯三酸三辛酯以按所述聚 α -烯烃聚合物和所述偏苯三酸三辛酯的组合重量计介于 0.1 到 1 重量%范围内的浓度存在。

附图说明

[0015] 图 1 是根据本发明的一个实施例的电力电缆的透视图。

具体实施方式

[0016] 本发明提供一种聚合物组合物。聚合物组合物包括 (i) 聚合组分, (ii) 稳压剂, 以及 (iii) 任选地其它添加剂。本发明进一步提供包含此类聚合物组合物的经涂布导体。

[0017] 聚合组分

[0018] 本文中适用的聚合组分包含聚 α -烯烃聚合物。合适的聚 α -烯烃的非限制性实例为含有一个或多个 C_2 - C_{20} (即具有 2 到 20 个碳原子) α -烯烃的均聚物和共聚物。出于

本发明的目的, 乙烯被视为是 α - 烯烃。合适 α - 烯烃的非限制性实例包括乙烯、丙烯、异丁烯、1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯、4- 甲基 -1- 戊烯以及 1- 辛烯。合适的聚 α - 烯烃的非限制性实例包括乙烯基聚合物、丙烯基聚合物和其组合。“乙烯类聚合物”或“聚乙烯”和类似术语为含有至少 50 摩尔百分比 (mol%) 衍生自乙烯的单元的聚合物。“丙烯类聚合物”或“聚丙烯”和类似术语是含有至少 50mol% 衍生自丙烯的单元的聚合物。

[0019] 在一个实施例中, 聚合组分为乙烯类聚合物。乙烯类聚合物可以是乙烯均聚物或乙烯 / α - 烯烃互聚物。 α - 烯烃含量可以是按互聚物的重量计的约 5、约 10、约 15、约 20 或约 25 重量百分比 (“重量%”) 到小于 50、小于约 45、小于约 40 或小于约 35 重量%。 α - 烯烃含量通过 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 光谱法使用兰多尔 (Randall) (《大分子化学物理评论》(Rev. Macromol. Chem. Phys.), C29 (2 和 3)) 中描述的程序测量。一般来说, 互聚物的 α - 烯烃含量越高, 密度越低并且互聚物越非晶形, 并且这可翻译成保护性绝缘层的合乎需要的物理和化学特性, 如下所述。

[0020] 在各种实施例中, 乙烯 / α - 烯烃互聚物中的 α - 烯烃可以是任何 C_{3-20} 直链、分支链或环状 α - 烯烃。合适 C_{3-20} α - 烯烃的非限制性实例包括丙烯、1- 丁烯、4- 甲基 -1- 戊烯、1- 己烯、1- 辛烯、1- 癸烯、1- 十二碳烯、1- 十四碳烯、1- 十六碳烯以及 1- 十八碳烯。 α - 烯烃还可以具有或包括环状结构, 如环己烷或环戊烷, 产生如 3- 环己基 -1- 丙烯 (烯丙基环己烷) 和乙烯基环己烷的 α - 烯烃。尽管在术语的经典意义上不是 α - 烯烃, 但出于本发明的目的, 某些环状烯烃, 如降冰片烯和相关烯烃, 特别是 5- 亚乙基 -2- 降冰片烯, 是 α - 烯烃并且可代替上文所描述的 α - 烯烃中的一些或全部使用。类似地, 出于本发明的目的, 苯乙烯和其相关烯烃 (例如 α - 甲基苯乙烯等) 是 α - 烯烃。

[0021] 合适的乙烯类聚合物的非限制性实例包括以下共聚物: 乙烯 / 丙烯、乙烯 / 丁烯、乙烯 / 1- 己烯、乙烯 / 1- 辛烯、乙烯 / 苯乙烯、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、乙烯 / 甲基丙烯酸乙酯、乙烯 / 丙烯酸丁酯共聚物 (“EBA”)、乙烯 / 烯丙基苯、乙烯 / 烯丙醚和乙烯 / 丙烯醛; 以及乙烯 / 丙烯 (“EPR”) 橡胶。

[0022] 合适三元共聚物的非限制性实例包括乙烯 / 丙烯 / 1- 辛烯、乙烯 / 丙烯 / 丁烯、乙烯 / 丁烯 / 1- 辛烯、乙烯 / 丙烯 / 二烯单体 (“EPDM”) 以及乙烯 / 丁烯 / 苯乙烯。共聚物 / 互聚物可为无规或嵌段的。

[0023] 在各种实施例中, 乙烯类聚合物可单独使用或与一种或多种其它类型的乙烯类聚合物 (例如两种或更多种在单体组成和含量、制备的催化方法等方面彼此不同的乙烯类聚合物的掺合物) 组合使用。如果采用乙烯类聚合物的掺合物, 那么所述聚合物可以通过任何反应器中或反应器后方法来掺合。

[0024] 在一个实施例中, 乙烯类聚合物可以是低密度聚乙烯 (“LDPE”)。LDPE 一般是高度分支的乙烯均聚物, 并且可以经由高压方法来制备 (即, HP-LDPE)。适用于本文中的 LDPE 的密度可以在 0.91 到 0.94g/cm³ 范围内。在各种实施例中, 乙烯类聚合物是密度为至少 0.915g/cm³ 但小于 0.94g/cm³ 或小于 0.93g/cm³ 的高压 LDPE。本文提供的聚合物密度根据 ASTM 国际 (“ASTM”) 方法 D792 来测定。适用于本文中的 LDPE 的熔融指数 (I_2) 可小于 20g/10min, 或在 0.1 到 10g/10min、0.5 到 5g/10min、1 到 3g/10min 范围内, 或 I_2 是 2g/10min。本文提供的熔融指数根据 ASTM 方法 D1238 测定。除非另外指出, 否则熔融指数

在 190°C 和 2.16Kg 下测定 (即, I_2)。一般来说, LDPE 具有较宽分子量分布 (“MWD”), 产生相对高的多分散指数 (“PDI”; 重量平均分子量与数目平均分子量的比率)。

[0025] 在一个实施例中, 乙烯类聚合物可以是直链低密度聚乙烯 (“LLDPE”)。LLDPE 通常是具有共聚单体 (例如 α -烯烃单体) 的不均匀分布的乙烯类聚合物, 并且其特征在于短链分支。举例来说, LLDPE 可以是乙烯和 α -烯烃单体的共聚物, 如上文所描述的那些。适用于本文中的 LLDPE 的密度可以在 0.916 到 0.925g/cm³ 范围内。适用于本文中的 LLDPE 的熔融指数 (I_2) 可以在 1 到 20g/10min, 或 3 到 8g/10min 范围内。

[0026] 在一个实施例中, 乙烯类聚合物可以是极低密度聚乙烯 (“VLDPE”)。VLDPE 在所属领域中也可以称为超低密度聚乙烯或 ULDPE。VLDPE 一般是具有共聚单体 (例如, α -烯烃单体) 的不均匀分布的乙烯类聚合物, 并且其特征在于短链分支。举例来说, VLDPE 可以是乙烯和 α -烯烃单体 (如上文所描述的那些 α -烯烃单体中的一种或多种) 的共聚物。适用于本文中的 VLDPE 的密度可以在 0.87 到 0.915g/cm³ 范围内。适用于本文中的 VLDPE 的熔融指数 (I_2) 可以在 0.1 到 20g/10min 或 0.3 到 5g/10min 范围内。

[0027] 在一个实施例中, 乙烯类聚合物可以是高密度聚乙烯 (“HDPE”)。HDPE 是密度超过 0.940g/cm³ 的乙烯类聚合物。在一个实施例中, HDPE 的密度是 0.945 到 0.97g/cm³, 如根据 ASTM D-792 测定。HDPE 的峰值熔融温度可以是至少 130°C, 或 132 到 134°C。HDPE 的熔融指数 (I_2) 可以在 0.1g/10min, 或 0.2g/10min, 或 0.3g/10min, 或 0.4g/10min, 达至 5.0g/10min, 或 4.0g/10min, 或 3.0g/10min, 或 2.0g/10min, 或 1.0g/10min, 或 0.5g/10min 范围内, 如根据 ASTM D-1238 (190°C / 2.16kg) 测定。同样, HDPE 的 PDI 可以在 1.0 到 30.0 范围内, 或在 2.0 到 15.0 范围内, 如通过凝胶渗透色谱法测定。

[0028] 在一个实施例中, 乙烯类聚合物可以包含上文所描述的乙烯类聚合物中的任何两者或更多者的组合。

[0029] 用于制备乙烯类聚合物的生产方法是广泛、变化并且所属领域中已知的。用于产生具有上文所描述特性的乙烯类聚合物的任何常规或下文所发现的产生方法都可以用于制备本文所描述的乙烯类聚合物。一般来说, 聚合可以在所属领域中已知用于齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 或卡明斯基-辛 (Kaminsky-Sinn) 型聚合反应的条件下实现, 也就是说, 在 0 到 250°C、或 30 或 200°C 的温度下并且在大气压到 10,000 大气压 (1,013 兆帕斯卡 (“MPa”)) 的压力下。在大多数聚合反应中, 所用催化剂与可聚合化合物的摩尔比是 $10^{12}:1$ 到 $10^1:1$, 或 $10^9:1$ 到 $10^5:1$ 。

[0030] 可商购的乙烯类聚合物的非限制性实例包括陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 制得的 FLEXOMER® 乙烯 / 1-己烯聚乙烯 (VLDPE)、三井石化产品有限公司 (Mitsui Petrochemicals Company Limited) 的 TAFMER® 和埃克森化学公司 (Exxon Chemical Company) 的 EXACT® (均匀分支链、直链乙烯 / α -烯烃共聚物)、可从陶氏化学公司购得的 AFFINITY® 和 ENGAGE® 聚乙烯 (均匀分支链、实质上直链乙烯 / α -烯烃共聚物), 和可从陶氏化学公司购得的 INFUSE® 聚乙烯 (烯烃嵌段共聚物)。

[0031] 在各种实施例中, 聚 α -烯烃可经交联。当需要使用交联聚 α -烯烃时, 交联可以由以下非限制性程序中的一种或多种实现: 自由基交联 (例如过氧化物交联); 辐射交联 (例如电子加速器、 γ -射线、高能辐射 (如 X-射线)、微波等); 热交联和 / 或湿固化交联

(例如硅烷接枝)。

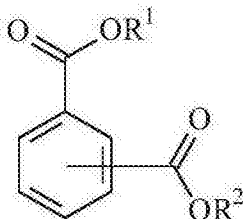
[0032] 稳压剂

[0033] 除聚合组分以外,聚合物组合物还包括稳压剂(“VSA”)。如本文所用,“稳压剂”是当暴露于电场时降低对聚合物材料的损害的化合物。尽管不希望受理论束缚,已考虑VSA可以捕集电子或使其失活以抑制绝缘材料中的电树枝化,或以其它方式提供高局域场(接近缺陷或污染物)的有效筛选以进而减少可能赋予聚烯烃损害的注入电子的能量和/或频率。将VSA与聚合组分掺合抑制或以其它方式延迟树枝化。不受特定理论束缚,相信VSA在聚合组分中填充和/或包围缺陷,缺陷是树起始的点。缺陷包括存在于聚合组分中的空隙和/或杂质。

[0034] 在各种实施例中,本发明的VSA包含至少一个芳环和1到2个羧酸烷基酯取代基的有机羧酸酯。VSA的芳族组分可以是单环(例如苯)或多环(例如萘、蒽),且可以任选地含有杂原子(例如呋喃、吡啶)。当采用含有两个羧酸酯取代基的多环芳族组分时,酯基可位于相同或不同芳环上。在一个或多个实施例中,VSA的芳族组分为单环。此外,在某些实施例中,VSA的芳族组分为苯环。在各种实施例中,有机羧酸酯可具有以下结构中的任一个:

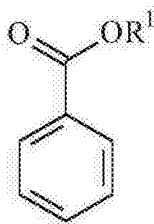
[0035] (I)

[0036]



[0037] (II)

[0038]



[0039] 其中R¹和R²独立地为烷基部分。如本文所用,术语“烷基”指示由从非芳族烃去除氢原子形成的单价基团(例如乙基)。在一个实施例中,R¹和R²中的每一个独立地为C₁到C₂₀、C₆到C₁₂、C₆到C₁₀或C₈到C₉烷基部分。在各种实施例中,R¹和R²可具有相同或不同数目的碳原子。在各种实施例中,R¹和R²为相同烷基。适用于R¹和R²中的烷基的非限制性实例包括甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、壬基或其两个或更多的组合。在各种实施例中,R¹和R²中的每一个的烷基为辛基或壬基。

[0040] 此外,R¹和/或R²可以是与聚合物链的键。举例来说,R¹和/或R²的前体可以含有可参与同乙烯的共聚合或同聚乙烯的交联或接枝的乙烯基。或R¹和R²可以表示聚乙烯链,其中酯由聚乙烯链上的羟基与羧酸或酯的反应形成,所述反应导致形成聚合物结合的酯。类似方法也可以用于三酯以在下文描述的实例中展现的观测分解强度中达成类似或显

著效益。

[0041] 在各种实施例中,有机羧酸酯选自自由以下组成的群组:邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二壬酯、苯甲酸己酯和其组合。

[0042] 在替代实施例中,VSA 可以包含偏苯三酸三辛酯。在一个实施例中,聚合物组合物含有按聚 α -烯烃聚合物和有机羧酸酯的组合重量计约 0.1 重量%、约 0.2 重量%或约 0.5 重量%达至约 2 重量%、约 1.5 重量%或约 1 重量%的 VSA。

[0043] 前述 VSA 出乎意料地改进含有本发明聚合物组合物的绝缘层的交流电 (“AC”) 击穿强度。AC 击穿强度的改进可见于下文描述的实例中展示的增加的 AC 击穿强度中。击穿强度的改进也此类在直流电 (“DC”) 应用中价值,且也在 DC 应用中预见此类 VSA 的益处。

[0044] 此外,本发明 VSA 展示在聚烯烃基质中的良好可溶性和低迁移趋势。本发明 VSA 可与聚合物组合物的其它组分,尤其是交联剂一起有效利用。

[0045] 在各种实施例中,含有以上 VSA 中的一个或多个的聚合物组合物可以具有至少 2,200kV/mm、至少 2,300kV/mm 或至少 2,400kV/mm 并且最多 3,000kV/mm、2,900kV/mm 或 2850kV/mm 的 AC 击穿强度。AC 击穿强度根据以下测试方法部分中所提供的程序测定。

[0046] 在一个实施例中,含有以上 VSA 中的一个或多个的聚合物组合物的 AC 击穿强度可比具有相同组成但缺乏 VSA 的比较聚合物组合物大至少 5%、至少 10%、至少 15%、至少 20%或至少 25%。在一个实施例中,含有以上 VSA 中的一个或多个的聚合物组合物的 AC 击穿强度可在比具有相同组成但缺乏 VSA 的比较聚合物组合物大 10%到 40%,或 15%到 35%范围内。

[0047] 添加剂

[0048] 前述聚合物组合物中的任一种可任选地含有一种或多种添加剂。合适添加剂的非限制性实例包括抗氧化剂、稳定剂、加工助剂、防焦剂和 / 或交联辅助剂。作为抗氧化剂,可提及位阻或半受阻酚、芳族胺、脂族位阻胺、有机亚磷酸盐、硫代化合物以及其混合物。典型交联辅助剂可包括具有乙烯基或烯丙基的化合物,例如三聚氰酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯以及二丙烯酸酯、三丙烯酸酯或四丙烯酸酯。作为其它添加剂,可提及阻燃添加剂、除酸剂、无机填充剂、抗水 - 树脂剂以及其它稳压剂。

[0049] 如本文所用,“防焦剂”为当相比于无所述防焦剂的相同聚合物组合物时,在使用的典型挤压温度下在挤压聚合物组合期间减少过早交联 (即“焦化”) 的化合物。除防焦特性以外,防焦剂可以同时产生其它效应,如推进 (即,增强交联步骤期间的交联性能)。

[0050] 聚合物组合物可包含本文公开的两个或更多个实施例。

[0051] 经涂布导体

[0052] 本发明提供含有本发明聚合物组合物的物品。在一个实施例中,物品包括导体和导体上的涂层。这形成经涂布导体。导体可为单个电缆或结合在一起的多个电缆 (即电缆芯或芯)。经涂布导体可以是柔性、半刚性或刚性的。合适的经涂布导体的非限制性实例包括柔性布线 (如用于消费电子产品的柔性布线)、电力电缆、用于蜂窝电话和 / 或计算机的充电器电线、计算机数据线、电源线、器具布线材料以及消费电子辅线。

[0053] 位于导体上的涂层可以是一个或多个内层,如绝缘层和 / 或屏蔽层和 / 或半导体层。涂层还可包括一个或多个外层 (还称为“夹套”或“护套”)。涂层包括如本文所公开

的本发明聚合物组合物中的任一种。如本文所用，“在……上”包括涂层（或层）与导体之间的直接接触或间接接触。“直接接触”为借此在无位于涂层与导体之间的中间层和 / 或中间材料的情况下，涂层与导体紧密地接触的配置。“间接接触”为借此中间层和 / 或中间结构或材料位于导体与涂层之间的配置。涂层可完全或部分覆盖或以其它方式围绕或包裹导体。涂层可为围绕导体的唯一组件。或者，涂层可为包裹导体的多层结构、夹套或护套的一个层。

[0054] 在一个实施例中，提供经涂布导体并且其包括导体、内层以及最外不透明层（或护套）。最外不透明层是暴露层或与周围环境接触的层。内层位于导体与最外层之间。换句话说，内层不暴露于周围环境，和 / 或不暴露于日光。内层包括如以上所公开含有聚烯烃和 VSA 的聚合物组合物。VSA 可以是如本文所公开的有机羧酸酯中的任何一种或多种。

[0055] 在一个实施例中，内层（含有聚烯烃和 VSA）不包括暴露于日光的层。

[0056] 在一个实施例中，内层的聚合物组合物含有聚乙烯。

[0057] 在一个实施例中，内层的聚合物组合物含有交联聚乙烯。

[0058] 在一个实施例中，经涂布导体是在高于 1kV，或高于 6kV 到 36kV（中压）或高于 36kV（高压），或高于 220kV（超高压）的电压下操作的电力电缆。

[0059] 图 1 显示绝缘电力电缆 10（即，经涂布导体），其包括金属导体 12、内部屏蔽层 14、绝缘层 16、外部屏蔽层 18、绕线或导电带的金属网 20 以及最外层 22（也称为护套）。最外层 22 不透明。

[0060] 在一个实施例中，内部屏蔽层 14 和 / 或绝缘层 16 和 / 或外部屏蔽层 18 由含有聚 α -烯烃（例如聚乙烯）和上文所述的 VSA 中的一种或多种的聚合物组合物组成。换句话说，内层可为绝缘层和 / 或屏蔽层，其中的一个或两个含有本发明聚合物组合物。

[0061] 本发明经涂布导体可包含本文公开的两个或更多个实施例。

[0062] 定义

[0063] 绝缘体的“AC 击穿强度”是致使一部分绝缘体变得导电的最低电压，其根据以下测试方法部分中所提供的程序测量。

[0064] “电缆”和类似术语是保护性绝缘材料、夹套或护套内的至少一个电线或光纤。通常，电缆是通常在常见保护性绝缘材料、夹套或护套中粘结在一起的两个或更多个电线或光纤。夹套内的个别电线或纤维可为裸露的、经覆盖的或被隔离的。组合电缆可含有电线和光纤两者。电缆等可经设计用于低压、中压以及高压应用。典型电缆设计说明于 USP 5, 246, 783、6, 496, 629 和 6, 714, 707 中。

[0065] “组合物”和类似术语意指两种或更多种组分的混合物或掺合物。如本文所用，术语“组合物”包括构成组合物的材料的混合物以及由组合物的材料形成的反应产物和分解产物。

[0066] 术语“包含”和其派生词并不意图排除任何额外组分、步骤或程序的存在，无论其是否在本文中公开。为了避免任何疑问，除非相反地陈述，否则在本文中通过使用术语“包含”所要求的的所有组合物可以包括无论聚合或呈其它形式的任何其它添加剂、佐剂或化合物。相比之下，术语“基本上由……组成”从任何随后列举的范围排除任何其它组分、步骤或程序，除了对可操作性来说不是必不可少的那些之外。术语“由……组成”排除未专门叙述或列出的任何组分、步骤或程序。除非另外说明，否则术语“或”是指单独以及以任何

组合形式列举的成员。

[0067] “导体”是用于在任何电压 (DC、AC 或暂态) 下传递能量的细长形状的元素 (电线、电缆、纤维)。导体通常是至少一个金属线或至少一个金属电缆 (如铝或铜) 但可包括光纤。

[0068] “交联”、“固化”以及类似术语意思指聚合物在成形为物品之前或之后经受或暴露于诱导交联的处理并且具有小于或等于 90 重量% (即, 大于或等于 10 重量%凝胶含量) 的二甲苯或十氢萘 (decalene) 可萃取物。

[0069] “绝缘层”是体积电阻率大于 10^{10}ohm-cm , 或大于 10^{12}ohm-cm 的层。

[0070] 如本文所用, “层”是围绕导体的聚合物类层, 例如电绝缘层、半导体层、护套、保护层、阻水层或执行组合功能的层 (例如装有导电填充剂的保护层)。

[0071] 术语“中压”一般意思指在 6kV 与约 36kV 之间的电压, 而“高压”意思指高于 36kV 的电压, 并且“超高压”一般意思指大于 220kV 的电压。所属领域的技术人员理解在美国之外, 这些一般电压范围可能不同。

[0072] 如本文所用, 术语“不透明”为阻断至少自然光 (即, 日光) 的材料。换句话说, 对于波长为约 250nm 到约 800nm 的光能, 不透明材料为不能透过的。

[0073] 术语“聚合物”为通过聚合相同或不同类型的单体所制备的大分子化合物。“聚合物”包括均聚物、共聚物、三元共聚物、互聚物等。术语“互聚物”是通过至少两种类型的单体或共聚单体的聚合制备的聚合物。其包括 (但不限于) 共聚物 (其通常是指由两种不同类型的单体或共聚单体制备的聚合物)、三元共聚物 (其通常是指由三种不同类型的单体或共聚单体制备的聚合物)、四元共聚物 (其通常是指由四种不同类型的单体或共聚单体制备的聚合物) 等。

[0074] “屏蔽层”可为半导体或电阻型。当在 90°C 下测量时, 具有半导体特性的屏蔽层的体积电阻率值为小于 $1000\ \Omega\text{-m}$ 或小于 $500\ \Omega\text{-m}$ 。具有电阻特性的屏蔽层的体积电阻率值大于半导体层。具有电阻特性的屏蔽层的介电常数通常大于约 10。

[0075] 测试方法

[0076] AC 击穿强度测量

[0077] AC 击穿强度测量使用利用具有 $1\ \mu\text{m}$ 的尖端半径 (0.5mm 直径, 1.5 英寸长度) 的针和大型平坦铜板的装置进行。对于每一测试, 阶梯步骤匀变法 (每 30 分钟 1kV) 用于增加施加电压达至最大 15kV 可用电压或直到检测到击穿。“击穿”定义为其中通过电源读取的电压突然下降到设定值的 10% 以下的点。此 AC 击穿测试程序与 ASTM D3756-97 (用于 AC 测试) 极类似。AC 击穿强度为样品未能针对厚度标准化的电压。ASTM 方法建议每个样品五次测量以用于足够标准差; 但是, 早期测试显示标准差直至进行大致十次或更多次测试才齐平, 而标准误差继续进一步下降。作为标准误差与时间之间的折中, 针对每个样品进行十次测量并且提供平均值作为材料的 AC 击穿强度。 E_{BD} (针尖端处的击穿场) 的值使用以下方程式计算:

$$[0078] \quad E_{BD} = E_{CRIT} = \frac{2 * V_{BD}}{r * \ln \left(1 + \left(\frac{4d}{r} \right) \right)}$$

[0079] 其中 V_{BD} 为观测的击穿电压, r 为针尖半径 ($r = 1\ \mu\text{m}$) 且 d 为针尖到平端面电极

的距离 ($d = 2\text{mm}$)。数据使用 2- 参数威布尔 (Weibull) 失效分布模型拟合以计算特征击穿强度值。

[0080] 电缆击穿测量

[0081] 制造的电缆根据 ICEA S-94-649-2004 标准中列出的高压时间测试程序测试。

[0082] 实例

[0083] 样品制备

[0084] 聚乙烯 (“PE”) (密度 : 0.92g/cc ; 熔融指数 (I_2) : $2.0\text{g}/10\text{min}$) 在布拉班德 (Brabender) 混料钵中熔融成流体, 其后稳压添加剂在 200°C 的目标混合温度和 60rpm 下持续 10 分钟熔融混配到聚乙烯中以确保足够掺合。随后从混料钵移出材料且压缩模制 ($5,000\text{lbs}$, 在 200°C 下持续 5min , 随后在 200°C 下以 $12,000\text{lbs}$ 压制 5min , 随后在 200°C 下持续 5min 压制到 $20,000\text{lbs}$) 为 $4'' \times 4'' \times 0.25''$ 板条以用于电特性评估。

[0085] 从板条模切 1 英寸方形样本且沿主轴中的一个预钻孔到 0.5 英寸的深度。钨针 ($1\ \mu\text{m}$ 尖端半径) 插入到预钻孔洞中且在高温下放置到卡具中以完成插入。整个卡具在循环空气烘箱中在 105°C 下调节 1 小时, 其后针在保持于 105°C 烘箱中时以每 5 分钟大致 1mm 的速率进入经软化聚合物中。针前进到止点, 其产生大致 2mm 的点面距离。

[0086] 实例 1-5 和比较样品 A

[0087] 实例 1 为含有 0.5 重量% 邻苯二甲酸二正辛酯的 LDPE, 其可商购自美国密苏里州圣路易斯的西格玛阿尔德里奇公司 (Sigma Aldrich Corporation, St. Louis, MO, USA)。用于这个实例中的 LDPE 为来自美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company, Midland, MI, USA) 的 LDPE DXM-446。

[0088] 实例 2 为含有 0.5 重量% 邻苯二甲酸二正壬酯的 LDPE, 其可商购自美国密苏里州圣路易斯的西格玛阿尔德里奇公司。在这个实例中使用的 LDPE 与实例 1 中所描述相同。

[0089] 实例 3 为含有 0.5 重量% 苯甲酸己酯的 LDPE, 其可商购自美国密苏里州圣路易斯的西格玛阿尔德里奇公司。在这个实例中使用的 LDPE 与实例 1 中所描述相同。

[0090] 实例 4 为含有 1.0 重量% 苯甲酸己酯的 LDPE, 其可商购自美国密苏里州圣路易斯的西格玛阿尔德里奇公司。在这个实例中使用的 LDPE 与实例 1 中所描述相同。

[0091] 实例 5 为含有 0.5 重量% 偏苯三酸三辛酯的 LDPE, 其可商购自美国密苏里州圣路易斯的西格玛阿尔德里奇公司。在这个实例中使用的 LDPE 与实例 1 中所描述相同。

[0092] 比较样品 A 为无稳压剂的 LDPE。在比较样品 A 中使用的 LDPE 与实例 1 中所描述相同。

[0093] 根据上述程序对实例 1-5 和比较样品 A 分析 AC 击穿强度。结果提供在以下表中:

[0094] 表 1- 击穿强度分析

[0095]

样品	添加剂名称	平均 AC 击穿强度, (KV/mm)	90%置信区间 (KV/mm)	击穿强度改进%
比较样品 A	无	2,009	1908-2109	-
实例 1	邻苯二甲酸二正辛酯	2,450	2323-2576	22
实例 2	邻苯二甲酸二壬酯	2,642	2436-2851	32
实例 3	苯甲酸己酯 (0.5 重量%)	2,370	2132-2623	18
实例 4	苯甲酸己酯 (1.0 重量%)	2,278	2054-2513	13
实例 5	偏苯三酸三辛酯	2,826	2559-3100	41

[0096] 研究的稳压添加剂中的每一种提供相比于纯聚合物的聚乙烯的 AC 击穿强度的显著改进。

[0097] 电缆制备

[0098] 比较样品 A 和实例 5 组合物用于使用 1+2 挤压配置方法制造 15kV 电缆芯。1/0-19w 铝导体与 15 密耳的导体屏蔽罩、175 密耳的绝缘材料、40 密耳的绝缘屏蔽罩的目标一起使用。导体屏蔽罩首先用 2.5 英寸挤压机挤压,接着分别用 4.5 英寸和 3.5 英寸挤压机共挤压绝缘材料和绝缘屏蔽罩,接着干氮固化。重铜网中性物应用于导电测试的目的。在 90°C 下进行预处理 72 小时以去除任何交联副产物。但是,预期在预处理与未老化电缆之间无差异,因为归因于逻辑问题,在电缆制造与电缆测试之间允许大量时间流逝。因此,结果分析为一组以计算特征击穿强度。标称击穿结果提供在以下表 2 中:

[0099] 表 2- 电缆的击穿强度分析

[0100]

比较样品 A		实例 5 (TOTM)	
未老化 BD (V/mil)	预处理 BD (90°C 下 72 小时) (V/mil)	未老化 BD (V/mil)	预处理 BD (90°C 下 72 小时) (V/mil)
534	759	755	1140 (T)
662	552	816	744
659	689	893	1100 (T)
659	618	915	1140 (T)
940 (T)	700	940	599

[0101] T- 是指终止失效

[0102] 表 2 中的数据使用 2- 参数威布尔失效分布模型拟合,且终止失效样品被看作是暂停。相比于比较样品 A 的 693V/mil,发现实例 5 的特征击穿强度为 948V/mil。此显示 AC 击穿强度的 37%改进。

[0103] 尤其期望的是,本发明不限于本文中所含有的实施例和说明,而是包括那些实施例的修改形式,所述修改形式包括在以下权利要求书范围内出现的实施例的部分和不同实施例的要素的组合。

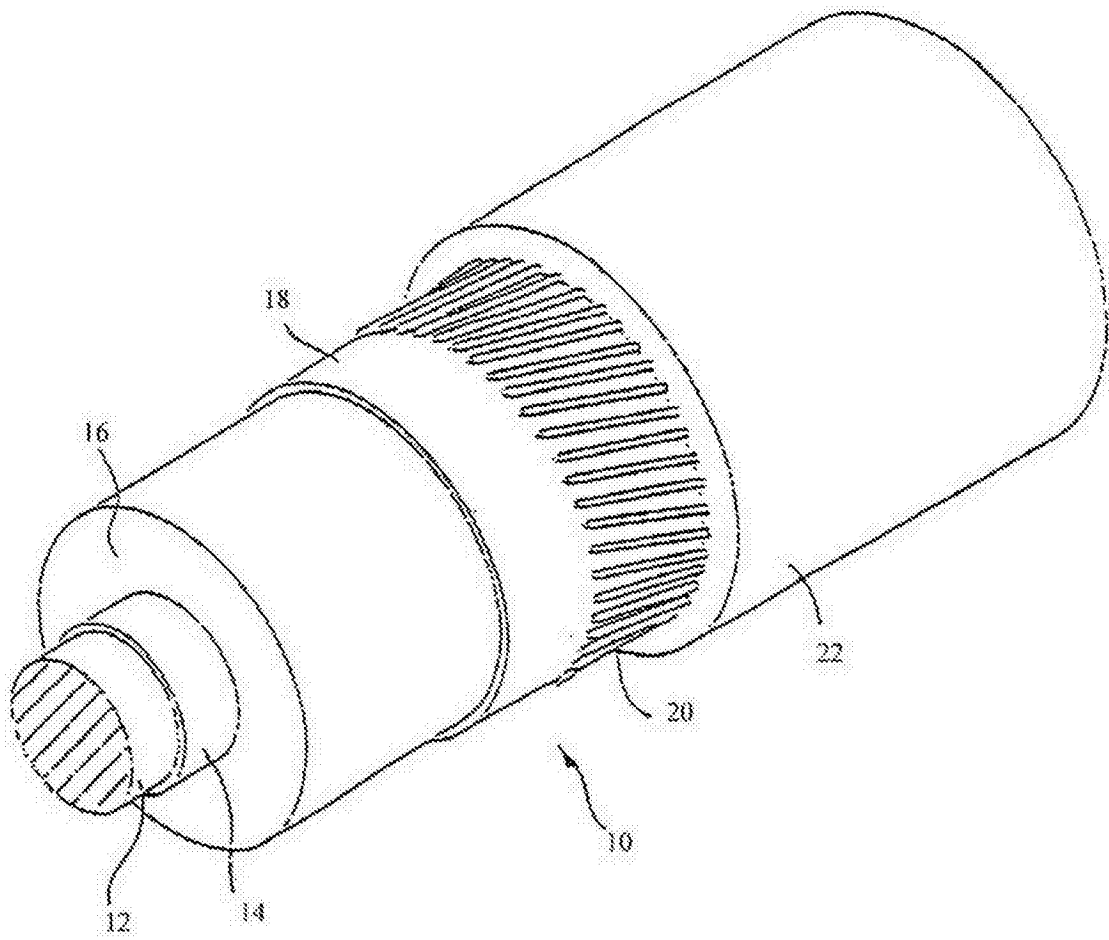


图 1