



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201439173 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：103103856

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 05 日

(51)Int. Cl.：

C08L23/16 (2006.01)

C08L83/04 (2006.01)

C08K9/06 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

H01B3/44 (2006.01)

H01B3/46 (2006.01)

H01B17/00 (2006.01)

H01R4/00 (2006.01)

H02G15/068 (2006.01)

H02G15/188 (2006.01)

(30)優先權：2013/02/04

世界智慧財產權組織

PCT/CN2013/071337

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

(72)發明人：徐鴻升 XU, HONGSHENG (CN)；石英 SHI, YING (CN)；蘇崎 SU, QI (CN)；張鳴 ZHANG, MING (CN)；莊猛 ZHUANG, MENG (CN)；王亞明 WANG, YAMING (CN)；侯靜強 HOU, JINGQIANG (CN)；金小林 JIN, XIAOLIN (CN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：4 共 28 頁

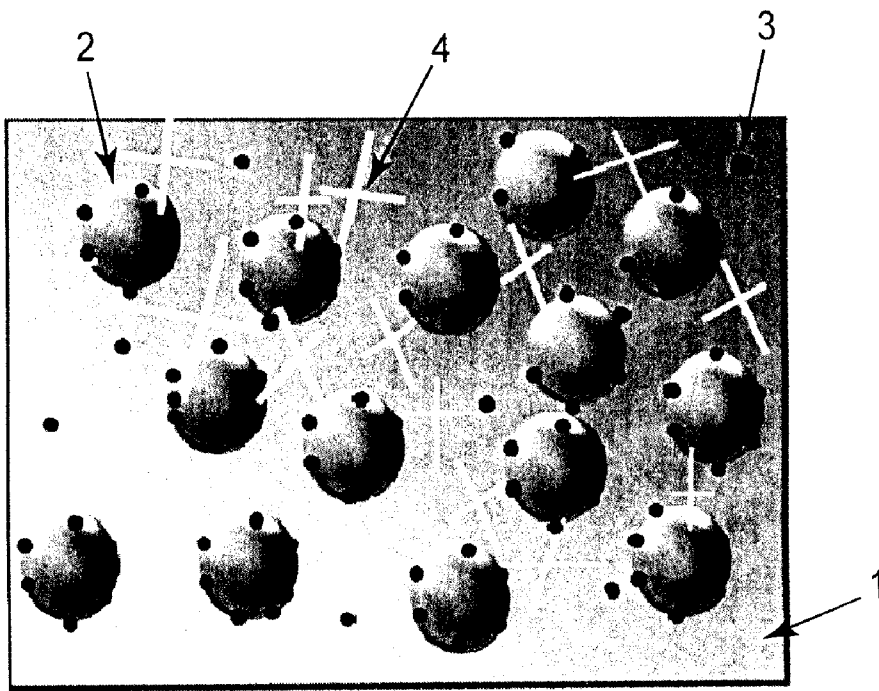
(54)名稱

絕緣組合物，其絕緣物件，其製備方法及其電纜配件

INSULATING COMPOSITION, INSULATING ARTICLE, PREPARATION METHOD AND ELECTRICAL CABLE ACCESSORY THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種絕緣組合物，其包含：約 70 至 100 體積份之聚合材料；約 5 至 30 體積份之陶瓷填料，其經該陶瓷填料之約 0.1 重量%至約 4 重量%之量的雙官能基偶合劑表面處理；約 0.1 至 5 體積份之交聯劑；約 0 至 6 體積份之導電碳粉；及約 0 至 6 體積份之 ZnO 鬚晶。本發明亦係關於一種用於製造絕緣組合物之製備方法、一種諸如電纜配件之絕緣物件及其用途。



- 1：聚合材料
- 2：陶瓷填料
- 3：導電碳粉
- 4：ZnO 鬚晶

圖2



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201439173 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：103103856

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 05 日

(51)Int. Cl.：

C08L23/16 (2006.01)

C08L83/04 (2006.01)

C08K9/06 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

H01B3/44 (2006.01)

H01B3/46 (2006.01)

H01B17/00 (2006.01)

H01R4/00 (2006.01)

H02G15/068 (2006.01)

H02G15/188 (2006.01)

(30)優先權：2013/02/04

世界智慧財產權組織

PCT/CN2013/071337

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

(72)發明人：徐鴻升 XU, HONGSHENG (CN)；石英 SHI, YING (CN)；蘇崎 SU, QI (CN)；張鳴 ZHANG, MING (CN)；莊猛 ZHUANG, MENG (CN)；王亞明 WANG, YAMING (CN)；侯靜強 HOU, JINGQIANG (CN)；金小林 JIN, XIAOLIN (CN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：4 共 28 頁

(54)名稱

絕緣組合物，其絕緣物件，其製備方法及其電纜配件

INSULATING COMPOSITION, INSULATING ARTICLE, PREPARATION METHOD AND ELECTRICAL CABLE ACCESSORY THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種絕緣組合物，其包含：約 70 至 100 體積份之聚合材料；約 5 至 30 體積份之陶瓷填料，其經該陶瓷填料之約 0.1 重量%至約 4 重量%之量的雙官能基偶合劑表面處理；約 0.1 至 5 體積份之交聯劑；約 0 至 6 體積份之導電碳粉；及約 0 至 6 體積份之 ZnO 鬚晶。本發明亦係關於一種用於製造絕緣組合物之製備方法、一種諸如電纜配件之絕緣物件及其用途。

發明摘要

※ 申請案號： 103103856

※ 申請日： 103.2.5

※IPC 分類：H01B

【發明名稱】

絕緣組合物，其絕緣物件，其製備方法及其電纜配件

INSULATING COMPOSITION, INSULATING ARTICLE,

PREPARATION METHOD AND ELECTRICAL CABLE

ACCESSORY THEREOF

【中文】

本發明係關於一種絕緣組合物，其包含：約70至100體積份之聚合材料；約5至30體積份之陶瓷填料，其經該陶瓷填料之約0.1重量%至約4重量%之量的雙官能基偶合劑表面處理；約0.1至5體積份之交聯劑；約0至6體積份之導電碳粉；及約0至6體積份之ZnO鬚晶。本發明亦係關於一種用於製造絕緣組合物之製備方法、一種諸如電纜配件之絕緣物件及其用途。

【英文】

The present invention relates to an insulating composition, comprising: about 70-100 parts by volume of a polymeric material; about 5-30 parts by volume of a ceramic filler which is surface-treated by a bifunctional coupling agent in an amount of about 0.1wt% to about 4wt% of the ceramic filler; about 0.1-5 parts by volume of a crosslinking agent; about 0-6 parts by volume of conductive carbon powder; and about 0-6 parts by volume of ZnO whisker. The present invention also relates to a preparation method for making the insulating composition, an insulating article such as an electrical cable accessory, and a use thereof.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（2）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|---|---------|
| 1 | 聚 合 材 料 |
| 2 | 陶 瓷 填 料 |
| 3 | 導 電 碳 粉 |
| 4 | ZnO 鬚 晶 |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

絕緣組合物，其絕緣物件，其製備方法及其電纜配件
INSULATING COMPOSITION, INSULATING ARTICLE,
PREPARATION METHOD AND ELECTRICAL CABLE
ACCESSORY THEREOF

【技術領域】

本發明係關於一種絕緣組合物，一種製備絕緣組合物之方法，一種絕緣物件及一種由其製成之電纜配件。特定而言，絕緣組合物適合於製造電纜配件(例如預製或冷縮纜線終端)，且電纜配件能用於接合或端接中壓(MV)電力纜線。

【先前技術】

電力纜線廣泛用於在廣闊的電力柵格或網路上分佈電力、使電能自發電廠移向電力消費者。電力纜線可建構為承載高壓(大於約50,000伏特(Volt))、中壓(約1,000伏特與約50,000伏特之間)或低壓(小於約1,000伏特)。

由於電力纜線經電力柵格路徑到達電力消費者，因此其常有必要或需要定期端接電纜以與電力設備形成連接。端接通常用於在絕緣之電纜與非屏蔽非絕緣之導體之間形成電連接。終端配接於絕緣纜線末端。

電纜之纜線終端使纜線之電學特徵產生突然之不連續性。不連續性使所得之電場形狀及電應力發生變化，從而增加絕緣擊穿之風險。因此，纜線端接之一種功能尤其在於補償在電纜中存在不連續性時所產生之電場及電應力變化。纜線端接亦用於保護經端接之末端部

分免受周圍條件影響。

就中壓(MV)端接而言，有必要控制在接合及端接位置處產生之電場應力。一般存在兩種方式來達成此控制。第一種方式係如US7251881B2中所揭示應用應力錐，其中終端相對較大且需要兩個模製步驟。第二種方式係應用應力釋放材料之應力控制管。然而，由於傳統的應力釋放材料具有高介電常數，但介電強度較差，因此需要兩層用於纜線端接。一層由具有高介電常數之材料製成，提供電應力釋放功能，且另一層由用於絕緣之絕緣材料製成，覆蓋在具有高介電常數之層之外部上。因此，該兩層需要獨立生產及安裝，導致程序複雜且成本更高。

冷縮技術在端接室內及室外中壓纜線時提供易於安裝且可靠之效能。對用於纜線端接之冷縮管而言，機械特性(尤其斷裂伸長率)對於應用具決定性。另外，為用作端接之單層管，管之材料應具有高體積電阻率。

因此，需要研發一種具有適合製造電纜配件之令人滿意介電常數之絕緣組合物，該電纜配件例如至少MV電纜之纜線終端。

【發明內容】

在一態樣中，本發明提供一種絕緣組合物，其在固化後具有高介電常數及高介電強度，且適合於製造電纜配件；例如具有單層結構之中壓端接冷縮管以達成應力釋放及絕緣之功能。其可極大地簡化生產方法且降低成本。另外，組合物之介電損失亦遠低於傳統之應力控制材料，其可顯著減少使用期間之溫度增加、產生較長之使用壽命及較高之可靠性。

在另一態樣中，本發明提供一種製備絕緣組合物之方法。

在又一態樣中，本發明提供一種絕緣組合物用於製造絕緣物件之用途，該絕緣物件諸如纜線終端或其他纜線配件。

在另一態樣中，本發明提供一種絕緣物件，諸如由該絕緣組合物製成之纜線端接配件。

本發明之以上及其他特徵及優勢將由下文之實施例實施方式及隨附之申請專利範圍顯而易見。

【圖式簡單說明】

參考附圖進一步描述本發明，其中：

圖1係展示ZnO鬚晶形態之SEM影像；

圖2係展示組合物中之填料分佈之示意圖；

圖3(a)與(b)分別係實施例中之室內及室外纜線終端之截面圖；且

圖4係展示以不同矽烷偶合劑處理對斷裂伸長率之效應的圖表。

【實施方式】

在下文較佳實施例之實施方式中，參考形成實施方式之一部分的附圖。附圖藉由說明來展示在其中可實踐本發明之特定實施例。應瞭解，在不背離本發明之範疇下，可利用其他實施例且可進行結構或邏輯改變。因此，以下實施方式不應理解為限制意義，且本發明之範疇由隨附申請專利範圍來定義。

在一態樣中，本發明之一實施例提供一種絕緣組合物，其包含：

約70-100體積份之聚合材料；

約5-30體積份之陶瓷填料，其經陶瓷填料之約0.1-4重量%之量的雙官能基偶合劑表面處理；

約0.1-5體積份之交聯劑；

約0-6體積份之導電碳粉；及

約0-6體積份之ZnO鬚晶。

所得彈性體材料在上述組合物固化之後具有約500%以上之斷裂伸長率、約3.6以上之介電常數、低於約1之介電損失($\tan \delta$)、約10

kV/mm以上之介電強度及約 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上之體積電阻率。

聚合材料可選自多種聚合物及聚合物前驅體。在某些情形下，兩種或兩種以上聚合物及聚合物前驅體之摻合物可能係有利的。特定而言，在拉伸後能夠恢復之聚合材料適用於組合物中。適合單獨或以摻合物形式使用之聚合物及聚合物前驅體之實例包括彈性體材料，例如橡膠及彈性體，諸如聚矽氧(固體及液體)及烴橡膠，例如EPDM (ethylene-propylene-diene monomer，乙烯-丙烯-二烯單體)、EPM (ethylene propylene monomer，乙烯丙烯單體)及丁基橡膠。如本文中所用，術語「聚矽氧」係指具有Si-O主鏈之聚合物。

所選之聚合物及聚合物前驅體至少將在某種程度上取決於使用材料之目的。例如，對作為纜線終端之應用而言，聚合材料可選自通常用於此種目的之彼等聚合材料。鑒於良好耐候性及高絕緣特性，較佳實例為彈性體材料，諸如聚矽氧(固體及液體)及烴橡膠，例如EPDM或EPM。

可用作本文之聚合材料之市售材料的實例包括(但不限於)以DC 10000購自Dow Corning Corporation, USA之彼等流體聚矽氧及其類似物，及以YT6141-30購自Zhejiang Wynca Chemical Industry Group Co., China、以Elastosil R300/30購自Wacker Silicones Corporation, Germany之聚矽氧膠及其類似物。

組合物另外包含分散於聚合材料中之陶瓷填料。組合物中所用之陶瓷填料經表面改質劑處理。

特定而言，具有良好絕緣特性及高介電常數之陶瓷材料在本文中適合用作陶瓷填料。藉由向聚合材料中添加填料，可顯著增加組合物之介電常數，同時維持良好之絕緣特性。在一些實施例中，填料係選自鈦酸鹽、氧化物、硼化物、碳化物、矽酸鹽、氫氧化物、氮化物、鈣鈦礦(perovskite)、磷化物、硫化物、矽化物及其組合中之一或

多者。陶瓷填料之非限制性實例包括鈦酸鋇(BaTiO_3)、鈦酸鋇、鈦酸鋇鋇、鈦酸銅鈣、二氧化鈦、氧化鋅、氧化鋯、氧化鎂、氧化鈉、氮化硼、氧化鋁、氧化矽(例如二氧化矽)、氧化鈣、氧化銅、氧化鈣、五氧化鈷、五氧化二鈷、鉛鋯氧化物、鉛鋯鈦氧化物及其組合。

在一些實施例中，陶瓷填料係選自鈦酸鋇(BaTiO_3)、鈦酸鋇、鈦酸鋇鋇、鈦酸銅鈣、二氧化鈦、氧化鋅及其組合中之一或多者。

在一些實施例中，陶瓷填料係選自粉末鐵電體材料中之至少一者。在一些實施例中，使用鈦酸鋇、鈦酸鋇鋇或其組合作為陶瓷填料。

陶瓷填料可以各種形狀或形式使用。實例包括(但不限於)顆粒(諸如實質上球形之粒子)、纖維、薄片、碎片、鬚晶或桿狀。陶瓷填料之尺寸可變化，但無特殊限制。在一些特定實施例中，陶瓷填料可具有奈米級、次微米或微米級之粒徑，諸如約50 nm至約200 μm 、約100 nm至約100 μm 、約200 nm至約50 μm 或約500 nm至約10 μm 範圍內之粒徑(例如直徑)。在一些實施例中，陶瓷填料係實質上球形粒子之形式且可具有約100 nm至約100 μm 範圍內之直徑。

組合物之介電常數(ϵ)一般與陶瓷填料之量一同增加。然而，向聚合材料中添加大量填料將使斷裂伸長率大幅降低。在一些實施例中，基於約70-100體積份之聚合材料計，以約5-30體積份之量使用陶瓷填料。在一些實施例中，基於約70-100體積份之聚合材料計，陶瓷填料之量為約5體積份或5體積份以上、約8體積份或8體積份以上、約10體積份或10體積份以上或約12體積份或12體積份以上，且為約30體積份或30體積份以下、約27體積份或27體積份以下、約24體積份或24體積份以下或約21體積份或21體積份以下。在一些實施例中，基於約70-100體積份之聚合材料計，以約8-27體積份、約10-24體積份或約12-21體積份之量使用陶瓷填料。

使用雙官能基偶合劑作為陶瓷填料之表面改質劑。如本文中所示，術語「雙官能基偶合劑」係指具有兩個可水解官能基用於偶合反應之偶合劑。

由雙官能基偶合劑對陶瓷填料進行表面處理有利於增加陶瓷填料與聚合材料之間界面處之相容性、改良複合材料之機械特性且特定而言增強其斷裂伸長率。

雙官能基偶合劑可為選自矽烷偶合劑中之至少一者，其具有兩個可水解官能基，諸如矽烷基。

在一些實施例中，使用KH450，其係由Nanjing Nengde Chemical Co., China獲得之一種雙官能基矽烷偶合劑。KH450係一種具有兩個矽烷基之偶合劑，且因此可增強所得材料之界面特性且增加其斷裂伸長率。市售雙官能基偶合劑之其他實例包括(但不限於)以商標名稱WETLINK 78、A-2120、A-2639購自Momentive USA及以Z-6042購自Dow Corning Corporation, USA之彼等。

基於陶瓷填料之量計，以約0.1-4重量%之量使用雙官能基偶合劑。在一些實施例中，以基於陶瓷填料之量計約0.1重量%或0.1重量%以上、約0.2重量%或0.2重量%以上、約0.4重量%或0.4重量%以上或約0.6重量%或0.6重量%以上且約4重量%或4重量%以下、約2重量%或2重量%以下、約1.8重量%或1.8重量%以下、約1.6重量%或1.6重量%以下或約1.4重量%或1.4重量%以下之量使用偶合劑。在一些實施例中，以基於陶瓷填料之量計約0.1-4重量%、約0.2-2重量%、約0.4-1.8重量%或約0.6-1.6重量%之量使用偶合劑。若偶合劑之量過高，則所得材料之拉伸強度將降低。若偶合劑之量過低，則所得材料之斷裂伸長率將劇烈降低。

為滿足纜線端接之冷縮管的需求，材料之斷裂伸長率較佳為約500%或500%以上。在一些實施例中，基於陶瓷填料之量計，藉由使

用約0.5-1重量%之KH450作為偶合劑，可使材料之斷裂伸長率增加至約530-590%。

使用交聯劑作為用以固化聚合材料之助劑。交聯劑可為已知用於此目的之任一者，諸如選自有機過氧化物硫化劑與基於金屬之交聯劑中之一或多者。實例包括(但不限於)有機過氧化物硫化劑，諸如過氧化苯甲醯、2,4-二氯過氧化苯甲醯、單氯過氧化苯甲醯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)、苯甲酸第三丁基過氧基酯、過氧化二異丙苯、第三丁基過氧化異丙苯等；以鉑為基礎之交聯劑，諸如氯鉑酸、氯鉑酸之醇溶液、氯鉑酸與烯烴之錯合物、氯鉑酸與二乙基矽氧烷之錯合物及鉑黑。

在一些實施例中，基於約70-100體積份之聚合材料計，使用約0.1-5體積份之交聯劑。在一些實施例中，基於約70-100體積份之聚合材料計，交聯劑之量為約0.1體積份或0.1體積份以上、約0.2體積份或0.2體積份以上或約0.4體積份或0.4體積份以上，且為約5體積份或5體積份以下、約3體積份或3體積份以下、約2體積份或2體積份以下、約1.6體積份或1.6體積份以下、約1.2體積份或1.2體積份以下或約1.0體積份或1.0體積份以下。在一些實施例中，基於約70-100體積份之聚合材料計，以約0.1-3體積份、約0.2-1.6體積份或約0.4-1.2體積份之量使用交聯劑。若交聯劑之量過低，則所得材料之斷裂伸長率將降低。若交聯劑之量過低，則交聯密度不足導致機械特性較差。

在一些實施例中，使用2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)作為交聯劑。

在一些實施例中，組合物另外包含導電碳粉。導電碳粉充當導體且係可選組分。基於約70-100體積份之聚合材料計，導電碳粉之量可為約6體積份或6體積份以下。在一些實施例中，基於約70-100體積份之聚合材料計，導電碳粉之量為約0.1體積份或0.1體積份以上、約

0.2體積份或0.2體積份以上、約0.4體積份或0.4體積份以上或約0.8體積份或0.8體積份以上，且為約6體積份或6體積份以下、約5體積份或5體積份以下、約4體積份或4體積份以下或約3體積份或3體積份以下。在一些實施例中，基於約70-100體積份之聚合材料計，以約0.1-6體積份、約0.2-5體積份或約0.4-4體積份之量使用導電碳粉。若導電碳粉之含量過高，則材料之介電強度將受損。另一方面，如上所述之少量導電碳粉並不影響介電特性，但有助於對陶瓷填料施用電場，從而進一步增加介電常數。

導電碳粉之實例包括(但不限於)碳黑、碳奈米管及石墨。

任何導電碳黑均可使用。市售碳黑之實例包括(但不限於)以商標名稱 BP2000、VXC72、VXC605 及 R660 購自 Cabot Co., USA；以 ENSACO® 150 G、ENSACO®260 G 及 ENSACO® 250 G 購自 TIMCAL Graphites & Carbon Corp., Belgium 之彼等。

若使用，則導電碳粉通常貼附於陶瓷填料表面上，其在與其他組分合併之前經偶合劑處理。導電碳粉與陶瓷填料貼附可由任何適合方式來進行，諸如藉由一起混合、球磨、研磨、衝擊塗佈或磁力輔助衝擊塗佈兩種組分，亦即導電碳粉與經表面處理之陶瓷填料。導電碳粉與陶瓷填料貼附亦可藉由將導電碳粉經溶劑塗佈、蒸氣沈積或液體浸沒至陶瓷填料表面上來進行。

在一些實施例中，組合物另外包含 ZnO 鬚晶。與習知之 ZnO 粒子不同，ZnO 鬚晶具有如圖 1 中所示包含四叉十字形之形態。由於奈米級之叉尖結構，ZnO 鬚晶具半導體性。此外，微米級之長叉產生高的比表面積。藉由向組合物中添加 ZnO 鬚晶，使陶瓷填料粒子經鬚晶連接且建構網路結構。因此，進一步改良材料之介電特性。

在一些實施例中，基於約70-100體積份之聚合材料計，ZnO鬚晶之量為約0-6體積份。在一些實施例中，基於約70-100體積份之聚合

材料計，ZnO鬚晶之量為約0.2體積份或0.2體積份以上、約0.5體積份或0.5體積份以上或約1體積份或1體積份以上，且為約6體積份或6體積份以下、約5體積份或5體積份以下或約4體積份或4體積份以下。在一些實施例中，基於約70-100體積份之聚合材料計，以約0.2-6體積份、約0.5-5體積份或約1-4體積份之量使用ZnO鬚晶。若ZnO鬚晶之量過高，則複合材料之絕緣特性將受損。

例如，可使用以ZnO鬚晶名稱購自Chengdu Crystrealm Co., China之市售ZnO鬚晶。

在一些實施例中，組合物包含導電碳粉與ZnO鬚晶兩者。圖2係展示組合物中之組分分佈之示意圖，其中1表示聚合材料、2表示陶瓷填料、3表示導電碳粉且4表示ZnO鬚晶。

如圖中所示，陶瓷填料粒子分散於聚合材料中。大部分導電碳粉貼附於陶瓷填料上，一些粉末粒子分佈於聚合材料中。ZnO鬚晶充當陶瓷填料粒子間之連接，以聚合材料為基礎形成三維網路。由於此特殊結構，材料具有良好之介電特性。

組合物亦可包含此項技術中熟知之其他添加劑，例如以改良其可加工性及/或對於特定應用之適用性。舉例而言，用作電力纜線配件之材料可能需要承受室外環境條件。適合添加劑因此可包括加工助劑、穩定劑、抗氧化劑及增塑劑。

在另一態樣中，本發明提供一種製備絕緣組合物之方法。

在一些實施例中，製備絕緣組合物之方法包含以下步驟：

(a)使陶瓷填料經陶瓷填料之約0.1-4重量%之量的雙官能基偶合劑表面處理；

(b)混合約70-100體積份之聚合材料、約5-30體積份之經處理陶瓷填料、約0.1-5體積份之交聯劑、約0-6體積份之導電碳粉及約0-6體積份之ZnO鬚晶。

步驟(a)中由雙官能基偶合劑對陶瓷填料表面處理係藉由將陶瓷填料與偶合劑溶液混合或將偶合劑溶液噴霧於陶瓷填料上來進行。用於製備偶合劑溶液之溶劑可為選自、水、醇類、酮類、醚類、酯類及醯胺類中之一或多者。溶劑之實例包括(但不限於)水、甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、乙醚、乙酸乙酯及二甲基甲醯胺(dimethyl formamide, DMF)。可使用選自上文提及溶劑中之兩種或兩種以上之混合物。在一些實施例中，使用水於乙醇中之混合物作為用於溶解雙官能基偶合劑之溶劑。在一些實施例中，水於乙醇中之混合物之濃度係乙醇中約1-50重量%、約2-30重量%或約5-20重量%之水。在一些實施例中，使用約10重量%水於乙醇中之混合物作為用於溶解雙官能基偶合劑之溶劑。偶合劑溶液之濃度不受特定限制，只要偶合劑可均勻分佈於陶瓷填料表面上即可。在一些實施例中，偶合劑溶液之濃度係在約1-80重量%之範圍內、尤其在約2-60重量%之範圍內、更尤其在約4-40重量%之範圍內且最尤其在約5-20重量%之範圍內。

當藉由混合進行表面處理時，將陶瓷填料與偶合劑溶液混合足夠進行表面處理之時間段，例如至少約0.5分鐘、至少約1分鐘、至少約2分鐘或至少約5分鐘且小於約120分鐘或小於約60分鐘。在一些實施例中，進行約10分鐘混合。

在混合或噴霧之後，乾燥陶瓷填料以移除溶劑。可在約60°C與約120°C之間溫度之烘箱中進行乾燥歷時約2至約6小時。在一些實施例中，在約80°C下進行乾燥歷時約3小時。

步驟(b)之混合可由此項技術中之任何方式來進行。舉例而言，可在開放式研磨機或班拍里混合器中混合各組分。

在一些實施例中，使導電碳粉貼附至步驟(a)中獲得之經表面處理之陶瓷填料，之後與步驟(b)中之其他成分混合。導電碳粉與陶瓷填料貼附可由任何適合方式來進行，諸如藉由一起混合、球磨、以研

鉢與研杵研磨、衝擊塗佈或磁力輔助衝擊塗佈兩種組分，亦即導電碳粉與經表面處理之陶瓷填料。導電碳粉與陶瓷填料貼附亦可藉由將導電碳粉經溶劑塗佈、蒸氣沈積或液體浸沒至陶瓷填料表面上來進行。基於約70-100體積份之聚合材料計，以約6體積份或6體積份以下(諸如約0.1-6體積份、約0.2-5體積份或約0.4-4體積份)之量使用導電碳粉。

在又一態樣中，本發明之實施例提供一種絕緣組合物用於製造絕緣物件之用途，該絕緣物件例如纜線端接配件，諸如用於MV纜線端接之冷縮管。

在另一態樣中，本發明之實施例提供一種包含至少經部分固化之如上所述之絕緣組合物的絕緣物件。在一些實施例中，該物件係藉由使絕緣組合物成形為所需形狀，且隨後使絕緣組合物至少部分固化來獲得。成形及固化程序可藉由此項技術中通常已知之任何方法來進行。舉例而言，絕緣組合物可藉由射出模塑、擠壓、擠壓-吹塑、傳遞模塑或射出-膨脹模塑而成形為所需形狀。特定而言，絕緣組合物可藉由一次射出或擠壓(諸如射出模塑、擠壓、擠壓-吹塑、傳遞模塑或射出-膨脹模塑)而成形為單層結構之所需形狀。成形組合物可在約120至約220°C、約140至約200°C或約160至約180°C範圍內之溫度下固化至少約5分鐘或至少約10分鐘。在一些實施例中，絕緣組合物藉由射出模塑而成形為所需形狀，且隨後在170°C下固化10分鐘。

在一些實施例中，絕緣物件係用於屏蔽導體。特定而言，絕緣物件係用於控制在電纜中存在不連續性時所產生之電應力。舉例而言，絕緣物件為電纜配件，諸如用於纜線端接之冷縮管或預製型管，其具有單層結構。在一些其他實施例中，絕緣物件可具有其他幾何構型以用於防止例如在高壓纜線之斷路彎頭、過渡連接、饋通及分支中的不可接受之高局部電場濃度。

絕緣物件(諸如電纜配件)可藉由經一個步驟擠壓或射出模塑如上所述之組合物來製備，且隨後經交聯(固化)以獲得最終產物。與需要兩個模製步驟之習知應力錐或應力控制管相比，本發明之電纜配件之製備方法更簡單且更具成本效益。單層結構亦有利於減少界面缺陷對產物之電特性的影響。

電纜配件中由如上所述之組合物形成之絕緣材料層的厚度可根據材料之介電常數及纜線之橫截面積而變化。在一些實施例中，當材料之介電常數大於3.6時，大於約10 mm厚度之絕緣材料可滿足具有約35至約120 mm²橫截面積之纜線對於局部放電及BIL (基本絕緣水準，Basic Insulation Level)之要求。隨材料之介電常數增加，厚度可相應減少。

圖3展示用於端接之電纜配件的兩個實例，其中(a)為用於室內端接之冷縮管的截面圖，且(b)為用於室外端接之冷縮管的截面圖。在一些實施例中，終端中部(此處電應力更為集中)之管厚度高於兩端之材料厚度以達成更佳之電效能。對於室外端接而言，管可另外包含複數個邊緣板(skirt)，其可大致垂直於管之縱向軸延伸或可與管之主體呈一定角度，且可至少部分沿管之縱向軸均勻分佈。藉由均勻分佈邊緣板，使閃絡風險降低。

在另一態樣中，本發明提供一種在內部導體周圍包含一層絕緣材料之纜線終端，其中該絕緣材料係由如上所述之絕緣組合物製得。

提供以下實例及比較性實例以有助於理解本發明且不應理解為限制其範疇。除非另外指示，否則所有份及百分比均係以體積計。在評估下文之說明性及比較性實例中採用以下測試方法及實驗方案。

實例及比較性實例中所用之材料綜述於下表1中。

表1

商標名稱	化學名稱	基本功能	製造商
YT6141-30	聚矽氧橡膠	聚合物前驅體	Zhejiang Wynca Chemical Industry Group Co., China
DBT-301	鈦酸鋇(Barium titanate, BT) (粒徑: D50 2.2 μm)	陶瓷填料	Shanghai Dian Yang Industrial Co., China
	鈦酸鋇鋇(BST)(粒徑: D50 2.3 μm)	陶瓷填料	Shanghai Dian Yang Industrial Co., China
M120	碳黑	導電填料	Cabot Co., USA
	氧化鋅鬚晶	填料	Chengdu Crystrealm Co., China
KH450	矽烷偶合劑	表面處理劑	Nanjing Nengde chemical Co., China
KH550	矽烷偶合劑	表面處理劑	Nanjing Nengde chemical Co., China
KH560	矽烷偶合劑	表面處理劑	Nanjing Nengde chemical Co., China
KH171	矽烷偶合劑	表面處理劑	Nanjing Nengde chemical Co., China
C8A	2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)	交聯劑	Shenzhen Da Wei Technology Co., China

表徵方法

根據 ASTM D150-98 量測介電常數(ϵ)。

根據 ASTM D149-09 量測擊穿強度。

根據 GB/T 12706.4-2008 量測 AC (交流, Alternating Current) 耐壓。

根據 GB/T 12706.4-2008 量測局部放電。

根據 GB/T 12706.4-2008 量測初始局部放電。

根據 GB/T 12706.4-2008 量測 BIL (基本絕緣水準)。

根據 ASTM D412-06a 量測斷裂伸長率。

根據 ASTM D150-98 量測介電損失。

根據 ASTM D2240-05 量測肖氏 A 硬度(Shore A hardness)。

根據 ASTM D257-07 量測體積電阻率。

實例

下文之實例及比較性實例展示不同填料及表面處理劑分別對材料之電學或機械特性之作用。

實例1

此實例展示矽烷偶合劑對斷裂伸長率之效應。

使用一種具有兩個可水解基團之特定矽烷偶合劑KH450對BT進行表面處理。

將BT之1重量%之量的KH450以1:10之重量比溶解於10重量%水於乙醇中之溶液(去離子水/乙醇=以重量計1:9)中以獲得9 重量%之KH450溶液。將溶液均勻噴霧至BT之表面上。隨後將經噴霧之BT在80℃之烘箱中乾燥3小時以移除溶劑及水分。藉由雙輥研磨機(X(S)K-160型，由Shanghai Rubber Machinery Factory, China製造)將20體積份之經處理BT與80體積份之聚矽氧橡膠及0.56體積份之交聯劑2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)混合。隨後將混合物模製成具有20 mm×20 mm×2 mm尺寸之板，且藉由平壓硫化機(由Dongguan Hsin-chi Jingmi Machinery Co. Ltd., China製造)在170℃及壓力2000 psi下交聯10分鐘。

比較性實例2-5

除不使用矽烷偶合劑(比較性實例2)或使用矽烷偶合劑KH550、KH560或KH171(具有至少三個可水解基團用於偶合反應之多官能基矽烷偶合劑)替代KH450 (分別為比較性實例3-5)以外，重複實例1之程序。

由圖4顯然可見，在實例1中，KH450使模製物件之斷裂伸長率(此係應用於冷縮型端接之重要因素)顯著增加至700%以上。另一方面，在比較性實例2-5中，模製物件之斷裂伸長率低於400%。不希望受任何理論束縛，預期此係由於在以KH450對填料進行表面處理之

後，填料與聚矽氧橡膠間之相互作用增強。

實例6-8

除使用如表2中所示之量之組分以外，重複實例1之程序。在實例8中，使用BST替代BT且使其經受相同之表面處理程序。藉由如上所述之測試評估樣品。介電常數及擊穿強度之測試結果展示於表2中。表1之結果亦列於表2中以供比較。

表2

實例編號	鈦酸鋇(體積份)	鈦酸鋇鋁(體積份)	聚矽氧橡膠(體積份)	交聯劑(體積份)	介電常數	擊穿強度(kV)
6	10	-	90	0.63	3.8	21
1	20	-	80	0.56	5.1	16
7	25	-	75	0.525	6.1	15
8	-	20	80	0.56	6.6	16

該等實例展示BT及BST負載對介電常數及擊穿強度之效應。BT及BST係具有高介電常數及良好絕緣特性之鐵電體陶瓷。藉由向聚矽氧橡膠中添加鐵電體陶瓷BT或BST，介電常數(ϵ)隨鐵電體陶瓷之濃度而顯著增加。同時，與使用具有高 ϵ 之傳統材料的情形不同，擊穿強度仍維持在15 kV或15 kV以上，呈現良好之絕緣效能。

實例9

此實例中使用小量氧化鋅鬚晶。除使用如表3中所示之組分以外，加工程序與實例1中相同。介電常數與擊穿強度之測試結果展示於表3中。

表3

實例編號	聚矽氧橡膠(體積份)	鈦酸鋇(體積份)	氧化鋅鬚晶(體積份)	交聯劑(體積份)	介電常數	擊穿強度(kV)
9	80	18.5	1.5	0.56	6.4	15

ZnO鬚晶具有十字形叉形態且具半導體性。此獨特形態使BT連接形成網路，此有益於達成較高介電常數，同時使擊穿強度維持在15 kV以上。與實例1相比，實例9中之BT負載較低，然而由於存在ZnO

鬚晶，因此介電常數較高，而擊穿強度維持在15 kV。

實例10-12

除使用如表4中所示之組分以外，重複實例1之程序，且特定而言藉由使用研磨機(由Yashu Plastic Machinery, China製造)將經表面處理之BT與小量導電碳黑(carbon black，CB)(<3體積%)一起以1500 rpm之旋轉速度研磨10分鐘，之後與其他組分混合。介電常數與擊穿強度之測試結果展示於表4中。

表4

實例編號	聚矽氧橡膠(體積份)	鈦酸鋇(體積份)	碳黑(體積份)	交聯劑(體積份)	介電常數	擊穿強度(kV)
10	80	17.8	2.2	0.56	6.3	19
11	80	18.9	1.1	0.56	6.2	19
12	88	11.5	0.5	0.616	4.7	18

顯然，在相同負載之填料(參見實例1、10及11)下，介電常數進一步改良且藉由添加碳黑維持良好之擊穿強度。

實例13

除使用以下配方以外，重複如實例10-12中之程序：

- 聚矽氧橡膠 74.5體積份，
- BT 20.92體積份，
- 碳黑 2.58體積份，
- ZnO鬚晶 1.5體積份，及
- 交聯劑(2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)) 0.5體積份。

對於固化物件而言，獲得如下特性參數：

- 肖氏A硬度： 57
- 斷裂伸長率： 530%
- 介電常數： 8.1
- 介電損失： 0.03
- 擊穿強度： 15.4 kV/mm



-體積電阻率： $4.8 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$

顯然，此實例之配方展示均衡之介電、絕緣及機械特性。可見，其具有良好介電強度，同時達成高介電常數。同時，樣品之介電損失僅為0.03，遠低於具有高介電常數之傳統材料(通常>0.1)。最後，此組合物之斷裂伸長率為530%，高於冷拉伸後通常所需之200%之拉伸比。因此，此材料適合於製造MV纜線終端之單層冷縮管。

實例14

除使用以下配方且在BT之表面處理中以BT之0.5重量%之量的KH450替代BT之1重量%之量的KH450以外，重複如實例1中之相同程序。

實例14中所用之配方：

聚矽氧橡膠 90體積份，

BT 17體積份，

ZnO鬚晶 3體積份，及

交聯劑(2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)) 0.5體積份。

對於固化物件而言，獲得如下特性參數：

-斷裂伸長率： 590%

-介電常數： 7.8

-介電損失： 0.06

-擊穿強度： 15.0 kV/mm

-體積電阻率： $2.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$

此實例展示一種配方，其中BT經矽烷偶合劑處理，但在與其他組分混合之前未與碳黑一起研磨。顯然，即使不使用碳黑，組合物仍展現均衡之介電、絕緣及機械特性。此材料亦適合於製造MV纜線終端之單層冷縮管。

實例15-19

藉由使用如實例12-14中之不同組合物，製備具有如表5中所示用於各種尺寸纜線之不同厚度的單層結構之10 kV MV纜線端接管。端接管係藉由射出模製來製備。藉由使用聚矽氧射出模製機(YM-RH260-1500CC，由Wuxi Yangming Rubber Machinery Co., Ltd., China製造)將實例12-14之未固化組合物模製成具有如表5中所述尺寸之管，且在185℃下固化15分鐘。

表5

實例編號	組合物	端接管之厚度(mm)	纜線橫截面積 (mm ²)	AC	初始局部放電	BIL*
				39kV, 5min	(kV)	
15	實例12	7.2	70	合格	27.5	合格
16	實例12	9.8	70	合格	32	合格
17	實例12	9.8	35	合格	30	合格
18	實例13	9.8	70	合格	42	合格
19	實例14	9.8	70	合格	37	合格

*95kV，每種極性10次。

認為初始局部放電 $\geq 15\text{kV}$ 可滿足10kV MV纜線端接之冷縮管的需求。由表5可見，對於具有35-70 mm²橫截面積之纜線而言，由實例12-14之組合物製得之厚度為7.2 mm或9.8 mm之管可滿足需求。

儘管已出於描述較佳實施例之目的在本文中說明且描述特定實施例，但一般熟習此項技術者將瞭解，在不脫離本發明之範疇的情況下，廣泛多種替代及/或等效實施可取代所展示且描述之特定實施例。本申請案意欲涵蓋本文中所論述之較佳實施例的任何修改或變化。因此，顯然希望本發明僅受申請專利範圍及其等效物限制。

【符號說明】

- | | |
|---|-------|
| 1 | 聚合材料 |
| 2 | 陶瓷填料 |
| 3 | 導電碳粉 |
| 4 | ZnO鬚晶 |

申請專利範圍

1. 一種絕緣組合物，其包含：
 - 約70至100體積份之聚合材料；
 - 約5至30體積份之陶瓷填料，其經該陶瓷填料之約0.1重量%至約4重量%之量的雙官能基偶合劑表面處理；
 - 約0.1至5體積份之交聯劑；
 - 約0至6體積份之導電碳粉；及
 - 約0至6體積份之ZnO鬚晶。
2. 如請求項1之組合物，其中該陶瓷填料為選自以下之一或多者：鈦酸鹽、氧化物、硼化物、碳化物、矽酸鹽、氫氧化物、氮化物、鈣鈦礦(perovskite)、磷化物、硫化物、矽化物及其組合。
3. 如請求項1或2之組合物，其中該陶瓷填料為選自以下之一或多者：鈦酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鋇鋇、鈦酸銅鈣、二氧化鈦、氧化鋅、氧化鋅、氧化鎂、氧化銻、氮化硼、氧化鋁、氧化矽、氧化銻、氧化銅、氧化鈣、五氧化銻、五氧化二鋇、鉛鋅氧化物、鉛鋅鈦氧化物及其組合。
4. 如請求項1至3中任一項之組合物，其中該雙官能基偶合劑為選自具有兩個可水解官能基之矽烷偶合劑之至少一者。
5. 如請求項1至4中任一項之組合物，其中該陶瓷填料經該陶瓷填料之約0.2重量%至約2重量%之量的該雙官能基偶合劑表面處理。
6. 如請求項1至5中任一項之組合物，其中該聚合材料為選自橡膠及彈性體之一或多者。
7. 如請求項1至6中任一項之組合物，其中該聚合材料為選自固體或液體聚矽氧及烴橡膠之一或多者。

8. 如請求項7之組合物，其中該等烴橡膠為EPDM (乙烯-丙烯-二烯單體)、EPM (乙烯丙烯單體)及丁基橡膠。
9. 如請求項1至8中任一項之組合物，其中以約70至100體積份之該聚合材料計，使用約0.4至1.2體積份之該交聯劑。
10. 如請求項1至9中任一項之組合物，其中該交聯劑為選自有機過氧化物硫化劑及基於金屬之交聯劑之一或多者。
11. 如請求項1至10中任一項之組合物，其中該導電碳粉為選自碳黑、碳奈米管及石墨之一或多者。
12. 如請求項1至11中任一項之組合物，其中該導電碳粉貼附於經雙官能基偶合劑表面處理之陶瓷填料的表面上。
13. 如請求項1至12中任一項之組合物，其中該ZnO鬚晶具有四叉十字形狀之形態。
14. 一種製備絕緣組合物之方法，其包含以下步驟：
 - (a)對陶瓷填料進行該陶瓷填料之約0.1至4重量%之量的雙官能基偶合劑表面處理；
 - (b)使約70至100體積份之聚合材料、約5至30體積份之該經處理陶瓷填料、約0.1至5體積份之交聯劑、約0至6體積份之導電碳粉與約0至6體積份之ZnO鬚晶混合。
15. 如請求項14之方法，其中用該雙官能基偶合劑表面處理該陶瓷填料之步驟包含將該陶瓷填料與該偶合劑溶液混合或將該偶合劑之溶液噴霧於該陶瓷填料上。
16. 如請求項14或15之方法，其中使該導電碳粉貼附於步驟(a)中獲得之該經表面處理之陶瓷填料上，隨後與步驟(b)中之其他成分混合。
17. 一種絕緣物件，其包含至少經部分固化之如請求項1至13中任一項之絕緣組合物。

18. 一種電纜配件，其由如請求項1至13中任一項之絕緣組合物製得。
19. 如請求項18之電纜配件，其中該電纜配件是藉由一次射出或擠壓由該絕緣組合物製成。
20. 如請求項18或19之電纜配件，其中該電纜配件為單層結構。
21. 如請求項18至20中任一項之電纜配件，其中該電纜配件在中間部分處的厚度比末端部分處大。
22. 如請求項18至21中任一項之電纜配件，其中該電纜配件為冷縮管或預製型纜線端接管。
23. 如請求項18至22中任一項之電纜配件，其中該電纜配件包含一管及複數個邊緣板，該等邊緣板至少部分沿該管之縱向軸分佈。
24. 如請求項23之電纜配件，其中該複數個邊緣板大致垂直於該管之縱向軸延伸或與該管之主體呈一定角度。

圖式

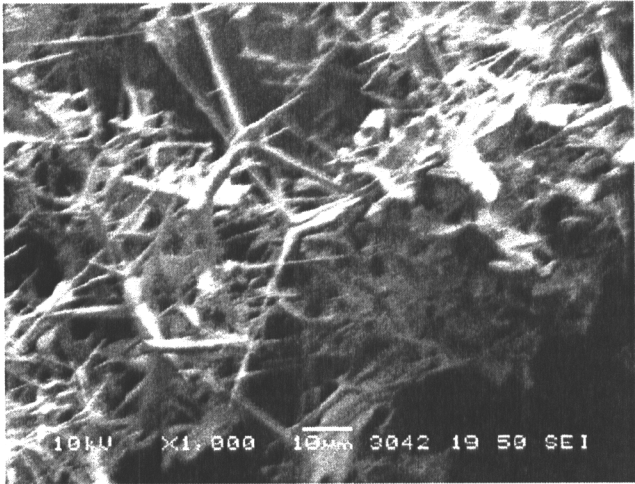


圖1

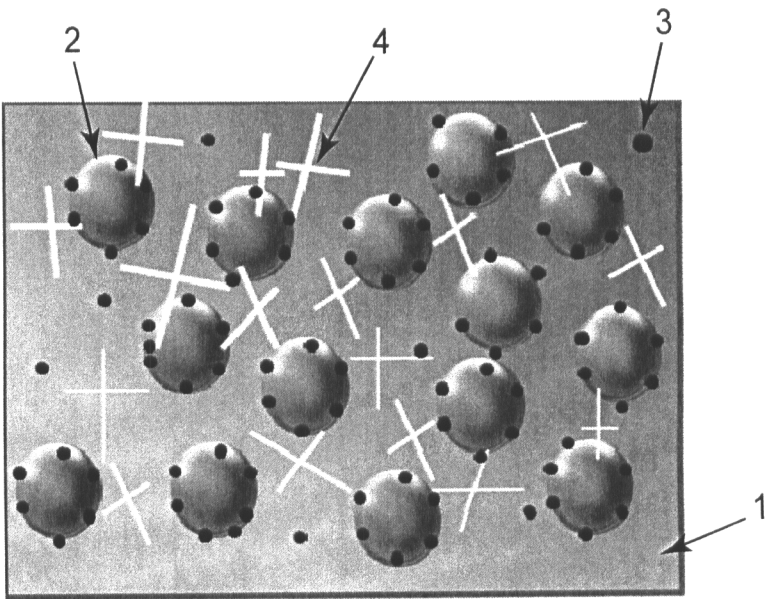


圖2

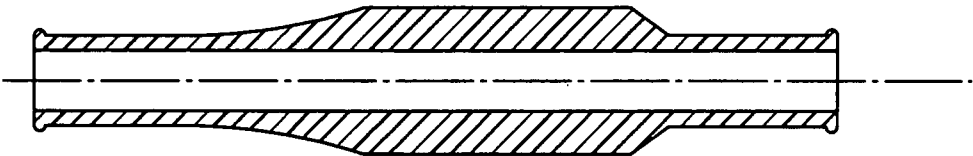


圖3a

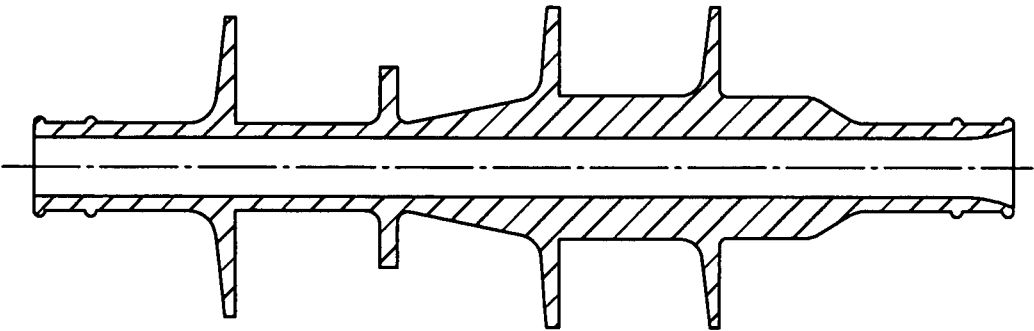


圖3b

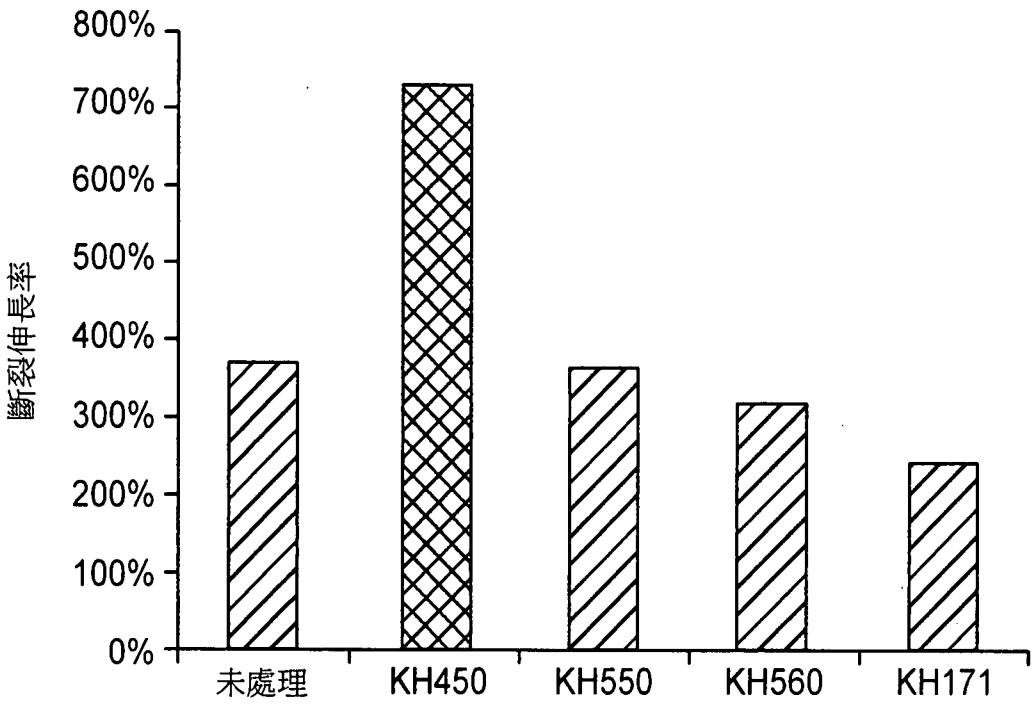


圖4