



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108026348 B

(45) 授权公告日 2021.03.09

(21) 申请号 201680054751.9

(73) 专利权人 联合碳化公司

(22) 申请日 2016.09.29

地址 美国德克萨斯州

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 P·J·布里格兰迪

申请公布号 CN 108026348 A

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

(43) 申请公布日 2018.05.11

代理人 封新琴

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

62/238272 2015.10.07 US

C08L 31/04 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2018.03.21

CN 103460302 A, 2013.12.18

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 103038283 A, 2013.04.10

PCT/US2016/054401 2016.09.29

CN 101522773 A, 2009.09.02

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 104361945 A, 2015.02.18

W02017/062255 EN 2017.04.13

EP 0420271 A1, 1991.04.03

审查员 李静敏

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

半导体屏蔽组合物

(57) 摘要

一种电线或电缆，其包括绝缘层和在绝缘层上并与绝缘层接触并且可从绝缘层剥离的半导体屏蔽层，所述第二半导体屏蔽层由包含以下成分的组合物制成：(A) 45-52% 乙烯乙酸乙烯酯(EVA)，其包含以EVA重量计28-45%的衍生自乙酸乙烯酯(VA)的单元；(B) 30-45%炭黑，其具有(1) 80-115毫升/100克(ml/100g)的DBP吸收值，(2) 30-60毫克/克(mg/g)的碘吸收(I<sub>2</sub>N<sub>O</sub>)，和(3) 0.3-0.6克/毫升(g/ml)的表观密度；(C) 5-20%丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)，其包含以NBR的重量计25-55%的衍生自丙烯腈(AN)的单元；(D) 0.2-2%的酚类抗氧化剂；和(E) 0.5-2%的有机过氧化物。

B

CN 108026348

1.一种组合物,其包含以所述组合物重量计的如下的重量%:

(A) 45-52%乙烯乙酸乙烯酯(EVA),其包含以EVA重量计28-45%的衍生自乙酸乙烯酯(VA)的单元;

(B) 30-45%炭黑,其具有

(1) 80-115毫升/100克(ml/100g)的DBP吸收值,

(2) 30-60毫克/克(mg/g)的碘吸收(I<sub>2</sub>NO),和

(3) 0.3-0.6克/毫升(g/ml)的表观密度;

(C) 5-20%丙烯腈丁二烯橡胶(NBR),其包含以NBR的重量计25-55%的衍生自丙烯腈(AN)的单元;

(D) 0.2-2%的酚类抗氧化剂;和

(E) 0.5-2%的有机过氧化物,

其中所述酚类抗氧化剂是2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)和4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基-苯酚)中的一种或多种。

2.根据权利要求1所述的组合物,其中所述有机过氧化物是二烷基过氧化物和二过氧缩酮中的一种或多种。

3.根据权利要求1或2所述的组合物,其还包含一种或多种填料或添加剂。

4.一种电线或电缆,其包括绝缘层和在所述绝缘层上并且与所述绝缘层接触的半导体屏蔽层,所述半导体屏蔽层由权利要求1-3中任一项所述的组合物制成。

5.一种电线或电缆,其包括:

(a) 导体;

(b) 在所述导体上并且与所述导体接触的第一半导体屏蔽层;

(c) 在第一半导体屏蔽层上并与其接触的绝缘层;

(d) 在绝缘层上并与其接触的第二半导体屏蔽层,所述第二半导体屏蔽层由权利要求1-3中任一项所述的组合物制成;

(e) 在第二半导体屏蔽层上的电线屏蔽层;和

(f) 保护套。

6.根据权利要求4或5所述的电线或电缆,其中所述绝缘层包含交联聚烯烃。

7.根据权利要求4或5所述的电线或电缆,其中所述绝缘层包含交联的乙烯-丙烯-二烯单体橡胶。

## 半导体屏蔽组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电线和电缆。一方面，本发明涉及绝缘电线和电缆，而另一方面，本发明涉及可剥离绝缘电线和电缆。

### 背景技术

[0002] 通常，用于电力分配的典型电缆包括在电缆芯中有一个或多个导体，该电缆芯被覆盖有聚合物材料层，所述聚合物材料层包括第一半导体屏蔽层（也称为导体屏蔽层或股线屏蔽层）；通常为交联聚乙烯(XLPE)或乙烯丙烯橡胶(EPR)的绝缘层；第二或外半导体屏蔽层（也称为绝缘屏蔽层）；电线屏蔽层，例如金属胶带层；和保护套。第二半导体屏蔽层可以结合到绝缘层，或者它可以剥离绝缘层，大多数电力电缆应用使用可从绝缘层剥离的第二半导体屏蔽层。

[0003] 包括可从绝缘层剥离的第二半导体屏蔽层的电缆的现有技术由公开诸如USP 4,286,023、USP 6,858,296和USP 8,889,992；EP 0 420 271 A1和EP 1 420 271 A1；以及WO 2009/042364A1和WO 2004/088674A阐明。这些公开指出了第二半导体屏蔽组合物，其包含(1)具有33%的乙酸乙烯酯(VA)共聚单体含量的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)；(2)丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)；(3)炭黑；(4)位阻胺型抗氧化剂；和(5)有机过氧化物。由这些组合物制成的第二半导体屏蔽层，在由EPR制造的商售绝缘层上通常具有大于(>)15磅每半英寸(1b/0.5")的剥离力。

[0004] 降低从绝缘层去除第二半导体屏蔽层所需的粘合力以改善电缆安装的简易性，是人们一直关注的。

### 发明内容

[0005] 在一个实施方式中，本发明为一种组合物，以组合物的重量计，其包含如下的重量%：

[0006] (A) 45–52% 乙烯乙酸乙烯酯(EVA)，其包含以EVA重量计28–45%的衍生自乙酸乙烯酯(VA)的单元；

[0007] (B) 30–45% 炭黑，其具有

[0008] (1) 80–115毫升/100克(ml/100g)的DBP吸收值，

[0009] (2) 30–60毫克/克(mg/g)的碘吸收(I<sub>2</sub>NO)，和

[0010] (3) 0.3–0.6克/毫升(g/ml)的表观密度；

[0011] (C) 5–20% 丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)，其包含以NBR的重量计25–55%的衍生自丙烯腈(AN)的单元；

[0012] (D) 0.2–2%的酚类抗氧化剂；和

[0013] (E) 0.5–2%的有机过氧化物。

[0014] 在一个实施方式中，本发明是一种电线或电缆，其包括绝缘层和在绝缘层上并与之接触的半导体屏蔽层，该第二半导体屏蔽层由前面段落中所述的组合物制成。

- [0015] 在一个实施方式中,本发明是一种电线或电缆,其包括:
- [0016] (a) 导体;
- [0017] (b) 在所述导体上并且与所述导体接触的第一半导体屏蔽层;
- [0018] (c) 在第一半导体屏蔽层上并与其接触的绝缘层;
- [0019] (d) 在绝缘层之上并与绝缘层接触的第二半导体屏蔽层,第二半导体屏蔽层由上述组合物制成;
- [0020] (e) 在第二半导体屏蔽层上的电线屏蔽层;和
- [0021] (f) 保护套。

## 具体实施方式

- [0022] 定义

[0023] 除非有相反陈述、由上下文暗示或在所属领域中惯用,否则所有份数和百分比都按重量计,并且所有测试方法都是截至本公开的申请日的现行方法。基于美国专利实践惯例,任何所参考的专利、专利申请或公开的内容都以引用的方式整体并入(或其等效美国版本亦如此以引用的方式并入),尤其在本领域中的定义(在不会与本公开具体提供的任何定义不一致的程度上)和常识的公开方面。

[0024] 本文所公开的数值范围包括自(并且包括)下限值和上限值的所有值。对于含有明确值的范围(例如1或2;或3到5;或6;或7),任何两个明确值之间的任何子范围都被包括在内(例如1到2;2到6;5到7;3到7;5到6等)。

[0025] “DBP”和类似术语表示邻苯二甲酸二丁酯。

[0026] “电线”和类似术语是指单股导电金属,例如铜或铝,或单股光纤。

[0027] “电缆”、“电力电缆”、“传输线”和类似术语是指在保护性绝缘外套或护套内的至少一根电线或光纤。典型地,电缆是捆绑在一起的两根或更多根电线或光纤,通常在其共用的保护性绝缘外套或护套中。在护套内的单根电线或光纤可为裸露的、覆盖的或绝缘的。组合电缆可能同时包含电线和光纤二者。电缆等可以设计用于低、中、高电压应用。典型电缆设计在USP 5,246,783、6,496,629以及6,714,707中阐明。

[0028] “组合物”及类似术语意指两种或更多种组分的混合物或掺合物。

[0029] “聚合物掺合物”、“掺合物”和类似术语意指两种或更多种聚合物的混合物。此类混合物可以是或不是可混溶性的。此类混合物可以是或不是相分离的。如由透射电子光谱法、光散射、X射线散射以及本领域中已知的任何其它方法确定的,此类混合物可以含有或不含一种或多种域构造。

[0030] 术语“聚合物”(和类似术语)是通过使相同或不同类型的单体反应(即,聚合)制备的大分子化合物。“聚合物”包括均聚物和互聚物。

[0031] “互聚物”意指通过使至少两种不同的单体聚合制备的聚合物。该通用术语包括共聚物,通常用于指由两种不同单体制备的聚合物,和由两种以上不同单体制备的聚合物,例如三元共聚物、四元共聚物等。

[0032] “交联”、“固化”和类似术语是指聚合物在成形为制品之前或之后经受或暴露于诱导交联的处理,并具有小于或等于90重量%的二甲苯或十八碳烯双癸环(decalene)可提取物(即,大于或等于10重量%的凝胶含量)。

[0033] “交联聚烯烃”和类似术语包括并涵盖衍生自可交联聚乙烯均聚物或可交联乙烯共聚物如乙烯-丙烯橡胶或乙烯-丙烯-二烯橡胶的组合物。

[0034] 第二半导体屏蔽组合物

[0035] 本发明的第二半导体屏蔽层，通常且优选交联的，是由下述组合物制成。所述组合物包含或基本上由或由以下重量百分比(重量%)组分组成(以组合物重量计)：

[0036] (A) 45-52%或46-51%或47-50%的乙烯乙酸乙烯酯(EVA)，其包含以EVA重量计28-45%的衍生自乙酸乙烯酯(VA)的单元；

[0037] (B) 30-45%或32-43%或34-41%的炭黑，其具有：

[0038] (1) 80-115毫升/100克(ml/100g)的DBP吸收值，

[0039] (2) 30-60毫克/克(mg/g)的碘吸收(I<sub>2</sub>NO)，和

[0040] (3) 0.3-0.6克/毫升(g/ml)的表观密度；

[0041] (C) 5-20%或8-19%或11-18%的丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)，其包含以NBR的重量计25-55%的衍生自丙烯腈(AN)的单元；

[0042] (D) 0.2-2%或0.3-1.5%或0.4-1.0%的酚类抗氧化剂；和

[0043] (E) 0.5-2%或0.6-1.7%或0.7-1.4%的有机过氧化物。

[0044] 乙烯乙酸乙烯酯(EVA)

[0045] 乙烯乙酸乙烯酯(EVA)是一种众所周知的聚合物，可容易从市场上得到，例如可从DuPont获得的ELVAX<sup>TM</sup> EVA树脂；得自ExxonMobil的ESCORENE<sup>TM</sup> Ultra EVA树脂；和可从Arkema获得的EVATANE<sup>TM</sup> EVA树脂。在本发明实践中使用的EVA树脂的乙酸乙烯酯含量可以在很宽的范围内，但是通常最小乙酸乙烯酯含量为至少28wt%，更通常至少30wt%，甚至更通常至少31wt%。用于本发明实践中的EVA树脂的最大乙酸乙烯酯含量也可以在很宽的范围内，但通常不大于45wt%，更通常不大于42wt%，甚至更通常不大于40wt%。

[0046] 炭黑

[0047] 可用于本发明实践的炭黑具有以下性质：

[0048] (1) 80-115或85-110或90-105毫升每100克(ml/100g)的DBP吸收值，

[0049] (2) 30-60或35-55或40-50毫克/克(mg/g)的碘吸收(I<sub>2</sub>NO)，和

[0050] (3) 0.3-0.6或0.35-0.55或0.40-0.50克/毫升(g/ml)的表观密度。

[0051] 炭黑的代表性例子包括ASTM等级N550。炭黑还包括炉黑、乙炔黑、热裂炭黑、灯黑和科琴黑。通常，在成本考虑允许的范围内使用较小粒径的炭黑。在一个实施方式中，炭黑是导电炉黑。在一个实施方式中，导电碳可以选自碳纤维、碳纳米管、富勒烯、石墨和膨胀石墨片。具有上述性质的炭黑混合物也可用于本发明的实践中。

[0052] 丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)

[0053] 可硫化的丁二烯-丙烯腈共聚物(橡胶)及其制备方法在本领域中是公知的。这种共聚物在本领域中通常被称为丁腈橡胶或简称为NBR。以共聚物的总重量计，用于本发明的丁二烯-丙烯腈共聚物可以含有25-55wt%或30-50wt%或35-45wt%的丙烯腈。当然，如果需要，也可以使用具有不同重量百分数的所述丙烯腈的共聚物的混合物。

[0054] 酚类抗氧化剂

[0055] 在可剥离半导体绝缘屏蔽物的加工过程中最小化可能发生的氧化的任何酚基化合物都可用作本发明组合物中的抗氧化剂。这种抗氧化剂的实例包括但不限于位阻酚，如

2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚);四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化-肉桂酸酯)]甲烷;双[( $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-甲基羧乙基)]-硫化物;4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基-苯酚);4,4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚);4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚);2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚);和硫代二亚乙基双(3,5-二叔丁基-4-羟基)-氢化肉桂酸酯。在一个实施方式中,酚类抗氧化剂是2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)。在一个实施方式中,酚类抗氧化剂是4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)。

[0056] 有机过氧化物

[0057] 用作交联剂的合适的有机过氧化物,即自由基引发剂,包括但不限于二烷基过氧化物和二过氧缩酮引发剂。这些化合物在《化学工业大全》(Encyclopedia of Chemical Technology),第三版,第17卷,第27-90页(1982)中有描述。两种或更多种自由基引发剂的混合物也可以一起用作自由基引发剂。另外,自由基可以从剪切能、热或辐射形成。

[0058] 在二烷基过氧化物的组中,合适的自由基引发剂的非限制性实例有:过氧化二枯基、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基枯基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3、2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧)己炔-3、 $\alpha$ , $\alpha$ -二[(叔丁基过氧)-异丙基]苯、过氧化二叔戊基、1,3,5-三-[(叔丁基过氧)-异丙基]苯、1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧)丁醇、1,3-二甲基-3-(叔戊基过氧)丁醇,以及这些引发剂中两种或更多种的混合物。

[0059] 在二过氧缩酮引发剂组中,合适的自由基引发剂的非限制性实例包括:1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、4,4-二(叔戊基过氧)戊酸正丁酯、3,3-二(叔丁基过氧)丁酸乙酯、2,2-二(叔戊基过氧)丙烷、3,6,6,9,9-五甲基-3-乙氧基羰基甲基-1,2,4,5-四氧杂环壬烷、4,4-双(叔丁基过氧)戊酸正丁酯、3,3-二(叔戊基过氧)丁酸乙酯、以及两种或多种这些引发剂的混合物。

[0060] 填料和其他添加剂

[0061] 本发明的第二半导体屏蔽组合物可以是有填料的或无填料的。如果是有填料的,则存在的填料量通常不超过会导致组合物的电和/或机械性质大幅降低的量。通常地,以组合物的重量计,存在的填料量在2和80重量百分比之间,更通常在5和70重量百分比(wt%)之间。代表性填料包括高岭土、氢氧化镁、二氧化硅、碳酸钙。填料可以具有或不具有阻燃性能。在其中存在填料的本发明的一个实施方式中,填料涂覆有可以防止或阻碍填料对组合物的功能和/或组合物的固化产生干扰倾向的材料。硬脂酸是这种填料涂层的例证。

[0062] 本发明的第二半导体屏蔽组合物还可含有其它添加剂,例如UV稳定剂、粘着添加剂、光稳定剂(如位阻胺)、增塑剂(如邻苯二甲酸二辛酯或环氧化大豆油)、热稳定剂、脱模剂、增粘剂(如烃增粘剂)、蜡(如聚乙烯蜡)、加工助剂(如油,有机酸如硬脂酸,有机酸的金属盐)、着色剂或颜料,只要它们不干扰本发明的第二半导体屏蔽组合物的期望的物理或机械性能。这些添加剂以已知量和已知方式使用。

[0063] 第二半导体屏蔽组合物的制备

[0064] 本发明的第二半导体屏蔽组合物的配混可以通过本领域技术人员已知的标准方法进行。混配设备的实例是内部分批混合器,如BANBURY<sup>TM</sup>或BOLLING<sup>TM</sup>内部混合器。可替代地,可使用连续单螺杆或双螺杆混合器,如FARREL<sup>TM</sup>连续混合器、WERNER AND PFLEIDERER<sup>TM</sup>双螺杆混合器或BUSST<sup>TM</sup>捏合连续挤出机。所用混合器类型和混合器操作条件可影响组合物

的特性,如粘度、体积电阻率和/或挤出表面光滑度。

[0065] 用于包括固化剂的一步法的本发明的第二半导体屏蔽组合物的配混温度通常从组合物互聚物的最低熔融聚合物组分的熔点例如100°C至140°C,更通常地从105°C到120°C。最终组合物的各种组分可以以任何顺序添加或同时添加并相互混合,但通常首先将聚合物组分相互混合,然后将所得掺合物与组合物的任何剩余组分以及任何添加剂一起彼此配混。在两步配混过程中,中间制剂可以在100-250°C下不加固化剂进行配混,然后进行过氧化物浸泡或掺合过程。

[0066] 在一些实施方式中,添加剂作为预先混合的母料加入。这些母料通常通过将添加剂分别或一起分散到组合物的惰性塑料树脂或主要组分例如EVA和/或NBR中形成。通过熔体配混方法可方便地形成母料。

[0067] 可剥离电线或电缆

[0068] 在一个实施方式中,本发明是一种电线或电缆,其包括绝缘层和在绝缘层上并与之接触的半导体屏蔽层,半导体屏蔽层由如上所述的从其制备的第二半导体屏蔽层的组合物制成。电线或电缆可以包括一个或多个其它部件,例如一个或多个导体、一个或多个绝缘层、一个或多个电线屏蔽物、另外的半导体屏蔽物、保护套等。

[0069] 在一个实施方式中,本发明是一种电线或电缆,其包含以下或基本上由以下组成或由以下组成:

[0070] (a) 导体;

[0071] (b) 在所述导体上并且与所述导体接触的第一半导体屏蔽层;

[0072] (c) 在第一半导体屏蔽层上并与其接触的绝缘层;

[0073] (d) 在绝缘层上并与其接触的第二半导体屏蔽层,第二半导体屏蔽层由权利要求1所述的组合物制成;

[0074] (e) 在第二半导体屏蔽层上的电线屏蔽层;和

[0075] (f) 保护套。

[0076] 导体

[0077] 在一个实施方式中,本发明的电线或电缆实施方式的导体部件通常可以包括任何合适的导电材料,但是通常使用导电金属。优选地,所用的金属是铜或铝。在动力传输中,通常优选铝导体/钢筋(ACSR)电缆、铝导体/铝筋(ACAR)电缆、或铝电缆。

[0078] 在一个实施方式中,本发明的电线或电缆实施方式的导体部件是光纤束或丝。在一个实施方式中,本发明的电缆实施方式的导体部件是一个或多个金属导体和一个或多个光纤的组合。在包括多于一个导体的那些实施方式中,导体可以彼此分离或者彼此缠结例如编成股。

[0079] 第一半导体屏蔽层

[0080] 第一半导体屏蔽层在导体上方并与其接触。第一半导体屏蔽层可以具有与第二半导体屏蔽层相同或不同的组成。由于通常不希望第一半导体屏蔽层容易从导体和绝缘层剥离,或者至少不必担心会剥离,因此第一导电屏蔽层的组成通常不同于第二半导体屏蔽层的组成。在一个实施方式中,第一半导体屏蔽层的剥离力(如通过实施例中所述的程序测量)比第二半导体屏蔽层的剥离力高,通常高得多,例如如果可完全移除,高100%或更多。在一个实施方式中,制备第一半导体屏蔽层的组合物形式包含乙烯共聚物。在另一个实施

方式中,制备第一半导体屏蔽层的组合物包含交联乙烯共聚物和其它聚乙烯的掺合物。

[0081] 绝缘层

[0082] 在一个实施方式中,绝缘层的主要组分是交联聚烯烃。在一个实施方式中,绝缘层的主要组分是交联的乙烯-丙烯-二烯单体橡胶。在一个实施方式中,绝缘层的主要组分是交联的乙烯均聚物或共聚物。乙烯均聚物包括高压低密度聚乙烯(HPLDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)和高密度聚乙烯(HDPE)。乙烯共聚物包括乙烯/ $\alpha$ -烯烃(例如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等)共聚物、乙烯-丙烯和乙烯-丙烯-二烯单体橡胶等。绝缘层在第一半导体屏蔽层之上并与第一半导体屏蔽层接触。

[0083] 第二半导体屏蔽层

[0084] 第二半导体屏蔽层由如上所述的组合物制成。第二半导体屏蔽层在绝缘层上并与之接触。

[0085] 电线屏蔽层

[0086] 电线屏蔽层通常包括金属丝网或金属带。网或带可以包含提供良好导电性和柔韧性的任何金属,例如铝。电线屏蔽层位于第二半导体屏蔽层之上。在一个实施方式中,电线屏蔽层在第二半导体屏蔽层之上并与第二半导体屏蔽层接触。

[0087] 保护套

[0088] 保护套可以由任何聚合物材料制成,其为电线或电缆(最终是电线或电缆的导体)提供保护,以免元件和物理损伤。通常地,保护套也由交联聚烯烃制成。在一个实施方式中,保护套在电线屏蔽层上。在一个实施方式中,保护套在电线屏蔽层之上并与之接触。

[0089] 制造

[0090] 在本发明中使用的各种组合物的所有组分通常在将它们引入挤出装置之前混合或配混在一起,将它们从挤出装置挤出到导体上。聚合物和其它添加剂和填料可以通过本领域使用的任何技术掺合在一起,以将这些混合物混合和配混成均质物质。例如,可以在各种设备上将组分熔融,包括多辊磨机、螺杆磨机、连续混合机、配混挤出机和BANBURY<sup>TM</sup>混合机。

[0091] 把要使用的组合物的各种组分均匀混合并配混在一起之后,将它们进一步加工以制造本发明的电线和电缆。已经有众所周知的用于制造聚合物绝缘电缆和电线的技术方法,并且本发明的装置的制造通常可以通过各种挤压方法中的任何一种来实现。

[0092] 在典型的挤出方法中,将待涂覆的任选加热的导电芯体牵拉通过加热的挤出模具(通常是十字头模具),在此将熔融聚合物层(例如第一半导体屏蔽层)施加到导电芯体上。在离开模具时,带聚合物层的导电芯体通过冷却环节以进行硬化,该冷却环节通常为加长冷却浴。多个聚合物层可以通过连续的挤出步骤来施加,其中在每个步骤中添加附加层,例如绝缘层,接着是第二半导体屏蔽层等,或者可以使用适当类型的模具,将多个聚合物层同时施加。非聚合物层,例如电线屏蔽层,以常规方式在挤出机外部施加,然后使用挤出机施加任何覆盖层,例如保护套。

[0093] 实施例

[0094] 测试方法

[0095] DBP吸收-炭黑-油吸收值(OAN)的ASTM D2414-09a标准测试方法

[0096] 碘吸收-炭黑-碘吸附值的ASTM D1510-09b标准测试方法

[0097] 表观密度-粒化炭黑倾倒密度的ASTM D1513-05e1标准测试方法

[0098] 剥离力测量是在包含半导体屏蔽层和绝缘层的双层压制成型试样上进行的。首先使用上述方法制造8英寸×8英寸的半导体绝缘屏蔽(0.030英寸厚)材料和绝缘(0.125英寸厚)材料而不交联的压制成型样品来制备双层样品。接下来,将半导体绝缘屏蔽和绝缘小板放置在0.130英寸模具中与之接触并在低压(3.4MPa)下在125°C下一起压模3分钟,然后将压机升高到182°C和高压(17.2MPa)以固化12分钟。将两层小板切成五个1英寸条带。在每个1英寸条带上,使用去除条带中的绝缘屏蔽层的专用计分工具以0.5英寸距离向下朝向绝缘层制成两个平行切口。剥离力用4201型INSTRON<sup>TM</sup> Instru-Met测量,以磅/半英寸报告。

[0099] 测量热蠕变以确定固化程度。测试基于用于电力电缆绝缘材料的ICEA-T-28-562-2003方法。在150°C下的有玻璃门的烘箱中对50密耳厚的样品进行热蠕变测试,在样品底部施加0.2MPa应力。使用ASTM D 412D型拉伸棒切割每个样品得到三个测试样本。将样品拉长15分钟,测量长度增加的百分比并报告三个样本的平均值。

[0100] 热固化用于测量热蠕变伸长后的样品驰豫。测试基于用于电力电缆绝缘材料的ICEA-T-28-562-2003方法。在加热下移除负载5分钟并在室温下冷却10分钟后,获得热蠕变测试的相同样品的热固性值。

[0101] 使用Alpha Technologies Rheometer MDR 2000型装置对化合物进行移动模头流变仪(MDR)分析。测试基于ASTM D 5289,“橡胶的标准测试方法-使用无转子硫化仪的性能硫化(Standard Test Method for Rubber-Property Vulcanization Using Rotorless Cure Meters)”。MDR分析使用6克材料进行。样品在182°C下测试12分钟,在140°C下测试120分钟,在两种温度条件下均为0.5度弧形振荡。

[0102] 在INSTRON<sup>TM</sup> Instru-met型号4201的拉伸试验机上测量拉伸和伸长性能。用于拉伸和伸长的测试方法遵循ASTM D638。物理性能测试在热老化之前和之后的75密耳厚的压塑板上进行。将样品样本放置在Blue M Electric Company的OV-490A型对流烘箱中,并在136°C下加热老化7天。

[0103] 体积电阻率根据ASTM D991进行测试。在75密耳厚的交联块上进行测试。测试在室温(20-24°C)、90°C和130°C下进行。

[0104] 制剂和样品制备

[0105] 可硫化的半导体屏蔽组合物可以在各种类型的熔融混合器中制备,例如BRABENDER<sup>TM</sup>混合器、BANBURY<sup>TM</sup>混合器、辊磨机、BUSS<sup>TM</sup>共捏合机、双轴螺杆捏合挤出机以及单螺杆或双螺杆挤出机。制剂组成示于表中。本公开中的半导体绝缘屏蔽组合物在BRABENDER<sup>TM</sup>内部分批混合器中于150°C和60rpm条件下制备5分钟而得。将聚合物树脂、炭黑和其它添加剂装入碗中并混合。5分钟后移出材料以加入过氧化物。材料造粒并在玻璃罐中浸入过氧化物4小时。

[0106] 对于剥离力、电学性能和物理性能的测量,将小块在压机中压制成型并交联。样品在125°C低压下压制3分钟,然后高压下3分钟。接下来,取出样品,切成片段,重新加载,并在低压下在125°C下压制3分钟,然后将压机升高至182°C并在高压下固化12分钟。12分钟后,压机在高压下冷却至30°C。一旦达到30°C,打开压机并移除小块。

[0107] 结果

[0108] 表中给出了组合物的性质。与比较实施例不同,本发明实施例1A-1、1B-1、2A-2E和

5-7在用于中等电压电力电缆的可交联半导体绝缘屏蔽层的制造和使用中表现出期望的性能组合(在上面B4部分中示出):与市售的EPR绝缘化合物相比,粘合力通常低50%或更多;可接受的高MDR-MH和升高温度下的低热蠕变(以便于挤出后的交联);可接受的高ts1(以便于挤出过程中抗烧焦);足够低的体积电阻率(电学特性);并且在热老化之前和之后具有足够的拉伸强度和伸长物理性能。

[0109] 比较实施例1、2和5-7使用胺类抗氧化剂,与使用酚类抗氧化剂的实施例相比,产生更高的粘合力。比较实施例3和4是比较例,因为这些组合物没有达到期望的交联密度水平,即高热蠕变和低MDR。不同于分别使用酚类抗氧化剂1和2的发明实施例1A-1和1B-1,比较实施例1B-2尽管基于酚类抗氧化剂3,但未改善粘合性。本发明实施例5-7含有带不同腈橡胶的酚类抗氧化剂,并且与具有相同配方的使用胺类抗氧化剂的比较实施例5-7相比,显示出更低的粘合力。

[0110] 与使用胺类抗氧化剂的比较实施例1相比,本发明实施例1A-1表明使用酚类抗氧化剂使得半导体绝缘屏蔽物在EPR绝缘体上粘合性降低以及获得了性能上的平衡。这两个实施例用含31.5重量%VA的EVA聚合物生产。

[0111] 本发明实施例2A-2E表明与使用胺类抗氧化剂的比较实施例2-4相比,使用酚类抗氧化剂使得半导体绝缘屏蔽物在EPR绝缘体上的粘合性降低以及实现了性能上的平衡。这些实施例用含有40重量%VA的EVA聚合物生产。

[0112] 如通过比较实施例1与比较实施例2的比较以及发明实施例2D与发明实施例1A-1的比较所示,使用具有40重量%VA的EVA导致甚至更多的粘合性的降低。

组分(重量%)	比较实施例 1	比较实施例 2	比较实施例 3	比较实施例 4	实施例 2A	实施例 2B	实施例 2C	实施例 2D	实施例 2E	比较实施例 5	比较实施例 6	比较实施例 7	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 1A-1	实施例 1B-1	比较实施例 1B-2
组分 A: 33%VA-EVA(31%VA, 33MI)	52.2									52.2	52.2	52.2	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5
组分 A: 40%VA-EVA(40%VA, 3MI)		51.2	51.7	51.3	51.3	51.7	51.3	51.5	56.5									
组分 B: 炭黑	36	37	37	37	37	37	37	37	37	36	36	36	37	37	37	37	37	37
组分 C: NBR 1(33%ACN)	10	10	10	10	10	10	10	10	5							10	10	10
组分 C: NBR 2(40.5%ACN)										10			10					
组分 C: NBR 3(40%ACN)											10			10				
组分 C: NBR 4(44%ACN)												10			10			
组分 D: 脂肪抗氧化剂	0.8	0.8								0.8	0.8	0.8						
组分 D: 酚类抗氧化剂 1 (2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚))			0.3	0.7	0.7	0.3	0.7	0.5	0.5				0.5	0.5	0.5	0.5		
组分 D: 酚类抗氧化剂 2 (4,4'-硫代-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚))																0.5		
组分 D: 酚类抗氧化剂 3(季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯))																	0.5	
脂肪酸蜡	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
中间以上	99.3	99.3	99.6	99.6	99.3	99	99	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3
组分 E: 有机过氧化物	0.7	0.7	0.4	0.4	0.7	1	1	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
<b>粘合力和物理性能</b>																		
EPR 上的粘合力, 峰值 (磅/0.5 英寸)	19.0	11.2	5.4	3.6	5.5	8.4	5.4	6.2	6.9	23.9	22.5	25.1	16.9	18.9	19.5	13.8	17.6	28.8
断裂拉伸强度, psi	1859	1907	1319	1275	1614	2152	1517	1514	1454	1782	1605	1792	1532	1413	1528	1650	1467	2071
老化断裂拉伸强度, psi	2009	2053	1334	1235	1910	1936	1585	1612	1647	1701	1581	1706	1474	1495	1531	1656	1568	1904
老化伸长率, %	308	274	345	338	267	269	249	292	310	246	227	220	227	254	266	265	221	269
保留伸长率, %	209	174	211	191	164	208	209	226	278	176	210	194	149	140	138	172	143	163
<b>固化性能</b>																		
MDR-MH, in-lb (182°C, 12 分钟)	7.81	7.66	3.55	3.33	5.52	10.99	5.81	6.38	4.64	6.45	6.87	6.61	5.89	5.71	6.46	5.77	6.53	10.75
MDR-ts1, 分钟 (140°C, 2 小时)	18.49	17.40	15.60	22.25	24.68	34.07	17.28	17.40	23.81	14.29	21.85	21.45	20.5	26.07	22.63	24.68	22.5	12.73
热蠕变, %(150C, 20N)	19.31	16.37	72.79	失败	30.47	9.62	17.85	25.02	41.48	26.6	22.5	16.5	21.0	36.5	35	31.50	33.5	11.0
<b>电学性能</b>																		
体积电阻率, 23°C	58	708	11389	107137	4544	30099	36871	8620	37139	116	63	101	66	53	70	1400	86	38
体积电阻率, 90°C	49	537	4179	8533	2662	5534	8970	3810	8590	251	166	169	163	209	236	984	243	79
体积电阻率, 130°C	449	1226	3315	5633	896	3245	977	2391	12969	271	96	99	164	125	147	348	150	66

[0113]

[0114]