

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780049840.5

[51] Int. Cl.

C08K 3/04 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

H01B 1/20 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 11 月 11 日

[11] 公开号 CN 101578329A

[22] 申请日 2007. 11. 29

[21] 申请号 200780049840.5

[30] 优先权

[32] 2006. 12. 20 [33] US [31] 11/613,771

[86] 国际申请 PCT/US2007/085832 2007. 11. 29

[87] 国际公布 WO2008/079585 英 2008. 7. 3

[85] 进入国家阶段日期 2009. 7. 14

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 韩瑞濬 斯科特·H·沃瑟曼

迈克·S·帕克特

戴维·F·博洛斯基

罗伯特·C·西斯林斯基

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 吴培善

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于电线和电缆制备的半导体聚合物组合物

[57] 摘要

包含聚烯烃聚合物和膨胀石墨的组合物在宽的温度范围内显示均一的电导率。 在一种实施方案中, 该聚烯烃聚合物为聚丙烯或聚乙烯均聚物或聚丙烯或聚乙烯共聚物。 该组合物提供均一的电导率而且可以作为用于中高压电缆组分的导电配制剂使用。

1. 包含聚烯烃聚合物和膨胀石墨的组合物。
2. 权利要求 1 的组合物, 其中聚烯烃聚合物是聚丙烯均聚物或聚乙烯均聚物。
3. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚烯烃聚合物是聚丙烯共聚物, 它包含至少约 50 mol%来源于丙烯的单元和余量的来源于至少一种包含至多约 20 个碳原子的 α -烯烃的单元。
4. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚烯烃聚合物是聚乙烯共聚物, 它包含至少约 50 mol%来源于乙烯的单元和余量的来源于至少一种包含至多 20 个碳原子的 α -烯烃的单元。
5. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚烯烃聚合物具有约 0.1-约 50 g/10 min 的熔体指数。
6. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚烯烃聚合物是线形低密度聚乙烯。
7. 权利要求 1 的组合物, 其中所述膨胀石墨的 BET 表面积为至少 40 m²/g。
8. 权利要求 1 的组合物, 其中所述膨胀石墨占所述组合物总重量的约 0.1-35%。
9. 权利要求 1 的组合物, 其中所述组合物在 15-160°C 的温度范围内提供均一的电导率。
10. 包含半导体屏蔽层的电力电缆, 其中所述屏蔽层包含聚烯烃聚合物和膨胀石墨。
11. 权利要求 10 的电力电缆, 其中所述聚烯烃聚合物是聚丙烯均聚物或聚乙烯均聚物。
12. 权利要求 10 的电力电缆, 其中所述聚烯烃聚合物是聚丙烯共聚物, 它包含至少约 50 mol%来源于丙烯的单元和余量的来源于至少一种包含至多约 20 个碳原子的 α -烯烃的单元。
13. 权利要求 10 的电力电缆, 其中所述聚烯烃聚合物是聚乙烯共聚物, 它包含至少约 50 mol%来源于乙烯的单元和余量的来源于至少一种包含至多 20 个碳原子的 α -烯烃的单元。
14. 权利要求 10 的电力电缆, 其中所述膨胀石墨的 BET 表面积为至少

250 m²/g。

15. 权利要求 10 的电力电缆，其中所述膨胀石墨占所述组合物总重量的约 1-15%。

16. 权利要求 10 的电力电缆，其中所述半导体屏蔽层在 15-160°C 的温度范围内提供均一的电导率。

17. 一种半导体组合物，其包含(i)聚烯烃聚合物和(ii)按所述组合物的重量计约 1-约 15 wt%、BET 表面积大于 250 m²/g 的膨胀石墨。

18. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚烯烃聚合物包含乙烯和至少一种 4-约 20 个碳原子的不饱和酯，以及所述酯的存在量为约 10-约 60 wt%。

19. 权利要求 1 的组合物，其除了所述膨胀石墨以外还包含导电填料。

20. 权利要求 19 的组合物，其中所述额外的导电填料为炭黑、碳纳米管、碳纤维、富勒烯和导电聚合物中的至少一种。

用于电线和电缆制备的半导体聚合物组合物

发明领域

本发明涉及包含聚烯烃聚合物和膨胀石墨(expanded graphite)的半导体组合物。一方面,本发明涉及电缆和电线。另一方面,本发明涉及包含绝缘层的电力电缆,在另一方面,本发明涉及其中该绝缘层含有包含聚烯烃聚合物和膨胀石墨的组合物的电力电缆。

背景技术

通常的绝缘电力电缆一般在若干聚合物材料层所包围的电缆芯中包含一种或多种高电位导体,所述聚合物材料层包括第一半导体屏蔽层(导体或绞合线屏蔽(strand shield)、绝缘层(通常是不导电层)、第二半导体屏蔽层(绝缘屏蔽)、用作接地相的金属线或带屏蔽、以及护套(可以是或可以不是半导体性的)。这种结构内的其它层例如不透湿气的材料往往包括在内。

实现导电性的常见方法是通过在聚合物配制剂中使用导电炭黑。通常,半导体聚合物配制剂中的炭黑用量为30-40重量百分比(wt%)。当用 Insulated Cables Engineers Association (ICEA)规格 S-66-524 (1982)中所述的方法对接通的电力电缆结构测量时,这些半导体化合物的体积电阻率一般为 10^{-10} 欧姆-厘米(ohm-cm)。诸如这些的聚烯烃配制剂公开于 USP 4,286,023、4,612,139 和 5,556,697 以及欧洲专利 0 420 271 中。然而,高的炭黑用量导致高粘度和不良清洁度。期望较低的炭黑用量以改善半导体屏蔽的挤出加工性同时保持高的电导率。

因此,仍然需要可用于半导体聚合物组合物制备中的聚合物组合物,其在比常规导电炭黑更低的填料用量下显示出更高的电导率。

发明概述

一种实施方案中,本发明涉及包含聚烯烃聚合物和膨胀石墨(也称为纳米石墨)的半导体组合物。这些半导体组合物在宽的温度范围内提供均

一的电导率；优选在 15-160°C 保持均一电导率。

在另一实施方案中，所述组合物的膨胀石墨占全部配制剂的百分比包括但不限于约 0.1-约 35wt%，优选约 1-约 15wt%。在另一实施方案中，膨胀石墨的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积大于 40 平方米/克(m^2/g)。

在另一实施方案中，本发明涉及包含半导体屏蔽层的电力电缆，其中该屏蔽层包含聚烯烃聚合物和膨胀石墨组合物。

在另一实施方案中，本发明为半导体组合物，其包含(i)聚烯烃聚合物，和(ii)按组合物的重量计约 1-约 15wt%的 BET 表面积大于 40 m^2/g 的膨胀石墨。该半导体组合物提供均一的电导率。

附图简要说明

附图为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中 5 wt%含量的 1000 m^2/g 膨胀石墨的显微照片。

优选实施方案的描述

“电缆”、“电力电缆”和类似术语是指在保护套或外皮内的至少一根金属线或光纤。通常，电缆是捆在一起的两根或多根金属线或光纤，其通常处于共用的保护套或外皮中。该套内的单根金属线或光纤可以是裸露的、涂覆的或绝缘的。组合电缆可以包含电线和光纤二者。电缆等可以设计用于低压、中压和高压应用。典型的电缆设计在 USP 5,246,783、6,496,629 和 6,714,707 中得到说明。

“聚合物”是指通过聚合单体制成的聚合化合物，无论该单体是相同还是不同种类的。通用术语聚合物因此包含通常用于指仅由一种单体制成的聚合物的术语均聚物、以及如下定义的术语共聚物。

“共聚物”是指通过聚合至少两个不同种类的单体制成的聚合物。该通用术语包括通常用于指由两种不同种类的单体制成的聚合物，以及由多于两种的不同种类的单体所制成的聚合物、例如三元共聚物、四元共聚物等。

“共混物”、“聚合物共混物”和类似术语是指两种或更多种聚合物的共混物。这样的共混物可以是或可以不是可溶混的。这样的共混物可以是或可以不是相分离的。这样的共混物可以含有或可以不含一种或多种畴结构，如同由透射电子光谱法、光散射、x 射线散射和本领域已知的任何其它方法

测定的那样。

“膨胀石墨”、“纳米石墨”和类似术语是指如通过 x 射线衍射图证实的那样没有任何显著顺序的石墨。膨胀石墨已经得到处理以增大构成石墨结构的单个层之间的平面间距离。

在一种实施方案中，本发明涉及包含聚烯烃聚合物、或含有聚烯烃聚合物的共混物、以及膨胀石墨的组合物。在另一实施方案中，本发明涉及包含聚烯烃聚合物或其共混物以及按全部配制剂的总重量计约 0.1-约 35wt% 的膨胀纳米石墨的组合物，优选该膨胀纳米石墨占全部配制剂的约 1-15wt%。在另一实施方案中，膨胀石墨可以进一步包含聚合物基质的纳米或微米或更大尺寸的聚集体。在另一实施方案中，所述组合物的膨胀石墨的 BET 表面积大于 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 。在另一实施方案中，纳米石墨可以含有官能团，其包括但不限于羟基、羧基、胺、环氧化物、硅烷、烷基和乙烯基以及能够提高与聚合物基质的相容的任何其它基团。

膨胀石墨的 BET 表面积通常为至少 10、更通常至少 40、优选至少 250、和更优选至少 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 。膨胀石墨的表面积上限原则上可以高达约 $2700 \text{ m}^2/\text{g}$ ，它接近完全膨胀石墨的理论表面。然而，膨胀石墨通常的最大表面积为 1500、更通常为 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

就本发明而言，可以用氦气中 30% 氮气以 0.3 的 P/Po 比率进行 BET 表面积测量。许多市售装置中的任一种可以用于进行该测量，包括但不限于 Micromeritics TRISTAR 3000 装置和 Quantachrome Monosorb 装置。进行测量之前将试样适当地脱气。合适条件包括 200°C 的温度和常压。

聚烯烃聚合物可以包含熔体指数(MI, I_2)为约 0.1-约 50 克/10 分钟(g/10min)和密度为 0.85-0.95 克/立方厘米(g/cc)的至少一种树脂或其共混物。典型的聚烯烃包括高压低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线形低密度聚乙烯、金属茂线形低密度聚乙烯和几何限定催化剂(CGC)乙烯聚合物。通过 ASTM D-792 的规程测量密度和通过 ASTM D-1238 ($190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$)测量熔体指数。

在另一实施方案中，聚烯烃聚合物包括但不限于乙烯与不饱和酯的共聚物，其中酯含量为按共聚物的重量计至少约 5 wt%。酯含量往往高达 80 wt%，在这些含量下，主要单体是酯。

在另一实施方案中，酯含量的范围是约 10-约 40 wt%。该重量百分比按共聚物的总重量计。不饱和酯的实例为乙烯基酯以及丙烯酸酯和甲基丙

烯酸酯。乙烯/不饱和酯共聚物通常经由常规的高压工艺制成。共聚物可以具有约 0.900-0.990 g/cc 的密度。在另一实施方案中,共聚物具有 0.920-0.950 g/cc 的密度。共聚物还可以具有约 1-约 100 g/10 min 的熔体指数。在另一实施方案中,共聚物可以具有约 5-约 50 g/10 min 的熔体指数。

所述酯可以具有 4-约 20 个碳原子,优选 4-约 7 个碳原子。乙烯基酯的实例为:乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯和 2-乙基己酸乙烯酯。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的实例为:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸肉豆蔻酯、甲基丙烯酸棕榈酯、甲基丙烯酸硬脂酯、3-甲基丙烯酰氧基-丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸四氢糠基酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸 2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、异辛基甲基丙烯酸酯(isooctylmethacrylate)、甲基丙烯酸异辛酯(isooctyl methacrylate)和甲基丙烯酸油基酯。优选丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸正丁酯或叔丁酯。在丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的情况下,烷基可以具有 1-约 8 个碳原子,优选具有 1-4 个碳原子。该烷基可以被氧基烷基三烷氧基硅烷取代。

聚烯烃聚合物的其它实例为:聚丙烯;聚丙烯共聚物;聚丁烯;聚丁烯共聚物;高度短链支化的 α -烯烃与少于约 50 mol%至约 0 mol%的乙烯共聚单体的共聚物;聚异戊二烯;聚丁二烯;EPR(乙烯与丙烯共聚);EPDM(乙烯与丙烯和诸如己二烯、二环戊二烯或亚乙基降冰片烯之类的二烯共聚);乙烯和具有 3-20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物例如乙烯/辛烯共聚物;乙烯、 α -烯烃和二烯(优选非共轭二烯)的三元共聚物;乙烯、 α -烯烃和不饱和酯的三元共聚物;乙烯和乙烯基三烷氧基硅烷的共聚物;乙烯、乙烯基三烷氧基硅烷和不饱和酯的三元共聚物;或乙烯与丙烯腈或马来酸酯中的一种或多种的共聚物。在本发明的另一实施方案中,聚烯烃聚合物是乙烯丙烯酸乙酯。

在另一实施方案中,聚烯烃聚合物可以是均聚物或一种或多种来源于如下物质的单元的共聚物:丙烯和至多约 50、优选至多约 30 和更优选至多约 20 mol%乙烯和/或一种或多种具有至多约 20、优选至多 12 和更优选至多

8个碳原子的其它 α -烯烃。共聚物的话，它可以是无规、嵌段或接枝共聚物。聚丙烯的分子量用按照 ASTM D-1238，条件 230°C/2.16kg (过去称为“条件(L)”，也称为 I₂)的熔体流动测量方便地指示。熔体流动速率与聚合物的分子量成反比。因此，分子量越高，熔体流动速率越低，虽然该关系不是线性的。可用于本发明实施的聚丙烯的熔体流动速率一般为约 0.1-40，更优选约 1-40。可用于本发明实施的示例性的聚丙烯包括出自 The Dow Chemical Company 的 VERSIFY®聚合物，和出自 ExxonMobil Chemical Company 的 VISTAMAXX®聚合物。各种聚丙烯聚合物的完整论述在 *Modern Plastics Encyclopedia/89*, mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 86-92 中。

在一种实施方案中，在气相中制备聚烯烃聚合物。在另一实施方案中，可以在溶液或淤浆中通过常规技术在液相中制备聚烯烃聚合物。在另一实施方案中，可以通过高压或低压工艺制备聚烯烃聚合物。低压工艺通常在低于 7 兆帕(MPa)的压力下进行而高压工艺通常在高于 100 MPa 的压力下进行。

各种催化剂体系可以用于制备本发明实施中所用的聚烯烃聚合物，这些体系包括但不限于镁/钛基催化剂体系，其示例可以是 USP 4,302,565 中所述的催化剂体系；诸如 USP 4,508,842、5,332,793、5,342,907 和 5,410,003 中所述那些的钒基催化剂体系，诸如 USP 4,101,445 中所述的铬基催化剂体系，诸如 USP 4,937,299 和 5,317,036 中所述的金属茂催化剂体系，或者其它过渡金属催化剂体系。这些催化剂体系中的许多经常称为齐格勒-纳塔催化剂体系。用诸如金属茂催化剂或几何限定催化剂的单位点催化剂制成的聚烯烃聚合物通常具有小于约 95、优选小于约 90、更优选小于约 85、甚至更优选小于约 80 和再优选小于约 75°C 的熔点。

在另一实施方案中，对于用多位点催化剂例如齐格勒-纳塔和菲利普催化剂制成的聚烯烃聚合物，熔点通常小于约 125、优选小于约 120、更优选小于约 115°C 和甚至更优选小于约 110°C。通过差示扫描量热法(DSC)测定熔点，如同例如在 USP 5,783,638 中所述那样。

在另一实施方案中，可以使用作为二氧化硅-氧化铝载体上的铬或钼的催化剂体系制备聚烯烃聚合物。典型的原位聚合物共混物以及工艺和催化剂体系描述于 USP 5,371,145 和 5,405,901 中。常规的高压工艺描述于 *Introduction to Polymer Chemistry*, Stille, Wiley and Sons, New York, 1962,

pages 149-151。

在另一实施方案中，聚烯烃聚合物包含聚丙烯和弹性体的共混物，其中该弹性体为密度小于约 0.90、优选小于约 0.89、更优选小于约 0.885、甚至更优选小于约 0.88 和还更优选小于约 0.875 g/cc 的聚烯烃共聚物。该弹性体聚烯烃共聚物通常具有大于约 0.85、和更优选大于约 0.86 g/cc 的密度。低密度弹性体聚烯烃共聚物的特征一般是无定形的、柔软的而且具有良好的光学性能，例如对可见光和 UV 光的高透射性和低雾度。

虽然任何的弹性体聚烯烃共聚物可以用于本发明实施中，但是优选的弹性体聚烯烃共聚物用诸如金属茂催化剂或几何限定催化剂的单位点催化剂制成，通常具有小于约 95°C、优选小于约 90°C、更优选小于约 85°C、甚至更优选小于约 80°C 和再优选小于约 75°C 的熔点。

可用于本发明实施的弹性体聚烯烃共聚物包括乙烯/ α -烯烃互聚物，其 α -烯烃含量为按互聚物的重量计约 15、优选至少约 20 和更优选至少约 25 wt%。这些互聚物通常具有按互聚物的重量计小于约 50、优选小于约 45、更优选小于约 40 和甚至更优选小于约 35 wt% 的 α -烯烃含量。通过 ^{13}C 核磁共振(NMR)光谱法用 Randall (*Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2&3))中所述的方法测定 α -烯烃含量。通常，互聚物的 α -烯烃含量越大，该互聚物密度越低和更加无定形，这表现为保护绝缘层的期望的物理和化学性能。

所述 α -烯烃优选为 C_{3-20} 线形、支化或环状的 α -烯烃。术语互聚物是指由至少两种单体制成的聚合物。它包括例如共聚物、三元共聚物和四元共聚物。 C_{3-20} α -烯烃的实例包括丙烯、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、1-十六碳烯和 1-十八碳烯。该 α -烯烃也可以含有诸如环己烷或环戊烷的环状结构，产生诸如 3-环己基-1-丙烯(烯丙基环己烷)和乙烯基环己烷的 α -烯烃。尽管在术语的传统意义上不是 α -烯烃，但是就本发明而言，诸如降冰片烯和相关的烯烃、特别是 5-亚乙基-2-降冰片烯的某些环状烯烃为 α -烯烃，而且可以代替上述 α -烯烃中的一些或全部使用。类似地，就本发明而言苯乙烯及其相关烯烃(例如 α -甲基苯乙烯等)为 α -烯烃。示例性的聚烯烃聚合物包括乙烯/丙烯、乙烯/丁烯、乙烯/1-己烯、乙烯/1-辛烯、乙烯/苯乙烯等。示例性的三元共聚物包括乙烯/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)和乙烯/丁烯/苯乙烯。该共聚物可以是无规或嵌段共聚物。

可用于本发明实施的弹性体聚烯烃共聚物具有小于约-20、优选小于约-40、更优选小于约-50和甚至更优选小于约-60°C的T_g，如通过差示扫描量热法(DSC)用ASTM D-3418-03的规程测定的那样。此外，用于本发明实施的弹性体聚烯烃共聚物通常还具有小于约100、优选小于约75、更优选小于约50和甚至更优选小于约35 g/10 min的熔体指数。通常的最小MI为约1，更通常为约5。

可用于本发明的弹性体烯烃互聚物更具体的实例包括极低密度聚乙烯(VLDPE)(例如The Dow Chemical Company制造的FLEXOMER®乙烯/1-己烯聚乙烯)，均匀支化的、线形的乙烯/ α -烯烃共聚物(例如Mitsui Petrochemicals Company Limited的TAFMER®和Exxon Chemical Company的EXACT®)，和均匀支化的、基本上线形的乙烯/ α -烯烃共聚物(例如出自The Dow Chemical Company的AFFINITY®和ENGAGE®聚乙烯)。更优选的弹性体聚烯烃共聚物为均匀支化的线形和基本上线形的乙烯共聚物。尤其优选基本上线形的乙烯共聚物，其更全面地描述于USP 5,272,236、5,278,272和5,986,028中。

本发明的组合物还包含膨胀纳米石墨。剥离石墨(Exfoliated graphite)是膨胀石墨的一种形式，其中通过用或不用诸如聚合物或聚合物组分的试剂一起加热而使单个片晶分离。膨胀纳米石墨可以与一种或多种导电填料混合，例如炭黑、碳纳米管、碳纤维、富勒烯、导电聚合物诸如聚乙炔、聚对苯撑、聚吡咯、聚噻吩和聚苯胺。膨胀石墨通常占组合物总重量的约0.1-35、更通常约1-15和甚至更通常约1-10%。

一种用于形成可膨胀石墨颗粒的常规方法描述于USP 3,404,061中。原料是经过处理至最低纯度水平为99.9% LOI(灼烧减量)的天然石墨薄片，石墨的粒度为约-20目至+60目，优选30目-70目(200-600微米)。天然片状石墨可以从Chicago, IL的Superior Graphite Co.获得，为2901等级石墨。然而，本领域技术人员将会理解原料的最低纯度水平取决于由该方法产生的分层剥离石墨产物的最终用途。

通过将石墨薄片分散在含有氧化剂和氧化混合物的溶液中而使石墨薄片插层(intercalate)，该氧化混合物包括但不限于硝酸和硫酸的混合物，含有硝酸、氯酸钾、铬酸、高锰酸钾、铬酸钾、重铬酸钾、高氯酸等的溶液，或包含但不限于浓硝酸和氯酸盐、铬酸和磷酸、硫酸和硝酸的混合物，或

者有机强酸例如三氟乙酸和可溶于该有机酸的强氧化剂的混合物。在将石墨薄片插层之后，从中沥出过量的溶液。沥干之后石墨薄片上保留的插层溶液的量通常为每 100 重量份石墨薄片大于 100 重量份溶液(pph)和更通常为约 100-150 pph。

在一种实施方案中，插层剂(intercalant)是硫酸、或硫酸和磷酸、以及氧化剂的溶液，该氧化剂例如是硝酸、高氯酸、铬酸、高锰酸钾、碘酸或高碘酸等。在另一实施方案中，插层剂可以含有金属卤化物例如氯化铁、以及与硫酸混合的氯化铁、或者卤素，例如为溴和硫酸的溶液的溴或有机溶剂中的溴。

在另一实施方案中，用插层剂处理过的石墨薄片颗粒通过混合与有机还原剂接触，该有机还原剂包括但不限于在 25-110°C 的温度下对氧化插层溶液的表面膜呈反应性的醇类、糖类、醛类和酯类。合适的具体有机试剂包括但不限于下列物质：十六烷醇、十八烷醇、1-辛醇、2-辛醇、癸醇、1,10-癸二醇、癸醛、1-丙醇、1,3-丙二醇、乙二醇、右旋糖、乳糖、蔗糖、马铃薯淀粉、乙二醇单硬脂酸酯、二甘醇二苯甲酸酯、丙二醇单硬脂酸酯、和甘油单硬脂酸酯。有机还原剂的量适宜地为按石墨薄片颗粒的重量计约 0.75-4 wt%。

在插层剂涂布的插层石墨薄片与有机还原剂混合之后，将共混物暴露于 25-110°C 的温度下以促进还原剂与插层剂涂层之间的反应。加热期是约 20 小时至半小时，其中对于上述范围内越高的温度，加热期越短。插层之后的挥发物含量优选为约 12-22 wt%。插层石墨的一种实例为 Danbury, Conn. 的 UCAR Carbon Company 的 GRAFGUARD 酸处理化学片状石墨，它是用硫酸和硝酸插层的天然石墨。

在暴露于高温(通常为 600-1200°C)后，插层石墨颗粒在尺寸上以 Z 形(accordion-like)方式在 c 方向上、即垂直于石墨晶体平面的方向上膨胀高达其最初体积的 80-1000 倍或更大。此加热可以通过许多方法实现，包括但不限于用火焰、通过将插层石墨放在热表面上、通过使用红外加热元件、通过感应加热等直接加热插层石墨。

在另一实施方案中，微波能或 RF 感应加热提供制备膨胀石墨纳米薄片、石墨纳米片或石墨纳米颗粒的方法。该微波或 RF 方法可用于大规模生产中而且会是成本合算的。可以通过施加 RF 或微波能使化学插层的石墨薄

片膨胀。通常，加热 3-5 分钟除去膨胀化学物质，但是该加热期间将尤其取决于该化学物质。石墨迅速吸收 RF 或微波能而不受对流和传导传热机理的限制。插层剂加热超过沸点并使石墨膨胀至多倍于其最初体积。通过使用具有传送装置的市售感应或微波系统可以连续进行该工艺。

在另一实施方案中，可以将宽范围内的微波炉、射频(感应加热)或微波频率能量用于膨胀。在另一实施方案中，可以将在 2.45 千兆赫(GHz)下运行的商业微波炉用于膨胀。通过使用具有传送装置的市售微波系统可以连续进行该工艺。膨胀之后，用或不用粘结剂树脂，将石墨材料压延，从而形成挠性石墨片。可以将所得的片切成各种尺寸和形状。

在另一实施方案中，RF 或微波膨胀与合适的研磨技术、例如行星式球磨(和振动球磨)的组合可以用于有效地制造具有高长径比的纳米片晶石墨薄片。为制造合适的石墨薄片的微波或 RF 膨胀和晶体石墨的粉碎使得更有效地控制石墨薄片的尺寸分布成为可能。通过结合适当的表面处理，该工艺提供制造表面处理过的膨胀石墨的经济方法。

在另一实施方案中，例如通过球磨、机械研磨、气流研磨(air milling)或超声波粉碎膨胀石墨以制造具有高长径比的石墨薄片(片晶)。市售的可膨胀石墨薄片产品可得自 UCAR Carbon Company Inc (Danbury, CT)。另一种市售的可膨胀石墨薄片(Nord-Min®系列可膨胀石墨)可得自 Nyacol, Inc. (Ashland, MA)。对于 Nord-Min 系列，可膨胀石墨具有下列特性：92-99%纯度；6.0-7.5 的 pH 值；+32 目至-200 目的粒度；至多 350 ml/g 的膨胀体积；至多 95 mm 的膨胀强度；以及 150-300°C 的起始膨胀温度。

在另一实施方案中，包含聚烯烃聚合物和膨胀石墨的本发明组合物还可以包含常规添加剂，它们包括但不限于抗氧化剂、固化剂、交联助剂、促进剂(boosters)和阻滞剂、加工助剂、填料、偶联剂、紫外线吸收剂或稳定剂、抗静电剂、成核剂、滑爽剂、增塑剂、润滑剂、粘度控制剂、增粘剂、防粘连剂、表面活性剂、增量油、酸清除剂、和金属钝化剂。添加剂的用量可以是按组合物的重量计小于约 0.01 到大于约 10 wt%。

抗氧化剂的实例如下，但不限于此：受阻酚类例如四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷，双[(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-甲基羧基乙基)]硫化物，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)氯化肉桂酸酯;亚磷酸酯和亚膦酸酯例如亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯和亚膦酸二叔丁基苯基酯;硫代化合物(thio compound)例如二月桂基硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基硫代二丙酸酯和二硬脂基硫代二丙酸酯;各种硅氧烷;聚合 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉、*n,n'*-双(1,4-二甲基苯基-对-亚苯基二胺)、烷基化的二苯胺、4,4'-双(α,α -二甲基苄基)二苯胺、二苯基-对-亚苯基二胺、混合二芳基-对-亚苯基二胺和其它受阻胺抗降解剂或稳定剂。抗氧化剂的用量可以是按组合物的重量计约 0.1-约 5 wt%。

固化剂的实例如下:二枯基过氧化物;双(α -叔丁基过氧异丙基)苯;异丙基枯基叔丁基过氧化物;叔丁基枯基过氧化物;二叔丁基过氧化物;2,5-双(叔丁基过氧)2,5-二甲基己烷;2,5-双(叔丁基过氧)2,5-二甲基己炔-3;1,1-双(叔丁基过氧)3,3,5-三甲基环己烷;异丙基枯基枯基过氧化物;二(异丙基枯基)过氧化物;或其混合物。过氧化物固化剂的用量可以是按组合物的重量计约 0.1-5 wt%。可以使用各种其它已知的固化助剂、促进剂和阻滞剂,例如三烯丙基异氰脲酸酯、乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯、 α 甲基苯乙烯二聚物、和 USP 5,346,961 和 4,018,852 中所述的其它助剂。

加工助剂的实例包括但不限于羧酸金属盐例如硬脂酸锌或硬脂酸钙;脂肪酸例如硬脂酸、油酸或芥酸;脂肪酰胺例如硬脂酰胺、油酰胺、芥酰胺、或 *n,n'*-亚乙基双硬脂酰胺;聚乙烯蜡;氧化聚乙烯蜡;氧化乙烯聚合物;氧化乙烯和氧化丙烯的共聚物;植物蜡;石油蜡;非离子表面活性剂;和聚硅氧烷。加工助剂的用量可以是按组合物的重量计约 0.05-约 5 wt%。

填料的实例包括但不限于粘土、沉淀二氧化硅和硅酸盐、煅制二氧化硅、碳酸钙、矿物粉和算术平均粒度大于 15 纳米的炭黑。填料的用量可以是按组合物的重量计小于约 0.01 至大于约 50 wt%。

可以通过本领域技术人员已知的标准方法实现半导体材料的混配。混配设备的实例为密炼机,例如 Banbury™或 Bolling™密炼机。或者,可以使用连续的单螺杆或双螺杆混合机,例如 Farrel™连续混合机、Werner and Pfleiderer™双螺杆混合机、或 Buss™捏合连续挤出机。所用混合机的种类、以及混合机的运行条件将会影响半导体材料的性能例如粘度、体积电阻率和挤出表面光滑度。

可以在多种挤出机:例如单螺杆或双螺杆型的挤出机中制备含有聚烯烃聚合物和膨胀石墨的半导体组合物的电缆。常规挤出机的描述可以在

USP 4,857,600 中找到。共挤出的实例和为此的挤出机可以在 USP 5,575,965 中找到。典型的挤出机具有在其上游端的料斗和在其下游端的模头。料斗插入(feed into)含有螺杆的机筒中。在下游端, 螺杆末端与模头之间是滤网组合和多孔板(breaker plate)。挤出机的螺杆部分认为分成三段, 进料段、压缩段和计量段, 以及两个区, 后加热区和前加热区, 这些段和区从上游延伸到下游。在替代方案中, 可以存在沿着轴从上游延伸到下游的多个加热区(多于两个)。如果它具有多于一个机筒, 则这些机筒串联。每个机筒的长径比为约 15:1-约 30:1。在其中于挤出之后交联聚合物绝缘层的线缆涂布中, 电缆往往立即进入挤出模头下游的加热硫化区中。该加热固化区可以保持在约 200-约 350°C, 优选约 170-约 250°C。可以通过加压蒸汽、或感应加热的加压氮气加热该加热区。

下列实施例进一步说明本发明。

具体实施方式

实施例 1:

用 Brabender 混合罐在 130°C 以 20 rpm 历时 5 分钟制备组合物。将具有 20 wt%来自 TIMCAL Graphite and Carbon 的纳米石墨的乙烯-丙烯酸乙酯(EEA)共聚物母料用于制备另外三种组合物。第一种组合物(称为 12 wt%纳米石墨组合物)包含 39% 的 20 MI EEA 共聚物、60%具有 20 wt%纳米石墨的 EEA 共聚物和 1%聚合二氢化三甲基喹啉。该 12 wt%纳米石墨组合物在整个配制剂中包含 12 wt%纳米石墨。第二种组合物(称为 16 wt%纳米石墨组合物)包含 19%的 20 MI EEA 共聚物、80%具有 20 wt%纳米石墨的 EEA 共聚物和 1%聚合二氢化三甲基喹啉。该 16 wt%纳米石墨组合物在整个配制剂中包含 16 wt%纳米石墨。第三种组合物(称为 38 wt%炭黑组合物)包含 61% EEA 共聚物(20MI)、38%来自 Denka Corporation 的 Denka 乙炔黑和 1%聚合二氢化三甲基喹啉。

将 12 wt%纳米石墨组合物与二枯基过氧化物混合以便最终配制剂为 98.2%的 12 wt%纳米石墨组合物和 1.8%二枯基过氧化物。将 16 wt%纳米石墨组合物与二枯基过氧化物混合以便最终配制剂为 98.2%的 16 wt%纳米石墨组合物和 1.8%二枯基过氧化物。将 38 wt%炭黑组合物与二枯基过氧化物混合以便最终配制剂为 98.7%的 38 wt%炭黑组合物和 1.3%二枯基过氧化物。组合物配方概括于表 1 中。

表 1 所测试的导电组合物的概述

	12 wt% 纳米 石墨组合物	16 wt% 纳米石 墨组合物	38 wt% 炭 黑
EEA 共聚物 (20MI)	39	19	61
具有 20 wt% 纳米石墨的 EEA 共聚物	60	80	0
聚合三氧化二甲基喹啉	1	1	1
Denka 乙炔黑	0	0	38
总的中间产物	100	100	100
中间产物	98.2	98.2	98.7
二枯基过氧化物	1.8	1.8	1.3

通过压缩模塑由半导体配制剂制成单片(single plaque)。在压缩模塑之前,将该配制剂在双辊塑炼机上熔融。需要交联的话加入有机过氧化物。压缩模塑的第一步是在 120°C 以 2000 psi 压力常规压制 5 分钟,接着以 25 吨压力压制 5 分钟,然后冷却该片。压缩模塑的第二步是在 185°C 以 25 吨的压力交联 25 分钟,接着再次冷却。所述片的尺寸如下:总长度 4 英寸,宽 1 英寸,厚 125 mil。在距离该片两端 1 英寸处施涂银粉漆以便提供与欧姆计电极的更好接触。银粉漆线之间的距离为 2 英寸(L)。用欧姆计在给定温度下于对流烘箱中测量电阻 R。体积电阻率由以下方程式计算:

$$\text{体积电阻率} = \frac{R \times W \times T}{L}$$

每种半导体配制剂测试两个试样。在室温(23°C)至 150°C 的温度范围内测量体积电阻率。每种组合物在各温度下测得的电阻率概括于表 2 中。

表 2 纳米石墨聚烯烃组合物的体积电阻率

温度 (°C)	12 wt% 纳米 石墨组合物 (ohm-cm)	16 wt% 纳米石 墨组合物 (ohm-cm)	38 wt% 炭 黑 (ohm-cm)
23	254	30	671
30	251	30	680
50	253	30	1047
70	246	30	2174
90	231	29	11639
110	201	26	34789
130	152	21	19669
150	127	19	6949

所述纳米石墨组合物在宽的温度范围内显示出均一的导电行为。具有聚烯烃聚合物和纳米石墨的组合物在与常规炭黑用量相比更低的填料用量下显示出更高的电导率。38 wt%炭黑组合物显示出强的正温度系数效应(运行温度下的体积电阻率/室温下的体积电阻率之比)。

所述聚烯烃聚合物和纳米石墨组合物在保持电导率的同时有效降低用量。此外,具有聚烯烃聚合物和膨胀纳米石墨的组合物由于半导体屏蔽组合物中较低的填料用量以及在宽的温度范围内的均一电导率而改善挤出加工性。具有聚烯烃聚合物和纳米石墨的组合物可用于电线和电缆应用。该组合物提供均一的电导率而且可以用作中高压电缆组分的导电配制剂。

实施例 2:

用 Staudenmaier 法制成 BET 表面积为 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的膨胀石墨。小心地,在加入有 100ml 甲苯溶剂的 250 ml 广口瓶中称入 0.1 g 这种高度膨胀的石墨。然后将该溶剂混合物在水浴中超声处理 20 小时从而将膨胀石墨虫状物(worms)破碎成片晶。在单独的烧瓶中,在 100°C 加热板上边搅拌边将 1.9 g 乙烯乙酸乙烯酯共聚物溶解在另外 100 ml 甲苯中。树脂完全溶解之后,将溶液加入到超声处理过的石墨液中并在 80°C 再超声处理 20 分钟。然后使溶液冷却并通过旋转蒸发除去溶剂。将剩余的树脂在真空烘箱于 60°C 干燥过夜。

然后用 Leco 热压机在 150°C 和 10 N 压力下历时 2 分钟将该粉末压制成药片。从该药片上切下试条,末端在液氮温度下破裂以在试条边缘露出新的表面。新露出的边缘用银粉漆涂布并使它干燥 1 小时。然后用欧姆计测量沿着该试条长度的电阻率,并计算出体积电阻率。该试样在 23°C 下具有 $396 \text{ ohm}/\text{cm}$ 的体积电阻率。膨胀石墨在 EVA 中的显微照片示于附图中。

虽然通过前述实施例已经相当详细地描述了本发明,但是该细节是出于说明目的而且不能解释为对于如下列权利要求中所述的本发明的限制。包括但不限于 U.S.专利和许可的 U.S.专利申请或公布的 U.S.专利申请的的所有参考文献都通过引用并入本说明书中。



在 EVA 共聚物中具有 5wt% 的 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 膨胀石墨

图 1