



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103222012 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201080070238. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 11. 25

H01B 3/44(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2013. 05. 20

C08K 5/07(2006. 01)

C08K 5/17(2006. 01)

H01B 17/34(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2010/003037 2010. 11. 25

审查员 杨颖娜

(87) PCT国际申请的公布数据
W02012/069864 EN 2012. 05. 31

(73) 专利权人 普睿司曼股份公司
地址 意大利米兰

(72) 发明人 G·佩雷戈

(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 任宗华

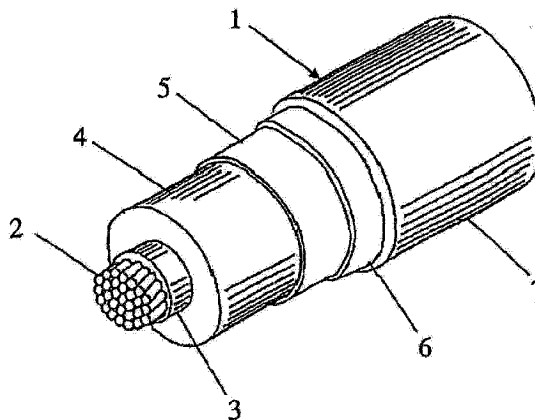
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

具有电压稳定的热塑性电绝缘层的能量电缆

(57) 摘要

一种电缆,它包括至少一种电导体和包围所述电导体的至少一层电绝缘层,其中至少一层电绝缘层包括:(a)选自下述的热塑性聚合物材料:丙烯与选自乙烯和除了丙烯以外的 α -烯烃的至少一种烯烃共聚单体的至少一种共聚物(i),所述共聚物的熔点大于或等于130℃,和熔融焓为20J/g-90J/g;至少一种共聚物(i)与乙烯和至少一种 α -烯烃的至少一种共聚物(ii)的共混物,所述共聚物(ii)的熔融焓为0J/g-70J/g;至少一种丙烯均聚物与至少一种共聚物(i)或共聚物(ii)的共混物;共聚物(i)和共聚物(ii)中的至少一种是多相共聚物;(b)与热塑性聚合物材料紧密地混合的至少一种介电液,所述至少一种介电液是芳族碳原子数与碳原子总数之比大于或等于0.3的芳族介电液;(c)选自取代二苯甲酮类和受阻胺类中的至少一种电压稳定剂。



1. 一种电缆,它包括至少一种电导体和包围所述电导体的至少一层电绝缘层,其中所述至少一层电绝缘层包括:

(a) 选自下述的热塑性聚合物材料:

- 丙烯与选自乙烯和除了丙烯以外的 α - 烯烃的至少一种烯烃共聚单体的至少一种共聚物 (i),所述共聚物的熔点大于或等于 130°C ,和熔融焓为 20J/g - 90J/g ;

- 至少一种共聚物 (i) 与乙烯和至少一种 α - 烯烃的至少一种共聚物 (ii) 的共混物,所述共聚物 (ii) 的熔融焓为 0J/g - 70J/g ;

- 至少一种丙烯均聚物与至少一种共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 的共混物;

共聚物 (i) 和共聚物 (ii) 中的至少一种是多相共聚物;

(b) 与热塑性聚合物材料紧密地混合的至少一种介电液,所述至少一种介电液是芳族碳原子数与碳原子总数之比大于或等于 0.3 的芳族介电液;

(c) 选自取代二苯甲酮类和受阻胺类中的至少一种电压稳定剂。

2. 权利要求 1 的电缆,其中共聚物 (i) 是丙烯和乙烯的共聚物。

3. 权利要求 1 的电缆,其中在共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者中,当多相时,存在相对于共聚物的总重量,以等于或大于 45wt% 的用量的弹性体相。

4. 权利要求 1 的电缆,其中共聚物 (i) 的熔融焓为 25J/g - 80J/g 。

5. 权利要求 1 的电缆,其中共聚物 (ii) 的熔融焓为 10J/g - 30J/g 。

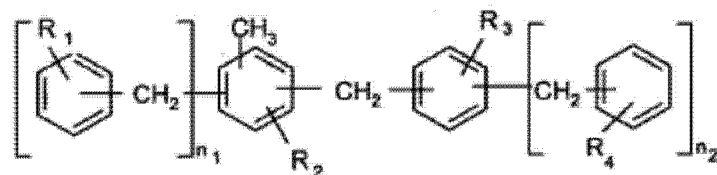
6. 权利要求 1 的电缆,其中所述至少一种介电液 (b) 的芳族碳原子与总碳原子数之比低于 1。

7. 权利要求 6 的电缆,其中所述至少一种介电液 (b) 的芳族碳原子与总碳原子数之比为 0.4-0.9。

8. 权利要求 1 的电缆,其中所述至少一种介电液的苯胺点等于或低于 50°C 。

9. 权利要求 1 的电缆,其中所述至少一种介电液选自:单环芳烃油;稠合或未稠合的多环芳烃油;含有选自氧,氮或硫中的至少一种杂原子的杂环芳烃油,其中所述单、多或杂环的芳烃的部分被至少一个 C_1 - C_{20} 烷基取代;及其混合物。

10. 权利要求 9 的电缆,其中所述至少一种介电液包括具有下述结构式 (I) 的至少一种烷芳基烃:

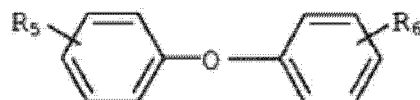


其中

R_1, R_2, R_3 和 R_4 相同或不同,是氢或甲基;

n_1 和 n_2 , 相同或不同,是 0,1 或 2,条件是 n_1+n_2 之和小于或等于 3。

11. 权利要求 9 的电缆,其中所述至少一种介电液包括具有下述结构式的至少一种二苯醚:



其中 R_5 和 R_6 相同或不同且代表氢, 未取代或者被至少一个烷基取代的苯基, 或者未取代或者被至少一个苯基取代的烷基。

12. 权利要求 1 的电缆, 其中所述至少一种电压稳定剂 (c) 选自: 2, 2'-二羟基-4, 4'-二丙烯酰氧基二苯甲酮, 2, 4-二羟基-二苯甲酮, 4, 4'-二羟基二苯甲酮, 2, 2'-二羟基-4, 4'-二甲氧基二苯甲酮, 2, 2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮, 4, 4'-二甲氧基二苯甲酮, 2, 4'-二甲基二苯甲酮, 3, 4'-二甲基二苯甲酮, 3, 4-二甲基二苯甲酮, 2, 5-二甲基二苯甲酮, 4, 4'-二甲基二苯甲酮, 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮, 2-羟基-4-甲氧基苯基-二苯甲酮, 2-羟基-4-丙烯酰氧基二苯甲酮, 2-羟基-4-辛氧基-二苯甲酮, 2-羟基-4-烯丙基氧基二苯甲酮, 2, 3, 4, 4'-四羟基二苯甲酮, 2, 2', 4, 4'-四羟基二苯甲酮, 2, 2', 4-三-羟基二苯甲酮, 2, 3, 4'-三羟基-二苯甲酮, 2, 4, 4'-三羟基-二苯甲酮, 2, 4, 6-三-羟基二苯甲酮, 2, 3, 4-三甲氧基二苯甲酮, 2, 4, 5-三-甲氧基二苯甲酮, 2, 4, 6-三甲氧基二苯甲酮, 及其混合物。

13. 权利要求 1 的电缆, 其中所述至少一种电压稳定剂 (c) 选自 2-取代的二苯甲酮。

14. 权利要求 1 的电缆, 其中所述至少一种电压稳定剂 (c) 选自羟基-二苯甲酮。

15. 权利要求 14 的电缆, 其中所述至少一种电压稳定剂选自 2-羟基-二苯甲酮。

16. 权利要求 1 的电缆, 其中所述至少一种电压稳定剂 (c) 选自受阻胺类。

17. 权利要求 16 的电缆, 其中所述至少一种电压稳定剂 (c) 选自: 癸二酸双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)酯; 聚[[6-[(1, 1, 3, 3-四-甲基丁基)氨基]-1, 3, 5-三嗪-2, 4-二基][(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]-1, 6-己二基[(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-亚氨基]]; 与 2, 4, 6-三-氯-1, 3, 5-三嗪的 1, 6-己二胺 N, N' -双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-聚合物, 与 N -丁基-1-丁胺和 N -丁基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物 (CAS 192268-64-7); 1, 3, 5-三嗪-2, 4, 6-三胺, N, N'' -[1, 2-乙二基-双[[[4, 6-双-[丁基-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-1, 3, 5-三嗪-2-基]亚氨基]-3, 1-丙二基]]双-[N', N'' -二丁基- N', N'' -双(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)]-(CAS106990-43-6); 琥珀酸二甲基酯与 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物; 癸二酸双-(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四-甲基-4-哌啶基)酯; 及其混合物。

18. 权利要求 1 的电缆, 其中所述至少一种电压稳定剂 (c) 的存在量为 0.05-5wt%, 相对于绝缘层的总重量。

19. 权利要求 1 的电缆, 其中所述至少一种电压稳定剂 (c) 的存在量为 0.1-2wt%, 相对于绝缘层的总重量。

20. 权利要求 1 的电缆, 它具有含选自取代二苯甲酮类和受阻胺类中的至少一种电压稳定剂的至少一层半导体层。

具有电压稳定的热塑性电绝缘层的能量电缆

技术领域

[0001] 本发明涉及能量电缆。特别地,本发明涉及用于传输或分配电能,特别是中或高压电能的电缆,所述电缆具有至少一层热塑性电绝缘层。

背景技术

[0002] 用于传输电能的电缆通常包括至少一个电缆芯。通常通过被具有半导体性能的聚合物内层,具有电绝缘性能的中间聚合物层,具有半导性能的聚合物外层按序覆盖的至少一个电导体,形成电缆芯。用于传输中或高压电能的电缆通常包括被典型地由金属或金属和聚合物材料制成的至少一层屏蔽层 (screen layer) 包围的至少一个电缆芯。屏蔽层可以以线材 (编织物), 绕电缆芯螺旋缠绕的带状物或者纵向包围电缆芯的片材形式制造。通常由聚烯烃-基交联聚合物, 尤其交联的聚乙烯 (XLPE), 或例如 W098/52197 中公开的同样交联的弹性乙烯/丙烯 (EPR) 或乙烯/丙烯/二烯烃 (EPDM) 共聚物制造包围至少一个电导体的聚合物层。于电导体上挤出聚合物材料之后进行的交联步骤得到该材料使其甚至在高温下, 在连续使用过程中和在电流过载这两种情况下具有满意的机械和电性能。

[0003] 为了解决在生产过程中和在使用过程中均不应当对环境有害和在电缆寿命的最后应当可回收的材料要求, 最近开发了具有由热塑性材料, 即未交联和因此可在电缆寿命的最后回收的聚合物材料制造的电缆芯的能量电缆。

[0004] 在这一方面中, 含基于与介电液紧密混合的聚丙烯基体的至少一层涂层, 例如绝缘层的电缆是已知的, 且公开于 W002/03398, W002/27731, W004/066317, W004/066318, W007/048422, 和 W008/058572 中。可用于这类电缆的聚丙烯基体包括聚丙烯均聚物或共聚物或这二者, 其特征在于相对低的结晶度, 以便提供具有合适挠性, 但在电缆操作和过载温度下没有损害机械性能和抗热压力性的电缆。电缆涂层, 特别是电缆绝缘层的性能也受到与所述聚丙烯基体紧密地混合的介电液存在的影响。介电液不应当影响所提及的机械性能和抗热压力性, 且应当使得与聚合物基体紧密地且均匀地混合。

[0005] 在具有交联的聚烯烃组合物, 例如交联聚乙烯 (XLPE) 或交联的弹性乙烯/丙烯 (EPR) 或乙烯/丙烯/二烯烃 (EPDM) 共聚物作为绝缘层的能量电缆领域中, 已知为了改进电性能, 尤其介质强度, 添加少量常常称为“电压稳定剂”的添加剂到形成绝缘层的材料中, 所述“电压稳定剂”应当能降低对因通常在挤出过程中在绝缘层内形成的缺陷, 例如孔隙, 突出和污染物引起的对介质强度的负面影响。

[0006] 例如, 国际专利申请 W001/08166 涉及具有至少一层聚烯烃-基绝缘覆盖层 (它尤其由 XLPE 制造) 的电缆, 所述聚烯烃-基绝缘覆盖层包括至少一种电压稳定剂, 所述电压稳定剂是被选自烷基, 芳烷基和烷芳基中的至少一个基团取代的二苯甲酮, 其中所述基团: a) 直接或者借助氧桥 (-O-) 连接到二苯甲酮的苯环上; b) 任选地含有一个或更多个氧桥 (-O-); 和 c) 任选地连接到至少一个其他二苯甲酮基的苯环上, 条件是当所述至少一个基团是烷基, 其任选被取代时, 直接连接到所述二苯甲酮的苯环上的所述烷基中的碳原子是叔碳。上述二苯甲酮衍生物对常用的交联剂, 例如有机过氧化物基本上呈惰性, 从而避免了

抑制交联反应的现象和 / 或在交联工艺过程中改变或破坏添加剂本身。

[0007] 美国专利 No. 4, 870, 121 涉及在高压 (HV) 应用中的一种制品或装置, 该装置包括通常没有暴露于太阳光下的聚合物电介质材料。该电介质材料包括足量地存在的紫外 (UV) 光稳定剂, 以便延迟因在装置内携带的电场产生的 UV 辐射导致的聚合物材料降解, 并进而延长在电介质材料内引发电树的时间。通过降低材料内氧的浓度, 促进并提高抗树枝化。该装置可以是其绝缘体通常没有暴露于太阳光下的选自地下电缆, 海底电缆, HV 开关, 变压器, 电容器和其他设备中的一种。在该装置内包括的聚合物电介质材料优选是选自下述中的一种: 聚烯烃, 例如低密度聚乙烯, 或乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物 (EPDM), 乙丙橡胶和环氧树脂。紫外光稳定剂选自苯并三唑, 受阻胺光稳定剂, 镍螯合剂和取代的二苯甲酮类。

发明内容

[0008] 尤其对于具有基于聚丙烯的与介电液紧密地混合的热塑性涂层作为绝缘层的高压 (HV) 电力输送应用来说, 申请人面对改进能量电缆电性能, 特别是介质击穿强度的问题。

[0009] 为了解决上述问题, 申请人考虑了在没有影响绝缘材料其他性能, 和尤其没有负面影响因热塑性聚合物与介电液的结合物实现的巧妙的性能平衡的情况下, 给电绝缘层增加充当电压稳定剂的添加剂的可能性。

[0010] 申请人已发现, 当介电液是芳族碳原子数与碳原子的总数之比大于或等于 0.3 的芳族介电液时, 添加选自取代二苯甲酮和受阻胺中的电压稳定剂到与介电液紧密地混合的基于热塑性聚合物材料的电绝缘层中, 可实现该所寻求的和其他的目的。

[0011] 在没有束缚于任何理论来解释本发明的情况下, 认为上述化合物尤其有效地作为聚丙烯-基电绝缘材料的电压稳定剂, 这是因为它们在以上定义的芳族介电液中是高度可溶性的, 因此通过利用该介电液作为介质的优点, 它们能迁移通过该绝缘材料, 到达并填充造成过早电击穿的微观 (microscopical) 缺陷内。

[0012] 因此, 根据第一方面, 本发明涉及一种电缆, 它包括至少一种电导体和包围所述电导体的至少一层电绝缘层, 其中至少一层电绝缘层包括:

[0013] (a) 选自下述中的热塑性聚合物材料:

[0014] 至少一种丙烯与选自乙烯和除了丙烯以外的 α -烯烃的至少一种烯烃共聚单体的共聚物 (i), 所述共聚物的熔点大于或等于 130°C, 和熔融焓为 20J/g-90J/g;

[0015] 至少一种共聚物 (i) 与至少一种乙烯和至少一种 α -烯烃的共聚物 (ii) 的共混物, 所述共聚物 (ii) 的熔融焓为 0J/g-70J/g;

[0016] 至少一种丙烯均聚物与至少一种共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 的共混物;

[0017] 共聚物 (i) 和共聚物 (ii) 中的至少一种是多相共聚物;

[0018] (b) 与热塑性聚合物材料紧密地混合的至少一种介电液, 所述至少一种介电液是芳族碳原子数与碳原子总数之比大于或等于 0.3 的芳族介电液;

[0019] (c) 选自取代二苯甲酮类和受阻胺类中的至少一种电压稳定剂。

[0020] 对于本发明说明书和随后的权利要求的目的来说, 除非另有说明, 表达用量, 数量, 百分数等等的所有数值要理解为在所有情况下用术语“约”来修饰。所有范围也包括所

公开的最大和最小点的任何组合且包括在其内的任何中间范围,所述中间范围在本文中可能具体或者可能没有具体枚举。

[0021] 在本发明的说明书和随后的权利要求中,“电导体”是指通常由金属材料,更优选铝,铜或其合金制造的或者棒材或者多股的多线材形式的导电元件,或者用半导层涂布的上述导电元件。

[0022] 对于本发明的目的来说,术语“中压”通常是指介于 1kV 和 35kV 之间的电压,而“高压”是指高于 35kV 的电压。

[0023] “电绝缘层”是指由具有绝缘性能,亦即介质刚度 (dielectric rigidity) (介质击穿强度) 为至少 5kV/mm,优选大于 10kV/mm 的材料制成的覆盖层。

[0024] “半导层”是指由具有半导性能的材料,例如添加有如炭黑的聚合物基体制成的覆盖层,以便例如在室温下获得小于 500 $\Omega \cdot m$,优选小于 20 $\Omega \cdot m$ 的体积电阻率值。典型地,炭黑量范围可以是 1-50wt%,优选 3-30wt%,相对于聚合物的重量。

[0025] “多相共聚物”是指其中例如乙烯-丙烯弹性体 (EPR) 的弹性微区分散在丙烯均聚物或共聚物基体内的共聚物。

[0026] 优选地,根据 ASTM 标准 D1238-00,在 230 $^{\circ}C$ 下,采用 21.6N 的负载测量的热塑性聚合物材料 (a) 的熔体流动指数 (MFI) 为 0.05dg/min-10.0dg/min,更优选 0.4dg/min-5.0dg/min。

[0027] 共聚物 (i) 内的烯烃共聚单体可以是乙烯或下式 $CH_2=CH-R$ 的 α -烯烃,其中 R 是直链或支链的 C_2-C_{10} 烷基,其选自例如 1-丁烯,1-戊烯,4-甲基-1-戊烯,1-己烯,1-辛烯,1-癸烯,1-十二碳烯或其混合物。尤其优选丙烯/乙烯共聚物。

[0028] 共聚物 (i) 内的烯烃共聚单体优选以等于或低于 15mol%,更优选等于或低于 10mol% 的用量存在。

[0029] 共聚物 (ii) 内的烯烃共聚单体可以是下式 $CH_2=CHR$ 的烯烃,其中 R 代表含有 1-12 个碳原子的直链或支链的烷基。优选地,所述烯烃选自丙烯,1-丁烯,异丁烯,1-戊烯,4-甲基-1-戊烯,1-己烯,1-辛烯,1-十二碳烯或其混合物。尤其优选丙烯,1-己烯和 1-辛烯。

[0030] 根据优选的实施方案,共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 是无规共聚物。“无规共聚物”是指其中共聚单体沿着聚合物链无规地分布的共聚物。

[0031] 有利地,在共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者中,弹性体相以等于或大于 45wt% 的用量存在,相对于共聚物的总重量。

[0032] 尤其优选的多相共聚物 (i) 或 (ii) 是其中弹性体相由相对于弹性体相的重量,含 15wt%-50wt% 乙烯和 50wt%-85wt% 丙烯的乙烯和丙烯的弹性体共聚物组成的那些。

[0033] 优选的共聚物 (ii) 是多相丙烯共聚物,尤其:

[0034] (ii-a) 具有下述单体组成的共聚物:35mol%-90mol% 乙烯;10mol%-65mol% 脂族 α -烯烃,优选丙烯;0mol%-10mol% 多烯烃,优选二烯烃,更优选 1,4-己二烯或 5-亚乙基-2-降冰片烯 (EPR 和 EPDM 橡胶属于这一类);

[0035] (ii-b) 具有下述单体组成的共聚物:75mol%-97mol%,优选 90mol%-95mol%,乙烯;3mol%-25mol%,优选 5mol%-10mol% 脂族 α -烯烃;0mol%-5mol%,优选 0mol%-2mol% 多烯烃,优选二烯烃 (例如乙烯/1-辛烯共聚物)。

[0036] 可通过顺序共聚:1) 丙烯,可能地含有微量的至少一种选自乙烯和除了丙烯以外的 α -烯烃的烯烃共聚单体,然后2) 乙烯与 α -烯烃的混合物,尤其丙烯,任选地和微量部分的多烯烃,从而获得多相共聚物。

[0037] 术语“多烯烃”通常是指共轭或非共轭的二烯烃,三烯烃或四烯烃。当存在二烯烃共聚单体时,这一共聚单体通常含有4-20个碳原子,且优选选自:直链共轭或非共轭二烯烃,例如1,3-丁二烯,1,4-己二烯,1,6-辛二烯,和类似物;单环或多环二烯烃,例如1,4-环己二烯,5-偏亚乙基-2-降冰片烯,5-亚甲基-2-降冰片烯,乙烯基降冰片烯,或其混合物。当存在三烯烃或四烯烃共聚单体时,这一共聚单体通常含有9-30个碳原子,且优选选自分子内含有乙烯基或分子内含有5-降冰片烯-2-基的三烯烃或四烯烃。可在本发明中使用的三烯烃或四烯烃共聚单体的具体实例是:6,10-二甲基-1,5,9-十一碳三烯,5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯,6,9-二甲基-1,5,8-癸三烯,6,8,9-三甲基-1,6,8-癸三烯,6,10,14-三甲基-1,5,9,13-十五碳四烯,或其混合物。优选地多烯烃是二烯烃。

[0038] 优选地,共聚物(i),共聚物(ii)或这二者的熔点为 140°C - 180°C 。

[0039] 优选地,共聚物(i)的熔融焓为 25J/g - 80J/g 。

[0040] 优选地,共聚物(ii)的熔融焓为 10J/g - 30J/g 。

[0041] 有利地,当绝缘层中的热塑性材料包括共聚物(i)和共聚物(ii)的共混物时,后者的熔融焓低于第一种。

[0042] 有利地,当绝缘层中的热塑性材料包括共聚物(i)和共聚物(ii)的共混物时,共聚物(i)与共聚物(ii)之比为1:9-8:2,优选2:8-7:3。

[0043] 有利地,当绝缘层中的热塑性材料包括丙烯均聚物和共聚物(i)与共聚物(ii)中至少一种的共混物时,丙烯均聚物对共聚物(i)或共聚物(ii)或这二者的比值为0.5:9.5-5:5,优选1:9-3:7。

[0044] 关于介电液(b),需要介电液和聚合物基础材料之间高的相容性,获得介电液在聚合物基础材料内的微观均匀分散。适合于形成本发明电缆覆盖层的介电液应当不包括极性化合物或者仅仅有限量的极性化合物,以便避免介电损失的显著增加。

[0045] 优选地,在所述热塑性聚合物材料内所述至少一种介电液的以重量计的浓度低于在所述热塑性聚合物材料内所述介电液的饱和浓度。可通过例如W004/066317中描述的在哑铃试样上的液流吸附方法,测定在热塑性聚合物材料内介电液的饱和浓度。

[0046] 通过使用以上定义的用量的介电液,绝缘层的热机械性能得以维持,且避免了介电液从热塑性聚合物材料中渗出。

[0047] 至少一种介电液通常与热塑性聚合物材料相容。“相容”是指介电液和热塑性聚合物材料的化学组成例如使得经混合介电液到聚合物内时,类似于增塑剂,导致介电液在聚合物材料内的微观均匀分散。

[0048] 通常至少一种介电液(b)与热塑性聚合物材料(a)的重量比可以是1:99-25:75,优选2:98-15:85。

[0049] 还注意到,使用具有相对低熔点或低倾点(例如熔点或倾点不高于 80°C)的介电液使得允许介电液的容易处理,所述介电液可在不需要额外和复杂的制造步骤(例如,介电液的熔融步骤)和/或混合介电液与聚合物材料的装置情况下熔融。

[0050] 根据进一步的优选实施方案,介电液的熔点或倾点为 -130°C 至 $+80^{\circ}\text{C}$ 。

[0051] 可通过已知技术,例如差示扫描量热(DSC)分析,测定熔点。

[0052] 根据进一步的优选实施方案,介电液具有预定的粘度,以便防止介电液在绝缘层内快速扩散,并进而向外迁移,以及能使介电液容易地喂入并混合到热塑性聚合物材料内。一般地,本发明的介电液在 40°C 下的粘度为 10cSt-800cSt,优选 20cSt-500cSt(根据 ASTM 标准 D445-03 测量)。

[0053] 芳族碳原子数意指芳环部分的碳原子数。

[0054] 本发明的介电液中芳族碳原子数与碳原子的总数之比(下文称为 C_{ar}/C_{tot})大于或等于 0.3。优选 C_{ar}/C_{tot} 低于 1。例如, C_{ar}/C_{tot} 为 0.4-0.9。

[0055] 本发明的介电液中芳族碳原子数与碳原子的总数之比是芳香性(aromaticity)的标记。仅仅在这一芳香性含量的介电液存在下,本发明的电压稳定剂能发挥其作用,这在下述说明中表明。

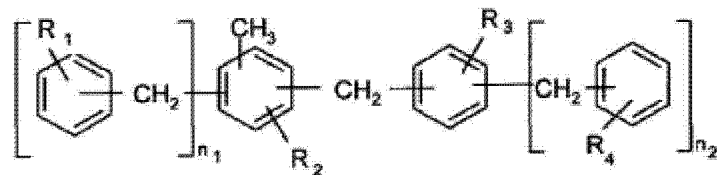
[0056] 可根据 ASTM 标准 D3238-95(2000) e1,测定相对于碳原子的总数,芳族碳原子数之比。

[0057] 为实施本发明而优选的介电液是苯胺点等于或低于 50°C 的那些。苯胺点是完全混溶等体积苯胺和样品-介电液(在本发明的情况下)的最小温度。优选本发明的介电液的苯胺点不低于 -50°C。

[0058] 合适的介电液的实例是或者单环,多环(稠合或者没有)或者杂环(即含有选自氧,氮或硫中的至少一个杂原子,优选氧)的芳香油,其中芳族或杂芳族部分被至少一个 C_1 - C_{20} 烷基取代,及其混合物。当存在两种或更多种环状部分时,这些部分可通过 C_1 - C_5 烯基连接。

[0059] 例如,介电液包括具有结构式(I)的至少一种烷芳基烃:

[0060]



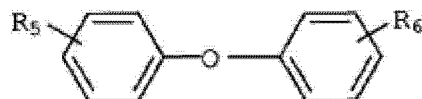
[0061] 其中:

[0062] R_1, R_2, R_3 和 R_4 相同或不同,是氢或甲基;

[0063] n_1 和 n_2 , 相同或不同,是 0, 1 或 2, 条件是 n_1+n_2 之和小于或等于 3。

[0064] 在另一实例中,介电液包括具有下述结构式的至少一种二苯醚:

[0065]



[0066] 其中 R_5 和 R_6 相同或不同且代表氢,未取代或者被至少一个烷基取代的苯基,或者未取代或者被至少一个苯基取代的烷基。通过烷基而意味着是直链或支链的 C_1 - C_{24} , 优选 C_1 - C_{20} 烃基,条件是芳族碳原子数与碳原子总数之比大于或等于 0.3。

[0067] 在本发明的电缆中使用的合适的介电液例如公开于 W002/027731 和 W002/003398 中,所有这些以申请人的名义申请。

[0068] 本发明的电压稳定剂可以选自取代的二苯甲酮类和受阻胺类。

[0069] 适合于本发明的取代的二苯甲酮类的实例是：2, 2'-二羟基-4, 4'-二丙烯酰氧基二苯甲酮, 2, 4-二羟基-二苯甲酮, 4, 4'-二羟基二苯甲酮, 2, 2'-二羟基-4, 4'-二甲氧基二苯甲酮, 2, 2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮, 4, 4'-二甲氧基二苯甲酮, 2, 4'-二甲基二苯甲酮, 3, 4'-二甲基二苯甲酮, 3, 4-二甲基二苯甲酮, 2, 5-二甲基二苯甲酮, 4, 4'-二甲基二苯甲酮, 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮, 2-羟基-4-甲氧基苯基-二苯甲酮, 2-羟基-4-丙烯酰氧基二苯甲酮, 2-羟基-4-辛氧基-二苯甲酮, 2-羟基-4-烯丙基氧基二苯甲酮, 2, 3, 4, 4'-四羟基二苯甲酮, 2, 2', 4, 4'-四羟基二苯甲酮, 2, 2', 4-三-羟基二苯甲酮, 2, 3, 4'-三羟基-二苯甲酮, 2, 4, 4'-三羟基-二苯甲酮, 2, 4, 6-三羟基二苯甲酮, 2, 3, 4-三甲氧基二苯甲酮, 2, 4, 5-三-甲氧基二苯甲酮, 2, 4, 6-三甲氧基二苯甲酮及其混合物。

[0070] 关于取代基的位置, 尤其优选 2-取代的二苯甲酮。关于取代基的性质, 尤其优选羟基-二苯甲酮。

[0071] 根据尤其优选的实施方案, 至少一种电压稳定剂选自 2-羟基-二苯甲酮。

[0072] 本发明尤其优选的受阻胺类尤其是 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶衍生物。合适的受阻胺类的实例是：

[0073] 癸二酸双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)酯；

[0074] 聚[[6-[(1, 1, 3, 3-四-甲基丁基)氨基]-1, 3, 5-三嗪-2, 4-二基][(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]-1, 6-己二基[(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-亚氨基]]]；

[0075] 与 2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪的 1, 6-己二胺 N, N'-双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-聚合物, 与 N-丁基-1-丁胺和 N-丁基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物 (CAS 192268-64-7)；

[0076] 1, 3, 5-三嗪-2, 4, 6-三胺, N, N''-[1, 2-乙-二基-双[[[4, 6-双-[丁基-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-1, 3, 5-三嗪-2-基]亚氨基]-3, 1-丙-二基]]双-[N', N''-二丁基-N', N''-双(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)]-(CAS 106990-43-6)；

[0077] 琥珀酸二甲基酯与 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物；

[0078] 癸二酸双-(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四-甲基-4-哌啶基)酯；

[0079] 及其混合物。

[0080] 优选地, 相对于绝缘层的总重量, 所述至少一种电压稳定剂以 0.05-5wt%, 更优选 0.1-2wt% 的用量存在于电绝缘层内。

[0081] 可微量地添加其他组分, 例如抗氧化剂, 加工助剂, 水树延迟剂或其混合物到本发明的热塑性聚合物材料中。

[0082] 适合于该目的的常规抗氧化剂例如是二硬脂基-或二月桂基-硫代丙酸酯和季戊四醇-基-四[3-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯], 或其混合物。

[0083] 可加入到聚合物组合物中的加工助剂包括例如硬脂酸钙, 硬脂酸锌, 硬脂酸或其混合物。

[0084] 根据优选的实施方案, 本发明的电缆还包括至少一层半导层。优选通过含以上公开的组分 (a) 和 (b), 和任选地至少一种电压稳定剂 (c), 至少一种导电填料 (d), 优选炭黑填料的半导材料, 形成半导层。

[0085] 添加本发明的电压稳定剂到半导层的材料中没有显著改变该层的电性能, 但可对

绝缘层的电压稳定提供进一步的贡献,特别是在相邻界面处。

[0086] 至少一种导电填料通常分散在热塑性聚合物材料内,其用量例如使得提供具有半导性能的材料,亦即获得在室温下小于 $500 \Omega \cdot m$, 优选小于 $20 \Omega \cdot m$ 的体积电阻率。典型地,炭黑的用量范围可以是 1-50wt%, 优选 3-30wt%, 相对于聚合物的重量。

[0087] 对于绝缘层和半导层这两层来说,使用相同的基础聚合物组合物尤其有利地生产中或高压电缆,这是因为它将确保在相邻层之间优良的粘合性,和因此良好的电行为,尤其是在其中电场和因此部分放电的风险较高的绝缘层和半导内层之间的界面处。

[0088] 可使用本领域已知的方法,通过一起混合热塑性聚合物材料,介电液,电压稳定剂和任何其他任选的添加剂,生产根据本发明的电缆用聚合物组合物。可例如通过具有切向转子类型的密炼机 (Banbury) 或具有互穿转子的密炼机;在 Ko-Kneader (Buss) 型,同向或逆向旋转的双螺杆型的连续混合器内;或者在单螺杆挤出机内进行混合。

[0089] 根据优选的实施方案,可例如根据申请人名义申请的国际专利申请 W002/47092 所公开的,在挤出步骤期间,通过直接注入到挤出机 机筒内,将介电液加入到热塑性聚合物材料中。

[0090] 尽管本发明的说明书主要集中在传输或分配中或高压能量的电缆上,但本发明的聚合物组合物可一般地用于涂布电子器件和尤其不同类型的电缆,例如低压电缆 (即携带低于 1kV 电压的电缆),通信电缆或组合的能量/通信电缆,或在电线中使用的配件,例如终端设备,连接件,连接器和类似物。

附图说明

[0091] 参考附图,根据下文给出的详细说明,进一步的特征将有所显现,其中:

[0092] 图 1 是根据本发明的能量电缆,尤其适合于中或高压能量电缆的剖视图。

具体实施方式

[0093] 在图 1 中,电缆 (1) 包括电导体 (2),具有半导性能的内层 (3),具有绝缘性能的中间层 (4),具有半导性能的外层 (5),金属屏蔽层 (6) 和鞘 (7)。

[0094] 电导体 (2) 通常由通过常规方法绞合在一起的金属线材,优选铜或铝或其合金组成,或者由固体铝或铜棒组成。

[0095] 可通过在电导体 (2) 周围挤出本发明的组合物,生产绝缘层 (4)。

[0096] 还通过挤出通常基于聚烯烃的聚合物材料,优选本发明的组合物 (其中通过添加至少一种导电填料,通常炭黑,使得其具有半导性),制造半导层 (3) 和 (5)。

[0097] 通常在半导外层 (5) 周围布置在下面的层上纵向包裹且交叠 (优选胶合) 的金属屏蔽层 (6),所述金属屏蔽层 (6) 由螺旋缠绕导电带的电缆芯周围的导电线材或者条带制造。所述线材、条或带的导电材料通常是铜或铝或其合金。

[0098] 屏蔽层 (6) 可被鞘 (7) 覆盖,所述鞘 (7) 通常由聚烯烃,通常聚乙烯制造。

[0099] 电缆也可提供有保护结构 (图 1 中未示出),其主要目的是机械保护电缆防止冲击或压缩。这一保护结构可以是例如金属增强材料或者 发泡聚合物层,如在以申请人名义申请的 W098/52197 中所述。

[0100] 可根据已知方法,例如通过围绕中心电导体挤出各层,制造本发明的电缆。有利地

在单程 (single pass) 中, 例如通过其中串联排列单独的挤出机的串联方法, 或者通过具有多个挤出头的共挤出, 进行两层或更多层的挤出。然后在如此生产的电缆芯周围施加屏蔽层。最后, 通常通过进一步的挤出步骤, 施加本发明的鞘。

[0101] 本发明的电缆优选用于交流电 (AC) 的电力输送。

[0102] 图 1 仅仅示出了本发明的电缆的一个实施方案。可根据具体的技术需要和应用要求, 在没有脱离本发明范围的情况下, 对这一实施方案进行合适的改性。

[0103] 提供下述实施例进一步阐述本发明。

[0104] 实施例 1-5

[0105] 采用表 1 中报道的用量, 制备下述组合物 (相对于组合物的总重量, 以 wt% 表达)。

[0106] 在所有实施例中, 将丙烯共聚物直接喂料到挤出机的料斗内。随后, 在高压下注射事先与抗氧化剂和电压稳定剂 (如果有的话) 混合的介电液至该挤出机内。使用直径为 80mm 和 L/D 之比为 25 的挤出机。在挤出过程中, 在从挤出机螺杆开始起的约 20D 处, 通过三个注射点, 在相同的截面上, 在彼此呈 120° 处进行注射。在 70°C 的温度和 250bar 的压力下注射介电液。

[0107] 表 1

[0108]

实施例	1 (*)	2	3	4 (*)	5 (*)
聚丙烯混合物	94.0	93.5	93.5	94.0	93.5
Marlotherm™ SH	5.7	5.7	5.7	-	-
Nyflex™210B	-	-	-	5.7	5.7
Chimassorb™944	-	0.5	-	-	0.5
Chimassorb™81	-	-	0.5	-	-
抗氧化剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

[0109] (*) 对比

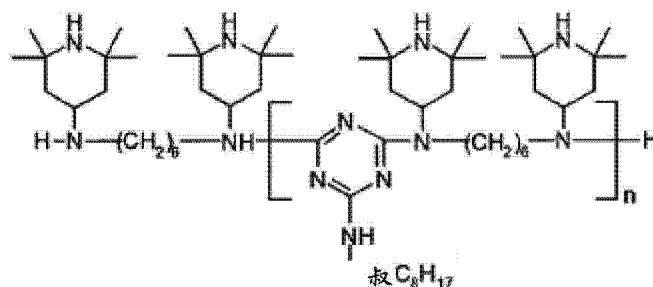
[0110] 聚丙烯混合物: 丙烯-乙烯无规共聚物 (熔融焓 65.1J/g) 和丙烯多相共聚物 (熔融焓 30J/g) 的 25/75 混合物;

[0111] Marlotherm™ SH: 二苄基甲苯 (DBT), 芳族碳原子 / 总碳原子之比 = 0.86 (Sasol Olefins&Surfactants GmbH);

[0112] Nyflex™210B: 环烷油 (3wt% 芳族碳原子, 41wt% 环烷基碳原子, 56wt% 烷属烃碳原子), 芳族碳原子 / 总碳原子之比 = 0.03 (Nynas AB)

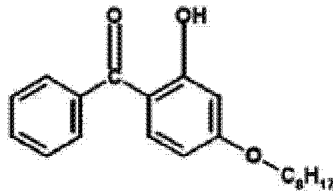
[0113] Chimassorb™944: 聚 [[6-[(1, 1, 3, 3-四甲基丁基) 氨基]-1, 3, 5-三嗪-2, 4-二基]-[(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基]-1, 6-己二基 [2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基]] (Mn=2000-3100):

[0114]



[0115] Chimassorb™81:2- 羟基-4-(辛氧基)-二苯甲酮:

[0116]



[0117] 抗氧化剂:4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚。

[0118] 在交流电条件下,评价具有基于实施例 1-5 的组合物的绝缘层的样品电缆(20m 长)的介质击穿强度(DS)。以 50kV 的电压为起始并且每 10 分钟阶梯式增加 10kV,通过在 50Hz 下施加交流电到这些样品电缆上,直到发生样片穿孔,进行 DS 测量。在 3 个样片上反复每一次测量。表 2 中给出的数值是单独测量的数值的算术平均。

[0119] 表 2

[0120]

实施例	介质强度 (kV/mm)
1(*)	50
2	58
3	58
4(*)	50
5(*)	40

[0121] (*) 对比

[0122] 实施例 1 和 4 的电缆具有不含任何电压稳定剂的绝缘体。电缆 1 的绝缘体包括根据本发明的 C_{ar}/C_{tot} 之比大于 0.3 的介电液,而电缆 4 的绝缘体包括 C_{ar}/C_{tot} 之比低于 0.3 的介电液,尽管如此,但这些电缆具有基本上类似的介质强度,显然所述介质强度不受介电液的 C_{ar}/C_{tot} 之比影响。实施例 2 和 3 的电缆具有包含根据本发明的 C_{ar}/C_{tot} 之比大于 0.3 的介电液的绝缘体,和根据本发明的电压稳定剂(在电缆 3 的情况下为取代的二苯甲酮,和在电缆 2 的情况下为受阻胺类)。电缆 2 和 3 二者的介质强度相对于电缆 1(具有含相同介电液,但不具有电压稳定剂的绝缘体)得到显著改进。实施例 5 的电缆具有含 C_{ar}/C_{tot} 之比低于 0.3 的介电液和受阻胺类作为电压稳定剂的绝缘体。相对于电缆 4(具有含相同的介电液,但不含有电压稳定剂的绝缘体),电缆 5 的介质强度令人惊奇地较低。

[0123] 根据本发明的电压稳定剂可改进具有绝缘层的电缆的介质强度,所述绝缘层基于与来自本发明的介电液混合的热塑性材料,仅仅当介电液的 C_{ar}/C_{tot} 之比大于 0.3 时如此。

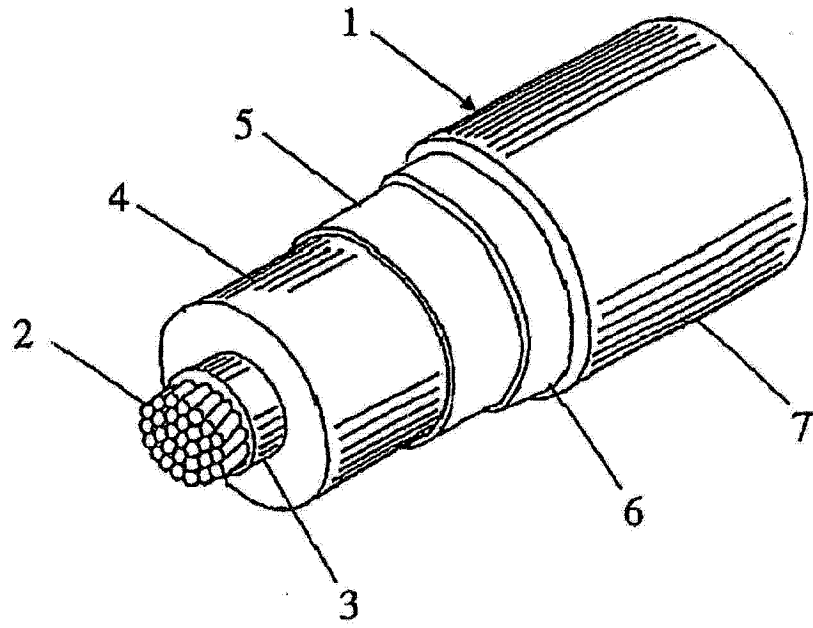


图 1