

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 23/16

C08L 23/20 C09J123/16

C09J123/20

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98806274.7

[43]公开日 2000 年 10 月 4 日

[11]公开号 CN 1268963A

[22]申请日 1998.6.2 [21]申请号 98806274.7
[30]优先权

[32]1997.6.16 [33]US [31]08/876,270

[86]国际申请 PCT/US98/11122 1998.6.2

[87]国际公布 WO98/58021 英 1998.12.23

[85]进入国家阶段日期 1999.12.16

[71]申请人 泰科电子有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72]发明人 R·J·郑

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 钟守期

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 低模量弹性体

[57]摘要

一种具有模量在传统橡胶的模量和凝胶的模具之间的弹性体。该弹性体包括(a)20—45 重量份具有 1—15%结晶度的半结晶弹性体,和(b)80—55 重量份具有数均分子量 1500—8500 的相容的液态弹性体。弹性体的模量足够高,使它能够制成可操作的制品,并且足够低,使它能够对它所覆盖的基材提供有效的密封而不需要引入隔离密封材料,比如腻子或粘合剂。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种组合物, 包含:

(a) 20-45 重量份具有 1-15% 结晶度的半结晶弹性体, 和

5 (b) 80-55 重量份具有数均分子量 1500-8500 的相容的液态弹性体。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中半结晶弹性体由下组材料中选择, 该组材料包括半结晶 EPDM 及茂金属乙烯- α -烯烃共聚物。

3. 权利要求 1 的组合物, 其中液态弹性体由下组材料中选择, 该组材料包括: 乙烯-丙烯-二烯-单体橡胶、乙丙橡胶和丁基橡胶。

10 4. 权利要求 1、2 或 3 的组合物, 该组合物已采用电子束辐照或 γ 射线辐照交联过。

5. 权利要求 4 的组合物, 该组合物具有不超过 11% 的拉伸永久形变。

6. 权利要求 4 的组合物, 该组合物的 M_{100} 模量在 2-80psi 之间。

15 7. 权利要求 4 的组合物, 该组合物的 M_{100} 模量在 10-50psi 之间。

8. 权利要求 4 的组合物, 该组合物的伸长率超过 400%。

说明书

低模量弹性体

发明领域

- 5 本发明涉及适合在电气产品中作为绝缘材料和密封材料使用的低模量弹性体。

发明背景

- 具有宽广范围的正割模量(由于正割模量是在伸长率为 100%测量的,也简称为 M_{100})的弹性体材料;是有市场供应的在该范围高端是传统的橡胶,它的模量超过 80psi。在低端是凝胶,有时也称为凝胶弹性体,它的模量低于 2psi。

- 橡胶在电气设备中可用作基本绝缘材料,但是橡胶相对的高模量使它用作水密封胶不够服贴,尤其当需要绝缘的设备有复杂的外形时,为提供密封性,密封胶,比如腻子或胶粘剂可被放入橡胶基本绝缘体和其下的设备之间。为使电缆接头、端子(termination)、和类似的设备绝缘,橡胶可制成热收缩的制品,将该制品放在设备上,并加热收缩,以提供滑配合(尽管在不存在密封胶时未必是水密配合)。可热收缩制品的两个缺点是在制造过程中需要一个拉伸的步骤,在收缩步骤中需要加热。拉伸步骤在制造过程中引入了附加的费用,热收缩制品的收缩能力(range-taking capability)受拉伸程度限制。加热的应用是不希望的,这是因为需要额外的加热设备,并且因为在某些安装场所不方便或狭窄空间可能存在可燃性气体等是有害的。

- 一种可选设计采用相当高模量的橡胶,橡胶下面的通常为螺旋状的刚硬撑开元件将橡胶撑开为拉伸的形状。将橡胶滑入要保护的地方后,取出撑开元件,使橡胶复原。这种设计的缺点包括高模量橡胶和在撑开元件抽出时,撑开元件有发生纠缠的可能性。

- 另一种设计是一个预先模制的拼接件,将符合要保护的设备尺寸的模塑绝缘体滑到设备上(如果需要,在润滑剂的帮助下)。由于模塑材料的硬度,该设计的适用(尺寸)范围的能力受局限,且可能难以安装。

相反,凝胶是很适合的,并且具有优良的粘性,这使它可作为一种有效的密封胶。然而,它的低模量妨碍它作为一种基本绝缘体使用。

通常,它包含在一个制品(比如连接器)中,该制品提供结构支持。大多数凝胶用低分子量增量油高度填充,在使用期间随着时间进行,如果超过临界压力,该增量油会扩散到它所接触的基材中。这种渗出是不希望的。在高电压电缆接头和端子中通常有半导体材料(“semicon”)存在,以提供电应力梯度(stress grading)。渗出的油可能迁移进该半导体材料或电缆护套中,对它们的电气性能有有害的影响或溶胀它们。

发明概述

本发明提供了一种模量在橡胶和凝胶之间的弹性体,这使该弹性体与橡胶相比可提供优越的密封性,但它仍具有比凝胶高的多的模量,这样它不需要维系容器。本弹性体不含可在使用期间渗出的石油软化剂。在安装时,该弹性体可以容易地拉伸故有利于适配范围(range-taking),但是在使用期间保持其弹性并具有可用作绝缘体的优良的介电性能。

因此,本发明提供一种组合物,该组合物包含:

- (a) 20-45 重量份具有 1-15% 结晶度的半结晶弹性体, 和
- (b) 80 ~ 55 重量份具有数均分子量(Mn) 1500-8000 的相容的液态弹性体。

优选,该组合物是交联的,比如采用电子束辐照。

发明详述

本发明的组合物优选具有正割模量或 M100 在 2-80psi,更优选 10-50psi,最优选 10-40psi。M100 是该组合物在伸长率为 100% 时拉伸强度的测量值,该值是根据 ASTM D412-92(1992),在室温(大约 23 °C)和拉伸速度为 2in/min 时测量的。

该半结晶弹性体可以是乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(一种 EPDM,比如,Exxon 的 Vistalon 5600 或 7000,或 Uniroyal 的 Royalene 539)或茂金属聚合物(比如,Dow 的 Engage 8150 和 8200,或 Exxon 的 Exact 5008)。术语“茂金属聚合物”通常用于描述采用茂金属类催化剂的乙烯和 α -烯烃共聚物。比如,Engage 是采用 Dow 公司的 Insite™ 技术制造的乙烯和 1-辛烯的共聚物(也称为几何受限催化剂),而 Exact 是由 Exxon 的茂金属催化剂系统所制得的乙烯和 1-丁烯的共聚物。茂金属催化剂和由它们所制得的聚合物可在 Ewen, Scientific

American , pp. 86-91(1997 年 5 月)中找到。

半结晶弹性体的结晶性提供了最终制品的尺寸稳定性。(严格地说,所有的聚合物至多仅仅半结晶,因为没有聚合物是 100%结晶。然而,与通用结晶聚合物(如,高密度聚丙烯,结晶度 60-80%),术语“半结晶”涉及降低了结晶程度的聚合物,比如 1-15%。)。当谈及半结晶弹性体的结晶程度,是指该弹性体混炼入本发明的组合物前的结晶度(1-15%)。混炼后,由于液态弹性体组分的存在,结晶度降低(通常约 1-5%)。进一步,通过提供有限数量支撑性强度 (self-supporting strength),结晶性改进了未交联材料的加工性能和操作性能 (handleability),使它能够在挤出和模塑。按照本发明的组合物的未交联样品就性质来说是凝胶状或胶状的,然而当半结晶弹性体被非结晶聚合物取代后,相应的材料与腻子相像。

相容的液体弹性体(也称为液体橡胶)可由下组材料中选择,包括: 乙烯-丙烯-二烯-单体 (“EPDM”) 橡胶, 乙烯-丙烯 (“EP”) 橡胶, 和丁基橡胶。适合的液体弹性体的具体实例包括液体 EPDM, 比如 Trilene 65 和 CP20(Uniroyal Chemical)和 Vistanex LM(Exxon Chemical)。应该明白术语“液体弹性体”不意味着液态时具有弹性体性能的材料,而是一种液体(通常粘稠的), 它可配制成在交联后具有弹性的材料。

本发明的组合物的一个重要特征是,当交联时,该组合物具有低的拉伸永久形变(拉伸残余形变),意味着拉伸一段时间后让其回缩,组合物可回复到其原始尺寸。低拉伸永久形变相当于高回复。本发明组合物的低拉伸永久形变是 11%或更低。拉伸永久形变可采用 ASTM D412-92(1992)来测量。

本发明的组合物可通过 γ 射线或电子束辐照交联。辐照交联的效率可以通过添加与聚合物组分紧密混合的一定有效数量的辐射硫化助剂来增加。通常,辐射硫化助剂是一种化合物,该化合物含有至少两个烯类双键,比如,烯丙基、甲代烯丙基、炔丙基、丙烯酰基、或乙烯基。适合的辐射硫化助剂的实例包括:三烯丙基氰尿酸酯(TAC)、三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC)、偏苯三酸三烯丙基酯、均苯三酸三烯丙基酯、均苯四酸四烯丙基酯、二烯丙基的 1,1,3-三甲基-5-羧基-3(对-羧苯基)1,2-二氢化茛酯、己二酸二烯丙基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、间苯二甲酸二烯丙基酯、对苯二甲酸二烯丙基酯、二甲基丙烯酸 1,4-

丁二醇酯、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯(TMPTM)、三甲基丙烯酸季戊四醇酯、丙氧基三甲基丙烯酸丙三醇酯(glycerol propoxy trimethacrylate)、液态聚(1,2-丁二烯)、三-(2-丙烯酰基-氧乙基)异氰尿酸酯、和三-(2-甲基丙烯酸基乙基)异氰尿酸酯,及类似的化合物及其组合。优选的交联剂是TAIC、TAC和TMPTM。其它可用的交联剂公开在美国专利 3,763,222; 3,840,619; 3,894,118; 3,911,192; 3,970,770; 3,985,716; 3,995,091; 4,031,167; 4,155,823 和 4,353,961, 公开内容并入本文作为参考。也可用交联促进剂的混合物。辐照交联促进剂用量优选 0.1%-10%, 更优选 1%-5%, 百分数为基于组合物重量的重量百分数。

本发明的组合物也可用传统的化学方法交联, 比如用过氧化物。

无论辐照交联还是化学交联, 弹性体应保持优良的伸长率, 一般超过 400%。

本发明的组合物可进一步包含聚合物配方中常用的其它添加剂, 比如抗氧剂、UV 稳定剂、填料及着色剂, 用量为通常的用量。

在典型的混炼过程中, Brabender 或 Σ (西格马) 形浆叶混合器设置在 80°C。加入该半结晶聚合物, 及抗氧剂、着色剂和填料。(如果有的话)。继续混合直到聚合物熔融及混合物变为均匀。液态弹性体逐渐并分批添加, 继续搅拌直至达到均匀(homogeneity)。比如, 一次加入液态橡胶总量的四分之一, 混合直到液态弹性体充分混入混合物。接着, 加入下一个四分之一液态橡胶, 重复该过程直到所有液态橡胶被加入和结合进去。加入辐射硫化助剂, 继续混合直到均匀。

一般遵循 ASTM D412 方法测量拉伸强度及伸长率, 总结如下: 由 Merlin/序列 IX 软件驱动的 Instron 5567 型拉伸试验机配置 225 磅拉伸载荷传感器。夹头间距 50.8mm(2in)。滑动横梁速度 2.0in/min。采用基于 Windows 的 Merlin 系列 IX 软件进行调整。拉伸极限设置在 763mm。按 ASTM 规范颈缩(reduced)截面尺寸的 0.125 英寸的测试样品, 用哑铃形 D 形冲模从 0.020-0.030 英寸厚的片材切取。Instron 试验机用内置校定能力来校定。测量在环境(室内)温度进行(20-25°C)。每一个测试样品在分析前用千分尺测量厚度和宽度。为测量伸长率, 在每一个样品颈缩截面的中心, 标出两条间距为 1.0inch(25.4mm)的标线。在滑动横梁速度为 2in/min 条件下, 拉伸样

品直到断裂。采用图象伸长仪测量标线之间距离的伸长率。采用 Merlin 软件自动记录拉伸强度、伸长率和正割模量。“伸长率”指断裂伸长率,即极限伸长率。类似地,“拉伸强度”指断裂拉伸强度,即极限拉伸强度,由断裂拉伸力除以起始截面积。 M_{100} (正割)模量计算如下:确定 100%应变时负荷。该负荷除以起始截面积,以得到拉伸应力,单位为磅/平方英寸(psi)。

表 I				
性能	半结晶聚合物			
	Exact 5008	Engage 8150	Engage 8200	Vistalon 5600
聚合物类型	茂金属	茂金属	茂金属	EPDM
结晶度 (%)	2.55	9.96	8.03	2.8
熔点 (°C)	47.9	57.5	64.6	17 to 49
射线剂量 (MRad)	10	10	10	10
M_{100} (psi)	16	83	57.5	18
伸长率 (%)	2006	1946	2297	653
拉伸强度 (psi)	38	246	154	99
拉伸永久形变 (%) ^a	10	10	11	7
油渗出	未看到	未看到	未看到	

^a 在 23°C, 拉伸 1 小时, 松驰 10 分钟后。

表 I 说明了本发明组合物的性能,该组合物由 100 重量份半结晶聚合物与 200 重量份的两种液态弹性体 (Trilene 65 和 Trilene CP20, 1:1 重量比) 混炼得到。除了这两种聚合物组分之外,每一种配方还包含 0.63% 稳定剂, 1.25% 着色剂和 3.16% 辐射硫化助剂,百分数基于配方的总重量。该组合物用指明的剂量采用电子束辐照交联。

^a 在 23°C, 拉伸 1 小时, 松弛 10 分后。

表 II 提供了对比试样,在该试样中,半结晶聚合物被不依据本发明的其它聚合物取代。其它,表 II 中配方与表 I 中相同。

表 II (对比)					
性能	替代用半结晶聚合物				
	Alathon 7030	Petrothen NA226	Flexomer GERS108	Exact 4033	Vistalon 4608
聚合物类型	HDPE	LDPE	VLDPE	茂金属	无定形 EPDM
结晶度 (%)	65.3	39.6	16.2	16.5	0
熔点 (°C)	135	108	117	64	—
射线剂量 (MRad)	—	25	10	10	10
M ₁₀₀ (psi)	—	45	35	51	22
伸长率 (%)	—	126	105	436	1,943
拉伸强度 (psi)	—	48	40	107	161
拉伸永久形变(%)	—	—	—	28	15
油渗出	油状的	油渗出	油渗出	未看到	未看到

^a 在 23℃, 拉伸 1 小时, 松弛 10 分后。

^b “油状的”指液态弹性体未完全结合到混合物中; “油渗出”指液态弹性体起初完全并入, 但与基材接触(如, 隔离纸)之后, 油状残留物留在基材上。

表 I 和表 II 的结果表明, 根据本发明的组合物交联后具有高伸长率, 低拉伸永久形变且不渗油。相反, 如果用具有比本发明所描述的聚合物更高的结晶度的聚合物 (Alathon 7030 (Du Pont), Petrothen NA226 (Quantum Chemical), Flexomer GERS108 (Union Carbide), 或 Exact4033 (Exxon Chemical)) 代替半结晶弹性体, 所得的组合物或者渗油 (明显不相容), 或者具有不理想的高拉伸永久形变。或者, 如果该半结晶弹性体用非结晶 (无定形) 聚合物 (Vistalon 4608) 来代替, 所得的组合物为腻子状 (极粘稠), 并具有不理想的拉伸永久形变。

本发明组合物的渗油性能与传统材料的渗油性能按其他方式进行了比较。当将本发明的组合物在 5psi 下压的多孔陶瓷板材上一个月, 该组合物仅仅有 4-5wt% 油渗出 (基于起始材料重量), 而传统硅胶和传统三嵌段共聚物凝胶分别显示出 38wt% 及 50wt% 渗出。

渗出对半导体材料的影响可由如下试验证明, 在该试验中, 根据本发明的基于 EPDM 的弹性体与根据 US5, 177, 143 的丁基凝胶对比。

表 III 列出了半导体材料的体积电阻在该半导体材料经过暴露于本弹性体或凝胶特定天数后的情况。

表 III		
天数	半导体积电阻 欧姆-厘米	
	丁基凝胶(对比物)	EPDM弹性体(本发明)
0	0.01×10^4	0.01×10^4
1	1.50×10^4	0.13×10^4
2	7.0×10^4	0.13×10^4
4	8.0×10^4	0.13×10^4
10	10.0×10^4	0.13×10^4
15	—	0.13×10^4
28	—	0.14×10^4
42	—	0.14×10^4

根据 IEEE Task Group 10-48, 在 90℃ 下接触 42 天后, 半导体的电阻应该小于 5.0×10^4 欧姆-厘米。

从表 III 可看到, 丁基凝胶在两天内就超过了推荐的限度, 而本发明的低模量弹性体在整个 42 天的试验期间后甚至没有接近该限度。

本发明的组合物可用于成形电气工业所使用的各种各样的制品。它们的模量足够低, 以致管材可以手工拉伸, 允许采用“手工压配 (push-on)”技术而不是热收缩技术用于电缆接头或端子的装配。进一步, 这些管材可与作为外层材料的半导体材料共挤出。可选择地, 组合物可用于制造包缠制品。该组合物也可用于制作模塑件。本发明的组合物的密封效果可由用该组合物所制造的挤出管材已通过了在 130℃ 下 IEEE Std-404 (1986) 地下水负载循环试验的事实来证明。

前面的本发明的详尽的描述包括主要或唯一地涉及本发明的特定的部分或方面的段落。应该明白, 这是为了清晰和方便, 特定的特征可能涉及超出所写开的段落的内容, 且这里的公开内容包括所有在不同段落中找到的信息之间适当组合。类似地, 尽管这里各种各样的描述可能与本发明的特定的实施例相联系, 应该明白当一个特定的特征在特定的实施方案中描述时, 这些特征也可以在某种合适的程度上, 用于另一个实施方案的情况下, 用于与其它特征的组合, 用于整个本发明。



进一步,虽然本发明按照确定的优选实施方案已做了描述,但本发明不限于这些优选实施方案。而是,本发明的范围由附加的权利要求来定义。