



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105209565 B

(45)授权公告日 2018.09.14

(21)申请号 201480024282.7

(22)申请日 2014.04.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105209565 A

(43)申请公布日 2015.12.30

(30)优先权数据

102013011036.1 2013.05.03 BR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.10.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/035791 2014.04.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/179264 EN 2014.11.06

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 瓦内萨·科雷亚·阿兰蒂斯

曼努埃拉·利马·凯罗斯·德·安

德拉德·卡内科

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 冷永华

(51)Int.Cl.

C09J 7/24(2018.01)

C08L 27/06(2006.01)

C08K 3/26(2006.01)

(56)对比文件

US 2010/0292379 A1, 2010.11.18, 0012-0018, 0031段.

US 2010/0292379 A1, 2010.11.18, 0012-0018, 0031段.

CN 101412834 A, 2009.04.22, 权利要求2和6.

CN 101412834 A, 2009.04.22, 权利要求2和6.

CN 101638499 A, 2010.02.03, 权利要求1.

CN 101638499 A, 2010.02.03, 权利要求1.

审查员 杨宇

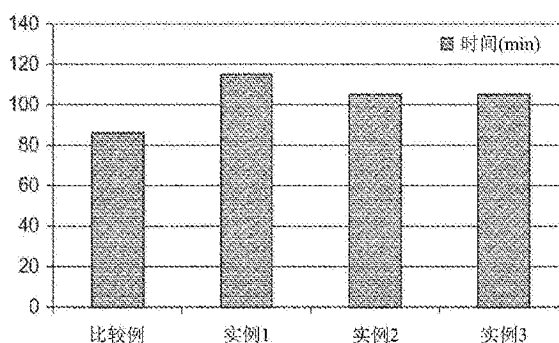
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

耐高温的绝缘胶带基底材料

(57)摘要

本发明公开一种用于胶带的绝缘基底材料,该绝缘基底材料耐受最高至约105℃的温度持续至少20,000小时并且更具体地,旨在用于制备能够在各种类型应用中使用的绝缘带,这些应用包括电线的绝缘。本发明还公开所述绝缘粘合剂材料的基底组合物及其制造方法。



1. 一种耐高温的绝缘胶带基底组合物, 包含: 40重量%至50重量%的聚氯乙烯; 5重量%至15重量%的钙/锌稳定剂; 以及13重量%至23重量%的碳酸钙, 其中所述胶带基底组合物表现出提升的耐热性和伸长特性, 以及其中所述绝缘胶带基底组合物具有105℃暴露至少20,000小时的耐热性, 其中所述碳酸钙具有介于1微米和20微米之间的颗粒尺寸。

2. 根据权利要求1所述的基底组合物, 还包含单体增塑剂。

3. 根据权利要求2所述的基底组合物, 其中所述单体增塑剂包含偏苯三酸三辛酯或邻苯二甲酸二异壬酯。

4. 根据权利要求1所述的基底组合物, 还包含以下中的一种或多种: 抗氧化剂、颜料、单体增塑剂、聚合物增塑剂、阻燃剂和共稳定剂。

5. 一种绝缘带, 包含根据权利要求1所述的基底组合物, 所述基底组合物涂覆有压敏粘合剂。

耐高温的绝缘胶带基底材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于胶带的绝缘基底材料,该绝缘基底材料耐受最高约105℃的温度持续至少20,000小时并且更具体地,旨在用于制备能够在各种类型应用中使用的绝缘带,这些应用包括电线的绝缘。本发明还涉及基底组合物。

背景技术

[0002] 如本领域中所公知的,PVC(聚氯乙烯)绝缘胶带,即所谓的绝缘带由于其具竞争力的成本而被广泛用于若干工业领域和若干应用,诸如建筑业和电气领域。然而,应提及的是,这种绝缘带最广泛已知的用途是在需要电线和电缆电绝缘的应用中,尤其是为了保护电气装置中的接头,即由于焦耳效应而从电流释放的热能,材料还应呈现耐热特性的位点。

[0003] 材料的耐热性还因为可能在受到高温的环境中使用而成为必要的。鉴于此,当前已知且使用的PVC绝缘带具有约90℃的最大耐热性,这对应于常规电缆可经受到的最大温度。例如,可引用文档CN102153825,该文档公开了一种耐受-30℃至90℃范围内的低温和高温的PVC电缆绝缘材料。

[0004] 市场上已经出现更新一代的电缆,这些电缆能够可靠地支撑最高105℃的温度,但是已知没有用于使接头绝缘和保护接头的价格可承受的元件能够伴随此类发展,从而对装置的安全性造成严重缺陷。

[0005] 文档JP2011046964和JP2008143976(例如)描述了胶带基底,这些胶带基底具有高耐热性,但与本发明的组合物不同,包括不同的聚合物基料。

[0006] 文档CN101230171涉及一种耐高温的绝缘塑塑料材料,但其组合物包括增塑剂邻苯二甲酸盐。一些邻苯二甲酸盐被置于欧洲的REACH(欧共体化学品及其安全使用条例)列表中并且在未来,它们的使用在世界的某些地区很可能被禁用。文档RU2429255的材料中也使用了这类增塑剂。文档IN2010CH02599中公开了一种具有涂覆PVC的云母绝缘层的耐高温电缆。因此,它是指与本发明不同的电缆。

[0007] 文档JP2000345121公开了另一种PVC粘合剂材料,该材料由聚酯类增塑剂制成,但不呈现本发明的相同耐热性,并且最后,文档JP2001247829描述了一种非PVC耐热性产品,因此可称,它具有与本发明不同的组合物和特征。

[0008] 现有技术缺少一种绝缘胶带基底材料,该基底材料具有耐热能力以支撑约105℃的温度,以便安全地用于当前已经开发和销售的更新一代电缆。

[0009] 本发明实施例的目的

[0010] 因此,本发明的至少一个实施例的一个目的在于提供一种耐高温的被粘合剂涂覆的基底材料,该基底材料能够支撑约105℃的操作温度持续至少20,000小时,而相比之下当前现有技术中类似材料的最大操作温度被限制为90℃。

[0011] 本发明的至少一个实施例的另一个目的在于提供一种包含聚氯乙烯(PVC)树脂的绝缘基底材料,该基底材料支撑105℃的温度,并且还具有用于安全地在一般电子装置中使用的电绝缘特性。

[0012] 本发明的至少一个实施例的另一个目的在于公开一种耐高温的绝缘基底材料,该基底材料在其组合物材料中不包含邻苯二甲酸盐增塑剂。

[0013] 因此,本发明的至少一个实施例的目的之一在于提供一种耐高温的绝缘的被粘合剂涂覆的基底材料,该基底材料的制备相对简单并且具有价格可承受的制造/商业化成本,从而刺激它的使用且因此总体来讲对装置更安全。

发明内容

[0014] 前述目的是通过本发明的至少一个实施例使用一种更具体地用于绝缘胶带中的耐高温绝缘材料的基底组合物来实现的。

[0015] 在本发明的一个优选的实施例中,所述组合物包含聚氯乙烯(PVC)、碳酸钙(CaCO_3)和钙锌稳定剂(Ca/Zn),用于制备具有105℃的耐热性持续至少20,000小时暴露时间的基底。

[0016] 在另一个实施例中,所述组合物包含30%至60%的PVC树脂;10%至60%的碳酸钙(CaCO_3),和4%至20%的钙/锌(Ca/Zn)稳定剂。在另一个实施例中,所述组合物包含以下描述:30%至60%的PVC树脂;4%至20%钙/锌(Ca/Zn)稳定剂;0.2%至5%单体增塑剂;聚合物增塑剂;10%至60%碳酸钙(CaCO_3),阻燃剂;抗氧化剂;颜料。

[0017] 在另一个实施例中,该组合物包含:40%至50%的PVC树脂;5%至15%钙/锌(Ca/Zn)稳定剂;1.5%至4%单体增塑剂;聚合物增塑剂;共稳定剂;10%至30%碳酸钙(CaCO_3),阻燃剂;抗氧化剂;颜料。

[0018] 优选地,本发明的绝缘基底材料基底具有0.1至0.2毫米的厚度。

[0019] 因此,本发明的实施例的目的还通过一种耐高温的绝缘胶带达到,该绝缘胶带更具体地包含基底、至少一个底漆基料层和至少一个粘合剂物质层,其特征在于它包含根据上述特性制备的基底。

附图说明

[0020] 现在参考附图描述本发明,其中:

[0021] 图1示出对本发明的组合物和比较例进行的HCl挥发测试的结果;

[0022] 图2示出针对受到图1所述的测试的样品的质量损失的测试的结果。

[0023] 图3示出本发明的组合物和比较例的热重量分析(TGA)的结果。

[0024] 图4示出本发明的组合物的扫描电镜图像。

具体实施方式

[0025] 本发明的主题现将在下文以举例的且无限制的方式进行详细描述,因为本文公开的材料和制备方法本身均可包含不同的细节和结构、程序以及尺寸方面,而不脱离所预期的保护范围。

[0026] 本发明的至少一个实施例涉及一种旨在用于若干领域(包括电缆绝缘)的绝缘且耐热的胶带基底材料,其中所述基底材料主要包含聚氯乙烯树脂,具有其他组分,包括热稳定剂、阻燃剂、增塑剂、合成橡胶和任选的黑色颜料。该带还包含压敏粘合剂和水基底漆中间层。

[0027] 本发明的组合物实施例不包含增塑剂邻苯二甲酸盐。此外,本文所公开的产品实施例符合2002年签署的RoHS协议的指南-有害物质限用令(Restriction of Hazardous Substances),据此,成员国将承担承诺以确保截至2006年,市场上可获得的新的电气电子设备应具有最少量的以下极有害物质:汞、镉、六价铬、多溴联苯、多溴二苯醚和铅。

[0028] 此外,除了具有优异的柔韧性和机械强度之外,所述基底材料和从其制备的带具有105℃的耐热性暴露至少20,000小时——需要提醒的是,当前现有技术中已知的类似材料也具有优异的机械和电学性能,但由于基底组合物,其耐热性被限制于90℃。

[0029] 简而言之,本发明包含一种涂覆有压敏橡胶粘合剂的PVC基底,其中该基底的组合物的主要成分在表1中示出:

[0030] 表1:

[0031]

材料	在组合物中的重量范围(%)	在组合物中的优选重量范围(%)
pVC树脂	30-60	40-50
Ca/Zn稳定剂	4-20	5-15
单体增塑剂	0.2-5	1.5-4
碳酸钙(CaCO ₃)	10-30	13-23

[0032] 除表1中提及的材料之外,可添加其他材料来制备膜且对材料提供不同特征,诸如单体增塑剂,诸如偏苯三酸三辛酯(TOTM)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP);共稳定剂,例如环氧化油;阻燃剂,例如三氧化锑;合成橡胶,例如丁腈橡胶;酚类抗氧化剂,例如4-甲基苯酚和3,5-二叔丁基-4-羟基苯基,和颜料,例如黑色颜料。优选地,本发明的第一酚类抗氧化剂适用于稳定丁腈橡胶,例如4-甲基苯酚,并且第二酚类抗氧化剂适用于稳定PVC制剂,例如3,5-二叔丁基-4-羟基苯基。这些材料的示例性、非限制性范围在表2中提供:

[0033] 表2

[0034]

材料	在组合物中的典型重量范围(%)	在组合物中的优选重量范围(%)
聚合物增塑剂	5-25	12-22
共稳定剂	0.5-5	1-3
阻燃剂	2-10	2-5
合成橡胶	1-10	2-6
抗氧化剂1	0.05-3	0.07-0.1
抗氧化剂2	0.3-2	0.5-1.5
颜料	1-10	2-6

[0035] 适用于本发明的PVC树脂具有70的K值。此类树脂是可商购获得的并且优选的一种包括SP1300或271PY,两者可分别从Braskem或Solvay商购获得。

[0036] 本发明的组合物可包含以名称CZ6540可从Chemson商购获得的Ca/Zn稳定剂;该稳定剂在其组合物中由34-38%钙构成。

[0037] 单体增塑剂在本领域中是众所周知的并且被加入组合物中来增强绝缘带的耐热特性并改善其柔韧性和处理特性。适用于本发明的单体增塑剂包括但不限于偏苯三酸三辛酯。可商购获得的增塑剂的示例包括来自Scandiflex和Elekeiroz的包含偏苯三酸三辛酯

的那些。

[0038] 适用于本发明的 CaCO_3 优选地具有约1和20微米之间、优选约1和10微米之间且最优选介于约1和3微米之间的颗粒尺寸。合适的 CaCO_3 是可商购获得的,例如从Micronita (www.micron-ita.com.br) 和Provale (www.provale.ind.br) 可商购获得。本发明的材料的耐热特性是通过使用低密度、小颗粒、微粉化的无机碳酸钙 (CaCO_3) 负荷(其量占总组合物的10-60%、优选10-30%、更优选13-23%) 来获得的。

[0039] 就这一点而言,重要的是需注意,一般来讲,用于改善塑料膜的热稳定性的常规方法包括对增塑剂的性质和/或分子量的修改,以及对稳定剂的不同类型和量的选择。

[0040] 本发明的组合物使用热稳定剂,该热稳定剂与支撑90℃的最大温度的类似产品相比包含更大量的钙,并且该材料还具有更大量的稳定剂。然而,所进行的测试得出的结论是单独的这个修改不足以获得105℃的预期耐热性。鉴于此,由此制备的组合物具有在乙烯基基底中的更大量的微粉化碳酸钙负荷,并且所获得的结果已显示在本发明制剂中使用所述材料的有效性。“微粉化的”是指已被处理到约1至100微米的尺寸的颗粒。

[0041] 另外,重要的是需注意,使用碳酸钙负荷也已在不损害拉伸强度的情况下显著改善了伸长特性。

[0042] 本领域技术人员已知,可通过向组合物中加入较大量增塑剂来改善伸长特性,然而意料不到的是,微粉化的无机负荷同时提升了产品的耐热性和伸长特性。

[0043] 用于制造本发明的耐高温绝缘粘合剂材料的合适的方法包括下列步骤:

[0044] 1. 将PVC树脂、钙/锌 (Ca/Zn) 稳定剂、单体增塑剂、聚合物增塑剂、共稳定剂、碳酸钙 (CaCO_3) 和三氧化铋加入到混合设备中并在85℃至105℃的温度下对其进行处理;

[0045] 2. 将以下组分加入到先前步骤所获得的预混物中:丁腈橡胶、抗氧化剂和黑色颜料,并使材料介于175℃和195℃之间所包含的温度下熔融;

[0046] 3. 将混合物倾倒入介于170℃和190℃之间的温度下操作的均化设备中;

[0047] 4. 将混合物输送到介于170℃和190℃之间的温度下操作的挤出设备中,其中所述挤出设备为至少一个压延机供料;

[0048] 5. 在压延机中处理材料直到实现基底的期望厚度,其中优选的厚度为0.1至0.2毫米;

[0049] 在此过程之后,将水基底漆施加到基底并接着在底漆上施加压敏粘合剂。应当指出的是,可使用其它类型的粘合剂和底漆,诸如丙烯酸酯类,前提条件是它们不影响基底对高温的抗性。

[0050] 最后步骤包括将耐高温的绝缘粘合剂材料切割成供使用的期望形状,通常是卷。

[0051] 实例

[0052] 以下提供的实例和比较例有助于理解本发明,且这些实例和比较例不应被理解为本发明范围的限制。除非另外指明,所有的份数和百分比均按重量。使用下述测试方法和方案来评价以下示例性实例和比较例。

[0053] 材料列表

[0054]

产品名称	说明	来源
SP1300	PVC 树脂	巴西 Braskem
CZ6540	Ca/Zn 稳定剂	Chemson www.chemson.com
TOTM	单体增塑剂 (偏苯三酸三辛酯)	巴西 Elekeiroz
DRAPEX 6.8	共稳定剂 (环氧化大豆油)	巴西 Inbra Industries Quimicas Ltda.
PROFINE 2	碳酸钙	巴西 Profine
VALENTIOXY	阻燃剂 (三氧化铋)	Oxy www.oxy.com
WINGSTAY L FLAKE	4-甲基苯酚抗氧化剂	法国 Eliokem

[0055]

IRGANOX 1010	2[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基) 抗氧化剂	德国汽巴精化(Ciba Specialty Chemicals) (现为巴斯夫(BASF)的一部分)
MASTERBACH PRETO	颜料 (黑色)	巴西 Vimaplas Industria e Comercio Ltda.
VIERNOL XH8	直链聚酯	巴西 Scandiflex S.A.
NITRIFLEX NP 2021	丁腈橡胶	巴西 NITRIFLEX S.A.

[0056] 制备了四个样品:实例1、2和3以及比较例1。此外,制备了两个制剂,其中将CaCO₃填料替换成氧化镁(由至少88%的MgO构成,由Buschle&Lepper S.A.供应),例如2,和硅酸铝(由Al₂O₃,2SiO₂构成,可以名称SAC 100ZA商购获得,由Imerys供应),例如3。样品的组合在表3中示出并且制备样品的描述在下文提供。

[0057] 表3

[0058]

组分	实例 1 (重量%)	实例 2 (重量%)	实例 3 (重量%)	比较例 1 (重量%)
SP1300	47.0	47.0	47.0	55
CZ6540	4.7	4.7	4.7	5
TOTM	2.3	2.3	2.3	3
VIERNOL XH8	21.1	21.1	21.1	25
PROFINE 2	14.1	----	----	0
MASTERBACH PRETO	3.3	3.3	3.3	4
DRAPEX 6.8	2.3	2.3	2.3	3
VELENTIOXY	2.3	2.3	2.3	3
WINGSTAY L FLAKE	0.1	0.1	0.1	0.11
IRGANOX 1010	0.5	0.5	0.5	0.55
NITRIFLEX NP2021	2.3	2.3	2.3	3
MgO	---	14.1	---	---
Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	---	---	14.1	---

[0059] 通过如下将表3中列出的材料组合来制备实例1、2和3:

[0060] 1.将PVC树脂、钙/锌(Ca/Zn)稳定剂、单体增塑剂、聚合物增塑剂、共稳定剂、碳酸钙(CaCO_3)或氧化镁或硅酸铝、和三氧化铋加入到混合设备中并在85℃至105℃的温度下对其进行处理;

[0061] 2.将以下组分加入到先前步骤所获得的预混物中:丁腈橡胶、抗氧化剂和黑色颜料,并使材料在175℃和195℃之间所包含的温度下熔融;

[0062] 3.将混合物倾倒入介于170℃和190℃之间的温度下操作的均化设备中;

[0063] 4.将混合物输送到介于170℃和190℃之间的温度下操作的挤出设备中,其中所述挤出设备为至少一个压延机供料;

[0064] 5.在压延机中处理材料直到实现基底的期望厚度,其中优选的厚度为0.1至0.2毫米;

[0065] 随后,将水基底漆(合成和天然胶乳混合物)施加到基底并使其干燥,接着在底漆上涂覆橡胶类压敏粘合剂,也进行干燥。在最后步骤中,将耐高温的绝缘粘合剂材料切割成供使用的期望形状。

[0066] 使用表3中列出的材料以类似方式制备比较例1。

[0067] 提供以下测试以进一步说明本发明的组合物和效果。

[0068] 1-HCl挥发测试:

[0069] HCl挥发测试是用于证明添加 CaCO_3 对防止PVC制剂由于温度增加而降解的有效性的简单实用的测试。在该测试中,将样品置于玻璃管中并暴露于200℃。将着色的pH条带置于管的顶部,并且使颜色改变的时间与PVC材料中HCl挥发的起始相关。结果在表4中报告为以分钟计的暴露时间。更高的时间与制剂更好的热稳定性相关联。

[0070] 显示添加 CaCO_3 的有效性的HCl挥发测试的结果在图1中示出。

[0071] 表4:HCl挥发测试结果

[0072]

实例	颜色改变前的暴露时间(min)
实例1	115
实例2	105
实例3	105
比较例1	86

[0073] 2-重量损失测试:

[0074] 该测试测量使样品在150℃下在24、48、120、240、336和480小时期间暴露之后的重量损失(或质量损失)。重量损失的程度越低,带的耐热性越好。对实例1、2和3以及比较例1的组合物进行测试。显示添加 CaCO_3 或 MgO 或硅酸铝的有效性的重量损失测试的结果在图2中示出。

[0075] 图1和2中所示的曲线图示出了对实例1、2和3以及比较例1进行的测试的结果。

[0076] 图1的曲线图揭示了HCl挥发时间,其中时间越高,组合物的热稳定性越好。应当指出的是,实例1已显示了HCl挥发时间的38%增加,实例2为22%并且实例3为22%,这意味着在暴露于200℃的测试温度期间PVC降解时间增加。

[0077] 图2的曲线图显示实例1、2和3与比较例相比,在样品暴露于150℃的温度持续某些时间段(24、48、120、240、336和480小时)之后具有更低的质量损失。结果如表5所示。

[0078] 表5:重量损失测试结果

样品 x 时间	24h	48h	120h	240h	336h	480h
	平均值结果 (损失%)					
[0079] 比较例	1,65	2,56	9,10	23,68	39,09	46,08
实例 1	1,40	2,35	6,87	17,19	30,90	38,13
实例 2	1,70	2,76	6,96	17,80	32,80	36,09
实例 3	1,39	2,43	5,81	15,03	21,10	27,25

[0080] 3-热重分析 (TGA) :

[0081] 使用合成空气和从30℃至1000℃的20℃/min的加热速率,以来自TA Instruments的Q 500执行TGA。

[0082] 图3的曲线图显示在实例1、2和3以及比较例中通过增加温度直到1000℃所获得的由重量损失测量的制剂组分的降解。

[0083] 4-SEM (扫描电镜)

[0084] 图4示出在实例1、2和3中通过SEM分析得到的PVC基体中的填料分散的一些图像。

[0085] 这些图像显示填料良好分散在聚合物基体中,仅呈现出彼此之间因所用填料类型和颗粒尺寸造成的一些差异。

[0086] 本发明的一些实施例的PVC基体使用0.2-5%的增塑剂偏苯三酸三辛酯,与无机材料诸如10-60%的CaCO₃或MgO或硅酸铝结合来改善材料在高温下的性能,而不损害其机械特性和介电特性(105℃)。

[0087] PVC树脂是组合物的基料聚合物并且应当优选地以基于总重量的30%至60%的量使用,针对PVC的钙/锌稳定剂的量是用于保护产品以防在处理期间的热降解,并且该组分的优选的量在总量的5%和15%之间的范围内。

[0088] 此外,抗氧化树脂以组合物的约0.6%的量使用,以防止组分材料、尤其是PVC树脂和丁腈橡胶的氧化。

[0089] 应当指出的是,本发明的主题能够用于各种应用,主要是用于电线和电缆中。另外值得提及的是,已知的类似产品根据Brazilian Technical Guidelines (Norma Técnica Brasileira) ABNT NBR NM 60454-3-1/2007具有90℃的耐热性,并且本文采用此类技术指南的标准,得到105℃的最终耐热性。

[0090] 因此,能够断定,本发明的实施例通过提供完全新颖的组合物从而产生具有在已知类似产品中迄今未观察到的独特特性的产品,解决了当前现有技术的问题。

[0091] 重要的是需注意,以上描述旨在举例说明本发明的一些优选的实施例。因此,很显然本领域的技术人员应理解,以基本上相同的方式执行相同功能以获得相同结果的元素的若干修改、变型形式和组合仍落在由随附权利要求所限定的保护范围之内。

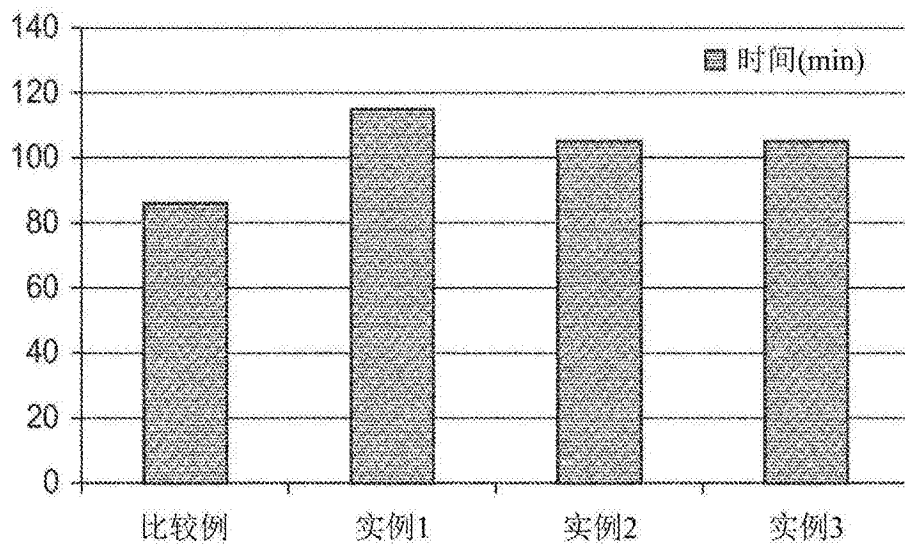


图1

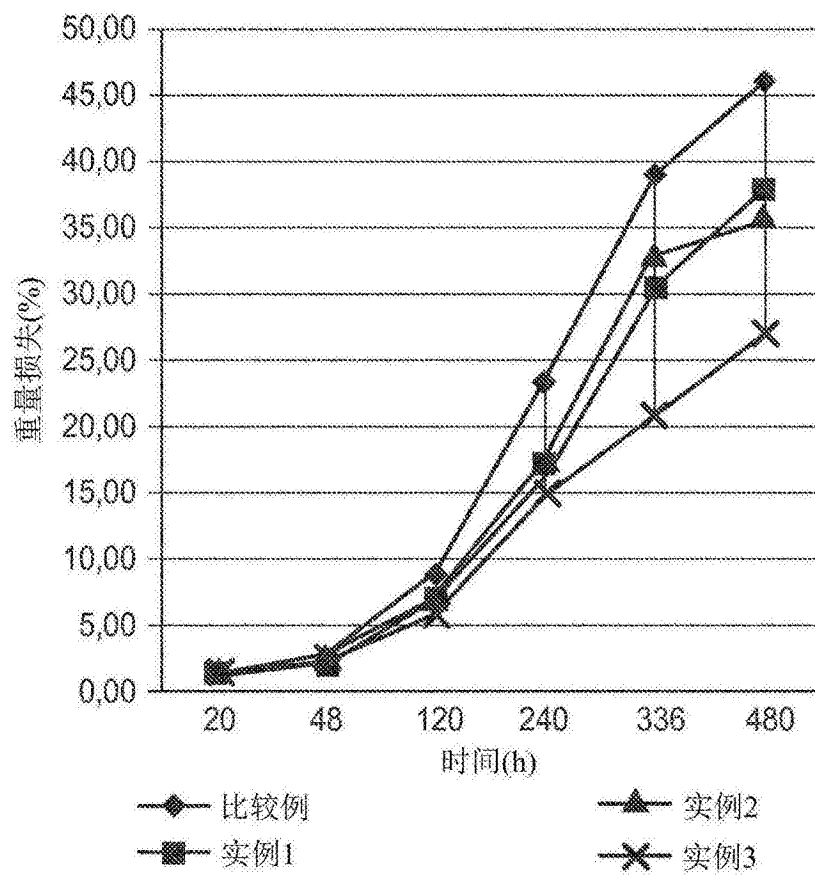


图2

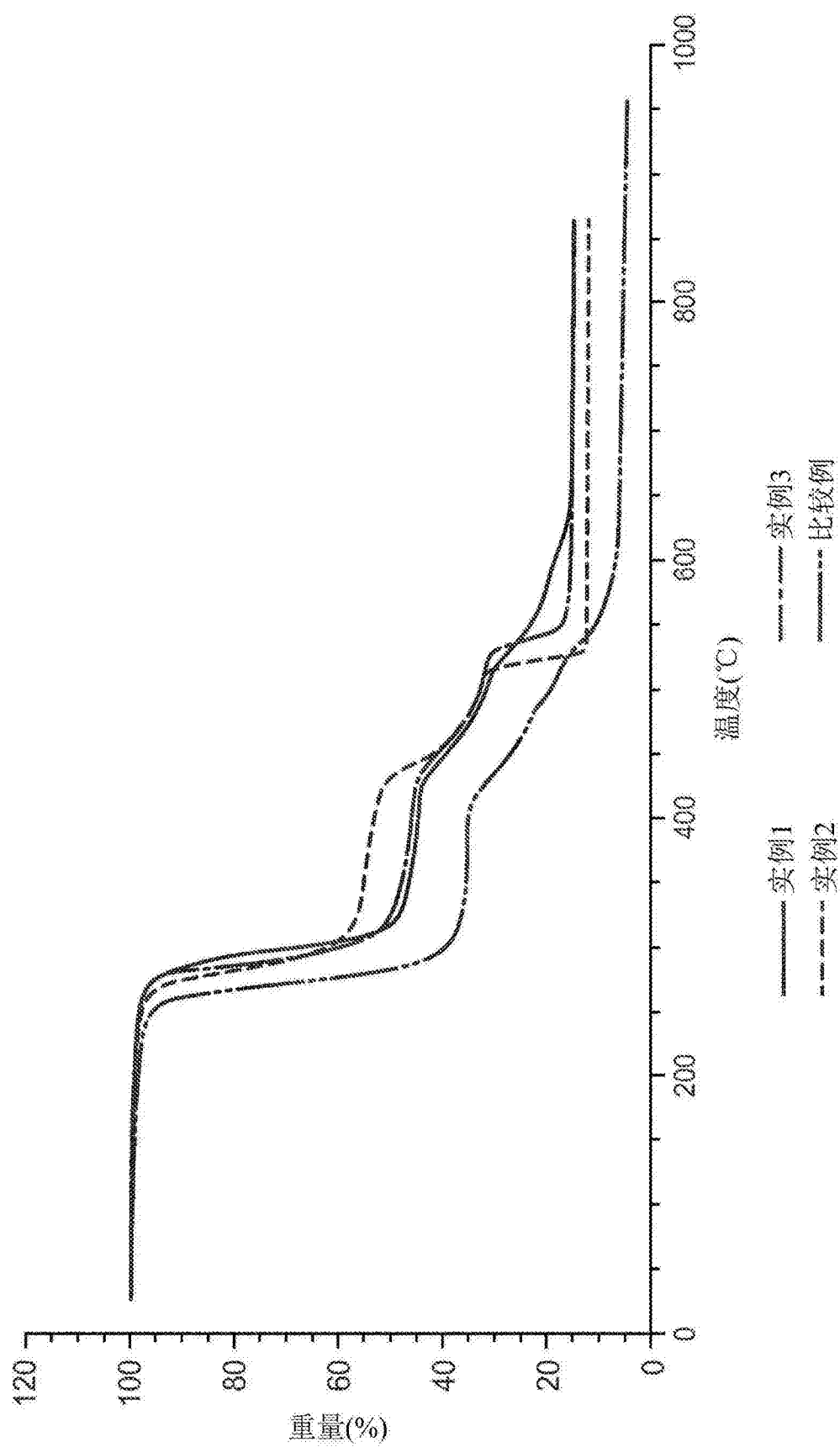


图3

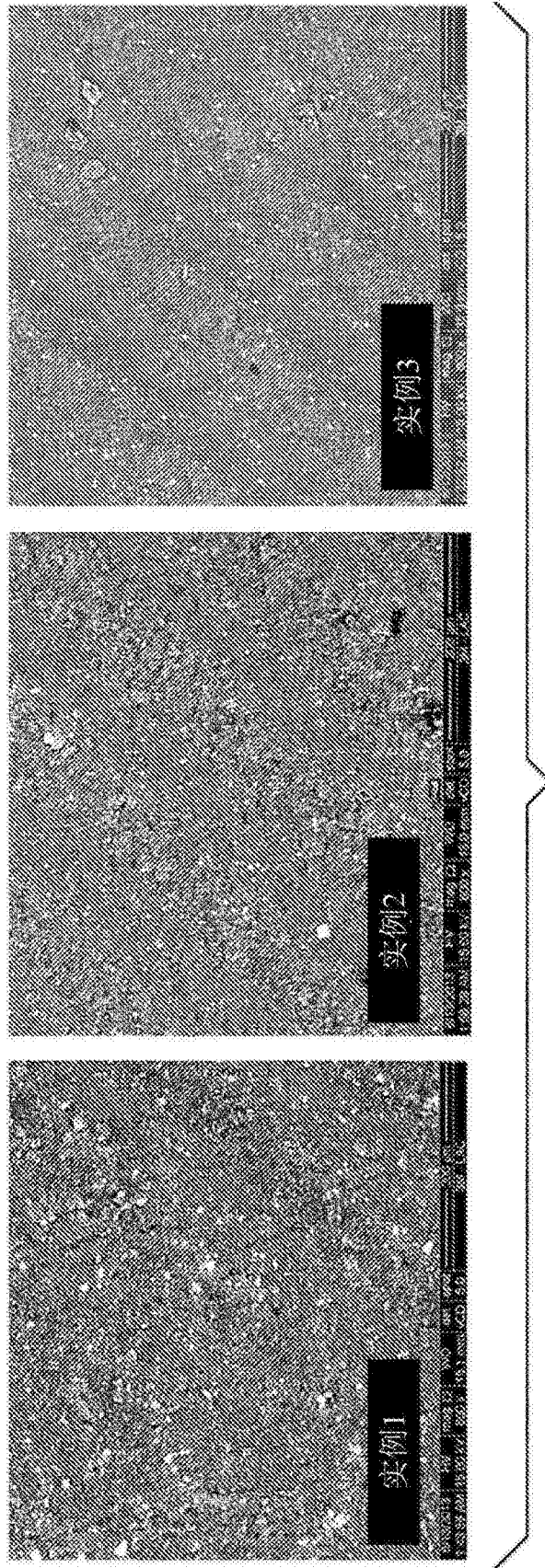


图4