



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1972990 B

(45) 授权公告日 2012.08.22

(21) 申请号 200580020793.2

C09J 7/02(2006.01)

(22) 申请日 2005.05.04

C08K 5/00(2006.01)

(30) 优先权数据

10/874,643 2004.06.23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.12.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/015704 2005.05.04

(87) PCT申请的公布数据

W02006/007049 EN 2006.01.19

(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 拉斐尔·加西亚-拉米雷斯

C·卡罗尔·吉伯特

马里奥·A·佩雷斯

克里希纳坎特·P·沃拉

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

C08K 3/00(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

C08K 5/098(2006.01)

C08K 5/057(2006.01)

(56) 对比文件

GB 2174998 A, 1986.11.19, 说明书第1页第12行至第3页第55行, 第5页第5-54行, 第6页第55行至第7页第48行、权利要求1-4.

W0 9510842 A1, 1995.04.20, 说明书第3页第20行至第4页第22行, 第6页第30行至第9页第8行, 第11页第20-37行、图1和6.

GB 2174095 A, 1986.10.29, 说明书第2页第15行至第3页第65行, 第5页第40行至第6页第12行.

JP 特开 2001-49208 A, 2001.02.20, 说明书第[0003]段, 第[0005]-[0015]段.

W0 03085012 A1, 2003.10.16, 说明书第8页第2段, 第11页第3段, 第12页第2-3段, 第13页第2段, 第24页第2段, 第23页第2段.

审查员 马俊杰

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

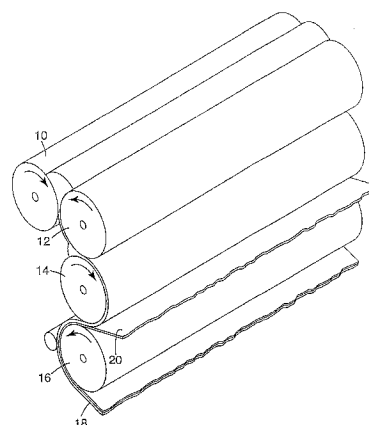
(54) 发明名称

无卤粘合带及其制造方法

(57) 摘要

一种包括背衬和在所述背衬表面上的粘合剂层的带。该背衬包括无卤聚合物材料、无卤阻燃剂和偶联剂。在根据第七版

UndederwriresLaboratories UL 510 部分4测试时,这种带是阻燃性的。



1. 一种带,所述带包括:

背衬,所述背衬包括:

无卤聚合物材料;

无卤阻燃剂;和

偶联剂,其选自由新烷氧基钛酸盐偶联剂、新烷氧基锆酸盐偶联剂、异氰酸酯偶联剂和马来酸酯化的聚烯烃偶联剂及其组合组成的组;和

在所述背衬表面上的粘合剂层,根据第七版 Underwriters Laboratories UL 510 部分 4 所述的程序测试时,所述带是阻燃性的,并且

其中在没有对所述背衬进行任何照射处理并根据第七版 Underwriters Laboratories UL 510 所述的程序测试时,所述带显示出断裂伸长率至少为 60%和断裂拉伸强度至少为 1500psi。

2. 如权利要求 1 所述的带,其中所述聚合物材料包括乙烯-丙烯-二烯单体的三聚物。

3. 如权利要求 1 所述的带,其中所述聚合物材料包括乙烯乙酸乙烯酯聚合物。

4. 如权利要求 3 所述的带,其中所述聚合物材料还包括乙烯-丙烯-二烯单体的三聚物。

5. 如权利要求 1 所述的带,其中在没有对所述背衬进行任何照射处理并根据第七版 Underwriters Laboratories UL 510 所述的程序测试时,所述带的断裂伸长率至少为 60%;和断裂拉伸强度至少为 1500psi。

6. 如权利要求 1 所述的带,还包括脱模剂。

7. 如权利要求 6 所述的带,其中所述脱模剂包括脂肪酸金属皂。

8. 一种制造带的方法,所述方法包括:

共混各组分,形成组合物,所述组分包括:

无卤聚合物材料;

无卤阻燃剂;和

偶联剂,其选自由新烷氧基钛酸盐偶联剂、新烷氧基锆酸盐偶联剂、异氰酸酯偶联剂和马来酸酯化的聚烯烃偶联剂及其组合组成的组;

使所述组合物形成背衬;和

在所述背衬表面上涂布粘合剂形成带,根据第七版 Underwriters Laboratories UL 510 部分 4 所述的程序测试时,所述带是阻燃性的,并且

其中在没有对所述背衬进行任何照射处理并根据第七版 Underwriters Laboratories UL 510 所述的程序测试时,所述带显示出断裂伸长率至少为 60%和断裂拉伸强度至少为 1500psi。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其中所述聚合物材料包括乙烯-丙烯-二烯单体的三聚物。

10. 如权利要求 8 所述的方法,其中所述聚合物材料包括乙烯乙酸乙烯酯聚合物。

11. 如权利要求 8 所述的方法,其中在没有对所述背衬进行任何照射处理并根据第七版 Underwriters Laboratories UL 510 所述的程序测试时,所述带断裂伸长率至少为 60%;和断裂拉伸强度至少为 1500psi。

12. 如权利要求 8 所述的方法,还包括脱模剂。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其中所述脱模剂包括脂肪酸金属皂。
14. 如权利要求 8 所述的方法,其中所述形成步骤包括压延。
15. 如权利要求 8 所述的方法,还包括用电子束照射背衬或带的步骤。

无卤粘合带及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明一般涉及各种应用如汽车应用中所用的绝电膜和带。本发明还涉及这样绝电膜和带（包括无卤绝电膜和带），其能够满足阻燃性、耐候性、厚度、拉伸强度、伸长率、介电强度、粘合强度、吸湿性、耐温性、变形性、寿命和 / 或导体腐蚀性等严格的工业标准。

背景技术

[0002] 本领域中的绝电膜具有不同程度的阻燃性和一定范围的机械性能。较高性能的膜通常含有卤素。在绝电膜和带中通常存在氯乙烯作为卤素来源。需要最小化绝电膜和带的卤素含量，因为在含有卤素的膜和带因意外或丢弃而燃烧时，会产生有毒烟气。

[0003] 无卤聚合物组合物已被用于制造电气工业中的绝缘膜。然而，所使用的无卤聚合物组合物不能表现出足够的阻燃性。因此，将阻燃填料加到膜中，以提供或增强绝缘膜的阻燃性，同时试图保持绝缘膜的所需机械性能。然而，所使用的阻燃填料不含有卤素并不是必须的。一些包括溴。

[0004] 尽管本领域中存在具有不同程度阻燃性的无卤绝缘膜，但是膜通常没有满足阻燃性和机械性能的工业标准。为了在无卤膜中实现高度阻燃性，膜中的阻燃填料的浓度通常很高，使得膜的物理性能受损。可能受到损害的这些物理性能的一些例子包括机械强度，柔韧性和 / 或伸长率。机械性能受损是不令人满意的，特别是针对绝电带而言，其优选应具有或甚至超过含卤素的绝电带的机械强度，弹性和柔韧性。

[0005] 尽管现有无卤绝电膜和带已经提高了理论基础，但还需要进一步改进，生产满足或超过含卤素的绝电膜和带的阻燃性和机械性能。本发明满足了这种需求。

发明内容

[0006] 本发明包括各种组合物和带。本发明的一个示例性实施方案包括一种带，所述带包括 (a) 背衬，所述背衬包括：无卤聚合物材料；无卤阻燃剂；和偶联剂；和 (b) 在所述背衬表面上的粘合剂层。在根据第七版 Underwriters Laboratories UL 510 部分 4 测试时，所述带是阻燃性的。

[0007] 本发明另一个方面提供一种制造带的方法，所述方法包括 (a) 共混各组分，形成组合物，所述组分包括无卤聚合物材料；无卤阻燃剂；和偶联剂；(b) 使所述组合物形成背衬；和 (c) 在所述背衬表面上涂布粘合剂形成带。在根据第七版 Underwriters Laboratories UL 510 部分 4 测试时，所述带是阻燃性的。在另一个示例性方法中，形成背衬的步骤包括压延。本发明的另一个方法还包括用电子束照射背衬或带的步骤。

[0008] 在本文中，所有的数字都被认为用术语“约”修饰。

附图说明

[0009] 下面结合附图进一步说明本发明，在附图中：

[0010] 图 1 是示例性压延过程的示意图。

[0011] 这些图是理想化的,不是按比例绘制的,仅用于说明目的。

具体实施方式

[0012] 本发明包括一种组合物,所述组合物包括聚合物材料,阻燃剂,和任选的加工添加剂。聚合物材料,阻燃剂和 / 或任选的加工添加剂可以是无卤的。使用全部是无卤的聚合物材料,阻燃剂和任选的加工添加剂使得组合物是无卤的。本发明还包括一种制造组合物如无卤组合物的方法。

[0013] 组合物可以形成绝电膜(这里也称作“带背衬”),在用粘合剂涂布至少一个表面上后,得到绝电带。同样,无卤组合物可以形成无卤绝电膜,在用无卤粘合剂涂布至少一个表面之后,得到无卤绝电带。无卤绝电带在燃烧时不会产生含有卤素的绝电带燃烧时会产生的有毒烟气。此外,根据本发明生产的绝电带,包括无卤绝电带,能够满足绝电带的各种性能工业标准。

[0014] 第七版 Underwriters Laboratories UL 510,标题是“聚氯乙烯,聚乙烯和橡胶绝缘带标准”(这里称作“UL 510”),是绝电带的一系列性能工业标准的例子。UL 510 规定了一系列最小标准,如阻燃性,耐候性,厚度,拉伸强度,伸长率,介电强度,粘合强度,吸湿性,耐温性,变形,寿命和导体耐腐蚀性。UL 510 是一种覆盖了在不超过 600V 和 80°C 下绝电用的热塑性塑料和橡胶带等的标准。UL 510 的部分 4 属于燃烧测试,适用于此标准覆盖的所有带。根据 UL 510 测定的物理性能,即部分 6 ~ 15,属于热塑性带材,更具体而言是“PE 带”。因为本发明至少是基于使用无卤组分,因此根据 PE 带的标准是适用的标准。

[0015] 其他适用工业标准包括欧洲的 IEC 60454,标题是“电气用压敏带的规格,部分 2:测试方法”,以及日本的 JIS C2107,标题是“绝电用压敏粘合带的测试方法”。

[0016] 本发明的无卤组合物可被加工成能够满足绝电带的 UL 510 要求的无卤带。为制造这种无卤带,通过混合适量的无卤聚合物材料,无卤阻燃剂和任选的无卤加工添加剂来制造无卤组合物。可以使用任何适合的膜形成技术如挤出和压延来使无卤组合物形成无卤膜。然后将无卤粘合剂涂布在无卤膜的一个或两个主表面上,形成无卤带。然后用适合的能量源如电子束照射无卤带。令人惊讶的是,发现根据本发明制造的无卤带满足了 PE 热塑性带的所有不同 UL 510 要求以及 UL510 的阻燃性标准。这里描述制造符合上述 UL 510 的无卤带用的适当组分浓度和加工过程。

[0017] 本文中,短语“无卤”和“不含卤素”和它们的任何变形都指没有或基本上没有卤素,如在物质的分子结构中存在的卤原子。本文中,术语“超痕量浓度”指分别按组合物,膜或带的总重计,在组合物,膜或带中的浓度为 0.01wt. % 或更小。由于在制造本发明的组合物,膜和 / 或带时含卤素物质仅用作合成构成材料的催化剂,所以在特定无卤组合物,膜或带中,卤原子以超痕量浓度存在。含有超痕量浓度卤素的本发明组合物,膜,或带被认为基本上不含卤素。因此,针对本发明的无卤组合物,膜和带,术语“无卤”和“不含卤素”包括根据本发明制造的组合物,膜和带,然而包括通过使用机械分析装置分析组合物,膜和 / 或带时,检测到超痕量浓度的极微量的卤原子。

[0018] 加到本发明组合物中的聚合物材料可以不含卤素。在本发明的无卤组合物中,聚合物材料不含卤素。聚合物材料可以包括热塑性聚合物材料,为组合物提供某些物理性能,

如弹性,以有利地满足工业标准。适合的聚合物材料的例子包括:乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)的三聚物,乙烯乙酸乙烯酯(EVA),和EPDM和EVA的聚合物共混物。EPDM例如具有绝缘带所需的各种物理性能,如耐热性、抗氧化性、耐臭氧性和耐候老化性。此外,EPDM具有良好的电阻,并对高填料装载(fillerloading)有良好的效果。按组合物总重计,组合物中聚合物材料的适合浓度低达30wt.%到高达60wt.%。在组合物的一些示例性实施方案中,按组合物总重计,组合物中聚合物材料的适合浓度低达30wt.%到高达45wt.%,如无卤组合物。

[0019] 在本发明的一个示例性实施方案中,按聚合物材料总重计,聚合物材料包括浓度为0wt.%到高达40wt.%的EVA和浓度为低达60wt.%到高达100wt.%的EPDM。在聚合物材料中还可以包括其他聚合物,如较高拉伸强度的聚乙烯型聚合物(例如,由Exxon Mobil of Irving, Texas市售的"Exact 4056"较高拉伸强度的聚合物),以提供有利的物理性能,如拉伸强度。

[0020] 在本发明中包括阻燃剂以提高耐热和耐燃烧性,在绝电带的各种应用中有时会遇到这种情况。阻燃剂可以是无卤的。阻燃剂的一些适合例子包括金属无机化合物。在本发明的组合物中可以包括大量无卤金属无机阻燃剂,以有助于得到表现出足以满足各种工业标准(包括UL510,IEC 60454和JIS C2107阻燃性标准)的阻燃性的膜,包括无卤膜。按组合物总重计,阻燃剂在组合物(包括无卤组合物)中的浓度低达40wt.%和高达70wt.%。特别适于满足UL 510,IEC 60454和JIS C2107的阻燃性要求的绝电带(包括无卤绝电带)的一些实施方案包括从按组合物总重计阻燃剂浓度低达50wt.%和高达60wt.%的组合物形成的膜(带背衬)。

[0021] 为得到本发明的带,包括无卤带,其中所有UL 510标准都适用于PE热塑性带,本发明的组合物,如无卤组合物,按组合物总重计,可以包括浓度低达40wt.%和高达70wt.%的阻燃剂,在一些实施方案中阻燃剂浓度低达50wt.%和高达60wt.%。

[0022] 适合的阻燃剂的例子包括金属无机化合物,如金属氢氧化物。适合的金属氢氧化物的例子包括氧化铝三水合物(也称作氢氧化铝,氧化铝,水合氧化铝和三氢氧化铝;以下称作ATH),氢氧化钙,氢氧化镁,氢氧化锆,氢氧化钡等;金属碳酸盐,如碱式碳酸镁,白云石等;金属水合物,如水滑石,硼砂等;和它们任何比例的混合。

[0023] ATH特别适于用作本发明的阻燃剂。ATH用作受热器(heat sink),并吸收部分燃烧热,以阻止在带背衬中加入的聚合物材料的燃烧。ATH在加热时也释放出水,从而稀释了本发明绝电带(包括无卤绝电带)周围气氛中可燃气体的浓度。

[0024] 硅烷处理的阻燃剂,如硅烷涂布的ATH,特别适于用作阻燃剂。用于表面处理阻燃剂的适合硅烷偶联剂的例子包括乙烯基硅烷(例如,A-172 DLC硅烷),甲基丙烯酰基硅烷(例如,A-174 DLC硅烷),氨基硅烷(例如,A-1100 DLC和A-1120硅烷),均由Natrochem, Inc. of Savannah, Georgia市售;液体四硫化物硅烷(例如,SILQUEST A-1289硅烷),液体二硫化物硅烷(例如,SILQUEST A-1589硅烷),和多硫化物硅烷(例如SILQUEST A-189硅烷),均由OSI Specialties Division of Witco Corporation of Danbury, Connecticut市售;和它们任何比例的组合。市售硅烷涂布的ATH的一些例子包括MICRAL 1500-SH1和MICRAL 1500-SH2 ATH,均由J. M. Huber Corporation of Edison, New Jersey市售。

[0025] 任选的加工添加剂的例子包括偶联剂,脱模剂,和它们的组合。在本发明的组合物

(包括无卤组合物)中可以加入偶联剂,以改进从组合物制备的组合物和/或带背衬的物理性能。在本发明的组合物(包括无卤组合物)中可以加入脱模剂,有助于将组合物加工成膜。

[0026] 在本发明的组合物(包括无卤组合物)中加入偶联剂,有助于提高聚合物材料和阻燃剂之间的吸引力。适合的偶联剂的例子包括新烷氧基-钛酸盐偶联剂(例如,Kenrich Petrochemical, Inc. 市售的 CAPS 偶联剂),新烷氧基锆酸盐偶联剂,异氰酸酯偶联剂(例如,Bayer Corporation 市售的 MONDUR MR 聚氨酯预聚物),马来酸酯化的聚烯烃偶联剂(例如,Eastman Chemical Company 市售的 EPOLENE G3003 偶联剂),和它们任何比例的组合。

[0027] 适合的新烷氧基钛酸盐偶联剂的例子包括 2,2(双 2-丙烯氧基甲基)丁氧基钛 IV,三新癸酸根 -O;2,2(双 2-丙烯氧基甲基)丁氧基钛 IV,三(十二烷基)苯磺酸根 -O;2,2(双 2-丙烯氧基甲基)丁氧基钛 IV,三(二辛基)磷酸根 -O;2,2(双 2-丙烯氧基甲基)丁氧基钛 IV,三(二辛基)焦磷酸根 -O;2,2(双 2-丙烯氧基甲基)丁氧基钛 IV,三(2-乙二氨基)乙氧基(ethylato);2,2(双 2-丙烯氧基甲基)丁氧基钛 IV,三(3-氨基)苯氧基(phenylato);和 2,2(双 2-丙烯氧基甲基)丁氧基钛 IV,三(6-羟基)己酸根 -O;和它们任何比例的混合。

[0028] 适合的新烷氧基锆酸盐偶联剂的例子包括 2,2(双 2-丙烯氧基甲基)丁氧基锆 IV,三新癸酸根 -O;2,2(双 2-丙烯氧基甲基)丁氧基锆 IV,三(十二烷基)苯磺酸根 -O;2,2(双 2-丙烯氧基甲基)丁氧基锆 IV,三(二辛基)磷酸根 -O;2,2(双 2-丙烯氧基甲基)丁氧基锆 IV,三 2-甲基-2-丙烯酸根 -O;2,2(双 2-丙烯氧基甲基)丁氧基锆 IV,三(二辛基)焦磷酸根 -O;2,2(双 2-丙烯氧基)丁氧基锆 IV,三 2-丙烯酸根 -O;2,2(双 2-丙烯氧基甲基)丁氧基锆 IV,三(2-乙二氨基)乙氧基(ethylato);双(2,2-二甲基)1,3-丙二醇锆 IV,双(9,10-11,12 二环氧)十八烷酸根 -O;2-乙基,2-丙烯氧基甲基 1,3-丙二醇锆 IV,双巯基苯氧基;1,1(双-2-丙烯氧基甲基)丁氧基锆 IV,三(2-氨基)苯氧基;和它们任何比例的混合。

[0029] 按组合物总重计,在本发明的组合物中偶联剂的浓度可以低至 0.1% 和高达 10.0wt%,在组合物的一些实施方案中,偶联剂浓度低至 0.5% 和高达 1.5wt%,如无卤组合物。在一些示例性实施方案中,按组合物总重计,组合物中的偶联剂浓度为 0.7wt%。

[0030] 在本发明的组合物(包括无卤组合物)中加入脱模剂简化了将组合物如无卤组合物加工成用作带背衬的膜。适合的脱模剂的例子包括均由 Struktol Company of America of Stow, Ohio 市售的下述产品:脂肪酸金属皂和酰胺的混合物(例如,STRUKTOL A 50, STRUKTOL A 60, STRUKTOL A 61, STRUKTOL EF 44 A, 和 STRUKTOL WB 42 脱模剂);橡胶相容性非硬化脂肪酸皂的混合物(例如,STRUKTOL EP 52 脱模剂);带有脂肪酸酯和皂的填料(例如,STRUKTOL W 34 和 STRUKTOL WB 212 脱模剂);润滑剂和脂肪酸衍生物的混合物(例如,STRUKTOL W 80 脱模剂);脂肪酸的酯和锌皂的混合物(例如,STRUKTOL WA 48 脱模剂);主要是钙基的脂肪酸皂的混合物(例如,STRUKTOL WB 16 脱模剂);脂肪酸酯和缩聚产物的混合物(例如,STRUKTOL WB 222 脱模剂);脂肪酸衍生物和硅树脂的缩聚产物(例如,STRUKTOL WS 180 脱模剂);在无机载体上的有机硅树脂化合物(例如,STRUKTOL WS 280 脱模剂);和它们任何比例的混合。

[0031] 按组合物总重计,在本发明的组合物(包括无卤组合物)中,脱模剂浓度可以

低达 0.1% 和高达 10.0wt%，在组合物的一些实施方案中，脱模剂浓度低达 0.5% 和高达 2.0wt%，如无卤组合物。在一些示例性实施方案中，按组合物总重计，组合物中的脱模剂浓度为 1.0wt%。

[0032] 除了加工添加剂之外，本发明的组合物（包括无卤组合物），还任选包括另外的材料（在无卤组合物情况下是另外无卤材料），如颜料，抗氧化剂，稳定剂，油，加工助剂，填料，交联材料，丙烯酸类材料，和它们任何比例的混合。本发明组合物中这些另外材料的浓度可以是提供所需结果的任何浓度。

[0033] 可以通过在适合的混合装置中共混聚合物材料，阻燃剂和任选的加工添加剂来制造本发明的组合物（包括无卤组合物）。例如，通常可以任何顺序混合组合物的各组分，并在组分（在混合器中）温度 140℃ 下，在 Banbury 混合器中以 45 ~ 65 转 / 分钟 (rpm) 混合约 5 分钟。在各组分共混形成组合物之后，在常规双辊研磨机中研磨并结合 (banded) 组合物，以最小化组合物中的不均匀区。

[0034] 在混合之前，可将任何需要的其它物质如颜料，抗氧化剂，油，加工助剂，中和剂，流变改性剂和填料加到聚合物材料，阻燃剂和加工添加剂中。然而，如果在组合物中加入交联剂或丙烯酸类材料，那么在将组合物的所有其他所需组分加到组合物中之后，应将这些交联剂或丙烯酸类材料在第二混合步骤中在足够防止过早交联的低温下加到组合物中。

[0035] 本发明的组合物（包括无卤组合物）可以被压延，形成本发明的膜，并提供有益的物理性能。组合物可以从研磨机如双辊研磨机连续供应到压延机，以使组合物加工成膜。在组合物中可以包括任何脱模剂，如上述任何脱模剂，以在膜制造过程中促进组合物（作为膜）连续和稳定地从压延机的辊上脱离。在尽可能低的压延辊温度下，将组合物压延成膜，由于组合物在压延机的机器方向上锁定分子取向，可以提高膜如无卤膜的拉伸强度。一些示例性压延辊温度可以低达 180 °F 和高达 225 °F，在一些实施方案中适合的压延辊温度低达 190 °F 和高达 215 °F。图 1 表明使用两个上辊 10 和 12，中辊 14，下辊 16，本发明的膜 18 和任选背衬 20 的示例性压延过程。在一个示例性压延过程中，加热两个上辊和中辊，但没有加热下辊。

[0036] 本发明的膜（包括无卤膜）用于绝电带的背衬。可以使用已知方法例如粘合层压将粘合剂涂布到膜的一个或两个主表面上。为制造无卤绝电带，将无卤粘合剂涂布到无卤膜（背衬）上。适合的无卤粘合剂的例子包括丙烯酸类粘合剂，如热熔丙烯酸类粘合剂（例如，3M, St. Paul, MN 市售的 A+ 热熔丙烯酸类粘合剂）；热熔橡胶粘合剂；水基乳胶丙烯酸类粘合剂；硅树脂粘合剂；热塑性弹性体；阻燃粘合剂；本领域已知的其他无卤粘合剂；和它们任何比例的混合。

[0037] 可以使用任何适合的能量源如电子束照射本发明的膜（包括无卤膜），以使绝电带具有符合工业标准的有益物理性能，如拉伸强度，阻燃性和粘合强度。对于本发明的膜（包括无卤膜）而言，适合的照射剂量低达 10 兆拉德 (Mrad) 和高达 30Mrad。在一些实施方案中，对于本发明的膜（包括无卤膜）而言，适合的照射剂量低达 15Mrad 和高达 25Mrad。用于照射本发明膜（包括无卤膜）的电子束产生器的照射参数的适合例子包括电压设置为 175keV，电流设置为 7mA，和机器常数 (K) 为 64。

[0038] 当照射本发明的膜（包括无卤膜）时，线速度通常可以低达 5 英尺 / 分钟 (fpm) 和高达 20fpm。在一些实施方案中，当照射本发明的膜（包括无卤膜）时，适合的线速度可

以低至 10 英尺 / 分钟和高达 15fpm。在各种实施方案中,每线性英尺本发明膜(包括无卤膜)的适当照射剂量可以低至 1.0Mrad/ 线性英尺和高达 2.5Mrad/ 线性英尺。

[0039] 如上所述,当根据 UL 510 测试时,至少一个实施方案的本发明无卤绝电带满足了其所有要求。因此,当根据 UL 510 测试时,无卤绝电带的介电强度至少为 1,000 伏 / 密耳带厚度(背衬加粘合剂),在温度为 $23.0 \pm 1.0^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度为 $96\% \pm 2\%$ 的空气中调节 96 小时后,保持至少 90% 的原始平均介电强度,平均粘合强度至少为 0.175N/mm,断裂伸长率至少为 60%,断裂拉伸强度至少为 1500 磅 / 平方英寸 (psi),并符合所有 UL 510 中的其他标准。

[0040] 满足所有 UL 510 要求的无卤带的一个例子包括无卤背衬,其从包括 25wt% EVA, 6wt% EPDM, 60wt% ATH 阻燃剂, 1.0wt% CAPS 偶联剂和 0.9wt% STRUKTOL EF-44A 脱模剂的无卤组合物制造,并根据上述过程压延和照射无卤组合物。此外,各实施方案的本发明导电带(包括本发明的无卤导电带)满足至少一个 UL 510 要求。此外,各实施方案的本发明导电带(包括本发明的无卤导电带)满足多个 UL 510 要求。

[0041] 测试方法

[0042] 各种分析技术已被用于表征本发明组合物的性能。下面简要地解释这些分析技术。

[0043] 阻燃性

[0044] 根据本发明制备的带包括背衬和一层丙烯酸类粘合剂,可以根据 UL 510 的过程测试阻燃性。测试过程包括在钢棒周围缠绕三条带,使得沿缠绕的棒在每一位置有 6 个带厚度值。使缠绕的棒接触测试火焰,并测量带的燃烧时间。对共 5 种火焰重复进行该过程,根据 UL 510 中的标准分析结果,确定带是否具有“阻燃性”。

[0045] 物理性能测试

[0046] 使用 UL 510 中对 PE 热塑性带的过程测定根据本发明制造的膜和绝电带的拉伸强度和伸长率。该标准要求最小的最终伸长率为 60%,最小拉伸强度为 1500psi。在膜上存在或不存在粘合剂都不会明显改变膜的拉伸强度和 / 或伸长率。因此,在下面的实施例中,对不使用粘合剂的膜制造的样品进行拉伸强度和伸长率测试。

[0047] 介质击穿测试

[0048] 使用 UL 510 中对 PE 热塑性带的过程测定根据本发明制造的绝电带的介电强度。该标准要求平均介电强度至少为 1,000 伏 / 密耳 (39.37 千伏 / 毫米) 带厚度。

[0049] 吸湿性测试

[0050] 在湿润条件下长时间调节带之后,使用 UL 510 的过程测定根据本发明制造的绝电带保持至少 90% 原始带的平均介电强度的能力。

[0051] 实施例

[0052] 在下面的实施例中更具体地说明了本发明,实施例仅起说明目的,本领域所属技术人员可以在本发明的范围内做出多种修改和变化。除非另有所指,在下面实施例中记录的所有份数、百分数和比例均按重量计,实施例中所用的所有试剂从下述化学品供应商得到,或通过常规技术合成。

[0053] 下面简单地综述了各实施例。实施例 1-5 阐明了在本发明的无卤组合物中不同浓度的阻燃剂对从无卤组合物制造的无卤膜和 / 或无卤带的阻燃性,拉伸强度和伸长率的影响。

响。实施例 6-20 阐明了在本发明的无卤组合物中不同浓度的加工添加剂对从无卤组合物制造的无卤膜和 / 或无卤带的各种物理性能的影响。

[0054] 在实施例中使用下面的成分缩写：

[0055] ATH:硅烷化 (silated) 的氧化铝三水合物阻燃剂,由 J. M. Huber Corporation of Edison, NJ 以商品名 " DP-6033 " 市售。

[0056] CAPS :新烷氧基 - 钛酸盐偶联剂,由 Kenrich Petrochemicals, Inc. of Bayonne, NJ 市售。

[0057] D-148 干润滑剂 :加工助剂,由 C. P. Hall Company of Chicago, IL 市售。

[0058] ELVAX 470 :乙烯乙酸乙烯酯聚合物,由 DuPont of Wilmington, DE 市售。

[0059] EPOLENE C16 : 马来酸酯化的聚乙烯,由 Eastman Chemical Company of Kingsport, TN 市售。

[0060] EPOLENE G3003 : 马来酸酯化的聚丙烯,由 Eastman Chemical Company of Kingsport, TN 市售。

[0061] EXACT 4056 :乙烯基己烯弹性体,由 Exxon Mobil of Irving, TX 市售。

[0062] IRGANOX 1010 :表面活性剂,由 Showa Denko K. K. of Tokyo, Japan 市售。

[0063] Keltan 7506 :乙烯 - 丙烯 - 二烯单体的三聚物,由 DSM Elastomers Americas of Baton Rouge, LA 市售。

[0064] LD 140 :低密度 - 聚乙烯,由 Exxon Mobil of Irving, TX 市售。

[0065] MB950 :分散在 EVA 中的炭黑,由 Modern Dispersion, Inc. 市售。

[0066] MONDUR MR :异氰酸酯聚氨酯预聚物,由 Bayer Corp., of Leverkusen, Germany 市售。

[0067] RX-13824 :增塑剂,由 C. P. Hall Company of Chicago, IL 市售。

[0068] SCOTCHCAST 2130 部分 A :聚氨酯预聚物树脂,由 3M Company, St. Paul, MN 市售。

[0069] SILQUEST A189 :硅烷基偶联剂,由 OSI Specialties Division of Witco Corporation of Danbury, CT 市售。

[0070] STRUKTOL EF-44 A :脂肪酸金属皂和酰胺的加工助剂混合物,由 Struktol Company of America of Stow, OH 市售。

[0071] 前体

[0072] 在组分 (在混合器中) 温度 140℃ 下,通过以所示浓度混合表 1 所列各组分,在 Banbury 混合器中以 45rpm 混合 5 分钟,来制备前体。组合物在双辊研磨机中进一步混合,切成截面积为 3.0 英寸 × 0.5 英寸的条,加到挤出机中,过筛,造粒。挤出机内的温度不超过 150℃。

[0073] 表 1 前体配方

[0074]

组分	浓度 (重量%)
ELVAX 470 EVA	25.0
Keltan 7506 EPDM	6.0

ATH 阻燃剂	60.0
MB950 炭黑	7.0
D-148 干润滑剂	1.5
IRGANOX 1010 抗氧化剂	0.5
总计	100.0

[0075] 实施例 1-5

[0076] 使用 Banbury 混合器和双辊研磨机制备实施例 1。在 Banbury 混合器中放置前体小球,并预热到 180 °F,在 65rpm 下操作。混合小球,并熔化 2 分钟,直到组合物为 240 ~ 250 °F。在混合器中将 STRUKTOLEF-44A 脱模剂与前体共混,形成实施例 1 的组合物。实施例 1 的组合物在 Banbury 混合器中以 45rpm 混合 3 分钟,同时保持组合物为 240 ~ 260 °F。然后将 Banbury 混合器的混合速度升至 65rpm,组合物达到 290 °F。然后将实施例 1 的组合物转移到双辊研磨机中,研磨并结合 5 分钟。将得到的实施例 1 组合物加到四辊压延机中,形成膜。前三个压延辊接触组合物(即,两个上压延辊和中压延辊),向膜施加压力,而第四个辊(即,下辊)没有接触。两个上辊的辊温度为 210 °F,中辊的辊温度为 205 °F。

[0077] 实施例 2-5 基于前体,除了使用表 2 中所列的前体之外,包括增大量的 STRUKTOL EF-44A 脱模剂,和增大量的 ATH 阻燃剂的量。使用实施例 1 的过程分别混合实施例 2-5 的组合物,并铺成膜。对于实施例 2-5 的组合物,在制备实施例 1 的组合物中加入 STRUKTOL EF-44A 脱模剂的同时加入 STRUKTOL EF-44A 脱模剂和另外的 ATH 阻燃剂。

[0078] 表 2

[0079]

组合物	ATH (g)	前体 (g)	STRUKTOL EF-44A 脱模剂 (g)	ATH 阻燃剂 (测量的 wt%)*
实施例 1	0.00	1900.00	27	59
实施例 2	118.75	1781.25	27	62
实施例 3	237.50	1662.50	32	64
实施例 4	356.25	1543.75	33	66
实施例 5	475.00	1425.00	34	69

[0080] * 按具体实施例组合物总重计并通过热重分析测量

[0081] 用电子束照射在实施例 1-5 中制造的膜,测定电子束照射对膜的拉伸强度和伸长率的任何影响。根据 UL 510 的过程测试实施例 1-5 中照射和未照射膜的拉伸强度和伸长率。这些测试的结果列于表 3 中。照射的膜其总照射剂量为 35Mrad。使用以下电子束参数

的电子束产生器所产生的照射剂量：电压设置为 175keV，线速度为 20 英尺 / 分钟，电流设置为 7mA，和 K 机器常数为 80。

[0082] 如表 3 所示，随着 ATH 阻燃剂的重量百分比浓度增大，实施例 1-5 的照射和未照射膜的拉伸强度和伸长率减小。对于实施例 1-5 的组合物而言，照射的膜比相同组成的未照射膜表现出更高的拉伸强度和伸长率。由于电子束照射使得实施例 1-5 的膜中所含的聚合物材料的交联增大，被认为是这些拉伸强度和伸长率增加的原因。

[0083] 表 3 电子束照射的影响

[0084]

组合物	照射的	拉伸强度 (psi)	伸长率 (%)
实施例 1	是	1345	205
实施例 2	是	1234	145
实施例 3	是	1084	134
实施例 4	是	1060	118
实施例 5	是	940	75
实施例 1	否	1121	177
实施例 2	否	1035	120
实施例 3	否	939	115
实施例 4	否	876	106
实施例 5	否	881	65

[0085] 在实施例 1-5 中制造的每一照射膜的一个主表面上涂布丙烯酸类粘合剂，形成无卤绝电带，根据 UL 510 部分 4 测试阻燃性。对于每一实施例测试 10 个不同样品。实施例 1-5 的绝电带的阻燃性测试结果列于表 4 中，以 10 个样品中通过测试的样品总数记录。

[0086] 表 4

[0087]

组合物	膜厚度 (mil)	通过的样品数
实施例 1	8.0	6
实施例 2	6.0	9
实施例 3	7.0	10
实施例 4	7.5	10

实施例 5	7.0	10
-------	-----	----

[0088] 实施例 6-8

[0089] 实施例 6-8 基于实施例 3 的组合物,此外包括增大量的 EPOLENEG3003 马来酸酯化的聚烯烃偶联剂。实施例 6-8 组合物的其余组分由实施例 3 的组合物构成。与实施例 1-5 相似在 Banbury 中混合实施例 6-8 的组合物,并使用本领域已知的过程在实验室挤出机上挤成膜。在热板间热压实施例 3 的组合物,形成厚度为 25 ~ 35mil 的膜。

[0090] 根据 UL 510 对 PE 热塑性带的过程测试实施例 3 和 6-8 膜样品的拉伸强度和伸长率,结果列于表 5 中。实施例 3 的膜作为对照。

[0091] 表 5

[0092]

组分	EPOLENE G3003 偶联剂 (wt. %)*	拉伸强度 (psi)	伸长率 (%)
实施例 3	0.0%	1300	340
实施例 6	2.5%	1500	260
实施例 7	5.0%	1700	160
实施例 8	10.0%	2200	70

[0093] * 按每个具体实施例的组合物总重计

[0094] 实施例 9-12

[0095] 实施例 9-12 基于实施例 1,如表 6 所示,包括增大量的 SCOTCHCAST 2130 部分 A 聚氨酯预聚物偶联剂。实施例 9-12 的组合物的其余组分由实施例 1 的组合物构成。使用上述方法混合实施例 9-12 的组合物,并压成膜。

[0096] 根据 UL 510 测试实施例 9-12 膜样品的拉伸强度和伸长率。这些测试结果如表 6 所示。与由实施例 1 制备的膜的拉伸强度相比,SCOTCHCAST 2130 部分 A 偶联剂改进了实施例 9-12 的所有膜的拉伸强度。

[0097] 表 6

[0098]

组合物	SCOTCHCAST 2130 部分 A 偶联剂 (wt. %)*	拉伸强度 (psi)	伸长率 (%)
实施例 1	0	1091	44
实施例 9	2.5%	1223	43
实施例 10	5.0%	1325	40
实施例 11	7.5%	1532	52

实施例 12	10%	1522	53
--------	-----	------	----

[0099] * 按每个具体实施例的组合物总重计

[0100] 实施例 13-20

[0101] 实施例 13-20 含有前体,此外包括 STRUKTOL EF-44A 脱模剂, CAPS 偶联剂, EXACT 4056 乙烯基己烯弹性体, ELVAX 470 EVA, KELTAN 7506 EPDM, RX-13824 增塑剂, MONDUR MR 偶联剂, 和 / 或 SILQUEST A189 偶联剂。表 7 表明加到比较例 A 的预混组合物中的每种组分的量 (克), 形成实施例 13-20 的组合物。根据制造实施例 1-5 膜的上述过程混合实施例 13-20 的组合物, 挤压成膜, 和压延。根据 UL 510 中对 PE 热塑性带的过程测试实施例 13-20 的样品, 结果列于表 7 中。

[0102] 表 7

[0103]

组分 (g)	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
前体	1900	1881	1786	1786	1831	1850	1848	65
STRUKTOL EF-44A 脱模剂	17	17	17	17	17	20	0	0
CAPS 偶联剂	0	19	19	19	19	19	0	0
EXACT 4056 塑性体	0	0	95	0	0	0	0	0
ELVAX 470 EVA	0	0	0	95	0	0	0	0
KELTAN 7506 EPDM	0	0	0	0	95	0	0	0
RX-13824 增塑剂	0	0	0	0	0	31	0	0
MONDUR MR 偶联剂	0	0	0	0	0	0	52	0
SILQUESTA 189 偶联剂	0	0	0	0	0	0	0	2.15
拉伸强度 (psi)	1480	1800	2010	1917	1418	1890	1980	1042
伸长率 (%)	37	61	50	40	76	49	39	55

[0104] 实施例 14, 15, 16, 18 和 19 的膜表现出的拉伸强度超过 1500psi (UL 510 的最小要求)。实施例 14 和 17 的膜其伸长率超过 60% (UL 510 的最小要求)。因此, 实施例 14 的膜表现出符合 UL 510 对 PE 热塑性带的拉伸强度和伸长率。

[0105] 压延含有 CAPS 偶联剂的实施例 14 的组合物, 形成膜。压延机器具有两个上辊, 一个中辊, 和一个下辊。下辊对膜不施加压力。两个上辊间循环通过热液体; 液体温度为 200 °F。中辊温度设置到 190 °F。使用实施例 1-5 所述的方法将丙烯酸类粘合剂涂布到

压延膜的一个主表面上。然后使用 UL 510 的过程测试带的阻燃性。三个样品带连接五次接触测试火焰。所有样品都通过火焰测试。

[0106] 实施例 14 的介电强度测试

[0107] 使用 UL 510 对 PE 热塑性带的过程 (§ 8&10) 测试基于实施例 14 组合物的带的介电强度和吸湿性 (即, 接触水份后介电强度的保持)。测试基于实施例 14 的组合物的 12 个不同样品带; 测试结果列于表 8 中。表 8 中标示“介电强度”的栏表明 UL 510 介质击穿测试结果。标示“介电强度保持”的栏表明对于每个样品而言, 当根据 UL 510 中对 PE 热塑性带的过程测试时, 在 $23.0 \pm 1.0^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度为 $96\% \pm 2\%$ 的空气中调节 96 小时后, 特定样品保持原始介电强度的百分比。

[0108] UL 510 规定抛光带的 5 个样品的平均介电强度应不小于 1,000 伏/密耳 (V/mil) 带厚度。表 8 所示的 12 个带样品其介电强度都大于 1,000 伏/密耳 (V/mil) 带厚度。因此, 基于实施例 14 组合物的带符合 UL 510 对 PE 热塑性带的介电强度要求。

[0109] 表 8 中 12 个带样品中的 10 个保持至少 90% 的原始平均介电强度。介电强度的平均保持百分比为 98.7%, 超过了 UL 510 对 PE 热塑性带的最小保持 90.0%。因此, 实施例 14 的带符合 UL 510 对 PE 热塑性带吸湿性的要求。

[0110] 表 8 基于实施例 14 的组合物的介电强度测试

[0111]

样品	介电强度 (V/mil)	介电强度保持 (%)
1	1553	82.1
2	1506	93.4
3	1532	98.4
4	1561	87.4
5	1488	104.8
6	1475	104.5
7	1463	103.4
8	1415	105.1
9	1487	103.8
10	1469	108.0
11	1500	99.1
12	1526	92.9

平均	1498	98.7
----	------	------

[0112] 尽管结合优选的实施方案说明了本发明,但本领域所属技术人员应意识到可以在本发明的精神和范围内做出形式和细节上的变化。

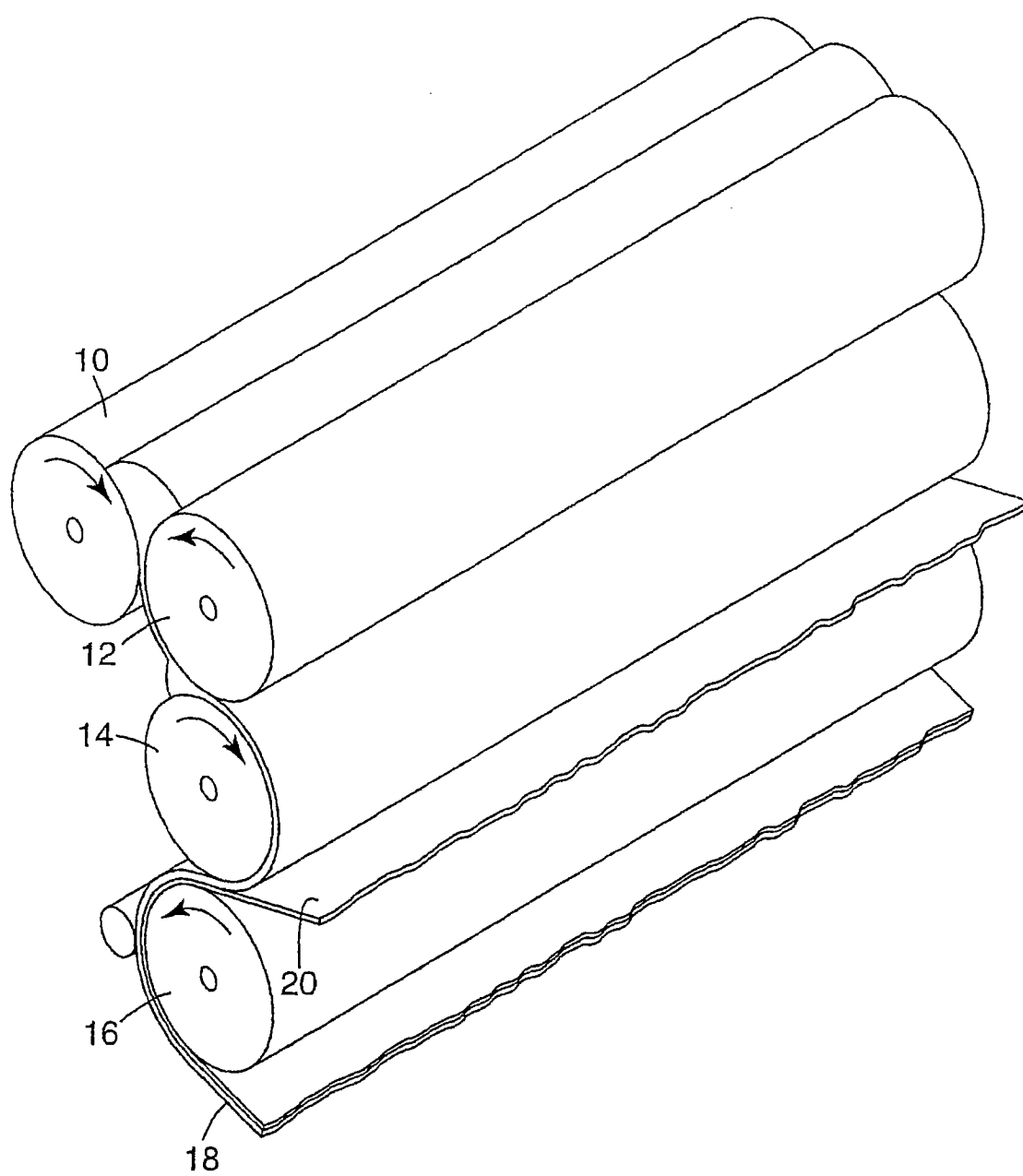


图1