

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97114539

※ 申請日期： 97.4.21

※IPC 分類：C08K 3/69, (2006.01)

3/36, (2006.01)

9/01 (2006.01)

5/14, (2006.01)

08L63/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含有表氯醇組合物之可冷收縮物品

COLD SHRINKABLE ARTICLE INCLUDING AN
EPICHLOROHYDRIN COMPOSITION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特 W 史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

派瑞迪普 庫瑪 賓德佑派德亞

BANDYOPADHYAY, PRADIP KUMAR

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年05月07日；11/745,065

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般係關於用於各種應用中之冷收縮物品。具體而言，本發明係關於用於自包括表氯醇組合物之組合物形成之冷收縮物品。

本申請案係關於標題為 "COLD-SHRINK ARTICLE INCLUDING AN EPICHLOROHYDRIN COMPOSITION"、代理檔案號為63119US002且與本案在同日申請之美國專利申請案，其揭示內容全文係以引用方式併入本文中。

【先前技術】

可冷收縮物品可用於各種不同應用中，例如將不同長度的金屬線或纜線剪接至一起，及保護、密封及/或絕緣化基材以使其免受不良環境條件損害。使用可冷收縮物品之工業之實例包括汽車工業、航空工業、能源工業、遠程通信工業、化學工業及國防工業。

已知自包括彈性體之彈性體組合物形成可冷收縮物品以有利於物品之膨脹及收縮。用於可冷收縮物品中之已知彈性體之實例包括EPDM橡膠或矽酮橡膠。業內之難題係製造在高溫條件下可維持期望斷裂伸長率及期望永久變形特性之組合物。

【發明內容】

本發明實施例包括在高溫條件下可達成期望斷裂伸長率及期望永久變形特性之組合物。

舉例而言，實施例可包括包括表氯醇組合物之彈性體組

合物，其中彈性體組合物實質上不含含氟彈性體組合物。同樣，例如，實施例可包括填充材料。填充材料可包括(例如)補強級碳黑及二氧化矽。同樣，例如，實施例可包括過氧化物固化劑。

舉例而言，實施例可包括使用方法。方法之實施例可包括提供包括表氯醇組合物之彈性體組合物，其中彈性體組合物實質上不含含氟彈性體組合物。實施例亦可包括提供填充材料，包括補強級碳黑。實施例亦可包括提供過氧化物固化劑。實施例亦可包括混合彈性體組合物、填充材料及過氧化物固化劑以形成摻合組合物。實施例亦可包括固化摻合組合物以形成管狀可冷收縮材料。實施例亦可包括將可移動芯安裝至管狀可冷收縮材料中以支撐可冷收縮材料使之呈膨脹狀態。

【實施方式】

本發明係關於包括自彈性體材料形成之管狀可冷收縮材料之製造物品。本文所用術語"可冷收縮"定義為物品(或物品之部分)自膨脹狀態向鬆弛或部分膨脹狀態收縮之能力。

可將彈性體引入可冷收縮物品之組合物中以使可冷收縮物品可自鬆弛狀態向膨脹狀態膨脹，同時亦使物品可向原鬆弛狀態冷收縮。在本發明實施例中，(例如)彈性體組合物可包括表氯醇組合物，且彈性體組合物可不含任何含氟彈性體組合物。

除非另外說明，本文中所有濃度皆表示為每百重量份數

橡膠之重量份數(phr)，其中橡膠定義為彈性體之總重量。因此，在本文中，特定組份之phr代表相對於彈性體之100總重量份數，該組份之重量份數。

表氯醇組合物之某些實例可包括任何含表氯醇單體之聚合物，例如包含表氯醇之均聚物、共聚物、三元共聚物、及四元共聚物。適宜表氯醇之實例可包括表氯醇之均聚物、包含表氯醇之共聚物、包含表氯醇之三元共聚物、及衍生自表氯醇及三種或更多種不同單體之彈性體聚合物。具體適宜表氯醇共聚物之實例包括表氯醇與環氧乙烷之共聚物及表氯醇與烯丙基縮水甘油醚之共聚物。具體適宜表氯醇之三元共聚物之實例包括表氯醇、環氧乙烷與烯丙基縮水甘油醚之三元共聚物(例如可自Louisville, KY之Zeon Chemicals L.P.購得之T3000L或HYDRIN® SC1000產品)；及表氯醇、環氧丙烷與烯丙基縮水甘油醚之三元共聚物。

除表氯醇外，本發明彈性體組合物亦可包括額外可選材料，例如補強級(強化)填充材料、除含氯彈性體外之氯塑料、顏料、能量束吸收劑、抗氧化劑、穩定劑、填充劑、油、處理助劑、中和劑、流變學修飾劑、矽烷偶合劑、交聯材料(例如交聯劑、交聯助劑、及固化促進劑)、潤滑劑、阻燃劑、阻燃增效劑、抗微生物劑、業內已知任何其他添加劑、及任一比例該等材料之任一組合。本發明彈性體組合物中該等額外材料之濃度可為足以提供期望結果之任一濃度。

視需要可將補強級(強化)填充材料引入本發明彈性體組

合物中以增強可冷收縮物品(自彈性體組合物形成)在高溫下之抗破裂及撕裂特性。適宜填充材料之實例包括二氧化矽基強化填充劑、補強級碳黑、氟塑料、黏土、及任一比例之任一該等材料之任一組合。

本文所用術語"二氧化矽基強化填充劑"定義為包括所有式 SiO_2 化合物(例如純二氧化矽);以組合物總重量計,所有包括至少約10重量%之 SiO_2 及/或 SiO_2 衍生物之組合物;所有矽酸鹽;及任一比例之任一該等材料之任一組合。適宜二氧化矽基強化填充劑之實例包括二氧化矽(亦稱為二氧化矽);經矽烷處理之二氧化矽;發煙二氧化矽(例如自Billerica, MA之Cabot公司購得之CABOSIL[®] M-5產品);經矽烷處理之發煙二氧化矽(例如AEROSIL[®] R972產品、AEROSIL[®] R974產品、及AEROSIL[®] 200產品,其皆可自Parsippany, NJ之Degussa公司購得,以及自Billerica, MA之Cabot公司購得之經矽烷處理的發煙二氧化矽產品之CABOSIL[®]係);矽酸鹽;及任一比例之任一該等材料之任一組合。適宜矽酸鹽之實例包括矽酸鈣、矽酸鋁、及該等鹽之混合物。在某些實施例中,二氧化矽基強化填充劑之平均粒徑可小於約30奈米(nm)。在其他實施例中,二氧化矽基強化填充劑之平均粒徑可介於最低約10 nm與最高約20 nm之間。

本文所用短語"補強級碳黑"包括平均粒徑小於約40 nm之任一碳黑,該平均粒徑對應於約 $65 \text{ m}^2/\text{g}$ 之平均表面積。補強級碳黑之某些具體適宜平均粒徑為約9 nm至約40

nm。非補強級碳黑包括平均粒徑大於約40 nm之碳黑。如表1中所示，適宜補強級碳黑之某些實例包括(例如)N-100系列碳黑、N-200系列碳黑、及N-300系列碳黑，其皆可自Billerica, MA之Cabot公司購得。

表 1

名稱	縮寫	ASTM	粒徑
		名稱	Size
			nm
超耐磨碳黑	SAF	N110	20-25
中級SAF	ISAF	N220	24-33
高耐磨碳黑	HAF	N330	28-36
混氣槽法碳黑	EPC	N300	30-35
快壓出碳黑	FEF	N550	39-55
高模數碳黑	HMF	N683	49-73
半補強碳黑	SRF	N770	70-96
細粒子熱裂碳黑	FT	N880	180-200
中粒子熱裂碳黑	MT	N990	250-350

包括補強級碳黑填充材料之彈性體可提供經改良抗拉強度、經改良模量、更強剛度、及對磨料磨損之增強抗性。另一方面，包括非補強級碳黑填充材料之彈性體可能不表現補強級碳黑所表現之增強特性或特徵，如對應於表2-4之實例中所述。本發明實施例顯示在室溫及高溫兩種情況下當與含氟彈性體一起使用時，補強級碳黑可提供有利機械特性，如對應於表2-4之實例中所述。

可用作補強級(強化)填充材料(或其部分)之氟塑料之實

例包括四氟乙烯單體之均聚物、包括四氟乙烯單體之任一共聚物、包括四氟乙烯單體之任一種三元共聚物、包括四氟乙烯單體及三種或更多種不同單體之任一其他聚合物、及任一比例之任一該等材料之任一組合。適宜共聚物之實例包括四氟乙烯與六氟丙烯之共聚物(例如可自Wilmington, DE之DuPont Fluoroproducts購得之ZONYL® MP 1500產品)。

可用作補強級(強化)填充材料(或其部分)之適宜黏土填充劑之實例包括經矽烷處理之高嶺土(kaolin clay)(矽酸鋁)填充劑, 其可以商品名"Translink 37"、"Translink 77"、"Translink 445"、"Translink 555"、及"Translink HF-900"自Iselin, New Jersey之Engelhard公司購得。

在本發明某些實施例中, 填充材料之濃度可為約10 phr至約25 phr。舉例而言, 若填充材料僅包括發煙二氧化矽, 則發煙二氧化矽可為約10 phr至約25 phr。同樣, 例如, 若填充材料僅包括補強級碳黑, 則補強級碳黑可為約10 phr至約25 phr。同樣, 例如, 若填充材料包括發煙二氧化矽及補強級碳黑二者, 則填充材料組合之濃度可為約10 phr至約25 phr。

可冷收縮材料之彈性體組合物亦可包括能量束吸收劑。能量束吸收劑可提供能量束誘導標記, 該標記因應於在能量束吸收劑上施加集中能量束而在可冷收縮材料外表面上碳化。用於本發明彈性體組合物之適宜能量束吸收劑之實例包括PolyOne材料第AD 3000051160號("Stan-Tone MB-

27838 Black")、PolyOne材料產品第CC10041306WE號及"Stan-Tone MB-29293"(其皆可自Suwanee, Georgia之PolyOne公司購得)；RTP材料第RTP 0299 x 102892 SSL-801191號，其可自Winona, Minnesota之RTP公司購得；Clariant材料第00025275號，其可自Albion, Michigan之Clariant Masterbatches分公司購得；Ticona材料第1000-2LM ND3650號，其可自Summit, New Jersey之Ticona購得；BASF材料第NPP TN020327號("Ultramid B3K LS Black 23189")，其可自Mt. Olive, New Jersey之BASF Corporation Performance Polymers購得；及其組合。該等能量束吸收劑材料可包括二氧化鈦、雲母、及其組合。二氧化鈦可用作顏料及能量束吸收劑二者，如Birmingham, Jr.等人於美國專利第5,560,845號中所述。

本發明彈性體組合物可包括顏料或顏料組合以影響自本發明彈性體組合物形成之可冷收縮物品之基色。適宜顏料之實例包括二氧化鈦；碳黑；氧化鋅；壓藍(prussian blue)；硫化鎘；氧化鐵；鉻酸鉛、鉻酸鋅、鉻酸鋇及及鉻酸鈣；偶氮；硫靛藍；蒽醌；蒽嵌蒽醌；苯三酮二噁嗪(triphenonedioxazine)；脂肪染料/顏料；酞菁顏料，例如銅酞菁顏料及其衍生物；喹吖啶酮顏料；可以以下商品名購得之顏料："Cinquasia"、"Cromophtal"、"Filamid"、"Filester"、"Filofin"、"Hornachrome"、"Horna Molybdate"、"Hornatherm"、"Irgacolor"、"Irgalite"、"Irgasperse"、"Irgazin"、"Micranyl"、"Microlen"、"Microlith"、

"Microsol"及"Unisperse"，其皆來自Tarrytown, NY之Ciba Specialty Chemicals；及任一比例之任一該等顏料之任一組合。在某些實施例中，納入彈性體組合物中之顏料之顏色及濃度可取決於所納入能量束吸收劑之量。作為一實例，黃色顏料可用於與能量束吸收劑組合產生當暴露於集中能量束時表現高對比度能量束誘導標記之可冷收縮物品。

用於本發明彈性體組合物中之適宜抗氧化劑之實例包括存於石油加工油中之2-巰基苯并咪唑鋅溶液(例如可自Norwalk, Connecticut之R.T. Vanderbilt公司購得之"Vanox ZMTI"及"Vanox MTI")；辛基化二苯胺混合物(例如可自Norwalk, Connecticut之R.T. Vanderbilt公司購得之"Agerite Stalite")；酚基抗氧化劑(例如可自Ciba Specialty Chemicals購得之IRGANOX[®] 1010)；芳香族胺型抗氧化劑(例如可自Middlebury, Connecticut之Crompton公司購得之NAUGARD[®] 445)；及其組合。

適合納入本發明彈性體組合物中之油之實例包括煙油(例如可以商品名Halocarbon 95自River Edge, NJ之Halocarbon Production公司購得之聚三氟氯乙烯)。

用於彈性體組合物之某些適宜交聯劑之實例包括胺及過氧化物(包括過氧化物固化劑)，例如以下可自Norwalk, Connecticut之R.T. Vanderbilt公司購得之過氧化物：過氧化二異丙苯(例如VAROX[®] DCP產品、VAROX[®] DCP-40C產品、VAROX[®] DCP-40KE產品、及VAROX[®] DCP-40KE-

HP 產品)；過氧苯甲醯(例如 VAROX[®] ANS 產品)；過氧化苯醯(例如 VAROX[®] A 75 產品)；2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷(例如 VAROX[®] DBPH 產品、VAROX[®] DBPH 40 MB 產品、VAROX[®] DBPH-50 產品、VAROX[®] DBPH-50-HP 產品、VAROX[®] DBPH-P20 產品、及 VAROX[®] DCP-40KE 產品)；過苯甲酸第三丁酯(例如 VAROX[®] TBPB 產品及 VAROX[®] TBPB-50 產品)；2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己炔-3(例如 VAROX[®] 130 產品及 VAROX[®] 130-XL 產品)； α,α -二(第三丁基過氧基)二異丙基苯(例如 VAROX[®] VC-R 產品)；二-(2-第三丁基過氧基異丙基)苯(例如 VAROX[®] 802-40C 產品、VAROX[®] 802-40KE 產品、及 VAROX[®] 802-40KE-HP 產品)；存於EPR中之二-(2-第三丁基過氧基異丙基)苯(例如 VAROX[®] 802-40MB 產品)；任一該等交聯劑之衍生物；及任一比例該等交聯劑之任一組合。彈性體組合物中適宜交聯劑(例如 Varox 過氧化物固化劑)濃度之實例介於最低約 1 phr 與最高約 6 phr 之間。

可將交聯助劑納入本發明彈性體組合物中以增強交聯反應。納入彈性體組合物中之適宜交聯助劑之實例包括異氰尿酸三烯丙酯(例如可自 Savannah, GA 之 Natrochem 公司購得之 TAIC DLC-A 產品)及丙烯酸助劑。適宜丙烯酸助劑之實例包括多官能單體，例如二官能及三官能單體。適宜二官能單體之實例包括可自 Exton, Pennsylvania 之 Sartomer 公司購得之以下單體：1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二異丁烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二異

丁烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二異丁烯酸酯、脂肪族二異丁烯酸酯單體、烷氧基化脂肪族二丙烯酸酯、烷氧基化環己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、芳香族二異丁烯酸酯單體、經己內酯修飾之新戊二醇羥基特戊酸酯二丙烯酸酯、環己烷二甲醇二丙烯酸酯、環己烷二甲醇二異丁烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二異丁烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化(10)雙酚 α 二丙烯酸酯、乙氧基化(2)雙酚 α 二異丁烯酸酯、乙氧基化(3)雙酚 α 二丙烯酸酯、乙氧基化(30)雙酚 α 二丙烯酸酯、乙氧基化(30)雙酚 α 二異丁烯酸酯、乙氧基化(4)雙酚 α 二丙烯酸酯、乙氧基化(4)雙酚 α 二異丁烯酸酯、乙氧基化(8)雙酚 α 二異丁烯酸酯、乙氧基化雙酚 α 二異丁烯酸酯、乙氧基化(10)雙酚二異丁烯酸酯、乙氧基化(6)雙酚 α 二異丁烯酸酯、乙二醇二異丁烯酸酯、經羥基特戊醛修飾之三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二異丁烯酸酯、聚乙二醇(200)二丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二異丁烯酸酯、聚乙二醇(600)二丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二異丁烯酸酯、聚乙二醇二異丁烯酸酯、聚丙二醇(400)二異丁烯酸酯、丙氧基化(2)新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二異丁烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二異丁烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、及其組合。適宜三官能單體之實例包括三羥

甲基丙烷三異丁烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、及其組合。本發明彈性體組合物中適宜交聯助劑濃度之實例以重量計介於最低約0.5 phr與最高約4.5 phr之間。

可冷收縮材料之彈性體組合物可藉由在適宜混合裝置中摻合包括表氯醇之彈性體組合物組份來製備。舉例而言，一般可在約60°C之組份溫度下於適宜混合裝置中以任何順序合併彈性體組合物之組份。

在混合前，亦可將額外可選材料與彈性體一起引入。若欲將交聯劑或交聯助劑納入彈性體組合物中，則可在上述第一混合步驟中將包括表氯醇之組份摻合至一起。然後可在第二混合步驟中於比第一混合溫度低之溫度下將交聯劑及/或交聯助劑摻合至彈性體組合物中，例如介於約50°C與約100°C之間，以防止過早交聯。

然後藉由任何適宜方法(例如擠出或模製)使彈性體組合物形成至冷收縮物品中。在某些實施例中，使用適宜固化方法固化冷收縮物品之彈性體組合物以影響彈性體組合物之交聯。適宜固化方法之某些實例包括(例如)高溫及高壓條件(例如高壓處理)、輻照、或業內已知之任何其他適宜固化方法。

在某些實施例中，可在無氧及/或無水氣氛中將冷收縮物品高壓處理，其中使用無氧及/或無水氣氛取代蒸汽。除非另外說明，否則本文所用術語"無氧氣氛"係指在一定體積氣體之氣氛中以氣氛中氣體總體積計包括低於約1體積%氧，且術語"無水氣氛"係指在一定體積氣體之氣氛中

以氣氛中氣體總體積計包括低於約0.1體積%水蒸汽。無氧氣氛之實例包括以體積計包括大於約99%氮氣、氫氣、氫氣、氫氣、氫氣、任何其他適宜惰性氣體、及任一比例之任一該等氣體之組合之氣氛。舉例而言，可在模中藉由高壓處理固化本發明之管狀材料。本文所用術語"管狀材料"係指兩端開口之中空圓柱體。在一實施例中，首先形成管狀材料(例如藉由擠出)然後將其置於鋁模之螺旋凹槽中。將模置於加熱壓機中且對其施加約185°C之溫度及介於約5-14兆帕(Mpa)(約75-200 psi)之間之壓力。使管狀材料一端與含有約99.5體積%氮氣之加壓氮氣供應相連。可使用加壓氮氣供應以約40立方英尺加壓氮氣之流速將模清洗約2分鐘。亦可使用足以將氧及/或濕度降低至可接受濃度之任何其他清洗時間及流速。初始清洗後，將模密封，且可使模內壓力以約200磅/平方英吋(psi)維持約20分鐘。然後釋放模且容許模內壓力返回大氣壓力。然後將管狀材料自模移出並冷卻。

可使本發明彈性體組合物形成具有業內已知任何形狀或幾何構型之可冷收縮物品。可冷收縮物品之某些非排他性實例包括管狀材料、板塊、及多分支結構(即具有多個入口及/或出口之管狀結構)。

在各種環境條件下(例如室溫或諸如150°C等高溫)於各種組合中，自本發明彈性體組合物形成之可冷收縮物品可表現各種有利機械特性。在高溫之膨脹狀態下，自彈性體組合物形成之可冷收縮材料表現改良之伸長率、永久變

形、及抗撕裂特性。可將本發明可冷收縮物品之某些實施例以膨脹狀態在至少約150℃之溫度下暴露延長時間段，且在人類肉眼之目測觀察下不表現任何破裂、撕裂或斷裂。

舉例而言，在某些實施例中，可冷收縮材料可包括包含表氯醇之彈性體組合物，且表氯醇與補強級碳黑、發煙二氧化矽及過氧化物固化劑混合。在彈性體物品之全部處理(包括適宜過氧化物固化過程)完成後，所得彈性體組合物可表現有利特性，尤其對於冷收縮材料。

在某些實施例中，應使補強級碳黑、發煙二氧化矽及過氧化物固化劑維持適宜重量百分比以建立即使在經歷高溫條件時亦合意的斷裂伸長率特性及合意的永久變形特性。舉例而言，過高過氧化物百分比可導致不期望的高永久變形特性，且過低過氧化物百分比可導致不期望的低伸長率特性。亦舉例而言，過高碳黑及/或二氧化矽填充材料百分比可導致不期望的低伸長率特性，且在高溫條件下過低碳黑及/或二氧化矽填充材料百分比可導致不期望性能。因此，在某些實施例中，填充材料(碳黑及/或二氧化矽)之量介於約10 phr至約25 phr之間，且過氧化物固化劑之量介於約0.5 phr至約4.0 phr之間。此一組合可獲得以下有利特性：在室溫下伸長率大於約550%且永久變形小於約15%；在130℃下伸長率大於約300%且永久變形小於約15%；及在150℃下伸長率大於約275%且永久變形小於約15%。此外，此一組合可獲得在150℃下以200%徑向膨脹

狀態保持7天後不撕裂之可冷收縮材料。

同樣，本發明可冷收縮物品之各種實施例表現對諸如柴油及液壓流體等物質之化學抗性。本發明可冷收縮物品之某些實施例在49°C下於柴油中浸沒24小時後表現低於約25%之重量增加百分比，及/或在約71°C下於液壓流體中浸沒24小時後表現低於約10%之重量增加百分比。

參照附圖，圖1中繪示本發明管狀冷收縮物品10呈未發生任何膨脹之初始鬆弛狀態。冷收縮物品10包括徑向壁11、內表面14、及外表面16。

當冷收縮物品10處於初始鬆弛狀態時，徑向壁11具有縱向長度A、內徑B、外徑C、及層厚度D。縱向長度A及內徑B可根據給定應用各自之需要而變化，例如冷收縮物品10可繞其置放之基材之尺寸。一般藉由內徑B及層厚度D來確定外徑C，其中沿冷收縮物品10之周長E及長度A之層厚度D通常實質上係均勻的。期望層厚度D足夠薄以使在施加膨脹力後冷收縮物品10可易於自初始鬆弛狀態膨脹。

適宜層厚度D之實例介於最低約0.060英吋與最高約0.25英吋之間。適宜內徑B之實例介於最低約0.2英吋與最高約3英吋之間。

圖2-5中繪示配置冷收縮物品10之方法之各階段。圖2中繪示冷收縮物品10在芯18上呈膨脹狀態。圖3中顯示將基材20插入芯18中，其支撐冷收縮物品10之膨脹形式。圖4中繪示將冷收縮物品10自芯18部分配置於基材20上。圖5中繪示將冷收縮物品10全部配置於基材20上。冷收縮物品

10可保護基材20及/或可鑒定基材20，例如其可包括金屬線、纜線、載流管、或導管。

為將冷收縮物品10配置於基材20上，首先使冷收縮物品10自初始鬆弛狀態在橫斷面方向上(或徑向)膨脹至膨脹狀態且在芯18上定向，如圖2所繪示。本文所用術語"經膨脹"、"膨脹"、"膨脹狀態"及諸如此類係指增加內徑B及外徑C之橫斷面方向上之膨脹，其與增加縱向長度A之縱向膨脹相對，但此一縱向膨脹係可容許的。可以任何習用方式使冷收縮物品10膨脹且將其置於芯18上。芯18一般可具有適合保持冷收縮物品10之膨脹狀態之任何結構。舉例而言，芯18可為剛性中空塑料管。

如圖2所繪示，當冷收縮物品10處於膨脹狀態時，徑向壁11具有縱向長度A'、內徑B'、外徑C'及壁厚度D'。由於膨脹，內徑B'及外徑C'分別大於內徑B及外徑C。冷收縮物品10之適宜膨脹一般可介於約150%至約400%之間，其中以內徑B相對內徑B'之膨脹百分比來表徵膨脹。冷收縮物品10之尤其適宜之膨脹一般介於約200%至約300%之間。

如圖3所繪示，可將基材20插入保持冷收縮物品10之膨脹狀態之芯18內。在某些實施例中，可使用芯18內所含指針(未顯示)使基材20位於芯18中空部分之中心。如圖4中所繪示，將基材20插入芯18內之後，將冷收縮物品10自芯18轉移至基材20上。可以各種方式來達成轉移，例如藉由將冷收縮物品10自芯18滑動至基材20上，或藉由瓦解並移除

芯18且由此使冷收縮物品10可圍繞基材20且與其銜接。

當將冷收縮物品10自芯18移出時，冷收縮物品10可自膨脹狀態向初始鬆弛狀態冷收縮(但未必一直收縮至初始鬆弛狀態)。冷收縮物品10可否到達鬆弛狀態取決於基材20之直徑。如圖4中所繪示，基材20之直徑可使冷收縮物品10可實質上返回初始鬆弛狀態且實質上恢復內徑B及外徑C。呈初始鬆弛狀態之冷收縮物品10之內徑B可略小於基材20之外徑，此可防止冷收縮物品10完全收縮回初始鬆弛狀態，且由此將冷收縮物品10緊貼且牢固地配合併銜接至基材20之外周表面上。如圖5所示，當冷收縮物品10完全配置於基材20上時，冷收縮物品10之內表面14沿基材20之外表面22延伸、面對外表面22、且通常與外表面22接觸。

在某些實施例中，冷收縮物品10之外表面16可包括呈可選標記24形式之標識符，其可提供(例如)冷收縮物品10及/或基材20之相關資訊。標記24可為單個標誌或複數個標誌，且可包括各種文字(即字母數字的)或圖形符號、記號及類似物。標記24亦可係或包括機讀標記，例如條形碼。同樣，標記24之表面質地可與外表面16上除標記24之外之部分之質地不同。

可使用任何適宜方法形成標記24，包括(例如)將墨水施加至外表面16上及/或外表面16之集中能量束標記。集中能量束係指定向集中之輻射之受激發射(例如雷射束)。呈能量束誘導標記形式之標記24可藉由(例如)以下方法來形成：使冷收縮物品10自初始鬆弛狀態膨脹，藉由用集中能

量束施加能量標記外表面16，且使冷收縮物品10可向初始鬆弛狀態冷收縮。

為促進能量束誘導標記之形成，本發明彈性體組合物可包括能量束吸收劑。在用集中能量束加熱後，可使用該等能量束吸收劑來提供顏色與除標記外之外表面16之顏色不同之標記24。藉由此方式，標記24之顏色可與外表面16之顏色顯著不同以使標記明顯且清晰。若期望標記24具有高視覺清晰度，彈性體組合物中可同時包括顏料及能量束吸收劑二者以提供外表面16之基色與標記24之對比色之間之高對比度。關於能量束誘導標記及標記冷收縮物品之方法之進一步論述可參見於2004年3月23日申請且標題為"Cold-Shrink Marker Sleeve"之申請案第10/806,811號。

在某些實施例中，當冷收縮物品10處於膨脹狀態或鬆弛狀態時，在距離標記24至少約36公分之位置視力為20/20之個體之肉眼可清晰地觀察到標記24。

亦可藉由冷收縮物品10之外表面16之基色向用戶傳達關於冷收縮物品10及/或基材20之資訊。舉例而言，外表面16之藍色基色可向用戶傳達與黃色或黑色基色不同之資訊。在某些實施例中，冷收縮物品10可同時包括標記24及外表面16之資訊傳遞基色二者。

本發明冷收縮物品可包括複數個彈性體構件。圖6中繪示呈膨脹前鬆弛狀態之本發具分支冷收縮物品30。冷收縮物品30可包括複數個中空彈性體部分(或構件)32A、32B、32C及32D，其各自具有內表面14及外表面16。各自

之內表面14界定穿過彼此相通之每個彈性體部分32A、32B、32C及32D之延長腔(未顯示)。

如圖7中所繪示，當中空彈性體部分32A、32B、32C及32D拉伸至膨脹狀態時，可將芯18插入經膨脹部分32A、32B、32C及32D中以維持部分32A、32B、32C及32D之膨脹狀態。可根據關於配置冷收縮物品10之上述方法將冷收縮物品30(部分32A、32B、32C及32D)自芯18上之膨脹狀態配置於一或多個基材20上。

本發明冷收縮物品可包括褶皺，其使冷收縮物品在非褶皺鬆弛狀態下所表現縱向長度實質上長於以膨脹褶皺狀態置於可移動芯上時冷收縮物品之縱向長度。圖8中繪示冷收縮物品40，其自芯18部分配置於基材20之外表面22上。當在芯18上呈膨脹狀態時，冷收縮物品40包括多重褶皺42。如藉由經冷收縮部分44所示，在自芯18釋放後，冷收縮物品40之無支撐褶皺部分縱向延伸，且當經冷收縮部分44到達初始鬆弛狀態時，之前存於無支撐部分中之褶皺顯著消失。

特性分析及表徵程序

可使用各種分析技術來表徵本發明冷收縮物品之特性。關於該等分析技術之細節如下所述。本文所用"ASTM D412"係指標題為"Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension"之ASTM D412 – 98a(2002年再次批准)，其於2003年1月出版且可自 American Society for Testing and Materials International of

West Conshohocken, Pennsylvania獲得。

I. 機械特性測試

A. 斷裂伸長率及斷裂應力

根據 ASTM D412 中測試方法 A 之程序使用可自 Cuyahoga Falls, Ohio 之 Tech Pro 購得之 tensiTECH III 拉力測試機對自本發明彈性體組合物形成之啞鈴狀體實施斷裂應力及斷裂伸長率百分比之測定。

可使用類似於 ASTM D412 中測試方法 B 之下述方法來測定自用本發明彈性體組合物形成之管狀材料切下之環形樣品的斷裂伸長率。根據本文所用方法，自管狀材料切下縱向寬度為約 3/8 英吋之環形樣品且將該環形樣品置於拉力測試裝置中。將每個環形樣品之每一端固定至爪上兩個直徑為 0.124 英吋且附接至各爪之銷之間。然後以約 20 英吋/分鐘之速率將拉力測試機之爪沿相反方向拉開且記錄應變及斷裂負荷。除非本文中另外說明，否則斷裂伸長率及斷裂應力測試係在溫控箱內於約 150°C 之溫度下實施，且在實施測試前使測試樣品在 150°C 下適應 6±2 分鐘。

環形樣品之斷裂應力係使用以下方程來計算：

$$\text{實際應力 } s = \frac{\text{斷裂負荷}}{(2 \times \text{環形樣品寬度} \times \text{環形樣品厚度})}$$

環形樣品之斷裂伸長率係使用以下方程來計算：

斷裂時 ID 之實際伸長率 = $\frac{((\text{經拉伸周長} - \text{初始周長}))}{(\text{初始周長})} \times 100$ 。

B. 永久變形百分比

永久變形百分比測試展示物品所表現彈性恢復之量。永

久變形百分比係使用以下方程來計算：

$$\text{永久變形}\% = \frac{100 \times (\text{鬆弛長度}-\text{原始長度})}{(\text{測試長度}-\text{原始長度})}$$

為測定板塊之永久變形百分比，根據 ASTM D-412 中測試方法 A 之程序自板塊切下啞鈴狀測試樣品。將分開距離為一英吋之平行基準點置於每個啞鈴狀體之近似中心處。將啞鈴狀體置於固定夾具中且將其拉伸至基準點間距離等於 2 英吋為止，此對應於 100% 應變。然後將經裝載固定夾具置於 100°C 烘箱中 3 小時。3 小時後，將夾具自烘箱中移出且使經拉伸啞鈴狀體在室溫 (21°C ± 2°C) 下冷卻 1 小時。將經拉伸啞鈴狀體自固定夾具中移出且將其置於平滑木板或紙板表面上。等待 30 ± 2 分鐘後量測平行基準點之間之距離。使用上述公式確定永久變形百分比，其中原始長度等於 1 英吋，測試長度等於 2 英吋，且鬆弛長度等於冷卻後基準點之間之最終距離。

為測定管狀材料之永久變形百分比，自管狀材料切下長度為 3/8 英吋之環形樣品並量測環形樣品之初始直徑。然後將環形樣品沿直徑為管狀材料環形樣品之內徑大約兩倍之鋼芯軸插入，此導致環形樣品之直徑徑向拉伸約 100%。芯軸末端設置為圓錐形狀以有利於插入及自環形樣品中移出芯軸。當在芯軸上呈拉伸狀態時，將環形樣品置於 100°C 烘箱中並保持 3 小時。在 3 小時期滿後，將芯軸及經拉伸環形樣品自烘箱中移出且使其在室溫 (21°C ± 2°C) 下冷卻 1 小時。將環形樣品自芯軸上移出且將其置於平滑木板或紙板表面上。在經過 30 ± 2 分鐘後量測環形樣品之內

徑，且使用下式來計算環形樣品之永久變形百分比：

$$\text{永久變形}\% = \frac{100 (rd - od)}{md - od}$$

其中 rd 係鬆弛直徑， od 係原始直徑，且 md 係芯軸直徑。

C. 管狀材料破裂測試

實施管狀材料破裂測試來展示冷收縮物品隨時間變化之抗撕裂特性。根據上述方法使用自本發明彈性體組合物製備之管狀材料樣品實施測試。切下長度為約3至4英吋之管狀材料樣品且將其置於直徑為管狀材料樣品內徑大約三倍之鋼芯軸上。因此，管狀材料樣品徑向膨脹約200%。當維持約200%徑向膨脹狀態時，將樣品置於150℃烘箱中並保持7天。7天期滿後，目測檢查經延長樣品之撕裂迹象。若藉由人類肉眼目測觀察到任何撕裂或破裂，則認定管狀材料樣品未通過破裂測試。

II. 流體阻力測試

藉由自用本發明組合物形成之板塊切下啞鈴狀測試樣品來測定本發明冷收縮物品之流體阻力(根據ASTM D412中測試方法A之方法)。將測試樣品分別稱重然後將其在粗試管內浸沒於液壓流體或柴油中。將含有柴油之試管置於溫度維持在約49℃之油浴中並保持24小時，將含有液壓流體之試管置於溫度維持在約71℃之油浴中並保持24小時。然後將測試樣品自試管中移出，用濾紙吸幹，且各自稱重。然後使用啞鈴狀測試樣品之初始重量及最終重量來計算測試樣品各自的柴油及液壓流體之吸收百分比。

III. 雷射標記測試

根據以下程序定量測定冷收縮物品之標記之目測清晰度。使具有 1.0 mm 外徑之無標記管狀材料膨脹至具有 2.0 cm 直徑之芯上。然後藉由 Nd:YAG 雷射系統雷射標記經膨脹管狀材料以形成標記。Nd:YAG 雷射系統可以商品名 "Hi-Mark" 第 400 號自 Kanata, Ontario, Canada 之 GSI Lumonics 公司購得。Nd:YAG 雷射系統之雷射設定包括 64.8 瓦特之功率設定、標記 5.1 cm/分鐘之速率、及 6 波峰/秒之頻率。雷射系統頭與管狀材料外表面之固定距離為 18.3 cm (7.2 英吋)。標記之標誌方式使得在管狀材料呈膨脹狀態時，該標記在圍繞管狀材料之圓周方向上表現 2.0 mm 之字面高度。

標記後，將管狀材料自芯移出且使其可實質上向原鬆弛狀態冷收縮。然後藉由人類肉眼目測觀察實質上呈鬆弛狀態之管狀材料上之標記。若藉由人類肉眼 (即視力約為 20/20) 在至少約 36 cm (約 14 英吋) 之距離處可清晰地目測觀察到管狀材料上之標記 (表現 2.0 mm 之字樣高度)，則確定標記係可接受。

實例

在以下實例中更具體地闡述本發明，該等實例僅意欲起例示作用，因為在本發明範圍內之多種修改及變化對熟習此項技術者係顯而易見的。除非另外說明，否則以下實例中所報告所有份數、百分比、及比率皆係以重量計，且實例中所用所有試劑皆係自一般化學物質供應商 (例如 Saint

Louis, Missouri之Sigma-Aldrich Chemical公司)獲得或購得，或可藉由習用技術來合成。同樣，除非另外說明，否則本文中所包括所有管狀材料之性能數據皆係關於在無氧氣氛中固化之管狀材料。此外，除非另有說明，否則所有測試皆係根據上述特性分析及表徵程序來實施。

在以下實例中使用下述組合物縮寫：

ECO (T3000L)：表氯醇聚合物，可自Louisville Kentucky之Zeon Chemicals購得。

AEROSIL® R974：經矽烷處理之發煙二氧化矽，可自Parsippany, NJ之Degussa公司購得。

ZONYL® MP1500：四氟乙烯與六氟丙烯之共聚物，可自Wilmington, DE之DuPont Fluoroproducts購得。(熟習此項技術者亦稱之為Teflon。)

N-110 Black：補強級碳黑，可自Billerica, MA之Cabot公司購得。

N-990 Black：非補強級碳黑，可自Billerica, MA之Cabot公司購得。

氧化鋅：可自Milwaukee, WI之Aldrich Chemical公司購得之組合物。

硫氧吡啶鋅

(Zinc Omadine)：存於石蠟油中之2-吡啶硫醇-1-

氧化物的鋅錯合物之65%殺真菌劑溶液(即硫氧吡啶鋅)，可自Cheshire, Connecticut之Arch Chemicals公司購得。

TP-95 DLC-A：二-(丁氧基-乙氧基-乙基)己二酸鹽增塑劑，可自Savannah, GA之Natrochem公司購得。

TAIC Liqd.：交聯助劑，可自Savannah, GA之Natrochem公司購得。

VAROX[®] DBPH-50-HP：2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷交聯劑過氧化物固化劑，可自Norwalk, CT之R.T. Vanderbilt公司購得。

實例關注呈管狀材料及板塊形式之本發明可冷收縮物品。用於形成實例中可冷收縮物品之彈性體組合物之組份濃度列於表2中。藉由以下方法製備實例之彈性體組合物：在第一混合步驟中合併表2中所列組份，然後在約60℃之溫度下於Banbury混合機中以約20至40轉/分鐘將該等組份混合約20分鐘。然後在加熱至約50℃之2-滾筒混合機中將組合物進一步混合約5分鐘。然後在第二混合步驟中將表2中所列TAIC及DLC-A添加至每種組合物中且將組合物另外混合5分鐘。然後以習用方式鋪開組合物且使其冷卻至環境溫度(22-24℃)。

表 2

組份(phr)	ECO-1	ECO-2	(對照樣品)
ECO (T3000L)	100	100	100
MP-1500 (Teflon)	0	5	0
Aerosil R974	10	10	0
N-110 Black	5	5	0
N-990 Black	0	0	10
氧化鋅	2	2	2
硫氧吡啶鋅糊劑	0.75	0.75	0.75
TP-95 DLC-A	10	10	10
TAIC Liqd.	3	3	3
Varox DBPH-50HP	3.5	3.5	2.6

混合實例之彈性體組合物，然後在加熱液壓機中於20分鐘內在185℃之5-14兆帕(Mpa)壓力下藉由模製將其過氧化物固化為15 cm X 10 cm板塊。測定在室溫、130℃、及150℃下所得板塊之斷裂伸長百分比及永久變形百分比且將其報告於表3及4中。

此外，對於抗破裂測試，使用¾英吋擠出機以20之L/D比將實例混合且將其擠成內徑為約0.25英吋且壁厚度為約0.18 cm之管狀材料。在約60℃之筒溫及約30℃至60℃之模具溫度下實施擠出。藉由在氮氣氛中高溫處理對所得管狀材料實施過氧化物固化。測定150℃下7天之抗破裂性。

表 3

化合物	ECO-1	ECO-2
100%模量(psi)	41	50
200%模量(psi)	75	100
300%模量(psi)	146	179
拉力 (psi)	923	758
在室溫下之斷裂伸長率(%)	622	584
永久變形(%)	11	15

表 4

組合物	在130°C下 之永久變形 (%)	在150°C下之 永久變形(%)	在130°C下 之伸長率 (%)	在150°C下 之伸長率 (%)
(對照樣品)	12	12	167	155
ECO-1	11	11	300	278
ECO-2	15	15	338	279

表 3 提供室溫下之數據，且表 4 提供高溫下之數據。表 3 及 4 中提供之數據展示在高溫下自實例之彈性體組合物形成之可冷收縮物品之膨脹能力、耐久性、及抗撕裂性能。實例中之管狀材料樣品各自顯示極高斷裂伸長率百分比以及低於約 15% 之永久變形百分比。此外，自 ECO-1 及 ECO-2 中之各組形成之所有管狀材料樣品皆通過此文件之"特性分析及表徵程序"部分中提供之延長破裂測試。

此外，當根據此文件之特性分析及表徵程序部分中所包括雷射標記程序測試時，實例之管狀材料樣品皆經 YAG 雷射良好標記且通過雷射標記測試。

儘管本文已參照較佳實施例對本發明予以闡述，但熟習此項技術者將認識到，可在形式及細節上作出改動，此並不背離本發明之精神及範圍。

【圖式簡單說明】

圖1係呈膨脹前鬆弛狀態之本發明冷收縮物品之透視圖。

圖2係在芯上呈膨脹狀態之圖1冷收縮物品之透視圖。

圖3係在圖2之芯上呈膨脹狀態且具有相關基材之圖1冷收縮物品之透視圖。

圖4係部分位於圖2之芯上且部分配置於圖3之基材上之圖1冷收縮物品之透視圖。

圖5係包括標記且完全配置於圖3基材上之圖1冷收縮物品之透視圖。

圖6係呈膨脹前鬆弛狀態之本發明具分支冷收縮物品之透視圖。

圖7係在複數個芯上呈膨脹狀態之圖6具分支冷收縮物品之透視圖。

圖8係本發明褶皺狀冷收縮物品之透視圖。

【主要元件符號說明】

10	可冷收縮物品
11	徑向壁
14	內表面
16	外表面
18	可移動芯

20	基 材
22	外 表 面
24	可 選 標 記
30	可 冷 收 縮 物 品
32A	中 空 彈 性 體 部 分
32B	中 空 彈 性 體 部 分
32C	中 空 彈 性 體 部 分
32D	中 空 彈 性 體 部 分
40	可 冷 收 縮 物 品
42	褶 皺
44	經 冷 收 縮 部 分

五、中文發明摘要：

一種組合物包括彈性體組合物。該彈性體組合物可包括表氯醇組合物，且該彈性體組合物實質上不含含氟彈性體組合物。該組合物可另外包括包括補強級碳黑之填充材料。該組合物可另外包括過氧化物固化劑。

六、英文發明摘要：

A composition includes an elastomeric composition. The elastomeric composition can include an epichlorohydrin composition, and the elastomeric composition can be substantially free of a fluoroelastomer composition. The composition can further include a filler material which includes a reinforcement-grade carbon black. The composition can further include a peroxide curative.

十、申請專利範圍：

1. 一種組合物，其包含：

彈性體組合物，該彈性體組合物包含表氯醇組合物，
且該彈性體組合物實質上不含含氯彈性體組合物；

填充材料，該填充材料包含補強級碳黑及二氧化矽；及
過氧化物固化劑。

2. 如請求項1之組合物，其中該二氧化矽包含經矽烷處理
之發煙二氧化矽。

3. 一種使用方法，其包含：

(a)提供彈性體組合物，該彈性體組合物包含表氯醇組
合物，且該彈性體組合物實質上不含含氯彈性體組合
物；

(b)提供填充材料，該填充材料包含補強級碳黑；及

(c)提供過氧化物固化劑；

(d)混合該彈性體組合物、該填充材料與該過氧化物固
化劑形成摻合組合物；及

(e)固化該摻合組合物形成管狀可冷收縮材料；及

(f)將可移動芯安裝至該管狀可冷收縮材料內以支撐該
可冷收縮材料使之呈膨脹狀態。

4. 如請求項1之組合物或請求項3之方法，其中該填充材料
之量介於約10 phr至約25 phr之範圍，且其中該過氧化物
固化劑之量介於約0.5 phr至約4.0 phr之範圍。

5. 如請求項1之組合物或請求項3之方法，其中該補強級碳
黑包含平均粒徑小於約40 nm之碳黑。

6. 如請求項3之方法，其中該填充材料另外包含二氧化矽。
7. 如請求項1之組合物或請求項3之方法，其中該組合物另外包含交聯劑或交聯助劑。
8. 如請求項1之組合物或請求項3之方法，其中在室溫下該組合物表現大於約550%之伸長率及低於約25%之永久變形。

十一、圖式：

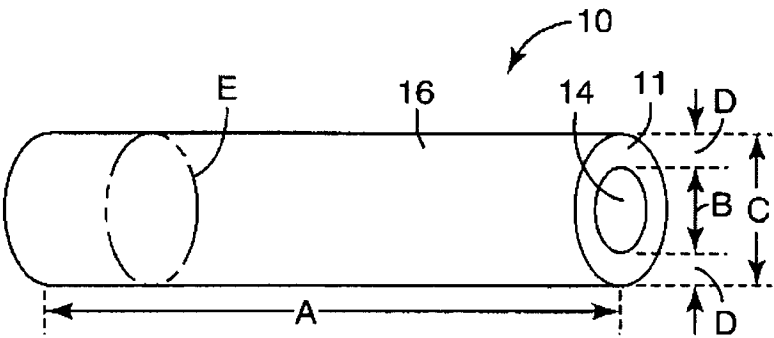


圖 1

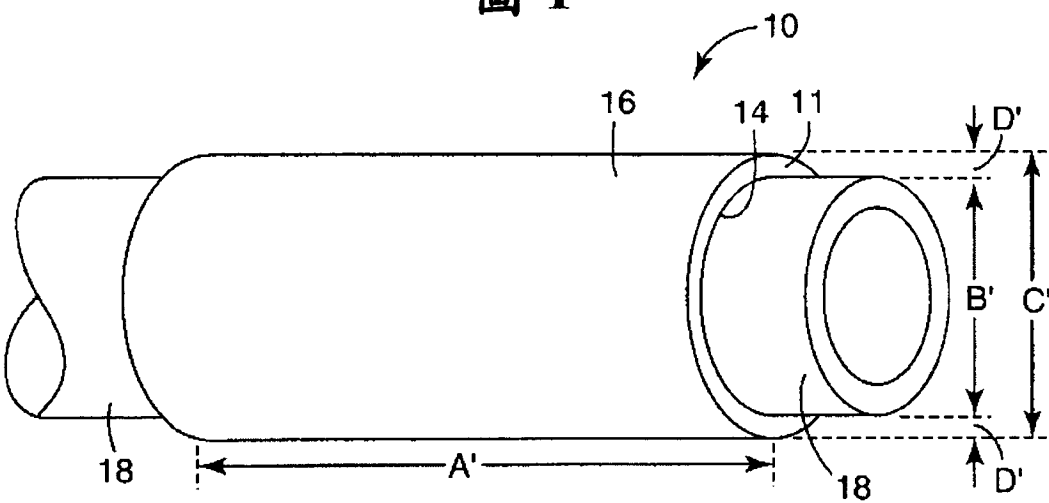


圖 2

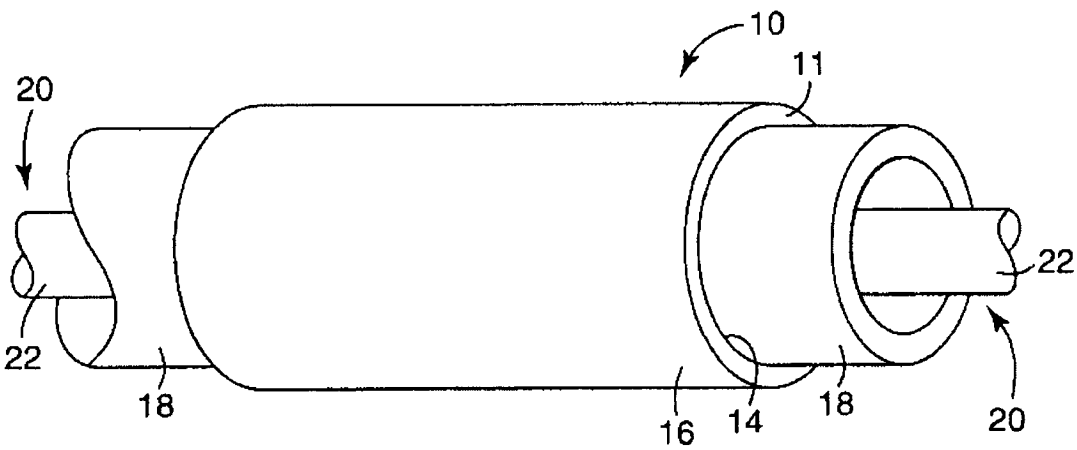


圖 3

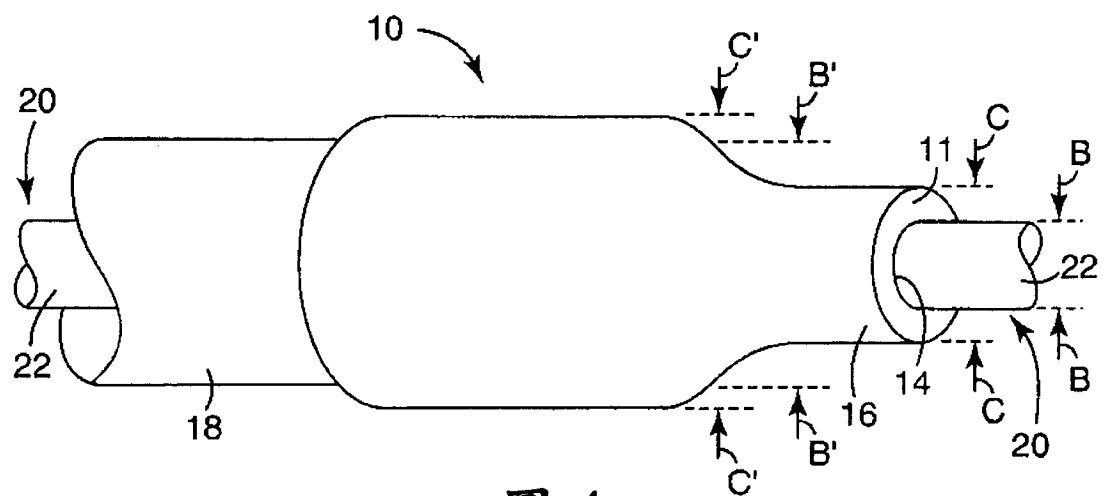


圖 4

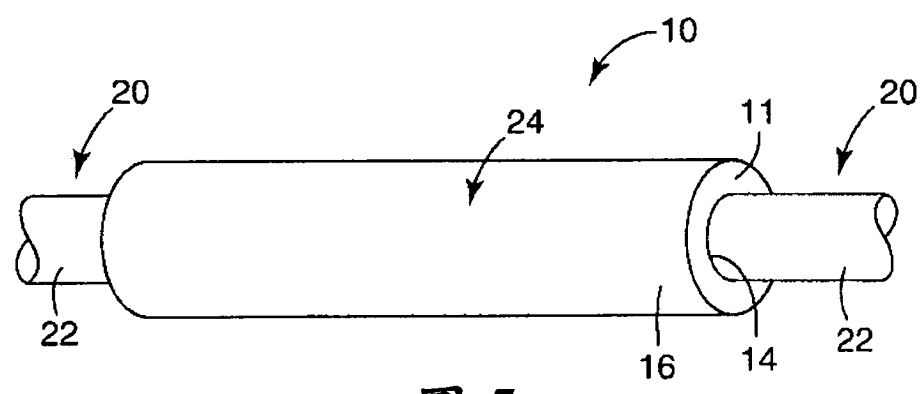


圖 5

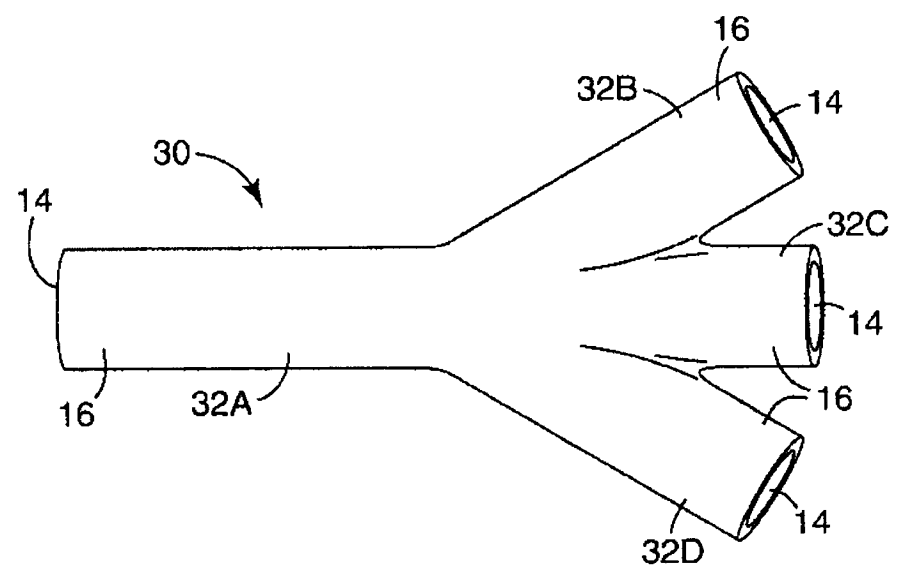


圖 6

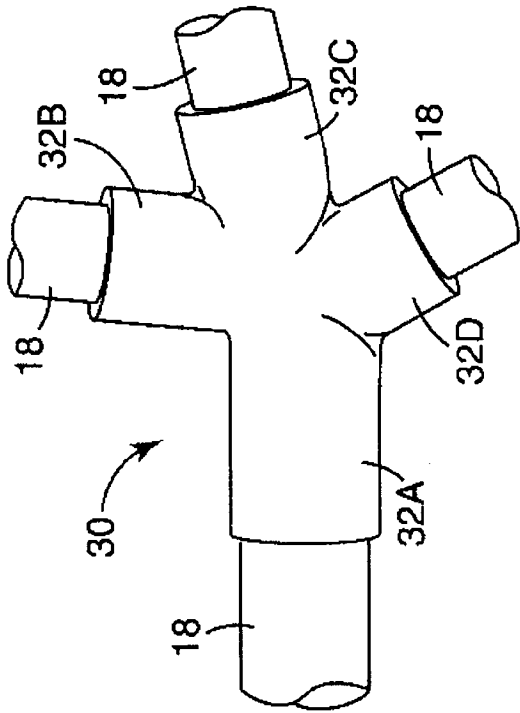


圖 7

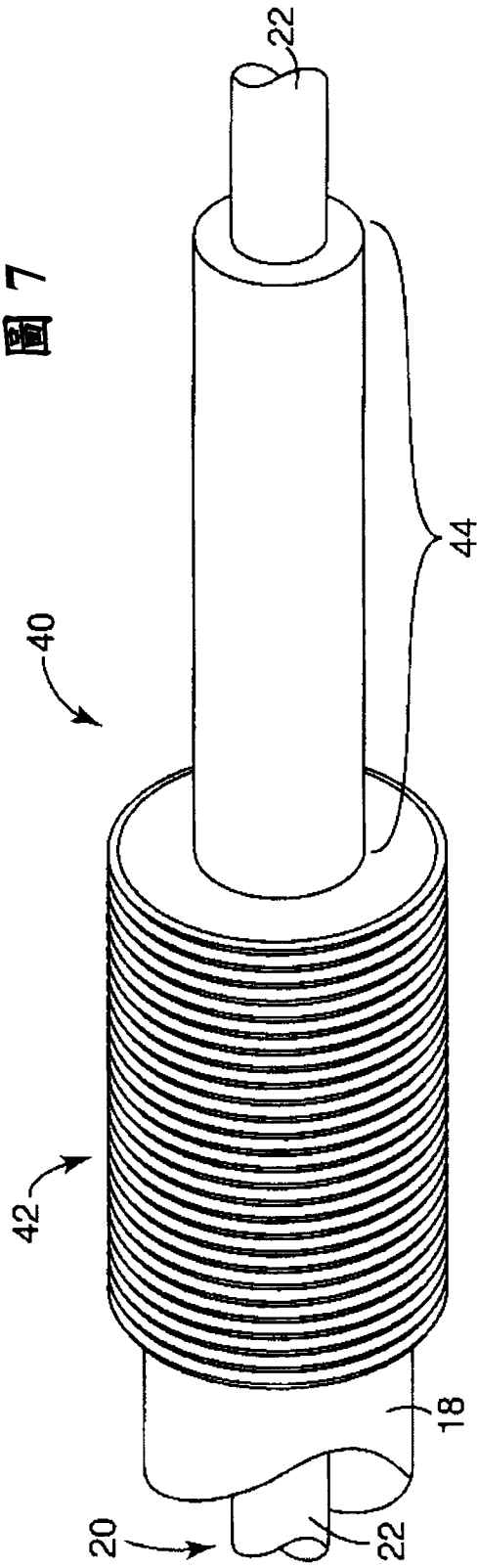


圖 8

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	可冷收縮物品
11	徑向壁
14	內表面
16	外表面
18	可移動芯
20	基材
22	外表面

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)