



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103068913 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 01

(21) 申请号 201180039729. 4

C08K 3/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 05. 26

H01B 1/20 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/356, 161 2010. 06. 18 US

(56) 对比文件

CN 101365742 A, 2009. 02. 11, 说明书第 55、63-64、102、130-131、139、151、160-165、185 段。

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 17

审查员 凌辉

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2011/038048 2011. 05. 26

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02011/159446 EN 2011. 12. 22

(73) 专利权人 联合碳化化学及塑料技术有限责
任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 M. 埃塞吉尔

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

(51) Int. Cl.

C08L 53/00 (2006. 01)

C08K 3/04 (2006. 01)

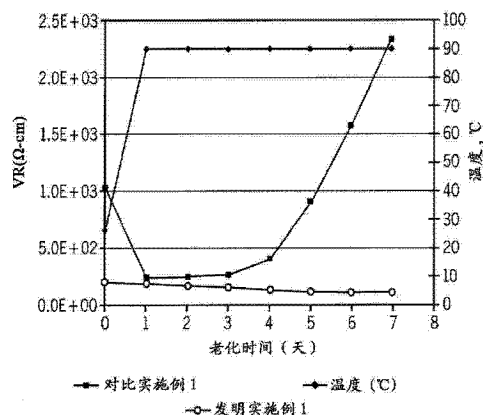
权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

导电烯烃多嵌段共聚物组合物

(57) 摘要

本发明的自由基交联的导电组合物显示高度稳定的体积电阻率, 其包括烯烃多嵌段共聚物(OBC) 和导电填料, 例如导电炭黑。这些组合物显示高度稳定的体积电阻率, 相对于在基本上所有的方面类似的、只是 OBC 被类似密度和熔体指数的常规聚乙烯代替的组合物。



1. 组合物,其包含:基于组合物的重量按重量百分数计,
 - A. 60 ~ 99% 乙烯 / α -烯烃多嵌段互聚物 OBC,其 (1) 重均分子量 (M_w) 大于 ($>$) 40,000 克 / 摩尔 (g/mol), (2) 分子量分布 (M_w/M_n) 为 1.7 ~ 3.5, 以及 (3) 包含一个或多个硬链段和一个或多个软链段,硬链段和软链段在 α -烯烃含量上的差异小于 18.5 摩尔 % (mol%), 和
 - B. 40 ~ 1% 导电填料。
2. 权利要求 1 的组合物,其进一步包含以下中的至少一种:
 - C. 不同于 OBC 的弹性体,
 - D. 增塑剂,
 - E. 自由基引发剂, 以及
 - F. 一种或多种添加剂。
3. 权利要求 2 的组合物,其中所述导电填料是导电碳和金属颗粒中的至少一种。
4. 权利要求 3 的组合物,其中所述导电填料是石墨烯和碳纳米管中的至少一种。
5. 权利要求 3 的组合物,其中所述金属填料包括铝、锌、铁、镍、锡、铅和银中的至少一种。
6. 权利要求 3 的组合物,其中所述弹性体是聚烯烃均聚物和互聚物中的至少一种,并且存在量是 1 ~ 35wt%,基于组合物的重量,其中所述组合物的总重量为 100wt%。
7. 权利要求 3 的组合物,其中所述弹性体是非烯烃弹性体,其包括有机硅弹性体、聚氨酯弹性体、丁腈橡胶、氯丁二烯橡胶、含氟弹性体、聚醚嵌段酰胺和氯磺酸化的聚乙烯中的至少一种,并且存在量是 1 ~ 35wt%,基于组合物的重量,其中所述组合物的总重量为 100wt%。
8. 权利要求 3 的组合物,其中所述增塑剂的存在量是 1 ~ 20wt%,基于组合物的重量,其中所述组合物的总重量为 100wt%。
9. 权利要求 6 的组合物,其中 OBC 和弹性体中的至少一种包括硅烷官能度。
10. 权利要求 3 的组合物,其中存在自由基引发剂,并且是有机过氧化物和偶氮化合物中的至少一种。
11. 权利要求 1 的组合物,其不含卤素。
12. 权利要求 3 的组合物,其中所述导电碳是炭黑。
13. 权利要求 7 的组合物,其中所述含氟弹性体是全氟弹性体。
14. 包含权利要求 1 的组合物的线材或缆线制品。

导电烯烃多嵌段共聚物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及线材和缆线。在一方面,本发明涉及挠性线材和缆线覆盖套(covering)、制品和附件,而另一方面,本发明涉及制备挠性线材和缆线覆盖套的烯烃多嵌段共聚物组合物。

背景技术

[0002] 挠性半导体混配物在许多应用中是期望的,例如线材和缆线,工业带(抗静电),印刷辊等。在线材和缆线应用中,挠性是期望的,从而易于卷取也易于安装期间的操作。而且,在一些应用诸如在工业缆线和绳索中,需要挠性缆线。

[0003] 线材和缆线附件是其中挠性具有重要性的其它应用,例如用于连接或终止缆线的模塑或挤出部件。在这些应用中,为了易于安装,挠性是高度期望的。

[0004] 为了实现期望的挠性,通常使用弹性材料诸如乙烯-丙烯-二烯单体共聚物(EPDM)和其它烯烃弹性体、合成橡胶、有机硅橡胶以及它们的各种共混物。为了实现针对任意给定的应用的期望体积电阻率,并且关键地,为了该体积电阻率在操作条件下保持稳定,通常需要高载量的炭黑。例如,在线材和缆线应用中,通常要求体积电阻率值小于(<)1000欧姆每厘米(ohm-cm),并且优选<500ohm-cm。这要求高载量的导电炭黑,例如35%wt或更高。如上所述,这是建立稳定的导电网络,其会在电缆的工作期间得到稳定的导电性。

[0005] 持续感兴趣的是,显示低体积电阻率(<500ohm-cm)的半导体混配物,其在老化条件下保持稳定并具有最小的炭黑载量,从而保持期望的材料挠性。

发明内容

[0006] 显示高度稳定的体积电阻率的自由基交联的导电组合物包括烯烃多嵌段共聚物(OBC)和导电填料,例如导电炭黑。这些组合物显示高度稳定的体积电阻率,相对于在基本上所有的方面类似的、只是OBC被类似密度和熔体指数的常规聚乙烯代替的组合物。例如,包含类似密度和熔体指数的基本线型乙烯-丁烯共聚物的组合物显示(i)最初,与其OBC对应物相比在室温较高的体积电阻率,但是更关键的是,(ii)尽管在90°C初始老化期间显示类似的体积电阻率,但是随着90°C老化期间持续,它出乎预料地显示体积电阻率的急剧增大,并且在老化试验结束时,其体积电阻率增大了超过20倍。与之成对比的是,OBC组合物的体积电阻率在整个老化期间保持低的且高度稳定。

[0007] 在一种实施方式中,本发明是组合物,其包含:

[0008] A. 烯烃多嵌段共聚物,和

[0009] B. 导电填料。

[0010] 在一种实施方式中,本发明是组合物,其包含:基于组合物的重量按重量百分数计(wt%),

[0011] A. 60~99%烯烃多嵌段共聚物,

[0012] B. 40~1%导电填料,

[0013] C. 任选的不同于 OBC 的弹性体,

[0014] D. 任选的增塑剂,

[0015] E. 任选的固化剂, 以及

[0016] F. 任选的一种或多种添加剂。

[0017] 在一种实施方式中, 所述 OBC 是乙烯 / α - 烯烃多嵌段互聚物, 其包含一个或多个硬链段和一个或多个软链段, 硬链段和软链段具有以摩尔 % (mol%) 计的 α - 烯烃含量的差异。在一种实施方式中, 所述 OBC 的特征在于重均分子量 (M_w) 大于 (>) 40,000 克 / 摩尔 (g/mol), 分子量分布 M_w/M_n 或 MWD 为 1.7 ~ 3.5, 以及在软链段与硬链段之间以摩尔 % 计的 α - 烯烃含量的差异小于 18.5 mol%。

[0018] 在一种实施方式中, 所述导电填料是炭黑和金属纤维中的至少一种。在一种实施方式中, 不同于 OBC 的弹性体是非 OBC 烯烃 (例如乙丙橡胶) 和非烯烃弹性体 (例如有机硅和 / 或聚氨酯橡胶) 中的至少一种。在一种实施方式中, 增塑剂是液体, 例如液体增塑剂油或增量剂。在一种实施方式中, 固化剂包括过氧化物, 以及任选的, 固化促进剂和防焦剂中的一种或多种。在一种实施方式中, 组合物是交联的。在一种实施方式中, 组合物成形为制品, 例如线材或缆线覆盖套, 诸如半导体护罩或者保护性外套等。在一种实施方式中, 所述组合物成形为膜或片材, 例如抗静电膜或片材用于电子包装。

附图说明

[0019] 附图是本发明实施例 1 和对比实施例 1 的体积电阻率与时间的关系图。

[0020] 优选的实施方案的详细描述

[0021] 定义

[0022] 除非相反地指出, 除非上下文暗示或现有技术惯例, 否则所有的份和百分比均基于重量, 而且所有的测试方法是与本公开的申请日同步的。针对美国专利实践的目的, 任何引用的专利、专利申请或专利公开的内容, 通过引用来全部地引入 (或其等价的 US 同族也通过引用来引入), 特别是关于本领域的定义 (就定义范围而言, 不得与在本公开中所具体提供的任何定义不一致) 和常识的披露。

[0023] 在本公开中的数值范围是近似的, 因此, 其可以包括该范围以外的值, 除非另有说明。如果在任意较低值与任意较高值之间存在至少 2 个单位的间隔, 则数值范围包括以 1 个单位增加的从该较低值到该较高值 (包括该较低值和该较高值在内) 的所有数值。作为一个例子, 如果组成、物理或其它性能, 例如, 如分子量、重量百分比等是从 100 到 1,000, 则意味着明确地列举了所有的单个数值, 如 100、101、102 等, 以及所有的子范围, 如 100 至 144、155 至 170、197 至 200 等。对于包含小于 1 的数值或者包含大于 1 的分数 (例如 1.1、1.5 等) 的范围, 酌情将 1 个单位视为 0.0001、0.001、0.01 或 0.1。对于包含小于 10 的个位数 (例如 1 至 5) 的范围, 通常将 1 个单位视为 0.1。这些仅仅是具体所意指的内容的示例, 并且所列举的最低值与最高值之间的数值的所有可能组合都被认为是清楚地记载在本公开中。在本公开之内, 数值范围尤其提供了在本发明的组合物中的各种组分的量。

[0024] “线材” 和类似术语是指: 单股的导电性金属如铜或铝, 或单股的光纤。

[0025] “缆线” 和类似术语表示: 在鞘例如绝缘覆盖套或保护性外套内的至少一根线材或光纤。通常, 缆线是典型地在共同绝缘套和 / 或保护套内所捆绑在一起的两根或更多根

线材或光纤。鞘内部的单根线材或纤维可以是裸露的、包覆的或绝缘的。组合缆线可以同时包含电线和光纤。缆线等能够被设计用于低、中和高电压应用。典型的缆线设计阐述于 USP5, 246, 783, 6, 496, 629 和 6, 714, 707。

[0026] “组合物”和类似的术语是指两种或更多种组分的混合物或者共混物。

[0027] “聚合物”和类似术语表示：通过将相同或不同类型的单体进行反应(即聚合)所制备的大分子化合物。“聚合物”包括均聚物和互聚物。

[0028] “互聚物”表示通过至少两种不同的单体的聚合所制备的聚合物。这种上位术语包括：共聚物(其通常用来表示由两种不同的单体所制备的聚合物)，和由多于两种不同单体所制备的聚合物(例如，三元共聚物、四元共聚物等)。

[0029] “多嵌段共聚物”、“嵌段共聚物”和类似术语是指包括优选以线型方式接合的两个或更多个化学上不同的区域或片段(称为“嵌段”)的聚合物，即，包括相对于聚合的烯键式官能团首尾连接(end-to-end)的，而不是以侧基或接枝的形式连接的化学上不同的单元的聚合物。在一种实施方式中，该嵌段在以下方面不同：其中结合的共聚单体的类型或量，密度，结晶度，与该组成的聚合物的性质相关的结晶尺寸，立构规整度(tacticity)(全同立构或间同立构)的类型和程度，区域规整性(regio-regularity)或区域不规整型(regio-irregularity)，支化量(包括长链支化或超支化)，均匀性(homogeneity)，或任何其它化学或物理性质。与包括通过顺序单体加入、流变催化剂、或阴离子聚合技术制备的互聚物在内的常规的嵌段互聚物相比，OBC 的特征在于，由于在一种实施方式中在其制备中使用的穿梭剂(shuttling agent)和多相催化剂(multiple catalysts)的组合的效果所导致的聚合物多分散性指数(PDI 或 M_w/M_n 或 MWD)、嵌段长度分布、和/或嵌段数分布(block number distribution)的独特分布。

[0030] “无卤”和类似术语是指本发明的组合物没有或基本上没有卤素含量，即通过离子色谱法(IC)或类似分析法测定，包含小于 2000mg/kg 的卤素。低于上述量的卤素含量被认为对于许多产品(例如由本发明组合物制成的线材或缆线覆盖套)的效能而言是无关紧要的。

[0031] “交联”、“固化”和类似术语是指在将聚合物成型为制品之前或之后，使聚合物进行或经历引起交联的处理，并且聚合物具有 40 ~ 100 重量%的二甲苯或十氢化萘可提取物(即凝胶含量大于或等于 40 重量%)。

[0032] “可交联的”、“可固化的”和类似术语表示聚合物在成型为制品之前或之后未固化或交联且并未经受或暴露于引起实质交联的处理，但是该聚合物包括添加剂或官能度，当经受或暴露于这样的处理(例如，暴露于水)时该添加剂或官能度将会引起或促进实质交联。

[0033] 烯烃多嵌段共聚物

[0034] 在一种实施方式中，OBC 在连续工艺中制备，并且 PDI 为 1.7 ~ 3.5、或者 1.8 ~ 3、或者 1.8 ~ 2.5、或者 1.8 ~ 约 2.2。当以间歇或半间歇工艺制备时，OBC 的 PDI 为 1.0 ~ 3.5、或者 1.3 ~ 3、或者 1.4 ~ 2.5、或者 1.4 ~ 2。

[0035] 此外，烯烃多嵌段共聚物具有符合 Schutz-Flory 分布而不是 Poisson 分布的 PDI。本发明 OBC 具有多分散性嵌段分布以及多分散性嵌段大小分布。这导致形成的聚合物产品具有改善的且可区分的物理性质。多分散性的嵌段分布的理论益处先前已经

在 Potemkin, Physical Review E(1998) 57(6), pp. 6902-6912 和 Pobrynin, J. Chem. Phys. (1997) 107(21), pp9234-9238 中建模和讨论。

[0036] 在一种实施方式中, 烯烃多嵌段共聚物具有嵌段长度的最大概率分布。在一种实施方式中, 烯烃多嵌段共聚物定义为具有:

[0037] A. 具有 1.7 至 3.5 的 M_w/M_n , 至少一个熔点 T_m , 以摄氏度计, 和密度 d , 以克/立方厘米计, 其中所述 T_m 和 d 的数值对应于以下关系:

[0038] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$, 和 / 或

[0039] B. 具有 1.7 至 3.5 的 M_w/M_n , 其特征在于熔解热 ΔH , 以 J/g 计, 和以摄氏度计的 ΔT , 定义为在最高 DSC 峰和最高结晶分析分级 (Crystallization Analysis Fractionation, "CRYSTAF") 峰之间的温差, 其中所述 ΔT 和 ΔH 的数值具有以下关系:

[0040] 对于 ΔH 大于 0 且至多 130 J/g, $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$,

[0041] 对于 ΔH 大于 130 J/g, $\Delta T \geq 48^\circ \text{C}$,

[0042] 其中所述 CRYSTAF 峰使用至少 5% 的累积聚合物确定, 以及如果少于 5% 的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰, 则 CRYSTAF 温度为 30°C ;

[0043] 和 / 或

[0044] C. 特征在于用乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测量的在 300% 应变和 1 个循环时的弹性回复率 R_e , 以百分率计, 以及具有密度 d , 以克/立方厘米计, 其中当所述乙烯/ α -烯烃互聚物基本不含交联相时所述 R_e 和 d 的数值满足以下关系:

[0045] $R_e > 1481 - 1629(d)$; 和 / 或

[0046] D. 具有当使用 TREF 分级时在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子量级分, 其特征在于所述级分的共聚单体摩尔含量比与之相当的无规乙烯互聚物在相同温度之间洗脱的级分的共聚单体摩尔含量高至少 5%, 其中所述与之相当的无规乙烯互聚物具有相同的共聚单体, 并且其熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量 (基于整个聚合物) 与所述乙烯/ α -烯烃互聚物的这些性质相差 $\pm 10\%$ 以内; 和 / 或

[0047] E. 具有 25°C 的储能模量 $G'(25^\circ \text{C})$, 和在 100°C 的储能模量 $G'(100^\circ \text{C})$, 其中所述 $G'(25^\circ \text{C})$ 与 $G'(100^\circ \text{C})$ 的比率为 1:1 至 9:1。

[0048] 所述烯烃多嵌段共聚物也可具有:

[0049] F. 具有当使用 TREF 分级时在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分, 其特征在于所述级分的嵌段指数为至少 0.5 且至多 1, 以及分子量分布 M_w/M_n 大于 1.3; 和 / 或

[0050] (G) 平均嵌段指数大于 0 且至多 1.0, 以及分子量分布 M_w/M_n 大于 1.3。

[0051] 烯烃多嵌段共聚物可具有性质 (A)-(G) 中的一种性质、一些性质、所有的性质、或者任意组合。

[0052] 适用于制备本发明的 OBC 的单体包括乙烯和一种或多种乙烯之外的其它加聚单体。适宜的共聚单体包括: 具有 3 至 30、优选 3 至 20 个碳原子的直链或支链 α -烯烃, 诸如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六烯、1-十八烯和 1-二十碳烯; 具有 3 至 30、优选 3 至 20 个碳原子的环烯烃, 诸如环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯、和 2-甲基-1,4,5,8-二桥亚甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢化萘; 二烯和多烯, 诸如丁二烯、异戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二

烯、1,4-己二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、乙叉降冰片烯、乙烯基降冰片烯、二环戊二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、4-乙叉-8-甲基-1,7-壬二烯和5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯；以及3-苯基丙烯、4-苯基丙烯、1,2-二氟乙烯、四氟乙烯和3,3,3-三氟-1-丙烯。

[0053] 在一种实施方式中,所述OBC的密度小于或等于0.90克/立方厘米(g/cc)、或小于0.89g/cc。这种低密度OBC的特征通常在于无定形、挠性的并具有优良的光学性质,例如高的可见光和UV光透光率和低的雾度。

[0054] 在一种实施方式中,所述烯烃多嵌段共聚物的密度为0.85~0.88g/cc。在一种实施方式中,所述烯烃多嵌段共聚物的密度为0.87~0.88g/cc。

[0055] 在一种实施方式中,所述烯烃多嵌段共聚物的熔体指数(MI)为0.1~100克/10分钟(g/10min)。在一种实施方式中,所述烯烃多嵌段共聚物的MI为0.1~50g/10min。在一种实施方式中,所述烯烃多嵌段共聚物的MI为0.1~30g/10min。MI根据ASTM D1238(190°C/2.16kg)测量。

[0056] 在一种实施方式中,所述烯烃多嵌段共聚物的2%割线模量大于0且小于150、或者小于140、或者小于120、或者小于100兆帕(MPa),如通过ASTMD882-02的方法所测量。

[0057] 在一种实施方式中,OBC的熔点小于125°C。所述熔点通过在W02005/090427或US2006/0199930中所述的示差扫描量热(DSC)方法测量。

[0058] 在一种实施方式中,所述烯烃多嵌段共聚物包含5~30wt%、或10~25wt%、或11~20wt%的硬链段。硬链段没有或者含有小于0.5mol%的源于共聚单体的单元。所述烯烃多嵌段共聚物还包含70~95wt%、或者75~90wt%、或者80~89wt%的软链段。所述软链段包含小于15mol%、或者9~14.9mol%的源于共聚单体的单元。在一种实施方式中,共聚单体是丁烯或辛烯。共聚单体含量通过核磁共振谱(NMR)测量。

[0059] OBC可通过例如接枝、氢化、氮宾插入反应或者其它官能化反应诸如本领域技术人员已知的那些方法改性。优选的官能化是采用自由基机制的接枝反应。各种可自由基接枝的物质可连接至聚合物上,或者单独地或者作为相对短的接枝。这些物质包括各含有至少一个杂原子的不饱和分子。这些物质包括但不限于马来酸酐,马来酸二丁酯,马来酸二环己酯,马来酸二异丁酯,马来酸二(十八烷基)酯,N-苯基马来酰亚胺,柠康酸酐,四氢邻苯二甲酸酐,溴代马来酸酐,氯代马来酸酐,纳迪克酸酐,甲基纳迪克酸酐,链烯基琥珀酸酐,马来酸,富马酸,富马酸二乙酯,衣康酸,柠康酸,巴豆酸,以及这些化合物的各自的酯、酰亚胺、盐和Diels-Alder加合物。这些物质也包括硅烷化合物。

[0060] 硅烷类材料的可自由基接枝的物质可连接至聚合物上,或者单独地或者作为相对短的接枝。这些物质包括但不限于乙烯基烷氧基硅烷,乙烯基三甲氧基硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷,乙烯基三乙酰氧基硅烷,乙烯基三氯硅烷等。一般而言,此类材料包括但不限于,连接到硅上的可水解基团,如烷氧基,酰氧基或卤素基团。此类材料还包括连接到硅上的非水解基团,如烷基和甲硅烷氧基。

[0061] 交联催化剂可以促进硅烷接枝OBC的交联,并且提供这一功能的任何催化剂均可用于本发明中。这些催化剂通常包括酸和碱(尤其是有机碱,羧酸和磺酸)以及有机金属化合物(包括有机钛酸酯(盐),有机锆酸酯(盐)以及铅、钴、铁、镍、锌和锡的络合物或羧酸盐)。合适的交联催化剂的实例是二月桂酸二丁基锡,马来酸二辛基锡,二乙酸二丁基

锡,二辛酸二丁基锡,乙酸亚锡,辛酸亚锡,环烷酸铅,辛酸锌,环烷酸钴,等。官能化 OBC 在 US2006/0199914 中更充分地得到描述。

[0062] OBC 占导电 OBC 组合物典型地至少 60wt%, 更典型地至少 65wt%, 甚至更典型地至少 70wt%。OBC 占导电 OBC 组合物典型地不超过 99wt%, 更典型地不超过 90wt%, 甚至更典型地不超过 85wt%。

[0063] 导电填料

[0064] 任何赋予组合物小于 1,000ohm-cm、优选小于 500ohm-cm、更优选小于 250ohm-cm 的体积电阻率的导电填料都可用于本发明的实践。代表性导电填料包括但不限于导电炭黑、导电碳和金属颗粒。可以按任何相对比例使用两种或更多种这些导电填料的混合物。填料可携带或者包含各种表面涂层或处理剂,例如硅烷、脂肪酸等。

[0065] 在本发明的实践中使用的总的导电填料占组合物至少 1wt%，优选至少 10wt%，更优选至少 20wt%。对组合物中填料的最大含量的唯一限制是实际考虑因素（诸如成本和性能）所强加的限制，但是典型地，一般总的最大量为小于组合物的 50wt%，更典型地小于组合物的 36wt%。

[0066] 炭黑

[0067] 导电炭黑可以选自列于 ASTM D-1765-76 的任何炭黑,这包括根据他们的 ASTM 名称列出的炭黑: N50、N60、N110、N121、N220、N231、N234、N242、N293、N299、S315、N326、N330、M332、N339、N343、N347、N351、N358、N375、N539、N550、N582、N630、N642、N650、N683、N754、N762、N765、N774、N787、N907、N908、N990 和 N991。炭黑还包括炉法炭黑、乙炔黑、热解炭黑、灯黑和 Ketjen 黑。这些炭黑的碘吸收范围为 10 ~ 200g/kg, DBP 数范围为 30 ~ 400cc/100g, 氮气表面积范围为 10 ~ 1,000cm²/100g。该表面积根据 ASTM D4820-93a(Multipoint B. E. T. Nitrogen Adsorption) 测定。一般而言,采用较小粒度的炭黑,只要成本允许。在一种实施方式中,用于达到在线材和缆线护套中的优良耐候性的一种炭黑是 N110 型炭黑。在一种实施方式中,所述炭黑是导电炉法炭黑。

[0068] 导电碳

[0069] 导电碳与导电炭黑不同,其包括碳纤维、碳纳米管、富勒烯、石墨烯、石墨和膨胀石墨薄片中的至少一种。这样的材料的平均粒度通常为纳米级。

[0070] 金属颗粒

[0071] 导电金属颗粒包括粒料、粉末、纤维、小板等。这些金属颗粒的平均粒度通常为 0.1 至 100 微米,更通常为 0.3 至 30 微米,通过 X 射线衍射线型宽化法测量。金属颗粒可以具有任何所需的颗粒形状,但是正如所知,形状选择可以取决于金属填充的产品的预定最终用途。可以使用球形形状、小板、棱镜形状、晶须等。

[0072] 可用作导电填料的金属包括,单独形式的或以与一种或多种其它这种金属的混合物形式的、或作为细粉状合金形式的以下金属:铝、镉、锡、铅、铋、以及周期表的第 II-B 族至第 VII-B 族元素,这包括例如锌、镉、钨、钛、锆、钒、铬、钼、钨、锰、镍、铁、钴、铜、银、金、铂等。对于方便和相对便宜而言特别满意的是铝、锌、铁、镍、锡、铅、和银。尽管导电,但是呈金属形式的铜在一些橡胶混配制剂中可能是不被接受的。

[0073] 任选的弹性体

[0074] 烯烴彈性體

[0075] 可用于本发明实践的任选的烯烃弹性体包括聚烯烃均聚物和聚烯烃互聚物。这些任选的烯烃弹性体具体排除了 OBC 弹性体。聚烯烃均聚物的实例是乙烯的均聚物和丙烯的均聚物。聚烯烃互聚物的实例是乙烯/ α -烯烃互聚物和丙烯/ α -烯烃互聚物。 α -烯烃优选为 C_{3-20} 直链的、支化的或环状的 α -烯烃（就丙烯/ α -烯烃互聚物而言，认为乙烯是 α -烯烃）。 C_{3-20} α -烯烃的实例包括丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、和 1-十八烯。 α -烯烃也可以包含如环己烷或环戊烷等环状结构，从而得到如 3-环己基-1-丙烯（烯丙基环己烷）和乙烯基环己烷等 α -烯烃。尽管不是该术语标准意义的 α -烯烃，但是针对本发明目的，某些环状烯烃，如降冰片烯及其有关烯烃是 α -烯烃并且可以用来替代上述 α -烯烃中的一些或全部。类似地，苯乙烯及其有关烯烃（例如， α -甲基苯乙烯等）就本发明目的而言是 α -烯烃。说明性的聚烯烃共聚物包括乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物、乙烯/1-辛烯共聚物、乙烯/苯乙烯共聚物等。说明性的三元共聚物包括乙烯/丙烯/1-辛烯共聚物、乙烯/丙烯/丁烯共聚物、乙烯/丁烯/1-辛烯共聚物、和乙烯/丁烯/苯乙烯共聚物。所述共聚物可以是无规的或嵌段的共聚物，但不是上述的烯烃多嵌段共聚物。

[0076] 任选的烯烃弹性体也可包含一个或多个官能团例如不饱和酯或酸或硅烷，并且这些弹性体（聚烯烃）是熟知的并且可以通过常规高压技术制备。不饱和酯可以是丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、或羧酸乙烯基酯。烷基基团可以包含 1 至 8 个碳原子，和优选地包含 1 至 4 个碳原子。羧酸酯基团可以包含 2 至 8 个碳原子，和优选地包含 2 至 5 个碳原子。共聚物的归属于酯共聚单体的部分可以为 1 且至多 50 重量%，基于共聚物的重量。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的实例是丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、和丙烯酸 2-乙基己酯。羧酸乙烯基酯的实例是乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯、和丁酸乙烯基酯。不饱和酸的实例包括丙烯酸或马来酸。不饱和和硅烷的一种实例是乙烯基三烷氧基硅烷。

[0077] 官能团也可以通过接枝而包含在烯烃弹性体中，其中接枝可以按本领域通常已知的方式完成。在一种实施方式中，接枝可以通过自由基官能化的方法进行，该方法通常包括将烯烃聚合物、自由基引发剂（如过氧化物或类似物）、和包含官能团的化合物熔融共混。在熔融共混的过程中，自由基引发剂与烯烃聚合物反应（反应性熔融共混）形成聚合物自由基。包含官能团的化合物键接于聚合物自由基的主链，从而形成官能化的聚合物。示例性的包含官能团的化合物包括但不限于烷氧基硅烷（例如，乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷），和乙烯基羧酸和酐（例如，马来酸酐）。

[0078] 可用于本发明的任选的烯烃弹性体的更具体实例包括极低密度聚乙烯（VLDPE）（例如 **FLEXOMER®** 乙烯/1-己烯聚乙烯，由 The Dow Chemical Company 制造）、均匀支化的线型乙烯/ α -烯烃共聚物（例如 Mitsui Petrochemicals Company Limited 的 **TAFMER®** 和 Exxon Chemical Company 的 **EXACT®**），以及均匀支化的基本线型乙烯/ α -烯烃聚合物（例如，**AFFINITY®** 和 **ENGAGE®** 聚烯烃，可得自 The Dow Chemical Company）。更优选的聚烯烃共聚物是均匀支化的线型和基本线型乙烯共聚物。基本线型乙烯共聚物是尤其优选的，并且更完全地描述在美国专利 5,272,236、5,278,272 和 5,986,028 中。

[0079] 用于本发明实践的任选的烯烃弹性体也包括丙烯、丁烯和其它基于烯烃的共聚物,例如,包含多数源自丙烯的单元和少数源自另一种 α -烯烃(包括乙烯)的单元的共聚物。用于本发明实践的示例性丙烯聚合物包括购自 The Dow Chemical Company 的 **VERSIFY®** 聚合物和购自 ExxonMobil Chemical Company 的 **VISTAMAXX®** 聚合物。

[0080] 用于本发明实践的任选的烯烃弹性体,特别是乙烯弹性体,在接枝前的密度通常小于 0.91 克每立方厘米(g/cc),优选为小于 0.90g/cc。乙烯共聚物的密度通常大于 0.85g/cc,优选为大于 0.86g/cc。密度通过 ASTM D-792 的方法测量。通常,互聚物的 α -烯烃含量越高,则该互聚物的密度越低且该互聚物越无定形。低密度聚烯烃共聚物的特征通常在于,半结晶、挠性的、和具有良好的光学性质(例如,可见光和 UV-光的高透射率和低雾度)。

[0081] 用于本发明实践的乙烯弹性体在接枝前的熔体指数通常大于 0.10 克每 10 分钟(g/10min),优选大于 1g/10min。乙烯弹性体的熔体指数通常小于 500g/10min,优选小于 100g/10min。熔体指数通过 ASTM D-1238(190°C/2.16kg)的方法测量。

[0082] 若存在任选的烯烃弹性体,其用量通常为 1~40wt%,基于组合物的重量。优选地,任选的烯烃弹性体的用量为 5~30wt%,更优选为 10~30wt%,基于组合物的重量。

[0083] 非烯烃弹性体

[0084] 用于本发明实践的任选的非烯烃弹性体包括有机硅和聚氨酯弹性体,苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR),丁腈橡胶,氯丁二烯橡胶,含氟弹性体,全氟弹性体,聚醚嵌段酰胺和氯磺酸化的聚乙烯。有机硅弹性体是通常具有平均单元式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ 的聚有机基硅氧烷,其可以具有线型或部分支化的结构但优选为线型的。R 各自可以相同或不同。R 是取代或未取代的一价烃基,其可以是,例如,烷基,如甲基、乙基、丙基、丁基和辛基;芳基,如苯基和甲苯基;芳基烷基;链烯基,例如,乙烯基、烯丙基、丁烯基、己烯基和庚烯基;以及卤化的烷基,例如氯丙基和 3,3,3-三氟丙基。聚有机基硅氧烷可以通过以上基团中的任一个或用羟基封端。当 R 是链烯基时,链烯基优选为乙烯基或己烯基。甚至,链烯基可以存在于聚有机基硅氧烷的端基和/或聚合物侧链上。

[0085] 代表性有机硅橡胶或聚有机基硅氧烷包括但不限于,二甲基乙烯基甲硅烷氧基-封端的聚二甲基硅氧烷,三甲基甲硅烷氧基-封端的聚二甲基硅氧烷,甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的三甲基甲硅烷氧基-封端的共聚物,甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的二甲基乙烯基甲硅烷氧基-封端的共聚物,二甲基羟基甲硅烷氧基-封端的聚二甲基硅氧烷,甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的二甲基羟基甲硅烷氧基-封端的共聚物,甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的甲基乙烯基羟基甲硅烷氧基-封端的共聚物,二甲基己烯基甲硅烷氧基-封端的聚二甲基硅氧烷,甲基己烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的三甲基甲硅烷氧基-封端的共聚物,甲基己烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的二甲基己烯基甲硅烷氧基-封端的共聚物,甲基苯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的二甲基乙烯基甲硅烷氧基-封端的共聚物,甲基苯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的二甲基己烯基甲硅烷氧基-封端的共聚物,甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷和二甲基硅氧烷的二甲基乙烯基甲硅烷氧基-封端的共聚物,以及甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷和二甲基硅氧烷的二甲基己烯基甲硅烷氧基-封端的共聚物。

[0086] 聚氨酯弹性体由反应性聚合物如聚醚和聚酯与异氰酸酯官能的有机化合物制备。一个典型实例是二羟基官能聚醚和/或三羟基官能聚醚与甲苯二异氰酸酯使得所有的羟

基反应形成氨基甲酸酯连接基而留下异氰酸酯基团用于进一步反应的反应产物。这种类型的反应产物称为预聚物,该预聚物当暴露于湿气或通过添加化学计量的聚甲醇或其它与异氰酸酯反应的多官能反应性物质时本身可以固化。商业上制备了具有各种比率的异氰酸酯化合物和聚醚或聚酯的聚氨酯弹性体。

[0087] 最常用的聚氨酯弹性体是包含羟基官能的聚醚或聚酯和低分子量多官能的聚合的异氰酸酯的那些聚氨酯弹性体。与羟基官能的聚醚和聚酯一起使用的另一种常用物质是甲苯二异氰酸酯。

[0088] 适宜的聚氨酯橡胶的非限制性实例包括可从 Lubrizol Corporation 获得的 PELLETHANE™ 热塑性聚氨酯弹性体;各自可从 Noveon 获得的 ESTANE™ 热塑性聚氨酯、TECOFLEX™ 热塑性聚氨酯、CARBOTHANE™ 热塑性聚氨酯、TECOPHILIC™ 热塑性聚氨酯、TECOPLAST™ 热塑性聚氨酯和 TECOTHANE™ 热塑性聚氨酯;可从 BASF 获得的 ELASTOLLAN™ 热塑性聚氨酯和其它热塑性聚氨酯;以及可从 Bayer、Huntsman、Lubrizol Corporation、Merquinsa 和其它供应商获得的其它热塑性聚氨酯材料。优选的聚氨酯橡胶是所谓“可轧的”聚氨酯,如得自 TSI Industries 的 MILLATHANE™ 级的那些。

[0089] 关于这类聚氨酯材料的其它信息尤其可见于 Golding, Polymers and Resins, Van Nostrand, 1959, pages 325 et seq. 和 Saunders and Frisch, Polyurethanes, Chemistry and Technology, Part II, Interscience Publishers, 1964 等。

[0090] 任选的有机硅和聚氨酯橡胶可以单独使用或相互组合使用,其用量通常为 1 至 40wt%,基于组合物的重量。优选地,这些任选的橡胶的用量为 5 至 30wt%,更优选为 10 至 30wt%,基于组合物的重量。

[0091] 任选的增塑剂

[0092] 可用于本发明实践中的任选的增塑剂(这里使用的术语不仅包括常规的增塑剂,而且还包括油增量剂,蜡,石蜡和溶剂)包括但不限于,邻苯二甲酸二酯(也称为“邻苯二甲酸酯”),如邻苯二甲酸二异壬酯(DINP),邻苯二甲酸二烯丙基酯(DAP),邻苯二甲酸 2-乙基己酯(DEHP),邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP);偏苯三酸酯,如偏苯三酸三甲酯,偏苯三酸正辛酯,和偏苯三酸三(2-乙基己酯);己二酸酯类增塑剂,如己二酸二(2-乙基己酯)、己二酸二甲酯、己二酸二辛酯;癸二酸酯类增塑剂,如癸二酸二丁酯;马来酸酯,如马来酸二丁酯;苯甲酸酯;磺酰胺,如 N-乙基甲苯磺酰胺;有机磷酸酯;聚丁烯;二醇/聚醚,如三甘醇二己酸酯;石蜡加工油,如 SUNPAR™ 2280 (Sunoco Corp.);特种烃类流体,和聚合物改性剂;以及源自可再生源的那些(即,生化增塑剂),如环氧化谷物,例如大豆、玉米等,油。常常使用增塑剂的混合物,以获得最佳的性能。

[0093] 若存在任选的增塑剂,则任选的增塑剂典型地占组合物的 0wt%,例如占组合物的 0.01 ~ 30wt%。优选地,任选的增塑剂的用量为 1 ~ 20wt%,更优选 5 ~ 15wt%,基于组合物的重量。

[0094] 任选的固化剂

[0095] 在一种实施方式中,本发明的半导体护罩组合物是交联的,或者完全交联或者部分交联。在其中组合物是待交联的那些实施方式中,例如其中 OBC 和任选的弹性体中之一或者二者包含硅烷官能度,组合物典型地包含至少一种交联剂和/或促进剂和/或防焦剂以促进组合物的交联。这些任选的组分包括但不限于:(1) 自由基引发剂,例如有机过氧化

物或者偶氮化合物，(2) 硅烷官能度，例如，乙烯基烷氧基硅烷或者具有乙烯基烷氧基硅烷的硅烷官能化聚烯烃，典型地通过湿气活化，(3) 含硫的硫化剂，以促进硫化，和 (4) 辐射固化剂，以促进用电磁辐射（例如红外 (IR)、紫外线 (UV)、可见光、 γ 射线等）交联组合物。代表性防焦剂包括但不限于 2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶氧化物 (piperidinoxyl) (TEMPO) 和 4- 羟基-2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶氧化物 (4- 羟基 TEMPO)。代表性促进剂包括但不限于三烯丙基异氰脲酸酯；乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯； α - 甲基苯乙烯二聚体和其他助剂，如在美国专利 5346961 和 4018852 中描述的那些。这些任选的交联剂、促进剂和防焦剂以已知的方法和已知的数量使用。

[0096] 自由基引发剂

[0097] 适宜用作交联剂的自由基引发剂是二烷基过氧化物和二过氧基缩酮引发剂。这些化合物描述在 Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, Vol. 17, pp27-90 (1982)。两种或更多种自由基引发剂的混合物也可以一起用作自由基引发剂。此外，自由基也可由剪切能、热或辐射形成。

[0098] 在二烷基过氧化物的组中，合适的自由基引发剂的非限制性实例是：过氧化二枯基，过氧化二叔丁基，叔丁基枯基过氧化物，2, 5- 二甲基-2, 5- 二（叔丁基过氧）己烷，2, 5- 二甲基-2, 5- 二（叔戊基过氧基）- 己烷，2, 5- 二甲基-2, 5- 二（叔丁基过氧基）己炔-3, 2, 5- 二甲基-2, 5- 二（叔戊基过氧基）己炔-3, α , α - 二[(叔丁基过氧基)- 异丙基]- 苯，过氧化二叔戊基，1, 3, 5- 三[(叔丁基过氧基)- 异丙基] 苯，1, 3- 二甲基-3-(叔丁基过氧基) 丁醇，1, 3- 二甲基-3-(叔戊基过氧基) 丁醇，以及这些引发剂中的两种或更多种的混合物。

[0099] 在二过氧基缩酮引发剂的组中，合适的自由基引发剂的非限制性实例包括：1, 1- 二（叔丁基过氧基）-3, 3, 5- 三甲基环己烷，1, 1- 二（叔丁基过氧基）环己烷，4, 4- 二（叔戊基过氧基）戊酸正丁酯，3, 3- 二（叔丁基过氧基）丁酸乙酯，2, 2- 二（叔戊基过氧基）丙烷，3, 6, 6, 9, 9- 五甲基-3- 乙氧基羰基甲基-1, 2, 4, 5- 四氧杂环壬烷，4, 4- 二（叔丁基过氧基）戊酸正丁酯，3, 3- 二（叔戊基过氧基）丁酸乙酯，以及这些引发剂中的两种或更多种的混合物。

[0100] 自由基引发剂在组合物中的存在量可变化，其最小含量足以提供期望的交联范围。自由基引发剂的最小含量是至少约 0.02wt%，或者至少约 0.05wt%，或者至少约 0.1wt%，基于可交联聚合物的重量。自由基引发剂在组合物中的最大含量可变化，并且其通常通过诸如成本、效率和期望的交联度等因素确定。最大含量可以是小于约 20wt%、或者小于约 10wt%、或者小于约 5wt%，基于可交联聚合物的重量。

[0101] 添加剂

[0102] 本发明的组合物也可以包含添加剂。代表性添加剂包括但不限于抗氧化剂，交联助剂，固化促进剂和防焦剂，加工助剂，偶联剂，紫外线稳定剂（包括 UV 吸收剂），抗静电剂，成核剂，增滑剂，润滑剂，粘度控制剂，增粘剂，抗粘连剂，表面活性剂，增量油，除酸剂，阻燃剂和金属钝化剂。这些添加剂通常以常规方式和常规量使用，例如，用量为 0.01wt% 或更少至 20wt% 或更多，基于组合物的重量。

[0103] 适宜的 UV 光稳定剂包括受阻胺光稳定剂 (HALS) 和 UV 光吸收剂 (UVA) 添加剂。代表性的 UV 吸收剂 (UVA) 添加剂包括苯并三唑类型例如 Tinuvin326 和 Tinuvin328，可商购

自 Ciba, Inc。HAL 和 UVA 添加剂的共混物也是有效的。抗氧化剂的实例包括受阻酚,如四[亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化-肉桂酸酯)]甲烷;二[(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-甲基羧基乙基)]硫醚、4,4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)、2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、和硫基二亚乙基双(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸酯;亚磷酸酯和亚膦酸酯,如亚磷酸三(2,4-二叔丁基苄基)酯和二叔丁基苄基-亚膦酸酯;硫代化合物,如硫代二丙酸二月桂基酯、硫代二丙酸二肉豆蔻基酯、和硫代二丙酸二硬脂基酯;各种硅氧烷;聚合的2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉、n,n'-二(1,4-二甲基戊基-对苯二胺)、烷基化的二苯胺、4,4'-二(α , α -二甲基苄基)二苯胺、二苄基-对苯二胺、混合的二芳基-对苯二胺,和其它的受阻胺抗降解剂或稳定剂。

[0104] 加工助剂的实例包括但不限于,羧酸的金属盐,如硬脂酸锌或硬脂酸钙;脂肪酸,如硬脂酸、油酸、或芥酸;脂肪酰胺,如硬脂酰胺、油酰胺、芥酸酰胺、或N,N'-亚乙基双-硬脂酰胺;聚乙烯蜡;氧化的聚乙烯蜡;环氧乙烷的聚合物;环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物;植物蜡;石油蜡;非离子表面活性剂;有机硅流体和聚硅氧烷。

[0105] 混配

[0106] 在一种实施方式中,将用于本发明实践的组合物各组分添加到间歇或连续混合机以用于熔融共混。可以按任何顺序添加各组分或者首先制备一种或多种母料以用于与其它组分共混。在一种实施方式中,制备在一种树脂或树脂的共混物中的导电填料的母料,然后将其添加到其它树脂中。通常将添加剂与一种或多种其它组分共混,然后添加到本体树脂和/或填料中。在一种实施方式中,未使用先前制备的母料,将添加剂直接加入混配线。通常熔融共混在高于最高熔点聚合物的熔点但低于过氧化物(如果存在)的活化温度的温度进行。在一种实施方式中,若组合物的温度不能适当地控制以保持低于过氧化物的活化温度,则过氧化物在随后的步骤中加入。然后将熔融共混的组合物递送至挤出机或注塑机、或使其穿过模头,从而成型为所需制品,或转化为粒料、带、条或膜或一些其它形式,以用于储存或者制备材料而进料到下一成型或加工步骤。任选地,如果成型为粒料或一些类似的结构,那么粒料等可以涂布有抗粘连剂以便于在储存过程中的操作。

[0107] 组合物的混配可以通过本领域技术人员已知的任何标准设备完成。混配设备的实例是内部间歇混合机,如Banbury™或Bollinger™内部混合机。可替换地,可以使用连续的单螺杆或双螺杆混合机,如Farrel™连续混合机、Werner and Pfleiderer™双螺杆混合机、或Buss™捏合连续挤出机。使用的混合机的类型、以及混合机的操作条件将影响组合物的性质,如粘度、体积电阻率和挤出的表面光滑度。

[0108] 含有包含本发明组合物的半导体或其它层的模塑电制品可经注塑法制备,其中将混配的物质进料到注塑机以制造具有给定设计的模塑部件。

[0109] 包含具有本发明组合物的半导体或其它层的缆线可以使用各种类型的挤出机制备,例如,单螺杆或双螺杆类型。这些组合物应该在任何适宜热塑性聚合物挤出的设备上具有挤出能力。线材和缆线产品的最常见制造设备是单螺杆塑炼挤出机。常规单螺杆挤出机的描述可见于USP4,857,600。共挤出和挤出机的实例因此可见于USP5,575,965。典型的挤出机在其上游末端包含料斗并在其下游末端包含模头。聚合物混配物的颗粒通过料斗进料到包含具有螺旋螺纹的螺杆的挤出机机筒内。挤出机机筒和螺杆的长径比通常为约

15:1 至约 30:1。在下游末端,在螺杆末端和模头之间,通常存在由分流板 (breaker plate) 支撑的过滤网板,用于从聚合物熔体中过滤任何大颗粒污染物。通常将挤出机的螺杆部分划分为三个部分,即固体进料部分、压制或熔融部分、和计量或泵送部分。将聚合物的颗粒通过进料区运送至压制区,在压制区将螺杆通道的深度降低以压紧物料,通过来自挤出机机筒的热量输入与由螺杆产生的摩擦剪切热量的组合使热塑性聚合物熔化。大多数挤出机沿从上游至下游运转的机筒轴存在多个(多于两个)机筒加热区。各加热区通常具有单独的加热器和热量控制器以允许沿机筒的长度建立温度分布。在十字头和模头组件中存在另外的加热区,在所述组件中由挤出机螺杆产生的压力促使熔体流动并成型为线材和缆线产品,所述产品通常垂直于挤出机机筒移动。在成型之后,热塑性挤出生产线通常具有水槽以使聚合物冷却并凝固为最终线材或缆线产品,然后具有卷轴拉紧系统以收集长度长的该产品。线材和缆线的制造方法存在很多变型,例如,存在可替换类型的螺杆设计例如隔离混合机或其它类型,和可替换的加工设备例如聚合物齿轮泵以产生排放压力。本申请所述的组合物通常可以在任何适宜于挤出线材和缆线组合物的制造设备上加工。

[0110] 本发明组合物可用于需要导电、高挠性材料的应用,诸如用于线材和缆线、静电膜、带材和辊等。

[0111] 以下实施例说明本发明的各种实施方式。除非另外指出,否则所有的份和百分比均基于重量。

具体实施方式

[0112] 所有的样品都使用实验室级 250cc BRABENDER 间歇混合机制备。混合机最初设定在 120° C 和 45 转每分钟 (rpm) 的转速。在每个实验中,首先将聚合物树脂装进混合机中,然后缓慢添加炭黑并以 45rpm 混合 15 分钟。取决于炭黑和树脂的水平,在混合周期的结束时熔融温度为 130 至高于 150° C。在已经混入炭黑之后,将混合机速度降至约 5rpm 并且在混合机低速工作时使材料冷却。一旦材料冷却,加入过氧化物并将混合物在约 8-12rpm 混配另外 5 分钟以结合过氧化物,同时确保混配温度保持低于 125° C 以避免过早交联。将由此制备的混配物压塑成 75 密耳试验样片,该试验样片在 Wabash Model#30-1212-451-4ST MBX 压机中在 175° C 固化 10min。从固化的试验样片中切出样本用于测量机械性质。机械性质测量根据 ASTM D638 进行。

[0113] 体积电阻率测试样本是通过在热塑性条件下压塑混配物制备的 8x2x0.75 英寸试验样片。将样本冷却至室温并从模具中取出。将扁平的铜导线 (16AWG) 在试验样片的各末端卷绕在各试验样片上,从而使得导线分开 2 英寸,并且各自离试验样片末端约 1 英寸远。将卷绕的试验样片放回到 8x2 英寸模具中,在压机中使安装有导线的试验样片在 175° C 固化 10min。然后使试验样片冷却,从模具中脱模,准备用于体积电阻率测试。

[0114] 所用材料是:

[0115] ENGAGE™7447 乙 烯 - 丁 烯 共 聚 物 (0.865g/cc, 5MI), 含 有 50 ~ 100ppm IRGANOX® 1076;

[0116] ENGAGE™8200 乙 烯 - 辛 烯 共 聚 物 (0.870g/cc, 5MI), 含 有 50-100ppm IRGANOX® 1076;以及

[0117] INFUSE™9507 乙 烯 - 辛 烯 烯 烃 多 嵌 段 共 聚 物 (0.865g/cc, 5MI, 11% 硬链段), 含有

200ppm **IRGANOX®** 1010、350ppm **IRGANOX®** 1076 和 1000ppmIRGAFOS168。

[0118] 对比实施例 1 显示包含 ENGAGE7447 乙烯-丁烯共聚物和 35% 炭黑的组合物。起初,混配物在 90° C 的体积电阻率为 233ohm-cm,但是当老化 7 天时,体积电阻率持续升高并达到 2330ohm-cm 的值。与之成对比,如发明实施例 1 中所示,在相同的导电填料浓度,烯烃多嵌段共聚物树脂起初显示相当的体积电阻率但是随着样品进行老化,体积电阻率在 7 天老化时间内保持稳定在约 100ohm-cm。在附图中对这些结果进行作图。

[0119] 对于机械性质,观察到的机械性质的略微损失相比与导电性能的显著获益是微不足道的。而且,因为 ENGAGE7447POE 混配物不满足所要求的导电性,所以该比较不是恰当的,因为该混配物会需要更高水平的导电填料来稳定导电性,而主要性质诸如 M100、肖氏 A 和伸长率将不期望地受到损害,如对比实施例 3 中所示。

[0120] 对比实施例 2 显示使用 Engage7447POE 和 30% 导电填料的混配物的数据,其中样品在设置在 90° C 的烘箱中老化更长的时间(21 天)。与对比实施例 1 类似,体积电阻率是不稳定的,从第 2 天的约 80ohm-cm 升至第 21 天的接近 100,000ohm-cm。与之成对比,发明实施例 2 显示具有包含相同填料水平的 OBC 树脂的系统在 90° C 的初始体积电阻率为约 118ohm-cm,相同的老化时间期间相对缓慢地升至约 800ohm-cm,这大约是两个数量级地更稳定。

[0121] 对比实施例 3 显示需要多少填料来稳定 ENGAGE7447POE 的导电性。数据显示在 40% 导电填料,体积电阻率更稳定,然而不如发明实施例 1 那样好,发明实施例 1 使用较少的导电填料(35% 相对 40%)。出于说明的目的,比较 7 天老化时间时的体积电阻率数据,含 35% 炭黑的发明实施例 1 混配物的体积电阻率为约 100ohm-cm,而 40% 炭黑的对比实施例 3 的体积电阻率为 163ohm-cm。然而,对比实施例 3 的混配物是高度刚性的,如 90 的肖氏 A 和 1610psi 的 M100 所示,并且伸长率有所损失,与发明实施例 1 相比。此外,这样的高度填充的混配物是高粘性的,会更难以处理。

[0122] 对比实施例 4 显示含 30% 导电填料并且与 ENGAGE7447 类似的 ENGAGE8200 乙烯-丁烯共聚物的数据,该混配物显示不稳定的导电性。与之成对比,发明实施例 3 显示使用 OBC 的对应物系统制得更稳定得多的导电混配物。发明实施例 3 是发明实施例 2 的重复实验。尽管是相同的组成,发明实施例 2 和发明实施例 3 在体积电阻率上显示一些差异,这反映了样品制备期间的工艺控制,该差异远远小于作为本发明主题的关键方面。例如,在老化期的第 19 天,发明实施例 1 混配物和发明实施例 3 混配物显示体积电阻率值分别为 674 和 200ohm-cm,与之成对比,对比实施例 2 和对比实施例 4 显示体积电阻率值分别为 95,300 和 100,000ohm-cm。

[0123] 这些结果不但是关于受到聚合物中存在的导电填料水平驱动的导电性,而且还关于导电填料在给定的浓度形成稳定的导电路径(conductive path)用于电流通过的能力。如实施例所说明,在类似的填料浓度时,类似密度和熔体指数的非 OBC 烯烃弹性体制得的混配物在老化后显示不稳定的导电性。与之成对比,本发明的 OBC 混配物的体积电阻率保持低的并且高度稳定,当该材料在 90° C 老化至多 25 天时。这种出乎预料的发现表明基本线型的乙烯-丁烯或者乙烯-辛烯共聚物会需要更高载量的炭黑以制备期望的导电稳定性,这将增大其刚性,如记录的数据所显示。另一方面,OBC 树脂可接受较低的炭黑载量以制备更加挠性的混配物。这种提高的性能可受到炭黑在 OBC 树脂中的改善分散的驱动,因

为其较高的熔点,但是更重要的是炭黑可优先位于 OBC 的无定形相中,从而实际上能够有较高的浓度,因此更稳定的导电路径。

[0124] 这些实施例的细节和结果报道于下表和附图中。

[0125] 表 1 :组合物和机械性质 - 实施例 1

[0126]

	对比实施例 1	发明实施例 1
ENGAGE 7447	65	--
INFUSE 9507	--	65.0
炭黑 XC 500	35.0	35.0
总额	100.0	100.0
在第二步中加入的 DCP 过氧化物(%)	2.5	2.5
肖氏 A	84.6	89.4
断裂拉伸强度(psi)	2860	2448
断裂伸长率(%)	291	269
M100 (psi)	1306	1304
断裂能(in*lb)	96.8	89.6
裤形撕裂强度(lbf/in)	26.5	23.2

[0127] 表 2 :体积电阻率 (ohm-cm) - 实施例 1

[0128]

天	温度 (° C)	对比实施例 1	发明实施例 1
0	26.2	1.02E+03	1.95E+02
1	90.2	2.33E+02	1.85E+02
2	90.2	2.46E+02	1.66E+02
3	90.2	2.57E+02	1.47E+02
4	90.2	4.00E+02	1.23E+02
5	90.3	8.93E+02	1.07E+02
6	90.3	1.57E+03	1.01E+02
7	90.4	2.33E+03	1.01E+02

[0129] 表 3 :对比实施例 2 和 4 以及发明实施例 2

[0130]

	对比实施例 2	发明实施例 2	对比实施例 3	
ENGAGE 7447 (0.865 g/cc, 5 MI, 肖氏 A	70.0	--	60.0	
INFUSE 9507 (0.866 g/cc, 5 MI, 肖氏 A=63)	--	70.0	--	
炭黑 (XC 500)	30.0	30.0	40.0	
总额	100.0	100.0	100.0	
DCP 过氧化物(wt%)	2.5	2.5	2.5	
肖氏 A	81	84	90	
峰值拉伸强度(psi)	2649	2226	2566	
断裂伸长率(%)	333	257	178	
M100 (psi)	822	998	1610	
裤形撕裂强度(lbf/in)	32.2	25.6	26.7	

[0131]

老化时间(天)	体积电阻率			温度, C
1	1.17E+02	1.43E+02	1.54E+01	27.1
2	8.00E+01	1.18E+02	1.24E+01	89.9
3	7.89E+01	1.13E+02	1.23E+01	89.8
4	8.45E+01	1.12E+02	1.24E+01	89.8
5	1.08E+02	1.15E+02	1.26E+01	89.8
6	1.88E+02	1.34E+02	1.34E+01	89.8
7	3.72E+02	1.57E+02	1.63E+01	89.9
8	6.65E+02	1.81E+02	2.05E+01	89.7
9	1.07E+03	2.07E+02	2.65E+01	89.7
10	1.78E+03	2.40E+02	3.21E+01	89.8
11	2.93E+03	2.82E+02	3.89E+01	89.9
12	5.03E+03	3.24E+02	4.77E+01	89.8
13	9.72E+03	3.60E+02	5.85E+01	89.8
14	4.10E+04	4.01E+02	7.18E+01	89.8
15	9.56E+04	4.41E+02	8.79E+01	89.8
16	9.97E+04	4.82E+02	1.09E+02	89.8
17	9.87E+04	5.31E+02	1.37E+02	89.8
18	9.64E+04	5.83E+02	1.74E+02	89.9
19	9.53E+04	6.47E+02	2.10E+02	89.8
20	9.52E+04	7.24E+02	2.37E+02	89.7
21	9.69E+04	8.16E+02	2.56E+02	89.7

[0132] 对比实施例 4 和发明实施例 3

	对比实施例 4	发明实施例 3	
ENGAGE 8200 (0.870 g/cc, 5 MI)	70.0	--	
INFUSE 9507 (0.866 g/cc, 5 MI)	--	70.0	
炭黑 (XC 500)	30.0	30.0	

[0133]

总额	100.0	100.0	
DCP 过氧化物(wt%)	2.5	2.5	
肖氏 A	86	83.4	
断裂拉伸强度(psi)	3072	1981	
断裂伸长率 (%)	334	251	
M100 (psi)	1126	967	
撕裂模头 B 强度(lbf/in)	397	294	
老化时间(天)	体积电阻率		温度, C
0	1.52E+02	1.68E+02	25.0
1	2.38E+02	2.63E+02	84.7
2	1.23E+02	1.11E+02	87.1
3	1.19E+02	1.07E+02	88.4
4	1.22E+02	1.07E+02	88.0
5	1.33E+02	1.05E+02	86.2
6	1.83E+02	1.04E+02	85.7
7	2.68E+02	1.04E+02	84.8
8	4.07E+02	1.05E+02	84.8
9	6.44E+02	1.08E+02	86.4
10	9.42E+02	1.11E+02	84.8
11	1.47E+03	1.17E+02	85.9
12	2.10E+03	1.24E+02	86.1
13	2.86E+03	1.31E+02	89.9
14	4.83E+03	1.42E+02	86.8
15	2.29E+04	1.51E+02	86.5
16	9.87E+04	1.64E+02	87.1
17	1.03E+05	1.75E+02	85.7
18	1.06E+05	1.94E+02	87.3
19	1.05E+05	2.00E+02	85.8
25	1.71E+05	2.89E+02	86.0

[0134]

[0135] 尽管已经通过前述优选实施方式的说明以某些详述描述了本发明,但是该详述的主要目的是示例说明。在不背离如权利要求所描述的本发明的精神和范围的情况下,本领域

域技术人员可以进行很多变化和更改。

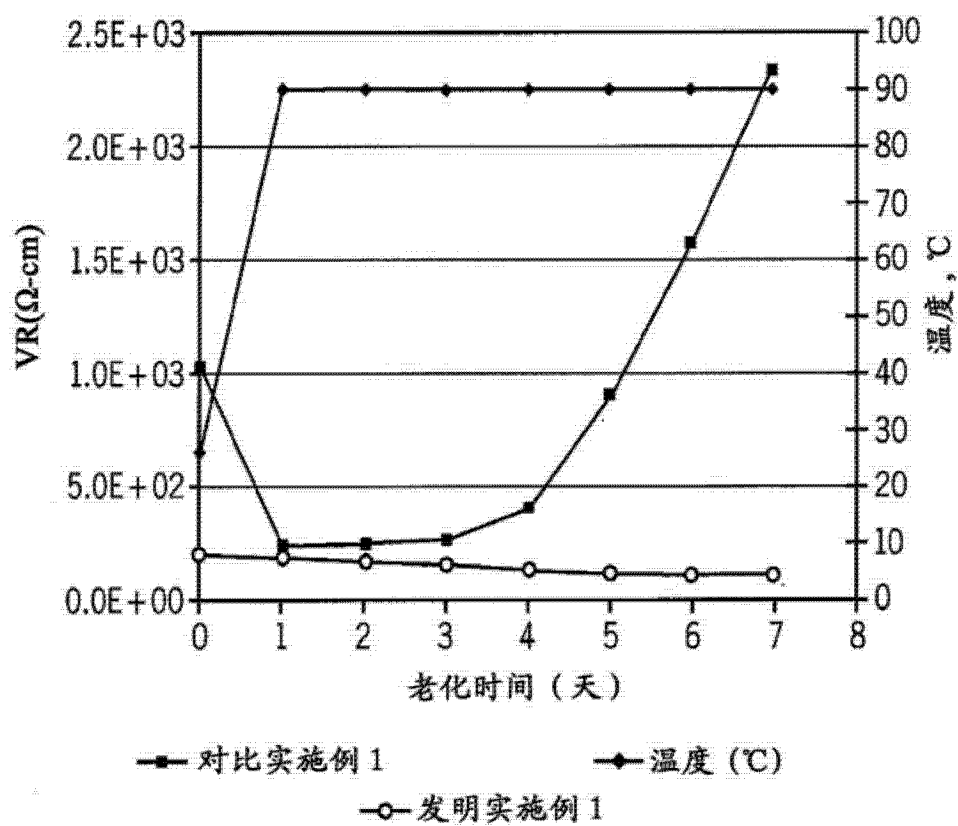


图 1