



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103221464 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201180056034. 7

(22) 申请日 2011. 09. 16

(30) 优先权数据

61/385, 289 2010. 09. 22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 05. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/051987 2011. 09. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/040058 EN 2012. 03. 29

(73) 专利权人 联合碳化化学及塑料技术有限公司
地址 美国密歇根州

(72) 发明人 P. J. 布里甘迪

(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.

C08K 3/04(2006. 01)

C08L 23/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101528864 A, 2009. 09. 09, 说明书第 4 页第 4 段、第 6 页第 1-2 段.

CN 101528864 A, 2009. 09. 09, 说明书第 4 页第 4 段、第 6 页第 1-2 段.

CN 1161995 A, 1997. 10. 15, 说明书第 5 页第 3U 盾那、第 6 页第 1、3 段.

CN 1161995 A, 1997. 10. 15, 说明书第 5 页第 3U 盾那、第 6 页第 1、3 段.

审查员 李颀

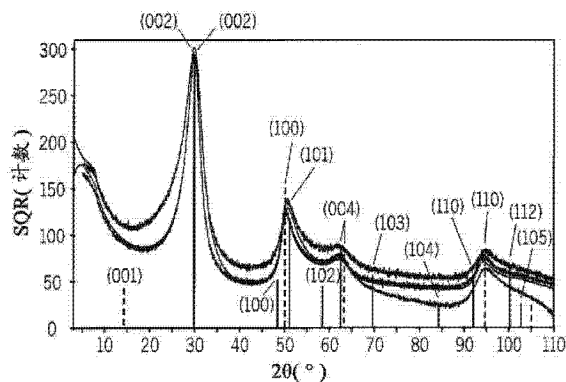
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

具有改善的加工的乙炔黑半导性屏蔽物材料

(57) 摘要

一种半导性屏蔽组合物, 其包括聚烯烃和乙炔黑, 所述乙炔黑具有以下性质中的至少之一: (a) 150ml/100g 至 200ml/100g 的 DBP 油吸收; (b) 85mg/g 至 105mg/g 的碘吸收; (c) 0. 2g/ml 至 0. 4g/ml 的表观密度; (d) 沿着 (002) 的微晶尺寸小于 30 Å; 和 (e) 沿着 (100) 的碳碳键长度小于 2.42 Å。可将该半导性屏蔽物添加到半导性层和 / 或半导体装置中。



1. 一种组合物,其包括 (i) 聚烯烃和 (ii) 乙炔黑,所述乙炔黑具有至少一种以下性质:

- (a) 150ml/100g 至 200ml/100g 的 DBP 油吸收,根据 ASTM D2414-09a 测得;
- (b) 85mg/g 至 105mg/g 的碘吸收,根据 ASTM D1510-09b 测得;
- (c) 0.2g/ml 至 0.4g/ml 的表观密度,根据 ASTM D1513-05e1 测得;
- (d) 小于 30 Å 的沿着 (002) 的微晶尺寸,通过 X- 射线衍射获得;和
- (e) 小于 2.42 Å 的沿着 (100) 的碳碳键长度,通过 X- 射线衍射获得;

其中所述乙炔黑具有性质 (d)、(a)、(b) 和 (e)。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述乙炔黑具有性质 (a) 至 (e) 中的所有五种。

3. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚烯烃聚合物占组合物的 30wt% 至 99.6wt%。

4. 权利要求 1 的组合物,其中所述乙炔黑占组合物的 30wt% 至 45wt%。

5. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚烯烃是热塑性聚合物。

6. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚烯烃是基于乙烯的聚合物。

7. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚烯烃选自以下的至少一种:乙烯-丁烯共聚物,乙烯-辛烯共聚物,乙烯-丙烯酸乙酯共聚物,或其组合。

8. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚烯烃是乙烯-丙烯酸乙酯共聚物。

9. 权利要求 1 的组合物,还包括加工助剂,抗氧化剂,或交联剂中的至少一种。

10. 权利要求 1 的组合物,包括 30 和 40wt% 的所述乙炔黑,基于所述组合物的重量。

11. 一种绝缘层,其包括权利要求 1 的半导性屏蔽组合物。

12. 一种半导体装置,其包括权利要求 1 的半导性屏蔽组合物。

13. 权利要求 1 的组合物,其中所述乙炔黑具有 165ml/100g 至 185ml/100g 的 DBP 吸收值。

14. 权利要求 1 的组合物,其中所述乙炔黑具有 92mg/g 至 96mg/g 的碘吸收。

15. 权利要求 1 的组合物,其中所述乙炔黑具有 0.28g/ml 至 0.36g/ml 的表观密度。

具有改善的加工的乙炔黑半导性屏蔽物材料

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2010 年 9 月 22 日提交的美国临时专利申请 61/385,289 的优先权,将该临时申请的全部内容通过参考并入本申请。

背景技术

[0003] 1. 技术领域

[0004] 本申请涉及用于电导体例如电力电缆中的半导性屏蔽物,其显示出与已知的半导性屏蔽物或绝缘物相比改善的物理性质和加工性。

[0005] 2. 相关技术的描述

[0006] 电力电缆通常包括芯电导体,重叠的半导性屏蔽物,形成于该半导性屏蔽物之上的绝缘层,和最外面的绝缘屏蔽物。用于屏蔽该电导体的半导性屏蔽物通常通过将各种炉-型炭黑分散在乙烯共聚物树脂基础物中而形成。由于获得足够的导电性而需要的高的炭黑含量,商业可获得的高性能半导性屏蔽物组合物通常具有高粘性。但是,高的炭黑含量与高粘度一起导致差的加工性。

[0007] 基础制品的表面光滑度能够通过使用具有较大直径的粒子或者较低表面积的炭黑而改善。但是,基于炭黑的材料的电阻率与粒子尺寸相关。较大的炭黑粒子导致较高或者较差的电阻率。因此,随着为了改善表面光滑性时增加粒子尺寸,也将材料的电阻率增加至不期望的水平。

[0008] 乙炔黑属于石墨和无定形碳之间的中间级别,和它具有大的比表面积和其中主要粒子彼此链接的立体结构。乙炔黑是高纯度的炭黑,例如,通常具有小于 1% 的无机杂质,基于组合物的重量,更通常地,小于 0.1% 的无机杂质。

[0009] 乙炔黑已经用于半导性屏蔽物应用中,但是它的高含量例如高于 37wt% 导致在挤出机中形成酸,其会腐蚀和磨损挤出的模头共聚,导致设备随着时间过去而降级和电缆尺寸变化。

[0010] 因此,需要以降低的炭黑水平的半导性屏蔽物材料改善加工和导电性。

发明内容

[0011] 在一种实施方式中,本发明是一种组合物,其包括 (i) 聚烯烃聚合物和 (ii) 乙炔黑,所述乙炔黑具有以下性质中的至少一种:

[0012] (a) 150ml/100g 至 200ml/100g 的 DBP 油吸收;

[0013] (b) 85mg/g 至 105mg/g 碘吸收;

[0014] (c) 0.2g/ml 至 0.4g/ml 的表观密度;

[0015] (d) 小于 $30 \text{ \AA}$ 的沿着 (002) 的微晶尺寸;和

[0016] (e) 小于 $2.42 \text{ \AA}$ 的沿着 (100) 的碳碳键长度。

[0017] 一种实施方式中,本发明是一种组合物,其包括 (i) 聚烯烃聚合物和 (ii) 乙炔黑,其具有性质 (a) 至 (e) 中的至少两种。

[0018] 一种实施方式中,本发明是一种组合物,其包括 (i) 聚烯烃聚合物和 (ii) 乙炔黑,其具有性质 (a) 至 (e) 中的至少三种。

[0019] 一种实施方式中,本发明是一种组合物,其包括 (i) 聚烯烃聚合物和 (ii) 乙炔黑,其具有性质 (a) 至 (e) 中的至少四种。

[0020] 一种实施方式中,本发明是一种组合物,其包括 (i) 聚烯烃聚合物和 (ii) 乙炔黑,其具有性质 (a) 至 (e) 中的所有五种。

[0021] 一种实施方式中,本发明是一种组合物,其包括 (i) 聚烯烃聚合物和 (ii) 乙炔黑,其具有性质 (d)。

[0022] 一种实施方式中,本发明是一种组合物,其包括 (i)a 聚烯烃聚合物和 (ii) 乙炔黑,其具有性质 (d) 和 (a)。

[0023] 一种实施方式中,本发明是一种组合物,其包括 (i)a 聚烯烃聚合物和 (ii) 乙炔黑,其具有性质 (d), (a), 和 (b)。

[0024] 一种实施方式中,本发明是一种组合物,其包括 (i)a 聚烯烃聚合物和 (ii) 乙炔黑,其具有性质 (d), (a), (b), 和 (e)。

[0025] 一种实施方式中,本发明是一种组合物,其包括 (i)a 聚烯烃聚合物和 (ii) 30 至 40wt% 的乙炔黑,基于组合物的重量。

[0026] 在一种实施方式中,本发明是线材或电缆的半导性层,其包括所述组合物。

[0027] 在一种实施方式中,本发明是包含所述半导性层的线材或电缆。

附图说明

[0028] 参考附图总体上说明本发明,仅是为了说明某些实施方式的目的,和不意图限制本发明的范围。在整个附图中,相同的数字用于描述相同的部件。

[0029] 图 1 是乙炔黑 1 和乙炔黑 2 的 X- 射线衍射图。

[0030] 图 2 是石墨的三维晶胞。

[0031] 优选实施方式的详细描述

[0032] 定义

[0033] 除非相反地指出,上下文暗示,或者现有技术中的惯例,否则所有的部件和百分比都基于重量,和所有的测试方法都本公开提交日时所现有的。为了美国专利实践的目的,将任何参考的专利、专利申请或者公开的全部内容通过参考并入本申请(或者它的等价的 US 版本也通过参考这样并入),尤其是在定义的公开(达到不与本公开中提供的任何具体定义不一致的程度)和现有技术中的公知常识方面。

[0034] 本公开中的数值范围是近似的,和因此可以包含在该范围之外的值,否则会另外指出。数值范围包括从下限至上限以一个单位增加的所有值,并且包括该下限和上限,条件是在任何下限值和任何上限值之间隔开至少两个单位。例如,如果组成、物理或者其它性质,如分子量,为 100 至 1,000,那么就都明确地列举了所有的单独值,如 100, 101, 102, 等和子范围,如 100 至 144, 155 至 170, 197 至 200, 等。对于含有小于 1 或者含分数的大于 1 的值(如, 1.1, 1.5, 等)的范围,认为一个单位适当地为 0.0001, 0.001, 0.01 或 0.1。对于小于 10 的含有单个数字的范围,(例如, 1 至 5),一个单位通常可认为是 0.1。这些仅是具体意图的实例,并且认为本公开中明确给出了所列举的最低值和最高值之间的数值的所有

可能的组合。本公开中提供的数值范围尤其是用于组合物的各种组分的量,加工参数等。

[0035] “组合物”,“配制物”等术语是指两个或更多个组分的混合物或共混物。在用来制造缆线外壳或其它制造制品的材料的混合物或共混物的上下文中,该组合物包括该混合物的所有组分,例如,聚丙烯,聚乙烯共聚物,金属氢化物和任何其它添加剂例如固化催化剂,抗氧化剂,阻燃剂,等。

[0036] “聚合物”是指通过使单体(无论是相同还是不同的类型)聚合制备的聚合的化合物。因此,一般性术语聚合物涵盖术语均聚物(通常用来指通过仅一种单体制备的聚合物)和下面定义的术语互聚物。

[0037] “聚烯烃”,“PO”和类似术语是指源自单种烯烃的聚合物。许多聚烯烃是热塑性塑料,对于本发明的目的,可包括橡胶相。代表性的聚烯烃包括聚乙烯,聚丙烯,聚丁烯,聚异戊二烯和它们的各种互聚物。

[0038] “基于乙烯的聚合物”等术语,是指一种聚合物,其包括主要重量百分比的聚合的乙烯单体(基于可聚合的单体的总重量),并且通常可包括至少一种聚合的共聚单体。

[0039] “热塑性”物质是一种线性或支化的聚合物,其当加热时可重复地软化和变得可流动,而冷却至室温时回到硬状态。它通常的弹性模量大于 10,000psi (68.95MPa),使用 ASTM D638-72 的方法测得。此外,热塑性物质当加热至软化的状态时可被模塑或者挤出成任何预定形状的制品。热塑性物质的实例是热塑性聚氨酯。

[0040] “缆线”等术语是指在保护性绝缘物、护套或外壳内的至少一根线材或光纤。通常,缆线是绑缚在一起的两个或者更多个线材或者光纤,通常在同一个保护性绝缘物、护套或者外壳中。在该护套内的单根线材或者光纤可以是裸露的、包覆的或者绝缘的。组合缆线可含有电线和光纤二者。该缆线等可设计用于低、中和高电压应用。典型的电缆设计在 USP 5,246,783,6,496,629 和 6,714,707 中说明。

[0041] 半导性屏蔽组合物

[0042] 本发明提供用于制备半导性屏蔽物或层的组合物,所述组合物包括 (i) 聚烯烃和 (ii) 具有具体特性的乙炔黑。

[0043] 组分 (i) 是聚烯烃,例如乙烯和不饱和的酯的共聚物,其中酯含量为至少约 5wt%,基于共聚物的重量。该酯含量常常为高达 80wt%。酯含量的优选范围为约 10 至 40wt%。不饱和的酯的实例是乙烯基酯和丙烯酸和甲基丙烯酸酯。该乙烯/不饱和共聚物通常通过常规的高压方法制备。

[0044] 聚烯烃的实例是:聚丙烯,聚丁二烯,乙烯丙烯共聚物,共聚有丙烯和二烯的乙烯,乙烯和具有 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物,例如乙烯/辛烯(octane)共聚物,乙烯、 α -烯烃和二烯的三元共聚物,乙烯-丁烯共聚物,乙烯-辛烯共聚物,乙烯乙酸乙烯酯共聚物,乙烯-丙烯酸乙酯共聚物,或热塑性聚氨酯。该聚烯烃存在的量可为 30 至 99.6wt%,基于组合物的重量。

[0045] 炭黑的导电性通常与它们的形态结构相关,其特征可为具有不同的实验参数,尤其是特征为多孔性,通过邻苯二甲酸二丁酯(DBP)油吸收测得。通常具有高 DBP 吸收值的炭黑具有高的电导率,并且据说是“高度结构化的”。

[0046] 本发明中使用的乙炔黑的 DBP 吸收值为 150 至 200ml/100g,通常为 160 至 190ml/100g,和更通常地 165 至 185ml/100g。该乙炔黑的表观密度范围为 0.2 和 0.4g/ml

之间,通常为 0.25 和 0.4g/ml 之间,和更通常为 0.28 和 0.36g/ml 之间。该乙炔黑的碘吸收范围为 85 和 105mg/g 之间,通常为 90 至 100mg/g 之间,和更通常为 92 至 96mg/g。

[0047] 图 1 显示了乙炔黑的 X-射线衍射图,该乙炔黑的 DBP 吸收值为 150 和 200ml/100g 之间。图 2 是石墨的代表性的晶胞图,定义了 (100) 和 (002) 方向。所述 (002) 是指石墨片材或层的堆叠方向。沿 (002) 的微晶尺寸得自 X-射线衍射图的第一峰。(100) 是指石墨晶胞中两个碳之间的距离,和该 C-C 键长度得自第二峰。本发明的乙炔黑的沿 (002) 的微晶尺寸小于 $30\text{\AA}$,和沿 (100) 的 C-C 键长度小于 $2.42\text{\AA}$ 。乙炔黑存在的量可为 20 至 50wt%,基于组合物的重量。

[0048] 可引入到该组合物中的常规添加剂的实例是抗氧化剂,偶联剂,紫外线吸收剂,稳定剂,防静电剂,颜料,染料,成核剂,增强填料或聚合物添加剂,爽滑剂,增塑剂,加工助剂,润滑剂,粘度控制剂,增粘剂,防粘连剂,表面活性剂,增量油,金属减活剂,电压稳定剂 (voltage stabilizer),阻燃填料,交联剂,加速剂 (boosters) 和催化剂,和抑烟剂。可将添加剂和填料以小于约 0.1 至大于约 50wt% 的量添加,基于组合物的重量。

[0049] 抗氧化剂的实例是:受阻酚例如四[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)-甲基羧乙基)]硫醚,4,4'-硫连(2-甲基-6-叔丁基酚),和硫连二亚乙基二(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸酯;亚磷酸酯和次膦酸酯(phosphonites)例如三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯和二叔丁基苯基-次膦酸酯(phosphonite);硫基化合物例如二月桂基硫连二丙酸酯,二肉豆蔻基硫连二丙酸酯,和二硬脂基硫连二丙酸酯;各种硅氧烷;和各种胺例如聚合的-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉,4,4'-二(α , α -二甲基苄基)二苯基胺,和烷基化的二苯基胺。抗氧化剂的用量可为约 0.1 至约 5wt%,基于组合物的重量。

[0050] 可将加工助剂包含到该配制物中用于它们的已知目的。因此,虽然加工助剂对于获得均匀的共混物和降低的粘度不是必需的,但是可将它们添加到本发明的组合物中来进一步提高这些性质。例如,该加工助剂可包括但不限于聚乙二醇,金属硬脂酸盐例如硬脂酸锌和硬脂酸铝,硬脂酸盐,硬脂酸,聚硅氧烷,硬脂酰胺(stearamide),亚乙基二油基酰胺(ethylene-bisoleamide),亚乙基二硬脂酰胺(ethylene-bisstearamide),其混合物等。加工助剂,当添加到本发明的组合物中时,通常的用量为约 0.1 至 5wt%,基于聚合物组合物的总重量。

[0051] 该组合物还可包括交联剂,其量优选为 0.5 至 5wt%,基于组合物的重量。有机过氧化物优选用作自由基产生剂和交联剂。有用的有机过氧化物交联剂包括但不限于二(叔丁基过氧异丙基)苯,二枯基过氧化物,二(叔丁基)过氧化物,和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-己烷。也可使用各种其它已知的助剂和交联剂。例如,有机过氧化物交联剂披露于美国专利 3,296,189 中,将该文献的全部公开内容通过参考并入本申请。

[0052] 制造制品

[0053] 可通过本领域技术人员已知的标准手段进行混配。混配设备的实例是内部分批混合机(internal batch mixers),例如 Banbury 或 Bolling 内部混合机。或者,可使用连续的单螺杆或双螺杆混合机,例如 Farrel 连续混合机, Werner and Pfleiderer 双螺杆混合机,或者 Buss 捏合连续挤出机。使用的混合机的类型和混合机的操作条件将会影响组合物的性质例如粘度,体积电阻率,和挤出的表面光滑度。

[0054] 含有本发明的半导性屏蔽组合物的电缆可在各种类型的挤出机例如单螺杆或双螺杆类型的挤出机制备。典型的挤出机在它的上游端具有料斗和在它的下游端具有模头。该料斗进料到机筒中,机筒中含有螺杆。在下游端,螺杆末端和模头之间,可以存在丝网包(screen pack)和分散板(breaker plate)。认为该挤出机的螺杆部分分成三段,进料段,压缩段,和计量段,和两个区,后加热区和前加热区,这些段和区从上游运行至下游。

[0055] 在一种实施方式中,可将本发明的组合物以已知的量和通过已知的方法施用至电缆作为外壳或者绝缘层(例如,使用 USP 5,246,783 和 USP4,144,202 中描述的设备和方法)。通常,该组合物在安装有电缆涂覆模头的反应器-挤出机中制备,和在配制该组合物的组分之后,将该组合物挤出到该电缆上,同时将该电缆拉过该模头。

具体实施方式

[0056] 实施例组合物

[0057] 图 2 是石墨的代表性的晶胞图,其定义了(001)和(002)方向。表 1 显示了乙炔黑 1 和乙炔黑 2 的从 X-射线衍射获得的微晶尺寸和 C-C 键长度。

[0058] 表 1. 乙炔黑 1 和 2 的微晶尺寸和 C-C 键长度

[0059]

	沿(002)的微晶尺寸 (Å)	沿(100)的 C-C 键长度 (Å)
乙炔黑 1	34	2.4300
乙炔黑 2	24	2.4114

[0060] 乙炔黑 2 的 DBP 吸收值为 165ml/100g,碘吸收(I₂N₀)为 94mg/g,表观密度为 0.316g/ml。

[0061] DBP 吸收根据 ASTM D2414-09a,炭黑油吸收值(OAN)的标准测试方法测得。密度根据 ASTM D1513-05e1,炭黑粒倾倒密度的标准测试方法(Standard Test Method for Carbon Black, Pelleted-Pour Density)测得。碘吸收值根据 ASTM D1510-09b,炭黑碘吸收值的标准测试方法测得。

[0062] 表 2 显示了对比例、实施例 1 和实施例 2 的样品配制物。所有的实例都使用包含抗氧化剂,加工助剂,和交联剂的添加剂包。

[0063] 表 2: 对比例,实施例 1,和实施例 2 的组合物配制物

[0064]

	对比例 (%)	实施例 1 (%)	实施例 2 (%)
乙烯-丙烯酸乙酯共聚物	60.16	62.64	57.68
乙炔黑 1	37.75	0	0
乙炔黑 2	0	35.27	40.24
添加剂包	2.09	2.09	2.09

[0065] 对比例使用乙炔黑 1, 实施例 1 和 2 使用乙炔黑 2。图 1 显示了乙炔黑 1 和乙炔黑 2 的 X-射线衍射图。安装有钴密封的管源, 主光束单色器, 和 Vantec-1 线性位置传感探测器 (linear position sensitive detector) 的 Bruker D-8 先进 $\theta - \theta$ X-射线衍射仪用于获取 X-射线衍射图。该管操作在 30kV 和 50mA, 样品使用钴 K- α 1 辐射 (波长 = 1.78897 Å) 照明。X-射线衍射数据从 5 至 100° (2θ) 收集, 扫描速率为 1.02° / 分钟, 探测器窗口为 8°。在数据获取的过程中将样品旋转。使用 JADE X-射线图分析软件 V8.5 进行得到的 X-射线衍射图的分析。X-射线衍射图使用 Mo 作为内标校准。

[0066] 制造方法

[0067] 将原料使用 Farrel 型号 1D Banbury 分批混合机进行混配。将每个批料 (重 38.11bs.) 总共混合 5.0 至 6.5 分钟, 直到达到 165° C 的内部温度。将熔融批料从该混合机排出到 Farrel 8" x 4" 熔体进料单螺杆挤出机 (其具有 4" 的直径, 11L/D 的计量部分) 中。该挤出机偶联至 Gala 型号 MUP-6 水下造粒系统 (其安装有 18x0.110" 毛细管模头板) 从而产生造粒的混配物。

[0068] 然后通过以下过程, 将过氧化物添加到得到的中间体热塑性混配物 (300 克的批料) 中。将来自混配的中间体 (300g) 添加到玻璃罐, 并置于 65° C 的炉中至少四小时。将过氧化物添加到该玻璃罐中的粒料中, 并滚动 5 分钟。然后将该罐放回到炉中过夜 (约 16 小时)。

[0069] 将该粒料从炉中取出, 并压成 8" x 8" x 0.075" 试验样片用于测试。将该试验样片在 Greinerd 水压机上压两次。将该压机预热至 120° C 用于第一次运行, 在 300psi 的低压在 120° C 进行三分钟。在三分钟之后, 然后将模具在高压设置下淬灭冷却 3 分钟。将该模具组件从压机取出, 使用剪刀切成四片, 并在重建的模具组件中堆叠四片。将该压机预加热至 120° C 用于第二次运行, 在 300psi 的低压在 120° C 进行三分钟。然后将压力增加至 2500psi 高压, 在 190° C 保持 15 分钟。然后将模具淬灭冷却, 在高压设置下保持 5 分钟。将该模具组件从该压机中取出。

[0070] 体积电阻率, 毛细管流变学, 和挤出数据

[0071] 体积电阻率试验在交联的试验样片上根据 ASTM D991 进行。用于该实施例的数据在表 3 中。

[0072] 表 3: 在 90° C 测得的体积电阻率

[0073]

	对比例	实施例 1	实施例 2
第 1 天 (ohm-cm)	61.7	80.4	24.4
第 21 天 (ohm-cm)	63.0	69.9	22.0

[0074] 在 21 天之后, 实施例 1 的体积电阻率数据显示出与对比例类似的电阻率。实施例 2 具有比对比例高得多的电导率 (较低电阻率)。因此, 在相同的含量和体积电阻率, 在实施例 1 和实施例 2 的值之间, 具有 38% 乙炔黑 2 的样品将会具有比对比例高的电导率。

[0075] 乙炔黑 2 的 X-射线衍射图中较宽的第一峰表明它比乙炔黑 1 剥落得更多。虽然不希望受理论限制, 但是认为, 在较低的炭黑含量的较高的电导率是乙炔黑 2 的更加剥落

的石墨结构导致的。乙炔黑 2 的较短的键长度可能也有助于较高的电导率。

[0076] 毛细管流变学模拟了聚合物熔体在挤出条件下在高剪切区域中的流动行为。在 Rosand 毛细管挤出流变仪上进行测试。该 Rosand 流变仪是双筒设备,其测量在各种高剪切速率的熔体粘度。流变仪的长度与直径比为 16:1。使用活塞来在处于恒温的机筒中的熔融样品上产生压力。以恒定的速率模式进行测试,从而产生期望的剪切速率。测试在 135° C 进行,从而模拟典型的最大挤出熔融温度。测试结果在表 4 中示出。

[0077] 表 4: 在 135° C 测得的毛细管流变学

[0078]

对比例		实施例 1		实施例 2	
剪切速率 (s ⁻¹)	剪切粘度 (Pa.s)	剪切速率 (s ⁻¹)	剪切粘度 (Pa.s)	剪切速率 (s ⁻¹)	剪切粘度 (Pa.s)
57.21	2719.61	67.42	975.97	56.45	1426.56
111.11	1916.64	130.96	832.37	109.64	1041.94
216.18	1339.59	254.78	682.26	213.32	837.88
420.75	922.57	496.89	554.59	415.18	677.83
819.31	611.41	965.61	438.44	808.45	562.94
1594.23	2719.61	1878.92	326.02	1573.12	445.69

[0079] 结合了具有 DBP 165ml/100g 和 24 Å 的沿 (002) 的微晶尺寸的乙炔黑 2 的实施例具有比使用乙炔黑 1 的对比例具有较低的剪切粘度。

[0080] 挤出性质(包括压力和输出)在 Brabender 挤出机(其具有 20:1L/D, 3/4 英寸直径, 标准聚乙烯计量螺杆)上使用造粒的混配物进行。该测试使用 400 目丝网包,通过 4 股模头,进行 60 分钟。在每个样品开始和结束时记录该压力。在 ΔP 测试过程中,对于每个样品变化丝网包。从进料区 1 至区 3 的温度分布分别为 120° C, 120° C 和 125° C。

[0081] 对于实验样品来说,实施例 1 和 2 的较低的粘度导致显著降低的挤出头压力。表 5 指出了对于每个样品挤出压力和时间的关系。实施例 1 和实施例 2 导致比对比例分别低 40% 和 30% 的挤出压力。预期改性的乙炔黑 2 的较低结构(lower structure)会降低挤出压力。但是,挤出压力的 40% 降低是出乎意料的;在含有超过 40% 的乙炔黑的实施例 2 中尤其是这样。

[0082] 表 5: 在 30RPM 的经时 ΔP 挤出头压力

[0083]

头部压力	对比例	实施例 1	实施例 2
开始 (psi)	1797	1066	1330
结束 (psi)	1910	1004	1275

[0084] 实施例 1 和 2 (其包含乙炔黑 2) 在变化的 RPM 的输出速率高于对比例(其包含乙炔黑 1),如表 6 中所示。因此,结合了乙炔黑 2 的组合物具有比使用乙炔黑 1 的组合物更高的输出速率。

[0085] 表 6: 挤出机输出 (g/min) 与 RPM 的关系

[0086]

挤出机输出 (g/min)	对比例 (RPM)	实施例 1 (RPM)	实施例 2 (RPM)
25	15.4	16.99	17.74
30	18.52	20.25	22.03
35	21.64	22.06	25.97

[0087] DBP 吸收值为 165ml/100g 和沿 (002) 的微晶尺寸小于 24Å 的乙炔黑显著改善了半导性屏蔽物质的电导率和加工。较少量的 DBP 吸收值 165ml/100g 的乙炔黑以比常规的屏蔽物质较低的炭黑含量给出了类似的电导率。DBP 吸收值 165ml/100g 和微晶尺寸为 24Å 的乙炔黑出乎意料地导致了在较低的炭黑含量的合适的电导率, 和比 DBP 吸收值 174ml/100g 和微晶尺寸为 34Å 的乙炔黑样品改善的挤出加工。

[0088] 虽然已经通过优选实施方式的前述描述以某些细节描述了本发明, 但是这些细节是主要为了说明的目的。本领域技术人员可以进行许多变化和改进, 而不偏离以下权利要求中所述的本发明的精神和范围。

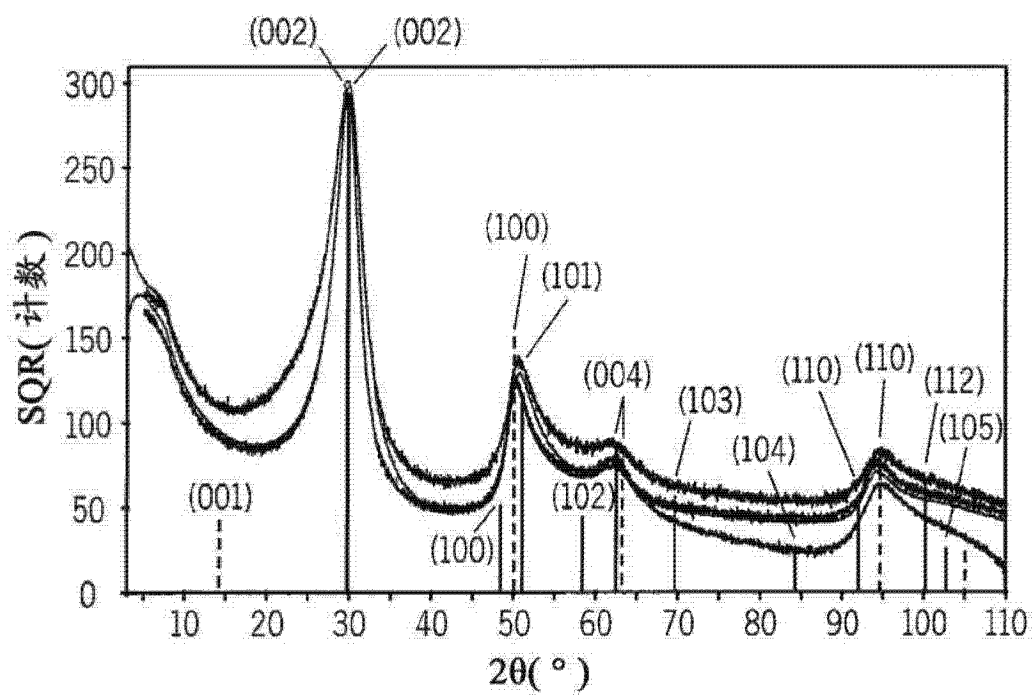


图 1

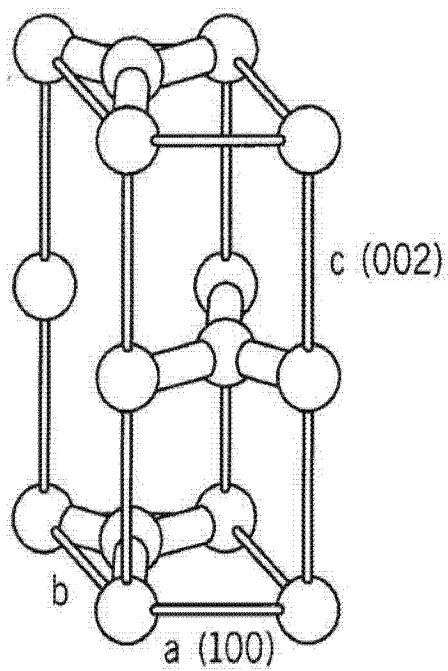


图 2