

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580033726.4

[51] Int. Cl.  
C08L 81/02 (2006.01)  
C08L 81/04 (2006.01)

[43] 公开日 2007年9月26日

[11] 公开号 CN 101044206A

[22] 申请日 2005.9.2

[21] 申请号 200580033726.4

[30] 优先权

[32] 2004.9.8 [33] US [31] 10/935,857

[86] 国际申请 PCT/US2005/031695 2005.9.2

[87] 国际公布 WO2006/029145 英 2006.3.16

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.3

[71] 申请人 PRC - 迪索托国际公司

地址 美国加利福尼亚

[72] 发明人 M·A·科斯曼

A·K·巴拉德埃里斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所  
代理人 龙传红

权利要求书 3 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

包含聚合物共混物的处于成型形式的预成型  
组合物

[57] 摘要

公开了包含聚合物共混物的处于成型形式的预成型组合物，以及这些处于成型形式的预成型组合物将孔密封的用途。在某些实施方案中，该预成型组合物是导电的并且能够屏蔽 EMI/RFI 辐射。该聚合物共混物包括聚硫化物组分和聚硫醚组分。

1. 包含聚合物共混物的处于成型形式的预成型组合物，包含：
  - a) 至少一种聚硫化物组分，和
  - b) 至少一种聚硫醚组分。
2. 权利要求1的预成型组合物，其中该聚合物共混物中a:b的比例为10:90到90:10。
3. 权利要求2的预成型组合物，其中该聚合物共混物中a:b的比例为50:50。
4. 权利要求1的预成型组合物，还包含用于该聚合物共混物的固化剂。
5. 权利要求4的预成型组合物，其中该固化剂包含氧化剂。
6. 权利要求5的预成型组合物，其中该固化剂包含二氧化锰。
7. 权利要求4的预成型组合物，其中该固化剂在10℃到80℃的温度下是反应性的。
8. 权利要求1的预成型组合物，其中该聚合物共混物以占该预成型组合物总重量的20wt%到30wt%的量存在。
9. 权利要求4的预成型组合物，其中该固化剂以占该预成型组合物总重量的5wt%到20wt%的量存在。
10. 权利要求1的预成型组合物，其中该预成型组合物在10℃到30℃的温度下是可固化的。
11. 权利要求1的预成型组合物，还包含一种或多种选自以下物质的添加剂：填料、粘合促进剂、溶剂、增塑剂、颜料、触变剂、阻滞剂、催化剂和掩蔽剂。
12. 权利要求11的预成型组合物，还包含填料的共混物，包括云母和聚酰胺。
13. 权利要求1的预成型组合物，还包含增塑剂。
14. 密封孔的方法，包括：
  - a) 用权利要求1的预成型组合物覆盖该孔；和

- b) 固化该组合物以将该孔密封。
15. 权利要求14的方法，其中该表面是可拆卸板的表面。
16. 权利要求14的方法，其中该孔是靠近开口的表面和可拆卸板的表面之间的空间。
17. 权利要求14的方法，其中该孔在飞行器上。
18. 权利要求14的方法，其中在施涂该预成型组合物之前将粘合促进剂涂覆到界定该孔的至少一个表面上。
19. 权利要求14的方法，其中在施涂该预成型组合物之前将脱模剂涂覆到界定该孔的至少一个表面上。
20. 处于成型形式的导电预成型组合物，包含：
- a) 包含以下物质的聚合物共混物：
- i) 至少一种聚硫化物组分，
- ii) 至少一种聚硫醚组分；和
- b) 至少一种导电填料。
21. 权利要求20的导电预成型组合物，其中该导电填料以占该导电预成型组合物总重量的2wt%到50wt%的量存在。
22. 权利要求20的导电预成型组合物，其中该填料选自炭、石墨、金属和导电性聚合物。
23. 权利要求20的导电预成型组合物，其中该导电填料至少包含碳纤维和/或炭黑。
24. 权利要求20的导电预成型组合物，还包含至少一种腐蚀抑制剂。
25. 权利要求20的导电预成型组合物，还包含用于该聚合物共混物的固化剂。
26. 权利要求25的导电预成型组合物，其中该固化剂包含氧化剂。
27. 权利要求26的导电预成型组合物，其中该固化剂包含二氧化锰。
28. 权利要求25的导电预成型组合物，其中该固化剂在10°C到80°C的温度下是反应性的。
29. 权利要求25的导电预成型组合物，其中该固化剂以占该导电预成型组合物总重量的5wt%到20wt%的量存在。

30. 权利要求20的导电预成型组合物，其中该导电预成型组合物在10℃到30℃的温度下是可固化的。

31. 权利要求20的导电预成型组合物，其中该聚合物共混物以占该导电预成型组合物总重量的20wt%到50wt%的量存在。

32. 权利要求20的导电预成型组合物，还包含增塑剂。

33. 孔的密封和/或屏蔽方法，包括：

a) 用权利要求20的预成型组合物覆盖该孔；和

b) 固化该组合物以将该孔密封和/或提供屏蔽。

34. 权利要求33的方法，其中该表面是可拆卸板的表面。

35. 权利要求33的方法，其中该表面是靠近开口的表面。

36. 权利要求33的方法，其中该孔是靠近开口的表面和可拆卸板的表面之间的空间。

37. 权利要求33的方法，其中该孔在航空或航天飞行器上。

38. 权利要求33的方法，其中在施涂该导电预成型组合物之前将粘合促进剂涂覆到界定该孔的至少一个表面上。

39. 权利要求33的方法，其中在施涂该导电预成型组合物之前将脱模剂涂覆到界定该孔的至少一个表面上。

## 包含聚合物共混物的处于成型形式的预成型组合物

### 发明领域

本发明涉及处于成型形式的预成型组合物和预成型组合物用于密封孔的用途。

### 发明背景

电磁干扰可以定义为来自电源或电子源(包括瞬变的)的不希望的传导性或辐射性电气干扰,它可能干扰其它电气或电子仪器的操作。此类干扰可以出现在整个电磁波谱的频率下。射频干扰(“RFI”)常常可与电磁干扰(“EMI”)互换使用,尽管RFI更适当地指通常定义为10千赫(KHz)到100千兆赫(GHz)的电磁波谱的射频部分。

电子设备典型地装在外壳中。外壳不但用作物理屏障保护该设备不受环境的损害,而且可以用来屏蔽EMI/RFI辐射。具有吸收和/或反射EMI/RFI能量的能力的外壳可以用于将EMI/RFI能量禁闭在源设备内部,而且可以使该设备或其它外部设备与其它EMI/RFI源隔离。为了保持可接近内部构件,大多数外壳配备有能打开的或可拆卸的通路,例如门、舱口、板或盖。典型地在通路和相应配合面之间存在间隙,从而由于存在从中辐射能量可以放出的开口而降低了电磁屏蔽的功效。此类间隙还导致在外壳的表面电导率和大地电导率中出现间断,并且有时通过起缝隙天线的作用,可能产生EMI/RFI辐射的二次源。

为了填充外壳和可拆卸通路的配合面之间的间隙,可以使用衬垫和其它密封来贯穿该结构维持电连续性,并且排除环境污染物例如微粒、水分和腐蚀性物质。此类密封粘结或机械附着于配合面的一个或两个上并且通过在所施加的压力下与表面不规则性相符发挥建立连续导电通路的作用。

EMI/RFI屏蔽衬垫的常规制造方法包括挤出、模塑和模切。模塑包括将未固化的或热塑性的树脂压缩或注塑成某种构型。模切包括由固

化的聚合物材料成型为衬垫，使用口模将该衬垫切割或冲压成某种构型。还使用就地成型（“FIP”）法用于形成EMI/RFI屏蔽衬垫，其中该方法包括将流动状态的粘稠可固化导电组合物滴珠施用于表面，随后通过施加热量、环境水分或紫外辐射进行就地固化，以形成导电EMI/RFI屏蔽衬垫。

通过将导电材料引入聚合物基体内部，典型地可以将导电性和EMI/RFI屏蔽效果赋予聚合物衬垫。导电性元件可以包括金属或镀金属颗粒、织物、网片和纤维。金属可以呈例如长丝、颗粒、薄片或球体形式。金属的实例包括铜、镍、银、铝、锡和钢。用来为聚合物组合物赋予EMI/RFI屏蔽效果的其它导电性材料包括含炭或石墨的导电性颗粒或纤维。也可以使用导电性聚合物例如聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚（对亚苯基）亚乙烯基、聚苯硫醚、聚亚苯基和聚乙炔。

除了屏蔽EMI/RFI辐射之外，在某些应用中，还希望该密封对用于检测、定位或识别目的的入射广谱辐射是透明的。例如，5-18 GHz、35GHz、94GHz、140GHz和220GHz的微波辐射具有有用的军事意义。表面上入射的电磁辐射将被该材料部分地反射和部分地吸收并且这些影响的总和决定屏蔽效果。屏蔽效果取决于若干因素，包括电磁辐射的频率、屏蔽材料的电导率、屏蔽材料的厚度和磁导率以及辐射源和EMI/RFI屏蔽之间的距离。在高的频率（大于大约10GHz）下，屏蔽效果主要由屏蔽材料吸收入射辐射的能力决定。具有高磁导率的铁磁性颗粒例如铁、羰基铁、钴金属合金和镍金属合金用作雷达吸收材料。

除了提供连续导电性和EMI/RFI屏蔽效果之外，在某些应用中，希望衬垫或密封对暴露于环境中的表面（例如航空和航天飞行器的表面）不应导致金属表面的腐蚀。当不相似的金属和/或导电性复合材料在电解质的存在下结合时，在该不相似的导体之间的界面处会产生伽伐尼电势。当界面密封暴露于环境中时，尤其是在恶劣环境条件如盐雾或含高浓度SO<sub>2</sub>的盐雾下，导电性表面的最不惰性部分的腐蚀将会发生。腐蚀可能导致密封的EMI/RFI屏蔽效果降低。除伽伐尼电势以外的机理，例如裂隙腐蚀，也可能损害外壳的电和机械完整性。

聚硫化物聚合物是本领域已知的。聚硫化物聚合物的制备由 Fettes和Jorzak在Industrial Engineering Chemistry, November, 1950的第2,217页到2,223页上进行表述。聚硫化物聚合物在制造航空航天应用的密封剂的工业应用长期以来是已知的,并且在商业上已使用。聚硫化物密封剂由于高的拉伸强度、高的撕裂强度、耐热性和耐高紫外光性已用来密封飞行器外部机身。聚硫化物密封剂由于耐燃料性和在暴露在燃料下的粘附性已经用来密封航空油箱。

聚硫化物密封剂通常通过使用喷枪挤出来施涂。将密封剂挤出以密封机身中的孔如与检修门或板有关的那些可能要求大量的工作。将检修门开口的内部周边掩蔽并用脱模剂涂覆该检修门的外部周边以避免将检修门密封死。将密封剂挤出并让检修门就位和夹紧,以迫使多余的密封剂分布在该检修门周围。让密封剂固化并且修边去除多余的密封剂。这一工艺是费时的并且可能为具有许多检修门的现役飞行器添加劳动力需求。一些飞行器可能具有上百或更多检修门,它们用来覆盖必须定期检修的敏感电子设备或配件。

因此,希望提供密封检修门例如航空或航天飞行器机身中的那些的组合物和方法,它们不象用于密封检修门的常规挤出法那样费力和费时。还希望提供进一步提供有效EMI/RFI屏蔽并且对导电性表面引起最小腐蚀的此类组合物和方法。

### 发明概述

本发明涉及包含聚合物共混物的处于成型形式的预成型组合物,该聚合物共混物包含至少一种聚硫化物组分和至少一种聚硫醚组分。

本发明进一步涉及孔的密封方法,包括:(a)用本发明的处于成型形式的预成型组合物覆盖该孔;和(b)固化该组合物以将该孔密封。

### 发明详述

本发明涉及包含聚合物共混物的处于成型形式的预成型组合物,该聚合物共混物包含至少一种聚硫化物组分和至少一种聚硫醚组分。术语“预成型”是指能制成特定形状以便包装、储存和/或应用的组合物。预成型的组合物可以有意地或由于航运和/或处理而再成型成任何

形状。术语“成型形式”是指一种构型，使得预成型组合物的厚度显著地低于横向尺寸并且包括但不限于带、片和冲孔(cut-out)或衬垫形式。“成型形式”可以呈带形式，指可以作为卷材、线圈或条带存储的窄型材、条带或带。“成型形式”也可以模切到待密封的孔的尺寸。

“密封剂”以及同类术语是指能够抵抗大气条件如水分和/或温度和/或至少部分地阻断物质如水、燃料和/或其它液体和气体的透过的组合物。密封剂通常还具有粘合性。“孔”是指洞、间隙、狭缝或其它开口。术语“细长孔”是指其中长度是宽度至少三倍的那种开口。

“屏蔽”以及同类术语是指转向、导向(route)和/或反射入射电磁能的能力。屏蔽效果表示穿过屏蔽的电磁能与射到该屏蔽的电磁能的比值。

本发明的聚合物共混物包含至少一种聚硫化物组分和至少一种聚硫醚组分。本发明的“聚硫化物组分”包含聚硫化物聚合物，其在聚合物骨架中和/或在聚合物链上的末端或侧挂位置中包含多个硫-硫键，即-[S-S]-。典型地，本发明中的聚硫化物聚合物将具有两个或更多个硫-硫键。适合的聚硫化物可从Akzo Nobel以名称THIOPLAST商购。THIOPLAST产品可在宽的分子量范围内，例如从小于1100到大于8000的范围内获得，其中分子量是平均分子量单位为克/摩尔。1000到4000的数均分子量是尤其适合的。这些产品的交联密度也不同，这取决于所使用的交联剂的量。这些产品的“-SH”含量(即硫醇含量)也可以不同。聚硫化物的硫醇含量和分子量可能影响共混物的固化速度，其中固化速度随分子量增加。

在一些实施方案中，希望使用聚硫化物的组合以在聚合物共混物中获得所需的分子量和/或交联密度。不同的分子量和/或交联密度可以为共混物和包括该共混物的组合物提供不同的特性。例如，其中聚硫化物组分包含多于一种聚硫化物聚合物且该聚硫化物聚合物中的一种具有大约1000的分子量的共混物具有合乎需要的非结晶性能。

本发明聚合物共混物中的第二组分是聚硫醚。本发明的“聚硫醚

组分”是包含至少一个聚硫醚键即 $[-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-]$ 的聚合物。典型的聚硫醚具有8到200个这些键。适合用于本发明的聚硫醚包括美国专利号6,372,849中描述的那些。适合的聚硫醚典型地具有1000到10,000,例如2,000到5,000或3,000到4,000的数均分子量。在一些实施方案中,聚硫醚组分将被非反应性的基团例如烷基封端,且在其它实施方案中,将在末端或侧挂位置中包含反应性基团。典型的反应性基团是硫羟基、羟基、氨基、乙烯基和环氧基。对于包含反应性官能团的聚硫醚组分来说,平均官能度通常为2.05到3.0,例如2.1到2.6。通过反应性成分的正确选择,可以获得特定的平均官能度。适合的聚硫醚的实例可以从PRC-Desoto International, Inc.以商标PERMAPOL,例如PERMAPOL P-3.1E或PERMAPOL P-3获得。如同聚硫化物组分的情况一样,聚硫醚的组合可以用来制备根据本发明的聚硫醚组分。

本发明的聚合物共混物可以根据本领域中已知的任何标准方法制备,例如通过将聚硫化物组分和聚硫醚组分混合并在标准混合器例如cowls混合器或行星混合器中共混来制备。共混物中聚硫化物组分与聚硫醚组分的比例可以为10:90到90:10。对于一些实施方案,50:50的比例是尤其适合的。本发明的聚合物共混物的分子量典型地为1,000到8,000,例如3,500到4,500,该分子量按理论或使用GPC来测量。聚合物共混物的Tg典型地为 $-70^{\circ}\text{C}$ 或更低,例如 $-60^{\circ}\text{C}$ 或更低。共混物的粘度将典型地比具有类似分子量的聚硫化物的粘度低;这对本发明共混物的易处理性有帮助并且可以最大程度地减少(如果没有消除的话)对溶剂的需要。

本发明组合物中的聚合物共混物典型地占10到50wt%,例如20到30wt%,其中wt%基于总预成型组合物的重量。

在某些实施方案中,本发明的预成型组合物还包含适合的固化剂。术语“固化剂”是指可以添加用以加速聚合物共混物的固化或凝胶的任何材料。在一些实施方案中,固化剂在 $10^{\circ}\text{C}$ 到 $80^{\circ}\text{C}$ 下是反应性的。术语“反应性的”是指能够化学反应并且包括反应物的部分到完全反应间的任何水平的反应。在某些实施方案中,当提供固化剂用于含硫

聚合物交联或凝胶化时它是反应性的。“固化”是指该组合物达到根据ASTM D2240测量的30 Durometer “A”的固化硬度的那一点。

在某些实施方案中，预成型组合物包含固化剂，该固化剂包含将聚合物共混物中的末端硫醇基团氧化的氧化剂。有用的固化剂包括二氧化铅、二氧化锰、二氧化钙、高硼酸钠一水合物、过氧化钙、过氧化锌、重铬酸盐和环氧化物。其它适合的固化剂可以包含反应性官能团，这些官能团与聚合物共混物中的官能团反应。实例包括但不限于多硫醇如多硫醚；多异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯以及它们的混合物和它们的异氰脲酸酯衍生物；和多环氧化物。多环氧化物的实例包括乙内酰脲二环氧化物、双酚-A环氧化物、双酚-F环氧化物、酚醛清漆型环氧化物、脂族多环氧化物和环氧化的不饱和酚醛树脂。术语“多环氧化物”是指1,2-环氧当量大于1的材料并包括单体、低聚物和聚合物。也可以使用固化促进剂或阻滞剂，例如二亚甲基/秋兰姆/聚硫化物混合物固化促进剂或硬脂酸固化阻滞剂，它将阻滞固化速度从而延长组合物的“适用期”。为了控制组合物的性能，还可以包含一种或多种能够至少部分地从该组合物中除去水分的材料，例如分子筛粉末。

本发明的预成型组合物还可以包含一种或多种添加剂。“添加剂”是指在预成型组合物中的非反应性组分，它提供所需性能。添加剂的实例包括但不限于填料、粘合促进剂和增塑剂。在本发明组合物中有用的填料尤其是对航空航天应用有用的填料包括本领域通常使用的那些，如炭黑、碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)、二氧化硅、尼龙等。封装化合物填料示例性地包括高带隙材料如硫化锌和无机钡化合物。在一个实施方案中，基于组合物的总重量，该组合物包括大约10到大约70wt%所选的填料或填料的组合，如大约10到50wt%。在一个实施方案中，云母和聚酰胺的组合用作填料组分。

云母是以底面解理为特征的硅酸盐，它赋予薄片柔韧性。云母包括天然白云母、金云母和黑云母，以及合成氟金云母和焦硅酸钡。合成云母的制备在Encyclopedia of Chemical Technology, 第13卷，

398-424页, John Wiley & Sons (1967) 中进行了描述。云母为预成型组合物提供柔韧性和揉曲性并且降低粘性。聚酰胺粉末提供粘稠性并降低预成型组合物的粘性。聚酰胺树脂可以通过二聚脂肪酸, 例如二聚亚油酸与低级脂族多元胺, 例如乙二胺或二亚乙基三胺的缩合反应制备, 使得最终产物在树脂骨架中具有多个酰胺基。聚酰胺树脂的制造方法在美国专利号2,450,940中进行了公开。适用于预成型组合物的聚酰胺树脂在使用温度下是固体的并且典型地具有至少10,000道尔顿的数均分子量。

在某些实施方案中, 云母和聚酰胺一同形成预成型组合物总重量的10wt%到50wt%, 其中云母和聚酰胺的量基本上相等。“基本上相等”是指云母的和聚酰胺的量彼此相差小于5%。云母的量可以为5wt%到25wt%, 聚酰胺的量可以为5wt%到25wt%。在一个实施方案中, 基于预成型组合物的总重量, 云母的量10wt%到20wt%, 聚酰胺的量10wt%到20wt%。

也可以使用一种或多种粘合促进剂。适合的粘合促进剂包括酚醛塑料如可以从Occidental Chemicals获得的METHYLON酚醛树脂, 有机硅烷如环氧基、巯基或氨基官能化的硅烷, 如可以从Osi Specialties获得的A-187和A-1100。基于制剂的总重量, 可以按0.1到15wt%的量使用粘合促进剂。

基于制剂的总重量, 可以按1到8wt%的量将增塑剂用于本发明组合物。有用的增塑剂包括酞酸酯、氯化石蜡和氢化三联苯等。

制剂可以进一步包含一种或多种有机溶剂, 如异丙醇, 基于该制剂的总重量, 以0到15wt%, 例如小于15wt%或小于10wt%的量使用。

本发明的组合物还可以任选地包括其它本领域中标准的添加剂, 例如颜料; 触变剂; 阻滞剂; 催化剂和掩蔽剂。

有用的颜料包括本领域中常用的那些, 例如炭黑和金属氧化物。基于制剂的总重量, 颜料可以按大约0.1到大约10wt%的量存在。

基于制剂的总重量, 可以按大约0.1到大约5wt%的量使用触变剂, 例如气相法二氧化硅或炭黑。

固化剂将通常占总组合物的2到30wt%，例如5到20wt%，其中wt%基于该组合物的总重量。一般而言，固化剂与聚合物共混物的当量比可以为0.5:1到2.0:1。固化促进剂（如果使用的话）可以以1到7wt%的量存在，固化阻滞剂（如果使用的话）可以以0.1到1wt%的量存在，水分去除剂（如果使用的话）可以以0.1到1.5wt%的量存在，其中wt%基于固化剂组合物的总重量。

当使用时，添加剂可以至多占预成型组合物总重量的50wt%。

在某些实施方案，本发明的预成型组合物作为二组分或“2K”体系来制备，其中聚合物共混物在一个组分（本文称作基础组合物）中，固化剂在另一个组分（本文称作固化剂组合物）中。刚好在使用之前才将该基础组合物和固化剂组合物混合。

本发明还涉及包含聚合物共混物的处于成型形式的预成型组合物，该聚合物共混物包含至少一种聚环氧化物组分和至少一种聚硫醚组分以及至少一种导电填料。“导电填料”是当添加到制剂中时赋予该制剂导电性和/或EMI和/或RFI屏蔽的填料。此类填料的实例包括导电贵金属型填料例如纯银；镀贵金属的贵金属例如镀银的金；镀贵金属的非贵金属例如镀银的铜、镍或铝，例如，镀银的铝核颗粒或镀铂的铜颗粒；镀贵金属的玻璃、塑料或陶瓷，例如镀银的玻璃微球、镀贵金属的铝或镀贵金属的塑料微球；镀贵金属的云母；和其它此类贵金属导电填料。非贵金属型材料也可能是适合的，包括镀非贵金属的非贵金属例如镀铜的铁颗粒或镀镍的铜；非贵金属，例如铜、铝、镍、钴；和镀非贵金属的非金属例如镀镍的石墨；和非金属材料例如炭黑和石墨。导电填料的组合也可以用来满足所需的导电性、EMI/RFI屏蔽效果、硬度和适合于特定应用的其它性能。

导电填料的形状和尺寸对本发明的预成型组合物不是关键的。填料可以具有在导电性材料的制造中通常使用的任何形状，包括球形、薄片、小板、不规则物或纤维，例如经研磨或切短的纤维。在制造处于成型形式的预成型组合物中，根据本发明的某些实施方案，该组合物可以包含具有各种形状的导电性填料和雷达吸收材料。例如，导电

性填料的形状可以是球形、基本上球形或不规则形状。

碳纤维，尤其是石墨化碳纤维，可以用来赋予本发明的预成型组合物导电性。通过蒸气相热解法形成、通过热处理进行石墨化并且是中空或实心的纤维直径为0.1微米到若干微米的碳纤维具有高的导电性。如美国专利号6,184,280所公开，可以将外径小于0.1微米到数十纳米的碳微纤维、纳米管或碳原纤维用作导电填料。适用于本发明导电预成型组合物的石墨化碳纤维的实例是PANEX 30MF，电阻率为 $0.00055\Omega\text{-厘米 (cm)}$ 的直径为0.921微米的圆形纤维。

导电填料的平均颗粒尺寸可以在导电性材料的填料通常使用的范围之内。在某些实施方案中，一种或多种填料的颗粒尺寸为大约0.25微米到大约250微米，在其它实施方案中为大约0.25微米到大约75微米，在仍然其它的实施方案中为大约0.25微米到大约60微米。在某些实施方案中，本发明的预成型组合物包含Ketjen Black EC-600 JD (Akzo Nobel)，导电性炭黑，其特征在于碘吸收为1000-11500mg/g (J0/84-5试验方法)，孔隙体积为 $480\text{-}510\text{cm}^3/100\text{gm}$  (DBP吸收, KTM 81-3504)。在其它实施方案中，炭黑填料是Black Pearls 2000 (Cabot Corporation)。

在某些实施方案中，导电聚合物可以用来赋予或改进本发明预成型组合物的导电性。具有引入芳族基的或邻近于双键的硫原子的聚合物，例如聚苯硫醚和聚噻吩已知是导电的。其它导电聚合物包括聚吡咯、聚苯胺、聚(对亚苯基)亚乙烯基和聚乙炔。根据本发明，可以使用所有这些。

在某些实施方案中，本发明的导电预成型组合物包含导电材料，其占该导电预成型组合物的总重量的2wt%到50wt%。

通过将腐蚀抑制剂添加到组合物中和/或通过选择合适的导电性填料，可以最小化或阻止本发明不同金属表面和导电组合物的电化腐蚀。腐蚀抑制剂包括，例如，铬酸锶、铬酸钙、铬酸镁和它们的结合物，芳族三唑和牺牲性氧清除剂如Zn；其它适合的腐蚀抑制剂是本领域中已知的。在某些实施方案中，腐蚀抑制剂的量小于导电预成型组

合物总重量的10wt%。在其它的实施方案中，腐蚀抑制剂占导电预成型组合物总重量的2wt%到15wt%。在不同金属表面之间的腐蚀也可以通过预成型组合物所包含的导电性填料的类型、量和性能进行选择来最小化或阻止。

在某些实施方案中，可以在双行星型混合器中在真空下通过分批混合至少一种聚硫化物、至少一种聚硫醚、添加剂、和/或填料来制备基础组合物。其它的适合的混合设备包括捏和挤出机、曲拐式混合机或双“A”臂式混合机。例如，可以通过混合至少一种聚硫化物、至少一种聚硫醚聚合物、增塑剂和酚醛树脂粘合促进剂来制备基础组合物。在将混合物充分共混之后，可以单独地添加其它成分并且使用高剪研磨叶片如Cowls叶片混合直至完成。可以添加到基础组合物中的其它成分的实例包括腐蚀抑制剂、不导电的填料、导电纤维、导电薄片和硅烷粘合促进剂。然后在27英寸汞柱或更大的真空下再将该混合物混合15到20分钟以减少或除去夹带的空气和/或气体。然后可以使用高压柱塞将基础组合物从混合器中挤出。

固化剂组合物可以通过将固化剂和其它添加剂分批混合来制备。在某些实施方案中，将总增塑剂如部分氢化的三联苯的75%和促进剂如二（五亚甲基）/秋兰姆/聚硫化物混合物在单轴锚式混合器中混合。然后添加分子筛粉末并混合2到3分钟。然后混合总二氧化锰的50%直到插入（cut in）。然后混合硬脂酸、硬脂酸钠和其余的增塑剂直到插入，接着混合其余的50%二氧化锰直到插入。然后混合气相法二氧化硅直到插入。如果混合物过稠，则可以添加表面活性剂以增加润湿。然后混合该固化剂组合物2到3分钟，让其通过三辊涂料研磨机以获得研磨，并且返回到单杆锚式混合机并且再混合5到10分钟。然后用柱塞从混合器中取出固化剂组合物并在与基础组合物结合之前放入贮藏容器中并陈化至少5天。

刚好在使用之前将基础组合物和固化剂组合物混合在一起以形成预成型组合物。可以使用任何合适地混合手段。例如，可以使用装有动态混合头的计量混合设备将基础组合物和固化剂组合物按所需比例

结合。来自该计量混合设备的压力迫使该基础和固化剂组合物穿过动态混合头和挤出模头。在某些实施方案中，将预成型组合物挤出成层状形式，包括带或片在内。呈片材形式的预成型组合物可以被切割成任何所需形状，如由待密封的孔的尺寸限定的形状。在某些实施方案中，成型形式可以与防粘纸盘绕，从而将每一环分离用于包装目的。然后通过将该成型形式放置在干冰床上并在该成型形式顶部上放置另一层干冰，将该成型形式冷冻。在将基础组合物和固化剂组合物混合之后立即将成型形式冷冻。该成型形式保持暴露于干冰下5到15分钟，然后在 $-40^{\circ}\text{C}$ 或更低的贮存温度下放置。术语“冷冻”是指降低预成型组合物的温度以阻滞该预成型组合物的固化和/或使其停止。通常，处于成型形式的预成型组合物在 $-40^{\circ}\text{C}$ 之下冷冻。

在某些实施方案中，在应用之前将预成型组合物的温度提高到 $4^{\circ}\text{C}$ 到 $32^{\circ}\text{C}$  ( $40^{\circ}\text{F}$ 到 $90^{\circ}\text{F}$ )的使用温度。这样做使得预成型组合物在应用之前达到使用温度不超过10分钟。

在某些实施方案中，处于成型形式的预成型组合物可以用来密封在可拆卸检修板和与飞行器机身中开口周边邻近的表面之间的孔。在已用清洗溶剂如DESOCLEAN清洗表面之后，首先将粘合促进剂刷涂在检修板开口的周边上。然后清洗检修板的表面并用脱模剂涂覆之后施涂预成型组合物。将处于成型形式的预成型组合物手工施涂于与检修板开口周边邻近的表面上、施涂于与检修板周边邻近的表面上、或施涂于两者上。将该检修板就位并夹紧，以迫使多余的预成型组合物分布在该检修板的边缘周围。通过使用例如平面可容易地将多余的预成型组合物除去。可以在固化之前或在预成型组合物已固化之后，优选在预成型组合物固化之后将多余的预成型组合物除去。

由施涂本发明的预成型组合物产生的密封的完整性、耐湿性和耐油性可以通过进行规格MMS 332中描述的试验来评价。可接受的密封将是致密的且耐湿和航空燃料。

除了易处理和使用之外，在航空和航天应用所遇到的环境中，本发明组合物可以对导电性表面产生最小的腐蚀。因为本发明聚合物共

混物同时具有聚硫化物和聚硫醚组分，所以它们与具有这些技术中一种或另一种的其它密封剂或涂层相容。它们还显示良好的耐溶剂性。

应该指出，当用于说明书和所附权利要求书时，单数形式包括复数指示，除非明确无误地限于一个指示物。因此，例如，所指的“填料”包括一种或多种填料。还应该指出，在此所使用的术语“聚合物”是指预聚物、聚合物、低聚物、均聚物和共聚物。

对于本说明书和所附权利要求书的目的是说，除非另有说明，所有在说明书和权利要求书中用来表示成分的量或其它材料的百分率或比例、反应条件等的数值在所有情况下应理解为由术语“大约”修饰。因此，除非相反说明，在下面说明书和所附的权利要求书中提出的数值参数都是近似值，它们可以根据由本发明设法获得的希望的性能来改变。最低限度，且不是企图限制等同原则在权利要求范围上的应用，每个数值参数应该至少根据记录的有效数字的个数且通过应用普通的舍入技术来解释。

尽管限定本发明宽范围的数值范围和参数是近似值，但是具体实施例中给出的数值是尽可能精确报道的。然而，任何数值都固有地包括由于它们各自测试测量的标准偏差而造成的某些误差。此外，本文公开的所有范围应当理解为包括包含在其中的任何以及所有子范围。例如，范围“10到50”包括介于（并包括）所述最小值为10和所述最大值50间的任何和所有子范围；即，最小值等于或大于10且最大值等于或小于50的任何和所有子范围，例如25到50。

### 实施例

以下实施例旨在说明本发明，且无论如何不应该认为是限制本发明。

#### 实施例1

实施例1提供显示EMI/RFI屏蔽效果的处于成型形式的导电预成型组合物。按根据表I的比例将以下材料混合以提供导电基础组合物：得自PRC-DeSoto International, Inc.的PERMAPOL P 3.1聚硫醚聚合物、得自Akcros Chemicals (New Brunswick, New Jersey)的THIOPLAST G4

聚硫化物聚合物、得自PRC-DeSoto International, Inc.的酚醛树脂粘合促进剂和得自Solutia, Inc. (St. Louis, Missouri)的HB-40改性聚苯基增塑剂。使用高剪切研磨叶片(Cowls叶片),将以下材料逐一添加并共混直到插入:铬酸钙腐蚀抑制剂(Wayne Pigment Corp., Milwaukee, Wisconsin)、疏水性气相法二氧化硅(R202,得自Aerosil/Degussa, Diamond Bar, California)、Ni纤维(直径为30  $\mu\text{m}$ , 长度为500  $\mu\text{m}$ ;得自Intramicon, Birmingham, Alabama)、Ni涂覆的石墨(I)(60% Ni涂覆的石墨;得自Novamet, Wyckoff, New Jersey)、Ni涂覆的石墨(II)(60% Ni涂覆的石墨;得自Sulzer Metco/Ambeon, Switzerland)、巯基硅烷粘合促进剂(硅烷 A189; GE Specialty Materials, Wilton, CN)和环氧基硅烷粘合促进剂(硅烷A187; GE Specialty Materials, Wilton, CN)。

表I

材料	Wt%
PERMAPOL P 3.1聚硫醚聚合物	11.92
THIOPLAST G4聚硫化物聚合物	12.04
含硫酚醛树脂	0.63
HB-40增塑剂	1.14
铬酸钙	3.69
二氧化硅	5.23
Ni纤维	6.98
Ni涂覆的石墨(I)	29.08
Ni涂覆的石墨(II)	29.08
硅烷粘合促进剂(巯基)	0.10
硅烷粘合促进剂(环氧基)	0.10

单独地,以根据表II的量将以下材料混合以形成固化剂组合物:得自EaglePicher (Phoenix, Arizona)的二氧化锰、部分氢化的三联苯、硬脂酸、气相法二氧化硅、得自Witco Chemicals的硬脂酸钠、用来从固化剂除去多余水分的分子筛粉末和得自Akrochem Corporation (Akron, Ohio)的用来加速固化的二(五亚甲基)/秋兰姆/聚硫化物混合物。允许固化剂组合物在与基础组合物结合之前静置或陈化至少5

天。

表II

材料	Wt%
二氧化锰	54.59
部分氢化的三联苯	35.92
硬脂酸	0.60
气相法二氧化硅	2.00
硬脂酸钠	0.73
分子筛粉末	0.70
二(五亚甲基)/秋兰姆/聚硫化物混合物	5.46

将一百重量份根据表I的导电基础组合物和10重量份表II的固化剂组合物结合以制备导电预成型组合物。在充分混合和脱气之后，将所形成的导电预成型组合物挤出成带形式并在-40℃下冷冻。

首先根据规格MMS-423用低VOC环氧树脂底漆涂覆与飞行器检修板周边邻近的表面并固化。清洗该表面然后用得自PRC-DeSoto International, Inc.的粘合促进剂PR-148或PR-184涂覆。该检修板由符合AMS-T-9046的钛合金制成。在经冷冻的导电预成型组合物平衡到使用温度，4℃到32℃（40°F到90°F）之后，将带形式的导电预成型组合物手工施涂于与该检修板周边邻近的表面上。让该检修板就位以覆盖检修开口并夹紧，从而迫使多余的导电预成型组合物分布在该检修板的边缘周围以填充该孔。容易地除去多余的导电预成型组合物。在4℃到32℃（40°F到90°F）的温度下3到4小时之后，获得了耐水分和航空燃料的紧密密封。

固化的密封剂显示小于 $0.50\Omega/\text{cm}^2$ 的薄层电阻（四点探针）。当在消声室中测试时，对在铝试验固定装置和碳/环氧树脂盖之间的孔的密封显示1MHz到200MHz的屏蔽效果。当在搅拌模式室中测试时，类似密封的孔还显示0.1GHz到18GHz的屏蔽效果。

虽然以上出于说明目的描述了本发明的特定实施方案，但是对本

---

领域技术人员来说在不脱离所附权利要求书中所限定的本发明的情况下对本发明的细节作出许多改变是显而易见的。