



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106457784 B

(45)授权公告日 2019.11.26

(21)申请号 201480079989.8

S·森古普塔 J·柯吉恩

(22)申请日 2014.06.27

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 吴培善 王国祥

申请公布号 CN 106457784 A

(51)Int.Cl.

(43)申请公布日 2017.02.22

B32B 27/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B32B 9/04(2006.01)

2016.12.19

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 102666710 A,2012.09.12,

PCT/CN2014/080971 2014.06.27

US 2008/0156528 A1,2008.07.03,

(87)PCT国际申请的公布数据

审查员 宋佳

W02015/196459 EN 2015.12.30

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 H·余 Y·霍 M·埃斯吉尔

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

用于电气装置的冷缩制品

(57)摘要

一种包含经成形、拉伸和固化的组合物的冷缩制品,所述组合物包含(i)硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物,(ii)乙烯基封端的聚硅氧橡胶,和(iii)乙烯- α -烯烃弹性体。

1. 一种组合物,其包含:
 - (A) 硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物;
 - (B) 按所述组合物的重量计70%或更大重量百分比的乙烯基封端的聚硅氧橡胶;
 - (C) 交联催化剂;
 - (D) 乙烯- α -烯烃弹性体;和
 - (E) 任选地,添加剂和填充剂中的一或多种。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体为硅烷接枝的乙烯-丙烯弹性体。
3. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述羟基封端的聚有机硅氧烷为羟基封端的聚二甲基硅氧烷。
4. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述乙烯- α -烯烃弹性体为乙烯-丙烯弹性体和EPDM中的至少一种。
5. 根据权利要求1所述的组合物,其包含:
 - (A) 0.5到30重量%硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物;
 - (B) 大于70重量%到小于或等于95重量%的范围的乙烯基封端的聚硅氧橡胶;
 - (C) 0.001到5重量%交联催化剂;和
 - (D) 0.5到50重量%乙烯- α -烯烃弹性体。
6. 一种制造冷缩制品的方法,所述方法包含以下步骤:
 - (1) 形成包含以下的均质组合物:
 - (A) 硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物;
 - (B) 按所述组合物的重量计70%或更大重量百分比的乙烯基封端的聚硅氧橡胶;
 - (C) 交联催化剂;
 - (D) 乙烯- α -烯烃弹性体;和
 - (E) 任选地,添加剂和填充剂中的一或多种;
 - (2) 将所述均质组合物形成为成形制品;
 - (3) 至少部分固化所述成形制品;
 - (4) 对所述至少部分固化的成形制品脱气;
 - (5) 拉伸所述固化的成形制品;和
 - (6) 通过机械构件将所述拉伸、固化的成形制品保持于拉伸状态。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述均质组合物包含大于70重量%到小于或等于95重量%的范围的乙烯基封端的聚硅氧橡胶。
8. 一种冷缩制品,其由包含以下的组合物制得:
 - (A) 硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物;
 - (B) 按所述组合物的重量计70%或更大重量百分比的乙烯基封端的聚硅氧橡胶;
 - (C) 交联催化剂;
 - (D) 乙烯- α -烯烃弹性体;和
 - (E) 任选地,添加剂和填充剂中的一或多种。
9. 根据权利要求8所述的冷缩制品,其中所述组合物包含大于70重量%到小于或等于

95重量%的范围的乙烯基封端的聚硅氧橡胶。

10. 一种包含经成形、拉伸和固化的组合物的冷缩制品,所述组合物包含(i)硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物,(ii)按所述组合物的重量计70%或更大重量百分比的乙烯基封端的聚硅氧橡胶,和(iii)乙烯- α -烯烃弹性体。

11. 一种具有外部层且包含冷缩接头的电缆,所述接头在所述电缆的所述外部层周围收缩且与其接触且包含经成形和固化的组合物,所述组合物包含(i)硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物,(ii)按所述组合物的重量计70%或更大重量百分比的乙烯基封端的聚硅氧橡胶,和(iii)乙烯- α -烯烃弹性体。

用于电气装置的冷缩制品

技术领域

[0001] 本发明涉及电线电缆配件,如接头和终端。

背景技术

[0002] 存在安装电缆配件(例如接头、终端)的各种技术。冷缩型配件相比于预模制推入式和热缩产品为优选的,因为相比于推入式类型需要相对不显著的用于安装的物理力,且相对于热缩类型不需要加热。通过冷缩方法,部件(例如电缆街头)在工厂预拉伸为固体可拆卸核心,且其自由滑动到电缆上。在安装期间,一旦金属导体出于电连续性接合在一起,接头恰当地安置于连接中心且去除可拆卸芯体(例如塑料螺旋芯),允许橡胶接头在径向收缩就位以经电缆紧密配合。此技术的一个关键要求为制品一旦安装的弹性恢复以确保严密密封以预防水分进入电连接。

[0003] 冷缩配件一般由展现极好弹性恢复的交联聚硅氧橡胶制成。使用高温硫化(HTV)胶和液体聚硅氧橡胶(LSR)两者。但是,已报导终端用户(例如供电设施)缺乏撕裂强度,其在接头在安装期间切口或在其使用寿命期间与锋利物件接触的情况下导致快速撕裂传播。应用中的许多涉及埋地电缆,例如地下设施。聚硅氧橡胶的另一缺陷为其相比于例如烯烃弹性体的相对较低介电强度。

发明内容

[0004] 本发明为一种新颖冷缩配件技术,其传递紧固的连接所需的弹性恢复但伴以提高的拉伸和撕裂强度以及针对更高连接可靠性和潜在更超薄设计的介电强度。本发明使用以减少的总成本传递改进的冷缩制品的机械和电特性的平衡的反应性增容的烯烃-聚硅氧橡胶化合物。

[0005] 在一个实施例中,本发明为一种包含以下的组合物:

[0006] (A) 硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物;

[0007] (B) 按组合物的重量计70或更大,或大于70到95、或75到90、或78到85重量百分比(重量%)的乙烯基封端的聚硅氧橡胶;

[0008] (C) 交联催化剂;

[0009] (D) 乙烯- α -烯烃弹性体;和

[0010] (E) 任选地,添加剂和填充剂中的一或多种。

[0011] 在一个实施例中,存在添加剂,且其为塑化剂、蜡、固化促进剂、粘着促进剂和焦化抑制剂中的至少一种。

[0012] 在一个实施例中,本发明为一种制造冷缩制品的方法,所述方法包含以下步骤:

[0013] (1) 形成包含以下的均质组合物:

[0014] (A) 硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物;

[0015] (B) 按组合物的重量计70或更大,或大于70到95、或75到90、或78到85重量%的乙烯基封端的聚硅氧橡胶;

- [0016] (C) 交联催化剂;
- [0017] (D) 乙烯- α -烯烃弹性体;和
- [0018] (E) 任选地,添加剂和填充剂中的一或多种;
- [0019] (2) 将均质组合物形成为成形制品;
- [0020] (3) 至少部分固化成形制品;
- [0021] (4) 对至少部分固化的成形制品脱气;
- [0022] (5) 拉伸固化的成形制品;和
- [0023] (6) 将拉伸、固化的成形制品维持于拉伸状态。
- [0024] 在一个实施例中,存在添加剂,且其为塑化剂、蜡、固化促进剂、粘着促进剂和焦化抑制剂中的至少一种。在一个实施例中,固化、拉伸的成形制品通过机械构件,例如塑料螺旋芯维持于拉伸状态。在一个实施例中,固化、拉伸的成形制品维持于拉伸状态直到制品投入到其既定用途。
- [0025] 在一个实施例中,本发明为由包含以下的组合物制得的冷缩制品:
- [0026] (A) 硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物;
- [0027] (B) 按组合物的重量计70或更大,或大于70到95、或75到90、或78到85重量%的乙烯基封端的聚硅氧橡胶;
- [0028] (C) 交联催化剂;
- [0029] (D) 乙烯- α -烯烃弹性体;和
- [0030] (E) 任选地,添加剂和填充剂中的一或多种。
- [0031] 在一个实施例中,冷缩制品为冷缩接头。在一个实施例中,存在添加剂,且其为塑化剂、蜡、固化促进剂、粘着促进剂和焦化抑制剂中的至少一种。在一个实施例中,冷缩制品经拉伸且通过机械构件,例如塑料螺旋芯维持于拉伸状态。
- [0032] 在一个实施例中,本发明为包含经成形、拉伸和固化的组合物的冷缩制品,所述组合物包含 (i) 硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物, (ii) 乙烯基封端的聚硅氧橡胶,和 (iii) 乙烯- α -烯烃弹性体。在一个实施例中,制品进一步包含添加剂和填充剂中的至少一个。在一个实施例中,冷缩制品为冷缩接头。在一个实施例中,存在添加剂,且其为塑化剂、蜡、固化促进剂、粘着促进剂和焦化抑制剂中的至少一种。在一个实施例中,冷缩制品经拉伸且通过机械构件,例如塑料螺旋芯维持于拉伸状态。
- [0033] 在一个实施例中,本发明为具有外部层且包含冷缩接头的电缆,接头在电缆的外部层周围收缩且与其接触且包含经成形和固化的组合物,组合物包含 (i) 硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物, (ii) 乙烯基封端的聚硅氧橡胶,和 (iii) 乙烯- α -烯烃弹性体。在一个实施例中,添加剂存在于接头的组合物中,且添加剂为塑化剂、蜡、固化促进剂、粘着促进剂和焦化抑制剂中的至少一种。

具体实施方式

[0034] 定义

[0035] 对元素周期表的所有提及指的是由CRC出版公司(CRC Press, Inc.) 2003年出版并且版权所有的元素周期表。另外,任何提及的一或多个族应是使用IUPAC系统给族编号的在此元素周期表中反映的一或多个族。除非相反地陈述、从上下文暗示或本领域惯用的,否则

所有份数和百分比都是按重量计,并且所有测试方法都是到本发明的提交日为止的现行方法。出于美国专利实践的目的,任何参考的专利、专利申请或公布的内容尤其关于合成技术、产品以及加工设计、聚合物、催化剂、定义(达到与本发明中特定提供的任何定义不得相互矛盾的程度)以及本领域中的一般知识的公开内容以其全文引用的方式并入(或其等效美国版因此以引用的方式并入)。

[0036] 除非另外指明,否则本发明中的数值范围是近似值,并且因此可以包括在所述范围之外的值。数值范围包括从下限值到上限值并且包括下限值和上限值、以一个单位递增的所有值,其限制条件是任何较低值和任何较高值之间存在至少两个单位的间隔。举例来说,如果组成、物理或其它特性(如分子量、粘度、熔融指数等)为100到1,000,那么意图为明确地列举所有个别值,如100、101、102等,和子范围,如100到144、155到170、197到200等。对于含有小于一的值或含有大于二的分数(例如1.1、1.5等)的范围,一个单位按需要被视为0.0001、0.001、0.01或0.1。对于含有小于十的个位数(例如1到5)的范围,一个单位通常被视为0.1。这些仅是特别预定的实例,并且所列举的最低值和最高值之间数值的全部可能组合将被视为明确陈述在本发明中。在本发明内尤其对于组合物中的Si-g-乙烯- α -烯烃弹性体、聚硅氧橡胶、交联催化剂、乙烯- α -烯烃弹性体、添加剂和填充剂的量,和界定这些组分各种特征和特性提供数值范围。

[0037] 如所使用,就化合物来说,除非另外明确指定,否则单数包括所有异构形式且反之亦然(例如“己烷”单独地或共同地包括己烷的异构体)。术语“化合物”和“复合物”可互换地用于指有机、无机和有机金属化合物。

[0038] 除非另外说明,否则术语“或”指单独以及以任何组合形式列举的成员。

[0039] “组合物”和类似术语意指两种或更多种组分的混合物或掺合物。

[0040] “掺合物”、“聚合物掺合物”和类似术语意指两种或更多种聚合物的掺合物。这类掺合物可以是或可以不是可混溶的。此类掺合物可以是或可以不是相分离的。此类掺合物可以或可以不含有一种或多种结构域构型,如由透射电子光谱法、光散射、x射线散射以及所属领域中已知的任何其它方法测定。

[0041] “聚合物”意指通过使单体聚合制备的化合物,不论单体类型相同或不同。通用术语聚合物因此包含术语均聚物(通常用于指仅由一种类型单体制备的聚合物)及下文所定义的术语互聚物。其还涵盖所有形式的互聚物,例如无规、嵌段、均质、非均质等。术语“乙烯/ α -烯烃聚合物”和“丙烯/ α -烯烃聚合物”表示如下文所述的互聚物。

[0042] “互聚物”意指通过至少两种不同单体的聚合而制备的聚合物。这一通用术语包括共聚物(通常用于指由两种或更多种不同单体制备的聚合物),和由超过两种的不同单体制备的聚合物,例如三元共聚物、四元共聚物等。

[0043] “弹性体”和类似术语意指橡胶状聚合物,所述聚合物可拉伸到其原始长度的至少两倍,并且当产生拉伸的力被释放时,其极快地收缩到大致其原始长度。在未交联状态下在室温下使用ASTM D638-72的方法,弹性体的弹性模量是约10,000psi (68.95MPa)或更小并且伸长率通常大于200%。

[0044] “乙烯- α -烯烃弹性体”和类似术语意指包含至少50mol%衍生自乙烯的单元和大于零与50mol%之间的衍生自 α -烯烃(例如丙烯、丁烯、己烯、辛烯等)的单元的弹性体聚合物。在此定义的情况下,“衍生自”意指聚合物主链和/或聚合物分支中的单元为制得聚合物

的单体的聚合或共聚的结果。

[0045] “交联”、“固化”和类似术语意谓聚合物在成形为制品之前或之后经受或暴露于诱导交联的处理且具有10与100重量%之间的二甲苯或十氢萘可萃取物(即0-90%的凝胶含量)。

[0046] “电缆”和类似术语意指保护性绝缘材料、夹套或护套内的至少一个电线或光纤。通常,电缆是通常在常见保护性绝缘材料、夹套或护套中粘结在一起的两个或更多个电线或光纤。夹套内的个别电线或纤维可为裸露的、经覆盖的或被隔离的。组合线缆可以含有电线和光纤两者。电缆等可经设计用于低压、中压以及高压应用。典型电缆设计说明于USP 5,246,783、6,496,629以及6,714,707中。

[0047] “冷缩”和类似术语是指主要由具有高性能物理特性的弹性体制得的开口套管,其已经工厂扩展或预拉伸且装配到支撑可拆卸塑料芯上。冷缩管在安装方法期间去除支撑芯时收缩。在一个实施例中,电工在待剪接或封端的电缆上方滑动管且将所述芯展开,使得管在适当的位置皱缩或收缩。

[0048] 硅烷接枝的乙烯- α -烯炔弹性体(Si-g-乙烯- α -烯炔弹性体)

[0049] 乙烯- α -烯炔弹性体

[0050] 与羟基封端的聚有机硅氧烷掺合以形成本发明组合物的第一(即A)组分的Si-g-乙烯- α -烯炔弹性体为乙烯和 α -烯炔的互聚物且已与硅烷接枝。预接枝乙烯- α -烯炔互聚物的实例为乙烯/ α -烯炔互聚物,其中 α -烯炔通常为 C_{3-20} 、更通常 C_{3-12} 且甚至更通常 C_{3-8} 直链、分支链或环状 α -烯炔。 C_{3-20} α -烯炔的实例包括丙烯、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、1-十六烯以及1-十八烯。 α -烯炔还可以含有环状结构,如环己烷或环戊烷,产生如3-环己基-1-丙烯(烯丙基环己烷)和乙烯基环己烷的 α -烯炔。尽管不是术语传统意义上的 α -烯炔,但出于本发明的目的,如降冰片烯和相关烯炔的某些环烯炔为 α -烯炔并且可用于代替上文所描述的 α -烯炔中的一些或全部。类似地,出于本发明的目的,苯乙烯和其相关烯炔(例如 α -甲基苯乙烯等)为 α -烯炔。说明性聚乙烯共聚物包括乙烯/丙烯、乙烯/丁烯、乙烯/1-己烯、乙烯/1-辛烯、乙烯/苯乙烯等。说明性三元共聚物包括乙烯/丙烯/1-辛烯、乙烯/丙烯/丁烯、乙烯/丁烯/1-辛烯以及乙烯/丁烯/苯乙烯。共聚物可为无规或嵌段的。

[0051] 适用于本发明的预接枝乙烯- α -烯炔弹性体的更特定实例包括极低密度聚乙烯(VLDPE)(例如由陶氏化学公司制得的FLEXOMER™乙烯/1-己烯聚乙烯)、均匀分支的线性乙烯/ α -烯炔共聚物(例如Mitsui Petrochemicals Company Limited的TAFMER™和Exxon Chemical Company的EXACT™)、均匀分支、基本上线性的乙烯/ α -烯炔聚合物(例如可从陶氏化学公司购得的AFFINITY™和ENGAGE™聚乙烯)和烯炔嵌段共聚物,如USP 7,355,089中描述的那些(例如可从陶氏化学公司购得的INFUSE™)。更优选的预接枝乙烯- α -烯炔弹性体为均匀分支的线性和基本上线性的乙烯- α -烯炔弹性体。基本上线性的乙烯- α -烯炔弹性体尤其优选,并且更充分地描述在USP 5,272,236、5,278,272和5,986,028中。

[0052] 以上乙烯- α -烯炔弹性体中的任一种的掺合物也可用作与硅烷接枝且接着与聚有机硅氧烷掺合以形成本发明组合物的第一组分的组分,且乙烯- α -烯炔弹性体可与一或多种其它聚合物掺合或用其稀释,程度为在优选模式中,经硅烷接枝且接着用于与聚有机硅氧烷形成掺合物的乙烯- α -烯炔弹性体构成与聚有机硅氧烷掺合的硅烷接枝的乙烯- α -烯

烃弹性体组分的至少约50、优选地至少约75并且更优选地至少约80重量百分比(重量%)。

[0053] 适用于本发明实践的乙烯- α -烯烃弹性体在接枝之前的密度通常小于0.925、更通常小于0.915、且甚至更通常小于0.905克/立方厘米(g/cm^3)。乙烯- α -烯烃弹性体的密度通常大于0.85、更通常大于0.86且甚至更通常大于0.865 g/cm^3 。密度是通过ASTM D-792的程序测量。一般来说,弹性体的 α -烯烃含量越大,密度越低且弹性体越非晶形。低密度聚烯烃互聚物一般表征为半结晶、柔性的并且具有良好光学特性,例如可见光和UV光的高透射率以及低混浊度。

[0054] 硅烷和硅烷接枝

[0055] 乙烯- α -烯烃弹性体在与聚有机硅氧烷掺合之前与硅烷接枝以形成本发明组合物的Si-g-乙烯- α -烯烃弹性体/聚有机硅氧烷掺合物组分。如本文所用的Si-g-乙烯弹性体为与至少一种硅烷化合物接枝的如上文所述的乙烯弹性体。

[0056] 在一个实施例中,Si-g-乙烯- α -烯烃弹性体的分子量分布为约1到7,或1.5到6,或2到5。

[0057] 在一个实施例中,Si-g-乙烯- α -烯烃弹性体的密度为0.855 g/cc 到0.955 g/cc ,或0.86 g/cc 到0.90 g/cc ,或0.865 g/cc 到0.895 g/cc 。

[0058] 在一个实施例中,用于接枝反应的硅烷的量大于或等于0.05百分率(按乙烯- α -烯烃弹性体的量计的“phr”)、或0.5phr到6phr、或0.5phr到4phr。

[0059] 在一个实施例中,用于接枝反应的引发剂的量的量小于或等于每100克乙烯- α -烯烃弹性体4毫摩尔自由基,或小于或等于每100克乙烯- α -烯烃弹性体2毫摩尔自由基,或小于或等于每100克乙烯- α -烯烃弹性体1毫摩尔自由基。

[0060] 在一个实施例中,接枝于乙烯- α -烯烃弹性体链上的硅烷成分的量大于或等于0.05重量%(按乙烯- α -烯烃弹性体的重量计),其如通过FTIR分析或其它适当方法测定。在另一实施例中,此量大于或等于0.5重量%,且在另一实施例中,此量大于或等于1.2重量%。在一个实施例中,接枝于乙烯- α -烯烃弹性体上的硅烷成分量为0.5重量%到5.0重量%。

[0061] 适合的硅烷包括(但不限于)通式(I)的硅烷:

[0062] $\text{CH}_2=\text{CR}-(\text{COO})_x(\text{C}_n\text{H}_{2n})_y\text{SiR}_3$ (I)。

[0063] 在此式中,R是氢原子或甲基;x和y是0或1,其限制条件为当x是1时,y是1;n是1到12(包括1和12)或1到4的整数,并且每一个R'独立地是有机基团,包括(但不限于)具有1到12个碳原子的烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、丁氧基)、芳氧基(例如苯氧基)、芳烷氧基(例如苯甲氧基)、脂族或芳族硅烷氧基、芳族酰氧基、具有1到12个碳原子的脂族酰氧基(例如甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基)、氨基或经取代的氨基(烷基氨基、芳基氨基)或具有1到6个碳原子的低碳烷基。

[0064] 在一个实施例中,硅烷化合物选自乙烯基三烷氧基硅烷、乙烯基三酰氧基硅烷或乙烯基三氯硅烷。另外,将有效地接枝到乙烯- α -烯烃弹性体和/或与其交联的任何硅烷或硅烷混合物可用于本发明实践。适合的硅烷包括包含烯系不饱和烃基(如乙烯基、烯丙基、异丙烯基、丁烯基、环己烯基或 γ -(甲基)丙烯酰氧基烯丙基)与可水解基团(如烷氧基、酰氧基或烷基氨基或卤基)的不饱和硅烷。可水解基团的实例包括甲氧基、乙氧基、甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基、氯和烷基或芳基氨基。优选的硅烷是可以接枝到弹性体上的不饱

和烷氧基硅烷。这些硅烷和其制备方法更充分地描述在颁予Meverden等人的USP 5,266,627中。

[0065] 在一个实施例中,硅烷包括乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅烷基)丙酯、(γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)以及其混合物。

[0066] 硅烷可通过任何常规方法接枝到乙烯- α -烯烃弹性体,通常在自由基引发剂(例如过氧化物和偶氮化合物等)存在下,或通过电离辐射。有机引发剂是优选的,如过氧化物引发剂中的有机引发剂是优选的,如过氧化物引发剂中的任一者,例如二异丙苯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、过苯甲酸叔丁酯、苯甲酰基过氧化物、氢过氧化异丙苯、过辛酸叔丁酯、过氧化甲乙酮、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、月桂基过氧化物以及过乙酸叔丁酯。适合的偶氮化合物是2,2-偶氮二(异丁腈)。

[0067] 所用引发剂和硅烷的量将影响硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体的最终结构,如接枝弹性体中的接枝度和固化弹性体中的交联度。所得结构又将影响最终产物的物理和机械特性。通常,所用引发剂和硅烷的量不超过经确定以在弹性体中提供所要交联水平和所得特性的量。

[0068] 接枝反应应在使弹性体(聚合物)主链上的接枝物达最多并且使副反应(如不接枝到聚合物的接枝剂的均聚)达最小的条件下执行。一些硅烷试剂由于分子结构中的空间特征、低反应性和/或其它原因而进行最少均聚或不进行均聚。

[0069] 羟基封端的聚有机硅氧烷(OH封端的聚有机硅氧烷)

[0070] 作为本发明组合物的第一或A组分的Si-g-乙烯- α -烯烃/OH封端的聚有机硅氧烷掺合物的OH封端的聚有机硅氧烷组分通常具有平均单元式 $R_nSiO_{(4-n)/2}$,其可具有直链或部分分支结构,但优选地为直链的。每一R可以相同或不同。R为经取代或未经取代的单价烷基,其可为例如烷基,如甲基、乙基、丙基、丁基以及辛基;芳基,如苯基和甲苯基;芳烷基;烯基,例如乙烯基、烯丙基、丁烯基、己烯基以及庚烯基;以及卤化烷基,例如氯丙基和3,3,3-三氟丙基。聚有机硅氧烷经一或多个羟基封端。当R为烯基时,烯基优选地为乙烯基或己烯基,且最优选地为乙烯基。实际上烯基可存在于聚有机硅氧烷中端基和/或聚合物侧链上。

[0071] 代表性OH封端的聚有机硅氧烷包括(但不限于)羟基封端的聚二甲基硅氧烷、羟基封端的聚二甲基硅氧烷、羟基封端的甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、羟基封端的甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、羟基封端的聚二甲基硅氧烷、羟基封端的甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、羟基封端的甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、羟基封端的聚二甲基硅氧烷、羟基封端的甲基己烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、羟基封端的甲基己烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、羟基封端的甲基苯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、羟基封端的甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物和羟基封端的甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物。

[0072] Si-g-乙烯- α -烯烃弹性体和OH封端的聚有机硅氧烷的掺合物

[0073] Si-g-乙烯- α -烯烃弹性体和OH封端的聚有机硅氧烷的掺合物通常包含90到99.5、更通常93到99且甚至更通常97到95重量%Si-g-乙烯- α -烯烃弹性体。Si-g-乙烯- α -烯烃弹性体和OH封端的聚有机硅氧烷的掺合物通常包含0.5到10、更通常1到7且甚至更通常3到5

重量%OH封端的聚有机硅氧烷。尽管掺合物可含有一或多种如上文所述的其它组分,通常且优选地,掺合物仅有的两种组分为Si-g-乙烯- α -烯烴弹性体和OH封端的聚有机硅氧烷。

[0074] 乙烯基封端的聚硅氧橡胶

[0075] 本发明组合物的乙烯基封端的聚硅氧橡胶组分为如上文所述的聚有机硅氧烷,除了包含至少一个末端乙烯基而不是至少一个末端羟基。代表性乙烯基封端的聚硅氧橡胶包括(但不限于)乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷、乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷、乙烯基封端的甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、乙烯基封端的甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷、乙烯基封端的甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、乙烯基封端的甲基己烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、乙烯基封端的甲基己烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、乙烯基封端的甲基苯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、乙烯基封端的甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物以及乙烯基封端的甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物。通常,如果乙烯基封端的聚硅氧橡胶包含乙烯基末端和羟基末端两者,那么其考虑为本发明的橡胶组分的一部分。

[0076] 交联催化剂

[0077] 硅烷化接枝的固化(交联)通过交联催化剂(有时称为交联剂)促进,且可使用任何将有效地促进Si-g-乙烯- α -烯烴弹性体的交联的催化剂。这些催化剂一般包括酸和碱以及有机金属化合物,包括有机钛酸酯、有机锆酸酯以及铅、钴、铁、镍、锌和锡的复合物或羧酸盐。

[0078] 可使用二月桂酸二丁基锡、顺丁烯二酸二辛基锡、二乙酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、乙酸锡、辛酸锡、环烷酸铅、辛酸锌、环烷酸钴等等。催化剂的量取决于待解决的特定系统。

[0079] 在某些实施例中,可有效采用使用辐射、热、水分和/或交联步骤的组合的双重交联系统。举例来说,可能需要使用过氧化物交联剂以及硅烷交联剂、过氧化物交联剂以及辐射或含硫交联剂以及硅烷交联剂。双重交联系统公开于USP 5,911,940和6,124,370中。

[0080] 乙烯- α -烯烴弹性体

[0081] 在一个实施例中,本发明组合物的乙烯- α -烯烴弹性体组分与上文所述的预接枝乙烯- α -烯烴弹性体相同。

[0082] 在一个实施例中,本发明组合物的乙烯- α -烯烴弹性体组分为乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)。EPDM包括衍生自乙烯的单元。EPDM也包括来源于丙烯的单元。除丙烯以外和/或除了丙烯外加的烯烴可用于EPDM中。适用于与乙烯的混合物的其它烯烴的非限制性实例包括一或多种含有一或多个烯系不饱和基团的C₄₋₃₀或C₄₋₂₀或C₄₋₁₂脂族、环脂族或芳族化合物(共聚单体)。实例包括脂族、环脂族和芳族烯烴,如异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯、乙烯基环己烷、苯乙烯、环戊烯、环己烯、环辛烯和混合物。

[0083] EPDM包括来源于二烯的单元。二烯可为具有6到15个碳原子的共轭、非共轭、直链、分支链或环状烯烴二烯。合适的二烯的非限制性实例包括1,4-己二烯;1,6-辛二烯;1,7-辛二

烯;1,9-癸二烯;分支链非环二烯,如5-甲基-1,4-己二烯;3,7-二甲基-1,6-辛二烯;3,7-二甲基-1,7-辛二烯以及二氢月桂烯和二氢罗勒烯的混合异构体,单环脂环族二烯,如1,3-环戊二烯;1,4-环己二烯;1,5-环辛二烯和1,5-环十二二烯,和多环脂环族稠合和桥联环二烯,如四氢茛、甲基四氢茛、二环戊二烯、双环-(2,2,1)-庚-2,5-二烯;烯基、次烷基、环烯基和亚环烷基降冰片烯,如5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB);5-丙烯基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-亚环己基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、降冰片二烯、1,4-己二烯(HD)、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-亚乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)和二环戊二烯(DCPD)。在一个实施例中,二烯选自VNB和ENB。在一个实施例中,二烯为丁二烯。

[0084] 在一个实施例中,本发明组合物的乙烯- α -烯炔弹性体组分包含如先前所述的EPDM和乙烯- α -烯炔弹性体。

[0085] 添加剂和填充剂

[0086] 本发明的组合物和物品还可含有添加剂。代表性添加剂包括(但不限于)抗氧化剂、交联助剂、固化促进剂和焦化阻滞剂、加工助剂、偶合剂、紫外线稳定剂(包括UV吸收剂)、抗静电剂、成核剂、滑爽剂、塑化剂(尤其为塑化剂油)、润滑剂、粘度控制剂、增粘剂、防结块剂、表面活性剂、增量油、除酸剂、阻燃剂和金属去活化剂。这些添加剂通常以常规方式和常规量,例如按组合物的重量计0.01重量%或更小到20重量%或更大使用。

[0087] 焦化抑制剂包括2,2,6,6-四甲基哌啶羟氧基(TEMPO)和4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶羟氧基(4-羟基TEMPO)。适合的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UVA添加剂包括苯并三唑型,如可商购自Ciba, Inc的Tinuvin 326和Tinuvin 328。HALS和UVA添加剂的掺合物也有效。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;双[(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)甲基羧基乙基)]-硫化物、4,4'-硫双(2-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)、2,2'-硫双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)以及双(3,5-二叔丁基-4-羟基)-氢化肉桂酸硫代二亚乙酯;亚磷酸酯和亚膦酸酯,如三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯和二叔丁基苯基-亚膦酸酯;硫代化合物,如硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二肉豆蔻酯以及硫代二丙酸二硬脂酯;各种硅氧烷;聚合2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉、 n,n' -双(1,4-二甲基戊基-对苯二胺)、烷基化二苯胺、4,4'-双(α,α -二甲基苄基)二苯胺、二苯基-对苯二胺、混合二芳基-对苯二胺和其它受阻胺抗降解剂或稳定剂。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、油酸或芥子酸;脂肪酰胺,如硬脂酰胺、油酸酰胺、芥子酸酰胺或 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;以及非离子表面活性剂。

[0088] 本发明的组合物和制品还可含有导电或不导电的填充剂。代表性填充剂包括(但不限于)各种金属氧化物和氢氧化物,例如二氧化钛、氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钾和三水氧化铝;金属碳酸盐,如碳酸镁和碳酸钙;金属硫化物和硫酸盐,如二硫化钼和硫酸钡;金属硼酸盐,如硼酸钡、偏硼酸钡、硼酸锌和偏硼酸锌;金属酸酐,如铝酸酐;硅酸盐、碳黑、滑石、粘土,如硅藻土、高岭土和蒙脱石;碳钙镁石;硅藻土;石棉;磨细矿物;以及锌钡白。这些填充剂通常以常规方式和常规量,例如按组合物的重量计5重量%或更小到50重量%或更大使用。

[0089] 冷缩组合物

[0090] 在一个实施例中,按冷缩组合物的重量计,所述组合物包含:

[0091] (A) 0.5到30、或1到20、或3到10重量%硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物;

[0092] (B) 70或更大,或大于70到95、或75到90、或78到85重量%乙烯基封端的聚硅氧橡胶;

[0093] (C) 0.001到5、或0.005到2、或0.1到1重量%交联催化剂;

[0094] (D) 0.5到50、或1到40、或5到35重量%乙烯- α -烯烃弹性体;和

[0095] (E) 任选地,添加剂和填充剂中的一或多种。

[0096] 在一个实施例中,按冷缩组合物的重量计,所述组合物进一步包含大于零到40、或1到38、或5到35重量%的填充剂。

[0097] 在一个实施例中,按冷缩组合物的重量计,所述组合物进一步包含大于零到20、或0.001到10、或0.5到5重量%的至少一种添加剂。

[0098] 在一个实施例中,冷缩组合物包含选自由以下组成的群组的添加剂:抗氧化剂、交联助剂、固化促进剂和焦化阻滞剂、加工助剂、偶合剂、紫外线稳定剂、抗静电剂、成核剂、滑爽剂、塑化剂、润滑剂、粘度控制剂、增粘剂、防结块剂、表面活性剂、增量油、除酸剂、阻燃剂、金属去活化剂和其混合物。

[0099] 混配

[0100] 组合物的混配可通过所属领域的技术人员已知的标准设备来实现。混配设备的实例是内部分批混合器,如BANBURYTM或BOLLINGTM内部混合器。或者,可使用连续单螺杆或双螺杆混合器,如FARRELTM连续混合器或HAAKETM混合器、WERNER和PFLEIDERERTM双螺杆混合器、或BUSSTM捏合连续挤压机。所用混合器的类型和混合器的操作条件将影响组合物的特性,例如粘度、体积电阻率以及挤制的表面光滑度。

[0101] 在一个实施例中,通常以所描述顺序在适当混配设备中混合(A)硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物、(B)乙烯基封端的聚硅氧橡胶、(C)交联催化剂、(D)乙烯基封端的聚硅氧橡胶和(E)填充剂和/或添加剂(如果存在)以获得均质混合物(注意不要诱导过早交联)。均质混合物接着通过挤压或模制形成为所需形状,且接着固化(或至少部分固化)。在模制品的情况下,通常其在模具中至少部分固化。制品接着典型地脱气、从模具去除(如果经模制)、拉伸为所需尺寸且通过机械构件(例如塑料螺旋芯)保持于拉伸状态直到准备好使用。在一个实施例中,制品在完成挤压或模制操作之后继续固化。

[0102] 制品

[0103] 在一个实施例中,本发明为电缆配件。在一个实施例中,本发明为呈套管或管形式的冷缩接头或终端。在一个实施例中,本发明为冷缩接头。在一个实施例中,本发明为由包含以下的组合物制得的冷缩接头:

[0104] (A) 0.5到30、或1到20、或3到10重量%硅烷接枝的乙烯- α -烯烃弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物;

[0105] (B) 70或更大,或大于70到95、或75到90、或78到85重量%乙烯基封端的聚硅氧橡胶;

[0106] (C) 0.001到5、或0.005到2、或0.1到1重量%交联催化剂;

[0107] (D) 0.5到50、或1到40、或5到35重量%乙烯- α -烯烴弹性体;和

[0108] (E) 任选地,添加剂和填充剂中的一或多种。

[0109] 在一个实施例中,本发明为包含经成形、拉伸和固化的组合物的冷缩制品,所述组合物包含(i)硅烷接枝的乙烯- α -烯烴弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物,(ii)乙烯基封端的聚硅氧橡胶,和(iii)乙烯- α -烯烴弹性体。

[0110] 在一个实施例中,本发明为具有外部层且包含冷缩接头的电缆,接头在电缆的外部层周围收缩且与其接触且包含经成形和固化的组合物,组合物包含(i)硅烷接枝的乙烯- α -烯烴弹性体和羟基封端的聚有机硅氧烷的掺合物,(ii)乙烯基封端的聚硅氧橡胶,和(iii)乙烯- α -烯烴弹性体。

[0111] 实例

[0112] 测试方法

[0113] 撕裂模(Tear Die)B以千牛顿/米(kN/m)报导,且其通过ASTM D624B型测量。在INSTRON™ 5565测试仪上以500毫米/分钟(mm/min)的速度进行撕裂测试。

[0114] 拉伸强度以兆帕斯卡(MPa)报导,且其根据ASTM D638 4型测量。在INSTRON™ 5565拉伸测试器上以500mm/min的速度进行拉伸测试。

[0115] 拉伸伸长率报导为相对于样品的初始长度的百分比,且其根据ASTM D638 4型测量。在INSTRON™ 5565拉伸测试器上以500mm/min的速度进行拉伸测试。

[0116] 选择M100作为柔性的量度,且其计算为100%应力下的模量。M100以兆帕斯卡(MPa)报导。

[0117] 拉伸变形或拉伸永久变形是通过报导的一到三个非拉伸和经调节样本置于张力变形设备的夹钳中的程序测量。将样本置于拉力机的夹具中,小心地对称调节样本以经截面均一地分配张力。将张力变形设备设定至100%伸长率且使用卡尺验证。将样本置于100°C的温度下的烘箱中22小时且移开到室温(23°C)后维持10分钟。接着从张力变形设备去除样品。在10分钟之后,测量标记的量规之间的距离。根据下式计算拉伸变形:

[0118] $S=100(D-G)/G$

[0119] 其中S为以百分比计的张力变形,D为量规标记之间的距离(变形后),且G为量规标记之间的原始距离,或1.0英寸(25.4mm)。

[0120] AC击穿强度以千伏特/毫米(kV/mm)报导。在HIPOTRONICS(型号775-5-D149-P-B)上在室温下以1千伏特每秒(kV/s)的电压增加速度测量交流电击穿强度(ACBD)。

[0121] 在90°C下在Q30系列仪器上以50赫兹(Hz)的频率和1kV的电压测量90°C下的耗散因子(DF)。在测试之前,样品薄片在60°C下在烘箱中在0.07-0.09MPa真空下预处理5天。

[0122] 材料

[0123] SILASATIC™ GP-30为购自Dow Corning的乙烯基封端的过氧化物可固化聚硅氧橡胶。

[0124] VTMS-g-ENGAGE/OH-PDMS为在ZSK-30双螺杆挤压机上制得的硅烷接枝的掺合物(45.5重量%ENGAGE™ 8200和45.5重量%ENGAGE™ 7467),其使用2重量%的总硅烷含量,导致1.5重量%的实际接枝水准;且PDMS-OH含量为5重量%。ENGAGE™ 8200(5MI,0.870密度)为乙烯-辛烯共聚物,且ENGAGE™ 7467(1MI,0.860密度)为乙烯-丁烯共聚物,两种树脂均获

自陶氏化学公司。

[0125] DBTDL为二月桂酸二丁基锡。

[0126] NORDEL IP 4520为可从陶氏化学公司购得的非晶形乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)。

[0127] PEROXIDE L-101为2,5-二甲基-2,5-二(丁基过氧基)己烷。

[0128] 组合物、程序和结果

[0129] 在设定于80°C的温度下的HAAKE™混合器中混配组合物。在60转/分钟(rpm)的转子速度下,混合时间为10分钟。通过压缩成型制得薄板且在170°C下在按压机中固化10分钟。组合物和测试结果报导于表中。

[0130] 表

[0131] 组合物和测试结果

[0132]

	比较实例 1	比较实例 2	本发明实 例 1	本发明实 例 2	本发明实 例 3
聚硅氧橡胶 (SILASATIC GP-30)	100	70	80	70	70
VTMS-g-ENGAGE/OH-PDMS 掺合物			20	5	4.95
DBTDL 催化剂 MB					0.05
EPDM Nordel IP 4520		30		25	25
过氧化物 L-101	1	1	0.8	1	1
总计 (phr)	101	101	100.8	101	101
撕裂模 B, kN/m	31.3	22.1	46.7	34.9	35.3
拉伸强度, MPa	4.5	4.44	6	5.8	6.3
拉伸伸长率, T%	504	447	548	425	481
M100 (MPa)	0.63	0.76	0.92	0.85	0.81
拉伸变形, %	<5	<5	29.8	6.6	6.8
AC 击穿强度, kV/mm	22.6	19.6	26.4	28.8	30.7
90C 下的 DF, %	3.7	2.45	2.53	3.87	2.81

[0133] CE 1显示具有总体上极好的拉伸回复力(如通过低张力变形所示)但展现低拉伸、撕裂和介质击穿强度的过氧化物交联的聚硅氧橡胶的典型特性。CE 2显示将烯烃弹性体(EPDM)与聚硅氧橡胶掺合,接着与过氧化物交联的影响。鉴于两种材料的不相容性,数据不显示方法中的协同,导致掺合物的较差机械特性。此外,介电强度未提高。

[0134] IE 1-IE 3表示本发明显示用于改进的特性的反应性掺合方法和使极好拉伸强度、较高撕裂强度和较高介电强度连同良好弹性恢复达到平衡的能力,适合于冷缩电气应用。注意,由于应用的张力变形要求,本发明的组成空间使用相对高量的聚硅氧相(组合物的Si-橡胶含量为70%或更大),基本上改性聚硅氧橡胶以改良所需特性;其不同于W02006007268A,其中组合物的Si-橡胶含量在5-70%范围内。