



## [12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92109584.8

[45]授权公告日 1997年10月15日

[11]授权公告号 CN 1036168C

[22]申请日 92.8.22 [24]颁证日 97.7.11

[21]申请号 92109584.8

[30]优先权

[32]91.8.23 [33]US[31]749,373

[32]92.5.5 [33]US[31]878,807

[73]专利权人 惠特克公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 F·F·科布里茨 T·J·林奇  
R·C·梅灵格[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 郭伟刚 王忠忠

[56]参考文献

DE2519018	1976.11.11	H01B13/06
EP0371641	1990.6.6	C08L53/00
EP058022	1982.8.18	H01B13/06
GB2021612	1979.12.5	C08L91/00
JP昭61-166855	1986.7.28	C08L91/00
US4,509,821	1985.4.9	G02B5/16
US4,870,117	1989.9.26	C08G18/14

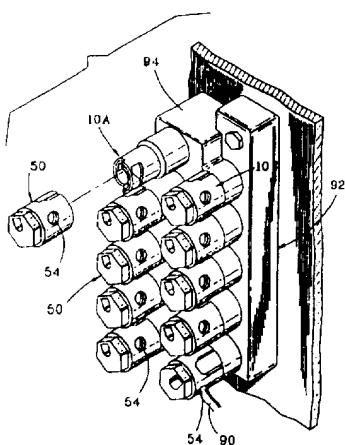
审查员 张度

权利要求书 4 页 说明书 50 页 附图页数 8 页

[54]发明名称 密封剂组合物及其所密封的电气接插件

[57]摘要

一种耐湿耐温的电气接插件，其接插件体(10, 110)含有一个端子(10A, 116)，用来密封地与传输介质(90, 122)连接，接插件含有密封剂组合物。密封剂组合物由(i)由弹性热塑聚合物及其(ii)补充剂组成。弹性热塑聚合物最好是由二段和三段共聚物组成的有机聚合物。该组合物也可以包括一种已交联的聚合物，它最好是在有弹性热塑聚合物存在的情况下进行交联的，而且最好是硅基交联聚合物。补充剂最好是第一种低熔解力的补充剂和第二高熔解力的补充剂的混合物，可以是矿物油和聚异丁烯的混合物。弹性热塑聚合物可以是非芳香族聚烯烃和聚(环烷基砜)的分段共聚物。



# 权 利 要 求 书

---

1. 一种用来密封地连接传输介质(90, 122)的耐温和耐热的电气接插件，该种接插件有一个接插件体，后者有一个接纳并与传输介质电连接的端子并包括一种类胶体的密封剂组合物，该组合物在接插件体内沿端子或在其附近布置，该类胶体的密封剂组合物破坏时的逾限弹性至少约为 200%，其特征在于：

该类胶体物质具有至少约 5 克的粘结强度和用抽出重量法测得的内聚强度不大于约 0.05 克，该类胶体物质包含有：

i)按重量计小部分的在室温下具有弹性而超过室温左右呈热塑性的有机聚合物；

ii)按重量计大部分的该有机聚合物用的补充剂；和

iii)交联的硅基聚合物，所述硅基聚合物是在所述有机聚合物存在的情况下交联的，所述有机聚合物和所述硅基聚合物一起构成所述组合物的重量的大约 35% 以下。

2. 根据权利要求 1 的接插件，其特征还在于该补充剂由以下两类补充剂组成：

(a)从由环烷油、白油、萜烯烃及它们的化合组成的一类物质选出的第二类补充剂和

(b)从聚丁二烯、聚丁烯、烃树脂、无规聚丙烯、支型聚乙烯和低分子量苯乙烯聚合物组成的一类物质中选出的第一类补充剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 的接插件，其特征还在于：该第一类补充剂主要是聚丁烯油，而第二类补充剂主要是矿物油，第一类补充剂对第二类补充剂的重量比约为 60:40 到 40:60。

4. 根据权利要求 1 的接插件，其特征还在于：该聚合物是有机聚

合物和已交联硅基聚合物的混合物，它们一起构成该组合物的 35%重量以下。

5.根据权利要求 4 的接插件，其特征还在于：该有机聚合物包含二段共聚物和三段共聚物，二段共聚物:三段共聚物的重量比由约 5:1 至约 20:1。

6.根据权利要求 4 的接插件，其特征还在于：该有机聚合物是由下列两者组成的分段共聚物：

(i)由非芳香族聚链烯、聚酯、聚醚及其化合物组成的一类物质中选出的弹性段和

(ii)由聚(链烯基芳烃)、聚氨酯及其化合物组成的一类物质中选出的非弹性段。

7.根据权利要求 6 的接插件，其特征还在于：该弹性段是 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 非芳香族聚烯烃，而该非弹性段是聚苯乙烯。

8.根据权利要求 4 的接插件，其特征还在于：该硅基聚合物是聚硅氧烷，而该硅基聚合物对该有机聚合物的重量比是由约 8:1 至约 1:2。

9.根据权利要求 1 的接插件，其特征还在于：该硅基聚合物是在有该有机聚合物存在的情况下交联的，而该硅基聚合物的交联度为约 5%至约 95%。

10.根据权利要求 1 的接插件，其特征还在于该接插件体(10, 50)是由基本上封闭的容器组成，后者有入口装置(54)，让传输介质(90)的一端进入接插件体(10, 50)，该端子(10A)适于在该传输介质(90)一端在进入接插件体(10, 50)时动作，使之与传输介质电连接，而该密封剂组合物基本上填满该接插件体。

11.一种用来密封地连接传输介质(90, 122)的耐温和耐热的电气接插件，该种接插件有一个接插件体，后者有一个接纳并与传输介质

电连接的端子，并包括一种类胶体的密封剂组合物，该组合物在接插件体内沿端子或在其附近布置，该类胶体的密封剂组合物包括具有弹性的热塑聚合物以及所述聚合物的补充剂，所述补充剂构成所述组合物以重量计的大部分，而所述聚合物构成所述组合物以重量计的小部分，其特征在于：

所述弹性热塑聚合物包括第一弹性热塑聚合物和第二热塑聚合物，所述第二弹性热塑聚合物的熔体粘度为所述第一弹性热塑聚合物的熔体粘度的至少大约 50 倍，所述第二弹性热塑聚合物与所述第一弹性热塑聚合物的重量比为大约 1:20 至大约 1:5。

12.根据权利要求 11 的接插件，其特征在于：所述密封剂组合物在大约 160 °C 下的流量为至少大约 2 克/分，80 °C 下的抗塌陷性小于大约 0.5 英吋，在大约 -40 °C 至大约 +80 °C 温度下的逾限弹性为至少大约 200%。

13.根据权利要求 11 的接插件，其特征在于：所述补充剂包括：

(a)从由环烷油、白油、萜烯烃及它们的化合组成的一类物质选出的第二类补充剂和

(b)从聚丁二烯、聚丁烯、烃树脂、无规聚丙烯、支型聚乙烯和低分子量苯乙烯聚合物组成的一类物质中选出的第一类补充剂。

14.根据权利要求 13 的接插件，其特征还在于：该第一类补充剂主要是聚丁二烯油，而第二类补充剂主要是矿物油，第一类补充剂对第二类补充剂的重量比约为 60:40 到 40:60。

15.根据权利要求 11 的接插件，其特征在于：所述第一聚合物包括三段共聚物，所述第二聚合物则包括二段共聚物。

16.根据权利要求 15 的接插件，其特征在于：所述二段共聚物包括：

(i)由非芳香族聚链烯、聚酯、聚醚及其化合物组成的一类物质中

选出的弹性段和

(ii)由聚(链烯基芳烃)、聚氨酯及其化合物组成的一类物质中选出的非弹性段。

17.根据权利要求 16 的接插件，其特征还在于：该弹性段是 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 非芳香族聚链烯，而该非弹性段是聚苯乙烯。

18.根据权利要求 11 至 17 中任一项的接插件，其特征还在于该接插件体(10, 50)是由基本上封闭的容器组成，后者有入口装置(54)，让传输介质(90)的一端进入接插件体(10, 50)，对该端子(10A)适于在该传输介质(90)一端在进入接插件体(10, 50)时动作，使之与传输介质电连接，而该密封剂组合物基本上填满该接插件体。

# 说 明 书

---

## 密封剂组合物及其所密封的电气接插件

本发明涉及含有聚合物的新型组合物、含有该组合物作为功能成份的电气接插件，以及该组合物的制造方法。本发明尤其涉及可用来密封和修理电气接插件的组合物。

设计提供电气连接的系统，特别是远距离通讯或汽车工业所用的系统时，质量和耐久性都是重要因素。影响这种连接质量的一个因素是连接处周围有效电绝缘的程度。另一个重要因素是使连接处保持在无水份的环境之下。水份侵入连接处在许多方面都是有害的。例如，往常困扰远距离通讯系统的“噪声”、“天电干扰”和“串音”有时就是连接处水份漏电信号引起的。水份侵入还有一个坏处就是加速腐蚀，从而对连接的耐久性造成不利影响。

电气接插件最好在受到外部冲击、振动或温度应力时的具有维持处于无水份无侵蚀的环境之下的能力。

面对环境变化及其他受力状态，几乎所有的电气接插件都希望具有抗噪声性、耐久性和耐温性，与此同时，还有许多商业和军事用途要求接插件能在现场修理和／或变动。这些修理或改变最好能在最短的时间内，以经济有效的方式完成，给现场技工或技术员带来不便越少越好。事实上，从电气接插件原始制造商的角度来看，这些特点也是非常希望具备的。

然而，许多已知技术的接插件及其所用的密封剂组合物有着既费时又不便制造和修理的缺点。例如，Ferrari的美国专利No. 3897129提出一种用充填黄油的容器复盖接点来保护电气接点的装置。修理或更换接点，需要达到被密封的接点时，必须从接点剥除该容器。但不利

的是，黄油仍然复盖在接点上。修理改变之前必须把这些黄油去掉，这是一个费时的脏活。另外，完成修理工作之前还必须将容器填满黄油。

另外，人们还知道用两部分液体组合物把电器接点封在容器内的方法。组合物的两部分混合时，这两种组分缓慢地发生反应，生成一个坚硬预告性较少的材料。在组份固化之前，把混合物注入容器内，它就地固化形成一种坚硬刚性的塑料。Arnold的美国专利No. 4375521和Graves的美国专利No. 4102716公开了这种装置。但这种装置的制造过程包含了明显不利的要求，即该组合物要在现场所处的条件下制备，因而延误修理或修改过程并影响其质量。此外，固化后材料的物理性能使人们无法达到接点处。另外，化学固化反应是受环境温度控制的，在低温下进行得缓慢或不完全，而在高温下又快得带来不便。

本专利申请人发现先有技术不能提供一种能克服上述缺点的而又保持对噪声、水份和耐温度循环的严格要求、对环境要求不严并具稳定性的装置和成份。申请人发现了新型含有聚合物的组合物，它能满足人们长期渴望的具有这一系列优良特性的材料。

人们知道，某些有机聚合物显示一组独特的性能。在这些聚合物中，嵌段共聚物是由聚合物链组成，链条至少由两种不同类型的聚合单元组成，一种类型的聚合单元与另一种类型聚合单元依次交替出现。假如它和适当的聚合物结构组合在一起，产生出来的聚合材料显示出独特的比各单种组份重复合成的性能优越。例如，人们知道某些性能如耐热性、热塑性和弹性，这是单种聚合物或与均聚物组合，甚至无规共聚物都无法达到的，但嵌段共聚物或它们的组合能够达到。

Holden等人的美国专利No. 3265765描述了由A-B-A配置的嵌段共聚物组成的热塑弹性体。每个A段是一个玻璃状或树脂状非弹性的热

塑聚合物系列，而每个B段是一个弹性的共轭二烯的聚合段，其玻璃化温度比A段的玻璃化温度低温多。

Gamarra 的美国专利No. 4942270 提出不必使用电子束辐射的耐热凝胶。Gamarra 的组合物是聚(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯)三段共聚油组合物。大约含有2份至30份重量的三段共聚物和大约10份至98份重量的增塑剂。作为增塑剂的例子，举出了聚丁烯油和石腊油/环烷油或这些没的混合物。

制备这些Gamarra 组合物要高温熔化搅拌或低温的高剪切搅拌。Gamarra 组合物需要高温或高剪切搅拌显然是制备这些化合物的缺点。Gamarra 组合物的另一个明显的缺点是这些组合物是不可熔的。就是说，这些组合物在达到熔化或变温可浇注的温度之前就会降解、分解或以某种方式破坏。这在制造密封电气接插件时是一个缺点，因为加工的灵活性受限制。另外，修理或更换含有这种组合物的密封电气接插件时会受这种特性妨碍。

Shell 化学公司技术公报SC: 759-85 提供了关于KRATONG 1701，一种二段共聚物的技术情报。该公报指出，KRATON G 1701 和KRATON G 1652 兼容，是一种三段式共聚物，这两种共聚物的混合物可以配制出一种密封剂，其内聚力比单个KRATON G 165 低。尚没提出在电气接插件使用这种材料，也没提出永久性不挥发配方。

KRATON G 橡胶在纯净密封剂中的应用登于Shell 化学公司技术公报1987年1月号题为“净密封剂中的KRATON G 橡胶”的一文中。该报告指出，像KRATON G 这一类二段式共聚物提供了改变密封剂组合物粘结强度和内聚强度的手段。还指出二段具聚物KRATON G 1701X 为密封剂组合物提供独特的触变特性。在该公报中披露的密封剂是准备来密封玻璃、金属或木材等材料以防环境的作用。据说，这些纯净密封剂可以粘附在各种各样的衬底上面，如果想涂抹，可在溶剂挥发后涂抹。

但未披露提供100%不挥发化合物的手段，这种化合物对密封电气接插件是非常重要的。

Shell化学公司1989年四月SC:1102-89技术公报中题为“油质凝胶中的KRATON热塑橡胶”一文介绍了KRATON热塑橡胶在油质凝胶中的应用。该公报提供了KRATON G 1651和KRATON G 1701X物理特性的数据。公报指出KRATON G 橡胶化合物可与聚乙烯石蜡混合使用和用在油的处理中，用作远距离通讯电缆的防水密封剂。未讨论密封电气接插件要求的耐温性、绝缘电阻及其他性能。

申请人发现，现有技术的缺陷可以有用一些密封剂组合物克服，这些组合物提供异乎寻常并难以达到的特性组合。尤其是申请人发现了一些弹性组合物，它们既而塌落，而渗出，又在超过高一点的温度范围之后具有流动性。“流动性”一词是用来指本发明组合物的可挤出性、可注射性或可浇注性。“高一点的温度”这一用语，在这里用来指从大约在组合物熔化点或软化点起向上至大约200℃的温度范围。应该指出，本组合物最好同时具有抗塌落性、抗渗出性和该高一点的温度范围内的流动性。申请人发现，这样一种特点组合不论从制造技术的观点看还是从可操作性的观点看都是非常有利的。本密封剂组合物在其工作温度的高端具有抗塌落和抗渗出的能力在适合高温使用的接插件上，正如在汽车应用上经常要求的，显然是有利的。然而这样一种能在一种密封剂中同时存在的较高温度下具有流动性这种加工优点的特性，这是完全出人意料的。申请人通过提供具有细心挑选协合最佳的成份组合的组分的组合物来达到这个令人惊奇的结果。

由于上述性能的独特组合，本发明的组合物特别适用于电气接插件及其外壳的现场修理。该组合物的抗塌落性和抗渗出性意味着该组合物甚至在工作温度范围的高端也会停留在接插件内。但是令人吃惊的是，尽管本发明的组合物在高一点的温度下具有出色的抗塌落性和

抗渗出性，在这样的温度下本组合物还具有流动性，例如，这些性能使该组合物所用针管或类似的器具通过接插件的进线或出线口注射入被密封的接插件内。本组合物的可注射性消除了像许多先有技术的密封剂组合物那样要打开接插件加入新材料的必要性。

本发明推荐的组合物还具有使电气接点和接插件外壳结合、密封和绝缘的能力，而同时具有人们渴求的内聚强度和粘结强度的平衡。含有这样的材料的电气接插件提供了既有效又可重用的可能性。

申请人发现，推荐的组合物的粘结强度提供一种很强的耐温、耐水密封，而其内聚强度在端线和测试挥头摘除后保证该组合物而在接插件内。另外，推荐的组合物巨大的逾限弹性和自结合使得端线和测试探头摘除后组合物内实际上不留空隙。因此，申请人发明了一些组合物和接插件，它们消除了或大大地减轻了上述先有技术材料和接插件所带来的问题。

本组合物最好由少部分(按重量计)弹性热塑聚物和大部分(按重量计)的聚合物用补充剂组成。

本组合物某些实施方案的一个重要方面在于所用的特殊的补充剂。具体地说，尤其推荐的是，补充剂包括弹性热塑聚合物用的第一补充剂和弹性热塑聚合物用第二补充剂。特别推荐的是，第一补充剂包含潜在溶解能力差的补充剂，而第二补充剂包含潜在溶解能力强的补充剂。这些用语是指补充剂在某些有用的温度范围内使聚合物溶解、塑化和溶解的能力。

本组合物某些实施方案的另一个重要方面在于所用的特殊热塑弹性体。弹性热塑聚合物最好包含第一种和第二种弹性热塑聚合物的分子复合材料。为方便起见，本发明的第一种弹性热塑聚合物有时在这里称为“第一种聚合物”，而第二种弹性热塑聚合物有时称为“第二种聚合物”。正如这时所用的述语，“第一种聚合物”和“第二种聚

合物”只是相对意义上说的。就是说，这些用语是用来指物理性能上有巨大差异的聚合物质，尤指在熔化粘度特性上有巨大差异的聚合物质。具体地说，“第二种聚合物”一词用来指至少有助于造成巨大的逾限弹性，可以相信是由于被补充剂塑化时呈现高的熔化粘度的那一类聚合物。人们会明白，熔化粘度直接取决于并与聚合分子量的三次方有关，相信它还关键地决定了逾限弹性的大小。“逾限弹性”是指后生现象在解除变形应力之后恢复原状的能力。聚合分子量和逾限弹性最好通过测量它们在补充剂KAYDOL油中占5%(按重量计)的浓度下、在300℃下的熔化粘度来说明。以此方法衡量时，“第二种聚合物”的熔化粘度至少要比第一种聚合物的大50倍。按照特别推荐的实施方案，第二种聚合物的这种粘度至少比第一种聚合物的粘度高100倍，最好甚至高200倍。

本发明的第一种聚合物最好至少有助于造成聚合物复合材料的下列要求的特性：热绝缘性、电绝缘性、内聚强度、粘结强度、润滑能力、抗温度变化的能力和在高一点的温度下在维持其流动性的同时抗塌落和抗渗出的能力。本发明的第二种聚合物至少应用助于造成聚合物复合材料巨大的逾限弹性。尽管期望第一种聚合物可由二段共聚物和／或三段共聚物组成，但在一个推荐的实施方案中，第一种聚合物由二段共聚物组成，而第二种聚合物由三段共聚物组成。

聚合物和补充剂的相对比例最好选得使所得的组合物在常温下和高一点的温度下具有巨大的逾限弹性。按照另外几个实施方案，该组合物还具有：高度抗水介质穿透和掺透阻力、熔化可加工性、在温度循环变化过程中实际上不分层和／或不出现成份分离、与插入组合物中的固体物结合的能力、高的内聚强度、对并置的接插件部件粘结强度高、电阻率和热阻率高、应变释放能力高、物质隋性高，对接插件部件有润滑、防腐蚀作用。

按照本发明的另一个方面，对组合物中各组份的比例作适当调整使之能用作处理电气接插件内部的始发剂。

申请人还发现了制备本密封剂组合物用的有利方法。本方法最好要求在易于达到的时间和温度条件下搅拌有机弹性热塑聚合物和补充剂。该条件足以产生部分胶化的有机聚合物补充剂组合物，其迹象是该混合物的粘性大大提高。本方法明显地优越于制造先有技术组合物所用的方法。例如，按本方法制备密封剂组合物所要求的能量比先有技术的方法低。这至少是部分地由于消除了先有技术方法所要求的长时间高剪切搅拌和／或极高的处理温度。

按照本发明密封剂组合物的某些实施方案的一个重要方面，特别有利的性能组合是由这样一类组合物提供的，在这类组合物中，聚合物复合材料的一种产物母体包含交联硅基聚合物和最好是可交联的或已交联的硅基聚合物。申请人发现，按发明的这一方面制造的组合物对抵抗温度变化(由 $-30^{\circ}$ 至 $+80^{\circ}\text{C}$ )具有异乎寻常的能力，以及即使在高温下(在 $80^{\circ}\text{C}$ )和补充剂在成份中的浓度高达约97%(按重量计)的情况下防止补充剂被挤出和渗出的能力。

申请人还发现制备该组合物的不利方法，在该组合物中的先体聚合物是推荐的可交联硅基聚合物。本方法最好要求首先在足以使有机聚合物／补充剂成份至少部分胶化的时间和温度条件下，即其迹象是混合物的粘度大大上升，在此条件下，搅拌有机弹性热塑聚合物和补充剂。然后最好把硅基聚合物加入至少已部分胶化的混合物中，使得硅基聚合物至少有一部分，最好大部分是在胶化有机聚合物／补充剂混合物存在的情况下交联的。

本发明还提供密封连接传输装置用的防湿防温电气接插件。这样的接插件包括一个接插件体，后者有一个用来接纳传输装置的接纳装置和沿接纳装置或在其附近的密封剂组合物。推荐的接插件还包括

防止密封剂组合物从接插件体不希望地逸出的装置。根据尤其推荐的实施方案，防逸出装置包括在固体物，例如传输装置从接插件体拨出时从固体物擦除密封剂的装置。根据另一个推荐的接插件实施方案，密封剂组合物沿接插件体的接纳装置或其附近配置，它含有本发明的密封剂组合物，主要是由于本密封剂的优异性能和特性，这样的接插件是一种高度防潮耐温的、易于修理和／或改变的电气接插件。

还提供了利用本密封剂来建立一种防潮、易修理的连接的方法。

现参照附图说明本发明实施方案。其中：

图1是一个部分分解的透视图，表示绝缘隔开的圆筒状回转式接线柱陈列；

图2是接插件体的透视图；

图3类似于图2的透视图，但部分剖开；

图4是接插件体侧视图；

图5是接插件体的顶视图；

图6是接插件体的背面视图；

图7是辊压成接插件体之前冲压出来的坯料。

图8是端柱帽的透视图；

图9是端柱帽的透视图，表示包括擦净装置的实施方案；

图10是端柱帽的顶视图；

图11是端柱帽的侧视图；

图12是端柱帽的底视图；

图13是本未卷压的箍型预绝缘的可卷压绝缘隔开的其中含有密封剂的接线器从剖面透视图；

图14是图13沿14—14线的横剖面图；

图15是与图14相似的剖面图，说明卷压之后密封剂和各部件的位置。

## 组合物

本发明提供密封剂组合物，它要求两种基本组份：弹性热塑聚合物，最好是由二段共聚物和三段共聚物的有机聚合物复合材料，以及聚合物的补充剂。

本发明几个实施方案的一个重要方面是几个实施方案的如下要求，即补充剂含有第一种和第二种补充剂。申请人发现，第二种补充剂最好由潜在强溶解力的补充剂组成。这里所用的术语有潜在强溶解力的补充剂是指在低于40℃的温度下实际上不具有使弹性热塑性聚合物形成官能溶液或凝胶的能力，而在超过80℃的温度下实际上具有溶胀和溶解能力的补充剂。本发明第一种补充剂最好由潜在低溶解力的补充剂组成。这里所用的术语“潜在低溶解力的补充剂”是指在80℃以下的温度下实际上不具有使本发明的弹性热塑聚合物形成官能溶解溶液或凝胶的能力，而只有在超过125℃的温度下才具有巨大溶解能力的补充剂。人们会明白，这种溶解能力在于溶化聚合物分子的能力，并表示在补充剂的相对塑化能力中。

本发明的另一个重要方面是某些实施方案的这样一种要求，即弹性热塑聚合物由第一种聚合物和第二种聚合物复合材料组成。这里所用的聚合物分子复合材料”一词是指由两种或多种聚合化合物，特别是混合在一起形成交织畴或交替畴的两种或多种聚合物化合物的聚合物成份。这样，“聚合物分子复合材料”在其范围内包括两种或多种聚合物的微观、亚微观蜂窝状混合物、无相穿透的聚合物网络、接枝共聚物、嵌段共聚物以及其组合，预计上述两种或多种聚合物组合也可包括在本聚合物分子共聚体中。

重要和符合人的愿望的是本组合物理性能，除其他条件外，随着组合物的温度而变化。在本领域行家很快会明白，密封剂组合物在一定的时间和温度使用范围内必须

是可操作的。就是说，实际上在预期的操作温度的整个范围内密封剂组合物一般都要求保持重要的特定的特性不变。两个这样的特性是即使在工作温度范围的较高端，该组合物仍必须是耐塌落和耐渗出的。为了在高温下保持这些特性，以前的许多密封剂是坚硬无弹性并且难于处理，因为它们的保有补充剂的组份含量很高。但是申请人发现，本发明的密封剂在高一点的温度下能够流动，因而易于处理，而又不特性密封剂的操作要求。除非专门指出，否则“流动性”一词指的对组合物施加剪应力或压力时变得具有流动性或半流体性。

这里报告的本密封剂的可流动性，是将大约50克密封剂放入标准热熔枪的活塞缸中在大约30磅/吋的挤出压力下，在约163°C下测量3秒钟从枪中挤出的密封剂重量来确定的。为了定义流动条件，挤出压用来表示剪切应力。这里提出的流动性测量结果是利用Fastening Technology, Inc of charlott. NC公司出售的“PAM-Model 500-E”牌热溶挤出枪获得的。这样的枪装有0.048吋内径的B型喷咀。这种喷咀在AMP公司有售，另件号为91H195。

虽然在本发明的范围内流量变化范围很宽，但一般说来，本组合物流量在约160°C下至少有约每3秒0.1克(2克/分钟)，甚至最好至少约每3秒0.5克(10克/分钟)。

这里报告的密封剂的抗渗出性(油保持率/补充剂保持率)是按联邦规范#321.1中表达的规程进行测量的。一般说来，耐渗出性的测量方法是把一定重量的密封剂装入一个圆锥形容器，容器外壁由联邦标准规定的不锈钢筛网组成。在规定的温度下经过规定的时间后从锥形容器流出的材料数量，是衡量本密封剂抗所含补充剂渗出的能力的尺度。这里报告的抗渗出性以补充剂保持率表示，它由试验后锥形容器中留下的密封剂重量除以试验开始前密封剂的重量求出来的。虽然在本组合物的范围内抗渗出性的值在很宽的范围内变化，但一般说

来，在约80℃下本组合物的抗渗出性至少约为99%补充剂保持率，甚至最好至少约99.5%（在80℃下）。

在里报告的耐塌落性是用经过修改的美国材料试验协会（ASTM）标准试验方法D2202测定的。一般说来，原ASTM试验方法D2202要求从金属板上掏出一个相配的圆柱体或活塞，而在板上形成一个圆柱形孔洞。然后用受试材料填充这个孔洞。按原试验方法，板要立起来，然后将活塞向前推至孔洞位置的一半，从而使原来的受试材料有一半的体积推出板面。将其加热至试验温度，测量位移后材料的下重量或向下运动量。按照这里采用的修改方案，活塞向前推至占有原孔洞全部体积，使活塞面与板面齐平。结果整个密封剂体被移出孔洞。这样，修改后的ASTM试验D2202不仅测量密封材料的抗塌落性能，而且测量它的粘结性解。虽然在本发明的范围内抗塌落性的大小变化范围很宽，但一般说来，在80℃下本组合物的抗塌落性最好，约小于0.5吋，小于0.2吋则更好。

虽然任何特定的密封剂的工作温度范围取决于预料的用途的若干因素，但本密封剂组合物最好具有约-40℃至约125℃的工作温度范围。在较低的温度下，例如从约-20℃至约+80℃，本组合物最好特别软、发粘并有韧性。在较高的温度下，例如在约125℃至约150℃时，本组合物呈流动性，同时实际上的旧抗塌落和抗渗出，因此使这种材料在把密封剂装入接插件的过程中易于处理。

在约从-40℃至约+80℃的温度下，本组合物最好呈现至少约100~150%的逾限弹性，甚至达200~300%更好。这里的逾限弹性是指组合物在受到指定的伸长之后仍能回复原状的能力。在组合物显现的高逾限弹性为密材剂提供一种非常有利的“自修理”性能。就是说，本密封剂按照例如电线插入密封剂体所加的应力而发生变形。电线拔出，从而随之而来的应力消失后，本组合物异乎寻常的逾限弹性使

密封剂体回复原状，从而实际上填充电线拔出而造成的空隙。本密封剂的自修理性能是本发明的一个重要方面。另一个重要的方面是自修理同时显现自痊愈能力。另外，本发明的密封剂能维持它电线的粘结，而当电线变曲时亦随之运动，从而从功能上保持了密封的完整性。

对于从-40℃左右至+80℃左右的温度，本组合物具有从约2克至约12克的粘结强度，甚至更好的从约5克至约12克。申请人发现，本密封剂组合物的粘结强度与该组合物提供密封电气接插件的能力有关而高粘结强度组合物的使用一般会产生高质量的电绝缘连接。这里所用“粘结强度”一词是指在标准重力条件下，把线径为18 1/2的聚氯乙烯(PVC)绝缘电线从装在标准桶形端接块内的密封剂体中抽出而测出的重力克数。粘结强度的测量最好是把线规为1/4的聚氯乙烯绝缘电线插入装密封剂的满桶形端接块内并测量从其中抽出所需之力的大小。这里所用“标准桶形端接块”一词是指基本上呈圆柱形的接线器外壳，其高约11毫米，向径约14毫米，空体积约1.6毫升，圆形插孔内侧直径约5毫米。

本组合物有效地密封电气接插件的优异能力至少部分地归功于这里所公开的组合物的高的逾限弹性与高的粘结强度的结合。本组合物的高浸润性、适应性和逾限弹性尤其使得该材料能强有力地吸住像电线一类插入其中的物体。这一特点加上本组合物绝缘电阻高和这种对物体粘结的强烈趋势造成了电气接插件对周围环境的有效而长寿的绝缘。

本组合物还具有高的内聚强度。为方便和直观起见，在这里内聚强度是通过测定把18 1/2号聚氯乙烯绝缘钢电线从装在标准桶形端接器内的密封剂体中拔出时从标准桶形端接器中拔出的密封剂重量克数来测量的。内聚强度的测量最好用把这种聚氯乙烯绝缘线插入装有密封剂的标准桶形端接器1/4英寸，再将电线拔出，测量从桶形端接器

拔出的密封剂的量的方法来做。因此，这里所用的内聚强度是像修理或更换电气接插件时一般出现的情况一样，指当18 1 / 2号聚氯乙烯电线拔出时，桶形端接器内的密封剂维持一个整体的趋势。对于从-40 °C左右到+80 °C左右的温度而言，本组合物内聚强度用拔出的密封剂量测量，不大于0.2克左右，最好不大于0.04克。

本发明某些实施方案的另一个重要方面，是密封剂组合物既有高的粘结强度，又有高的内聚强度。本领域专业人员一般都会明白，在这两种特性中，只具有一种而不具有另一种的密封剂，是不能完全满足本发明的目标的。例如，在电气接插件中使用粘结强度高但内聚强度低的密封剂，在修理或更换接插件时就会把大量密封剂从接插件拔出。另一方面，在电气接插件使用内聚强度高但粘结强度低的密封剂时，形成的电气连接密封的质量就很差。因此，本密封剂组合物最好在-40 °C左右至+80 °C左右的温度下具有约2克至约12克的粘结强度和按拔出重量法测量约0克至约0.2克的内聚强度。在约-30 °C至约+60 °C的温度下，本组合物具有5克至约12克的粘结强度和0克到0.02克的内聚强度则更好。

虽然申请人并不愿意一定束缚于或限制于任何一种特定的理论，相信推荐的组合物显示有利性能的上述组合，至少部分地是由于本组合物的各组份之间的物理和化学关系。尤其是按本发明把弹性热塑聚合物和补充剂结合相信有助于该组合物产生有利的性能。例如，按推荐的实施方案，二段和三段弹性热塑聚合物的混合估计包含相互穿透的聚合物网络( IPN)。相信这种聚合物网络的存在，特别是可选的无机胶化剂的存在，使本复合物的补充剂部分保持在高度稳定分散、胶体、凝胶化和/或网络(网状的)或处于熔化状态，这种强烈地抑制补充剂的挤出或渗出。另外，这种结构相信有助于本组合物具有高的内聚强度。

在本发明的某些实施方案中，它的补充剂本身也可以包含聚合物组分，正如后面还要更详细地说明的。在这种实施方案中，预期补充剂加入本发明交互穿透的聚合物网络之中，从而进一步提高本组合物的粘结强度以及防渗出性。

正如本领域技术人员注意到的，相互穿透的聚合物网络( IPNS)是特殊类别的聚合物分子混合物，其中两种或更多种聚合物存在于高度网络化的结构中。在这里的用的“相互穿透的聚合物网络”一词是指真的相互穿透聚合物网络、表观的相互穿透聚合物网络、半相互穿透聚合物网络和它们的混合物或组合。这里所用“真相互穿透聚合物网络”一词是指这类聚合物网络，其中两种或多种聚合物系统在它们自己的范围内交联，而且不互相交联。在真的IPN中，独特的聚合物系统形成相互穿插的交联网范围。这里所用的半相互穿透聚合物网络是指一种聚合物系统存在于不交联状态，但与另一已交联的聚合物系统互相穿透并具有自己的范畴的聚合物网络。

这里所用的“物理的相互穿透聚合物网络”物理IPN一词是指连续相互穿透相，其中任何聚合物均不化学交联，但尽管如此，由于聚合物物理交联而呈稳定状态，它可由例如苯乙烯—乙烯—丁烯—苯乙烯分段共聚物组成。正如后面会更详细介绍的，相信本发明推荐的聚合物复合材料由聚合物网络结构组成，具有物理相互穿透聚合物网络的特性。另外，推荐的聚合物复合材料的性能可以用无机网络形成剂，诸如“烟状”二氧化硅，而无定形二氧化硅，其粒经用表面积定义约为100至300米<sup>2</sup>/克。

本发明推荐的相互穿透聚合物网络可以利用名种技术形成，所有这些技术均属本发明的范围。

造成本组合物具有所观察到的性能的机理还不能完全用现有技术来解释，但相信本发明推荐的实施方案包含处于热力学上可逆的聚合

胶态的组合物。尤其是本组合物显示出与热力学可逆聚合物胶有关的特性。例如，可逆聚合物凝胶在某些条件下是弹性的和不流动的，但当形体状态改变，例如通过升温时，会变成类似于液体的可流动状态。这样，相信本复合物，特别是当组分处于下面介绍的推荐的范围内时，是以可逆聚合胶体的形成存在的，其中补充剂的胶体分散或以液体溶液的形式存在于聚合物复合材料之中，后者实际上，亦即功能上包含了交联的弹性体或其他聚合物。

### 1. 弹性热塑聚合物

这里所用的“有机热塑弹性体”是指在第一组温度条件下具有或可以塑化而具有弹性，而在第二组温度条件下呈流动性的有机聚合物。一般说来，本弹塑性聚合物最好在从约-40℃到至少+150℃温度下显弹性，而该聚合物在从约+150℃到至少+200℃的温度下在其纯净未化合的状态下变成流动性，但仍是热稳定的。在常温下本聚合物复合材料所用的热塑弹性体最好刚硬得是以保持其原形和尺寸，但又有足够的弹性使其被拉伸后能复原。这里所用的“有机聚合物”一词是指以至少一部分聚合物的骨干为碳原子的聚合物材料。

根据特别推荐的实施方案，弹性热塑聚合物包括第一种聚合物和第二种聚合物复合材料。虽然所有这类复合材料预期都适用于本发明，但发现由嵌段共聚物组成的物理混合物特别有用而值得推荐。本组合物包含由嵌段共聚物组成的物理互相穿透聚合物网络形式的弹性热塑聚合物复合材料则更好，而由二段和三段共聚物构成则还要好。

预期在本发明范围内，第一种聚合物和第二种聚合物的相对配比可以在很宽范围内变化。这种变化取决于，例如使用本密封剂组合物的接插件的特定类型和接插件预期的工作环境。但是一般说来，申请人发现，本发明的弹性热塑聚合物最好是物理互穿透聚合物网络，而由占重量大部分的第一聚合物和占重量小部分的第二聚合物组成的

互穿透聚合物网络则更佳。第二种聚合物对第一种聚合的重量比最好小于约1:5，不大于1:10则更好。申请人还发现，本聚合物复合材料由至少0.4%重量第二种聚合物组成是非常值的推荐的。因此，本发明的聚合物复合材料的第二种聚合物对第一种聚合物的重量比率最好不低于1:20左右。申请人不打算限制于任何一种特定的理论，含有小于上述聚合物比率的组合物相信不具备本发明所表现的要求的和有利的性能。例如，在一些实施方案中已发现，当第二种聚合物的上述低限得不到满足时，密封剂组合物在正常工作条件下保持在接插件内的能力会变差。

许多种呈弹性的嵌段共聚物是已知的，很容易获得并处于本发明宽阔的范围之内。本聚合物复合材料所用的嵌段共聚物最好至少含有一个弹性段和一个非弹性段。这样的嵌段共聚物一般被称为A-B型二段共聚物，其中A代表非弹性聚合物的段，而B代表与其连接的弹性聚合物段。这里所用的弹性聚合物的段是指在室温下可以被拉长至少原长度的两倍，而拉长又除去应力后能在短时间由大致恢复其原来的长度。与此形成对比，按本发明的非弹性段不显示这种特性。

在嵌段共聚物的弹性B段最好选自非芳族聚烯烃、聚酯、聚醚以及其化合物，采用非芳族聚烯烃尤佳。特别推荐由共轭二烯族，例如丁二烯、异戊间二烯及其部分或完全氢化物形成的二烯烃，由丙烯、乙烯、丁烯及其化合物形成的二烯烃。预期具有各种各样化学组分的嵌段共聚物都适用于本发明，因为据信弹塑性并不取决于任何一种特定的化学组份，而取决于每个聚合物段的聚合结构。因此一般说来，具有线性、根状或树枝状结构的嵌段共聚物均在本发明的范围之内。

非弹性的A段最好选自由聚(链烯基砜)、聚氨酯及其化合物一类，聚(链烯基砜)尤佳。非弹性的A段可含均聚物或共聚物，但最好是用链烯基砜制成的均聚物，诸如苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基二

甲苯、甲基乙烯基二甲苯、异丙基苯乙烯、乙烯基蔡等，单链环基单环砷，诸如苯乙烯尤佳。

特别值得推荐的嵌段共聚物是二段和三段共聚物。二段共聚物具有A-B的一段结构，每个B段配一个A段，而三段共聚物一般结构为A-B-A，该类共聚物主要含有A段，B段的两端各一个。特别推荐的是每个A段都是“硬的”结晶质、本结晶质或玻璃质聚合物末端段例如聚苯乙烯，而B段是“软的”弹性聚合物中间段，最好由非芳族聚烯烃，诸如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯和/或其化合物。这种二段和三段共聚物的非芳族聚烯烃段一般都与“硬的”“末端段相容，并形成一种由玻璃质末端段与柔软的中间段链相连的区域组成的显微二相无定形物。这种二段和三段共聚物的物理弹性网络结构是可逆的，把该种聚合物加热至末端段玻璃软化温度以上时结构会临时破坏，而温度降低时恢复。

这里所介绍的三段共聚物可以按许多人们熟知的技术，包括 Haefele 的美国专利No. 3485781提出的方法制备，该专利在此结合作为参考。

预期本发明的弹性热塑聚合物还可以包括热塑聚氨酯弹性体和热塑聚酯/聚醚弹性体。通常，聚氨酯是从异氰酸盐的化学反应得到的加聚物。一般用来形成聚氨酯的异氰酸盐是甲苯二异氰酸盐、二苯基甲烷二异氰酸盐、异佛尔酮二异氰酸盐和聚二异氰酸盐(PMDI)、苯胺和甲醛缩合而衍生的聚合物。聚氨酯和聚酯/聚醚是交替段共聚物，其中“硬的”，高度极性的或结晶物质的段与“软的”无定形物质，诸如聚醚相链接，后者在常温下类似橡胶。

本组合物最好含有一小部分重量的有机热塑弹性体。本发明的密封剂最好含有20%以下甚至最好在10%以下重量的有机热塑弹性体。

## 2. 补充剂

申请人发现，本发明的补充剂在很大程度上赋与密封剂组合物及其制备方法优异的性能。补充剂包含第一种补充剂和第二种补充剂的组合，并对本组合物令人惊奇和出人意料的流变性能起作用。

为方便起见而不是限制，本发明的补充剂一般可分成第一种和第二种补充剂。当聚合物对补充剂的吸引力很强时，补充剂与热塑弹性体高度配伍并对其有高的溶解本领时，它可称为第二种补充剂。聚合物对补充剂吸引力比较弱时，该补充剂属于第一种补充剂。第一种补充剂在各聚合物链之间起隔离基作用，但按以前的工艺，一般不能只用第二种补充剂，因为配伍性差。这种缺少配伍性在以前的材料中往往表现为在较高或循环变化的温度和／或应力下补充剂从组合物中渗出或吐出的趋势。

在本组合物中，补充剂渗出或吐出的趋势大大减弱或受消除了。申请人相信，这个优点至少部分地是由本发明推荐的聚合物复合材料的互穿透聚合物网络型结构提供的。除了弹性热塑聚合物提供的优点外，本组合物还得益于采用了推荐的第二种补充剂。申请人尤其发现，第二种补充剂最好是潜在溶解本领高的补充剂。在本组合物中加入潜在溶解本领高的补充剂，提供了随第一种补充剂而来的优越性能，却避免了在以前的组合物中使用这种补充剂一般遇到的缺点。申请人尤其发现，，潜在溶解本领高的补充剂的高温溶解本领往往能减轻其他第一种补充剂带来的渗出和吐出趋向。另外，较高的高温溶解度据信还可提高较高温度下组合物的流动性，并加强酸状网络结构的形成。另一方面，在较低温度下缺少溶解性可使补充剂材料保持在胶状基质之中，而不会降低密封剂的弹性。另外，潜在溶解本领低的补充剂的好处还在于它倾向于降低组合物在使用条件下的刚度而提高其柔性。此外，组合物中潜在溶解本领低的补充剂的存在有助于加强推荐的组合物浸润接插件的部件并与之亲合的能力，从而提供优异的密封剂

性能。

一般说来，本发明的补充剂起一方面或多方面的作用，而且只要满足这里说明的要求，许多现有的补充剂均可利用。例如，特定的补充剂可选来提高或降低本发明热塑弹性体的工作度、柔性和／或膨胀性，依特定的用途而定。行家都知道，补充剂一般却是低沸点、化学及热学稳定的有机液体，低熔点固体或半固体。

补充剂在组合物中最好的大的重量比存在，以降低该组合物的总成本又不会对其良好性能产生不利影响。按照这里提供的指导原则，预期在行的人都有能力为任何一种特定的用途选择必要的补充剂而不必进行多余的试验。

本发明一个重要的方面在于补充剂使热塑弹性体和／或无机交联聚合物流态化、溶化、胶化和／或熔化的能力。在这方面，相信本发明的补充剂是通过本组合物的外塑化作用而达到要求的结果的。就是说，相信本补充剂首先与上述聚合物复合材料的组份发生物理而不是化学作用，减小密封剂组合物中聚合物链之间的相吸吸引力。因此，本发明的组合物可包括若干程度的内塑化作用，例如补充剂与聚合物混合物的共聚作用，相信这不是必要的和本发明的操作所要求的。因此，本发明的补充剂最好有助于改善本组合物的加工性能，以加强该组合物的柔性、延伸率和韧性，而又不与之发生化学反应。一般说来，本补充剂最好是较粘的材料，其浇注点约为0℃或更低，-30℃到0℃更佳。

按本发明，预期许多已知的和商售的材料可用作第一种和第二种补充剂。特定的第一种和第二种补充剂可根据诸如使用条件、费用和组合物中的其他组份等因素选择。预期参照这里提供的信息，在行的人都能为任何一种特定的用途选择适当的第一种和第二种补充剂。对于弹性热塑聚合物是由二段和三段共聚物组成的组合物来说，第二种

补充剂最好从环烷油、白油、萜烯烃一类中选择，而第一种补充剂从聚丁二烯、聚丁烯、烃树脂、无规聚丙烯、支型聚乙烯和低分子量苯乙烯聚合物中选择。只要满足上述要求本发明的补充剂可以是许多种特定的补充剂或其多种配合。

本发明的补充剂最好选自下面一种或多种：脂族烃，诸如脂族矿物油、芳族烃，诸如芳族矿物油；C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>非芳族聚烯烃，诸如聚丁烯；酯类化合物，诸如单体酞酸酯、二元酸酯、苯偏二酸盐、磷酸酯和聚酯；乙二醇苯酸盐；柠檬酸盐；异苯二酸盐；氯化烃；癸二酸盐以及它们的混合物和化合物。

申请人发现，当第一种补充剂由C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>聚烯烃和聚丁烯组成，而前者占大部分时可获得具有非常推荐的性能的组合物，C<sub>4</sub>聚烯烃和聚丁二烯烃较佳，聚异丙烯更佳。申请人发现，第一种补充剂由这类聚烯烃组成，特别是第一种补充剂由至少约90%重量的低分子量高石蜡的聚丁烯和聚异丁烯组成，可以提高密封剂的粘结性能，从而有助于提高本组合物对电接点进行密封，防止腐蚀性环境作用的能力。这类材料，在Amoco化学公司以INDOPOL H-100的商标出售，而Exxon公司以VISTANEXLM-MS的商标出售。对于聚丁烯和聚异丁烯补充剂，这里所用的低分子量是指粘度平均分子量(Staudiger法)约为8700至11700的一类材料。分子量约为8700至10000对于要求粘结强度大的应用来说特别值得推荐。C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>聚烯烃最好具有约32°F或更低的浇注点，5°F至32°F更佳。这种聚丁烯补充剂，Amoco公司以INDOPOL H-100的商标出售。

根据本发明推荐的实施方案，第二种补充剂由矿物油组成。我们不打算受任何一种特定的理论约束，相信矿物油作为第二种补充剂的存在有助于该组合物的浸润能力。本发明的矿物油最好是100°F下SUS值约为300至600，25°C下的比重约为0.85至0.89，浇注点约为

-25°C至0°C粘度较高的矿物油。推荐的这种材料，在Witco公司的子公司Sonneborn公司以KAYDOL的牌号出售。新泽西州林图斯特市的Malcolm Nicol & Co. Inc公司以BRITOL SST的商标出售的矿物油也是一种推荐，用于本发明补充剂的矿物油。

申请人发现，补充剂由第二种补充剂和第一种补充剂的混合物组成（最好占大部分）时可制得具有非常推荐的性能的组合物，尤其是这样一种混合物，其中第二种补充剂为脂族烃而第一种补充剂为C<sub>4</sub>聚烯烃，烃最好是矿物油，C<sub>4</sub>聚烯烃最好是聚异丁烯。申请人发现，补充剂由这样的混合物组成，尤其是补充剂至少85%重量由这样的混合物组成，就能制出对与本组合物接触的物体具有优异浸润能力、具有优异的粘结强度和优异的内聚强度的热塑弹性体。我们不准备受任何一种特定的理论约束，相信补充剂混合物中第二种补充剂矿物油的存在有助于提高组合物的浸注能力，而第一种补充剂聚异丁烯有助于提高粘结强度和内聚强度。补充剂最好具有约20:80至70:80的第一种：第二种聚烯烃重量比，约40:60至60:40更佳。对于第一种补充剂为潜在溶解本领低的补充剂，而第二补充剂为潜在溶解本领高的补充剂来说，这样的比例也是值得推荐的。按照本发明推荐的实施方案，补充剂由约45%重量的矿物油和约45%重量的聚异丁烯组成。

预期所用的补充剂的量可以在很宽的范围内变化，取决于组合物的预期用途、弹性热塑材料的性能等一类因素。但是本组合物的一个重要的优点是该组合物中可以掺入非常大量的补充剂而不会对其有利性能产生不利影响。因此，组合物的补充剂对聚合物复合材料的重量比最好为约99.5:0.5至85:15，约93:7至约88:12更佳。为了确定这一比率，复合材料重量是二段和三段有机热塑弹性聚合物一起的重量。

### 3. 其他组分

预期本密封剂组合物可以加入能为密封剂组合物提供其他希望的

性能，但又不降低上述有利性能的其他组分。

预料腐蚀抑制剂，最好是少量地加入本密封剂组合物中，以提高连接的整体性。这样的抑制剂类型、级别和来源都很多，所有这样的抑制剂均在本发明的范围之内。高分子量的合成磺酸钡是一种腐蚀抑制剂，康涅狄格州罗瓦克的R. T. Vanderbilt公司以NA-SUL BSN的商品名称出售。化学吸附组份，特别是苯并三唑在PMC Inc. 公司以COBRAFEC 99的牌号出售，可少量地掺入本组合物中。

抗氧化剂和热稳定剂也可以少量地加入本密封剂组合物。推荐的抗氧化剂／热稳定剂是羟基氢化肉桂酸盐为主的化合物，在纽约州哈森的Ciba-Geigy Corporation公司以IRGANOX的牌号出售，在该公司的技术公报(Ciba-Geigy Bulletin)“IRGANOX 1010，抗氧化剂和热稳定剂(1990)一文有所介绍。最好用IRGANOX 1010和IRGANOX 1035的混合物。另一种抗氧化剂在新泽西州维恩的美国氨基氯公司(American Cyanamid Company)以“CYANOX”的牌号出售。特别值是推荐的CYANOX化合物是CYANOX1790和CYANOX LTDP.

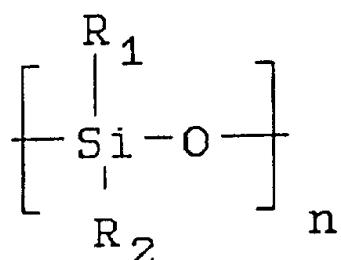
本组合物还可以含有光和热的稳定组分，最好少量。一种这类稳定剂在美国氨基氯公司以“CYASORB”的牌号出售。特别推荐的CYASORB材料是CYASORB UV3346。

本组合物还可以含有少量的杀菌剂和／或抗微生物剂。这样的材料在麻省丹佛的Morton国际特种化学品集团公司以“VINYZENE”的牌号出售，在Calgon公司以METASOL TX-100的牌号出售。在本发明的某些推荐的实施方案中，密封剂组合物中还可加入稠化剂，例如二氧化硅，最好烟雾化二氧化硅。二氧化硅还可以用作温度稳定剂。这样的材料在Cabot公司以“CAB-O-SIL”的牌号出售，它是一种进行完全疏水化表面处理的无定形二氧化硅，例如CAB-O-SIL TS-610和CAB-O-SIL TS-530，在Degussa公司以“AEROSIL R-974”的牌号出售。亲水

无定形二氧化硅在Cabot公司以CAB-O-SIL M-5的牌号和售，而在Degussa公司以AEROSIL 200的牌号出售。在本组合物中加主少量最好不超过约8%重量的二氧化硅往往能有利地控制密封剂的流变性，从而提高其内聚强度。

本组合物可以有选择地加入由交联聚合物组成的聚合物复合材料，最好是无机交联聚合物，硅基交联聚合物更佳。这里所用的无机聚合物一词，是指无机元素至少形成聚合物链骨干的一部分。在本发明推荐的硅基聚合物方面，硅原子有助于聚合物的化学隋性和环境亲和性，它或者单独存在于基干中，或与氧、碳、氮原子一齐存在于基干中。这样，这里所用的硅基聚合物是指范围很宽的含硅聚合物，包括聚硅烷、聚硅氧烷、聚硅烷烯、聚硅芳烯，其中推荐聚硅氧烷。硅氧烷聚合物一般补充称为硅聚合物，本文会常常这样称谓。

本发明的硅氧烷型聚合物最好具有下述的一般结构，例如可由三聚物或四聚物的开环聚合法制得：



其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>是相同的或不同的，是H, OH, 烷基、链烯基、芳基或芳基一烷基，而n是聚合度。

本发明推荐的硅基聚合物至少是部分交链的。交联硅基聚合物及其先体现成的种类很多，所有这类聚合物都在本发明的范围之内。例如，交联硅基聚合物可通过会以官能团终止的硅氧烷聚合物链与多官能团端链剂反应而制得。本发明的交联聚合物最好大部分由氢化物一和乙烯基官能化的硅聚合物之间通过白金触媒而形成的交聚硅聚合物。

对于含有交联无机硅基聚合物的组合物，最好是在有本发明的热

塑弹性体存在的情况交联的硅基聚合物。这里所用的“在另一聚合物存在的情况下交联的聚合物”一术语，是指当反应进行时反应物与其他聚合或其先体紧密混合的情况下进行的化学交联反应。交联反应过程中这样的紧混合最好能形成互穿透聚合物网络。

按照某些实施方案，本组合物最好含少量重量的无机交联聚合物。本发明的密封剂最好包含约小于35%重量，最好小于25%重量的无机交联聚合物。有机热塑弹性体和无机交联聚合物合在一起可占成份重量的20%以下，最好在15%重量以下，这样的实施方案不仅从经济的观点有利，而且具有出人意料的有益的结果。

形成本发明的聚合物复合材料的推荐的形成方法的细节在后面还有更充分的说明。

### I. 接插件

预料组合物的良好性能对于多种多样的电气接插件都是有利的，而所有含本组合物的所有类别的电气接插件都在本发明的范围之内。此外，本发明还提供能消除或大大减小密封剂组合物从接插件逸出或渗出的趋势。按这样的实施方案的接插件可适用各种各样的密封剂组合物，包括以前公开的和本发明公开的密封剂组合物。

本发明提供防潮、耐温和抗噪声的电气接插件，用来密封地连接其中的传输介质。本发明推荐的接插件包括接插件体和密封剂组合物，其中接插件体有若干端接装置用来接纳适当地插入接插件体内的传输介质并与之电气连接，而密封剂组合物沿接插件体的端接装置或其附近布置。为了最大限度地加强接插件的密封能力，接插件体最好是实际上封闭的壳体或容器，容器最好填满密封剂组合物。在这样的实施方案中，容器包括入口装置，使传输介质可以进入接插件体之中，以便与端接装置和密封剂组合物接触。入口装置最好含有具有入开口的容器。

本领域技术人员都知道，容器内所含的许多种以前的密封剂组合物在某些条件下都有从入口装置迁移或渗出接插件体的趋势。本发明的密封剂组合物具有这样的性能和特性，足以大大减少或消除这种迁移趋势，但本接插件最好包括实际上盖着该入口孔的刮擦装置，它允许传输装置从接插件中抽出，而把密封剂保持在外壳内。按本发明装上刮擦装置有利地帮助修理和更换电气接头。尤其是刮擦装置能让传输装置进出，而同时大大减少密封剂组合物甚至流动性和迁移性较大的组合物从接插件迁移出。

本发明的刮擦装置最好由粘结在接插件体上的弹性薄膜并盖着入口孔。这样的弹性膜最子还包括一个入口孔让传输装置进入接插件体，其中的弹性膜入口孔两边刃之间的直径小于，最好大大小于该传输介质的横截面。这样，这样的开孔的边刃在传输介质从接插件体中抽出时就能像维修时经常要求的那样，提供把密封剂从传输介质外表面刮下来的装置。刮擦装置入口孔的最小直径，最好至少为传输介质最小截面直径的0.2倍左右，为接插件体入口孔最小直径的0.1倍更佳。

按照本发明推荐的实施方案，所用的弹性膜应提供足够的柔性，让传输介质很容易插入和从接插件体拔出而同时又具有足够的刚性，以克服密封剂组合物和传输介质之间的粘结力，从而与拔出过程中从传输介质上把密封剂组合物刮下来。预计各种厚度和尺寸的各种各样的材料都适用于本发明，但推荐采用厚度约为1毫米至约5毫米的聚氨酯薄膜。

另外，预料刮擦装置入口孔的特定形状或结构会随着所用密封剂的类型和特定应用而变化。例如，入口孔可以就是弹性膜上的一条缝，星形孔或圆形、方形或三角形孔。这些或其他入口孔都在本发明的范围之内。

#### A. 第一实施方案

现参照图1至图11介绍本发明第一个推荐的实施方案。这些图显示的一般类型的插件在LUCE的美国专利No. 4705340和No. 5006077中均有叙述。这两个专利均转让给本发明的受让人，在这里列出作参考。

现参照图1，图中画出的端接块100有许多个用绝缘隔开的圆筒形旋转线端子10。端子壳10罩着一个端子，后者在图2和图3中整体用10A表示。顶部基本上用配对的可施转的帽50封闭，而底部是端接块92的端子底94。端子10A基本上呈园柱形，有一个上端绝缘隔离部分8和一个下端绝缘隔离部分6。工作时，端子实际上完全为密封剂，最好是本发明的密封剂组合物填充。端子部分最好用具有良好导电性能的金属冲压而成。要求良好的导电性是因为传输介质，最好是两根载有信号的电线90端接在端子上，信号是通过端子传输的。

现参照图7，说明一种推荐的端子成形方法。端子由坯料2冲压而成，有两个顶导向面34和40、前向面44、前向面上的导角45、底面口和凹槽面48。坯料2包括导角45内一个小的内线孔18A，开孔18A过渡到以两冲剪出的面21A为界的较小的内导线接纳槽20A。坯料2还包括一个粗的导线接纳孔12A，后者过渡到由冲切面15A为界的粗的内导线接纳槽14A。应变释放槽16A处于粗线孔12A和粗线槽14A的上面和下面。坯料2包括外细线接纳孔18B，过渡到以冲切面21B为界外细线接纳孔20B以及孔18B和槽20B之上和之下的应力释放槽22B。坯料2包括外粗细接纳孔12B，过渡到由冲剪面15B为界的外粗线接纳槽14B。应力释放槽16B位于孔12B和槽14B之上和之下。

端子10A是由图7的冲压出来的坯料滚压成的园柱形，园柱体如图5所示由螺旋形双层壁组成。正如图5和图7清楚显示的，螺旋是从标有18A的一端开始卷起的。然后螺旋绕标18A的一端顺时针方向滚压，直至外细线接纳孔18B与内细线接纳孔与内细线接纳孔18A重叠，再继续卷，直至外粗线接纳孔12B与内粗线接纳孔12A重叠为止。这样重叠

后，外粗线应力释放槽16B亦与粗应力释放槽16A重叠。完全滚压好时如图2清楚显示的，端子是一个圆柱体，有内、外两壁，为冲压金属厚度的两倍，粗线和细线接纳孔12和18处于直径相对的位置上。这样，端子10A包括分别由内细线和外细线孔18A和18B构成的第一入口装置和分别由粗线内外孔12A和12B构成的第二入口装置。坯料2还包括下部绝缘隔离槽24和端柱帽带留槽86A和86B。

现在参照图8~11，端接器10包括一个端柱帽50，后者与端子10A共同起作用并实际上将端接器10的顶端封住。端柱帽50由介电材料模压而成，它包括一层外壁68和内壁66，彼此由顶壁58相连。这样，内壁和外壁66，68便在它们之间围成一个内环形通道62。如图11所示，端柱帽50还包括具有64A和64B两面的旋转突缘64，扣紧锁块56和细线接纳通道18。如图8所示，端柱帽50包括六角螺帽部分60、连续性测试孔52和电线入口孔54。在一般的结构中，六角螺帽部分60的升起的、使端柱10A能多容纳一些密封剂材料，以改善总体连接质量。进线孔54包括粗线进线孔部分54A和细线进线孔54B部分，这两部分是由表面76围出的截头园锥形过渡部分相连。

现参见图11，可以看出，端柱帽50的内园壁66的外园壁68围出一个内通道52，其尺寸确定得它们在端子10A顶部能被滑动地接纳。就是说，内壁66的外径小于端子10A的内径，而外壁68的内径则大于端子10A的外径。当端子10A上面接受端柱帽50时，端柱帽50上的电线接纳孔54对准端子10A的粗线接纳孔12，而与细线接纳孔18相对。顺时针将端柱帽转1/4圈，端柱帽50上的电线接纳孔54便对准粗线接纳槽14，而沿直径相对的是细线接纳槽20。完全装配好之后，电线接纳孔12和18以及端柱帽50内的孔54分别地也共同地构成端接器体的入口孔。

虽然端柱帽50和端子10A是可以互相旋转的，但端柱帽50可以旋转的角度是固定的，因为正如图5和6最清楚地显示的，端子上有旋转

上动块32A和32B，而端柱帽本身，则如图11所示有旋转上动突缘64，后者有64A和64B两面。当端柱帽50从上面拧入端子10A，使得端柱帽50的进线孔54对准进线孔12和18时，突缘64的64B面便顶住端子10A的32B面，而当端柱帽旋转时，突缘64的64A面会顶住端子10A的32A面，使之不能继续旋转。于是，旋转角等于表面32A与32B之间表面34的夹角减去突缘64的表面64A与64B之间的夹角，它就是把细线或粗线端接入绝缘上部8所需的角度。

若要端接细电线，则将细电线放入孔54，穿过54A、54B和54C三段，穿过粗线接纳孔12，再穿过细线接纳孔18，进入通道18。当端柱帽与端子相对旋转时，通道带着电线，通道18的侧壁就会迫使导线进入细线接纳槽20，使得细线在三个点上与剪切面21A和21B发生电的和机械的接触，因为内槽20A的宽度略小于细电线导体的直径。细电线也转入槽14，槽14把细电线的绝缘层卡住，槽14起应力释放作用。与此相反，当粗电线放入孔54时，粗线穿过粗线接纳孔12，但被挡住不能进入54B段，而停留在54C段，顶住截头圆锥面16。当端柱帽与端子发生相对旋转时，粗线放入孔54内，被迫进入粗线接纳槽14，使粗线在三个点上与剪切面15A和15B发生电的和机械的接触，因为至少内槽14A的宽度略小于粗电线导体的直径。

按照本发明推荐的实施方案，一个或多个入口孔12，18和54是覆盖有弹性薄膜的，膜上有窄缝或开孔。例如，如图8A所示，入口孔54复有弹性薄膜70，膜上开有狭缝71。按照这样的实施方案，刮擦装置是粘贴在端子上的聚氨酯胶带。

另一种连接一对电线的端帽块是由美国专利No. 5006077公开的，在这里列出作为参考并加以利用。一个管形的介电外壳中有一个中心接线端子，后者围成一个环形孔穴，一个静止的管形端子固定在孔穴内，靠近中心接线端子。一个可以旋转的管形端子，放在孔穴内，同

心地围绕着静止的端子而且总是与它电接触的。在外壳上还装有一个有突缘帽的管形作动器，它装得可以在动作位置与非动作位置之间旋转，以旋转可旋转端子。有一对电线接纳孔穿过外壳壁的孔，穿过这两个端子和作动器的孔，并至少进入中心端子孔，在非动作状态下全都排在一条直线上，让电线端插入其中。端接块在穿过外壳壁的孔上最好覆有开有狭缝的弹性薄膜。穿过作动器突缘的探测器孔可以加深，使电线插入时密封剂能进入其中。作动器使可旋转端子旋转时，端孔的槽壁刺入电线的绝缘层并咬住电线的导线。静止端子包括一个接触段，从外壳向外伸出，包括绝缘隔离槽，以便让电线插入其中进行端接，为了把多蕊接线电缆长度固定到含有多个端子块的外壳上，从而确定了电缆装置。这样两个端子件把接线电缆的一个适当的导线接到插入端子块内的一根电线上。第二组电线接纳孔可以用来接纳准备与第一根电线或与接线电缆接线器相连的第二根插入的电线端。

另一种类型的端接块有一个单块端子，带若干连接段，用来连接两根电线，连接段能穿透绝缘层型或将绝缘层挤到一边，因而不必剥除信号电线导线上的绝缘层。一个介质外壳包括一个整体地模压在管形端子接纳罩段内的中心端子，它们都从一个公共的基础段伸出，并形成一个环形空穴，罩段装有穿过侧壁的电线接纳孔并进入空穴，与中心端子在一条直线上，从而使电线端在接线时能够插入。然后将一个桶形端子和与此联系的有突缘帽的管形作动器装配到外壳上，桶形端子包围着空穴中的中心端子，具有把电线绝缘层挤开的开孔接触段，它最初与外壳的电线接纳孔、中心端子在一条直线上，作动器也有异型开孔并部分地沿圆周伸展，亦与外壳、中心端子和端子的电线接纳孔在一条直线上。安装时伸出外壳之上的突缘，可使作动器和端子旋转。作动器突缘的探测器开孔可以是深的，外壳外壁的电线接纳孔可以盖上薄膜。接线时，两根电线的线头均插入各自孔内，穿过开孔

的接触段，直顶到外壳上各自止动面，后者端子壁内、外两个彼此隔开的位置上把电线头夹住，然后使作动器旋转，从而使端子转动，迫使线槽侧棱刺破这两根电线的绝缘层，并使之与其中的导线电连接。

### B. 第二实施方案

上述第一实施方案提供了特别推荐的可以重复使用的电气接插件，预期其他结构的电气接插件也可用于本密封剂组合物。例如第二个实施方案提供了一个单一用途的电气接插件，示于图13~15。这种类型的电气接插件在Freudenberg的美国专利No. 3410950、Koblitz等人的美国专利No. 4714801以及Koblitz等人的美国专利No. 5004869中均有叙述，其中的每一个专利均在此引用，并受让予本发明的受让人。这些接插件在AMP公司的PICABOND的商标出售。

现专门参阅图13~15，接插件由接插件110构成，它有传输介质端接装置116。该接插件包含一个外绝缘膜114、一个开口的U型金属端子116，后者有由端子116伸内表面16A伸出的多个电线接纳突出物118。密封材料112，最好是本发明的密封剂组合物放入接插件体110，在这个特定的实施方案中，它放在端子116上，尤其在突出物118的区域内。接插件110还有一层内绝缘膜层120，它伸展于密封剂112和突出物118上。膜层120最好用热密封在端子116的两侧，从而封住密封剂材料。

利用接插件110时，电流或信号传输介质，如电线122由接插件110的相反的两端插入，并放在突出物118的区域内。如图12和13所示，电线122放在内膜层120顶上。图14显示夹紧后接插件110的横截面，接插件110的夹紧需要在端子116的侧壁116B施加足够的力量，使端子变形形成类似于图14所示的位置，从而把电线122压入突出物118的接纳槽124之内。槽124比电线122内的导线直径窄，使槽124的侧棱刺破导线周围的绝缘层，并与导线建立电连接。为方便起见，产生这种变

形的所需的力在这里称为法向夹紧力。本领域专业人员都会知道，这个力的大小会随着若干因素，包括接插件的设计和尺寸而发生某些变化。接插件110夹紧的过程中，电线122被压入突出物118的接纳槽124之内时会挤破膜层。法向夹紧力所施加的压力结果是本发明的密封剂112发生变形，被压迫穿过膜层120的缺口，包围电线和突出物的连接点，从而将电线和接插件的直接接触区密封起来。

## II、方法

考虑到这里所包含的信息，预期本发明的组合物很容易用已知的技术制造。然而，为了制出很适合用作密封剂的组合物，最好按照这里介绍的方法制备本组合物。

一般说来，本发明的方法包括提供弹性热塑聚合物在补充剂中的溶液、分散体和／或乳浊液的步骤和把该溶液、分散体和乳浊液温度提升到至少聚合物／补充剂混合物的开始胶化的温度，最好至少到聚合物／补充剂混合物的熔化温度的步骤。本领域专业人员都会知道，这里介绍的类型的聚合物／补充剂混合物加热一般会导致混合物流变性的物理变化。我们不打算受任何一种特定的理论束缚，据信本发明的溶液、分散体或乳浊液加热时，会使部分补充剂溶入聚合物中，而一部分聚合物又溶入补充剂之中。在组合物进一步加热会使补充剂和聚合物继续溶解，结果稠度大大提高，本组合物相应地失去流动性。稠度的这种增大和流动性的丧失是随着组合物“胶化”而来的。本领域技术人员都会知道，随着温度由室温升至开始胶化的温度，本发明流动的聚合物／补充剂组合物会先表现为稠度初始的下降，随即如上所述稠度逐步增大。再进上不加热和温度进一步上升，稠度达到一个峰值，此后，本组合物随着胶体变得类似液体而流动性提高。为方便起见，这里所用“胶化温度范围”是指组合物稠度开始上升的温度到稠度峰值结束之间的温度范围。行家都知道测定任何一种特定的聚合

物 / 补充剂组合物胶化起点的技术。例如，胶化起点可以利用胶化板测定，只在其一端加热，从而造成从板一端到另一端的温度梯度。当一种聚合物组合物 / 补充剂组合物浇注在该板上时，在该组合物开始失去其流动性的一点上的板温，在这里称为该组合物的起始胶化温度。组合物重新获得流动性时的温度称为胶化结束点。这些用语最好只是为方便而使用的，并不起限制作用。

任何一种特定的组合物的胶化温度范围是许多变量的函数，包括补充剂和聚合物的类型和数量。但是一般说来，但足够的时间时，本组合物胶化预期会在125°C左右至200°C左右的温度下发生。给本组合物进一步加热时，补充剂会进入聚合物范畴，该组合物变成类似于液体。尤其是超过胶化终点再对本组合物加热足够时间，就会使补充剂的分子完全进入聚合物分子的阵列，补充剂大部分变成聚合物网络整体的一部分。在这样的状态下，我们称该组合物是类似熔化溶液的组合物。按照某些实施方案，胶化完成点是通过监视搅拌机所需的扭矩随时间的变化，找出近似的峰值扭矩和消耗的时间来测定的。

本方法的某些实施方案最好还包括把可交联聚合物并入热塑弹性体 / 补充剂混合物的重要步骤。这样一个并入步骤最好包括把该可交联聚合物的先体并入含该热塑弹性体的液体组合物之中，然后使该聚合物先体在有该热塑弹性体存在的情况下发生交联。把已交联的聚合物先体并入该组合物的步骤预期会发生在上述加热步骤之前、过程中或之后。但是，该聚合物先体，加入混合物最好在有机聚合物 / 补充剂开始胶化之后，达到胶化终点之后更佳，而在有机聚合物 / 补充剂组合物液化之后尤佳。

在热塑弹性体存在的情况下使先体交联的步骤可以用任何一种已知的技术，而所有这样的技术均在本发明的范围之内。对于可交联聚合物由可交联硅基聚合物组成的实施方案，聚合物先体最好由第一种

和第二种官能团化的硅基聚合物组成，其中第一种聚合物是硅氢化物官能化的硅基聚合物，而第二种聚合物是乙烯基官能化的硅基聚合物。一种适用的可交联硅基聚合物是密执安州米芝Dow Corning公司出售的SYLGARD 527。在这样的实施方案中，交联步骤包括在加热过程中把该第一和第二种聚合物先体加入热塑弹性体／补充剂混合物。交联步骤最好还包括在加入该聚合物先体之前之中或之后，在混合物中加入交联触媒剂，最好是白金交联触媒剂。相信这种化学交联会进一步改进密封剂组合物的耐热性。

下列实例只是说明性的，但对本发明不起限制作用。

### III 实例

#### 例一

约92份重量( PbW) 的补充剂、约1份重量的第一种热塑弹性聚合物、约4份重量的第二种热塑弹性聚合物和约5份重量的雾化二氧化硅在常温下加入2立升的重壁玻璃混合粘碎机中。粉碎机装有热源和三浆叶式搅拌推进浆。补充剂是Witco公司出售的KAYDOL油，其运动粘度在40°C下为65~70厘泡，25°C下的比重约为0.87-0.89，按ASTM D97测得浇注点约为-18°C。第一种热塑弹性体为聚(苯乙烯—乙烯—丁烯—苯乙烯)三段式共聚物，在shell发展公司以KRATON G 1651的牌号出售，氯乙烯末段和乙烯及丁烯中心段的比例约为33:67。正如shell公司在技术公报SC102-89中描述的，在有5%浓度KRADOL油存在在300°F的情况下，KRATON G 1651的熔化稠度为42700。第二种热塑弹性体是一种低强度的二段型共聚物，聚(苯乙烯—乙烯—丙烯)，在shell发展公司以KRATON G 1701的牌号出售。如shell发展公司的技术公报SC1102-89介绍的，KRATON G 1701在300°F和KRADOL油5%浓度下熔化稠度为209。雾化二氧化硅是完全疏水化的， $200\text{米}^2/\text{克}$

的无定形二氧化硅在Degussa公司的AEROSIL R-974牌号出售。

用三叶推进器约750转/分不断搅拌下，在约80分钟时间内以750转/分的速度不停地搅拌，将混合物从室温升至约490℃，产生一种较均质胶质的组合物。再继续搅拌80分钟，而混合物的温度由190℃降至160℃左右，将大约25份重量的上述的先体SYCGARD527在2分钟内逐渐地加入玻璃搅拌粉碎机中，将混合物温度保持在160℃下继续搅拌约30分钟。

在室温下冷却24小时，粘碎机中之物可以观察到是半透的、均质的充分分散的热塑胶质密封剂组合物，按下述测试润滑黄油的锥体穿透性用的ASTM D217方法测得，在14°F下稠度约为266单位(0.1毫米)。

ASTM D217是一种标准测度试方法，题为“润滑黄油园锥穿透性标准测试方法”为美国检验与材料协会(ASTM)所采用，并广泛应用于材料工业来测定润滑黄油的稠度。这个方法用来测定25℃(77°F)下密封剂样品的锥体穿透性，把样品转入黄油工作杯或其他适用的容器时只受到最小的干扰。所用的仪器是一个穿透计，用来测定标准锥体穿透入样品的深度(0.1毫米数)。穿透计有一个可调整的平台；用来把锥体在释放之前放在样品表面上适当的位置。所用的标准锥体是用镁制造的，有一个可按装的硬化钢尖，按试验规格，其总重为 $102.5 \pm 0.1$ 克。一定量的密封剂材料和样容器在水浴或空气浴中加热至 $25 \pm 0.5$ ℃。材料样品装入容器并将其装紧以消除气泡。把容器中的样品刮平并放在穿透计的平台上。将仪器加以调整，使锥尖刚好触及样品表面。然后释放锥轴，让其下落 $5.0 \pm 0.1$ 秒。从仪器的指示器上读出穿透量。按此方法，给出的值是每个样品三次穿透试验的平均值。

本例密封剂组合物的物理性能已测出并列于表I。

表1

## 测定的性能

	纯净	半透时
外观		
圆锥穿透值( ASTM D217)		
( 单位0.1毫米)	266	
80°C下24小时渗出量	0	
100°C下24小时渗出量	0	
研磨适配性		
( ASTM D1210) ( NS)	8	
80°C下24小时塌落试验	0.05吋	
100°C下24小时塌落试验	0.3吋	

## 实例2

把90份重量的补充剂INDOPOL H-100(聚异丁烯)装入装有加热源的搅拌容器中。INDOPOL H-100是Amoco公司制造的，在100°F下运动稠度约为196~233厘泡，在60°F下比重为0.88~0.90，用ASTM D97方法测得的浇注点约为20°F。补充剂加热至约75°F，并搅拌15分钟。在搅拌容器中加入0.75份重量的KRATON G 1651(S-EB-S三段)和7.5份重量的KRATON G 1701(S-EP二段)，在约75°F温度下继续搅拌15分钟，以产生一种分离体。然后在混合物中加入约0.5份重量的抗氧化剂和热稳定剂4个甲叉(3,5-二-特-丁基-4-羟基氢肉桂酸盐)·甲烷，Ciba-Geigy公司以IRGANOX 1010的商标出售。

使混合物维持375°F的温度并继续再搅拌120分钟，这时在搅拌容器中加入0.05份重量的腐蚀抑制剂、约0.015份重量的杀菌剂和大

约0.05份重量表面活性剂。腐蚀抑制剂是苯并三唑，PMC公司以COBRA TE C99的商标出售；杀菌剂是2-(4-噻嗪基)苯并咪唑，Calgon公司以METASOL<sup>TM</sup>的商标供应，表面活性剂是专利品氟化酯非离子性表面活性剂，3M公司以FLUORAD FC430的商标供应。混合物要求在约420°F的温度下再连续搅拌120分钟。然后令搅拌容器内之物冷却至室温。

产生出一种纯净的黄色的胶状密封剂，其性能列于表2。

表2

测量的性能	数值
外观	纯净
圆锥穿透性( ASTM D217)	
(单位0.1mm)	300
软化点( °C)	90
熔化流动3秒, 163°C, 磅/吋( 克)	0.8
浇注点( °C)	200
塌落试验, 80°C, 24小时( 吋)	0.4
Brookfield稠度, 204°C( 泊)	35
油保持力, 80°C( %)	100

从本例的结果可看出的，产生出了具有几种希望得到的性能的密封剂。但是，对于某些应用来说，稠度和熔化流动性能比要求的略低一些。

### 例3

除了补充剂由90份重量的KAYDOL( 矿物油)，亦即一对一地用KAYDOL代替例2的INDOPOL H-100组份之外，重复实例2。KAYDOL油可从Sonneborn公司，Witco公司的子公司购得，在40°F下其运动稠度

约为65~70，28°C下的比重约为0.87~0.89，浇注点约-18°F。

此外，本例的最后搅拌步骤只要求混合温度约375°C，而例2要求在混合温度约420°F进行额外搅拌。

产生的纯净的水白色的胶质密封剂，其性能列于表3。

表3

测量的性能	数值
外观	纯净
圆锥穿透性( ASTMD217)	
单位( 0.1mm)	315
软化点( °C)	95
熔化流动3秒，163°C，30磅/吋( 克)	1.8
浇注点( °C)	155
塌落试验，80°C，24小时( 吋)	0.8
Brookfield稠度，204°C( 米)	1
80°C油保持力( %)	100

正如本例的结果中可看到的，产生的密封剂流动性高，尤其是与例2的密封剂相比。但是本例的密封剂显示出的耐塌落性差，是不希望的。

例4

除了补充剂由45份重量左右的KAYDOL油和45份重量左右INDOPOL组成之外，重复例3。

产生本发明的出纯净的接近水白色的均质的高温起作用的胶质密封剂，其性能列于表4。

表4

测量的性能	数值
外观	纯净
圆锥穿透性( ASTMD217)	
单位( 0.1mm)	314
软化点( °C)	106
熔化流动3秒, 163°C, 30磅/吋( 克)	2.3
浇注点( °C)	200
204°C下的Brookfield稠度, ( 泊)	22
塌落试验, 80°C, 24小时( 吋)	0.2
80°C油保持力( %)	100

正如从本例的结果和与例2及3比较中可以看出的，产生了具有意想不到的协合性能的密封剂。尤其是本例的密封剂不仅耐塌落性优于任一前例的密封剂，更令人惊奇的是熔化流动性和软化点性能也优于前例的密封剂。

本例的密封剂在第一个接插个实施方案所述的类型的接插件中试验其操作性能，该种接插件在AMP公司“Quiet Front”的商品名出售。把本例的密封剂注射入30个接插件样品中，试验3该密封剂的电/热/环境绝缘能力。10个样品每个密封的接插件均按Bellcore技术标准TR-NWT-00975，根据3.41，3.42和3.43节进行测试。全部样品均满足规定试验条件的要求。

本例的密封剂还满足Bellcore技术标准3.1节规定的耐绝缘要求。10个用本例密封剂密封的接插件还进行Bellcore参考中3.4.4节规定的程序进行试验，测量应力松弛和应力释放。全部样品均满足该节的要求。这些接插件还通过Bellcore标准所规定的振动、弯曲和兼容性

标准。

### 例5

除了在外加的120分钟在混合物中掺入约3.0份重量的以完全憎水化表面处理过的无定形二氧化硅为主的温度稳定剂之外，重复例4。该二氧化硅是从Degussa公司以Aerosil R-974的商品名购得的。

产生了纯净的均质的可在高温起作用的胶体密封剂，其性能列于表5。

表5

测量的性能	数值
外观	纯净
圆锥穿透性( ASTMD217)	
单位( 0.1 mm)	292
软化点( °C)	95
熔化流动3秒, 163 °C, 30 磅 / 时( 克)	0.7
浇注点( °C)	待定
塌落试验, 80 °C, 24 小时( 时)	0.05
Brookfield稠度, 204 °C( 米)	待定
80 °C油保持力( %)	100

### 例6

测试了例4组合物保护各种不同的电接插件防止水份侵入的能力。试验规程是根据Bellcore标准中规定的浸水试验。现在此处列出作参考。

对第一个上述类型的接插件( AMP 公司以“Quiet Front”的商品名称出售) 进行了试验。对上述第二类接插件( AMP公司以“

“PICABOND”的商品名称出售)也进行了试验。对第三类接插件(AMP公司以“Tel-Splice”的商品名称出售,在AMP的使用手册IS6502上有说明)也进行了试验。对第四类接插件(商品名称为汽车诊断接插件(Automotive Diagnostic Connector),AMP公司另件号116002)也进行了试验。

为了完成试验,制备了一种含有例4的密封剂组合物的电气接插件。含有密封剂组合物的接插件浸入5%NaCl水溶液中6&深。然后给接插件通上48伏直流,电压加在公共的样品导线和浸入浴中的一个铜电极之间。为了把短路电流限制在20毫安,在每个样品上均串入限流电阻。过一个小时、1天和最后过14天时利用250伏直流电压测量各接插件和水之间的绝缘电阻。对于所有的接插件,绝缘失效点标准定为 $1 \times 10^8$ 欧姆最小绝缘电阻(IR)。全部试验过程均在常温实验室条件下进行。下面列出每一种不同的接插件的浸渍试验结果。

#### 含有例4密封剂组合物的诊断接插件的 绝缘电阻测试结果

条件	初值	1小时后	1天后	14天后
试样数	12	12	12	12
最小IR电阻Ω	$2 \times 10^{10}$	$2 \times 10^{10}$	$4 \times 10^{10}$	$4 \times 10^{10}$
最大IR电阻Ω	$3 \times 10^{10}$	$2 \times 10^{10}$	$4 \times 10^{10}$	$2 \times 10^{10}$
平均IR电阻Ω	$2.2 \times 10^{10}$	$2 \times 10^9$	$2 \times 10^{10}$	$2.2 \times 10^{10}$

$<1 \times 10^8 \Omega$  的样留数 0 0 0 0

结果表明，在两周的浸渍试验中，任何圆筒均未出现漏电现象。全部样的绝缘电阻都维持超过 $1 \times 10^8 \Omega$  的绝缘电阻。

含实例4的密封剂组合物  
的诊断接插件绝缘电阻试验结果

条件	初值	1小时后	1天后	14天后
样品数	10	10	10	10
最小IR电阻 $\Omega$	$1 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{10}$	$3 \times 10^{10}$
最大IR电阻 $\Omega$	$2 \times 10^{10} \sim 3 \times 10^{10}$	$2 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{11}$	
平均IR电阻 $\Omega$	$1.8 \times 10^{10}$	$2.3 \times 10^{10}$	$1.9 \times 10^{10}$	$6.0 \times 10^{10}$
$<1 \times 10^8 \Omega$ 的个数	0	0	0	0

Tel-Splice 样品在整个浸渍试验中也维持大于 $1 \times 10^8$  欧姆的绝缘电阻。

含例4密封剂组合物的诊断接插件  
绝缘电阻测试结果

条件	初值	1小时后	1天后	14天后
样品数	10	10	10	10
最小IR电阻Ω	$1 \times 10^9$	$4 \times 10^9$	$4 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{10}$
最大IR电阻Ω	$6 \times 10^9$	$4 \times 10^9$	$6 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{11}$
平均IR电阻Ω	$3.1 \times 10^9$	$7.9 \times 10^9$	$8.8 \times 10^{10}$	$1.6 \times 10^{11}$
< $1 \times 10^8$ Ω 的样品数	0	0	0	0

最初，全部PICABOND接插件的浸渍试验均失败。预计出现这个的原因是例4密封剂的特定弹性。然而，例4经适当改变之后预期本发明范围之内的密封剂是能够产生令人满意的浸渍试验结果的。

### 例7

测试了例4组合物可靠地保护这里第一实施方案所述类型的Quiet Front型接插件免受水份侵入的能力，这种接插件在AMP公司以Quiet Front的商品名称出售。试验规程是以例6所述的浸水试验。

制备了300个含例4密封剂组合物的Quiet Front接插件。如图例4，含密封剂组合物的接插件浸入6吋深的5%NaCl水溶液中。如下面表9所示，即使经过14天浸渍之后，仍有异常大量的回路通过本试验。

### 通过浸渍试验的回路数

时    间	初始	1天后	14天后
--------	----	-----	------

通过试验的样品数 293 280 259

通过试验的样品% 97.6 93.3 86.3

### 例8

按ASTM D4048测试了例4的组合物，以预测它保护电连接免受环境侵蚀的能力。ASTMD4048测量铜带曝露在密封剂中引起的腐蚀。利用ASTM D4048叙述的分类参数，例4的组合物被分类为1B。这个分类结果表明，例4的组合物不会引起腐蚀，只引起铜带略失光泽，因此非常适用于电连接的应用。

### 例9

由约45份重量的KAYDOL油和约45份重量的INDOPOL组成的约90份重量的补充剂，在约室温下加入装有加热源的搅拌容器。补充剂加热至约15°F并搅拌约15分钟。然后把约1.5份重量的KRATON G1701(S-EP二段)加入搅拌容器，在约15°F继续搅拌约15分钟。然后把约0.5份重量的抗氧化剂/热稳定剂(Ciba-Geigy公司以IRGANOX1010的商品名称出售)加入混合物。

混合物维持在约375°F并有搅拌约120分钟，这时把0.05份重量的腐蚀抑制剂、约0.015份重量杀菌剂和约0.05份重量表面活性剂加入搅拌容器。腐蚀抑制剂是PMC公司以COBRATEC99的商品名称出售的苯并三唑，杀菌剂是Calgon公司以METASOL TK-100商标出售的2-(4-噻嗪)苯并咪唑，表面活性剂是3M公司以FLUORAD FC430商标出售的专利产品氯化酯非离子表面活性剂。要求把混合物保持在约375°F的温度下并再继续搅拌120分钟。然后将容器由之物冷却至室温。

产生出一种纯净、黄色胶质密封剂，其性能列于下表10。

表10

测量的性能	数值
外观	纯净
圆锥穿透性( ASTMD217)	
单位( 0.1mm)	365
软化点( °C)	室温下可浇注
熔化流动3秒, 163°C, 30磅/吋( 克)	>3.3
塌落试验, 80°C, 24小时( 吋)	>4.5
80°C油保持力( %)	100

正如可以从本例的结果看到的，当在组合物中只有第一种聚合物(S-EP二段)时，产生出的密封剂组合物一般说来是不能接受的。尤其其抗塌落，熔化流动和软化点性能表明，这样的密封剂不能保持在接插件之内和/或在推荐工作温度范围内不能适当地对电连接进行密封。

例10

除第一种聚合物由1.5份重量的KRATON G 1701和(S-EP二段)以及约0.75份重量的KRATON G 1652(S-EB-S三段)组成之外，重复例9。产生出一种纯净、黄色胶质密封剂，其性能列于下表11。

表11

测量的性能	数值
外观	纯净
圆锥穿透性( ASTMD217)	
单位( 0.1mm)	354
软化点( °C)	室温下可浇注

熔化流动3秒, 163°C, 30磅/吋(克)	>13.3
塌落试验, 80°C, 24小时(吋)	>14.5
80°C油保持力(%)	0

正如从本例的结果可以看出, 甚至当组合物中第一种聚合物由二段和三段的共聚物组分时, 产生的密封剂组合物一般的是不可接受的。抗塌落、抗渗出、熔化流动和软化点性能尤其表明, 这样一种密封剂不能保持在接插件之内和 / 或在上列推荐的温度范围内不能对电连接进行适当的密封。

### 例11

在第一种聚合物(S-EP二段)之外, 组合物中再加入约0.75份重量的第二种聚合物KRATON G 1651(S-EB-S三段), 除此之外重复例9。产生出纯净的胶质密封剂, 其性能列于下表12。

表12

测量的性能	数值
外观	纯净
圆锥穿透性(ASTMD217)	
单位(0.1mm)	305
软化点(°C)	108
熔化流动3秒, 163°C, 30磅/吋(克)	1.1
塌落试验, 80°C, 24小时(吋)	0.1
80°C油保持力(%)	100

正如从本例的结果和与例9和例10的比较中可以看出的, 产生出

的密封剂具有意想不到的和极大改善了的性能。本例的密封剂显示出的抗塌落能力比前两例中任一种都高150倍左右。另外，熔化流动性约为前面例子密封剂的3倍。

### 例12

例4的组合物用在一种制造密封AMP公司以Tel-splice和Quiet Front商品名称出售的电气接插件的方法。以前这些接插件会有黄油型密封剂或根本不用密封剂。

Quiet Front上端子块每块含有6个圆筒，逐个填充例4的组合物并进行密封。填充装置是PAM-Model 500-E热熔挤出枪，装有上述AMP喷咀。枪装入50克左右的密封剂组合物。

利用30磅/吋<sup>2</sup>表压的空气压力，在325°F下，扣扳机每1/4~1/2秒一次地把密封剂射入每个圆筒，直至密封剂从突缘挤出至圆筒的突边为止。填充时突缘处于关闭(已端接)位置。填充口是试验探测口，此时圆筒垂直，试验探测口向上。上下进线口用橡皮填料封闭。让端接块冷却一夜至室温，并测量端接块的重量增大值。测出每个圆筒约1.4克，这与圆筒体积预定的1.4cc基本上是一致的。

例6中介绍的耐绝缘试验，也对已填充的端接块完成了，初始试验时任何一个圆筒均未发生泄漏。

同样的填充装置和填充条件也用于10个Tel-Splice接插件的填充。外壳的顶部件摘除，而底部件用短促的点发进行填充，直至端接部件被复盖为止。然后盖上顶盖部件，把密封剂组合物向前推，使之松弛地填充外壳。填充是通过进线孔注射而完成的，直至外壳填充及目视无气泡为止。

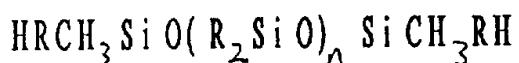
称拼接头的重量求出每个拼接头密封剂组合物的平均重量增加值。求出每个拼接头约0.12克，这与拼接头的预定体积0.12cc基本上是

一致的。

对填充后的拼接头进行了例6的耐绝缘试验，在初始测定中任何一个拼接头均未发生泄漏。

### 例13

在室温下对由有机硅氧烷聚合物基础料、氢硅氧烷共聚物和氯铂酸触媒剂（预先混合在有机硅氢烷聚合物基础料中）组成的三组份系统进行紧密混合，制备出可交联硅聚合物先体。有机硅氧烷聚合物基础料基本上由分子式为 $RV_2SiOR_2$ ， $R_2SiO$ 和 $CH_3R_2SiO_5$ 的个体的共聚物组成，式中R不是甲基就是苯基原子团，Vi是乙烯基原子。氢硅氧烷共聚物的平均总体分子式为：



式中每一个R与上述相同，n的平均值以氢硅氧烷共聚物的稠度在25℃下不大于10000厘泡为条件确定。可交联硅聚合物先体由商品名为SYLGARD 527的产品组成，并按附随产品的说明书制备。这种产品在Nelson的美国专利中有所描述，并可由Dow Corning公司购得。

在室温下把约95份重量的补充剂、约5份重量热塑弹性塑料和约1份重量抗氧化剂加入2立升厚壁玻璃搅拌破碎机。破碎机装有加热源和一个三叶混合螺旋桨。补充剂是聚丁烯油，Amoco公司以INDOPOL H-100的商标出售，100°F下的运动稠度约为196~233厘泡，60°F下比重约为0.88~0.90，按ASTM D97测得浇注点约为20°F。热塑弹性体是聚（氯乙烯-乙烯-丁烯-氯乙烯）三段共聚物，Shell Development公司的KRATON 1651商标出售，氯乙烯端块对乙烯和丁烯中心块之比约33:67。抗氧化剂是4个[甲叉(3,5-二-特-丁基-4-羟

基氢比肉桂酸盐) ] 甲烷, Ciba-Geigy公司以IRGANOX 1010商标出售。

三叶螺旋浆以约150转/分的速度不断的搅拌使混合物温度在80分钟过程中由室温逐渐上升至约230℃, 产生出一种比较均质的胶质成份。搅拌再继续80分钟, 同时温度由230℃左右降至160℃左右。在混合物温度约160℃时, 在2分钟过程中逐渐把10分重量的上述硅聚合物先体加入玻璃搅拌破碎机。混合物温度维持在160℃左右, 搅拌再继续30分钟, 这时把约0.1份重量的腐蚀抑制剂和约0.05份重量的杀菌剂加入混合破碎机。腐蚀抑制剂为苯并三唑, PMC公司以COBRATEC 99的商标出售, 杀菌剂为2-(4-噻唑) 苯并咪唑, Calgon公司以METASOL TK-100的商标出售。在约160℃下再继续搅拌5分钟, 将搅拌破碎机内之物冷却至约室温。

结果产生纯净、均质、充分分散的热塑密封剂胶, 按下述ASTM D217润滑黄油圆锥穿透性试验方法测出稠度为296单位(0.1毫米)。

测量了密封剂的其他物理性能, 并在表13的题为“例13”的一栏中列出。在表13题为“硅密封剂”一栏中还列出了目前商售的广为应用的硅密封剂性能。试验结果的数值表明, 本发明的这种密封剂外观、均质性(粉磨细度) 和蠕变性能均较优越。

表13

测量的性能	例13	数值
外观	纯净	纯净
	半透明	半透明
圆锥穿透性( ASTM D217)		
单位(0.1mm)	296	200-300
170℃下24小时渗出率	0%	0%

软化点	186 °F	无
粉磨细度( ASTM D1210) (NS)	8	1.5 小时
170 °C 24 小时塌落试验	0.1 &	0.1 小时
325 °F 和 45 磅 / 小时下 3 小时流动	8 克	无

### 例14

在室温下把约91份重量的补充剂、约4份重量的热塑弹性聚合物和5份重量例1中介绍的硅聚合物先体加入2立升的厚壁玻璃搅拌破碎机内。破碎机装有加热源和一个三叶混合螺旋浆。补充剂是矿物油，Malcolm Nicol 公司以BRITOL SST 的商标出售，它在100 °F 下稠度为 560 SUS，比重约为0.864，浇注点约为10 °F。热塑弹性体为聚(氯乙烯-乙烯-丁烯-氯乙烯) 三段共聚物，shell 发展公司以KRATON 1651 的商标出售，氯乙烯端段对乙烯和丁烯中间段的比率 为33:67。

在三叶螺旋浆以约150 转 / 分的速度不断搅拌时，混合物的温度在约120分钟过程中由室温上升至约190 °C，产生出较均质的胶体组合物。再继续搅拌30分钟，其时混合物的温度由190 °C 左右降至160 °C。在约160 °C 下进行搅拌的情况下，在2分钟的过程中把5份重量的上述硅聚合物先体逐渐加入玻璃混合破碎机中。混合物维持160 °C 的温度，再搅拌30分钟，产生出本发明的一种密封剂组合物。对得出的组合物进行了一系列试验，测量其性能。试验结果列于下表14。

表14

测量的性能	数值
外观	纯净
圆锥穿透性( ASTM D217)	酸呈半透明

单位( 0.1 mm)

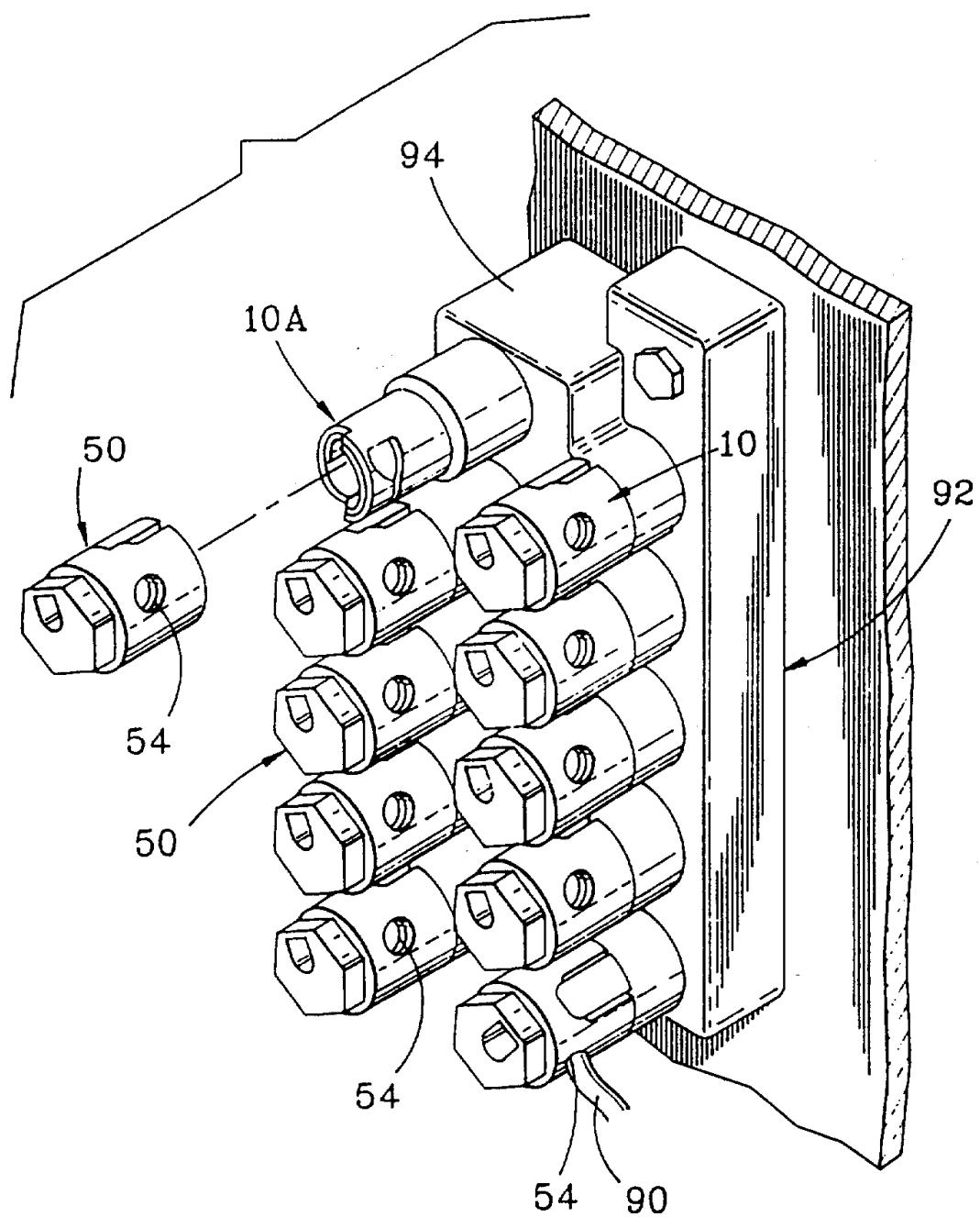
170°C下24小时渗出率	0
粉磨细度( ASTM D1210) ( NS)	8
170°C24小时塌落试验	0.05吋
软化点	260 °F

### 例15

在室温下用14号皮下注射器把例2的密封剂注入图12~14所示类型的打开的电接插件内。按已知方法标出把接插件夹紧产生电连接。夹紧时可以看到，密封剂发生变形，沿连接处扩展开来，并从端接器的一端挤出，以此对电接点有效地进行密封。出人意料地看到在夹紧的过程中及其后面图形的密封剂粘附在导线和电线上，夹紧工具把密封剂从接插件压出的很小或没有。另外还看到，在其弯曲过程中，密封剂与电线保持接触，从而有效地维持密封的完整性。

# 说 明 书 附 图

图 1



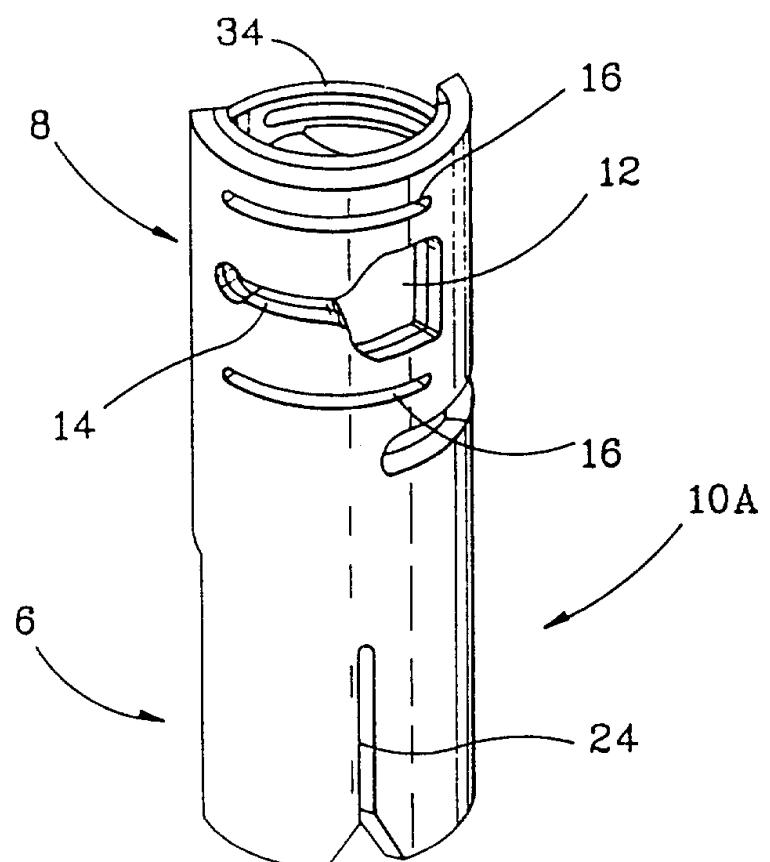


图 2

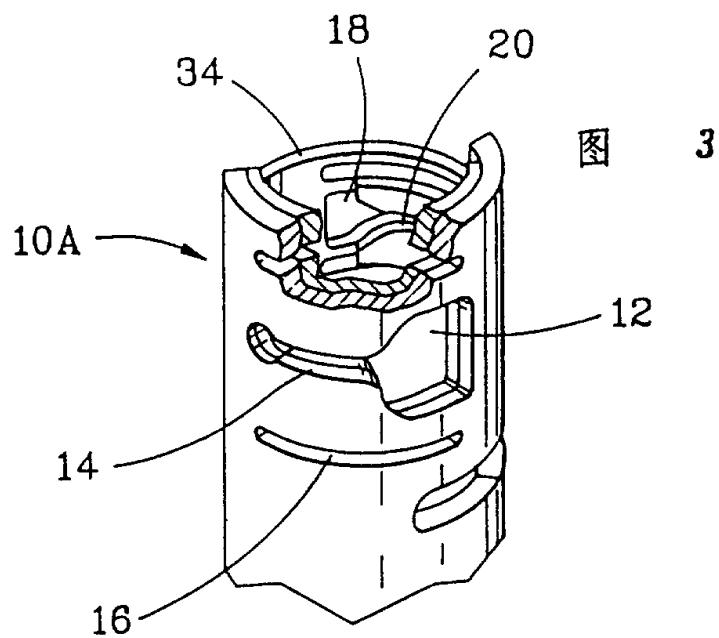


图 3

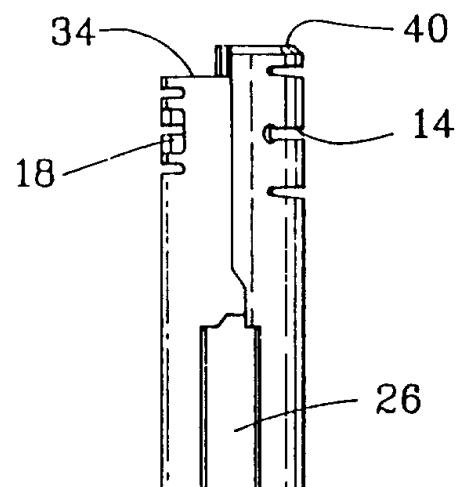


图 4

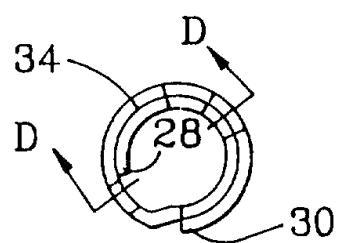


图 5

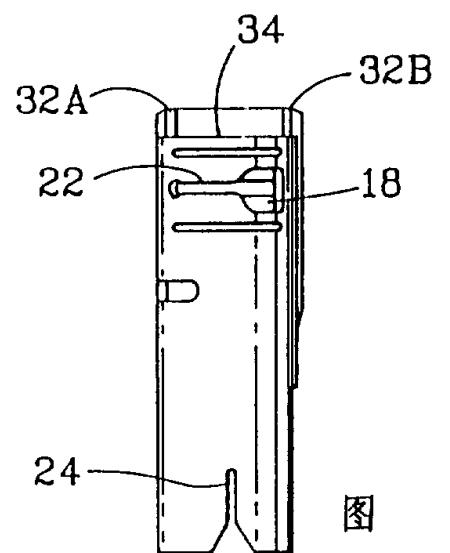


图 6

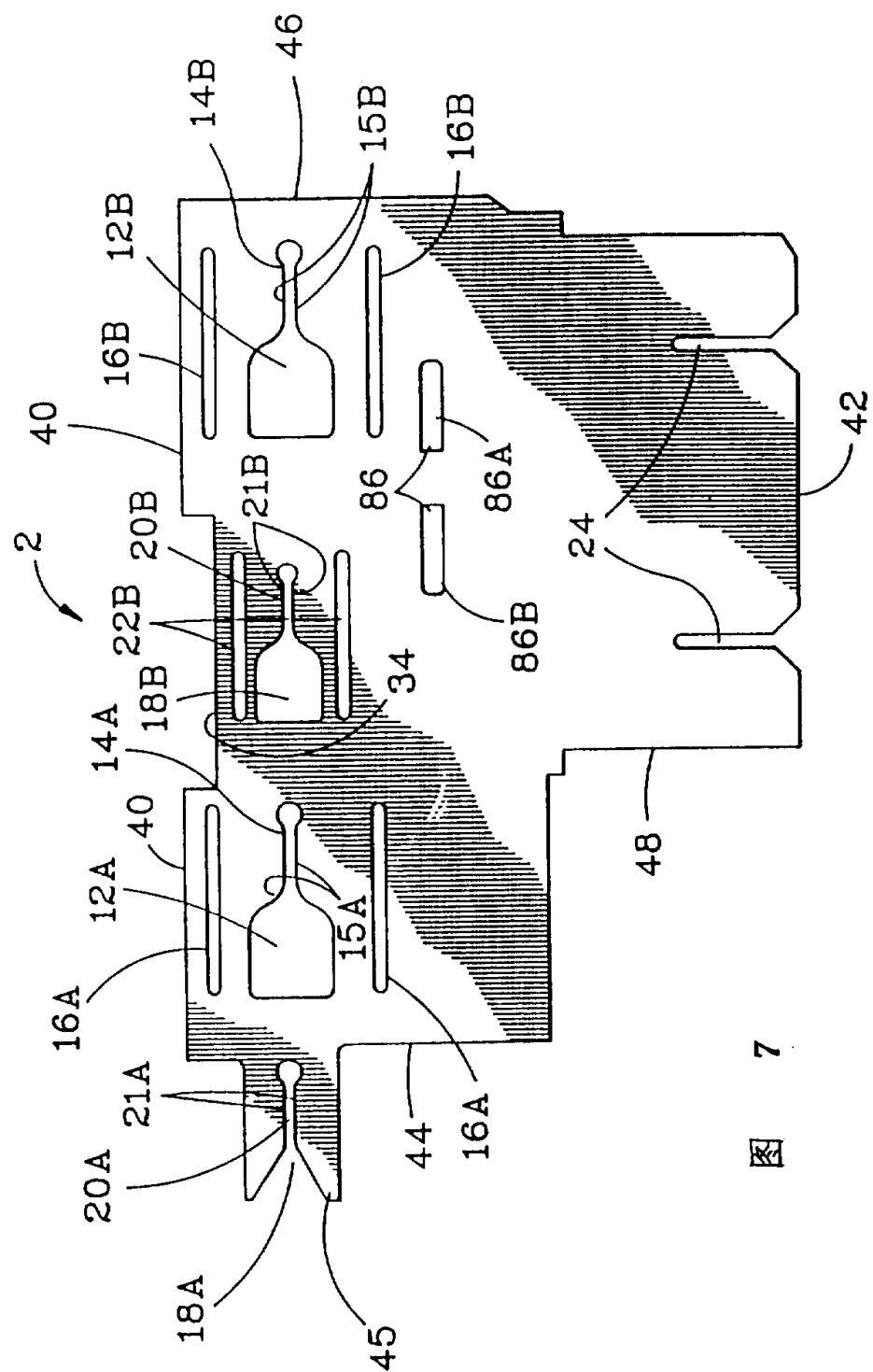


图 7

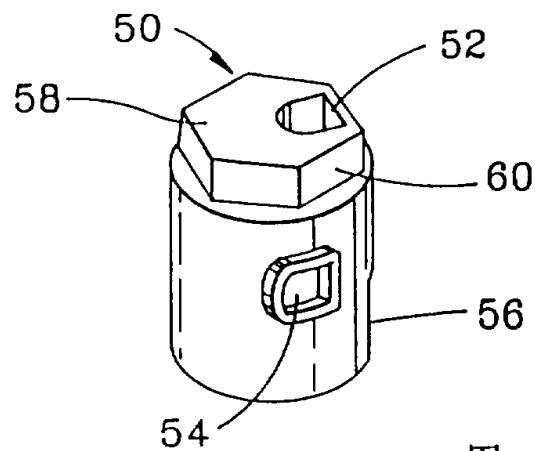


图 8

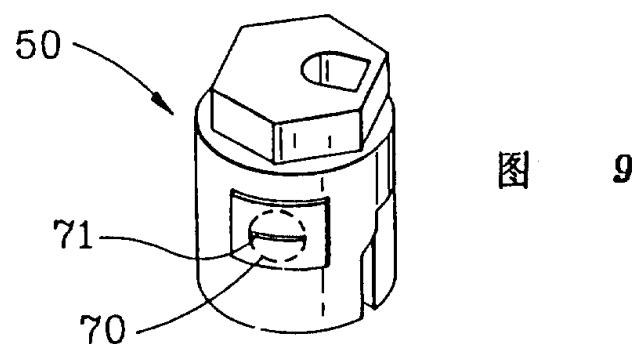


图 9

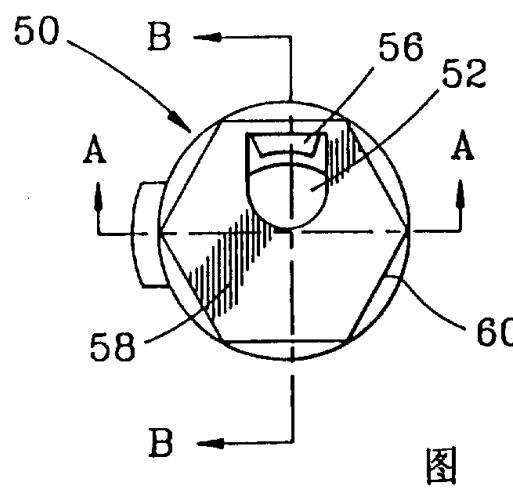


图 10

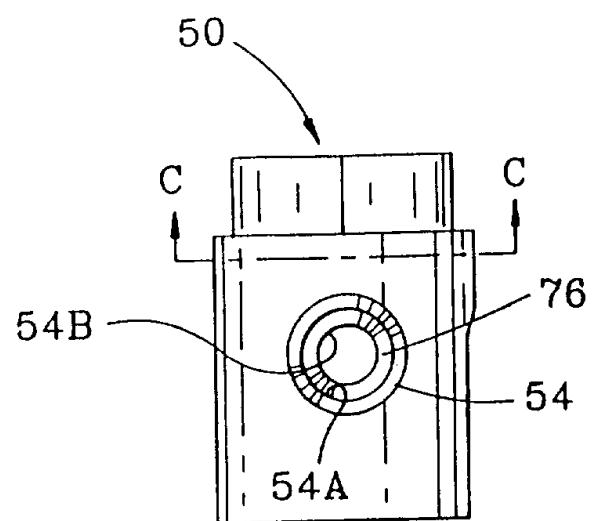


图 11

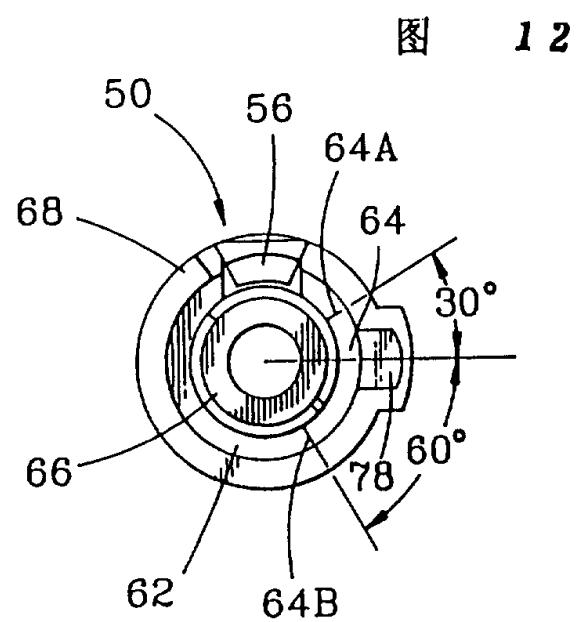
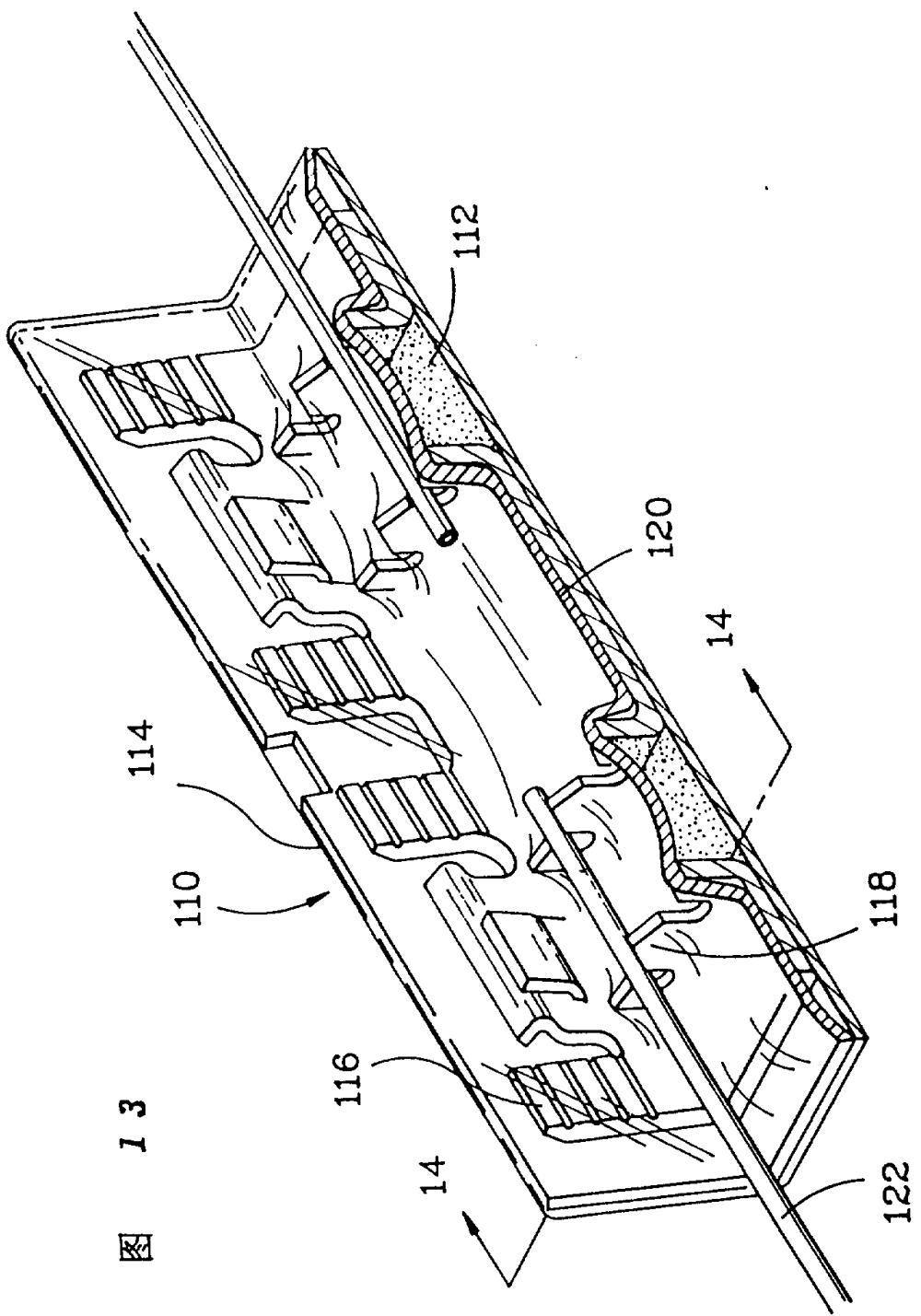


图 13



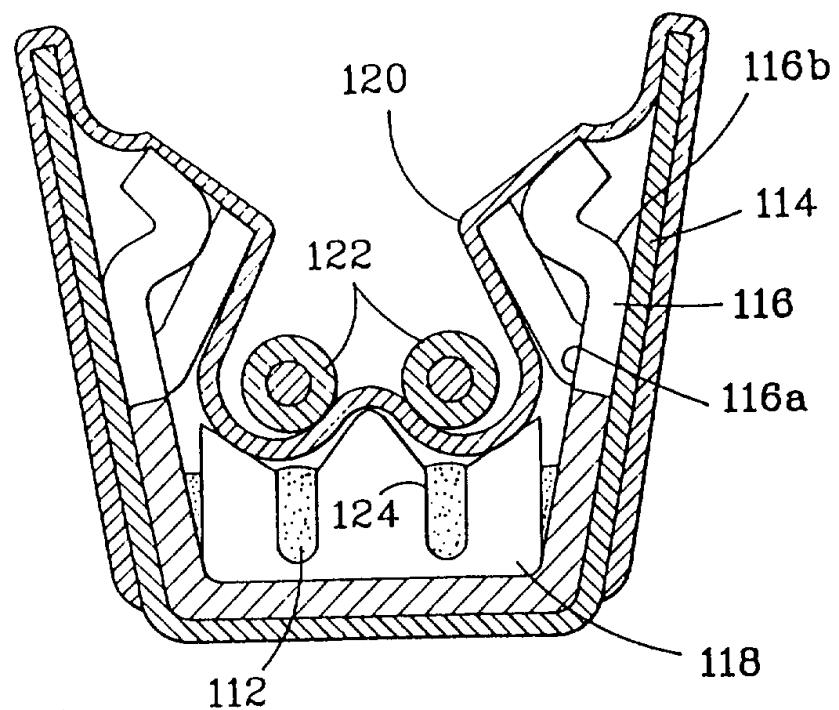


图 14

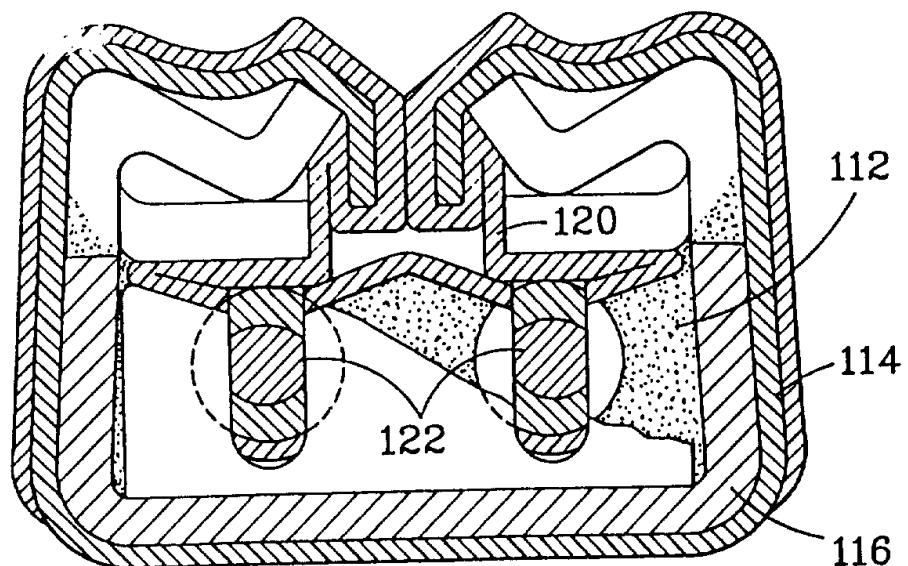


图 15