



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102428128 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 27

(21) 申请号 201080021509. 4

(22) 申请日 2010. 05. 10

(30) 优先权数据

61/178, 584 2009. 05. 15 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 11. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/034215 2010. 05. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02010/132350 EN 2010. 11. 18

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 H·E·伯奇 S·K·文卡塔拉曼

R·T·杨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08J 9/00(2006. 01)

C08J 9/12(2006. 01)

C08L 27/18(2006. 01)

H01B 3/44(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2008/0283271 A1, 2008. 11. 20, 说明书第
27, 28, 34 段.

EP 0423995 A1, 1991. 04. 24, 说明书第 1 页
第 48 行至第 3 页第 45 行.

CN 1788027 A, 2006. 06. 14, 权利要求 1-10.

US 2008/0283271 A1, 2008. 11. 20, 说明书第
27, 28, 34 段.

审查员 程星光

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

可发泡含氟聚合物组合物

(57) 摘要

本发明提供了一种可发泡含氟聚合物组合物,所述组合物含有泡孔成核剂,其中所述含氟聚合物包含可熔融制造的四氟乙烯/六氟丙烯共聚物和四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物,其中所述烷基含有1至4个碳原子,其中所述四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物的熔融温度比所述四氟乙烯/六氟丙烯共聚物的熔融温度高不超过35℃,和/或其中所述四氟乙烯/六氟丙烯共聚物和所述四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物各自具有在1至40g/10min范围内的熔体流动速率(MFR),并且所述共聚物中的一种的MFR为所述共聚物中的另一种的至少两倍。

1. 可发泡组合物,所述可发泡组合物包含可熔融制造的四氟乙烯/六氟丙烯共聚物,四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物,其中所述烷基含有1至4个碳原子,以及泡孔成核剂,其中所述四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物的熔融温度比所述四氟乙烯/六氟丙烯共聚物的熔融温度高不超过35°C,其中所述四氟乙烯/六氟丙烯共聚物含有0.2至4重量%的全氟烷基乙烯基醚,其中所述烷基含有1至4个碳原子,并且所述四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物的全氟烷基乙烯基醚以有效量存在,以防止在所述组合物的挤出发泡过程中所述组合物在挤出模头的外部脱落。

2. 权利要求1的可发泡组合物,其中所述量基于所述四氟乙烯和所述全氟烷基乙烯基醚的合并重量为至少6重量%。

3. 可发泡组合物,所述可发泡组合物包含可熔融制造的四氟乙烯/六氟丙烯共聚物,四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物,其中所述烷基含有1至4个碳原子,以及泡孔成核剂,其中所述四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物的熔融温度比所述四氟乙烯/六氟丙烯共聚物的熔融温度高不超过35°C,其中所述四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物的熔体流动速率在1至15g/10min的范围内,并且所述四氟乙烯/六氟丙烯共聚物的熔体流动速率为20至40g/10min,并且所述四氟乙烯/六氟丙烯共聚物的熔体流动速率为所述四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物的至少两倍。

4. 可发泡组合物,所述可发泡组合物包含可熔融制造的四氟乙烯/六氟丙烯共聚物,四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物,其中所述烷基含有1至4个碳原子,以及泡孔成核剂,其中所述四氟乙烯/六氟丙烯共聚物和所述四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物各自具有在1至40g/10min范围内的熔体流动速率,并且所述共聚物中的一种的熔体流动速率为所述共聚物中的另一种的至少两倍,其中所述四氟乙烯/六氟丙烯共聚物还含有0.2至4重量%的全氟烷基乙烯基醚,其中所述烷基含有1至4个碳原子。

可发泡含氟聚合物组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及可发泡含氟聚合物组合物,其尤其适合形成在非常高频(例如,至少10GHz)下使用的同轴电缆的绝缘材料。

[0002] 发明背景

[0003] 美国专利 4,560,829 公开了发泡含氟聚合物绝缘材料作为用于 3 至 18GHz 频率数据传输的电缆中的电气绝缘材料的合意性。公开了某种发泡剂的应用,同时公开了在 10GHz 具有小于 0.0015 损耗因数的可熔融挤出的含氟聚合物。借助挤出机内保持的压力,将该发泡剂溶解在该挤出机内的熔融含氟聚合物中。在熔融含氟聚合物被挤出后,压力得到释放,使得溶解的发泡剂能够从熔融含氟聚合物内的溶液中逸出,从而在挤出到电缆导体上的绝缘材料中形成气泡(空隙)。空隙随着熔融聚合物的凝固而形成,闭锁在气泡内作为聚合物绝缘材料内的泡孔,从而形成发泡绝缘材料。调节熔融聚合物内发泡剂的含量以使其在挤出机内保持溶解,但量不可太大,以便绝缘材料的发泡不会导致在绝缘材料的暴露的表面或与导体接触的表面或绝缘材料的厚度内部发生气泡爆裂(破裂),从而产生大空隙而降低电缆的信号传输性能。这种破裂对挤出发泡步骤中可实现的空隙率造成了限制。就此而言,含氟聚合物的熔融强度起到一定作用,即含氟聚合物的熔融强度越高,对破裂的耐性也就越强,并且可实现的空隙率也就越大。

[0004] 美国专利 4,764,538 公开了将氮化硼和某种无机盐分散在含氟聚合物中作为成核剂以在形成发泡绝缘材料的熔融聚合物内形成泡孔(空隙)的合意性,从而溶解的发泡剂的膨胀导致在熔融聚合物内形成的泡孔为小泡孔。成核剂形成空隙形成的位点。本专利描述了熔融拉伸挤出发泡的方法,其中含有泡孔成核剂的熔融含氟聚合物被挤出成管,该管经真空拉伸成圆锥体,其顶点处于与穿过挤出机夹头的导向尖端的线材接触的位置。随着快速运转的导体牵拉(拉伸)圆锥体,圆锥体的壁厚朝着顶点减小。本专利公开了由于熔融含氟聚合物离开挤出模头时熔融压力骤降,溶解气体逸出在熔融含氟聚合物中的溶液。如果空隙在圆锥体内特别是在接近圆锥体顶点的其渐薄的壁内形成,那么溶解发泡剂的演变延缓直至熔融聚合物接触到导体,以避免由形成圆锥体的熔融聚合物的熔融强度的减弱而导致的圆锥体破裂。发泡过程的动态性通过‘538 专利中的表 II 和表 III 并通过泡孔尺寸随着导体速度(线速度)和圆锥体长度的变化而得以显现。

[0005] 美国专利 4,877,815 公开了使用新类别的泡孔成核剂、热稳定的磺酸和膦酸及其盐以及任选的氮化硼和无机盐,进一步改善了发泡绝缘材料的形成,即具有更小的泡孔尺寸和更高的空隙率。

[0006] EP0423995 公开了另一种改进,该方法是将含氟聚合物暴露在氟处理剂中以与含氟聚合物不稳定的端基反应,进而转化为 $-\text{CF}_3$ 端基,导致在 100MHz 至 10GHz 范围内的含氟聚合物的耗散因数降低。在‘995 的表 1 中公开了传输频率对耗散因数的影响,即随着频率从 1MHz 增加至 10GHz,四氟乙烯/全氟(丙基乙烯基醚)共聚物(TFE/PPVE)相对于四氟乙烯/六氟丙烯共聚物(TFE/HFP)的耗散因数优势自身发生了逆转,即分别为 0.000087 与 0.00573 至 0.0010 与 0.00084。

[0007] U. S. 2008/0283271 (美国专利 7, 638, 709) 公开了通过 TFE/HEP 共聚物的不完全氟化, 保留了共聚物中存在的一些原生态聚合物端基, 这提高了泡沫绝缘材料对导体的亲和性, 使在 800MHz 至 3GHz 的传输频率范围内的回波损耗得到改善。通过采用单一的 TFE/HFP 共聚物、或多种 TFE/HFP 共聚物 (其中之一为不完全氟化的, 因而不必制备特殊的具有期望熔体流动速率的单一含氟聚合物) 的混合物可获得不完全氟化的效果。遗憾的是, ‘271 中实施例 1 的 TFE/HEP 共聚物混合物的耗散因数为 0.00048, 此数值对于 10GHz 这样的高传输频率来讲太高。

[0008] 仍然需要以经济方式制造并且在高频率 (例如, 至少为 10GHz) 下表现出良好信号传输性能的发泡绝缘材料。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明通过在形成可发泡组合物的含氟聚合物部分的绝缘发泡技术上的独特的方法, 将以差异为特征的含氟聚合物混合在一起并且发现这些差异意外地有助于改善信号传输电缆导体上的发泡绝缘材料, 从而满足了此需求。

[0011] 本发明的一个实施方案为包含可熔融制造的四氟乙烯 (TFE)/六氟丙烯 (HFP) 共聚物、四氟乙烯 (TFE)/全氟 (烷基乙烯基醚) (PAVE) 共聚物 (其中烷基含有 1 至 4 个碳原子) 以及泡孔成核剂的可发泡组合物, 所述 TFE/PAVE 共聚物的熔融温度比所述 TFE/HFP 共聚物的熔融温度高不超过 35°C。

[0012] 最常见的 TFE/HFP 共聚物 (通常被称为 FEP) 具有 250-260°C 的熔融温度, 并且最常见的 TFE/PAVE 共聚物 (通常被称为 PFA) 具有 300-310°C 的熔融温度。已发现当这些具有 45°C 熔融温度差的共聚物形成组合物的含氟聚合物部分时 (其中每一种共聚物组成主要部分, 含氟聚合物部分合并重量的至少 25 重量%), 挤出的可发泡组合物在挤出模头的出口形成聚合物的聚集体, 这是由于挤出物离开模头时发生共聚物的相分离以及共聚物颗粒脱落。该脱落在外观上不同于模头表面上形成环形的模头积料, 其环绕着挤出物四周并且周期性地被挤出物拉离模头表面, 从而在发泡绝缘材料的表面形成聚合物的光滑决体。当熔融含氟聚合物离开挤出模头时, 模头积料来自于从熔融含氟聚合物表面流出的含氟聚合物的低分子量馏分。在本发明实施过程中遇到的脱落的特征在于聚合物的离散聚集体在模头表面形成并环绕挤出物四周间隔分布。这些聚集体周期性地以小薄片形式被挤出物带离模头表面, 导致发泡绝缘材料出现瑕疵且不整齐。此脱落提供了两种不同共聚物的不混溶证据, 挤出发泡方法所特有的高剪切条件突出了这点。

[0013] 采用此高剪切的原因是形成管状熔融聚合物挤出物的环形模头开口必须足够小以维持挤出机夹头内的熔融聚合物处于足够的压力下从而使气体 (发泡剂) 以溶液形式保持在熔融聚合物中。这防止了气体在挤出机内或挤出后立即形成气泡, 即发泡延缓直至挤出的管被拉伸至与导体接触。因为环形模头开口较小, 可发泡组合物的拉伸比率 (DDR) 远小于在导体上的未发泡含氟聚合物绝缘材料的挤出形成的拉伸比率。例如, 未发泡含氟聚合物绝缘材料的 DDR 通常在 80 至 100 : 1 的范围内, 而可发泡含氟聚合物组合物的 DDR 小于 30 : 1, 更常见地小于 20 : 1。发泡绝缘材料的 DDR 为环形模头开口横截面积与绝缘材料发泡前在导体中形成的绝缘材料横截面积的比率。与可发泡组合物的挤出相伴的高剪切造成了上述的脱落缺陷。

[0014] 已惊奇地发现, 此脱落缺陷可通过采用如上所述具有更接近的熔融温度的 FEP 和

PFA 减轻。

[0015] 已惊奇地发现,根据本发明的不同含氟聚合物的混合物产生的发泡结构,其特征在于分散于整个发泡绝缘材料的小泡孔。而如果将最常见的这些共聚物进行结合,则 TFE/HFP 共聚物和 TFE/PAVE 共聚物的熔融温度比能够获得的更加接近,然而这些熔融温度彼此不同,例如相差至少 15°C。熔融温度差意味着 TFE/PAVE 共聚物在 TFE/HFP 共聚物凝固之前就开始凝固,与此同时气泡在含氟聚合物绝缘材料内形成。泡孔均匀分布于整个发泡绝缘材料,而不是形成与绝缘材料内较低的熔融 TFE/HFP 共聚物区域相对应的泡孔集中区域。

[0016] 本发明的另一个实施方案为包含可熔融制造的 TFE/HFP 共聚物、TFE/PAVE 共聚物(其中烷基含有 1 至 4 个碳原子)以及泡孔成核剂的可发泡组合物,其中 TFE/HFP 共聚物和 TFE/PAVE 共聚物各自具有在 1 至 40g/10min 范围内的熔体流动速率(MFR),并且所述共聚物中的一种的 MFR 为所述共聚物中的另一种的至少两倍。在该实施方案中,差异在于存在两种化学性质不同的含氟聚合物和两种不同的熔体流动特性。

[0017] 本发明的另一个实施方案为上述实施方案的组合。

[0018] 本发明的又一个实施方案为由本文所述发明的这些实施方案和其他实施方案的该组合物制成的发泡绝缘材料。

[0019] 发明详述

[0020] 首先将描述本发明组合物的基本组分,接着描述它们彼此的关联。

[0021] 关于可用于本发明的 TFE/HFP 共聚物和 TFE/PAVE 共聚物,两种共聚物皆为可熔融制造的并且是氟塑料。它们不是含氟弹性体。所谓“可熔融制造的”是指这些共聚物各自具有熔融流动性和机械强度,使得各自可通过挤出这样的常见熔融制造方法来单独制造,从而形成具有良好机械特性的制品,所述机械特性可由例如至少 2000 次循环的 MIT 抗挠寿命证明(根据 ASTM D 2176 对 8 密耳(0.21mm)厚的压模膜进行测定)。

[0022] 可用于在本发明中所用的共聚物混合物中的 TFE/HFP 共聚物的实例包括四氟乙烯(TFE)和六氟丙烯(HFP)的共聚物。附加的共聚单体已被加入到共聚物中以提高其强度,尤其是由 MIT 抗挠寿命测得的应力开裂抗性。因为组合物中存在大量的 TFE/PAVE 共聚物,该效果在本发明中不太重要。在本发明的组合物中,附加单体存在于 TFE/HFP 共聚物中以提高与 TFE/PAVE 共聚物的化学关联。因此,在 TFE/HFP 共聚物中优选的附加单体为全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE),其中直链或支链烷基包含 1 至 4 个碳原子。优选的 PAVE 单体包括全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)、全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)以及全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)。优选的 TFE/HFP 共聚物含有约 5-17 重量%的 HFP 以及 0.2 至 4 重量%的附加单体,该附加单体优选地为诸如 PEVE 或 PPVE 的 PAVE,剩余部分为 TFE,达到总计 100 重量%的共聚物。共聚物中优选的 HFP 含量为 9 至 12 重量%。TFE/HFP 共聚物(无论附加共聚单体存在与否)通常被称为 FEP。

[0023] 可用于本发明的 TFE/PAVE 共聚物的实例包括共聚物,其中 PAVE 为含有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基,例如全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)和全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)。这些共聚物通常被称为 PFA。共聚物可使用几种 PAVE 单体制成,例如 TFE/全氟(甲基乙烯基醚)/全氟(丙基乙烯基醚)(PMVE)共聚物,有时被制造商称为 MFA。TFE/PAVE 共聚物具有至少约 2 重量%的 PAVE(包括当 PAVE 为 PPVE 或 PEVE 时),并且将通常含有约 2 至 15 重量%的 PAVE,达到总计 100 重量%的剩余部分为 TFE。当 PAVE 含有 PMVE 时,组成

为约 0.5 至 13 重量%的全氟（甲基乙烯基醚）和约 0.5 至 3 重量%的 PPVE,达到总计 100 重量%的剩余部分为 TFE。

[0024] 根据其中公开具体含氟单体（HFP 和 PPVE）的美国专利 4,380,618 中所公开的步骤,通过对由共聚物制成的压模膜的红外分析确定共聚物的 HFP 或 PAVE 共聚单体组成。其他含氟单体的分析步骤在有关含有此类其他含氟单体的聚合物的文献中有所公开。例如,PEVE 的红外分析公开于美国专利 5,677,404 中。HFP 的重量%含量为 HFPI 的 3.2 倍,其中 HFPI (HFP 指数) 为 10.18 微米处的 IR 吸光度与 4.25 微米处的吸光度的比率。

[0025] 共聚物各自的可熔融制造性还可依据熔体流动速率 (MFR) 进行描述,该熔体流动速率是采用 **Plastometer**[®] 按照 ASTM D-1238-94a 在对于树脂标准的温度下 (ASTM D 2116-91a 用于 TFE/HFP 共聚物,并且 ASTM D3307-93 用于 TFE/PAVE 共聚物,两者均指定 372°C 作为 **Plastometer**[®] 的树脂熔融温度) 测得的。根据 ASTM D 1238-94a 的表 2,将在测量时间内从 **Plastometer**[®] 中挤出的聚合物的量以 g/10min 为单位进行记录。用于本发明的共聚物的 MFR 将通常为 1 至 40g/10min。可通过关系式 $53170 \div \text{MFR}(\text{g}/10\text{min}) = \text{MV}(\text{Pa} \cdot \text{s})$ 计算得到对应 MFR 的熔融粘度 (MV)。因此,1 至 40g/10min 的 MFR 范围是 $5.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 至 $21.3 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的 MV 范围。MFR 越高, MV 就越低,熔融态的共聚物流动性也越强。在以往的文献中, MV 通常以泊为单位记录,在此情况下, MFR 可通过这个公式进行反算: $\text{MFR}(\text{g}/10\text{min}) = 531700 \div$ 以泊为单位的 MV。

[0026] 本发明组合物的第三种组分为泡沫成核剂,其可由一种或多种化合物组成,这些化合物在挤出机加工条件下是热稳定的并且在组合物发泡时能够有效促使小的均匀泡孔尺寸形成。泡孔成核剂的实例包括美国专利 4,764,538 公开的那些成核剂,即与某些热稳定的呈细分的颗粒形式的无机盐共混的氮化硼,或美国专利 4,877,815 公开的优选地与氮化硼和热稳定的无机盐共混的热稳定的有机酸以及磺酸或磷酸的盐。以上提及的酸及其盐在室温下呈细分的颗粒形式,但是在低于本发明组合物的挤出发泡所遇到的温度下熔融。优选的有机酸或盐具有式 $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 磺酸基或磷酸或盐或它们的混合物,其中 n 为 6、8、10、或 12。磺酸可被称为 TBSA (调聚物 B 磺酸)。因此, TBSA 的特定盐可以通过 TBSA 中盐的种类和 CF_2 基团的数目来描述,例如 KS-6TBSA 表示 TBSA 的钾盐,其中 TBSA 中存在 6 个 CF_2 基团。另一个优选的有机酸和盐为全氟烷基磺酸或磷酸或其盐。这些酸和盐的实例在下表中列出。

[0027] 表 1

[0028]

ZrS-10	TBSA 的锆 (+4) 盐
CrS-10	TBSA 的铬 (+3) 盐
CeS-10	TBSA 的铈 (+4) 盐
KS-10	TBSA 的钾盐
HS-10	TBSA

AS-10	TBSA 的铝盐
SrS-10	TBSA 的锶盐
CaS-10	TBSA 的钙盐
ZnS-10	TBSA 的锌盐
BaS-10	TBSA 的钡盐
LS-10	TBSA 的锂盐
FS-10	TBSA 的铁 (+3) 盐
TEAS-10	TBSA 的三乙胺盐
BS-6A	对-(全氟[1,3-二甲基丁基])苯磺酸钡
BS-9A	对-(全氟[1,3,5-三甲基己基])苯磺酸钡
BaS-A1(H)	对甲苯磺酸钡
BaP-A	苯膦酸钡
NaP-A	苯膦酸钠
NaS-A(II)	4,5-二羟基-间苯二磺酸二钠盐
NaS-6	TBSA 的钠盐
BS-6	TBSA 的钡盐
BS-8	TBSA 的钡盐
KS-6	TBSA 的钾盐
KS-8	TBSA 的钾盐
KS-8C	全氟环己基乙磺酸钾
NaS-1	三氟甲磺酸钠
KS-1	三氟甲磺酸钾
KS-1(H)	甲磺酸钾
BaS-3(H)	丙磺酸钡

NaTCA	三氯乙酸钠
-------	-------

[0029] 无机盐的实例包括诸如锂、钠、钾和钙等阳离子的碳酸盐、四硼酸盐、磷酸盐、以及硫酸盐。优选的无机盐为四硼酸钙。

[0030] 本发明组合物的另一种组分为挤出机内的组合物，其中发泡剂被注入组合物的熔融体中并且因为挤出机内压力较高而在其中溶解。发泡剂的实例包括惰性气体氮、氩、氦，和二氧化碳。惰性气体存在的量为能有效地产生下文所描述的空隙率的量。可采用化学发泡剂，但是优选惰性气体发泡剂。

[0031] 基于 TFE/HFP 共聚物和 TFE/PAVE 共聚物的合并重量，本发明组合物中存在的每种共聚物的量优选地为至少 25 重量%。以同样的基准，优选的 TFE/PAVE 共聚物的量为优选地 50 至 75 重量%，从而 TFE/HFP 共聚物含量将为 25 至 50 重量%。最优选地，组合物中存在的 TFE/PAVE 共聚物的量比 TFE/HFP 共聚物的量大，并且基于 TFE/HFP 共聚物和 TFE/PAVE 共聚物的合并重量，至多为 75 重量%。在组合物中两种共聚物的大量存在提供了加工和应用的有益效果，但会引起组合物在挤出模头出口处脱落的问题，通过下文将会描述的熔融温度的匹配，该问题将得以减轻。

[0032] 组合物中存在的泡孔成核剂的量优选地应能够在泡沫绝缘材料中有效地产生 20-65%，优选 35 至 65% 的所需空隙率。一般来讲，基于组合物中总的共聚物含量，该量将为 0.01 至 1 重量%。调整泡孔成核剂组分比例以获得所需的泡孔尺寸，一般为约 50 微米和更小。泡孔的小尺寸、它们在整个发泡绝缘材料泡孔尺寸内的分散、以及空隙率的量通过不反射回沿同轴电缆传输的信号而起到降低回波损耗的作用。

[0033] 将泡孔成核剂掺入共聚物组合物，使得其在将气体注射入聚合物熔体中或将化学发泡剂加入熔体中的情况下在挤出方法中可发泡。泡孔成核剂通过与造粒用粉末形式的两种共聚物中的一种或两种共混来掺入共聚物组合物，以便粒料包含与两种共聚物中的一种或两种混合的泡孔成核剂，或包含与用于向挤出机共同喂料的共聚物粒料混合的泡孔成核剂。如果两种共聚物都不包含在含有泡孔成核剂的粒料中，可将不存在共聚物的粒料加入至所需量的含有泡孔成核剂的共聚物粒料中作为挤出机的喂料。

[0034] 优选地共聚物的熔融温度接近，优选地差异不大于 30℃，更优选地不大于 25℃。TFE/PAVE 共聚物为熔融温度较高的共聚物。本发明组合物中一起使用的 TFE/HFP 共聚物和 TFE/PAVE 共聚物的熔融温度的接近避免了组合物挤出物在离开挤出模头时发生脱落。挤出物的脱落是由组合物在狭窄开口（通过此开口迫使挤出物处于高压下）内高剪切导致的组合物分离的表现。出乎意料的是，当共聚物的熔融温度比选择最常见的 TFE/PAVE 和 TFE/HFP 共聚物获得的熔融温度更接近时，这种脱落现象不再发生。优选地，TFE/HFP 共聚物具有 255 至 265℃ 的熔融温度，并且 TFE/PAVE 共聚物具有 280 至 295℃ 的熔融温度。本文所公开的熔融温度为采用 DSC（差示扫描量热计）按照 ASTM D 3418 的步骤测得的单个共聚物的第二熔融温度（峰值），并且特征在于具有至少 3J/g 的熔融吸热。

[0035] 用于本发明的 TFE/HFP 共聚物和 TFE/PAVE 共聚物的熔融温度变化主要说明了共聚物组成的差异，即，随着共聚物中 HFP 和 PAVE 共聚单体含量升高，共聚物的熔融温度降低。PAVE 单体比 TFE 和 HFP 单体两者都昂贵得多。因此，低熔融温度的 PFA 代表高成本的 PFA。然而，正是这种具有 280 至 295℃ 熔融温度的 TFE/PAVE 共聚物优选地用于本发明。

[0036] 本发明中所用的 TFE/HFP 共聚物和 TFE/PAVE 共聚物的 MFR 主要由聚合方法中所得共聚物的分子量来确定。分子量越低, MFR 越高。优选地, 本发明共聚物的 MFR 彼此至少有 2 倍的差异, 即其中一种共聚物 (优选地为 TFE/HFP 共聚物) 的 MFR 为另一种共聚物 (优选地为 TFE/PAVE 共聚物) 的 MFR 的至少 2 倍。更优选地, TFE/PAVE 共聚物具有较低的 MFR, 例如具有不大于 15g/10min、优选地不大于 10g/10min 的 MFR, 并且 TFE/HFP 共聚物具有至少 20g/10min、优选地至少 24g/10min、并且最优选地至少 28g/10min 的 MFR。

[0037] 意外的是, 尽管 TFE/HFP 和 TFE/PAVE 共聚物彼此化学性质不同, 高 MFR 的 TFE/HFP 共聚物同时增加了在挤出发泡方法中组合物的熔体流动性和组合物的起泡性以形成发泡绝缘材料。众所周知, TFE/PAVE 共聚物具有比同样 MFR 的 TFE/HFP 共聚物明显更高的熔体强度。优选的 TFE/PAVE 共聚物具有低的 MFR 并且优选的 TFE/HFP 共聚物具有高的 MFR, 这突出了此熔体强度差异。熔体强度越高, 熔融聚合物对发泡的抗性就越强。然而, 本发明的组合物在易挤出性和发泡程度两个方面的表现更像单独的 TFE/HFP 共聚物而非单独的 TFE/PAVE 共聚物。测得这些有益效果比挤出发泡方法中期望的线速度高并且比发泡绝缘材料中期望的空隙率高。尽管这两种共聚物在化学特性上存在差异 (TFE/PAVE 共聚物具有较高的熔融温度并且优选地具有较低的 MFR), 在发泡绝缘材料内形成的泡孔结构其特征在于泡孔尺寸小且泡孔在整个绝缘材料内均匀分布。泡孔 (空隙) 在发泡绝缘材料内不形成簇, 而在存在更易于发泡的低熔融温度、高 MFR 的 TFE/HFP 共聚物时预期会出现这种现象。

[0038] 在本发明组合物中所用的共聚物还优选地具有组成的关联性。就此而言, 优选的是, 除 TFE 外, 这些共聚物还具有共同的共聚单体。因为 TFE/PAVE 已具有 PAVE 共聚单体, 因此优选的是 PAVE 共聚单体也存在于 TFE/HFP 共聚物中。最优选地, PAVE 共聚单体在每种共聚物中是相同的。已发现为了使此组成关联有效, 在每种共聚物中存在的共同的共聚单体必须以有效的量存在。共同的共聚单体的作用是减少组合物在挤出发泡方法中挤出时可能发生的脱落。在最优选的组合物中, TFE/PAVE 共聚物的 PAVE 含量足够高, 使得可有效地提供共聚物之间所需的组成匹配以防止挤出脱落。具有约 305°C 熔融温度的 TFE/PAVE 共聚物通常具有 4 重量% 和更少的 PAVE 共聚单体。随着 PAVE 含量增加, 熔融温度下降, 并且在 TFE/PAVE 共聚物中的该 PAVE 增加是提供本发明所用的低熔融温度的 TFE/PAVE 共聚物的优选方式, 其中 TFE/PAVE 共聚物比 TFE/HFP 共聚物熔融温度低 35°C 以内或更低。优选地, 本发明所用的 TFE/PAVE 共聚物含有至少 6 重量% 的 PAVE。

[0039] 为了获得最佳的电缆信号传输性能 (其中本发明的组合物围绕电缆的中心导体形成发泡绝缘材料), 如在同轴电缆中, 优选两种共聚物都具有稳定的端基, 尤其是 $-\text{CF}_3$ 端基。此类端基可由共聚方法而获得, 其中引发剂含有 $-\text{CF}_3$ 基团。然而更通常的是使用水分散共聚方法, 其中由此聚合得到的端基包括 $-\text{COF}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 以及 $-\text{COOH}$, 并且这些端基通过原生态聚合的共聚物 (例如美国专利 4, 743, 658 和 6, 838, 545 中所公开的) 的氟化处理可转换为 $-\text{CF}_3$ 端基。与泡孔成核剂共混前, 对共聚物进行氟化处理。根据本发明的一个实施方案, 不超过 20 个不稳定的端基 / 10^6 个碳原子存在于这两种共聚物中, 优选地不超过 6 个此端基 / 10^6 个碳原子。

[0040] 根据本发明的另一个实施方案, 这两种共聚物中的一种或两种含有适量的上述原生态聚合的不稳定端基以提高发泡绝缘材料对导体的亲和性, 使得组合物表现出优选地至少 3 磅力 (13.3N) 的剥离力, 从而在发泡绝缘材料和导体之间提供良好且稳定的粘附性。剥

离力是破坏发泡绝缘材料与导体之间粘结所需的力,其按照下文公开的方法测量。当由水分散共聚作用制得时,每种共聚物具有大于 400 个端基 / 10^6 个碳原子。由这两种共聚物中的一种或两种提供的不稳定端基适量的量为优选地 30 至 120 个不稳定的端基 / 10^6 个碳原子。该适量的不稳定端基通过原生态聚合共聚物的不完全氟化作用获得,与之相比,氟化作用提供不超过 20 个不稳定的端基 / 10^6 个碳原子。优选的是两种共聚物中仅一种不完全氟化,由此两种共聚物中的一种将含有 30 至 120 个不稳定的端基 / 10^6 个碳原子,而另一种共聚物将含有不超过 20 个不稳定的端基 / 10^6 个碳原子,优选地不超过 6 个此类端基 / 10^6 个碳原子。在每种情况下,剩余数量的端基为 $-\text{CF}_3$ 。

[0041] 本发明的方法包括形成包含可熔融制造的四氟乙烯 / 六氟丙烯共聚物、四氟乙烯 / 全氟(烷基乙烯基醚)共聚物(其中烷基含有 1 至 4 个碳原子)、泡孔成核剂的组合物,以及发泡剂通过挤出模头将所述组合物熔融拉伸挤出至导体上而在所述导体上形成绝缘材料,所述熔融拉伸挤出形成从所述模头延伸的熔融状态的所述组合物的圆锥体,以在所述导体上形成所述绝缘材料,其中所述四氟乙烯 / 全氟(烷基乙烯基醚)共聚物的熔融温度比所述四氟乙烯 / 六氟丙烯共聚物的熔融温度高不超过 35°C ,并且有效防止从挤出物(圆锥体)上脱落,和 / 或其中所述四氟乙烯 / 六氟丙烯共聚物和所述四氟乙烯 / 全氟(烷基乙烯基醚)共聚物各自具有在 1 至 $40\text{g}/10\text{min}$ 范围内的熔体流动速率(MFR)并且所述共聚物中一种的 MFR 为所述共聚物中的另一种的至少两倍,所述发泡剂促使所述熔融组合物在所述导体上发泡。本发明的另一个实施方案为由该方法制成的发泡绝缘材料。

[0042] 优选地,熔融拉伸挤出以不大于 $30 : 1$ 的拉伸比率(DDR)进行,并且所述圆锥体的轴向长度为至少 1 英寸(2.54cm)。优选地,绝缘材料应具有 35 至 65% 的空隙率,更优选地为 45 至 60% 。还优选的是,绝缘材料厚度为至少 20 密耳(0.5mm)。这些优选要求限定了本发明组合物的一些独特的挤出特性。本发明组合物可取得的优选地至少为 2 英寸(5.08cm)的圆锥体长度有助于更高水平的发泡,同时提供发泡绝缘材料与导体之间的亲和性,从而减少回波损耗。鉴于组合物中存在的两种共聚物的化学组成、MFR、或两者的差异,未意料到可获得如此长的圆锥体长度。换句话说,尽管组合物中的共聚物具有不同的特性,但长的圆锥体长度能够提供改善。当绝缘材料的壁厚太小时,此不同的特性影响明显。在 50% 空隙率下,发泡绝缘材料的 20 密耳(0.5mm)厚度对应未发泡绝缘材料的 12 密耳(0.3mm)厚度。随着壁厚从 12 密耳(0.3mm)(基于未发泡材料)减少,熔融共聚物圆锥体趋向于破裂,从而在发泡绝缘材料上形成开口。优选地不大于 $20 : 1$ 的低拉伸比率趋向于提供熔融共聚物的薄壁圆锥体。圆锥体的破裂可通过降低线速度避免,但会导致生产率下降。因此优选的是,基于未发泡材料,绝缘材料的壁厚为至少 12 密耳(0.3mm),其为在发泡扩张绝缘材料壁厚之前,绝缘材料在导体上最初形成的壁厚。

[0043] 然而线速度对于用本发明方法生产发泡绝缘材料而言很重要,所述线速度较熔融拉伸挤出涂覆导体以形成 TFE/HFP 共聚物的薄壁未发泡(实心)内层绝缘材料(例如 10 密耳(0.25mm)厚,具体取决于绝缘电线应用的电气要求)所能达到的线速度。当对绝缘材料均匀性和导体同心度的要求提高时,必须降低线速度来满足更严格的信号传输要求。然而,实心共聚物绝缘材料的线速度可为至少 1000 英尺 / 分钟($305\text{m}/\text{min}$)以满足信号传输要求的范围。相比而言,熔融拉伸挤出以形成厚的发泡绝缘材料的线速度一般小于 300 英尺 / 分钟($91.4\text{m}/\text{min}$)。例如,迄今为止,具有 50% 空隙率的 40 密耳(1.0mm)厚的发泡绝

缘材料可在不超过约 150 英尺 / 分钟 (45.7m/min) 的线速度下形成。

[0044] 当发泡绝缘材料用于同轴电缆时本发明尤其有用,其中发泡绝缘材料厚度为至少 20 密耳 (0.5mm) 厚,优选地至少 30 密耳 (0.75mm) 厚。

[0045] 采用由本发明组合物制成的发泡绝缘材料的电缆表现出非常良好的信号传输性能。本发明组合物在 10GHz 的耗散因数优选地不大于 0.00032,更优选地不大于 0.00030。发泡绝缘材料在低频下也表现出非常良好的性能。例如,在 800MHz 至 3GHz 范围内,回波损耗不大于 -26 分贝。对于绝缘材料的回波损耗,该负数越大,则回波损耗越好(越小)。以分贝 / 100 英尺 (30.5m) 为单位的电缆衰减测量则恰好相反。负数越小,则衰减就越好(越小)。就具有 45% 空隙率的 40 密耳 (1.0mm) 厚的绝缘材料而言,由本发明组合物制成的绝缘材料相对于根据 US2008/0283271 (美国专利 7,638,709) 由 TFE/HFP 共聚物共混物制成的同样厚度和空隙率发泡绝缘材料,其衰减改善平稳增加(参见实施例 3)。由本发明组合物的发泡绝缘材料制成的电缆在 3GHz 下优选地具有不大于 -22 分贝 / 100 英尺 (30.5m) 的衰减。

实施例

[0046] 如下两种 TFE/PAVE 共聚物用于本实施例:

[0047] PFA A 是 TFE 和 3.7 重量% PPVE 的共聚物,具有 5.4g/10min 的 MFR,已进行氟化处理,因此具有取代不稳定端基的 -CF₃ 端基,如上所述,共聚物内保留有总共不超过 6 个不稳定端基。该共聚物具有 305°C 的熔融温度。

[0048] PFA B 是 TFE 和 7.3 重量% PEVE 的共聚物,具有 6.6g/10min 的 MFR,已进行氟化处理,因此具有取代不稳定端基的 -CF₃ 端基,如上所述,共聚物内保留有总共不超过 6 个不稳定端基。该共聚物具有 288°C 的熔融温度。

[0049] 用于这些实施例的 TFE/HFP 共聚物含有 10 至 11 重量%的 HFP 和 1-1.5 重量%的 PEVE,其余为 TFE。该 FEP 具有 30g/10min 的 MFR 并且每 10⁶ 个碳原子具有约 50 个线材亲和性端基,这些线材亲和性端基(主要是 -COOH) 由聚合方法生成。其余的端基为通过 FEP 的氟化作用而获得的稳定 -CF₃ 端基。使用美国专利 6,838,545 (Chapman) 中实施例 2 的挤出机氟化工序,不同的是氟浓度从 '545 实施例中的 2500ppm 降至 900ppm。

[0050] 泡孔成核剂为 91.1 重量%的氮化硼、2.5 重量%的四硼酸钙和 6.4 重量%的调聚物 B 磺酸的钡盐,总共 100% 的这些成分组合的混合物,如美国专利 4,877,815 (Buckmaster 等人) 所公开的那样。该成核剂在前段描述的 FEP 中以 4 重量%的浓缩物提供(基于浓缩物的总重量)。

[0051] 为形成可发泡的 PFA/FEP 组合物,将泡孔成核剂浓缩物的挤出粒料与 PFA 和 FEP 的粒料干混,然后进行挤出线材涂覆 / 发泡方法。

[0052] 通过沿电缆的两个方向来测量信号损耗并将两次测量结果平均,从而确定长度为 1000 英尺 (305m) 的同轴电缆上的回波损耗。在 0MHz 至 4.5GHz 的连续频率扫描中均匀间隔开的 1601 个频率上来测量信号损耗,并且将该扫描的回波损耗平均,以获得该频率范围上的平均回波损耗。可以使用 Agilent Technologies 的网络分析仪 (Network Analyzer) 进行上述测量并且提供平均回波损耗读数。用同样的分析仪测量长度为 100 英尺 (30.5m) 的电缆的衰减。

[0053] 剥离力为破坏同轴电缆的泡沫绝缘材料与线材导体之间的粘结所需的力,并且在由 3 英寸 (7.6cm) 的同轴电缆和 1 英寸 (2.5cm) 的铜导体构成的一定长度的同轴电缆上来测定剥离力,该同轴电缆具有泡沫绝缘材料并且已将覆盖的外导体剥开。线材导体为铜,因为铜是最通用的线材导体材料。将该段同轴电缆置于固定金属板内的狭槽中,该狭槽的宽度足够容纳朝向下方的中心导体,但不允许含有泡沫绝缘材料 and 外导体的同轴电缆部分从狭槽中穿过。向下延伸的铜导体由 INSTRON® 拉伸实验机的夹具夹持,并且以 2.5cm/min 的速率从狭槽移出该夹具。剥离力是使泡沫绝缘材料从铜导体上分离、使得稍后可以从泡沫绝缘材料中将该导体拉出的力。该测试在环境温度 (15℃ 至 20℃) 下进行,并且将可发泡组合物涂覆到导体上时的线材导体温度不大于约 200° F (93℃)。

[0054] 泡沫绝缘体的空隙率可由下式计算:

[0055] $\text{空隙率}(\%) = 100 \times (1 - d_{(\text{发泡})} / d_{(\text{未发泡})})$ 。

[0056] 通过切割一段绝缘导体,移除绝缘材料,以立方厘米为单位计算绝缘材料的体积,并且用以克为单位的绝缘材料重量除此值来确定泡沫绝缘体的密度。所述密度为至少 5 个样本测量的平均值,每个样本长约 30cm。未发泡的绝缘材料的密度为 2.15g/cm³。

[0057] 如 EP0423995 中所公开的那样,根据 ASTM D 2520 在压模板上测量耗散因数。

[0058] 实施例 1

[0059] 形成 56 重量份的 PFA B、44 重量份的 FEP、以及泡孔成核剂浓缩物的干混物,其中基于组合物的总重量,成核剂的重量%为 0.30 重量%。共混物的 MFR 为 11.9g/10min。挤出发泡条件为常规条件。将氮气以高压注入到挤出机中。挤出的含氟聚合物组合物的拉伸比率 (例如 DDR,在管状模头中定义为环形模头开口的横截面积与绝缘材料成品的横截面积之比) 为约 7,并且铜导体的温度为环境温度,即不进行预热。挤出条件应使得发泡延缓直至挤出的聚合物接触铜导体。熔融共聚物圆锥体的长度为 2 英寸 (5.08cm)。挤出发泡方法的线速度为 145 英尺 / 分钟 (44.2m/min)。在挤出发泡运行期间,模头表面上没有形成薄片。

[0060] 然后,通过常规工序将泡沫绝缘线材形成为同轴电缆,该常规工序包括编织泡沫绝缘材料上的导电金属条以形成外导体,并且在外导体上涂覆聚合物护套。同轴电缆的尺寸为 0.0228 英寸 (0.58mm) 的中心导体直径和 0.1020 英寸 (2.6mm) 的外部泡沫直径,因此所述泡沫绝缘材料的厚度为约 0.040 英寸 (1.0mm)。发泡绝缘材料的空隙率为 47%。发泡绝缘材料组合物在 10GHz 下表现出 0.0003 的耗散因数。

[0061] 该同轴电缆在 1GHz 下表现出 -30 分贝的回波损耗,并且破坏泡沫绝缘材料与中心导体之间的粘附力所需的剥离力为 6 磅力 (25.5N)。当将泡孔成核剂直接与 PFA B/FEP 组合物混合以进行挤出发泡时会获得类似的结果,而非使用泡孔成核剂的聚合物浓缩物时。

[0062] 组合物在 10GHz 下表现出 0.0003 的耗散因数,并且由发泡组合物作为绝缘材料制成的电缆在 3GHz 下表现出 -22.5 分贝 / 100 英尺 (30.5m) 的衰减。发泡绝缘材料具有 16.8 皮法 / 英尺 (55.1 皮法 / 米) 的电容,表明其为高度发泡的结构。

[0063] 实施例 2

[0064] 在这个实施例中,制成不同的电缆,其中导体具有 0.0183 英寸 (0.46mm) 的直径,并且发泡绝缘材料的外径为 0.074 英寸 (1.88mm),发泡绝缘材料的厚度为 0.0279 英寸 (0.71mm)。制备如下三种可发泡组合物,用于分别挤出发泡形成该绝缘材料:

[0065] 组合物 1 :与实施例 1 相同。

[0066] 组合物 2 :与实施例 1 相同,不同的是 PFA B 由 PFA A 替代。

[0067] 组合物 3 :US 2008/0283271 实施例 1 中的 FEP 共聚物的熔融共混物,不同的是 FEP A(MFR 7g/10min)) 和 FEP B(MFR 30g/10min) 比例分别为 60 重量%和 40 重量%,以匹配组合物 1 的 MFR,使得组合物 3 的 MFR 为 12.2g/10min。

[0068] 组合物 1 和 2 能够在线速度 360 英尺 / 分钟 (109.7m/min) 下被熔融拉伸挤出发泡,而对于组合物 3,线速度可为不大于 310 英尺 / 分钟 (94.5m/min)。

[0069] 组合物 1 的挤出发泡产生 49.5%的高空隙率,并且在 1GHz 下电缆衰减为 -18.8 分贝 /100 英尺 (30.5m)。

[0070] 组合物 2 的挤出发泡伴随着聚合物的脱落而在模头表面上形成彼此间隔分布于挤出物四周的聚集体,这些聚集体周期性地被挤出物带走,进而形成粘附于发泡绝缘材料的暴露的表面并从所述表面延伸的粗颗粒,这样得到的发泡绝缘材料是不可接受的。此发泡绝缘材料的空隙率仅为 44.5%并且电缆的衰减为 -19.2 分贝 /100 英尺 (30.5m)。

[0071] 组合物 3 的挤出发泡产生 46.2%的空隙率,并且电缆衰减为 -19.6 分贝 /100 英尺 (30.5m)。组合物 1 的挤出发泡可在比采用组合物 3 时更高的线速度下进行,并且得到更好的信号传输(衰减)效果。

[0072] 组合物 1 和 3 的挤出发泡不伴随如组合物 2 的挤出发泡中发生的脱落。

[0073] 实施例 3

[0074] 在该实施例中,对发泡绝缘材料空隙率为 45%并且发泡绝缘材料厚度为 0.040 英寸 (1.0mm) 的电缆进行了信号传输效果比较。比较是在由本说明书实施例 1 的组合物制成的发泡绝缘材料和由 US 2008/0283271 (美国专利 7,638,709) 实施例 1 的组合物制成的发泡绝缘材料(不同的是,泡孔成核剂的浓度为 0.3 重量%)之间进行。本说明书实施例 1 的电缆的衰减在 800MHz 至 4.5GHz 全部测定范围内均优于所有 FEP 发泡绝缘材料的衰减。因此,得出本发明在 1000MHz、2GHz、3GHz 和 4GHz 下,衰减的改善分别为 1 分贝 /100 英尺 (30.5m)、2 分贝 /100 英尺 (30.5m)、3 分贝 /100 英尺 (30.5m) 以及 4 分贝 /100 英尺 (30.5m)。在例如 3GHz 下,由本发明绝缘材料制成的电缆的衰减为 -21.5 分贝 /100 英尺 (30.5m),与之相比,‘271 实施例 1 中 TFE/HFP 共聚物共混组合物的衰减为 -23.5 分贝 /100 英尺 (30.5m)。