



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 03 879 T2** 2005.06.23

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 275 120 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 03 879.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/11856**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 928 465.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/080253**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.04.2001**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **25.10.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **16.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.06.2005**

(51) Int Cl.7: **H01B 3/44**

**C08K 9/02, C09D 127/12, C08L 27/12**

(30) Unionspriorität:  
**196945 P 13.04.2000 US**

(73) Patentinhaber:  
**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,  
US**

(74) Vertreter:  
**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:  
**TOOLEY, A., Patricia, Vienna, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM BESCHICHTEN EINES DRAHTLEITERS**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Diese Erfindung betrifft eine durch eine Hochgeschwindigkeitsextrusion auf Drahtleiter mit Hilfe von pigmentierten fluorhaltigen Polymeren aufgebraute Beschichtung.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Durch Schmelzen verarbeitbare fluorhaltige Polymere bzw. Fluorpolymere finden eine weit verbreitete Anwendung als Isolation für Leiter, d.h. für Drähte. Ein "Plenum Kabel" stellt eine solche Verwendung dar. Ein Plenumkabel wird verwendet für das Telefon, die Computer und für ähnliche Kabelverdrahtung in Bürogebäuden, Schulen usw.. Das Beschichten des Drahtes mit einem fluorhaltigen Polymer bewirkt eine hervorragende Isolation, weil die Beschichtung nicht entflammbar ist. Ein weiterer Vorteil der fluorhaltigen Polymere liegt in ihrer niedrigen dielektrischen Konstante, eine wünschenswerte Eigenschaft bei der Drahtisolierung in dem Kommunikationsbereich.

**[0003]** Durch Schmelzen verarbeitbare fluorhaltige Polymere werden auf einen Draht aufgetragen durch eine Schmelzextrusion mit Hilfe einer den Draht beschichtenden Ausrüstung, deren Auslegung den Experten auf diesem Gebiet wohl bekannt ist. Die Drähte werden im Allgemeinen in Paaren verwendet, oft auch als „paarweise verdrehte Leitungen, bzw. Doppelleitungen" (twisted pairs) bezeichnet; und um die gepaarten Drähte zu unterscheiden, wird die Isolierung farblich gekennzeichnet. Ein Draht des Paares ist weiß und der andere ist blau oder rot oder von einer anderen nicht weißen Farbe, so dass nicht nur die gepaarten Drähte voneinander unterschieden werden können, sondern dass auch die verdrehten Paare durch verschiedene Farben des nicht weißen isolierten Drahtes voneinander unterschieden werden können. Das U.S. Patent No. 5,789,466 beschreibt eine weiße Pigmentation fluorhaltiger Polymere unter Verwendung von mit Silan beschichtetem Titandioxid (TiO<sub>2</sub>).

**[0004]** Eine Drahtbeschichtung bewerkstelligt man typischer Weise bei etwa 1500 ft/Minute (7,6 m/s). Dies bezeichnet man als die "Liniengeschwindigkeit" (line speed). Die Schmelzviskosität des Polymers ist ein Faktor, welcher die "Liniengeschwindigkeit" begrenzt. In dem Maße wie die Liniengeschwindigkeit ansteigt, erreicht man einen Punkt, an dem die Erscheinung und die Qualität der Beschichtung sich zu verschlechtern beginnen. Diese Verschlechterung zeigt sich als Oberflächenrauheit, Variation in der Beschichtungsdicke, wie etwa Polymerklumpen in Abständen entlang dem Draht, und als Fehler bei der Isolationsqualität der Beschichtung, bekannt als Funken ("sparks").

**[0005]** Im Hinblick auf eine wirkungsvollere Verwendung der Drahtbeschichtungs-ausrüstung und auf eine größere Produktivität ist es wünschenswert, dass die Liniengeschwindigkeiten ohne Verlust an Qualität der Beschichtung herauf gesetzt werden kann. Tatsächlich sind die Qualitätsstandards der Isolierung höher als in der Vergangenheit, weil der Bedarf an einer schnelleren und an einer fast fehlerfreieren Übertragung wächst. Jüngst sind Polymere entwickelt worden, welche auf einen Draht bei Geschwindigkeiten von 2500 ft/min (12,7 m/s) extrudiert werden können, vorzugsweise bei 3000 ft/min (15 m/s). Das nach der herkömmlichen Weise bei fluorhaltigen Polymeren für die Drahtbeschichtung verwendete weiße Pigment zeigt kein gutes Leistungsverhalten bei einer Hochgeschwindigkeitsextrusion, sondern es gibt eine Isolation mit nicht annehmbaren Graden von Klumpen und Funken.

**[0006]** Es gibt einen Bedarf für weiß pigmentierte fluorhaltige Polymerzusammensetzungen, welche bei hoher Geschwindigkeit auf einen Draht extrudiert werden können, um eine Isolation mit wenigen oder mit gar keinen Klumpen oder Funken zu ergeben.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0007]** Gemäß einer Ausführung stellt die Erfindung ein Verfahren dar zum Beschichten eines Leiters, welches eine Schmelzextrusion einer Mischung auf diesen Leiter umfasst, wobei diese Mischung besteht

(a) einem durch Schmelzen verarbeitbaren fluorhaltigen Polymer, welches eine Flexibilitätslebensdauer von mehr als 1000 Zyklen aufweist und welches in der Lage ist, von selbst bei mindestens 2500 ft/min (12,7 m/s) extrudiert zu werden, und

(b) einem Pigment, welches Titandioxid umfasst, welches mit einer oder mit mehr Schichten beschichtet wird, welche Oxide oder Mischungen von Oxiden oder mindestens eines unter Silizium und Aluminium enthalten, wobei jene Extrusion bei einer Geschwindigkeit von mindestens 2000 ft/min (10 m/s) stattfindet, um

einen Leiter mit einer Beschichtung zu ergeben, welche nicht mehr als 10 Funken (sparks) / 135.000 ft (41.000 m) aufweist, wobei es sich bei jenen Oxiden um hydrierte Oxide handelt.

**[0008]** Gemäß einer zweiten Ausführung stellt diese Erfindung eine Zusammensetzung dar, welche in der Lage ist, in der Form einer Schmelze auf einen Leiter extrudiert zu werden mit einer Geschwindigkeit von mindestens 2000 ft/min (10 m/s), wobei diese Zusammensetzung besteht aus: (a) einem durch Schmelzen verarbeitbaren fluorhaltigen Polymer, welches eine Flexibilitätslebensdauer von mehr als 1000 Zyklen aufweist und welches in der Lage ist, von selbst bei mindestens 2500 ft/min (12,7 m/s) extrudiert zu werden, und (b) einem Pigment, welches Titandioxid umfasst, welches mit einer oder mit mehr Schichten beschichtet wird, welche Oxide oder Mischungen von Oxiden oder mindestens eines unter Silizium und Aluminium enthalten, wobei es sich bei jenen Oxiden um hydrierte Oxide handelt.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

**[0009]** Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete, durch Schmelzen verarbeitbare, fluorhaltige Polymer bzw. Fluorpolymer ist von jener speziellen Klasse, welche nicht nur durch sich selbst zu einer Hochgeschwindigkeitsextrusion fähig ist, sondern welche auch ausgezeichnete physikalische Eigenschaften zeigt, welche durch eine hohe Flexibilitätslebensdauer gekennzeichnet sind. Daher sind die durch Schmelzen verarbeitbaren, fluorhaltigen Polymere gemäß dieser Erfindung vorzugsweise zusammengesetzt aus mindestens einem fluorhaltigen Monomer mit Schmelzpunkten unterhalb von etwa 320 °C und mit Schmelzfließgeschwindigkeiten (MFR = Melt Flow Rates) von 15 g/10 min bis 50 g/10 min, wobei solche von 20 g/10 min bis 40 g/10 min. stärker bevorzugt sind.

**[0010]** Fluorhaltige Monomere sind Monomere, welche mindestens 35 Gew.-% Fluor enthalten, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% Fluor, welche bei dem Verfahren gemäß dieser Erfindung polymerisiert werden können, und dieselben umfassen fluorhaltige Olefine mit 2–10 Kohlenstoffatomen und fluorhaltige Vinylether von der Formel  $CY_2 = CYOR$  oder  $CY_2 = CYOR'OR$ , wobei Y gleich H oder F ist, und –R und –R' unabhängig voneinander vollständig fluoriierte oder teilweise fluoriierte Alkyl- und Alkylengruppen sind, welche 1–8 Kohlenstoffatome enthalten. Bevorzugte –R Gruppen enthalten 1–4 Kohlenstoffatome und sie sind vorzugsweise perfluoriert. Bevorzugte –R' Gruppen enthalten 2–4 Kohlenstoffatome und sie sind vorzugsweise perfluoriert. Bevorzugte Perfluor(alkylvinylether)(PAVE) sind Perfluor(propylvinylether)(PPVE) und Perfluor(ethylvinylether)(PEVE). Ein stärker bevorzugter PAVE ist PEVE. Bevorzugte fluorhaltige Olefine weisen 2–6 Kohlenstoffatome auf und sie enthalten TFE, Hexafluorpropylen (HFP), Chlortrifluorethylen (CTFE), Vinylfluorid, Vinylidenfluorid ( $VF_2$ ), Trifluorethylen, Hexafluorisobutylen und Perfluorbutylethylen (PFBE). Stärker bevorzugte fluorhaltige Olefine sind TFE und HFP.

**[0011]** Die fluorhaltigen Polymere dieser Erfindung sind durch Schmelzen verarbeitbar. Unter dem Begriff "durch Schmelzen verarbeitbar" ist gemeint, dass das Copolymer verarbeitet werden kann (d.h. eine Herstellung in geformte Artikel, etwa zu Filmen, Fasern, Rohren, Drahtbeschichtungen und dergleichen geht vor sich) durch herkömmliche Vorrichtungen für die Schmelzextrusion. Die fluorhaltigen Polymere sind vorzugsweise Copolymere, mit einem stärkeren Vorzug Copolymere von TFE und CTFE, am meisten bevorzugt werden Copolymere von TFE. Diese können Copolymere von TFE und von CTFE mit anderen fluorhaltigen Monomeren sein. Sie können auch Copolymere von TFE und von CTFE mit nicht fluorhaltigen Monomeren sein, wie etwa Kohlenwasserstoffmonomere. Kohlenwasserstoffmonomere, welche mit einigen Verbindungen fluorhaltiger Monomere copolymerisieren, umfassen Propylen und Ethylen. Das bevorzugte Kohlenwasserstoffmonomer ist Ethylen. Unter "Copolymer" ist ein Polymer zu verstehen, welches durch die Polymerisierung zweier oder mehrerer Monomere hergestellt worden ist.

**[0012]** Beispiele nützlicher Copolymere schließen mit ein die Copolymere von TFE mit HFP und / oder Perfluor(alkylvinylether) wie PPVE oder PEVE, Copolymere von TFE mit PMVE und Copolymere von TFE oder CTFE mit Ethylen. Weitere Beispiele schließen die Copolymere von Vinylidenfluorid mit HFP oder mit HFP und TFE mit ein. Wie oben impliziert, können Copolymere zusätzliche Monomere enthalten, dies über die genannten fluorhaltigen Monomere hinaus. TFE/Ethylen Copolymere zum Beispiel sind am nützlichsten, wenn sie zusätzliche Monomere enthalten, welche voluminöse Seitengruppen wie PFBE, HFP, PPVE oder 2-Trifluormethyl-3,3,3-trifluor-1-propen einführen.

**[0013]** Bevorzugte Copolymere von TFE sind Copolymere von TFE mit HFP, und von TFE mit fluorierten Vinylethern. Copolymere von TFE, HFP und PAVE werden stärker bevorzugt. Am meisten bevorzugt werden Copolymere von TFE, HFP und PEVE.

**[0014]** Die Zusammensetzung und das Molekulargewicht des in der vorliegenden Erfindung verwendeten fluorhaltigen Polymers wird ausgewählt unter den vorgenannten Verbindungen, so dass das fluorhaltige Polymer nicht nur in der Lage ist, bei einer hohen Geschwindigkeit extrudiert zu werden, sondern dass es auch eine gute Flexibilitätslebensdauer aufweist, welche entsprechend der ASTM D2176 gemessen wird. Die Fähigkeit zu einer Extrusion bei einer Geschwindigkeit von mindestens etwa 2500 ft/min (12,7 m/s), vorzugsweise bei etwa 3000 ft/min (15 m/s), wird erzielt durch das fluorhaltige Polymer, welches vorzugsweise eine Schmelzfließgeschwindigkeit von etwa 15 g/10 min bis 50 g/10 min aufweist, welche gemäß der ASTM D-1238T gemessen wird, so wie dies in dem U.S. Patent 4,380,618 beschrieben wird. Die in dem Test verwendeten Temperaturen und Gewichte hängen von der Zusammensetzung des fluorhaltigen Polymers ab.

**[0015]** Die Herstellung solcher fluorhaltiger Polymere mit einer solch hohen Schmelzfließgeschwindigkeit ist nicht nur eine Frage der Verminderung des Molekulargewichts. Weil die physikalischen Eigenschaften von Polymeren stark von dem Molekulargewicht abhängig sind, führt eine einfache Verminderung des Molekulargewichts (wachsende Schmelzfließgeschwindigkeit) zu einem Verlust an Eigenschaften, wie etwa der Flexibilitätslebensdauer, welche wichtig für die Anwendungen sind, etwa bei der Drahtisolierung. Um dieser Neigung entgegenzuwirken, müssen Anpassungen an der Zusammensetzung des fluorhaltigen Polymers vorgenommen werden, zum Beispiel durch eine Veränderung der Monomerverhältnisse oder durch eine Veränderung der verwendeten Monomere. In den U.S. Patenten No. 5,677,404 und 5,703,185 sind Beispiele besonderer fluorhaltiger Polymere offenbart worden, welche so ausgelegt worden sind, dass sie gute physikalische Eigenschaften aufweisen, wie sie durch die Flexibilitätslebensdauer gemessen werden, bei einem niedrigen Molekulargewicht, wie sie durch die Schmelzfließgeschwindigkeit gemessen werden. Diese sind Copolymere von TFE, HFP und PEVE. Der Gehalt an HFP des Copolymers von TFE, HFP und PEVE liegt in dem Bereich von 6 Gew.-% bis 16 Gew.-%. Der bevorzugte Gehalt an HFP liegt in dem Bereich von etwa 6 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Stärker bevorzugt man einen Gehalt an HFP in dem Bereich von etwa 6 Gew.-% bis etwa 8 Gew.-%. Der PEVE Gehalt liegt in dem Bereich von 0,2 Gew.-% bis 4 Gew.-%. Der bevorzugte PEVE Gehalt liegt in dem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-%. Stärker bevorzugt man einen PEVE Gehalt in dem Bereich von etwa 1,5 Gew.-% bis etwa 2,5 Gew.-%. Die Flexibilitätslebensdauer dieser fluorhaltigen Polymere (wie sie nach ASTM D-2176 gemessen werden) weist mehr als etwa 1000 Zyklen auf, vorzugsweise mehr als etwa 2000 Zyklen und mit einem stärkeren Vorzug mehr als etwa 4000 Zyklen. Ein Experte auf diesem Gebiet wird erkennen, dass andere spezifische, fluorhaltige Polymere auch verwendet werden können, welche über beides verfügen, nämlich sowohl über eine Fähigkeit zur Hochgeschwindigkeitsextrusion als auch über eine hohe Flexibilitätslebensdauer.

**[0016]**  $\text{TiO}_2$  für die Verwendung als Pigment im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegt im Allgemeinen in der kristallinen Form des Rutil oder des Anatas vor. Diese Formen werden gewöhnlich jeweils durch ein Chloridverfahren oder durch ein Sulfatverfahren hergestellt, obwohl die Anatasform anschließend zu der Rutilform kalziniert werden kann. Bei dem Chloridverfahren wird  $\text{TiCl}_4$  zu  $\text{TiO}_2$  oxidiert. Bei dem Sulfatverfahren wird das Titan enthaltende Erz in einer Schwefelsäure aufgelöst und die sich daraus ergebende Lösung durchläuft eine Reihe von Verfahrensstufen, um  $\text{TiO}_2$  zu ergeben. Beide Verfahren werden in größeren Einzelheiten in dem Handbuch „The Pigment Handbook“, Vol. 1, 2nd ed., John Wiley & Sons, NY (1988) beschrieben. Bestimmte Schritte der Endbearbeitung werden gewöhnlich an den Produkten der vorhergehenden Verfahren durchgeführt, wie etwa denjenigen des Aufschlämmens, wenn sie nicht bereits als eine Aufschlämmung vorliegen, des Filtrierens, Waschens, Trocknens und des Zermahlens mit einer Fluidenergiemühle. Ein Zermahlen mit Fluidenergie impliziert das Einführen eines trockenen  $\text{TiO}_2$  Pigmentes und eines Fluids, z.B. Luft oder Dampf, in den äußeren Teil eines nach innen spiralförmig zulaufenden Wirbels bzw. Vortex, um auf diese Weise das  $\text{TiO}_2$  mit einer hohen Geschwindigkeit gegen die Wand des spiralförmigen Wirbels zu befördern, um so die Aggregatteile zu zerbrechen, so wie dies in dem U.S. Patent No. 4,427,451 beschrieben wird. Die durchschnittliche Größe der  $\text{TiO}_2$  Partikel kann in dem Bereich von 5 – 1000 nm liegen, aber gewöhnlich liegt sie in dem Bereich von 150 – 400 nm im Hinblick auf ein wirkungsvolles Leistungsverhalten als ein weißes Pigment.

**[0017]** Das U.S. Patent No. 5,789,466 offenbart, dass ein fluorhaltiges Polymer, welches mit einem mit Silan beschichteten  $\text{TiO}_2$  Pigment pigmentiert ist, gut auf einen Leiter extrudiert wird bei Geschwindigkeiten bis hin auf zu etwa 1500 ft/min (7,6 m/s). Es wird weiter offenbart, dass  $\text{TiO}_2$  mit einer Oxidbeschichtung kein zufrieden stellendes Pigment für ein fluorhaltiges Polymer unter diesen Extrusionsbedingungen darstellt, es ergibt eine Isolation mit vielen Klumpen und Funken. Im Verlaufe des Anstiegs der Extrusionsgeschwindigkeiten zur Drahtbeschichtung in den Bereich von 2000 bis 3000 ft/min (10 bis 15 m/s) hat man herausgefunden, dass die Verwendung eines fluorhaltigen Polymers, welches mit dem mit Silan beschichteten  $\text{TiO}_2$  Pigment pigmentiert ist, eine Drahtisolation mit Fehlern von denjenigen Typen ergibt, welche als Klumpen und als Funken bekannt sind. Weiterhin und überraschender Weise hat man herausgefunden, dass ein mit  $\text{TiO}_2$  pigmentiertes, fluorhaltiges Polymer, welches Schichten eines Oxids überzogen worden ist, oder mit Mischungen von Oxiden, von

Silizium und Aluminium, bei diesen Liniengeschwindigkeiten extrudiert werden kann und dass ein solches fluorhaltiges Polymer eine Isolation ergibt, welche nur wenige oder gar keine Klumpen und Funken aufweist. Dies ist das Umgekehrte dessen, was das U.S. Patent No. 5,789,466 lehrt. Die hier beschriebenen Oxidbeschichtungen können hydriert sein, auch werden sie nach dem Stand der Technik manchmal als wasserhaltige Oxide oder als Oxyhydroxide beschrieben.

**[0018]** Das mit Siliziumdioxid beschichtete  $\text{TiO}_2$  wird gemäß dem in dem U.S. Patent 2,885,366 offenbarten Verfahren hergestellt. Diese Beschichtungen sind nach dem Stand der Technik bekannt als "dichte" ("dense") Beschichtungen (U.S. Patent No. Re. 27,818).

**[0019]** Wirkungsvoll mit Siliziumdioxid beschichtetes  $\text{TiO}_2$  gemäß dieser Erfindung braucht nicht "dicht" zu sein. Das U.S. Patent No. 3,591,398 beschreibt andere Beschichtungen mit Siliziumdioxid für  $\text{TiO}_2$ .

**[0020]** Mit Aluminiumoxid beschichtetes  $\text{TiO}_2$  ist wirkungsvoll als ein Pigment bei fluorhaltigen Polymeren für eine Hochgeschwindigkeitsextrusion auf einen Draht. Das U.S. Patent No. 4,416,699 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung solch eines Pigmentes. Die Beschichtung mit Aluminiumoxid auf das Pigment kann mit Fluorid behandelt werden, so wie dies in dem U.S. Patent No. 4,460,655 offenbart wird. Diese Beschichtungen mit Aluminiumoxid oder solche von dem Typ, wie sie in Re. 27,818 offenbart wird, werden als amorph beschrieben. Beschichtungen mit Aluminiumoxid vom Typ "Boehmit", offenbart in dem U.S. Patent 3,523,810, sind auch wirkungsvoll. Die amorphen Beschichtungen mit Aluminiumoxid werden gegenüber den Aluminiumoxidbeschichtungen mit Boehmit bevorzugt.

**[0021]** Das mit Siliziumdioxid und mit Aluminiumoxid beschichtete  $\text{TiO}_2$  gemäß dieser Erfindung kann eine Beschichtung von Siliziumdioxid auf den  $\text{TiO}_2$  Partikel aufweisen und auch eine Beschichtung aus Aluminiumoxid. Vorzugsweise wird das  $\text{TiO}_2$  zuerst mit Siliziumdioxid beschichtet und dann trägt man die Beschichtung mit Aluminiumoxid über der Beschichtung von Siliziumdioxid auf. Das Siliziumoxid macht 1 bis zu 20 Gew.-% aus, vorzugsweise 1 bis zu 10 Gew.-% und noch stärker bevorzugt man 3 bis zu 6 Gew.-%. Das Aluminiumoxid macht 1 bis zu 10 Gew.-% aus, vorzugsweise 1 bis zu 5 Gew.-% und noch stärker bevorzugt man mindestens 3 Gew.-%. Das Gewichtsverhältnis des Aluminiumoxids zum Siliziumdioxid liegt in dem Bereich von etwa 1:10 bis zu etwa 10:1, vorzugsweise von etwa 3:1 bis zu etwa 1:3.

**[0022]** Die Siliziumdioxid-Aluminiumoxidbeschichtung des  $\text{TiO}_2$  kann modifiziert werden mit Boroxid, wie dies in dem U.S. Patent No. 5,753,025 offenbart wird.

**[0023]** Das in der vorliegenden Erfindung verwendete  $\text{TiO}_2$  Pigment kann unter oder über den Siliziumdioxid- und / oder Aluminiumoxidbeschichtungen auch andere Oxidbeschichtungen aufweisen. Zum Beispiel ist in dem U.S. Patent No. 3,859,109 ein  $\text{TiO}_2$  Pigment offenbart, welches mit Siliziumdioxid beschichtet und dann weiter mit Oxidbeschichtungen aus Zirkon, Hafnium oder Titan beschichtet worden ist.  $\text{TiO}_2$  Oxide, welche zuerst mit anderen Oxiden beschichtet worden sind, sind in dem U.S. Patent No. 6,200,375 beschrieben.

**[0024]** Diese beschichteten Pigmente können weiter behandelt werden mit Hilfe von organischen Materialien, welche manchmal als Dispergiermittel bezeichnet werden, wie etwa mit Organosilan, dies gemäß den Lehren dieser Erfindung. Das Organosilan hat die Formel  $\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ . Mindestens eine R Gruppe ist eine nicht hydrolysierbare, nicht funktionale organische Gruppe und mindestens eine R Gruppe ist eine hydrolysierbare Gruppe, welche ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus; Alkoxy, Acetoxy, Hydroxy oder Halid, die restlichen R Gruppen werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus jener nicht hydrolysierbaren, organischen Gruppe und aus jener hydrolysierbaren Gruppe. Silanbeschichtungen sind in dem U.S. Patent No. 5,562,990 offenbart worden. Die organische Behandlung kann auch aus einem Polysiloxan bestehen, wie etwa aus Polydimethylsiloxan, wie es in dem U.S. Patent No. 4,810,305 offenbart worden ist. Andere organische und anorganische Behandlungen werden in dem U.S. Patent No. 3,459,091 offenbart. Behandlungen mit Silan und mit Polysiloxan werden bevorzugt. Dort wo nichts näher spezifiziert worden ist, liegen Behandlungen mit einem Gehalt von etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-% vor.

**[0025]** Die Konzentration des Pigmentes in dem fluorhaltigen Polymer kann in dem Bereich von 0,01 bis 25 Gew.-% liegen, wobei die kombinierten Gewichte des fluorhaltigen Polymers und des Pigmentes zugrunde liegen.

**[0026]** Die Experten auf diesem Gebiet werden erkennen, dass das  $\text{TiO}_2$  Pigment nicht nur als ein weißer Farbstoff verwendet wird, sondern dass es auch mit farbigen anorganischen oder organischen Pigmenten oder Farbstoffen vermischt werden kann, um demselben eine bestimmte Farbe zukommen zu lassen. Die Offenba-

rungen dieser Erfindung schließen solche Verbindungen von anderen Farbzusatzstoffen mit einem TiO<sub>2</sub> Pigment mit ein.

**[0027]** Die Drahtbeschichtung dieser Erfindung ist typischer Weise etwa 0,1 bis etwa 40 mils (2,5 bis 1000 µm) dick, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 20 mils (25 bis 500 µm) dick, und stärker bevorzugt man eine Dicke von etwa 2 bis etwa 10 mils (50 bis 250 µm) und am meisten bevorzugt man etwa eine Dicke von etwa 4 bis etwa 7 mils (100 bis 175 µm).

**[0028]** Es ist wünschenswert, dass eine Drahtbeschichtung so wenig Klumpen und Funken wie möglich aufweist. Ein gemäß den Lehranweisungen dieser Erfindung hergestellter Draht hat weniger als 10 Funken / 135.000 ft (41.000 m), vorzugsweise weniger als etwa 5 Klumpen / 135.000 ft (41.000 m) und weniger als etwa 5 Funken / 135.000 ft (41.000 m), und noch stärker bevorzugt werden weniger als etwa 2 Klumpen / 135.000 ft (41.000 m) und nicht mehr als etwa 2 Funken / 135.000 ft (41.000 m).

#### BEISPIELE

**[0029]** Das in den Beispielen verwendete Polymer ist von dem Typ, der in dem U.S. Patent No. 5,677,404 und 5,700,889 beschrieben worden ist. Das Polymer ist ein Terpolymer von Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP) und Perfluor(ethylvinylether) (PEVE). Das Polymer enthält etwa 7 Gew.-% HFP und 2 Gew.-% PEVE, der Rest ist TFE. Die Schmelzfließgeschwindigkeit (MFR) des Polymers liegt bei 30 g/10 min, gemessen gemäß dem Test D-1238-52T der American Society for Testing and Materials (ASTM), der wie folgt modifiziert worden ist: Der Zylinder, der Ausfluss und die Kolbenspitze sind aus einer korrosionsbeständigen Legierung, Stellite 19 der Deloro Stellite Co., Goshen, Indiana USA, hergestellt worden. Die 5,0 g Probe wird in den Zylinder mit dem Innendurchmesser von 9,53 mm (0,375 Inch) geladen, wobei der Zylinder bei 372 °C ± 1 °C gehalten wird. Fünf Minuten nachdem die Probe in den Zylinder geladen worden ist, wird sie durch einen rechtwinkligen Ausfluss mit einem Durchmesser von 2,10 mm (0,0825 Inch) und mit einer Länge von 8,00 mm (0,315 Inch) extrudiert unter einer Last (Kolben plus Gewicht) von 5000 Gramm. Die MFR ist die beobachtete Extrusionsgeschwindigkeit in den Einheiten von g/10 Minuten.

**[0030]** Die Flexibilitätslebensdauer des Polymers wird gemäß ASTM D 2176 gemessen, so wie dies in dem U.S. Patent No. 5,703,185 beschrieben worden ist, und man findet heraus, dass sie mehr als 2000 Zyklen beträgt.

**[0031]** TiO<sub>2</sub> Pigmente, welche bei der Herstellung der Zusammensetzungen für die Beispiele verwendet wurden, sind:

Typ 1 – Rutil, Minimum 97 % TiO<sub>2</sub>, organische Oberflächenbeschichtung (0,3 Gew.-% Kohlenstoff, mittlere Partikelgröße 0,22 µm über eine Röntgen Tellerzentrifuge bestimmt, Dichte von 4,2 g/ml.

Typ 2 – Rutil, Minimum 96 % TiO<sub>2</sub>, Oberflächenbeschichtung Aluminiumoxid (3,2 Gew.-%) / organisch (0,25 Gew.-% Kohlenstoff), mittlere Partikelgröße 0,23 µm über eine Röntgen Tellerzentrifuge bestimmt, Dichte von 4,1 g/ml.

Typ 3 – Rutil, Minimum 89 % TiO<sub>2</sub>, Oberflächenbeschichtung Siliziumdioxid (5,5 Gew.-%)/Aluminiumoxid (3,3 Gew.-%), mittlere Partikelgröße 0,35 µm über eine Röntgen Tellerzentrifuge bestimmt, Dichte von 3,9 g/ml.

**[0032]** Sechs andere Typen von Pigmenten wurden bewertet. Sie und die obigen Typen sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

TABELLE 1

Typ	Zusammensetzung der TiO <sub>2</sub> Beschichtung, Gew.-%, beruhend auf der Kombination von TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U.S. Patent No.	Organische Behandlung
1	Keine Beschichtung mit Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid	5,889,090	1 % Octyltriethoxysilan
2	3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,460,655	0,3 % Trimethylolpropan
3	6 % SiO <sub>2</sub> /3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Re. 27,818	Keine
4	Keine Beschichtung mit Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid	2,559,638	0,3 % Triethanolamin
5	2,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Boehmit)	3,523, 810	0,3 % Trimethylolpropan
6	3 % SiO <sub>2</sub> /3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Boehmit)	5,753,025	0,3 % Trimethylolpropan
7	11 % SiO <sub>2</sub> (porös)/ 5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,591,398	Keine
8	3 % SiO <sub>2</sub> /3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Boehmit)	5,753,025	Polydimethylsiloxan
9	3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,562,990	Octyltriethoxysilan

## KONZENTRATHERSTELLUNG

**[0033]** Das TiO<sub>2</sub> Pigment wird trocken mit einem zu Pellets reduzierten Polymer gemischt, um so Mischungen mit einer Pigmentkonzentration von etwa 5 Gew.-% zu erzielen. Die trockenen Mischungen werden einem 28 mm Kombiplast Doppelschraubenextruder zugeführt und bei etwa 330 °C zusammengemischt. Das Extrudat wird mit Wasser abgeschreckt und zu Pellets zerkleinert. Dies ist das über die Schmelze gemischte Konzentrat.

**[0034]** Die Schmelzfließigenschaften der über die Schmelze gemischten Konzentrate sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

TABELLE 2

Pigmenttyp in der Mischprobe	Schmelzfließgeschwindigkeit (g/10 Min)
1	24,3
2	27,4
3	29,6
4	30,6
5	29,8
6	30,5
7	31,4
8	32,3
9	27,4

## BEISPIEL 1

**[0035]** Das über die Schmelze gemischte Konzentrat wird vermischt mit einem Polymer in einem Verhältnis von 1:99 trocken, um Mischungen zu erzielen, welche 500 ppm Pigment enthalten. Diese Mischungen werden dann verwendet, um eine weiße Isolierung auf einen AWG 24 festen Kupferleiter zu extrudieren unter Verwendung einer im Durchmesser 45 mm großen Nokia Maillefer Einzelschneckenextrudier Vorrichtung (Concord, Ontario, Canada) mit einem Verhältnis Länge / Durchmesser von 30/1, ausgestattet mit einem B&H Tool Co. (San Marcos, California USA) 75 Querkopf, einer Schnecke mit einem Mischkopf, einer Extrusionsdüse mit einem Durchmesser von 0,275 Inch (7,00 mm) und einer Führungsspitze mit einem Durchmesser von 0,152 Inch (3,86 mm). Die Schmelztemperatur liegt bei etwa 790 °F (420 °C). Die Liniengeschwindigkeit liegt bei etwa 2000 ft/min (10 m/s) und das Herunterziehverhältnis liegt etwa bei 70/1. Das Extrudat wird luftgekühlt über etwa

40 ft (12 m), es wird durch ein 48 Fuß (15 m) Wasserbad hindurchgeschleust, dann wird es in der Luft durch einen Wulstkernfunkentester, welcher bei 2,5 kV arbeitet, zu einem Aufnahmesystem transportiert. Die sich dann ergebende Dicke der Drahtbeschichtung beträgt 0,007 Inches (0,18 mm). Beim Beginn wird ein nicht pigmentiertes Polymer dem Extruder zugeführt, bis die Verfahrenslinie auf die Geschwindigkeit gebracht worden ist und normal arbeitet. Dann wird die Extruderbeschickung zu der Mischung übergeführt. Annähernd 135.000 ft (41.000 m) an Draht, beschichtet mit jeder Zusammensetzung, werden hergestellt. Zusätzlich wird eine Menge von 90.000 Fuß (27.500 m) Draht hergestellt mit dem natürlichen, fluorhaltigen Polymerharz (kein Pigment). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.

**[0036]** Die Drahtbeschichtung, welche ohne Verwendung eines Pigmentes hergestellt worden ist, weist keine Klumpen und fünf Funken auf 90.000 ft (27.500 m) auf. Die Drahtbeschichtung, welche aus der Zusammensetzung hergestellt worden ist, welche mit Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid / Siliziumdioxid beschichtete Pigmente enthält, weist nicht mehr als 3 Klumpen und 8 Funken auf. Die meisten Zusammensetzungen haben keine Klumpen und 5 oder weniger Funken. Eine Drahtbeschichtung aus einem Polymer, welches mit einem Pigment, das nicht mit einem Oxid beschichtet worden ist, pigmentiert ist, weist bis zu 4 Klumpen und 87 Funken auf. Diese Ergebnisse zeigen den Vorzug von fluorhaltigen Polymerzusammensetzungen, welche Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid / Siliziumdioxid beschichtete Pigmente in einer Hochgeschwindigkeitsextrusion zur Drahtbeschichtung enthalten.

TABELLE 3

Typ	Zusammensetzung der TiO <sub>2</sub> Beschichtung, Gew.-%, beruhend auf der Kombination von TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Funken	Klumpen
1	Keine Beschichtung mit Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid	87	2
2	3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0
3	6 % SiO <sub>2</sub> /3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	0
4	Keine Beschichtung mit Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid	13	4
5	2,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Boehmit)	8	3
6	3 % SiO <sub>2</sub> /3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Boehmit)	5	1
7	11 % SiO <sub>2</sub> (porös)/ 5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	0
8	3 % SiO <sub>2</sub> /3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Boehmit)	3	0
9	3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	0
-	Nicht pigmentiertes Polymer	5	0

**[0037]** Die Tests in dem Beispiel zeigen, dass fluorhaltige Polymere, welche mit einem mit einem Oxid beschichteten TiO<sub>2</sub> pigmentiert sind, eine Drahtbeschichtung mit geringen Fehlern ergeben, wenn sie auf einen Leiter schmelzextrudiert werden.

## BEISPIEL 2

**[0038]** Unter Bedingungen, die denen des Beispiels 1 ähnlich sind, aber unter Verwendung eines 60 mm Nokia Maillefer Extruders wird das Polymer bei einer Schmelztemperatur von 776 °F (413 °C), bei einer Düsentemperatur und einer Temperatur der Führungsspitze von 745 °F (396 °C) auf einen AWG 24 festen Kupferleiter bei 3.000 ft/min (15 m/s) extrudiert. Wenn die Extrusion normal verläuft, dann wird die Extruderbeschickung zu einer Mischung überführt, welche 500 ppm des Typ 3 Pigments enthält. Bei der so hergestellten Drahtbeschichtung fand man heraus, dass sie keine Klumpen und einen Funken auf 315.000 ft (96.000 m) des beschichteten Leiters aufweist.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten eines Leiters, welches eine Schmelzextrusion einer Mischung auf diesen Leiter umfasst, wobei diese Mischung besteht aus:  
 (a) einem durch Schmelzen verarbeitbaren fluorhaltigen Polymer, welches eine Flexibilitätslebensdauer von mehr als 1000 Zyklen aufweist und welches in der Lage ist von selbst bei mindestens 2500 ft/min (12,7 m/s)

extrudiert zu werden, und

(b) einem Pigment, welches Titandioxid umfasst, welches mit einer oder mit mehr Schichten beschichtet ist, welche Oxide oder Mischungen von Oxiden oder mindestens eines unter Silizium und Aluminium enthalten, wobei jene Extrusion bei einer Geschwindigkeit von mindestens 2000 ft/min (10 m/s) stattfindet, um einen Leiter mit einer Beschichtung zu ergeben, welche nicht mehr als 10 Funken (sparks)/135.000 ft (41.000 m) aufweist, wobei es sich bei jenen Oxiden um hydrierte Oxide handelt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das durch Schmelzen verarbeitbare fluorhaltige Polymer aus einem Copolymer des Tetrafluorethylens besteht.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das durch Schmelzen verarbeitbare fluorhaltige Polymer aus einem Copolymer des Tetrafluorethylens und des Hexafluorpropylens besteht.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das durch Schmelzen verarbeitbare fluorhaltige Polymer aus einem Copolymer des Tetrafluorethylens und des Perfluor(alkylvinylethers) besteht.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das durch Schmelzen verarbeitbare fluorhaltige Polymer aus einem Copolymer des Tetrafluorethylens, des Hexafluorpropylens und des Perfluor(ethylvinylethers) besteht.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, bei welchem der Gehalt an Hexafluorpropylen des fluorhaltigen Polymers bei 6 Gew.-% bis 16 Gew.-% liegt und der Gehalt an Perfluor(ethylvinylether) des fluorhaltigen Polymers bei 0,2 Gew.-% bis 4 Gew.-% liegt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das durch Schmelzen verarbeitbare fluorhaltige Polymer eine Schmelzfließgeschwindigkeit von 15 g/10 min bis 50 g/10 min aufweist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem die Schicht aus Siliziumoxid von 1 bis zu 20 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Pigmentes ausmacht und die Schicht des Aluminiumoxids von 1 bis zu 10 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Pigmentes ausmacht.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem jenes Pigment von 0,01 bis zu 25% des Gesamtgewichtes der Mischung ausmacht.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem die Geschwindigkeit größer als 2.500 ft/min (13 m/s) ist.

11. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem die Beschichtung weniger als 10 Funken (sparks)/135.000 ft (41.000 m) aufweist.

12. Zusammensetzung, welche in der Lage ist in der Form einer Schmelze auf einen Leiter extrudiert zu werden mit einer Geschwindigkeit von mindestens 2000 ft/min (10 m/s), wobei diese Zusammensetzung besteht aus: (a) einem durch Schmelzen verarbeitbaren fluorhaltigen Polymer, welches eine Flexibilitätslebensdauer von mehr als 1000 Zyklen aufweist und welches in der Lage ist von selbst bei mindestens 2500 ft/min (12,7 m/s) extrudiert zu werden, und (b) einem Pigment, welches Titandioxid umfasst, welches mit einer oder mit mehr Schichten beschichtet ist, welche Oxide oder Mischungen von Oxiden oder mindestens eines unter Silizium und Aluminium enthalten, wobei es sich bei jenen Oxiden um hydrierte Oxide handelt.

13. Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, bei welchem das durch Schmelzen verarbeitbare fluorhaltige Polymer aus einem Copolymer des Tetrafluorethylens besteht.

14. Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, bei welchem das durch Schmelzen verarbeitbare fluorhaltige Polymer aus einem Copolymer des Tetrafluorethylens und des Hexafluorpropylens besteht.

15. Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, bei welchem das durch Schmelzen verarbeitbare fluorhaltige Polymer aus einem Copolymer des Tetrafluorethylens und des Perfluor(alkylvinylethers) besteht.

16. Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, bei welchem das durch Schmelzen verarbeitbare fluorhaltige Polymer aus einem Copolymer des Tetrafluorethylens, des Hexafluorpropylens und des Perfluor(ethylvinylethers) besteht.

17. Zusammensetzung gemäß Anspruch 16, bei welchem der Gehalt an Hexafluorpropylen des fluorhalti-

gen Polymers bei 6 Gew.-% bis 16 Gew.-% liegt und der Gehalt an Perfluor(ethylvinylether) des fluorhaltigen Polymers bei 0,2 Gew.-% bis 4 Gew.-% liegt.

18. Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, bei welchem das durch Schmelzen verarbeitbare fluorhaltige Polymer eine Schmelzfließgeschwindigkeit von 15 g/10 min bis 50 g/10 min aufweist.

19. Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, bei welchem die Schicht aus Siliziumoxid von 1 bis zu 20 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Pigmentes ausmacht und die Schicht des Aluminiumoxids von 1 bis zu 10 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Pigmentes ausmacht.

20. Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, bei welchem jenes Pigment von 0,01 bis zu 25% des Gesamtgewichtes der Mischung ausmacht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen