



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101563409 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 24

(21) 申请号 200780047247. 7

(22) 申请日 2007. 12. 20

(30) 优先权数据

60/876, 219 2006. 12. 21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/026000 2007. 12. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02008/079264 EN 2008. 07. 03

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 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 段晓玲 范赤

(51) Int. Cl.

C08J 9/00(2006. 01)

C08L 27/12(2006. 01)

H01B 3/44(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5610203 A, 1997. 03. 11, 说明书实施例 4, 表 5, 第 2 栏第 18 行 - 第 4 栏第 55 行.

CN 1639254 A, 2005. 07. 13, 说明书第 3 页第 17 行 - 第 4 页第 4 行, 第 10 页第 9 行 - 第 12 页第 3 行, 第 20 页第 18 行 - 第 21 页第 10 行.

CN 1066858 A, 1992. 12. 09, 权利要求 1-8.

审查员 李颀

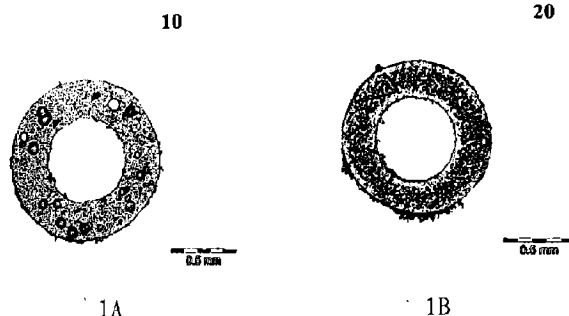
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

可发泡含氟聚合物组合物

(57) 摘要

本发明公开了可发泡组合物。所述可发泡组合物包含部分结晶的可熔融加工的全氟聚合物和泡沫成核组合。所述可发泡组合物具有均匀的泡孔尺寸, 其中至少 (90%) 的泡孔的尺寸为 (50) 微米或更小。所述泡沫成核组合按所述全氟聚合物和所述泡沫成核组合的合并重量计在 (0.1 重量%) 至 (10 重量%) 范围内。



1. 可发泡组合物,所述组合物包含:

a) 部分结晶的可熔融加工的全氟聚合物,所述全氟聚合物在熔融态被氟化并且基本上不含金属离子和含有不大于 50 个 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COF}$ 和 $-\text{COOH}$ 端基 / 10^6 个聚合物主链中的碳原子,和

b) 包含均匀泡孔尺寸的泡沫成核组合,其中 90% 的所述泡孔的泡孔尺寸为 50 微米或更小,并且所述泡沫成核组合按所述全氟聚合物和所述泡沫成核组合的合并重量计在 0.1-10 重量%范围内。

2. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述泡沫成核组合包含泡沫成核剂,所述泡沫成核剂具有泡沫成核有效量的至少一种热稳定的化合物,所述化合物选自磺酸和膦酸以及它们的盐。

3. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述全氟聚合物具有 25 至 35g/10min 的熔融流动速率。

4. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述全氟聚合物通过单体聚合制备,所述单体选自四氟乙烯、六氟丙烯和全氟(烷基乙烯基醚)。

5. 根据权利要求 4 的组合物,其中所述六氟丙烯为所述全氟聚合物的 3-20 重量%。

6. 根据权利要求 1 的组合物,其中在不使用包含金属离子的试剂的情况下,聚合和分离所述全氟聚合物。

7. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述全氟聚合物包含 0.5 至 10 重量%的至少一种全氟(烷基乙烯基醚)。

8. 根据权利要求 7 的组合物,其中所述全氟(烷基乙烯基醚)为全氟(乙基乙烯基醚)。

9. 根据权利要求 7 的组合物,其中所述全氟(烷基乙烯基醚)为全氟(丙基乙烯基醚)。

10. 根据权利要求 7 的组合物,其中所述全氟(烷基乙烯基醚)为全氟(甲基乙烯基醚)。

11. 根据权利要求 1 的组合物,所述组合物具有至少 13.8MPa 的拉伸强度和至少 200% 的伸长率。

12. 根据权利要求 1 的组合物,所述组合物具有不大于 1% 的电容变异系数。

13. 根据权利要求 1 的组合物,所述组合物包含具有 10-50% 空隙量的可发泡组合物。

14. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述组合物是自结皮的。

15. 根据权利要求 1 的组合物,其中当在 1.5kV 下测试时,所述可发泡组合物具有小于一个火花每 1000 英尺的火花电阻。

16. 可发泡组合物,所述组合物包含:

a) 部分结晶的可熔融加工的全氟聚合物,所述全氟聚合物在熔融态被氟化并且基本上不含金属离子和含有不大于 50 个 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COF}$ 和 $-\text{COOH}$ 端基 / 10^6 个聚合物主链中的碳原子,和

b) 泡沫成核组合,所述组合包含

i) 氮化硼,

ii) 增效量的至少一种在所述含氟聚合物挤出温度下热稳定的无机盐,并且所述无机

盐由金属阳离子和多原子阴离子构成,并且满足以下关系:

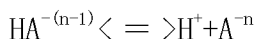
$$0.36 \times [14 - pK_a] - 0.52 \geq [r - 0.2q]^2 \geq 0.11 \times [14 - pK_a] - 0.28$$

其中

r = 所述阳离子的晶体离子半径,以埃为单位

q = 所述阳离子的化合价

pK_a = 以下反应的 K_a 的 $-\log$ 值



其中 A 为盐阴离子, H 为氢,并且 n = 所述阴离子化合价的绝对值;和

iii) 具有式 $[Z(CF_2)_x(CF_2CFX)_p(R')_y(CH_2)_zRO_3]_nM$ 的泡沫成核剂

其中:

Z 选自 CCl_3 、 CCl_2H 、 H 、 F 、 Cl 或 Br ;

每个 X 独立地选自 H 、 F 或 Cl ;

R 选自硫或磷; M 选自 H 或金属阳离子、铵阳离子、取代的铵阳离子或季铵阳离子;

x 为整数,并且为 0 至 10;

p 为整数,并且为 0 至 6;

y 为 0 或 1;

z 为整数,并且为 0 至 10;

$x+y+z+p$ 为正整数,或者如果 $x+y+z+p$ 为 0,则 Z 为 CCl_3 或 CCl_2H ;

n 为 M 的化合价;并且

R' 选自

C_{5-6} 全氟化脂环二价基团;

C_{1-16} 全氟化脂族聚醚二价基团,所述二价基团具有重复单元,所述重复单元选自 $[CF_2O]$ 、 $[CF_2CF_2O]$ 和 $[CF_2CF(CF_3)O]$;和

取代或未取代的芳族二价基团,其中 Z 为 H ,

并且所述泡沫成核组合按所述全氟聚合物和所述泡沫成核组合的合并重量计在 0.1-10 重量%范围内。

17. 根据权利要求 16 的组合物,其中所述全氟聚合物通过单体聚合制备,所述单体选自四氟乙烯、六氟丙烯和全氟(烷基乙烯基醚)。

18. 根据权利要求 16 的组合物,其中所述全氟聚合物通过单体聚合制备,所述单体选自四氟乙烯和全氟(烷基乙烯基醚)。

19. 根据权利要求 16 的组合物,其中所述泡沫成核组合中的所述至少一种无机盐包含四硼酸钙。

20. 根据权利要求 16 的组合物,其中所述泡沫成核组合中的所述泡沫成核剂为 $F(CF_2)_nCH_2CH_2SO_3H$ 的钡盐,其中 n 为 6、8、10 和 12。

21. 根据权利要求 19 的组合物,其中所述泡沫成核组合中的所述泡沫成核剂为 $F(CF_2)_nCH_2CH_2SO_3H$ 的钡盐,其中 n 为 6、8、10 和 12。

22. 根据权利要求 20 的组合物,其中所述泡沫成核组合包含按所述泡沫成核组合的总重量百分比计 91.1 ± 0.5 重量%的氮化硼, 2.5 ± 0.2 重量%的四硼酸钙,和 6.4 ± 0.2 重量%的 $F(CF_2)_nCH_2CH_2SO_3H$ 的钡盐,其中 n 为 6、8、10 和 12。

可发泡含氟聚合物组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及泡沫热塑性聚合物。更具体地讲,本发明涉及将泡沫成核组合与高熔融流动含氟聚合物混合的泡沫热塑性聚合物组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 将含氟聚合物用于泡沫绝缘的制造商(例如,绝缘导体制造商)面临众多问题,所述问题无法用当前可获得的导体绝缘材料来解决。这些制造商面临的此类问题之一是,在多种条件和参数下实施挤出/熔融牵伸过程,致使制造商所获得的泡沫含氟聚合物的物理特性和电气特性变化。制造商试图使泡沫含氟聚合物特性的变化最小化。

[0004] 制造商的另一个问题是,挤出含氟聚合物以供多种用途的经济性。由于面临绝缘质量(火花和/或凹凸)产生的问题,以及至少由改变牵伸比(DDR)、操作温度和锥长产生的不确定性,因此绝缘导体制造商通常降低线速,直至达到所期望的绝缘导体质量,这致使生产率降低。

[0005] 以下公开涉及本发明的多个方面,并且可概括如下:

[0006] 根据授予 Buckmaster 等人的美国专利 4,764,538 中所公开,氮化硼(BN)和某些无机盐的协同组合可在含氟聚合物中提供增强的泡沫成核作用。

[0007] 授予 Buckmaster 等人的美国专利 4,877,815 公开了一类磺酸和膦酸,以及所述酸的盐,其在低浓度下向很多种热塑性材料提供非常有效的泡孔成核作用。此外,这些酸和盐可有利地以微量与氮化硼和四硼酸钙一起结合使用,即美国专利 4,764,538 所涵盖的组合。上述专利没有公开可提供所期望的绝缘抗压扁性能和电气性能,同时可以制造商诸如绝缘导体制造商所寻求的高速挤出的组合物。

[0008] 希望提供一种可降低成品加工性能和电气性能的变化泡沫结构。还希望提供一种能够减少应用诸如电缆应用所需的聚合物材料的量的可发泡组合物。还希望具有一种能够以比当前市售聚合物可能达到的速度更高的速度挤出而不会使质量受损、生产率降低或丧失所期望的特性诸如绝缘导体的电气性能的可发泡含氟聚合物组合物。

[0009] 发明概述

[0010] 简而言之,并且根据本发明的一个方面,提供了可发泡组合物,所述组合物包含:
a) 部分结晶的可熔融加工的全氟聚合物,和 b) 泡沫成核组合,所述组合包含均匀的泡孔尺寸,其中 90% 泡孔的泡孔尺寸为 50 微米或更小,并且泡沫成核组合按全氟聚合物和泡沫成核组合的合并重量计在 0.1-10 重量%范围内。

[0011] 根据本发明的另一个方面,提供了可发泡组合物,所述组合物包含:a) 部分结晶的可熔融加工的全氟聚合物,其中所述全氟聚合物在熔融态被氟化,和 b) 泡沫成核组合,所述组合包含:

[0012] i) 氮化硼,

[0013] ii) 增效量的至少一种在含氟聚合物挤出温度下热稳定的无机盐,并且所述盐由金属阳离子和多原子阴离子构成,并且满足以下关系:

[0014] $0.36 \times [14 - \text{pKa}] - 0.52 \geq [r - 0.2q]^2 \geq 0.11 \times [14 - \text{pKa}] - 0.28$

[0015] 其中

[0016] R = 所述阳离子的晶体离子半径, 以埃为单位

[0017] Q = 所述阳离子的化合价

[0018] pK_a = 以下反应的 K_a 的 $-1 \lg$ 值

[0019] $HA^{-(n-1)} \rightleftharpoons H^+ + A^{-n}$

[0020] 其中 A 为所述盐的阴离子, H 为氢, 并且 n = 所述阴离子化合价的绝对值; 以及

[0021] iii) 具有式 $[Z(CF_2)_x(CF_2CFX)_p(R')_y(CH_2)_2RO_3]_nM$ 结构的泡沫成核剂

[0022] 其中:

[0023] Z 为 CCl_3 、 CCl_2H 、 H 、 F 、 Cl 或 Br ;

[0024] 每个 X 独立地选自 H 、 F 或 Cl ;

[0025] R 为硫或磷; M 为 H 或金属阳离子、铵阳离子、取代的铵阳离子或季铵阳离子;

[0026] x 为整数, 并且为 0 至 10;

[0027] p 为整数, 并且为 0 至 6;

[0028] y 为 0 或 1;

[0029] z 为整数, 并且为 0 至 10;

[0030] $x+y+z+p$ 为正整数, 或者如果 $x+y+z+p$ 为 0, 则 Z 为 CCl_3 或 CCl_2H ;

[0031] n 为 M 的化合价; 并且

[0032] R' 选自

[0033] C_{5-6} 全氟化脂环二价基团;

[0034] C_{1-16} 全氟化脂族聚醚二价基团, 所述二价基团具有选自 $[CF_2O]$ 、 $[CF_2CF_2O]$ 和 $[CF_2CF(CF_3)O]$ 的重复单元; 和

[0035] 取代或未取代的芳族二价基团, 在此情况下, Z 为 H ,

[0036] 并且所述泡沫成核组合按所述全氟聚合物和所述泡沫成核组合的合并重量计在 0.1-10 重量% 范围内。

[0037] 附图简述

[0038] 通过结合附图阅读以下发明详述, 将能更完整地理解本发明, 其中:

[0039] 图 1(a) 示出了在 75 倍的放大倍率下包含约 15% 空隙量的可商购获得泡沫样本的形态的局部视图。

[0040] 图 1(b) 示出了在 75 倍的放大倍率下包含约 22% 空隙量的本发明泡沫样本的形态的局部视图。

[0041] 图 1(c) 示出了 1(a) 横截面局部视图的放大截面图 (295 倍的放大倍率)。

[0042] 图 1(d) 示出了 1(b) 横截面局部视图的放大截面图 (295 倍的放大倍率)。

[0043] 图 2(a) 示出了包含非屏蔽双绞线并且采用实心聚合物组合物的电缆的横截面。

[0044] 图 2(b) 示出了包含非屏蔽双绞线并且采用本发明泡沫热塑性组合物的电缆的横截面。

[0045] 尽管将结合其优选实施方案描述本发明, 但应当理解其并不旨在将本发明限于该实施方案。相反, 其旨在涵盖可能包括在所附权利要求书限定的本发明的实质和范围内的所有替代方案、修改形式和等同物。

[0046] 发明详述

[0047] 定义：

[0048] 根据本说明书和所附权利要求书的上下文中使用它们的方式，提供以下定义作为参考。

[0049] Cat 5/5e, 也称为 5/5e 类电缆, 是被设计用来以最高 100Mbit/s 的速度可靠传输数据的非屏蔽双绞线 (UTP) 电缆类型, 例如 100BASE-T。Cat5/5e 在单一电缆外壳内包括四对双绞线, 每对双绞线用绝缘 24 号线规铜线每英寸绞合三次。电缆的绞合可减少电干扰和串扰。另一个重要特性是用具有低频散性的塑性材料 (例如 FEP) 来绝缘线材, 低频散性即介电常数不随频率发生很大变化。还必须特别注意使连接点处的阻抗失配最小化。替代 Cat 5 的 Cat 5e 电缆为 Cat 5 的增强型版本, 它添加了针对远端串扰的规格。

[0050] Cat 6, 也称为 6 类电缆, 是被设计用来以最高 1Gbit/s 的速度可靠地传输数据的 UTP 电缆类型。应该指出, Cat 6 向下兼容 Cat 5/5e 和 Cat 3 标准, 但对串扰和系统噪音有着更严格的规范。Cat 6 在单一电缆外壳内包括四对双绞线, 每对双绞线用绝缘 23 号线规铜线每英寸绞合的次数不同。该电缆标准适用于 10BASE-T/100BASE-T 和 1000BASE-T。

[0051] Cat 7, 也称为 7 类电缆, 是被设计用来以最高 10Gbit/s 速度可靠地传输数据的屏蔽双绞线电缆。应该指出, Cat 7 向下兼容 Cat 6、Cat 5/5e 和 Cat 3 (即 3 类是第一代非屏蔽双绞线电缆, 其适用于 100 米以太网信号传输) 标准, 但对串扰和系统噪音有着甚至更严格的规范。正如早期的标准一样, Cat 7 也包括四对双绞线, 不同的是对各对双绞线和对电缆整体添加了屏蔽。

[0052] 串扰是从一个信号路径耦合到相邻或附近信号路径的有害能量转移。串扰的实例为在电话交谈期间有时会遇到的微弱声音。串扰可为电容性的 (电场) 或电感性的 (磁场), 并且通常会在计算机链路或数据系统内产生 有害或错误的数据。

[0053] 介电常数, ϵ_r , 是描述材料影响电场程度的物理量, 它与材料发生极化和部分地消除电场的能力有关。更具体地讲, 它是所贮存电能量与真空所贮存电能量的比率, $\epsilon_r = 1$ 。线材绝缘体的 ϵ_r 对电缆阻抗和传播速度均有影响。

[0054] 屏蔽双绞线 (STP) 布线主要用于计算机联网。每对双绞线由两条绝缘导体彼此缠绕而成, 并且使用导电外包裹物进行覆盖以保护线材免受干扰以及用作接地。这种额外的保护限制了线材的柔韧性并且使 STP 比其他电缆类型更昂贵。每条导体被绝缘体包围。导电屏蔽层可以包围双绞线。多对双绞线被包入外皮中。外皮可以包括导电屏蔽。这些屏蔽包括金属薄片包裹物或金属丝编织层。

[0055] 均匀双绞线是其中环状绞合沿双绞线长度方向为恒量的双绞线。

[0056] 非屏蔽双绞线 (UTP) 布线是用于电话应用的主要线材类型, 并且也常用于计算机联网。每对双绞线由两条绝缘导体彼此缠绕而成, 其目的是为了抵消可导致串扰的电磁干扰。绞合线材可减少干扰, 原因在于: 线材之间的环面积减小 (所述面积决定着进入信号中的磁耦合); 以及均匀耦合的磁场所产生的电流的方向对于每个绞合是相反的, 从而彼此抵消。每米绞合的次数越多, 降低的串扰就越多。每条导体都被绝缘体包围。多对双绞线被包入外皮中。

[0057] 现在参考发明详述, 其包括但不限于本文所公开的实施方案。本发明提供了由部分结晶的可熔融加工的含氟聚合物和泡沫成核组合构成的组合物。根据本发明, 所述含氟聚合物是部分结晶的; 即它们不是非晶形的, 例如它们不是弹性体。部分结晶是指所述聚合

物具有一定的结晶度,并且特征在于,根据 ASTM D 3418 测定具有可检测的熔点,并且熔融吸热量为至少约 3J/g。它们是四氟乙烯 (TFE) 和六氟丙烯 (HFP) 的共聚物,以及 TFE 和全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物。共聚物在本文中被定义为由两个或更多个单体聚合而成的聚合物。

[0058] 本发明优选的含氟聚合物是全氟聚合物。优选通过聚合 TFE、HFP 和全氟(烷基乙烯基醚)来制备全氟聚合物。HFP 为所述全氟聚合物的约 3-20 重量%。所述全氟聚合物在熔融态被氟化,并且基本上不含金属离子。使所述全氟聚合物聚合并且分离,而无需使用包含金属离子的试剂。所述全氟聚合物包含约 0.5 至 10 重量%的至少一种全氟(烷基乙烯基醚)。全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)的实施方案包括全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)、全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)或全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)。

[0059] 另一种优选的全氟聚合物是 TFE 与全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)的共聚物,其中直链或支链烷基包含 1 至 5 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)、全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)和全氟(丁基乙烯基醚)(PBVE)。可使用多种 PAVE 单体来制备共聚物,例如 TFE/全氟(甲基乙烯基醚)/全氟(丙基乙烯基醚)共聚物,有时制造商称其为 MFA。TFE/PAVE 共聚物,通常称为 PFA,含有至少约 2 重量%的 PAVE(包括当 PAVE 为 PPVE 或 PEVE 时),并且通常含有约 2-15 重量%的 PAVE。当 PAVE 含有 PMVE 时,组成为约 0.5-13 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,并且如上所述,其可被称为 MFA。

[0060] 在不加入碱金属盐的情况下实施聚合反应。依照美国专利 5,677,404 中实施例 1 的通用方法。然而,引发剂仅由过硫酸铵构成。不使用过硫酸钾,过硫酸钾是常用的替代引发剂或与过硫酸铵形成共引发剂。还可使用如美国专利 5,182,342 中公开的有机引发剂。用于聚合反应和洗涤中的水是去离子的。在上述实施例 1 中,所述共聚物为 TFE/HFP/PEVE,然而 PPVE、PMVE 和其它 PAVE 单体以及这些单体的组合可以被取代。通过引发剂加入到聚合反应中的速率来控制熔融流动速率(MFR)。本发明的全氟聚合物优选具有在约 25g/10min 至 35g/10min 范围内的 MFR。在聚合反应后,通过机械搅拌使所得聚合物分散体凝结。还可通过冻融或通过添加化学药品来进行凝结。酸或铵盐可用于化学凝结中,但是金属盐,尤其是碱金属盐,不可用于化学凝结中。碱土金属盐也优选不在所述过程中使用例如用作凝结剂,并且选择聚合反应设备和处理设备的构造材料,使得腐蚀不会成为金属离子源。通过 x 射线荧光法测定所述聚合物中碱金属离子的含量。以钾为分析物时,聚合物中的检测下限为 5ppm。根据本发明,聚合物具有小于 50ppm,优选小于约 25ppm,更优选小于约 10ppm,并且最优选小于约 5ppm 的碱金属离子。

[0061] 使用去离子水制备并且聚合和分离而没使用碱金属盐的聚合物在本文 中被称为是基本上不含金属离子的(例如不含金属盐的)。

[0062] 已发现,在导体涂覆操作中,在高线速下,含氟聚合物中碱金属盐的存在可促进在挤出冲模外表面上和/或冲模内的导体所通过的模芯导向器上形成含氟聚合物滴料,并且所述滴料沿着熔锥被周期性地携带到导体的绝缘体上,以呈现为不可接受的绝缘体凸凹。这不是凸凹的唯一来源。聚合物熔融温度过高或过低也会导致凸凹。含氟聚合物中碱金属盐的存在是促发凸凹问题的因素。本发明的共聚物不含(即不包含)碱金属盐是指,在聚合反应中或在所得含氟聚合物的分离中,不使用碱金属盐。

[0063] 测定聚合物中碱金属离子的方法可由钾离子测定实例来示出。分析方法为 x 射线荧光法 (XRF)。使用包含已知量钾离子的聚合物来将 XRF 仪器标准化。通过在不含钾离子的环境中用无钾配方进行聚合反应来制定 0ppm 标准。对于其它浓度下的标准,通过质子诱发 X 射线发射 (PIXE) 来测定钾离子含量的绝对值。

[0064] 根据本发明,可通过美国专利 4,743,658 中公开的方法来氟化聚合物,以将热不稳定或水解不稳定的端基转变成稳定的 $-\text{CF}_3$ 端基。热不稳定是指,所述端基在含氟聚合物熔融加工温度下,一般在 300°C 至 400°C 之间,通常通过分解而起反应。受氟处理影响的不稳定端基的实例是 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COF}$ 和 $-\text{COOH}$ 。实施氟化,以将四种类型不稳定端基的总数减少至不大于约 $50/10^6$ 个聚合物主链中的碳原子。氟处理后这些不稳定端基的总数优选不大于约 $20/10^6$ 个碳原子,并且对于前三种指定端基,优选小于约 6 个此类端基 $/10^6$ 个碳原子。如美国专利 4,743,658 所公开,在氟处理后,用例如氮气吹扫氟处理过的粒料以将可提出的氟从含氟聚合物中除去。优选的氟化方法描述于美国专利 6,838,545 中,其中聚合物在熔融态氟化。即,当暴露于氟时,所述聚合物是熔融的。

[0065] 本发明的泡沫成核组合提供了均匀的泡孔尺寸。泡孔尺寸是指泡孔的直径,所述泡孔为球形或近似球形。如果所述泡孔明显不圆,即趋于椭圆形,则所述尺寸是其在显微镜下呈现的较长尺寸。平均泡孔尺寸小于泡沫绝缘体厚度的 10%。约 90% 的泡孔优选为 50 微米或更小。所述泡沫成核组合按可熔融加工的含氟聚合物和泡沫成核组合的总重量百分比计优选在 0.1 至 10 重量%,更优选 0.1 至 5 重量%,并且最优选 0.1 至 0.6 重量%范围内。

[0066] 泡沫成核剂为热稳定化合物,其选自磺酸和膦酸以及它们的盐。优选 (a) 部分或完全氟化的可包含环烷基和 / 或醚氧的脂族磺酸和膦酸的游离酸和盐;和 (b) 芳族磺酸和膦酸的游离酸和盐,其中所述芳环任选被烷基、含氟烷基和 / 或羟基取代。

[0067] 在可构成泡沫成核组合或为泡沫成核组合组分的泡沫成核剂中,是可由下式表示的泡沫成核剂

[0068]
$$\text{Z}(\text{CF}_2)_x(\text{CF}_2\text{CFX})_p(\text{R}')_y(\text{CH}_2)_z(\text{RO}_3)_n\text{M}$$

[0069] 其中:除了 RO_3 以外,二价基团可以任何序列呈现;

[0070] Z 选自 CCl_3 、 CCl_2H 、H、F、Cl 和 Br;

[0071] 每个 X 独立地选自 H、F、Cl 和 CF_3 ;

[0072] R 选自硫和磷;

[0073] M 选自 H 和金属阳离子、铵阳离子、取代的铵阳离子和季铵阳离子;

[0074] x 和 z 中的每一个独立地为整数,并且为 0 至 20;

[0075] p 为整数,并且为 0 至 6;

[0076] y 为 0 或 1;

[0077] $x+y+z+p$ 为正整数,或者如果 $x+y+z+p$ 为 0,则 Z 为 CCl_3 或 CCl_2H ;

[0078] n 为 M 的化合价;并且

[0079] R' 选自

[0080] C_{5-6} 全氟化脂环二价基团;

[0081] C_{1-16} 全氟化脂族聚醚二价基团,所述二价基团具有重复单元,选自 $[\text{CF}_2\text{O}]$ 、 $[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]$ 和 $[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]$;和

[0082] 取代或未取代的芳族二价基团,在此情况下,Z 为 H。

[0083] 本发明的泡沫成核剂具有泡沫成核有效量的至少一种热稳定化合物,所述化合物选自磺酸和膦酸和 / 或它们的盐。泡沫成核剂的实例示于表 1 中。“TBSA”为 $F(CF_2)_nCH_2CH_2SO_3H$, 其中 n 为 6、8、10, 并且可能为 12, 主要为 8。

[0084] 表 1

[0085]

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 的三乙基胺盐
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	全氟己磺酸钠
BS-6	全氟己磺酸钡
BS-8	全氟辛磺酸钡
KS-6	全氟己磺酸钾
KS-8	全氟辛磺酸钾
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

[0086]

BaS-3 (H)	丙磺酸钡
NaTCA	三氯乙酸钠
BTBP	F(CF ₂) _n CH ₂ CH ₂ PO ₃ H 的钡盐, 其中 n 为 6、8、10 以及可能的 12 的混合, 主要为 8
NTBP	F(CF ₂) _n CH ₂ CH ₂ PO ₃ H 的钠盐, 其中 n 为 6、8、10 以及可能的 12 的混合, 主要为 8
LL1121B	全氟(2,5-二甲基)-3,6-二氧杂十三烷酸钡
BC14 (06)	全氟-3,5,7,9,11,13-六氧杂十四烷酸钡
BS-12 (H)	月桂基硫酸钡
NS-12 (H)	月桂基硫酸钠
CC-18 (H)	硬脂酸钙
BaC-8	全氟辛酸钡
BaC-9	全氟壬酸钡
AWG-26	直径 404 微米的实心铜线
AWG-24	直径 510 微米的实心铜线
AWG-22	直径 635 微米的实心铜线

[0087] 泡沫产品,例如本发明的可发泡组合物绝缘体,具有至少 2000psi (13.8MPa) 的拉伸强度,和至少 200%,并且更优选 250%的伸长率。

[0088] 本发明的优点在于电气性能,具体地讲,泡沫线材绝缘体的介电常数降低。信号在绝缘导体中的传输速度与绝缘介电常数的平方根成反比。全氟聚合物具有为约 2 的介电常数。将空气(介电常数=1)引入到绝缘体中的发泡作用,可与空隙量成比例地降低绝缘介电常数。因此,泡沫绝缘体除了它的其它优点以外,还能够更快地传输信号。

[0089] 本发明的组合物提供了绝缘导体,所述绝缘导体具有不大于 1% 的电容变异系数(COV)。所述 COV 是除以平均值的标准偏差,以百分比形式表示。对于本发明的实施方案,表 2 示出了来自实施例 1 的 COV 数据。

[0090] 实施例 1

[0091] 样本制备和方法描述

[0092] 使用由氮化硼 (91.1±0.5 重量%)、四硼酸钙 (2.5±0.2 重量%) 和 Zonyl® BAS (6.4±0.2 重量%) 构成的本发明三元泡沫成核组合。此泡沫成核组合可混合到熔融流动速率 (MFR) 为约 30g/10min 的 TFE/HFP/PEVE 全氟聚合物 - Teflon® FEP TE9494 含氟聚合物 (由 E. I. du Pont de Nemours & Co. (Wilmington, DE) 制备) 中,以形成氮化硼在所得组合物中含量为约 4 重量%的母料。Teflon® FEP TE9494 含氟聚合物在熔融态被氟化,并且基本上不含金属离子。不稳定端基 -CF₂CH₂OH、-CONH₂、-COF 和 -COOH 的浓度小于 20 个每百万个碳原子。经由在 Kombi-plast 挤出机上的混合操作形成粒料,所述 Kombi-plast

挤出机由 28mm 双螺杆挤出机和 38mm 单螺杆挤出机组成。以 1 : 9 的比率干混母料粒料和含氟聚合物基底 (Teflon[®] FEP TE9494) 粒料, 以形成泡沫热塑性组合物, 随后将所述组合物给料到 Nokia-Maillefer 45mm 挤出线材生产线上, 以将绝缘体挤出到 AWG 23 实心铜导体 (22.6 密耳 (0.57mm)) 上。所述挤出机具有 30 : 1 的长度 / 直径比率, 并且配备有螺旋混合器, 以提供均匀的温度, 并且使氮气分散到所述熔融物中。

[0093] 以约 1000ft/min(300m/min) 的速度将泡沫热塑性组合物材料挤出到线材上, 以制备厚约 7.9 密耳 (约 0.20mm) 的绝缘体, 所述绝缘体具有在 15 至 35 重量%范围内的空隙量。使用冲模和模芯导向器组合, 所述组合通常可获得 30 至 40 的牵伸比 (冲模区域的横截面积 / 最终挤出物的横截面积)。

[0094] 表 2

[0095]

估计的 空隙 %	电容 COV	直径 COV	火花 计数 (kV, #)
~ 14	0.30%	0.34	1.5, 2
~ 14	0.33%	0.34	2.5, 0
~ 24	0.29%	0.29%	2.5, 7
~ 24	0.32%	0.29%	2.5, 2
~ 27	0.48%	0.36%	2.5, 7
~ 27	0.45%	0.36%	2.5, 8
~ 35	0.48%	0.52%	1.0, 4
~ 35	0.43%	0.47%	1.5, 7
~ 35	0.44%	0.34	1.5, 2

[0096] 通过将电容标准偏差除以电容平均值来计算表 2 中的电容变异系数。本发明的可发泡组合物具有在 10-50%, 并且更优选 15-35%范围内的空隙量。

[0097] 泡沫绝缘体的空隙量可由下式计算:

[0098] $\text{空隙量}(\%) = 100 \times (1 - d(\text{泡沫的}) / d(\text{不发泡的}))$

[0099] 通过切割一段绝缘导体, 移除绝缘体, 以立方厘米为单位测定绝缘体的体积, 并且用以克为单位的绝缘体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。不发泡绝缘体的密度为 2.15。

[0100] 表 2 示出了对于 20,000ft(6100m) 卷轴的火花数。通过用所述火花数 (示于表 2 最后一栏) 除以 20 来确定火花数, 这产生了小于一个火花每 1000 英尺 (300m) 电缆的火花数。

[0101] 现在参照附图。图 1(a) 和 1(b) 示出了去掉导体 (即线材) 的绝缘带样本的横截面。图 1(a) 示出了可商购获得的具有约 15%空隙量的泡沫热塑性样本。所述绝缘体具有

约 0.045 英寸 (1.14mm) 的外径和 0.022 英寸 (0.56mm) 的内径。如图 1(a) 中所示, 在 75 倍的放大倍率下, 此泡沫样本形态中有多个大气泡, 10 个清晰可见。这些显示不均匀泡孔结构的大气泡在图 1(c) 的 295 倍的放大倍率下更清晰可见。图 1(a) 的泡孔结构缺乏均匀的泡孔结构。图 1(b) 示出了使用 0.4% 泡沫成核剂的本发明组合物的泡沫样本。此样本具有约 22% 的空隙量。所述绝缘体样本具有 0.0427 英寸 (1.085mm) 的外径和约 0.0226 英寸 (0.574mm) 的内径。与图 1(a) 相反, 在 75 倍的放大倍率下, 图 1(b) 没有显露泡沫样本中存在大气泡, 而是存在均匀的泡孔结构 20。即使在 295 倍的放大倍率下 (图 1(d)), 泡沫样本中也没有可见的大气泡。本发明泡孔结构的均匀性能够保持和改善本发明的电气特性和抗压扁性能, 使其优于其它可商购获得的绝缘导体。此外, 如果泡孔朝向绝缘体中心 (在厚度方向上) 分布并且远离绝缘体表面, 则也是有利的。令人惊奇的是, 本发明的可发泡组合物提供了集中分布的泡孔。这种泡孔的中心化具有促进形成“外皮”的附加有益效果, 所述外皮是在位于和邻近绝缘体表面的具有较低至无泡沫量的绝缘体区域。

[0102] 由于这种外皮形成的促进作用, 因此本发明组合物还是自结皮的。自结皮通过在金属导体上提供连续的含氟聚合物层或涂层而改善了绝缘体表面的内表面。通过防止由泡孔孔口直接朝向金属导体所造成的与导体接触的含氟聚合物的间断性, 提供了这种连续的含氟聚合物层或涂层。例如, 通过防止泡沫延伸至导体表面可减少介电常数的变化, 从而提供了更好的绝缘导体电气性能。空隙量影响自结皮。

[0103] 泡沫绝缘体中的“外皮”是指自绝缘体内表面或外表面向内部延伸的较不发泡 (相对无空隙量) 区域, 其中所述内部是内表面和外表面之间的距离最短的部分。具体地讲, 本发明中的外皮具有按所述绝缘体整体计小于约 50%, 优选小于约 25%, 更优选小于约 20%, 并且最优选小于 10% 的空隙量。所述外皮自绝缘体表面向绝缘体内部延伸绝缘体内表面和外表面间最短距离的至少约 5%, 优选至少约 7%, 更优选至少约 10%, 并且还更优选至少约 15%。绝缘体外表面上的外皮不需要具有与绝缘体内表面上的外皮相同的空隙量或厚度。

[0104] 通过在显微镜下检查绝缘体的横截面, 或分析用显微镜拍摄的照片, 来确定外皮区域的空隙量。横截面应厚约 0.1mm。横截面中的空隙呈圆形, 测定代表性数量的空隙, 并且用它们的面积除以所测空隙位于其中的总面积。

[0105] 本发明可发泡组合物的一个令人惊奇的方面是它能够以 1000ft/min (300m/min) 的速度挤出。市售泡沫结构, 诸如图 1(a) 中示出的那些, 最多能以最大 500ft/min (150m/min) 的速度挤出。试图增加挤出速率, 但会导致绝缘体具有粗糙并且有时呈现为麻面的表面, 这对于适于销售的产品而言是不可接受的状态。相反, 市售实心即不发泡含氟聚合物线材绝缘体能够以 1000ft/min (300m/min) 或更快的速度挤出, 制备出具有良好质量的绝缘线材。当市售可发泡组合物的挤出速度超过 500ft/min (150m/min) 时呈现出的问题应归因于泡孔过于接近挤出绝缘体的表面, 将这些过于接近的泡孔隔离开的聚合物薄层不足以坚固到能够抵抗挤出速度过大时产生的撕裂或破坏作用。由本发明组合物形成的泡沫绝缘体可更快地挤出, 这是因为泡孔向绝缘体中心集中, 更加远离表面, 致使形成如上所述的外皮。具有极低空隙量的外皮更类似不发泡绝缘体。据信, 这是本发明的可发泡组合物与市售可发泡组合物的低速相反, 能够以与不发泡绝缘体可能具有的那些速度大致相近的速度挤出的原因。

[0106] 再次参照图 1(c) 和 1(d)。图 1(d) 示出了空隙的中心化,这能够在绝缘体外表面和内表面(最接近导体的表面)上形成更均匀的表面。这提供了更大程度的自结皮作用。这与图 1(c) 中所示的现有技术形成对比,现有技术呈现出不均匀的泡孔,并且缺乏均匀泡孔中心化作用。这种形态阻止了在邻近导体的绝缘体内表面以及绝缘体外表面上形成连续的结构(外皮)。这二者均影响了绝缘导体电气性能的可变性。在内部即与导体的界面中缺乏连续结构,使导体暴露在介电常数的变化之下,这继而导致电气性能的变化。如下所述,绝缘体外表面的均匀性是有益的。

[0107] 在本发明中,提供了可发泡组合物。当所述组合物被挤入到绝缘材料中时,例如使导体形成绝缘导体时,所述组合物具有均匀的小泡孔尺寸。此绝缘导体可作为一对或多对包括非屏蔽双绞线和/或屏蔽双绞线在内的双绞线而被用于电缆中。本发明的可发泡组合物能够以更高的速度挤出而不会降低绝缘导体的性能,从而使电缆制造商节省费用。均匀的泡孔尺寸还向绝缘导体提供抗压扁性能,即均匀的可压缩性。

[0108] 绞合过程向绝缘体上提供趋于压垮泡孔的力。当两根绝缘导体被绞合或缠绕在一起以形成双绞线时,绞合过程在绝缘体上施加压缩力。用于高性能电缆中的绝缘导体通常具有更紧绷的绞合,从而经受更高的压缩力。泡沫绝缘体通常比由相同材料制成的不发泡绝缘体更加可压缩,因此在绞合时可经受稍高的压缩力。可通过改变绞合条件,例如通过降低绞合速度、所施加的张力等,来减轻压缩力。还可在设计电缆时,通过例如增加绝缘体直径来抵消压缩力,从而减轻所述压缩力。然而,如果压缩度沿着导体长度方向变化,则仍将不利地影响电缆的电气性能。同样地,如果绝缘体的可压缩性沿着导体长度方向变化,也将不利地影响电缆的电气性能。本发明的均匀泡孔尺寸分布和绝缘体外表面的均匀性通过使可压缩度沿着导体方向保持一致而使电气性能的这种变化最小化。通过使绝缘体具有小而且高度均匀的泡孔可最佳地实现此目的。

[0109] 可发泡组合物的均匀的泡孔尺寸使得需要更少的聚合物来形成用于导体的绝缘材料。均匀性和小泡孔尺寸向绝缘体提供了一致的介电常数。使用本发明可发泡组合物形成的绝缘导体的附加有益效果包括:1) 当泡沫绝缘导体具有与不发泡绝缘导体即实心绝缘体相同的厚度时,由于泡沫绝缘体的介电常数更低,因此改善了电气性能;2) 与可向绝缘体提供较大泡孔尺寸和/或较宽泡孔尺寸分布的组合物相比,可提供小泡孔尺寸和窄泡孔尺寸分布的可发泡组合物可被挤压成更小的直径和厚度,同时保持泡沫绝缘体的电气性能。对于使用本发明可发泡组合物的绝缘导体来说,绝缘体的厚度优选在 6 至 12 密耳(150 至 300 μm) 范围内。泡孔尺寸的变化(尺寸分布)应该窄,使得过大的泡孔很少出现,而不会导致绝缘体抗压扁性能的问题,并且使得绝缘体介电常数一致;3) 由本发明提供的绝缘体厚度的降低,使得制备直径更小的泡沫绝缘导体成为可能。由于尺寸更小并且用泡孔内的空气代替一部分聚合物,因此使用的材料更少。此外,由直径更小的泡沫绝缘导体制备的电缆也更细。

[0110] 本发明的可发泡组合物是商业有利的,因为它提供了可用作绝缘导体的绝缘材料的含氟聚合物,同时保持或改善了绝缘导体的电气性能。当使用本发明可发泡组合物制成的绝缘导体具有与可比较实心组合物绝缘导体相同的直径时,可发泡组合物绝缘导体中的电气性能得到改善。当在绝缘导体中使用本发明的可发泡组合物来降低可比较实心组合物绝缘导体的直径尺寸时,可发泡组合物绝缘导体通常保持较大直径的与实心组合物绝缘

导体相当的电气性能。当使用本发明的可发泡热塑性组合物来替代电缆中的实心含氟聚合物组合物时,在整个电缆中同样会出现可发泡组合物的这个优点。

[0111] 现在参照图 2(a),图 2(a) 示出了四对非屏蔽双绞线的剖面图。示出了典型的电缆,所述电缆包含四对绝缘导体双绞线 60,其中经由隔板或键槽 40 使双绞线对 60 隔离。键槽为任何形状,包含中心轴和任选的一系列放射形突出物或锯齿。键槽 40 由实心聚合物组合物制成。将多对双绞线 60 放置在由聚合物 90 制成的外夹套、外壳或包壳内。每条导体 70 均由绝缘体 80 围绕。每对双绞线 60 由两条绝缘导体 70 彼此缠绕而成,其目的是为了抵消可导致串扰的电磁干扰。绞合线材可减少干扰,原因在于:线材之间的环面积减小(所述面积决定着进入信号中的磁耦合);以及由于均匀耦合的磁场所产生的电流方向对于每个绞合是相反的,从而彼此抵消。每米绞合的次数越多,降低的串扰就越多。将实心聚合物用作图 2(a) 中所示电缆中的聚合物。

[0112] 如果在电缆中使用绞细的绝缘导体,则所有电缆组件均较细(例如具有较小的直径)。通过将本发明的泡沫热塑性组合物用于电缆中的一个或多个聚合物组件中,可制得更细的绝缘导体。例如,图 2(b) 示出了图 2(a) 所示四对非屏蔽双绞线的剖面图,然而,键槽 50 是由本发明的可发泡组合物制成的。通过将实心聚合物组合物键槽换成本发明可发泡组合物键槽,可降低所述电缆的直径。这示于图 2(a) 和 2(b) 中,其中具有实心聚合物键槽的典型电缆(图 2(a))与使用本发明组合物制成键槽的电缆(图 2(b))比较显示,电缆直径降低,然而电气性能保持相同。类似地,可发泡组合物可被用于电缆的其它使用聚合物的组件中,诸如导体的绝缘体 60 和夹套 90,以降低整个电缆的尺寸,同时保持电缆的电气性能。通过使绝缘材料发泡可增加柔韧性,从而控制电气性能。

[0113] 本发明的泡沫组合物除了用作线材绝缘体之外,它还可用于制备其它泡沫制品,诸如管道、用于隔离电缆中双绞线的键槽(隔板)、泡沫片材、垫料和绝缘体,尤其可用于其中含氟聚合物的高温性能以及耐热性和耐化学 品性是有益的状况下。

[0114] 因此,根据本发明提供的可发泡热塑性聚合物组合物显然完全满足上文提出的目标和优点。虽然在本文中是结合具体实施方案来描述本发明的,但是显然许多供选择替代方案、修改形式和变型对于本领域的技术人员来讲将是显而易见的。因此,本发明旨在涵盖在所附权利要求的实质和广泛范围内的所有此类供选择替代方案、修改形式和变型。

10

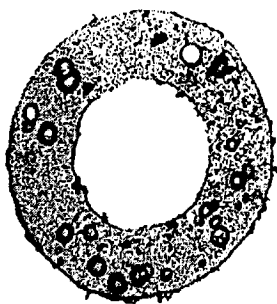


图 1A

20

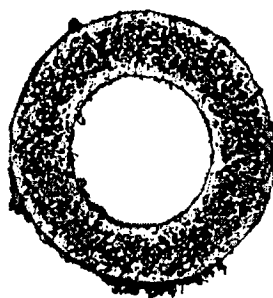


图 1B

10

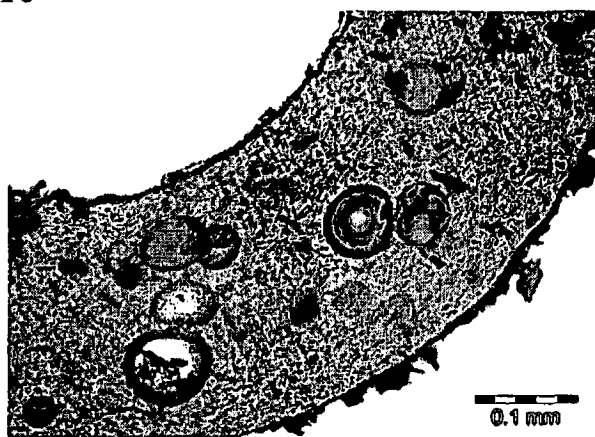


图 1C

20

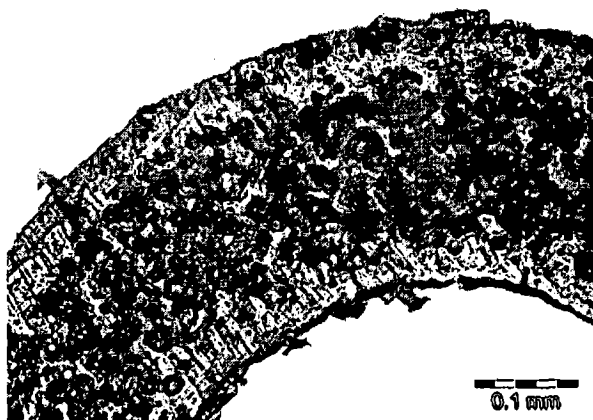


图 1D

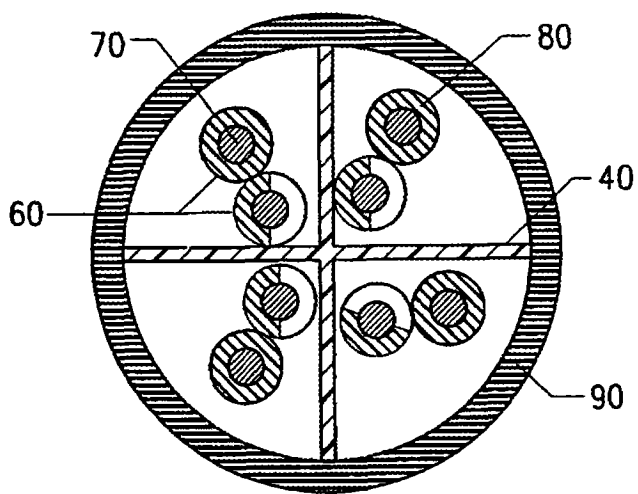


图 2A

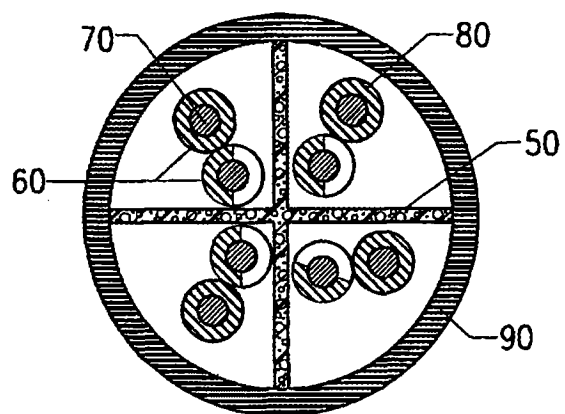


图 2B