



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101065813 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 02

(21) 申请号 200580020522. 7

C08F 8/22 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 06. 15

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

10/872, 623 2004. 06. 21 US

W0 2004104057 A1, 2004. 12. 02,

W0 2004104056 A1, 2004. 12. 02,

US 2004242819 A1, 2004. 12. 02,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 12. 21

审查员 沈智娟

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/021244 2005. 06. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02006/009761 EN 2006. 01. 26

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 T·R·小埃恩斯特 D·A·法弗罗

N·D·麦基 P·A·托利

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 庞立志 邹雪梅

(51) Int. Cl.

H01B 3/44 (2006. 01)

C08F 214/26 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

改进的高速数据传输电缆所使用的绝缘体

(57) 摘要

本发明涉及数据传输电缆, 其中电导体用的一次绝缘体包含部分结晶的共聚物, 该共聚物含有四氟乙烯和六氟丙烯, 所述共聚物基本上不含碱金属盐, 熔体流动速率在 30 ± 3 克 /10 分钟的范围内, 并且每 10^6 碳原子具有的不稳定端基不超过 50 个, 所述共聚物 10GHz 时的耗散因数不超过 0. 00025。

1. 至少 10GHz 频率下的数据传输电缆,其含有电导体和覆盖所述电导体的绝缘体,所述绝缘体含有部分结晶的共聚物,该共聚物以相当于六氟丙烯指数为 2.8 至 5.3 的量含有四氟乙烯和六氟丙烯,所述共聚物基本上不含碱金属盐,熔体流动速率在 30 ± 3 克/10 分钟的范围内,并且所述共聚物被氟化以便将热不稳定或水解不稳定的端基转化为稳定的 $-\text{CF}_3$ 端基之后的不稳定端基 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COF}$ 和 $-\text{COOH}$ 的总量为每 10^6 碳原子具有的不稳定端基 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COF}$ 和 $-\text{COOH}$ 不超过约 50 个,所述共聚物 10GHz 时的耗散因数不超过 0.00025,其中所述绝缘体的厚度小于 0.23mm。

2. 权利要求 1 的电缆,其中所述绝缘体是固体。
3. 权利要求 1 的电缆,其中所述绝缘体是发泡的。
4. 权利要求 3 的电缆,其中所述电缆是同轴电缆。

改进的高速数据传输电缆所使用的绝缘体

[0001] 发明背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明涉及电缆,其中一次绝缘体(primary insulation)为含有四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。

[0004] 2. 现有技术

[0005] EP 0 423 995 B1 的表 1 中公开了氟化的 TFE/PPVE 共聚物(四氟乙烯/全氟(丙基·乙烯基醚)共聚物),在 500MHz 频率下,其表现出比氟化 TFE/HFP 共聚物(四氟乙烯/六氟丙烯共聚物)更好(更低)的耗散因数(相应地,0.000366 对 0.000605)。由于耗散因数较高将导致信号强度降低,所以在要求电缆耗散因数更低时,不得不使用更昂贵的 TFE/PPVE 共聚物以及其各种随后改进的 TFE/PAVE 共聚物用作一次绝缘体(覆盖电导体的绝缘体)。

[0006] 发明概述

[0007] 已经发现,某些 TFE/HFP 共聚物在 500MHz 时的耗散因数表现得与 TFE/PAVE 共聚物的大致一样好,而且在至少 10GHz 的频率下,TFE/HFP 共聚物的这种耗散因数改进呈现更高速的电缆传输数据,这样就能使这些 TFE/HFP 共聚物作为至少 10GHz 的频率下的数据传输电缆中的一次绝缘体使用。

[0008] 提供这种惊人改进(即惊人地降低耗散因数)的特定 TFE/HFP 共聚物是部分结晶的共聚物,以相当于 HFPI 为约 2.8 至 5.3 的量含有四氟乙烯和六氟丙烯,所述共聚物基本上不含碱金属盐,熔体流动速率在约 30 ± 3 克/10 分钟的范围内,并且每 10^6 碳原子具有的不稳定端基不超过约 50 个。HFPI 为 HFP 指数并与共聚物中 HFP 的含量有关,其将在下文中描述。

[0009] 本发明涉及高速数据传输电缆,其中的绝缘体是如上所确定的某些 TFE/HFP 共聚物。使用“高速”一词是指:数据传输速度是在至少约 10GHz 的频率下。从而本发明的电缆含有一种电导体和覆盖所述电导体的绝缘体,所述绝缘体含有部分结晶的共聚物,该共聚物以相当于 HFPI 为约 2.8 至 5.3 的量含有四氟乙烯(TFE)和六氟丙烯(HFP),所述共聚物基本上不含碱金属盐,熔体流动速率在约 30 ± 3 克/10 分钟的范围内,并且每 10^6 碳原子具有的不稳定端基不超过约 50 个,所述共聚物 10 GHz 时的耗散因数不超过 0.00025。

[0010] 本发明的另一个实施方案是用电缆在至少 10GHz 的频率下传输数据的方法,该电缆含有电导体和覆盖所述电导体的绝缘体,该方法包括用部分结晶的共聚物形成所述绝缘体,该共聚物以相当于 HFPI 为约 2.8 至 5.3 的量含有四氟乙烯和六氟丙烯,所述共聚物基本上不含碱金属盐,熔体流动速率在约 30 ± 3 克/10 分钟的范围内,并且每 10^6 碳原子具有的不稳定端基不超过约 50 个,所述共聚物 10GHz 时的耗散因数不超过约 0.00025。

[0011] 共聚物在 10GHz 的频率下的改进耗散因数使上述实施方案所描述的高速数据传输电缆呈现改进的性能(损耗更低),本发明的实施方案详述如下。

[0012] 发明详述

[0013] 用于本发明的 TFE/HFP 共聚物是部分结晶的,即它们不是弹性体。它们是四氟乙

烯 (TFE) 和六氟丙烯 (HFP) 共聚物。本申请中共聚物定义为:使两种或更多种单体聚合而制造的聚合物。其包括 TFE 和 HFP 的二元共聚物,其中用六氟丙烯指数 (HFPI) 表征的共聚物的 HFP 含量为约 2.8 至 5.3。本发明的 TFE/HFP 共聚物还包括含 TFE、HFP 和全氟(烷基·乙烯基醚)(PAVE)的聚合物,其中的烷基含 1 至 5 个碳原子。这种乙烯基醚的例子包括:全氟(甲基、乙基和丙基·乙烯基醚)(分别用 PMVE、PEVE 和 PPVE 表示)。典型地,这种共聚物的 HFP 含量也会用六氟丙烯指数 (HFPI) 表征,其为约 2.8 至 5.3。HFPI 是从该共聚物薄膜测得的两种红外吸收率的比,其可换算为 HFP 的重量%,方法是乘以 3.2,如美国专利第 5,703,185 号中跨第 3 栏和第 4 栏的段落所揭示的。TFE/HFP 共聚物表现出 MIT 抗挠寿命为至少约 1000 个循环,优选至少约 2000 个循环,且更优选至少约 4000 个循环。美国专利 5,703,185 中公开了 MIT 抗挠寿命测量方法。通常来讲,基于共聚物总重量,加入本发明聚合物中的 PAVE 单体的量将会是约 0.2 至 3 重量%。一种优选的 PAVE 是全氟(丙基·乙烯基醚),且最优选的 PAVE 是全氟(乙基·乙烯基醚)。FEP 共聚物的熔体流动速率 (MFR) 按照 ASTM D1238 测定。用于本发明的共聚物的 MFR 在约 27 至 33 克/10 分钟,优选约 28 至 32 克/10 分钟的范围内。

[0014] 在缺少所添加的碱金属盐情况下进行聚合。沿用美国专利 5,677,404 中实施例 1 的一般程序。但是,仅用过硫酸铵作为引发剂。不使用过硫酸钾作普通的替换引发剂或者过硫酸铵的共引发剂。还可如美国专利 5,182,342 中所公开的使用有机引发剂。聚合反应和洗涤用的水是去离子水。在以上提到的实施例 1 中,虽然可用 PPVE、PMVE 和其它 PAVE 单体及这些单体的组合代替,但是共聚物是 TFE/HFP/PEVE。在本申请的实施例中使用的 TFE/HFP 共聚物含 1 重量%的 PEVE。MFR 用引发剂加入聚合反应的速率控制。在聚合反应之后,通过机械搅拌使生成的聚合物分散体凝结。还可以通过冻结和解冻进行凝结,或者通过加入化学药品进行凝结。化学凝结中可使用酸类或铵盐,但是不可使用金属盐特别是碱金属盐。更优选,在此过程中不使用碱土金属盐,例如,作为凝结剂,还更优选的是对聚合和加工设备的结构材料进行选择,以使得腐蚀不会成为金属离子源。可用测定钾离子作为例子说明聚合物中碱金属离子的测定方法。这种分析方法是 X 射线荧光分析 (XRF)。用含已知量钾离子的聚合物标定 XRF 仪。通过无钾离子环境下聚合并采用无钾离子配方制备 0ppm 标样。对于其它含量的标样,用质子诱导 X 射线发射 (PIXE) 测定钾离子含量的绝对值。对于钾作为分析物的情况,可检测的下限为聚合物中 5ppm。本发明的聚合物具有少于 50ppm 的碱金属离子,优选少于约 25ppm,更优选少于约 10ppm,最优选约少于约 5ppm。

[0015] 使用去离子水且聚合和分离不使用碱金属盐而制的共聚物,在本申请中认为其是基本上不含碱金属盐的。在这种聚合物中一般会检测不到碱金属离子。

[0016] 本发明中使用的 TFE/HFP 共聚物是如美国专利 4,743,658 所公开的氟化的,以便将热不稳定或水解不稳定的端基转化为稳定的 $-\text{CF}_3$ 端基。所谓热不稳定是指在含氟聚合物熔化过程中,通常是在 300 至 400°C 之间的温度下,一般经分解而使端基反应。受氟处理影响的不稳定端基的例子是 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COF}$ 和 $-\text{COOH}$ 。进行氟化反应以便在聚合物骨架上将这四种类型不稳定端基的总数降低到不多于约 50 个/ 10^6 碳原子。优选在氟处理后,这些不稳定端基的总数不多于约 20 个/ 10^6 碳原子,且对于前三种端基,优选少于约 6 个这类端基/ 10^6 碳原子。氟处理之后,如美国专利 4,743,658 公开的进行氟处理过的丸粒(粒料)的喷射,以便从氟聚合物中除去可提取的氟化物。

[0017] 本发明的电缆可按如下所述制造:经常规的挤出使 TFE/HFP 共聚物施加到电缆的电导体上作为该导体的一次绝缘体。本发明的电缆优选是其中共聚物绝缘体的厚度小于约 9 密耳 (0.23mm), 更优选约 6 至 8 密耳 (0.15 至 0.2mm) 的电缆。这种绝缘体可为发泡的或者未发泡的, 即实体的。发泡绝缘体可作为一次绝缘体存在于双扭线电缆中或存在于同轴电缆中。

[0018] 实施例

[0019] 按照 ASTM D 2520-01 在 $0.075 \times 0.075 \times 1.5$ 英寸 ($1.9 \times 1.9 \times 38.1$ mm) 的压塑薄板上测定耗散因数,并在这些薄板上按照相同的 ASTM 程序测定耗散因数。已经发现,按照这一程序测定的耗散因数是电缆电子性能(信号损失)的可靠预报者。耗散因数测量的结果列于下表:

[0020]	共聚物	耗散因数		
[0021]		10GHz	15GHz	20GHz
[0022]	TFE/HFP 共聚物	0.00023	0.00018	0.00018
[0023]	TFE/PAVE 共聚物	0.00022	0.00016	0.00018

[0024] 用于本实施例的这种 TFE/HFP 共聚物其 HFPI 为 3.8, 经氟处理获得的每 10^6 碳原子中不稳定端基少于 50 个, 没有可检测到的碱金属盐含量, 且 MFR 为 30 克 /10 分钟。本实施例中的 TFE/PAVE 共聚物含 3.3 重量%的 PPVE 且熔体流动速率为 5 克 /10 分钟。其被氟化使每 10^6 碳原子中不稳定端基少于 50 个。

[0025] 在 450 MHz 时, TFE/PAVE 共聚物的耗散因数小于 EP 0 423 995B1 表 1 中的氟化 TFE/PPVE 共聚物的耗散因数, 即, 0.00035 对 0.000366 (ASTM D 150), 这表明, 以上对照表中使用了比该欧洲专利中所报道的更好的 TFE/PAVE 共聚物, 而该 TFE/HFP 共聚物还表现了与此更好的 TFE/PAVE 共聚物几乎同样好的耗散因数。

[0026] 优选, 15GHz 信号传输频率时 TFE/HFP 共聚物的耗散因数不大于约 0.00022 且更优选不大于约 0.00020。

[0027] 还发现了电性能方面的一项另外的惊人改进。测量以本发明所用 TFE/HFP 共聚物绝缘的电导体的电容,结果显示,当绝缘体实际上未发泡,即绝缘体是实体共聚物时,电容就好像绝缘体是发泡的一样地减少。