

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710002189.8

[51] Int. Cl.

*C08L 27/18 (2006.01)*

*C08L 27/20 (2006.01)*

*C08K 3/32 (2006.01)*

*H01B 7/00 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年7月25日

[11] 公开号 CN 101003654A

[22] 申请日 2007.1.12

[21] 申请号 200710002189.8

[30] 优先权

[32] 2006.1.12 [33] FR [31] 0650112

[71] 申请人 尼克桑斯公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 杰罗姆·奥里克 奥利维尔·平托  
劳伦斯·莱奇 吉尔伯托·卢纳迪

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
代理人 张平元 赵仁临

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

[54] 发明名称

热稳定的氟化组合物

[57] 摘要

本发明提供了热稳定的可挤出组合物，其包含含氟聚合物和二氧化钛，其还进一步包含适于中和在挤出该组合物的步骤中形成的酸的无机填充剂，所述填充剂具有平均粒径小于100nm、优选小于60nm的粒子。

1. 热稳定的可挤出组合物，其包含：

挤出的聚合物；和

二氧化钛；

所述组合物的特征在于，其还进一步包含适于中和在挤出该组合物的步骤中形成的酸的无机填充剂，所述填充剂具有平均粒径小于 100 nm、更优选小于 60nm 的粒子。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于，所述填充剂选自氧化锌、氧化镁和氧化钙，优选氧化锌。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于，二氧化钛的浓度小于组合物的 30 重量%，优选在 5 重量%~15 重量%的范围。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项的组合物，其特征在于，填充剂的浓度小于组合物的 5 重量%，优选小于 2 重量%。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项的组合物，其特征在于，含氟聚合物是氟化乙烯丙烯(FEP)的共聚物。

6. 根据权利要求 5 的组合物，其特征在于，FEP 选自四氟乙烯和六氟异丙烯共聚物以及四氟乙烯、六氟异丙烯和全氟烷基乙烯基醚的共聚物。

7. 由至少一层绝缘层包裹的电导体，其特征在于，所述层是由根据权利要求 1~6 中任一项的组合物得到的。

## 热稳定的氟化组合物

本发明涉及可用于绝缘电缆(electrical cables)的热稳定的可挤出组合物(extrudable composition), 还涉及用这样的可挤出组合物包裹的电导体(electrical conductor)。

具有代表性地, 本发明通过使用基于含氟聚合物(fluoropolymer)的绝缘而使在局域网(LAN)电缆领域中的铜线绝缘, 更普遍地本发明涉及数据传输电缆。

在实施方案中, 该组合物被用于使 5、5e、6 和 6e 组(categories)中电缆的一部分绝缘, 具体是使这些电缆的白色部分绝缘。这些电缆是通过将四对双扭线对(four twisted pairs)组装在一起形成的, 其中每对双扭线包含用白色绝缘材料绝缘的铜线以及用着色的绝缘材料(colored insulation)绝缘的铜线。

专利文献 WO 01/80253 推荐了用于电缆的绝缘混合物, 该混合物适于被高速挤出并且是由着色的含氟聚合物制成。使用的色素是至少由硅和铝氧化物层包裹的氧化钛。但是, 该组合物不能在挤出步骤中获得可接受的热稳定性。因此, 由此步骤导致的热降解将导致有瑕疵的外观并将导致绝缘的内部结构不均匀。这样形成的鞘(sheath)表现出绝缘缺陷, 并伴随有后续的电故障和区域变黑或变色的风险。

本发明致力于解决现有技术的问题, 提出了具体在施用于组合物的热转化步骤中表现出改善的热稳定性的氟化组合物(fluorinated composition), 这样使得到的绝缘材料没有任何绝缘缺陷。

首先, 本发明提供了热稳定的可挤出组合物, 其包含含氟聚合物、二氧化钛以及适于中和在挤出组合物步骤中形成的酸的无机填充剂, 所述填充剂具有平均大小小于 100 nm、优选小于 60 nm 的粒子。

通过本发明, 显著地限制了在挤出过程中聚合物的热降解。

在一个有利的实施方案中, 无机填充剂选自: 氧化锌、氧化镁和氧化钙。

具体地, 优选的填充剂为氧化锌。氧化锌是最适于尤其在于高温发生的反应中如在挤出含氟聚合物的步骤中用于中和氢氟酸的捕捉剂。

在一个实施方案中, 填充剂的浓度低于组合物的 5 重量%, 优选低于 2

重量%。

按照另一个特性，二氧化钛的浓度小于组合物的30重量%，优选在5%~15%的范围。

因此，填充剂和二氧化钛的所述浓度限制了该氟化组合物的流变学特性的任何变化。

而且，该含氟聚合物是氟化乙烯丙烯(FEP)共聚物。

优选地，该FEP选自四氟乙烯和六氟异丙烯共聚物或选自四氟乙烯、六氟异丙烯以及全氟烷基乙烯醚共聚物。这类共聚物是通常在使LAN电缆的双扭线对绝缘中使用的。

第二方面，本发明提供了由至少一个绝缘层包裹的电导体，所述层是使用本发明组合物得到的。

这样绝缘的优点是可以给整个电导体提供均匀的保护，因此在具有均匀的和不变色的外观的同时使其避免例如电击穿。

通过下述描述以及显示不同实施方案的附图，可以更好地理解本发明。

图1比较了本发明和现有技术中挤出的氟化组合物的热稳定性。

在挤出步骤中，在温度在250°C~400°C范围变化的条件下，向含氟聚合物施予不同的应力，具体地施予切应力和热应力。

这两种应力的不可避免的结果是羰基链末端如-COF或者-COON基团的降解以及例如由热不稳定的六氟异丙烯(HFP)二联体导致的在大分子之间的链缺陷。

这些位点因而成为含氟聚合物热降解过程的起因。

热降解导致氢氟酸的形成并因而出现在制备过程中，使得挤出的氟化组合物降解。

二氧化钛用于将在数据传输电缆尤其为LAN电缆中使用的鞘进行增白。

由于二氧化钛的着色能力比其它白色素例如硫化锌或锌钡白更强，因此其是在着色塑料材料中最广泛使用的白色素。

存在着两种二氧化钛：金红石晶(rutile lattice)和锐钛矿晶(anatase lattice)。当着色塑料材料时，通常使用的级别是金红石型，这是由于它具有更好的耐久性。

已经已知的是，在氟化组合物中，二氧化钛与在挤出阶段中释放的氢氟

酸反应，以形成四氟化钛。

在具体实施例中，当将二氧化钛包裹在矾土中以改善其在塑料材料中的分散性时，在氢氟酸的存在下形成了其它金属卤化物如三氟化铝。

在这样的条件下，金属卤化物加速了链裂解反应，因而加速了挤出的氟化组合物热降解的过程。

得到的鞘将经历其化学结构的不可逆降解，导致微气泡的出现、聚集物的形成，并最终导致最初为白颜色的鞘变黑。

因此，本发明致力于寻求限制基于含氟聚合物并包含二氧化钛的可挤出组合物经历热降解的过程。

为了达到这一目的，本发明建议向所述组合物中添加适于中和在挤出组合物步骤中形成的酸的无机填充剂，所述填充剂具有平均大小小于 100 nm 优选小于 60 nm 的粒子。

该平均粒子大小使得获得下述作用成为可能，即在使着色的氟化组合物稳定的过程中起效。由于比表面积于粒子平均粒径成反比，因此粒子的平均粒径越小，填充剂的比表面积越大。因此，填充剂需要具有尽可能大的面积与所述组合物接触。

所述填充剂为固体材料，其不与聚合物基质发生化学反应，并且起到逐渐地中和生成的氢氟酸的作用。

因此，基本上避免了金属卤化物的形成，进而显著地减缓了挤出的聚合物树脂发生降解的速率。

得到的绝缘材料在其化学结构上是均匀的，并且既不会显示出绝缘缺陷也不会显示出聚集物。

其结果是，绝缘物的白色是持久的并且在其表面不会观察到变黑的迹象。

在具体实施方案中，捕捉酸的无机填充剂为氧化锌。

在各种可能的“酸-捕捉”填充剂例如硬脂酸金属盐以及各级别的水滑石(hydrotalcite)和水铝钙石(hydrocalumite)中，氧化锌是热最稳定的填充剂。

因此，氧化锌特别适于用于稳定进行高转化温度尤其是挤出含氟聚合物的体系。

在具体的实施例中，所述组合物包含纳米级的氧化锌，其具有 35 nm ~ 55 nm 的平均大小。

在本发明的另一个实施方案中，填充剂选自脱水的碱性填充剂例如氧化镁或氧化钙。

在具体的实施例中，所述组合物包含纳米级的氧化镁或纳米级的氧化钙，其分别具有约 30 nm 或约 40 nm 的平均大小。

填充剂的浓度为小于组合物的 5 重量%，优选小于 2 重量%。

使用具有大比表面积的填充剂的优势在于，其使得组合物在所述填充剂具有相对于二氧化钛的浓度为相对低的浓度的条件下保持稳定，进而不改变着色的氟化组合物的流变学特性。

根据本发明的另一个特征，二氧化钛的浓度为小于组合物的 30 重量%，优选在 5%~15% 的范围。

在绝缘电导体尤其是铜导线的步骤中，在挤出的氟化组合物中色素的浓度以及这一组合物在未填充的氟化树脂中的稀释情况，是控制绝缘物最终颜色的两个参数。

如果色素的浓度大于 30%，那么将出现流变学问题：色素在氟化组合物中分散的质量将被色素聚集物和团块所破坏。这将导致绝缘物显示出不均匀的最终颜色。

如果色素的浓度小于 5%，那么除了未填充的氟化树脂外，还需要使用更大比例的挤出的氟化组合物。

含氟聚合物可以被尤其选自四氟乙烯的共聚物，例如氟化乙烯丙烯共聚物(FEP)、乙烯四氟乙烯(ETFE)共聚物、乙烯氟化乙烯丙烯三元共聚物(EFEP 由 Daikin 得到或 HTE 由 Dyneon 得到)，四氟乙烯和全氟甲基乙烯基醚共聚物(MFA)、和四氟乙烯和全氟丙基乙烯基醚共聚物(PFA)，以及包含聚偏氟乙烯的均聚物、共聚物和三元共聚物(PVDF、THV)。

在本发明的具体实施分案中，所述组合物包含氟化乙烯丙烯(FEP)的共聚物、尤其是四氟乙烯的共聚物(TFE)以及六氟异丙烯的共聚物(HFP)。

还可以使用改性的 FEP 共聚物。当合成改性的 FEP 时，改性是通过添加少量的第三单体而进行的，其中单体可以是全氟丙基乙烯基醚(PPVE)或全氟乙基乙烯基醚(PEVE)类的全氟烷基乙烯基醚(PAVE)。

这些单体被用于合成 FEP，不仅仅是为了对含氟聚合物的分子分散提供更好的控制，并且它们的存在还使显著地改善这类组合物的机械特性特别是显著地改善其在应力下的抗疲劳能力成为可能。但是，全氟烷基乙烯基醚链

(motif)与 TFE 或 HFP 链相比较, 对于金属卤化物更为敏感, 这使得大分子链更加易损。

本发明的主要但是非限定的应用在于数据传输电缆领域。本发明具体涉及由至少一层由本发明组合物得到的绝缘层包裹的电导体。

为了显示由本发明组合物得到的优势, 设计了下述实验方案, 将氟化组合物置于与在单螺杆压出机机体中的温度和切应力相近的温度和切应力条件下。

材料的稳定性可以按照两种方式估计。第一种包括在热降解的不同阶段中氟化组合物牛顿粘度中的下述变化。在处理期间显示出粘度最小滴的组合物是最具热稳定性的。第二种分析方法包括逐渐地比较在白色组合物向变色的灰色组合物中的变化, 其中所述的变色的灰色组合物是其热降解的结果。

样品是通过用具有两个共-旋转螺杆的 Berstorff Bi-Vis 挤出机将 FEP 树脂、色素和填充剂混合而制备的。

使用的无机填充剂为纳米级的氧化锌, 其粒子具有 35 nm ~ 55nm 平均大小, 并且其比表面积为约 20 m<sup>2</sup>/g ~ 30 m<sup>2</sup>/g。

表 1 给出了在本发明上下文中研究的不同混合物的样品的组合物。

表 1

| 参比样品 | 氟化聚合物                            | TiO <sub>2</sub><br>重量% | 无机添加剂       |                |
|------|----------------------------------|-------------------------|-------------|----------------|
|      |                                  |                         | 重量%         | 粒子的<br>平均大小 μm |
| A    | TFE/HFP <sup>1</sup><br>共聚物      | --                      | --          | --             |
| B    | TFE/HFP/PAVE <sup>2</sup><br>共聚物 | --                      | --          | --             |
| C    | TFE/HFP/PAVE <sup>2</sup><br>共聚物 | 15%                     | --          | --             |
| D    | TFE/HFP/PAVE <sup>2</sup><br>共聚物 | 14.8%                   | 0.2%<br>ZnO | 0.035-0.055    |
| E    | TFE/HFP/PAVE <sup>2</sup><br>共聚物 | 14%                     | 1%<br>ZnO   | 0.035-0.055    |

1: MFI (熔体流动指数) = 22。

2: MFI= 26。

然后将挤出的氟化组合物在水浴中冷却，之后干燥并制粒。

将得到的颗粒在 400°C 置于毛细管流变仪的管中。在 60 秒(s)后切应力为 1500/秒( $s^{-1}$ )、随后在 150 秒后将切应力减小到 50/秒、通过冲模( $L/D = 30$ )而将它们挤出。在 180 s ~ 900 s 的间隔中，每隔 30 s 记录粘度的测量。

对于每个用于分析的样品，采用样品 A、B、C、D 和 E 样品粘度的对数的变化评价其热稳定性，其中所述对数的变化是所述样品老化持续时间函数。

通过检测这样得到的曲线的斜率而测定热稳定性。

通过向在 400°C 降解最缓慢的样品(样品 A)或换言之具有最高的热稳定性的样品给出系数 100，正如在图 1 中所示，可以显示出与参比样品 A 相比较不同样品的相对热稳定性。

#### 实施例 1

采用上述步骤使样品 A 老化，在本研究检测的样品中，样品 A 显示出了最好的热稳定性。

#### 实施例 2

采用上述步骤使样品 B 老化。其热稳定性比标准样品 A 的热稳定性低 4.1%。

#### 实施例 3

采用上述步骤制备样品 C，并将 15 重量% $TiO_2$  与 TFE/HFP/PAVE 共聚物混合。

采用毛细管流变仪对样品的分析显示，与标准样品 A 相比较，其热稳定性下降了 22.6%。

#### 实施例 4

采用上述步骤制备样品 D，并将 14.8 重量%的  $TiO_2$  和 0.2 重量%纳米级 ZnO 与 TFE/HFP/PAVE 共聚物混合，粒子的平均大小在 0.035  $\mu m$  ~ 0.055  $\mu m$

的范围。

采用毛细管流变仪对样品的分析显示，其热稳定性比标准样品 A 低 19.1%。

#### 实施例 5

采用上述步骤制备样品 E，并将 14 重量%的  $\text{TiO}_2$  和 1 重量%纳米级 ZnO 与 TFE/HFP/PAVE 共聚物混合，ZnO 粒子的平均大小在  $0.035 \mu\text{m} \sim 0.055 \mu\text{m}$  的范围。

采用毛细管流变仪对样品的分析显示，其热稳定性比标准样品 A 低 13.7%。

因此，从得到的结果来看，通过向包含二氧化钛的氟化组合物中添加氧化锌，使得得到显示更好的热稳定性的挤出混合物成为可能。

正如在图 1 中所描绘的，可以清楚的看到，与仅仅包含 TFE/HFP/PAVE 共聚物和二氧化钛的组合物(样品 C)相比较，在样品 D 和 E 中氧化锌的存在限制了挤出的含氟聚合物的热降解。

与样品 C 相比较，存在 0.2%的纳米级 ZnO(样品 D)或 1%的纳米级 ZnO(样品 E)分别将混合物热稳定性改善了 4.2%和 10.3%。

另一种评价挤出的氟化组合物的热稳定性的方法虽然没有显示出来，但是简单并且有效的，即观察在与  $400^\circ\text{C}$  的热老化中，随着时间的变化，材料变色怎样发生的改变，具体是其怎样变黑的。

在毛细管流变仪的管中，5 分钟后样品 C 开始变黑。

与此相比较，当将样品 D 和 E 进行同样类型的热老化时，在毛细管流变仪的管中仅仅 10 分钟之后开始发生变色。

本发明不仅仅局限与上述实施方案。

还可以使用其它填充剂例如合成的水滑石和水铝钙石。

最后，给出的范围的端值不应当被认为是严格不变的，其可以在本领域普通技术人员所熟知的通常允许范围内改变。

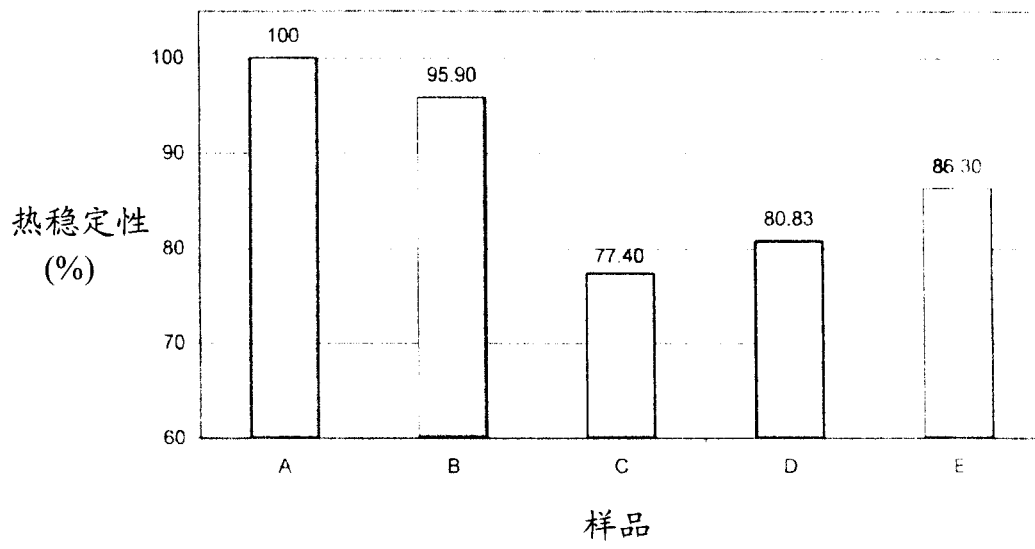


图 1