

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01B 3/04

H01B 7/28 H01B 7/29

H01B 7/295

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00811109. X

[43] 公开日 2002 年 9 月 4 日

[11] 公开号 CN 1367929A

[22] 申请日 2000. 6. 2 [21] 申请号 00811109. X

[30] 优先权

[32] 1999. 6. 2 [33] US [31] 09/324, 345

[86] 国际申请 PCT/US00/15380 2000. 6. 2

[87] 国际公布 WO00/74075 英 2000. 12. 7

[85] 进入国家阶段日期 2002. 1. 30

[71] 申请人 泰科电子有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

共同申请人 皇家阿斯特林尼矿物公司科茨比分公司

[72] 发明人 E·奈伯格

F·W·默瑟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

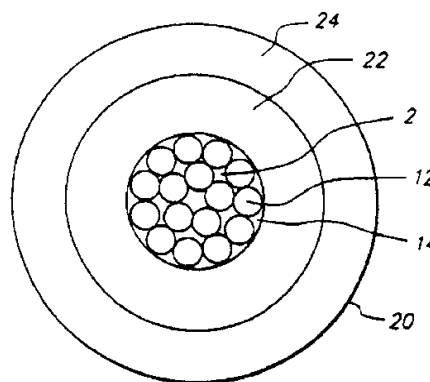
代理人 张元忠 钟守期

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 绝缘导电体

[57] 摘要

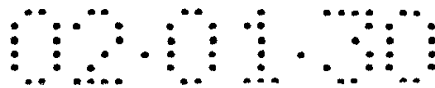
一种电线和电缆绝缘体系,包含第一内带(22),其包含浸渍的云母带,在该带的至少一侧有乳液沉积的聚合物涂层,以及第二外层(24),其包含包带的或挤出的含氟聚合物。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种绝缘导电体, 其包含:
 - (a) 细长的导电体, 和
 - (b) 包围该导体的电绝缘体, 所述绝缘体包含
 - 5 (i) 包围该导体的包覆云母带内层, 所述包覆云母带含约 2-30 重量%的第一聚合物浸渍剂, 并且在至少一侧用从第二聚合物的液态分散体沉积的聚合物层涂布; 和
 - (ii) 包围该包覆云母带层的聚合物电绝缘外层。
2. 一种带, 其包含:
 - 10 (a) 云母纸芯, 该云母纸已经用基于该云母纸浸渍前重量的 2-30 重量%的聚合物浸渍剂浸渍过, 和
 - (b) 从液态分散体直接沉积到浸渍云母纸至少一侧上的聚合物。
3. 权利要求 1 的绝缘导电体或权利要求 2 的带, 其中聚合物浸渍剂是包含由式 $-\text{Si}(\text{R}_1)(\text{R}_2)-\text{O}-$ 代表线型链段的硅氧烷聚合物。
4. 权利要求 3 的绝缘导电体或带, 其中 R_1 和 R_2 是甲基或苯基。
5. 权利要求 1 的绝缘导电体或权利要求 2 的带, 其中云母带或云母纸在两面上用液态分散体沉积的聚合物涂布。
6. 权利要求 1 的绝缘导电体或权利要求 2 的带, 其中从液态分散体沉积的所述聚合物是含氟聚合物。
7. 权利要求 6 的绝缘导电体或带, 其中分散体沉积的聚合物是全氟聚合物, 选自聚四氟乙烯、聚(六氟丙烯-共聚-四氟乙烯)、聚(全氟丙基乙烯基醚-共聚-四氟乙烯)和聚(全氟甲基乙烯基醚-共聚-四氟乙烯), 及其混合物。
8. 权利要求 1 的绝缘导电体或权利要求 2 的带, 其中液态分散体的液体是水。
9. 权利要求 1 的绝缘导电体, 其中所述外层的聚合物和分散体沉积的聚合物在相互接触并加热时将形成粘合。
10. 权利要求 1 的绝缘导电体, 其中所述内层厚度约 15-100 μm , 优选约 20-70 μm 。
11. 权利要求 1 的绝缘导电体, 其中所述外层厚度约 50-300 μm , 优选约 75-200 μm 。



12. 权利要求 1 的绝缘导电体，其中所述外层包含全氟聚合物，优选聚（乙烯-四氟乙烯）。

13. 权利要求 1 的绝缘导电体，其中所述外层包含包带的聚合物膜，优选包含全氟聚合物的包带的聚合物膜。

5 14. 权利要求 2 的带，其具有的厚度不大于约 $75\mu\text{m}$ ，优选小于 $50\mu\text{m}$ 。

15. 权利要求 2 的带，其中分散体沉积的聚合物层的厚度不大于 $30\mu\text{m}$ ，优选不大于 $20\mu\text{m}$ 。

16. 权利要求 2 的带，其具有的拉伸强度至少为 5N/cm 。

10 17. 权利要求 2 的带，其中所述的溶剂沉积的分散体聚合物层包含织物或连续纤维。

18. 权利要求 2 的带，其中所述溶剂沉积的分散体聚合物层包含至少 3 重量%的无机填料，优选其中无机填料是纤维、薄片或高表面积的二氧化硅。

15 19. 一种绝缘导电体，其包含：

(a) 细长的导电体，其包含绞合的电镀铜线，其有效直径为约 $300-3000\mu\text{m}$ ，和

(b) 包围该导体的电绝缘体，其包含

20 (i) 包围该导体的包带的电绝缘内层，该带包含云母带芯层，该芯层用水分散体沉积的全氟聚合物双面涂布，芯层厚度为约 $15-100\mu\text{m}$ ；和

(ii) 未交联的电绝缘外层，其包含至少 80 重量%的全氟聚合物，该外层包围并直接物理接触云母带内层，该外层具有的厚度为约 $50-300\mu\text{m}$ ，并与内层粘合。

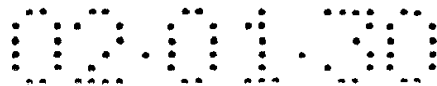
25 20. 权利要求 1 或权利要求 19 的绝缘导电体，其中在导体和云母带层之间存在单独施用的聚合物层。

21. 一种包含用 2-30 重量%硅氧烷聚合物浸渍的云母纸芯的带，从水分散体直接在所述浸渍芯的两个表面上涂布至少为 $2\mu\text{m}$ 厚的全氟聚合物层。

30 22. 一种制造包覆云母带或片材的方法，其包括以下步骤：

(a) 用 2-30 重量%的聚合物浸渍剂处理云母纸，和

(b) 用聚合物分散体涂布该浸渍云母纸的至少一个表面。

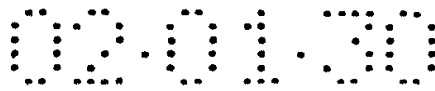


23. 权利要求 22 的方法，其中云母纸的两个表面都用聚合物经分散体涂布。

24. 权利要求 22 的方法，其中所述分散体包含的介质是水。

25. 权利要求 22 的方法，其中所述的聚合物浸渍剂是包含由式
5 $-\text{Si}(\text{R}_1)(\text{R}_2)-\text{O}-$ 代表线型链段的硅氧烷聚合物，其中 R_1 和 R_2 是甲基或苯基。

26. 权利要求 22 的方法，其中所述聚合物分散体是在多个步骤中施用的。



说明书

绝缘导电体

发明背景

5 发明领域

本发明涉及绝缘导电体。

发明介绍

10 已知聚酰亚胺，例如聚均苯四酰亚胺，和乙烯-共聚-四氟乙烯共聚物，如 E. I. du Pont de Nemours and Company 出售的商标分别为 Kapton™ 和 Tefzel™ 的商品具有优良的热、机械和燃烧性能，某些聚酰亚胺聚合物也是如此。因此，这些聚合物被用作高性能电线和电缆所用的绝缘材料。现有的薄壁、高性能电线和电缆结构应用了几个不同类型的包套结构。它们包括单层或多层交联的聚（乙烯-共聚-四氟乙烯）（例如 Spec 55™ 电线）、聚酰亚胺（例如 Kapton）
15 和由用 PTFE（聚四氟乙烯）带外包带覆盖的 Kapton 带聚酰亚胺内层所形成的复合线结构。所有这些已知的结构在一个或多个重要方面都比不上本发明的电线。例如，Spec 55 电线被额定为可用于最高 200℃ 下，但在高温下具有相对低的抗切割性。大多数的聚酰亚胺不是热塑性的，因此不易通过熔体挤出将它们用于导体。一般将它们做成带，并且用该带以重叠方式包缠导体。然而，该聚酰亚胺带不是自密封的。已知用含氟聚合物涂布在聚酰亚胺芯层的一面，或者有时是两面上，因而形成层压带结构，包缠之后可将其加热，使包缠带自身融合。用这些层压材料制备的带以及通过用这类包带使导电体绝缘的方法
20 是已知的。
25

关于现有技术电线结构的描述参见，例如美国专利 3,616,177、4,628,003、5,220,133、5,106,673、5,238,748 和 5,399,434。本申请所讨论的这些专利和其它专利、专利申请和出版物的公开内容在此引入作为参考。

30 因为目前使用的聚酰亚胺类是芳族缩聚物，所以用这类聚酰亚胺绝缘的电线经常显示出差的耐水解性和耐电弧径迹（arc tracking）性。水解是一种化学反应，虽然它在存在水的情况下发生，但经常被

其它种类的化学试剂所加速，它通常通过降低聚合物的分子量来降低其机械强度。电弧径迹是存在电弧时的一种灾难性故障，该电弧是在导体和地面或在绝缘体外部的导电介质，如另一个导体（例如当两根电线相互摩擦时）、金属结构（例如当电线摩擦金属支承结构如飞行器骨架时）或甚至是中等导电流体之间出现短路时发生的。这种故障导致绝缘体的机械损伤，其在电弧的高温下迅速扩展。

因为聚酰亚胺类的耐电弧径迹性和耐水解性通常很差，例如航天工业等要求严格的领域的电线经常用两个包缠层来绝缘导体而构成，其中内层是聚酰亚胺或聚酰亚胺-含氟聚合物层压材料，外层是含氟聚合物，特别是聚四氟乙烯。美国专利 5,220,133 公开了这种多层包缠结构的应用，声称其特别适用于直径小并且重量轻的绝缘导体，如航天工业应用中所特别希望使用的那种。然而，聚四氟乙烯带用作外层时，烧结和融合该聚四氟乙烯所需要的高温可能会损坏镀锡的铜导体的镀锡。所得到的聚四氟乙烯外层也难以做标记，并且绝缘电线的外表面具有阶梯式外形，在处理时容易损坏。如上所示，复合的 Kapton/PTFE 线倾向于具有不平的外表面，在转弯处可能会有隐患，并且在工厂操作或安装过程中可能容易撕破。如果聚四氟乙烯外层受损坏，那么 Kapton 聚酰亚胺内层会因此容易遭受水解和电弧径迹作用。当然，在没有聚四氟乙烯带覆盖 Kapton 包套层的 Kapton 电线上，这个问题更加恶化。

用于航空和其它高性能应用中的绝缘导电体的聚酰亚胺绝缘的最普通的现有替代手段是利用交联的含氟聚合物。在美国专利 No. 5,059,483 中描述了一种双层绝缘导体，其中内层是未交联或轻度交联的结晶聚(乙烯-共聚-四氟乙烯)，而外层是高度交联的结晶聚(乙烯-共聚-四氟乙烯)。虽然这些材料和结构比聚酰亚胺基绝缘体的耐电弧径迹和耐水解性更好，但它们仅在约 200℃ 下是热稳定的，并且在大于约 150℃ 的温度下显示出低劣的切割性能。切割性能也称为“箍缩”，测量为钝的刀片或刀刃在规定温度下穿透电线绝缘所需要的力。

高性能（特别是飞行器骨架）的电线和电缆特别渴望的特征是轻质和小直径，耐切割性能、耐电弧径迹、耐磨性和热稳定性优良，不易燃，对水和普通溶剂不敏感，以及外表面轮廓光滑。现用的聚合物，

包括单独的含氟聚合物或与其它材料例如聚酰亚胺结合的含氟聚合物中，没有一种能提供满足所有这些渴望的性能特征的导体绝缘。特别希望生产出能显示所渴望的综合性能特征的绝缘导体，并且特别包含耐电弧迹痕和水解作用的材料。这将消除由于外保护层损坏，进而将使下层受到退化（例如，保护其下的聚酰亚胺层的聚四氟乙烯外层被撕破）可能引起的故障模式。

在高温下获得与其它所要求的高性能导体的性能结合的优良切割性能特别困难。为获得优良的耐切割性最直接的策略是运用厚壁，但是该方法带来成本、直径和重量增加的损失。第二，可以用热塑性聚合物，其熔融温度或玻璃化温度大大超过的电线使用温度额定值（但低于该聚合物的软化温度）。然而，这些或者很昂贵（例如聚芳醚酮类），或者对水解作用敏感（例如某些缩聚物），或者易于产生电弧径迹（例如许多芳族聚合物），和/或具有不足够的耐热降解性（例如聚烯烃和聚酯）。超过例如通过热挠曲温度测量的聚合物的软化温度，即使是厚壁对切割性能的有益作用也几乎没有。第三，可以使用坚韧的薄膜或带作为电线绝缘体的一个组件，例如芳族聚酯或聚酰亚胺薄膜。这些带受到许多热塑性聚合物所具有的局限性：如果它们是芳族聚酰亚胺缩聚物，那么它们昂贵并且易受电弧径迹和水解作用的影响；而聚酯又显示出差的热老化特征。

提高可熔体加工的聚合物的切割性能的努力也未能有意义地提高高温下的切割性能，而该聚合物通过交联或通过包括进增强用有机或无机填料来形成复合材料几乎能满足需要。在两种情况中，聚合物受热软化时，耐切割性下降到无法接受的水平。这对于填充有高达 30 体积% 增强填料如煅制二氧化硅、玻璃纤维或云母的聚合物也是如此。此外，如果填料填充量导致材料的熔体粘度过高，以至于不能便利地挤出加工，或者使带在包带时拉伸和/或伸长性能不足，30 体积% 或者有时甚至更低的填料填充量可能是不切实际的。

寻找在高温下具有其它要求的物理、化学和电性质，同时具有必要的耐切割性的电线绝缘体系中，也研究了包含连续纤维的电线结构。纤维可以通过许多方法编入电线结构中，例如直接螺旋包缠连续纤维；包缠包含埋入适当聚合物中的密绕纤维的带；将密织物包缠成带，并用或者不用聚合物浸渍；或者在电线上编织纤维。然而，为了

提高高温下的切割性能而在挤塑聚合物外层下面包含编织纤维的电线带有两个严重的缺点。第一，它们加工昂贵，因为纤维必须通过编织来应用，这是个固有的慢过程。第二，通常只有当围绕的聚合物相当坚硬或者有刚性时，编织纤维才得到高耐切割性。美国专利
5 No. 5, 171, 635 报道说，在 150℃ 下的切割性能数值也许仅是 23℃ 下观察到的一小部分。在更高温度下的耐切割性值常常是没有报道过的，因为在这些温度下热稳定的材料，例如 ETFE 或者 PFA（聚（全氟丙基乙烯基醚-共聚-四氟乙烯））太软，因而在切割刀片或者刀刃快速插入该绝缘体时不能支撑纤维。

10 将云母带结合一种或多种聚合物层用于电线和电缆绝缘已有很长的历史了。这是由于该矿物的热和介电性能优异，能提供优良的耐火性和高绝缘数值。云母本身对大量化学试剂，包括能促进水解作用的那些化学试剂也很稳定。然而，与本发明的云母带相比，现有的云母带拥有一个或多个下列缺点：

- 15 (a) 容易进行溶剂或热致层离；
(b) 在使用耐电弧-径迹材料时，所需的粘合层热降解；
(c) 厚度和 / 或劲度过大，特别是暴露在高温下之后；
(d) 使用溶剂基材料，它们是环境上不友善的和 / 或要求长的制造时间，因此是昂贵的；
20 (e) 材料包含不规则表面，难以将后来的带或其它物质的盖面层粘合在它上面；
(f) 机械强度不足以使带以实用的加工速率包缠（特别是小规格的导体）。

25 结果，先有技术的带尚未达到最佳，特别是用在如航空和海洋用途的高要求的环境中。我们现已发现，相当意外的是，通过使用在下文提出的本发明的制造方法和结构基本上克服了先有技术云母带的许多局限。

30 此外，我们已经发现，在将本发明的云母带用于本发明的电线结构时，甚至作为薄层以便提供薄壁、轻质绝缘体，在很宽的温度范围内获得了明显和出乎意料高的耐切割性（至少 50 N）。这些耐切割性强度的类似于由具有类似厚度的聚酰亚胺包套的电线所得到的强度，但没有聚酰亚胺绝缘体的缺点。在本发明的一个实施方案中使用了双层结

构，其中导体首先用本发明的包覆云母带（如下文定义）覆盖，然后在包覆云母带层上应用全氟聚合物的第二包带或挤塑外层。这个双层结构的耐切割性，特别是在高温下，比仅由全氟聚合物层组成的包套的耐切割性优越，该全氟聚合物层的厚度等于根据本发明制造的包覆云母带/全氟聚合物的复合双层结构的厚度。

5 本发明的电线使用要求权利的包覆云母带，也显示出优于现有的包含先有技术云母带的电线的热稳定性，以及优于交联的 ETFE 包套电线结构的热稳定性。与聚酰亚胺相比，我们的绝缘结构具有优越的耐化学性和耐电弧径迹性能，以及优越的电线剥离性能（一个重要的安装成本因素）。虽然一些其它的已知电线结构在耐化学性方面优于聚酰亚胺，但它们的切割性能和热稳定性明显低下。同样，其它的已知电线结构产生重量和 / 或厚度的问题。因此，很明显本发明的电线结构在提供性能的最佳平衡方面特别优越，特别是在满足苛刻的使用条件的要求方面，如在航空和海洋应用。

15 云母是用于许多水合硅酸铝矿物质的通称，通常的特征为片状结构，但也不是一成不变的，并且具有不同程度的柔性、弹性、硬度，以及能够分裂成薄片。云母在自然界中以各种组合物形式存在。白云母和金云母是两种有商业价值的天然云母。氟金云母是被广泛使用的合成云母。天然和合成云母两者都适用于本发明的实践中，许多其它相关的硅酸铝包括绿土和相关的 2:1 层状矿物质包括蒙脱土、贝得石、锂蒙脱石、滑石粉、蛭石、滑石，以及各种绿泥石和伊利石也适用于本发明。本发明所用的术语“云母”将涵盖所有所谓的“平均负电荷”硅酸铝。例如参见美国专利 No. 4,707,298，其描述了许多这样的硅酸铝。云母被用在许多工业应用中，特别是在电气电子工业中，因为它有高介电强度、均匀介电常数、低功率损耗（高功率因数）、高电阻率和低的温度膨胀系数。云母也能抵抗至少 600℃ 的温度。另外，云母不易燃，不释放烟雾或其它烟气，并且是热的不良导体，特别是在垂直于其片层的方向上。云母对电弧径迹和电侵蚀具有优良的抵抗力，并且能耐大多数化学试剂，如溶剂、酸类、碱类和矿物油。它还具有优良的压缩强度，以及在拉伸应力和弯曲应力存在下表现良好。

25 除了其它的应用之外，制造云母纸以在电线绝缘用带中应用是众所周知的。一个制造方法（机械方法）使矿物经受高压水射流的作用，

产生几个微米厚的扁平颗粒，其通常保存了云母矿物质的优越物理和化学性质。将所得的水浆液送到一种造纸机中，其流延出连续的云母纸片材。其它用于将云母矿物质层离成扁平颗粒的方法包括热化学法和煅烧法。然后将所得的含水浆液用和通过机械法产生的同样方法处理。

然而，这种云母纸在可被用于工业应用以前，特别是作为电线和电缆绝缘体之前，必须大大地提高其化学和力学特征。在此以前，通常通过用聚合物材料（浸渍剂）浸渍云母纸，以及将云母纸层压到增强材料如高分子膜或玻璃织物上以形成云母片材来完成（在这里所用的术语“云母片材”和“云母带”指的是这种浸渍过的、增强的云母制品；云母带泛指云母片材纸的相对窄的条，其通常通过公知的纵切技术从云母片材制造而得）。先有技术的云母片材或云母带中，浸渍剂通常充当粘合层，介于云母片材和玻璃织物或高分子膜增强材料二者之间。用于玻璃织物的情况下，浸渍剂通常还渗透穿过玻璃织物。在这些结构中，可以在将云母纸和增强层接触时或接触之后施用浸渍溶液。

先有技术的柔性云母片材和带几乎总是以三层构造为特征：用聚合物浸渍的云母纸层、增强层和介于浸渍纸和增强层二者之间的粘合层。浸渍聚合物和粘合层可以是相同或不同的材料，在同一步骤或独立的步骤中应用。云母纸的浸渍对于阻止水分吸收和云母颗粒的层离是必要的；浸渍材料一般是热固性材料如环氧树脂类或硅氧烷。为了浸渍云母纸，层可以是相同或不同的材料，其在同一步骤或独立的步骤中施用。云母纸的浸渍对于阻止水分吸收和云母颗粒的解离是必要的；浸渍材料一般是热固性材料如环氧树脂类，硅氧烷或聚酰亚胺。为了浸渍云母纸，浸渍通常用不粘的混合物进行，如在不引起云母纸层离的相对非极性的有机溶剂中的聚合物或聚合物前体溶液。增强层可以包括玻璃织物、连续玻璃纤维和各种高分子膜如聚烯烃类、聚酯类、聚酰亚胺类和含氟聚合物。在使用织物或纤维作为增强材料时，粘合层通常延伸到增强材料中并且在一定程度上包围着增强材料。

目前已知的用于增强柔性云母纸带的材料、结构和方法都令人遗憾地显示出许多的缺点：过厚、僵硬、高温下和/或在溶剂中易于层离、不耐热、对环境不友好以及表面不是自密封的和/或对其难以粘

接。因此，它们不利于制造低成本、轻质和薄壁的制品，如飞行器骨架电线或电缆绝缘体。先有技术提出在所有据称能提供高性能耐火性能的例子中使用至少 $75\mu\text{m}$ 的云母带层，而在所谓的“超”薄带中使用 $25\mu\text{m}$ 的。此外，据说增强层必须至少 $12\mu\text{m}$ 厚，以便在层压到云母纸的过程中进行处理时不撕破或起皱。这些增强层常常是 $25-50\mu\text{m}$ 厚的，以便提供既使在中型导体上包带刚性带所需的拉伸强度。由于云母纸的表面在一定程度上不均匀，以及为将增强材料粘接到云母纸所用的层压方法的性质，所以粘合层还明显影响带厚度。

先有技术云母片材和带的结构和制造方法的结果是使其是刚性的。在电线和电缆的应用中，即使在包带过程中采用高张力，刚性带也不适合小规格导体（例如 0.50 mm^2 相当于 20 美国线规（20 AWG））。为了降低劲度或增加柔韧性，通常可以考虑制造更薄的带。然而如上所述，使用已知的结构和方法是不可行的。玻璃织物常用作云母带的增强材料，部分原因是为了提高带柔韧性，并因此对小规格电线提供更好的适合度。然而，由于在其结构中要重叠纤维，增强材料至少 $37\mu\text{m}$ 厚。玻璃织物还有其它缺点，在如所推荐的将云母层靠近导体包缠时（包缠先有技术带时将云母层面向外侧使云母断裂或从带上剥落），形成很粗糙的，甚至不均匀的外表面。因此，在使用玻璃布时，为了获得光滑的电线绝缘表面，就如总是优选的那样，必须通过挤出或包带来应用特别厚的聚合物外层，以便消除不规则的云母带纹理，由此破坏了形成小直径、低重量电线绝缘体的目的。提供更柔韧的云母带的另一个方法是使用硅氧烷聚合物，既用于纸浸渍又用作粘合层。硅氧烷聚合物的特征在于有重复基团 $-\text{Si}(\text{R}_1)(\text{R}_2)\text{O}-$ 和 $-\text{Si}(\text{R}_1)\text{O}_2-$ ，后一基团用来提供交联，因此不溶于溶剂中，其中 R_1 和 R_2 是烷基和 / 或芳基基团，优选甲基或苯基，以便获得最大的热稳定性和氧化稳定性。虽然有机硅树脂提供最柔韧的云母带结构，但即使有甲基和苯基取代基的那些有机硅树脂在超过 200°C 的温度下也易于热氧化降解。氧化降解导致富含二氧化硅 (SiO_2) 的聚合物，其比没有氧化的硅氧烷聚合物更刚性。因此，对于在超过 2000°C 的温度下应用，有机硅树脂可能连续氧化并变得甚至更刚性。如果云母带含有大量硅氧烷聚合物，它最终可能导致在即使相对轻微的弯曲下也易于开裂的电线绝缘体。



美国专利 No. 4, 286, 010 提出用玻璃布增强材料结合云母纸, 该增强材料用以甲苯溶液形式应用的弹性浸渍剂, 即聚丁二烯粘接。在云母纸层和织物层彼此接触时将浸渍剂用于这两层上, 并且用溶液同时浸渍云母纸并包封织物, 使两层相互粘接。因此, 所得的云母片材或云母带包括在介于云母纸和玻璃布层之间的聚丁二烯层。美国专利 No. 4, 704, 322 提出使用环氧浸渍材料。在将云母纸层和玻璃布层接触时, 或接触之后, 将浸渍溶液再次用于云母纸-玻璃布, 并该结构在云母纸表面上有形成对织物的粘接的环氧树脂。美国专利 No. 4, 707, 209 提出一种刚性云母片材, 其不适合用于包带, 含有许多用大约 5-14 重量%聚硅氧烷粘合剂浸渍的云母纸层, 粘合剂中含有改善耐吸湿性的添加剂。这个层压制品不使用高分子膜或织物增强材料。美国专利 No. 4, 769, 276 提出一种云母包覆的电绝缘和防火的胶粘带, 用于电缆或光缆, 所述胶粘带包含至少一片云母纸片材, 以及至少一个增强材料或衬垫片材用粘合剂或胶粘剂粘接在云母纸片材上, 其中粘合材料介于云母纸和衬垫片材二者之间。美国专利 No. 5, 079, 077 提出一种用于电线的绝缘带, 其包含云母纸、玻璃布增强层和涂敷在增强层上并渗透到增强层中的有机硅树脂粘合层。在这个结构中云母纸未浸渍, 以免过度增加其模量, 但是有机硅树脂胶粘剂再次介于云母纸和织物二者之间, 以便将这两层相互粘接起来。欧洲专利申请 No. 059, 866 提出一种绝缘片材, 其包含的云母纸含高达 9 重量%的聚合物原纤, 其被熔融粘接到高分子膜或多孔聚合物片材上, 然后以预浸形式用树脂浸渍, 以便在云母纸和增强层之间提供必要的粘接。

在所有这些先有技术的结构中, 粘合层介于云母纸和增强层(例如高分子膜或玻璃布)二者之间。该层可能很薄, 但其仍然显著增加了带的总重量和厚度, 特别是在试图制造很薄的带时。该粘合层还增加了带的劲度, 特别是因为它几乎总是固化的。此外, 因为可用于前述先有技术所述的方法(即利用溶液中的浸渍剂将云母纸粘接到增强材料上)的几乎所有浸渍剂在超过 200℃ 时都易于氧化降解, 所以, 先有技术的云母带在超过该温度时容易不稳定, 随时间推移变脆并易碎。这些固化浸渍剂以大的量用于先有技术带的制造中, 它们通常作为烃溶剂基体系应用, 因而它们对环境或废物处理系统产生重负, 该

废物处理系统收集蒸发的溶剂。

5 欧洲专利申请 No. 525, 795 提出将氟化聚氨酯作为粘性液体涂在云母纸上，随后固化。聚氨酯作为云母薄结构上的增强涂层，或作为胶粘剂用于多层的这种结构。聚氨酯是一种粘性液体，本身不适用于形成很薄的层，例如 1-5 μm 厚。这类粘性材料也不能大量地渗入并粘接到云母纸层上，特别是缺少聚氨酯良溶剂时。另外，聚氨酯的固化时间相当长（例如在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下为 1 小时），因此利用这种涂层是过于费时的。这种长的固化时间不适用于云母片材或云母带的连续生产，进而增加生产成本。因此，该欧洲专利申请中所描述的制造方法和材料的可应用性很狭窄，并且不能用来例如将增强材料如聚乙烯或聚四氟乙烯薄膜用到云母纸上。

15 将云母片分散在聚合物中也是已知的，一般是借助于中间淤浆或溶液阶段。日本专利 No. 60/253, 105 A2 (Inoue) 所描述的电线（据称耐介质击穿和耐切割）通过用包含芳族聚酰亚胺和 1-33% 云母颗粒的 28 μm 厚的混合物层涂布导体而制得的。在该应用中，云母作为填料存在，用来增强聚酰亚胺。美国专利 No. 3, 520, 845 提出的电绝缘片材包含独立地用高性能聚合物包围的云母片。欧洲专利申请 No. 155, 191 提出一种形成片材或条状电绝缘材料的方法，其包括的步骤有在可硬化的液态树脂中形成云母片浆料，将该浆料形成层，其厚度 20 能使云母片重叠，然后加压固结所形成的层。因为云母纸的填充密度比从云母和粘合剂的混合物形成带所达到的填充密度大得多，而导致这种复合材料包括数量不足的云母，所以这种复合材料会呈刚性和 / 或切割性能或高性能电线和电缆所必需的其它机械性能不足。

25 1997 年 5 月 2 日公开的欧洲公告 No. 770, 259 提出低重叠的包缠云母带使用了多层玻璃布衬垫的云母带。美国专利 3, 900, 701 提出一种带有多层绝缘的电缆，该绝缘包括至少两层由云母带组成的绝缘材料，云母带从用硅氧烷聚合物浸渍的云母片材制得。美国专利 No. 3, 823, 255 提出一种电缆结构，其包含导电体芯，包围该导体的无机电绝缘材料的第一阻燃阻挡层（例如云母带），覆盖第一阻挡层的聚合物层材料，包围第一聚合物层的第二阻燃无机阻挡层（例如云母带）以及最后的第二聚合物覆盖层。英国申请 No. 2170646 提出用云母-有机硅树脂带螺旋包缠的多芯电缆。美国专利 No. 4, 031, 286 提出

一种含水涂料组合物，其包含氟烃聚合物、胶态二氧化硅和云母颗粒。美国专利 No. 4, 079, 191 提出一种多层电线绝缘体系，其包括包围导体的云母绝缘层，以及单独施用、包围所述云母层的含氟聚合物外包套层。它还提出含氟聚合物外层可以通过挤出或粉末涂敷来应用。迄今为止，由于绝缘电线和电缆应用先有技术的云母带，所有先有技术的电线和电缆都存在一个或多个性能缺陷。由于使用对溶剂敏感的浸渍材料将增强材料粘接到云母纸上，先有技术的云母带易于在溶剂中层离。在加热老化时，即使在相当适中的温度下，该粘合层和一般地浸渍物质还易于氧化和降解，形成脆的、易碎的电线绝缘体。另外，该带易于变厚和相对刚性，因此不能制造很薄的轻质电线绝缘体，特别是在小直径导体上。最后，用于增强电线和电缆绝缘体所用云母带的已知方法和材料使用先有技术的方法和结构，不能提供足够光滑的薄带，使该带具有适当的增强材料或表面涂层，例如全氟聚合物如聚四氟乙烯，它们可以粘接到或自密封到邻近的云母带或其它电线绝缘材料上（即挤出或包带的外涂层）。为提供不起皱、可剥离和机械韧性的电线和电缆绝缘体，云母带和聚合物外层之间的强力粘接是必不可少的。

用当前类型的云母带制造的电线一般通过如下步骤制成：靠近导体包缠一层或多层云母层，然后通过挤出或包带来应用聚合物外层。所用导体一般是中型到大型的，例如美国专利 No. 4, 079, 191 (Robertson) 所引用的 0.50 mm^2 (20 AWG) - 8.0 mm^2 (8 AWG)，这是因为先有技术的云母带相对刚性，因此不易适用于更小的导体。Robertson 提出包含 $75\text{-}130\mu\text{m}$ (0.003-0.005 英寸) 厚的具有上述普通结构云母层的带 (General Electric 出售的商用带) 的应用；所述云母厚度被认为在获得必要耐火性能时是必需的。Hartley 等人在“用于阻燃电线结构的新型硅氧烷技术”；International Wire and Cable Symposium Proceedings, 567 页 (1986) 中描述了一种用于轻质结构的电线，其包含“特薄”玻璃-云母带。这里所述的“超薄”带是 $75\mu\text{m}$ (0.003 英寸) 厚，并包含 $25\mu\text{m}$ 厚的云母层和 $50\mu\text{m}$ 厚的玻璃布作为增强材料。用有机硅树脂浸渍材料将云母纸浸渍和粘接到该增强材料上。该电线仍然存在所述其它先有技术的电线和电缆所具有的缺陷。即使是这些“超薄”带也不适用于要求最为苛刻的飞行器

骨架电线应用中，其要求薄壁和低重量。

发明概述

5 很明显，对于电线绝缘体所希望的性能特征在某种程度上是相互矛盾的，例如轻质和低厚度往往与高耐切割性能不相容。因此，需要包含多个绝缘层的电线电缆结构，以及在许多性能特征上比现有电线结构特别优越的电线电缆结构。特别是，本发明的目的是提供一种独特的电线结构，其具有良好的可剥离性、耐火性、热稳定性、耐切割性、耐磨强度、耐溶剂性，并且其包含耐水解和耐电弧径迹的材料。
10 另外，非常希望有一种电线结构来提供这些优点，而无需要厚和/或重的绝缘层。

还需要独特的云母片材和带制品及其制造方法，它们更薄以减少重量和尺寸，更柔韧以适应各种基材（特别是小直径电线），在暴露于溶剂或热时提供改善的热性能、抗层离性，并且可以使用对环境更友好的方法制造。提供包含以下材料的云母片材或带及其制造方法也是
15 是有价值的，所述材料是自密封式的，或相反使该云母带粘接到带本身，并粘接到各种其它用于电线绝缘的材料上，例如粘接到包带或挤出的聚合物外层上，以便满足各种重要的加工和性能要求。

本发明提供一种绝缘的导体，其包含细长的导体；包缠该导体的电绝缘体，所述绝缘体包含：包围和直接物理接触该导体的电绝缘
20 内层，该内层包含包缠的包覆云母带层，如下文所述；以及包围和直接物理接触云母内层的挤出或包带的聚合物电绝缘外层。所述类型的多层结构也是本发明所预期的。因此，在第一个方面中，本发明提供一种绝缘导体，其包含：

- 25 (a) 细长的导体，和
- (b) 包围该导体的电绝缘体，所述绝缘体包含
 - (i) 包围该导体的包覆云母带内层，所述包覆云母带含约 2-30 重量%的第一聚合物浸渍剂，并且其至少一侧用从第二聚合物的液态分散体沉积的聚合物层涂布；和
 - 30 (ii) 包围该包覆云母带层的聚合物电绝缘外层。

本发明还包括新型的包覆云母片材或带制品，其包含含 2-30 重量%的第一聚合物浸渍剂的云母纸芯，和从第二聚合物的液态分散

体，优选水分散体直接沉积的第二聚合物层，其位于浸渍云母纸的至少一侧。另外，本发明还包括制造这种云母片材或带制品的新型方法。这里所用的术语“浸渍云母带或云母片材”是指在施用以分散体形式施用的聚合物层之前的浸渍云母纸。在应用了这个聚合物层后，
5 本发明的云母片材或带将被称为“包覆的”云母片材或带。这种聚合物分散体涂层可施用于浸渍的云母片材或带的一侧或两侧上。然后，压延包覆的带或片材以获得所希望的光滑表面。

附图简述

10 本发明通过附图举例说明，其中图 1 是本发明的绝缘导电体的第一个实施方案的截面图。

图 2 是本发明的绝缘导电体的第二个实施方案，其在包覆的云母带层和导体之间具有一个聚合物层；

15 图 3 是本发明的绝缘导电体的第三个实施方案，其包含在两层包覆的云母带之间的聚合物层；

图 4 是本发明包覆的云母片材或带的第一个实施方案，其聚合物涂层仅涂在浸渍云母纸的一侧；

图 5 是本发明包覆的云母片材或带的第二个实施方案，其包含在浸渍云母纸的上下两面的聚合物涂层；

20 图 6 是本发明包覆的云母片材或带的第三个实施方案，其包含施用于浸渍云母纸的上下两面的两个聚合物层（其可以相同或不同）；

图 7 是本发明包覆的云母片材或带的第四个实施方案，其包含施用于浸渍云母纸的每个表面的三个聚合物层（相同或不同的聚合物）；和

25 图 8 是本发明包覆的云母片材或带的另一个实施方案，其包含在两个聚合物层之间的纱层；

发明详述

30 参考附图，其中相同的数码表示本发明的绝缘导电体中的相同元件，图 1 是本发明第一个实施方案的绝缘导电体横截面前视图。绝缘电线 20 包含细长的导体 10，显示为金属电线 12 的绞合线，其中每根电线都带有金属镀层 14。导体 10 或者可以是单股线而不是所



示的多股绞合线，但在振动是影响因素的应用如航空应用中，通常优选多股绞合线。利用本发明的包覆云母带可以将各种金属的单股线和多股绞合线进行适当绝缘。

5 导体 10 一般是铜的，但也可能是铜合金、铝，或其它导电金属。如果金属线是铜或铜合金的，一般镀上金属镀层 14 以防铜受氧化影响，并改善导体的可焊接性，然而未经电镀的铜或铜合金线也适用于作为本发明的导体。典型的金属镀层 14 是锡、银、镍或其它通常使用的电镀金属制的。该镀层一般通过在构成绞合线的单个电线上电镀均匀厚度的高纯金属而制得。

10 可以获得若干结构的绞合铜线。电线可以具有单绞结构，其中中心芯以相同扭绞方向和相同绞距的一层或多层螺旋绕组的绞合线包围；可以是同心绞合构造，其中中心芯以交替扭绞方向和递增绞距的一层或多层螺旋绕组的绞合线包围；或可以是单向同心绞合构造，其中中心芯以相同扭绞方向和递增绞距的一层或多层螺旋绕组的绞合线包围。

15 这种绞合铜线很容易从许多商业来源获得。例如 Ossining, New York 的 Hudson International Conductors 提供一种单绞的绞合铜线，其由 19 束各分别涂有锡电镀层的 $200\ \mu\text{m}$ 直径 (32 AWG) 铜线组成。这种 19/32 AWG 的多股绞合线的标称外径大约为 $950\ \mu\text{m}$ ，导体等效直径为 $813\ \mu\text{m}$ (20AWG)，即它被认为有效地等效于直径 $813\ \mu\text{m}$ (20AWG) 的单股铜线。

20 导体 10 被双层电绝缘体 20 包围。第一个实施方案的电绝缘内层 22 直接包围该导体，并包含本发明的包缠的包覆云母带，该带在以后的说明书中将进行更详细的描述。包覆云母带层 22 本身被挤出的或包带的聚合物电绝缘外层 24 包围，其也是在下文有更详细的描述。

25 在第一个实施方案中，通过本领域的技术人员所公知的方法，用形成电绝缘内层 22 的包覆云母包带在导体 10 上。标准缠带机可以市购得到，例如从如 North Billerica, Massachusetts 的 United States Machinery Corporation 或 Lowell, Massachusetts 的 E. J. R. Engineering and Machine Company Incorporated 等公司得到；利用这些或类似的机器来用绝缘包带导体的技术是众所周知的。



内层 22 可以由一层或多层包覆云母带组成。为了提供单个的带层，包带时大约有 0%重叠，即“对接包缠”。然而，对接包缠时在带的相邻包缠之间有小间隙，这在生产制造环境中是不可避免的。因此，优选提供至少两层包覆云母带层，这可以通过利用重叠大约 50% 来获得，或者通过使用两种带，每种都是对接包缠来实现。在用两层对接包缠带的情况下，第二层对接包缠的带层应该这样包缠，使它基本上包住在最里的第一层带层的相邻包缠之间可能出现的小间隙上。双层对接包缠结构将提供更光滑的成品电线表面轮廓，特别是在结合使用挤出外层时，但是重叠的程度不是本发明的关键特征。如果希望，也可以使用更多层的包覆云母带，以便为该电线提供改善的机械强度，例如更大的耐切割性。

为了在包覆云母带的包缠层之间提供粘接，在该包覆云母带的至少一个表面上优选包含薄至 $1\mu\text{m}$ 的热塑性聚合物涂层；更优选在该带的两个表面上都涂有热塑性聚合物涂层，而将云母纸层夹在两者中间。这样，在带的聚合物涂层达到其熔融温度时，它将起到粘合剂的作用，并且包覆带将自密封或粘接到相邻层上，例如另一层云母带层，或粘接到挤出的或包带的外层 24 上。为了在两层包覆云母带层之间获得满意的粘接，该带应具有相对光滑的表面，并且紧密接触。这在包带步骤时通过采用充分的压力很容易获得。作为一种在线方法，在马上就要施用外层 24 之前加热内层 22 可能也有用处。可以使用能为粘接区域提供必要温度的任何合适的炉（例如感应式、红外的或强制空气烘箱）。所希望的是如下文所述，云母纸上的涂布聚合物与绝缘外层 24 有相容性，并且如果将用不相同聚合物作为涂层的第二层这种带也施用于第一层带层上时，该涂布聚合物也与不同包覆的该第二种云母带上的涂层有相容性。

所述电绝缘外层 24 可以包含任何聚合物，该聚合物可以通过挤出和 / 或包带适当地应用。适用于电绝缘外层 24 的材料包括，例如聚乙烯、聚乙烯共聚物和含氟聚合物（例如聚（聚偏 1, 1-二氟乙烯）（PVDF）、聚（乙烯-共聚-四氟乙烯）（ETFE）、聚（氯三氟乙烯）（CTFE）、聚（六氟丙烯-共聚-四氟乙烯）（FEP）、聚（全氟丙基乙烯基醚-共聚-四氟乙烯）（PFA）、聚（全氟甲基乙烯基醚-共聚-四氟乙烯）（MFA）和聚四氟乙烯（PTFE））。为了提供一种最耐水

解作用和 / 或电弧径迹的电线, 高芳香性聚合物如聚酯类(例如聚(乙烯-共聚-对苯二酸酯)(PET)、聚(丁烯-共聚-对苯二酸酯)(PBT)和聚(乙烯-共聚-萘二甲酸酯)(PEN))和聚酰亚胺的使用虽然不优选用于航空用的电线电缆, 但其适用于某些应用。关于提供航空应用中所用的特别优越的电线, 最优选用于外层 24 的聚合物是 PFA、MFA 或 ETFE, 特别是辐射交联的 ETFE。

外层 24 的材料通过参考其主要聚合组分已经进行了描述, 而理解它们也可以含有其它组分, 如聚合物配方领域中常见的那些; 例如抗氧化剂、紫外稳定剂、颜料或其它着色剂或不透明剂(如二氧化钛)、促进辐射交联的辐射助剂(辐射增强剂)、阻燃剂、促进标记的添加剂等。外层 24 也可以包含一层以上的例如薄的聚合物最外层, 其含有促进标记或提供特殊颜色的添加剂, 而下面的外层 24 的本体将不含一部分或所有这些添加剂。

一起构成电线绝缘体的包覆云母带和外层, 分别为层 22 和 24, 可以在一个或在分开的操作中施用, 这取决于各自适用的相对线速度。如果外层 24 是包带的, 则以单步操作来施用层 22 和 24 是可行的。如果外层通过挤出法使用, 挤出法一般以包带法的 10-100 倍的线速度运行, 所以通常优选以分开的加工步骤来施用层 22 和 24。

图 2 所示是本发明的第二个实施方案, 其中聚合物内层 16 位于导体 10 和包覆云母带层 22 之间。该内层 16 也可以通过常规方法施用, 如粉末涂布、包带或挤出法。内层 16 可以对电线加工和安装性能如绝缘剥离力和 / 或回缩提供更大程度的控制。适用的聚合物包括聚乙烯、聚乙烯共聚物和含氟聚合物(例如 PVDF、ETFE、CTFE、FEP、PFA、MFA 和 PTFE)。

图 3 给出本发明的第三个实施方案, 其中聚合物层 18 位于两层包覆云母带层 22A 和 22B 之间。在这个实施方案中, 必须用对接包缠的方式应用层 22A 和 22B。聚合物层 18 通常在层 22A 和 22B 之间提供改善的粘合, 由此改善所希望的工作性能如抗皱性能和耐磨性。从这个实施方案看出, 在各实施方案中所示的云母带层可以包括一层或多层不包含包覆云母纸的层。在本发明的这个和其它实施方案中, 层 22 是用来表示包含至少一层包覆云母纸层的层, 并且它位于比外层 24 更靠近导体的位置。

本发明的其它实施方案包含多层云母包覆带和 / 或聚合物层，其是当然想得到的，并包括在本发明的范围内。

如本发明的说明性的实施方案所示，用于层 22 的包覆云母带本身以及它的制造方法都是新颖的。这个包覆云母纸片材如下制造：先将云母纸用低聚物（聚合物前体）或聚合物溶液浸渍，再蒸发溶剂并固化低聚物浸渍剂，为实现进一步加工提供足够的结构完整性。然后，该浸渍纸用如下文所述的聚合物或聚合物的混合物的溶剂分散体涂布。厚度最高达 75 μm ，优选小于 50 μm ，最优选小于 35 μm 的商品云母纸是适合的。适用的纸例如由比利时的 Cogebi 出售，商品名为 CogemicaTM。该纸可以由此前描述的任何已知的天然或合成云母，使用本领域的技术人员所公知的设备和技术形成。

该云母纸用通常处于非水溶剂中的单体、低聚物或聚合物浸渍，以提供尺寸稳定的纸，可以后续加工步骤中加工而不撕破，并且具有所要求的工作特性，特别是防潮性。目前用于云母纸浸渍的聚合物是适合的，其它的聚合物也可使用，只要它们可以作为一种溶液用于该纸，且溶液本身不损坏该云母纸。适合的溶剂包括，例如相对非极性液体如高级醇类、酮类和脂肪族和芳香族烃类，以及其混合物。浸渍用的聚合物可以是热固性材料（或其前体）或热塑性材料。为了获得热固性浸渍剂，可以使用热固性聚合物的单体或低聚物前体的溶液，例如聚酰亚胺类、环氧树脂类或硅氧烷的聚合物前体溶液。这些聚合物前体溶液对于云母纸浸渍是众所周知的，例如所销售的 KerimidTM（Ciba Geigy）聚酰亚胺前体溶液、所销售的 Epon 828TM（Shell）环氧树脂前体溶液，以及所销售的 Wacker KTM（Wacker GmbH）硅氧烷前体溶液。聚合物浸渍剂如硅氧烷或烃类弹性体也是适合的，其在适合的溶剂中形成溶液。对于高温应用，聚酰亚胺类和硅氧烷前体热固性材料是优选的浸渍剂。特别地，甲基和苯基取代的硅氧烷聚合物： $-\text{Si}(\text{R}_1)(\text{R}_2)-\text{O}-$ ，其中 R_1 和 R_2 是甲基或苯基，其提供了优异的热稳定性和耐电弧径迹性。

浸渍剂聚合物溶液可以通过各种任何方法使用，例如通过浸涂、挂胶、接触涂或喷涂或真空浸渍。施用聚合物溶液后蒸发溶剂，通常在大于溶剂沸点的温度下进行，并且对于热固性浸渍剂，为了完成交联反应和获得最佳机械强度，可能必须要更高温度的热处理。用二甲



基硅氧烷聚合物浸渍剂作为一个例子，可以将 2-30 重量%的浸渍剂用于云母纸（占最初云母纸重量百分比），以便为浸渍纸提供要求的尺寸稳定性和强度，使其为后续的涂布步骤作准备。更优选，将云母纸用 3-15 重量%的二甲基硅氧烷聚合物浸渍，该二甲基硅氧烷聚合物含适于催化和 / 或热引发交联的官能团。在向云母纸提供耐溶剂性方面，相对低含量的浸渍聚合物惊人地有效，耐溶剂性是随后用液体（优选含水的）聚合物分散体涂布步骤所必需的。使用较低含量的聚合物浸渍具有若干优点。首先，得到的浸渍云母带在暴露于高使用温度时较不易于由于浸渍剂的氧化而变硬；因此较不易于磨损或破裂，磨损或破裂都可能会露出导体。其次，浸渍剂含量降低也使得云母带尽管对溶剂稳定也仍然具有充分的多孔性，以对随后施用的涂层提供非常强的粘合，施用的涂层以在水或其它液体分散介质中的聚合物分散体来使用。分散的聚合物颗粒能互穿云母纸的表面以形成强粘接。先有技术要求使用中间粘合层以将云母纸粘接到聚合物或玻璃纤维增强层上，或使用随后固化到云母纸表面上的粘性涂层。本发明的包覆云母带不要求使用任何这样的粘合层或固化涂层，因此使得带在使用适合的溶剂可分散的聚合物如全氟聚合物时，具有突出的热稳定性和耐溶剂性，而同时比已知的带更薄并且更柔韧。使用二甲基硅氧烷以外的聚合物，浸渍负荷的最佳范围可能不同，但通常是在上述 2-30 重量%的负荷范围内。

将载液中的聚合物分散体涂在浸渍云母带的至少一侧上。分散体中的聚合物优选第二聚合物，其不同于存在于聚合物浸渍剂中的第一聚合物。据我们所知，液态分散体涂布技术在此以前还没有被用于云母纸。这一方法包括，直接将聚合物分散体施用到浸渍云母纸上，在干燥步骤中蒸发掉载液，然后在高于聚合物熔融温度的温度下烧结该聚合物，以在所述纸上提供连续的聚合物膜。最普通（并且对环境无害）的聚合物分散体是水基的，即水分散体。在这些分散体中的聚合物颗粒直径一般为 10-500 纳米。市售的适合的水分散体的例子是 PTFE 30B™ 和 FEP 121 A™（两者都来自 DuPont）。各式各样的市售聚合物胶乳也适用。适合的水分散体通常包含 40-60%的聚合物，3-10%的用以稳定分散体（即阻止过早沉降）的表面活性剂，和水。尽管水基分散体是常用并是对环境最无害的，其它分散体，例如醇分散

体也适用于本发明。通过运用类似于用于施用浸渍聚合物的方法，可以将聚合物分散体施用于浸渍云母纸。然而，为了在干燥和烧结之后获得均一的聚合物涂层厚度，必须小心，以在流延期间在云母纸表面上提供从均一厚度的聚合物分散体获得的薄膜。通过在施用分散体期间和刚施用完之后，将云母纸片材垂直地抽拉，直到分散用液体已经基本上被除去并因此防止物料流动为止而得到这一结果。通常在大于分散用液体沸点的温度将其除去，并且在超过沉积聚合物的熔融温度的温度下将其烧结，以将单个颗粒熔融成连续、基本上无孔的膜。在一步的连续方法中，在浸渍云母片材上很容易进行施用分散体、干燥和烧结聚合物的步骤。

可以顺序地将一个或多个聚合物层应用于浸渍的云母纸。在图 4 中展示的是本发明包覆云母片材或带 28 的第一个实施方案，其由两层组成：浸渍的云母纸 30 和通过施用聚合物分散体获得的单个聚合物涂层 40。可以在单个涂布步骤中或从使用相同分散体的多个步骤中获得聚合物涂层 40。为了避免聚合物涂层 40 中的破裂（有时称为“龟裂”），所以希望限制施用的膜的厚度，使其为约 5-25 μm （实际的最大厚度取决于分散体中的具体的分散用液体、聚合物浓度和聚合物）。因此，如果希望聚合物层 40 的厚度大于约 25 μm ，那么适宜顺序地施用多于一个的涂层。在图 5 中展示的是包覆云母片材或带 28 的第二个实施方案，其由三层组成：浸渍的云母纸 30，在云母纸一侧上的聚合物涂层 40，以及在云母纸另一侧上的第二聚合物涂层 50。聚合物涂层 40 和 50 可以是相同或不同的聚合物，并且可以在一个涂布步骤或多个步骤中应用。

这一包覆云母片材或带的第三个实施方案是五层结构，在图 6 中举例说明。在该情况下，将另外的薄聚合物涂层 44 和 54 分别施用于聚合物层 40 和 50 上。在化学组成和/或分子量方面，聚合物层 44 和 54 分别不同于层 40 和 50。另一选择，层 44 和 54 可以是促进两个片材或带之间，或者对片材或带所粘合的另一材料的粘合的粘合层。

在图 7 中，展示的是本发明片材或带的第四个实施方案。这是七层结构，具有的薄聚合物层 46 和 56 直接流延在浸渍云母纸的两面上。在聚合物层 46 上还流延了薄聚合物层 40，并且在聚合物层 56

上还流延了比聚合物层 40 更厚的层 50。最后，将另外的薄层 44 和 54 流延在层 40 和 50 之上。例如，层 46 和 56 可以促进云母层 30 和层 40 和 50 之间的粘合。各种其它的实施方案也是可能的，所有实施方案都包括在本发明的范围中，例如带有同样厚度的层 40 与 50 的七层结构。

可以在一个或多个聚合物层中包括填料、添加剂和增强材料。除了其它的，填料包括不溶性聚合物颗粒和 / 或无机颗粒如粘土、玻璃珠、玻璃纤维和煅制二氧化硅。可能存在于聚合物层中的添加剂包括抗氧化剂、紫外稳定剂、颜料或其它着色或不透明剂（如二氧化钛）、辐射助剂（促进辐射交联的添加剂）和阻燃剂。在一个或多个聚合物层中也可以包括连续纤维，例如玻璃纤维或纱，取向聚合物纤维或玻璃织物。

图 8 展示的是本发明的另一个实施方案，其中的纱层 50 位于两个具有不对称厚度的含氟聚合物层 54 和 56 之间。

实施例 1

市售的云母纸 (Cogemica™, Cogebi) 为 15 μm 厚、30 cm 宽、100 m 长，具有的初始拉伸强度为 2.3 N/cm，将其用二甲基或苯基甲基硅氧烷低聚物的甲苯溶液（两者都是购买的 50 重量%的溶液；Wacker K）浸渍。在用甲苯稀释到如表 1 所示的希望浓度之后，通过挂胶法将硅氧烷低聚物溶液施用到云母纸的一侧。在 150℃/30 秒的条件下蒸发甲苯，这也引发了聚合。存在于浸渍云母纸中的硅氧烷聚合物的重量百分数是通过用回流的 KOH 溶液提取来测定的。在表 1 中也总结了几个样品的拉伸强度和吸水特性，这些样品是使用两个不同浓度的二甲基硅氧烷低聚物溶液和苯基甲基硅氧烷低聚物溶液制备的。显然，少量有机硅树脂，少到如样品 3 所用的 4 重量%的浸渍会带来很好的耐水性。相反，未经处理的云母纸与水接触时实际上立即就会碎裂。另一个重要和令人惊奇的结果是，使用硅氧烷低聚物材料浸渍的云母纸在所有负荷下的拉伸强度显著增加。例如，仅仅 4%的二甲基硅氧烷（样品 3）就使这一性能增加了 8 倍。增加的拉伸强度使云母带能够例如在更大的张力下包缠。对于柔韧的包带方法和控制重要的电线性能如剥离力和带之间的粘合而言，带张力是重要的。

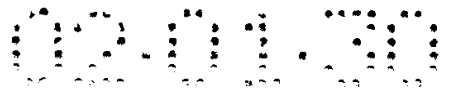


表 1

样品	硅氧烷类型	硅氧烷溶液浓度	浸渍纸中测定的硅氧烷	拉伸强度	吸水率
1	n. a.	未处理	n. a.	2.3	碎裂
2	二甲基	25%	15%	24.0	0.4%
3	二甲基	10%	4%	19.0	1.2%
4	甲基苯基	15%	20%	18.7	-
5	甲基苯基	6%	8%	13.7	-

实施例 2

从水分散体将聚合物直接流延到实施例 1 的浸渍云母纸样品 2 上，以得到五层结构的包覆云母带 28，如图 6 举例说明的：中央浸渍云母带层，与云母纸的各面粘合的 PTFE，以及 FEP/PTFE 的顶层。在单独的步骤中，将各个聚合物分散体层流延到浸渍云母纸上。PTFE 30B（60% 聚合物固形物；DuPont Corporation）的水分散体中加入了 1% 的 Zonyl FSN™ 表面活性剂（DuPont Corporation），以促进其在全氟聚合物基材上的润湿性，通过挂胶法将该水分散体涂布到浸渍云母纸上。通过加热（150℃/30 秒）从分散体中除去水，并将 PTFE 烧结（370℃/30 秒），得到 11μm 厚的 PTFE 层；在一个连续的方法中，挂胶、干燥和烧结步骤串联进行。然后将 11μm 的 PTFE 涂层以同样的方法应用于云母纸的另一侧。各为 2μm 厚的顶涂层是从 PTFE 30B/FEP 120A 水分散体混合物（DuPont Corporation）的 1:1 混合物制备的，混合物在相同的条件下施用、干燥和烧结。成品五层包覆云母带总厚度为 42μm，拉伸强度为 29 N/cm。

实施例 3

实施例 1 中的浸渍云母纸样品 3 用几个不同的聚合物水分散体顺序地涂布，以得到类似于图 7 所示的七层结构，但是在该包覆云母纸的每个侧面都具有类似的聚合物厚度。直接粘合到云母纸两个表面的两个层是在一个浸涂步骤中从实施例 2 所用的 1:1 PTFE 30B/FEP 120A 混物流延得到的；这些涂层的每一个都是 2μm 厚。随后，在

两个单独的步骤中,在每一个表面施用 3 μm 的 PTFE 30B(与 Zonyl FSN 分散剂一起)。最后,从 1:1 的 PTFE 30B/FEP 120A 混合物流延 2 μm 厚的顶涂层,以得到成品包覆云母带,其总厚度为 28 μm,拉伸强度为 11 N/cm。

5

实施例 4

如图 8 的举例说明,从市售的云母纸制备使用玻璃纱增强的 30 cm 宽、100 m 长的云母片材,该云母纸具有两个厚度: 15 μm 和 20 μm。如实施例 1 中的样品 3 一样浸渍该云母纸,然后在每个表面上涂布 2 μm 厚 PTFE 30B/FEP 120A 的 1:1 混合物。在施用 10 μm 的 PTFE 30B 层的过程中,将玻璃纱(Owens-Corning; D1800 1/0 1. OZ 620-1 7636)施用于云母片材的一个表面上。将玻璃纱连续地送料到 PTFE 水分散体层(湿的)上,然后立刻干燥并烧结,如上所述。生产出的

10 纱密度为 1 和 2 股纱/毫米宽度(1.0 和 0.5 毫米间隔)的云母片材样品。在包含玻璃纱的层上施用最后的 2 μm 厚的顶涂层,该顶涂层为 PTFE 30B/FEP 120A 的 1 : 1 混合物。这四种带的拉伸强度列于表 2 中。Oasis™带是 Dupont Corporation 的产品,用来制造市售复合飞行器骨架电线。这种带包含 16 μm 的聚酰亚胺层,在该层的两个表面上涂有 PTFE 和 FEP。1 股纱/毫米宽度的引入将拉伸强度提高

15 至三倍; 2 股纱/毫米比市售 Oasis 带提供更大的强度。

20

表 2

带样品	股数/mm	云母纸厚度 (μm)	带厚度(μm)	拉伸强度 (N/cm)
实施例 3	0	15	28	11
实施例 4a	1	15	44	33
实施例 4b	2	15	44	67
实施例 4c	1	20	50	27
实施例 4d	2	20	50	71
Oasis™带	n. a.	16(聚酰亚胺)	50	54

实施例 5

使用先有技术制造方法制造云母带,该方法包括在硅氧烷浸渍的



云母纸上层压聚合物薄膜。这样可以比较使用先有技术的结构和方法制备的薄带与由本发明的包覆云母带结构和方法得到的溶剂和热老化特性。如实施例 1 的样品 2 那样制备的浸渍云母纸的一侧（浸渍后为 20 μm 厚）用 5 μm 厚的 1 : 1 PTFE 30B/FEP 120A 水分散体混合物的薄层进行挂胶。纸的另一侧用 5 μm 厚的苯基甲基有机硅树脂（在甲苯中的 25% 溶液）挂胶，然后在 150 $^{\circ}\text{C}$ /30 秒下干燥以得到粘性表面。使用两辊研光机在其上层压 19 μm 厚的 PTFE 薄膜（DF1700 薄膜；Chemfab Corporation 出品），随后使用烘箱热固化（300 $^{\circ}\text{C}$ /2 分钟）。在与浸渍云母纸上的硅氧烷层接触的 DF1700 薄膜的 PTFE 表面上涂布 1 μm 的 FEP，用以促进粘合。

通过先有技术层压方法制备实施例 5 的带，其性能与本发明的包覆云母带（如实施例 3 中的描述）进行比较，比较它们在 22 $^{\circ}\text{C}$ 下耐 Skydrol[®] 500B（Monsanto：普通航空水力流体）的能力和 320 $^{\circ}\text{C}$ 时的热老化性。结果列于表 3。首先要注意的是，尽管使用了薄云母纸和聚合物薄膜作为原材料，先有技术带制造方法和结构提供了具有 49 μm 厚的带，比本发明的包覆云母带厚 21 μm ，如该实施例中做的比较。通过使用较薄的 PTFE 增强膜来降低先有技术带的厚度是不实用的，因为较薄的膜基本上更昂贵，并且难以处理，因为其易于起皱和撕裂。其次，通过本发明的低增重和耐层离性可以明显地看出，本发明的包覆云母带耐 Skydrol 500B 的能力优异，而通过先有技术层压方法制备的带则较差。因为本发明的包覆云母带或片材的方法和结构不使用在聚合物增强层和浸渍云母纸之间的粘合层，所以能够获得这种所希望的性能。第三，在烘箱中，本发明的包覆云母带在 320 $^{\circ}\text{C}$ 下热老化 5 天之后不会降解，而先有技术带褪色、脆化并最终层离。先有技术带的褪色、脆化并层离是硅氧烷粘合剂热降解的直接后果。

表 3

样品	带厚度 (μm)	经过 Skvdrol 500B 之后(3天/22 $^{\circ}\text{C}$)	2天后 320 $^{\circ}\text{C}$	5天后 320 $^{\circ}\text{C}$
本发明 (实施例 3)	28	增重 4.9wt%	无变化 (银色柔韧)	无变化
现有技术层压材 料(实施例 4)	49	增重 11.0wt%	浅棕色;脆	PTFE 膜层离

实施例 6

制备电线样品 (0.35 mm² (20 AWG), 镀镍的 19 股铜导体) 用以测量机械性能, 并与用作飞行器骨架电线的其它电线的性能相比较。在表 4 中总结了制备的电线结构。样品 1-5 是用 50%重叠的云母带层与导体邻接构成的。这五个样品的外层或者是三层 50%重叠的 PTFE 带 (GarlockTM 带; NEO-LP-白色 3579; 1.5 mil 厚, 1/4 英寸宽, 未烧结, 可用激光标记的带; Coltec Industries) 或者是挤出的 PFA 450 (Dupont Corporation)。在设定为 700 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中以 25 ft/min 加热内云母带, 以在施用外绝缘层之前自身封接。用作外层的 PTFE 带在包缠前两层之后并施用第三层之后进行烧结。Spec 55TM 电线是市售的电线 (Raychem Wire and Cable, 55PC0213-20-9) 包含交联的 ETFE。复合电线是从一条 50%重叠的 Oasis 带和 PTFE 带外层制备的商业产品 (Tensolite, BMS 13-60-1/1-20)。

在表 4 中比较了这些电线的机械性能: 在室温下 (RT) 和 260 $^{\circ}\text{C}$ 下的切割力 (按照 Boeing Material Specification, BMS 13-60, 使用半径为 5 mil 的刀片), 线间磨损 (按照 BMS 13-60) 和刮削测试 (半径为 5 mil 的刀片, 5 cm 的冲程, 30 个冲程/分钟)。与 PFA 450 电线样品相比, 包含云母带层的电线样品 1-5 在 RT 下全都提供了 3 倍或更大的切割力, 证明了云母对于这一性能的价值。同样地, 这五个云母带电线样品在 260 $^{\circ}\text{C}$ 测量的切割力是 PFA 450 和 Spec 55 电线样品切割力的十倍或更大。这一性能的工业目标是 50 N。电线样品 4 和 5 与 PFA 450 样品在线间磨损中的比较进一步举例说明了云母带的好处: 使用云母带时, 循环次数增加 7-10 倍。最后, 从电线样品 3-5 和复合电线样品的比较可以看到, 使用云母带会在刮削性能



上带来良好至优异的改善。使用 PFA 450 作为外层（样品 4 和 5），刮削良好；使用 PTFE 带作为外层（样品 3）时，刮削非常良好。

表 4

电线样品	云母带样品	外层	总壁厚 (μm)	切割力 (N)(RT)	切割力 (N)(260C)	线间 (循环)	刮削
1	实施例 3	PTFE	225	123	49	>4,000,000	
2	实施例 4a	PTFE	225	134	62	>4,000,000	
3	实施例 4b	PTFE	225	152	75	>4,000,000	860
4	实施例 4c	PFA 450	300	164	50	1,400,000	166
5	实施例 4d	PFA 450	300	186	80	2,100,000	114
PFA 450	---	---	200	36	5	200,000	75
Spec 55	---	---	200	207	7	2,300,000	140
复合材料	Oasis	PTFE 带	225	156	152	>4,000,000	175

5 实施例 7

在干电弧径迹试验中，比较实施例 3 的 $28\mu\text{m}$ 厚包覆云母带和 $30\mu\text{m}$ 厚的市售的薄壁电线结构中的聚酰亚胺带包套的性能。将镀镍的 0.50mm^2 (20 AWG) 19 股导体用实施例 3 的包覆云母带和 $30\mu\text{m}$ 厚、6 mm 宽的聚酰亚胺带 (Oasis™ 带; DuPont Corporation) 包缠。两个结构的重叠都是 50%。Oasis 带包含用 $4\mu\text{m}$ 的 PTFE 和 FEP 涂布在一侧，而用 $10\mu\text{m}$ PTFE 和 FEP 涂布在另一侧的 $16\mu\text{m}$ 聚酰亚胺。在包覆云母带和 Oasis 带样品之上，包缠一层 $38\mu\text{m}$ 厚、6 mm 宽的未烧结 PTFE 带 (PTFE T613; Coltec Industries)，50% 重叠。将每个样品在炉中 850°C 下加热 30 秒，以烧结 PTFE 带并将所有的带熔融到一起；这样提供了两个电线样品，每个样品具有 $57\mu\text{m}$ 厚的绝缘壁。使用 Boeing Standard BMS 13-60 中所描述的步骤对两个样品进行耐干电弧径迹性试验，结果总结在表 5 中。用于这两个结构中的 PTFE 带薄的面层比市售电线结构中通常所用的更薄，它使得云母带

和 Oasis 带在一定程度上对电弧径迹更敏感。这加大了两种带结构之间的差异，并且模拟了例如电线绝缘体的聚合物外层由于损坏或磨耗已经被撕开或磨损的状况。在这个试验中，用 Oasis 带构成的电线性能显著较差，因为聚酰亚胺固有地对电弧径迹敏感，而云母不是这样。

5

表 5

样品	合格的电线/试验的电线
云母带/PTFE 样品	46 合格/总数 50
Oasis 带/PTFE 样品	25 合格/总数 50

说明书附图

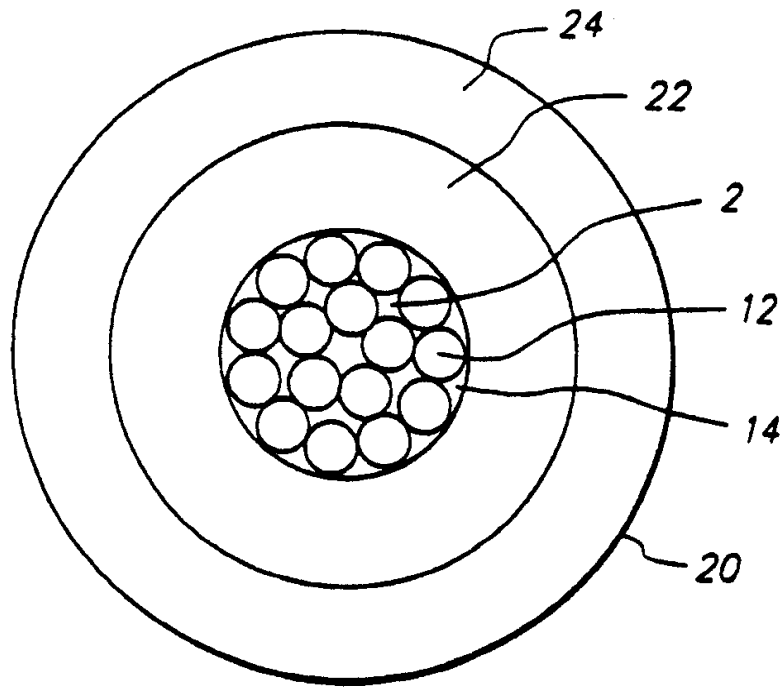


图 1

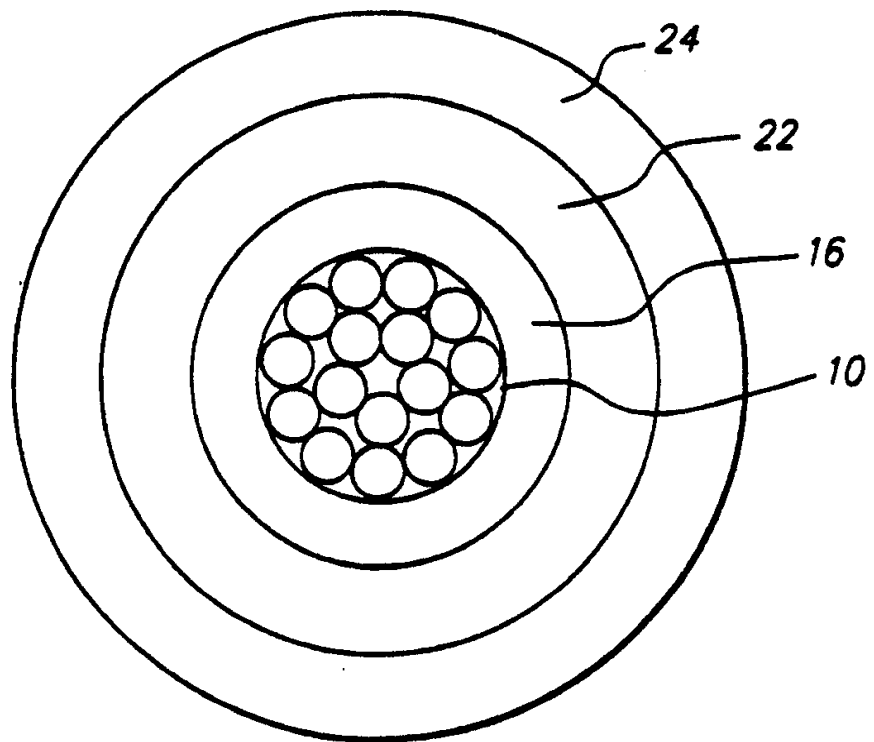


图 2

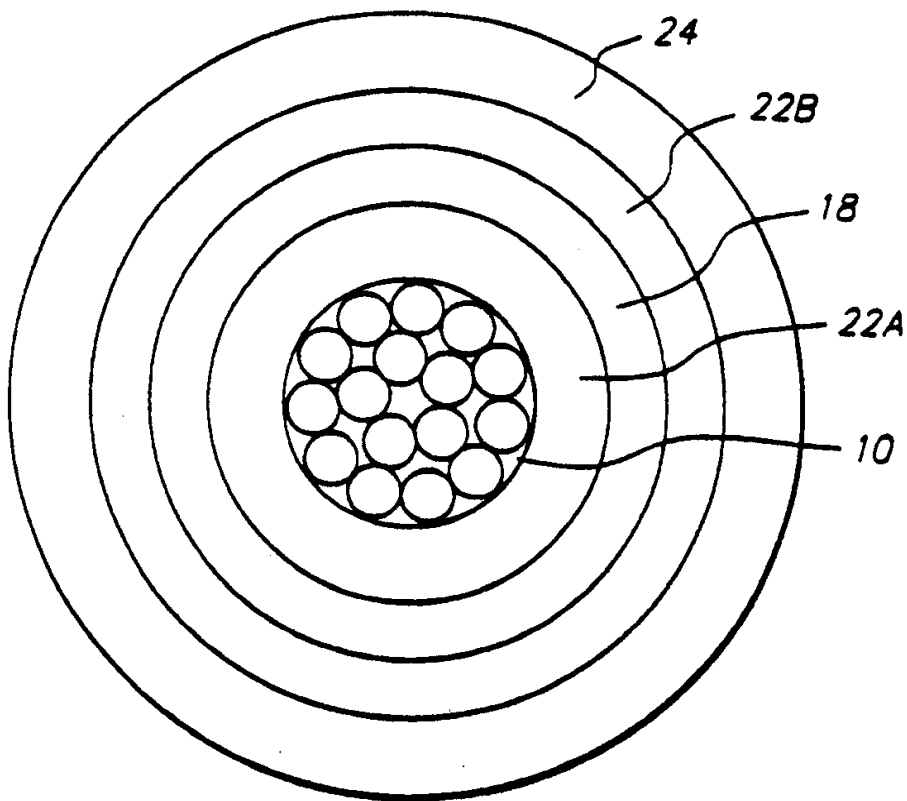


图 3

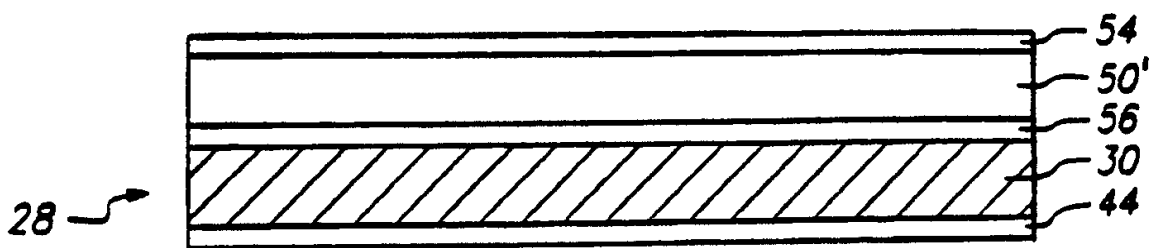


图 8

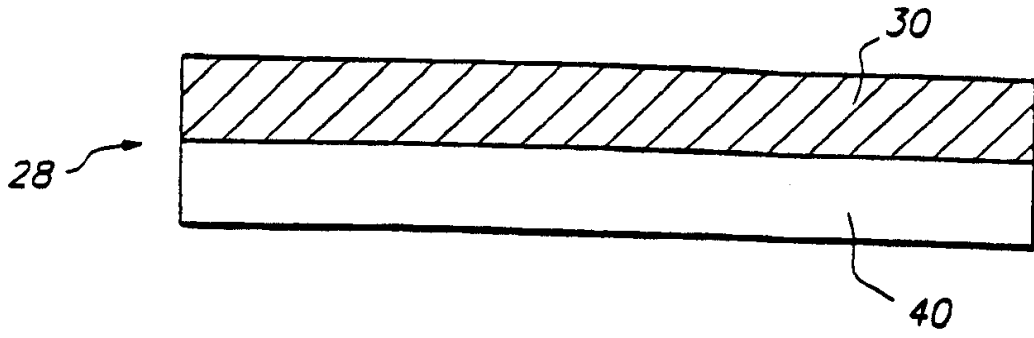


图 4

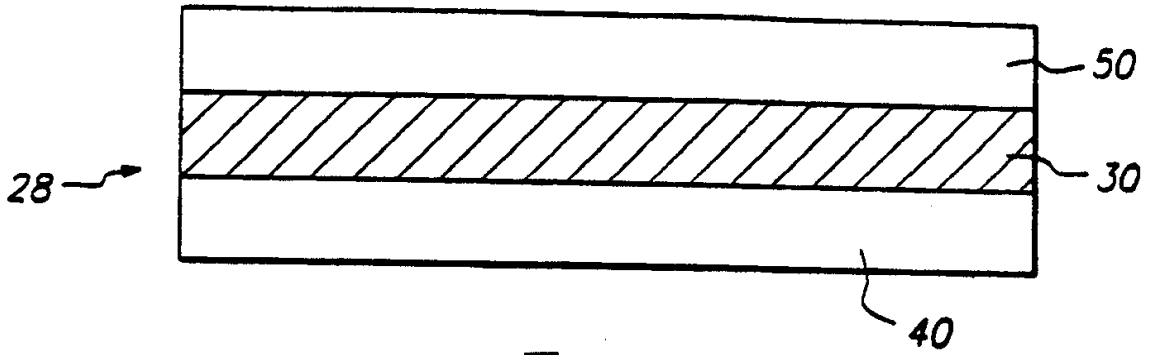


图 5

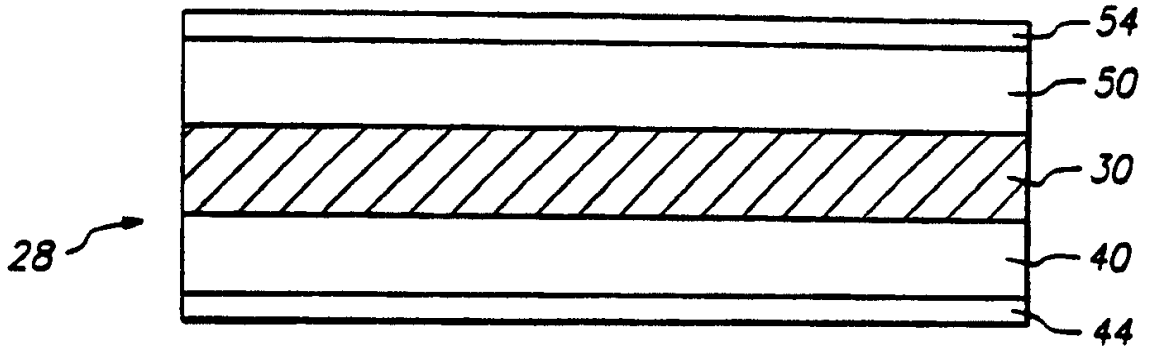


图 6

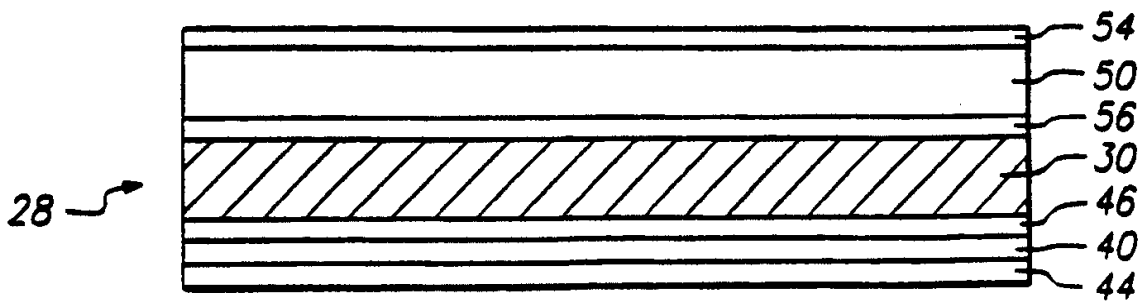


图 7