



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107148654 A

(43)申请公布日 2017.09.08

(21)申请号 201480083289.6

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.11.28

H01B 3/44(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.05.10

G08L 27/18(2006.01)

G08L 23/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2014/092558 2014.11.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/082212 EN 2016.06.02

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 孙刚伟 M·埃斯吉尔 X·M·徐

C·J·克梅茨

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 吴培善 王国祥

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

用于使用氟树脂/柠檬酸盐混合物作为晶核生成剂发泡聚烯烃组合物的方法

(57)摘要

发泡聚烯烃(例如聚乙烯)组合物的方法,其使用(A)氟树脂以及(B)(1)由柠檬酸和碱金属柠檬酸盐中的至少一种组成的第一组分和(2)由碱金属柠檬酸盐、二碱金属氢柠檬酸盐、碱金属二氢柠檬酸盐和碱金属碳酸氢盐中的至少一种组成的第二组分的混合物的组合作为成核剂,其条件是如果混合物的第一组分为碱金属柠檬酸盐,那么混合物的第二组分为不为碱金属柠檬酸盐。

1. 一种发泡聚烯烃组合物的方法,其使用(A)氟树脂以及(B) (1)由柠檬酸和碱金属柠檬酸盐中的至少一种组成的第一组分和(2)由碱金属柠檬酸盐、二碱金属氢柠檬酸盐、碱金属二氢柠檬酸盐和碱金属碳酸氢盐中的至少一种组成的第二组分的混合物的组合作为成核剂,其条件是如果所述混合物的所述第一组分为碱金属柠檬酸盐,那么所述混合物的所述第二组分不为碱金属柠檬酸盐。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚烯烃组合物的所述聚烯烃包含高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚烯烃组合物的所述聚烯烃由HDPE和LDPE组成。

4. 根据权利要求2所述的方法,其中以所述组合物的重量计所述HDPE占所述组合物的45重量%到95重量%,并且以所述组合物的重量计所述LDPE占所述组合物的4重量%到54重量%。

5. 根据权利要求2所述的方法,其中所述氟树脂包含聚四氟乙烯(PTFE)。

6. 根据权利要求3所述的方法,其中所述氟树脂为PTFE。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中以所述组合物的重量计,所述PTFE以0.01wt%到1wt%的量存在于所述组合物中,并且所述混合物以百万分之300到百万分之5000(ppm)的量存在于所述组合物中。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述组合物进一步包含抗氧化剂和泡孔稳定剂中的至少一种。

9. 一种泡沫,其通过根据权利要求1至8中任一项所述的方法制备。

10. 一种电缆,其包含包含根据权利要求9所述的泡沫的绝缘层。

11. 一种可发泡组合物,以所述组合物的重量计以重量%为单位,其包含:

(A) 45%到95%的HDPE;

(B) 4%到54%的LDPE;

(C) 0.01%到1%的PTFE;以及

(D) 300ppm到5000ppm的(1)由柠檬酸和碱金属柠檬酸盐中的至少一种组成的第一组分和(2)由碱金属柠檬酸盐、二碱金属氢柠檬酸盐、碱金属二氢柠檬酸盐和碱金属碳酸氢盐中的至少一种组成的第二组分的混合物,其条件是如果所述混合物的所述第一组分为碱金属柠檬酸盐,那么所述混合物的所述第二组分不为碱金属柠檬酸盐。

12. 在一种借助氟树脂成核剂发泡聚烯烃组合物的方法中,所述改进包含使用(A)氟树脂以及(B) (1)由柠檬酸和碱金属柠檬酸盐中的至少一种组成的第一组分和(2)由碱金属柠檬酸盐、二碱金属氢柠檬酸盐、碱金属二氢柠檬酸盐和碱金属碳酸氢盐中的至少一种组成的第二组分的混合物的组合作为所述成核剂,其条件是如果所述混合物的所述第一组分为碱金属柠檬酸盐,那么所述混合物的所述第二组分不为碱金属柠檬酸盐。

用于使用氟树脂/柠檬酸盐混合物作为晶核生成剂发泡聚烯烃组合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种发泡组合物的方法。在一个方面中,本发明涉及使用氟树脂作为晶核生成剂发泡聚烯烃组合物,而在另一方面中,本发明涉及由该方法制备的发泡的组合物。在又一方面中,本发明涉及使用发泡的组合物作为电通信电缆,特别是高频同轴电缆中的绝缘层。

背景技术

[0002] 通常,高频电信电缆的绝缘层通过混合晶核生成剂与高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)的混合物来产生。可发泡材料然后在物理发泡剂的存在下挤出,该物理发泡剂比如气体,如氮气、二氧化碳、氯化碳氟化合物、氟利昂、氦气、氩气、氙气、氪气和氙气,其被注射到挤出机内的聚合物熔体中。用于发泡的晶核生成剂可包括但不限于偶氮二甲酰胺(ADCA)和4,4'-氧代双苯磺酰肼(OBSH),其在挤出机中热分解并在聚合物熔体中形成许多细小的核。然而,分解的ADCA和OBSH的副产物具有高极性,其众所周知对电缆的电气性能具有显著不利影响(耗散因子)。

[0003] 相较于ADCA和OBSH,氟树脂粉末,如聚四氟乙烯(PTFE),为呈现对电气性能显著更小影响的晶核生成剂并且不含与ADCA和OBSH相关的分解问题。PTFE已经且当前用作用于发泡在电信电缆中用作绝缘材料的组合物的晶核生成剂,但仍期望改进,特别是在晶核生成剂在可发泡组合物(即,聚合物基质)内的分散方面,以及在发泡的产物内形成小、尺寸均匀的泡孔方面。

[0004] 成核剂在聚合物基质中的分散效率主要通过成核剂的粒度和粒度分布测定。USP 3,554,932A教导了用作用于气体注射、发泡的热塑性材料的成核剂的细微粉碎、固体氟树脂,如PTFE、氟化乙烯-丙烯(FEP)或涂布有碳氟化合物的颗粒载体。其还教导了粒度不应超过20微米直径,并且应以0.01重量%到2重量%的量使用。

[0005] US 2009/0018225教导了一种包含熔融温度高于250°C的聚合物和作为化学发泡剂的有机盐的发泡组合物,所述盐具有高于聚合物的熔点的分解温度。有机盐选自由以下组成的群组:柠檬酸盐衍生物和酒石酸盐衍生物或其混合物。

[0006] CA 2 523 861 A1教导了一种低损耗泡沫组合物和电缆,如同轴电缆。通过将烯烃聚合物,如高密度聚乙烯、中等密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、聚丙烯或其组合任选地与晶核生成剂一起加热成熔融状态组合物形成泡沫组合物。将熔融混合物与包含大气气体如二氧化碳、氮气或空气的起泡剂和助起泡剂一起在压力下挤出通过模具。晶核生成剂选自由以下组成的群组:偶氮双甲酰胺、偶氮二甲酰胺和碳酸钠,具有或不具有柠檬酸、滑石、碳酸钙、云母及其组合。

发明内容

[0007] 在一个实施例中,本发明为发泡聚烯烃组合物的方法,其使用(A)氟树脂以及(B)

(1) 由柠檬酸和碱金属柠檬酸盐中的至少一种组成的第一组分和 (2) 由碱金属柠檬酸盐、二碱金属氢柠檬酸盐、碱金属二氢柠檬酸盐和碱金属碳酸氢盐中的至少一种组成的第二组分的混合物的组合作为成核剂, 其条件是如果混合物的第一组分为碱金属柠檬酸盐, 那么混合物的第二组分不为碱金属柠檬酸盐。

[0008] 在一个实施例中, 本发明为通过用于发泡聚烯烃组合物的方法制备的聚烯烃泡沫, 该方法使用 (A) 氟树脂以及 (B) (1) 由柠檬酸和碱金属柠檬酸盐中的至少一种组成的第一组分和 (2) 由碱金属柠檬酸盐、二碱金属氢柠檬酸盐、碱金属二氢柠檬酸盐和碱金属碳酸氢盐中的至少一种组成的第二组分的混合物的组合作为成核剂, 其条件是如果混合物的第一组分为碱金属柠檬酸盐, 那么混合物的第二组分不为碱金属柠檬酸盐。

[0009] 在一个实施例中, 本发明为包含包含通过发泡聚烯烃组合物的方法制备的泡沫的绝缘层的电缆, 该方法使用 (A) 氟树脂以及 (B) (1) 由柠檬酸和碱金属柠檬酸盐中的至少一种组成的第一组分和 (2) 由碱金属柠檬酸盐、二碱金属氢柠檬酸盐、碱金属二氢柠檬酸盐和碱金属碳酸氢盐中的至少一种组成的第二组分的混合物的组合作为成核剂, 其条件是如果混合物的第一组分为碱金属柠檬酸盐, 那么混合物的第二组分不为碱金属柠檬酸盐。

具体实施方式

[0010] 定义

[0011] 除非相反地陈述、从上下文暗示或本领域惯用的, 否则所有份数和百分比都是按重量计, 并且所有测试方法都是到本公开的提交日为止的现行方法。出于美国专利实践的目的, 任何所参考的专利、专利申请案或公开案的内容都以全文引用的方式并入 (或其等效美国版本如此以引用的方式并入), 尤其在本领域中的定义 (在不会与本公开具体提供的任何定义不一致的程度上) 和常识的公开方面。

[0012] 除非另外指示, 否则在本公开中的数值范围为近似值。数值范围包括从下限值到上限值并且包括下限值和上限值、以一个单位递增的所有值, 其限制条件是哪任何较低值和任何较高值之间存在至少两个单位的间隔。作为一个实例, 如果例如拉伸强度、断裂伸长率等的组合特性、物理特性或其它特性为 100 到 1,000, 那么这意味着明确地列举所有单独值, 如 100、101、102 等以及子范围, 如 100 到 144、155 到 170、197 到 200 等。对于含有小于一的值或含有大于一的分数 (例如 1.1、1.5 等) 的范围, 一个单位按需要被视为 0.0001、0.001、0.01 或 0.1。对于含有小于十的个位数 (例如 1 到 5) 的范围, 一个单位通常被认为是 0.1。这些仅是具体预期的实例, 并且所列举的最低值和最高值之间的数值的全部可能组合将被视为在本发明中明确陈述。在本公开内提供数值范围尤其用于在混合物中的单个成分的粒度和量。

[0013] 无论是否具体公开, “包含”、“包括”、“具有”以及类似术语并不旨在排除任何额外组分、步骤或程序的存在。为了避免任何疑问, 除非相反陈述, 否则通过使用术语“包含”要求的所有方法可包括一个或多个额外步骤、设备零件或组成部分和/或材料。相反, 术语“主要由……组成”从任何随后列举的范围中排除除了对可操作性来说不是必不可少的那些之外的任何其它组分、步骤或程序。术语“由……组成”排除未具体叙述或列出的任何组分、步骤或程序。除非另外说明, 否则术语“或”是指单独以及以任何组合形式列举的成员。

[0014] “组合物”和类似术语意指两种或更多种材料的混合物。

[0015] 在本发明的上下文中，“聚烯烃组合物”和类似术语意指包含至少一种聚烯烃的组合物。

[0016] “互聚物”意指通过至少两种不同单体的聚合而制备的聚合物。这一通用术语包括共聚物(通常用于指由两种或更多种不同单体制备的聚合物),和由多于两种不同单体制备的聚合物,例如三元共聚物、四元共聚物等。

[0017] 在本发明的上下文中,“成核剂”、“晶核生成剂”和类似术语意指通常小颗粒的物质,其为在聚合物熔体内的气泡形成提供成核部位或位置。晶核生成剂用于增强发泡的聚合物的泡孔结构。

[0018] “附聚”和类似术语意指将两个或更多个颗粒群集合在一起以构成整体。附聚物可具有不同尺寸。附聚物将一直大于制备其的颗粒,但未与特定附聚物缔合的一些颗粒可大于附聚物。在本发明的实践中,附聚物通常且优选地在尺寸上小于一微米,在尺寸上更优选地小于0.5微米并且甚至更优选地小于0.3微米。

[0019] “颗粒”和类似术语意指单一物质。颗粒可具有不同尺寸。氟树脂颗粒,例如,PTFE颗粒,为氟树脂的单一物质。两个或更多个氟树脂颗粒集合在一起,即,彼此接触,形成氟树脂附聚物。本发明的氟树脂颗粒在尺寸上通常且优选地小于一微米,在尺寸上更优选地小于0.5微米并且甚至更优选地小于0.3微米。

[0020] “未附聚的颗粒”和类似术语意指未与另一类似种类的颗粒缔合的颗粒。未附聚的颗粒包括从附聚物解离的颗粒和未与附聚物缔合的颗粒两者。

[0021] “母料”和类似术语意指在载体树脂中的添加剂的浓缩混合物。在本发明的上下文中,母料包含在聚烯烃树脂中的氟树脂成核剂的浓缩混合物。母料允许成核剂有效添加到聚烯烃中以及成核剂在聚烯烃中的有效分散。母料的制造和使用对于制造和制作塑料和泡沫制品的本领域的技术人员是众所周知的。

[0022] 聚烯烃

[0023] “聚烯烃”和类似术语意指衍生自一种或多种简单烯烃单体(例如,乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等)的聚合物。烯烃单体可被取代或未被取代,并且如果被取代,取代基可大幅变化。如果聚烯烃含有不饱和,那么优选地共聚单体中的至少一种为至少一种非共轭二烯,如1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、1,13-十四碳二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、9-甲基-1,8-癸二烯等。许多聚烯烃为热塑性塑料。聚烯烃包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异戊二烯及其各种互聚物。

[0024] 在本发明的一个实施例中,聚烯烃为至少一种,优选地高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)的共混物。可用于本发明的实践中的HDPE树脂是众所周知的、可商购的,并且可借助齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)、铬类限制几何构型或茂金属催化剂在浆液反应器、气相反应器或溶液反应器中制备。如本文所用,HDPE为乙烯类均聚物或互聚物,其密度为至少0.94g/cc,或至少0.94g/cc到0.98g/cc,并且熔融指数为0.1g/10min到25g/10min。

[0025] HDPE可包含乙烯和一种或多种 $C_3-C_{20\alpha}$ -烯烃共聚单体。(一种或多种)共聚单体可为直链或支链的。合适共聚单体的非限制性实例包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯以及1-辛烯。HDPE互聚物包括至少50重量%的衍生自乙烯的单元,即,聚合的乙烯,或至少70重量%,或至少80重量%,或至少85重量%,或至少90重量%,或至少95重量%呈聚合形式的乙烯。

[0026] 在实施例中,HDPE为均聚物或乙烯/ α -烯烃共聚物,其密度为0.94g/cc到0.98g/cc,并且熔融指数为0.1g/10min到10g/10min。在实施例中,HDPE的密度为0.960g/cc到0.980g/cc,并且熔融指数为0.1g/10min到10g/10min。在实施例中,HDPE的密度为0.96g/cc到0.97g/cc并且熔融指数为0.1g/10min到10g/min。在实施例中,HDPE的密度为0.96g/cc到0.98g/cc并且熔融指数为1.0g/10min到10.0g/10min。

[0027] 合适的可商购的HDPE的非限制性实例包括但不限于DOW高密度聚乙烯树脂和CONTINUUMTM与UNIVALTM高密度聚乙烯树脂、ELITETM 5960G、HDPE KT 10000 UE、HDPE KS 10100 UE和HDPE 35057E,每种可购自美国密歇根州米德兰市的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company Midland,Michigan,USA);SURPASSTM 可购自加拿大亚伯达省卡尔加里的诺瓦化学品公司(Nova Chemicals Corporation,Calgary,Alberta,Canada);BS2581,可购自北欧化工(Borealis);Hostalen ACP 5831D,可购自利安德/巴塞尔(Lyondell/Basell);RIGIDEX[®]HD5502S,可购自欧洲INEOS烯烃和聚合物(INEOS Olefins&Polymers Europe);SABIC[®]B5823和SABIC[®]B5421,可购自沙特基础工业公司(Sabir);以及HDPE 5802和BM593,可购自道达尔(Total)。

[0028] 可用于本发明的实践中的LDPE树脂也是众所周知、可商购的,并且通过包括但不限于溶液相、气相或浆液相以及高压管或高压釜的多种方法中的任一种制备。在共聚单体分布方面,聚乙烯也可为均相或非均相的。匀相聚乙烯通常具有基本上均匀的共聚单体分布。在另一方面,聚乙烯不具有均匀的共聚单体分布。在一个实施例中,LDPE为线性低密度聚乙烯(LLDPE)。在一个实施例中,LDPE为非常低密度聚乙烯(VLDPE)。

[0029] 聚乙烯可具有宽的分子量分布,特征为大于3.5的多分散性(M_w/M_n),或窄分子量分布,特征为在约1.5到约3.5的范围内的多分散性(M_w/M_n)。 M_w 被定义为重均分子量,并且 M_n 被定义为数均分子量。它们可为单一类型的聚乙烯或多于一种类型的聚乙烯的共混物或混合物。因此,其可由单个或多个DSC熔点表征。聚乙烯的密度可在0.865克/立方厘米到0.930克/立方厘米(g/cc)的范围内,并且优选地密度在0.900g/cc到0.925g/cc的范围内。此外,它们的熔融指数(MI, I_2)可在0.1克/10分钟到50克/10分钟(g/10min)的范围内。可用于制备这些聚乙烯的典型催化剂体系为镁/钛类催化剂体系,其可通过在USP 4,302,565中描述的催化剂体系(非均相聚乙烯)举例说明;钒类催化剂体系,如在USP 4,508,842(非均相聚乙烯)和5,332,793;5,342,907;以及5,410,003(匀相聚乙烯)中描述的那些;铬类催化剂体系,如在USP 4,101,445中描述的那种;茂金属催化剂体系,如在USP 4,937,299和5,317,036(匀相聚乙烯)中描述的那种;或其它过渡金属催化剂体系。这些催化剂体系中的许多通常称为齐格勒-纳塔催化剂体系或飞利浦(Phillips)催化剂体系。在二氧化硅-氧化铝载体上使用铬或钼氧化物的催化剂体系可包括在此。用于制备聚乙烯的典型方法也在前述专利中有所描述。典型原位聚乙烯共混物和方法以及用于提供其的催化剂体系描述于USP 5,371,145和5,405,901中。各种聚乙烯可包括通过高压方法制备的乙烯的低密度均聚物(HP-LDPE)和密度大于0.940g/cc的高密度聚乙烯(HDPE)。常规的高压方法描述于《聚合物化学导论(Introduction to Polymer Chemistry)》,Stille,威利父子公司(Wiley and Sons),纽约(New York),1962,第149到151页中。高压方法通常为在管状反应器或搅拌高压釜中进行的自由基引发的聚合。在搅拌高压釜中,压力在约10,000psi到30,000psi(约69MPa到约207MPa)的范围内,且温度在约175°C到约250°C的范围内,并且在管状反应器中,

压力在约25,000psi到45,000psi(约170MPa到约310MPa)的范围内,且温度在约200℃到约350℃的范围内。

[0030] 可商购的LDPE树脂包括不限于可购自陶氏化学公司的DOW低密度聚乙烯树脂,如DFDB-1258 NT,以及一般来说,用于重荷袋或农业膜中的任何分布熔融流动指数(MFI)树脂,如可购自北欧化工、巴塞尔、沙特等的那些树脂。

[0031] 本发明的HDPE/LDPE混合物或共混物可通过本领域中已知的任何合适的方法制备,如例如按期望比例以粒化形式干共混,接着在如螺杆挤出机或BANBURY™混合器中熔融共混。干共混的球粒可通过例如挤出或注射成型直接熔融处理最终固态制品。还可通过直接聚合制备共混物。直接聚合可在单个反应器或串联或并联的两个或更多个反应器中使用例如一种或多种催化剂,并且改变操作条件、单体混合物和催化剂选择中的至少一个。

[0032] 以组合物的重量计,在聚烯烃组合物中的HDPE的量通常为至少45重量%(wt%),更通常至少55wt%并且甚至更通常至少60wt%。以组合物的重量计,在聚烯烃组合物中的HDPE的量通常不超过95wt%,更通常不超过85wt%并且甚至更通常不超过80wt%。

[0033] 以组合物的重量计,在聚烯烃组合物中的LDPE的量通常为至少4重量%(wt%),更通常至少14wt%并且甚至更通常至少19wt%。以组合物的重量计,在聚烯烃组合物中的LDPE的量通常不超过54wt%,更通常不超过44wt%并且甚至更通常不超过39wt%。

[0034] 共混物的HDPE组分可包含两种或更多种等级的HDPE,并且共混物的LDPE组分可包含两种或更多种等级的LDPE。HDPE/LDPE共混物的I₂通常为0.1g/10min到4g/10min,更通常为0.15g/10min到4g/10min。

[0035] 成核剂

[0036] 氟树脂组分

[0037] 氟树脂颗粒,特别是尺寸小于一微米的那些,倾向于附聚。一些可商购的氟树脂粉末包含高含量的尺寸例如直径为至少5微米(μm)的附聚物。通常,附聚物的尺寸在4微米到50微米,更通常5微米到20微米并且甚至更通常5微米到15微米的范围内。通常,在这些粉末中尺寸为至少5μm的氟树脂附聚物的量为至少80%,更通常至少82%,并且甚至更通常至少85%。这些粉末在许多聚烯烃例如HDPE和/或LDPE中,分散得不好。

[0038] 虽然附聚的氟树脂颗粒,即,如上所述的附聚物可用于本发明的实践中,但是在一个实施例中使用未附聚的颗粒。在一个实施例中,用于本发明的成核剂的氟树脂组分为尺寸小于一微米,或尺寸小于0.5微米,或尺寸小于0.3微米的未附聚的颗粒,其可与初始尺寸为亚微米是尺寸从大于一微米缩短到小于一微米的附聚物共混。在一个实施例中,用于本发明的实践中的成核剂的氟树脂组分包含小于10wt%、或9wt%、或8wt%、或7wt%、或6wt%、或5wt%、或4wt%、或3wt%、或2wt%、或1wt%的尺寸大于一微米的附聚物,但此类附聚物的量越小,并且由此亚微米颗粒和亚微米附聚物的量越大,氟树脂在聚烯烃中分散得越好,并且在发泡的产物中泡孔大小分布得越平均。

[0039] 附聚的颗粒可通过任何常规的方法,例如研磨、混合或搅拌(通常以相对高速度)等彼此分离。在一个实施例中,在成核剂与聚烯烃混合之前,包含一微米或更大,通常3微米或4微米或5微米或更大的附聚物的氟树脂经受任何程序、处理等,该程序、处理等将大部分,优选地60%、70%、80%、90%或更多的此类附聚物缩短成尺寸小于一微米的未附聚颗粒,或尺寸小于一微米的附聚物。

[0040] 在一个实施例中,用于本发明的实践且包含一微米或更大,通常3微米或4微米或5微米或更大的附聚物的成核剂的氟树脂组分在具有或不具有成核剂的柠檬酸盐混合物组分的情况下首先与聚烯烃混合,以形成母料,并且然后母料经受任何程序处理,该程序、处理等将大部分,优选地60%、70%、80%、90%或更多的此类附聚物缩短成尺寸小于一微米的未附聚颗粒,或尺寸小于一微米的附聚物。通常,母料包含1重量%到50重量%,更通常5重量%到50重量%并且甚至更通常15重量%到30重量%(wt%)氟树脂,以及50wt%到99wt%,更通常60wt%到95wt%并且甚至更通常70wt%到85wt%聚烯烃。在母料经受氟树脂尺寸减小程序、处理等之后,在发泡方法开始之前将未附聚的颗粒和附聚物均匀地分散在聚烯烃内的条件下且持续足够的时间段,母料与成核剂的柠檬酸盐混合物组分(如果其还未包含所述组分)和待发泡的聚烯烃混合。

[0041] 在一个实施例中,包含一微米或更大,通常3微米或4微米或5微米或更大的附聚物的氟树脂,在具有或不具有成核剂的柠檬酸盐混合物组分的情况下,以发泡方法的实践所需的量首先与聚烯烃混合,并且然后聚烯烃经受任何程序、处理等持续足够的时间量,该足够的时间量将(1)缩短大部分,优选地60%、70%、80%、90%或更多的此类附聚物成尺寸小于一微米的未附聚的颗粒或尺寸小于一微米的附聚物,并且(2)在发泡方法开始之前将这些未附聚的颗粒和缩短的附聚物基本上均匀地分散在聚烯烃内。可在添加氟树脂之前、同时或之后,以及在氟树脂的附聚物经受尺寸减小之前或之后,将成核剂的柠檬酸盐组分添加到聚烯烃中。

[0042] 成核剂,优选地包含尺寸小于一微米的颗粒和附聚物的PTFE可通过任何常规的方法添加到包含或主要由HDPE和LDPE组成的聚烯烃组合物中。成核剂可纯的,与一种或多种其它添加剂(例如抗氧化剂、泡孔稳定剂等)组合,或作为母料的一部分添加。成核剂与聚烯烃组合物混合以实现成核剂在聚烯烃组合物中的实质上匀相分散,并且为此目的,通常优选的是分批混合,例如通过使用BUSSTTM捏合机,以在挤出机中混合。如果成核剂首先与聚烯烃组合物在挤出机中混合,那么其通常在用于发泡的气体的注射之前,添加到聚烯烃组合物中。

[0043] 可通过本领域中已知的任何方法测定粒度。在一个实施例中,氟树脂粉末的粒度和比例(% ,按数量计)的测定可如下测定。通过在约35KHz至40KHz的超声波处理和乙醇下持续约2分钟的分散处理获得的包含氟树脂粉末的分散体,其中氟树脂粉末以得到分散体70%至95%的激光穿透(出射光与入射光的比例)的量包含在内,在相对折射下经受microtrack粒度分析仪(基于氟树脂粉末的衍射比(约0.99)与乙醇的衍射比的比率或根据最接近于所述比率(例如1.02)的上述粒度分析仪的量度进行测定),并且进行流动型泡孔测量模式以基于激光的光学衍射测定各个颗粒的粒度(D_1 、 D_2 、 D_3 ...)和具有每种粒度的颗粒的数量(N_1 、 N_2 、 N_3 ...)。在这种情况下,通过microtrack粒度分析仪自动测量各个颗粒的粒度(D),其中就对应的球体的直径来说测量具有各种形状的颗粒。因此,粒度 D_1 的比例(% ,按数量计)通过这些颗粒的数目(N_1)与全部颗粒的数目(ΣN)的百分比来表示。粒度为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $0.5\mu\text{m}$ 的颗粒的比例通过粒度为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $0.5\mu\text{m}$ 的颗粒的数目与存在的所述的总数(ΣN)的百分比来表示。类似地,粒度不小于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒的比例通过粒度不小于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒的数目与存在的颗粒的总数(ΣN)的百分比来表示。在另一方面,可根据下式,使用存在的颗粒的总数(ΣN)以及相应颗粒的粒度的立方和存在的颗粒的总数的总乘积(ΣND^3)计算本

发明的成核剂的平均粒度

[0044] 平均粒度(μm) = $(\sum ND^3 / \sum N)^{1/3}$

[0045] 粒度的计算进一步在USP 6,121,335中示出。以与上文对于粒度测定所述相同的方式确定聚结物尺寸的计算。

[0046] 虽然氟树脂颗粒和附聚物的形状不受特别限制,但优选的是颗粒和附聚物在形状上主要为球体状,以产生包含细小泡孔且在均匀发泡方面优异的泡沫。

[0047] 柠檬酸盐混合物组分

[0048] 柠檬酸盐混合物包含或基本上由以下各者组成:(1)由柠檬酸和碱金属柠檬酸盐中的至少一种组成的第一组分,和(2)由碱金属柠檬酸盐、二碱金属氢柠檬酸盐、碱金属二氢柠檬酸盐和碱金属碳酸氢盐中的至少一种组成的第二组分。当然,如果混合物的第一组分为碱金属柠檬酸盐,那么混合物的第二组分不为碱金属柠檬酸盐。优选地,在第一组分和第二组分中识别的每一种化合物中的碱金属为钠。优选的柠檬酸盐混合物由作为第一组分的柠檬酸和/或柠檬酸钠与作为第二组分的碳酸氢钠组成。柠檬酸盐混合物的第一组分与第二组分的重量比通常为1:99到99:1,更通常20:80到80:20。通常,柠檬酸盐混合物的组成部分的形状为不规则的并且尺寸分别为2微米到50微米。

[0049] 氟树脂/柠檬酸盐混合物

[0050] 柠檬酸盐混合物与氟树脂优选地PTFE的重量比通常为20:80到85:15并且甚至更通常50:50到80:20。表达为添加到聚烯烃组合物中的氟树脂和柠檬酸盐混合物的量,将足够的氟树脂添加到聚烯烃组合物中以致氟树脂通常占聚烯烃组合物的0.01wt%到1wt%,更通常0.05wt%到0.6wt%并且甚至更0.1wt%到0.3wt%。将足够的柠檬酸盐混合物添加到聚烯烃组合物中以致氟树脂通常占聚烯烃组合物的百万分之300(ppm)到5,000ppm,更通常500ppm到5,000ppm并且甚至更通常500ppm到3,000ppm。

[0051] 以聚烯烃组合物的重量计,添加到聚烯烃组合物中的此实施例的成核剂(即,氟树脂和柠檬酸盐混合物)的量通常为0.01wt%到1wt%,更通常0.05wt%到0.6wt%并且甚至更通常0.1wt%到0.3wt%。混合此实施例的成核剂与聚烯烃组合物的方式也如上所述。

[0052] 相较于单独使用氟树脂具体来说PTFE作为成核剂产生的产物,此实施例的氟树脂/柠檬酸盐混合物成核剂的使用产生较高性能的产物。就膨胀比、泡孔尺寸和泡孔尺寸均一性以及表面光滑度来说,产物呈现提高的特性。在这种混合晶核生成剂中,氟树脂为“被动”晶核生成剂并且柠檬酸盐混合物为“主动”晶核生成剂。相较于使用的方法和通过单独使用纯PTFE或纯柠檬酸盐混合物,或其组成部分作为晶核生成剂产生的产物,这两种晶核生成剂之间的协同效应产生较高的核密度和较小的泡孔尺寸。

[0053] 添加剂

[0054] 用于本发明的聚烯烃组合物视需要或期望可含有一种或多种添加剂。代表性添加剂包括但不限于加工助剂、润滑剂、稳定剂(抗氧化剂)、发泡助剂、晶核生成剂、表面活性剂、助流剂、粘度控制剂、着色剂、铜抑制剂等。这些添加剂可在处理之前或期间添加到(一种或多种)聚合物中。在聚烯烃组合物中任何特定添加剂的量通常为0.01wt%到1wt%,更通常0.01wt%到0.5wt%并且甚至更通常0.01wt%到0.3wt%,并且在聚烯烃组合物中添加剂的总量(如果存在)通常为0.01wt%到5wt%,更通常0.01wt%到2wt%并且甚至更通常0.01wt%到1wt%。

[0055] 发泡剂

[0056] 发泡剂为适合挤出温度、发泡条件、泡沫形成方法等的一种或多种发泡剂。当呈最终形式的隔热泡沫层将与挤出成型同时成型时,使用例如惰性气体如氮气、碳气体(例如CO、CO₂等)、氦气、氩气等,烃如甲烷、丙烷、丁烷、戊烷等,卤化烃如二氯二氟甲烷、二氯一氟甲烷、一氯二氟甲烷、三氯一氟甲烷、一氯五氟甲烷、三氯三氟甲烷等。待使用的发泡剂的量可变化。通常,该量为每100重量份的待发泡的聚烯烃组合物,0.001重量份至0.1重量份,更通常0.005重量份至0.05重量份。发泡剂可提前与待发泡的有机聚合物混合或可从形成于挤出机的机筒上的发泡剂供应开口供应到挤出机中。

[0057] 发泡方法

[0058] 使用已知的方法和已知的设备发泡本发明的聚烯烃组合物。通常,通过使用挤出机在发泡挤出条件下操作,挤出含有成核剂的聚烯烃组合物产生泡沫,例如,在组合物处于高压区时注射发泡剂,并且然后将组合物挤出到低压区。发泡方法进一步由C.P.Park在《聚烯烃泡沫(Polyolefin Foam)》,第9章,《聚合物泡沫和技术手册(Handbook of Polymer Foams and Technology)》,D.Klempner和K.C.Frisch编,汉瑟出版社(Hanser Publishers)(1991)中描述。

[0059] 使用已知的方法和已知的设备发泡本发明的聚烯烃组合物。通常,通过使用挤出机在发泡挤出条件下操作,挤出含有成核剂的聚烯烃组合物产生泡沫,例如,在组合物处于高压区时注射发泡剂,并且然后将组合物挤出到低压区。发泡方法进一步由C.P.Park在《聚烯烃泡沫(Polyolefin Foam)》,第9章,《聚合物泡沫和技术手册(Handbook of Polymer Foams and Technology)》,D.Klempner和K.C.Frisch编,汉瑟出版社(Hanser Publishers)(1991)中描述。

[0060] 在一个实施例中,典型挤出发泡方法使用大气气体(例如CO₂)以产生发泡的电缆绝缘材料,如CA 2 523 861 C,《低损耗泡沫组合物和具有低损耗泡沫层的电缆(Low Loss Foam Composition and Cable Having Low Loss Foam Layer)》中所述。通过亨利定律(Henry's law)调节发泡气体到聚合物熔体中的溶解,如例如在H.Zhang(下文)等人的工作中所报告。溶解度为饱和度压力和亨利定律常数的函数,亨利定律常数自身为温度的函数。/Zhang_Hongtao_201011_MASc_thesis.pdf.另外参见编辑Shau-Tarnng Lee的《泡沫挤出:原理和实践(Foam Extrusion:Principles and Practice)》。MuCell®微孔泡沫注射成型技术为商业实施的发泡方法的实例,并且其大体描述于USP 6,284,810中。

[0061] 考虑以上内容关于在发泡挤出期间恰当的压力控制的重要性,合适的方法将为商业上称为MuCell方法的一种方法,其中经由对于有效成核专门的硬件设计建立恰当的压力,如在US 6,84,810B1中报告。在此公开案中公开的方法仅依赖于在不存在“辅助晶核生成剂”下发泡气体的自成核的高压下降(dP/dt)(第4栏,第25至30行)。

[0062] 本发明的实施例

[0063] 在一个实施例中,聚烯烃组合物包含至少两种聚烯烃。

[0064] 在一个实施例中,聚烯烃组合物由两种聚烯烃组成。

[0065] 在一个实施例中,聚烯烃组合物的聚烯烃为HDPE和LDPE。

[0066] 在一个实施例中,聚烯烃组合物包括至少一种成核剂。

[0067] 在一个实施例中,聚烯烃组合物包括抗氧化剂和泡孔稳定剂中的至少一种。

- [0068] 在一个实施例中,聚烯烃组合物包含HDPE、LDPE、PTFE和柠檬酸盐混合物。
- [0069] 在一个实施例中,聚烯烃组合物包含HDPE、LDPE和成核剂,该成核剂由(A)PTFE以及(B)(1)由柠檬酸和碱金属柠檬酸盐中的至少一种组成的第一组分和(2)由碱金属柠檬酸盐、二碱金属氢柠檬酸盐、碱金属二氢柠檬酸盐和碱金属碳酸氢盐中的至少一种组成的第二组分的混合物组成,其条件是如果混合物的第一组分为碱金属柠檬酸盐,那么混合物的第二组分不为碱金属柠檬酸盐。
- [0070] 在一个实施例中,前述实施例中的任一个的聚烯烃组合物的柠檬酸盐混合物包含碳酸氢钠、柠檬酸钠和柠檬酸氢二钠。
- [0071] 在一个实施例中,前述实施例中的任一个的聚烯烃组合物的柠檬酸盐混合物包含柠檬酸二氢钠和柠檬酸。
- [0072] 具体实施例
- [0073] 提供以下实验以说明本发明的各种实施例。它们并非旨在将本发明限制为另外所描述和所要求的。所有数值都是近似值。
- [0074] 实例1至实例6和比较实例1至比较实例4
- [0075] 材料
- [0076] LDPE-1为低密度聚乙烯(LDPE),其MI为2.3g/10min(ASTM D-1238,(190°C/2.16Kg))并且密度为0.92g/cc(ASTM D-792)。
- [0077] PTFE为ZONYL™ MP 1400,一种白色自由流动的PTFE,其平均粒度为10μm并且可购自杜邦(DuPont)。
- [0078] SONGNOX™ 1024FG为2',3-双[[3-[3,5-二-叔丁基-4-羟苯基]-丙酰基]]丙酰肼,一种可购自松原国际美洲公司(Songwon International-Americas,Inc.)的抗氧化剂。
- [0079] LDPE-2为DFDB-1258 NT,一种低密度聚乙烯(LDPE),其MI为6g/10min(ASTM D-1238,(190°C/2.16kg))并且密度为0.922g/cc(ASTM D-792),可购自陶氏化学公司。
- [0080] HDPE-1为DGDA-6944 NT,一种高密度聚乙烯(HDPE),其MI为8g/10min(ASTM D-1238,(190°C/2.16kg))并且密度为0.965g/cc(ASTM D-792),可购自陶氏化学公司。
- [0081] CM-1为HYDROCEROL™ CF,一种碳酸氢钠(大量组分)、柠檬酸钠和柠檬酸氢二钠的混合物,可购自科莱恩公司(Clariant Corporation)。
- [0082] CM-2为混合物柠檬酸二氢钠和柠檬酸(主要组分)。
- [0083] MB-1为DFNA-0078 NT,一种基于LDPE的成核母料,含有10wt%晶核生成剂。LDPE的MI为2g/10min(ASTM D-1238,(190°C/2.16kg))并且密度为0.920g/cc(ASTM D-792),可购自陶氏化学公司。
- [0084] MB-2为NUC5532,一种来自科莱恩按原样使用的晶核生成剂母料。
- [0085] MB-3为基于低密度聚乙烯LDPE-2(DFDB-1258 NT)含有34%的HYDROCEROL™ CF的晶核生成剂母料。
- [0086] MB-4为基于低密度聚乙烯LDPE-2(DFDB-1258 NT)含有9.7%的PTFE和2.3%的HYDROCEROL™CF的混合晶核生成剂母料。
- [0087] MB-5为基于低密度聚乙烯LDPE-2(DFDB-1258 NT)含有9.0%的PTFE和4.3%的HYDROCEROL™CF的混合晶核生成剂母料。
- [0088] MB-6为基于低密度聚乙烯LDPE-2(DFDB-1258 NT)含有8.0%的PTFE和8.7%的

HYDROCEROL™CF的混合晶核生成剂母料。

[0089] MB-7为基于低密度聚乙烯LDPE-2 (DFDB-1258 NT) 含有6.7%的PTFE和20%的HYDROCEROL™CF的混合晶核生成剂母料。

[0090] MB-8为基于低密度聚乙烯LDPE-2 (DFDB-1258 NT) 含有5.3%的PTFE和28%的HYDROCEROL™CF的混合晶核生成剂母料。

[0091] MB-9为基于低密度聚乙烯LDPE-2 (DFDB-1258 NT) 含有8.0%的PTFE和8.7%的W280的混合晶核生成剂母料。

[0092] 吸热的晶核生成剂

[0093] CM-2 (即, W280) 为柠檬酸和柠檬酸二氢钠的混合物, 按原样使用。对于CM-1 (即, HYDROCEROL™CF) 也按原样使用。其为专门调配的多组分体系, 并且其为吸热类型晶核生成剂。

[0094] 晶核生成剂母料的制备

[0095] 在内部混合器中进行晶核生成剂的制备。使用配备有凸轮叶片的BRABENDER™型 Prep Mixer/测量头实验室电分批混合器制备母料。根据混合器叶片配置, Prep-Mixer® 为由具有350/420mL的容量的两个加热区组成的3-片设计。每批混合的调配物详述于表1中。

[0096] 通过在120℃下首先将聚乙烯树脂添加到混合桶中制备每种化合物。使聚乙烯以35的rpm混合约5分钟, 产生呈熔融状态的树脂。然后将晶核生成剂和抗氧化剂添加到混合器中, 并且然后以35rpm再混合4分钟。一旦完成混合, 则使用镊子使熔融材料退出混合器并且收集。然后将熔融材料放置在两个MYLAR™片材之间并在室温和2500psi压力下压缩模制成平坦的薄饼, 然后切成小片 (约0.5cm×0.5cm)。

[0097] 表1

[0098] 晶核生成剂母料组合物

	MB-1	MB-2	MB-3	MB-4	MB-5	MB-6	MB-7	MB-8	MB-9
DFNA-0078	100								
NUC5532		100							
DFDB-1258 NT			64.5	86.5	85.2	81.8	71.8	65.2	81.8
MPI400, PTFE				9.7	9.0	8.0	6.7	5.3	8.0
[0099] HYDROCEROL™ CF			34	2.3	4.3	8.7	20	28	
W280									8.7
SONGNOX™ 1024 FG			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0100] 发泡方法

[0101] 在配备有注气系统的单螺杆挤出机上进行发泡。螺杆直径为50毫米 (mm), 长度与直径的比率 (L/D) 为40。气体注入点位于螺杆的中间处, CO₂作为起泡剂。毛细管模具的直径为3mm。温度分布为140/175/180 (气体注射) /170/145 (静态混合器) /143 (模具)。HDPE-1、LDPE-2和晶核生成剂MB首先干共混, 然后在挤出机的上游上进料, 或DGDA-6944和母料被混配成“一体化”调配物, 并且然后在注射气体的挤出机上发泡。根据每种调配物的膨胀比, 挤出的泡沫条的直径为13mm至16mm。

[0102] 挤出的泡沫条的表征

[0103] 膨胀比

[0104] 基于样品在发泡之前和之后的密度计算膨胀比。根据ASTM D792测量发泡的制品和固体薄片的密度。

[0105] 膨胀比 = $(1 - \rho_{\text{泡沫}} / \rho_{\text{固体}}) * 100\%$

[0106] 平均泡孔尺寸

[0107] 利用液氮使发泡的样品断裂,并且然后使用剃刀刀片切出切片。在扫描电子显微镜(SEM)分析之前,使用EMITECH™ K575X涂布机用铂涂布切片。在FEI Nova NanoSEM 630 SEM上通过Everhart-Thornley检测器(ETD)和通过Lens检测器(TLD),以5kV的加速电压,约6.5mm的工作距离和5的光斑尺寸采集SEM图像。通过SEM照片的分析获得平均泡孔尺寸。

[0108] 可通过以下等式计算发泡的制品的泡孔密度:

$$[0109] \quad N_f = \left(\frac{n_c M_c^2}{A_c} \right)^{2/3}$$

[0110] N_f 表示在发泡的制品中每立方厘米体积泡孔数量, n_c 为在SEM照片的视图区域中的泡孔数量, A_c 为SEM照片的面积,并且 M_c 为放大率。

[0111] 可通过以下等式计算D,平均泡孔尺寸:

$$[0112] \quad D = \left(\frac{6V_t^2}{\pi N_f} \right)^{1/3}$$

[0113] 其中, V_t 表示发泡的制品的膨胀比。

[0114] DF测量:在高频分离后介质谐振器上以2.47GHz的频率对50密耳压缩模制的薄片进行耗散因子测量。在测量之前,薄片在室温下在干燥室中调节24小时。

[0115] 结果报告于表2中。

[0116] 表2

[0117] 混合晶核生成剂的发泡性能

	CE-1	CE-2	CE-3	CE-4	IE-1	IE-2	IE-3	IE-4	IE-5	IE-6
组分										
HDPE-1	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
LDPE-2	28.5	28.5	25	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5
MB-2	1.5									
MB-1		1.5	5.0							
MB-3				1.5						
MB-4					1.5					
MB-5						1.5				
MB-6							1.5			
MB-7								1.5		
MB-8									1.5	
MB-9										1.5
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
在最终可膨胀化合物中晶核生成剂粉末负载水平, PPM										
PTFE, PPM		1500	5000		1450	1350	1200	1000	800	1200
CM-1, PPM				5000	350	650	1300	3000	4200	
CM-2, PPM										1300
总计	1500	1500	5000	5000	1800	2000	2500	4000	5000	2500
发泡性能										
膨胀比, %	84.3	77.1		80.7	77.5	78.9	79.4	79.6	80.3	77.5
平均泡孔尺寸, um	406	478	393	357	469	394	385	344	329	355
在发泡的部分中的水残留, ppm	273	58	22	305	87	126	167	218	277	114
晶核生成剂 MB 薄片的 DF	7.9393E-04	4.8706E-04	4.8706E-04	1.2403E-03	Progress	5.0640E-04	6.5101E-04	8.8371E-04	1.0863E-03	7.0587E-04
表面光滑度等	++	-	+	++	-	+	++	+++	+++	+++
[0119] 级										

[0120] 结果

[0121] 结果示出,相较于纯PTFE或纯柠檬酸钠和碳酸氢盐的混合物,PTFE与 (i) 柠檬酸和/或柠檬酸钠和 (ii) 其衍生物 (例如柠檬酸钠、柠檬酸氢二钠、柠檬酸二氢钠) 和/或碳酸氢钠 (CM-1或CM-2) 中的一种或多种的混合物的组合具有更好的发泡性能,例如更细的泡孔尺寸和更光滑的表面。在当量或更低负载量的晶核生成剂下,本发明方法示出改进的发泡性能,例如,更高的膨胀比和更小的泡孔尺寸,或薄片晶核生成剂的更低的DF。

[0122] 然而,当在最终化合物中CM-1的负载水平低于0.03%时 (实例1),相较于单独使用

PTFE,在发泡性能上未看到所需的益处。所以,在最终化合物中,柠檬酸钠和碳酸氢盐的混合物的下限为百万分之300 (ppm)。当在最终化合物中CM-1的负载量高于5000ppm时(比较实例4),发泡变得更差。这可归因于由于过量的释放的气体造成的严重泡孔聚结。CM-1的过量的负载量还导致较高的DF值,这增大信号传输衰减。借助增大CM-1或CM-2与PTFE的比率,发泡得到改进。