

[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 200480043307.4

[51] Int. Cl.

C08L 67/00 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

H01B 3/42 (2006.01)

[43] 公开日 2007年5月23日

[11] 公开号 CN 1969012A

[22] 申请日 2004.6.9

[21] 申请号 200480043307.4

[86] 国际申请 PCT/KR2004/001373 2004.6.9

[87] 国际公布 WO2005/121244 英 2005.12.22

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.11

[71] 申请人 LG 电线有限公司

地址 韩国首尔市

[72] 发明人 玉政彬 安明镇

[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 10 页

[54] 发明名称

聚酯树脂组合物和由其制成的电缆

[57] 摘要

本发明公开了一种聚酯树脂组合物，其包括：

(a) 含有聚酯组份与内酯组份的共聚物的第一树脂组份，和 (b) 含有聚酯树脂的第二树脂组份，其中该组合物中第一树脂组份的含量基于该组合物总重为 30~70%。另外，本发明公开了一种包含导体和至少一种覆盖在导体周围的绝缘层的电缆，其中该绝缘层由所述聚酯树脂组合物制成。本发明的聚酯树脂组合物容易引入添加剂，具有显著降低的水解可能性以及由此具有改进的耐热性，显示宽的弹性区域，且具有优异的加工性、抗冲性、耐热性和耐油性。

1、聚酯树脂组合物，其包含：

(a)含有聚酯组份与内酯组份的共聚物的第一树脂组份，和

(b)含有聚酯树脂的第二树脂组份，

其中该组合物中第一树脂组份的含量基于该组合物总重为30~70%。

2、权利要求1的聚酯树脂组合物，其中第一树脂组份的含量大于第二树脂组份的含量。

3、权利要求1的聚酯树脂组合物，其中第一树脂组份中的聚酯为聚对苯二甲酸丁二醇酯，和第二树脂组份中的聚酯树脂为聚对苯二甲酸丁二醇酯。

4、权利要求1的聚酯树脂组合物，其中内酯为己内酯。

5、权利要求1的聚酯树脂组合物，其进一步含有用量基于该树脂组合物总重为10~40%的氢氧化镁。

6、权利要求5的聚酯树脂组合物，其进一步含有用量基于该树脂组合物总重小于10%的抗氧化剂和聚碳化二亚胺。

7、含有导体和至少一个覆盖在导体周围的绝缘层的电缆，

其中，该绝缘层是由权利要求1~6中任一项的聚酯树脂组合物制成的。

8、权利要求7的电缆，其中该电缆具有由外层和内层组成的两个绝缘层，其中该外或内绝缘层是由权利要求1~6中任一项的聚酯树脂组合物制成的。

聚酯树脂组合物和由其制成的电缆

技术领域

本发明涉及聚酯树脂组合物和含有由其制成的绝缘层的电缆；且更特别地涉及通过使聚酯组份与内酯树脂共聚(并非将它们简单地混合)并随后将该共聚物树脂与聚酯树脂共混而制得的聚酯树脂组合物，以及含有由其制成的绝缘层的电缆。

背景技术

通常，聚酯树脂、尤其是聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯，具有优异的机械性能、耐热性、耐化学性、安全性和再循环可能性，且它们的性能或加工性可以容易地通过改性用于生产其的单体来改变。而且，它们的原材料容易获得，它们的生产工艺相对简单，且它们的成本/产出(cost-to-performance)比例非常高，因此这种树脂已广泛地用于各种应用中。最近，由于它们优异的电学性能，这些聚酯树脂也经常用于电子部件或电缆中。

特别地，该聚酯树脂之中，聚对苯二甲酸丁二醇酯在其结构上相对于聚对苯二甲酸乙二醇酯多具有两个亚甲基部分，因此具有更大柔韧性。而且，其具有约 25°C 的低玻璃化转变温度，以至于其相对于具有相对较高玻璃化转变温度的聚对苯二甲酸乙二醇酯显示更快的结晶作用。因此，聚对苯二甲酸丁二醇酯近来经常用于工程塑料领域。而且，为了通过添加各种添加剂来增强其耐热性或抗氧化性以及为了克服低抗冲性的缺陷，经常采用制备与柔性树脂的共混物的方法。

同时，也广泛地采用聚酯树脂生产热塑性弹性体，并且该热塑性弹性体在其分子中同时含有刚性的结晶部分和弹性的无定形部分，依据它们依据该两部分的比比例而实现了多种物理性能。由于这种热塑性弹性体中聚酯部分的晶体作为物理交联点，该热塑性弹性体在环境温度下显示类弹性体行为，但是当将它们加热到高于晶体熔点的温度时，它们的熔体加工性

(melting-processing)变为可能。通常公知的是，无定形部分比例的增加会导致弹性和柔韧性的增加，但是也导致可塑性、机械强度、尺寸稳定性和耐油性的降低。

在使用这种聚酯树脂时，为了改进该聚酯树脂的物理性能和制得满足所期望目的的材料，广泛采用的技术是：将该聚酯树脂与其它树脂混合，往其中添加阻燃剂和抗氧剂。另外，现在正在建议的技术是：通过常规工艺如注射或挤出，由复合物(compound)来制备各种产品、尤其是电缆。

即，当将该聚酯树脂应用于生产产品的实际工艺中时，通过在该聚酯树脂中添加各种树脂和添加剂来制得复合物，由此改进物理性能和降低成本。在生产该复合物时，如果只使用聚酯树脂如聚对苯二甲酸乙二醇酯，用于改进阻燃性、抗氧化性和加工性的各种添加剂的应用将是有限的，并且即使它们被使用，它们将大大降低该树脂的性能，由此使得该树脂不适用于所期望的目的。另外，即使将给定量的其它树脂如聚烯烃或热塑性弹性体添加到该聚酯树脂中，它们将导致相容性的显著降低或物理性能的降低，并且也将限制各种添加剂的使用。

因此，在为了克服这些问题、且尤其是为了赋予该聚酯树脂柔韧性和增加该聚酯树脂加工性同时保持该聚酯树脂物理性能的过程中，一些文献中公开了这样的技术：将具有良好相容性的内酯树脂加入到该聚酯树脂中。

作为内酯树脂，主要使用从 Dow Chemical Company 商购的 TONE 和从 Solvay 商购的 COPA。公知的是，内酯树脂具有低毒性、使挤出和注射中的加工更容易、与其它树脂相容性极佳、和有助于添加剂的混合与分散。特别地，聚内酯是柔性的、熔点低和容易与其它树脂混合，因此其经常用于改进物理性能。

采用这种内酯来改进聚酯树脂物理性能的研究例如如下。

US 3,835,089 和 EP 57,415 A 公开了将无机添加剂如亚磷酸盐引入到聚对苯二甲酸丁二醇酯与聚己内酯的共混物中。

另外，US 5,248,713 公开了将碳化二亚胺和亚磷酸盐引入到聚对苯二甲酸丁二醇酯与聚己内酯的共混物中。该专利中所公开的组合物含有基于该组合物总量为至少 30%的聚对苯二甲酸丁二醇酯、至少 3%的聚己内酯、约 0.05 ~ 10%的碳化二亚胺和约 0.05 ~ 10%的脂肪族亚磷酸盐。

同时，US 5,660,932 公开了将氢氧化镁添加到聚对苯二甲酸丁二醇酯与

聚醚亚胺-硅氧烷共聚物的共混物中，基于有限的氧指数(Limiting Oxygen Index, LOI)。作为最近的技术，US 5,824,412 公开了一种聚对苯二甲酸丁二醇酯、接枝剂、乙烯共聚物和热塑性弹性体的共混物。

依据这些现有技术，如果添加内酯，将其与聚酯树脂和/或热塑性弹性体、第三单体、或其它树脂共混和混合，由此制得随后向其中添加阻燃剂和抗氧剂的共混物。同时，为了克服该聚酯树脂水解趋势的问题，添加给定量的水解抑制剂如碳化二亚胺。

但是，该聚酯树脂熔体加工所需的温度在大于 200℃ 的范围内，而聚内酯熔融温度在 60℃。由此在使用各种树脂制备共混物时，在这些树脂之间适宜加工温度上的较大差别导致的问题是，使得该加工困难。另外，由于在低加工温度的树脂上施加了过量的热量，会导致物理性能或者共混与混合上的问题。而且，即使通过该方法进行加工，将导致在长期使用方面的负面结果。

出现这些问题的可能性也可以通过热分析方法如 DSC 预期到。即，可以发现，当将在高于聚酯树脂完全熔融时的温度下加热共混物并随后在低于室温下冷却加热的共混物的过程重复几次时，无论冷却条件如何，图上内酯树脂的峰都将逐渐降低并最终完全消失。这点表明，过量的热量导致内酯树脂的降解和/或性能的改变，并且在实际应用中导致各种物理性能如拉伸强度和伸长率的降低。

而且，在通过制得聚酯树脂与少量其它树脂的共混物并随后将阻燃剂等加入到该混合物中来生产树脂组合物时，即使实现了环境温度下的物理性能，但是该树脂组合物还存在如下问题：耐热性试验之后，由于该聚酯树脂的本质水解趋势而显示物理性能的明显恶化。

换句话说，由于聚酯的结构特征，该树脂组合物倾向于在酸性或碱性环境中水解，并且温度升高会使水解反应速率非常快。而且，经常用作阻燃剂的金属氢氧化物催化了该水解反应。结果，即使使用了水解抑制剂，包含内酯和聚酯的简单共混物的聚酯树脂基组合物仍存在的问题是，耐热性非常低。

发明公开内容

因此，本发明旨在解决现有技术中出现的上述问题，并且本发明的目的是提供聚酯树脂组合物，其容易引入添加剂，显示宽的弹性范围，具有优异

的加工性、抗冲性和耐油性，不显示耐热性的降低，且可以消除长期使用中物理性能的恶化；以及包含由其制成的绝缘层的电缆。

为了实现上述目的，一方面，本发明提供了聚酯树脂组合物，其包括：(a)含有聚酯组份与内酯组份的共聚物的第一树脂组份，和(b)含有聚酯树脂的第二树脂组份，其中该组合物中第一树脂组份的含量基于该组合物总重为30~70%。

在本发明聚酯树脂组合物中，第一树脂组份的含量优选大于第二树脂组份的含量。而且，第一树脂组份中的聚酯优选为聚对苯二甲酸丁二醇酯，和第二树脂组份中的聚酯树脂优选为聚对苯二甲酸丁二醇酯。内酯优选为己内酯，且该聚酯树脂组合物优选地进一步含有用量基于该树脂组合物总重为10~40%的氢氧化镁，此时该聚酯树脂优选地进一步含有用量基于该树脂组合物总重小于10%的抗氧化剂和聚碳化二亚胺。

另一方面，本发明提供了含有导体和至少一个覆盖在导体周围的绝缘层的电缆，其中该绝缘层是由前述聚酯树脂组合物制成的。

本发明的电缆优选地具有由外层和内层组成的两个绝缘层，其中该外或内绝缘层是由前述聚酯树脂组合物制成的。

下文中将详细地描述依据本发明的聚酯树脂组合物。

为了克服在应用现有聚酯树脂组合物时存在的各种问题，本发明提出了一种方法，其中使用聚酯组份与内酯组份的共聚物树脂作为主组份，将聚酯树脂与该共聚物树脂混合，并且将各种添加剂加入到该混合物中。另外，本发明检验和提出了该共聚物树脂与聚酯树脂之间的适宜混合比例，在此比例下可以确保该组合物的耐热性。

即，依据本发明的聚酯树脂组合物包括：含有聚酯组份与内酯组份的共聚物树脂的第一树脂组份，和含有聚酯树脂的第二树脂组份，其中该组合物中第一树脂组份的含量基于该组合物总重为30~70%。往该第一和第二树脂组份的共混物中加入各种添加剂。

首先，在用作第一树脂组份的聚酯组份和内酯组份的共聚物树脂中，使用例如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯作为聚酯组份，和使用例如 γ -己内酯或聚己内酯作为内酯组份。

该共聚物树脂中内酯组份的含量基于树脂组合物总重优选为10~60wt%且更优选为15~45wt%。共聚物树脂中内酯或聚酯树脂组份含量的变

化会导致物理性能的变化。如果内酯组份含量过高或过低时,该组合物的耐热性将降低或者不能实现物理性能如柔韧性的改进。使用聚酯组份与内酯组份的共聚物树脂所提供的优点在于,相对于含有聚酯树脂和内酯树脂的简单共混物的现有组合物来说,该组合物具有优异的耐热性、耐环境性和耐化学性且容易加工。而且,即使内酯组份含量在给定范围内变化,该共聚物树脂的熔点将保持在不大于 200°C 。因此,该共聚物树脂容易与其它树脂共混和混合。另一方面,由于聚酯树脂和内酯树脂的熔点分别为大于 200°C 和约 60°C (其彼此差别较大),因此应用现有共混方法会导致的问题是,它们的加工非常困难,且尤其是在加工过程中将过量热量施加到聚内酯树脂上。这种恶劣的受热过程不仅会导致物理性能上的短期降低,而且也会导致长期使用时的负面结果。

另外,鉴于耐热性等,作为该树脂组合物中第一组份的共聚物树脂的含量为 $30\sim 70\%$ 且优选为 $35\sim 60\%$,如下面实施例中所证实的那样。这是因为,如果该共聚物树脂的含量过低,组合物的耐热性将显示降低的趋势,并且如果含量过高,组合物的机械性能和抗电绝缘性能将显示降低的趋势。

此时,优选的是,作为第一组份的共聚物树脂的含量应当高于作为第二组份的聚酯树脂的含量,因为这样可以实现耐热性方面的优异物理性能。

第二组份中的聚酯树脂基本上含有聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚对苯二甲酸丁二醇酯,并且也含有用于改进物理性能或差特性的、具有改进分子量或粘度的树脂。另外,第二组份也可以含有聚对苯二甲酸四亚甲基酯(PTMT)、聚对苯二甲酸环亚己基二甲酯(PCT)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PEN)。

作为第二组份的聚酯树脂的含量基于该树脂组合物总重优选为 $5\sim 60\%$ 且更优选为 $10\sim 50\%$ 。聚酯树脂含量的改变会导致与作为第一组份的共聚物树脂一起的物理性能改变。

本发明适宜地使用阻燃剂来确保阻燃性,使用抗氧剂来改进热稳定性和抗氧化特性,使用水解抑制剂来克服聚酯树脂中常见的水解趋势,以及使用多官能丙烯酸树脂来控制流动性。

首先,作为用于本发明的阻燃剂,可以单独使用金属氢氧化物、蜜胺和磷类阻燃剂,或者基于协同效应来组合使用。该树脂组合物中阻燃剂的含量基于该树脂组合物总重优选为 $5\sim 45\%$ 且更优选为 $10\sim 40\%$ 。特别地,由于使用金属氢氧化物阻燃剂会引起水解反应,这点是该聚酯树脂的本质缺陷,

因此其过量使用会导致机械性能等的明显降低。

作为抗氧化剂，可以单独或组合使用亚磷酸丁基苯基酯、羟基苯酚丙烯酸酯、羟基苯基丙酰胺、羟基苄基三嗪、二亚磷酸季戊四醇酯等，由此增前耐热性和抗氧化特性。鉴于增强耐热性和抗氧化特性，该树脂组合物中抗氧化剂的含量基于该树脂组合物总重优选为1~10%，并且使用过量或过低含量的抗氧化剂会导致物理改进方面的负面效果。

水解抑制剂为一种通过隔离产生水解时聚酯的端基部分而阻止发生水解反应的添加剂。作为水解抑制剂，可以使用诸如芳族碳化二亚胺的材料。在本发明中，通过使用作为第一组份的共聚物实质，显著阻止了水解作用，并且如果必要，可以使用聚碳化二亚胺作为水解抑制剂，其用量基于该树脂组合物总重为0~5%。这种水解抑制剂非常昂贵，且即使以高于适宜用量的更高用量使用时也不会获得物理性能的改进。

同时，如果认为该聚酯树脂由于高流动指数而具有过高的流动性时，可以加入其上连接有官能团如环氧官能团的多官能丙烯酸树脂，由此控制适宜的流动性。这种多官能丙烯酸树脂的用量基于该树脂总重优选为0~5%。由于这种多官能丙烯酸树脂通常具有约100℃的低熔点，鉴于耐热性其必须使用适宜用量。

在本发明的树脂组合物中，使用聚酯组份与内酯组份的共聚物树脂作为主组份，并且将其与聚酯树脂混合，其中该共聚物树脂以由本发明证实的适宜用量来使用。这样，相对于现有技术中通过简单共混将其它组份加入到作为主组份的聚酯树脂来说，在本发明的树脂组合物中，容易引入添加剂并且水解可能性大大降低，由此显著改进了耐热性。特别地，使用聚酯组份与内酯组份的共聚物树脂可以消除长期使用耐热性的降低和物理性能的恶化，在将聚酯组份和内酯组份彼此简单混合时会存在这些问题。

在聚酯组份与内酯组份共聚的共聚物树脂中，使用例如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯作为聚酯组份，并且使用 γ -己内酯或聚己内酯作为内酯组份。因此，本发明的树脂组合物显示宽的弹性区域，且具有优异的加工性、抗冲性、耐热性和耐油性。

下文中，将详细地描述包含本发明树脂组合物的电缆。

上述制得的聚酯树脂组合物可以通过加工方法如注射或挤出用于各种应用中，此时确保了机械性能、耐化学性、耐热性等。

在本发明中，该聚酯树脂组合物应用于生产电缆。即，本发明的电缆含有导体和一个或两个或多个绝缘层，其中本发明的聚酯树脂组合物覆盖在导体周围或至少一个绝缘层是由本发明的聚酯树脂组合物制成的，其中通过挤出工艺使得至少一绝缘层覆盖在导体周围。

特别地，如果该电缆包括由外层和内层组成的两个绝缘层时，该外绝缘层可以是由聚酯树脂组合物制成的，且该内绝缘层可以是由本发明聚酯组合物制成的。替换地，该外绝缘层可以是由本发明聚酯树脂组合物制成的，且该内绝缘层可以是由现有的聚酯树脂组合物制成的。

发明最佳实施方式

下文中，将通过下列实施例进一步描述本发明。但是，应当理解的是，本发明并非限于这些实施例或者由这些实施例限定，并且可以在如所附权利要求中所要求的本发明范围内对这些实施例进行各种改变、变化或改进。给出下列实施例以提供本发明的完整和彻底的公开内容，并且同时向本领域技术人员提供更好地理解本发明。

实施例

在三个实施例中制得了本发明的聚酯树脂组合物，同时改变它们的配方，并且为了与本发明聚酯树脂组合物进行物理性能的比较，在三个对比实施例中制得了树脂组合物。

下面表 1 显示了依据每一实施例和对比实施例的组合物的配方。

(表 1)

组份	实施例 1(wt%)	实施例 2 (wt%)	实施例 3 (wt%)	对比 实施例 1 (wt%)	对比 实施例 2 (wt%)	对比 实施例 3 (wt%)
聚酯-内酯共聚物树脂	45	32	58	-	10	22
聚酯热塑性弹性体	-	-	-	24	-	-
聚酯树脂	28	41	14	56	70	58

金属氢氧化物 阻燃剂	22	20	22	15	15	15
蜜胺 阻燃剂	-	2	-	-	-	-
抗氧剂	3	3	3	3	3	3
水解抑制剂	2	2	2	2	2	2
多官能树脂	-	-	1	-	-	-

采用诸如密炼机的装置，在温度为 230-250℃ 时，共混和混合每个实施例和对比实施例中所含的组份 15 分钟。对每个实施例和对比实施例的试样测试拉伸强度、伸长率和耐油性。

依据 ASTM D 638 和 639 测试环境温度下的机械性能。

耐油性如下来评价：将试样浸渍在 100℃ 的 ASTM 第 2 号油中 70 小时，并随后测量宽度变化(%)。

耐热性试验如下来进行：将试样置于 180℃ 的炉中 1 周，并随后以与环境温度下进行测量时相同的方式测量机械性能。

检验各种标准。在机械性能方面，采用了下列标准：环境温度下的拉伸强度：大于 2.5kgf/cm²；环境温度下的伸长率：大于 100%，和耐油性：宽度变化小于 5%。以及在用于评价耐热性的加热之后在机械性能方面，采用了与环境温度下的标准相同的标准。

下面表 2 显示了依据每一实施例和对比实施例的试样的物理性能。

(表 2)

性能	单位	实施例			对比实施例		
		1	2	3	1	2	3
环境温度下的拉伸强度	Kgf/cm ²	3.1	3.6	2.9	4.3	3.9	3.7
环境温度下的伸长率	%	285	133	556	111	103	109
在油中浸渍后的宽度变化	%	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
加热后的拉伸强度	Kgf/cm ²	3.9	4.8	2.9	5.9	5.2	5.0
加热后的伸长率	%	113	106	219	31	68	89

如表2中所示,在测试结果中,所有实施例和对比实施例中环境温度下的机械性能均高于标准,但是实施例相对于对比实施例显示更高的拉伸强度但显著较低的伸长率。

而且,在180°C加热1周之后测量试样的机械性能,并且测量结果示于表2中。如表2中所示,实施例在拉伸强度和伸长率二者方面显示适宜的性能,但是对比实施例在伸长率上显示明显降低。对于耐油性,所有试样均不存在问题。

而且,在改变聚酯-内酯共聚物树脂与聚酯树脂之间的混合比例(实施例和对比实施例1和2)的同时,进行了测试。在测试结果中,含有基于树脂组合物总重含量为约30wt%的共聚物树脂的实施例显示出满足上述标准的结果。

发现,如果聚合物树脂含量降低到低于30wt%时,将导致耐热性方面的问题,并且尤其是加热之后伸长率降低非常明显。另一方面,如果共聚物树脂含量增大到高于70%时,拉伸强度将降低到低于标准。

因此,可以得出的结论是,如果以适宜比例混合聚酯-内酯共聚物树脂和聚酯树脂,将获得在耐热性和物理性能方面的优选特性。

如上所述,本发明的树脂组合物通常基于共混物,其中将聚酯组份与内酯树脂的共聚物树脂和聚酯树脂以适宜比例混合,往其中加入各种添加剂。因此,与含有聚酯树脂和其它树脂的共混物的现有树脂组合物相比较,本发明的树脂组合物具有优异的物理性能(包括耐热性)。特别是,在依据本发明的先进树脂组合物中,改变聚合物树脂中聚酯组份与内酯组份的重量比例,将导致物理性能的变化,并且基于这种改变,可以确立树脂含量的最小值。

另外,由于如上所述的适宜性能,本发明的树脂组合物可以通过加工方法如注射或挤出用于各种应用中。特别地,本发明的树脂可以应用于型材,如电缆绝缘体或其它电子部件。

工业实用性

与基于聚酯树脂组合物的现有技术不同,本发明的聚酯树脂组合物容易引入添加剂,具有显著降低的水解可能性和由此具有改进的耐热性,显示宽的弹性区域,且具有极佳的加工性、抗冲性、耐热性和耐油性。特别地,通

过将聚酯组份与内酯树脂共聚而非将它们简单混合，并随后将该共聚物树脂与聚酯树脂共混，实现了消除在长期使用时耐热性降低和物理性能恶化的效果，以至于在应用于电缆等时，本发明的树脂组合物将满足期望的电缆特性。

虽然本发明已在目前被认为是最实用的和优选的实施方式方面进行了描述，但是应当理解的是，本发明并非限于所公开的实施方案和附图，相反地，其应当覆盖所附权利要求的精神和范围内的各种改进和变化。