

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97123891

※ 申請日期：97.6.26

※IPC 分類：

08F 255/02, (2006.01)

29/06,

08L 43/04,

23/00,

H01B 3/44,

3/46 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於可撓性增強之電纜絕緣體的聚烯烴彈性體及矽烷共聚物之可交聯性摻合物

CROSSLINKABLE BLENDS OF POLYOLEFIN ELASTOMERS AND SILANE COPOLYMERS FOR
INCREASED FLEXIBILITY CABLE INSULATION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏全球科技股份有限公司 / DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

代表人：(中文/英文)

特瑞根 約翰 B. / TREANGEN, JOHN B.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州密德蘭市·陶氏中心 2040 號

2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 萊特 大衛 P. / WRIGHT, DAVID P.

2. 克里 史蒂芬 H. / CREE, STEPHEN H.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 / U.S.A.

2. 英國 / ENGLAND

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、 2007/06/27、 60/946,458

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

- 本發明係有關於矽烷溼氣可熟化聚合物樹脂組成物且
- 5 更特別地，為此具有增加之低溫可撓性組成物。

【先前技術】

發明背景

- 聚乙烯絕緣低電壓電纜的主要部份藉由溼氣熟化方法熟化或交聯，在此熟化方法中，於一適合的觸媒影響下，
- 10 一接至聚乙烯鏈烷氧基矽烷水解並接著熟化。此烷氧基矽烷可以二方法接至聚乙烯鏈。乙烯基三烷氧基矽烷為與乙烯共聚化以產出一矽烷共聚物，或乙烯基烷氧基矽烷接枝於聚乙烯上，聚合物骨架藉由過氧化氫起始反應性擠壓。

- 在前述例子中，此結果共聚物類似於LDPE且為一及半
- 15 剛性絕緣體材料(撓性模數約200 MPa)。在第二例子中，更可撓的樹脂系統可藉由在反應擠壓步驟期間在彈性體中摻合聚乙烯而製造。然而，需要特定的擠壓設備(如，矽烷計量設備、設計屏障螺絲等)以成功地進行自由接枝製程。此外，可使用在過氧化氫存在下可降解或切斷的彈性體或其他
- 20 他自由基源。且，存在之溼氣-熟化樹脂在低溫傾向變脆或硬，如在冬季期間於戶外使用所面臨者。

因此，需要一簡單的方法以製備具改良可撓性的矽烷可交聯性聚烯烴，其同時滿足低電壓絕緣體之拉伸力、延長性及熟化的標的性質，特別在低溫時。

【發明內容】

發明概要

在一實施例中，本發明為一組成物包括：(1)基於聚合物樹脂總重量之至少約60重量百分比的至少一矽烷可交聯性聚烯烴聚合物樹脂；及(2)基於聚合物樹脂總重量之高至約40重量百分比的至少一聚烯烴聚合物彈性體樹脂，其中聚烯烴聚合物彈性體樹脂具有少於或等於約0.89 g/cm³之密度及一熔融指數I₂為少於約50 g/10 min且其使用至少一金屬茂觸媒製備。

10 在另一實施例中，本發明為一電纜包括：(1)一導電核心；及(2)一導電核心外之絕緣材料層，其中此絕緣材料包括一組成物，其包含(a)基於聚合物樹脂總重量之至少約60重量百分比的至少一矽烷可交聯性聚烯烴聚合物樹脂；及
15 (b)基於聚合物樹脂總重量之高至約40重量百分比的至少一聚烯烴聚合物彈性體樹脂，其中聚烯烴聚合物彈性體樹脂具有少於或等於約0.89 g/cm³之密度及一熔融指數I₂為少於約50 g/10 min且其使用至少一金屬茂觸媒製備。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

20 令人驚訝地，簡單地摻合高至40%之未改質金屬茂-催化之聚烯烴彈性體至一矽烷-官能化聚合物中，接著以溼氣熟化，導致一具有良好改良之可撓性(撓性模收接近100 MPa)的矽烷熟化摻合物，其滿足低電壓絕緣體之熱固性、拉伸力及延伸目標。此為非預期地，因加入之彈性體包含

非可交聯性或官能基，其可助於網絡的形成。

具矽烷官能基之溼氣可熟化聚合物在此技中為已知的。此些聚合物可藉由與乙烯基矽烷單體聚合作用或藉由許多接枝一含矽烷分子至聚合物鏈骨架上的方法而製得。

5 此些技術的範例係揭露於美國專利第 3,646,155；6,420,485；6,331,597；3,225,018；或 4,574,133 號，所有案件併入本文參考。具矽烷官能基之聚合物亦為商業可取得的，例如，陶氏化學公司之 SI-LINKTM 乙烯-乙烯基三甲氧基矽烷共聚物或 Borealis 公司的 VISICOTTM 聚合物。

10 可用於本發明的矽烷-官能化之聚合物可藉由與水接觸或暴露至水(溼氣)，較佳在一縮合作用觸媒(在本文也稱為“溼氣-熟化”觸媒)存在下而熟化。適合的觸媒包括金屬羧酸，如二丁基二月桂酸錫、辛酸錫、乙酸錫、環烷酸鉛及辛酸鋅；有機金屬化合物，如鈦酯及螯合物如鈦酸四丁酯；
15 有機鹼，如乙胺、己胺及吡啶；及酸，如礦物酸及脂肪酸。大氣環境或加速熟化系統基本上使用快速作動縮合觸媒，如芳香族磺酸。較佳的觸媒為有機錫化合物如二月桂酸二丁基錫、二丁基二甲氧基錫、二丁基錫雙(2,4-戊二酸)、辛酸錫、及芳香族磺酸。這類溼氣-熟化縮合作用觸媒及觸媒
20 系統易於商業取得。適合在主批料形式的商業觸媒之範例包括未限制為，DOW Plastics 公司的 DFDB 5480NT(錫觸媒系統)、DFDA 5488NT(一快速大氣熟化觸媒主批料)、或 Borealis 公司之 AMBICATTM 系統 LE 4476。

足以熟化矽烷-官能化之聚合物之觸媒量通常依選定之

特定型式而決定，但較佳為每100重量份之矽烷聚合物使用約0.01至0.1重量份。若如前述加入一商業聚合物主批料型式，則加入之觸媒主批料在矽烷共聚物之5份至95份比例。

溼氣熟化可在一蒸氣室完成、一連續蒸氣化硫化隧道、一熱水浴、或簡單地曝至空氣(大氣熟化)或其他任何合宜的裝置。在溼氣熟化之前，矽烷-官能化之聚合物與低密度金屬茂聚烯烴彈性體摻合，一可造成一交聯可撓化合物的特定組合。典型地，此聚烯烴彈性體為乙烯共聚物。這些聚烯烴彈性體應具有一少於或等於約 0.89 g/cm^3 的密度，更較佳地少於或等於約 0.885 g/cm^3 。在本發明說明書及申請專利範圍中所有的聚合物密度值係以ASTM D-792測量。較佳地，聚烯烴彈性體具有熔融指數 I_2 為少於約50 g/10 min，更佳為介於約1及約40/10 min之間，及尤以介於約1至約30/10 min之間為宜。在說明書及申請專利範圍中的所有熔融指數以ASTM D-1238，條件190 C/2.16 kg測量。

聚烯烴彈性體較佳地組成在組成物中聚合物樹脂總重量之至少約20重量百分比，更佳為至少約30重量百分比，最佳約40重量百分比。

聚烯烴彈性體以至少一金屬茂觸媒製備。彈性體樹脂亦可以至少一金屬茂觸媒製備或可為由不同金屬茂觸媒製得之複數個彈性體樹脂的摻合物。在某些實施例中，彈性體為一實質線性乙烯聚合物(SLEP)。SLEP及其他金屬茂催化之彈性體在此技中為已知的，例如，US 5,272,236併入本文參考。這些彈性體樹脂亦可商業取得，例如，如可由陶

氏化學公司取得之ENGAGETM彈性體樹脂或Exxon公司的EXACTTM聚合物或Mitsui Chemicals公司的TAFMERTM聚合物。

在某些實施例中，聚烯烴彈性體應與矽烷-官能化之聚合物不相容(即，不混溶)。此相反於先前技藝系統，在習知中為依賴自由基接枝作用或涵蓋為相互混溶之矽烷共聚物與結晶聚乙烯之摻合物。本發明發明人推測矽烷共聚物及聚烯烴彈性體的不相容性允許矽烷共聚物即使在高量彈性體(高至40%或如此)存在下仍可形成一交聯網絡。因此，最終摻合具有優良熟化性能、機械性質及可撓性。

組成物可包含其他阻燃劑及填充物包括金屬無水物(如三氫氧化鋁及氫氧化鎂)、滑石、碳酸鈣、有機黏土、玻璃纖維、大理石灰、水泥灰、長石、矽土或玻璃、燒煉矽土、矽酸鹽、氧化鋁、多種磷化合物、溴化鉍、三氧化銻、氧化鋅、硼酸鋅、硫酸鋇、矽酮、矽酸鋁、矽酸鈣、氧化鈦、玻璃微球、白堊、雲母、黏土、矽礦石、八鉬酸氫、膨脹型化合物、可膨脹石墨及其混合物。填充物可包含多種表面塗佈或處理，如矽烷、脂肪酸、及其類似物。鹵化有機化合物包括鹵化烴如氯化石蠟，鹵化芳香族化合物如五溴甲苯、十溴二苯基氧化物、十溴二苯基乙烷、乙烯-雙(四溴苯二甲醯亞胺)、雙(六氯環戊二烯)環辛烷(Dechlorane Plus)、及其他含鹵素阻燃劑。一熟於此項技術人士可依所預期的組成物性能而瞭解及選用適當的鹵化劑。組成物可進一步包括多種其他添加劑。可加入過氧化氫及自由基起

始劑以交聯樹脂。此外，亦可依需要加入顏料及填充物。

組成物可包含其他添加劑，例如，抗氧化劑(如，受阻酚如，例如 CibaSpecialty Chemicals 公司註冊之商標 IRGANOX™1010)、磷酸鹽(如，例如 CibaSpecialty Chemicals 公司註冊之商標 IRGAFOS™ 168)、UV 安定劑、黏結添加劑、光安定劑(如受阻胺)、增塑劑(如鄰苯二甲酸二辛酯或環氧化大豆油)、熱安定劑、離型劑、增稠劑(如煙增稠劑)、蠟(如聚乙烯蠟)、處理助劑(如油、有機酸如硬脂酸、有機酸的金屬鹽類)、交聯劑(如過氧化氫或矽烷)、著色劑或顏料至一不干擾本發明組成物所預期的物理或機械性質的範圍，及其他阻燃劑添加劑。上述添加劑以熟於此技人士已知的官能性當量重量使用，通常為基於組成物總重量的高至約65重量百分比。

本發明之組成物可簡單的乾摻合或熔融摻合各自的組份及添加劑而製成。為了方便性，可預混合特定的成份成為一主批料，如藉由熔融處理。此一主批料可用於幫助成份的均勻分散及使在終端用途使用者的設備上需要摻合的組份數目最小化。

本發明之組成物可藉由在此技中已知的適合方式處理以製成物件。例如，組成物可藉由已知的方法製成膜或片材或多層結構之一或一以上層，如軋光、吹模、澆鑄或(共-)擠壓方法。亦可由本發明組成物製成射出成型、壓縮成型、擠壓或吹模件。可替代地，本發明組成物可處理以發泡或纖維或擠壓為線及電纜塗層如外套及絕緣體。

實施例14	0	0	66.5	3.5	0	30.0	0
實施例15	0	0	85.5	4.5	0	0	10.0
實施例16	0	0	66.5	3.5	0	0	30.0

Engage™ 7256 0.885 g/cm³, I₂=2.0 g/10 min

Engage™ 8100 0.870 g/cm³, I₂=1.0 g/10 min

Versify™ 2300 丙烯-乙烯共聚物 MFR=2; 0.866 g/cm³, Shore A 88, 撓性模數32(MPa)

DFDB 5451 NT Si-Link™ 乙烯-乙烯基三甲氧基矽烷共聚物, 0.93 g/cm³ I₂=1.5 g/10 min

- 5 DFDB 5488 NT 大氣或加速熱化天然LDPE 觸媒主批料, 其用於交聯溼氣可熱化聚合物, 可由陶氏化學公司取得

D9100 0.877 g/cm³, I₂=1 g/10 min

Engage™ 8411 0.880 g/cm³, I₂=18 g/10 min

表2 - 測試結果

樣本號	%彈性體	至175%延伸之熱固化時間 (小時)	熱固化終止點 (%)	抗拉強度 (MPa)	斷裂時的延伸性 (%)	在-30°C/ 25°C之撓性模數 MPa
C.S.A.	0	2	30	19.3	340	1592/190
實施例1	10% 7256	2	35	16.9	330	1250/165
實施例2	20% 7256	2.6	55	18.6	390	1050/140
實施例3	30% 7256	3.4	85	18.3	440	850/120
實施例4	40% 7256	10	110	16	450	690/105
實施例4a	40% 7256+ high cat level	4.9	110	16.9	520	770/120
實施例5	10% 8100	2.1	35	20.3	400	1125/170
實施例6	20% 8100	2	55	18.8	430	960/150
實施例7	30% 8100	2.8	85	20	510	735/120
實施例8	40% 8100	5.2	125	16.4	500	595/90
實施例9	10% Versify 2300	2.06	42.5	17.6	350	1480/165
實施例10	20% Versify 2300	3.05	55	15.3	350	1350/140
實施例11	30% Versify 2300	5.1	105	12.8	360	1200/120
實施例12	40% Versify 2300	36	130	10.2	400	895/90
實施例13	10% D9100.00	3	50	19.5	380	NM/200
實施例14	30% D9100.00	未熱化	熔融	18.1	790	NM/140
實施例15	10% Engage 8411	1.9	50	19.9	385	1200/195
實施例16	30% Engage 8411	5.5	80	17.6	460	650/135

10 結果顯示, 即使在40%彈性體, 本發明之具有乙烯彈

性體組成物提供之抗拉強度至少為基本矽烷可交聯性樹脂
(比較實施例4及實施例8與C.S.A.)之約83%。再者，乙烯彈
性體的加入減少撓性模數與基本之矽烷可交聯性樹脂(即
改良可撓性)比較。比較實施例4及實施例8與C.S.A.顯示在
5 25°C之撓性模數分別為對照組樹脂之55%及47%。一更較大的
改良顯示於-30°C各別的模數為對照組樹脂模數的43%及
37%。聚丙烯彈性體樹脂的加入顯示維持抗拉強度及降低
撓性模數的相同趨勢，但相較於聚烯烴彈性體樹脂為一較
小的範圍。因可預期在撓性模數上的減少，此矽烷系統維
10 持一大範圍熟化速率、熱固化終點及機械性能的能力為令
人訝異的。

如實施例9-14所顯示，並非所有的聚烯烴彈性體在本
發明組成物及方法作用同等的好，或即使可完全作用。然
而，申請人相信熟於是項技術人士可使用例行的實驗並基
15 於提供的操作手冊與操作實施例而選用適當彈性體。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

一種組成物，其包含基於聚合物樹脂總重量之至少約60重量百分比的至少一矽烷可交聯性聚烯烴聚合物樹脂；及基於聚合物樹脂總重量之高至約40重量百分比的至少一聚烯烴聚合物彈性體樹脂，其中聚烯烴聚合物彈性體樹脂具有少於或等於約 0.89 g/cm^3 之密度及一熔融指數 I_2 為少於約 50 g/10 min 且其使用至少一金屬茂觸媒製備。該組合物與僅有矽烷可交聯性聚合物樹脂相比可提供改良之可撓性，特別是低溫可撓性，同時維持適合之熟化性能及強度。此組成物可用於做為低溫應用的電纜。

六、英文發明摘要：

Compositions comprising at least 60 weight percent, based on the total weight of polymers, have at least one silane crosslinkable polyolefin resin and up to about 40 weight percent, based on the total weight of polymers, of at least one polyolefin elastomer resin, wherein the polyolefin polymer elastomer resin has density of less than or equal to about 0.89 g/cm^3 and a melt index, I_2 , of less than about 50 g/10 min . and which has been prepared using at least one metallocene catalyst provide improved flexibility, especially low temperature flexibility, while maintaining suitable cure performance and strength compared to the silane crosslinkable polymer resin alone. This composition may be used in cables for low temperature service applications.

十、申請專利範圍：

1. 一種組成物，其包含：

基於聚合物樹脂總重量之至少約60重量百分比的至少一矽烷可交聯性聚烯烴聚合物樹脂；及

基於聚合物樹脂總重量之高至約40重量百分比的至少一聚烯烴聚合物彈性體樹脂，其中該聚烯烴聚合物彈性體樹脂具有少於或等於約 0.89 g/cm^3 之密度及一熔融指數 I_2 為少於約50 g/10 min且其使用至少一金屬茂觸媒製備。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該矽烷可交聯性聚烯烴聚合物為一乙烯與乙烯基矽烷共聚物單體之共聚物。

3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該矽烷可交聯性聚烯烴聚合物為乙烯-乙烯基三甲氧基矽烷之共聚物。

4. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚烯烴聚合物彈性體樹脂的存在量為聚合物總重量之至少20重量百分比。

5. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚烯烴聚合物彈性體樹脂的存在量為聚合物總重量之至少30重量百分比。

6. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚烯烴聚合物彈性體樹脂的存在量為聚合物總重量之至少40重量百分比。

7. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚烯烴聚合物

彈性體樹脂具有一小於或等於約 0.885g/cm^3 之密度。

8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚烯烴聚合物彈性體樹脂具有一熔融指數 I_2 為介於約1至約40/10 min。
9. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚烯烴聚合物彈性體樹脂具有一熔融指數 I_2 為介於約1至約30/10 min。
10. 如申請專利範圍第1項之組成物，其更包含至少一填充劑、阻燃劑、顏料、抗氧化劑及觸媒。
11. 一電纜，其包括：
 - 一導電核心；及，
 - 一導電核心外之絕緣材料層，其中此絕緣材料包括一組成物，其包含基於聚合物樹脂總重量之至少約60重量百分比的至少一矽烷可交聯性聚烯烴聚合物樹脂；及基於聚合物樹脂總重量之高至約40重量百分比的至少一聚烯烴聚合物彈性體樹脂，其中該聚烯烴聚合物彈性體樹脂具有少於或等於約 0.89g/cm^3 之密度及一熔融指數 I_2 為少於約50 g/10 min且其使用至少一金屬茂觸媒製備。
12. 如申請專利範圍第11項之電纜，其中該矽烷可交聯性聚烯烴聚合物為一乙烯與乙烯基矽烷共聚物單體之共聚物。
13. 如申請專利範圍第11項之電纜，其中該矽烷可交聯性聚烯烴聚合物為一乙烯-乙烯基三甲氧基矽烷之共聚物。
14. 如申請專利範圍第11項之電纜，其中該聚烯烴聚合物彈性體樹脂的存在量為聚合物總重量之至少20重量百分比。

15. 如申請專利範圍第11項之電纜，其中該聚烯烴聚合物彈性體樹脂的存在量為聚合物總重量之至少30重量百分比。
16. 如申請專利範圍第11項之電纜，其中該聚烯烴聚合物彈性體樹脂的存在量為聚合物總重量之至少40重量百分比。
17. 如申請專利範圍第11項之電纜，其中該聚烯烴聚合物彈性體樹脂具有一小於或等於約 0.885g/cm^3 之密度。
18. 如申請專利範圍第11項之電纜，其中該聚烯烴聚合物彈性體樹脂具有一熔融指數 I_2 為介於約1至約40/10 min。
19. 如申請專利範圍第11項之電纜，其中該聚烯烴聚合物彈性體樹脂具有一熔融指數 I_2 為介於約1至約30/10 min。
20. 如申請專利範圍第11項之電纜，其更包含至少一填充劑、阻燃劑、顏料、抗氧化劑及觸媒。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)