



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I501261 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：100117358

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 18 日

(51)Int. Cl. : H01B11/06 (2006.01)

C08L23/08 (2006.01)

C08L23/28 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/03 美國

61/351,003

(71)申請人：陶氏全球科技有限責任公司(美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國

(72)發明人：韓素忠 HAN, SUH JOON (KR)；小拉克索 雷孟德 L LAAKSO, JR., RAYMOND L. (US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

JP 56-67109A

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

纜線用可剝除型絕緣屏蔽體

STRIPPABLE INSULATION SHIELD FOR CABLES

(57)摘要

可剝除型半導體屏蔽體包含一組成物，以該組成物之重量計，其包含以下以重量%(wt%)表示的組份：

(A)20 至 80%之烯烴及 α,β -不飽和羰基共單體的異種共聚物、

(B)1 至 90%氯化聚烯烴、

(C)20 至 45%碳黑、

(D)0.1 至 5%抗氧化劑、

(E)0.01 至 5%酸清除劑穩定劑；

(F)可視需要選用的自由基起始劑、

(G)可視需要選用的矽烷官能基、

(H)可視需要選用的含硫固化劑、及

(I)可視需要選用的輻射固化催化劑。

Strippable semiconductive shields comprise a composition comprising in weight percent (wt%) based on the weight of the composition:

(A) 20 to 80 % of an interpolymer of an olefin and an α,β -unsaturated carbonyl comonomer,

(B) 1 to 90 % chlorinated polyolefin,

(C) 20 to 45 % carbon black,

(D) 0.1 to 5 % antioxidant,

(E) 0.01 to 5% acid scavenger stabilizer;

- (F) Optionally free radical initiator,
- (G) Optionally silane functionality,
- (H) Optionally a sulfur-containing curative, and
- (I) Optionally a radiation-cure catalyst.

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 100117358

※ 申請日： 100. 5. 18

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

H01B 11/06 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/28 (2006.01)

纜線用可剝除型絕緣屏蔽體

STRIPPABLE INSULATION SHIELD FOR CABLES

二、中文發明摘要：

可剝除型半導體屏蔽體包含一組成物，以該組成物之重量計，其包含以下以重量%(wt%)表示的組份：

- (A)20至80%之烯烴及 α, β -不飽和羰基共單體的異種共聚物、
- (B)1至90%氯化聚烯烴、
- (C)20至45%碳黑、
- (D)0.1至5%抗氧化劑、
- (E)0.01至5%酸清除劑穩定劑；
- (F)可視需要選用的自由基起始劑、
- (G)可視需要選用的矽烷官能基、
- (H)可視需要選用的含硫固化劑、及
- (I)可視需要選用的輻射固化催化劑。

三、英文發明摘要：

Strippable semiconductive shields comprise a composition comprising in weight percent (wt%) based on the weight of the composition:

- (A) 20 to 80 % of an interpolymers of an olefin and an α, β -unsaturated carbonyl comonomer,
- (B) 1 to 90 % chlorinated polyolefin,
- (C) 20 to 45 % carbon black,
- (D) 0.1 to 5 % antioxidant,
- (E) 0.01 to 5% acid scavenger stabilizer;
- (F) Optionally free radical initiator,
- (G) Optionally silane functionality,
- (H) Optionally a sulfur-containing curative, and
- (I) Optionally a radiation-cure catalyst.

四、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：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於導線及纜線。本發明之一方面係有關於電力纜線，其包含一先後藉半導體屏蔽體、絕緣層、及半導體絕緣屏蔽層而包圍的核心元件，而本發明之另一方面係有關於其中該等半導體屏蔽體中之至少一者可自該絕緣層剝除的電力纜線。本發明之又另一方面係有關於一含氯化聚烯烴之可剝除型半導體屏蔽體。

【先前技術】

發明背景

雖然經設計係用於所有形式之電壓應用，但是尤其用於中至高電壓應用的絕緣電導體(亦即導線及纜線)之結構在本項技藝中已為吾人所熟知且通常包含一具有一或多股導電金屬或合金(諸如銅或鋁)之核心導體、一層半導體屏蔽體、一層絕緣體(諸如交聯聚乙烯)、及一層覆蓋在該絕緣體上之半導體絕緣屏蔽體。若必要，數條通常由銅製成的中性導線可呈一圍繞在該絕緣纜線的同心環形式嵌埋在該半導體絕緣屏蔽體層內或將其包圍。

該絕緣體與屏蔽體間之交聯鍵的形成使後續兩層(絕緣層與半導體屏蔽體)之分離(諸如發生在製造接續器或終端接線時)變得很困難且耗時。甚至當半導體層最後剝離時，此種強鍵亦使該半導體層易於在該絕緣體留下破殘留物。因此，可自一絕緣導體之該絕緣體輕易並乾淨地剝除

的可剝除型半導體屏蔽體在本項技藝中為所欲。

USP 4,286,023教示腈橡膠(諸如丁二烯-丙烯腈橡膠(NBR))為一在某些市售可剝除型絕緣屏蔽體中可作為剝除控制劑的主要組份。然而，該NBR可以是爭議的來源，諸如黏聚在該半導體屏蔽體製造裝置內之橡膠處理系統內、來自供應商的產物品質變化、及一旦熱老化時產生的性質惡化。

美國已公開專利申請案2002/032258教示將矽橡膠及聚丙烯與乙烯-丙烯酸烷酯共聚物併入該聚烯烴基板內以獲得可剝除力之控制。

USP 6,514,608教示用於將纜線加上護套的半導體護套材料，該半導體護套材料包含：(A)微量相材料，其包含一半結晶狀聚合物、及一已分散在該微量相材料內之導電填料，其含量足以等於或大於在該微量相材料內產生連續導電網狀結構的所需數量；及(B)大量相材料，該大量相材料含一當與該微量相材料時並不會進行可促進混溶之靜電交互作用的聚合物。該微量相材料係分散在該大量相材料內。合適的微量相材料包括任何半結晶狀聚合物，諸如高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚(苯乙烯)(PS)、聚碳酸酯、聚(對苯二甲酸乙二酯)、尼龍(nylon)66、尼龍6、及這些聚合物中之2或多種的混合物。用於該大量相材料之合適材料包括，例如乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、聚對苯二甲酸丁二酯、PS、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚乙烯、聚丙烯、聚異丁烯、聚(氯乙烯)、聚(雙氯亞乙烯)、聚(四氯乙烯)、

聚(乙酸乙烯酯)、聚(丙烯酸甲酯)、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚(對苯二甲酸乙二酯)、聚(8-胺基辛酸)、聚(六亞甲基乙二酸二醯胺)、及這些聚合物中之2或多種的混合物。

【發明內容】

發明概要

氯化聚乙烯(CPE)為用於導線及纜線之可剝除型半導體屏蔽體、纜線附件及接頭與終端裝置應用中的有效剝除控制添加物。可藉混合規則並自內聚能密度之基團貢獻法(group contribution method)估計極性共單體(諸如氯乙烯或丙烯腈)對乙烯共聚物之溶度參數的影響(Van Krevelen, "Properties of Polymers")。根據該估算法，具有20至100莫耳%之氯含量的CPE可得到與含10至40莫耳%丙烯腈之丙烯腈共聚物類似的溶度參數範圍。因此，丙烯腈共聚物之極性與CPE之極性類似。氯化聚乙烯在製造操作法中亦容易以添加物形式經處理，因為其可呈粉狀顆粒之形狀被製成。其可經習知有機過氧固化系統以及水份可固化系統調配。

在一實施例中，本發明為一用以製造適用於電力傳送及分配纜線上的擠製塗覆物以及適用於纜線附件、接頭及終端裝置之模製塗覆物的可剝除型半導體屏蔽體之組成物。以該組成物之重量計，該半導體屏蔽體組成物包含以下以重量%(wt%)表示的組份：

(A)20至80%之烯烴及 α, β -不飽和羰基共單體的異種共聚物、

(B)1至90%氯化聚烯烴、

(C)20至45%碳黑、

(D)0.1至5%抗氧化劑、

(E)0.01至5%酸清除穩定劑；

(F)可視需要選用的自由基起始劑，例如有機過氧化物、

(G)可視需要選用的矽烷官能基，例如乙烯基烷氧矽烷或乙烯/乙烯基烷氧矽烷共聚物、

(H)可視需要選用的含硫固化劑，例如2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑之酯的摻合物、及

(I)可視需要選用的輻射固化催化劑。

在一實施例中，本發明係利用將(1)高氯化聚烯烴(例如高氯化聚乙烯(CPE)、及(2)乙烯-乙酸乙烯酯共聚物併入一可剝除型半導體屏蔽體內的方法，其可促進與非極性聚烯烴基板之熱力學不可混溶性。聚合物不可混溶性、及該絕緣屏蔽體與聚烯烴絕緣基板間之減少的介面交聯作用為降低電纜線系統內之兩層間之黏著力的主要因素。

在一實施例中，該可剝除型半導體屏蔽體組成物係經由一自由基起始劑(例如有機過氧化物)之作用且通常經熱促效而交聯。在一實施例中，該可剝除型半導體屏蔽體組成物係經由矽烷官能基(例如乙烯基烷氧矽烷或乙烯/乙烯基烷氧矽烷共聚物)之作用且通常經水份促效而交聯。在一實施例中，該可剝除型半導體屏蔽體組成物係經由含硫固化劑(例如2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑之酯的摻合物)之作用且通常經熱促效而交聯(硫化)。在一實施例中，該可剝除半導

體屏蔽體組成物係經由輻射(例如UV、IR、伽瑪(gamma)等)之作用且通常經輻射固化催化劑(例如二丁基錫二月桂酸酯)促效而交談。

於23℃下，本發明該等可剝除半導體屏蔽體組成物具有大於(>)3磅(1.4公斤)/每半英寸(1.3厘米)的剝除力、及小於(<)24磅(10.9公斤)/每半英寸(1.3厘米)的剝除力。

在一實施例中，本發明為一含如上述之組成物之可剝除型半導體屏蔽體的導線或纜線。

【實施方式】

定義

除非另有指定、自上下文所隱含或在發明所屬領域中係已習用，則所有份數及百分率係以重量計，且所有試驗方法於本揭示文之提交日期時係屬廣為習用者。就美國專利實務而言，尤其有關於定義(其範圍與明確地提供在本揭示文內之任何定義並不一致)及本項技藝中之一般知識的揭示文之任何參考專利、專利申請案或公開案之內容的全文在此併入本案以為參考資料(或其同等美國版本亦併入本案以為參考資料)。

本揭示文內之數字範圍為近似值，且因此除非另有指定，可包括該範圍外之數值。數字範圍包括得自以一單位之增量的較低及較高值且包括該較低值及較高值，其限制條件為在任一較低值與任一較高值之間有至少兩單位之分隔。作為一實例，若一組成、物理或其它性質(諸如分子量等)為自100至1,000，則清楚地列舉所有個別數值(諸如100、

101、102等)、及亞範圍(諸如100至144、155至170、197至200等)。就含小於1之數值或含大於1之分數(例如1.1、1.5等)的範圍而言,若合適,一單位被視為0.0001、0.001、0.01或0.1。就含小於10之個位數(例如1至5)的範圍而言,一單位典型上被視為0.1。這些僅為明確意指的實例,且在所列舉之最低值與最高值間之所有可能的數值組合被認為欲清楚地揭示在本揭示文內。除了別的以外,本揭示文內提供該半導體屏蔽體組成物內之組份的相對數量之數值範圍。

“導線”及類似名詞意指單股導電金屬(例如銅或鋁)或單股光纖。

“纜線”及類似名詞意指至少一導線或光纖在一包皮層(sheath)(例如絕緣覆蓋層或保護性外護套)內。典型上,一纜線為典型上在一常用絕緣覆蓋層及/或保護性護套內之已結合在一起的2或多條導線或光纖。該包皮層內之各該導線或光纖可以是裸線、被覆線或絕緣線。組合纜線可兼含電導線及光纖。該纜線等可經設計用於低、中及高電壓應用。典型的纜線設計闡明在USP 5,246,783、6,496,629及6,714,707中。

“組成物”及類似名詞意指2或多種組份之混合物或摻合物。

“聚合物摻合物”、“摻合物”及類似名詞意指2或多種聚合物的混合物。此種混合物可或可不具混溶性。此種混合物可或可不經相分離。如自穿透式電子光譜學、光散射、x射線散射、及本項技藝中已知的任何其它方法所測定,此

種混合物可或可不含有一或多種結構域構形。

該名詞“聚合物”(及類似名詞)為藉使相同或不同類型的單體進行反應(亦即聚合反應)而製成的巨分子化合物。

“聚合物”包括均聚物及異種共聚物。

“異種共聚物”意指藉至少兩不同單體之聚合反應而製成的聚合物。本屬名包括通常用以指自兩不同單體製成的聚合物、及自超過兩不同單體製成的聚合物(例如三元共聚物、四元共聚物等)的共聚物。

“經交聯”、“經固化”及類似名詞意指在形成物件之前或後，使該聚合物接受或進行一可誘發交聯作用之處置法且其具有小於或等於90重量%之二甲苯或十氫萘可萃取物(亦即大於或等於10重量%凝膠含量)。

“可交聯”、“可固化”及類似名詞意指在形成物件之前或後，該聚合物並未固化或交聯且雖然該聚合物包含一旦接受或進行可誘發實質交聯作用的處置法(例如接觸水)之添加物(群)或官能基，但其尚未接受或進行此種處置法。

(A)含一烯烴及 α, β -不飽和羰基共單體之異種共聚物

含一烯烴及一 α, β -不飽和羰基共單體之異種共聚物的代表為含衍生自以下之單元的共聚物，該等單元為：乙烯及丙烯酸或甲基丙烯酸(EAA或EMAA)或其等之離子型聚合物(例如其等之金屬鹽)或酯(例如乙烯甲基丙烯酸酯及乙烯丙烯酸甲酯)、或丙烯酸酯(例如乙烯及丙烯酸乙酯、乙烯及丙烯酸丁酯、乙烯及丙烯酸甲酯)、乙烯及乙酸乙烯酯(EVA)及其衍生物乙烯乙醇醇(EVOH)、乙烯及一氧化碳

(ECO)、乙烯/丙烯及一氧化碳(EPCO)、乙烯/一氧化碳/丙烯酸三元共聚物(ECOAA)等。就EAA及EMAA(及其等之衍生物)而言，這些材料通常係藉乙烯與丙烯酸或甲基丙烯酸之自由基共聚合反應而製成。所形成異種共聚物之主鏈具有羧酸基團及/或該等異種共聚物之側鏈可接著經鹼中和或部份中和、或經醇酯化。典型上，這些異種共聚物之聚合物鏈含有介於10與70重量%之間、更典型上介於20與60重量%之間、且甚至更典型上介於30與45重量%之間的丙烯酸或甲基丙烯酸單體單元。如於190°C之溫度下藉ASTM D-1238 Procedure A, Conditions E and N所測定，這些異種共聚物之熔化指數典型上在0.5至1500克/10分鐘之範圍內、更典型在5至300克/10分鐘之範圍內。

乙烯及 α, β -不飽和羰基共單體之一較佳異種共聚物為乙烯乙酸乙烯酯，其係為容易在市面上獲得之已為吾人所熟知的聚合物，例如得自DuPont之ELVAX® EVA樹脂。用以實踐本發明之該等EVA樹脂的乙酸乙烯酯含量可大不同，但是典型上，該乙酸乙烯酯之最低含量為至少10重量%、更典型上至少20重量%且甚至更典型上至少25重量%。用以實踐本發明之該等EVA樹脂的乙酸乙烯酯最大含量亦可大不同，但是典型上不大於70重量%、更典型上不大於50重量%且甚至更典型上不大於45重量%。

含一烯烴及一 α, β -不飽和羰基共單體之該異種共聚物典型上佔該半導體屏蔽體組成物之至少20重量%、更典型上至少30重量%且甚至更典型上至少40重量%。該含乙烯

及 α, β -不飽和羰基共單體之異種共聚物典型上佔該半導體屏蔽體組成物之不超過80重量%、更典型上不超過70重量%且甚至更典型上不超過60重量%。

(B) 氯化聚烯烴

本發明該等半導體屏蔽體組成物之氯化烯烴聚合物含量為以下中之至少一種：(1)自具有 I_{10} 熔化指數值為自0.05至110克/10分鐘之聚乙烯製成之氯化聚乙烯均聚物、及(2)自具有 I_{10} 熔化指數值為自0.05至110克/10分鐘之含有(a)乙烯、及(b)至高10莫耳%可共聚合單體之共聚合單元的聚烯烴製成之氯化共聚物。該氯化烯烴聚合物可選擇性含有氯磺基團。亦即該聚合物鏈可具有氯側基團及氯磺基團。此等聚合物被稱為氯磺化烯烴聚合物。

代表性氯化及氯磺化烯烴聚合物包括(1)乙烯之氯化與氯磺化均聚物及(2)乙烯與至少一選自由 C_3 - C_{10} α 單-烯烴、 C_3 - C_{20} 單羧酸之 C_1 - C_{12} 烷酯、不飽和 C_3 - C_{20} 單-或二羧酸、不飽和 C_4 - C_8 二羧酸之酸酐、及飽和 C_2 - C_{18} 羧酸之乙烯酯所組成之群組的烯系不飽和單體之氯化及氯磺化共聚物。亦包括氯化及氯磺化接枝共聚物。合適的聚合物之具體實例包括氯化聚乙烯；氯磺化聚乙烯；氯化乙烯乙酸乙烯酯共聚物；氯磺化乙烯乙酸乙烯酯共聚物；氯化乙烯丙烯酸共聚物；氯磺化乙烯丙烯酸共聚物；氯化乙烯甲基丙烯酸共聚物；氯磺化乙烯甲基丙烯酸共聚物；氯化乙烯丙烯酸甲酯共聚物；氯化乙烯甲基丙烯酸甲酯共聚物；氯化乙烯甲基丙烯酸正-丁酯共聚物；氯化乙烯甲基丙烯酸環氧

丙酯共聚物；乙烯及順丁烯二酸酐之氯化接枝共聚物；乙烯與丙烯、丁烯、3-甲基-1-戊烯或辛烯之氯化共聚物、及乙烯與丙烯、丁烯、3-甲基-1-戊烯或辛烯之氯磺化共聚物。該等共聚物可以是二-或共聚物、三元共聚物或更高階共聚物。較佳氯化烯烴聚合物為氯化聚乙烯、及乙烯乙酸乙烯酯之氯化共聚物。

本發明該等氯化烯烴聚合物可自具最大分子量之聚烯烴基礎樹脂製成。典型上該等聚烯烴基礎樹脂之特徵為具有自0.05至110克/10分鐘之 I_{10} 熔化指數值。在0.05至110克/10分鐘之廣範圍內的 I_{10} 熔化指數通常相當於2,000-1,000,000道爾頓(Dalton)之重量平均分子量。難以製造具有低於0.05之 I_{10} 熔化指數的烯烴聚合物。

可用以實踐本發明之該等氯化及氯磺化烯烴聚合物典型上含有20-80莫耳%、更典型上25-70莫耳%且甚至更典型上30-60莫耳%氯。該等非氯化聚烯烴基礎樹脂之熔化指數為自0.05至110克/分鐘。若該氯化烯烴聚合物經氯磺化，則其通常可具有至高6重量%、更典型上1-3重量%之硫含量。

適用於本發明之半導體屏蔽體組成物的該等氯化烯烴聚合物及氯磺化烯烴聚合物可自分支鏈或非分支鏈之聚烯烴樹脂製成。可藉自由基製法、齊格勒-納他(Ziegler-Natta)催化法、茂金屬催化法或使用如，例如USP 5,272,236及5,278,272中所揭示的束制形貌催化劑系統製成該等聚烯烴基礎樹脂。可在懸浮液、溶液、固態或流化床內進行該等基礎樹脂之氯化作用或氯磺化作用。自由基懸浮液氯化法

描述並教示在USP 3,454,544、4,767,823中且於其中列舉各參考資料。此等方法涉及微細緻乙烯聚合物之水性懸浮液的製造，且其接著經氯化。自由基溶液氯化法的一實例係揭示在USP 4,591,621中。例如USP 4,767,823中所教示，亦可在該熔體內或在流化床內氯化該等聚合物。通常在溶液中進行氯磺化，但是亦已知懸浮液及非溶劑製法。氯磺化烯烴聚合物之製法描述在USP 2,586,363；3,296,222；3,299,014及5,242,987中。

就本發明而言，聚(氯乙烯)(亦即自氯乙烯之聚合反應所製成的聚合物)並非氯化聚烯烴。

該氯化聚烯烴典型上佔該半導體屏蔽體組成物之至少1重量%、更典型上至少5重量%且甚至更典型上至少10重量%。該乙烯及 α, β -不飽和羰基共單體之異種共聚物典型上佔該半導體屏蔽體組成物之不超過90重量%、更典型上不超過80重量%且甚至至更典型上不超過70重量%。

(C)碳黑

實際上，可使用任何碳黑以實踐本發明。碳黑之代表性實例包括ASTM級N50、N60、N110、N121、N220、N231、N234、N242、N293、N299、S315、N326、N330、M332、N339、N343、N347、N351、N358、N375、N539、N550、N582、N630、N642、N650、N683、N754、N762、N765、N774、N787、N907、N908、N990及N991。碳黑亦包括爐黑、乙炔黑、熱裂碳黑、羔黑(lamb black)及科琴(Ketjen)黑。這些碳黑具有範圍自10至200克/公斤之碘吸收量及範圍

自 30 至 400 厘米³/100 克之 DBP 數值與範圍自 10 至 1,000 厘米³/100 克之氮表面積。一般而言，係使用較小粒度之碳黑，其程度符合成本考慮。在一實施例中，該碳黑為可在導線及纜線護套內獲得良好耐候性能之 N110 型碳黑。在一實施例中，該黑為導電性爐黑。在一實施例中，該導電性碳可選自碳纖維、碳奈米管、芙(fullerene)、石墨及多孔石墨小片。

該碳黑典型上佔該半導體屏蔽體組成物之至少 10 重量%、典型上至少 20 重量%且甚至更典型上至少 30 重量%。該黑典型上佔該半導體屏蔽體組成物之不超過 45 重量%、更典型上不超過 40 重量%。

抗氧化劑

可使用能使在(A)之異種共聚物與(B)之氯化聚烯烴之加工期間所發生的氧化反應減少最小之任何化合物作為本發明該等組成物的抗氧化劑。抗氧化劑之實例包括，但不限於：受遮蔽酚，諸如四[亞甲基(3,5-二-第三-丁基-4-羥基氫桂皮酸酯)]甲烷；雙[(β -(3,5-二第三-丁基-4-羥苄基)-甲基-羧乙基)]硫化物、4,4'-硫雙(2-甲基-6-第三-丁基酚)、4,4'-硫雙(2-第三-丁基-5-甲基酚)、2,2'-硫雙(4-甲基-6-第三-丁基酚)、及硫二伸乙基雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基)氫桂皮酸酯；亞磷酸酯及亞膦酸酯，諸如三(2,4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸酯及二-第三-丁基苯基-亞膦酸酯；硫化合物，諸如二月桂基硫二丙酸酯、二肉豆蔻基硫二丙酸酯、及二硬脂基硫二丙酸酯；各種矽氧烷；聚合 2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹

啉、 n,n' -雙(1,4-二甲基-戊基-對-苯二胺)、烷化二苯基胺、4,4'-雙(α,α -二甲基-苄基)二苯基胺、二苯基-對-苯二胺、混合型二-芳基-對-苯二胺、及其它受遮蔽胺抗降解劑或穩定劑。

該抗氧化劑典型上佔該半導體屏蔽體組成物之至少0.1重量%、更典型上至少0.5重量%。該抗氧化劑典型上佔該半導體屏蔽體組成物之不超過4重量%，且甚至更典型上不超過3重量%。

酸清除劑穩定劑

添加酸清除劑以中和可在加工或固化階段期間自該氯化聚乙烯所釋放的鹽酸(HCl)。此外，其等可提供一用於高溫最後用途應用之穩定性測定方法。典型的酸清除劑包括氧化鎂、硬脂酸鎂、氫氧化鎂及環氧化大豆油。該酸清除劑係以已知方法及已知數量(例如以該組成物之重量計，0.01至5重量%)使用。

視需要選用的交聯組份

在一實施例中，本發明該等半導體屏蔽體組成物係經完全或部份交聯。在其中該半導體屏蔽體組成物欲經交聯之彼等實施例中，其典型上含有至少一可促進該組成物之交聯之交聯劑及/或促效劑。這些可視需要選用的組份包括，但不限於：(1)自由基起始劑，例如有機過氧化物或偶氮化合物、(2)矽烷官能基，例如乙烯基烷氧矽烷或矽烷官能性聚烯烴，且乙烯基烷氧矽烷典型上係經水份活化、(3)可促進硫化之含硫固化劑、及(4)可促進該組成物與電磁輻

射(例如紅外線(IR)、紫外線(UV)、可見光、伽瑪射線等)之交聯的輻射固化劑。這些可視需要選用的交聯劑及促效劑係以已知方式及已知數量使用。

自由基起始劑

作為交聯劑之合適自由基起始劑為二烷基過氧化物及二過氧縮酮起始劑。這些化合物描述在the *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edition, Vol. 17, pp 27-90 (1982)中。亦可一起使用2或多種自由基起始劑之混合物作為該自由基起始劑。此外，自由基可自剪切能、熱或輻射形成。

在該等二烷基過氧化物之群組中，合適自由基起始劑的非限制性實例為：過氧化雙異丙苯、二-第三-丁基過氧化物、過氧化第三-丁基雙異丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(第三-丁基過氧基)-己烷、2,5-二甲基-2,5-二(第三-戊基過氧基)-己烷、2,5-二甲基-2,5-二(第三-丁基過氧基)己炔-3、2,5-二甲基-2,5-二(第三-戊基過氧基)己炔-3, ∇, ∇ -二[(第三-丁基過氧基)-異丙基]-苯、二-第三-戊基過氧化物、1,3,5-三-[(第三-丁基過氧基)-異丙基]苯、1,3-二甲基-3-(第三-丁基過氧基)丁醇、1,3-二甲基-3-(第三-戊基過氧基)丁醇及這些起始劑中之2或多種的混合物。

在該等二過氧縮酮之群組中，合適的自由基起始劑之非限制性實例包括：1,1-二(第三-丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-二(第三-丁基過氧基)環己烷、4,4-二(第三-戊基過氧基)戊酸正-丁酯、3,3-二(第三-丁基過氧基)丁酸乙酯、2,2-二(第三-戊基過氧基)丙烷、3,6,6,9,9-五甲基-3-乙

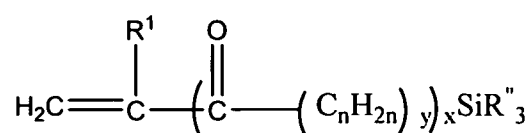
氧基羰基甲基-1,2,4,5-四氧雜環壬烷、4,4-雙(第三-丁基過氧基)-戊酸正-丁酯、3,3-二(第三-戊基過氧基)-丁酸乙酯及這些起始劑中之2或多種的混合物。

該組成物內之自由基起始劑的存在量可不同且其最低量足以得到所欲交聯範圍。以該可交聯聚合物(群)之重量計，該自由基起始劑之最低量為至少約0.02重量%或至少約0.05重量%或至少約0.1重量%。該組成物內之自由基起始劑的最大量可不同，且其典型上係藉，諸如成本、效率及所欲交聯度而決定。以該可交聯聚合物(群)之重量計，該最大量可小於約20重量%或小於約15重量%或小於約10重量%。

矽烷官能基

該矽烷官能基可包括在半導體屏蔽體組成物內以作為該組成物之其它組份中之一或多種的接枝物(例如接枝至該(A)異種共聚物)、或作為一單獨的組份，例如經該矽烷官能基接枝之單獨聚烯烴聚合物(例如聚乙烯)或其中該矽烷官能基係直接經共聚合以形成該聚合物主鏈的單獨聚烯烴聚合物(例如得自The Dow Chemical Company之SILINK[®]乙烯-矽烷共聚物)。

能有效地與烯烴(例如乙烯)共聚合、或接枝並交聯一烯烴聚合物之任何矽烷可作為實踐本發明之該矽烷官能基，且其等之代表係藉下式而描述：



其中 R^1 為氫原子或甲基； x 及 y 為0或1，其限制條件為當 x 為1時， y 為1； n 為包括且1至12的整數、較佳為1至4，而 R'' 各獨立為可水解有機基團，諸如具有自1至12個碳原子的烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、丁氧基)、芳氧基(例如苯氧基)、芳烷氧基(例如苄氧基)、具有自1至12個碳原子的脂肪族酯氧基(例如甲酯氧基、乙酯氧基、丙酯氧基)、胺基或經取代胺基(烷胺基、芳胺基)或具有包括1至6個碳原子的低碳烷基，其限制條件為這3個 R'' 基中之不超過一個為烷基。此等矽烷可在反應器(例如高壓方法)內與乙烯共聚合。在成形或模製操作前或期間，藉使用合適數量之有機過氧化物，此等矽烷亦可接枝至合適乙烯聚合物。該調配物亦可包含另外成份，諸如熱及光穩定劑、色料等。在任何情況下，典型上係在該成形或模製步驟後，藉該經接枝或經共聚合之矽烷基團與自大氣或自水浴或“蒸汽浴(sauna)”滲入該塊狀聚合物內之水間所進行之水份誘發反應而進行該交聯反應。於其中產生該等交聯物之該方法的相通稱為“固化相”且該方法本身通稱為“固化”。

合適的矽烷包括含一烯系不飽和烴基，諸如乙烯基、烯丙基、異丙烯基、丁烯基、環己烯基或 γ -(甲基)丙烯氧烯丙基；及可水解基團，諸如烴氧基、氫羧氧基或烴胺基之不飽和矽烷。可水解基團之實例包括甲氧基、乙氧基、甲酯氧基、乙酯氧基、丙酯氧基、及烷基或芳胺基。較佳矽烷為可接枝至該聚合物上或在反應器內可以與其它單體(諸如乙烯及丙烯酸酯)共聚合之不飽和烷氧矽烷。這些矽烷

及其等之製法在頒予Meverden等人之USP 5,266,627中有更詳細地描述。乙烯基三甲氧矽烷(VTMS)、乙烯基三乙氧矽烷、乙烯基三乙醯氧矽烷、 γ -(甲基)丙烯氧丙基三甲氧矽烷及這些矽烷之混合物為適用於本發明之較佳矽烷交聯物。若存在填料，則該交聯物較佳包括乙烯基三烷氧矽烷。

根據該聚合物之性質、該矽烷、該等加工或反應器條件、該接枝或共聚合效率、該最後應用、及類似因素，用以實踐本發明之該矽烷交聯物的使用量可大不同，但是典型上使用至少0.1重量%、較佳至少0.5重量%。方便性及經濟性的考慮為用以實踐本發明之矽烷交聯劑之最大使用量的主要限制中的兩項，且典型上該矽烷交聯物之最大數量不超過5重量%、較佳不超過3重量%。

含硫固化劑

在一實施例中，本發明該等半導體屏蔽體組成物係經硫化，亦即經硫橋基交聯。合適的硫硫化劑實例包括硫施體硫化劑。該硫硫化劑較佳為2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑。如熟悉本項技藝者所知，以該氯化聚合物之重量計，該硫固化施體系統(諸如該2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑硫化劑)之使用量範圍為自約0.1至10重量%、典型上自1至7重量%且更典型上自2至5重量%。該典型固化系統亦包括加速劑，例如TBAB(溴化第三丁基銨)；或其它合適加速劑；及無機鹼，諸如高表面積MgO。

輻射固化劑

可使用一旦，例如得自無線電波或較低波長，例如經

微波、紅外線、可見光、UV、X射線至伽瑪射線及更高波長的電磁能進行吸收時可產生自由基之任何化合物以實踐本發明。這些催化劑通常包括有機鹼、羧酸、及有機金屬化合物，其包括但不限於：有機鈦酸鹽、及鉛、鈷、鐵、鎳、鋅及錫之錯合物或羧酸鹽、二月桂酸二丁基錫、順丁烯二酸二辛基錫、二乙酸二丁基錫、環烷酸鈷等。更有效為羧酸錫，尤其二月桂酸二丁基錫及順丁烯二酸二辛基錫。該催化劑(或催化劑之混合物)係以已知數量(例如每百份樹脂之介於0.015與0.035份之間)及已知方法使用。

填料及其它添加物

該等半導體屏蔽體組成物可經填充或未經填充。若經填充。則該填料之存在量應該較佳不超過會導致該組成物之電及/或機械性質之大降解的數量。典型上，以該聚合物之重量計，該填料之存在量介於2與80重量%(wt%)之間、較佳介於5與70重量%之間。代表性填料包括高嶺土、氫氧化鎂、矽石、碳酸鈣。該填料可或可不具有阻燃性質。在其中存在填料之本發明之一較佳實施例中，該填料係經一可防止或阻滯該填料可能會干擾該組成物的功用及/或該組成物的固化之任何傾向的材料塗覆。硬脂酸為此種填料塗覆物的實例。

本發明該等組成物可含有其它添加物，諸如UV穩定劑、黏著添加物、光穩定劑(諸如受遮蔽胺)、塑化劑(諸如酞酸二辛酯或環氧化大豆油)、熱穩定劑、脫模劑、賦黏劑(諸如煙賦黏劑)、蠟(諸如聚乙烯蠟)、加工佐劑(諸如油、有

機酸(諸如硬脂酸)、有機酸之金屬鹽)、著色劑或色料，這些添加物之含量並不會干擾本發明該等組成物之所欲物理或機械性質。這些添加物係以已知數量及已知方式使用。

配混/製造

可藉熟悉本項技藝者已知的標準方法進行本發明該等半導體屏蔽體組成物之配混。配混設備之實例為密閉批式混合機，諸如班伯利(Banbury)或波林(Bolling)密閉混合機。或者，可使用連續單或雙螺桿混合機，諸如法勞(Farrel)連續混合機、維爾納及普雷德爾(Werner and Pfleiderer)雙螺桿混合機或巴士(Buss)捏揉連續擠製機。所使用混合機之類型、及該混合機之操作條件可影響該組成物之性質，諸如黏度、體積電阻率、及擠出表面平滑性。

就包括固化劑之一步驟方法而言，本發明該等組成物之配混溫度典型上為自該異種共聚物之熔點(例如100°C)至140°C、更典型上自105至120°C。可以以任何順序或同時添加該最終組成物之各該組份並互相配混，但是典型上係首先使該異種共聚物與氯化聚烯烴配混，然後與該組成物之任何其餘組份一起摻合並使任何添加物互相配混。在雙步驟配混方法中，可以在不使用固化劑下，自100至250°C之溫度下配混該中間產物調配物，繼而進行過氧化物浸泡或摻合方法。

在某些實施例中，該等添加物係呈預混母體混合物形式添加。通常藉使該等添加物各別或一起分散在該組成物

之一惰性塑膠樹脂或主要組份(例如該異種共聚物及/或氯化聚烯烴)內而形成此等母體混合物。最好藉熔態配混法而形成母體混合物。

製造之物件

在一實施例中，本發明該聚合物組成物係呈半導體屏蔽體之形式以已知數量並藉已知方法(例如使用USP 5,246,783及4,144,202中所描述的設備及方法)施加至纜線。典型上，該聚合物組成物係在配備纜線被覆模具之反應器-擠製機內製成且該組成物之各該組份經調配後，隨著該纜線經由該模具拉製，使該組成物在該纜線上經擠壓。然後典型上使該包皮層接受固化期(其係於自環境溫度高至(但低於)該組成物之熔點的溫度下進行)，直到該物件已達所欲之交聯度為止。可在該反應器-擠製機內開始進行固化。

可自本發明該等聚合物組成物製成(尤其在高壓及/或高濕度條件下)之其它製造物件包括用於纜線附件及接頭與終端裝置之模製塗覆物。可使用已知設備及技術製造這些物件。

可經由以下實例而更詳細描述本發明。除非另有指定，所有份數及百分率係以重量比表示。

具體實施例

用於實例1-6及比較例之調配物的該等聚合物敘述在表1內。這些調配物之添加物敘述在表2內。

表 1

聚合物性質

材料	名稱	供應商	% 共單體	MI	密度 g/cc	主要性質
EVA	ELVAX®	DuPont	33 wt %	30	0.957	
CPE 1		Dow	36% CI			熔合熱： 0.17cal/g
CPE 2		Dow	40% CI			熔合熱： 0.27cal/g
CPE 3		Dow	49 % CI			熔合熱： 0.3cal/g
丙烯腈橡膠	NIPOL®	ZEON	33 wt % 丙烯腈	穆尼黏度 50	0.98	
HFDB-4202	水樹阻滯性 可交聯聚乙 烯絕緣體	Dow		2	0.92	

藉差示掃描式量熱法而表示的熔合熱為殘留在該CPE
產物內之剩餘結晶性的測定方法。

表 2

添加物描述

材料	名稱	供應商	% 共單體	密度, g/cc	主要性質
碳黑	CSX	CABOT	導電性爐黑		酞酸二丁酯 之吸附值： 98厘米 ³ /100 克，碘值： 43毫克/克
硬脂酸鎂	加工佐劑			比重=1	
抗氧化劑	Naugard 抗氧化劑	CHEMTURA	4,4'-雙(二 甲基苄基) 二苄基胺	於50°C下， 比重=1.14	
加工佐劑	Kemamide 雙醯胺	Crompton	脂肪酸 雙醯胺	密度， 0.89g/cc	
有機過氧化物	α, α' -雙(第三- 丁基過氧基)- 二-異丙基苯 混合物	Geo Specialty Chemical		比重=1.01	

實質上根據USP 4,767, 823中所述的程序，自具有0.6分克/分鐘之熔化指數(於190°C下之 I_{10})的聚乙烯以水性漿體方法製成該等氯化彈性體，且參考資料列舉在該專利案中。藉於140°C下在布拉斑德(Brabender)混合機內以每分鐘30次轉數(rpm)進行熔混，費時10分鐘而製成該等中間產物屏蔽體調配物。該等中間產物調配物製成後，於110°C下以30rpm添加該有機過氧化物至該等中間產物調配物，費時5分鐘，然後冷卻至室溫。將該產物切成小部件以製造飾板。

自表3內所敘述之絕緣屏蔽體調配物、以及藉壓縮成形法而得到之HFDB-4202絕緣體小片的絕緣層調配物製成單飾板。用於該屏蔽體飾板之壓縮成形的溫度為100°C。使用約65克屏蔽體調配物以製備30密耳(mil)飾板。用於該等絕緣體小片之壓縮成形的溫度為130°C。使用約135克絕緣體調配物以製備125密耳飾板。將該已稱重材料夾在兩MYLAR[®]塑膠薄片之間且藉鋁箔薄片而使其與壓機平台分隔。以下的典型壓力及時間週期係用於該壓縮成形法：
(1)2000psi(每平方英寸之磅數)，費時5分鐘；(2)50,000psi，費時3分鐘；然後(3)50,000磅之驟冷壓力，費時10分鐘。

藉在壓力下固化兩個單飾板(一屏蔽體飾板及一絕緣體飾板)而製成一黏著飾板夾心結構。自該等單飾板移除MYLAR[®]薄片且修剪任何過剩的部份。將該125密耳已修剪絕緣飾板放在75密耳模具內。使該絕緣體飾板之頂緣上之至少2英寸經MYLAR[®]薄片之帶狀物覆蓋以防止在一可形成“拉環(pull-tab)”之區域內與該屏蔽體飾板黏著。然後將

該30密耳屏蔽體飾板放在該絕緣體飾板之頂上。藉MYLAR[®]薄片而使該夾心結構與該壓機平台分隔，並將其放在該壓機內。然後關閉該壓機且於130°C下維持1000psi之壓力，費時4分鐘。接著於190°C下將蒸汽導入該壓機內(約180psig)。然後進行20,000psi之固化週期，費時25分鐘(其包括自130°C至190°C之加熱時間)，繼而進行20,000psi之驟冷週期。費時15分鐘。

自壓機移除該夾心結構，移除MYLAR[®]薄片，修剪過剩部份，並將該夾心結構切成5份試樣(各寬1.5英寸，長約6英寸)。在進行任何進一步測試前，於23°C及50%相對濕度下，將這些試樣放在氣候受控室內，費時一夜。

將二分之一英寸的帶狀物標記在各試樣的中央。使用剃刀沿著各線切割以將該黑色材料一直切至該絕緣體飾板。經由使用旋轉輪及INSTRON[®]或類似拉伸裝置而進行剝除試驗。將各試樣安放在該輪上且該中央帶狀物係安放在該拉伸機械之鉗口處，其方式可以使該拉伸機械自該夾心結構飾板拉該中央帶狀物，且該輪可旋轉以維持該飾板之表面與抗伸力的方向呈垂直構形。在該試驗進行期間，該拉伸機械之鉗口係以每分鐘20英寸之線性速度移動，且當殘留約二分之一英寸之未剝除材料時停止。自該試驗報告最大負荷及最小負荷，且不需考慮已剝除的第一及最後英寸。飾板剝除力等於該最大負荷。

表3

飾板調配物

	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5	實例6	比較例
EVA聚合物	50.2	41.2	50.2	41.2	50.2	41.2	51.2
碳黑	36	36	36	36	36	36	36
CPE1 (36wt% CI)	10	20	0	0	0	0	0
CPE2 (43wt% CI)	0	0	10	20	0	0	0
CPE3 (49wt% CI)	0	0	0	0	10	20	0
加工佐劑	2	2	2	2	2	2	2
抗氧化劑	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
丙烯腈橡膠	0	0	0	0	0	0	10
硬脂酸鎂	1	1	1	1	1	1	1
總中間產物	100	100	100	100	100	100	100
中間產物	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3
有機過氧化物	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
使用絕緣體 化合物之剝 除試驗 (HFDB-4202) , 1b-0.5英寸	13.6	10.4	14.7	9.9	11.7	10.2	13.0

由於該半導體調配物中之CPE含量增加，所以能有效降低剝除力。The Association of Edison Illuminating Companies詳細地說明就經屏蔽電力纜線而言，於室溫下，該等絕緣體屏蔽體之剝除拉力應該大於6磅且小於24磅。

雖然已經由該等較佳實施例之上述說明而詳細描述本發明，本詳述僅用於闡明之主要目的。只要不違背如以下申請專利範圍內所描述的本發明精神及範圍，熟悉本項技藝者可進行許多變異及修飾。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種導線或纜線，其包含與一半導體絕緣屏蔽層接觸之一絕緣層，該半導體屏蔽層包含一組成物，以該組成物之重量計，其包含以重量%(wt%)表示的以下組份：

(A)20至80%之烯烴及 α, β -不飽和羰基共單體的異種共聚物，其中該異種共聚物包含衍生自乙烯及10-50wt%乙酸乙烯酯之單元、

(B)1至90%氯化聚烯烴，其中該氯化聚烯烴係一氯化聚乙烯均聚物、

(C)20至45%碳黑、

(D)0.1至5%抗氧化劑、

(E)0.01至5%酸清除劑穩定劑；

(F)可視需要選用的自由基起始劑、

(G)可視需要選用的矽烷官能基、

(H)可視需要選用的含硫固化劑、及

(I)可視需要選用的輻射固化催化劑

於23°C下該導線或纜線在該絕緣層與該半導體絕緣屏蔽層之間具有大於(>)3磅(1.4公斤)/二分之一英寸(1.3厘米)之剝除力，且於23°C下該剝除力小於(<)24磅(10.9公斤)/二分之一英寸(1.3厘米)。

2. 如申請專利範圍第1項之導線或纜線，其中該氯化聚烯烴係一氯化聚乙烯均聚物，其具有0.6分克/分鐘之熔化指數(於190°C下之 I_{10})且含介於20與80重量%間之氯，並具有重量平均分子量為2,000至1,000,000道爾頓之非氯

- 化聚乙烯基底。
3. 如申請專利範圍第2項之導線或纜線，其中該碳黑為導電性爐黑。
 4. 如申請專利範圍第3項之導線或纜線，其中係存在該自由基起始劑且其係為有機過氧化物。
 5. 如申請專利範圍第3項之導線或纜線，其中係存在該矽烷官能基且其係與一烯烴共聚合或接枝至一烯烴聚合物。
 6. 如申請專利範圍第3項之導線或纜線，其中係存在該含硫固化劑且其係為2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑之酯類的摻合物。
 7. 如申請專利範圍第3項之導線或纜線，其進一步包含一輻射固化劑。