



(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 I485719 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：098117458

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 26 日

(51)Int. Cl.：

*H01B13/22 (2006.01)**H01B7/28 (2006.01)**H01B3/44 (2006.01)**C08L23/08 (2006.01)**C08F290/06 (2006.01)**C08K5/00 (2006.01)*

(30)優先權：2008/06/05 美國

61/059,018

(71)申請人：聯合碳業化學及塑膠科技股份有限公司 (美國) UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY LLC (US)

美國

(72)發明人：卡洛尼亞 保羅 J CARONIA, PAUL J. (US)；伊頓 羅伯特 F EATON, ROBERT F. (US)；柯根 傑佛瑞 M COGEN, JEFFREY M. (US)；葛洛斯 勞倫斯 H GROSS, LAURENCE H. (US)；柏森 提摩西 J PERSON, TIMOTHY J. (US)；曼多遜 奧腓烈德 MENDELSON, ALFRED (US)；華瑟曼 史考特 H WASSERMAN, SCOTT H. (US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

US 4877840

US 2003/0045617A1

審查人員：呂燦

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

用於製備抗水樹之抗樹交聯聚乙烯 (TRXLPE) 型纜線鞘的方法

METHOD FOR PRODUCING WATER TREE-RESISTANT, TRXLPE-TYPE CABLE SHEATH

(57)摘要

抗樹交聯聚乙烯型纜線鞘係藉著以下方法製備，其中固態聚合物藉由配料或直接射出方式與液體抗水樹劑混合。於配料方法中，固態聚合物(例如高壓 LDPE)被噴散或者與液體藥劑(例如 PEG)相接觸，讓藥劑被吸收進入聚合物中，且含有吸收藥劑的聚合物然後加入饋出裝置內以饋出於含鞘或不含鞘的導線或光纖上方。於直接射出方法中，固態聚合物首先加入饋出裝置中，而且在經由裝置之混合元件的作用將液體藥劑與聚合物兩者彼此摻合之前，液體藥劑被噴散或與聚合物相接觸。

TRXLPE-type cable sheaths are prepared by a method in which a solid polymer is mixed with a liquid water tree-resistant agent either by dosing or direct injection. In the dosing method, the solid polymer, e.g., high pressure LDPE, is sprayed or otherwise contacted with the liquid agent, e.g., PEG, the agent is allowed to absorb into the polymer, and the polymer with absorbed agent is then fed to an extrusion apparatus for extrusion over a sheathed or unsheathed wire or optic fiber. In the direct injection method, the solid polymer is first fed to an extrusion apparatus, and the liquid agent is sprayed or otherwise contacted with the polymer before the two are blended with one another through the action of the mixing elements of the apparatus.

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：98117458

H01B 1/22 (2006.01)

※申請日：98.5.26

※IPC 分類：H01B 7/52 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01B 3/44 (2006.01)

C08L 23/28 (2006.01)

用於製備抗水樹之抗樹交聯聚乙烯(TRXLPE)型纜線鞘的方法

METHOD FOR PRODUCING WATER TREE-RESISTANT, TRXLPE-TYPE CABLE SHEATH

C08F 29/06 (2006.01)

C08K 7/00 (2006.01)

二、中文發明摘要：

抗樹交聯聚乙烯型纜線鞘係藉著以下方法製備，其中固態聚合物藉由配料或直接射出方式與液體抗水樹劑混合。於配料方法中，固態聚合物(例如高壓 LDPE)被噴散或者與液體藥劑(例如PEG)相接觸，讓藥劑被吸收進入聚合物中，且含有吸收藥劑的聚合物然後加入饋出裝置內以饋出於含鞘或不含鞘的導線或光纖上方。於直接射出方法中，固態聚合物首先加入饋出裝置中，而且在經由裝置之混合元件的作用將液體藥劑與聚合物兩者彼此摻合之前，液體藥劑被噴散或與聚合物相接觸。

三、英文發明摘要：

TRXLPE-type cable sheaths are prepared by a method in which a solid polymer is mixed with a liquid water tree-resistant agent either by dosing or direct injection. In the dosing method, the solid polymer, e.g., high pressure LDPE, is sprayed or otherwise contacted with the liquid agent, e.g., PEG, the agent is allowed to absorb into the polymer, and the polymer with absorbed agent is then fed to an extrusion apparatus for extrusion over a sheathed or unsheathed wire or optic fiber. In the direct injection method, the solid polymer is first fed to an extrusion apparatus, and the liquid agent is sprayed or otherwise contacted with the polymer before the two are blended with one another through the action of the mixing elements of the apparatus.

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】

相關申請案的交互參考

本申請案主張 2008 年 6 月 5 日申請之美國專利申請案序號第 61/059,018 號的優先權，其全部內容併入此處作為參考。

發明領域

本發明關於纜線鞘。於一態樣中，本發明關於抗樹纜線絕緣及保護套，於其他態樣中，本發明關於抗樹交聯的聚烯烴，特別為聚乙烯(抗樹交聯聚乙烯)纜線鞘。於另外態樣中，本發明關於一種製備抗樹交聯聚乙烯型纜線鞘的配料方法，而在另一態樣中，本發明關於一種製備抗樹交聯聚乙烯型纜線鞘的直接射出方法。

【先前技術】

發明背景

許多聚合材料已經被用作電纜線與其他多種應用的電性絕緣及半導體屏蔽材料。為了用於想要或需要長期表現的服務或產品，此種聚合材料，除了具有合適的介電性質之外，還必須具有耐久性及必須實質地保留其等最初的性質，以在歷經多年的服務之後依然保有有效及安全的服務。例如，用於建造導線、電馬達或機械電力導線或地下電力傳輸纜線的聚合絕緣物不僅因為安全的緣故需要耐久性，而且基於經濟及實用的原因需要耐久性。

聚合纜線鞘的主要失效類型之一係所謂的樹狀現象。樹狀通常在電性應力下經由介電段而發展，如果看得見的話，這樣會使得它的路徑看起來有點像是一棵樹。樹狀可藉著週期部分放電而發生與緩慢發展，其可在無任何部分放電的濕氣存在下緩慢發生，或者其可由於脈衝電壓的結果而快速發生。樹狀物會形成在高電性應力的地方，諸如絕緣-半導體界面本體內的污染或空隙處。

電樹係因內部電性放電使介電質分解的結果。雖然高電壓脈衝會產生水樹，以及內部空隙及污染的出現係非所欲的，但是由於施用中度 A/C 電壓至含有缺陷的電極/絕緣界面所造成的損害在商業上更是重要。在此事例中，會存在非常高、局部的應力梯度而且足夠時間後導致樹狀物的起始及生長，最後造成破裂。

與電樹相反，水樹係由於固態介電材料同時暴露於濕氣及電場所形成的損壞。決定埋藏電纜線的有效壽命時，水樹係重要的因子。水樹起始生成於高電性應力的位置，諸如粗糙界面、突出導電點、裂縫或埋藏污染物，但是較電樹所需的電場，水樹所需的電場較低。與電樹相反，水樹的特徵為：(a)水的存在對於水樹的生長是必要的；(b)在事實上造成破裂之前，水樹可能已經生長了好幾年；及(c)雖然生長緩慢，水樹起始及生長的電場較電樹發展所需的電場遠遠為低。

電性絕緣應用通常區分為少於 5K 伏特的低電壓絕緣，範圍 5K 伏特至 60K 伏特的中電壓絕緣，及應用於高

於 60K 伏特的高電壓絕緣。在低電壓應用時，電樹通常不是普遍的問題而且比水樹更不常見，而水樹常常是個問題。

就中電壓應用而言，最普遍的聚合絕緣體由聚烯烴製作，典型上由聚乙烯或乙烯-丙烯彈性體(所謂的乙烯-丙烯-橡膠(EPR))製造。聚乙烯可為多數各類聚乙烯的任何的一或多個，例如均聚物、高密度聚乙烯(HDPE)、高壓低密度聚乙烯(LDPE)、線性低密度聚乙烯(LLDPE)及相似物。聚乙烯係典型交聯的，通常經由過氧化物的作用，但是依然容易成為樹狀，特別是水樹。

為了對抗容易產生水樹的特性，聚合物典型上以抗水樹劑處理，例如若聚合物係聚乙烯，典型的抗水樹劑係聚乙二醇。其他抗水樹劑描述於美國專利第 4,144,202、4,212,756、4,263,158、4,376,180、4,440,671 及 5,034,278 號並包括，但不限於，包括環氧基-的有機矽烷或含有甲亞胺的有機矽烷，N-酚基取代的胺基矽烷及碳氫化合物-取代的二酚基胺類。交聯劑加入之前以及在聚合物被饋出於纜線上之前，這些藥劑通常與聚合物混合。此混合作用典型上以聚合物及形成顆粒或其他形狀的藥劑的融化性摻合來實施。這些摻合技術，然而，係耗費過大及/或需時長久的，而且如果聚合物係固態而藥劑係液體，則藥劑在聚合物中並不總是會均勻的分散。

【發明內容】

發明概要

於本發明的一實施例中，一種配料方法係用於製備抗樹纜線鞘。該方法摻合一抗水樹劑及一聚合化合物，且其包括下述步驟：

- A. 在饋出裝置外部及在 25°C 至 100°C 溫度下，使液體抗樹劑接觸固態聚合物，
- B. 讓藥劑吸收進入固態聚合物中，
- C. 轉送含有吸收藥劑的固態聚合物至饋出裝置，及
- D. 饋出含有吸收藥劑的聚合物至含鞘或不含鞘的導線或光纖上。

聚合化合物，典型為聚烯烴且尤其是聚乙烯，呈顆粒或類似固態型式，聚合化合物被噴散或與液體抗樹劑接觸，使得至少一部分的藥劑被吸收進入聚合化合物中。藥劑在室溫例如 23°C 下為液體，或者若室溫下是固態，其被加熱至在被應用至固態聚合物之前係呈液體的溫度。含有吸收抗樹劑的聚合化合物然後加入饋出裝置中，該聚合化合物從饋出裝置饋出成為纜線上方的鞘。

於其他實施例中，本發明係一種用於製備抗樹纜線鞘的直接射出方法。此方法也摻合了抗樹劑及聚合化合物，且包括下述步驟：

- A. 將固態聚合物加入饋出裝置中，
- B. 在固態聚合物融化之前，使聚合物接觸液體抗樹劑，
- C. 在饋出裝置內摻合聚合物及藥劑，及
- D. 饋出含有摻合藥劑聚合物至含鞘或不含鞘的導線或光纖上。

於此實施例中，聚合化合物被加入饋出機或類似裝置中，並且在融化聚合化合物之前、同時或之後使聚合化合物與液體抗樹劑混合。混合聚合化合物及抗樹劑以形成實質均質的摻合物，然後該摻合物被饋出成為纜線上方的鞘。

於一實施例中，抗水樹劑被加入呈母料型式的聚合物中，亦即，母料係指包含溶解或分散於聚合物內之高百分比藥劑(相對於當聚合物被饋出於纜線上時聚合物中目標藥劑之數量)的濃縮物。於此實施例中，該方法包括下述步驟：

- A. 形成一包括固態聚合物及抗水樹劑的母料，
- B. 將(A)的固態聚合物及母料加入饋出裝置中，
- C. 在饋出機內融化性摻合固態聚合物及母料，使得母料中的藥劑至少實質分散於全部的固態聚合物上，及
- D. 饋出含有摻合藥劑的聚合物至含鞘或不含鞘的導線或光纖上。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

本揭露的數字範圍係大致的，因此除非另有說明，否則可以包括範圍之外的數值。假設在任一較低數值及任一較高數值之間至少具有分離的兩單位的話，則數字範圍包括以一單位方式增值之較低與較高數值在內的所有數值。舉例而言，若是組成、物理或其他性質，諸如，例如分子量、黏度、融熔指數等等，係從 100 至 1000，那麼所有個別的數值，諸如 100、101、102 等等，以及次範圍，諸如

100 至 144、155 至 170、197 至 200 等等，係被明白地列舉。就含有少於一的數值或含有大於一的小數(例如 1.1，1.5 等等)範圍而言，一單位被認為是 0.0001、0.001、0.01 或 0.1，依情形而定。就含有少於十的一位數(例如 1 至 5)的範圍而言，一單位典型上被認為是 0.1。這些只是特別想要的例子而已，例示的最低數值與最高數值之間所有可能的數字數值組合也被認為為本揭露所明白表示。除了其他情況之外，本揭露均提供相對於聚合物的抗樹劑數量、製程狀況、添加劑數量及分子量的數字範圍。

“纜線”“電纜線”與類似術語意指在保護套或鞘之內的至少一導線或光纖。典型上，纜線係黏結在一起的兩或多個導線或光纖，典型上在同一個保護套或鞘內。套內的個別導線或光纖可以是裸線、具有覆蓋物或絕緣物。組合纜線可含有電導線及光纖兩者。纜線等等可設計成用於低、中及高電壓。典型纜線設計說明於美國專利第 5,246,783、6,496,629 及 6,714,707 號。

"聚合物"意指由聚合單體(不管是相同或不同類型者)製備的聚合化合物。此一般性術語聚合物因此含括術語均聚物與術語共聚物，均聚物通常用於指稱由單一類型單體製備的聚合物，共聚物定義於下。

"互聚物"意指由至少兩不同類型之單體的聚合反應而製備的聚合物。此一般性術語包括共聚物，其通常用於指稱由兩不同類型單體製備的聚合物，以及由超過兩不同類型之單體製備的聚合物，例如三聚物、四聚合物等等。

“聚烯烴”、“PO”及類似術語意指簡單烯烴衍生的聚合物。許多聚烯烴是熱塑性的，且為本發明之故可包括橡膠相。代表性聚烯烴包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯，聚異戊二烯及其等的各種互聚物。

“摻合物”、“聚合物摻合物”及類似術語意指兩或多個材料的混合物，例如兩或多個聚合物，至少一聚合物及至少一抗水樹劑等等的混合物。此種摻合物可以是互溶或不互溶的。此種摻合物可以是相分離的或不是相分離的。基於穿透電子光譜、光散射、x 射線散射或任何習於此藝者已知的方法，此種摻合物可以含有一或多個主要構形或不具一或多個主要構形。

“抗水樹劑”及類似術語意指當被併入聚合物中時，可將抗水樹性質提供給聚合物的物質。ASTM D-6097-97 係對於水樹的試驗，相對於沒有抗水樹劑的測試樣本，可接受的抗樹劑被認定為可以使水樹大小減少 25、較佳地 50 及更佳地 75 百分比。代表性的狀況包括 23°C 及 0.01M 鹽(NaCl) 溶液超過 90 天。併入聚合物以影響抗水樹的藥劑數量隨著聚合物及藥劑而變化，但是為基於聚合物重量至少 0.0001 重量百分比(wt%)。

聚烯烴

用於實施本發明的聚合物較佳地係聚烯烴，可使用傳統聚烯烴聚合反應技術，例如戚格勒-納他(Ziegler-Natta)、高壓、金屬茂或限制幾何催化產生這些聚烯烴。利用單環或雙環戊二烯、茚基或萘基過渡金屬(較佳地第 4 族)催化劑

或限制幾何催化劑(CGC)與活化劑結合，在溶液中、泥漿或氣相聚合反應製程中可產生聚烯烴。較佳地，聚烯烴係於高壓及自由基聚合反應狀況下製造的低密度聚乙烯。以單環戊二烯、單茛基或單萐基 CGC 製備的聚烯烴也可用於實施本發明。美國專利第 5,064,802 號、WO93/19104 及 WO95/00526 揭示限制幾何金屬錯合物以及製備其等的方法。各種含有取代茛基的金屬錯合物教示於 WO95/14024 及 WO98/49212 中。為方便之故，聚合物的型式及形狀可以為各種變化，例如可為顆粒、微粒及粉末。

一般而言，於習於此藝者熟知的戚格勒-納他或卡明斯基-辛(Kaminsky-Sinn)型聚合反應的狀況下可以完成聚合反應，亦即，在溫度 0-250°C、較佳地 30-200°C 以及壓力從大氣壓至 10000 大氣壓 (1013 百萬帕斯卡 megaPascal(MPa))下可以完成聚合反應。若需要的話，可使用懸浮液、溶液、泥漿、氣相、固態粉末聚合反應或其他製程狀況。催化劑可為支撐或非支撐，支撐組成物可以為各種型式。矽石、礬土或聚合物(尤其是聚(四氟乙烯)或聚烯烴)為代表性支撐物，而且當催化劑被用於氣相聚合反應製程時，使用支撐物是所欲的。支撐物較佳的使用數量係足以使得催化劑(基於金屬)對支撐物的重量比例落在 1:100000 至 1:10、更佳地 1:50000 至 1:20、最佳地 1:10000 至 1:30 的範圍。在大部分的聚合反應中，催化劑對使用之可聚合化合物的莫耳比例從 10^{-12} :1 至 10^{-1} :1、更佳地從 10^{-9} :1 至 10^{-5} :1。

鈍性液體作為合適的聚合反應溶劑。例子包括直鏈及分枝的碳氫化合物(諸如異丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷及其等之混合物);環狀及脂環族碳氫化合物(諸如環己烷、環庚烷、甲基環己烷、甲基環庚烷及其等之混合物);全氟化的碳氫化合物(諸如全氟化的 C_{4-10} 烷類);及芳香族與烷基取代的芳香族化合物(諸如苯、甲苯、二甲苯及乙基苯)。

用於中等(5 至 60 kv)及高電壓(>60 kv)絕緣的聚烯烴在高壓下於通常是管狀的反應器或物理設計的高壓釜中製備。聚烯烴聚合物可包括至少一樹脂或其摻合物，該摻合物的融熔指數(MI, I_2)為每 10 分鐘 0.1 至約 50 克(g/10min)，其密度介於每立方公分 0.85 至 0.95 克(g/cc)之間。較佳的聚烯烴係 MI 1.0 至 5.0 g/10 min 且密度 0.918 至 0.928 g/cc 的聚乙烯。典型聚烯烴包括高壓低密度聚乙烯(HPLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、線性低密度聚乙烯(LLDPE)、金屬茂線性低密度聚乙烯及限制幾何催化劑(CGC)乙烯聚合物。密度以 ASTM D-792 步驟測定，融熔指數以 ASTM D-1238(190C/2.16kg)測定。

在其他實施例中，聚烯烴聚合物包括但不限於乙烯及不飽和酯的共聚物，不飽和酯的酯含量基於共聚物重量至少為約 5 wt%。酯含量通常高達 80 wt%，而且，在這些程度時，主要的單體為酯類。

在另外實施例中，酯含量的範圍為 10 至約 40 wt%。重量百分比係基於共聚物的總重量。不飽和酯的例子為乙

烯基酯與丙烯酸酯及異丁烯酸酯。乙烯/不飽和酯共聚物通常以傳統高壓製程製作。共聚物的密度範圍係約 0.900 至 0.990 g/cc。於另外實施例中，共聚物的密度範圍係 0.920 至 0.950 g/cc。共聚物的融熔指數範圍也為約 1 至約 100 g/10 min。在其他實施例中，共聚物的融熔指數範圍係約 5 至約 50 g/10 min。

該酯類可具有 4 至約 20 個碳原子、較佳地 4 至約 7 個碳原子。乙烯酯的例子為：乙酸乙烯酯；丁酸乙烯酯；異丁酸乙烯酯；新十一酸乙烯酯；新癸酸乙烯酯；及己酸乙烯 2-乙基酯。丙烯酸及異丁烯酸酯的例子為：丙烯酸甲酯；丙烯酸乙酯；丙烯酸 t-丁酯；丙烯酸 n-丁酯；丙烯酸異丙酯；丙烯酸己酯；丙烯酸癸酯；丙烯酸十二酯；丙烯酸 2-乙基己酯；甲基丙烯酸十二酯；甲基丙烯酸十四酯；甲基丙烯酸棕櫚酯；甲基丙烯酸硬脂酯；3-甲基丙烯氧-丙基三甲氧基矽烷；3-甲基丙烯氧丙基三乙氧基矽烷；甲基丙烯酸環己酯；甲基丙烯酸 n-己酯；甲基丙烯酸異癸酯；甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯；甲基丙烯酸四氫糠酯；甲基丙烯酸辛酯；甲基丙烯酸 2-苯氧基乙酯；甲基丙烯酸異冰片酯；甲基丙烯酸異辛酯；甲基丙烯酸異辛酯；及甲基丙烯酸油酯。丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯及丙烯酸 n-或 t-丁酯係較佳的。在丙烯酸烷基酯及丙烯酸甲酯的事例中，該烷基團可具有 1 至約 8 個碳原子、較佳地具有 1 至 4 個碳原子。該烷基團可以氧烷基三烷氧基矽烷取代。

其他聚烯烴聚合物的例子：聚丙烯；聚丙烯共聚物；聚丁烯；聚丁烯共聚物；具有乙烯共單體少於約 50 莫耳百分比但大於 0 莫耳百分比的高度短鏈分枝 α -烯烴共聚物；聚異戊二烯；聚丁二烯；EPR(以丙烯共聚合的乙烯)；EPDM(以丙烯及二烯(諸如己二烯、二環戊二烯或亞乙基冰片烯)共聚合的乙烯)；乙烯及具有 3 至 20 個碳原子之 α -烯烴的共聚物(諸如乙烯/辛烯共聚物)；乙烯、 α -烯烴及二烯(較佳地未共軛)的三聚物；乙烯、 α -烯烴及不飽和酯的三聚物；乙烯及乙烯-三-烷基氧基矽烷的共聚物；乙烯、乙烯-三-烷基氧基矽烷及不飽和酯的三聚物；或乙烯及一或多個丙烯腈或順丁烯二酸酯的共聚物。

本發明的聚烯烴聚合物也包括乙基丙烯酸乙烯酯、乙烯基乙酸乙烯酯、乙烯基醚、乙烯乙基醚、甲基乙烯基醚及矽烷互聚物。商業上可購得的乙基丙烯酸乙烯酯(EEA)之一例為來自陶氏化學公司的 AMPLIFY。商業上可購得的乙烯基乙酸乙烯酯(EVA)的一例為來自杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours and Company)的 DuPont™ ELVAX® EVA 樹脂。

本發明的聚烯烴聚合物包括但不限於聚丙烯共聚物及聚乙烯共聚物，聚丙烯共聚物包括至少約 50 莫耳百分比(mol%)來自丙烯的單元且剩餘者來自具有高達約 20、較佳地高達 12、及更佳地高達 8 個碳原子的至少一 α -烯烴單元，聚乙烯共聚物包括至少 50 mol%來自乙烯的單元且剩

餘者來自具有高達約 20、較佳地高達 12 及更佳地高達 8 個碳原子的至少一 α -烯烴單元。

有用於實施本發明的聚烯烴共聚物包括乙烯/ α -烯烴互聚物，其基於互聚物重量具有介於約 15、較佳地至少約 20 及更佳地至少約 25wt%的 α -烯烴含量。這些互聚物典型上基於互聚物重量具有含量少於約 50、較佳地少於約 45、更佳地少於約 40 及最佳地少於約 35wt%的 α -烯烴。 α -烯烴的含量以 ^{13}C 核磁共振(NMR)光譜利用描述於 Randall (*Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29(2&3))的步驟測量。一般而言，互聚物中 α -烯烴含量越高，互聚物的密度越低且越為非晶性，這轉換為保護絕緣層所要的物理化學性質。

α -烯烴較佳地為 C_{3-20} 線性、分枝或環狀 α -烯烴。 C_{3-20} α -烯烴的例子包括丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、及 1-十八烯。 α -烯烴也可含有環狀結構，諸如環己烷或環戊烷，而形成諸如 3-環己基-1-丙烯(烯丙基環己烷)及乙烯基環己烷的 α -烯烴。雖然不是傳統意義上的 α -烯烴，為了本發明之故，某些環烯烴，諸如冰片烯及相關的烯烴，特別是 5-亞乙基-2-冰片烯，也是 α -烯烴且可被用來取代一些或所有的上述 α -烯烴。類似地，苯乙烯及其相關烯烴(例如， α -甲基苯乙烯等等)就本發明目的而言也是 α -烯烴。例示的聚烯烴共聚物包括乙烯/丙烯、乙烯/丁烯、乙烯/1-己烯、乙烯/1-辛烯、乙烯/苯乙烯及相似物。例示的三聚物包括乙烯/丙烯/1-辛烯、乙烯/丙烯/丁烯、乙烯/丁烯/1-辛烯、乙烯/丙烯/二烯

單體(EPDM)及乙烯/丁烯/苯乙烯。共聚物可以是隨機的或是嵌段的。

用於實施本發明的聚烯烴可以單獨使用或與一或多個其他聚烯烴結合使用，例如彼此相異的兩或多個聚烯烴聚合物的摻合物，該等相異的聚烯烴聚合物的單體組成物及含量、製備的催化方法等等都不相同。若聚烯烴為兩或多個聚烯烴的摻合物，則聚烯烴得以反應器內或反應器後製程來摻合。反應器內摻合製程較反應器後摻合製程為佳，而且使用多數依序連接的反應器的製程係較佳的反應器內摻合製程。這些反應器可含有相同的催化劑但在不同狀況下操作，例如不同反應物濃度、溫度、壓力等等，或在相同狀況下操作但是添加不同的催化劑。用於實施本發明的聚合物及摻合物典型上具有從 0.86 至 0.935 g/cc 的密度。

有用於實施本發明之烯烴互聚物的例子包括非常低密度的聚乙烯(VLDPE)(例如，陶氏化學公司製造的 FLEXOMER® 乙烯/1-己烯聚乙烯)，均質分枝、線性的乙烯/ α -烯烴共聚物(例如，Mitsui 石油化學股份有限公司的 TAFMER® 及 Exxon 化學公司的 EXACT®)，與均質分枝、實質線性的乙烯/ α -烯烴聚合物(例如，購自陶氏化學公司的 AFFINITY® 及 ENGAGE® 聚乙烯)。實質線性的乙烯共聚物於美國專利 5,272,236、5,278,272 及 5,986,028 有更為全面的描述。HPLDPE 對於本發明而言係特別較佳的聚烯烴。

有用於實施本發明的例示聚丙烯包括購自陶氏化學公司的 VERSIFY® 聚合物及購自 ExxonMobil 化學公司的 VISTAMAXX® 聚合物。各種聚丙烯聚合物的完整描述可見於現代塑膠百科全書 /89 (*Modern Plastics Encyclopedia/89*)，1988 年，十月中期發行，第 65 卷，第 11 期，第 6-92 頁。

用於本發明的聚合物可以使用化學交聯或輻射交聯。合適的交聯劑包括自由基起始劑、較佳地有機過氧化物、更佳地那些在溫度大於 120°C 下具有一小時半衰期的化合物。有用的有機过氧化物的例子包括 1,1-二-*t*-丁基過氧基-3,3,5-三甲基環己烷、過氧化二異丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(*t*-丁基過氧基)己烷、過氧化 *t*-丁基-異丙基苯、過氧化二-*t*-丁基及 2,5-二甲基-2,5-二-(*t*-丁基過氧基)己炔。過氧化二異丙基苯物係較佳的交聯劑。關於有機過氧化物交聯劑的其他教示可見於聚合物泡沫與技術操作手冊，第 198-204 頁，見前述。過氧化物可以各種不同技術加入聚合物中，其包括，但不限於，將過氧化物直接加入饋出機中，聚合物最終從饋出機中被饋出至纜線上，或是單獨或者與一或多個其他添加劑(包括抗水樹劑)相結合而被吸收進入饋出機外部的固態聚合物中。

自由基交聯起始作用可經由電子束或 β 射線、 γ 射線、 x 射線或者也可使用中子束。輻射產生可結合及交聯的聚合物自由基據信因而影響交聯。聚合物泡沫與技術操作手冊，第 198-204 頁，見前述，提供更多的教示。

抗樹劑

在交聯的聚烯烴最終使用的狀況下，任何抑制水樹於交聯的聚烯烴中形成的化合物可被用作本發明的抗水樹劑。為了浸泡或擴散進入聚烯烴中，低熔點例如少於 70°C、較佳地少於 50°C 及更佳地少於 35°C 的抗水樹劑係較佳的。此外，可以使用高分子量(例如不超過 1000000、較佳地不超過 100000 及更佳地不超過 50000 克/莫耳(g/mol))之 23°C 下為固態的共熔混合物，以及低分子量(例如少於 2000、較佳地少於 1000 及更佳地少於 500 g/mol)之 23°C 下為液體的共熔混合物。代表性抗水樹劑包括 6 至 24 個碳原子的醇類(美國專利第 4,206,260 號)，有機矽烷，例如含有環氧基自由基的矽烷(美國專利第 4,144,202 號)，強酸與強兩性離子化合物的無機離子鹽類(美國專利第 3,499,791 號)，二茂鐵化合物及取代喹啉化合物(美國專利第 3,956,420 號)，多元醇類及矽酮液體(美國專利第 3,795,646 號)。聚乙二醇係較佳類型的抗水樹劑。重量平均莫耳質量少於 2000、較佳地少於 1200 及更佳地少於 800 的聚乙二醇(PEG)係特別佳的抗樹劑，特別是與聚乙烯(尤其是 LDPE)一起使用時更是如此。乙烯基封端的 PEG 係特別佳的抗樹劑。

在饋出機中或於後纜線加工期間，PEG 的分子量可以增加。這可以經由任一的丙烯酸、異丁烯酸、亞甲基丁二酸或相關連的酸與單或二羥基官能的氧化乙烯寡合物或聚合物反應而完成。此外，也可以使用氧化乙烯共聚物與其

他環氧基官能的單體。或者，羥基官能的乙烯單體，如丙烯酸羥基乙基酯(HEA)及甲基丙烯酸羥基乙基酯(HEMA)及相似物可被用以起始氧化乙烯聚合反應或共聚合反應。其他的方法包括乙烯基或相關連不飽和酯的轉酯化反應，例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯等等與羥基官能的氧化乙烯聚合物或共聚物來製作乙烯基終結的藥劑。

藉由將藥劑預混合進入聚合物母料然後顆粒化，在 23°C 時為固態的高分子量抗水樹劑可被引入聚合物(例如，LDPE)中。顆粒然後被直接加入饋出機中的聚合物以加速藥劑的併合，同時減少對饋出效率(例如，螺絲滑牙)的影響。重量平均莫耳質量少於 1000000、較佳地少於 50000 以及更佳地少於 25000g/mol 的 PEG 係用於母料程序的較佳藥劑，尤其與聚乙烯，特別是與 LDPE 一起使用時更是如此。

可以減少最終使用狀況下聚合物水樹的數量均可作為本發明抗水樹劑的數量。這些藥劑的使用數量，基於組成物重量，可為至少 0.0001、較佳地至少 0.01、更佳地至少 0.1 及最佳地至少 0.4wt%。組成物中抗樹劑最大數量的唯一限制係經濟上及實際操作上(例如減少回復)的考慮，但典型上通常最大量包括少於 20、較佳地少於 3 及更佳地少於 2 的組成物 wt%。

其他添加劑

組成物可含有其他的添加劑，其包括但不限於抗氧化劑、固化劑、交聯共劑、助爆劑及阻滯劑、加工助劑、填充

劑、耦聯劑、紫外線吸收劑或穩定劑、抗靜電劑、成核劑、滑動劑、塑化劑、潤滑劑、黏度控制劑、增稠劑、抗阻塞劑、介面活性劑、稀釋油、酸清除劑及金屬去活化劑。可使用之添加劑數量範圍基於組成物重量從少於約 0.01 至超過約 10 wt%。

抗氧化劑的例子如下所示，但不限於此：阻礙酚類(諸如四[亞甲基(3,5-二-三級丁基-4-羥基氫-桂皮酸酯)]甲烷；雙[(β-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基)-甲基羧基乙基)]硫化物，4,4'-硫雙(2-甲基-6-三級丁基酚)，4,4'-硫雙(2-三級丁基-5-甲基酚)，2,2'-硫雙(4-甲基-6-三級丁基酚)，及硫二乙烯雙(3,5-二-三級丁基-4-羥基)氫桂皮酸酯)；亞磷酸鹽及磷灰石(諸如三(2,4-二-三級丁基酚基)亞磷酸鹽及二-三級丁基酚基-磷灰石)；硫化合物(諸如二-十二基硫二丙酸鹽，二-十四基硫二丙酸鹽，及二硬脂基硫二丙酸鹽)；各種矽烷；聚合的 2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉，n,n'-雙(1,4-二甲基戊基-p-伸苯基二胺)，烷基化二酚基胺類，4,4'-雙(α,α-二甲基苄基)二酚基胺，二酚基-p-伸苯基二胺，混合的二-芳香基-p-伸苯基二胺類，及其他阻礙胺抗降解劑或穩定劑。可使用的抗氧化劑數量為基於組成物重量約 0.1 至約 5 wt%。

固化劑的例子如下所示：過氧化二異丙基苯；雙(α-t-丁基-過氧基異丙基)苯；過氧化異丙基異丙基苯 t-丁基；過氧化 t-丁基異丙基苯；過氧化二-t-丁基；2,5-雙(t-丁基過氧基)-2,5-二甲基己烷；2,5-雙(t-丁基過氧基)-2,5-二甲基己炔-3；1,1-雙(t-丁基過氧基)3,3,5-三甲基環己烷；過氧化異丙

基異丙基苯異丙基苯；過氧化二(異丙基異丙基苯)；或其等的混合物。可使用的過氧化物固化劑數量基於組成物重量為約 0.1 至 5 wt%。各種其他已知固化共劑、助爆劑及阻滯劑也可使用，諸如異三聚氰酸三烯丙基酯；乙氧基化的雙酚 A 二甲基丙烯酸酯； α -甲基苯乙烯二聚物；及美國專利第 5,346,961 及 4,018,852 號描述的其他共劑。

加工共劑的例子包括但不限於羧酸金屬鹽(諸如硬脂酸酯鋅或硬脂酸酯鈣)；脂肪酸(諸如硬脂酸、油酸或芥子酸)；脂肪醯胺(諸如硬脂醯胺、油醯胺、芥子醯胺或 n,n' -乙烯雙硬脂醯胺)；聚乙烯蠟；氧化的聚乙烯蠟；氧化乙烯的聚合物；氧化乙烯及氧化丙烯的共聚物；蔬菜蠟；石油蠟；非離子介面活性劑；與聚矽烷。可以使用的加工共劑數量基於組成物重量為約 0.05 至約 5 wt%。

填充劑的例子包括但不限於粘上、沉澱的氧化矽及矽酸鹽、燻化氧化矽碳酸鈣、基礎礦物及算術平均顆粒大小大於 15 奈米的碳黑。可使用的填充劑數量範圍基於組成物重量為從少於約 0.01 至超過約 50 wt%。

配料方法

於本發明此實施例中，固態聚合物典型上為顆粒狀但其他型式也是可能，在聚合物被裝入饋出裝置之前，包括但不限於微粒及微片的固態聚合物被噴散或是與低分子量抗水樹劑接觸以呈現圍繞導線或光纖的鞘而饋出。若聚合物呈現顆粒型式，則顆粒例如 HPLDPE 顆粒可以為任何大小及構形，而且典型上使用傳統顆粒技術製造。典型上，

顆粒被加熱至高於室溫的溫度，例如 25-100°C，並與液體抗樹劑一齊噴散。藥劑在室溫下為液體，或者加熱到足以使藥劑成為液體的溫度以噴散至顆粒上。顆粒於噴散製程期間典型上被震盪(例如擾動、翻動等等)以確保藥劑均勻地施用至顆粒上。藥劑可一次全部施用或分次施用，例如以連續分別的噴散操作而施用。藥劑可單獨施用或與其他一或多個添加劑聯合而施用，或者一或多個添加劑可在施用抗水樹劑之前或之後而施用。

當一被噴散或是一與藥劑相接觸，依據饋出設備的不同，固態聚合物可以以乾或濕的型式被利用。若固態聚合物係乾的，平滑桶饋出設備可更有效率地操作，然而不管濕的或乾的固態聚合物，槽狀桶饋出設備都可以良好運作。

典型且較佳地，固態聚合物(以顆粒型式)直到藥劑被吸收進入顆粒之前都可以維持固態。雖然在被吸收進入顆粒之前，一些劑量的藥劑會在顆粒表面上乾燥，但是通常以少於顆粒對於藥劑之吸收能力的劑量來噴散顆粒。吸收的時間隨著試劑與狀況(例如溫度、壓力、在顆粒上方流動的空氣或氣體等等)而變化，但是當顆粒接觸為乾燥時通常認為吸收已經完成。典型吸收時間的範圍為 10 至 480 分鐘。在施加其他添加劑(例如抗氧化劑、交聯劑等等)至顆粒之前、之後或同時，藥劑可以與顆粒接觸。

噴散的固態聚合物(不管濕或乾的，較佳地乾的)然後被加入饋出裝置，於其中固態聚合物融化，與其他鞘組成物組份相互摻合，然後以在導線、光纖上的鞘及/或其他鞘的

型式被饋出。聚合物的交聯典型上在饋出機設備中進行，但是通常在饋出之後完成。

或者，抗水樹劑可以加入母料中，用於製作母料的抗水樹劑可以為任何物理型式，而且其分子量必須足夠的高以降低顆粒表面的“出汗(sweatout)”。一般而言，在這些一或多個聚合物係聚乙烯(特別是 LDPE、LLDPE、VLDPE 或 EEA)的例子中，抗水樹劑的分子量超過 1500 是足夠的。

直接射出方法

於本發明的此實施例中，聚合物及抗水樹劑在饋出機裝置內彼此相互接觸。典型上，呈顆粒型式的固態聚合物被加入饋出機中且液體中的藥劑在聚合物融化之前被滴入、噴散或是施加至固態聚合物。此等接觸通常發生於饋出機裝置的饋入頸中。聚合物及藥劑然後於饋出機內在饋出機混合設備(例如螺旋器)的高溫作用下融化地摻合。或者，固態聚合物首先在饋出機裝置內融化，然後在被饋出於含鞘或不含鞘的導線或光纖上方時，液體抗樹劑被射入裝置中，例如其被噴散於融化的聚合物塊上。施加藥劑於聚合物上可一階段或多階段發生，獨自加入或是與添加劑的施加相結合，以及可以在饋出機裝置內的各點加入。

纜線絕緣材料的混合受習於此藝者所熟知的標準設備的影響。混合設備的例子為內批式混合器，諸如 Banbury™ 或 Bolling™ 內混合器。或者，可使用連續的單一或雙重扭轉混合器，諸如 Farrel™ 連續混合器、Werner 及 Pfleiderer™ 雙重扭轉混合器或 Buss™ 揉捏連續饋出機。

使用之混合器類型以及混合器的操作狀況將影響半導體材料的性質，諸如黏度、體積電阻性及饋出表面的平滑度。

含有包括聚烯烴聚合物及抗水樹劑之組成物的絕緣層的纜線可由各種類型饋出機製備，例如單一或雙重扭轉型。傳統饋出機的描述記載於美國專利第 4,857,600 號中。共饋出及饋出機的例子可在美國專利第 5,575,965 號中找到。典型的饋出機在其上游端具有漏斗且在其下游端具有模件。漏斗將物料注入含有螺旋器的桶中。在下游端，在螺旋器端及模件之間，具有篩箱及打破盤。饋出機的螺旋器部分被認為可分為三段，饋入段、加壓段與計量段，及兩區，後加熱區及前加熱區，段與區沿著上游至下游。在另外例子中，沿著上游至下游的軸線可具有多個(超過兩個)的加熱區。若具有超過一個桶，則該等桶序列連結。各桶之長度對直徑的比例範圍係約 15:1 至約 30:1。在饋出之後為聚合絕緣之交聯的導線包覆中，纜線常常立即穿進饋出模件下游的加熱硫化區。此加熱固化區的溫度範圍可維持在約 200 至約 350 C、較佳地約 170 至約 250 C。此加熱區可以加壓蒸氣或是以傳導加熱的加壓氮氣加熱。

雖然本發明已經以前面的說明詳細地描述，但是這些細節僅是為了說明本發明的緣故，並不應該被解釋為對於下述申請專利範圍的限制。所有引述的報告、參考文件、美國專利，允許的美國專利申請案及美國專利申請公開案均併入此處作為參考。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製備抗水樹(water tree-resistant)纜線鞘的方法，該方法包括下述步驟：

A. 在饋出裝置外部及溫度約 25°C 至 100°C 之間，使抗水樹劑與固態聚乙烯聚合物接觸，其中該抗水樹劑包括選自具有重量平均莫耳質量少於 700 克/莫耳且其在 23°C 為液體之聚乙二醇、具有重量平均莫耳質量從 700 至 2000 克/莫耳，在接觸期間被加熱至聚乙二醇之熔點或熔點以上以使其成為液體形式之聚乙二醇，及其組合所組成之群組中的聚乙二醇，

B. 讓該固態聚乙烯聚合物直到藥劑被吸收進入該固態聚合物中之前都可以維持固態，

C. 將具有被吸收藥劑的該固態聚乙烯聚合物轉送至一饋出裝置，及

D. 使具有被吸收藥劑的該聚乙烯聚合物饋出至一含鞘或不含鞘的導線或光纖上。

2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該聚乙烯聚合物呈顆粒、微粒或粉末的型式。

3. 如申請專利範圍第 2 項的方法，其中該抗水樹劑係具有少於 700 克/莫耳之重量平均莫耳質量且在 23°C 下係液體之聚乙二醇。

4. 如申請專利範圍第 3 項的方法，其中該聚合物係選自於由高壓低密度聚乙烯(HPLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、線性低密度聚乙烯(LLDPE)、金屬茂線性低密度

第 98117458 號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期：104.3.13

聚乙烯及限制幾何催化劑(CGC)乙烯聚合物所組成之群組。

5. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該藥劑係乙烯封端的聚乙二醇。

6. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中被吸收進入該固態聚合物中或被吸收至該固態聚合物上的藥劑數量為基於該聚合物重量的至少 0.01 wt%。

7. 一種藉由申請專利範圍第 1-6 項中任一項的方法而製造的纜線。