I855324

(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 I855324 B**

(45)公告日： 中華民國 113 (2024) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：111117914 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 05 月 12 日

(51)Int. Cl.： ***C08L23/26 (2006.01)*** ***C08L51/06 (2006.01)***
C08F255/02 (2006.01) ***C08J3/24 (2006.01)***
H01B3/44 (2006.01) ***H01B7/04 (2006.01)***

(30)優先權：2021/05/25 歐洲專利局 21175686.1

(71)申請人：奧地利商柏列利斯股份公司 (奧地利) BOREALIS AG (AT)
奧地利

(72)發明人：哈吉 阿里 穆罕默德 AL-HAJ ALI, MOHAMMAD (JO) ；斯萊斯特 亨利 SLEIJSTER, HENRY (NL) ；薩塔爾 穆巴沙爾 SATTAR, MUBASHAR (PK) ；阿傑利 諾瑞汀 AJELLAL, NOUREDDINE (MA) ；韋柏 夏洛塔 WEBER, CHARLOTTA (FI)

(74)代理人：侯德銘；林彥丞

(56)參考文獻：

TW 201902960A CN 110023085A

CN 112567481A

審查人員：楊謹瑋

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

用於電線和電纜應用的可交聯聚烯烴組成物、包含該組成物的電纜、以及該組成物的用途

(57)摘要

本發明涉及一種用於電線和電纜應用，特別是用於低壓(LV)和中壓(MV)電纜的可交聯聚烯烴組成物，涉及一種包含所述組成物的電纜，以及涉及一種所述組成物用於增加電纜的拉伸強度和/或可撓性的用途。本發明的可交聯聚烯烴組成物包含：(a)基於總聚烯烴組成物的 50 至 99 重量%的一種或多種乙烯共聚物，其含有具有極性基團的單體單元和具有可水解矽烷基團的單體單元，其中，基於總聚烯烴組成物，該具有極性基團的單體單元以 1 至 25 莫耳%的量存在；以及(b)基於總聚烯烴組成物的 1 至 50 重量%的乙烯與 C_3 至 C_8 α-烯烴共聚單體的共聚物，其具有 850 至 970kg/m^3 的密度和 0.1 至 50g/10min 的 $MFR_{2.16}$，其中，該 $MFR_{2.16}$ 根據 ISO 1133 在 190℃的溫度和 2.16kg 的負載下測定。還揭露一種包含此類可交聯聚烯烴組成物的電纜及該組成物用於增加電纜的抗拉強度和/或可撓性的用途。

The present invention relates to a crosslinkable polyolefin composition for wire and cable applications, and particularly for low voltage (LV) and medium voltage (MV) cables, to a cable comprising said compositions and to the use of said compositions for increasing the tensile strength and/or flexibility of a cable. The crosslinkable polyolefin composition of the invention comprises (a) 50 to 99 wt.%, based on the total polyolefin composition, of one or more ethylene copolymer(s) containing monomer units with polar groups and monomer units with hydrolysable silane groups, wherein the monomer units with polar groups are present in an amount of from 1 to 25 mol.% based on the total polyolefin composition, and (b) 1 to 50

wt.%, based on the total polyolefin composition, of a copolymer of ethylene and a C_3 to C_8 alpha-olefin co-monomer having a density of from 850 to 970 kg/m^3 and a $MFR_{2.16}$ of from 0.1 to 50 g/10 min, determined according to ISO 1133 at a temperature of 190 ℃ and a load of 2.16 kg. A cable comprising such a crosslinkable polyolefin composition and its use for increasing the tensile strength and/or flexibility of a cable are disclosed as well.

公告本

111年10月27日修正替換頁

I855324

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於電線和電纜應用的可交聯聚烯烴組成物、包含該組成物的電纜、以及該組成物的用途

【英文發明名稱】

Crosslinkable polyolefin compositions for wire and cable applications, cable including the same, and the use of the compositions

【中文】

本發明涉及一種用於電線和電纜應用，特別是用於低壓（LV）和中壓（MV）電纜的可交聯聚烯烴組成物，涉及一種包含所述組成物的電纜，以及涉及一種所述組成物用於增加電纜的拉伸強度和/或可撓性的用途。本發明的可交聯聚烯烴組成物包含：（a）基於總聚烯烴組成物的50至99重量%的一種或多種乙烯共聚物，其含有具有極性基團的單體單元和具有可水解矽烷基團的單體單元，其中，基於總聚烯烴組成物，該具有極性基團的單體單元以1至25莫耳%的量存在；以及（b）基於總聚烯烴組成物的1至50重量%的乙烯與C_3至C_8 α-烯烴共聚單體的共聚物，其具有850至970 kg/m^{3}的密度和0.1至50 g/10 min的$MFR_{2.16}$，其中，該$MFR_{2.16}$根據ISO 1133在190℃的溫度和2.16 kg的負載下測定。還揭露一種包含此類可交聯聚烯烴組成物的電纜及該組成物用於增加電纜的抗拉強度和/或可撓性的用途。

【英文】

The present invention relates to a crosslinkable polyolefin composition for wire and cable applications, and particularly for low voltage (LV) and medium voltage (MV) cables, to a cable comprising said compositions and to the use of said compositions for increasing the tensile strength and/or flexibility of a cable. The crosslinkable polyolefin composition of the invention comprises (a) 50 to 99 wt.%, based on the total polyolefin composition, of one or more ethylene copolymer(s) containing monomer units with polar groups and monomer units with hydrolysable silane groups, wherein the monomer units with polar groups are present in an amount

of from 1 to 25 mol.% based on the total polyolefin composition, and (b) 1 to 50 wt.%, based on the total polyolefin composition, of a copolymer of ethylene and a C_3 to C_8 alpha-olefin co-monomer having a density of from 850 to 970 kg/m^3 and a $MFR_{2.16}$ of from 0.1 to 50 g/10 min, determined according to ISO 1133 at a temperature of 190 °C and a load of 2.16 kg. A cable comprising such a crosslinkable polyolefin composition and its use for increasing the tensile strength and/or flexibility of a cable are disclosed as well.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

111年10月27日修正替換頁

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於電線和電纜應用的可交聯聚烯烴組成物、包含該組成物的電纜、以及該組成物的用途

【英文發明名稱】

Crosslinkable polyolefin compositions for wire and cable applications, cable including the same, and the use of the compositions

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種用於電線和電纜應用，特別是用於低壓（LV）和中壓（MV）電纜的可交聯聚烯烴組成物，涉及一種包含所述組成物的電纜，以及涉及一種所述組成物用於增加電纜的拉伸強度和/或可撓性的用途。

【先前技術】

【0002】 用於低壓，即，低於6 kV的電壓的電力電纜，通常包含塗佈有絕緣層的導電體。此類電纜在下文中將被稱為單線電纜。可選地，兩條或多條此類單線電纜由共同的最外的鞘層，即護套所包圍。

【0003】 低壓電力電纜的絕緣層通常由包含聚合物基樹脂如聚烯烴的聚合物組成物製成。通常用作基本樹脂的材料是聚乙烯。此外，在最終的電纜中，聚合物基樹脂通常是交聯的。

【0004】 對於這種和其他應用，諸如銲接電纜或電動車充電電纜，目前主要使用過氧化物交聯的EPR（乙烯丙烯橡膠）。然而，這些電纜的製造過程非常複雜，因為需要先將硫化管中的絕緣層交聯，然後再施加護套，並再使其穿過硫化管來對護套進行交聯。因此，對於這類可撓性電纜，最常見的是絕緣層和護套皆是交聯的。對於標準的非可撓性電纜，僅絕緣層是交聯的。

【0005】 對於低壓電纜絕緣層，過去已使用矽烷可交聯的LDPE，其彎曲模數在約170 MPa的範圍內。然而，增加電纜的可撓性始終是人們需要的。例如，PVC電纜通常具有約100 MPa範圍內的彎曲模數。然而，PVC不能交聯，且其操作溫度限制在70℃，而交聯LDPE則為90℃。

【0006】 除此之外，對於某些應用，電纜需要更加靈活，例如，某些工業電纜以及用於基礎設施和運輸的電纜。一些示例是風車電纜、採礦電纜、銲接電纜和充電電纜。對於此類電纜，需要具有低於50 MPa的彎曲模數的絕緣/護

套材料，並且通常使用EPR材料。

【0007】 取決於其應用，電線/電纜材料的可撓性必須始終與其機械性能互相折衷。更具可撓性的材料將具有較差/較低的拉伸強度和耐磨性。因此，為了具有足夠的拉伸強度和耐磨性，通常使用更堅固/更硬的材料。

【0008】 在另一態樣中，低壓電力電纜之間的電纜接頭較佳地以此種方式形成：在剝去待連接的兩條電纜末端的部分絕緣層並連接導電體之後，通常由聚氨酯聚合物形成覆蓋接頭導體的新絕緣層。因此，重要的是原始絕緣層的聚合物組成物對用於修復絕緣層的聚氨酯聚合物表現出良好的黏附性，以使該層即使在電纜接頭的機械應力下也不會被破壞。

【0009】 高極性乙烯基矽烷乙烯共聚物一般顯示出非常低的彎曲模數，其為30 MPa或更低，這使其有潛力用作電線和電纜應用的絕緣/護套材料。這些乙烯共聚物的可撓性範圍達到乙烯-丙烯彈性體（EPR）的水準，因此允許可撓性電纜的應用，諸如風車電纜、充電電纜或以高可撓性為重點的相似類型的應用。然而，已證明其機械性質低於低壓電纜的標準要求，但高於EPR材料的範圍。為了擴大可能的應用範圍，需要改善用於電線和電纜應用的可撓性聚烯烴組成物的機械性質。特別是，必須改善拉伸強度和韌性的性質。

【0010】 WO 2009/002845 A1揭露了將高達40%的未改質的經茂金屬催化的聚烯烴彈性體共混到經矽烷官能化的聚合物中，然後進行濕氣固化，從而得到矽烷固化的組成物，其具有用於低壓絕緣層的改善的可撓性和足夠的熱固性、拉伸強度和伸長率。添加的彈性體不含可交聯基團或官能基團。

【0011】 EP 3 734 617 A1揭露一種電纜，其包括：包含乙烯/丙烯酸酯/矽烷三元共聚物的至少一個層；以及矽醇縮合催化劑。聚乙烯組成物改善了對聚氨酯鑄塑樹脂的黏附性，從而根據本發明的電纜之間的耐用接頭可以用聚氨酯鑄塑樹脂製成。另一方面，電纜，特別是低壓（LV）電力電纜的機械性質，諸如斷裂伸長率和彎曲模數得到改善。

【0012】 WO 00/68957 A1揭露一種具有至少一個絕緣層或保護層的電纜，該絕緣層或保護層由交聯的乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯-不飽和矽烷三元共聚物組成物組成，其中，該(甲基)丙烯酸烷基酯共聚單體佔5莫耳%以上，並且，該三元共聚物組成物根據ISO 527-2（1 mm/min）所測定的拉伸模數小於100 MPa。較佳地，交聯的乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物是可濕氣固化的乙烯-(甲

基)丙烯酸烷基酯-乙烯基三烷氧基矽烷三元共聚物。

【0013】 因此，需要提供一種經改良的用於電線和電纜應用的聚烯烴組成物，其中，機械性質特別是拉伸強度和韌性得到改善，並且，彎曲模數仍保持在高的水準或同樣得到改善。此外，應簡化此類聚烯烴組成物的製造。

【發明內容】

【0014】 因此，本發明是基於一種新穎的可交聯聚烯烴組成物之發現，該組成物包含：

（a）基於總聚烯烴組成物的50至99重量%的一種或多種乙烯共聚物，其含有具有極性基團的單體單元和具有可水解矽烷基團的單體單元，其中，基於總聚烯烴組成物，該具有極性基團的單體單元以1至25莫耳%的量存在；以及

（b）基於總聚烯烴組成物的1至50重量%的乙烯與C_3至C_8 α-烯烴共聚單體的共聚物，其具有850至970 kg/m^{3}的密度和0.1至50 g/10 min的$MFR_{2.16}$，其中，該$MFR_{2.16}$根據ISO 1133在190℃的溫度和2.16 kg的負載下測定。

【0015】 本發明的上述可交聯聚烯烴組成物的較佳實施方式在附屬項中敘述。

【0016】 本發明進一步涉及一種電纜，其包含至少一個包含上述可交聯聚烯烴組成物的層，其中該至少一個層較佳為電纜的絕緣層或鞘層。

【0017】 本發明進一步涉及上述可交聯聚烯烴組成物用於增加電纜的拉伸強度和/或可撓性的用途。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0018】 本發明的聚烯烴組成物包含一種或多種乙烯共聚物（a）。較佳地，聚烯烴組成物包含或由兩種彼此不同的乙烯共聚物（a）組成。

【0019】 該一種或多種含有具有極性基團的單體單元的乙烯共聚物（a）可例如透過用含有極性基團的化合物對聚烯烴進行接枝來製備，即，透過主要在自由基反應中加入含有極性基團的化合物對聚烯烴聚合物進行化學改質來製備。接枝例如描述於US 3,646,155和US 4,117,195。

【0020】 然而，較佳的是，該一種或多種聚烯烴共聚物（a）是透過在具

有極性基團的單體單元和具有可水解矽烷基團的單體單元的存在下對乙烯進行共聚合來製備。

【0021】 在共聚合的情況下，具有極性基團的完整單體單元由表述「具有極性基團的單體單元」表示。因此，透過共聚合得到的聚烯烴共聚物中的具有極性基團的單體單元的重量分率，可透過使用已聚合到聚烯烴共聚物中的具有極性基團的單體單元的重量比來簡單地計算。例如，當包含極性基團的乙烯共聚物是透過乙烯單體與包含極性基團的乙烯基化合物之共聚合來製備時，聚合後形成聚合物主鏈的一部分的乙烯基部分亦對「具有極性基團的單體單元」的重量分率有所貢獻。

【0022】 較佳地，具有極性基團的單體單元選自矽氧烷、醯胺、酸酐、羧基（carboxylic）、羰基、羥基、酯和/或環氧基。

【0023】 作為具有極性基團的單體單元的示例，可提及如下：（a）羧酸乙烯酯（vinyl carboxylate esters），諸如乙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯（vinyl pivalate）、及其混合物；（b）(甲基)丙烯酸酯，諸如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯、及其混合物；（c）烯系不飽和羧酸（olefinically unsaturated carboxylic acids），諸如(甲基)丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、及其混合物；（d）(甲基)丙烯酸衍生物，諸如(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、及其混合物；以及（e）乙烯醚（vinyl ethers），諸如乙烯甲醚、乙烯基苯基醚、及其混合物。

【0024】 在這些單體中，較佳為：具有1至4個碳原子的單羧酸的乙烯基酯，諸如乙酸乙烯酯；以及具有1至4個碳原子的醇的(甲基)丙烯酸酯，諸如(甲基)丙烯酸甲酯、及其混合物。

【0025】 特別較佳的單體是丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、及/或其混合物。可組合使用兩種或更多種此類烯系不飽和化合物。術語「(甲基)丙烯酸」旨在包括丙烯酸和甲基丙烯酸。

【0026】 基於總聚烯烴組成物，具有極性基團的單體單元以1至25莫耳%的量存在。較佳地，基於總聚烯烴組成物，具有極性基團的單體單元以1至15莫耳%，更佳地4至15莫耳%，甚至更佳地7至12莫耳%的量存在。

【0027】 除了具有極性基團的單體單元之外，該一種或多種乙烯共聚物（a）亦含有具有可水解矽烷基團的單體單元。可例如在US 3,646,155和US

4,117,195中所描述地經由接枝，或較佳地透過在具有極性基團的單體單元和具有可水解矽烷基團的單體單元的存在下對乙烯進行共聚合，來將這些矽烷基團引入聚合物中。

【0028】 在使用共聚合的情況下，具有矽烷基團的完整單體由表述「具有可水解矽烷基團的單體單元」表示。

【0029】 較佳地，乙烯共聚物（a）透過共聚合獲得。共聚合較佳地由用下式表示的具有可水解矽烷基團的單體單元進行：

$$R^1SiR^2_qY_{3-q} \qquad (I)$$

其中，R^1是乙烯系不飽和（ethylenically unsaturated）的烴基（hydrocarbyl）、烴氧基（hydrocarbyloxy）或(甲基)丙烯醯氧基烴基（(meth)acryloxy hydrocarbyl），

R^2是脂族飽和烴基；Y可相同或不同，且是可水解的有機基團；且q是0、1或2。

【0030】 具有可水解矽烷基團的單體單元的具體示例是這樣的單體單元：其中，R^1是乙烯基、烯丙基（allyl）、異丙烯基、丁烯基、環已基或γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基；Y是甲氧基、乙氧基、甲醯氧基、乙醯氧基、丙醯氧基或烷基或芳基胺基；且R^2若存在的話是甲基、乙基、丙基、癸基或苯基。

【0031】 具有可水解矽烷基團的較佳單體單元由下式表示：

$$CH_2=CHSi(OA)_3 \qquad (II)$$

其中，A是具有1至8個碳原子，較佳地1至4個碳原子的烴基。

【0032】 最佳的具有可水解矽烷基團的單體單元是乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基雙甲氧基乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、γ(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基-矽烷，以及乙烯基三乙醯氧基矽烷。

【0033】 乙烯在具有極性基團的單體單元和具有可水解矽烷基團的單體單元的存在下的共聚合，可在使得乙烯與該兩種單體單元進行共聚合的任何合適的條件下進行。所得乙烯共聚物（a）因此也可稱為三元共聚物。

【0034】 較佳地，基於總聚乙烯組成物，具有可水解基團的單體單元以0.001重量%至15重量%，更佳地0.01重量%至5重量%，且最佳地0.1重量%至2重

量%的量存在。

【0035】 本發明的可交聯聚烯烴組成物進一步包含乙烯與C_3至C_8 α-烯烴共聚單體的共聚物（b），該共聚物（b）具有850至970 kg/m^{3}的密度和0.1至50 g/10 min的$MFR_{2.16}$，其中，該$MFR_{2.16}$根據ISO 1133在190℃的溫度和2.16 kg的負載下測定。

【0036】 乙烯共聚物（b）可包括高密度、中密度、低密度和甚至非常低密度的乙烯共聚物。其可較佳地具有850至970 kg/m^3，更佳地860至930 kg/m^3，甚至更佳地860 kg/m^{3}至915 kg/m^{3}的範圍內的密度。

【0037】 乙烯共聚物（b）可較佳地具有0.5至25 g/10min，更佳地1.0至15 g/10min，甚至更佳地1.5至10 g/10min的$MFR_{2.16}$，該$MFR_{2.16}$根據ISO 1133測量。

【0038】 乙烯共聚物（b）較佳地為乙烯與C_3至C_{12} α-烯烴共聚單體如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和1-癸烯的共聚物。其更佳地是乙烯與1-辛烯的共聚物。乙烯與1-辛烯的共聚物可較佳地具有在850 kg/m^{3}至930 kg/m^{3}範圍內，更佳地在855 kg/m^{3}至920 kg/m^{3}的範圍內，甚至更佳地在870 kg/m^{3}至910 kg/m^{3}的範圍內的密度，該密度根據ISO 1183-187測量。

【0039】 較佳地，可使用乙烯-1-丁烯或乙烯-1-辛烯共聚物（塑性體）。可使用任何具有上述定義的特性的乙烯與1-丁烯或1-辛烯的共聚物。較佳的材料是市售的，尤其是購自Borealis的商品名為Queo、購自DOW Chemical Corp（USA）的商品名為Engage或Affinity，或購自Mitsui Chemical的商品名為Tafmer的商品。

【0040】 或者，這些塑性體可在合適的催化劑的存在下，透過已知的方法在一步或兩步聚合方法中製備，聚合方法包括溶液聚合、漿料聚合、氣相聚合、或其組合，合適的催化劑例如：氧化釩催化劑、或單中心催化劑（single-site catalysts）如茂金屬、或所屬技術領域中具有通常知識者已知的幾何受限型催化劑（constrained geometry catalysts）。較佳地使用茂金屬型催化劑。

【0041】 較佳地，這些塑性體透過一步或兩步溶液聚合方法製備，特別是透過溫度高於100℃的高溫溶液聚合方法製備。

【0042】 此類方法主要基於在所得聚合物可溶於其中的液態烴溶劑中對單體和合適的共聚單體進行聚合。聚合在高於聚合物熔點的溫度下進行，因此得到聚合物溶液。對該溶液進行驟蒸以將聚合物與未反應的單體和溶劑分離。然後在該方法中對溶劑進行回收和再循環。

【0043】 較佳地，溶液聚合方法為高溫溶液聚合方法，其使用高於100℃的聚合溫度。更佳地，聚合溫度為至少110℃，甚至更佳地為至少150℃。聚合溫度可高達250°C。

【0044】 此類溶液聚合方法中的壓力較佳地在10至100 bar，更佳地在15至100 bar，甚至更佳地在20至100 bar的範圍內。使用的液態烴溶劑較佳為C_{5-12}烴，其可以是未取代的或被C_{1-4}烷基取代，該C_{5-12}烴諸如戊烷、甲基戊烷、己烷、庚烷、辛烷、環己烷、甲基環己烷和氫化石腦油。更佳地，使用未取代的C_{6-10}烴溶劑。

【0045】 適用於根據本發明的方法的一種已知溶液技術是Borceed™技術。

【0046】 本發明的可交聯聚烯烴組成物可較佳地包含基於總聚烯烴組成物的0.0001至5重量%的量的矽醇縮合催化劑。基於總聚烯烴組成物，矽醇縮合催化劑以下列的量存在：較佳地0.0005至4重量%，更佳地0.001至3重量%，甚至更佳地0.005至2重量%，還更佳地0.05至1重量%。

【0047】 較佳地，矽醇縮合催化劑包括路易士酸、無機酸諸如硫酸和鹽酸，以及有機酸諸如檸檬酸、硬脂酸、乙酸（acetic acid）、磺酸和作為十二烷酸的烷酸（alkanoic acid）。

【0048】 較佳地，矽醇縮合催化劑包括磺酸基催化劑或錫基催化劑。

【0049】 較佳地，矽醇縮合催化劑是根據式（III）的磺酸基催化劑或其前驅物：

$$ArSO_3H \qquad (III)$$

其中，Ar為經烴基取代（hydrocarbyl substituted）的芳基，且總化合物含有14至28個碳原子。

【0050】 較佳地，Ar基團是經烴基取代的苯或萘環，該一個或多個烴基在苯的情況下含有8至20個碳原子，在萘的情況下含有4至18個碳原子。

【0051】 進一步較佳地，該烴基是具有10至18個碳原子的烷基取代基，還更佳地，該烷基取代基含有12個碳原子並選自十二烷基和四丙基。由於商業可用性，最佳的芳基是經苯取代的基團，其具有含12個碳原子的烷基取代基。

【0052】 較佳地，磺酸基催化劑包括十二烷基苯磺酸、四丙基苯磺酸、烷基化萘磺酸、芳烷基磺酸、烷基化芳基二磺酸、或其混合物，磺酸基催化劑

較佳地由十二烷基苯磺酸或四丙基苯磺酸組成。

【0053】 矽醇縮合催化劑也可以是式（III）的化合物的前驅物，即透過水解轉化為式（III）的化合物的一種化合物。此類前驅物例如是式（III）的磺酸化合物的酸酐。另一個示例是帶有可水解的保護基如乙醯基的式（III）的磺酸，可透過水解去除該保護基以得到式（III）的磺酸。

【0054】 較佳地，錫基催化劑選自二月桂酸二丁基錫（DBTDL）、二月桂酸二辛基錫（DOTDL）、二乙酸二丁基錫、醋酸亞錫、辛酸亞錫中的一個或多個。更佳地，縮合催化劑（B）是二月桂酸二丁基錫、二月桂酸二辛基錫、或其混合物，最佳地，縮合催化劑（B）是二月桂酸二辛基錫（DOTDL）。

【0055】 矽醇縮合催化劑較佳地作為交聯催化劑母料（CM）添加到本發明的可交聯聚烯烴組成物中。該母料較佳地包含上述矽醇縮合催化劑和聚合物載體，以及可選的其他添加劑，諸如抗氧化劑。聚合物載體較佳為乙烯共聚物，更佳為乙烯與含有丙烯酸烷基酯基團的單體的共聚物，且最佳為乙烯丙烯酸丁酯（ethylene butylacrylate）共聚物。

【0056】 根據本發明的聚烯烴組成物可以是交聯的。較佳地，根據本發明的聚烯烴組成物是交聯的。本發明的聚烯烴組成物的交聯較佳地透過所屬技術領域中已知的所謂的濕固化來進行。參考文獻例如WO 95/17463和WO 00/36612。在第一步驟中，乙烯共聚物的矽烷基團在水或蒸汽的影響下水解，導致醇的分離和矽醇基團的形成。在第二步驟中，矽醇基團透過縮合反應分離水而交聯。在這兩個步驟中，如本文所述的矽醇縮合催化劑可較佳地用作催化劑。

【0057】 交聯可在環境條件下進行，較佳地在45%至65%的相對濕度和20℃至25℃的溫度下，最佳地在55%的相對濕度和23℃的溫度下進行。交聯也可在升高的溫度下進行，較佳地在50℃至90℃的水中進行。聚烯烴組成物還可包括習知的低密度或高密度聚乙烯或聚丙烯，以提高組成物的熔融溫度。

【0058】 本發明的可交聯聚烯烴組成物可較佳地具有至少12.5 MPa，更佳地至少13 MPa，甚至更佳地至少15 MPa的拉伸強度，該拉伸強度根據ISO 527-1:2012在23℃和50%相對濕度下所測定。本發明的可交聯聚烯烴組成物可較佳地具有不超過40 Mpa，更佳地不超過30 Mpa，或者較佳地不超過25 MPa的拉伸強度，該拉伸強度根據ISO 527-1:2012在23℃和50%相對濕度下所測定。針對拉伸強度指出的每一個下限可與每一個上限組合。

【0059】 本發明的可交聯聚烯烴組成物可較佳地具有不超過50 Mpa、更佳地不超過40 Mpa、甚至更佳地不超過35 MPa的彎曲模數，該彎曲模數根據ISO 178所測定。考慮到機械性能，本發明的可交聯聚烯烴組成物可較佳地具有不小於2 Mpa、更佳地不小於5 MPa的彎曲模數，該彎曲模數根據ISO 178所測定。針對彎曲模數指出的每一個下限可與每一個上限組合。

【0060】 本發明的可交聯聚烯烴組成物可較佳地具有不超過180%，更佳地不超過100%，甚至更佳地不超過80%的熱固伸長率，該熱固伸長率根據IEC 60811-507透過在200℃並在20 N/cm^{2}的負載下測量熱變形所測定。本發明的可交聯聚烯烴組成物可較佳地具有不小於10%，更佳地不小於15%，甚至更佳地不小於20%的熱固伸長率，該熱固伸長率根據IEC 60811-507測定透過在200℃並在20 N/cm^{2}的負載下測量熱變形所測定。針對熱固伸長率指出的每一個下限可與每一個上限組合。

【0061】 本發明的可交聯聚烯烴組成物令人驚訝地擴大了用作電線和電纜應用，特別是用於LV電線和電纜的絕緣或護套材料的應用範圍。本發明的組成物顯示出高可撓性（低彎曲模數）並且同時具有改良的機械強度，諸如高拉伸強度和降低的熱固伸長率。用於電線和電纜應用的習知可撓性組成物因降低的機械強度和過度的熱固伸長率而受到影響。

【0062】 因此，本發明將LV電纜的應用範圍擴大到橡膠電纜領域，同時也簡化了彈性體電纜的生產。彈性體（EPR）電纜通常由複雜的過氧化物硫化生產線生產，並且還需要處理EPR捆束（bale）。本發明的組成物可使用標準PVC/PE擠出生產線和處理粒料來生產。不需要特定的高濕度或水浴環境，因為可使用標準的矽醇縮合催化劑技術進行聚合。由於低結晶度，本發明的組成物可以更快地交聯（例如，比使用標準矽醇縮合催化劑技術快約四倍）。

【0063】 較佳地，本發明的可交聯聚烯烴組成物用於電纜諸如低壓（LV）或中壓（MV）電纜的至少一層。該至少一層可較佳地為絕緣層或鞘層。

【0064】 因此，本發明的可交聯聚烯烴組成物可用於增加電纜，特別是LV或MV電纜的拉伸強度和/或可撓性。

【0065】 本發明的可交聯聚烯烴組成物可進一步用於生產收縮套管、泡棉、鞋底或密封材。

實施例

1.測定方法

a）熔體流率（MFR）

【0066】 熔體流率（MFR）根據ISO 1133測定並以g/10 min表示。MFR是聚合物流動性的指標，並且因此是可加工性的指標。熔體流率越高，則聚合物的黏度越低。

【0067】 聚乙烯（共）聚合物的$MFR_{2.16}$在190℃的溫度和2.16 kg的負載下測量。

b）密度

【0068】 對於根據EN ISO 1872-2製備的壓縮模製試樣，根據ISO 1183-1:2004方法A測量聚合物的密度，並以kg/m^3表示。

c）共聚單體含量

透過NMR光譜定量微觀結構

【0069】 使用定量核磁共振（NMR）光譜來定量聚合物的共聚單體含量。

【0070】 使用在500.13 MHz下運行的Bruker Avance III 500 NMR光譜儀，記錄在熔融狀態下的定量1H NMR光譜。所有光譜均使用13C最佳化的7 mm魔角旋轉（MAS）探頭在150℃下記錄，對於所有氣動裝置均使用氮氣。將大約200 mg的材料裝入外徑為7 mm的氧化鋯MAS轉子中，並以4 kHz旋轉。選擇此設置主要是為了快速識別和準確定量所需的高靈敏度{klimke06，parkinson07，castignolles09}。採用使用2S的循環延遲{pollard04，klimke06}的標準單脈衝激發（single-pulse excitation）。每個光譜總共獲得16個瞬態。

【0071】 使用客制化的光譜分析自動化程式對定量1H NMR光譜進行處理、積分和定量特性測定。所有化學位移均以在1.33 ppm的整體（bulk）乙烯亞甲基信號為內部參照。

【0072】 對於丙烯酸甲酯（methylacrylate，MA）摻入量{brandolini01}的分配：

【0073】 觀察到在可能的各種共聚單體序列中摻入丙烯酸甲酯而產生的特徵信號。考慮到每個共聚單體的報告核數（number of reporting nuclei），使用分配給1MA位點的在3.6 ppm的信號積分來定量總體丙烯酸甲酯（methylacrylate）

的摻入量：

$$MA = I_{1MA} / 3$$

【0074】 使用在0.00至3.00 ppm之間的整體（bulk）脂族（I_{bulk}）信號的積分來定量乙烯含量。基於整體積分（bulk integral）並對觀察到的共聚單體進行補償來計算總乙烯含量：

$$E = (1/4)*[I_{bulk} - 3*MA]$$

【0075】 聚合物中丙烯酸甲酯（methylacrylate）的總莫耳分率計算如下：

$$fMA = MA / (E + MA)$$

【0076】 以莫耳百分比計的丙烯酸甲酯（methylacrylate）的總共聚單體摻入量由莫耳分率以標準方式計算：

$$MA\ [mol\%] = 100 * fMA$$

【0077】 以重量百分比計的丙烯酸甲酯（methylacrylate）的總共聚單體摻入量由莫耳分率以標準方式計算：

$$MA\ [wt\%] = 100 * (fMA * 86.09) / ((fMA * 86.09) + ((1-fMA) * 28.05))$$

klimke06：

Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol.Chem.Phys.2006;207:382.

parkinson07：

Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol.Chem.Phys.2007;208:2128.

pollard04：

Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., Macromolecules 2004;37:813.

castignolles09：

Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., Polymer 50 (2009) 2373.

brandolini01：

A.J.Brandolini, D.D.Hills, “NMR spectra of polymers and polymer additives”, Marcel Deker Inc., 2000.

d）FTIR

【0078】 聚合物中乙烯基三甲氧基矽烷的量透過傅立葉轉換紅外光譜法（FTIR）測量。乙烯基三甲氧基矽烷的重量百分比由矽烷在945 cm^{-1}的峰與聚乙烯在2665 cm^{-1}的峰相比較來測定。

e）彎曲模數

【0079】 彎曲模數根據ISO 178測定。測試試樣是厚度為2 mm的擠出帶材（extruded tapes）。支架之間的跨距（length of the span）為64 mm，測試速度為2 mm/min，且測力器（load cell）為100 N。使用的設備是Alwetron TCT 25。在測試之前，將試樣在23+/-2℃和50%相對濕度下調節至少16小時。

f）熱固伸長率（%）

【0080】 為確定可交聯聚乙烯組成物是否適當固化，根據IEC 60811-507透過在200℃並在20 N/cm^2的負載下測量熱變形來測定熱固伸長率和永久變形。三個啞鈴狀測試樣品從由待測試的聚乙烯組成物組成的帶材製備，其製備方法是從帶材上切割出測試樣品。每個測試樣品在其上端被垂直固定在烘箱中，並且將20 N/cm^2的負載附加到每個測試樣品的下端。15分鐘後，在200℃烘箱中測量預先標記的線之間的距離，並計算百分比熱固伸長率百分比並以%表示熱固伸長率。

【0081】 對於永久變形%，從測試樣品移除拉力（重量），並在200℃恢復5分鐘後，接著在室溫下冷卻至環境溫度。永久變形%由標記線之間的距離計算得出。

g）斷裂拉伸強度和斷裂拉伸應變（斷裂伸長率）

【0082】 根據ISO 527-1:2012在23℃和50%相對濕度下，在Alwetron TCT 10拉伸試驗機上以250 mm/min的速度測量斷裂拉伸強度和斷裂拉伸應變。使用的伸長計是MFE-900。測試試樣是厚度為2 mm的擠出帶材。在測試之前，將試樣在23+/-2℃和50%相對濕度下調節至少16小時。本文中報告了6至10個樣品的

平均值。

2.材料

a）乙烯共聚物

【0083】 在本發明中使用的具有所示共聚單體類型和用量的乙烯共聚物（a）如下表1所示。

【0084】 聚合物A和聚合物B在660 m長的分流進料高壓管式反應器（Union Carbide A-1型）中生產。內壁直徑為32 mm。以習知方式將鏈轉移劑（丙烯）、起始劑（過氧化2-乙基己酸叔丁基酯（t-butylperoxy 2-ethylhexanoate，Luperox 26）和空氣）及共聚單體加入到反應器中。聚合壓力為230 MPa，且對於聚合物A的最高聚合溫度為285℃，對於聚合物B的最高聚合溫度為310℃。

表1：乙烯共聚物（a）

材料	聚合物 A	聚合物 B
$MFR_{2.16}$，g/10 min	5.6	1
密度，kg/m^3	944	923
VTMS 含量，重量%	1.4	1.1
防焦劑（HDTMS），重量%	4	0.35
極性基團	MA	無
極性基團含量，重量% /莫耳%	22/8.4	0

MA：丙烯酸甲酯

VTMS：乙烯基三甲氧基矽烷

HDTMS：十六烷基三甲氧基矽烷

【0085】 乙烯共聚物（b）如下表2所示。聚合物D、E和F是乙烯與1-辛烯的低密度共聚物。共聚物的性質亦如表2所示。

表2：乙烯共聚物（b）

乙烯共聚物（b）	密度，kg/m^3	MFR 190℃/ 2.16kg	彎曲模數，MPa	拉伸強度，MPa	斷裂伸長率，%	T_m，°C
聚合物 D（Queo™ 8201）	883	1.1	23	23	750	73
聚合物 E（Queo™ 201）	902	1.1	72	36	715	97
聚合物 F（Queo™ 7001LA）	870	1	8	7	400	56

【0086】 乙烯共聚物(b)可以購自Borealis AG, Vienna，商品名為Queo™。

【0087】 本發明的組成物由下表3中的示例1至6所示。作為比較，如上所述生產一種基本樹脂，其是乙烯、丙烯酸甲酯和乙烯基三甲氧基矽烷的三元共聚物（聚合物A）。

聚合物組成物的製備

【0088】 根據本發明示例（Ex.1至Ex.6）的聚合物組成物透過在BUSS共捏合機（BUSS-co-kneader，46 mm）中以225 rpm的螺桿速度和在捏合段為40、160、180、200℃的設定溫度以及在造粒擠壓機中為200℃下將成分混合在一起來製備。將混合器螺桿加熱至120℃。擠壓機螺桿溫度為160℃，機筒（barrel）加熱至170℃，且速度為4 rpm。將所有成分添加到端口。

帶材製造

【0089】 為了測定拉伸強度、斷裂伸長率、彎曲模數和熱固伸長率，帶材（1.8 mm）在Collin TeachLine E20T帶材擠出機上生產，該帶材擠壓機具有直徑為20 mm的4.2:1，20D壓縮螺桿。聚合物A的溫度曲線為150/160/170℃，且螺桿速度為55 rpm。對於聚合物B，溫度曲線為150/180/200℃，螺桿速度為55 rpm。以5重量%的濃度將市售交聯催化劑母料（AmbicatTM，可購自Borealis AG, Austria）添加到表3所揭示的所有配方中。

【0090】 在熱固測試之前，將帶材在90℃的水中交聯24小時。

表3：可交聯乙烯共聚物

	類別	密度 kg/m^3	MFR 190℃/ 2.16kg	彎曲模數，MPa	拉伸強度，MPa	斷裂應變，%	熱固伸長率，%
CE1	100%聚合物 A	944	5.6	30	10.5	320	18
CE2	100%聚合物 B	923	1	170	16	463	60
Ex.1	80%聚合物 A + 20%聚合物 D	919	3.35	26.89	15.53	373	22
Ex.2	70%聚合物 A + 30%聚合物 D	907	3.9	26.58	16.96	386	
Ex.3	90%聚合物 A + 10%聚合物 E	940	5.5	30.37	15.89	376	18
Ex.4	80%聚合物 A + 20%聚合物 E	936	4.5	33.12	18.04	392	24
Ex.5	70%聚合物 A + 30%聚合物 E	931	4		21.47	422	25
Ex.6	50%聚合物 A + 50%聚合物 F	907	2.1	17.7	15.81	434	95

【0091】 上述結果顯示，將根據本發明的乙烯共聚物（b）（例如聚合物D、E或F）摻入乙烯共聚物（a）（例如摻入聚合物A）中，改良或維持了低彎曲模數值，從而可獲得高可撓性產品。同時，本發明的示例顯示拉伸強度可以大大超過聚合物A，並且可獲得在聚合物B的範圍內的值，其中聚合物B是一種具有低可撓性的習知矽烷/乙烯共聚物。根據HD 603S1:1994 Part 1，所有本發明的示例Ex.1至Ex.6均滿足標準低壓電纜所需的12.5 MPa的拉伸強度，因此，本發明令人驚訝地將用於LV電纜的聚合物組成物範圍擴大到橡膠電纜領域，亦簡化了橡膠電纜的生產。本發明的組成物可在標準PVC/PE擠出生產線中生產。本發明的組成物的交聯步驟與已知的矽醇縮合催化劑相容，並且交聯速度比習知矽烷/乙烯共聚物快約四倍。

【符號說明】

無

112年12月27日修正替換頁

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種可交聯聚烯烴組成物，包含：

（a）基於總聚烯烴組成物的70至99重量%的一種或多種乙烯共聚物，其含有具有極性基團的單體單元和具有可水解矽烷基團的單體單元，其中，基於總聚烯烴組成物，該具有極性基團的單體單元以1至15莫耳%的量存在於該一種或多種乙烯共聚物（a）中；以及

（b）基於總聚烯烴組成物的1至30重量%的乙烯與C_3至C_8 α-烯烴共聚單體的共聚物，其具有850至970 kg/m^{3}的密度和0.1至50 g/10 min的$MFR_{2.16}$，其中，該$MFR_{2.16}$根據ISO 1133在190℃的溫度和2.16 kg的負載下測定。

【請求項2】如請求項1所述之可交聯聚烯烴組成物，其中，該具有極性基團的單體單元選自由丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、和甲基丙烯酸甲酯、及其混合物所組成的群組。

【請求項3】如請求項1所述之可交聯聚烯烴組成物，其中，該具有可水解矽烷基團的單體單元選自由乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基雙甲氧基乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、及其混合物所組成的群組。

【請求項4】如請求項1所述之可交聯聚烯烴組成物，其中，基於總聚烯烴組成物，該具有可水解基團的單體單元以0.001重量%至15重量%的量存在於該一種或多種乙烯共聚物（a）中。

【請求項5】如請求項1所述之可交聯聚烯烴組成物，其中，該乙烯共聚物（b）是乙烯與1-辛烯的低密度共聚物。

【請求項6】如請求項1所述之可交聯聚烯烴組成物，其中，該組成物進一步包含：（c）基於總聚烯烴組成物的0.0001至5重量%的量的矽醇縮合催化劑。

【請求項7】如請求項6所述之可交聯聚烯烴組成物，其中，該矽醇縮合催化劑包含磺酸基催化劑或錫基催化劑。

【請求項8】如請求項1所述之可交聯聚烯烴組成物，其中，該組成物具有至少12.5 MPa的拉伸強度，該拉伸強度根據ISO 527-1:2012在23℃和50%相對濕度下所測定。

【請求項9】如請求項1所述之可交聯聚烯烴組成物，其中，該組成物具有根據ISO 178所測定的不超過50 MPa的彎曲模數。

【請求項10】如請求項1所述之可交聯聚烯烴組成物，其中，該組成物具有不超過180%的熱固伸長率，該熱固伸長率根據IEC 60811-507透過在200℃並在20 N/cm^{2}的負載下測量熱變形來測定。

【請求項11】一種電纜，其包括至少一個層，該至少一個層包含如請求項1至10中任一項所述之可交聯聚烯烴組成物。

【請求項12】如請求項11所述之電纜，其中，該至少一個層為絕緣層或鞘層。

【請求項13】一種如請求項1至10中任一項所述之可交聯聚烯烴組成物用於增加電纜的拉伸強度和/或可撓性的用途。