



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201443128 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 16 日

---

(21)申請案號：102146930

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : C08L23/04 (2006.01)

C08L71/02 (2006.01)

G02B6/44 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/21 美國

61/740,669

(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：李戴銓 LEE, DAY-CHYUAN (US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 29 頁

---

(54)名稱

用於纜線護套、具有降低收縮量及增強加工性的以聚烯烴為主之化合物

POLYOLEFIN-BASED COMPOUND FOR CABLE JACKET WITH REDUCED SHRINKAGE AND  
ENHANCED PROCESSABILITY

(57)摘要

本發明係有關於一種包含乙烯為主之熱塑性聚合物的組成物，該熱塑性聚合物包括高密度聚乙烯(HDPE)其與一改質劑組分及選擇性地與碳黑及/或一或多種的添加劑摻混，以提供經降低收縮性之擠製組成物、以及由該組成物製成的組件。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201443128 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 16 日

---

(21)申請案號：102146930

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : **C08L23/04 (2006.01)**

**C08L71/02 (2006.01)**

**G02B6/44 (2006.01)**

(30)優先權：2012/12/21 美國

61/740,669

(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：李戴銓 LEE, DAY-CHYUAN (US)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 29 頁

---

(54)名稱

用於纜線護套、具有降低收縮量及增強加工性的以聚烯烴為主之化合物

POLYOLEFIN-BASED COMPOUND FOR CABLE JACKET WITH REDUCED SHRINKAGE AND  
ENHANCED PROCESSABILITY

(57)摘要

本發明係有關於一種包含乙烯為主之熱塑性聚合物的組成物，該熱塑性聚合物包括高密度聚乙烯(HDPE)其與一改質劑組分及選擇性地與碳黑及/或一或多種的添加劑摻混，以提供經降低收縮性之擠製組成物、以及由該組成物製成的組件。

## 發明摘要

※ 申請案號：102146930

※ 申請日：102.12.18

※IPC 分類：C08L 23/04 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

G02B 6/44 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於纜線護套、具有降低收縮量及增強加工性的以聚烯烴為主之化合物  
POLYOLEFIN-BASED COMPOUND FOR CABLE JACKET WITH  
REDUCED SHRINKAGE AND ENHANCED PROCESSABILITY

【中文】

本發明係有關於一種包含乙烯為主之熱塑性聚合物的組成物，該熱塑性聚合物包括高密度聚乙烯(HDPE)其與一改質劑組分及選擇性地與碳黑及/或一或多種的添加劑摻混，以提供經降低收縮性之擠製組成物、以及由該組成物製成的組件。

【英文】

A composition comprising a blend of an ethylene-based thermoplastic polymer comprising high density polyethylene (HDPE) blended with a modifier component, and optionally with a carbon black and/or one or more additives to provide reduced shrinkage of the extruded composition and components made from the composition.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**第（        ）圖。(無)

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

(無)

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

用於纜線護套、具有降低收縮量及增強加工性的以聚烯烴爲主之化合物/ POLYOLEFIN-BASED COMPOUND FOR CABLE JACKET WITH REDUCED SHRINKAGE AND ENHANCED PROCESSABILITY

## 【技術領域】

發明領域

[0001]在一方面，本發明係有關於由乙烯爲主之熱塑性聚合物之可擠製摻混物所構成的組成物，該熱塑性聚合物包括與一改質劑組分摻混之高密度聚乙烯(HDPE)；而在另一方面，本發明係有關於一種使用這些組成物以製備例如電線或纜線覆蓋物等製品的用途。在另一方面，本發明是關於減少如光纖電纜上的纜線護套等製品的過度纖維長度或後擠壓收縮率的方法。

## 【先前技術】

發明背景

[0002]光纖電纜的主要功能是在高速率和長距離下傳輸數據信號。光纖通常被納入一個保護管，如緩衝管，其保護纖維免受機械損傷及/或不利的環境條件例如暴露於濕氣等。光纖電纜一般使用高模量的材料製造，以提供該電纜及其組件良好的抗碎強度。一種外罩材料，其通常是由聚乙烯構成，圍繞該電纜的組件。

[0003]經擠壓的光纖電纜組件的一個重要性能參數是

該纜線護套材料的後擠壓收縮率，其表現在所包含的光纖的「過剩光纖長度」(EFL)，從而使纖維延伸超出護套材料的端部。護套材料的這種收縮導致對光纖的應力，在數據纜線引起不期望的及/或不可接受的信號衰減。

[0004]爲了使信號損失最小化，減少收縮是至關重要的，且特別是護套材料的場收縮(field shrinkag)，即循環溫度收縮率。高密度聚乙烯(HDPE) 是一種具成本效益的護套材料，但由於其半結晶性質，容易產生過度的場收縮。已經嘗試通過最適化HDPE鏈架構(例如，鏈長、分支等)，並通過雙峰(bimodal)方法減少由HDPE製造的護套材料的收縮。然而，隨著HDPE鏈架構接近最佳化，進一步的性能提升已經普遍受限於聚乙烯鏈結構的微調、需要反應器和反應工程的支持，導致較長的整備時間及高成本。

[0005]從工業觀點來看，爲了將來的發展和改良光纖電纜組件，包括護套，進一步降低HDPE的場收縮是重要的，以盡量減少數據纜線應用的不期望的信號衰減。期望能提供一種具有改進的擠出加工性的HDPE爲主的材料，它可以用於製造擠出的光纖電纜組件，包括用於光纖電纜具有降低(低)的收縮率及EFL的電纜護套。

## 【發明內容】

### 發明概要

[0006]在一個實施方案中，本發明是一種組成物其作爲一摻混物係包含：

A. 一乙烯爲主的熱塑性聚合物，包含高密度聚乙烯

(HDPE)；

B. 一改質劑組分，選自於由下列所構成的群組：具有Mw由1,000至100,000的聚乙二醇(PEG)、具有Mw由1,000至100,000的聚丙二醇(PPG)、二乙二醇(DEG)、石蠟、極性聚乙烯共聚物、聚乙烯/矽烷共聚物、三乙醇胺(TEA)，以及它們的組合；及

C. 選擇性地，碳黑；

其中，該經擠製組成物的循環溫度收縮率(根據IEC 60811-503測量)比不含有該改質劑組份而製成的經擠製組成物至少小了1%。

[0007]在實施方案中，該組成物包含20至99.9wt%的該乙烯為主的熱塑性聚合物及0.1至2wt%的該改質劑組分，重量百分比(wt%)是基於該組成物的總重。在實施方案中，該組成物包含大於零(>0)至3 wt%的非導電性碳黑。

[0008]在實施方案中，該經擠製之組成物的循環溫度收縮率比具有相同調配物但不含有該改質劑組份的經擠製之組成物少了1至20%。在實施方案中，該組成物具有黏度低於不含有該改質劑組份的該組成物至少1%至高達15%。

[0009]在實施方案中，該乙烯為主的熱塑性聚合物包含雙峰HDPE。在實施方案中，該乙烯為主的熱塑性聚合物包含該雙峰HDPE與一單峰聚乙烯(PE)的混合物，例如單峰HDPE、一單峰中密度聚乙烯(MDPE)、一單峰線性低密度聚乙烯(LLDPE)及/或一單峰低密度聚乙烯(LDPE)。

[0010]在其他實施方案中，該乙烯為主的熱塑性聚合物

包含一單峰HDPE、或一單峰HDPE與至少一選自於由下列所構成群組之聚乙烯(PE)的混合物：第二單峰HDPE、單峰MDPE、單峰LLDPE，及/或單峰LDPE。在實施方案中，該改質劑組分是具有 Mw 由 1,000 至 100,000 的聚乙二醇(PEG)。

[0011]在實施方案中，該組成物基本上由一摻混物所構成，其係該乙烯為主的熱塑性聚合物、該改質劑組分、選擇性的碳黑，及選擇性的一種或多種添加劑之摻混物。

[0012]在另一方面，本發明提供一種光纖電纜上的纜線護套，該護套是由本文揭露的組成物所製成。

[0013]在又另一方面，本發明提供一種使一電線或纜線上纜線護套中纖維過剩長度減少的方法，該電線或纜線係例如一光纖電纜，該方法包含使本文所揭之該組成物擠製於該電線或纜線上以形成該護套。

## 【圖式簡單說明】

(無)

## 【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

定義

[0014]除非有相反的教示、上下文的暗示，或本領域中所慣用者，所有的份(part)及百分比均基於重量。為美國專利實務之故，任何參照之專利、專利申請案或公開案(或其均等的US版本亦藉參照而引入)係以參照方式將其整體內容併入本案，特別是有關合成技術、製品和加工設計、聚

合物、催化劑、定義(僅限不與本揭示內容特別提供之任何定義不一致者)之揭示，以及本領域之通常知識。

[0015] 本申請中的數字範圍為近似的，因此除非另有說明，它可能包括數值範圍以外的數值。數值範圍包括以一個單位的增量的由下限和上限值之間的所有數值並包括下限和上限值，條件是任意較低值和任意較高值之間存在至少2個單位的間隔。作為一個例子，如果組成的、物理的或其它性質，諸如以分子量、重量百分比等為例，是從100至1,000，則其意指明確地逐一系列出所有的獨立數值如100、101、102等，以及子範圍如100至144、155至170、197至200等。對於包含小於1的範圍或包含大於1之分數的範圍(例如，0.9、1.1等)，1個單位係視為0.0001、0.001、0.01或0.1，擇適為之。對於含有小於十之個位數數字的範圍(例如1至5)，咸認一個單位為0.1。這些僅是特意舉出的例子，在本文中所列最低值及最高值之間的數值所有可能組合，均視為明確陳述於本揭示內容中。本揭示內容中所提供的數值範圍，除其他事項外，係用於該組成物之組份含量、及各種製程參數。

[0016] 「電線」及其類似術語是指一單股導電金屬如銅或鋁，或一單股的光纖。

[0017] 「纜線」、「通信電纜」、「電力電纜」及其類似術語是指至少一根電線或光纖在一鞘中，例如絕緣覆蓋物或保護外罩。典型地，纜線是集結在一起的兩根或更多根電線或光纖，一般是在同一個絕緣覆蓋物及/或保護外罩中。

鞘中獨立的電線或纖維可以是裸露地、包覆地或絕緣地。組合纜線可以含有電線或光纖兩者。電絕緣應用一般區分為低壓絕緣，其係低於1kV(一千伏)者；中壓絕緣，其範圍係由1kV至30kV；高壓絕緣，其範圍係由30kV至150kV；以及特高壓絕緣，其係應用於高於150kV者(如IEC所定義，IEC即國際電工委員會)。典型的纜線設計是揭示在USP 5,246,783、USP 6,496,629、USP 6,714,707 及 US2006/0045439。

[0018]「組成物」及其類似術語是指兩種或更多種組分的混合物或摻混物。

[0019]「互聚物(interpolymer)」及其類似術語是指通過至少兩種不同的單體聚合所得到的聚合物。該通稱包括共聚物(從兩種不同類型單體製備而得的聚合物)，及由多於兩種單體製備而成的如三元共聚物、四元共聚物的聚合物。

[0020]「包含」、「包括」、「具有」及其等之衍生詞，並不意指排除任何另外的組分、步驟或程序的存在，無論是否有具體揭示該組分、步驟或程序。爲了避免任何疑慮，除非有相反的教示，否則透過使用術語「包含」的所有組成物可包括任何附加的添加劑、助劑，或化合物，不論是聚合性的或其他的。相反地，術語「基本上由…組成(或構成)」係從任何承續記載之範圍排除任何其他的組份、步驟或程序，除了對可操作性非屬必要者外。術語「由…組成(或構成)」不包括任何未特別描述或列出的組分、步驟或程序。

[0021]除非另有指明，否則術語「密度」是根據ASTM D 792測定的。

[0022]除非另有指明，否則術語「熔體指數-I<sub>2</sub>」是指於2.16公斤(kg)的載荷及190℃的溫度下根據ASTM D1238測定的熔體指數。術語「熔體指數-I<sub>10</sub>」是指在10公斤(kg)的載荷及190℃的溫度下根據ASTM D1238測定的熔體指數。術語「熔體指數-I<sub>21</sub>」是指在21.6公斤(kg)的載荷及在190℃的溫度下根據ASTM D1238測定的熔體指數。

[0023]本文所用術語「收縮率(或收縮量)」是指一個護套或其它鞘材料的循環溫度(或場)收縮率，如根據IEC60811-503(對鞘的收縮率試驗)進行測定。

## 概觀

[0024]本發明涉及用於電線及電纜(包括光纖電纜)的經擠製之護套材料，其係由一可擠製之乙烯為主的熱塑性聚合物所製成，該熱塑性聚合物包含高密度聚乙烯(HDPE)，其係經與一改質劑摻混，且選擇性地與碳黑及選擇性的添加劑摻混，該等組份以有效量存在，其有效提供該組成物所製之該經擠製之護套材料或其他組件之增強的加工性及減少(降低)的收縮率。

[0025]在實施方案中，該經擠製組成物的循環溫度收縮率(根據IEC 60811-503測量)，與具有相同調配物但不含有該改質劑組份的經擠製之乙烯為主的熱塑性聚合物組成物相較，係至少小了1%，典型是少了1至20%，更典型是少了2至13%，更典型是少了3至6%。該所述改質劑組份的併入，

再結合該包含HDPE聚合物的乙烯爲主的熱塑性聚合物，最大限度地減少了該經擠製之材料後續的循環溫度收縮率，相較於具有相同的聚合物但不含有該改質劑組份的調配物。

[0026]本發明的該組成物還提供一降低的黏度以提升加工性及擠製性。此外，該組合物提供增強的抗環境應力開裂性(ESCR)。

### 乙烯爲主的熱塑性聚合物

[0027]該聚合物摻混物組成物包括由高密度聚乙烯(HDPE)聚合物組成的乙烯爲主的熱塑性聚合物。如本文所用，術語「高密度聚乙烯」聚合物及「HDPE」聚合物是指具有等於或大於 $0.941\text{ g/cm}^3$ 之密度的乙烯均聚物或共聚物。術語「中密度聚乙烯」聚合物和「MDPE」聚合物，是指具有由 $0.926$ 至 $0.940\text{ g/cm}^3$ 之密度的乙烯共聚物。術語「線性低密度聚乙烯」聚合物和「LLDPE」聚合物，是指具有由 $0.915$ 至 $0.925\text{ g/cm}^3$ 之密度的乙烯共聚物。術語「低密度聚乙烯」聚合物和「LDPE」聚合物，是指具有由 $0.915$ 至 $0.925\text{ g/cm}^3$ 之密度的乙烯共聚物。

[0028]該乙烯爲主的熱塑性聚合物依據ASTM D-792所測量一般是具有密度由 $0.940$ 至 $0.980\text{ g/cm}^3$ ，更典型地是由 $0.941$ 至 $0.980\text{ g/cm}^3$ ，更典型地是由 $0.945$ 至 $0.975\text{ g/cm}^3$ ，更典型地是由 $0.950$ 至 $0.970\text{ g/cm}^3$ 。在一些實施方案中，該乙烯爲主的熱塑性聚合物是具有密度由 $0.940$ 至 $0.970\text{ g/cm}^3$ 的乙烯共聚物。

[0029]通常情況下，該乙烯爲主的熱塑性聚合物具有由0.01至45的熔體指數(MI,  $I_2$ )，更通常地爲由0.1至10，更通常地爲由0.15至5，更通常地爲由0.5至2.5，g/10分鐘，依據ASTM D-1238所測量，條件190°C/2.16 kg。

[0030]該乙烯爲主的熱塑性聚合物通常具有小於等於30的熔體流動速率(MI,  $I_{10}/I_2$ )，更通常地爲小於25，更通常地爲由7至25，更通常地爲由10至22。

[0031]在實施方案中，該乙烯爲主的熱塑性聚合物具有由81,000至160,000的重量平均分子量( $M_w$ ) (以GPC測量)，更通常地是由90,000至120,000，以及由4,400至54,000的數量平均分子量( $M_n$ ) (以GPC測量)，更通常地是由5,000至32,000。在實施方案中， $M_w/M_n$ 比率或分子量分佈(MWD)範圍由3至18，更通常地由5至16。

[0032]該乙烯爲主的熱塑性聚合物包含至少50，較佳地至少60，又更加地至少80，莫耳百分比(mol%)的來自乙烯的單體單元衍生的單元。乙烯互聚物的其他單元通常衍生自一個或多個 $\alpha$ -烯烴( $\alpha$ -olefin)。該 $\alpha$ -烯烴較佳地爲 $C_{3-20}$ 的直鏈、支鏈或環狀 $\alpha$ -烯烴。 $C_{3-20}$   $\alpha$ -烯烴的具體例包括丙烯、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1-十八碳烯。該 $\alpha$ -烯烴也可含有環狀結構如環己烷或環戊烷，變成例如3-環己基-1-丙烯(烯丙基環己烷)及乙烯基環己烷等 $\alpha$ -烯烴。雖然不是 $\alpha$ -烯烴用語的傳統意義，對於本發明的目的，某些環狀烯烴，如降冰片烯類(norbornene)及相關的烯烴，特別是5-亞乙基-2-

降冰片烯(5-ethylidene-2-norbornene)，可以用來取代部分或全部前述 $\alpha$ -烯烴的 $\alpha$ -烯烴。示例性的乙烯互聚物包括乙烯/丙烯、乙烯/丁烯、乙烯/1-己烯、乙烯/1-辛烯的共聚物，等等。示例性的乙烯三元共聚物包括乙烯/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。

[0033]在本發明的實施所使用的該乙烯爲主的熱塑性聚合物爲非官能化聚合物，即，它們不含有官能基團例如羥基、胺基、醯胺等。因此，諸如乙烯醋酸乙烯酯、乙烯甲基或乙基丙烯酸酯等聚合物，不屬於本發明內的該乙烯爲主的熱塑性聚合物。

[0034]在本發明中使用的HDPE聚合物及MDPE、LLDPE及LDPE聚合物係文獻中熟知者，並且可藉由習知技術來製備。

[0035]通常來說，該乙烯爲主的熱塑性聚合物存在於該組成物的量是由20至99.9 wt%，更典型是由40、更典型是由60、更典型是由80、更典型是由90，至99.9，wt%，基於該組成物的總重量。由20至99.9 wt%的所有單獨的數值及次範圍都被包含且揭露於此，例如由94至99.9wt%。

#### 單峰乙烯爲主的熱塑性聚合物

[0036]在實施方案中，該乙烯爲主的熱塑性聚合物是一單峰高密度聚乙烯(HDPE)聚合物。如本文所用的術語「單峰HDPE」、「單峰MDPE」、「單峰LLDPE」，及「單峰的LDPE」是指聚乙烯(PE)聚合物的分子量分佈(MWD)(以凝膠滲透

色譜法(GPC)測定)是基本上不表現出多種組分的聚合物，即，沒有隆起部、肩部或者尾部存在或實質上是可辨別的GPC曲線，且分離的程度(DOS)是零或實質上趨近於零。

[0037]在實施方案中，該乙烯爲主的熱塑性聚合物是一單峰HDPE與一種或多種組分的單峰PE聚合物，從而使MWD在GPC曲線中是基本上不表現出多種組分的聚合物，即，沒有隆起部、肩部或者尾部存在或基本上是可辨別的GPC曲線，且分離的程度(DOS)是零或實質上趨近於零。在實施方式中，該乙烯爲主的熱塑性聚合物是一單峰HDPE與一種或多種選自於第二單峰HDPE、單峰MDPE、單峰LLDPE及/或單峰LDPE的單峰聚乙烯(PEs)的混合物。

[0038]單峰PE聚合物是在一組聚合條件下製造，並可以通過常規的單階聚合(單反應器)的製程製造，如溶液、漿料或氣相製程，使用合適的催化劑如齊格勒-納塔(Ziegler-Natta)或菲利普型(Phillips type)催化劑或單中心金屬茂催化劑，例如，在USP 5,324,800所述的。單峰PE樹脂是眾所周知的，且有各種等級的市售品。單峰PE的非限制性例子包括以商品名 DGDK-3364NT(一HDPE)和 DHDA-6548BK(一MDPE)出售者，可從The Dow化學公司購買。

### 多峰的HDPE

[0039]在實施方案中，該乙烯爲主的熱塑性聚合物是一多峰(即雙峰)的HDPE。如本文所用的術語「多峰的」是指GPC曲線中的MWD顯示兩個或更多個組分的聚合物，其中

一個組分的聚合物甚至可以存在一個隆起部、肩部或者尾部相對於組分聚合物的MWD。多峰的HDPE聚合物是由一種、兩種或更多種不同的催化劑及/或在兩個或更多個不同的聚合條件下製備的。多峰的HDPE聚合物包括至少一種低分子量組分(LMW)及一較高分子量(HMW)組分。各組分是以不同的催化劑及/或在不同的聚合條件下製備。前綴「多(multi)」是指存在於該聚合物中的不同聚合物組分的數目。HDPE聚合物的多峰(或雙峰)可以根據已知的方法來確定。通常該多峰HDPE是雙峰HDPE。

[0040]在實施方案中，該HMW組份具有密度由0.90，更通常地從0.915，至0.935，更通常地至0.94， $\text{g/cm}^3$ ，及一30或更少的熔體指數( $I_{21}$ )，更通常是10或更少， $\text{g/10 min}$ 。雙峰HDPE聚合物的HMW HDPE聚合物組分通常以含量為10至90存在，更通常地30至70，wt%。

[0041]在實施方案中，該LMW組份具有密度從0.940，更通常地從0.950，至0.975，更通常地至0.980， $\text{g/cm}^3$ ，及一50或更多的熔體指數( $I_2$ )，更通常是80或更多， $\text{g/10 min}$ 。該LMW HDPE聚合物組分通常以含量為10至90，更通常地30至70，wt%。

[0042]多峰HDPE可使用常規的聚合方法製造，如溶液、漿料或氣相製程，使用合適的催化劑例如齊格勒-納塔或菲利普型催化劑，或單中心金屬茂催化劑。多峰HDPE的非限制性的實例記載於EP 2016128(B1)、USP 7,714,072及US 2009/0068429。合適的多峰HDPE的非限制性實例是以商品

名 DGDK 6862NT 出售，可購自於陶氏化學公司 (Dow Chemical Co.)，米德蘭 (Midland)，密西根州。

[0043] 在實施方案中，該乙烯爲主的熱塑性聚合物可以是一雙峰 HDPE 與一種或多種或其他 PE 及/或一種或多種單峰 PE 的混合物，該等 PE 例如，HDPE、MDPE、LLDPE 及/或 LDPE。

#### 改質劑組份

[0044] 該乙烯爲主的熱塑性聚合物是與一如本文所述的選定的化合物族群的改質劑組分摻混。該改質劑組份在與該乙烯爲主的熱塑性聚合物結合的功能是修改該聚合物組合物以降低組成物的後擠出收縮率，且特別是循環收縮溫度 (依據 IEC 60811-503 測量)。

[0045] 在實施方案中，該乙烯爲主的熱塑性聚合物是與一或多種下列改質劑組份結合：聚乙二醇 (PEG) 及/或具有由 1,000 至 100,000，更通常地由 5,000 至 50,000 之  $M_w$  的聚丙二醇 (PPG)、二甘醇 (DEG)、石蠟、一或多種極性聚乙烯共聚物、一或多種聚乙烯/矽烷共聚物，及三乙醇胺 (TEA)。

[0046] 聚乙二醇 (PEG) 的非限制性實例包括可購自 Clariant Corporation 者之以商品名 Polyglykol® 銷售者、可購自陶氏化學公司之以商品名 Carbowax™ 銷售者、以及 GoLYTELY、GlycoLax、Fortrans、TriLyte、Colyte、Halflytely、Macrogel、MiraLAX 及 Moviprep。

[0047] 聚丙二醇 (PPG) 的一個非限制性實例是以商品名 Polyglycol P-4000E 銷售者，可購自於陶氏化學公司。

[0048] 二甘醇(DEG)的一個非限制性實例是以商品名二甘醇(Diethylene Glycol) (高純度)銷售者，可購自於陶氏化學公司。

[0049] 具有極性基團的聚乙烯(即「極性聚乙烯共聚物」)可以依照常規方法通過將乙烯單體與極性共聚單體的共聚合，或通過將極性單體接枝到聚乙烯來製造。極性共聚單體的實例包括C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸及乙酸乙烯酯。在實施方案中，該極性聚乙烯共聚物是乙烯/(甲基)丙烯酸酯、乙烯/醋酸、乙烯/甲基丙烯酸羥乙酯(EHEMA)、乙烯/丙烯酸甲酯(EMA)，及/或乙烯/丙烯酸乙酯(EEA)共聚物。

[0050] 該改質劑組份是包含矽烷官能基團的聚乙烯(即「聚乙烯/矽烷共聚物」)，可以通過使乙烯單體與一矽烷化合物共聚合來製備，或依照常規方法通過接枝一矽烷化合物到一乙烯聚合物的骨架上來製備，例如在USP 3,646,155或USP 6,048,935中所述者。該矽烷化合物的實例包括乙烯基矽烷，例如乙烯基三共聚物，例如乙烯基三甲氧基矽烷(vinyltrimethoxysilane, VTMOs)和乙烯基三乙氧基矽烷(VTEOS)。

[0051] 基於該組成物的總重量，改質劑組份於該組成物中的量一般是由0.1至2、更通常由0.3、更通常由0.4、更通常由0.5，至2wt%。由0.1至2wt%的所有的單獨數值及次範圍都被包括且揭露於此，例如由0.5至2wt%。

碳黑

[0052]該組成物可以選擇性地含有常用於纜線護套的非導電性的碳黑。

[0053]該碳黑組分可以與該乙烯為主的熱塑性聚合物及該改質劑組份混練，無論是純質或作為預混合的母料的一部分。

[0054]在實施方案中，改質劑化合物是包含在組合物中作為碳黑材料上的塗層。在實施方案中，碳黑的聚集體與改質劑組分一起被塗覆。改質劑組分可以用常規方法塗覆到碳黑上，例如，在USP 5,725.650、USP 5,747.563及USP 6,124,395所述的。

[0055]在實施方案中，其中包括，基於該組成物的總重量，該組成物中碳黑的量是大於零(>0)，通常是由1，更通常是由2至3，wt%。由>0至3wt%的所有的單獨數值及次範圍都被包括且揭露於此，例如由2至3 wt%。

[0056]在實施方案中，該組成物可選擇性地包含在一用於半導體應用之較高等級的導電性碳黑。

[0057]現有碳黑的非限制性實施例包括由ASTM N550、N472、N351、N110及N660所述等級、Ketjen黑、爐黑(furnace black)及乙炔黑。適宜碳黑的其他非限制性實施例包括可購自於Cabot之以商品名BLACK PEARLS®、CSX®、ELFTEX®、MOGUL®、MONARCH®、REGAL®及VULCAN®所販售者。

#### 添加劑

[0058]該組成物可以選擇性地包含一或多種添加劑，其

通常以常規量加入，不論是純質或作為母料的一部分。

[0059]添加劑包括但不限於阻燃劑、加工助劑、成核劑、發泡劑、交聯劑、填料、顏料或著色劑、偶聯劑、抗氧化劑、紫外線穩定劑(包括紫外線吸收劑)、增粘劑、防焦劑、抗靜電劑、增滑劑、增塑劑、潤滑劑、黏度調節劑、抗黏連劑、表面活性劑、增量油、除酸劑、金屬鈍化劑、硫化劑，及類似物。

[0060]阻燃劑的非限制性實例包括，但不限於，氫氧化鋁和氫氧化鎂。

[0061]加工助劑的非限制性實例包括，但不限於，諸如硬脂醯胺、油酸醯胺、芥酸醯胺，或N,N'伸乙基雙硬脂醯胺等脂肪酸醯胺；聚乙烯蠟；氧化聚乙烯蠟；環氧乙烷的聚合物；環氧乙烷和環氧丙烷的共聚物；植物蠟；石油蠟；非離子表面活性劑；矽油(silicone fluid)；聚矽氧烷；以及氟橡膠，例如可購自於杜邦高性能彈性體有限責任公司(Dupont Performance Elastomers LLC)的Viton®及可購自於泰良有限責任公司(Dyneon LLC)的Dynamar™。

[0062]成核劑的非限制性例子包括來自美利肯化工(Milliken Chemicals)、南卡羅萊納州 Spartanburg 的 Hyperform HPN®-20E(1,2環己烷二羧酸鈣與硬脂酸鋅鹽)。

[0063]填料的非限制性實例包括，但不限於，各種阻燃劑、黏土、沉澱二氧化矽及矽酸鹽、煅制二氧化矽(fumed silica)、金屬硫化物，及硫酸鹽如二硫化鋁及硫酸鋇等、金

屬硼酸鹽如硼酸鋇及硼酸鋅、金屬酸酐如鋁酸酐、陸地礦物，及彈性體聚合物如EPDM和EPR。如果存在，填料通常加入常規的量，例如，基於該組成物的重量，由5wt%或更低至50或更多wt%。

### 混練

[0064]本發明聚合物組成物可以以任何適合的方法製備。例如，該改質劑組分、選擇性的碳黑及任何的添加劑(例如，填料等)，可以被加入到該乙烯為主的熱塑性聚合物的熔體。如此的組份混練可透過摻混來進行，例如，使用內部批式混合機(internal batch mixer)如Banbury或Bolling內部混合器。或者，可以使用連續的單螺桿或雙螺桿混合機，諸如Farrel連續混合機，Werner及Pfleiderer雙螺桿混合機，或Buss捏合連續擠出機。

[0065]該改質劑組分、選擇性的碳黑及/或添加劑可以被單獨的引入該乙烯為主的熱塑性聚合物(純質)或作為預混合的母料。這樣的母料通常是由分散改性劑、碳黑及/或添加劑到惰性塑料樹脂而形成，如聚乙烯。母料是通過熔融混練的方法便利地形成。

[0066]在實施方案中，該乙烯為主的熱塑性聚合物與配合改質劑組分及任選的添加劑混練，沒有碳黑。在其它實施方案中，該乙烯為主的熱塑性聚合物、改質劑組分及碳黑(純質或作為預混合的母料)混練、及任選地與一種或多種添加劑混練。在其他實施方案中，該乙烯為主的熱塑性聚合物是與具有該改質劑組份之表面處理的碳黑、以及選擇

性的添加劑混練，伴隨可選擇之添加量的改質劑組份，其係以純質或作為預混合的母料而引入。在實施方案中，該改質劑組份以純質加入或在預混合母料中，及/或作為在碳黑材料上的塗層。

[0067]在實施方案中，相較於未以該改質劑組份製造的相同該乙烯為主的熱塑性聚合物組成物，該改質劑組份的含括使循環溫度收縮率至少降低1%、更通常地至少低3%、更通常地至少低6%，及更通常的至少低達13%、更通常地至少低達20%。

#### 製造的製品

[0068]在一實施方案中，本發明的組成物可以已知量及用已知的方法而應用於電纜作為鞘或絕緣層，例如，以在 USP 5,246,783、USP 6,714,707、USP 6,496,629 及 US 2006/0045439所述之設備及方法。通常地，該組成物是在配有電纜塗覆模具的擠出機中製備，且在該組成物的各組份調配後，在電纜被牽引通過該模具時將該組成物擠出而覆蓋電纜。

[0069]可以由本發明的聚合物組成物來製備的其它製品的製造，包括纖維、條帶、薄片、帶、管、管道、擋風雨條(weather-stripping)、密封件、墊圈、軟管、泡沫、鞋底結構、瓶子及薄膜。這些製品可以使用已知的設備和技術來製造。

[0070]本發明通過下列實施例更全面地描述。除非另有說明，所有的份和百分比均以重量計。

具體實施方案

實施例

材料

[0071]將以下材料用於實施例中。

DFNA-4580 NT是一Unipol氣相單峰HDPE，具有0.945 g/cm<sup>3</sup>的密度和0.8 g/10min(190°C /2.16 kg)的熔體指數(MI，I<sub>2</sub>)，可購自陶氏化學公司。

DFNA-2065是一Unipol氣相單峰LLDPE，具有0.920 g/cm<sup>3</sup>的密度和0.55 g/10min(190°C /2.16 kg)的熔體指數(MI，I<sub>2</sub>)，可購自陶氏化學公司。

DFNB-3580 NT是一Unipol氣相單峰MDPE，具有0.935 g/cm<sup>3</sup>的密度和0.6 g/10min(190°C /2.16 kg)的熔體指數(MI，I<sub>2</sub>)，可購自陶氏化學公司。

DGDA-6944是一Unipol氣相單峰HDPE，具有0.965 g/cm<sup>3</sup>的密度和8.0 g/10min(190°C /2.16 kg)的熔體指數(MI，I<sub>2</sub>)，可購自陶氏化學公司。

DMDA-1250 NT是一Unipol氣相雙峰HDPE，具有0.955 g/cm<sup>3</sup>的密度和1.5 g/10min(190°C /2.16 kg)的熔體指數(MI，I<sub>2</sub>)，可為購自陶氏化學公司的CONTINUUM™ DMDA-1250 NT 7。

PEG20,000是具有20,000分子量的聚乙二醇(PEG)，可以市售商品名Polyglykol®購自Clariant公司，北卡羅來納州夏洛特。

DFNC-0037BK 是一經造粒之45%的碳黑母粒

(「CBM」)(粒徑：平均20毫微米(0.02微米))，可購自陶氏化學公司。

[0072]表1所示之市售單峰或雙峰聚乙烯(PE)與碳黑及選擇性地作為改質劑組份的PEG-20000的摻混物，經混練，擠出到電線試樣(已除去導體)，並測試其循環溫度的收縮率。

[0073]該組成物摻混物藉由將PE聚合物與碳黑母料(及用於實施例1和2之PEG20000)在185℃導入Brabender混合碗中以50 rpm進行5分鐘來製備。混合後趁熱(約150℃)時，在壓縮模具的壓盤之間，該組成物被壓縮至7.5mm的厚度。材料之後被切成粒料。製粒後，經塗佈之電線接著藉由擠壓該材料通過0.105英寸的模具到14 AWG電線上以形成護套層(0.023 to 0.027吋厚)而製備。該中間導體已去除之電線樣品接著受測循環溫度的收縮率。

[0074]循環溫度(或場)收縮率是用於模擬光學數據電纜的使用條件。總而言之，電線樣品(導體已移除)的處理條件為在烘箱中從40℃到100℃以每分鐘0.5℃的速度線性升溫，在100℃下保持60分鐘，且之後以每分鐘0.5℃的速度將溫度線性降回40℃，並在40℃下保持20分鐘。在收縮測試前溫度循環重複五(5)個循環，其係使用一把尺(精度為1/16英寸(0.0625英寸或1.59mm)來進行。前述的測試方法係遵循IEC 60811-503(對鞘的收縮率測試)。

表1

|                                  | wt%         |                                            |                                            |       |                                             |                                            |       |
|----------------------------------|-------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|-------|
|                                  | CS1<br>(對照) | CS2                                        | EX. 1                                      | CS3   | CS3<br>(重覆)                                 | EX. 2                                      | CS4   |
| DFNA-4580 NT<br>(單峰 HDPE)        | 85.65       | ---                                        | ---                                        | ---   | ---                                         | ---                                        |       |
| DFNA-2065 NT<br>(單峰 LLDPE)       | 8.5         | ---                                        | ---                                        | ---   | ---                                         | ---                                        |       |
| DFNB-3580 NT<br>(單峰 MDPE)        | ---         | 70.61                                      | 70.16                                      | ---   | ---                                         | ---                                        |       |
| DGDA-6944 NT<br>(單峰 HDPE)        | ---         | 23.54                                      | 23.39                                      | ---   | ---                                         | ---                                        |       |
| DMDA-1250 NT<br>(雙峰 HDPE)        | ---         | ---                                        | ---                                        | 94.15 | 94.15                                       | 93.55                                      |       |
| PEG 20,000                       | ---         | ---                                        | 0.6                                        | ---   | ---                                         | 0.6                                        |       |
| DFNC-0037BK<br>(碳黑 MB)           | 5.85        | 5.85                                       | 5.85                                       | 5.85  | 5.85                                        | 5.85                                       |       |
| 合計 (wt%)                         | 100         | 100                                        | 100                                        | 100   | 100                                         | 100                                        | 100   |
| 循環溫度收縮率                          | 2.38%       | 2.27%                                      | 2.21%                                      | 1.90% | 1.87%                                       | 1.76%                                      | 2.60% |
| 相對於對照組<br>(CS1)的收縮率<br>減少量       | 0%          | -5%                                        | -7%                                        | -20%  | -21%                                        | -26%                                       | 9%    |
| 相對於無 PEG 之<br>相同調配物的收<br>縮率減少量   | ---         | ---                                        | -3%                                        | ---   | ---                                         | -6%                                        | ---   |
| 表觀黏度 (Pa.s)                      | ---         | 251 @<br>520 sec-1;<br>173 @<br>1015 sec-1 | 274 @<br>520 sec-1;<br>191 @<br>1015 sec-1 | ---   | 214 @<br>590 sec -1;<br>137 @<br>1155 sec-1 | 196 @<br>590 sec-1;<br>128 @<br>1155 sec-1 | ---   |
| 相對於無 PEG 之<br>相同調配物的黏<br>度減少率(%) | ---         | ---                                        | -8% @<br>520 sec-1;<br>-9% @<br>1015 sec-1 | ---   | ---                                         | -8% @<br>590 sec-1;<br>-6% @<br>1155 sec-1 | ---   |

[0075]CS1 是用 DFNA-4580NT 及 DFNA-2065 單峰 HDPE及LLDPE聚合物及碳黑母料的摻混物製備，作為對照組。

[0076]CS2 是用 DFNB-3580 NT 及 DGDA-6944 單峰 MDPE及HDPE聚合物及碳黑母料的摻混物製備，和對照組 (CS1)摻混物相比，顯示總收縮率降低了5%。這樣的結果表明CS2係一經改良的單峰PE摻混物，其具有較對照組(CS1)

摻混物更低的循環溫度收縮率。

[0077]實施例1的結果表明，和相同調配物但無PEG組份者(CS2)相比，添加0.6wt%的PEG至單峰HDPE的摻混物提供降低3%的循環溫度收縮率。實施例1還表明，和對照組(CS1)摻混物相比，總收縮率降低了7%。

[0078]實施例2的結果表明，和相同調配物但無PEG組份(CS3)的相比，對雙峰HDPE/CMB組成物添加0.6wt%的PEG致使循環溫度收縮率降低6%。實施例2還表明，和單峰HDPE對照組(CS1)相比，當雙峰HDPE原料被利用，總收縮率降低了26%。

[0079]CS4是以SCG化學品製造的黑色的雙峰高密度聚乙烯(HDPE)化合物所製備的。CS4的結果顯示循環溫度收縮率比對照組(CS1)高9%；而雙峰HDPE樣品(例如CS3)具有比對照組(CS1)低20%的收縮率。

[0080]對該循環溫度收縮率的測量進行分析，以確認其統計學意義。雙峰樣品CS4中的循環溫度收縮率與單峰對照樣品CS1有顯著差異的信賴水準為99%。實施例2(雙峰樹脂具有0.6%的PEG)的循環溫度收縮率與CS3(相同雙峰調配物無PEG)有顯著差異的信賴水準為60%。該實施例1的循環溫度收縮率(單峰樹脂與0.6%PEG和CS2的「改善的」單峰HDPE摻混物)與CS1(單峰的調配物無PEG)有顯著差異的信賴水準為95%。該CS2的循環溫度收縮率(「改良的」單峰HDPE樹脂未與PEG摻混)與CS1(單峰的調配物無PEG)有顯著差異的信賴水平為60%。

[0081]結果顯示，相較於由相同調配物但無改質劑組份(例如PEG)之樹脂製成的擠製材料，本發明的樹脂組成物提供了一種循環溫度收縮率經降低的擠製材料(例如，護套材料)。

#### 黏度降低

[0082]除了使擠出材料(例如，護套材料)的收縮減少外，與由相同樹脂調配物製成但不含改質劑組份者相比，改質劑組份(例如PEG)的添加使該組成物的黏度降低。

[0083]在從520到1015  $\text{sec}^{-1}$ 之剪切速率範圍下，實施例1(單峰HDPE樹脂與0.6%PEG摻混)與CS2(相同的單峰HDPE調配物不含有PEG)相較，具有由251至173  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 之較低的表觀黏度範圍，CS2在相同剪切速率範圍下具有由274至191  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的表觀黏度。

[0084]實施例2(雙峰樹脂與0.6%PEG摻混)與CS3(相同的雙峰調配物不含有PEG)相較，在剪切速率範圍從214到137  $\text{sec}^{-1}$ 下具有由196至128  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 之較低的表觀黏度範圍，CS3在相同剪切速率範圍下具有由590至1155  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的表觀黏度。

[0085]特別陳明本發明並不受限於本文所包含的實施方案和例示說明，而是包括該等實施方案的修改形式，包括實施方案的部分及不同實施方案之元件的組合，如在以下申請專利範圍內者。

#### 【符號說明】

(無)

## 申請專利範圍

1. 一種組成物包含作為摻混物：

A. 一乙烯為主的熱塑性聚合物，包含高密度聚乙烯(HDPE)；

B. 一改質劑組分，選自於由下列所構成的群組：  
具有由1,000至100,000之 $M_w$ 的聚乙二醇(PEG)、具有由1,000至100,000之 $M_w$ 的聚丙二醇(PPG)、二乙二醇(DEG)、石蠟、極性聚乙烯共聚物、聚乙烯/矽烷共聚物、三乙醇胺(TEA)，以及它們的組合；及

C. 選擇性地，碳黑；

其中，該經擠製之組成物的循環溫度收縮率(根據 IEC 60811-503測量)比具有相同調配物但不含有該改質劑組份的經擠製之組成物至少小1%。

2. 如請求項1之組成物，包含：

A. 20至99.9wt %的該乙烯為主的熱塑性聚合物；

B. 0.1至2 wt%的該改質劑組分；及

C. 選擇性地，>0至3 wt%的碳黑；

其中該重量百分比(wt%)是基於該組成物的總重。

3. 如請求項1之組成物，其中該乙烯為主的熱塑性聚合物包含雙峰HDPE。

4. 如請求項3之組成物，其中該乙烯為主的熱塑性聚合物包含該雙峰HDPE與至少一選自於由下列所構成的群組雙峰及/或單峰聚乙烯的混合物：HDPE、MDPE、LLDPE

及LDPE。

5. 如請求項1之組成物，其中該乙烯爲主的熱塑性聚合物包含一單峰HDPE、或一單峰HDPE與至少一個選自於由下列所構成的群組之聚乙烯的混合物：第二單峰HDPE、單峰MDPE、單峰LLDPE，及單峰LDPE的聚乙烯的混合物。
6. 如請求項1之組成物，其中該改質劑組分是具有Mw由1,000至100,000的聚乙二醇(PEG)。
7. 如請求項1之組成物，其基本上是由該乙烯爲主的熱塑性聚合物、該改質劑組分、選擇性的碳黑，及選擇性的一或多種添加劑的摻混物組成。
8. 如請求項1之組成物，具有黏度低於不含有該改質劑組份的該組成物至少1%至高達15%。
9. 一種光纖電纜上的纜線護套，該護套是由如請求項1之組成物所製成。
10. 一種使光纖電纜上纜線護套中過剩纖維長度減少的方法，該方法包含將如請求項1之組成物擠製於該纜線上以形成該護套。