

發明摘要

※申請案號：104127003

C08L23/08(2006.01)

C08K5/34(2006.01)

C08K5/14(2006.01)

C08J3/24(2006.01)

H01B3/44(2006.01)

H01B7/02(2006.01)

※申請日：104年08月19日

※IPC分類：

【發明名稱】(中文/英文)

交聯性樹脂組成物及電線・纜線

Crosslinkable resin composition and an electric wire and a cable

【中文】

本發明之目的在於提供一種交聯性樹脂組成物，其係在經投入之擠壓機內不易引起壓力上昇，能長時間且連續擠壓成形絕緣被覆層，並藉此能謀求電線・纜線之生產單位之伸長化。

本發明之交聯性樹脂組成物，其係含有乙烯系樹脂（A）100質量份、包含融點或玻璃轉移溫度為100℃以下之受阻胺型光穩定劑（B3）0.001~0.5質量份之穩定劑（B）及有機過氧化物（C）0.5~3.0質量份，且構成穩定劑（B）之全部化合物之分子量皆為1,500以下。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【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)

交聯性樹脂組成物及電線・纜線

Crosslinkable resin composition and an electric wire and a cable

【技術領域】

[0001] 本發明係關於聯性樹脂組成物及電線・纜線，更詳細而言，本發明係關於含有乙烯系樹脂之電絕緣性良好之交聯性樹脂組成物、及將該樹脂組成物之交聯物作為絕緣被覆層而形成於導體上而成之電線・纜線。

【先前技術】

[0002] 電力用之絕緣被覆電線・纜線通常係藉由擠壓加工而將交聯性樹脂組成物被覆於導體上後，藉由對此進行交聯處理而形成絕緣被覆層所製造者。

在此，對於絕緣被覆電線・纜線所使用之交聯性樹脂組成物要求對於輝散或變色之抵抗性、耐燙焦性、加工穩定性、耐水樹性（water-treeing resistance）、耐熱變形性、耐熱老化性等。

[0003] 作為具備此種要求特性且保存穩定性良好之樹脂組成物，本案申請人已提出在含有乙烯系樹脂、穩定劑及有機過氧化物之交聯性樹脂組成物中，併用受阻酚型穩定劑、二烷硫基二丙酸酯型穩定劑、及受阻胺型穩定劑

作為穩定劑（參照下述專利文獻 1）。

[0004] 另一方面，藉由擠壓加工而連續製造之電線・纜線之長度（生產單位），理想情況係能盡可能地伸長。

其係由於若藉由使電線・纜線之生產單位伸長化，則能減少此等連接接合之數量，藉此，即能使電力系統之損壞機率減少。

[0005] 然而，謀求電線・纜線之生產單位之伸長化，換言之，長時間且連續擠壓成型絕緣被覆層並非易事。

[0006] 即，在為了使纜線之絕緣被覆層成形而投入有交聯性樹脂組成物之擠壓機內，由於已焦化（部分交聯）之樹脂成分及黏度較高之穩定劑而引起篩目堵塞進而閉塞，因此機內壓力上昇而變得無法進行穩定之擠壓加工。

[0007] 並且，在使纜線之絕緣被覆層成形用之擠壓機中，通常為了防止篩目之破裂或對發動機造成過度負荷，而會作成當機內壓力到達一定以上之值時，限制開關即會動作而停止擠壓操作之構成，因由停止擠壓操作，則變得無法將生產單位作成所欲之長度。

[0008] 又，由於近年來之電力纜線之高電壓化或防止送電中之絕緣破壞事故等之理由，則要求盡量避免在絕緣被覆層中混入異物，因此擠壓機之篩目亦逐漸變得較多使用篩孔較為細小者。藉此，造成加速促使篩目之堵塞而

變得容易引起閉塞，進而導致在較短時間內使機內壓力上昇而停止擠壓操作。其結果係導致長時間且連續擠壓成形絕緣被覆層（謀求電線・纜線之生產單位之伸長化）變得極為困難。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0009] 〔專利文獻 1〕日本特開 2002-83516 號公報

● **【發明內容】**

〔發明所欲解決之課題〕

[0010] 本發明係有鑑於以上之情事所完成者。

本發明之目的在於提供一種交聯性樹脂組成物，其係在經投入之擠壓機內不易引起壓力上昇，能長時間且連續擠壓成形絕緣被覆層，並藉此能謀求電線・纜線之生產單位之伸長化。

● [0011] 本發明之其他目的為提供一種比起使用過往公知之交聯性樹脂組成物所製造者，其生產單位能更加伸長化之電線・纜線。

〔用以解決課題之手段〕

[0012] 為了解決上述問題，本發明者等經過重複精心研討之結果，發現作為構成交聯性樹脂組成物之穩定劑，藉由使用融點或玻璃轉移溫度在一定溫度以下之受阻胺型光穩定劑，並同時將構成穩定劑之全部化合物之分子

量設成一定以下，即能顯著地抑制再投入有該交聯性樹脂組成物之擠壓機內之壓力上昇，且基於該知識進而完成本發明。

[0013] (1) 即，本發明之交聯性樹脂組成物，其特徵為含有：乙烯系樹脂 (A) 100 質量份、包含融點或玻璃轉移溫度在 100°C 以下之受阻胺型光穩定劑 (B3) 0.001~0.5 質量份之穩定劑 (B)、及有機過氧化物 (C) 0.5~3.0 質量份，且構成前述穩定劑 (B) 之全部化合物之分子量為 1,500 以下。

[0014] 根據此種構成之交聯性樹脂組成物，受阻胺型光穩定劑 (B3) 之融點或玻璃轉移溫度由於在 100°C 以下，該受阻胺型光穩定劑 (B3) 在擠壓溫度條件下呈現液狀，篩目之素線上固化而不會附著。

又，構成穩定劑 (B) 之全部化合物之分子量由於低至 1,500 以下，該化合物之黏度亦變低，而在擠壓機內容易通過篩目而不會引起堵塞 (閉塞)。

[0015] (2) 本發明之交聯性樹脂組成物中，前述受阻胺型光穩定劑 (B3) 之分子量係以 900 以下為佳。

[0016] (3) 本發明之交聯性樹脂組成物中，構成前述穩定劑 (B) 之全部化合物在依據 ISO1628-1 所測量之在 110°C 下之還原黏度係以 $0.5\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ 為佳，又在 40°C 下之還原黏度係以 $1.0\sim 4.0\text{cm}^3/\text{g}$ 為佳。

[0017] (4) 本發明之交聯性樹脂組成物中，前述穩定劑 (B) 係以一同含有前述受阻胺型光穩定劑 (B3)、

受阻酚型穩定劑（B1）、及二烷硫基二丙酸酯型穩定劑（B2）為佳。

[0018]（5）本發明之電線・纜線，其特徵為將使本發明之交聯性樹脂組成物交聯所形成之絕緣被覆層被覆導體而成。

〔發明之效果〕

[0019] 根據本發明之交聯性樹脂組成物，在投入有此之擠壓機內不易引起壓力上昇，能長時間且連續擠壓成形絕緣被覆層，藉此而能謀求電線・纜線之生產單位之伸長化。

[0020] 根據本發明之電線・纜線，比起使用過往公知之交聯性樹脂組成物所製造之電線・纜線，更能使生產單位伸長化。

因此，藉由使用本發明之電線・纜線（伸長之生產單位），即能減少生產單位間之連接接合數量，藉此而能大幅降低電力系統之損壞機率。

【實施方式】

[0021] 以下，詳細說明關於本發明。

< 交聯性樹脂組成物 >

本發明之交聯性樹脂組成物含有乙烯系樹脂（A）、包含受阻胺型光穩定劑（B3）之穩定劑（B）、及有機過

氧化物 (C)。

[0022]

< 乙烯系樹脂 (A) >

構成本發明之交聯性樹脂組成物之乙烯系樹脂 (A) 並非係受到特別限定者，可舉出如高壓法低密度乙烯均聚物、高壓法低密度乙烯共聚物、高密度乙烯共聚物、中密度乙烯共聚物、直鏈狀低密度乙烯共聚物、直鏈狀超低密度乙烯共聚物等。

[0023] 此等乙烯 (共) 聚合物係能藉由過往公知之方法而製造，且能單獨或將 2 種以上之樹脂予以組合而使用作為乙烯系樹脂 (A)。

[0024] 作為製造乙烯系樹脂 (A) 所使用之聚合觸媒，在高壓法之聚合時，可例示如有機過氧化物、偶氮化合物、氧等之自由基產生觸媒，在其他聚合法時，可例示如齊格勒系觸媒、菲利浦系觸媒、茂金屬觸媒等。

[0025] 在製造由共聚物所構成之乙烯系樹脂 (A) 之際，作為能與乙烯共聚合之 α -烯烴，可例示如丙烯、丁烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、癸烯-1。

[0026] 作為適宜之乙烯系樹脂 (A)，可舉出如密度在 $0.91\sim 0.94\text{g}/\text{cm}^3$ ，尤其係 $0.915\sim 0.930\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔體流動速率在 $0.01\sim 10\text{g}/10$ 分，尤其係 $0.5\sim 5\text{g}/10$ 分之高壓法低密度乙烯均聚物、高壓法低密度乙烯共聚物及直鏈狀低密度乙烯共聚物。

[0027] 若使用密度過小之乙烯系樹脂，則最終形成

之絕緣被覆層之耐摩耗性有較差，另一方面若使用密度過大之乙烯系樹脂，最終形成之絕緣被覆層之可撓性有較差之傾向。

又，若使用熔體流動速率過小之乙烯系樹脂則加工性差，另一方面若使用熔體流動速率過大之乙烯系樹脂，則最終形成之絕緣被覆層之機械的強度、耐熱變形性、真圓度等有降低之傾向。

[0028]

< 穩定劑 (B) >

構成本發明之交聯性樹脂組成物之穩定劑 (B) 中係含有融點或玻璃轉移溫度為 100°C 以下之受阻胺型光穩定劑 (B3) 作為必須成分。

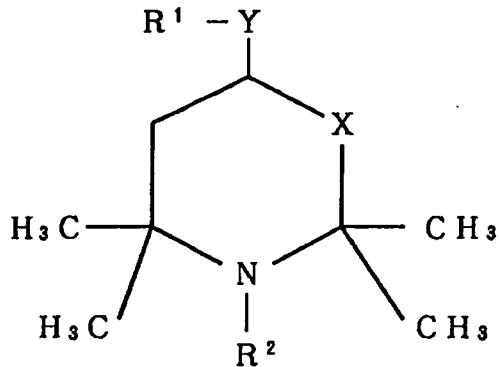
穩定劑 (B) 係可單獨使用或組合 2 種以上使用。作為受阻胺型光穩定劑 (B3) 以外之穩定劑 (B)，可舉出如受阻胺型光穩定劑 (B3) 以外之光穩定劑、防氧化劑、加工穩定劑等。

[0029] 作為必須之穩定劑 (B) 之受阻胺型光穩定劑 (B3)，可舉出如下述一般式 (1) 所表示之化合物、該化合物之二聚物至四聚物 (此時， R^1 成為 2~4 價之基)。

[0030]

[化1]

一般式(1)

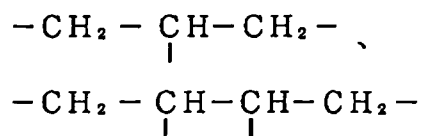


[0031] [上述一般式(1)中，

• X：-C(O)-、-CH₂-• Y：-O-、-CH₂-、-NH-、-N(CH₃)-、-N(C₂H₅)-、-O-C(O)-• R¹：-H、-C_nH_{2n+1}、-C₆H₅、-C₆H₄-CH₃、-C₆H₃(CH₃)₂、-C₆H₄-C₂H₅、-C₆H₁₁、-CR³R⁴-、(R¹為2價基時，此基之兩端上鍵結Y所示之基而形成二聚物。)

[0032]

[化2]

(R¹為3價基時，此基之端上鍵結Y所示之基而形成三聚物，在為4價基時，此基之端上鍵結Y所示之基而形成四聚物。)

[0033]

• R²：-H、-C_nH_{2n+1}、-C₆H₅、-C₆H₄-CH₃、-C₆H₃(CH₃)₂、

-C₆H₄-C₂H₅、-C₆H₁₁、-CR³R⁴-、-O-C_nH_{2n+1}、-O-C₆H₅、
-O-C₆H₄-CH₃、-O-C₆H₃(CH₃)₂、-O-C₆H₄-C₂H₅、-O-
C₆H₁₁、-O-C₆H₁₀-CH₃、-O-C₆H₉(CH₃)₂、-O-C₆H₁₀-C₂H₅

• R³：-H、-C_nH_{2n+1}、-C₆H₅、-C₆H_aR⁵_b(OH)_(5-a-b)

• R⁴：-H、-C_nH_n

• R⁵：-H、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉

(上述中，n=1~8 之正整數、a 與 b 為正整數且 a+b=1~4。)

[0034] 受阻胺型光穩定劑 (B3) 之融點或玻璃轉移溫度係作成 100°C 以下，較佳係作成 90°C 以下。

融點或玻璃轉移溫度超過 100°C 之受阻胺型光穩定劑，則有在擠壓加工時之加工溫度 (例如 110~140°C) 下無法完全熔融，而導致固化狀態之受阻胺型光穩定劑附著於擠壓機內之篩目上的憂慮。

[0035] 為了謀求本發明之交聯性樹脂組成物在長時間下之擠壓穩定性，受阻胺型光穩定劑 (B3) 之分子量係通常必須設在 1,500 以下，較佳設在 1200 以下，更佳設在 900 以下。

分子量超過 1,500 之受阻胺型光穩定劑會引起擠壓機內之篩目堵塞 (閉塞) 而導致擠壓機內之壓力上昇，而無法進行長時間之擠壓加工 (參照後述之比較例 1 及 2)。

[0036] 作為受阻胺型光穩定劑 (B3) 之具體例，可舉出如肆 (1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 丁烷-1,2,3,4-四羧酸酯 (ADEKA 公司製 LA-52)、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基

甲基丙烯酸酯（ADEKA 公司製 LA-87）、雙（2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基）癸二酸酯（ADEKA 公司製 LA-77、或 BASF 公司製 TINUVIN 770）等，此等係可單獨或將 2 種以上組合而使用作為（B3）成分。

[0037] 作為受阻胺型光穩定劑（B3）之含量，相對於乙烯系樹脂（A）100 質量份係設為 0.001~0.5 質量份，較佳係設為 0.003~0.1 質量份。

在不含有受阻胺型光穩定劑（B3）或其含量過少時，則由於後述之有機過氧化物（C）之二次分解所生成之水增加，而使電特性（絕緣性）受損（參照後述之比較例 3）。

另一方面，在此含量過剩時，對於保存穩定性之效果呈現飽和，且有損及電特性及耐熱老化性之情況。

[0038] 為了謀求本發明之交聯性樹脂組成物在長時間下之擠壓穩定性，不僅受阻胺型光穩定劑（B3），構成穩定劑（B）之全部化合物之分子量必須皆在 1,500 以下，較佳在 1,200 以下。

含有分子量超過 1,500 之穩定劑時，此種高分子量之穩定劑在擠壓機內引起篩目之堵塞（閉合）而導致擠壓機內之壓力上昇，進而變得無法進行長時間之擠壓加工。

[0039] 又，包括受阻胺型光穩定劑（B3）之構成穩定劑（B）之全部化合物，在根據 ISO1628-1 所測量之 110°C 下之還原黏度係以 0.5~3.0cm³/g 為佳，又在 40°C 下之還原黏度係以 1.0~4.0cm³/g 為佳。

[0040] 在含有 110°C 下之還原黏度超過 $3.0\text{cm}^3/\text{g}$ ，或在 40°C 下之還原黏度超過 $4.0\text{cm}^3/\text{g}$ 之穩定劑時，此種高黏度之穩定劑在擠壓機內引起篩目之堵塞（閉塞）而導致擠壓機內之壓力上昇，進而無法進行長時間之擠壓加工。

[0041] 本發明之交聯性樹脂組成物中，作成構成穩定劑（B）之防氧化劑係以含有受阻酚型穩定劑（B1）及二烷硫基二丙酸酯型穩定劑（B2）為佳。

[0042] 作為任意之穩定劑（B）即受阻酚型穩定劑（B1），可舉出如由具有受阻酚構造且分子量為 1,500 以下之化合物所構成者。

[0043] 作為受阻酚型穩定劑（B1）之具體例，可例示如 4,4'-硫雙-（3-甲基-6-t-丁基酚）（西普洛化成公司製 Sea Knox BCS）、4,4'-硫雙-（6-t-丁基-o-甲酚）（Ethyl Corporation 公司製 Ethanox 736）、肆〔亞甲基-3-（3',5'-二-t-丁基-4'-羥基苯基）丙酸酯〕甲烷（BASF 公司製 Irganox 1010）、N,N'-雙〔3-（3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基）丙醯基〕胼（BASF 公司製 Irganox 1024）、1,3,5-參（4-t-丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基）異三聚氰酸（Cytec 公司製 Cyanox 1790）、1,3,5-三甲基-2,4,6-參（3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基）苯（Albemarle Corporation 製 Ethanox 330）、三乙二醇-雙〔3-（3-t-丁基-5-甲基-4-羥基苯基）丙酸酯〕（BASF 公司製 Irganox 245）、1,6-己二醇-雙〔3-（3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基）丙酸酯〕

(BASF 公司製 Irganox 259) 、十八基-3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基) 丙酸酯 (BASF 公司製 Irganox 1076) 、N,N'-六亞甲基雙 (3,5-二-t-丁基-4-羥基-氫桂皮醯胺) (BASF 公司製 Irganox 1098) 、1,3,5-三甲基-2,4,6-參 (3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基) 苯 (BASF 公司製 Irganox 1330) 、參-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基) -異三聚氰酸酯 (BASF 公司製 Irganox 3114) 、異辛基-3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基) 丙酸酯 (BASF 公司製 Irganox 1135) 、1,1,3-參 (2-甲基-4-羥基-5-t-丁基苯基) 丁烷 (旭電化公司製 Adeka Stab AO-30) 、4,4'-亞丁基雙-(3-甲基-6-t-丁基酚 (旭電化公司製 Adeka Stab AO-40)) 、2,2'-硫雙-(4-甲基-6-t-丁基酚) 等，此等係能單獨或組合 2 種以上而使用作為 (B1) 成分。

[0044] 作為受阻酚型穩定劑 (B1) 之含量，相對於乙烯系樹脂 (A) 100 質量份，以作成 0.01~1.0 質量份為佳，更佳為作成 0.02~0.5 質量份。

[0045] 作為任意之穩定劑 (B) 之二烷硫基二丙酸酯型穩定劑 (B2) ，可舉出如由具有碳數 10~20 之烷基且分子量為 1,500 以下之化合物所構成者。

[0046] 作為任意之穩定劑 (B) 之二烷硫基二丙酸酯型穩定劑 (B2) 之具體例，可例示如二月桂基硫二丙酸酯 (吉富製藥公司製 DLTP 「Yoshitomi」) 、二硬脂醯基硫二丙酸酯 (吉富製藥公司製 DSTP 「Yoshitomi」) 及二肉豆蔻基硫二丙酸酯 (吉富製藥公司製 DMTP 「Yoshitomi」)

)等，此等係能單獨或將2種以上組合而使用作為(B2)成分。

[0047] 作為二烷硫基二丙酸酯型穩定劑(B2)之含量，相對於乙烯系樹脂(A)100質量份，以作成0.005~0.6質量份為佳，更佳係作成0.01~0.3質量份。

[0048]

<有機過氧化物(C)>

構成本發明之交聯性樹脂組成物之有機過氧化物(C)係可舉出如作為乙烯系樹脂之交聯劑所使用之公知之化合物。

作為有機過氧化物(C)之具體例，可舉出如二-t-丁基-過氧化物、1,1-雙-t-丁基-過氧基苄酸酯、2,2-雙-t-丁基-過氧基丁烷、t-丁基-過氧基苄酸酯、二異丙苯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二-t-丁基-過氧基己烷、t-丁基-異丙苯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二-t-丁基-過氧基己炔-3等，此等係能單獨使用或組合2種以上使用。

[0049] 本發明之交聯性樹脂組成物中，作為有機過氧化物(C)之含量，相對於乙烯系樹脂(A)100質量份，通常係作成0.5~3.0質量份，較佳係作成1.0~2.5質量份。

[0050] 有機過氧化物(C)之含量若未滿0.5質量份時，則最終所形成之絕緣被覆層之耐熱變形性則變為較差者。

另一方面，此含量若超過3.0質量份時，則取得之交

聯性樹脂組成物之耐燙焦性成為較差者。

[0051]

< 任意成分 >

本發明之交聯性樹脂組成物中，除了包含上述乙烯系樹脂（A）、包含受阻胺型光穩定劑（B3）之穩定劑（B）及有機過氧化物（C）之外，在不損及本發明之樹脂組成物特性之範圍內，因應使用目的亦可含有乙烯系樹脂（A）以外之烯烴系樹脂、各種添加劑及補助材料。

[0052] 作為任意成分之烯烴系樹脂，可舉出例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙基共聚物、乙烯-丙烯酸甲基共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-馬來酸共聚物、乙烯-二烯化合物共聚物、乙烯-乙炔基矽烷共聚物、無水馬來酸接枝乙烯系聚合物、丙烯酸接枝乙烯系聚合物、矽烷接枝乙烯系聚合物等。

[0053] 又，作為任意成分之各種添加劑、補助材料，可舉出如上述之穩定劑（B）以外之穩定劑、加工性改良劑、分散劑、銅抑制劑、防帶電劑、滑潤劑、碳黑、三聚氰酸三烯丙基酯等之交聯助劑、 α -甲基苯乙烯二聚物等之防燙焦劑。

[0054] 本發明之交聯性樹脂組成物藉由以規定之比例配合必須成分〔乙烯系樹脂（A）、穩定劑（B）及有機過氧化物（C）〕以及任意成分，並進行混練、造粒，即能調製。

從擠壓機中向螺桿內之捲入容易度，操作性等之觀

點，本發明之交聯性樹脂組成物係以平均粒徑 2~7mm 程度之片粒狀為佳。

[0055] 在此，作為製造片粒狀交聯性樹脂組成物之方法，例如，可舉出如：

(i) 配合乙烯系樹脂 (A)、穩定劑 (B) 及有機過氧化物 (C) 以及任意成分，使用公知之混練機 (例如密閉式混煉機、連續混煉機、輥混煉機、雙軸擠壓機等)，將此配合物在乙烯系樹脂 (A) 之融點以上且未滿有機過氧化物 (C) 之分解溫度之溫度進行加熱並熔融混練後，將取得之樹脂組成物造粒成片粒狀之方法；

(ii) 配合乙烯系樹脂 (A) 及穩定劑 (B) 以及任意成分，使用公知之混練機，將此配合物在乙烯系樹脂 (A) 之融點以上之溫度進行加熱並熔融混練，將取得之混練物造粒成片粒狀，其次，對此片粒狀之混練物添加加熱至融點以上而變成液狀之有機過氧化物 (C)，因應必要藉由在未滿乙烯系樹脂 (A) 之融點之溫度下使其熟成而使有機過氧化物 (C) 均勻地在片粒中分散之方法。

[0056]

< 電線・纜線 >

本發明之電線・纜線係使本發明之交聯性樹脂組成物進行交聯所形成之絕緣被覆層，即，由該樹脂組成物之交聯物所構成之絕緣被覆層被覆導體而成。

本發明之電線・纜線主要在由銅或鋁所構成之導體上，藉由擠壓加工本發明之交聯性樹脂組成物而進行被

覆，並使此進行交聯處理而形成絕緣被覆層所能製造者。

[0057] 通常在低壓纜線之情況，藉由單層擠壓機而單僅被覆一層，在高壓纜線之情況，藉由 3 層擠壓機，將由內部半導體層樹脂組成物所成之第 1 層、本發明之交聯性樹脂組成物所成之第 2 層、外部半導體層樹脂組成物所成之第 3 層所形成之層合體，在各樹脂之熔融溫度以上且未滿有機過氧化物 (C) 之分解溫度之溫度下被覆於導體上，其後在氮、水蒸氣、聚矽氧油、熔融鹽等之環境下，加熱至有機過氧化物 (C) 之分解溫度以上，藉由使樹脂組成物進行交聯而能製造者。

[0058] 本發明之電線・纜線在機械特性、電特性（被覆層之絕緣性）、長期保管性等之諸特性上皆為優異，並且在其製造時（擠壓成形步驟），擠壓機內之壓力上昇為少，能長時間且安定地進行擠壓加工。

〔實施例〕

[0059] 以下，說明本發明之實施例，但本發明並非係受此等實施例所限定者。在此，為了製造實施例及比較例之樹脂組成物所使用之乙烯系樹脂、穩定劑及有機過氧化物係如以下所述。

[0060] 尚且，關於以下所示之穩定劑之各自之還原黏度係依據 ISO1628-1 或 JIS K7367-3 (2002)，使用若將該穩定劑作成濃度相異之稀釋溶液，並藉由毛細管型黏度計，測量 40℃ 及 110℃ 下之動態黏度後，藉由轉換成還

原黏度而求得者。

[0061]

• 樹脂 (A-1) :

高壓法低密度乙烯均聚物、熔體流動速率 (MFR) = 2.2g / 10 分、密度 0.922g / cm³ (股份有限公司 NUC 製)

[0062]

• 穩定劑 (B1-1) :

- 分子量 = 1,178 之受阻酚型穩定劑 (B1)
- 化合物名 : 肆 [亞甲基 -3- (3,5'-二 -t-丁基 -4'-羥基 苯基) 丙酸酯] 甲烷
- 商品名 : Irganox 1010 (BASF 公司製)
- 還原黏度 (40°C) : 3.2cm³ / g
- 還原黏度 (110°C) : 1.9cm³ / g
- 融點或玻璃轉移溫度 : 110~125°C

[0063]

• 穩定劑 (B1-2) :

- 分子量 = 359 之受阻酚型穩定劑 (B1)
- 化合物名 : 4,4'-硫雙 - (3-甲基 -6-t-丁基酚)
- 商品名 : Sea Knox BCS (西普洛化成公司製)
- 還原黏度 (40°C) : 2.7cm³ / g
- 還原黏度 (110°C) : 1.3cm³ / g
- 融點或玻璃轉移溫度 : 160°C

[0064]

• 穩定劑 (B2-1) :

• 分子量=682 之二烷硫基二丙酸酯型穩定劑 (B2)

• 化合物名 : 二硬脂醯基硫二丙酸酯

• 商品名 : DSTP 「 Yoshitomi 」 (吉富製藥公司製)

• 還原黏度 (40°C) : $3.8\text{cm}^3/\text{g}$ • 還原黏度 (110°C) : $2.6\text{cm}^3/\text{g}$

• 融點或玻璃轉移溫度 : 64~67°C

[0065]

• 穩定劑 (B3-1) :

• 分子量=481 之受阻胺型光穩定劑 (B3)

• 化合物名 : 雙 (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯

• 商品名 : LA-77 (ADEKA 公司製)

• 還原黏度 (40°C) : $2.7\text{cm}^3/\text{g}$ • 還原黏度 (110°C) : $1.6\text{cm}^3/\text{g}$

• 融點或玻璃轉移溫度 : 81~85°C

[0066]

• 穩定劑 (B3-2) :

• 分子量=847 之受阻胺型光穩定劑 (B3)

• 化合物名 : 肆 (1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 丁烷-1,2,3,4-四羧酸酯

• 商品名 : LA-52 (ADEKA 公司製)

• 還原黏度 (40°C) : $3.0\text{cm}^3/\text{g}$

- 還原黏度 (110°C) : $2.0\text{cm}^3/\text{g}$

- 融點或玻璃轉移溫度 : 65~68°C

[0067]

- 穩定劑 (B3-3) :

- 分子量 = 2,000~3,100 之受阻胺型光穩定劑 (比較用)

- 化合物名 : 聚 ((6- ((1,1,3,3-四甲基丁基) 胺基) -1,3,5-三嗪 -2,4-二基) (2- (2,2,6,6 四甲基 -4 哌啶基) 亞胺基)) 六亞甲基 ((2,2,6,6-四甲基 -4-哌啶基) 亞胺基))

- 商品名 : Chimassorb 944 (BASF 公司製)

- 還原黏度 (40°C) : $7.3\text{cm}^3/\text{g}$

- 還原黏度 (110°C) : $4.7\text{cm}^3/\text{g}$

- 融點或玻璃轉移溫度 : 100~135°C

[0068]

- 穩定劑 (B3-4) :

- 分子量 = 3,100~4,000 之受阻胺型光穩定劑 (比較用)

- 琥珀酸二甲基與 1- (2 羥基乙基) -4-羥基 -2,2,6,6-四甲基 -4-哌啶縮聚物

- 商品名 : Tinuvin 622 (BASF 公司製)

- 還原黏度 (40°C) : $20.3\text{cm}^3/\text{g}$

- 還原黏度 (110°C) : $14.1\text{cm}^3/\text{g}$

- 融點或玻璃轉移溫度 : 55~77°C

[0069]

· 有機過氧化物 (C-1) : 二異丙苯基過氧化物

[0070]

< 實施例 1 >

根據下述表 1 所示之配方，配合樹脂 (A-1) 100 質量份、作為受阻酚型穩定劑 (B1) 之穩定劑 (B1-1) 0.1 質量份及穩定劑 (B1-2) 0.1 質量份、作為二烷硫基二丙酸酯型穩定劑 (B2) 之穩定劑 (B2-1) 0.1 質量份、及作為受阻胺型光穩定劑 (B3) 之穩定劑 (B3-1) 0.02 質量份後，藉由密閉式混煉機在 180°C 之溫度下混練 10 分鐘後，將取得之混練物造粒成直徑 3mm、長度 2mm 之片粒狀。

其次，藉由對取得之片粒狀之混練物添加經過加熱而變成液狀之有機過氧化物 (C-1) 1.6 質量份，在摻合機中加溫至 60°C 之狀態下混合 3 時後冷卻至室溫，而取得本發明之交聯性樹脂組成物。

[0071]

< 實施例 2 >

根據下述表 1 所示之配方，除了將穩定劑 (B3-1) 之配合量變更成 0.01 質量份以外，其他與實施例 1 同樣地操作而取得本發明之交聯性樹脂組成物。

[0072]

< 實施例 3 >

根據下述表 1 所示之配方，除了將穩定劑 (B3-1) 之配合量變更成 0.005 質量份以外，其他與實施例 1 同樣地

操作而取得本發明之交聯性樹脂組成物。

[0073]

< 實施例 4 >

根據下述表 1 所示之配方，除了取代穩定劑 (B3-1) 而改為配合穩定劑 (B3-2) 0.005 質量份以外，其他與實施例 1 同樣地操作而取得本發明之交聯性樹脂組成物。

[0074]

< 比較例 1 >

根據下述表 1 所示之配方，除了取代穩定劑 (B3-1) 而改為配合穩定劑 (B3-3) 0.005 質量份以外，其他實施例 1 同樣地操作而取得比較用之交聯性樹脂組成物。

[0075]

< 比較例 2 >

根據下述表 1 所示之配方，除了取代穩定劑 (B3-1) 而改為配合穩定劑 (B3-4) 0.005 質量份以外，其他與實施例 1 同樣地操作而取得比較用之交聯性樹脂組成物。

[0076]

< 比較例 3 >

根據下述表 1 所示之配方，除了未配合穩定劑 (B3-1) 以外，其他與實施例 1 同樣地操作而取得比較用之交聯性樹脂組成物。

[0077] 對於各別從上述實施例 1~4 及比較例 1~3 所得之交聯性樹脂組成物，評價・測量擠壓穩定性、水分生成量、耐水樹性、耐熱老化性及加熱變形性。評價・測量

方法係如下述 (1) ~ (5) 所示。將其結果一併展示於表 1。

[0078]

(1) 擠壓穩定性：

對有效長 (L/D) = 25 之單軸擠壓機裝上 80/150/400/80 網目之篩目，將各自由實施例及比較例所得之交聯性樹脂組成物在溫度 115°C、旋轉數 30rpm 下進行擠壓，測量擠壓開始後之機內壓力，與擠壓開始後經過 8 小時後之機內壓力，並算出其上昇率。作為評價基準，上昇率未滿 2% 者評為合格。

[0079]

(2) 水分生成量：

藉由壓縮加壓成形機，將各自由實施例及比較例所得之交聯性樹脂組成物在 120°C、0.5MPa 下進行 5 分鐘薄片之予備成形，其後在 180°C、15MPa 下使其進行交聯 20 分鐘而製成厚度 6mm 之薄片。

在空氣環境下將此薄片保持在 80°C 並保管 28 天，於其間以每 24 小時從 6mm 薄片之厚度方向之中心部切出 2g，使用卡爾費雪水分計在測量溫度 200°C、測量時間 20 分之條件下測量水分含量。

[0080]

(3) 耐水樹性：

藉由壓縮加壓成形機，將各自由實施例及比較例所得之交聯性樹脂組成物在 120°C、0.5MPa 下進行 5 分鐘薄片

之予備成形，其後在 180℃、15MPa 下使其進行交聯 20 分鐘而製成厚度 3mm 之薄片。

使用水電極，對此薄片施加 1kV/1000Hz 之交流電壓 500 小時後，對此薄片在厚度方向上切出約 0.1mm 且製成 10 個切片，將此切片浸漬於亞甲基藍染色液進行染色，使用光學顯微鏡觀察經染色之切片並確認有無水樹之產生，將未發現水樹產生之情況評為合格。

[0081]

(4) 耐熱老化性：

根據 IEC-60840 進行測量。測量在溫度 135℃ 下保存 7 天後之拉伸強度及拉伸伸長之保持率，將保持率為 80% 以上之情況評為合格。

[0082]

(5) 加熱變形性：

使用 IEC-60811-2-1 所規定之熱變定 (hot set) 進行評價。在 200℃ 之高溫環境下，對短冊狀之試驗片吊上 20N/cm² 之荷重，將放置 15 分鐘後之標線距離之伸長率在 100% 以下且荷重除去後之標線距離之永久伸長率在 10% 以下之情況評為合格。

[0083]

[表1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
樹脂 (A-1)	100	100	100	100	100	100	100
穩定劑 (B1-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
穩定劑 (B1-2)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
穩定劑 (B2-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
穩定劑 (B3-1)	0.02	0.01	0.005				
穩定劑 (B3-2)				0.005			
穩定劑 (B3-3)					0.005		
穩定劑 (B3-4)						0.005	
有機過氧化物 (C-1)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
擠壓穩定性	1.0	0.9	0.8	0.9	18.5	22.8	0.5
壓力上昇率 [%]	○	○	○	○	x	x	○
評價							
加熱保存前	45	40	43	47	50	56	97
2日後	67	60	69	68	67	70	157
4日後	59	57	58	57	55	65	145
7日後	51	49	52	50	40	55	131
14日後	49	47	50	49	40	52	129
21日後	47	45	50	48	39	43	110
28日後	45	41	43	42	41	42	86
耐水樹性	○	○	○	○	○	○	x
拉伸強度殘留率 [%]	80	90	90	90	90	90	70
拉伸伸度殘留率 [%]	80	80	90	90	90	90	60
評價	○	○	○	○	○	○	x
過重負荷時伸度 [%]	95	91	85	87	88	86	88
過重除去後伸度 [%]	5	0	0	0	0	0	0
評價	○	○	○	○	○	○	○

[0084] 從表 1 所示之結果可明白得知，實施例 1~4 中取得之交聯性樹脂組成物在投入有此之擠壓機內之壓力上昇率極低且擠壓穩定性優異。

因此，若使用實施例 1~4 中取得之交聯性樹脂組成物，即能長時間且連續進行擠壓成形絕緣被覆層，電線。故能謀求纜線之生產單位之伸長化。

又，水分生成量少，且在耐水樹性、耐熱老化性及加熱變形性亦為優異。能適合作為電線・纜線之絕緣被覆材料。

[0085] 相對於此，比較例 1 及比較例 2 中取得之交聯性樹脂組成物在投入有此之擠壓機內之壓力上昇率高，且擠壓穩定性亦為差者。

因此，若使用比較例 1 及比較例 2 中取得之交聯性樹脂組成物，則無法長時間且連續擠壓成形絕緣被覆層，且無法謀求電線・纜線之生產單位之伸長化。

又，比較例 3 中取得之交聯性樹脂組成物在耐水樹性及耐熱老化性上較差，故無法適宜作為電線・纜線之絕緣被覆材料。

申請專利範圍

1. 一種交聯性樹脂組成物，其特徵為含有密度為 $0.91\sim 0.94\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔體流動速率在 $0.01\sim 10\text{g}/10$ 分之乙烯系樹脂（A）100 質量份、包含融點或玻璃轉移溫度為 100°C 以下之受阻胺型光穩定劑（B3）0.001~0.5 質量份之穩定劑（B）、及有機過氧化物（C）0.5~3.0 質量份；且構成前述穩定劑（B）之全部化合物之分子量皆為 1,500 以下，構成前述穩定劑（B）之全部化合物在根據 ISO1628-1 所測量之在 110°C 下之還原黏度為 $0.5\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ ，在 40°C 下之還原黏度為 $1.0\sim 4.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。
2. 如請求項 1 之交聯性樹脂組成物，其中前述受阻胺型光穩定劑（B3）之分子量為 900 以下。
3. 如請求項 1 或 2 之交聯性樹脂組成物，其中前述穩定劑（B）係一同含有前述受阻胺型光穩定劑（B3）、受阻酚型穩定劑（B1）、及二烷硫基二丙酸酯型穩定劑（B2）。
4. 一種電線，其係藉由絕緣被覆層將導體被覆而成，且該絕緣被覆層係使如請求項 1 至請求項 3 中任一項之交聯性樹脂組成物進行交聯所形成者。
5. 一種纜線，其係藉由絕緣被覆層將導體被覆而成，且該絕緣被覆層係使如請求項 1 至請求項 3 中任一項之交聯性樹脂組成物進行交聯所形成者。