

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5689171号

(P5689171)

(45) 発行日 平成27年3月25日(2015.3.25)

(24) 登録日 平成27年2月6日(2015.2.6)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 B 9/02 (2006.01)

H O 1 B 9/02 B

C O 8 L 23/28 (2006.01)

C O 8 L 23/28

C O 8 L 31/04 (2006.01)

C O 8 L 31/04 S

C O 8 K 3/04 (2006.01)

C O 8 K 3/04

C O 8 K 5/47 (2006.01)

C O 8 K 5/47

請求項の数 5 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-513188 (P2013-513188)  
 (86) (22) 出願日 平成23年5月11日(2011.5.11)  
 (65) 公表番号 特表2013-533580 (P2013-533580A)  
 (43) 公表日 平成25年8月22日(2013.8.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/036050  
 (87) 国際公開番号 W02011/152969  
 (87) 国際公開日 平成23年12月8日(2011.12.8)  
 審査請求日 平成26年5月2日(2014.5.2)  
 (31) 優先権主張番号 61/351,003  
 (32) 優先日 平成22年6月3日(2010.6.3)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 502141050  
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル  
 エルシー  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674  
 , ミッドランド, ダウ センター 204  
 O  
 (74) 代理人 100092783  
 弁理士 小林 浩  
 (74) 代理人 100120134  
 弁理士 大森 規雄  
 (74) 代理人 100104282  
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケーブルのための剥離性絶縁シールド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体性絶縁シールド層に接する絶縁層を有するワイヤーまたはケーブルであって、前記半導体性絶縁シールド層が、組成物の重量に基づいて、重量パーセント(重量%)単位で、以下を含む組成物:

(A) 20~80%の、オレフィンと、不飽和カルボニルモノマーとのインターポリマーであって、エチレンおよび10~50重量%のビニルアセテートから誘導されるユニットを含むインターポリマー、

(B) 1~20%の塩素化ポリオレフィンであって、塩素化ポリエチレンホモポリマーである塩素化ポリオレフィン、

(C) 1.0~45%のカーボンブラック、

(D) 0.1~5%の酸化防止剤、

(E) 0.01~5%の酸スカベンジャー安定剤、

(F) 場合によりフリーラジカル開始剤、

(G) 場合によりシラン官能基、

(H) 場合により硫黄含有硬化剤、および

(I) 場合により放射線硬化触媒

を含み、

前記ワイヤーまたはケーブルが、前記絶縁層と前記半導体性絶縁シールド層との間で、23 における半インチ(1.3cm)あたり3ポンド(1.4kg)を超える剥離力お

よび 23 にて半インチ ( 1 . 3 c m ) あたり 24 ポンド ( 10 . 9 k g ) 未満の剥離力を有する、ワイヤーまたはケーブル。

【請求項 2】

前記塩素化ポリオレフィンが、0.6 dg / 分のメルトインデックス ( 190 での  $I_{10}$  ) を有する塩素化ポリエチレンホモポリマーであって、2,000 ~ 1,000,000 ダルトンの重量平均分子量を有する非塩素化ポリエチレンベースであり、20 ~ 80 重量パーセントの塩素を含む、請求項 1 に記載のワイヤーまたはケーブル。

【請求項 3】

前記カーボンブラックが伝導性ファーネスブラックである、請求項 2 に記載のワイヤーまたはケーブル。

10

【請求項 4】

前記フリーラジカル開始剤が存在し、それが有機過酸化物である、請求項 3 に記載のワイヤーまたはケーブル。

【請求項 5】

前記シラン官能基が存在し、それがオレフィンと共重合される、またはオレフィンポリマーにグラフトされる、請求項 3 に記載のワイヤーまたはケーブル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ワイヤーおよびケーブルに関する。1つの態様において、本発明は、半導体性シールドによって囲まれたコア要素を含み、このシールドが順に絶縁層で囲まれ、この層が順に半導体性絶縁シールド層で囲まれる電力ケーブルに関し、一方で別の態様において、本発明は、半導体性シールドの少なくとも 1 つが絶縁層から剥離性である電力ケーブルに関する。さらに別の態様において、本発明は、塩素化ポリオレフィンを含む剥離性半導体性シールドに関する。

20

【背景技術】

【0002】

すべての形態の電圧用途のためにではあるが、特に中から高電圧用途のために設計された、絶縁された電気導体、すなわちワイヤーおよびケーブルの構造は、当該技術分野において周知であり、一般には、伝導性金属またはアロイ、例えば銅またはアルミニウムの 1 つ以上のストランドのコア導体、半導体性シールドの層、絶縁層、例えば架橋されたポリエチレン、および絶縁物の上にある半導体性絶縁シールディングの層を含む。通常銅で構成される複数の中性ワイヤーが、所望により、絶縁ケーブルの周りに同心リングの形態にて、半導体性絶縁シールディングの層の周りに埋設または巻きつけられてもよい。

30

【0003】

絶縁物とシールディングとの間の架橋結合の形成は、例えば接合または端子接続を製造する際に行われる後の 2 層 ( 絶縁物および半導体性シールディング ) の分離を、非常に困難にし、時間のかかるものにする。こうした強い結合はまた、最終的に剥がす場合であっても、半導体性層が、絶縁物上に炭素残留物を残しやすくする。従って、絶縁された導体の絶縁物から容易におよび清浄に剥離できる剥離性の半導体性シールディングは、この分野において望ましい。

40

【0004】

米国特許第 4,286,023 号には、ニトリルラバー、例えばブタジエン - アクリロニトリルラバー ( NBR ) は、剥離制御剤として特定の市販の剥離性絶縁シールドにおける主要な構成成分であることが教示されている。しかし、NBR は、半導体性シールド製造ユニットでのラバー取り扱いシステムにおける問題、例えばアグロメレーション、供給元からの製品の品質変動、および熱経年時の特性の劣化の源となる場合がある。

【0005】

米国公開特許出願第 2002/032258 号には、ポリオレフィン基材内の剥離力制御のために、シリコンラバーおよびポリプロピレンのエチレン - アルキルアクリレートコ

50

ポリマーによる組み込みが教示されている。

【 0 0 0 6 】

米国特許第 6 , 5 1 4 , 6 0 8 号には、ケーブルをジャケットで覆うための半導体性ジャケット材料が教示されており、半導体性ジャケット材料は：( A ) 半結晶性ポリマーを含むマイナー相材料、およびこのマイナー相材料中に分散した伝導性フィルタ材料であって、このマイナー相材料中に連続的な伝導性ネットワークを発生させるのに必要な量以上となるのに十分な量であるフィルタ材料；および( B ) メジャー相材料であって、このメジャー相材料が、マイナー相材料と混合される場合に混和性を促進する静電的相互作用において係合するのではないポリマーを含む材料を含む。マイナー相材料は、メジャー相材料内で分散される。好適なマイナー相材料としては、いずれかの半結晶性ポリマー、例えば高密度ポリエチレン( H D P E )、ポリプロピレン、ポリ - 1 - ブテン、ポリ( スチレン ) ( P S )、ポリカーボネート、ポリ( エチレンテレフタレート )、ナイロン 6 6、ナイロン 6、およびこれらのポリマーの 2 つ以上の混合物が挙げられる。メジャー相材料のための好適な材料としては、例えばエチレンビニルアセテート( E V A )、ポリブチレンテレフタレート、P S、ポリ( メチルメタクリレート ) ( P M M A )、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ( 塩化ビニル )、ポリ( 塩化ビニリデン )、ポリ( テトラフルオロエチレン )、ポリ( ビニルアセテート )、ポリ( メチルアクリレート )、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリ( エチレンテレフタレート )、ポリ( 8 - アミノカプリル酸 )、ポリ( ヘキサメチレンアジパミド ) およびこれらのポリマーの 2 つ以上の混合物が挙げられる。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

塩素化ポリエチレン( C P E ) は、ワイヤーおよびケーブル、ケーブルアクセサリ、ならびに接合および終端用途のための剥離性半導体性シールドにおける有効な剥離制御添加剤である。エチレンコポリマーの溶解度パラメータにおける極性モノマー、例えば塩化ビニルまたはアクリロニトリルの作用は、粘着性エネルギー密度の原子団寄与方法から、混合規則により見積もることができる( V a n K r e v e l e n , 「 P r o p e r t i e s o f p o l y m e r s 」 )。見積もりに従えば、20 ~ 100 モルパーセントの塩素含有量を有する C P E は、10 ~ 40 モルパーセントのアクリロニトリルを含有するアクリロニトリルコポリマーの場合と同様の溶解度パラメータ範囲を提供する。そういうものとして、アクリロニトリルコポリマーの極性は、C P E の極性によって一致させる。塩素化ポリエチレンはまた、粉末状顆粒の形状に調製されることも可能であるので、製造操作において添加剤として容易に取り扱われる。それは従来の有機過酸化物硬化システムを用いて、かつ湿分硬化システムも用いて配合できる。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

1 つの実施形態において、本発明は、電力伝送および分配ケーブル上での押出成形されたコーティングおよびまたケーブルアクセサリ、接合および終端のための成型されたコーティングに使用するための剥離性半導体性シールドを製造するための組成物である。半導体性シールド組成物は、組成物の重量に基づいて重量パーセント( 重量 % ) 単位で以下を含む：

- ( A ) 20 ~ 80 % の、オレフィンと , - 不飽和カルボニルモノマーとのインターポリマー、
- ( B ) 1 ~ 90 % の塩素化ポリオレフィン、
- ( C ) 20 ~ 45 % のカーボンブラック、
- ( D ) 0 . 1 ~ 5 % の酸化防止剤、
- ( E ) 0 . 0 1 ~ 5 % の酸スカベンジャー安定剤、
- ( F ) 場合によりフリーラジカル開始剤、例えば有機過酸化物、
- ( G ) 場合によりシラン官能基、例えばビニルアルコキシシランまたはエチレン/ビニ

ルアルコキシシランコポリマー、

(H) 場合により、硫黄含有硬化剤、例えば 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾールのエステルブレンド、および

(I) 場合により放射線硬化触媒。

実施形態の 1 つでは、本発明は、(1) 高度に塩素化されたポリオレフィン、例えば高度に塩素化されたポリエチレン (CPE)、および (2) エチレン - ビニルアセテートコポリマーの、剥離性半導体性シールド中への組み込みを利用して、非極性ポリオレフィン基材との熱力学的不混和性を促進する。ポリマー不混和性、および絶縁シールドとポリオレフィン絶縁基材との間の低下した界面架橋は、電気ケーブルシステムにおける 2 層間の接着を低下させる重要な因子である。

10

#### 【0009】

1 つの実施形態において、剥離性半導体性シールド組成物は、一般に熱によって促進されるフリーラジカル開始剤、例えば有機過酸化物の作用を通して架橋される。1 つの実施形態において、剥離性半導体性シールド組成物は、一般に湿分により促進される、シラン官能基、例えばビニルアルコキシシランまたはエチレン / ビニルアルコキシシランコポリマーの作用を通して架橋される。1 つの実施形態において、剥離性半導体性シールド組成物は、一般に熱により促進される、硫黄含有硬化剤、例えば 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾールの作用を通して架橋 (加硫) される。1 つの実施形態において、剥離性半導体性シールド組成物は、一般に放射線硬化触媒、例えばジブチルスズジラウレートによって促進される、放射線、例えば UV、IR、ガンマなどの作用を通して架橋される。

20

#### 【0010】

本発明の剥離性半導体性シールド組成物は、23 における半インチ (1.3 cm) あたり 3 ポンド (1.4 kg) を超える (>) 剥離力および 23 にて半インチ (1.3 cm) あたり 2.4 ポンド (10.9 kg) (<) 未満の剥離力を示す。

#### 【0011】

1 つの実施形態において、本発明は、上述のような組成物を含むワイヤーまたはケーブルである。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0012】

定義

30

反対の事項、文脈からの暗示または当該技術分野における慣習を記述しない限り、すべての部およびパーセントは、重量に基づき、すべての試験方法は、本開示の出願日現在で最新のものである。米国特許の実務については、いずれかの参照された特許、特許出願または刊行物の内容は、特に定義の開示 (本開示に具体的に与えられるいずれかの定義と矛盾しない程度において) および当該技術分野における一般的な知識に関してそれら全体を参考として組み込む (またはその等価な米国版も同様に参考として組み込まれる)。

#### 【0013】

本開示における数値範囲は、おおよその範囲であり、故に特に指定のない限り、範囲外の値を含み得る。数値範囲は、いずれかの下方値からいずれかの上方値までの間に少なくとも 2 単位の分離が存在する限り、1 単位の増分にて、下方値から上方値までを含んで、すべての値を含む。例として、組成、物理的または他の特性、例えば分子量などが 100 ~ 1,000 である場合、すべての個々の値、例えば 100、101、102 など、およびサブ範囲、例えば 100 ~ 144、155 ~ 170、197 ~ 200 などは明確に列挙される。1 未満である値を含有するまたは 1 より大きい分数 (例えば 1.1、1.5 など) を含有する範囲に関して、1 単位は、適宜、0.0001、0.001、0.01 または 0.1 であると考えられる。10 未満の単一の桁数を含有する範囲に関しては (例えば 1 ~ 5)、1 単位は、典型的には 0.1 であると考えられる。これらは、具体的に意図されるものの例に過ぎず、列挙される最低値から最高値までのすべての可能な数値の組み合わせは、本開示に明確に記述されていると考えられるべきである。数値範囲は、他の事柄

40

50

の中でも、半導体性シールド組成物中の構成成分の相対量に関して本開示内で与えられる。

【0014】

「ワイヤー」および同等の用語は、伝導性金属、例えば銅またはアルミニウムの単一ストランド、または光ファイバの単一ストランドを意味する。

【0015】

「ケーブル」および同等の用語は、シース (sheath)、例えば絶縁被覆または保護外側ジャケット内の少なくとも1つのワイヤーまたは光ファイバを意味する。典型的には、ケーブルは、2つ以上のワイヤーまたは光ファイバが、典型的には共通する絶縁被覆および/または保護ジャケットにおいて、共に結合されているものである。シース内側の個々のワイヤーまたは繊維は、露出していてもよく、被覆されていてもよく、または絶縁されていてもよい。コンビネーションケーブルは、電気ワイヤーおよび光ファイバの両方を含有してもよい。ケーブルなどは、低電圧、中電圧および高電圧用途のために設計できる。典型的なケーブル設計は、米国特許第5,246,783号、同第6,496,629号、同第6,714,707号に例示されている。

【0016】

「組成物」および同等の用語は、2つ以上の構成成分の混合物またはブレンドを意味する。

【0017】

「ポリマーブレンド」、「ブレンド」および同等の用語は、2つ以上のポリマーの混合物を意味する。こうした混合物は、混和性であってもよく、または混和性でなくてもよい。こうした混合物は、相分離してもよく、しなくてもよい。こうした混合物は、透過電子顕微鏡、光散乱、x線散乱、および当該技術分野において公知のいずれかの他の方法から決定される場合に、1つ以上の支配的な構成を含有していてもよく、またはしていなくてもよい。

【0018】

用語「ポリマー」(および同等の用語)は、同じまたは異なるタイプのモノマーを反応(すなわち重合)させることによって調製される巨大分子化合物である。「ポリマー」は、ホモポリマーおよびインターポリマーを含む。

【0019】

「インターポリマー」は、少なくとも2つの異なるモノマーの重合によって調製されるポリマーを意味する。この一般的な用語は、2つの異なるモノマーから調製されるポリマーを言及するために普通に使用されるコポリマー、および2つを超える異なるモノマーから調製されるポリマー、例えばターポリマー、テトラポリマーなどを含む。

【0020】

「架橋された」、「硬化された」および同様の用語は、物品に成形される前または成形された後のポリマーが、架橋を誘導する処理に供されたまたは曝されたものであり、このポリマーが、90重量パーセント以下(すなわち、10重量%以上のゲル含有量)のキシレンまたはデカレン抽出物を有することを意味する。

【0021】

「架橋性」、「硬化性」および同等の用語は、物品に成形される前または成形された後のポリマーが、硬化も架橋もされておらず、実質的な架橋を誘導する処理に供されてもいない、または曝されてもいないが、ポリマーは、こうした処理(例えば水への曝露)に供されるまたは曝される際に実質的な架橋を生じるまたは促進する添加剤または機能を含むことを意味する。

【0022】

(A) オレフィンおよび、 - 不飽和カルボニルモノマーのインターポリマー  
オレフィンおよび、 - 不飽和カルボニルモノマーのインターポリマーの代表例は、エチレンおよびアクリル酸またはメタクリル酸(EAAまたはEMAA)またはそれらの異性体(例えば、それらの金属塩)またはエステル(例えばエチレンメチルアクリレー

10

20

30

40

50

トおよびエチレンメタクリレート)、またはアクリル酸エステル(例えば、エチレンおよびエチルアクリレート、エチレンおよびブチルアクリレート、エチレンおよびメチルアクリレート)、エチレンおよびビニルアセテート(EVA)およびその誘導体エチレンビニルアルコール(EVOH)、エチレンおよび一酸化炭素(ECO)、エチレン/プロピレンおよび一酸化炭素(EPCO)、エチレン/一酸化炭素/アクリル酸ターポリマー(ECCOA)などから誘導されるユニットを含むコポリマーである。EAAおよびEMAA(およびそれらの誘導体)に関し、これらの材料は、通常、エチレンのアクリル酸またはメタクリル酸のフリーラジカル共重合によって製造される。得られたインターポリマーは、インターポリマーの骨格および側鎖に沿ってカルボン酸基を有し、これが塩基により続いて中和または部分的に中和されることができ、あるいはアルコールによりエステル化されることができる。典型的には、これらのインターポリマーは、ポリマー鎖において10~70重量%、より典型的には20~60重量%、さらにより典型的には30~45重量%のアクリル酸またはメタクリル酸モノマーユニットを含有する。これらのインターポリマーのメルトインデックスは、ASTM D-1238手順A、条件EおよびNにより190の温度にて決定される場合、典型的には0.5~1500g/分の範囲、より典型的には5~300g/10分の範囲である。

#### 【0023】

エチレンおよび、 - 不飽和カルボニルモノマーの1つの好ましいインターポリマーは、エチレンビニルアセテート、容易に商業的に入手可能な周知のポリマー、例えばDuPontから入手可能なELVAX(登録商標)EVA樹脂である。本発明の実施に使用されるEVA樹脂のビニルアセテート含有量は、広い範囲であることができるが、典型的には最小ビニルアセテート含有量は、少なくとも10重量%、より典型的には少なくとも20重量%、さらにより典型的には少なくとも25重量%である。本発明の実施に使用されるEVA樹脂の最大ビニルアセテート含有量はまた、広い範囲であることができるが、典型的には70重量%を超えない、より典型的には50重量%を超えない、さらにより典型的には45重量%を超えない。

#### 【0024】

オレフィンおよび、 - 不飽和カルボニルモノマーのインターポリマーは、半導体性シールド組成物の、典型的には少なくとも20重量%、より典型的には少なくとも30重量%、さらにより典型的には少なくとも40重量%を含む。エチレンおよび、 - 不飽和カルボニルモノマーのインターポリマーは、半導体性シールド組成物の典型的には80重量%以下、より典型的には70重量%以下、さらにより典型的には60重量%以下を含む。

#### 【0025】

##### (B) 塩素化ポリオレフィン

本発明の半導体性シールドの塩素化オレフィンポリマー構成成分は、(1)0.05~110g/10分の $I_{10}$ メルトインデックス値を有するポリエチレンから調製された塩素化ポリエチレンホモポリマー、および(2)0.05~110g/10分の $I_{10}$ メルトインデックス値を有するポリオレフィンから調製される塩素化コポリマーの少なくとも1つであり、(a)エチレン、および(b)10モル%までの共重合性モノマーの共重合されたユニットを含有する。塩素化オレフィンポリマーは、場合により、クロロスルホン基を含有してもよい。すなわち、ポリマー鎖は、ペンダント塩素基およびクロロスルホン基を有することができる。こうしたポリマーは、クロロスルホネート化オレフィンポリマーとして公知である。

#### 【0026】

代表的な塩素化およびクロロスルホネート化オレフィンポリマーとしては、(1)エチレンの塩素化およびクロロスルホネート化ホモポリマー、および(2)エチレン、および $C_3-C_{10}$ モノ-オレフィン; $C_3-C_{20}$ モノカルボン酸の $C_1-C_{12}$ アルキルエステル;不飽和 $C_3-C_{20}$ モノ-またはジカルボン酸;不飽和 $C_4-C_8$ ジカルボン酸の無水物;および飽和 $C_2-C_{18}$ カルボン酸のビニルエステルからなる群から選択さ

10

20

30

40

50

れる少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーの塩素化およびクロロスルホネート化コポリマーが挙げられる。塩素化およびクロロスルホネート化グラフトコポリマーも同様に含まれる。好適なポリマーの具体的な例としては、塩素化ポリエチレン；クロロスルホネート化ポリエチレン；塩素化エチレンビニルアセテートコポリマー；クロロスルホネート化エチレンビニルアセテートコポリマー；塩素化エチレンアクリル酸コポリマー；クロロスルホネート化エチレンアクリル酸コポリマー；塩素化エチレンメタクリル酸コポリマー；クロロスルホネート化エチレンメタクリル酸コポリマー；塩素化エチレンメチルアクリレートコポリマー；塩素化エチレンメチルメタクリレートコポリマー；塩素化エチレンn-ブチルメタクリレートコポリマー；塩素化エチレングリシジルメタクリレートコポリマー；エチレンおよびマレイン酸無水物の塩素化グラフトコポリマー；エチレンとプロピレン、ブテン、3-メチル-1-ペンテン、またはオクテンとの塩素化コポリマー；およびエチレンとプロピレン、ブテン、3-メチル-1-ペンテンまたはオクテンとのクロロスルホネート化コポリマーが挙げられる。コポリマーは、ジ-またはコポリマー、ターポリマー、または高度に秩序化されたコポリマーであってもよい。好ましい塩素化オレフィンポリマーは、エチレンビニルアセテートの塩素化ポリエチレンおよび塩素化コポリマーである。

#### 【0027】

本発明の塩素化オレフィンポリマーは、大抵の分子量を有するポリオレフィンベース樹脂から調製できる。典型的には、ポリオレフィンベース樹脂は、0.05~110g/10分の $I_{10}$ メルトインデックス値を有することによって特徴付けられる。0.05~110g/10分の広範囲内の $I_{10}$ メルトインデックスは、一般に、2,000~1,000,000ダルトンの重量平均分子量に対応する。0.05未満の $I_{10}$ メルトインデックスのオレフィンポリマーは、製造するのが困難である。

#### 【0028】

本発明の実施に有用な塩素化およびクロロスルホネート化オレフィンポリマーは、典型的には20~80モル%、より典型的には25~70モル%、さらにより典型的には30~60モル%の塩素を含有する。非塩素化ポリオレフィンベース樹脂のメルトインデックスは、0.05~110g/10分である。塩素化オレフィンポリマーがクロロスルホネート化される場合、一般に6重量%、より典型的には1~3重量%までの硫黄含有量を有する。

#### 【0029】

本発明の半導体性シールド組成物に使用するのに好適な塩素化オレフィンポリマーおよびクロロスルホネート化オレフィンポリマーは、分岐状または非分岐状であるポリオレフィン樹脂から調製できる。ポリオレフィンベース樹脂は、フリーラジカルプロセス、チーグラー-ナツタ触媒作用、メタロセン触媒作用によって、または拘束された幾何学形状の触媒システムを用いて、例えば米国特許第5,272,236号および同第5,278,272号に開示されるものを用いて調製できる。ベース樹脂の塩素化またはクロロスルホネート化は、懸濁液、溶液、固体状態または流動床にて行われ得る。フリーラジカル懸濁塩素化プロセスが記載され、米国特許第3,454,544号、同第4,767,823号およびそれぞれに引用された参考文献に記載され、教示されている。こうしたプロセスは、後に塩素化される、微細に分割されたエチレンポリマーの水性懸濁液の調製を含む。フリーラジカル溶液塩素化プロセスの例は、米国特許第4,591,621号に開示されている。ポリマーはまた、例えば米国特許第4,767,823号に教示されるように、溶解物中または流動床内にて塩素化されてもよい。塩素スルホネート化プロセスは、一般に溶液中で行われるが、懸濁および非溶媒プロセスも知られている。クロロスルホネート化オレフィンポリマーの調製は、米国特許第2,586,363号；同第3,296,222号；同第3,299,014号および同第5,242,987号に記載されている。

#### 【0030】

本発明については、ポリ(塩化ビニル)、すなわち塩化ビニルの重合から調製されるポリマーは、塩素化ポリオレフィンではない。

## 【 0 0 3 1 】

塩素化ポリオレフィン、典型的には、半導体性シールド組成物の少なくとも 1 重量%、より典型的には少なくとも 5 重量%、さらにより典型的には少なくとも 10 重量%で含まれる。エチレンおよび、 - 不飽和カルボニルモノマーのインターポリマーは、半導体性シールド組成物の典型的には 90 重量%以下、より典型的には 80 重量%以下、さらにより典型的には 70 重量%以下を含む。

## 【 0 0 3 2 】

## ( C ) カーボンブラック

実際、あらゆるカーボンブラックが本発明の実施に使用できる。カーボンブラックの代表的な例としては、ASTM 等級 N 50、N 60、N 110、N 121、N 220、N 231、N 234、N 242、N 293、N 299、S 315、N 326、N 330、M 332、N 339、N 343、N 347、N 351、N 358、N 375、N 539、N 550、N 582、N 630、N 642、N 650、N 683、N 754、N 762、N 765、N 774、N 787、N 907、N 908、N 990 および N 991 が挙げられる。カーボンブラックとしてはまた、ファーンズブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ラムブラックおよびケチャンブラックが挙げられる。これらのカーボンブラックは、10 ~ 200 g / kg の範囲のヨウ素吸着量、および 30 ~ 400 cc / 100 g の範囲の DBP 数、10 ~ 1,000 cm<sup>3</sup> / 100 g の範囲の窒素表面積を有する。一般に、小さい粒子形状カーボンブラックは、コスト検討が許す限り使用される。1つの実施形態において、カーボンブラックは、ワイヤーおよびケーブルジャケットtingにおける良好な耐候性能を達成するための N 110 - タイプのカーボンブラックである。1つの実施形態において、カーボンブラックは、伝導性ファーンズブラックである。1つの実施形態において、伝導性炭素は、カーボンファイバ、カーボンナノチューブ、フラーレン、グラファイト、および膨張グラファイトプレートレットから選択できる。

## 【 0 0 3 3 】

カーボンブラックは、典型的には、半導体性シールド組成物の少なくとも 10 重量%、より典型的には少なくとも 20 重量%、およびさらにより典型的には少なくとも 30 重量%を含む。カーボンブラックは、典型的には、半導体性シールド組成物の 45 重量%以下、より典型的には 40 重量%で含まれる。

## 【 0 0 3 4 】

## 酸化防止剤

( A ) のインターポリマーおよび ( B ) の塩素化ポリオレフィンの処理中に生じ得る酸化を最小限にするいずれかの化合物は、本発明の組成物に酸化防止剤として使用できる。酸化防止剤の例としては、ヒンダードフェノール、例えばテトラキス [ メチレン ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロ - シンナメート ) ] メタン、ビス [ ( - ( 3 , 5 - ジ tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) - メチルカルボキシエチル ) ] スルフィド、4 , 4 ' - チオビス ( 2 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール ) 、4 , 4 ' - チオビス ( 2 - tert - ブチル - 5 - メチルフェノール ) 、2 , 2 ' - チオビス ( 4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール ) 、およびチオジエチレンビス ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ ) ヒドロシンナメート ; ホスファイトおよびホスホナイト、例えばトリス ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル ) ホスファイトおよびジ - tert - ブチルフェニル - ホスホナイト ; チオ化合物、例えばジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、およびジステアリルチオジプロピオネート ; 種々のシロキサン ; 重合された 2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 2 - ジヒドロキノリン、n , n ' - ビス ( 1 , 4 - ジメチルペンチル - p - フェニレンジアミン ) 、アルキル化ジフェニルアミン、4 , 4 ' - ビス ( , - ジメチルベンジル ) ジフェニルアミン、ジフェニル - p - フェニレンジアミン、混合ジ - アリール - p - フェニレンジアミン、および他のヒンダードアミン分解防止剤または安定剤が挙げられるが、これらに限定されない。

## 【 0 0 3 5 】



酸化防止剤は、典型的には、半導体性シールド組成物の少なくとも 0.1 重量%、より典型的には少なくとも 0.5 重量%を含む。酸化防止剤は、典型的には、半導体性シールド組成物の 5 重量%以下、より典型的には 4 重量%以下、さらにより典型的に 3 重量%以下で含まれる。

#### 【0036】

##### 酸スカベンジャー安定剤

酸スカベンジャーは、塩酸 (HCl) を中和するために添加され、処理または硬化段階中に、塩素化ポリエチレンから遊離してもよい。加えて、それらは、高温の最終用途のための一定の安定性を与えることができる。典型的には酸スカベンジャーとしては、酸化マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、水酸化マグネシウムおよびエポキシ化大豆油が挙げられる。酸スカベンジャーは、組成物の重量に基づいて、公知の方法および公知の量、例えば 0.01 ~ 5 重量%において使用される。

#### 【0037】

##### 任意の架橋構成成分

1 つの実施形態において、本発明の半導体性シールド組成物は、完全にまたは部分的のいずれかで架橋される。半導体性シールド組成物は架橋されるべきであるこれらの実施形態において、それは、典型的には、少なくとも 1 つの架橋剤および/または組成物の架橋を促進する促進剤を含有する。これらの任意構成成分としては、(1) フリーラジカル開始剤、例えば有機過酸化物またはアゾ化合物、(2) シラン官能基、例えばビニルアルコキシシランを有する典型的には湿分で活性化されるビニルアルコキシシランまたはシラン官能性ポリオレフィン、(3) 加硫を促進する硫黄含有硬化剤、および(4) 電磁放射線、例えば赤外 (IR)、紫外線 (UV)、可視光線、ガンマ線などにより組成物の架橋を促進する放射線硬化剤が挙げられるが、これらに限定されない。これらの任意の架橋剤および促進剤は、公知の方法および公知の量にて使用される。

#### 【0038】

##### フリーラジカル開始剤

架橋剤として使用される好適なフリーラジカル開始剤は、ジアルキル過酸化物およびジペルオキシケタール開始剤である。これらの化合物は、Encyclopedia of Chemical Technology, 3<sup>rd</sup> edition, Vol. 17, pp27-90 (1982) に記載されている。2 つ以上のフリーラジカル開始剤の混合物は、フリーラジカル開始剤として共に使用されてもよい。加えて、フリーラジカルは、剪断エネルギー、熱または放射線から形成されることができる。

#### 【0039】

ジアルキル過酸化物の群において、好適なフリーラジカル開始剤の非限定例は、ジクミル過酸化物、ジ - t - ブチル過酸化物、t - ブチルクミル過酸化物、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルペルオキシ) - ヘキサン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - アミルペルオキシ) - ヘキサン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルペルオキシ) ヘキシン - 3, 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - アミルペルオキシ) ヘキシン - 3, , - ジ [ (t - ブチルペルオキシ) - イソプロピル ] - ベンゼン、ジ - t - アミル過酸化物、1, 3, 5 - トリ - [ (t - ブチルペルオキシ) - イソプロピル ] ベンゼン、1, 3 - ジメチル - 3 - (t - ブチルペルオキシ) ブタノール、1, 3 - ジメチル - 3 - (t - アミルペルオキシ) ブタノールおよびこれらの開始剤の 2 つ以上の混合物である。

#### 【0040】

ジペルオキシケタール開始剤の群において、好適なフリーラジカル開始剤の非限定例としては：1, 1 - ジ (t - ブチルペルオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ジ (t - ブチルペルオキシ) シクロヘキサン n - ブチル、4, 4 - ジ (t - アミルペルオキシ) バレレート、エチル 3, 3 - ジ (t - ブチルペルオキシ) ブチレート、2, 2 - ジ (t - アミルペルオキシ) プロパン、3, 6, 6, 9, 9 - ペンタメチル - 3 - エトキシカルボニルメチル - 1, 2, 4, 5 - テトラオキサシクロノナン、N - ブチル - 4, 4 - ビス (t - ブチルペルオキシ) - バレレート、エチル - 3, 3 - ジ (t - アミルペルオキシ) - ブチレートおよびこれらの開始剤の 2 つ以上の混合物が挙げられる。

## 【 0 0 4 1 】

組成物中に存在するフリーラジカル開始剤の量は、架橋の所望の範囲を得るために十分な最小量で変動し得る。フリーラジカル開始剤の最小量は、架橋性ポリマーの重量に基づいて、少なくとも約 0.02 重量%、または少なくとも約 0.05 重量%、または少なくとも約 0.1 重量%である。組成物中のフリーラジカル開始剤の最大量は変動する場合があり、典型的には、こうした因子、例えばコスト、効率および所望の架橋度によって決定される。最大量は、架橋性ポリマーの重量に基づいて約 20 重量%未満、または約 15 重量%未満、または約 10 重量%未満であってもよい。

## 【 0 0 4 2 】

シラン官能基

10

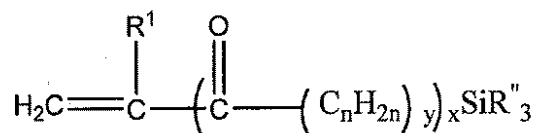
シラン官能基は、組成物の他の構成成分の 1 つ以上にグラフトとして半導体性シールド組成物に含まれることができ（例えば（A）のインターポリマーにグラフトされることができ）、または別個の構成成分として、例えばシラン官能基と共にグラフトされたまたはシラン官能基がポリマー骨格に直接共重合された別個のポリオレフィンポリマー（例えばポリエチレン）（例えば、The Dow Chemical Company から入手可能な S I L I N K（登録商標）エチレン-シランコポリマー）として含まれることができる。

## 【 0 0 4 3 】

オレフィン、例えばエチレンと有効に共重合可能であるまたはオレフィンポリマーにグラフトし、架橋するいずれかのシランは、本発明の実施においてシラン機能性として使用でき、以下の式によって記載されるものが代表例である：

20

## 【 化 1 】



式中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基であり； $x$  および  $y$  は 0 または 1 であるが、ただし  $x$  は 1 である場合、 $y$  は 1 であり； $n$  は 1 ~ 12（両端を含む）の整数であり、好ましくは 1 から 4 であり、それぞれの  $\text{R}''$  は独立に、加水分解性有機基、例えば 1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ）、アラールオキシ基（例えば、ベンジルオキシ）、1 ~ 12 個の炭素原子を有する脂肪族アシルオキシ基（例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、プロパノイルオキシ）、アミノまたは置換されたアミノ基（アルキルアミノ、アリールアミノ）、または 1 ~ 6 個（両端を含む）の炭素原子を有する低級アルキル基であるが、3 つの  $\text{R}''$  基の 1 つ以下がアルキルである。こうしたシランは、反応器中で、例えば高圧プロセスにおいてエチレンと共重合されてもよい。こうしたシランはまた、成形または成型操作の前またはそれらの間のいずれかにおいて、好適な品質の有機過酸化物の使用によって好適なエチレンポリマーにグラフトされてもよい。熱および光安定剤、顔料などのような追加の成分はまた、配合物に含まれてもよい。いかなる場合においても、架橋反応は、典型的には、グラフト化されたまたは共重合されたシラン基間の湿分誘導反応によって成形または成型工程の後に行われ、この水は、大気からまたは水浴からまたは「サウナ」からバルクポリマー中へ浸透する。架橋が生じる間のプロセスの期間は、一般に「硬化期間」と称され、プロセス自体は、一般に「硬化」と称される。

30

40

## 【 0 0 4 4 】

好適なシランとしては、エチレン性不飽和ヒドロカルビル基、例えばビニル、アリル、イソプロペニル、ブテニル、シクロヘキセニルまたは -（メタ）アクリルオキシアリル基、および加水分解性基、例えばヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルボニルオキシまたはヒドロカルビルアミノ基を含む不飽和シランが挙げられる。加水分解性基の例としては、メトキシ、エトキシ、ホルミルオキシ、アセトキシ、プロピオニルオキシ、およびアルキ

50

ルまたはアリールアミノ基が挙げられる。好ましいシランは、ポリマー上にグラフトされることができ、または他のモノマー（例えばエチレンおよびアクリレート）と反応器中で共重合されることができる不飽和アルコキシシランである。これらのシランおよびそれらの調製方法は、米国特許第5,266,627号（Me verd en, et alに対する）により完全に記載されている。ビニルトリメトキシシラン（VTMS）、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、（メタ）アクリルオキシプロピルトリメトキシシランおよびこれらのシランの混合物は、本発明に使用するために好ましいシラン架橋剤である。フィルタが存在する場合、好ましくは架橋剤はビニルトリアルコキシシランを含む。

#### 【0045】

本発明の実施に使用されるシラン架橋剤の量は、ポリマーの性質、シラン、処理または反応器条件、グラフト化または共重合効率、最終用途、および同様の因子に依存して広く変動する場合があるが、典型的には少なくとも0.1重量%、好ましくは少なくとも0.5重量%が使用される。利便性および経済性が、本発明の実施に使用されるシラン架橋剤の最大量に対する2つの原理的な制約となり、典型的には、シラン架橋剤の最大量は、5重量%を超えない、好ましくは3重量%を超えない。

#### 【0046】

##### 硫黄含有硬化剤

1つの実施形態において、本発明の半導体性シールド組成物は、加硫化され、すなわち硫黄架橋により架橋される。好適な硫黄加硫化剤の例としては、硫黄供与加硫化剤が挙げられる。好ましくは、硫黄加硫化剤は、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールのエステルブレンドである。当業者に公知であるように、硫黄硬化供与システム、例えば2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール加硫化剤は、塩素化ポリマーの重量に基づいて、0.1~10重量%の範囲の量、典型的には1~7重量%、より典型的には2~5重量%の範囲の量に使用される。典型的な硬化システムはまた、加速剤、例えばTBA B（3級ブチルアンモニウムブロミド）または他の好適な加速剤、および無機塩基、例えば高い表面積MgOを含む。

#### 【0047】

##### 放射線硬化剤

例えばラジオ波またはマイクロ波以下、赤外線、可視、UV、X線から線までを通して電磁エネルギーの吸収時にフリーラジカルを生じるいずれかの化合物は、本発明の実施に使用できる。これらの触媒は、一般に、有機塩基、カルボン酸および有機金属化合物を含み、それらとしては、有機チタネートおよび錯体または鉛、コバルト、鉄、ニッケル、亜鉛およびスズのカルボキシレートが挙げられるが、これらに限定されない。ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、酢酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、鉛ナフテネート、亜鉛カプリレート、コバルトナフテネートなど。スズカルボキシレート、とりわけジブチルスズジラウレートおよびジオクチルスズマレエートは、特に有効である。触媒（または触媒混合物）は、公知の量、例えば樹脂100部あたり0.015~0.035部にて、公知の方法で使用される。

#### 【0048】

##### 充填剤および他の添加剤

半導体性シールド組成物は、充填または無充填されることができる。充填される場合、存在する充填剤の量は、好ましくは組成物の電気的および/または機械的特性の大きな劣化を生じる量を超えるべきではない。典型的には、存在する充填剤の量は、ポリマーの重量に基づいて、2~80重量パーセント（重量%）、好ましくは5~70重量%である。代表的な充填剤としては、カオリン粘土、水酸化マグネシウム、シリカ、炭酸カルシウムが挙げられる。充填剤は、難燃特性を有していてもよく、または有していなくてもよい。充填剤が存在する本発明の好ましい実施形態において、充填剤は、そうでなければ組成物の機能および/または組成物の硬化を妨害する可能性がある何らかの傾向を防止または遅

10

20

30

40

50

延させる材料でコーティングされる。ステアリン酸は、こうした充填剤コーティングの例示である。

【 0 0 4 9 】

本発明の組成物は、他の添加剤、例えばUV安定剤、密着添加剤、光安定剤（例えばヒンダードアミン）、可塑剤（例えばジオクチルフタレートまたはエポキシ化大豆油）、熱安定剤、モールド離型剤、粘着付与剤（例えば炭化水素粘着付与剤）、ワックス（例えばポリエチレンワックス）、加工処理助剤（例えば油、有機酸、例えばステアリン酸、有機酸の金属塩）、着色剤または顔料を、それらが本発明の組成物の所望の物理的または機械的特性を妨害しない程度まで含有できる。これらの添加剤は、公知の量および公知の方法にて使用される。

10

【 0 0 5 0 】

コンパウンド化 / 製作

本発明の半導体性シールド組成物のコンパウンド化は、当業者に公知の標準手段によって行われることができる。コンパウンド化設備の例は、密閉式バッチミキサ、例えばバンバリーまたはボーリング密閉式ミキサである。あるいは、連続的単一またはツインスクリュミキサが使用でき、例えばFarrel連続ミキサ、WernerおよびPfleidererツインスクリュミキサまたはBuss混錬連続押出成形機がある。利用されるミキサのタイプおよびミキサの操作条件は、組成物の特性、例えば粘度、体積抵抗および押出成形された表面平滑性に影響を与え得る。

【 0 0 5 1 】

20

硬化剤を含む1工程プロセスに関して本発明の組成物のためのコンパウンド化温度は、典型的には、インターポリマーの融点から、例えば100 ~ 140、より典型的には105 から120 である。最終組成物の種々の構成成分は、いずれかの順序で互いにまたは同時に添加でき、コンパウンド化できるが、典型的にはインターポリマーはまず塩素化ポリオレフィンとコンパウンド化され、次いでそのブレンドを、組成物のいずれかの残りの構成成分およびいずれかの添加剤と共に、互いにコンパウンド化する。2工程のコンパウンド化プロセスにおいて、中間配合物は、硬化剤を含まずに、100 ~ 250 でコンパウンド化されることができ、続いて過酸化物浸漬またはブレンド化プロセスを行う。

【 0 0 5 2 】

30

一部の実施形態において、添加剤はブレ混合されたマスターバッチとして添加される。こうしたマスターバッチは、一般に、添加剤を別々にまたは共に不活性可塑性樹脂または組成物のメジャー構成成分、例えばインターポリマーおよび/または塩素化ポリオレフィンに分散させることによって形成される。マスターバッチは、溶融コンパウンド化方法によって都合良く形成される。

【 0 0 5 3 】

製造品

1つの実施形態において、本発明のポリマー組成物は、ケーブルの半導体性シールドとして、公知の量にて、公知の方法（例えば米国特許第5,246,783号および米国特許第4,144,202号に記載される設備および方法を用いて）によって適用される。典型的には、ポリマー組成物は、ケーブルコーティングダイを備えた反応器 - 押出成形機にて調製され、組成物の構成成分を配合した後、組成物は、ケーブルがダイを通して引き込まれるときにケーブル上に押し出される。次いでシースは、典型的には、硬化期間に供され、この硬化期間は、周囲温度から組成物の融点未満までの温度にて、物品が所望の架橋程度に到達するまで行われる。硬化は反応器 - 押出成形器中で開始され得る。

40

【 0 0 5 4 】

特に高圧および/または高い湿分条件下、本発明のポリマー組成物から調製できる他の製造品は、ケーブルアクセサリおよび接合および終端のための成型されたコーティングが挙げられる。これらの物品は、公知の設備および技術を用いて製造できる。

【 0 0 5 5 】

50

本発明は、以下の実施例を通してより完全に記載される。特に指定のない限り、すべての部およびパーセンテージは重量による。

【 0 0 5 6 】

具体的な実施形態

実施例 1 ～ 6 および比較例の配合物に使用されるポリマーを表 1 に報告する。これらの配合物の添加剤を表 2 に報告する。

【表 1】

ポリマー特性

材料	名称	供給元	%モノマー	MI	密度、 g/cc	重要特性
EVA	ELVAX (登録商標)	DuPont	33 重量%ビニル アセテート	30	0.957	
CPE1		Dow	36%CI			溶融熱:0.17cal/g
CPE2		Dow	40%CI			溶融熱:0.27cal/g
CPE3		Dow	49%CI			溶融熱:0.3cal/g
アクリロニト リルラバー	NIPOL (登録商標)	ZEON	33 重量%ビニル アセテート	ムーニー (Moony) 粘 度 50	0.98	
HFDB-4202	水トリー遅延 架橋性ポリエ チレン絶縁物	Dow		2	0.92	

10

20

示差走査熱量計による溶融熱は、C P E 製品に残った残留結晶化度の尺度である。

【表 2】

添加剤の説明

材料	名称	供給元	%モノマー	密度、g/cc	重要特性
カーボン ブラック	CSX	CABOT	伝導性ファ ー ネスブラック		98cm <sup>3</sup> /100g の ジブチルフタレ ート吸着値、 43mg/g のヨウ 素価
ステアリン酸マ グネシウム	加工処理助剤			比重=1	
酸化防止剤	Naugard 酸化 防止剤	CHEMTURA	4,4' ビス (ジメ チルベンジル) ジフェニル アミン	50℃におけ る比重 =1.14	
加工処理 添加剤	Kemamide ビスア ミド	Crompton	脂肪酸ビス アミド	0.89g/cc の 密度	
有機過酸化物	$\alpha, \alpha'$ -ビス (tert-ブチルペ ルオキシ) -ビス (dis) -イソプロ ピルベンゼン混合 物	Geo Specialty Chemical		比重=1.01	

## 【0057】

塩素化エラストマーは、実質的に米国特許第 4,767,823 号およびそこで引用される参考文献に記載される手順に従って、0.6 dg / 分のメルトインデックス (190 での  $I_{10}$ ) を有するポリエチレンから水性スラリープロセスに調製される。中間シールド配合物は、10 分間、毎分 30 回転にて 140 にて Brabender ミキサ中で溶解混合することによって調製する。中間配合物が調製された後、有機過酸化物は、110 にて 30 rpm で 5 分間中間配合物に添加し、次いで室温に冷却する。製品を小片に切断し、ブラックを製造する。

## 【0058】

単一ブラックは、表 3 に報告される絶縁シールド配合物および HFD B - 4202 絶縁ペレットの絶縁層配合物から、圧縮成型によって調製される。シールドブラックの圧縮成型温度は、100 である。おおよそ 65 グラムのシールド配合物を使用して 30 mil のブラックを調製する。絶縁ペレットの圧縮成型温度は、130 である。おおよそ 135 グラムの絶縁配合物を使用して、125 mil のブラックを調製する。秤量された材料を、2つの MYLAR (登録商標) プラスチックシートの上に挟持し、アルミ箔のシートによって加圧プラテンから分離する。圧縮成型のために以下の典型的な圧力および時間サイクルが使用される：(1) 5 分間 2000 psi (平方インチあたりのポンド)；(2) 3 分間 50,000 psi；次いで (3) 10 分間 50,000 ポンドのクエンチ冷却圧力。

## 【0059】

接着ブラック挟持物は、圧力下、2つの単一ブラックを硬化することによって製造される (1つのシールドブラックおよび1つの絶縁ブラック)。MYLAR (登録商標) シー

トは、単一ブランクから除去され、過剰分をトリム加工する。125milのトリム加工された絶縁ブランクを75milのモールドに置く。絶縁ブランクの頂部縁部に少なくとも2インチを、MYLAR（登録商標）シートのストリップで覆い、「プルタブ」を形成する領域においてシールドブランクへの接着を防止する。次いで30milのシールドブランクを絶縁ブランクの頂部に置く。挟持物は、MYLAR（登録商標）シートによって加圧プラテンから分離され、加圧機に置かれる。次いで加圧機を閉じ、1000psiの圧力を130 で4分間維持する。次いで加圧機に蒸気を190 （約180psig）にて導入する。次いで25分間（130 から190 まで加熱するための時間を含む）の20,000psi硬化サイクルを行った後、20,000psiのクエンチ冷却サイクルを15分間行う。

10

**【0060】**

挟持物を加圧機から除去し、MYLAR（登録商標）シートを除去し、過剰分をトリム加工し、挟持物を、5つのサンプルに切断する（それぞれ1.5インチ幅×約6インチ長さ）。これらのサンプルは、いずれかのさらなる試験の前に、23 および50%相対湿度にて気候制御室に一晩置く。

**【0061】**

半インチストリップをそれぞれのサンプルの中央に記す。剃刀を使用して、それぞれのラインに沿って切断し、黒色材料を絶縁ブランクの初めから終わりまで切断する。剥離試験は、回転ホイールおよびINSTRON（登録商標）または同様の引張装置の使用により行われる。それぞれのサンプルを、引張機が挟持ブランクから中央ストリップを引くような様式で、中央ストリップが引張機のジョーに載置されるようにホイールに載置しながら、引張力の方向に対して垂直なブランク表面構成を維持するように、ホイールを回転させる。引張機のジョーを、試験の間に毎分20インチの線形速度で移動させ、剥離されていない材料の約半インチが残るときに停止する。最大荷重および最小荷重を、試験から報告するが、剥離された最初および最後の1インチを無視する。ブランク剥離力は、最大荷重に等しい。

20

【表 3】

プラーク配合

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例
EVA ポリマー	50.2	41.2	50.2	41.2	50.2	41.2	51.2
カーボン ブラック	36	36	36	36	36	36	36
CPE1 (36 重量%CI)	10	20	0	0	0	0	0
CPE2 (43 重量%CI)	0	0	10	20	0	0	0
CPE3 (49 重量%CI)	0	0	0	0	10	20	0
加工処理添加剤	2	2	2	2	2	2	2
酸化防止剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
アクリロニトリル ラバー	0	0	0	0	0	0	10
ステアリン酸マ グネシウム	1	1	1	1	1	1	1
中間体合計	100	100	100	100	100	100	100
中間体	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3
有機過酸化物	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
絶縁化合物を用 いた剥離試験、 (HFDB-4202)、 1b-0.5 インチ	13.6	10.4	14.7	9.9	11.7	10.2	13.0

## 【0062】

CPE含有量が半導体性配合物において増大するにつれ、剥離力が有効に低下する。The Association of Edison Illuminating Companiesは、絶縁シールド剥離張力は、室温にて、シールドされた電力ケーブルに関して6ポンドを超え、24ポンド未満であるべきであることを規定している。

## 【0063】

先行する好ましい実施形態の説明を通して、本発明は特定の詳細により記載されたが、この詳細は、主に例示の目的のためである。多くの変動および変更が、以下の特許請求の範囲に記載されるように本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく、当業者によって行われ得る。

以下に、本願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

## [ 1 ]

組成物の重量に基づいて、重量パーセント（重量％）単位で、以下を含む半導体性シールド組成物：

（A）20～80％の、オレフィンと、 - 不飽和カルボニルモノマーとのインターポリマー、

10

20

30

40

50



- ( B ) 1 ～ 9 0 % の塩素化ポリオレフィン、
- ( C ) 2 0 ～ 4 5 % のカーボンブラック、
- ( D ) 0 . 1 ～ 5 % の酸化防止剤、
- ( E ) 0 . 0 1 ～ 5 % の酸スカベンジャー安定剤、
- ( F ) 場合によりフリーラジカル開始剤、
- ( G ) 場合によりシラン官能基、
- ( H ) 場合により硫黄含有硬化剤、および
- ( I ) 場合により放射線硬化触媒。

[ 2 ]

前記 ( A ) のインターポリマーが、エチレンおよびビニルアセテートから誘導されるユニットを含み、前記ビニルアセテートから誘導されるユニットが前記インターポリマーの 1 0 ～ 5 0 重量 % で含まれる、[ 1 ] に記載の組成物。

10

[ 3 ]

前記塩素化ポリオレフィンが、2 , 0 0 0 ～ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 ダルトンの非塩素化ポリエチレンベース分子量を有し、2 0 ～ 8 0 重量パーセントの塩素を含む塩素化ポリエチレンである、[ 2 ] に記載の組成物。

[ 4 ]

前記カーボンブラックが伝導性ファーンズブラックである、[ 3 ] に記載の組成物。

[ 5 ]

前記フリーラジカル開始剤が存在し、それが有機過酸化物である、[ 4 ] に記載の組成物。

20

[ 6 ]

前記シラン官能基が存在し、それがオレフィンと共重合される、またはオレフィンポリマーにグラフトされる、[ 4 ] に記載の組成物。

[ 7 ]

前記硫黄含有硬化剤が存在し、それが 2 , 5 - ジメルカプト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾールのエステルブレンドである、[ 4 ] に記載の組成物。

[ 8 ]

放射線硬化剤をさらに含む、[ 4 ] に記載の組成物。

[ 9 ]

2 3 における半インチ ( 1 . 3 c m ) あたり 3 ポンド ( 1 . 4 k g ) を超える剥離力および 2 3 にて半インチ ( 1 . 3 c m ) あたり 2 4 ポンド ( 1 0 . 9 k g ) 未満の剥離力を有する、[ 1 ] に記載の組成物。

30

[ 1 0 ]

[ 1 ] に記載の組成物を含む伝導性シールドを含むワイヤーまたはケーブル。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>C 0 8 K</b>	<b>5/14</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 K</b> 5/14
<b>C 0 8 K</b>	<b>5/5425</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 K</b> 5/5425
<b>H 0 1 B</b>	<b>1/24</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H 0 1 B</b> 1/24 E

(72)発明者 ハン, スー, ジョーン  
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 5 0 2 , ベル ミード, リッジビュー ドライブ 5  
 8

(72)発明者 ラークソ, ジェイアール., レイモンド エル.  
 アメリカ合衆国 ルイジアナ州 7 0 7 7 5 9 6 0 7 , セイント. フランシスビレ, ジャコック  
 ロード 1 0 6 0 4

審査官 北嶋 賢二

(56)参考文献 特開昭56-067109(JP,A)  
 特開平03-029210(JP,A)  
 特開平04-101309(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 B	9 / 0 2
C 0 8 K	3 / 0 4
C 0 8 K	5 / 1 4
C 0 8 K	5 / 4 7
C 0 8 K	5 / 5 4 2 5
C 0 8 L	2 3 / 2 8
C 0 8 L	3 1 / 0 4
H 0 1 B	1 / 2 4