

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4959331号
(P4959331)

(45) 発行日 平成24年6月20日 (2012. 6. 20)

(24) 登録日 平成24年3月30日 (2012. 3. 30)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 23/08	(2006.01)	CO8L 23/08	
CO8K 3/04	(2006.01)	CO8K 3/04	
HO1B 9/02	(2006.01)	HO1B 9/02	B
HO1B 1/24	(2006.01)	HO1B 1/24	E

請求項の数 12 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2006-528196 (P2006-528196)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成16年9月24日 (2004. 9. 24)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2007-506847 (P2007-506847A)		エルシー
(43) 公表日	平成19年3月22日 (2007. 3. 22)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/031340		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02005/031761		0
(87) 国際公開日	平成17年4月7日 (2005. 4. 7)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成19年9月20日 (2007. 9. 20)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	60/506,097	(74) 代理人	100120134
(32) 優先日	平成15年9月25日 (2003. 9. 25)		弁理士 大森 規雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100128484
前置審査			弁理士 井口 司
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剥離型半導性シールドおよびこのための組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フリーラジカル重合反応による架橋に有効である絶縁シールド組成物であって、

(a) 1 ~ 22 . 2 重量パーセントの、少なくとも1つの、エチレンと1つ以上のオレフィンとのインターポリマー；

(b) 40 ~ 58 . 5 重量パーセントの、エチレンと少なくとも1つの不飽和エステルのポリマーであり、この不飽和エステルがビニルエステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、およびこれらの混合物からなる群から選択され、エステルモノマーがこの不飽和エステルインターポリマーの重量基準で15 ~ 50重量パーセントの量で存在する少なくとも1つの不飽和エステルインターポリマー；および

(c) 25 ~ 45 重量パーセントの、電導性カーボンブラックを含んでなり、前記絶縁シールド組成物から作製される絶縁シールドが、キュアした場合100 で2週間貯蔵した後、23 で1 / 2インチ (1 . 3 cm) 当たり3ポンド (1 . 4 kg) 超の剥離力と、23 で1 / 2インチ (1 . 3 cm) 当たり24ポンド (10 . 9 kg) 以下の初期剥離力を有し、

前記エチレンと1つ以上のオレフィンとのインターポリマーが、式



(式中、Rは1 ~ 12個の炭素原子を含有する短鎖分岐アルキル基であり、xとyはモルパーセントであって、xは50以上100未満、yは0より大きく50以下、およびx + y = 100である)

を有する、絶縁シールド組成物。

【請求項 2】

前記エチレンと1つ以上のオレフィンとのインターポリマーが1000個炭素当たり250～500の短鎖分岐により置換された骨格を有する請求項1に記載の絶縁シールド組成物。

【請求項 3】

前記エチレンと1つ以上のオレフィンとのインターポリマーが示差走査熱分析により測定して20～120の融点を有する請求項1に記載の絶縁シールド組成物。

【請求項 4】

前記エチレンと1つ以上のオレフィンとのインターポリマーが1～40重量パーセントの量で存在する請求項1に記載の絶縁シールド組成物。

10

【請求項 5】

前記エチレンと1つ以上のオレフィンとのインターポリマーが1～20重量パーセントの量で存在する請求項1に記載の絶縁シールド組成物。

【請求項 6】

前記エチレンと1つ以上のオレフィンとのインターポリマーがポリ(- オレフィン) コポリマーである請求項1に記載の絶縁シールド組成物。

【請求項 7】

前記エチレンと1つ以上のオレフィンとのインターポリマーがプロピレン/エチレンコポリマーである請求項6に記載の絶縁シールド組成物。

20

【請求項 8】

この不飽和エステルインターポリマーがエチレンとビニルエステルのポリマーである請求項1、4あるいは6に記載の絶縁シールド組成物。

【請求項 9】

この絶縁シールド組成物が1重量パーセント以下のアクリロニトリル/ブタジエンゴムを含んでなる請求項1に記載の絶縁シールド組成物。

【請求項 10】

導体、絶縁層、および絶縁シールド組成物から製造される絶縁シールドを含んでなる電力ケーブルであって、

(a) 1～22.2重量パーセントの、少なくとも1つの、エチレンと1つ以上のオレフィンのインターポリマー；

30

(b) 40～58.5重量パーセントの、エチレンと少なくとも1つの不飽和エステルのポリマーであり、この不飽和エステルがビニルエステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、およびこれらの混合物からなる群から選択され、エステルモノマーがこの不飽和エステルインターポリマーの重量基準で15～50重量パーセントの量で存在する少なくとも1つの不飽和エステルインターポリマー；および

(c) 25～45重量パーセントの、電導性カーボンブラックを含んでなり、前記絶縁シールド組成物から作製される絶縁シールドが、キュアした場合100で2週間貯蔵した後、23で1/2インチ(1.3cm)当たり3ポンド(1.4kg)超の剥離力と、23で1/2インチ(1.3cm)当たり24ポンド(10.9kg)以下の初期剥離力を有し、

40

前記エチレンと1つ以上のオレフィンとのインターポリマーが、式



(式中、Rは1～12個の炭素原子を含有する短鎖分岐アルキル基であり、xとyはモルパーセントであって、xは50以上100未満、yは0より大きく50以下、およびx+y=100である)

を有する、電力ケーブル。

【請求項 11】

絶縁シールド組成物をフリーラジカル架橋することを含んでなる絶縁シールドを製造するための方法であって、この組成物が

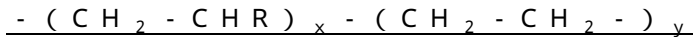
50

(a) 1 ~ 22.2 重量パーセントの、少なくとも1つの、前記エチレンと1つ以上のオレフィンとのインターポリマー；

(b) 40 ~ 58.5 重量パーセントの、エチレンと少なくとも1つの不飽和エステルのポリマーであり、この不飽和エステルがビニルエステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、およびこれらの混合物からなる群から選択され、エステルモノマーがこの不飽和エステルインターポリマーの重量基準で15 ~ 50重量パーセントの量で存在する少なくとも1つの不飽和エステルインターポリマー；および

(c) 25 ~ 45 重量パーセントの、電導性カーボンブラックを含んでなり、前記絶縁シールド組成物から作製される絶縁シールドが、キュアした場合100 で2週間貯蔵した後、23 で1/2インチ(1.3 cm)当たり3ポンド(1.4 kg)超の剥離力と、23 で1/2インチ(1.3 cm)当たり24ポンド(10.9 kg)以下の初期剥離力を有し、

前記エチレンと1つ以上のオレフィンとのインターポリマーが、式



(式中、Rは1 ~ 12個の炭素原子を含有する短鎖分岐アルキル基であり、xとyはモルパーセントであって、xは50以上100未満、yは0より大きく50以下、およびx + y = 100である)

を有する、方法。

【請求項12】

この絶縁シールド組成物が反動的に混練される請求項11に記載の絶縁シールドを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は半導性シールドを有する電力ケーブルに関する。本発明は、全般的には、半導性電力ケーブルシールド、このようなシールド付きのケーブル、このようなシールドを製造するための組成物、およびこのようなシールドを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

典型的な電力ケーブルは、一般的に、第1あるいは内側の半導性シールド層(導体またはより線シールド)、絶縁層、第2あるいは外側の半導性シールド層(絶縁シールド)、金属テープまたはワイヤシールド、および保護ジャケットを含むポリマー材料のいくつかの層により取り囲まれているケーブルコア中に1つ以上の電導体を含んでなる。この外側の半導性シールドは、この絶縁物に結合可能であるか、あるいは剥離可能であり、大部分の用途は剥離型シールドを使用する。内側の半導性シールドは一般的に絶縁層に結合されている。水分不浸透性の材料などのこの構成体内の追加の層がしばしば組み込まれる。

【0003】

多層化された電力ケーブル構成体においてはポリマー半導性シールドが何十年の間使用されてきた。一般に、これらは、1キロボルト(kV)超の電圧の定格の固体誘電性電力ケーブルを組み立てるのに使用される。これらのシールドは、高電位導体と一次絶縁物の間、および一次絶縁物と接地または中立電位の間で中間の電導性層を提供するのに使用される。ICEA S-66-524、6.12節、またはIEC 60502-2(1997)、附属書Cに記述されている方法を用いて、完成した電力ケーブル構成体で測定した場合、これらの半導性材料の体積抵抗率は、通常、 $10^{-1} \sim 10^8 \text{ ohm-cm}$ の範囲にある。

【0004】

典型的な剥離型シールド組成物は、高ビニルアセテート含量のエチレン/ビニルアセテートコポリマーなどのポリオレフィン、電導性カーボンブラック、有機過酸化物架橋剤、ならびに他の慣用の添加物、例えばニトリルゴム(剥離力低下剤として機能する)、加工助剤、および酸化防止剤を含有する。これらの組成物は通常ペレット形で製造される。こ

10

20

30

40

50

これらのポリオレフィン配合物は、米国特許第4,286,023号、欧州特許出願番号420271、および米国特許出願公開2002032258A1に開示されている。

【0005】

絶縁シールドが絶縁層に接着するという事は重要であるが、絶縁シールドが短時間で比較的容易に剥離可能であるということも重要である。典型的な絶縁シールドは絶縁層に対して最適な剥離性を有しないということが見出されている。剥離性は、それが単に時間を節約させるだけでなく、スライシングまたはターミナル接続の質を増進させるという点で非常に重要である。

【0006】

中間電圧電力ケーブル用の半導性剥離型絶縁シールド(IS)組成物に使用される現行の原材料は、通常、エチレン-ビニルアセテートコポリマー(EVA)とニトリルブタジエンゴム(NBR)または高ビニルアセテート(33パーセント超のビニルアセテート)のEVAコポリマーを含有して、剥離性を呈する高極性のポリマーブレンドをベースとする。剥離型絶縁シールド製品は約5~約20重量パーセントの量のNBRを含む。

【0007】

しかしながら、NBRは、このケーブルを応力緩和として知られる熱老化工程にかけると、半導性剥離型絶縁シールドと絶縁層の間の著しい接着性の低下を引き起こすことが示されてきた。この絶縁材料が、このケーブルを絶縁層の融点以上、例えば100と110の間の温度に暴露すると、冷却時に容易に結晶化しない低分子量種を含有すると、この接着性の低下は特に厳しい。接着性の低下によって、電力ケーブルはカスタマー規格に不合格となり、商品的な問題を生じる。絶縁シールド中のNBRの濃度を最少とすることにより、接着性の低下を最少とすることができる。しかしながら、NBRを最少とすることは別の問題を生じる。

【0008】

NBR無しの接着性または剥離張力は、剥離性に対するカスタマーの要求に合致するには高過ぎると考えられてきた。一般に、NBR無しの組成物においては、先行技術は剥離性をもたらすためには多量のビニルアセテートを使用した。多量のビニルアセテートは残留酢酸を生成し、これは、加工の問題、装置の腐食、焼結および高コストを生じ、WO-0229829に全般的に論じられている。ある絶縁シールド組成物は、米国特許出願公開番号US2002/0032258 A1および米国特許第6,525,119号に述べられているものなどのNBR無しであるが、これらの組成物はフリーラジカルにより架橋可能でなく、高度に短鎖化された分岐ポリマーについて述べておらず、高レベルのこのようなポリマーを使用している。

【0009】

要約すれば、許容し得る剥離性と熱安定性を得るために、一般に、

i) 劣る熱安定性を生じる、少なくとも33重量パーセントのビニルアセテートを有するエチレン/ビニルアセテートコポリマーとアクリロニトリル/ブタジエンゴム(NBR)コポリマーの絶縁シールドを準備し; ii) 劣る熱安定性を生じる、約40重量パーセント以上のビニルアセテートを有し、NBRを有しないエチレン/ビニルアセテートコポリマーを準備し; iii) 良好な安定性を生じるが、劣った剥離性を生じるエチレン/エチルアクリレートコポリマー絶縁シールドを準備する3つのアプローチが先行技術において使用されてきた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

それゆえ、本発明の目的は、NBR無しで、適切に剥離型であり、満足なレベルの熱安定性を維持し、ケーブル押し出し時に改善された加工性をもたらす絶縁シールドにより取り囲まれた絶縁層を有する電力ケーブルを提供することである。他の目的および利点は次の明細書を参照することにより明白になるであろう。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0011】

本発明のフリーラジカル架橋型の半導性電力ケーブルシールド組成物は、フリーラジカル架橋により架橋可能なブレンドである。このブレンドは、(a)少なくとも1つの高度に短鎖化された分岐ポリマー、(b)エチレンと少なくとも1つの不飽和エステルのポリマーであり、この不飽和エステルがビニルエステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、およびこれらの混合物からなる群から選択され、このエステルモノマーがこの不飽和エステルインターポリマーの重量基準で約15～約50重量パーセントの量で存在する少なくとも1つの不飽和エステルインターポリマー、および(c)電導性カーボンブラックを含んでなる。この高度に短鎖化された分岐ポリマー、不飽和エステルインターポリマー、および電導性カーボンブラックは、キュアした場合、絶縁シールドに100で2週間貯蔵した後、23で1/2インチ(1.3cm)当たり3ポンド(1.4kg)超の剥離力と、23で1/2インチ(1.3cm)当たり2.4ポンド(10.9kg)以下の初期剥離力を付与する量で存在しなければならない。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

理論により拘束されるように意図しているのではないが、比較的少量の高度に短鎖化された分岐ポリマーは、おおむねポリエチレンを含んでなる絶縁シールドから絶縁物の中へのポリマーの濡れと拡散を低減させることが見出されている。この短鎖の分岐したポリマーは、絶縁シールドと絶縁物の間の界面における分子の絡み合いを最少にする。記述される系に対するフローリー・ハギンス理論に基づく溶解性パラメーター差がほぼ0.3(J/cm³)^{1/2}(MW=100,000g/モル)超である場合には、この効果は、ポリマー鎖の間の非混和性の結果である。

20

【0013】

熱的手段による絶縁シールド組成物の、例えば過酸化物から形成されるフリーラジカルによるフリーラジカル架橋時には、フリーラジカルは短鎖の分岐したポリマー上の三級水素原子と優先的に反応する。これは、絶縁物と絶縁シールド層の間の界面において結合を生じ得るフリーラジカルを消費する短鎖分岐ポリマー上での切断反応を生じると考えられる。

【0014】

この高度に短鎖化された分岐ポリマーは、1つ以上のオレフィンのホモポリマーであり得るか、あるいはエチレンと1つ以上のオレフィンのインターポリマーである(すなわち、この高度に短鎖化された分岐ポリマーは、100モルパーセントまでのオレフィンを含むし得るか、あるいはオレフィンホモポリマーであり得る)。好ましくは、このオレフィンは1-オレフィンである。本発明において有用なこの高度に短鎖化された分岐ポリマーは、(1)オレフィンとエチレンのポリマーまたは(2)ランダムコポリマーも含む。

30

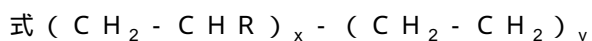
【0015】

エチレンと重合されるか、あるいは別のオレフィンと共重合されるオレフィンモノマーは、3～12個の炭素原子を有することができ、好ましくは3～8個の炭素原子を有し、このコポリマーの約50～約100モルパーセントの範囲である。好ましくは、このエチレン/オレフィンコポリマーは、1-ブテンとエチレンのエチレン/1-オレフィンコポリマー、プロピレンとエチレンのコポリマー、または1-オクテンとエチレンのコポリマーである。

40

【0016】

また、好ましくは、この高度に短鎖化された分岐ポリマーは、



(式中、X=約50～約100パーセントを含んでなるオレフィンのモルパーセント；Y=約0～約50パーセントのモルパーセント；X+Y=100(合計のモルパーセント)；Rは1～12個の炭素原子を含有するアルキル基(例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンからのメチル、エチル、ブチル、ヘキシル基)から選択される短鎖分岐である)

50

により記述され、このポリマー中の短鎖分岐数がポリマー骨格炭素 1000 個当たり約 250 ~ 約 500 の範囲であるものである。

【0017】

好ましくは、この高度の短鎖の分岐エチレン/オレフィンインターポリマーは、約 50 ~ 約 100 モルパーセントのオレフィンを含有する。

【0018】

オレフィン/エチレンコポリマー中のエチレンモノマーの挿入は、このポリマーの結晶性を乱し、ポリマーを柔軟で、更に可撓性とせしめる。例えば、ポリブテンの融点は約 125 である。エチレン含量 (Y) が若干増加するに従って、融解温度は低下する。ポリプロピレンの融点は、約 165 であり、同じ傾向に従う。

【0019】

ポリブテン/エチレンモノマーにおけるエチレンコポリマー挿入の効果

組成物	X=1	X=0.96, Y=0.04*	X=0.94, Y=0.06*
融解温度, °C	125	116	94
密度, g/cm ³	0.915	0.908	0.895

* モル分率

【0020】

ポリプロピレン/エチレンモノマーにおけるエチレンコポリマー挿入の効果

組成物	X=1	X=0.92, Y=0.08*	X=0.96, Y=0.04*	X=0.94, Y=0.06*
融解温度, °C	165	104	68	54
密度, g/cm ³	0.93	0.88	0.874	0.865

* モル分率

【0021】

ポリマー、コポリマーまたは3つ以上のモノマーを有するインターポリマーを製造するのに、1つ以上のタイプのオレフィンモノマーが使用され得る。好ましいオレフィンは、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、および1-オクテンを含むオレフィンである。このメルトインデックスは、190 / 2.16 kg において10分当たり1 ~ 100グラムの範囲にあることができ、好ましくは10分当たり20 ~ 50グラムの範囲にある。

【0022】

この高度に短鎖化された分岐ポリマーは、一般的に、この高度に短鎖化された分岐ポリマー、不飽和エステルインターポリマー、および電導性カーボンブラックの重量基準で約1 ~ 約75重量パーセントの量でこの絶縁シールド組成物中に存在する。好ましくは、この高度に短鎖化された分岐ポリマーは、約1 ~ 約40重量パーセントの量で、更に好ましくは約1 ~ 約20重量パーセントの量で存在する。この高度に短鎖化された分岐ポリマーがプロピレンコポリマーである場合には、この高度に短鎖化された分岐ポリマーは、約1 ~ 約75重量パーセントの間、更に好ましくは約20重量パーセントと約40重量パーセントの間の量で存在するのが特に好適である。

【0023】

この高度に短鎖化された分岐ポリマーの化学的ミクロ構造は、Bovey, F.A., "High Resolution NMR of Macromolecule," Academic Press, New York, 1972およびRandall, J.C., "Polymer Sequence Determination," Academic Press, New York, 1977に記述されているNMR法により定量可能である。

【0024】

10

20

30

40

50

通常、短鎖分岐の程度はこのポリマーの融解温度により示される。エチレンのパーセントが増加し、分岐が減少するに従ってこの融点は低下すると考え得る。例えば、約5～約15重量パーセントのエチレンのレベルで、融解温度は40を超えて低下し得る。一般に、この高度に短鎖化された分岐ポリマーの融点は、DSC（示差走査熱分析）において10～20/分の加熱速度で測定して、約20～約115の範囲になければならない。上述のように、この高度に短鎖化された分岐ポリマーは、通常、炭素1000個当たり約250～約500短鎖分岐を持つアルキル基により置換された骨格も有する。

【0025】

本発明において有用なこの高度の分岐した短鎖ポリマーは、好ましくは気相で製造される。これらは高压あるいは低压法により製造可能である。上記のように、低压法は、通常、1000psi未満の圧力で行われ、高压法は、通常、15,000psi超の圧力で行われる。これらは溶液法でも製造可能である。プロピレン-エチレンコポリマーは、好ましくは溶液法を用いて製造される。

10

【0026】

この不飽和エステルポリマーはインターポリマーである。この明細書で使用されるように、「インターポリマー」は、コポリマー、ターポリマー、またはより高次のポリマーを意味する。すなわち、少なくとも1つの他のモノマーはエチレンと重合されて、インターポリマーを生成する。

【0027】

一般的に、この不飽和エステルインターポリマーは、10分当たり約1～約100グラムのメルトインデックスを有し、好ましくは10分当たり20～50グラムの範囲のメルトインデックスを有する。メルトインデックスは、ASTM D-1238、条件E下、190/2.16キログラムで求められる。

20

【0028】

この不飽和エステルインターポリマーは、一般に、この高度に短鎖化された分岐ポリマー、不飽和エステルインターポリマー、および電導性カーボンブラックの重量基準で約40～約75重量パーセントの量でこの絶縁シールド組成物中に存在する。

【0029】

半導性シールドで最も普通に使用される不飽和エステルインターポリマーは、非晶性から低～中結晶性の種々の結晶化度のエラストマー、好ましくはエチレンと不飽和エステルのコポリマーである。本発明の絶縁シールドに関する限り、この不飽和エステルは、ビニルエステル、アクリル酸エステル、またはメタクリル酸エステルである。好ましくは、この不飽和エステルインターポリマーは、このインターポリマーの重量基準で約15～約50重量パーセントのエステル含量を有し、このインターポリマーは、不飽和エステルインターポリマー、高度に短鎖化された分岐ポリマー、およびカーボンブラックブレンドの約40～約75重量パーセントを形成する。

30

【0030】

このエステルモノマーは4～20個の炭素原子を有することができ、好ましくは4～7個の炭素原子を有する。ビニルエステルの例は、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルピバレート、ビニルネオノナノエート、ビニルネオデカノエート、およびビニル2-エチルヘキサノエートである。ビニルアセテートが好ましい。

40

【0031】

アクリル酸およびメタクリル酸エステルの例は、ラウリルメタクリレート；ミリスチルメタクリレート；パルミチルメタクリレート；ステアリルメタクリレート；3-メタクロイルオキシ-プロピルトリメトキシシラン；3-メタクロイルオキシプロピルトリエトキシシラン；シクロヘキシルメタクリレート；n-ヘキシルメタクリレート；イソデシルメタクリレート；2-メトキシエチルメタクリレート；テトラヒドロフルフリルメタクリレート；オクチルメタクリレート；2-フェノキシエチルメタクリレート；イソボルニルメタクリレート；イソオクチルメタクリレート；オクチルメタクリレート；イソオクチルメタクリレート；オレイルメタクリレート；エチルアクリレート；メチルアクリレート；t

50

- ブチルアクリレート ; n - ブチルアクリレート ; および 2 - エチルヘキシルアクリレートである。メチルアクリレート、エチルアクリレート、および n - あるいは t - ブチルアクリレートが好ましい。

【 0 0 3 2 】

アルキルアクリレートおよびメタクリレートの場合には、このアルキル基は 1 ~ 8 個の炭素原子を有することができ、好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を有する。このアルキル基は、例えばオキシアルキルトリアルコキシシラン、または他の種々の基により置換可能である。

【 0 0 3 3 】

この不飽和エステルインターポリマーは、通常、従来の高圧法により製造される。これらの高圧法は、通常、15,000 psi (1平方インチ当たりのポンド) 超の圧力で行われる。このインターポリマーは、1立方センチメートル当たり0.900 ~ 0.990グラムの範囲の密度を有することができ、好ましくは1立方センチメートル当たり0.920 ~ 0.970グラムの範囲の密度を有する。

10

【 0 0 3 4 】

いかなる理論によっても拘束されるように意図するのではないが、この高度に短鎖のポリマーと不飽和エステルインターポリマーのブレンドは、ポリオレフィンの熱力学的な相溶性を用いて定義され得る。ポリオレフィンの溶解性パラメーターは融液相溶性を予測すると評価され得る。

【 0 0 3 5 】

20

フローリー・ハギンス理論(Hildebrand, J.H. and Scott, R.L., The Solubility of Nonelectrolytes, 3rd Ed., Dover Publications, Inc., New York, 431, 1950, and Van Krevelen, D.W., Properties of Polymers, Elsevier/North-Holland Inc., 2nd Ed., 168, 1980)に基づけば、ポリマー対間の溶解性パラメーター差がほぼ $0.3 (J/cm^3)^{1/2}$ ($M_w = 100,000$ g / モルで) 超である場合には、ポリマー対は非混和性である。この非混和性対はポリオレフィンの溶解性パラメーターマップから予測され得る。

【 0 0 3 6 】

低密度ポリエチレン(LDPE - 約 0.92 g / cm^3 未満の密度) 絶縁物による約 $0.5 (J/m^3)^{1/2}$ 超の溶解性パラメーター差を有するポリマー組成物は、おそらく融解状態における非混和性領域である。約50 ~ 約100重量パーセントの含量の範囲の - オレフィンモノマーによるポリ(- オレフィン) は、LDPEと混和性でないと予測される。エチレン/不飽和エステルコポリマーと高度の分岐した短鎖ポリマーのブレンドは、フローリー・ハギンスの計算モデルによれば、この絶縁シールド組成物と非混和性であり、ポリエチレン絶縁物とも非混和性であり得る。この2つのポリマーが低相溶性となるに従って、界面におけるポリマー鎖は似ていないポリマー鎖と混合する可能性は低い。混合する能力が欠如していることにより、この鎖は融液中で相互にできるだけ遠く離れるように動き、界面厚さを減少させ、界面の絡み合いを低減させる。

30

【 0 0 3 7 】

半導性シールドを提供するためには、電導性粒子をこの組成物の中に組み込むことも必要である。これらの電導性粒子は、一般に、上記に引用された粒子状カーボンブラックにより提供される。

40

【 0 0 3 8 】

有用なカーボンブラックは1グラム当たり20 ~ 1000平方メートルの表面積を有することができる。この表面積はASTM D 4820 - 93a (多点B.E.T.窒素吸収)の下で求められる。

【 0 0 3 9 】

このカーボンブラックは、半導性シールド組成物中で不飽和エステルインターポリマー、高度の短鎖の分岐したポリマー、および電導性カーボンブラックの重量基準で約25 ~ 約45重量パーセントの量で使用可能であり、好ましくは約30 ~ 約40重量パーセントの量で使用される。

50

【 0 0 4 0 】

更に好ましくは、この装填量範囲は、約 3 4 ~ 約 3 8 重量パーセントの間の電導性カーボンブラックである（通常、1 0 5 立方センチメートル / 1 0 0 グラムのカーボンブラックのジブチルフタレート（DBP）吸着値（ASTM D 2 4 1 4 下）を有する。標準の電導性および高電導性カーボンブラックの両方が使用可能であり、標準の電導性ブラックが好ましい。電導性カーボンブラックの例は、ASTM N 5 5 0、N 4 7 2、N 3 5 1、N 1 1 0、アセチレンブラック、およびケッチェンブラックにより記述されるグレードである。

【 0 0 4 1 】

この絶縁シールドの製造に使用される絶縁シールド組成物中のポリマーは架橋されている。これは、有機過酸化物または光照射により開始されるフリーラジカル架橋反応による従来の方法で行われ、前者が好ましい。使用される有機過酸化物の量は、過酸化物、不飽和エステルインターポリマー、高度に短鎖化された分岐ポリマー、およびカーボンブラックの重量基準で有機過酸化物の 0 . 2 ~ 5 重量パーセントの範囲にあることができ、好ましくは 0 . 4 ~ 2 重量部の範囲にある。有機過酸化物の架橋温度は、過酸化物分解に対する 1 分間の半減期により定義されるが、1 5 0 ~ 2 5 0 の範囲にあることができ、好ましくは 1 7 0 ~ 2 1 0 の範囲にある。

【 0 0 4 2 】

架橋で有用な有機過酸化物の例は、ジクミルペルオキシド；ラウリルペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド；tert - ブチルペルベンゾエート；ジ（tert - ブチル）過酸化物；クメンヒドロペルオキシド；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 - ブチル - ペルオキシ）ヘキサン；tert - ブチルヒドロペルオキシド；イソプロピルペルカーボネート；およびアルファ, アルファ' - ビス（tert - ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼンである。

【 0 0 4 3 】

この絶縁シールド中に存在し得るけれども、望ましくない別の成分は、アクリロニトリルとブタジエンのコポリマー（NBR）である。本発明の利点を享受するためには、NBR は、5 重量パーセント未満、好ましくは 1 重量パーセント未満の量でこのコポリマー中に存在し得、重要な態様においては、痕跡量以上のNBRが存在してはならない。ニトリルゴムまたはアクリロニトリル / ブタジエンコポリマーゴムであるNBRは、例えば 1 立方センチメートル当たり 0 . 9 8 グラムの密度を有することができ、1 0 0 で測定されるムーニー粘度は（ML 1 + 4）5 0 であり得る。この明細書で使用されるように、アクリロニトリル / ブタジエンゴムはニトリルゴムとアクリロニトリル / ブタジエンゴムの両方を含む。

【 0 0 4 4 】

この組成物の中に導入可能である慣用の添加物は、酸化防止剤、カップリング剤、紫外線吸収剤または安定剤、静電防止剤、顔料、染料、核形成剤、補強充填剤またはポリマー添加物、滑剤、可塑剤、加工助剤、潤滑剤、粘度制御剤、粘着剤、ブロッキング防止剤、界面活性剤、エキステンダー油、金属不活性化剤、電圧安定剤、難燃剤充填剤および添加物、架橋剤、促進剤、および触媒、および煙抑制剤により例示される。添加物と充填剤は、それを含む層の重量基準で 0 . 1 未満 ~ 1 0 重量パーセント超の範囲の量で添加可能である。

【 0 0 4 5 】

酸化防止剤の例は、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 [（ベータ - 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（

10

20

30

40

50

3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ) ヒドロシナメート; ホスファイトおよびホスホナイト、例えばトリス(2, 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) ホスファイトおよびジ - t e r t - 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; ならびに種々のアミン、例えば重合された2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン、4, 4' - ビス(アルファ, アルファ - ジメチルベンジル) ジフェニルアミン、およびアルキル化ジフェニルアミンである。酸化防止剤は、これを含む層の重量基準で0.1 ~ 重量パーセントの量で使用可能である。

【0046】

本発明のケーブルは、絶縁層に取り囲まれた電導体または電導体のコアを含んでなり、この絶縁層はフリーラジカル架橋されている絶縁シールド組成物を含んでなる絶縁シールド層により取り囲まれ、これと隣接する。この絶縁層は、電力ケーブル絶縁に適切であるいかなる樹脂も含むことができるが、普通の絶縁層は、ポリエチレン、エチレン/プロピレンコポリマーゴム、エチレン/プロピレン/ジエンターポリマーゴム、およびこれらの混合物を含んでなる。

10

【0047】

本発明の電力ケーブル用に絶縁物で使用されるポリエチレンは、エチレンのホモポリマーまたはエチレンとオレフィンのコポリマーであり得る。このポリエチレンは高密度、中密度、あるいは低密度を有することができる。このように、この密度は1立方センチメートル当たり0.860 ~ 0.960グラムの範囲であり得る。このオレフィンには3 ~ 12個の炭素原子を有することができ、好ましくは3 ~ 8個の炭素原子を有する。好ましいオレフィンには、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、および1 - オクテンにより例示可能である - オレフィンである。メルトインデックスは、10分当たり1 ~ 20グラムの範囲にあることができ、好ましくは10分当たり2 ~ 8グラムの範囲にある。

20

【0048】

本発明で有用なエチレンポリマーは、好ましくは気相で製造される。これらは、従来の方法により溶液またはスラリーの液相中でも製造可能である。これらは高圧あるいは低圧法により製造可能である。低圧法は、通常、1000 psi 未満の圧力で行われ、上記のように、高圧法は、通常、15,000 psi 超の圧力で行われる。一般に、このエチレンホモポリマーは高圧法により製造され、このコポリマーは低圧法により製造される。

30

【0049】

これらのポリマーの製造に使用可能である典型的な触媒系は、米国特許第4,302,565号に述べられている触媒系により例示可能であるマグネシウム/チタンベースの触媒系; 米国特許第4,508,842号および第5,332,793号; 第5,342,907号; ならびに第5,410,003号に述べられているものなどのバナジウムベースの触媒系; 米国特許第4,101,445号に述べられているものなどのクロムベースの触媒系; 米国特許第4,937,299号および第5,317,036号に述べられているものなどのメタロセン触媒系; または他の遷移金属触媒系である。これらの触媒系の多くは、しばしばチーグラ-ナッタあるいはフィリップス触媒系と呼ばれる。シリカ - アルミナ担体上のクロムあるいはモリブデンの酸化物を使用する触媒系も有用である。このポリマーの典型的な製造方法も前述の特許に述べられている。典型的な系内ポリマーブレンドとこれを提供するための方法および触媒系が米国特許第5,371,145号および第5,405,901号に述べられている。従来の高圧法がIntroduction to Polymer Chemistry, Stille, Wiley and Sons, New York, 1962, pages 149-151に述べられている。高圧法用の典型的な触媒は有機過酸化物である。この方法は、管状反応器または攪拌されたオートクレーブ中で実施可能である。

40

【0050】

ポリエチレンの例は、エチレンのホモポリマー(HPP-LDPE)、直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)、および極低密度ポリエチレン(VLDPE)である。中密度およ

50

び高密度ポリエチレンも使用可能である。エチレンのホモポリマーは、一般に、従来の高圧法により製造される。これは、好ましくは1立方センチメートル当たり0.910～0.930グラムの範囲の密度を有する。このホモポリマーは、また、10分当たり1～5グラムの範囲のメルトインデックスを有することができ、好ましくは10分当たり0.75～3グラムの範囲のメルトインデックスを有する。このLLDPEは1立方センチメートル当たり0.916～0.925グラムの範囲の密度を有し得る。このメルトインデックスは、10分当たり1～20グラムの範囲にあることができ、好ましくは10分当たり3～8グラムの範囲にある。直鎖でもあるVLDPEの密度は、1立方センチメートル当たり0.860～0.915グラムの範囲にあり得る。このVLDPEのメルトインデックスは、10分当たり0.1～20グラムの範囲にあることができ、好ましくは10分当たり0.3～5グラムの範囲にある。エチレン以外のモノマーに帰属されるLLDPEとVLDPEの部分は、このコポリマーの重量基準で1～49重量パーセントの範囲にあることができ、好ましくは15～40重量パーセントの範囲にある。第3のモノマー、例えば別のα-オレフィンまたはジエン、例えばエチリデンノルボルネン、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、もしくはジシクロペンタジエンが包含可能である。この第3のモノマーは、このコポリマーの重量基準で1～15重量パーセントの量で存在することができ、好ましくは1～10重量パーセントの量で存在する。このコポリマーはエチレンを含んで2つあるいは3つのモノマーを含有することが好ましい。

【0051】

上述のポリエチレンに加えて、この絶縁物で使用され得る別の樹脂は、エチレン/プロピレンコポリマー（EPM）とエチレン/プロピレン/ジエンターポリマー（EPDM）の両方を含むEPR（エチレン/プロピレンゴム）である。これらのゴムは、1立方センチメートル当たり1.25～1.45グラムの範囲の密度と、10～40の範囲の125におけるムーニー粘度（ML1+4）を有する。プロピレンは10～50重量パーセントの量でコポリマーまたはターポリマー中に存在し、ジエンは0～12重量パーセントの量で存在する。このターポリマーで使用されるジエンの例は、ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、およびエチリデンノルボルネンである。ポリエチレンとEPRの混合物が考えられる。

【0052】

本発明は、また、この絶縁シールドの製造、このための組成物、およびケーブル押し出し加工性も改善する。NBRは粘着性のゴムである。製造操作における材料輸送ライン中で搬送することは困難である。NBRは高粘度を有し、配合物粘度はNBRの添加により大幅に増大する。対照的に、高度に短鎖化された分岐ポリマーは、絶縁シールドとこのための組成物を大量生産するための輸送が容易である。高度の短鎖のポリマーによる絶縁シールド組成物は、NBRの粘度と比較してこの粘度が低いことにより、NBRを含む配合物と比較して加工性を劇的に改善する。このことは、高速のケーブル押し出しおよび製造の容易さにつながる。

【0053】

好ましくは、この半導性絶縁シールド組成物はこの成分の反応性混練により製造される。

【実施例】

【0054】

次の実施例は、本発明を実施するための方法を例示し、例示的なものであるが、添付の特許請求の範囲に規定される本発明の範囲を限定するものでないと理解されるべきである。

【0055】

試料作製

種々のタイプの融解ミキサー、例えばブラベンダー（商標）ミキサー、バンバリーミキサー（商標）、ロールミル、Buss（商標）コニーダー、二軸スクリュウ混練押し出し機、および一軸あるいは二軸の押し出し機で加硫型半導性シールド組成物を製造すること

10

20

30

40

50

ができる。

【 0 0 5 6 】

ブラベンダーベンチミキサーでこの加硫型半導性組成物を 4 0 r p m で 1 5 0 の処方温度で 1 5 分間製造し、ブランク接着性試験に使用した。

【 0 0 5 7 】

B u s s (商 標) コニャーダーでこの加硫型半導性組成物をケーブル押し出し用に製造した。1 5 k V ケーブルを # 1 / 0 - 1 9 W より線のアルミニウム導体ワイヤ上に三層で押し出した。このケーブルの標的寸法は、導体シールド / 絶縁物 / 絶縁シールドに対して 0 . 0 1 5 インチ / 0 . 1 7 5 インチ / 0 . 0 4 0 インチ (0 . 4 m m / 4 . 4 m m / 1 . 0 m m) であった。

10

【 0 0 5 8 】

導体を 8 5 0 ° F (4 5 4) で予熱した。導体シールドと共に押し出す前に、導体温度は約 9 2 ~ 9 4 ° F (3 3 ~ 3 4) であり、続いて、絶縁物と絶縁シールドを押し出した。

【 0 0 5 9 】

導体シールドの表面をケーブル押し出し時に目視検査した。ケーブルが押し出し機から出たら直ちに、このケーブルを熱室素条件下で 1 4 5 p s i の圧力により架橋した。連続加硫 (C V) 管のライン長は約 1 2 0 フィート (3 6 . 6 メートル) であった。C V 管中のケーブル滞留時間は約 4 分であった。全ライン速度は 3 0 フィート / 分 (9 メートル / 分) であった。

20

【 0 0 6 0 】

H F D E - 4 2 0 1 絶縁物は 1 3 3 パーセントおよび 1 0 2 パーセントの熱クリーブパーセントを生じた。熱クリーブ用の A E I C C S 8 - 8 7 規格は、架橋ポリエチレン絶縁物に対しては 1 7 5 パーセント未満である。

【 0 0 6 1 】

ブランク接着性の試験方法

絶縁シールド配合物ペレットと絶縁層配合物ペレットから単一のブランクを圧縮成形により作製する。

【 0 0 6 2 】

圧縮成形の前に、このペレットを 2 本のロールミル上で溶融させる。架橋を所望するならば、有機過酸化物を添加する。シールドペレットの圧縮成形の温度は 1 0 0 である。ほぼ 6 5 グラムのシールド配合物を使用して、3 0 ミルのブランクを作製する。

30

【 0 0 6 3 】

絶縁ペレットの圧縮成形の温度は 1 3 0 である。ほぼ 1 3 5 グラムの絶縁配合物を使用して、1 2 5 ミルのブランクを作製する。秤量した材料を 2 つのマイラー (商標) プラスチックシートの上にサンドウィッチし、アルミニウム箔のシートによりプレスプラテンから隔離する。

【 0 0 6 4 】

圧縮成形には次の典型的な圧力と時間サイクルを使用した : a) 2 0 0 0 p s i (1 平方インチ当たりのポンド) で 5 分間 ; b) 5 0 , 0 0 0 p s i で 3 分間 ; 次に c) 5 0 , 0 0 0 ポンドの圧力で 1 0 分間クエンチ冷却。

40

【 0 0 6 5 】

次に、2 つの単一のブランク (1 つのシールドブランクと 1 つの絶縁ブランク) を圧力下でキュアすることにより、接着ブランクサンドウィッチを作製する。マイラー (商標) シートを単一のブランクから取り除き、いかなる余分もトリミングする。この 1 2 5 ミルのトリミングした絶縁ブランクを 7 5 ミルの型に入れる。この絶縁ブランクの頂部縁の少なくとも 2 インチ (5 c m) をマイラー (商標) シートの細片により被覆して、「プルタブ」の形成領域中でのシールドブランクへの接着を防止する。次に、この 3 0 ミルのシールドブランクを絶縁ブランクの上部に置く。このサンドウィッチをマイラー (商標) シートによりプレスプラテンから隔離し、プレスに入れる。次に、このプレスを閉じ、1 0 0

50

0 p s i の圧力を 1 3 0 で 4 分間維持する。次に、スチームを 1 9 0 (約 1 8 0 p s i g) でプレスの中に導入する。次に、2 5 分間 (1 3 0 から 1 9 0 まで加熱する時間を含め) で 2 0 , 0 0 0 p s i のキュアサイクルを行い、次に 1 5 分間で 2 0 , 0 0 0 p s i のクエンチ冷却サイクルを行う。

【 0 0 6 6 】

このサンドウイッチをプレスから取り除き、マイラー (商標) シートを取り除き、余分な部分をトリミングし、このサンドウイッチを 5 つの試料 (各々 1 . 5 インチ (3 . 8 c m) 幅 × 約 6 インチ (1 5 . 2 c m) 長) に切断する。更なる試験の前にこれらの試料を環境制御室に 2 3 および 5 0 パーセント相対湿度で一晩入れる。

【 0 0 6 7 】

1 / 2 インチ (1 . 3 c m) の細片を各試料の中心でマークする。かみそりを使用して、このブラック材料が絶縁ブランクまで通して切断されるようにそれぞれの線に沿って切断する。回転ホイールとインストロン (商標) または類似の引っ張り試験機を用いて、剥離試験を行う。各試料をこのホイールに載せ、このホイールが回転して、引っ張り力の方向に対してこのブランクの表面の垂直な配置を維持しながら、引っ張り試験機がサンドウイッチブランクから中心細片を引っ張るように、引っ張り試験機のジョーに中心細片を載せる。この引っ張り試験機のジョーは、この試験時 1 分当たり 2 0 インチ (5 0 . 8 c m) の直線速度で移動するものとし、約 1 / 2 インチ (1 . 3 c m) の非剥離材料が残る場合には、これを停止しなければならない。剥離された最初と最後の 1 インチ (2 . 5 4 c m) を無視して、この試験の最大荷重と最小荷重を示さなければならない。ブランク剥離力は 1 / 2 インチ当たりのポンドで示した最大荷重に等しい。

【 0 0 6 8 】

ケーブル剥離張力の試験方法

このケーブルから、ケーブル軸に平行な細片として絶縁シールドを取り除くように設計された折り目付け用のツールにより 2 つの平行な切れ目を 0 . 5 インチ (1 . 3 c m) 間隔で絶縁物に向かって入れた。折り目付け用のツールを絶縁シールドの規定された最小点厚さの 1 ミル未満を超えない深さに付けた。必要とされる試験温度を得るために、コンパートメント中必要とされる温度でこの試料をコンディショニングした。1 / 2 インチ当たりのポンドで示される剥離張力をインストロン (商標) によりブランク接着性試験と同一の方法で測定した。

【 0 0 6 9 】

実施例 1 ~ 2、4 ~ 6 と比較例 3 および 7

表 1 および 2 に実施例 1, 2, 4 ~ 6 と比較例 3 および 7 に対する原材料の濃度を重量パーセントで掲げる。

【 0 0 7 0 】

エチレン / ビニルアセテートコポリマーは、3 0 グラム / 1 0 分のメルトインデックス、1 立方センチメートル当たり 0 . 9 5 グラムの密度を有し、3 3 重量パーセントのビニルアセテートを含有し、D u P o n t 社から市販されている。ブテンコポリマーは、4 5 グラム / 1 0 分のメルトインデックス、1 立方センチメートル当たり 0 . 8 9 グラムの密度を有し、B a s e l l C o r p o r a t i o n から市販されている。

【 0 0 7 1 】

プロピレンコポリマーは 2 5 グラム / 1 0 分の溶融流量、1 立方センチメートル当たり 0 . 8 7 グラムの密度を有し、T h e D o w C h e m i c a l C o m p a n y から市販されている。ニトリルブタジエンゴム (N B R) は、1 立方センチメートル当たり 0 . 9 8 グラムの密度を有し、そして Z e o n C h e m i c a l s 社から市販されている。

【 0 0 7 2 】

ポリ (1 - ブテン) コポリマーは 9 4 重量パーセントの 1 - ブテンと 6 重量パーセントのエチレンモノマーを含有するものであった。ポリプロピレンコポリマーは 9 2 重量パーセントのプロピレンと 8 重量パーセントのエチレンモノマーを含有するものであった

10

20

30

40

50

。

【0073】

この絶縁基材は、HFDE-4201架橋型ポリエチレン絶縁物とHFDB-4202耐水トリ-性架橋型ポリエチレン絶縁物を含む。両方の絶縁物は1立方センチメートル当たり0.92グラムの密度を有し、The Dow Chemical Companyから市販されている。

【0074】

実施例1および2と比較例3

実施例1および2と比較例3はケーブルに関する本発明を例示する。

【0075】

ケーブル中でEVA/ブテンコポリマー入りの新しい絶縁シールドをHFDE-4201絶縁物から取り除くのに必要な剥離力を23、-10、および-25で測定した。ケーブル中でEVA/ポリブテンコポリマー入りの新しい絶縁シールドをHFDB-4202絶縁物から取り除くのに必要な剥離力を23で測定した。

【0076】

評価された材料を熱サイクル老化条件に100で2週間(8時間加熱/16時間冷却)暴露した。

【0077】

ケーブルからのすべての剥離型シールドはAEIC剥離力の要求に合致するものであった。しかしながら、EVA/ブテンコポリマー入りの絶縁シールドは、100で2週間での熱サイクル加熱(8時間加熱/16時間冷却)後、初期の剥離力から小さい剥離力低下を示し、安定な剥離性能を示した。

【0078】

実施例1および2に観察されるように、100で2週間老化した後、74~87パーセントの間の元の剥離力が保持され、比較例3(10パーセントのNBRを含有)では剥離力の50パーセントしか保持されなかった。

【0079】

絶縁シールド配合物はケーブル押し出し時に改善された加工性をもたらした。エチレン/1-ブテンとEVAのコポリマーによるケーブル押し出し時にヘッド圧力と融解温度の低下が認められた。

【0080】

ポリブテンコポリマーを含有する実施例の押し出し時のヘッド圧力は、同一の実験パラメーター下で比較例と比較して20~30パーセントのヘッド圧力の低下を生じた。

比較例3(NBRを含有)は、高い熔融粘度を示し、高い配合物粘度を生じた。

【0081】

10

20

30

【表 1】

表 1

原 材 料	実施例 1	実施例 2	比較例 3
EVAコポリマー ¹	58.5	56.5	50.8
ブテンコポリマー ²	2.0	2.0	0
プロピレンコポリマー ³	0	0	0
NBR ⁴	0	0	10.0
加工助剤 ⁵	2.0	2.0	1.0
酸化防止剤 ⁶	0.8	0.8	0.8
カーボンブラック ⁷	35.6	37.6	35.6
有機過酸化物 ⁸	1.1	1.1	0.7
性 質			
絶縁物 ⁹ に対する剥離力@23°C	11.3	11.6	11.8
絶縁物 ⁹ に対する剥離力@-10°C	1.2	12.8	10.5
絶縁物 ⁹ に対する剥離力@-25°C	10.1	9.8	9.6
剥離力@100°C/2週 ¹⁰	8.4	10.1	5.9
押出機ヘッド圧力, psi	3940	4325	5422
融解温度, °F (°C)	220 (104)	222 (106)	230 (110)

1. 33重量パーセントビニルアセテート、30メルトインデックス
2. 6重量パーセントエチレン、45メルトインデックス、密度=0.89g/cm³
3. 8重量パーセントエチレン、密度=0.87g/cm³
4. ニトリルブタジエンゴム
5. Akzo-Nobel社からの加工助剤
6. Uniroyal Chemical社から市販されている4,4'-ビス(α,α'-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン
7. Columbian Chemical社から市販されているジブチルフタレート吸着(106cm³/100g)、ヨウ素吸収(43mg/g)の電導性ファーンエスカーボンブラック
8. GEO Specialty Chemicals社から市販されているα,α'-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-ジイソプロピルベンゼン混合物
9. HFDE-4201、0.92g/cm³の密度を有する架橋型のポリエチレン絶縁物
10. HFDB-4202、0.92g/cm³の密度を有する耐水トリ-性架橋型ポリエチレン絶縁物

【0082】

実施例4～6と比較例7

実施例4～6と比較例7は実験室ブランクについての本発明を更に例示する。

【0083】

【表 2】

表 2

原 材 料	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 7
EVAコポリマー	51.6	55.5	55.5	50.6
ブテンコポリマー	7.9	4.0	0	0
プロピレンコポリマー	0	0	4.0	0
NBR	0	0	0	9.9
加工助剤	1.0	1.0	2.0	2.0
酸化防止剤	0.8	0.8	0.8	0.8
カーボンブラック	37.6	37.6	35.6	35.6
有機過酸化物	1.1	1.1	1.1	1.1
性 質				
絶縁物 ^{9,10} に対する剥離力@23°C	3.8 ¹⁰	3.9 ¹⁰	5.3 ⁹	12.5 ¹⁰

9. HFDE-4201、0.92g/cm³の密度を有する架橋型のポリエチレン絶縁物

10. HFDB-4202、0.92g/cm³の密度を有する耐水トリ-性架橋型ポリエチレン絶縁物

【0084】

実施例 8 ~ 13 と比較例 14 および 15

この組の例示された組成物においては、混練温度は、混練機中の滞留時間にこの過酸化物を熱分解させるのに十分に高い。この酸化防止剤は、バッチサイクルにおいては後期に、あるいは連続混練機中では下流で添加される。更なる過酸化物をペレット化されたコンパウンドに加えた。

【0085】

2つのプロピレンコポリマーを例示した配合物、実施例 8 ~ 13 で評価した。プロピレンコポリマー 1 は、10分当たり2グラムの溶融流量を有する9パーセントのエチレン/プロピレンランダムコポリマーであった。プロピレンコポリマー 2 は、10分当たり25グラムの溶融流量を有する12パーセントのエチレン/プロピレンランダムコポリマーであった。両方のプロピレンコポリマーとも約80のピーク融点を有するものであった。

【0086】

使用される絶縁基材は、The Dow Chemical Companyから市販されているHFDB-4202耐水トリ-性架橋型ポリエチレン絶縁物であった。3つの有機過酸化物を使用した。有機過酸化物 1 は、Akzo Nobel社から市販されている2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシル)ヘキサンのTriganox 101(商標)であった。有機過酸化物 2 は、GEO Specialty Chemicals社から市販されているビス(t-ブチルペルオキシル)ジイソプロピルベンゼンとt-ブチルクミルペルオキシドの80:20ブレンドであった。有機過酸化物 3 は、Elf Atochem社から市販されている2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシル)ヘキシンのLupersol 130(商標)であった。

【0087】

例示した配合物をHFDB-4202絶縁物にかぶせて共押し出しし、引き続いて乾燥室素連続加硫法でキュアした。12インチ(30.5cm)長のケーブルコアからの絶縁シールド材料を軸方向に折り目を付けて、細片を1/2インチ幅で規定した。

【0088】

90度剥離試験をインストロン(商標)引っ張り試験機により行う。試験時には引っ張り試験機のジョーを1分当たり20インチ(50.8cm)の直線速度で移動させた。最大引っ張り力を求め、ケーブル剥離張力として示した。

【0089】

10

20

30

40

50

絶縁シールド材料もこの絶縁物から取り除いて、「熱クリープ」試験（A E I CおよびI C E A / N E M A規格に記載）用の引っ張り試料を得た。150 の循環空気オープン中で15分間、0.2MPaの引っ張り応力をこの引っ張り試料に印加した。荷重を印加する前に、この試料を1インチ（2.54cm）離れた線により標識付けし、試験後のこの標識の間隔のパーセント変化を熱クリープ伸びとして示した。回復不能な変形を高温セットとして示した。

【0090】

例示した材料を110 で4時間老化した後、1/2インチ当たりのポンドで示される緩和されたケーブル剥離張力を測定した。この測定値は長期の緩和測定値、すなわち100 で2週間暴露後に求めた測定値と相関する。

【0091】

【表3】

表 3

成分	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例14	比較例15
EVAコポリマー	41.9	42.3	43.1	43.1	39.6	39.6	51.2	51.2
プロピレンコポリマー1	22.2	22.2						
プロピレンコポリマー2			20	20	20	20		
NBR							10	10
カーボンブラック	36.5	36.5	36.5	36.5	40	40	36	36
加工助剤							2	2
酸化防止剤	0.4		0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.8
有機過酸化物1 ^a	0.2	0.2	0.2		0.2			
有機過酸化物2 ^b			0.49	0.49	0.49	0.49	0.65	
有機過酸化物3 ^b	0.4							
性質								
ケーブル剥離張力	6-9	3-5	4-6	5-7	2-4	4-6	15-17	11-14
熱クリープ伸び	54		36	46	33	36	26	
熱セット	-3		0	3	5	2	-3	
緩和ケーブル剥離張力	3		4	9	4	7	13	6

a 有機過酸化物を混練機中で添加/反応させた。

b 有機過酸化物を混練されたペレットの中に浸した。

【0092】

例示した本発明の配合物はすべて、比較例14と比較してケーブル剥離張力のレベルの低下を示した。接着性は、比較例15により表されるように、非キュアでゴム含有の絶縁物シールド配合物の使用により達成可能のものよりも低かった。

【0093】

本発明の実施例に対する変形の量および回復不能な変形の量は、剥離型絶縁シールド用途の業界規格に合致するのに充分のものである。

【0094】

反応性混練 - 実施例16 ~ 19

実施例16 ~ 19は、反応性混練法と物理的ブレンド法により製造される本発明による組成物を比較する。The Dow Chemical Companyから市販されているHFD B - 4202耐水トリ-性架橋型ポリエチレン絶縁物を絶縁基材として、すべての試料を評価した。

【0095】

「ブランク接着性の試験方法」と題する項目に示されている記述に従って、ブランクを作製し、ブランク接着力値を測定した。

【0096】

例示した配合の実施例16 ~ 19において2つのプロピレンコポリマーを評価した。プロピレンコポリマー3は、10分当たり2グラムの溶融流量を有する12パーセントのエチレン/プロピレンランダムコポリマーであり、実施例16および17で使用した。プロピレンコポリマー4は、10分当たり25グラムの溶融流量を有する12パーセントのエチレン/プロピレンランダムコポリマーであり、実施例18および19で使用した。両方のプロピレンコポリマーとも約80 のピーク融点を有していた。各配合物は、2:1の

10

20

30

40

50

比のEVA/プロピレンコポリマーと36.5重量パーセントの電導性カーボンブラックを含有していた。

【0097】

反応性混練物は、Akzo Nobel社から市販されている0.2重量パーセントの2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサンのTrigano x 101(商標)を含有していた。このTrigano x 101(商標)を混練工程時に反応させた。

【0098】

各配合物(反応性混練された配合物と物理的にブレンドされた配合物)に対して、0.40重量パーセント量の有機過酸化物(すなわち、有機過酸化物2または有機過酸化物3)を配合された組成物に加えた。すなわち、反応性混練された配合物に対しては、混練段階時にこのTrigano x 101を最初に反応させ、次に更なる有機過酸化物をこの混練された配合物の中に浸した。

【0099】

有機過酸化物2は、GEO Specialty Chemicals社から市販されているビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼンとt-ブチルクミルペルオキシドの80:20ブレンドであった。有機過酸化物3は、Elf Atochem社から市販されている2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキシンのLupersol 130(商標)であった。

【0100】

【表4】

表 4

過 酸 化 物	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
剥 離 力				
有機過酸化物2	6.2	13.4	2.9	9.2
有機過酸化物3	7.0	結 合	3.2	結 合

【0101】

当業者ならば、前出の本発明の詳細な説明を考慮すれば本発明の実施において多数の改変および変形が思いつくかと予期される。結果として、このような改変および変形は、添付の特許請求の範囲の範囲内に包含されるように意図されている。

フロントページの続き

- (72)発明者 ハン, スー, ジューン
アメリカ合衆国, ニュー ジャージー州 08876, ブランチバーグ, 6 ストーニー ブルック
ロード
- (72)発明者 パーソン, ティモシー, ジェイ.
アメリカ合衆国, ニュー ジャージー州 07728, フリーホールド, 32 ヘレン アヴェニ
ュー
- (72)発明者 クライアー, ジョン
アメリカ合衆国, ミシガン州 48642, ミッドランド, スティル ウォーター レーン 57
17

審査官 吉備永 秀彦

- (56)参考文献 特開昭62-048748(JP, A)
特開2002-302577(JP, A)
特開2001-302856(JP, A)
特開2001-057108(JP, A)
特表2007-509195(JP, A)
特開平11-297121(JP, A)
国際公開第02/073630(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16
C08K 3/00- 13/08
H01B 9/00- 9/06
H01B 1/00- 1/24