

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3636623号

(P3636623)

(45) 発行日 平成17年4月6日(2005.4.6)

(24) 登録日 平成17年1月14日(2005.1.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

C O 8 L 23/04

C O 8 L 23/04

C O 8 K 3/04

C O 8 K 3/04

C O 8 K 9/02

C O 8 K 9/02

H O 1 B 1/24

H O 1 B 1/24

E

H O 1 B 7/17

H O 1 B 9/02

B

請求項の数 3 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-282919  
 (22) 出願日 平成11年10月4日(1999.10.4)  
 (65) 公開番号 特開2001-106837(P2001-106837A)  
 (43) 公開日 平成13年4月17日(2001.4.17)  
 審査請求日 平成14年12月4日(2002.12.4)

(73) 特許権者 000003296  
 電気化学工業株式会社  
 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号  
 (72) 発明者 山崎 義照  
 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株  
 式会社 大牟田工場内  
 (72) 発明者 光永 敏勝  
 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株  
 式会社 大牟田工場内  
 (72) 発明者 原 裕幸  
 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株  
 式会社 大牟田工場内

審査官 ▲吉▼澤 英一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケーブル用樹脂組成物及びケーブル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン系樹脂と、J I S K 1469による電気抵抗率が0.1Ωcm以下である  
 ホウ素固溶のカーボンプラックとを含有してなることを特徴とするケーブル用樹脂組成物  
 。

【請求項2】

導体と、絶縁体と、保護材とを有してなる通信ケーブルにおいて、保護材が、請求項1  
 記載の樹脂組成物の成形体からなるものであることを特徴とする通信ケーブル。

【請求項3】

導体と、内部半導電層と、絶縁層と、外部半導電層と、遮蔽層と、保護材とを有してな  
 る電力ケーブルにおいて、内部半導電層、外部半導電層及び／又は保護材が、請求項1記  
 載の樹脂組成物の成形体からなるものであることを特徴とする電力ケーブル。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ケーブル用樹脂組成物及びその樹脂成形体で構成された通信ケーブルと電力ケ  
 ーブルに関する。

【0002】

【従来の技術】

通信ケーブルは、通信信号を流すための導体（例：銅、アルミニウムなど）と、該導体相

20

互の混触を防ぐ絶縁体（例：塩化ビニル系樹脂、架橋ポリエチレン等のエチレン系樹脂、紙など）と、集合されたケーブル心線を保護するための保護材（例：鉛、エチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリクロロプレングムなど）とを基本構造とするものであって、市内ケーブル、市外ケーブル、光ファイバケーブル、同軸ケーブル、海底ケーブル等として使用されている。

#### 【0003】

電力ケーブルは、電力を流すための導体（例：銅、アルミニウムなど）と、電界緩和のための内部半導電層（例：カーボンブラック含有のエチレンー酢酸ビニル共重合樹脂など）と、絶縁層（架橋ポリエチレン、エチレンプロピレングムなど）と、電界緩和のための外部半導電層（例：カーボンブラック含有エチレンー酢酸ビニル共重合樹脂など）と、遮蔽層（例：銅テープなど）と、ケーブル保護のための保護材（例：塩化ビニル系樹脂など）とを基本構造とするものであって、単心C Vケーブル、3心C Vケーブル、トリプレックス形C Vケーブル等のC Vケーブル、P Nケーブルなどとして使用されている。遮蔽層と保護材との間に布テープを介在させた構造のものもある。

10

#### 【0004】

これらの通信ケーブル、電力ケーブル（以下、両者をあわせて単に「ケーブル」ともいう。）においては、保守管理が容易であることから広く使用されているが、今日の課題の一つに、更なる柔軟性の改善がある。

#### 【0005】

通信ケーブルの保護材には、ケーブル内部が外部から機械的要因で損傷させないこと、大気中の湿気が絶縁被覆に到達させないこと、故障電流の帰路を持つこと、更には外部からの電磁波による外乱を防ぐこと等の機能が必要である。また、電力ケーブルの保護材には、通信ケーブルの保護材の上記機能の他に、高圧電流により生じる誘導電磁波を外部に対して遮蔽する機能を持たなければならない。これらの電磁波遮蔽効果は、導電性と密接な関係があり、導電性を向上させれば電磁波遮蔽効果も向上する。これらのことから、現在、保護材としては、金属シースと樹脂組成物からなる防食材料とが組み合わせて用いられ、その樹脂組成物としては、クロロプレングム、塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン等が用いられる。特に、小型ケーブルにおいては、配線上の自由度をより大きくするため、ケーブルにはフレキシビリティが強く望まれているので、カーボンブラックの充填された樹脂組成物の使用が拡大しつつあり、今日の要求は、廉価かつ高導電性の保護材用樹脂組成物の出現である。

20

30

#### 【0006】

一方、電力ケーブルの内部半導電層と外部半導電層についてみると、これらはそれに隣接する導体と絶縁層間の電界緩和、絶縁層と保護材の金属シース間との電界緩和を改善するため、酢酸ビニル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどの共重合成分の含有量を20%以上に高められた、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸ブチルなどのエチレン系共重合樹脂に、カーボンブラックが混合されたものが用いられている。しかし、これらの共重合成分は高価であり、樹脂が高騰する欠点があるので、これらの共重合成分の含有量の少ないエチレン系共重合樹脂からなり、高流動性かつ高導電性の半導電層の出現が待たれている。

40

#### 【0007】

本発明者は、カーボンブラックの充填量を高めて上記要望を試みたが、所期の導電性を達成できる程度にその充填量を増すと、樹脂の柔軟性が著しく低下し、目的を達成することができなかった。なお、ここで使用したカーボンブラックは通常品であり、使用電圧が33KV以上の高電圧、超高電圧のC Vケーブル半導電層では、密着性と高純度の点から、沃素吸着量85～100mg/gのアセチレンブラックであり、使用電圧が33KV未満のC Vケーブル半導電層では、施工時の樹脂の剥離を容易とすることから、ファーネスブラックである。また、これらの保護材は、低密度ポリエチレン（LDPE：Low Density Polyethylene）とファーネスブラックである。

#### 【0008】

50

そこで、少量の充填量で高導電性の付与が可能であるケッチェンブラックを用いてみたが、高比表面積化により導電性は少量で向上するが、傾向は通常品と同じであり、高導電性が得られても柔軟性は十分でなかった。むしろ、ケッチェンブラックの高充填化は、高比表面積であるが故に吸着水分が多くなり、樹脂組成物の劣化につながるものの問題の方が大きくなった。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、その目的は、柔軟性の改善されたケーブルと、そのケーブルに用いられる樹脂組成物を提供することである。

#### 【0010】

10

##### 【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、エチレン系樹脂と、J I S K 1469による電気抵抗率が $0.1\Omega\text{cm}$ 以下であるホウ素固溶のカーボンブラックとを含有してなることを特徴とするケーブル用樹脂組成物である。

#### 【0011】

また、本発明は、導体と、絶縁体と、保護材とを有してなる通信ケーブルにおいて、保護材が、上記樹脂組成物の成形体からなるものであることを特徴とする通信ケーブルである。

#### 【0012】

更に、本発明は、導体と、内部半導電層と、絶縁層と、外部半導電層と、遮蔽層と、保護材とを有してなる電力ケーブルにおいて、内部半導電層、外部半導電層及び／又は保護材が、上記樹脂組成物の成形体からなるものであることを特徴とする電力ケーブルである。

20

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下、更に詳しく本発明について説明する。

#### 【0014】

本発明で使用されるカーボンブラックは、J I S K 1469による電気抵抗率が $0.1\Omega\text{cm}$ 以下であり、ホウ素を固溶しているものである。好ましいホウ素の固溶量は $0.6\sim 3.0$ 重量%である。このようなカーボンブラックは新規であり、それは、特願平11-86661号願書に添付した明細書に記載されているように、炭化水素の熱分解反応時及び／又は燃焼反応時にホウ素源を存在させることによって製造することができる。このようなカーボンブラックは、従来のカーボンブラックに比べて著大な高導電性を示す。

30

#### 【0015】

ホウ素固溶量は、以下に従って測定された全ホウ素量から可溶ホウ素量を差し引くことによって求めることができる。

#### 【0016】

全ホウ素量は、カーボンブラック $0.5\text{g}$ を白金皿に取り、 $1.5$ 重量%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液 $20\text{ml}$ 、アセトン $5\text{ml}$ を加え、超音波洗浄機で1時間分散させる。それをサンドバスで乾固させた後、電気炉を用い、酸素気流中、 $800^\circ\text{C}$ で3時間かけて灰化させる。次いで、 $\text{HCl}(1+1)$  溶液 $10\text{ml}$ を加えサンドバス中で加熱して溶出させる。溶出液を $100\text{ml}$ に定容し、ICP-AESでホウ素量を定量し、カーボンブラック中の全ホウ素量とする。

40

#### 【0017】

可溶ホウ素量は、カーボンブラック $1\text{g}$ を石英ガラス製三角フラスコに取り、水 $100\text{ml}$ とアセトン $1\text{ml}$ を加える。それをウォーターバス上で24時間還留させ、 $0.8\mu\text{m}$ メンブランフィルターで濾過する。濾液のホウ素量をICP-AESで定量し、カーボンブラック中の可溶ホウ素量とする。

#### 【0018】

また、本発明で使用される樹脂は、ポリエチレン、変成ポリエチレン、エチレンを成分とする共重合体などのエチレン系樹脂である。これらの中でも、通信ケーブルの保護材、又

50

は電力ケーブルの保護材としては、低密度ポリエチレン（LDPE：Low-Density Polyethylene、LLDPE：Linear Low-Density Polyethylene）が好ましく、また電力ケーブルの内部半導電層又は外部半導電層としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体などのエチレンを成分とする共重合体が好ましい。従来、保護材としては、塩化ビニル系樹脂、ポリクロロプレングムなども使用されているが、環境問題の観点から、減少傾向にある。

#### 【0019】

本発明において、樹脂とカーボンブラックとを混合するには、カーボンブラック粉を樹脂と混合しても良いが、樹脂への均一分散性の点から、カーボンブラック粉を0.1～2mm程度に造粒してから配合することが好ましい。造粒に際しては、イオン交換水を湿潤剤として用いることが望ましく、その詳細は特公平1-58227号公報に記載されている。

10

#### 【0020】

樹脂とカーボンブラックの割合は、樹脂組成物の用途が通信ケーブルの保護材又は電力ケーブルの保護材であるときは、良好な電磁波遮蔽効果つまり高導電性と柔軟性保持の点から、樹脂100重量部に対し、カーボンブラック10～50重量部であることが好ましい。カーボンブラックが5重量部未満では、樹脂混練物は良好な柔軟性（流動性）を発揮するが、電磁波遮蔽効果に有効な導電性を発現し難い。また、50重量部をこえると柔軟性が低下する。

20

#### 【0021】

一方、樹脂組成物の用途が、電力ケーブルの半導電層であるときも、樹脂100重量部に対し、カーボンブラック10～80重量部であることが好ましい。カーボンブラックが10重量部未満では導電性が不十分となり、80重量部をこえると柔軟性が低下する。

#### 【0022】

本発明の樹脂組成物を用いて本発明の通信ケーブル又は電力ケーブルを製造するには、常法によって行うことができる。これらの構造は、上記従来構造と同様で良い。CVケーブルの例を次に概説するが、本発明においては、以下の例のように、内部半導電層、外部半導電層及び被覆層の全てを本発明の樹脂組成物を用いて形成させる必要はない。例えば、内部半導電層の形成に本発明の樹脂組成物を用い、外部半導電層には従来材であるファーン  
ネスブラック配合のエチレン-酢酸ビニル共重合体、被覆層には塩化ビニル系樹脂を用いて製造してもよい。

30

#### 【0023】

素線を撚り合わせて導体とし、その上に、内部半導電層となる本発明の樹脂組成物と、絶縁層となる未架橋のポリエチレンと、外部半導電層となる本発明の樹脂組成物とを、押出被覆により被覆した後、未架橋ポリエチレンを架橋させる。次いで、遮蔽層と、本発明の樹脂組成物による保護材とを形成させることによって、架橋ポリエチレン絶縁電力ケーブルとする。

#### 【0024】

##### 【実施例】

以下、実施例、比較例、参考例をあげて更に具体的に本発明を説明する。なお、表に示されたカーボンブラックは、「B変性AB」がハウ素固溶のカーボンブラック、「バルカンXC72」がオイルファーン  
ネス法カーボンブラック、「ケッチェンEC」がテキサコ法に類似したカーボンブラック、「AB粒状」がハウ素を固溶していない通常のアセチレンブラックを意味する。

40

#### 【0025】

実施例1～4 比較例1～2 参考例1～2

LDPE樹脂（三井化学社製商品名「403P」）又はLLDPE樹脂（三井化学社製商品名「4030P」）100重量部と、ハウ素固溶量及び電気抵抗率が種々異なるカーボンブラックを表1に示す割合（重量部）と、架橋剤（三井化学社製ジクミルパーオキシイ

50

ド) 1 重量部とを配合し、内容積 60 ml の混練試験機 (東洋精機製作所社製「ラボプラスチックグラフ R-60」) で、ブレード回転数 30 rpm、温度 160℃ で 10 分間混練した。

【0026】

得られた樹脂組成物について、MFI (メルトフローインデックス)、体積固有抵抗及び吸湿水分を以下に従い測定した。それらの結果を表 1 に示す。

【0027】

(1) MFI (メルトフローインデックス) : 混練物の一部をカッターで微砕化し、流動性測定機 (東洋精機製作所製「メルトインデクサー A-111」) で 200℃ の加熱下、5 kg の加重下にて内径 2 mm のノズルから流れる 10 分間当たりのコンパウンド重量を測定した。

10

(2) 体積固有抵抗 : 混練物を加熱プレス機にて温度 180℃、圧力 100 kg/cm<sup>2</sup> で 10 分間プレスし、2×20×100 mm の半導電層用シートを成形し、デジタルマルチメータ (横河電機製「デジタルマルチメータ 7562」) を用い S R I S 2301 に準じて測定した。

(3) 吸湿水分 : 上記樹脂組成物を加熱プレス機で温度 180℃、圧力 100 kg/cm<sup>2</sup> で 10 分間プレスし、3 mm 角のペレットにした後、温度 30℃、湿度 90% で 2 週間吸湿させた。吸湿水分は 105℃ で 2 時間乾燥後の重量減少より算出した。

【0028】

なお、カーボンブラックの沃素吸着量は J I S K 1474、DBP 吸収量は J I S K 6217、電気抵抗率は J I S K 1469 に準じてそれぞれ測定した。また、カーボンブラックのホウ素固溶量は、上記に従い測定した。

20

【0029】

【表 1】

|                        | 実施例 1   | 実施例 2   | 実施例 3   | 実施例 4   | 比較例 1      | 比較例 2      | 参考例 1   | 参考例 2   |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|------------|------------|---------|---------|
| 樹脂                     | LLDPE   | LLDPE   | LDPE    | LDPE    | LLDPE      | LDPE       | LLDPE   | LDPE    |
| カーボンブラック               | B 変性 AB | B 変性 AB | B 変性 AB | B 変性 AB | ハ・ルカン XC72 | ハ・ルカン XC72 | ケッチン EC | ケッチン EC |
| B 固溶量 (%)              | 0.97    | 0.88    | 0.97    | 0.88    | 0          | 0          | 0       | 0       |
| カーボンブラック添加量 (PHR)      | 31      | 26      | 33      | 28      | 45         | 43         | 20      | 20      |
| 沃素吸着量 (mg/g)           | 71      | 100     | 71      | 100     | 300        | 300        | 870     | 870     |
| DBP 吸収量 (ml/100g)      | 170     | 220     | 180     | 225     | 180        | 180        | 360     | 360     |
| 電気抵抗率 ( $\Omega$ -cm)  | 0.079   | 0.095   | 0.079   | 0.095   | 0.110      | 0.110      | 0.160   | 0.160   |
| 体積固有抵抗 ( $\Omega$ -cm) | 8.7     | 8.7     | 2.5     | 2.5     | 8.6        | 2.5        | 8.7     | 2.5     |
| MFI (g/10min)          | 3.3     | 3.1     | 4.3     | 4.1     | 流れず        | 流れず        | 0.15    | 0.3     |
| 吸湿性 (%)                | 0.08    | 0.08    | 0.08    | 0.08    | 0.10       | 0.10       | 0.11    | 0.10    |

## 【0030】

表1から、本発明の樹脂組成物（実施例1～4）は、従来のカーボンブラックを充填したもの（参考例1～2）や、本発明の範囲にないもの（比較例1～2）に比べ、導電性と流動性と吸湿性のいずれにおいても優れていた。従って、本発明の樹脂組成物は、通信・電力ケーブル用保護材として最適であることが示された。

## 【0031】

本発明の樹脂組成物を用いて保護材を形成した通信ケーブルは、保護材中のカーボンブラックの含有量が少ないことから、ケーブルの柔軟性が高いものである。

## 【0032】

10

20

30

40

50

実施例 5～8 比較例 3～4 参考例 3～4

エチレン含有量の異なる EVA 樹脂（エチレン含有量 72% 日本ユニカ社製商品名「3269」、エチレン含有量 85% 日本ユニカ社製商品名「3145」）100 重量部に、ホウ素固溶量及び電気抵抗率が種々異なるカーボンブラックを表 1 に示す割合（重量部）と、架橋剤（三井化学社製ジクミルパーオキサイド）1 重量部とを配合し、内容積 60 ml の混練試験機（東洋精機製作所社製「ラボプラスグラフ R-60」）で、ブレード回転数 30 rpm、温度 120℃で 10 分間混練した。

【0033】

得られた樹脂組成物について、MFI（メルトフローインデックス）、体積固有抵抗、及び吸湿水分を測定した。なお、MFI（メルトフローインデックス）の測定は上記と同様に  
10  
にして行い、また体積固有抵抗と吸着水分の測定は、加熱プレス温度を 170℃に変更した  
こと以外は上記と同様にして行った。それらの結果を表 2 に示す。

【0034】

【表 2】

|                        | 実施例 5   | 実施例 6   | 実施例 7   | 実施例 8   | 比較例 3  | 比較例 4 | 参考例 3     | 参考例 4     |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|--------|-------|-----------|-----------|
| カーボンブラック               | B 変性 AB | B 変性 AB | B 変性 AB | B 変性 AB | A B 粒状 | AB 粒状 | パ'肋ン XC72 | パ'肋ン XC72 |
| エチレン含有量 (%)            | 72      | 72      | 85      | 85      | 72     | 85    | 72        | 85        |
| B 固溶量 (%)              | 0.97    | 0.88    | 0.97    | 0.88    | 0      | 0     | 0         | 0         |
| カーボンブラック添加量 (PHR)      | 40      | 40      | 40      | 40      | 60     | 60    | 60        | 60        |
| 沃素吸着量 (mg/g)           | 71      | 100     | 71      | 100     | 90     | 90    | 300       | 300       |
| DBP 吸収量 (ml/100g)      | 170     | 220     | 180     | 225     | 220    | 220   | 180       | 180       |
| 電気抵抗率 ( $\Omega$ -cm)  | 0.079   | 0.095   | 0.079   | 0.095   | 0.19   | 0.19  | 0.11      | 0.11      |
| 体積固有抵抗 ( $\Omega$ -cm) | 25      | 18      | 17      | 11      | 30     | 20    | 25        | 18        |
| MF I (g/10min)         | 2.5     | 1.8     | 1.3     | 0.9     | 0.10   | 流れず   | 0.11      | 流れず       |
| 吸湿性 (%)                | 0.05    | 0.06    | 0.05    | 0.06    | 0.08   | 0.08  | 0.10      | 0.10      |

## 【0035】

表 2 から、本発明の樹脂組成物（実施例 5～8）は、従来のカーボンブラックを充填したもの（参考例 3～4）や、本発明の範囲にないもの（比較例 3～4）に比べ、導電性と流動性と吸湿性のいずれにおいても優れていた。従って、本発明の樹脂組成物は、電力ケーブルの半導電層として最適であることが示された。

## 【0036】

本発明の樹脂組成物を用いて保護材及び／又は半導電層を形成した電力ケーブルは、製造が容易であり、しかも柔軟性の高いものとなる。

## 【0037】

10

20

30

40

50



**【発明の効果】**

本発明によれば、通信ケーブル、電力ケーブルの樹脂層の形成に好適な柔軟性があり、しかも導電性や吸湿性等の特性に優れたケーブル用樹脂組成物が提供される。

**【0038】**

本発明の通信ケーブルによれば、柔軟性があり、しかも導電性や吸湿性等の特性に優れたものとなる。

**【0039】**

本発明の電力ケーブルによれば、柔軟性があり、しかも導電性や吸湿性等の特性に優れかつ、安価なものとなる。

---

フロントページの続き

|                          |               |   |
|--------------------------|---------------|---|
| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | F I           |   |
| H 0 1 B 9/02             | H 0 1 B 11/00 | B |
| H 0 1 B 11/00            | H 0 1 B 7/18  | H |
|                          | H 0 1 B 7/28  | Z |

(56)参考文献 特開2000-281933 (JP, A)  
特開平08-306359 (JP, A)  
特開昭62-246813 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C08L 1/00-101/16  
C09C 1/48