

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3565773号
(P3565773)

(45) 発行日 平成16年9月15日(2004.9.15)

(24) 登録日 平成16年6月18日(2004.6.18)

(51) Int.Cl.⁷

F I

H O 1 B 3/44

H O 1 B 3/44

P

C O 8 K 5/13

H O 1 B 3/44

F

C O 8 K 5/14

C O 8 K 5/13

C O 8 K 5/3435

C O 8 K 5/14

C O 8 K 5/357

C O 8 K 5/3435

請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-269767(P2000-269767)

(22) 出願日 平成12年9月6日(2000.9.6)

(65) 公開番号 特開2002-83516(P2002-83516A)

(43) 公開日 平成14年3月22日(2002.3.22)

審査請求日 平成15年5月7日(2003.5.7)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000230331

日本ユニカー株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

(72) 発明者 岡沢 真

神奈川県横浜市栄区上之町6-13

(72) 発明者 佐藤 美咲

神奈川県横須賀市平作2丁目29番7号

(72) 発明者 濱口 善彦

神奈川県横浜市港南区最戸1丁目17番1号403

(72) 発明者 大木 有美

神奈川県横浜市鶴見区市場上町2丁目18番406号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気絶縁樹脂組成物及びそれを被覆してなる電線・ケーブル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン系樹脂(A)、安定剤(B)および有機過酸化物(C)を含有する電気絶縁樹脂組成物において、安定剤(B)は、エチレン系樹脂(A)100重量部に対して、チオビスフェノール構造をもつヒンダードフェノール型安定剤と3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを分子内に含有するヒンダードフェノール型安定剤とからなるヒンダードフェノール型安定剤(B1)を各成分毎それぞれ0.01~0.2重量部、少なくとも1種のジアルキルチオジプロピオネート型安定剤(B2)0.005~0.6重量部、および少なくとも1種のヒンダードアミン型安定剤(B3)0.001~0.5重量部を含有してなることを特徴とする電気絶縁樹脂組成物。

10

【請求項2】

有機過酸化物(C)の配合量は、エチレン系樹脂(A)100重量部に対して、0.5~3重量部であることを特徴とする請求項1に記載の電気絶縁樹脂組成物。

【請求項3】

ジアルキルチオジプロピオネート型安定剤(B2)がジステアリルチオジプロピオネートであることを特徴とする請求項1~2のいずれかに記載の電気絶縁樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載の電気絶縁樹脂組成物を導体上に絶縁体として被覆し架橋してなる電線・ケーブル。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレン系樹脂からなる電気絶縁樹脂組成物、および該電気絶縁樹脂組成物を導体上に被覆し架橋してなる電線・ケーブルに関する。さらに詳しくは、ブルーミングや変色の発生を防止し、耐スコーチ性、加工安定性に優れ、さらに高度の保存安定性をもつ架橋性のエチレン系樹脂からなる電気絶縁組成物、および該電気絶縁樹脂組成物を用いた、耐水トリリー性、耐熱変形性、耐熱老化性の良好な電線・ケーブルに関する。

【0002】

【従来の技術】

架橋ポリエチレン電線・ケーブルは、一般にエチレン系樹脂に酸化防止剤など安定剤と有機過氧化物からなる架橋剤を配合した電気絶縁樹脂組成物を導体上に絶縁体として被覆した後、架橋することによって製造されたものであり、この電線・ケーブルは、通常屋外用架空電線として広く使用されている。

電線・ケーブルを加工する際は、耐スコーチ性（スコーチとは、押出機内において、有機過氧化物が部分的に分解し、架橋を起こし、製品加工が困難になったり、製品が不良となる現象をいい、早期架橋ともいう。）および加工安定性（押出機の出口のダイヘッドより、溶融樹脂組成物が一定の圧力、温度、吐出量、トルクで押出され、安定して目的とする成形物が加工できる状態をいう。）といった物性が重要な指標となるが、これらの物性は、電気絶縁樹脂組成物に用いられる安定剤の種類と量によって大きく左右される。

【0003】

また、製造された電線・ケーブルの重要な特性として、耐水トリリー性、耐熱変形性、耐熱老化性があるが、これらの特性も、電気絶縁樹脂組成物に用いられる酸化防止剤など安定剤の種類と量によって大きく左右される。

例えば、ヒンダードフェノール型安定剤とジアルキルチオジプロピオネート型安定剤を併用した配合の電気絶縁組成物にあっては、一般に耐ブルーミング性、耐スコーチ性、加工安定性に優れた電気絶縁組成物が得られるが、本発明者らの試験によると、この電気絶縁組成物を、例えば80℃の高温に暴露した場合や、40℃程度の温度条件下であっても、貯蔵や輸送に長時間かかった場合には、架橋特性が下がり、耐熱性が落ちることがあり、保存安定性についてさらなる改善が期待されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来技術で得られる電気絶縁組成物および電線・ケーブルと同程度のブルーミング、変色に対する抵抗性、耐スコーチ性、加工安定性、耐水トリリー性、耐熱変形性、耐熱老化性を確保したまま、さらに上述の高温下での保存による架橋特性の劣化のない、すなわち、保存安定性の優れた電気絶縁樹脂組成物およびこれを被覆し架橋してなる電線・ケーブルを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題に鑑み、エチレン系樹脂、ヒンダードフェノール型安定剤、ジアルキルチオジプロピオネート型安定剤及び架橋剤からなるエチレン系樹脂組成物の、高温における長時間の保存による架橋特性の劣化を解決するため、上記樹脂組成物に、更に各種化合物を配合する実験を行ったところ、また、この化合物を、本特許出願人が、先に出願し公開された、特開2000-86831号公報で開示された、ヒンダードフェノール型安定剤としてチオビスフェノールおよび3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを分子内に含有する化合物の2種を配合し、さらにジステアリルチオジプロピオネートを配合した電気絶縁組成物に適用したところ、該電気絶縁組成物の耐変色性、耐ブルーミング性等の特性を保持したまま、さらに保存安定性が改善されることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明の第1の発明は、エチレン系樹脂（A）、安定剤（B）および有機過氧化物（C）を含有する電気絶縁樹脂組成物において、安定剤（B）は、エチレン系樹脂（

10

20

30

40

50

A) 100重量部に対して、チオビスフェノール構造をもつヒンダードフェノール型安定剤と3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを分子内に含有するヒンダードフェノール型安定剤とからなるヒンダードフェノール型安定剤(B1)を各成分毎それぞれ0.01~0.2重量部、少なくとも1種のジアルキルチオジプロピオネート型安定剤(B2)0.005~0.6重量部、および少なくとも1種のヒンダードアミン型安定剤(B3)0.001~0.5重量部を含有してなることを特徴とする電気絶縁樹脂組成物である。

【0006】

本発明の第2の発明は、有機過酸化物(C)の配合量は、エチレン系樹脂(A)100重量部に対して、0.5~3重量部であることを特徴とする第1の発明の電気絶縁樹脂組成物である。

10

【0007】

本発明の第3の発明は、ジアルキルチオジプロピオネート型安定剤(B2)がジステアリルチオジプロピオネートであることを特徴とする第1~2のいずれかの発明に記載の電気絶縁樹脂組成物である。

【0008】

本発明の第4の発明は、第1~3のいずれかの発明の電気絶縁樹脂組成物を導体上に絶縁体として被覆し架橋してなる電線・ケーブルである。

【0009】

【発明の実施の形態】

20

以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】

1) エチレン系樹脂(A)

本発明においては、エチレン系樹脂とは、高圧法低密度エチレン単独重合体、高密度エチレン共重合体、中密度エチレン共重合体、直鎖状低密度エチレン共重合体、直鎖状超低密度エチレン共重合体等を挙げることができる。

これらのエチレン系樹脂は、それぞれ公知の重合方法を用いて製造でき、重合触媒としては、高圧法の場合にあっては、有機過酸化物、アゾ化合物、酸素等のラジカル発生触媒、その他の重合法にあっては、フィリップス系触媒、チグラ系触媒、スタンダード系触媒並びにメタロセン系触媒を例示できる。

30

エチレンと共重合させる α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1が例示される。エチレン系樹脂は、1種単独であるいは2種以上混合(例えば、高圧法低密度エチレン単独重合体の2種以上を含む)して用いてよい。

本発明においては、密度が0.91~0.94 g/cm³、好ましくは0.915~0.93 g/cm³、でメルトマスフローレートが0.01~10 g/10分、好ましくは0.5~5 g/10分の高圧法低密度エチレン単独重合体および直鎖状低密度エチレン共重合体が好適に使用される。密度が0.91 g/cm³未満であると、耐磨耗性が劣り、一方、0.94 g/cm³を超えると可撓性が劣るので好ましくない。また、メルトマスフローレートが0.01 g/10分以下であると加工性が劣り、一方、10 g/10分を超えると、機械的強度、加工安定性および耐熱変形性が劣るので好ましくない。

40

【0011】

2) 安定剤(B)

2-1) ヒンダードフェノール型安定剤(B1)

本発明で使用されるヒンダードフェノール型安定剤(B1)は、チオビスフェノール構造をもつヒンダードフェノール型安定剤と3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを分子内に含有するヒンダードフェノール型安定剤とからなり、具体的には、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)(白石カルシウム社製 シーノックスBCS)、4,4'-チオビス-(6-tert-ブチル-o-クレゾール)(エチルコーポレーション社製 エタノックス736)、テトラキス

50

[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(チバスペシャルティケミカルズ社製 イルガノックス1010)、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](チバスペシャルティケミカルズ社製 イルガノックス259)、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(チバスペシャルティケミカルズ社製 イルガノックス1076)、イソオクチル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(チバスペシャルティケミカルズ社製 イルガノックス1135)等を例示することができる。また、2, 2'-チオビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)も挙げるることができる。

【0013】

本発明では、エチレン系樹脂100重量部に対して、チオビスフェノール構造をもつヒンダードフェノール型安定剤の1種以上0.01~0.2重量部と、3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを分子内に含有するヒンダードフェノール型安定剤の1種以上0.01~0.2重量部からなるヒンダードフェノール型安定剤を配合する。この組合せでは、チオビスフェノール型安定剤のエチレン系樹脂中での低溶解性の問題、および3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを分子内に含有するヒンダードフェノール型安定剤の変色の問題が、両者を併用することにより各々の配合量を下げることにより、相乗的な効果が得られ、ブルーミングおよび樹脂組成物の変色に有効な効果を得ることができ、よって耐水トリ-性、耐熱老化性等の良好な本発明の電気絶縁樹脂組成物を得ることができる。

具体的には、ヒンダードフェノール型安定剤として、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)とテトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンの併用は、本発明の好ましい態様である。

この安定剤の配合量が上記の下限値より小さければ、十分な耐熱老化性が得られなく、耐スクーチ性が劣る。一方、上記の上限値を越えると、耐熱老化性は問題がないが、ブルーミングや変色の可能性が生じると共に、耐水トリ-性が劣りはじめるので好ましくない。

【0014】

2-2) ジアルキルチオジプロピオネート型安定剤(B2)

本発明で使用されるジアルキルチオジプロピオネート型安定剤はC₁₀~C₂₀のアルキル基を持つものであればよく、具体的には、ジラウリルチオジプロピオネート(吉富製薬社製 DLT「ヨシトミ」)、ジステアリルチオジプロピオネート(吉富製薬社製 DST「ヨシトミ」)およびジミリスチルチオジプロピオネート(吉富製薬社製 DMT「ヨシトミ」)が好適に使用することができる。

【0015】

本発明では、ジアルキルチオジプロピオネート型安定剤の1種以上が配合される。この安定剤の配合量は、エチレン系樹脂100重量部に対して0.005~0.6重量部、好ましくは0.01~0.3重量部である。

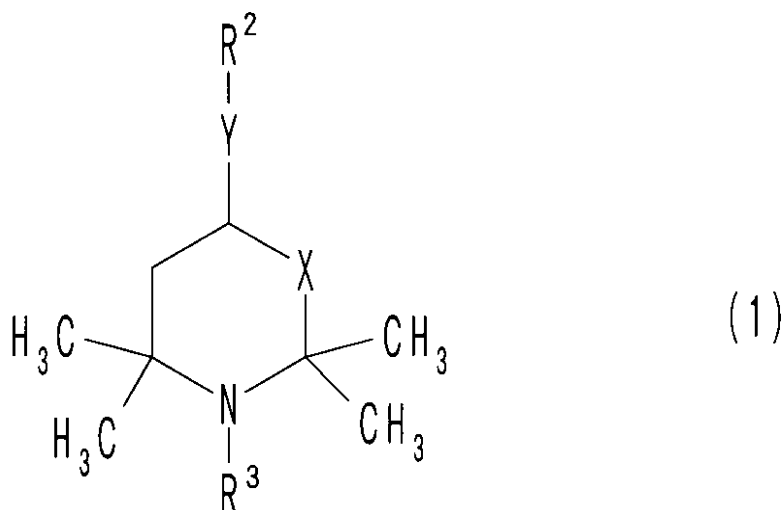
ジアルキルチオジプロピオネート型安定剤の配合量が、上記の下限値未満であると耐熱老化性および耐スクーチ性が劣り、一方、上記の上限値を超えると変色の問題と共に、電気特性が劣りはじめるので好ましくない。

【0016】

2-3) ヒンダードアミン型安定剤(B3)

本発明で使用されるヒンダードアミン型安定剤は、いわゆるHALSと称されている光安定剤を指し、下記一般式

【化1】



10

(式中、XはCH₂又はカルボニル基、YはNR⁴、R⁴は(R⁵)_jW、R⁵は炭素数1～10の二価アルキレン基、jは0又は1、Wは水素又はポリマーを形成するようなもう1つのピペリジン部位への結合、R³は(R⁶)_jW、ここでR⁶は酸素、-OC_nH_{2n}-,又は線状あるいは分岐状の炭素数1～10の二価アルキレン基、nは1～12の整数、並びにR²は下記a、b、c並びにdのものから選ばれた1つである。

20

a：構造式-(C=O)-C_mH_{2m+1}-(C=O)Zの二価基(但し、mは2～8の整数、Zはヘテロ原子、複素環構造あるいはWとも結合する場合はポリマー構造を形成し得るもう1つのピペリジン部位への結合)

b：ポリマー構造を形成するように、もう1つのピペリジン部位のR⁴基との結合

c：YがNR⁴の場合は、その上にヘテロ原子を持ち得る及び／又はポリマー構造を形成するための他のピペリジン部位と結合し得るトリアジン環

d：構造式-(C_pH_{2p+1})-Si(CH₃)_qO_{(3-q)/2}を有する基(但し、pは0～8の整数、qは0～2の整数、ケイ素原子は(3-q)酸素原子を介して炭素数1～18のアルキル基、又は同一の複素環部位のケイ素原子あるいはSi(CH₃)_rO_{4-r}部位(ここで、rは0～3の整数)のケイ素原子である他のケイ素原子に結合している。)で表される。

30

【0017】

好ましいヒンダードアミン型光安定剤としては、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物(チバスペシャルティケミカルズ社製、TINUVIN622)、ポリ[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル]{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}] (チバスペシャルティケミカルズ社製、CHIMASSORB944)、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物(チバスペシャルティケミカルズ社製、CHIMASSORB119)、ジブチルアミン-1,3,5-トリアジン-N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル-1,6-ヘキサメチレンジアミン-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンの重縮合物(チバスペシャルティケミカルズ社製、CHIMASSORB2020)を挙げることができるが、本発明は上記一般式(1)で表されるヒンダードアミン化合物であればよく、これらに限定されない。

40

本発明では、ヒンダードアミン型安定剤の1種以上が配合される。この安定剤の配合量は、エチレン系樹脂100重量部に対して0.001～0.5重量部、好ましくは0.003～0.1重量部である。

50

ヒンダードアミン型安定剤の配合量が、上記の下限值未満であると、電気絶縁樹脂組成物の高温下での保存による架橋特性の劣化が起りはじめ、一方、上記の上限値を超えると、保存安定性に対する効果が飽和し、経済性がなくなるとともに電気特性および耐熱老化性が劣りはじめることがあり好ましくない。

【0018】

3) 有機過酸化物 (C)

本発明で使用される有機過酸化物は、通常この分野で架橋剤として使用されるものなら何でもよい。これに該当するものとしては、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、1, 1-ビス-*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 2-ビス-*tert*-ブチルパーオキシブタン、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキサン、*tert*-ブチルクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキシン-3等が挙げられるが、これらのうち、1分間半減期を得るまでの分解温度が150~200℃のものが特に好ましい。

10

本発明では、有機過酸化物の1種以上が配合される。この有機過酸化物の配合量は、エチレン系樹脂100重量部に対して0.5~3.0重量部、好ましくは1.0~2.5重量部である。

有機過酸化物の配合量が、上記の下限值未満であると、耐熱変形性が劣り、一方、上記の上限値を超える、耐スコーチ性が劣るので好ましくない。

【0019】

4) その他の成分

本発明の電気絶縁樹脂組成物には、上記のエチレン系樹脂、3種の安定剤、および有機過酸化物の他に、本発明の特性を損なわない範囲で使用目的に応じて、その他のオレフィン系樹脂、各種添加剤や補助資材を配合することができる。その他のオレフィン系樹脂としては、例えば、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、アイオノマー、ポリプロピレン、スチレン系エラストマー等が挙げられる。また、各種添加剤や補助資材としては、上記以外の安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、加工性改良剤、難燃剤、充填剤、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、化学発泡剤含有不純物捕捉剤、気泡防止剤、着色剤、顔料、カーボンプラック、スコーチ防止剤として α -メチルスチレンダイマー等を挙げることができる。

20

30

【0020】

5) 電気絶縁樹脂組成物

本発明の電気絶縁樹脂組成物は、所定量の上記成分、すなわちエチレン系樹脂(A)、安定剤(B1)、(B2)、(B3)、有機過酸化物(C)、さらに必要に応じてその他の成分(上記各種添加剤、補助資材等)を適当量配合して、調製することができる。

本発明の電気絶縁樹脂組成物の形状は、例えば平均粒径2~7mm程度のペレット状、平均粒径0.2~2mm程度のグラニューラ状、平均粒径が0.2mm以下程度の粉状であるが、加工時の取り扱いの便利さからペレット状が好ましい。ペレット状に造粒するためには、種々の公知の方法を用いればよいが、本発明では、次の(a)または(b)による方法を好ましく用いることができる。

40

(a) エチレン系樹脂に上記の3種の安定剤、有機過酸化物、さらに必要ならばその他の樹脂、添加剤、補助資材等を配合し、この配合物を、例えば、バンバリーミキサー、コンティニュアスミキサー、ニーダー、ロールまたは押出機等のような公知の混練機を用いて、エチレン系樹脂の熔融温度以上で、かつ有機過酸化物の分解温度未満の温度で均一に混合混練した後、次いで得られた混練物を造粒する。

(b) エチレン系樹脂に上記の3種の安定剤、さらに必要ならばその他の樹脂、添加剤、補助資材等を配合し、この配合物を、例えば、バンバリーミキサー、コンティニュアスミキサー、ニーダー、ロールまたは押出機等のような公知の混練機を用いて、エチレン系樹脂の熔融温度以上で混合混練した後、次いで得られた混練物を造粒する。この造粒物に、融点以上に加熱して液状とした有機過酸化物を含浸させ、必要ならば有機過酸化物を均一

50

な分布とするために融点以下の温度で熟成させる。

本発明の電気絶縁樹脂組成物は、ブルーミングや変色の発生が防止され、耐スコーチ性、加工安定性、さらに高度の保存安定性を持つものである。

【0021】

6) 電線・ケーブル

本発明の電線・ケーブルは、電力ケーブル導体上に、上記電気絶縁樹脂組成物を絶縁体として被覆し、架橋したものであり、その製法は、公知の方法ならばなんでもよく、特に制約はないが、通常は、電力ケーブル導体の外皮被覆材として、上記電気絶縁樹脂組成物を、例えば単層押出機や3層共押出機（内部半導電層用樹脂組成物、本発明の電気絶縁樹脂組成物、外部半導電層用樹脂組成物の3層を同時に被覆する。）を使用して、これらの樹脂組成物の熔融温度以上で、かつ有機過酸化物の分解温度未満の温度で押出し、導体上に被覆した後、水蒸気、窒素、シリコン油などの加熱媒体を用いて加熱し架橋させるか、あるいはロングランドダイにより加熱して架橋することにより製造される。

本発明により得られた電線・ケーブルは、耐水トリートメント性、耐熱変形性、および耐熱老化性の各特性に優れたものである。

【0022】

【実施例】

以下に、本発明について実施例及び比較例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例における各物性は、以下に示す評価方法でもって評価した。

【0023】

評価方法

耐ブルーミング性：室温23℃、相対湿度50%恒温恒湿室に、本発明の電気絶縁樹脂組成物（ペレット状）を30日間静置し、これを約10g秤量し、25mlのクロロホルムでペレット表面を洗浄し、洗浄液を液体クロマトグラフィーで分析し、配合した個々のヒンダードフェノール型安定剤（B1）、ジアルキルチオジプロピオネート型安定剤（B2）を定量し、その合計量をブルーミング量とした。このブルーミング量が1000ppm以下のものを合格とした。

【0024】

耐スコーチ性：ISO 6502 (Rubber) “Measurement of Vulcanization Characteristics with Rotocure Curers” に準拠して、ALPHA TECHNOLOGIES社製 MDR2000及び解析ソフトウェアAlpha200Rを用いて評価した。試験温度を140℃として30分間のトルク値 (lb×in) を計り、最小トルク値と30分後のトルク値との差が0.5以下のものを合格とした。

【0025】

加工安定性：スクリーンの長さ (L) と直径 (D) の L/D が 25 の単軸押出機で90日間室温に放置した電気絶縁樹脂組成物（ペレット状）を、温度125℃で30分間押出し、押出し開始5分後からストランドダイヘッドの圧力及び押出機モータートルクを監視し、変動が5分後値の10%以下を合格とした。

【0026】

耐熱老化性：JIS C3005の19項に準拠して評価した。加熱保存温度160℃で4日後の引張強さ及び引張伸び残率が80%以上を合格とした。

【0027】

耐熱変形性：JIS C3005の25項に準拠して行い、60%以上を合格とした。

【0028】

耐水トリートメント性：室温23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室に30日間静置した電気絶縁樹脂組成物（ペレット状）をプレス成形機を用いて温度120℃でシートの予備成形し、次いで180℃で30分間架橋させた厚さ3mmのシートを、図1に示す水電極を用いて、1kV/1000Hzの交流電圧を500時間印加した。このシートを厚み方向に約0.

10

20

30

40

50

1 mmにスライスし、10個のスライス片を作成し、これをメチレンブルー水溶液に浸し、染色した。染色したスライス片を顕微鏡で観察し、水トリーの発生が認められない場合を合格とした。

【0029】

保存安定性：本発明で保存安定性とは、電気絶縁樹脂組成物の架橋特性が保存されることを意味する。電気樹脂組成物（ペレット状）を、80℃の温度で24、48、72、96、120、168、192、216、及び240時間放置保存した。保存された各々のペレットにつき、上記のISO 6502に準拠して、180℃で、ローターを0.5度の角度で1.7 Hzの速度で変位させ、そのトルク値の経時変化を測定した。

トルク値は、一般に樹脂組成物が加熱により初期では低下し、最小トルク値を経て、樹脂の架橋の開始とともに増加に転じ、有機過酸化物の分解が完了するにしたがって、約7～8分後には、ほぼ最大の一定値に達する。本評価においては10分後のトルク値を最大トルク値とした。

保存試験前の試料について最大トルク値と最小トルク値の差を100%とし、これが80%に低下するの保存時間を算出して、評価した。

【0030】

なお、実施例、比較例で使用した原材料は、及び略称は以下の通りである。

エチレン系樹脂（A）

高圧法低密度エチレン単独重合体、メルトマスフローレート3.0 g/10分、密度0.923 g/cm³（日本ユニカー社製 NUC-761）

安定剤（B）

ヒンダードフェノール型安定剤（B1）

略称（B1（1））4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）（白石カルシウム社製 シーノックスBCS）

略称（B1（2））テトラキス〔メチレン-3-（3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（チバススペシャルティケミカルズ社製 イルガノックス1010）

略称（B1（3））オクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（チバススペシャルティケミカルズ社製 イルガノックス1076）

ジアルキルチオジプロピオネート型安定剤（B2）

ジステアリルチオジプロピオネート（吉富製薬社製 DSTP「ヨシトミ」）

ヒンダードアミン型安定剤（B3）

ポリ〔{6-（1,1,3,3-テトラメチルブチル）アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル} {（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ}ヘキサメチレン {（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ}〕（チバススペシャルティケミカルズ社製、CHIMASSORB 944）

有機過酸化物（C）

ジクミルパーオキシド

【0031】

実施例1（参考例）

高圧法低密度エチレン単独重合体（メルトマスフローレート3.0 g/10分、密度0.923 g/cm³）（日本ユニカー社製 NUC-761）100重量部に、ヒンダードフェノール型安定剤として（B1（2））テトラキス〔メチレン-3-（3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（チバススペシャルティケミカルズ社製 イルガノックス1010）0.2重量部、及びジアルキルチオジプロピオネート型安定剤としてジステアリルチオジプロピオネート（吉富製薬社製 DSTP「ヨシトミ」）0.1重量部からなる安定剤を配合し、さらにヒンダードアミン型安定剤としてポリ〔{6-（1,1,3,3-テトラメチルブチル）アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル} {（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ}ヘキサメチレン {（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ}〕（チ

10

20

30

40

50

バススペシャルティケミカルズ社製 CHIMASSORB 944) 0.02 重量部を配合し、バンバリーミキサーにより 180℃の温度で 10 分間溶融混練した後、直径 2.5 mm、長さ 2.5 mm のペレットに造粒した。次いで、このペレットに、60℃に加熱して液化したジクミルパーオキシドをエチレン系樹脂 100 重量部当たり 1.6 重量部加え、ブレンダーで 30 分間混合し、含浸させた。

得られた本発明の電気絶縁樹脂組成物につき、耐ブルーミング性、耐スコーチ性及び加工安定性の評価を行った。また、この電気絶縁樹脂組成物をプレス成形機を用いて温度 120℃でシートの予備成形し、次いで 180℃で 30 分間加熱し架橋させた。この架橋シートを所定のダンベル型に打抜き、試料としてその耐熱老化性、耐熱変形性および耐水トリ性を前記した評価方法で評価した。

10

さらに、得られた電気絶縁樹脂組成物につき、保存前および 80℃で所定時間保存後、前記した方法で保存安定性を評価し、架橋特性の保存安定性を調べた。

電気絶縁樹脂組成物の配合構成および評価結果は、表 1 にまとめた。

表 1 から明らかなように、この本発明の電気絶縁樹脂組成物は、耐ブルーミング性、耐スコーチ性、加工安定性に合格し、さらに良好な耐熱老化性、耐熱変形性、耐水トリ性をもち、電線・ケーブルの絶縁材料として優れた特性を有していた。また、これを 80℃で保存した保存安定性の試験においても、240 時間後においても優れた架橋特性を保持している、高度の保存安定性を有するものであった。

【0032】

【表 1】

20

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
原材料 (重量部)					
エチレン系樹脂 (A)					
高圧法低密度エチレン単独重合体 注 1	100	100	100	100	100
安定剤 (B)					
安定剤 (B 1 (1)) 注 2		0.1	0.1	0.1	0.1
安定剤 (B 1 (2)) 注 3	0.2	0.1	0.1	0.1	
安定剤 (B 1 (3)) 注 4					0.1
安定剤 (B 2) 注 5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
安定剤 (B 3) 注 6	0.02	0.02	0.01	0.005	0.01
有機過酸化物 (C)					
ジクミルパーオキシド	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
評価結果 (合格は○、不合格は×)					
耐ブルーミング性 ppm	300 ○	350 ○	360 ○	350 ○	310 ○
耐スコーチ性	0.24 ○	0.24 ○	0.22 ○	0.26 ○	0.26 ○
加工安定性	○	○	○	○	○
耐熱老化性					
引張強さ残率 %	80	80	90	90	90
引張伸び残率 %	80	80	80	90	90
総合評価	○	○	○	○	○
耐熱変形性	70	70	70	70	70
耐水トリー性	○	○	○	○	○
保存安定性 (トルクの差の残率)					
保存前 %	100	100	100	100	100
24時間保存品 %	101	102	102	98	100
48時間保存品 %	100	100	100	98	98
72時間保存品 %	99	98	100	99	97
96時間保存品 %	97	95	99	97	98
120時間保存品 %	96	95	97	95	95
168時間保存品 %	95	94	96	95	95
192時間保存品 %	95	93	97	95	94
216時間保存品 %	94	93	97	94	95
240時間保存品 %	93	93	96	93	93
トルクの差 80% 低下時間 時間	>240	>240	>240	>240	>240

注1: メルトマスマフロレート3.0g/10分、密度0.923g/cm³ (NUC-761)

注2: 4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) (シーノックスB CS)

注3: テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン (イルガノックス1010)

注4: オクタデシル-3-(3, 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート (イルガノックス1076)

注5: ジステアリルチオジプロピオネート (DSTP「ヨシトミ」)

注6: ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}] (CHIM ASSORB944)

【0033】

実施例 2

実施例 1 において、ヒンダードフェノール型安定剤の配合を (B 1 (1)) 4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) 0.1 重量部、及び (B 1 (2)) テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン (チバスペシャルティケミカルズ社製 イルガノックス1010) 0.1 重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様に試験した。

配合構成及び評価結果は、表 1 にまとめた。表 1 から明らかなようにこの本発明の電気絶

10

20

30

40

50

緑樹脂組成物は、優れた特性を有し、かつ高度の保存安定性を有するものであった。

【0034】

実施例 3、4

実施例 2 において、ヒンダードアミン型安定剤の量を 0.01 重量部および 0.005 重量部に代えた以外は、実施例 2 と同様に試験を行った。

配合構成および評価結果は、表 1 にまとめた。表 1 から明らかなように、これらの本発明の電気絶縁樹脂組成物は、優れた特性を有し、かつ高度の保存安定性を有するものであった。

【0035】

実施例 5

実施例 3 において、ヒンダードフェノール型安定剤 (B1 (2)) を (B1 (3)) オクタデシルー 3 - (3, 5 - ジーモープチルー 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート (チバススペシャルティケミカルズ社製 イルガノックス 1076) に置き代えた以外は、実施例 3 と同様に試験を行った。

配合構成および評価結果は、表 1 にまとめた。表 1 から明らかなように、この本発明の電気絶縁樹脂組成物は、優れた特性を有し、かつ高度の保存安定性を有するものであった。

【0036】

比較例 1、2

実施例 2 および 5 において、ヒンダードアミン型安定剤を配合しない以外は、これらの実施例と同様に行った。配合構成および評価結果は、表 2 にまとめた。表 2 から明らかなように、これらの電気絶縁樹脂組成物は、絶縁材料として良好な特性を有していたが、保存安定性の評価では、80℃で96時間保存品では、試験においてトルクの上昇が認められず、最大トルク値が見出されなくなっていた。したがって、実施例と比べて、架橋特性が保持されず、保存安定性が有意に劣るものであった。

【0037】

【表 2】

10

20

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
原材料 (重量部)			
エチレン系樹脂 (A)			
高圧法低密度エチレン単独重合体 注 1	100	100	100
安定剤 (B)			
安定剤 (B 1 (1)) 注 2	0.1	0.1	0.1
安定剤 (B 1 (2)) 注 3	0.1		0.1
安定剤 (B 1 (3)) 注 4		0.1	
安定剤 (B 2) 注 5	0.1	0.1	0.1
安定剤 (B 3) 注 6			0.8
有機過酸化物 (C)			
ジクミルパーオキシド	1.6	1.6	1.6
評価結果 (合格は○、不合格は×)			
耐ブルーミング性 ppm	350	300	400
	○	○	○
耐スコーチ性	0.24	0.26	0.20
	○	○	○
加工安定性	○	○	○
耐熱老化性			
引張強さ残率 %	90	90	60
引張伸び残率 %	90	90	40
総合評価	○	○	×
耐熱変形性	70	70	70
耐水トリー性	○	○	○
保存安定性 (トルクの差の残率)			
保存前 %	100	100	100
24時間保存品 %	96	97	100
48時間保存品 %	93	73	98
72時間保存品 %	51	2	98
96時間保存品 %	0	0	99
120時間保存品 %	—	—	98
168時間保存品 %	—	—	97
192時間保存品 %	—	—	97
216時間保存品 %	—	—	97
240時間保存品 %	—	—	96
トルクの差 80%低下時間 時間	55	67	>240

【0038】

比較例 3

実施例 2 において、ヒンダードアミン型安定剤の配合量を 0.8 重量部に増加した以外は、実施例 2 と同様に行った。配合構成および評価結果は、表 2 にまとめた。

表 1 から明らかなように、この組成物は、良好な保存安定性を示したが、耐熱老化性が実施例と比較して劣っていた。

【0039】

【発明の効果】

本発明は、安定剤として、各々が特定量の、2 種のヒンダードフェノール型安定剤 (B 1)、ジアルキルチオジプロピオネート型安定剤 (B 2) 及びヒンダードアミン型安定剤 (B 3) を併用し、それを特定量の有機過酸化物 (C) と共にエチレン系樹脂 (A) に配合しているので、ヒンダードフェノール型安定剤が持つブルーミングや変色の問題がなく、かつ優れた耐スコーチ性、加工安定性の優れた電気絶縁樹脂組成物であり、さらに、ヒンダードフェノール型安定剤とジアルキルチオジプロピオネート型安定剤を併用する際に認められる保存安定性の問題もなく、高温で保存しても架橋特性の劣化のない高度の保存安

定性を有している。

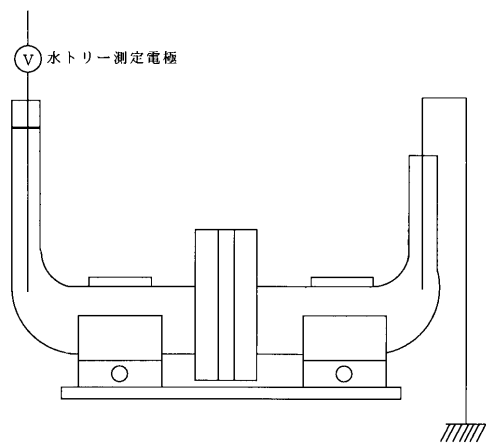
この電気絶縁樹脂組成物を絶縁体として被覆し、架橋してなる電線・ケーブルは、優れた耐熱老化性、耐熱変形性、耐水トリ－性を保持している。

【0040】

【図面の簡単な説明】

【図1】耐水トリ－性を評価するために使用する水電極の模式図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

C 0 8 K 5/372

C 0 8 K 5/357

C 0 8 K 5/375

C 0 8 K 5/372

C 0 8 L 23/04

C 0 8 K 5/375

H 0 1 B 7/02

C 0 8 L 23/04

H 0 1 B 7/02

F

(72)発明者 石原 康二

東京都品川区荏原7丁目16番12号

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開平06-176649 (JP, A)

特開2000-306433 (JP, A)

特開平06-176649 (JP, A)

特開2000-306433 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01B 3/44

H01B 7/02

C08L 23/04