

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5078048号
(P5078048)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl.	F I	
CO8L 23/28 (2006.01)	CO8L 23/28	
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04	
CO8K 3/26 (2006.01)	CO8K 3/26	
CO8K 5/107 (2006.01)	CO8K 5/107	
HO1B 3/44 (2006.01)	HO1B 3/44	B
請求項の数 12 (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-521582 (P2002-521582)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成13年8月17日 (2001.8.17)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2004-506803 (P2004-506803A)		エルシー
(43) 公表日	平成16年3月4日 (2004.3.4)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/025801		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02002/016493		O
(87) 国際公開日	平成14年2月28日 (2002.2.28)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成20年8月11日 (2008.8.11)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	60/226,193	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成12年8月18日 (2000.8.18)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100120134
(31) 優先権主張番号	09/902,959		弁理士 大森 規雄
(32) 優先日	平成13年7月11日 (2001.7.11)	(74) 代理人	100128484
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 井口 司
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 塩素化ポリオレフィンエラストマーの硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 0.2 cal/g 未満の融解熱及び $15 \sim 48$ 重量パーセントの塩素含量を有する塩素化オレフィンエラストマーであって; i) $0.05 \sim 0.8 \text{ dg/分}$ の I_{10} 値を有するポリエチレンホモポリマーおよび ii) エチレンと 25 重量パーセントまでの共重合性モノマーとのコポリマーであって、 $0.05 \sim 0.8 \text{ dg/分}$ の I_{10} 値を有する前記コポリマーからなる群から選択されるオレフィンポリマーから調製される前記塩素化オレフィンエラストマーと;

B) 少なくとも 300 phr の添加剤パッケージと;

C) 硬化剤と、

を含む硬化性エラストマー組成物。

【請求項 2】

前記添加剤パッケージが、i) 充填剤; ii) 可塑剤; iii) 加工助剤; iv) 酸受容体; v) 抗酸化剤; vi) オゾン劣化防止剤; および vii) それらの組合せからなる群から選択される少なくとも 1 つの成分を含む請求項 1 の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記充填剤が、カーボンブラック、タルク、マイカ、シリカ、粘土、炭酸カルシウム、二酸化チタン、着色料、およびそれらの組合せからなる群から選択される請求項 2 の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記可塑剤が、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジオクチル、トリメリト酸トリオクチル、セバシン酸ジオクチル、フタル酸ジウンデシル、および塩素化パラフィンからなる群から選択される請求項 2 の硬化性組成物。

【請求項 5】

前記加工助剤が、パラフィンワックスおよび酸化ポリエチレンワックスからなる群から選択される請求項 2 の硬化性組成物。

【請求項 6】

前記硬化剤が、有機過酸化物およびチアジアゾールからなる群から選択される請求項 1 の硬化性組成物。

【請求項 7】

硬化塩素化オレフィンエラストマー組成物を含むワイヤおよびケーブル用のジャケットであって、前記組成物が、

A) 0.2 cal/g 未満の融解熱及び $15 \sim 48$ 重量パーセントの塩素含量を有する塩素化オレフィンエラストマーであって； i) $0.05 \sim 0.8 \text{ dg/分}$ の I_{10} 値を有するポリエチレンホモポリマーおよび ii) エチレンと 25 重量パーセントまでの共重合性モノマーとのコポリマーであって、 $0.05 \sim 0.8 \text{ dg/分}$ の I_{10} 値を有する前記コポリマーからなる群から選択されるオレフィンポリマーから調製される前記塩素化オレフィンエラストマーと；

B) 少なくとも 300 phr の添加剤パッケージと；

C) 硬化剤と、

を含むジャケット。

【請求項 8】

前記添加剤パッケージが、i) 充填剤；ii) 可塑剤；iii) 加工助剤；iv) 酸受容体；v) 抗酸化剤；vi) オゾン劣化防止剤；および vii) それらの組合せからなる群から選択される少なくとも 1 つの成分を含む請求項 7 のジャケット。

【請求項 9】

前記充填剤が、カーボンブラック、タルク、マイカ、シリカ、粘土、炭酸カルシウム、二酸化チタン、着色料、およびそれらの組合せからなる群から選択される請求項 8 のジャケット。

【請求項 10】

前記可塑剤が、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジオクチル、トリメリト酸トリオクチル、セバシン酸ジオクチル、フタル酸ジウンデシル、および塩素化パラフィンからなる群から選択される請求項 8 のジャケット。

【請求項 11】

前記加工助剤が、パラフィンワックスおよび酸化ポリエチレンワックスからなる群から選択される請求項 8 のジャケット。

【請求項 12】

前記硬化剤が、有機過酸化物およびチアジアゾールからなる群から選択される請求項 7 のジャケット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、比較的高いレベルの添加剤を含有する改良型の塩素化ポリオレフィンエラストマー硬化性組成物に関する。

【0002】

(発明の背景)

塩素化ポリエチレンエラストマーおよび塩素化エチレンコポリマーエラストマーが、ワイヤおよびケーブルのジャケットティング、成形品および自動車ホースなどの用途における使用にきわめて良好なエラストマー材料であることが判明している。

【0003】

10

20

30

40

50

これらエラストマーの硬化性組成物は一般に、特定の用途により適した組成物を提供するために充填剤、可塑剤、加工助剤、および酸受容体など各種タイプの添加剤を含有する。硬化性エラストマー組成物に組み込むことができる添加剤の最大量は、特定の最終用途の仕様から外れる硬化組成物のパラメータ（例えば、引張強さ、伸び、伝導率、等）を引き起こすことなく追加の添加剤を導入しえないポイントにより決定される。しかし、異なるパラメータ（例えば、組成物の加工可能性または硬化組成物の異なる物理特性）を改善し、または組成物の費用を軽減するためにこのような硬化性組成物における添加剤の量をさらに増大させるのが望ましいことがある。したがって、仕様から外れる硬化組成物の1つまたは複数のパラメータを引き起こすことなく、従来可能であったよりも高いレベルの添加剤を組み込むことができる塩素化ポリオレフィンエラストマー組成物が必要である。

10

【0004】

（発明の概要）

驚くべきことに、過去において可能であったよりも高いレベルの添加剤を含有する硬化性塩素化オレフィンエラストマー組成物が、一定のきわめて高い分子量のエラストマーから調製しうることが発見された。これらの組成物から調製される硬化物品は優れたエラストマー物理特性を有し、かつワイヤおよびケーブルのジャケッティングで用いられるエラストマーに対するアンダーライターズ・ラボラトリー（UL）62仕様など工業試験基準に容易に合格する。

【0005】

本発明の1つの態様は具体的に、A) 塩素含量が15～48重量パーセントである塩素化オレフィンエラストマーであって；i) 0.05～0.8 dg / 分の I_{10} 値を有するポリエチレンホモポリマーおよびii) エチレンと25重量パーセントまでの共重合性モノマーのコポリマーであって、0.05～0.8 dg / 分の I_{10} 値を有する前記コポリマーからなる群から選択されるオレフィンポリマーから調製される前記塩素化オレフィンエラストマーと；B) 少なくとも300 phrの添加剤パッケージとを含む改良型の硬化性エラストマー組成物に関する。

20

【0006】

本発明の別の態様は、ワイヤおよびケーブル用のジャケットである。このジャケットは、A) 15～48重量パーセントの塩素含量を有する塩素化オレフィンエラストマーであって；i) 0.05～0.8 dg / 分の I_{10} 値を有するポリエチレンホモポリマーおよびii) エチレンと25重量パーセントまでの共重合性モノマーのコポリマーであって、0.05～0.8 dg / 分の I_{10} 値を有する前記コポリマーからなる群から選択されるオレフィンポリマーから調製される前記塩素化オレフィンエラストマーと；B) 少なくとも300 phrの添加剤パッケージとを含む硬化エラストマー組成物から製造される。

30

【0007】

（本発明の詳細な説明）

本発明の1つの態様は、きわめて高い分子量のエラストマー、きわめて高いレベルの添加剤、および任意選択で硬化剤を含む硬化性塩素化オレフィンエラストマー組成物である。このエラストマーは非晶質または半晶質であってよい。これらの高充填組成物は、ワイヤおよびケーブル用のジャケッティングおよび一体式絶縁体/ジャケッティングの製造において特に有用である。

40

【0008】

本発明の組成物の塩素化オレフィンエラストマー成分は、a) 0.05～0.8 dg / 分の I_{10} 値を有するポリエチレンから調製される塩素化ポリエチレンホモポリマーおよびb) i) エチレンとii) (モノマーの総重量に基づき) 25重量パーセントまでの共重合性モノマーの共重合ユニットを含む0.05～0.8 dg / 分の I_{10} 値を有するエチレンコポリマーから調製される塩素化エチレンコポリマーからなる群から選択される。

【0009】

代表的な塩素化エチレンコポリマーは、エチレンと、 $C_3 \sim C_{10}$ アルファモノオレフィン； $C_3 \sim C_{12}$ モノカルボン酸の $C_1 \sim C_{12}$ アルキルエステル；不飽和 $C_3 \sim C_{20}$ モノまたは

50

ジカルボン酸；不飽和 $C_4 \sim C_8$ ジカルボン酸の無水物；および飽和 $C_2 \sim C_{18}$ カルボン酸のビニルエステルからなる群から選択される少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーを含むコポリマーから調製されるものを含む。塩素化グラフトコポリマーも含まれる。

【0010】

本発明の組成物において使用されうる適切な塩素化エチレンコポリマーの具体的な例は、塩素化エチレン酢酸ビニルコポリマー；塩素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；塩素化エチレンメタクリル酸メチルコポリマー；塩素化エチレンアクリル酸メチルコポリマー；塩素化エチレンメタクリル酸メチルコポリマー；塩素化エチレンメタクリル酸 n -ブチルコポリマー；塩素化エチレンメタクリル酸グリシジルコポリマー；エチレンおよび無水マレイン酸の塩素化グラフトコポリマー；およびプロピレン、ブテン、3-メチル-1-ペンテン、またはオクテンとのエチレンの塩素化コポリマーを含むが、これらに限定されない。コポリマーはジポリマー、ターポリマー、またはより上位のコポリマーであってよい。

10

【0011】

本発明の塩素化オレフィンエラストマーの特別な特徴は、それらがきわめて高い分子量を有するポリオレフィンベース樹脂から製造されるため、きわめて高い分子量を有するということである。すなわち、ポリオレフィンベース樹脂は、 $0.05 \text{ dg/分} \sim 0.8 \text{ dg/分}$ 、好ましくは $0.3 \sim 0.8 \text{ dg/分}$ 、最も好ましくは $0.5 \sim 0.8 \text{ dg/分}$ の I_{10} メルトインデックス値を有することを特徴としている。 $0.05 \sim 0.8 \text{ dg/分}$ という広範囲内の I_{10} メルトインデックスは一般に、 $400,000 \sim 1,000,000$ 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を有するオレフィンポリマーは製造することが困難である。 0.8 dg/分 を超える I_{10} メルトインデックスを有するオレフィンポリマーは、特定の最終用途の仕様から外れる硬化組成物の少なくとも1つのパラメータ（例えば、引張強さ、伸び、硬度、モジュラス、電気抵抗、圧縮永久ひずみ抵抗、等）を引き起こすことなく本発明の組成物において用いられる高レベルの添加剤を受け入れることができない。

20

【0012】

本発明の実施において有用な塩素化オレフィンエラストマーは、 $15 \sim 48$ 重量パーセントの塩素、好ましくは $25 \sim 38$ 重量パーセントの塩素を含有する。非塩素化ポリオレフィンベース樹脂の分子量は約 $400,000 \sim 1,000,000$ ダルトンであるため、本発明の組成物において使用される塩素化オレフィンエラストマーは、大部分の市販の塩素化オレフィンエラストマーに比べて、きわめて高い分子量となる。

30

【0013】

本発明の組成物における使用に適した塩素化オレフィンエラストマーは、分岐型または非分岐型であるポリオレフィン樹脂から調製することができる。ポリオレフィンベース樹脂は、例えば米国特許 $5,272,236$ および $5,278,272$ に開示されているフリーラジカル法、チーグラナッタ触媒またはメタロセン触媒系による触媒により調製することができる。ベース樹脂の塩素化は、懸濁液中、溶液中、固体中または流動床中で実行することができる。フリーラジカル懸濁液塩素化法は、米国特許 $3,454,544$ 、米国特許 $4,767,823$ 、およびそれらの中の引例に記載され、教示されている。かかる方法は、次いで塩素化される細粒化エチレンポリマーの懸濁水溶液の調製を含む。フリーラジカル溶液塩素化法の例が米国特許 $4,591,621$ に開示されている。例えば米国特許 $4,767,823$ に教示されているように、ポリマーも溶融物中または流動床中で塩素化することができる。

40

【0014】

本発明の組成物は、任意選択で、塩素化オレフィンエラストマーと混合した1つまたは複数の他のポリマーをさらに含む。このような他のポリマーの例は、エチレン/アルファオレフィンエラストマー、EPDM、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリクロロブレン、エチレン酢酸ビニル、および塩素化ポリエチレン樹脂を含むが、これらに限定されない。このようなポリマーが本発明の組成物中に存在するとき、それらの総量は一般に、塩素化

50

オレフィンエラストマー 100 重量部あたり 1 ~ 50 (好ましくは 5 ~ 25) 重量部の範囲である。本発明において、かかるポリマーは、以下に定義される添加剤パッケージの一部とはみなされない。

【0015】

少なくとも 30 重量部の添加剤パッケージが、塩素化オレフィンエラストマー 100 重量部に対して本発明の組成物に組み込まれている。後者の単位はしばしば当技術分野では「ゴム 100 部に対する割合」または「phr」と呼ばれる。通常、添加剤パッケージには 1 つまたは複数の種類の添加剤が含まれることになる。各添加剤が少なくとも 300 phr の量で存在する必要はなく、パッケージ中種々の添加剤の総量が少なくとも 300 phr であることだけが必要である。好ましくは、少なくとも 350 phr の添加剤パッケージが使用される。

10

【0016】

本発明の組成物における使用に適した添加剤の例は、i) 充填剤；ii) 可塑剤；iii) 加工助剤；iv) 酸受容体；v) 抗酸化剤；および vi) オゾン劣化防止剤を含むが、これらに限定されない。本明細書中で用いられる「添加剤」という語は具体的に、本発明の組成物中に存在する他のエラストマー、結晶質熱可塑性ポリオレフィン樹脂、および結晶質塩素化熱可塑性ポリオレフィン樹脂などのポリマーを含まない。したがって、このようなポリマーのレベルは添加剤パッケージのレベルには含まれていない。

【0017】

適切な充填剤の例は、カーボンブラック (20 ~ 120 phr)、タルク (20 ~ 150 phr)、シリカ (5 ~ 50 phr)、粘土 (50 ~ 300 phr)、炭酸カルシウム (50 ~ 300 phr)、二酸化チタン (5 ~ 20 phr)、および着色料 (1 ~ 10 phr) を含むが、これらに限定されない。これらの充填剤の 1 つまたは複数が本発明の組成物において使用され、各充填剤の一般的なレベルがその充填剤の次の括弧内に示されている。

20

【0018】

可塑剤の例は、フタル酸ジオクチル (DOP)、フタル酸ジイソノニル (DINP)、アジピン酸ジオクチル (DOA)、トリメリト酸トリオクチル (TOTM)、セバシン酸ジオクチル (DOS)、フタル酸ジウンデシル (DUP)、Paraplex (登録商標) シリーズ (C. P. Hall から入手可能) など一部のポリマーエステル、および塩素化パラフィンを含むが、これらに限定されない。本発明の組成物内に組み込まれる場合、可塑剤は通常、20 ~ 100 phr、好ましくは 30 ~ 60 phr のレベルで用いられる。

30

【0019】

加工助剤の例は、パラフィンワックス、酸化ポリエチレンワックス、および Struktol (登録商標) WB 212 (Struktol Company of America) など潤滑剤を含むが、これらに限定されない。本発明の組成物内に組み込まれる場合、加工助剤は通常、1 ~ 8 phr、好ましくは 1 ~ 4 phr のレベルで用いられる。

【0020】

酸受容体の例は、有機アミン、エポキシ化樹脂、金属酸化物、および金属水酸化物を含むが、これらに限定されない。本発明の組成物内に組み込まれる場合、酸受容体は通常、1 ~ 8 phr、好ましくは 2 ~ 6 phr のレベルである。

40

【0021】

数多くの様々な市販の抗酸化剤およびオゾン劣化防止剤が本発明の組成物において使用することができる。それらが存在する場合、通常、0.2 ~ 3 phr のレベルである。

【0022】

本発明の組成物はさらに硬化剤を含みうる。適切な硬化剤として有機過酸化物およびチアジアゾールが挙げられる。あるいは、本発明の硬化性組成物は電子ビーム照射によって硬化させることができる。

【0023】

有機過酸化物の例は、 α , α' -ビス (tert-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルペ

50

ンゼン；過酸化ジクミル；および吉草酸ブチル - 4 , 4 - ビス (t - ブチルペルオキシ) を含むが、これらに限定されない。α , α' - ビス (t e r t - ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼンが好ましい。

【 0 0 2 4 】

チアジアゾール硬化剤の例は、ジメルカプトチアジアゾール誘導体 (例えば、E c h o (登録商標) A、H e r c u l e s から入手可能) である。

【 0 0 2 5 】

通常、本発明の組成物において用いられる活性硬化剤の量は、1 ~ 5 p h r、好ましくは 2 ~ 3 p h r である。

【 0 0 2 6 】

有機過酸化物が硬化剤として用いられる場合、多機能の共剤 (coagent) も組成物中に存在する。電子ビーム照射で硬化する場合は、共剤を使用してもよい。かかる共剤の例は、トリメチロールプロパン・トリメタクリレート (T M P T M A) ；シアヌル酸トリアリル (T A C) ；イソシアヌル酸トリアリル (T A I C) ；トリメリット酸トリアリル (T A T M) ；およびフタル酸ジアリル (D A P) を含むが、これらに限定されない。T M P T M A が好ましい。本発明の組成物中に使用される場合、共剤の量は通常、2 ~ 1 5 p h r である。

【 0 0 2 7 】

本発明の硬化性組成物は通常、i) 塩素化オレフィンエラストマー、i i) 添加剤パッケージ、および i i i) 任意選択の硬化剤を、F a r r e l l C o r p から入手可能な B a n b u r y (登録商標) など密閉式混合機中で混合することによって製造される。混合温度は、存在する硬化剤の分解温度より低く維持される。組成物の成分のすべてを一度に混合機に装入することができる。あるいは、それらの成分を混合機に段階的に装入することができ、乾燥成分のすべて (塩素化オレフィンエラストマーおよび他のいずれかのポリマーを除く) が最初に導入され、その後に液体材料が、次いでエラストマーおよび任意選択の他のポリマーが導入される。

【 0 0 2 8 】

本発明の硬化性組成物は、ワイヤおよびケーブルのジャケッティング、ホース、および成形品を含めて多くの最終用途において有利に利用することができる。

【 0 0 2 9 】

大部分の最終用途では、硬化性組成物は最初に所望の最終形状に形成され (すなわち、押出し、成形、等) 、次いで、組成物中に使用される硬化剤のタイプや特定の最終用途に応じて、熱または照射の適用によって硬化されることになる。

【 0 0 3 0 】

本発明の別の態様はワイヤおよびケーブル用のジャケットである。このジャケットは、単にワイヤまたはケーブルの外側保護コーティングとして使用することができ、あるいはワイヤまたはケーブル用の絶縁層 / 保護ジャケットの組合せとして用いることができる。このジャケットは硬化塩素化オレフィンエラストマー化合物を含み、該化合物は A) 1 5 ~ 4 8 重量パーセントの塩素含量を有する塩素化オレフィンエラストマーであって；i) 0 . 0 5 ~ 0 . 8 d g / 分の I_{10} 値を有するポリエチレンホモポリマーおよび i i) エチレンと (モノマーの総重量に基づき) 2 5 重量パーセントまでの共重合性モノマーのコポリマーであって、0 . 0 5 ~ 0 . 8 d g / 分の I_{10} 値を有する前記コポリマーからなる群から選択されるオレフィンポリマーから調製される前記塩素化オレフィンエラストマーと；B) 少なくとも 3 0 0 p h r の添加剤パッケージとを含む。

【 0 0 3 1 】

ジャケットは通常、i) ワイヤまたはケーブルのコア上に直接、または i i) 前記コアと本発明のジャケットとの中間の絶縁層上のいずれかに本発明の硬化性エラストマー組成物を押し出すことによって製造される。次いで、組成物は熱または照射によるなど適切な手段によって硬化される。しばしば、硬化は、ワイヤおよびケーブルの製造における当業者には公知である連続加硫 (C V) 工程で実施される。その結果得られる本発明のジャケッ

10

20

30

40

50

トは、アンダーライタース・ラボラトリー（UL）62を含めて様々な試験プロトコールの仕様に適合する。

【0032】

本発明をさらに、別段の指示がない限り、すべての割合が重量分率である以下の実施形態によって説明する。

【0033】

（実施例）

（試験方法）

最終引張強さは、ASTM D412に従って決定した。

破断時の伸び（％）は、ASTM D412に従って決定した。

10

硬度、ショアAは、ASTM D2240に従って決定した。

【0034】

（実施例1）

36wt.％の塩素含量および0.2cal/g未満の融解熱（残留結晶化度の指標）を有するきわめて高い分子量の塩素化ポリエチレンエラストマー、CPE-1を、実質上、米国特許4,767,823およびその中の引例に記載された方法に従って、0.6dg/分のメルトインデックス（ I_{10} ）を有するポリエチレンからスラリー工程で調製した。

【0035】

36wt.％の塩素含量および0.2cal/g未満の融解熱を有する低分子量の塩素化ポリエチレンエラストマー、CPE-2を、実質上、米国特許4,767,823およびその中の引例に記載された方法に従って、2.5dg/分のメルトインデックス（ I_{10} ）を有するポリエチレンからスラリー工程で調製した。CPE-2は多くの市販の塩素化ポリエチレンを代表するものであり、Tyryn（登録商標）（DuPont Dow Elastomers L.L.C.）に類似したものである。

20

【0036】

本発明の硬化性組成物である試料1を、Banbury（登録商標）混合機内で表Iに示した成分を化合することによって製造した。最初に、乾燥成分すべてを混合機に装入し、混合機は完全冷却下に低回転速度で操作した。次に、液体成分を添加した後、エラストマーを添加した。混合機のラム（ram）を低下させて混合工程を開始した。75％の全体積をターゲティングした。70°～75°の保存温度で、ラムを上昇させて混合機を浄化した。混合機のチャンバーに完全に入っていなかった材料をすべてチャンバー内に掃引した。次いでラムを低下させ、99°～100°の融解温度に達するまで混合を継続させた。次いで、その結果得られる組成物を冷却した2台のロールミル上に排出し、そこで冷却してスラブストック状に変換した。

30

【0037】

表Iに示した成分を含む比較試料Aを試料1と同じ方法で製造した。

【0038】

それぞれの試料を2分間、204で圧縮成形することによってブランクを調製し、硬化を達成した。硬化ブランクの物理特性データのほか、ワイヤおよびケーブルにおける以上の試料の使用に対するUL62仕様を表IIに示す。

40

【0039】

本発明の組成物（試料1 - 重充填および高分子量CPE）から製造された硬化部品はUL62仕様のすべてに適合したが、比較試料A（重充填であるが、エラストマーは低すぎる分子量（すなわち、 $I_{10} > 0.8$ dg/分）を有するPEから製造）から製造された硬化部品はUL62の最終引張り仕様には適合しなかったことを確認することができる。

表 I

成分、phr	試料1	比較試料A
エラストマーCPE-1	100	0
エラストマーCPE-2	0	100
Saret (登録商標) SR 517 ¹	5	5
Vulcup (登録商標) 40KE ²	5	5
N-774 Black ³	80	80
Atomite (登録商標) ⁴	200	200
DINP ⁵	60	60
StanMag (登録商標) AG ⁶	5	5
全添加剤	345	345

10

¹ Sartomer から入手可能なトリメチロールプロパン・トリメタクリレート硬化共剤。

² Hercules から入手可能なBurgess KE粘土上に分散される α , α' -ビス(tert-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼンペルオキシド硬化剤。

³ ASTM指定N-774のカーボンブラック。

⁴ ECC Americaから入手可能な炭酸カルシウム。

⁵ C. P. Hall Companyから入手可能なフタル酸ジイソノニル可塑剤。

⁶ Harwickから入手可能な酸化マグネシウム。

表 II

20

特性	試料1	比較試料A	UL62仕様
最終引張り、MPa	8.43	7.59	最小8.27
伸び、%	309	311	最小200
硬度、ショアA	79	77	—

【0040】

(実施例2)

33wt.%の塩素含量および0.2cal/g未満の融解熱(残留結晶化度の指標)を有する高分子量の塩素化ポリエチレンエラストマー、CPE-3を、実質上、米国特許4,767,823およびその中の引例に記載された方法に従って、0.6dg/分のメル
トインデックス(I_{10})を有するポリエチレンからスラリー工程で調製した。

30

【0041】

同一の(エラストマーを除く)製法および同一の混合手順を用いて実施例1に記載したようにCPE-3を含有する試験ブラック(試料3)を調製した。結果を表IIIに示す。表IIIには、1)IRM902油中で18時間、121℃下および2)エアオープン中で10日間、110℃下に試験ブラックを老化させた結果も含まれている。高分子量CPE-3エラストマーを使用した高充填製法は、硬化時および老化後の物理特性要件に対するUL62仕様に合格した。

表 I I I

特性	試料	90℃フレックスコードに 対するUL62仕様
硬化時		

最終引張り、MPa [psi]	8.83 [1280]	8.27 [1200] 分
破断時の伸び、%	291	200分
硬度、ショアA	79	

IRM 902中の老化／18時間／121℃

引張り保持率、%	96.3	60分
伸び保持率、%	85.6	60分

空気中の老化／10日間／110℃

引張り保持率、%	91.9	50分
伸び保持率、%	77	50分

【0042】

(実施例3)

34wt.%の塩素含量および0.2cal/g未満の融解熱(残留結晶化度の指標)を有する高分子量の塩素化ポリエチレンエラストマー、CPE-4を、実質上、米国特許4,767,823およびその中の引例に記載された方法に従って、0.6dg/分のメルトインデックス(I₁₀)を有するポリエチレンからスラリー工程で調製した。

【0043】

本発明の組成物(CPE-4を含有する試料4)および従来技術の組成物(CPE-2を含有する比較試料B)を、実施例1に記載した同じ混合手順によって調製した。それぞれの組成物中の成分を表IVに示す。

【0044】

それぞれの組成物を、1.5インチ(38.1mm)の押出機を用いて30ミル(0.762mm)のジャケットとして14AWG(1.63mm径)中実アルミニウムワイヤ上に押し出した。連続加硫(CV)チューブ中で、245psi(1.69MPa)の蒸気(約200)で2分間、ジャケットを硬化した。物理特性試験の結果を表Vに示す。表Vには、1)IRM902油中で18時間、121下および2)エアオープン中で10日間、110下にジャケットを老化させた結果も含まれている。高分子量CPE-4エラストマーを含有した高充填製法(すなわち、試料4)で製造されたジャケットは、硬化時および老化後の物理特性要件に対するUL62仕様に合格した。しかし、比較試料B(低分子量塩素化ポリエチレンCPE-2を含有)で製造されたジャケットは、最終引張り強さ試験およびIM902伸び保持率試験では不合格になった。

【0045】

【表1】

10

20

30

40

表 I V

成分、phr	試料 4	比較試料 B	
エラストマー CPE-4	100	0	
エラストマー CPE-2	0	100	
Saret® SR 517 ¹	5	5	
Vulcup® 40KE ²	5	5	10
N-774 Black ³	80	80	
Atomite® ⁴	200	200	
DINP ⁵	60	60	
パラフィンワックス130F	1.5	1.5	
StanMag® AG ⁶	5	5	
全添加剤	356.5	356.5	20

¹ Sartomer から入手可能なトリメチロールプロパン・トリメタクリレート硬化共剤

² Hercules から入手可能な、Burgess KE 粘土上に分散される
 α, α' -ビス(tert-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼンペルオキシド硬化剤

³ ASTM 指定 N-744 のカーボンブラック

⁴ ECC America から入手可能な炭酸カルシウム

⁵ C.P.Hall Company から入手可能なフタル酸ジイソノニル可塑剤

⁶ Harwick から入手可能な酸化マグネシウム

【 0 0 4 6 】

【表 2】

30

表 V

<u>特性</u>	<u>試料</u>	<u>試比 較料 B</u>	<u>90℃フレックス コードに対する UL62 仕様</u>	
硬化時				
最終引張り、MPa[psi]	9.78 [1418]	7.57 [1099]	8.27 [1200]分	10
破断時の伸び、%	350	518	200 分	
IRM 902 中の老化／18 時／121℃				
引張り保持率、%	94.5	89.6	60 分	
伸び保持率、%	86	57.7	60 分	
空気中の老化／10 日間／110℃				
引張り保持率、%	97.7	108.3	50 分	20
伸び保持率、%	78.6	52.3	50 分	

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 B 7/17 (2006.01) H 0 1 B 7/18 H

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 レイモンド リン ラークソ ジュニア
 アメリカ合衆国 7 0 7 7 5 ルイジアナ州 セント フランシスビル ジャコック ロード 1
 0 6 0 4

(72)発明者 ジェームス レイノルズ バークレイ
 アメリカ合衆国 7 0 7 2 6 ルイジアナ州 デナム スプリングス ベイツリー ドライブ 1
 0 1 9

(72)発明者 ラリー ベントン ホワイト
 アメリカ合衆国 7 0 7 1 4 ルイジアナ州 ベーカー コミット ドライブ 8 6 5 3

(72)発明者 ジェフ マイケル サボア
 アメリカ合衆国 7 0 8 1 8 ルイジアナ州 バトン ルージュ ディキンソン アベニュー 1
 0 7 4 1

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開平 0 3 - 2 9 6 5 0 6 (J P , A)
 特開平 0 5 - 0 0 5 0 1 6 (J P , A)
 特開昭 6 3 - 1 2 8 0 4 7 (J P , A)
 特開平 0 6 - 3 3 6 5 4 1 (J P , A)
 特開昭 6 3 - 1 2 8 0 0 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 1/00-101/14

C08K 3/00-3/40

C08K 5/00-5/59