



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109867852 A

(43)申请公布日 2019.06.11

(21)申请号 201810880255.X

(22)申请日 2018.08.03

(30)优先权数据

2017-232812 2017.12.04 JP

(71)申请人 日立金属株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 铃木秀幸 儿玉壮平

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 陈彦 马铁军

(51)Int.Cl.

C08L 23/08(2006.01)

C08L 51/06(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

C08K 3/38(2006.01)

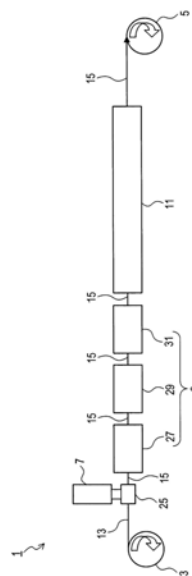
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

被覆材料、电缆和电缆的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种被覆材料、电缆和电缆的制造方法,能够促进被覆材料内部的交联并抑制早期交联。被覆材料含有树脂、光引发剂和热引发剂,所述树脂的至少一部分具有光交联性和热交联性。电缆具备芯和被覆所述芯的所述被覆材料。电缆的制造方法中,将芯用被覆材料被覆、使所述被覆材料交联。所述被覆材料含有树脂、光引发剂和热引发剂,所述树脂的至少一部分具有光交联性和热交联性。



1. 一种被覆材料,含有树脂、光引发剂和热引发剂,所述树脂的至少一部分具有光交联性和热交联性。

2. 根据权利要求1所述的被覆材料,其能够挤出成型。

3. 根据权利要求1或2所述的被覆材料,

所述树脂含有以选自丙烯酸基、甲基丙烯酸基、乙烯基、乙烯基醚基、氧杂环丁烷基、环氧基、脂环式环氧基、氨基、马来酸和马来酸酐中的1种以上改性的、具有交联性的树脂,

所述具有交联性的树脂在所述树脂的总质量中占5质量%以上。

4. 根据权利要求1所述的被覆材料,所述树脂含有具有选自丙烯酸基、甲基丙烯酸基、乙烯基、乙烯基醚基、氧杂环丁烷基、环氧基、脂环式环氧基、氨基、马来酸和马来酸酐中的1种以上的交联性单体。

5. 根据权利要求4所述的被覆材料,相对于所述树脂中除了所述交联性单体以外的成分100质量份,含有1~30质量份的所述交联性单体。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的被覆材料,所述光引发剂为产生自由基和/或阳离子的光引发剂。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的被覆材料,所述热引发剂为产生自由基和/或阳离子的热引发剂。

8. 一种电缆,具备芯和被覆所述芯的权利要求1~7中任一项所述的被覆材料。

9. 一种电缆的制造方法,其为将芯用被覆材料被覆并使所述被覆材料交联的电缆的制造方法,所述被覆材料含有树脂、光引发剂和热引发剂,所述树脂的至少一部分具有光交联性和热交联性。

10. 根据权利要求9所述的电缆的制造方法,

所述树脂含有以选自丙烯酸基、甲基丙烯酸基、乙烯基、乙烯基醚基、氧杂环丁烷基、环氧基、脂环式环氧基、氨基、马来酸和马来酸酐中的1种以上改性的、具有交联性的树脂,

所述具有交联性的树脂在所述树脂的总质量中占5质量%以上。

11. 根据权利要求9所述的电缆的制造方法,

所述树脂含有具有选自丙烯酸基、甲基丙烯酸基、乙烯基、乙烯基醚基、氧杂环丁烷基、环氧基、脂环式环氧基、氨基、马来酸和马来酸酐中的1种以上的交联性单体。

12. 根据权利要求11所述的电缆的制造方法,相对于所述树脂中除了所述交联性单体以外的成分100质量份,所述树脂含有1~30质量份的所述交联性单体。

13. 根据权利要求9~12中任一项所述的电缆的制造方法,所述光引发剂为产生自由基和/或阳离子的光引发剂。

14. 根据权利要求9~13中任一项所述的电缆的制造方法,所述热引发剂为产生自由基和/或阳离子的热引发剂。

被覆材料、电缆和电缆的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及被覆材料、电缆和电缆的制造方法。

背景技术

[0002] 已知具备芯和被覆该芯的被覆材料的电缆。被覆材料由挤出机挤出,将芯被覆。为了提高该电缆的耐热温度,广泛进行的是使被覆材料交联。作为使被覆材料交联的方法,有电子射线照射交联、有机氧化物交联、硅烷-水交联。此外,专利文献1中还公开了组合改性聚合物、多官能单体和光引发剂而交联的方法。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:CN102702442A

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 在电子射线照射交联和专利文献1记载的技术中,在被覆材料的壁厚较厚的情况下、被覆部件为着色品的情况下等,有时电子射线、光会不能到达被覆材料的内部。这种情况下,被覆材料内部的交联会不充分。

[0008] 在有机氧化物交联、硅烷-水交联技术中,交联所需的时间长。在有机氧化物交联技术中,如果过度增加有机氧化物的量,则挤出机内发生早期交联,会发生焦烧(スコーチ)、燃烧(ヤケ)。硅烷-水交联技术中,如果过度增加硅烷化合物、催化剂的量,也会发生早期交联。

[0009] 本公开一个方面的目的在于,提供能够促进被覆材料内部的交联、能够抑制早期交联的被覆材料、电缆和电缆的制造方法。

[0010] 用于解决课题的方法

[0011] 本公开的一个方面为含有树脂、光引发剂和热引发剂的被覆材料,所述树脂的至少一部分具有光交联性和热交联性。

[0012] 作为本公开一个方面的被覆材料除了热引发剂以外还含有光引发剂。因此,与仅含有热引发剂作为引发剂的情况相比,能够减少热引发剂的配合量。其结果是,能够抑制早期交联。

[0013] 此外,作为本公开一个方面的被覆材料除了光引发剂以外还含有热引发剂。因此,即使是例如被覆材料的壁厚较厚的情况、被覆材料为着色品的情况等,也能够促进被覆材料内部的交联。

[0014] 本公开的另一方面为具备芯和被覆前述芯的、作为本公开一个方面的被覆材料的电缆。

[0015] 作为本公开的另一方面的电缆所具备的被覆材料除了热引发剂以外还含有光引发剂。因此,与仅含有热引发剂作为引发剂的情况相比,能够减少热引发剂的配合量。其结

果是,能够抑制早期交联。

[0016] 此外,作为本公开的另一方面的电缆所具备的被覆材料除了光引发剂以外还含有热引发剂。因此,即使为例如被覆材料的壁厚较厚的情况、被覆材料为着色品的情况等,也能够促进被覆材料内部的交联。

[0017] 本公开的另一方面为一种电缆的制造方法,其为将芯用被覆材料被覆并使前述被覆材料交联的电缆的制造方法,前述被覆材料含有树脂、光引发剂和热引发剂,所述树脂的至少一部分具有光交联性和热交联性。

[0018] 作为本公开的另一方面的电缆的制造方法中,被覆材料除了热引发剂以外还含有光引发剂。因此,与仅含有热引发剂作为引发剂的情况相比,能够减少热引发剂的配合量。其结果是,能够抑制早期交联。

[0019] 此外,作为本公开的另一方面的电缆的制造方法中,被覆材料除了光引发剂以外还含有热引发剂。因此,即使为例如被覆材料的壁厚较厚的情况、被覆材料为着色品的情况等,也能够促进被覆材料内部的交联。

附图说明

[0020] 图1为表示生产线1的构成的说明图。

[0021] 图2为表示树脂成型装置7的构成的说明图。

[0022] 符号说明

[0023] 1:生产线;3:输出机;5:卷绕机;7:树脂成型装置;9:交联装置;11:冷却装置;13:芯;15:电缆;17:投入口;19:汽缸;21:螺杆;23:驱动装置;25:成型头;27:第1光照射装置;29:第2光照射装置;31:加热装置。

具体实施方式

[0024] 对本公开的例示性实施方式进行说明。

[0025] 1.被覆材料

[0026] (1-1)树脂

[0027] 本公开的被覆材料含有树脂。树脂的至少一部分为具有光交联性和热交联性的树脂。作为树脂的成分,可列举主要成分树脂和交联性单体。作为主要成分树脂,可列举没有交联性的树脂和具有交联性的树脂。

[0028] 作为没有交联性的树脂,可列举例如聚烯烃系树脂、橡胶系树脂、其他树脂。

[0029] 作为聚烯烃系树脂,可列举例如聚丙烯、高密度聚乙烯、直链状低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、乙烯-丁烯-1共聚物、乙烯-己烯-1共聚物、乙烯-辛烯-1共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、聚丁烯、聚-4-甲基-戊烯-1、乙烯-丁烯-己烯三元共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物等。

[0030] 作为橡胶系树脂,可列举例如苯乙烯-二烯共聚物、苯乙烯-二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯系橡胶等。作为苯乙烯-二烯共聚物,可列举例如乙烯-丙烯-二烯共聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯-1-二烯共聚物、乙烯-辛烯-1-二烯共聚物、丙烯腈丁二烯橡胶、丙烯酸橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、苯乙烯异戊二烯橡胶等。

[0031] 作为苯乙烯-二烯-苯乙烯共聚物,可列举例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶等。

[0032] 苯乙烯系橡胶是,例如对苯乙烯-二烯共聚物或苯乙烯-二烯-苯乙烯共聚物加氢而得。

[0033] 作为其他树脂,可列举例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、ABS树脂(丙烯腈丁二烯苯乙烯树脂)、AS树脂、丙烯酸树脂、聚酰胺、尼龙、聚缩醛、聚碳酸酯、改性聚苯醚、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、环状聚烯烃、聚苯硫醚、聚砜、聚醚砜、聚醚醚酮、热塑性聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、氟树脂等。没有交联性的树脂也可以是掺和了选自上述树脂的2种以上。

[0034] 具有交联性的树脂是为了促进自由基或阳离子导致的交联而在树脂的分子末端、支链或主链中导入了反应性官能团的、经改性的树脂。导入反应性官能团的树脂例如可以从上述没有交联性的树脂适当选择。

[0035] 作为导入的官能团,可列举例如丙烯酸基、甲基丙烯酸基、乙烯基、乙烯基醚基、氧杂环丁烷基、环氧基、脂环式环氧基、氨基、马来酸、马来酸酐等。

[0036] 具有交联性的树脂优选在树脂的总质量中占5质量%以上。这种情况下,被覆材料的交联性提高。

[0037] 交联性单体作为交联助剂发挥功能。交联性单体具有利用自由基或阳离子进行交联、聚合反应的官能团。作为利用自由基或阳离子进行交联、聚合反应的官能团,可列举例如选自丙烯酸基、甲基丙烯酸基、乙烯基、乙烯基醚基、氧杂环丁烷基、环氧基、脂环式环氧基、氨基、马来酸和马来酸酐中的1种以上。

[0038] 交联性单体可以为单官能单体,也可以为多官能单体。可以单独使用1种交联性单体,也可以组合使用多种交联性单体。

[0039] 作为交联性单体,可列举例如具有丙烯酸基的单体(丙烯酸酯单体)、具有甲基丙烯酸基的单体(甲基丙烯酸酯)、具有乙烯基、乙烯基醚基的单体等。

[0040] 具有丙烯酸基的单体有单官能单体、二官能单体、三官能以上的单体。作为单官能单体,可列举例如丙烯酸异冰片酯、乙氧基化苯基丙烯酸酯等。作为二官能单体,可列举例如二丙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯等。作为三官能以上的单体,可列举例如TMPTA(三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、甘油丙氧基三丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四丙烯酸酯等。

[0041] 具有甲基丙烯酸基的单体有单官能单体、二官能单体、三官能以上的单体。作为单官能单体,可列举例如甲基丙烯酸异冰片酯、乙氧基化苯基甲基丙烯酸酯等。作为二官能单体,可列举例如二丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二甲基丙烯酸酯等。作为三官能以上的单体,可列举例如TMPTMA(三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯)、甘油丙氧基三甲基丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四甲基丙烯酸酯等。

[0042] 作为具有乙烯基、乙烯基醚基的单体,可列举例如乙酸乙烯酯单体、丁基乙烯基醚、酪酸乙烯基单体、环己基乙烯基醚、2-甲基-1-乙烯基咪唑等。

[0043] 交联性单体的添加量可以根据目标树脂的特性来确定。相对于树脂中除去交联性单体以外的成分100质量份,交联性单体的添加量优选为1~50质量份,进一步优选为1~30质量份。交联性单体的添加量为1质量份以上的情况下,被覆材料的交联性提高。交联性单

体的添加量为50质量份以下的情况下,树脂的伸长率大、树脂难以变脆。交联性单体的添加量为30质量份以下的情况下,树脂的伸长率进一步增大、树脂进一步难以变脆。

[0044] 主要成分树脂仅由没有交联性的树脂组成的情况下,被覆材料含有交联性单体。主要成分树脂含有具有交联性的树脂的情况下,被覆材料也优选含有交联性单体。

[0045] (1-2) 光引发剂

[0046] 本公开的被覆材料含有光引发剂。光引发剂由于光而产生自由基或阳离子,使光交联进行。作为光,可列举例如紫外线、电子射线等。光引发剂成为交联反应的起始点。作为光引发剂,可列举例如光自由基产生剂、光阳离子产生剂等。作为光引发剂,可以将它们单独使用或组合使用。

[0047] 光引发剂的添加量可以根据目标树脂的特性来确定。相对于100质量份树脂,光引发剂的添加量优选为0.1~15质量份。光引发剂的添加量为0.1质量份以上的情况下,被覆材料的交联性提高。光引发剂的添加量为15质量份以下的情况下,树脂的伸长率大、树脂难以变脆。

[0048] 作为光自由基产生剂,可列举例如苯乙酮、4,4'-二甲氧基苄基、二苯基乙烷二酮、2-羟基-2-苯基苯乙酮、二苯基酮、二苯甲酮-2-羧酸、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮、苯偶姻甲基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚、苯偶姻乙基醚、4-苯甲酰基苯甲酸、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-二咪唑、2-苯甲酰基苯甲酸甲酯、2-(1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-苄基-2-(二甲氨基)-4'-吗啉代丁酰苯、2,3-苄烷二酮(ボルナンジオン)、2-氯噻吨酮、4,4'-二氯二苯甲酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,4-二乙基噻吨-9-酮、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、1,4-二苯甲酰基苯、2-乙基蒽醌、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮、苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)次膦酸锂、2-甲基-4'-(甲基硫代)-2-吗啉代苯丙酮、2-异亚硝基苯丙酮、2-苄基-2-(对甲苯磺酰氧)苯乙酮、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦。

[0049] 可以单独使用上述光自由基产生剂中的1种,也可以组合使用多种光自由基产生剂。

[0050] 作为光阳离子产生剂,可列举例如双(4-叔丁基苯基)碘鎓六氟磷酸盐、双(4-氟苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐、苄基(4-羟基苯基)甲基硫六氟铈酸盐、环丙基二苯基硫四氟硼酸盐、四氟硼酸二甲基苯乙酰基硫、二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓六氟砷酸盐、二苯基碘鎓三氟甲烷磺酸、2-(3,4-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-(咪喃-2-基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、4-异丙基-4'-甲基二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、2-[2-(5-甲基咪喃-2-基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、(2-甲基苯基)(2,4,6-三甲基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐、(3-甲基苯基)(2,4,6-三甲基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐、(4-甲基苯基)(2,4,6-三甲基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐、4-硝基苯重氮四氟硼酸盐、(4-硝基苯基)(苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐、三苯基硫四氟硼酸盐、三苯基硫溴化物、三-对甲苯基硫六氟磷酸盐、三-对甲苯基硫三氟甲烷磺酸盐、[3-(三氟甲基)苯基](2,4,6-三甲基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐、[4-(三氟甲基)苯基](2,4,6-三甲基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐、[双[4-正烷基(C10~C13)苯基]碘鎓六氟铈酸

盐]、四五氟苯基硼酸盐、碘鎓, (4-甲基苯基) [4-(2-甲基丙基) 苯基]-六氟磷酸盐(1-)、三芳基铈六氟磷酸盐、三芳基铈四-(五氟苯基) 硼酸盐等。可以单独使用上述光阳离子产生剂中的1种,也可以组合使用多种光阳离子产生剂。

[0051] (1-3) 热引发剂

[0052] 本公开的被覆材料含有热引发剂。热引发剂由于热而产生自由基或阳离子,使热交联进行。热引发剂成为交联反应的起始点。作为热引发剂,可列举例如热自由基产生剂、热阳离子产生剂等。作为热引发剂,可以将它们单独使用或组合使用。

[0053] 热引发剂的添加量可以根据目标树脂的特性来确定。相对于100质量份树脂,热引发剂的添加量优选为0.1~15质量份。热引发剂的添加量为0.1质量份以上的情况下,被覆材料的交联性提高。热引发剂的添加量为15质量份以下的情况下,树脂的伸长率大、树脂难以变脆。

[0054] 作为热自由基产生剂,可列举例如偶氮化合物类、酮过氧化物类、二酰基过氧化物类、过氧化氢类、二烷基过氧化物类、过氧化缩酮类、烷基过酸酯(アルキルパーエステル)类、过碳酸酯类。

[0055] 作为热自由基产生剂的具体例子,可列举2,2'-偶氮双(异丁腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、过氧化氢异丙苯、过氧化二叔丁基、2,2'偶氮双(2-甲基丙酸)二甲基、过氧化二异丙苯等。可以单独使用上述热自由基产生剂中的1种,也可以组合使用多种热自由基产生剂。

[0056] 作为热阳离子产生剂,可列举例如双氰胺、对甲苯磺酸环己酯、二苯基(甲基)铈四氟硼酸盐等。可以单独使用上述热阳离子产生剂中的1种,也可以组合使用多种热阳离子产生剂。

[0057] 如果热引发剂的配合量多,则在挤出机中由于热而产生自由基,交联过早进行,因此容易发生早期交联。本公开的被覆材料除了热引发剂以外还含有光引发剂。因此,与仅含有热引发剂作为引发剂的情况相比,能够减少热引发剂的配合量。其结果是,能够抑制早期交联。此外,即使不增加热引发剂的配合量,也能够缩短交联所需的时间。

[0058] 此外,光引发剂对热不敏感,因而在挤出后至照射光之前不会引起交联。因此,即使配合了光引发剂,也难以发生早期交联。

[0059] 在被覆材料的壁厚较厚的情况下、被覆材料为着色品的情况下,光难以到达被覆材料的内部。因此,仅配合光引发剂作为引发剂的情况下,有时,被覆材料的内部会交联不足。本公开的被覆材料除了光引发剂以外还含有热引发剂。因此,即使为例如被覆材料的壁厚较厚的情况、被覆材料为着色品的情况等,也能够抑制被覆材料内部的交联不足。

[0060] (1-4) 添加剂

[0061] 本公开的被覆材料可以含有各种添加剂。添加剂例如对被覆材料赋予特定的功能性。

[0062] 作为添加剂,可列举例如阻燃剂。作为阻燃剂,可列举例如金属氢氧化物。作为金属氢氧化物,可列举例如氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化钙等。阻燃剂之中,阻燃效果好的氢氧化镁是优选的。从分散性的观点出发,金属氢氧化物进行了表面处理是优选的。

[0063] 作为金属氢氧化物的表面处理所用的表面处理剂,可列举例如硅烷系偶联剂、钛酸酯系偶联剂、脂肪酸、脂肪酸金属盐等。表面处理剂中,在提高树脂与金属氢氧化物的密合性方面,硅烷系偶联剂是优选的。

[0064] 作为硅烷系偶联剂,可列举例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷等乙烯基硅烷化合物、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、β-(氨基乙基)γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷等氨基硅烷化合物、β-(3,4环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、γ-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-缩水甘油醚氧基丙基甲基二乙氧基硅烷等环氧硅烷化合物、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等丙烯酸硅烷化合物、双(3-(三乙氧基硅烷)丙基)二硫化物、双(3-(三乙氧基硅烷)丙基)四硫化物等多硫硅烷化合物、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷等巯基硅烷化合物等。

[0065] 作为添加剂,可列举例如紫外线吸收剂。只要适合于使用目的,紫外线吸收剂就没有特别限定。作为紫外线吸收剂,可列举例如水杨酸衍生物等。作为水杨酸衍生物,可列举例如水杨酸苯基酯、水杨酸对叔丁基苯基酯等。

[0066] 作为紫外线吸收剂,可列举例如二苯甲酮系。作为二苯甲酮系,可列举例如2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、4-十二烷氧基-2-羟基二苯甲酮、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酰基酸,正十六烷基酯、双(5-苯甲酰基-4-羟基-2-甲氧基苯基)甲烷、1,4-双(4-苯甲酰基-3-羟基苯氧基)丁烷、1,6-双(4-苯甲酰基-3-羟基苯氧基)己烷等。

[0067] 作为紫外线吸收剂,可列举例如苯并三唑系。作为苯并三唑系,可列举例如2-(2'-羟基-5'-甲基-苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基-苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-二叔丁基-5'-甲基-苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基-苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔戊基苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚]、2-[2-羟基-3,5-双(α,α-二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑等。

[0068] 作为其他紫外线吸收剂,可列举例如苯并三唑衍生物、草酸苯胺衍生物、2-乙基己基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯等。

[0069] 可以单独使用上述紫外线吸收剂中的1种,也可以组合使用多种紫外线吸收剂。

[0070] 作为添加剂,可列举例如光稳定剂。光稳定剂没有特别限定。作为光稳定剂,可列举例如受阻胺系光稳定剂等。作为光稳定剂,可列举例如聚[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)亚胺基-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]]、聚[(6-吗啉代-s-三嗪-2,4-二基)[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亚胺基]-六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]]、N,N'-双(3-氨基丙基)乙烯二胺-2,4-双[N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-6-氯-1,3,5-三嗪缩合物、二丁胺/1,3,5-三嗪/N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-1,6-六亚甲基二胺/N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁胺)的缩聚物等。可以单独使用上述光稳定剂中的1种,也可以组合使用多种光稳定剂。

[0071] 作为添加剂,可列举例如工艺油、加工助剂、阻燃助剂、抗氧化剂、润滑剂、无机填充剂、相容化剂、稳定剂、碳黑、着色剂等。

[0072] 2. 电缆

[0073] 本公开的电缆具备芯和被覆材料。被覆材料将芯被覆。被覆材料是前述“1. 被覆材料”一项提及的材料。

[0074] 芯是金属导体或在金属导体上实施了某些被覆的物质。作为电缆,可列举例如单独使用或使用了多条电线、光纤的电缆、金属导体与光缆的复合线等。

[0075] 3. 电缆的制造方法

[0076] 本公开的电缆的制造方法中,将芯用被覆材料被覆,使该被覆材料交联。被覆材料是前述“1. 被覆材料”一项提及的材料。

[0077] 本公开的电缆的制造方法例如可以使用图1和图2所示生产线1来实施。生产线1具备输出机3、卷绕机5、树脂成型装置7、交联装置9和冷却装置11。

[0078] 输出机3供应芯13。所供应的芯13到达后述成型头25。卷绕机5收纳如后所述制造的电缆15。

[0079] 树脂成型装置7是挤出机。将树脂成型装置7的构成示于图2。树脂成型装置7具备投入口17、汽缸19、螺杆21、驱动装置23和成型头25。

[0080] 将被覆材料投入到投入口17中。此时,例如可以将被覆材料的各成分分别投入到投入口17中。此外,例如也可以预先使用混合器、掺和机、辊等将被覆材料的各成分混炼而颗粒化,将该颗粒投入到投入口17中。

[0081] 螺杆21插入于汽缸19内。螺杆21由驱动装置23传达驱动力而旋转。投入到投入口17中的被覆材料一边接受螺杆21的熔融、混炼,一边进入汽缸19内部,到达成型头25。成型头25将被覆材料挤出。挤出的被覆材料被覆芯13。其结果是,制造了电缆15。

[0082] 交联装置9设于电缆15通向卷绕机5的路径上。交联装置9具备第1光照射装置27、第2光照射装置29和加热装置31。它们是,从电缆15输送方向的上游侧向下游侧按第1光照射装置27、第2光照射装置29、加热装置31的顺序配置。

[0083] 第1光照射装置27和第2光照射装置29对电缆15照射光。光例如为紫外线。由于光的照射,光交联在含有被覆材料的树脂中进行。

[0084] 第1光照射装置27和第2光照射装置29可以是LED式,也可以是放电管式。放电管可以是无电极,也可以是有电极。作为放电管,可以使用例如在电极间封入特定元素从而调整发射波长的放电管。第1光照射装置27和第2光照射装置29照射的光的峰波长优选为适合于光引发剂的吸收波长的波长。

[0085] 光照射装置也可以是除了2以外的数量。被覆材料含有多种光引发剂,在它们的吸收波长各自不同的情况下,对应各个吸收波长,可以分别具备光照射装置。

[0086] 加热装置31对电缆15进行加热。由于加热,热交联在被覆材料含有的树脂中进行。加热装置31只要是对被覆材料所含的热引发剂给与充分热量的装置就没有特别限定。作为加热装置31的热源,可列举例如电加热器、微波加热、热风加热器、红外线加热器、水蒸汽、过热水蒸汽等。加热装置31的热源可以是上述热源中的1种,也可以是多种热源的组合。

[0087] 在第1光照射装置27和第2光照射装置29对电缆15赋予了热交联所必需的热量的情况下,可以省略加热装置31。

[0088] 冷却装置11设于电缆15通向卷绕机5的路径上交联装置9的下游侧。冷却装置11使电缆15冷却。冷却装置11可以是风冷式,也可以是水冷式。由冷却装置11冷却的电缆15收纳于卷绕机5。即使没有冷却装置11,电缆15的制造也没有问题的情况下,可以省略冷却装置11。

[0089] 4. 实施例

[0090] (4-1) 被覆材料的制造

[0091] 制造含有表1所示各成分的实施例1~5和比较例1~3的被覆材料。表1中的“实1”~“实5”意思分别是实施例1~5。表1中的“比1”~“比3”意思分别是比较例1~3。

[0092] [表1]

[0093]

	实1	实2	实3	比1	比2	实4	实5	比3
树脂	EVA (VA量18%)	80	80	80	80			
	LLDPE					80	80	80
光自由基引发剂	EGMA (乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物)	10	10	10	10	5	5	5
	马来酸改性PE	10	10	10	10	15	15	15
	4-氯二苯甲酮	0.5	0.5	0.5	0.5			
	1,2-二苯基乙酮					1.5	1.5	1.5
光阳离子引发剂	4,4'-二甲基二苯基砷鎓磷酸盐	2.5	2.5	2.5	2.5			
	六氟磷酸3芳基硫盐					2	2	2
热自由基引发剂	2,2'-偶氮双(丁腈)	1	2				2	
热阳离子引发剂	对甲苯磺酸环己酯	1.5		3	3.5			
交联助剂	TMPA	1.5	1.5	1.5	1.5	2.5	2.5	2.5
	复合系抗氧化剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5
抗氧化剂	磷系抗氧化剂	0.15	0.15	0.15	0.15	0.1	0.1	0.1
	氢氧化物	150	150	150	150	135	135	135
阻燃剂	硼酸锌	2	2	2	2	4	4	4
	羟基硅油	3	3	3	3	3	3	3
着色材料	碳#60	3	3	3	3	3	3	3

[0094] 表1中配合量的单位为质量份。制造被覆材料时,首先,利用捏合机将全部成分中除了热自由基引发剂、热阳离子引发剂和润滑剂以外的成分一并混炼,利用造粒机颗粒化。此外,使热自由基引发剂和热阳离子引发剂分散于由润滑剂形成的分散介质,制作分散液。最后,将颗粒与分散液混合,制造被覆材料。

[0095] (4-2) 电缆的制造

[0096] 使用前述(4-1)中制造各实施例和各比较例的被覆材料和上述生产线1,制造电缆15。各实施例和各比较例的被覆材料能够挤出成型。

[0097] 芯13为 $\phi 0.8\text{mm}$ 的铜制单线。生产线1的具体构成如下。

[0098] 树脂成型装置7为单螺杆挤出机。汽缸19的内径为 $\phi 40\text{mm}$ 。螺杆21为全螺纹螺杆。L/D为29。L为螺杆21的轴向长度。D为螺杆21的外径。汽缸19的温度为 170°C 。线速度为 $30\text{m}/\text{min}$ 。

[0099] 第1光照射装置27和第2光照射装置29分别为紫外线照射装置。第1光照射装置27和第2光照射装置29分别具备ORC制作所制高压金属卤化物灯。第1光照射装置27具备两根SMX系列4kW灯。第2光照射装置29具备两根MXA系列4kW灯。加热装置31是炉长1m的电炉。加热装置31的设定温度为 220°C 。

[0100] (4-3) 凝胶分率的测定

[0101] 对于各实施例和各比较例,测定被覆材料的凝胶分率。凝胶分率是评价被覆材料的交联度的指标。凝胶分率的测定方法如下。从电缆15所具备的被覆材料切下0.5g的试样片。使试样片在 110°C 的二甲苯中游动24小时。其后,将试样片从二甲苯取出, 80°C 进行4小时真空干燥。其后,测定试样片的质量w(g)。通过以下的式(1)算出凝胶分率X。

[0102] 式(1) $X = (w/0.5) \times 100$

[0103] 将凝胶分率的测定结果示于表2。

[0104] [表2]

[0105]

项目	评价内容	实1	实2	实3	比1	比2	实4	实5	比3
凝胶分率	干燥后残留率 (%)	78.5	72.8	73.6	32.4	60.4	68.8	63.6	28.8
热套试验	负重时的伸长率 (%)	68	75	70	熔断	90	80	85	熔断
	冷却后的伸长率 (%)	7	10	10	×	45	15	15	×

[0106] 各实施例中,凝胶分率高。由此确认到,各实施例中,被覆材料的表面和内部均交联度高。比较例1~3中,凝胶分率低。特别是比较例1、3中,凝胶分率低。

[0107] 比较例1、3的被覆材料中凝胶分率低的理由推测如下。比较例1、3的被覆材料不含热引发剂。因此,推测被覆材料内部的交联不足、凝胶分率低。

[0108] (4-4) 热套试验

[0109] 对于各实施例和各比较例,进行热套试验。热套试验是评价被覆材料的机械耐热性的试验。热套试验按照JIS C 3660-2-1进行。试样片是从芯13分离的被覆材料。具体的试验条件如下。

[0110] 温度: 200°C

[0111] 负重: $20\text{N}/\text{cm}^2$

[0112] 负重时间:15分钟

[0113] 如果负重时的伸长率为100%以下,且冷却后的永久伸长率为25%以下,则设为合格,除此以外设为不合格。将评价结果示于上述表2。

[0114] 各实施例中为合格。由此确认到,各实施例中,被覆材料的表面和内部均交联度

高。各比较例中为不合格。

[0115] 比较例1、3的被覆材料不合格的理由推测如下。比较例1、3的被覆材料不含热引发剂。因此,推测被覆材料内部的交联不足,不合格。比较例2的被覆材料中不合格的理由推测如下。比较例2的被覆材料不含光引发剂。因此,推测被覆材料表面的交联不足,不合格。

[0116] 各实施例中,以30m/min的制造速度实现了耐受实用的交联度。

[0117] 5.其他实施方式

[0118] 以上,对本公开的实施方式进行了说明,但本公开不限于上述实施方式,可以进行各种变形而实施。

[0119] (1)可以使上述各实施方式中的1个构成要素所具有的功能由多个构成要素分担,或者使多个构成要素所具有的功能由1个构成要素来发挥。此外,也可以省略上述各实施方式的构成的一部分。此外,还可以将上述各实施方式的构成的至少一部分对其他上述实施方式的构成进行添加、替换等。其中,从权利要求书记载的措辞确定的技术思想所包含的所有方式均为本公开的实施方式。

[0120] (2)除了上述被覆材料、电缆、电缆的制造方法以外,本公开还可以以下述各种方式来实现:以该电缆为构成要素的系统、被覆材料的制造方法等。

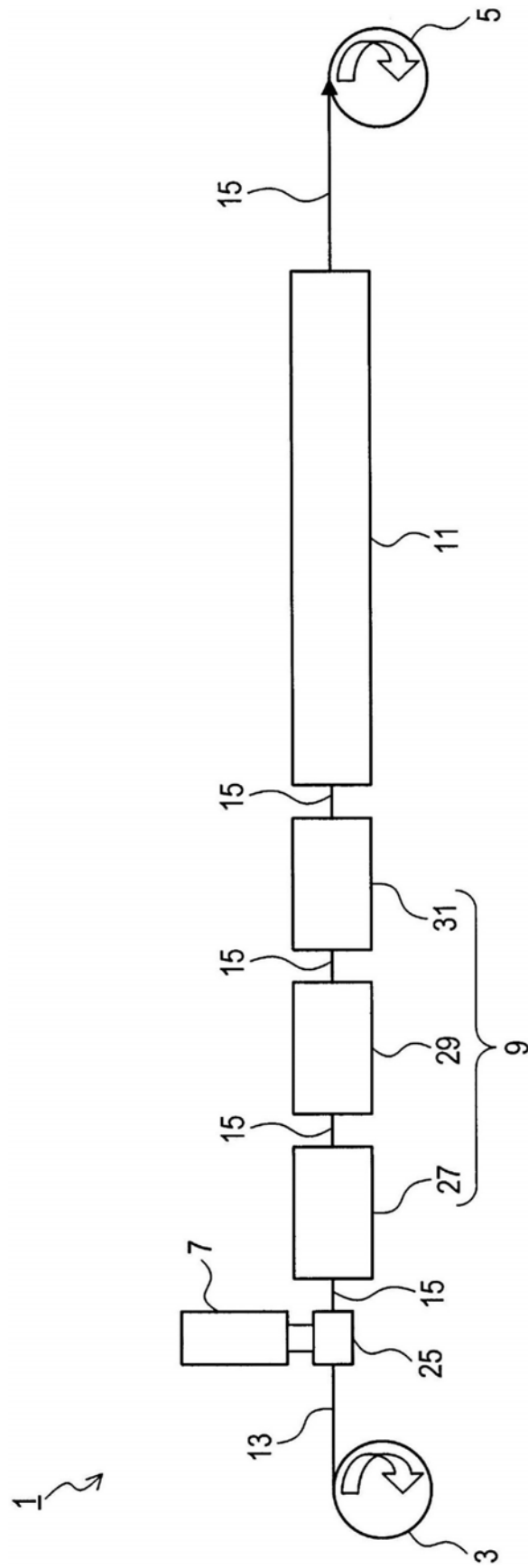


图1

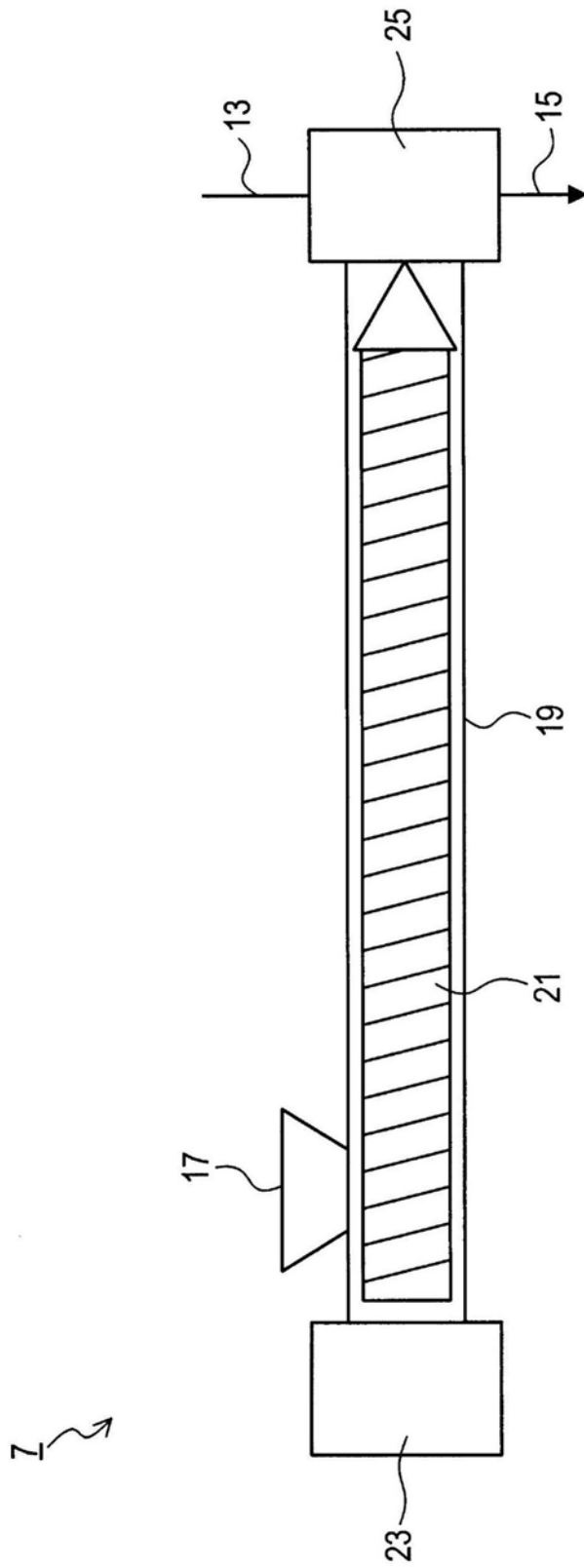


图2