

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6912465号
(P6912465)

(45) 発行日 令和3年8月4日(2021.8.4)

(24) 登録日 令和3年7月12日(2021.7.12)

| | | |
|------------------------------|------|--------|
| (51) Int. Cl. | F I | |
| CO8L 23/08 (2006.01) | CO8L | 23/08 |
| CO8K 5/1545 (2006.01) | CO8K | 5/1545 |
| CO8K 5/372 (2006.01) | CO8K | 5/372 |
| CO8K 5/42 (2006.01) | CO8K | 5/42 |
| HO1B 7/00 (2006.01) | HO1B | 7/00 |

請求項の数 3 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-522782 (P2018-522782)
 (86) (22) 出願日 平成28年11月1日(2016.11.1)
 (65) 公表番号 特表2019-502770 (P2019-502770A)
 (43) 公表日 平成31年1月31日(2019.1.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/059872
 (87) 国際公開番号 W02017/095571
 (87) 国際公開日 平成29年6月8日(2017.6.8)
 審査請求日 令和1年10月23日(2019.10.23)
 (31) 優先権主張番号 62/260,662
 (32) 優先日 平成27年11月30日(2015.11.30)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル
 エルシー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, エイチ エイチ ダウ
 ウェイ 2211
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100095360
 弁理士 片山 英二
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100187964
 弁理士 新井 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定化された水分硬化性ポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シラン架橋性ポリマー組成物であって、
 加水分解性シラン基を有するポリオレフィンと、
 酸性シラノール縮合触媒と、
 - トコフェロールであるフェノール系酸化防止剤と、
 ジステアリルチオジプロピオネートであるエステル官能化チオエーテルと
 を含む、

前記シラン架橋性ポリマー組成物は、前記シラン架橋性ポリマー組成物の重量に基づき、
 0.1 ~ 0.25 重量%の前記フェノール系酸化防止剤と、0.1 ~ 0.3 重量%の前
 記エステル官能化チオエーテルとを含む、前記シラン架橋性ポリマー組成物。

【請求項 2】

加水分解性シラン基を有する前記ポリオレフィンが、(i) エチレンと加水分解性シランとのインターポリマー、(ii) エチレンと、1つ以上のC₃以上の - オレフィン及び/または不飽和エステルと、加水分解性シランとのインターポリマー、(iii) 加水分解性シランがその骨格にグラフトされたエチレンのホモポリマー、ならびに(iv) エチレンと1つ以上のC₃以上の - オレフィン及び/または不飽和エステルとのインターポリマーであって、加水分解性シランがその骨格にグラフトされた、インターポリマー、からなる群から選択される、請求項 1 に記載のシラン架橋性ポリマー組成物。

【請求項 3】

被覆導体であって、
 (a) 導体と、
 (b) 請求項 1 または 2 に記載のシラン架橋性ポリマー組成物から調製された架橋性ポリマー組成物と
 を備え、
 前記架橋性ポリマー組成物が前記導体の少なくとも一部を囲む、前記被覆導体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の様々な実施形態は、環状エーテルと融合したフェノール系部分を有するフェノール系酸化防止剤によって安定化された水分硬化性ポリマー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

シラン架橋性ポリマー組成物、及びこれらのポリマーを含む組成物は、当該技術分野において既知である。ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン）が典型的には、そのような組成物中でポリマーとして使用され、それには、1つ以上の不飽和シラン化合物（例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルジメトキシエトキシシランなど）が組み込まれている。その後、ポリマーは、典型的には触媒の存在下で、水分に曝露されると架橋される。そのように架橋されたポリマーは、様々な産業において、特にワイヤ及びケーブル産業における絶縁被覆として、用途を見出している。シラン架橋性ポリマーの分野において進歩がなされているものの、依然として改善が所望される。

【発明の概要】

【0003】

一実施形態は、シラン架橋性ポリマー組成物であって、
 加水分解性シラン基を有するポリオレフィンと、
 酸性シラノール縮合触媒と、
 環状エーテルと融合したフェノール系部分を有するフェノール系酸化防止剤と、を含み、

環状エーテルの酸素原子が、フェノール系部分のヒドロキシル基に対してパラ位に位置する、シラン架橋性ポリマー組成物である。

【発明を実施するための形態】

【0004】

本発明の様々な実施形態は、加水分解性シラン基を有するポリオレフィンと、酸性シラノール縮合触媒と、フェノール系酸化防止剤とを含み、フェノール系酸化防止剤が環状エーテルと融合したフェノール系部分である、シラン架橋性ポリマー組成物に関する。様々な実施形態において、シラン架橋性ポリマー組成物は、エステル官能化チオエーテルをさらに含み得る。さらなる実施形態は、そのような架橋性ポリマー組成物から作製される架橋ポリマー組成物、そのような架橋性ポリマー組成物を作製するための方法、及びそのような架橋性ポリマー組成物を含む製品に関する。

【0005】

ポリオレフィン

先程述べたように、本明細書に記載されるシラン架橋性ポリマー組成物は、加水分解性シラン基を有するポリオレフィンを含む。加水分解性シラン基を有するポリオレフィンは、シラン官能化ポリエチレン、ポリプロピレンなどのシラン官能化オレフィンポリマー、及びこれらのポリマーの様々なブレンドを含む。1つ以上の実施形態において、シラン官能化オレフィンポリマーは、(i) エチレンと加水分解性シランとのインターポリマー、(i i) エチレンと、1つ以上のC₃以上の - オレフィン及び/または不飽和エステルと、加水分解性シランとのインターポリマー、(i i i) 加水分解性シランがその骨格にグラフトされたエチレンのホモポリマー、ならびに(i v) エチレンと1つ以上のC₃以

10

20

30

40

50

上の - オレフィン及び/または不飽和エステルとのインターポリマーであって、加水分解性シランがその骨格にグラフトされた、インターポリマー、からなる群から選択される。例示的な - オレフィンとしては、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、及び1 - オクテンが挙げられる。例示的な不飽和エステルは、酢酸ビニルまたはアクリル酸もしくはメタクリル酸エステルである。

【0006】

本明細書で使用される場合、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、3 ~ 20個の炭素原子、もしくは4 ~ 12個の炭素原子を有する少量(すなわち、50モルパーセント(「mol%」)未満)の1つ以上の - オレフィン及び/もしくは不飽和エステルと、任意でジエンとのインターポリマーである。ポリエチレンはまた、そのようなホモポリマー及びインターポリマーの混合物またはブレンドであってもよい。混合物が使用される場合、混合物は、インサイチュブレンドまたはポスト反応器(post-reactor)(例えば、機械)ブレンドのいずれであってもよい。

10

【0007】

ポリエチレンは、均一であっても、不均一であってもよい。均一なポリエチレンは典型的には、約1.5 ~ 約3.5の多分散度(Mw/Mn)、本質的に一様なコモノマー分布、及び示差走査熱量測定によって測定される単一の比較的低い融点を有する。不均一なポリエチレンは典型的には、3.5を超える多分散度を有し、一様なコモノマー分布を欠く。Mwは重量平均分子量であり、Mnは数平均分子量である。

【0008】

本明細書における使用に好適なポリオレフィン(例えば、ポリエチレン)は、0.850 ~ 0.970 g/cm³または0.870 ~ 0.930 g/cm³の範囲内の密度を有し得る。本明細書で提供されるポリマー密度は、ASTM International(「ASTM」)方法D792に従って判定される。様々な実施形態において、ポリオレフィン(例えば、ポリエチレン)は、0.01 ~ 2000、0.05 ~ 1000、または0.10 ~ 50 g/10分の範囲内のメルトインデックス(I2)を有する。本明細書で提供されるメルトインデックスは、ASTM方法D1238に従って判定される。別途注記されない限り、メルトインデックスは、190及び2.16 Kgで判定される(別名、I2)。ポリエチレンホモポリマーが用いられる場合、そのI2は、0.1 ~ 10 g/10分であり得る。

20

30

【0009】

本発明の実践において使用されるポリエチレンは、任意の従来の、または今後発見される条件及び技術を使用して、任意の既知の、または今後発見されるプロセス(高圧、溶液、スラリー、または気相プロセスなど)によって調製され得る。触媒系としては、チーグララー・ナッタ、フィリップス、及び様々なシングルサイト(例えば、メタロセン、幾何拘束型など)触媒が挙げられる。触媒は、担体ありで使用されても、担体なしで使用されてもよい。

【0010】

有用なポリエチレンとしては、高圧プロセスによって作製されたエチレンの低密度ホモポリマー(HP-LDPE)、直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度(very-low-density)ポリエチレン(VLDPE)、超低密度(ultra-low-density)ポリエチレン(ULDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、ならびにメタロセン及び幾何拘束型コポリマーが挙げられる。

40

【0011】

高圧プロセスは典型的には、フリーラジカル開始重合であり、管型反応器または攪拌オートクレーブにおいて実行される。管型反応器において、圧力は25,000 ~ 45,000 psiの範囲内であり得、温度は200 ~ 350の範囲内であり得る。攪拌オートクレーブにおいて、圧力は10,000 ~ 30,000 psiの範囲内であり得、温度は175 ~ 250の範囲内であり得る。

50

【 0 0 1 2 】

エチレン及び不飽和エステルで構成されるインターポリマーが周知であり、従来の高压技術によって調製され得る。様々な実施形態において、不飽和エステルは、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、またはカルボン酸ビニルであり得る。アルキル基は、1～8個の炭素原子または1～4個の炭素原子を有し得る。カルボン酸基は、2～8個の炭素原子または2～5個の炭素原子を有し得る。エステルモノマーに起因するインターポリマーの部分は、インターポリマーの重量に基づいて、5～50重量パーセント（「重量%」）未満の範囲内または15～40重量%の範囲内であり得る。

【 0 0 1 3 】

アクリル酸及びメタクリル酸の例としては、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、及びアクリル酸2-エチルヘキシルが挙げられるが、これらに限定されない。カルボン酸ビニルの例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、及びブタン酸ビニルが挙げられるが、これらに限定されない。エチレン/不飽和エステルインターポリマーのメルトインデックスは、0.5～50g/10分の範囲内または2～25g/10分の範囲内であり得る。

10

【 0 0 1 4 】

VLDPE及びULDPEは典型的に、エチレンと、3～12個の炭素原子または3～8個の炭素原子を有する1つ以上の-オレフィンとのコポリマーである。VLDPEまたはULDPEの密度は、0.870～0.915g/cm³の範囲内であり得る。VLDPEまたはULDPEのメルトインデックスは、0.1～20g/10分または0.3～5g/10分の範囲内であり得る。エチレン以外のモノマー（複数可）に起因するVLDPEまたはULDPEの部分は、コポリマーの重量に基づいて、1～49重量%または15～40重量%の範囲内であり得る。

20

【 0 0 1 5 】

第3のモノマー、例えば、別の-オレフィン、または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などのジエンが含まれてもよい。エチレン/プロピレンコポリマーは一般にEPRと称され、エチレン/プロピレン/ジエンターポリマーは一般にEPDMと称される。第3のモノマーは、インターポリマーの重量に基づいて、1～15重量%または1～10重量%の量で存在し得る。様々な実施形態において、インターポリマーは、エチレンを含めて、2つまたは3つのモノマーの種類を含有し得る。

30

【 0 0 1 6 】

LLDPEは、VLDPE、ULDPE、及びMDPEを含み得、これらもまた直鎖であるが、一般に、0.916～0.925g/cm³の範囲内の密度を有する。LLDPEは、エチレンと、3～12個の炭素原子または3～8個の炭素原子を有する1つ以上の-オレフィンとのコポリマーであり得る。メルトインデックスは、1～20g/10分または3～8g/10分の範囲内であり得る。

【 0 0 1 7 】

任意のポリプロピレンが、シラン架橋性ポリマー組成物中で使用され得る。例としては、プロピレンのホモポリマー、プロピレンと他のオレフィンとのコポリマー、ならびにプロピレンと、エチレンと、ジエンとのターポリマー（例えば、ノルボルナジエン及びデカジエン）が挙げられる。さらに、ポリプロピレンは、分散されても、EPRまたはEPDMなどの他のポリマーとブレンドされてもよい。好適なポリプロピレンとしては、熱可塑性エラストマー（TPE）、熱可塑性オレフィン（TPO）、及び熱可塑性バルカネート（TPV）が挙げられる。ポリプロピレンの例は、Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications, 3-14, 113-176 (E. Moore, Jr. ed., 1996)に記載される。

40

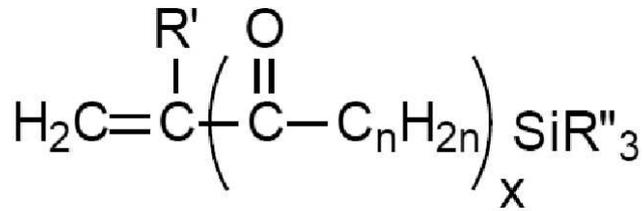
【 0 0 1 8 】

50

シラン官能化ポリオレフィンの形成における使用に好適な加水分解性シランモノマーは、オレフィン（例えば、エチレン）と効果的に共重合するか、またはオレフィンポリマー（例えば、ポリエチレン）にグラフトする任意の加水分解性シランモノマーであり得る。以下の式によって記載されるものが、例示のものであり、

【0019】

【化1】



10

【0020】

式中、R' は、水素原子またはメチル基であり、x は、0 または 1 であり、n は、1 ~ 12（これらを含む）、好ましくは 1 ~ 4 の整数であり、各 R'' は独立して、加水分解性有機基、例えば、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ）、アリアルコキシ基（例えば、フェノキシ）、アリアルコキシ基（例えば、ベンジルオキシ）、1 ~ 12 個の炭素原子を有する脂肪族アシルオキシ基（例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、プロパノイルオキシ）、アミノもしくは置換アミノ基（アルキルアミノ、アリアルアミノ）、または 1 ~ 6 個（これらを含む）の炭素原子を有する低級アルキル基であるが、但し、3 つの R'' 基のうちの 2 つ以下がアルキル基であることを条件とする。そのようなシランは、高圧プロセスなどの反応器内でオレフィン（例えば、エチレン）と共重合されてもよい。そのようなシランはまた、好適な量の有機過酸化物を使用することによって好適なオレフィンポリマー（例えば、ポリエチレン）にグラフトされてもよい。

20

【0021】

様々な実施形態において、好適なシランとしては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基、またはガンマ（メタ）アクリルオキシアリル基などのエチレン性不飽和ヒドロカルビル基と、例えば、ヒドロカルビルオキシ基、ヒドロカルボニルオキシ基、またはヒドロカルビルアミノ基などの加水分解性基とを含む不飽和シランが挙げられる。加水分解性基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、ホルミルオキシ基、アセトキシ基、プロプリオニルオキシ基、及びアルキル基またはアリアルアミノ基が挙げられる。1 つ以上の実施形態において、シランは、ポリマー上にグラフトされるか、または他のモノマー（エチレン及びアクリル酸など）と反応器内で共重合され得る不飽和アルコキシシランであってもよい。これらのシラン及びそれらの調製方法は、M e v e r d e n らに対する米国特許第 5, 266, 627 号により完全に記載されている。加水分解性シランモノマーの具体的な例としては、ビニルトリメトキシシラン（「VTMS」）、ビニルトリエトキシシラン（「VTES」）、ビニルトリアセトキシシラン、及びガンマ - （メタ）アクリルオキシプロピルトリメトキシシランが挙げられるが、これらに限定されない。

30

40

【0022】

ポリオレフィン中への加水分解性シラン基の組み込みは、任意の既知の、または今後発見される共重合もしくはグラフト技術を使用して達成され得る。例として、加水分解性シランモノマーは、ポリオレフィンを、不飽和アルコキシシラン（例えば、ビニルトリメトキシシラン）及び過酸化物（例えば、過酸化ジクミル（「DCP」）などの有機過酸化物）と組み合わせることによってポリオレフィン上にグラフトされ得る。一定期間（例えば、1 ~ 30 分間）混合した後、混合物は、上昇する高温（例えば、160 ~ 220）で押出され得る。共重合であるか、グラフトであるかに関わらず、反応において用いられる不飽和加水分解性シランモノマーの量は、ポリオレフィンと不飽和加水分解性シランモノマーとの合計重量に基づいて、0.5 ~ 10 重量%、1 ~ 5 重量%、または 1 ~ 3 重量

50

%の範囲であり得る。一実施形態において、加水分解性シラン基は、ケーブル押出中に使用する前に、化合物またはグラフトされたポリオレフィンを最初に調製する必要なく、ケーブル押出プロセスの一部としての一段階で、ポリオレフィン、過酸化物、及び他の成分と熔融ブレンドされてもよい。

【0023】

加水分解性シラン基を有する市販のポリオレフィンの一例は、高压反応器を使用して調製された1.5重量%のビニルトリメトキシシランとエチレン共重合された、S I - L I N K (商標) D F D A - 5 4 5 1であり、The Dow Chemical Co., Midland, MI, USAから入手可能である。

【0024】

ポリオレフィンはまた、シラン官能化オレフィンポリマーとシラン官能化されていない1つ以上の他のポリオレフィンとのブレンドも含み得る。

【0025】

様々な実施形態において、加水分解性シラン基を有するポリオレフィンは、シラン架橋性ポリマー組成物の総重量に基づいて、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも70重量%、少なくとも90重量%、または少なくとも94重量%の量で架橋性ポリマー組成物中に存在し得る。いくつかの実施形態において、加水分解性シラン基を有するポリオレフィンは、シラン架橋性ポリマー組成物の総重量に基づいて、40~99.9重量%、50~99.9重量%、70~99.9重量%、90~99.9重量%、94~99.9重量%の範囲の量で存在し得る。

【0026】

シラノール縮合触媒

上述のように、シラン架橋性ポリマー組成物は、酸性シラノール縮合触媒をさらに含む。シラノール縮合触媒は、ルイス酸及びブレンステッド酸を含む水分硬化触媒としての役割を果たす、任意の既知の、または今後発見される酸性化合物であり得る。

【0027】

ルイス酸は、ルイス塩基から電子対を受容することができる化学種(分子またはイオン)である。ルイス塩基は、ルイス酸に電子対を供与することができる化学種(分子またはイオン)である。本発明の実践において使用され得るルイス酸としては、ジブチルスズジラウレート(「DBTDL」)、ジメチルヒドロキシスズオレアート、ジオクチルスズマレアート、ジ-n-ブチルスズマレアート、ジブチルスズジアセタート、ジブチルスズジオクトエート、酢酸第一スズ、オクタ酸第一スズ、ならびに様々な他の有機金属化合物(ナフテン酸鉛、カプリル酸亜鉛、及びナフテン酸コバルトなど)などのカルボン酸スズが挙げられる。

【0028】

ブレンステッド酸は、水素イオン(プロトン)をブレンステッド塩基に対して喪失または供与することができる化学種(分子またはイオン)である。ブレンステッド塩基は、水素イオンをブレンステッド酸から獲得することができるか、または受容することができる化学種(分子またはイオン)である。様々な実施形態において、シラノール縮合触媒は、ブレンステッド酸であり得る。好適なブレンステッド酸シラノール縮合触媒の例としては、モノスルホン酸及びジスルホン酸が挙げられるが、これらに限定されない。スルホン酸は、1つ以上のスルホン酸(すなわち、-SO₃H)基を含有する有機酸であり、一般式、RS(=O)₂-OH(式中、Rは有機アルキルまたはアリールもしくは置換アリール基であり、S(=O)₂-OH基は、水酸化スルホニルである)を有する。スルホン酸は、脂肪族または芳香族であってもよく、融点が著しく異なる。芳香族スルホン酸の例は、ベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルエチルベンゼンスルホン酸、アルキルトルエンズルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、4-メチルベンゼンスルホン酸(別名、p-トルエンズルホン酸)、アルキルキシレンズルホン酸、ナフタレンズルホン酸、アルキルナフタレンズルホン酸、及びブロックされたスルホン酸である。スルホン酸は、米国特許第8,460,770B2号に開示されるシラノール縮合触媒を含む

10

20

30

40

50

【0029】

一実施形態において、シラノール縮合触媒は、ブロックされたスルホン酸であってもよい。ブロックされたスルホン酸は、(イオン性の荷電種である)アミンブロックされたものであっても、(アルコール、エポキシ、または官能性ポリマーとの反応を通して)共有結合的にブロックされたものであってもよい。ブロックされたスルホン酸は、加水分解、加アルコール分解、または分解反応によって高温で解離して、遊離酸を生成する。ブロックされたスルホン酸についてのさらなる情報は、「Coatings Materials and Surface Coatings」(CRC Press, Nov 7, 2006、Arthur A. Tracton 編集)及び「Handbook of Coating Additives」(CRC Press, May 26, 2004、John J. Florio, Daniel J. Miller 編集)に提示される。米国特許出願第2011/0171570号に開示されるNACURE(商標)材料(全てKing Industriesの製品)は、変動する解離温度を有するブロックされたスルホン酸の例である。市販のブロックされたスルホン酸の例としては、キシレン/4-メチル-2-ペンタノン中、共有結合的にブロックされたジニルナフタレンスルホン酸の30%溶液であるNACURE(商標)1419(King Industriesの製品)、及びキシレン中、共有結合的にブロックされたドデシルベンゼンスルホン酸の25%溶液であるNACURE(商標)5414(King Industriesの製品)が挙げられる。

10

20

【0030】

様々な実施形態において、2つ以上の酸性シラノール縮合触媒の組み合わせが用いられてもよい。1つ以上の実施形態において、酸性シラノール縮合触媒は、アルキル芳香族スルホン酸、アルキル芳香族スルホン酸の加水分解性前駆体、有機ホスホン酸、有機ホスホン酸の加水分解性前駆体、ハロゲン酸、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択され得る。一実施形態において、酸性シラノール縮合触媒は、アルキル芳香族スルホン酸を含む。市販のアルキル芳香族スルホン酸の例としては、NACURE(商標)CD-2180及びNACURE(商標)B201(King Industries, Norwalk, CT, USAから入手可能)、ならびにARISTONIC(商標)Acid 9900(Pilot Chemical Company, Cincinnati, OH, USAから入手可能)が挙げられる。

30

【0031】

シラノール縮合触媒は、シラン架橋性ポリマー組成物の全重量に基づいて、少なくとも0.01重量%、少なくとも0.05重量%、または少なくとも0.1重量%の量で存在し得る。いくつかの実施形態において、シラノール縮合触媒は、シラン架橋性ポリマー組成物の全重量に基づいて、0.01~0.5重量%、0.05~0.3重量%、または0.1~0.2重量%の範囲の量で存在し得る。

【0032】

フェノール系酸化防止剤

上述のように、シラン架橋性ポリマー組成物は、フェノール系酸化防止剤をさらに含む。本明細書における使用に好適なフェノール系酸化防止剤は、環状エーテルの酸素原子がフェノール系部分のヒドロキシル基に対してパラ位に位置する環状エーテルと融合したフェノール系部分を含む。本明細書で使用される場合、「フェノール系部分」は、例えば、様々なヒドロカルビル置換基などの置換基を含有し得るフェノール基である。本明細書で使用される場合、「ヒドロカルビル」という用語は、炭化水素から水素原子を除去することによって形成された一価基(例えば、エチル、フェニル)を示す。本明細書で使用される場合、「融合した」は、環状エーテル及びフェノール系部分が、それらのそれぞれの環において少なくとも2個の炭素原子を共有する配置を示す。一実施形態において、フェノール系部分及び環状エーテルは、それらのそれぞれの環において、2~4個の炭素原子、2~3個の炭素原子、または2個の炭素原子を共有する。様々な実施形態において、環状

40

50

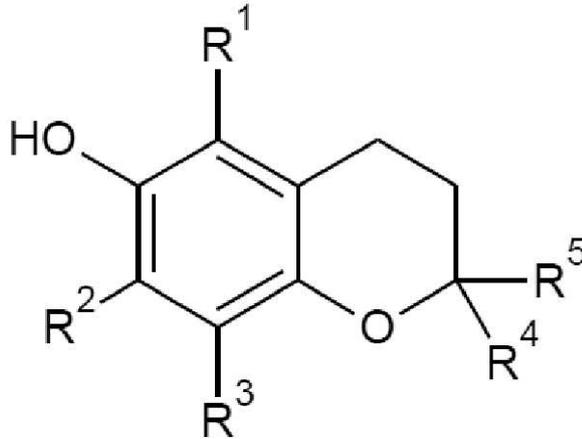
エーテルの環は、フェノール系部分の環と共有される炭素原子を除いて、1～8個、2～6個、2～4個、または2～3個の炭素原子を含有し得る。一実施形態において、環状エーテルの環は、フェノール系部分の環と共有される炭素原子を除いて、3個の炭素原子を含有する。

【0033】

1つ以上の実施形態において、フェノール系酸化防止剤は以下の構造を有し、

【0034】

【化2】



10

20

【0035】

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び R^5 は個々に、任意で1個以上のヘテロ原子を含有する、水素またはヒドロカルビル部分である。様々な実施形態において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の各々は個々に、C1～C8（すなわち、1～8個の炭素原子を有する）、C1～C6、C1～C4、またはC1～C2脂肪族部分であり得る。様々な実施形態において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 が2個を超える炭素原子を有する場合、各基は、任意で第3級または第4級炭素原子を個々に含有しなくてもよい。さらなる実施形態において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は個々に、水素、またはC1～C4もしくはC1～C2直鎖アルキル基であり得る。なおさらなる実施形態において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の各々は、水素またはメチル基であり得る。1つ以上の実施形態において、 R^5 は、C10～C20、C12～C20、C14～C20、またはC14～C18脂肪族部分であり得る。さらなる実施形態において、 R^5 は、任意で1つ以上の分岐を有する、C10～C20、C12～C20、C14～C20、またはC14～C18の飽和または不飽和脂肪族鎖であり得る。一実施形態において、 R^5 は、3つの分岐を有するC16飽和または不飽和脂肪族鎖である。

30

【0036】

様々な実施形態において、フェノール系酸化防止剤は、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロール、 α -トコトリエノール、 β -トコトリエノール、 γ -トコトリエノール、及び δ -トコトリエノールからなる群から選択される。さらなる実施形態において、フェノール系酸化防止剤は、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、及び δ -トコフェロールからなる群から選択される。一実施形態において、フェノール系酸化防止剤は、 α -トコフェロールである。

40

【0037】

好適な市販のフェノール系酸化防止剤の非限定的な例は、BASF, Ludwigshafen, Germanyから入手可能なIRGANOX(商標)E 201である。

【0038】

フェノール系酸化防止剤は、シラン架橋性ポリマー組成物の全重量に基づいて、少なくとも0.01重量%、少なくとも0.02重量%、または少なくとも0.04重量%の量で架橋性ポリマー組成物中に存在し得る。さらなる実施形態において、フェノール系酸化防止剤は、架橋性ポリマー組成物の全重量に基づいて、0.01～1.00重量%、0.

50

0.2 ~ 0.75 重量%、0.04 ~ 0.50 重量%、0.05 ~ 0.3 重量%、または 0.1 ~ 0.25 重量% の範囲の量で存在し得る。

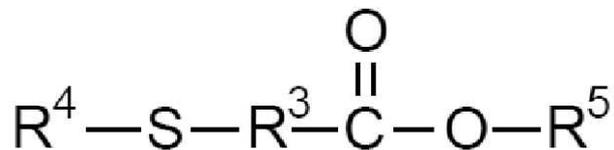
【0039】

エステル官能化チオエーテル

上述のように、シラン架橋性ポリマー組成物は、任意でエステル官能化チオエーテルをさらに含む。様々な実施形態において、エステル官能化チオエーテルは、以下の構造を有し得、

【0040】

【化3】



10

【0041】

式中、 R^3 は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキレンラジカル（すなわち、アルカンから 2 個の水素原子を除去することによって形成される二価基）であり、 R^4 及び R^5 は個々に、任意で 1 個以上のヘテロ原子を含有する、脂肪族または芳香族ラジカルである。 R^3 の好適なアルキレンラジカルとしては、メチレン（すなわち、 $-CH_2-$ ）、エチレン（すなわち、 $-(CH_2)_2-$ ）、プロピレン（すなわち、 $-(CH_2)_3-$ ）、及びブチレン（すなわち、 $-(CH_2)_4-$ ）が挙げられるが、これらに限定されない。一実施形態において、 R^3 は、1 ~ 5 個の炭素原子を有するアルキレンラジカルまたはエチレンラジカル（すなわち、 $-(CH_2)_2-$ ）である。様々な実施形態において、 R^5 は、4 ~ 20 個の炭素原子または 10 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキルラジカルであり得る。他の様々な実施形態において、 R^5 は、1 つ以上の追加のエステル基及びチオエーテル基を含んでもよく、10 ~ 80 個の炭素原子、20 ~ 70 個の炭素原子、または 40 ~ 60 個の炭素原子を有してもよい。様々な実施形態において、 R^4 は、4 ~ 20 個の炭素原子または 10 ~ 18 個の炭素原子を有する直鎖アルキルラジカルであり得る。1 つ以上の実施形態において、 R^4 は、1 ~ 10 個の炭素原子の連結アルキレン鎖、及び 4 ~ 20 個の炭素原子または 10 ~ 18 個の炭素原子のアルキル鎖を有する第 2 のエステル基を含み得る。

20

30

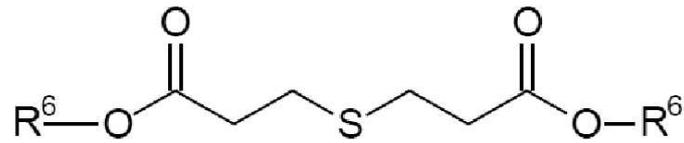
【0042】

1 つ以上の実施形態において、エステル官能化チオエーテルは、以下の構造 (I) ~ (III) から選択される構造を有し得、

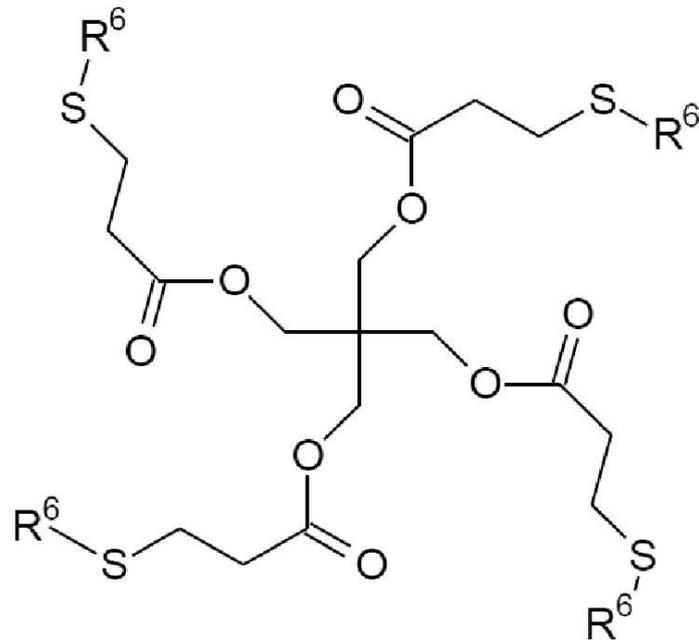
【0043】

【化4】

(I)



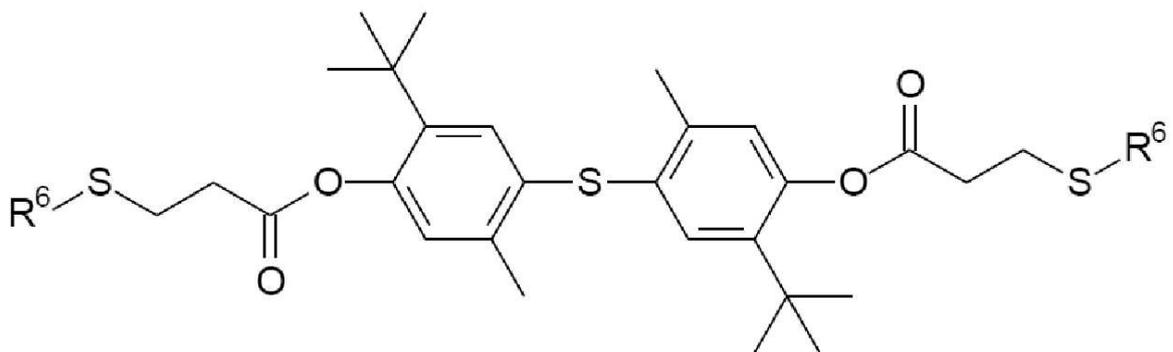
(II)



10

20

(III)



30

【0044】

式中、 R^6 は、4 ~ 20 個の炭素原子または 10 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキルラジカルである。

40

【0045】

1 つ以上の実施形態において、エステル官能化チオエーテルは、ジステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(-ラウリルチオプロピオネート)、チオビス-[2-tert-ブチル-5-メチル-4,1-フェニレン]ビス[3-(ドデシルチオ)プロピオネート]、及びこれらの2つ以上の組み合わせからなる群から選択され得る。

【0046】

エステル官能化チオエーテルは、シラン架橋性ポリマー組成物の全重量に基づいて、少なくとも 0.01 重量%、少なくとも 0.02 重量%、または少なくとも 0.04 重量%

50

の量で架橋性ポリマー組成物中に存在し得る。さらなる実施形態において、任意のエステル官能化チオエーテルは、シラン架橋性ポリマー組成物の全重量に基づいて、0.01~1.00重量%、0.02~0.75重量%、0.04~0.50重量%、0.05~0.4重量%、または0.1~0.3重量%の範囲の量で存在し得る。

【0047】

添加剤

シラン架橋性ポリマー組成物は、マスターバッチ用マトリックス樹脂としての非水分架橋性ポリマー（例えば、LDPE、1つ以上のC3以上の α -オレフィンまたは不飽和エステルを有するエチレンコポリマー（エチレンエチルアクリレートコポリマー、LLDPE、またはエラストマーなど））、希釈するため、または架橋性ポリマー組成物の特性を改良するための他の非水分架橋性ポリマー（例えば、HDPE、LLDPE、またはエラストマー）、追加の酸化防止剤（例えば、NAUGARD（商標）445などの二級アミン系酸化防止剤）、カーボンブラック、金属不活性剤、水分除去剤としての加水分解性遊離シラン（例えば、オクチルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン）、着色剤、腐食抑止剤、潤滑剤、ブロッキング防止剤、難燃剤、及び加工助剤などの他の構成成分を含むとしてもよい。これらの他の構成成分または添加剤は、当該技術分野において既知の様式及び量で使用される。例えば、添加剤は個々に、ポリマー組成物の総重量に基づいて、0.01~10重量%の量で存在し得る。

10

【0048】

好適な追加の酸化防止剤としては、(a)アミン系酸化防止剤、(b)フェノール系酸化防止剤、(c)チオ系酸化防止剤、及び(d)リン酸塩系酸化防止剤が挙げられる。フェノール系酸化防止剤の例としては、メチル置換フェノールが挙げられる。第1級または第2級カルボニルを有する置換基を有する他のフェノールは、好適な酸化防止剤である。第3級アルキル置換アリール基またはフェノール基を含有するものを含む、追加の酸化防止剤がシラン架橋性ポリマー組成物中に存在するとき、そのような酸化防止剤は、シラン架橋性ポリマー組成物中に存在する全ての酸化防止剤の総重量に基づいて、0超~75重量%未満、50重量%未満、25重量%未満、10重量%未満、5重量%未満、1重量%未満、または0.1重量%未満の量で存在し得る。

20

【0049】

好適な金属不活性剤としては、ヒドラジン系金属不活性剤が挙げられる。好適な金属不活性剤は、オキサリルビス（ベンジリジエンヒドラジド）（「OABH」）である。

30

【0050】

様々な実施形態において、非水分架橋性ポリマーが含まれる場合、それらは、シラン架橋性ポリマー組成物の全重量に基づいて、マスターバッチ用で使用されるとき1~20重量%の範囲の量で、または希釈するため、もしくは系の特性を改良するために使用されるとき5~60重量%もしくは5~50重量%の範囲の量で存在し得る。カーボンブラックは、用いられる場合、シラン架橋性ポリマー組成物の全重量に基づいて、0.10~35重量%の範囲の量で存在し得る。追加の酸化防止剤及び金属不活性剤は一般に、シラン架橋性ポリマー組成物の全重量に基づいて、0.01~0.50重量%、0.01~0.20重量%、または0.01~0.10重量%の範囲の個々の量で存在し得る。水分除去剤（例えば、オクチルトリエトキシシラン）は、シラン架橋性ポリマー組成物の全重量に基づいて、0.10~2重量%、0.10~1.5重量%、または0.10~1重量%の範囲の量で存在し得る。最後に、腐食抑止剤は、シラン架橋性ポリマー組成物の全重量に基づいて、0.00001~0.1重量%、0.00001~0.001重量%、または0.00001~0.0001重量%の範囲の量で存在し得る。

40

【0051】

混練及び製作

加水分解性シラン基を有するポリオレフィンと、酸性シラノール縮合触媒と、フェノール系酸化防止剤と、任意でエステル官能化チオエーテルと、存在する場合、充填剤及び添加剤との混練は、当業者にとって既知の標準的な手段によって実行され得る。混練装置の

50

例は、Banbury内部混合機またはBolting内部混合機などの内部バッチ混合機である。あるいは、Farrel連続混合機、Werner and Pfleiderer二軸スクリー混合機、またはBuss混練連続押出機などの連続単軸もしくは二軸スクリー混合機が使用されてもよい。利用される混合機の種類及び混合機の動作条件は、粘度などの組成物の特性及び押出表面の滑らかさに影響を与えるであろう。

【0052】

組成物の構成成分は、典型的には混合物を完全に均一にするのに十分であるが、材料をゲル化するには不十分である温度及び期間、混合される。触媒は、典型的にはポリオレフィンポリマーに添加されるが、それは、存在する場合、添加剤の前、それと共に、またはその後添加されてもよい。典型的には、構成成分は、熔融混合デバイス中で共に混合される。その後、混合物は最終物品へと造形される。混練及び物品製作の温度は、加水分解性シラン基を有するポリオレフィンの融点よりも高くあるが、約250 未満であるべきである。

10

【0053】

いくつかの実施形態において、触媒及び添加剤のうちのいずれかまたは両方は、混合前マスターバッチとして添加される。そのようなマスターバッチは一般に、不活性プラスチック樹脂マトリックス（例えば、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、及び/またはエチレンエチルアクリレートコポリマー）中に触媒及び/または添加剤を分散させることによって形成される。マスターバッチは、熔融混練法によって共有結合的に形成される。

20

【0054】

一実施形態において、構成成分のうちの1つ以上が混練前に乾燥されても、構成成分の混合物が混練後に乾燥されてもよく、これにより、構成成分（例えば、充填剤）中またはそれに関連して存在する水分によって引き起こされ得る潜在的な焼けが低減または除去される。一実施形態において、架橋性ポリマー組成物は、有効期間の延長のために酸性シラン縮合触媒の不在下で調製されてもよく、触媒は、熔融造形物品の調製における最終ステップとして添加されてもよい。

【0055】

架橋ポリマー組成物

架橋反応は、典型的には熔融ブレンド及び造形、成形、または押出ステップの後に行われる。水分誘導架橋は、水が外部環境（例えば、蒸気加硫チューブ、湿性雰囲気、または水浴もしくは「サウナ」から）からバルクポリマーへと浸透して、加硫チューブまたは周囲環境において（任意で高温で）発生し得る。水分誘導架橋のためのインサイチュ水生成のための他のアプローチとしては、米国特許第8,541,491号、米国特許第8,460,770号、米国特許第8,324,311号、欧州特許第EP2 195 380 B1号、及び欧州特許第EP2 170 986 B1号に開示されるものが挙げられる（が、これらに限定されない）。故に、水分誘導架橋は、過氧化物架橋ポリオレフィンを有する被覆導体を作製する上で従来使用される乾燥加硫チューブ内ですら、発生することができる。製作された物品（被覆導体など）は、周囲または室内条件の温度（23 など）及び湿度（50～70パーセントの相対湿度など）で架橋し続けることができる。

30

40

【0056】

理論によって拘束されることを望むものではないが、上記のフェノール系酸化防止剤及び任意のエステル官能化チオエーテルが、酸含有系においてシラン架橋ポリマー組成物を形成する上で共に用いられるとき、予想外の相乗効果が発生すると考えられる。例えば、フェノール系酸化防止剤及びエステル官能化チオエーテルの両方を含有する、結果として得られる架橋ポリマー組成物が、フェノール系酸化防止剤またはエステル官能化チオエーテルのいずれかを単独で含有する架橋組成物と比較して、著しく改善された熱老化特性を有することが驚くべきことに見出される。これは、改善された酸化誘導時間（「OIT」）によって証明される。

【0057】

50

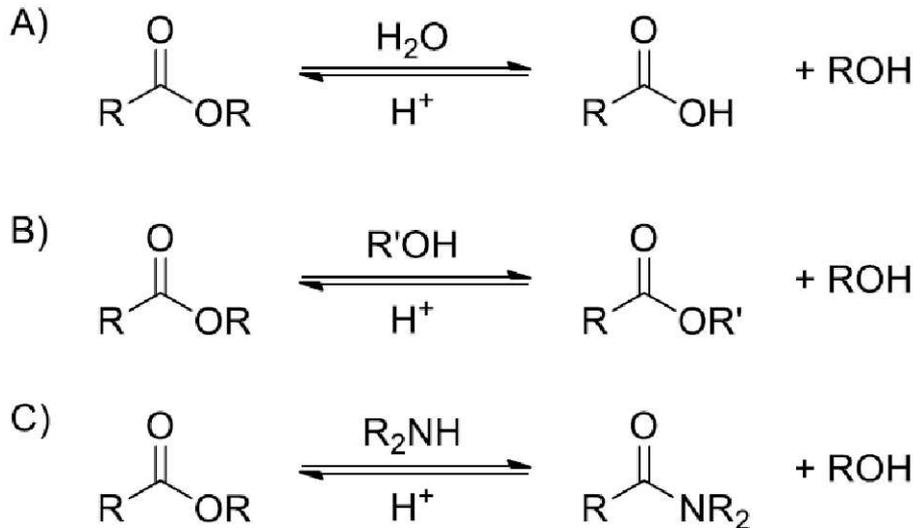
様々な実施形態において、フェノール系酸化防止剤及びエステル官能化チオエーテルが、架橋ポリマー組成物の全重量に基づいて、0.35重量%の合計量で存在するとき、架橋ポリマー組成物は、少なくとも48分間、少なくとも50分間、または少なくとも55分間のOITを有し得る。さらに、そのような一実施形態において、架橋ポリマー組成物は、48～60分間の範囲内または55～60分間の範囲内のOITを有し得る。さらに、そのような一実施形態において、架橋ポリマー組成物は、比較架橋ポリマー組成物が0.35重量%のフェノール系酸化防止剤またはエステル官能化チオエーテルのうちのいずれかを単独で含有することを除いて、同一の比較架橋ポリマー組成物よりも少なくとも10%、少なくとも15%、または少なくとも20%大きいOITを有し得る。

【0058】

エステルの酸触媒求核性アシル置換が周知であるため、(例えば、上述のように酸性縮合触媒の形態で)酸を含有する水分硬化系におけるこれらの添加剤の相乗作用は驚くべきものである。

【0059】

【化5】



【0060】

上記等式A)に示すように、エステルは、酸の存在下で水と反応して、カルボン酸及びアルコールをもたらす(エステル分解反応)。エステルはまた、メタノールなどのアルコールとの反応(等式B)時、酸触媒エステル交換を容易に受け、これは、シラン架橋反応の反応副生成物である。さらに、追加の酸化防止剤として、アミン系酸化防止剤がシラン架橋性ポリマー組成物中に含まれてもよい。エステルは、酸の存在下でアミンと反応して、アミドを形成する(等式C)。これらの系における任意のアミン系酸化防止剤の好影響は、予想外である。ポリマー安定化の文献において、安定化プロセスに参与する重要な中間体の間の様々な酸系反応のために、アミン系酸化防止剤が硫黄系酸化防止剤に対して拮抗することが広く報告されている。エステル官能化チオエーテルに容易に影響を与える、これらの簡便な酸触媒反応にも関わらず、これらが酸触媒水分硬化配合物においてフェノール系酸化防止剤と組み合わせて使用されるとき、熱老化特性に対する相乗効果が生まれる。実際に、欧州特許第EP1254923B1号は、水分硬化配合物におけるエステル含有酸化防止剤の使用に反対する教示を行っている。同特許はまた、アミンの使用に反対する教示を行っている。

【0061】

被覆導体

架橋性または架橋ポリマー組成物を含む絶縁層を含有するケーブルは、例えば、単軸または二軸スクリュウ型などの様々な種類の押出機によって調製され得る。従来の押出機についての記述は、米国特許第4,857,600号に見出すことができる。共押出及びそのための押出機の一例は、米国特許第5,575,965号に見出すことができる。典

10

20

30

40

50

型的な押出機は、その上流端にホッパーを、及びその下流端にダイを有する。ホッパーは、スクリーを含有するパレル内に入る。スクリーの端とダイとの間の下流端には、スクリーンバック及びブレーカープレートが存在する。押出機のスクリー部分は、供給区分、圧縮区分、及び計量区分の3つの区分と、後加熱帯域及び前加熱帯域の2つの帯域とに分けられると考えられ、区分及び帯域は、上流から下流へと向かう。代替的には、上流から下流へと向かう軸に沿って複数（2つ超）の加熱帯域が存在してもよい。それが1つ超のパレルを有する場合、パレルは連続して接続される。各パレルの長さ対直径の比は、約15：1～約30：1の範囲内である。

【0062】

ポリマー絶縁体が押出後に架橋されるワイヤ被覆において、ケーブルは、水浴、サウナ、または水分架橋をもたらす周囲環境条件すらなどの水分硬化環境内に置かれ得る。水浴中のそのような条件は、約20～最大約90までの範囲の温度を含み得る。サウナ条件は、最大100またはそれ以上すらの温度を用い得る。代替的な実施形態において、ケーブルは、押出ダイの下流の加熱された加硫帯域内を通過し得る。加熱された硬化帯域は、150～500の範囲内または170～350の範囲内の温度で維持され得る。加熱された帯域は、加圧蒸気または誘導加熱された加圧窒素ガスによって加熱され得る。

【0063】

定義

本明細書で使用される場合、「及び/または」という用語は、2つ以上の項目の一覧において使用されるとき、列挙される項目のうちいずれか1つも、それ自体で用いられてもよいが、または列挙される項目のうち2つ以上の任意の組み合わせが用いられてもよいことを意味する。例えば、ある組成物が構成成分A、B、及び/またはCを含有すると記載される場合、この組成物は、Aを単独で、Bを単独で、Cを単独で、A及びBを組み合わせで、A及びCを組み合わせで、B及びCを組み合わせで、またはA、B、及びCを組み合わせで含有してもよい。

【0064】

「ワイヤ」とは、単一の鎖の伝導性金属、例えば、銅もしくはアルミニウム、または単一の鎖の光ファイバーを意味する。

【0065】

「ケーブル」及び「電源ケーブル」とは、シース（例えば、絶縁被覆もしくは保護外皮）内の少なくとも1つのワイヤまたは光ファイバーを意味する。典型的には、ケーブルは、典型的には共通する絶縁被覆及び/もしくは保護外皮内で、共に結合された2つ以上のワイヤまたは光ファイバーである。シースの内側の個々のワイヤまたはファイバーは、裸であっても、被覆または絶縁されてもよい。結合ケーブルは、電気ワイヤ及び光ファイバーの両方を含有してもよい。ケーブルは、低圧、中圧、及び/または高圧用途のために設計され得る。典型的なケーブル設計は、米国特許第5,246,783号、同第6,496,629号、及び同第6,714,707号に説明される。

【0066】

「導体」とは、熱、光、及び/または電気を伝導するための1つ以上のワイヤ（複数可）またはファイバー（複数可）を意味する。導体は、単一ワイヤ/ファイバーまたは複数ワイヤ/ファイバーであっても、鎖の形態または管状形態であってもよい。好適な導体の非限定的な例としては、銀、金、銅、炭素、及びアルミニウムなどの金属が挙げられる。導体はまた、ガラスまたはプラスチックのいずれかから作製された光ファイバーであってもよい。

【0067】

「架橋性」及び類似する用語は、ポリマーが、実質的な架橋を誘導した処理（例えば、水への曝露）に供されるか、もしくは曝露されると実質的な架橋を引き起こすか、あるいはそれを促進する添加剤（複数可）または官能性を含むものの、ポリマーが硬化または架橋されず、そのような処理に供されていないか、もしくは曝露されていないことを意味する。

10

20

30

40

50

【0068】

「ポリマー」とは、同一または異なる種類のモノマーを反応させる（すなわち、重合することによって調製される巨大分子化合物を意味する。「ポリマー」は、ホモポリマー及びインターポリマーを含む。

【0069】

「インターポリマー」とは、少なくとも2つの異なるモノマーの重合によって調製されるポリマーを意味する。この一般的な用語は、通常2つの異なるモノマーから調製されるポリマー、及び2つ超の異なるモノマーから調製されるポリマー（例えば、ターポリマー（3つの異なるモノマー）、テトラポリマー（4つの異なるモノマー）など）を指すのに用いられるコポリマーを含む。

10

【0070】

「ホモポリマー」とは、単一のモノマーの種類に由来する反復単位を含むポリマーを意味するが、ホモポリマーの調製において使用される残存量の他の構成成分（連鎖移動剤など）を除外しない。

【0071】

試験方法

密度

密度を、ASTM D792に従って判定する。

【0072】

メルトインデックス

メルトインデックス、つまりI2を、ASTM D1238、190 / 2.16 kgの条件に従って測定し、10分あたりに溶出したグラムで報告する。

20

【0073】

酸化誘導時間

ASTM方法D3895に従って、示差走査熱量計（「DSC」）上、200で酸化誘導時間（「OIT」）を測定する。以下に従う実行プログラムと共に、TA InstrumentsのDSC Q1000を用いる：窒素ガス下、60で5分間平衡化してから、10 / 分の速度で200まで勾配、200の温度で5分間維持、酸素ガスに交換、200の温度で100分間維持、試料が酸化したら、試験チャンバを周囲条件に戻す。

30

【0074】

導体なしでの熱老化

架橋試料から導体を除去し、International Electrotechnical Commission（「IEC」）基準60502に従って、試料を135の炉内に168時間置く。老化期間の終了時に、試料を炉から取り出し、周囲条件下で最低16時間冷却させる。その後、老化した試料の引張強度及び伸びを、老化していない試料の引張強度及び伸びと比較する。IEC-60502に従って、試料は、老化した試料の引張強度及び伸びと、老化していない試料の引張強度及び伸びとの差が、25%未満である場合に、試験を通過する。老化前の試料の硬化の程度が、この試験において非常に重要な役割を果たすことに留意されたい。試料が完全に硬化される場合、それは硬化及び老化を同時に受け、これにより老化後の伸びの値は、老化されていない試料とは著しく異なるものとなる。この架橋効果のため、OIT試験は一般に、試料の熱老化性能のより良好な指標である。この理由から、この試験の結果は、以下の実施例において合格または不合格として表す。

40

【0075】

高温クリープ

IEC-60502の方法に従って、高温クリープを測定する。30ミルのウォールワイヤから導体を除去し、4インチの絶縁体の試料を切り取る。1インチの試験領域の中央に印を付け、試料を、20N/cm²の負荷の下で、200の炉内に15分間置く。15分後の試験領域の長さの変化パーセントを、その試料の高温クリープとして報告する。

50

【0076】

引張強度及び伸び

I n s t r o n マシンで完全に架橋したワイヤ試料の機械的特性を測定する。5インチの試料から導体を除去する。I E C - 6 0 5 0 2 に従って試料を10インチ/分で試験する。

【0077】

材料

以下の実施例において、以下の材料を用いる。

【0078】

エチレンとビニルトリメトキシシラン(「VTMS」)との反応器コポリマーである、1.5重量%のVTMS含量、1.5g/10分のメルトインデックス、及び0.92g/mLの密度を有するDow SI-LINK(商標)AC DFDA-5451を用いる。SiVance LLC(現Millikenの一部)からPROSIL(商標)9202として入手可能であるオクチルトリエトキシシラン(OTES)を、Henschelブレンダー中、0.5重量%の含有量で、エチレン/VTMSコポリマー中に浸漬する。

10

【0079】

エチレンエチルアクリレート(「EEA」)は、15重量%のエチルアクリレート含有量、0.926g/cm³の密度、及び1.3g/10分のメルトインデックスを有する。EEAは、The Dow Chemical CompanyからAMPLIFY(商標)EA100 Functional Polymerの商品名で市販されている。

20

【0080】

直鎖低密度ポリエチレン(「LLDPE」)は、0.92g/cm³の密度及び0.65g/10分のメルトインデックスを有する。

【0081】

スルホン酸は、専売のナフタレン系スルホン酸である。このスルホン酸は、King Industries, Norwalk, CT, USAからNACURE(商標)CD-2180の商品名で市販されている。

【0082】

オキサリルビス(ベンジリジエンヒドラジド)(「OABH」)は、FutureFuel Chemical Companyから市販されている。

30

【0083】

NAUGARD(商標)445は、Addivant, Middlebury, CT, USAから入手可能である、組成物4,4'-ジ(ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(CAS 10081-67-1)を有するアミン系酸化防止剤である。

【0084】

LOWINOX(商標)22IB46は、Addivant, Middlebury, CT, USAから入手可能である、組成物2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチル-フェノール)を有するフェノール系酸化防止剤である。

【0085】

IRGANOX(商標)E 201は、BASF, Ludwigshafen, Germanyから入手可能である、組成物3,4-ジヒドロ-2,5,7,8-テトラメチル-2-(4,8,12-トリメチルトリデシル)-2H-1-ベンゾピラン-6-オール(別名、-トコフェロール)を有するフェノール系酸化防止剤である。

40

【0086】

ジステアリルチオジプロピオネート(「DSTDP」)は、Reagents U.S.A. Inc.からARENEX(商標)DSとして市販されている。

【実施例】

【0087】

以下の表1に提供する式に従って、4つの試料(S1~S4)及び4つの比較試料(C 50

S 1 ~ C S 4) を調製する (試料 S 1 、 S 2 は参考例である) 。各試料及び比較試料において、95重量%のOTES浸漬VTMS含有コポリマーを、残りの添加剤を含有する5重量%のマスターバッチと共にワイヤライン押出機内で混合して、14AWG導体を有する30ミルのウォールワイヤを形成する。EEA樹脂及びLLDPE樹脂を、酸化防止剤(複数可)、スルホン酸、及び他の添加剤と共に、135のBrabender(登録商標)ボウル混合機内、40rpmで3分間溶融混合することによって、添加剤マスターバッチを調製する。ペレットをドライブレンドし、180のダイ温度を有する0.75インチの25L/D単軸スクリュウワイヤライン押出機上に押出することによって、VTMS含有コポリマーと添加剤マスターバッチとの混合を達成する。その後、ワイヤを90の水浴中に3時間置いて、完全な架橋を確実にする。

10

【0088】

【表1】

表1-C S 1 ~ C S 4 及び S 1 ~ S 4 の組成物

| 構成成分(重量%) | C S 1 | C S 2 | C S 3 | C S 4 | S 1 | S 2 | S 3 | S 4 |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|-------|-------|-------|-------|
| エチレン/VTMSコ ポリマー | 94.53 | 94.53 | 94.53 | 94.53 | 94.53 | 94.53 | 94.53 | 94.53 |
| オクチルトリエトキシ シラン | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 |
| EEA | 2.38 | 2.27 | 2.27 | 2.21 | 2.27 | 2.21 | 2.27 | 2.21 |
| LLDPE | 2.38 | 2.27 | 2.27 | 2.21 | 2.27 | 2.21 | 2.27 | 2.21 |
| NACURE(商標) CD-2180 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 |
| OABH | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| NAUGARD(商標) 445 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| LOWINOX(商標) 22IB46 | — | 0.22 | — | — | — | — | — | — |
| IRGANOX(商標) E 201 | — | — | — | — | 0.22 | 0.35 | 0.11 | 0.175 |
| DSTDP | — | — | 0.22 | 0.35 | — | — | 0.11 | 0.175 |
| 合計: | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

20

30

【0089】

次に、上記に提供した試験方法に従って、C S 1 ~ C S 4 及び S 1 ~ S 4 を、それらの特性について分析する。結果を、以下の表2に提供する。

【0090】

40

【表 2】

表 2—CS 1～CS 4 及び S 1～S 4 の特性

| 特性 | CS 1 | CS 2 | CS 3 | CS 4 | S 1 | S 2 | S 3 | S 4 |
|--------------------------|---------|---------|---------|---------|------|------|------|------|
| 高温クリープ (%) | 25.6 | 24.0 | 22.7 | 20.9 | 23.8 | 20.9 | 22.3 | 22.1 |
| ワイヤに対する O I T (分) | 8.2 | 19.0 | 19.8 | 31.5 | 42.8 | 46.5 | 39.3 | 57 |
| 引張強度 (p s i) | 1811 | 2360 | 2758 | 2516 | 2276 | 2291 | 2676 | 2388 |
| 極限伸び (%) | 219 | 258 | 330 | 278 | 238 | 267 | 292 | 254 |
| T&E R e t e n t i o n | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |

10

【 0 0 9 1 】

表 2 に示されるように、全ての試料は、十分に硬化され、30%未満の高温クリープを示す。全ての試料はまた、引張及び伸びの熱老化要件も満たす。しかしながら、同じ含有量の I R G A N O X (商標) E 201 で、試料は、O I T によって示される、L O W I N O X (商標) 22 I B 46 よりも優れた熱老化性能を提供する。I R G A N O X (商標) E 201 及び L O W I N O X (商標) 22 I B 46 は、同じフェノール系であるが、I R G A N O X (商標) E 201 は、この用途における酸化防止剤として L O W I N O X T M 22 I B 46 よりも驚くほど良好に作用する。また驚くべきことに、エステル系酸化防止剤 (D S T D P) の添加は、水分硬化低電圧ワイヤの熱老化性能をさらに改善する。これは、酸性縮合触媒とエステル含有酸化防止剤との間の予想される負の相互作用を考えると、特に驚くべきことである。0.11 重量%の含有量の I R G A N O X (商標) E 201 及び 0.11 重量%の含有量の D S T D P で、S 3 は、0.22 重量%の個々の酸化防止剤を含む配合物からの O I T データから予測されるよりもはるかに高い O I T を有する。相乗効果は、0.35 重量%の総酸化防止剤含有レベルを有する S 4 においてより顕著に見られる。S 4 は、57 分間の O I T を示し、これは、S 2 (0.35 重量%の I R G A N O X (商標) E 201 のみ) または C S 4 (0.35 重量%の D S T D P のみ) のいずれよりも明らかに高い。

20

30

なお、本発明には、以下の態様が含まれることを付記する。

〔 1 〕

シラン架橋性ポリマー組成物であって、

加水分解性シラン基を有するポリオレフィンと、

酸性シラノール縮合触媒と、

環状エーテルと融合したフェノール系部分を有するフェノール系酸化防止剤と、を含み

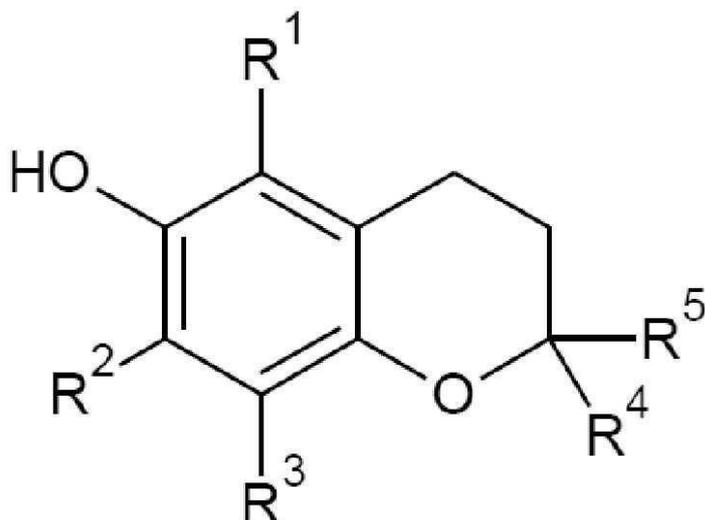
前記環状エーテルの酸素原子が、前記フェノール系部分のヒドロキシル基に対してパラ位に位置する、シラン架橋性ポリマー組成物。

40

〔 2 〕

前記フェノール系酸化防止剤が、以下の構造を有し、

【化1】



10

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び R^5 が個々に、任意で1個以上のヘテロ原子を含有する、水素またはヒドロカルビル部分である、〔1〕に記載のシラン架橋性ポリマー組成物。

〔3〕

R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の各々が個々に、1～8個の炭素原子を有する水素または脂肪族部分であり、 R^5 が、10～20個の炭素原子を有する脂肪族部分である、〔2〕に記載のシラン架橋性ポリマー組成物。

20

〔4〕

R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の各々が個々に、水素または $C_1 \sim C_4$ 直鎖アルキル基であり、 R^5 が、1つ以上の分岐を有する $C_{1.4} \sim C_{1.8}$ 飽和または不飽和脂肪族鎖である、〔2〕に記載のシラン架橋性ポリマー組成物。

〔5〕

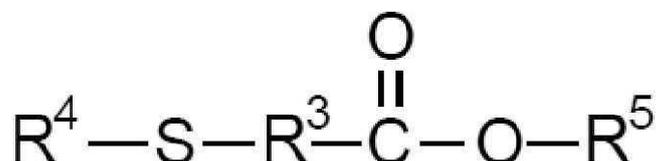
エステル官能化チオエーテルをさらに含む、〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載のシラン架橋性ポリマー組成物。

〔6〕

前記エステル官能化チオエーテルが、以下の構造を有し、

30

【化2】



式中、 R^3 が、1～10個の炭素原子を有するアルキレンラジカルであり、 R^4 及び R^5 が個々に、任意で1個以上のヘテロ原子を含有する、任意の脂肪族または芳香族ラジカルである、〔5〕に記載のシラン架橋性ポリマー組成物。

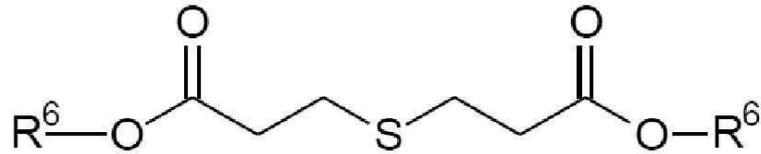
40

〔7〕

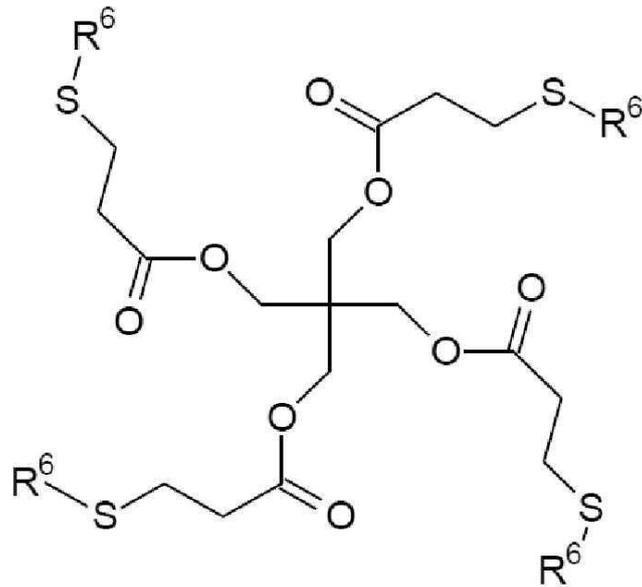
前記エステル官能化チオエーテルが、以下の構造(I)～(III)から選択される構造を有し、

【化3】

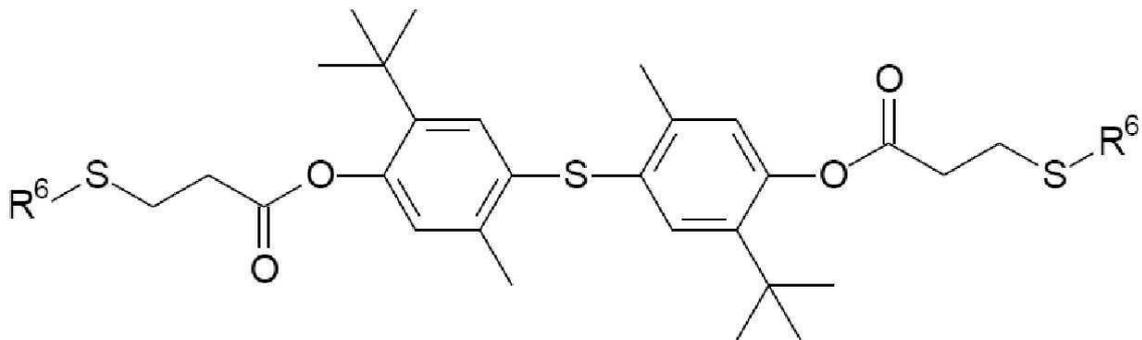
(I)



(II)



(III)



式中、 R^6 が、4 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキルラジカルである、〔5〕に記載のシラン架橋性ポリマー組成物。

〔8〕

前記エステル官能化チオエーテルが、ジステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(-ラウリルチオプロピオネート)、チオビス-[2-tert-ブチル-5-メチル-4,1-フェニレン]ビス[3-(ドデシルチオ)プロピオネート]、及びこれらの2つ以上の組み合わせからなる群から選択される、〔5〕に記載のシラン架橋性ポリマー組成物。

〔9〕

加水分解性シラン基を有する前記ポリオレフィンが、(i)エチレンと加水分解性シランとのインターポリマー、(ii)エチレンと、1つ以上の C_3 以上の -オレフィン及び/または不飽和エステルと、加水分解性シランとのインターポリマー、(iii)加水分解性シランがその骨格にグラフトされたエチレンのホモポリマー、ならびに(iv)エ

10

20

30

40

50

チレンと1つ以上のC₃以上の - オレフィン及び/または不飽和エステルとのインターポリマーであって、加水分解性シランがその骨格にグラフトされた、インターポリマー、からなる群から選択される、〔1〕～〔8〕のいずれか一項に記載のシラン架橋性ポリマー組成物。

〔10〕

被覆導体であって、

(a) 導体と、

(b) 〔1〕～〔9〕のいずれか一項に記載のシラン架橋性ポリマー組成物から調製された架橋性ポリマー組成物と

を備え、

前記架橋性ポリマー組成物が、前記導体の少なくとも一部を囲む、被覆導体。

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
H 0 1 B 3/44 (2006.01) H 0 1 B 3/44 P
 H 0 1 B 3/44 F
- (74)代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁
- (72)発明者 ダチャオ・リー
 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 1 9 4 2 6 カレッジビル アルコラ・ロード 4 0 0
- (72)発明者 ジェシカ・ディー・ドラズバ
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 3 2 ロス・ガトス マリコパ・ドライブ 1 8 5
- (72)発明者 マニッシュ・タルレジャ
 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 1 9 4 2 6 カレッジビル アルコラ・ロード 4 0 0
- (72)発明者 ジェフリー・エム・コーゲン
 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 1 9 4 2 6 カレッジビル アルコラ・ロード 4 0 0
- (72)発明者 ティモシー・ジェイ・パーソン
 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 1 9 4 2 6 カレッジビル アルコラ・ロード 4 0 0
- (72)発明者 ポール・ジェイ・カロニア
 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 1 9 4 2 6 カレッジビル アルコラ・ロード 4 0 0

審査官 北田 祐介

- (56)参考文献 特開平09-025367(JP,A)
 国際公開第2010/149607(WO,A1)
 特表2008-521966(JP,A)
 特開2002-037933(JP,A)
 特表2008-533280(JP,A)
 米国特許出願公開第2008/0176981(US,A1)
 米国特許出願公開第2008/0227898(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 K
 C 0 8 L
 H 0 1 B