

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7182607号

(P7182607)

(45)発行日 令和4年12月2日(2022.12.2)

(24)登録日 令和4年11月24日(2022.11.24)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 23/08 (2006.01)

C 0 8 L 23/08

C 0 8 L 51/06 (2006.01)

C 0 8 L 51/06

C 0 8 L 71/12 (2006.01)

C 0 8 L 71/12

C 0 8 L 53/02 (2006.01)

C 0 8 L 53/02

C 0 8 K 5/09 (2006.01)

C 0 8 K 5/09

請求項の数 10 (全33頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-505149(P2020-505149)

(86)(22)出願日 平成30年7月31日(2018.7.31)

(65)公表番号 特表2020-530507(P2020-530507
A)

(43)公表日 令和2年10月22日(2020.10.22)

(86)国際出願番号 PCT/US2018/044535

(87)国際公開番号 WO2019/032335

(87)国際公開日 平成31年2月14日(2019.2.14)

審査請求日 令和3年7月16日(2021.7.16)

(31)優先権主張番号 62/543,558

(32)優先日 平成29年8月10日(2017.8.10)

(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 4 8 6 7 4
，ミッドランド，エイチ エイチ ダウ
ウェイ 2 2 1 1

(74)代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74)代理人 100123582

弁理士 三橋 真二

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(74)代理人 100173107

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 臭化ポリマー難燃剤を含む組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水分架橋性組成物であって、前記組成物の重量に基づく重量パーセント（重量％）で、

(A) 10～79重量％のアルコキシシラン官能化エチレン系ポリマーと、

(B) 重量平均分子量（Mw）が1000グラム／モル（g／mol）以上の、16～70重量％のポリマー臭化難燃剤と、

(C) 0.01～20重量％のシラノール縮合触媒と、を含む、水分架橋性組成物。

【請求項2】

前記アルコキシシラン官能化エチレン系ポリマーが、エチレンーシランコポリマーまたはシラングラフトエチレン系ポリマーのうちの少なくとも1つである、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

水分架橋性組成物であって、前記組成物の重量に基づく重量パーセント（重量％）で、

(A) 4.0～83.67重量％のエチレン系ポリマーと、

(B) 0.3～5重量％のグラフト可能なシラン含有化合物と、

(C) 0.02～1.0重量％の過酸化剤開始剤と、

(D) 重量平均分子量（Mw）が1000グラム／モル（g／mol）以上の、16～70重量％のポリマー臭化難燃剤と、

(E) 0.01～20重量％のシラノール縮合触媒と、を含む、水分架橋性組成物。

【請求項4】

前記ポリマー臭化難燃剤が、 $1,000 \sim 1,000,000 \text{ g/mol}$ 超の M_w を有する、請求項 1～3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

前記ポリマー臭化難燃剤が、臭化ポリフェニルエーテルまたは臭化スチレン／ブタジエンブロックコポリマーである、請求項 1～4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

前記シラノール縮合触媒が、カルボン酸スズである、請求項 1～5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

水分架橋渣組成物であって、前記組成物の重量に基づく重量パーセント（重量％）で、
（A） $10 \sim 79$ 重量％のアルコキシシラン官能化エチレン系ポリマーと、
（B）重量平均分子量（ M_w ）が 1000 g/mol 以上の、 $16 \sim 70$ 重量％のポリマー臭化難燃剤と、
（C） $0.01 \sim 20$ 重量％のシラノール縮合触媒と、を含む、水分架橋渣組成物。

【請求項 8】

90°C の水浴で 4 時間（h）の劣化後、 175% 以下の高温クリープを有する、請求項 7 に記載の水分架橋渣組成物。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれかに記載の組成物から作製されたポリマーシースを含む、ケーブル。

【請求項 10】

以下の特性：

（A）水平燃焼性能： 100 mm 未満の合計チャー、
（B）水平燃焼性能： 80 s 未満の消火までの時間、および
（C）耐湿潤絶縁性： 100 Mohm 超、のうちの少なくとも 1 つを有する、請求項 9 に記載のケーブル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、臭化ポリマー難燃剤を含むポリオレフィン組成物に関する。本発明はまた、そのような組成物、特に水分架橋性である組成物から作製されたワイヤおよびケーブル構造物に関する。

【背景技術】

【0002】

ハロゲン化難燃剤は周知であり、広く入手可能である。これらの製品は、様々なポリマー組成物に使用され、ワイヤおよびケーブルなどの様々な用途のために異なるレベルの難燃性を提供する。これらの製品は、高充填量で組み込まれた場合、良好な難燃性を提供することができるが、これらの高充填量では、望ましい特性、例えば機械的特性（耐圧潰性など）、電気的特性（耐湿潤絶縁性など）、および押し出し特性（観察されるダイ圧力など）のバランスを達成することが困難になる。他の望ましい特性を犠牲にすることなく、または少なくとも犠牲を減らし、良好な難燃性を提供することができるハロゲン化難燃剤が、引き続き関心の対象である。

【0003】

（適切なシラノール縮合触媒と組み合わせた）アルコキシシラン官能化エチレン系ポリマーは、（押出プロセスによる）低電圧ケーブル構造物の絶縁体／外被層を作製するために広く用いられている。アルコキシシラン官能化エチレン系ポリマーは、（S E E L I N K（商標）A C D F D B-5451NT、または S E E L I N K（商標）D F D A-5451NTなどの「反応器エチレンシランコポリマー」を作製するための）反応器内でのエチレンと好適なアルコキシシランとの共重合によって、またはアルコキシシランをエチレン系ポリマーに反応器後グラフトすることによって、のいずれかによって作製するこ

10

20

30

40

50

とができる。後者のアプローチによって作製されたこれらのアルコキシシラン官能化エチレン系ポリマーは、「シラングラフトエチレン系ポリマー」と称され、以下の２種類のうちのいずれか１つに分類することができる。

１．SIOPLAS（商標）プロセス（ケーブル押出プロセスで使用する前に別のステップで作製）、または

２．MONOSIL（商標）プロセス（ケーブル製造プロセス中にその場で作製－過酸化剤、シラン、および触媒を含有するエチレン系ポリマー組成物の一段階溶融ブレンド、反応、および押出による）。

【０００４】

押出後、ポリマー層の架橋をもたらすために、ケーブルは高温状態で調整される（１５０℃または２００℃で測定した適度に低い高温クリープ値を得るため）。ケーブル全体の構造は、十分に高い耐酷使性特性（特に、耐圧潰性および斜め衝撃（glancing impact）後の絶縁耐力の保持）を実証する必要がある。組成物が高充填量の難燃剤などの充填剤を含有すると、これらの性能要件を満たすことが特に難しい場合がある。

【発明の概要】

【０００５】

一実施形態では、本発明は、水分架橋性組成物であって、組成物の重量に基づく重量パーセント（重量％）で、

（Ａ）１０～７９重量％のアルコキシシラン官能化エチレン系ポリマーと、

（Ｂ）重量平均分子量（Mw）が、（ $\geq$ ）１０００グラム／モル（g/mol）以上、好ましくは $\geq 10,000$ g/mol、より好ましくは $\geq 25,000$ g/mol、さらにより好ましくは $\geq 50,000$ g/mol、なおより好ましくは $\geq 75,000$ g/mol、最も好ましくは $\geq 100,000$ g/molの、１６～７０重量％のポリマー臭化難燃剤と、

（Ｃ）０．０１～２０重量％のシラノール縮合触媒と、を含む、水分架橋性組成物である。

【０００６】

一実施形態では、アルコキシシラン官能化エチレン系ポリマーは、エチレン－シラン反応器コポリマーまたはシラングラフト（Si-gr）エチレン系ポリマーである。一実施形態では、臭化難燃剤は、臭化ポリフェニルエーテルおよび臭化スチレン／ブタジエンブロックコポリマー（Br-SBC）を含む（がこれらに限定されない）臭化芳香族難燃剤である。臭化ポリフェニルエーテルの例は、Emerald Innovation（商標）１０００である。Br-SBCの例としては、重量平均分子量が（ $>$ ）１００，０００ g/mol超のEmerald Innovation（商標）３０００（CAS No. 1195978-93-8）である。一実施形態では、シラノール縮合触媒は、カルボン酸スズである。

【０００７】

一実施形態では、本発明は、水分架橋性組成物であって、組成物の重量に基づく重量パーセント（重量％）で、

（Ａ）４．０～８３．６７重量％のエチレン系ポリマーと、

（Ｂ）０．３～５重量％のグラフト可能なシラン含有化合物、例えば、アルコキシシランと、

（Ｃ）０．０２～１．０重量％の過酸化剤開始剤と、

（Ｄ）重量平均分子量（Mw）が、（ $\geq$ ）１０００グラム／モル（g/mol）以上、好ましくは $\geq 10,000$ g/mol、より好ましくは $\geq 25,000$ g/mol、さらにより好ましくは $\geq 50,000$ g/mol、なおより好ましくは $\geq 75,000$ g/mol、最も好ましくは $\geq 100,000$ g/molの、１６～７０重量％のポリマー臭化難燃剤と、

（Ｅ）０．０１～２０重量％のシラノール縮合触媒と、を含む、水分架橋性組成物である。

【0008】

一実施形態では、組成物は、水分架橋渣組成物であって、組成物の重量に基づく重量パーセント（重量％）で、

（A）10～79重量％のアルコキシシラン官能化エチレン系ポリマーと、

（B）重量平均分子量（Mw）が、（ $\geq$ ）1000グラム／モル（g／mol）以上、好ましくは $\geq 10,000$ g／mol、より好ましくは $\geq 25,000$ g／mol、さらにより好ましくは $\geq 50,000$ g／mol、なおより好ましくは $\geq 75,000$ g／mol、最も好ましくは $\geq 100,000$ g／molの、16～70重量％のポリマー臭化難燃剤と、

（C）0.01～20重量％のシラノール縮合触媒と、を含む、水分架橋渣組成物である。

10

【0009】

一実施形態では、本発明は、アルコキシシラン官能化エチレン系ポリマーと、重量平均分子量（Mw）が、 ≥ 1000 、好ましくは $\geq 10,000$ 、より好ましくは $\geq 25,000$ 、さらにより好ましくは $\geq 50,000$ 、なおより好ましくは $\geq 75,000$ 、最も好ましくは $\geq 100,000$ g／molのポリマー臭化難燃剤と、を含む、組成物である。これらの組成物は、水分誘導架橋後、臭化難燃剤の重量平均分子量を除きすべての面で同様の、すなわち比較臭化難燃剤のMwが（ $<$ ）1000 g／mol未満であることを除きすべての面で同様の組成物と比較すると、驚くべき改善された性能バランスを呈する。本発明の組成物で作製されたワイヤおよびケーブル構造物は、以下の特性：耐圧潰性、

20

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1a】および

【図1b】表3に報告されているように、表2の組成物の燃焼性能の線グラフである。

【図2a】SAYTEX（商標）8010の充填量が増加すると湿潤IR性能の低減を生じること示す線グラフである。

【図2b】EMERALD INNOVATION（商標）1000の充填量が増加すると、湿潤IR性能の改善を生じること示す線グラフである。

30

【図2c】同じ充填量でのSAYTEX（商標）8010と比較して、EMERALD INNOVATION（商標）1000のより良好な湿潤IR性能を示す線グラフである。

【図3】表10および12の組成物の燃焼性能を報告する線グラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

定義

元素周期表へのいかなる参照も、CRC Press, Inc., 1990-1991によって出版されたものへの参照である。この周期表における元素の族への参照は、族の番号付けの新しい表記法による。

【0012】

40

米国特許実務を目的として、任意の参照される特許、特許出願、または刊行物の内容は、特に定義の開示（本開示に具体的に提供される任意の定義に矛盾しない範囲で）、およびこの技術分野における一般的知識に関して、参照によりこれらの全体が本明細書に組み込まれる（または、その同等の米国版が参照によりそのように組み込まれる）。

【0013】

本明細書に開示されている数値範囲は、下限値および上限値を含む、下限値から上限値の全ての値を含む。明確な数値（例えば、1もしくは2、または3～5、または6、または7）を含む範囲については、いずれかの2つの明確な数値間の任意の部分範囲が含まれる（例えば、1～2、2～6、5～7、3～7、5～6など）。

【0014】

50

反対の記載、文脈から暗黙のうちに、またはこの技術分野において慣習的にそうでないと述べられていない限り、全ての部およびパーセントは重量に基づいており、全ての試験方法は本開示の出願日現在のものである。

【0015】

「備える」、「含む」、「有する」という用語、およびそれらの派生語は、それが具体的に開示されているかどうかにかかわらず、任意の追加の構成成分、ステップ、または手順の存在を除外することを意図しない。いかなる疑義も回避するために、「含む (comprising)」という用語の使用を通して特許請求される全ての構成要素は、特段の記述がない限り、ポリマーであるか、ポリマーでないかにかかわらず、任意の追加の添加剤、補助剤、または化合物を含んでもよい。対照的に、「から本質的になる (consisting essentially of)」という用語は、操作性に必須ではないものを除き、いかなる後続の列挙の範囲から他の任意の構成要素、ステップ、または手順を考慮しない。「からなる (consisting of)」という用語は、具体的に描写または列挙されていない任意の構成要素、ステップ、または手順を考慮しない。「または (or)」という用語は、特段の記述がない限り、列挙されたメンバーを個別におよび任意の組み合わせで指す。単数形の使用には、複数形の使用が含まれ、またその逆も含まれる。

10

【0016】

「組成物」という用語は、組成物を構成する材料の混合物、ならびに組成物の材料から形成された反応生成物および分解生成物を意味する。

20

【0017】

「ポリマー」および同様の用語は、同じまたは異なる種類のモノマーを反応させる（すなわち、重合させる）ことによって調製された巨大分子化合物を意味する。「ポリマー」は、ホモポリマーおよびインターポリマーを含む。例えば、触媒残渣等の微量の不純物が、ポリマー中および／またはポリマー内に組み込まれ得る。この用語は、全ての形態のコポリマー、例えば、ランダム、ブロックなども包含する。ポリマーは多くの場合、1つ以上の特定のモノマー「から作製される」もの、特定のモノマーまたはモノマーの種類「に基づく」もの、特定のモノマー含有量「を含有する」ものなどと称されるが、この文脈において、「モノマー」という用語は、非重合種ではなく、特定のモノマーの重合残余物を指していることが理解される。一般に、ポリマーは、対応するモノマーの重合形態である「単位」に基づくものと称される。

30

【0018】

「インターポリマー」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たポリマーを意味する。この総称は、2種の異なるモノマーから調製されるポリマーを指すために通常用いられるコポリマー、および3種以上の異なる種類のモノマーから調製されるポリマー、例えばターポリマー、テトラポリマー等を含む。

【0019】

「ポリオレフィン」、「PO」、および同様の用語は、単純オレフィンから得られるポリマーを意味する。多くのポリオレフィンは、熱可塑性であり、本発明の目的でゴム相を含むことができる。代表的なポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソプレン、およびこれらの様々なインターポリマーが挙げられる。

40

【0020】

「エチレン系ポリマー」、「エチレンベースのポリマー」、「エチレンポリマー」、「ポリエチレン」、および同様の用語は、ポリマーの重量に基づき、50重量パーセント（重量%）以上または過半量の重合エチレンを含有し、任意に、1つ以上のコモノマーを含んでもよいポリマーを意味する。したがって、一般用語「エチレン系ポリマー」は、エチレンホモポリマーおよびエチレンインターポリマーを含む。

【0021】

「導体」は、任意の電圧（DC、AC、または過渡的）でエネルギーを伝達するための細長い形状の要素（ワイヤ、ケーブル、光学ファイバ）である。導体は、典型的に、少

50

なくとも1本の金属ワイヤまたは少なくとも1本の金属ケーブル（アルミニウムまたは銅など）であるが、光学ファイバであってもよい。導体は、単一のケーブルでも、一緒に束ねられた複数のケーブル（すなわち、ケーブルコアまたはコア）でもよい。

【0022】

「シース」は総称であり、ケーブルに関連して使用される場合、絶縁被覆または層、保護外被などを含む。

【0023】

「ワイヤ」は、単一撚線の伝導性金属、例えば、銅もしくはアルミニウムまたは単一撚線の光学ファイバである。

【0024】

「ケーブル」は、保護外被またはシース内の少なくとも1つの導体、例えば、ワイヤ、光学ファイバなどである。典型的には、ケーブルは、一般的な保護外被またはシース内で共に結合した2つ以上のワイヤまたは2つ以上の光学ファイバである。組み合わせケーブルは、電気ワイヤおよび光学ファイバの両方を含有し得る。外被またはシース内部の個々のワイヤまたはファイバは、むき出しであってもよく、カバーされてもよく、または絶縁されてもよい。典型的なケーブル設計は、USP第5,246,783号、同第6,496,629号、および同第6,714,707号に例証される。

【0025】

「架橋性」、「硬化性」、および同様の用語は、物品に成形される前または後のポリマーが、硬化も架橋もされておらず、実質的な架橋を誘発した処理に供されても曝露されてもいないが、ポリマーが、そのような処理に供されるか、または曝露されると（例えば、水への曝露）、実質的な架橋を生じさせる、促進させる、または可能にする添加剤（複数可）または機能性を含むことを示す。

【0026】

「水分架橋性ポリマー組成物」および同様の用語は、適切な温度下で湿気または水に曝露されると架橋することができるポリマーを含む組成物を意味する。好ましくは、組成物中のポリマーのうちの1つは、加水分解性シラン基を有する。

【0027】

「加水分解性シラン基」および同様の用語は、水と反応するシラン基を意味する。これらには、加水分解してシラノール基を生じさせることができ、次いで縮合してモノマーまたはポリマーを架橋することができる、モノマーまたはポリマー上のアルコキシシラン基が含まれる。

【0028】

「室温」および同様の用語は、23℃を意味する。

【0029】

加水分解性シラン基を有するエチレンポリマー

エチレン性ポリマー

本発明の実施で使用されるエチレン系ポリマーは、分岐状、直鎖状、または実質的に直鎖状であってもよく、反応器内の重合もしくは共重合（低圧もしくは高圧）によって、または後反応器改質（グラフトコポリマーを作製するための反応押出など）によって作製され得る。本明細書で使用される場合、「高圧反応器」または「高圧プロセス」という用語は、少なくとも5000ポンド／平方インチ（psi）（34.47メガパスカルまたはmPa）の圧力で操作される任意の反応器またはプロセスである。当業者に既知であるように、「分岐状」エチレン系ポリマーは、多くの場合、高圧反応器またはプロセス（それだけではないが）で調製され、分岐がポリマー主鎖上および分岐自体上の両方に見られる高度に分岐したポリマー構造を有する傾向がある。対照的に、「実質的に直鎖状」は、1,000個の炭素原子当たり0.01～3個の長鎖分岐で置換されている主鎖を有するポリマーを示す。いくつかの実施形態では、エチレン性ポリマーは、1,000個の炭素原子当たり0.01～1個の長鎖分岐、または1,000個の炭素原子当たり0.05～1個の長鎖分岐で置換されている主鎖を有することができる。

10

20

30

40

50

【0030】

本発明の実施で使用されるエチレン系ポリマーは、ホモポリマーおよびインターポリマー、ランダムコポリマーおよびブロックコポリマー、ならびに官能化ポリマー（例えば、エチレンビニルアセテート、エチレンエチルアクリレートなど）および非官能化ポリマーの両方を含む。エチレン系インターポリマーは、エラストマー、フレクソマー、およびプラストマーを含む。エチレンポリマーは、少なくとも50、好ましくは少なくとも60、より好ましくは少なくとも80重量%のエチレンから誘導される単位を含む。エチレン系インターポリマーの他の単位は、典型的には、 α -オレフィンおよび不飽和エステルを含む（がこれらに限定されない）1つ以上の重合性モノマーから誘導される。

【0031】

α -オレフィンとしては、C3～20の直鎖状、分岐状または環状の α -オレフィンが好ましい。C3～20 α -オレフィンの例としては、プロペン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、および1-オクタデセンが挙げられる。 α -オレフィンはまた、シクロヘキサンまたはシクロペンタンなどの環状構造を含有し、3-シクロヘキシル-1-プロペン（アリルシクロヘキサン）およびビニルシクロヘキサンなどの α -オレフィンをもたらすことができる。この用語の一般的な意味における α -オレフィンではないが、本発明の目的で、ノルボルネンおよび関連するオレフィン、特に5-エチリデン-2-ノルボルネンなどのある特定の環状オレフィンは、 α -オレフィンであり、上記の α -オレフィンの一部または全部の代わりに使用され得る。同様に、スチレンおよびそれに関連するオレフィン（例えば、 α -エチルスチレンなど）は、本発明の目的のための α -オレフィンである。例示的なエチレン系インターポリマーとしては、エチレン/プロピレン、エチレン/ブテン、エチレン/1-ヘキセン、エチレン/1-オクテン、エチレン/スチレンなどのコポリマーが挙げられる。例示的なエチレン系ターポリマーとしては、エチレン/プロピレン/1-オクテン、エチレン/プロピレン/ブテン、エチレン/ブテン/1-オクテン、エチレン/プロピレン/ジエンモノマー（EPDM）、およびエチレン/ブテン/スチレンが挙げられる。

【0032】

様々な実施形態では、不飽和エステルは、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、またはビニルカルボキシレートであってもよい。アルキル基は、1～8個の炭素原子または1～4個の炭素原子を有することができる。カルボキシレート基は、2～8個の炭素原子または2～5個の炭素原子を有することができる。アクリレートおよびメタクリレートの例としては、エチルアクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、および2エチルヘキシルアクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。ビニルカルボキシレートの例としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、およびビニルブタノアートが挙げられるが、これらに限定されない。

【0033】

本発明の実施で使用され得るエチレン系ポリマーの例としては、高密度ポリエチレン（HDPE）；中密度ポリエチレン（MDPE）；直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）；低密度ポリエチレン（LDPE）；極低密度ポリエチレン（VLDPE）；均一に分岐した直鎖状エチレン/ α -オレフィンコポリマー（例えば、Mitsui Petrochemicals Company LimitedによるTAFMER（商標）およびDEX-PlastomersによるEXACT（商標））；均一に分岐した実質的に直鎖状のエチレン/ α -オレフィンポリマー（例えば、The Dow Chemical Companyから入手可能なAFFINITY（商標）ポリオレフィンプラストマーおよびENGAGE（商標）ポリオレフィンエラストマー）；ならびにエチレンブロックコポリマー（同じくThe Dow Chemical Companyから入手可能なINFUSE（商標））が挙げられる。実質的に直鎖状のエチレンコポリマーは、USP第5,272,236号、同第5,278,272号、および同第5,986,028号によ

10

20

30

40

50

り詳細に記載され、エチレンブロックコポリマーは、USP第7,579,408号、同第7,355,089号、同第7,524,911号、同第7,514,517号、同第7,582,716号、および同第7,504,347号により詳細に記載されている。

【0034】

本発明の実施で使用するための特に興味深いエチレン系インターポリマーは、LDPE、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、およびHDPEである。これらのエチレン系コポリマーは、DOWLEX(商標)、ATTANE(商標)、およびFLEXOMER(商標)などの商標で、The Dow Chemical Companyを含む多くの異なる供給元から市販されている。1つの好ましいポリマーは、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)である。

【0035】

それらのエチレン系ポリマーは、毎分0.1~50デシグラム(dg/分)、または0.3~30dg/分、または0.5~20dg/分の範囲のメルトインデックス(I₂)を有する。I₂は、ASTM D-1238、条件Eの下で決定され、190℃および2.16kgで測定される。

【0036】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、室温で任意の結晶化度を有する。一実施形態では、室温でのエチレン系ポリマーの結晶化度は、0%~80%、または10%~80%、または30%~70%、または35%~60%、または40%~50%の範囲である。

【0037】

室温での結晶化度は、実施例に記載されるように計算または測定される。

【0038】

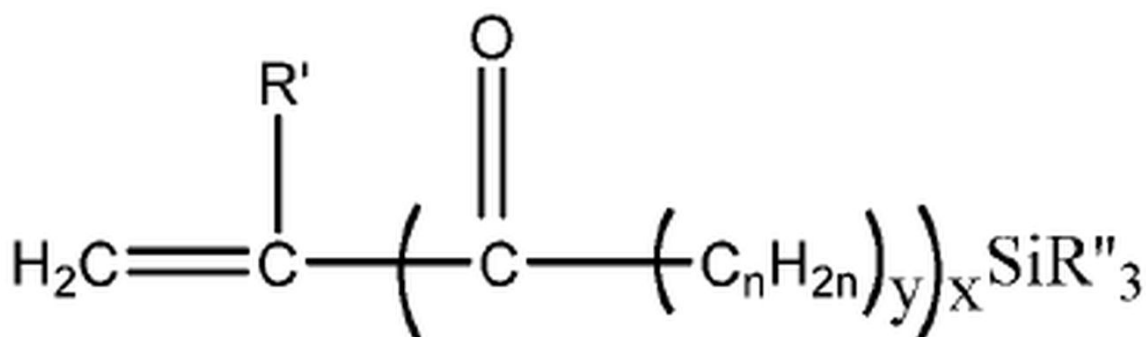
エチレン系ポリマーは、本発明のポリマーが、ポリマーブレンドの少なくとも約70、好ましくは少なくとも約75、より好ましくは少なくとも約80重量パーセントを構成する程度まで、1つ以上の他のポリマーとブレンドまたは希釈することができる。

【0039】

シラン官能基

エチレンと効果的に共重合するか、またはエチレン系ポリマーにグラフトし、したがってエチレン系ポリマーの架橋を可能にする任意のシラン(またはシラン含有化合物)が、本発明の実施で使用され得、以下の式によって記載されるものは、例示的であり、

【化1】



式中、R'は、水素原子またはメチル基であり、xおよびyは、0または1であり、ただし、xが1であるとき、yが1であることを条件とし、nは、1~12(それらを含む)、好ましくは1~4の整数であり、各R''は独立して、1~12個の炭素原子を有するアルコキシ基などの加水分解性有機基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ)、アラールオキシ基(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、アリールアミノ)、または1~6個(それらを含む)の炭素原子を有する低級アルキル基であるが、ただし、3つのR''基のうちの1つ以下が、アルキル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においてエチレンと共重合して、加水分解性シラン基を有するエチレンとモノマーとのコポリマーを作製し得る。また、成形または鑄造作業の前または最中のいずれかに、好適な量の有機過酸化物を使用することによって、上記のものなどの好適なエチレン系ポリマーにそのようなシランをグラフトして、加水分解性シラン基を有するシラングラフトエチレン系ポリマー（S i - g - E P）を作製することができる。

【0040】

好適なシランとしては、ビニル、アリル、イソプロペニル、ブテニル、シクロヘキセニル、またはガンマー（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、および例えば、ヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルボニルオキシ、またはヒドロカルビルアミノ基などの加水分解性基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、エトキシ、ホルミルオキシ、アセトキシ、プロプリオニルオキシ、およびアルキルまたはアリールアミノ基が挙げられる。好ましいシランは、ポリマーにグラフトされ得るか、または他のモノマー（エチレンおよびアクリレートなど）と反応器内で共重合し得る、不飽和アルコキシシランである。これらのシランおよびそれらの調製方法は、USP 5, 266, 627でより十分に記載されている。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、ビニルトリアセトキシシラン、ガンマー（メタ）アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、およびこれらのシランの混合物は、本発明で使用するのに好ましいシラン架橋剤である。

【0041】

エチレン系ポリマーを官能化するために使用されるシラン（架橋剤）の量は、ポリマーの性質、シラン、加工または反応器条件、グラフトまたは共重合効率、最終用途、および同様の要因に応じて大きく異なり得るが、典型的には、少なくとも0.5、好ましくは少なくとも0.7重量パーセントが使用される。便宜性および経済性を考慮することは、使用されるシランの最大量に対する主要な制限のうちの2つであり、典型的には、最大量のシランは、5重量パーセントを超えず、好ましくは3重量パーセントを超えない。

【0042】

シランは、任意の従来の方法によって、典型的にはフリーラジカル開始剤、例えば、ペルオキシドおよびアゾ化合物の存在下で、または電離放射線などによってエチレン系コポリマーにグラフトされる。ペルオキシド開始剤、例えば、ジクミルペルオキシド、ジ tert - ブチルペルオキシド、tert - ブチルペルベンゾエート、ベンゾイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、tert - ブチルペルオクトエート、メチルエチルケトンペルオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ（tert - ブチルペルオキシ）ヘキサン、ラウリルペルオキシド、および tert - ブチルペルアセテートのうちのいずれか1つなどの有機開始剤が好ましい。好適なアゾ化合物は、2, 2 - アゾビスイソブチロニトリルである。開始剤の量は変えることができるが、典型的には少なくとも0.02、好ましくは少なくとも0.04、より好ましくは少なくとも0.06重量%の量で存在する。典型的には、開始剤は、1.0を超えず、好ましくは0.30を超えず、最も好ましくは0.20重量%を超えない。シラン対開始剤の比も大きく異なり得るが、典型的な架橋剤：開始剤の比は、0.3：1～250：1、好ましくは5：1～50：1、より好ましくは10：1～30：1、最も好ましくは13：1～24：1である。

【0043】

シランをエチレン性ポリマーにグラフトするために任意の従来の方法が使用され得るが、1つの好ましい方法は、2軸押出機またはBUS S（商標）混練機などの反応押出機の第1の段階で、2つを開始剤とブレンドすることである。シラングラフトエチレン系ポリマー（S i - g - E P）を作製するためのそのようなプロセスは、S I O P L A S プロセスと呼ばれ、シランモノマーは、例えば、USP 第4, 574, 133号、同第6, 048, 935号、および同第6, 331, 597号に記載されるように、ポリマーを本組成物に組み込む前に、押出などのプロセスによって、ベースのエチレン系ポリマーの主鎖にグラフトされる。グラフト条件は、異なり得るが、熔融温度は典型的には、開始剤の滞

留時間および半減期に応じて、160～260℃、好ましくは190～230℃である。

【0044】

一実施形態では、シラン官能化エチレン系ポリマーは、原位置Si-g-Epである。原位置Si-g-Epは、MONOSILプロセスなどのプロセスによって形成され、シランモノマーは、例えば、USP第4,574,133号に記載されるように、本組成物の押出中にベースのエチレン系ポリマーの主鎖にグラフトされて、被覆導体を形成する。

【0045】

エチレンおよび他のモノマーとの不飽和アルコキシシラン架橋剤の共重合は、エチレンホモポリマーおよびビニルアセテートとアクリレートとのコポリマーの製造で 사용되는高圧反応器内で行われ得る。

【0046】

組成物がシラン官能化エチレン系ポリマーを含む本発明の一実施形態では、組成物中のシラン官能化ポリマーの量は、典型的には10～79重量%、または～78重量%、または～77重量%、または～76重量%、または～75重量%、または～70重量%、または～65重量%、または～60重量%、または～55重量%、または～50重量%、または～45重量%、または～40重量%、または～35重量%、または～30重量%、または～25重量%、または～20重量%である。

【0047】

組成物がシラン官能化エチレン系ポリマーを含む本発明の一実施形態では、組成物中のシラン官能化ポリマーの量は、典型的には79～13重量%、または～20重量%、または～25重量%、または～27重量%、または～29重量%、または～31重量%、または～33重量%、または～35重量%、または～37重量%、または～40重量%、または～45重量%、または～50重量%、または～55重量%、または～60重量%、または～65重量%、または～70重量%、または～75重量%である。

【0048】

ポリマー臭化難燃剤

ポリマー臭化難燃剤は、既知の化合物であり、多くは市販されている。本発明の一の実施形態では、臭化難燃剤は、 $\geq 1000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $\geq 10,000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $\geq 25,000 \text{ g/mol}$ 、さらにより好ましくは $\geq 50,000 \text{ g/mol}$ 、なおより好ましくは $\geq 75,000 \text{ g/mol}$ 、最も好ましくは $\geq 100,000 \text{ g/mol}$ のMwを有する。一実施形態では、臭化難燃剤は、 $\leq 1,000,000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $\leq 500,000 \text{ g/mol}$ 、最も好ましくは $\leq 200,000 \text{ g/mol}$ のMwを有する。

【0049】

一実施形態では、ポリマー臭化難燃剤は、コポリマーがブタジエン部分とビニル芳香族モノマー部分とを重合した熱安定性臭化コポリマーであり、このコポリマーは、臭化前に、コポリマーの重量に基づく5～90重量パーセントのビニル芳香族モノマー含有量、ブタジエン部分の重量に基づく0重量%超の1,2-ブタジエン異性体含有量、および少なくとも1000の重量平均分子量を有する。臭化コポリマーは、 ^1H NMR分光法によって決定される、臭化前のコポリマーの非芳香族二重結合含有量に基づいて、50パーセント未満の非臭化非芳香族二重結合含有量（すなわち、ブタジエン繰り返し単位のうちの50%超が臭化されている）、および少なくとも200℃の熱重量分析（TGA）によって決定された5パーセントの重量損失温度（5%WLT）を有する。非臭化非芳香族二重結合含有量は、臭化前のコポリマーの非芳香族二重結合含有量に基づいて、各場合において、好ましくは15パーセント以下、さらにより好ましくは10パーセント未満であり、すなわち臭化ブタジエン繰り返し単位の割合が、好ましくは少なくとも85%、より好ましくは少なくとも90%である。

【0050】

一実施形態では、臭化コポリマーは、臭化ブタジエン／ビニル芳香族モノマーコポリマー、具体的には臭化スチレン／ブタジエンブロックコポリマー（Br-SBC）である

10

20

30

40

50

。臭化前の S B C は、ジブロックコポリマー（例えば、スチレンーブタジエン）、トリブロックコポリマー（例えば、スチレン／ブタジエン／スチレン、すなわち S B S）、テトラブロックコポリマー（例えば、スチレン／ブタジエン／スチレン／ブタジエン、すなわち S B S B）、またはマルチブロックコポリマー（例えば、スチレン／ブタジエン／スチレン／ブタジエン／スチレン、すなわち S B S B S）のうちのいずれかであり得る。S B C は、逐次アニオン重合を介した調製を用いるランダム重合を含む当技術分野で既知の任意のプロセスによって、または好ましくはカップリング反応によって調製することができる。前述のうち、S B S ブロックコポリマーなどの臭化トリブロックコポリマーが特に好ましい。

【0051】

B r - S B C が好ましいが、臭化ブタジエン／ビニル芳香族モノマーコポリマーは、従来のフリーラジカル重合によって、またはアニオン重合の修飾（極性修飾剤の使用など）によって調製されたランダムコポリマー、またはグラフトによって調製されたグラフトコポリマー、例えば、ポリブタジエンホモポリマー（P B D）骨格上の重合スチレンモノマー鎖であってもよい。

【0052】

B r - S B C を含む臭化ブタジエン／ビニル芳香族モノマーコポリマー、およびそれらを調製するためのプロセスおよび使用は、W O 2 0 0 7 / 0 5 8 7 3 6 に詳述されている。

【0053】

臭化コポリマーの作製に使用される（すなわち臭化前の）非限定的なコポリマーは、以下の重要な特性：1, 0 0 0 ~ 2 0 0, 0 0 0、好ましくは2, 0 0 0 ~ 1 8 0, 0 0 0、より好ましくは5, 0 0 0 ~ 1 6 0, 0 0 0、さらにより好ましくは、少なくとも商業的利用性の観点から、1 0 0, 0 0 0 ~ 1 6 0, 0 0 0 の範囲内の重量平均分子量（M w）、およびブロックコポリマーの重量に基づいて、少なくとも5重量%、好ましくは5重量% ~ 9 0 重量% の範囲の重合ビニル芳香族モノマー含有量、および測定可能な、すなわち0パーセント超の1, 2 - 異性体含有量を有する。

【0054】

代表的な臭化難燃剤としては、これらに限定されないが、臭化ポリスチレン、ポリ（4 - ブロモスチレン）、ポリ（ブロモスチレン）、臭化天然ゴムおよび合成ゴム、ポリ臭化ビニル、ポリ（臭化ビニリデン）、ポリ（2 - ブロモエチルメタクリレート）、ポリ（2, 3 - ジブロモプロピルメタクリレート）、ポリ（メチル - α - ブロモアクリレート）、ブタジエンスチレン臭化コポリマー、W O 2 0 1 4 / 0 1 4 6 4 8 A 2 に記載のもの、および U S P 5, 0 6 6, 7 5 2 に記載のもの、および P o l y m e r D e g r a d a t i o n a n d S t a b i l i t y, 2 5 (1) : 1 - 9 (1 9 8 9) に記載のものが挙げられる。

【0055】

一実施形態では、ポリマー臭化難燃剤は、5 0 重量パーセント超、好ましくは5 5 重量パーセント超、より好ましくは6 0 重量パーセント超の臭素含有量を有する。

【0056】

組成物が1 0 0 0 グラム／モル以上の重量平均分子量のポリマー臭化難燃剤を含む本発明の一実施形態では、組成物中のポリマー臭化難燃剤の量は、典型的には1 6 ~ 7 0 重量%、または~ 6 5 重量%、または~ 6 0 重量%、または~ 5 5 重量%、または~ 5 2 重量%、または~ 5 0 重量%、または~ 4 8 重量%、または~ 4 6 重量%、または~ 4 4 重量%、または~ 4 2 重量%、または~ 4 0 重量%、または~ 3 5 重量%、または~ 3 0 重量%、または~ 2 5 重量%、または~ 2 0 重量%である。

【0057】

組成物が1 0 0 0 グラム／モル以上の重量平均分子量のポリマー臭化難燃剤を含む本発明の一実施形態では、組成物中のポリマー臭化難燃剤の量は、典型的には7 0 ~ 1 7 重量%、または~ 1 9 重量%、または~ 2 1 重量%、または~ 2 3 重量%、または~ 2 5 重

10

20

30

40

50

量%、または～27重量%、または～29重量%、または～31重量%、または～33重量%、または～35重量%、または～40重量%、または～45重量%、または～50重量%、または～55重量%、または～60重量%である。

他のハロゲン化難燃剤

【0058】

一実施形態では、本発明の組成物は、1000グラム／モル以上の重量平均分子量のポリマー臭化難燃剤以外に、少なくとも1つのハロゲン化有機難燃剤を含む。有用な他のハロゲン化有機化合物は、単環式、二環式、または多環式環であり得る芳香環または脂環式環に結合した、少なくとも1つのハロゲン原子、好ましくは臭素または塩素を有する。臭素は、好ましいハロゲンである。ハロゲン化合物は、組成物の加工特性または物理的

10

【0059】

上記の種類の他のハロゲン化合物の例としては、ペルククロペンタシクロデカン、ヘキサクロシクロペンタジエンと無水マレイン酸などの「エン」とのディールスアルダー付加物、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモエチルベンゼン2,4,6-トリブロモフェノール、トリブロモフェニルアリルエーテル、オクタオブロモジフェニル、ポリ(ペンタブロモベンジル)アクリレート、ペンタブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールAのビス(ジブロモプロピル)エーテル、テトラクロロフタル酸無水物、テトラブロモフタル酸無水物、ヘキサクロロエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、エチレンービス(テトラブロモフタミド(tetrabromophthamide))、ヘキサブロモシクロデカンなどが挙げられる。本発明の実施に有用ないくつかの他のハロゲン化合物は、米国特許第USP6,936,655号に記載されている。

20

【0060】

使用される難燃性化合物の量を最小限に抑えるために、高いハロゲン含有量を有する他のハロゲン化合物を用いることが有利である。65重量パーセント超、より好ましくは75重量パーセント超の臭素含有量を有する臭化芳香族化合物が、特に望ましい。非常に有用な実施形態では、他の難燃性化合物は、デカブロモジフェニルエーテルまたはエタン-1,2-ビス(ペンタブロモフェニル)である。

30

【0061】

他のハロゲン化難燃剤(存在する場合)の量は、本発明の組成物の50重量%未満である。

【0062】

シラノール縮合触媒

一実施形態では、本発明の組成物は、架橋を促進し、水分硬化を確実にするために、シラノール縮合触媒を含む。アルコキシシランポリマーを架橋するための当該技術分野において既知のシラノール縮合触媒が、本発明の組成物に用いられ得る。そのような触媒としては、有機塩基、カルボン酸、および有機チタネートを含む有機金属化合物、ならびに鉛、コバルト、鉄、ニッケル、亜鉛、およびスズの錯体またはカルボキシレート、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズマレアート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、第一スズアセテート、第一スズオクトエート、ナフテン酸鉛、カプリル酸亜鉛、ナフテン酸コバルトなどが挙げられる。カルボキシレート、特にジブチルスズジラウレートおよびジオクチルスズマレアートは、本発明の組成物にとって特に有用なシラノール縮合触媒である。シラノール縮合触媒は、組成物の総重量に基づき、0.01～20重量%、または0.025～10重量%、または0.05～5重量%、または0.1～3重量%の量で存在する。シラノール縮合触媒は、マスターバッチの形態で導入され得る。一実施形態では、シラノール縮合触媒は、0重量%超、好ましくは40重量%未満の量のマスターバッチの構成成分である。

40

50

【0063】

充填剤および添加剤

臭化難燃剤を含む架橋珪シラン官能化ポリオレフィン製品は、充填されていてもいなくてもよい。充填される場合、存在する充填剤の量は、シラン架橋珪オレフィンポリマーの機械的および／または化学的特性の許容できないほど大きな劣化を引き起こすであろう量を好ましくは超えるべきではない。典型的には、存在する充填剤の量は、ポリマーの重量に基づいて、2～80、好ましくは5～70重量パーセント（重量%）である。代表的な充填剤としては、カオリン粘土、水酸化マグネシウム、シリカ、炭酸カルシウム、カーボンブラックが挙げられる。充填剤は、難燃特性を有していても、または有していてもよい。充填剤が存在する場合の本発明の好ましい一実施形態では、充填剤は、充填剤がシラン硬化反応を妨げかねない可能性がある傾向を防止または遅延させる材料でコーティングされる。ステアリン酸は、そのような充填剤被覆の実例である。充填剤および触媒は、望ましくない相互作用および反応を回避するように選択され、この選択は、通常の技術の範囲内で良好である。

10

【0064】

本発明の組成物はまた、例えば、本発明の組成物の望ましい物理的または機械的特性を妨げない程度の、酸化防止剤（例えば、IRGANOX（商標）1010などのヒンダードフェノール）、亜リン酸塩（例えば、IRGAFOS（商標）168）、UV安定剤、粘着添加剤、光安定剤（ヒンダードアミンなど）、可塑剤（フタル酸ジオクチルまたはエポキシ化大豆油など）、金属不活性化剤、スコーチ阻害剤、離型剤、粘着付与剤（炭化水素粘着付与剤など）、ワックス（ポリエチレンワックスなど）、加工助剤（油など、ステアリン酸などの有機酸、有機酸の金属塩）、油性増量剤（パラフィン油および鉱油など）、着色剤または顔料などの添加剤を含有してもよい。これらの添加剤は、当業者に既知の量で使用される。

20

【0065】

ハロゲンを含まない難燃剤

一実施形態では、本発明の組成物は、火炎の生成を抑制、抑制、または遅延させることができる少なくとも1つのハロゲンを含まない難燃剤（HFFR）を含む。ハロゲンを含まない難燃剤は、無機材料であり得る。本発明の組成物に使用するのに好適なハロゲン非含有難燃剤の例には、金属水酸化物、赤リン、シリカ、アルミナ、酸化チタン、カーボンナノチューブ、タルク、粘土、有機改質粘土、炭酸カルシウム、ホウ酸亜鉛、三酸化アンチモン、珪灰石、マイカ、オクタモリブデン酸アンモニウム、フリット、中空ガラス微小球、膨張性化合物、膨張グラファイト、およびそれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。一実施形態では、ハロゲン非含有難燃剤は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され得る。

30

【0066】

ハロゲン非含有難燃剤は、8～24個の炭素原子、または12～18個の炭素原子を有する飽和または不飽和カルボン酸、またはその酸の金属塩で任意に表面処理（コーティング）され得る。例示的な表面処理は、USP第4,255,303号、同第5,034,442号および同第7,514,489、米国特許公開第2008/0251273号、およびWO第2013/116283号に記載されている。あるいは、酸または塩は、表面処理手順を使用するのではなく、単に同様の量で組成物に添加され得る。シラン、チタネート、ホスフェート、およびジルコネートを含む当該技術分野で既知の他の表面処理も使用され得る。

40

【0067】

本開示による組成物での使用に好適なハロゲン非含有難燃剤の商業的に入手可能な例には、Nabaltec AGから入手可能なAPYRAL（登録商標）40CD、Magnifin Magnesiaprodukte GmbH & Co KGから入手可能なMAGNIFIN（商標）H5、およびそれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定

50

されない。

【0068】

一実施形態では、HFFRは、全組成物の2～90、または5～80、または10～70重量%を構成するであろう。

【0069】

無機難燃剤は、ハロゲン化難燃剤と組み合わせて使用され得る。そのような無機化合物なしで有用な難燃剤配合物が入手可能であるが、それらが含まれる場合に、難燃性は増加し、これは通常、より低レベルのハロゲン化合物の使用をもたらす。この後者の特徴は、経済的観点から、また物理的特性および加工可能性を最大にする観点からも有利である。無機アンチモン難燃剤、例えば三酸化アンチモンが、典型的には最適な無機難燃剤であるが、他の既知のかつ有用な（非限定的な）無機難燃剤としては、五酸化アンチモン、ケイ酸アンチモン、ホウ素化合物、カーボンブラック、炭酸カルシウム、金属水和物、焼成粘土、酸化スズ、酸化亜鉛、ホウ酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、硫化亜鉛、三酸化アルミニウム、および三水酸化アルミニウムが挙げられる。無機難燃剤は、無機難燃剤がそうでなければシラン硬化反応を妨げなければならない可能性があるいかなる傾向も防止するか、または遅らせる材料で被覆され得る。ステアリン酸は、そのような被覆材料の例示である。無機難燃剤および触媒の選択は、いかなる望ましくない相互作用および反応も回避するように行われる。

10

【0070】

全ハロゲン化難燃剤対無機難燃剤の重量比は、典型的には、0.5：1～5：1、より典型的には0.7：1～4：1、さらにより典型的には1：1～3：1の範囲である。

20

【0071】

一実施形態では、本発明の組成物は、少なくとも1つの無機アンチモン難燃剤を含む。一実施形態では、少なくとも1つの無機アンチモン難燃剤は、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、またはケイ酸アンチモンである。一実施形態では、無機アンチモン難燃剤は、三酸化アンチモンである。

【0072】

一実施形態では、本発明の組成物は、酸化亜鉛、ホウ酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、および硫化亜鉛を含む（がこれらに限定されない）少なくとも1つの亜鉛化合物と組み合わせて、少なくとも1つの無機アンチモン難燃剤を含む。一実施形態では、少なくとも1つの無機アンチモン難燃剤は、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、またはケイ酸アンチモンである。一実施形態では、無機アンチモン難燃剤は、三酸化アンチモンである。一実施形態では、本発明の組成物は、酸化亜鉛、ホウ酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、および硫化亜鉛のうちの少なくとも1つと組み合わせて、三酸化アンチモンを含む。一実施形態では、本発明の組成物は、無機アンチモン難燃剤を含むが、酸化亜鉛、ホウ酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、および硫化亜鉛のいずれも含まない。一実施形態では、本発明の組成物は、無機アンチモン難燃剤を含むが、いかなる他の無機難燃剤も含まない。

30

【0073】

一実施形態では、全無機難燃剤は、本発明の組成物の3～80重量%、または5～70重量%、または10～60重量%、または15～50重量%を構成する。一実施形態では、アンチモン難燃剤、好ましくは三酸化アンチモンは、本発明の組成物の3～60重量%、または5～55重量%、または10～50重量%、または15～45重量%を構成し、酸化亜鉛、ホウ酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、および硫化亜鉛のうちの少なくとも1つは、本発明の組成物の0～20重量%、または0超～20重量%、または1～15重量%、または2～10重量%の組成物を構成する。

40

【0074】

組成物

本発明の組成物は、組成物の重量に基づく重量パーセント（重量%）で、

（A）20～75、または30～70、または35～65、または37～60重量%のアルコキシシラン官能化ポリオレフィンと、

50

(B) 重量平均分子量が、 $\geq 1,000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは、 $\geq 10,000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは、 $\geq 25,000 \text{ g/mol}$ 、さらにより好ましくは $\geq 50,000 \text{ g/mol}$ 、なおより好ましくは $\geq 75,000$ 、最も好ましくは $\geq 100,000 \text{ g/mol}$ の、 $20 \sim 60$ 、または $25 \sim 55$ 、または $30 \sim 50$ 、または $35 \sim 45$ 重量%のポリマー臭化難燃剤と、

(C) $0.05 \sim 20$ 、または $0.10 \sim 10$ 、または $0.15 \sim 5$ 、または $0.20 \sim 3$ 重量%のシラノール縮合触媒と、を含む。

【0075】

本発明の組成物は、 100°C の高湿条件下での熔融ブレンド、製造、および架橋後に、以下の特性のうちの1つ以上、または2つ以上、または3つ以上、または4つすべてを呈する。

【0076】

本発明の組成物は、 100°C 未満の温度の高湿環境での熔融ブレンド、製造、および架橋後、以下の特性のうちの少なくとも1つ、少なくとも2つ、少なくとも3つ、または4つすべてを呈する。

(A) 水平燃焼性能：($<$) 100 ミリメートル(mm)未満、より好ましくは $< 75 \text{ mm}$ 、最も好ましくは $< 40 \text{ mm}$ の合計チャー、

(B) 水平燃焼性能： < 80 秒(s)、好ましくは < 40 秒、より好ましくは < 20 秒、最も好ましくは < 10 秒の消火までの時間、

(C) 耐湿潤絶縁性：($>$) 100 メガオーム(Mohm)超、より好ましくは $> 1000 \text{ Mohm}$ 超、

(D) 高温クリープ： 90°C の水浴で4時間(h)の劣化後、 $< 175\%$ 、好ましくは $< 100\%$ 、より好ましくは $< 75\%$ 、最も好ましくは $< 50\%$ 。

【0077】

配合／製造

アルコキシシラン官能化ポリオレフィン、臭化難燃剤、シラノール縮合触媒、および任意な充填剤および添加剤の配合は、当業者に既知の標準的な手段によって実施することができる。配合装置の例は、BANBURY (商標) またはBOLLING (商標) などの内部バッチ混合機である。あるいは、FARREL (商標) 連続混合機、WERNER およびPFLEIDERER (商標) 二軸スクリュ混合機、またはBUSS (商標) 混錬連続押出機などの、連続単軸または二軸スクリュ混合機または押出機を使用してもよい。利用される混合機の種類、および混合機の操作条件は、粘度、体積抵抗率、および押出表面の滑らかさなどの組成物の特性に影響を及ぼす。

【0078】

組成物の構成成分は、典型的には、混合物を完全に均質化するのに十分であるが、材料をゲル化させるには不十分な温度および時間の長さで混合される。触媒は、典型的には、シラン官能化ポリオレフィンに添加されるが、添加剤がある場合は添加剤の前、添加剤とともに、または添加剤の後に添加されてもよい。典型的には、構成成分は、熔融混合装置と一緒に混合される。次いで、混合物は、最終物品に成形される。配合および物品製造の温度は、シラン官能化ポリオレフィンの融点よりも高いが、 250°C 未満であるべきである。

【0079】

いくつかの実施形態では、触媒および添加剤のうちのいずれかまたは両方が、事前に混合された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、一般的に触媒および／または添加剤を不活性プラスチック樹脂、例えば低密度ポリエチレンに分散させることにより形成される。マスターバッチは、熔融配合法により便利に形成される。

【0080】

一実施形態では、構成成分、例えば充填剤中に存在するかまたは関連する水分から生じ得る可能性のあるスコーチを低減または排除するために、構成成分のうちの1つ以上を配合前に乾燥させるか、あるいは構成成分の混合物を配合後に乾燥させる。一実施形態で

10

20

30

40

50

は、架橋性アルコキシシラン官能化ポリオレフィン混合物は、貯蔵寿命を延ばすために、架橋、すなわち縮合触媒の非存在下で調製され、架橋触媒は、溶融成形物品の調製の最終工程として添加される。

【0081】

製造物品

一実施形態では、本発明の組成物は、既知の量および既知の方法によって（例えば、米国特許第USP5,246,783号および同第USP4,144,202号に記載の設備および方法を用いて）、シース、半導体、または絶縁層としてケーブルに適用することができる。典型的には、組成物は、ケーブルコーティング用ダイを備える反応器—押出機内で調製され、組成物の構成成分が配合された後、ケーブルがダイから引き出される際に、組成物はケーブル上に押し出される。反応器—押出機内で硬化が開始されてもよい。必要または好ましいわけではないが、成形物品は、高温および外部水分のいずれかまたは両方に曝露されてもよく、高温の場合、典型的には、物品が所望の架橋度に達するような期間の間、周囲温度以上であるがポリマーの融点未満である。成形後硬化の温度は、0℃超であるべきである。本発明のポリマー組成物から作製され得る他の製造物品としては、繊維、リボン、シート、テープ、チューブ、パイプ、隙間充填材、密封材、ガasket、ホース、発泡体、履物、およびベロが挙げられる。これらの物品は、既知の設備および技術を使用して製造され得る。

10

【0082】

水分架橋の代替または追加として、組成物は、（限定されないが）ヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン、過酸化物、照射、およびビススルホニルアジドなどの他の手段によっても架橋することができる。

20

【0083】

本発明は、以下の実施例によりさらに十分に説明される。別途注記のない限り、全ての部分および百分率は重量による。

【実施例】

【0084】

試験方法

密度をASTM D-792に従って測定する。

【0085】

エチレンホモポリマーおよびエチレンアルファオレフィンコポリマーの室温での結晶化度は、以下の式を使用して計算する。

30

【数1】

$$Wt\% \text{ 結晶} = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right)$$

40

式中、

ρ = エチレン系ポリマーの密度（23℃でのグラム／cc）

ρ_a = 非晶質画分の密度（0.855 g／cc）

ρ_c = 結晶画分の密度（1.00 g／cc）

【0086】

任意のエチレン性ポリマーの結晶化度を、以下の通り測定する：示差走査熱量計（D

50

SC) 機器 DSC Q1000 (TA Instruments) を使用して、エチレン性ポリマーの溶融ピークおよびパーセント (%) または重量パーセント (重量%) の結晶化度を決定する。

(A) ベースライン校正機器。ソフトウェア校正ウィザードを使用する。まず、アルミニウム DSC パン中に試料を全く含まずにセルを -80°C ~ 280°C に加熱することによってベースラインを得る。次いで、校正ウィザードの指示に従ってサファイア標準を使用する。標準試料を 180°C に加熱し、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で 120°C に冷却し、次いで標準試料を等温で 120°C に 1 分間保持し、続いて標準試料を $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で 120°C から 180°C まで加熱することによって、1 ~ 2 ミリグラム (mg) の新鮮なインジウム試料を分析する。インジウム標準試料が、融解熱 = 28.71 ± 0.50 ジュール/グラム (J/g)、および溶融開始 = $156.6 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ を有することを決定する。

(B) 同じ DSC 機器を使用して、試験試料に対する DSC 測定を実施する。半結晶性エチレン系ポリマーの試験試料を 160°C の温度で薄膜にプレスする。DSC 皿に 5 ~ 8 mg の試験試料フィルムを秤量する。パンを蓋で閉じてクリンプし、密閉雰囲気を確認する。密閉したパンを DSC セル内に配置し、 30°C でセルを平衡化し、約 $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 190°C に加熱する。試料を 190°C で 3 分間保持し、試料を $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で -60°C に冷却して、冷却曲線融解熱 (H_f) を得て、等温で -60°C に 3 分間保持する。次いで、試料を $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 190°C に再度加熱して、第 2 の加熱曲線融解熱 (ΔH_f) を得る。第 2 の加熱曲線を使用して、 -20°C (エチレンホモポリマー、エチレンと加水分解性シランモノマーとのコポリマー、および $0.90 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上の密度のエチレンアルファオレフィンコポリマーの場合)、または -40°C (エチレンと不飽和エステルとのコポリマー、および $0.90 \text{ g}/\text{cm}^3$ 未満の密度のエチレンアルファオレフィンコポリマーの場合) から溶融終了までを積分して「全」融解熱 (J/g) を計算する。第 2 の加熱曲線を使用して、 23°C で垂直に降下することによって、 23°C (室温) から溶融終了までの「室温」融解熱 (J/g) を計算する。「全結晶化度」(「全」融解熱から算出される)、ならびに「室温での結晶化度」(「室温」融解熱から算出される) を測定および報告する。結晶化度を、試験試料の第 2 の加熱曲線融解熱 (ΔH_f) および 100% 結晶性ポリエチレンの融解熱に対するその正規化からの、ポリマーのパーセント (%) または重量パーセント (重量%) 結晶化度として測定および報告し、% 結晶化度または重量% 結晶化度 = $(\Delta H_f * 100\%) / 292 \text{ J}/\text{g}$ であり、式中、 ΔH_f は、上で定義した通りであり、* は、数学的乗算を示し、/ は、数学的除算を示し、 $292 \text{ J}/\text{g}$ は、100% 結晶性ポリエチレンについての融解熱 (ΔH_f) の文献値である。

【0087】

メルトインデックスまたは I_2 を、ASTM D1238、条件 $190^{\circ}\text{C}/2.16 \text{ kg}$ に従って測定し、10 分毎に溶出されるグラムで報告する。

【0088】

限界酸素指数 (LOI)

LOI は、酸素の最小濃度であり、ポリマーの燃焼をサポートするであろう割合として表される。酸素および窒素の混合物を燃焼試験片に通過させ、臨界レベルに達するまで酸素レベルを低減することによって測定する。本明細書で報告される LOI 値は、ASTM D2863 試験方法によって測定する。

【0089】

水平燃焼

綿を発火させる任意の試験片が、発火もしくは発光粒子、または炎滴を発した時点で (綿の無炭化は無視するものとする)、ワイヤ、ケーブル、またはアセンブリは、近くにある可燃物を延焼する可能性があるとして判断する。綿で覆われた試験面の領域外側に落ちる、かつ/あるいはくさびもしくはバーナーの上に落ちると、任意の試験片が発火もしくは発光粒子、または炎滴を発した時点で、試験結果を破棄し、試験を繰り返す。繰り返す試験の場合、試験片の水平軸を中心に、幅 12 インチすなわち 305 mm x 深さ 14 インチすなわち 355 mm の試験面の領域を綿で覆い、指定された綿を把持するか、あるいはく

さびに（くさびの下に綿はない）およびバーナーの基部周りに固定する。いずれの綿も繰り返し試験で発火せず、いずれの試験片も全長が3～15／16インチ、すなわち100 mmを超えて炭化しない。本明細書で報告される水平燃焼値は、UL 1581, 1100 . 4 試験方法によって測定する。

【0090】

高温クリープ

高温クリープ試験は、150℃で0.2 MPaを使用してワイヤで行う。3つの試験片を試験し、各試料について平均値を報告する。本明細書で報告される高温クリープ値は、UL 2556 試験方法によって測定する。

【0091】

延伸させていない試験片を、予熱した支持装置のあごに置く。あご間の最大距離は、4.0インチ（101.6 mm）である。計算された重量を、試料底部に装着する。15分間の曝露後、試験片をオープンから取り出さずに、ゲージマーク間の距離を測定し記録する。試験片が破断したり、オープン底部まで延伸した場合、その試験片は試験に不合格である。

【0092】

乾燥および耐湿潤絶縁性（IRおよび湿潤IR）

BRABENDER（商標）押出機を使用して、耐乾燥絶縁性すなわち単にIR試験、および湿潤IR試験すなわち湿潤IR用に試料を調製する。典型的には、両方に10メートル（m）の長さのワイヤを使用する。試験前に、コーティングしたワイヤの外被の両端を約1.5 cm剥がし、銅ストランドを燃り合わせる。ワイヤを蒸留水に浸し、IRおよび湿潤IRの両方の試験中に、導体と水との間に500ボルト（V）の直流（DC）を印加する。IRの場合、DCを1分間印加した後、耐電圧テスターによって測定する。湿潤IRの場合、ワイヤを事前に接地した水に1時間浸し、同じ様式で測定する。本明細書で報告されるIR値および湿潤IR値は、UL 44規格によって測定する。

【0093】

ACBD After Glancing Impact Test Protocol は、絶縁体に損傷のない完成したソリッドNo. 14 AWGタイプXHHWワイヤの、6つの380ミリメートル（mm）の各試験片の両端を、断面が約50 mm×100 mmのハードオークボードの広い面の1つに、ワイヤがボードの縦軸に平行でまっすぐになるような方法で固定することを要求している。ボードをしっかりと固定し、ワイヤによって形成された平面は、水平面から45°傾斜し、各ワイヤは、垂直面内にある。直径20 mmであり、全表面が滑らかで、一端が半球に丸まった固体の直円錐形鋼シリンダからなる重さ0.454キログラム（kg）を支持し、その縦軸は、垂直であり、ワイヤのうちの1つを含む垂直面内にある。半球形端部は、下向きであり、ワイヤの長さの midpoint の460 mm上を中心とするべきである。内径22 mmのまっすぐな垂直管は、シリンダを包囲し、シリンダが落下している間およびそれがワイヤにぶつかった後に、シリンダを垂直に保持するためのガイドとして機能するべきである。案内管の内面は、滑らかであるべきであり、管は、シリンダが案内管から出ないようにする長さを有する。

【0094】

ワイヤの試験片、装置、および周囲空気が24.0±8.0℃の温度で互いに熱平衡状態にある間に、シリンダは解放され、案内管内に自由に落下し、ワイヤに一度衝突し、次いですぐに460 mmの高さに再び持ち上げられ、固定される。このプロセスを、残りの5本のワイヤ試験片の各々について繰り返す。衝撃を受けた試験片の各々は、24.0±8.0℃の温度である水道水に浸漬したその衝撃領域を有する。水は、プラスチック容器内にあり、吊り下げられた金属棒を介して接地されている（または内部の金属表面が直接かつ完全に水と接触しているが、塗装、エナメル加工、または別様に絶縁されていない、アース接地金属容器内）。各試験片の衝撃領域の絶縁体を、試験片の導体とアース接地水容器との間に印加される48～62ヘルツ（Hz）の電位によって破壊されるように電気的にストレスをかける。試験電位を、UL 1581段落820.1に準拠した変圧器

10

20

30

40

50

によって供給する。

【0095】

印加電位をほぼゼロから、(i) 60 秒間 (s) で生成物の定格電圧の 100 % 以上であり、かつ (ii) 10 秒間で 100 % 以下である、本質的に均一な速度まで上げる。いかなる場合でも、増加率は、毎秒 500 ボルト (V/s) を超えるべきではない。破壊が生じるまで、このようにして増加が継続する。衝撃を受けた 6 個の試験片の各々についての破壊電位を記録する。衝撃を受けていない 6 個の 380-mm 以上の長さのワイヤ試験片の各々を、絶縁破壊手順に供し、その長さの中心部分は、上記のように水中に浸漬されている。破壊電位は、これらの各試験片の各々について記録されるべきであり、これらの電位の平均を計算および記録する（斜め衝撃後に測定された最高値および最低値を除く）。

10

【0096】

2 ジュール (J) または 0.207 メートル／キログラム／力 ($m \cdot kgf$) の斜め衝撃を個別に受けた、完成したソリッド No. 14 AWG タイプ XHHW ワイヤの平均絶縁破壊電位は、衝撃を受けていない同じワイヤの 6 つの隣接する試験片の平均絶縁破壊電位の 20 パーセント未満であってはならない。

【0097】

引張強度と破断伸びは、試験片が破断する実際の最大荷重を示す装置を使用して、UL 2556 第 3.5 節に従って測定される。デバイスは、12~305 mm/分の速度および設定速度の 20 % の精度で、動力駆動ジョーを作動させるものとする。ポリマーシースを損傷することなく導体から絶縁体を取り除くことによって、完成したワイヤから 3 つの試料を調製する。試験片をまっすぐにし、試験片が初期試験位置にあるときに試験機のジョーの間の 0.3 m の間隔を可能にするのに十分な長さに切断する。まっすぐな試験片は、 250 ± 2 mm (10 ± 0.08 インチ) 離れた 2 点でゲージマークが付けられるものとする。試験片は、ジョーの間にゲージマークを付けた機械のジョーで把持されるものとし、ジョーは、試験片が破断するまで表 2 に示される速度で分離されるものとする。有効であると認められるためには、破断は、ゲージマークの間で起こるものとし、いずれのゲージマークにも 25 mm (1 インチ) 以上近接してはならない。破断前の最大負荷が記録されるものとする。破断時のゲージマーク間の距離は、2 mm (0.08 インチ) を最小単位として記録されるものとする。

20

【0098】

破裂時の圧縮力を 2 % の精度で測定することが可能な動力駆動圧縮機を使用して、UL 2556 セクション 7.11 に従って、圧縮抵抗を測定する。デバイスは、ワイヤ導体と鋼板との間の接触を示す手段を用いて、幅 50 mm (2 インチ) の 2 つの平らな鋼板および 30 ボルトの直流電力を用いて、 10 ± 1 mm/分 (0.5 ± 0.05 インチ/分) の動力駆動ジョー速度で動作するものとする。導体の一端をむき出しにし、動力板の片側に接続した 2500 mm (100 インチ) の試料を、圧縮機内の水平に載置した鋼板の間に配置する。試験片上の第 1 の試験点は、下部プレートを中心とし、50 mm (2 インチ) の寸法に平行である。試験片の表面と接触するまで、上部鋼板を下げる。インジケータが接触をシグナル伝達するまで、板の下方への動きを指定した速度で継続する。

40

【0099】

次いで、接触の瞬間に圧縮機によって示される力を記録する。この手順を、少なくとも 250 mm (10 インチ) 離れ、かつ試験片の両端から少なくとも 125 mm (5 インチ) の 9 つの追加試験点において繰り返す。10 回の測定の平均が報告され、合格結果と見なされるために 1200 psi に等しいか、またはそれを超えなければならない。報告した圧縮抵抗値は、最終値であり、初期ピークからのものではない（存在する場合）。

材料

【0100】

AMPLIFY (商標) EA100 官能化ポリマーは、アクリル酸エチルに由来する 15 重量%の単位を含有し、1.3 g/10 分のメルトインデックス (I_2) を有するエ

50

チレンエチルアクリレートコポリマーである。

【0101】

DOW (商標) Electrical & Telecommunications D FDA-7530NTは、 0.922 g/cm^3 の密度および 0.7 g/10分 のメルトインデックス (I_2) の直鎖状低密度ポリエチレンであり、The Dow Chemical Company (Midland, MI, USA) から市販されている。

【0102】

SI-LINK (商標) DFDA-5451NTは、 0.922 g/cm^3 の密度、 1.5 g/10分 のメルトインデックス (I_2) を有するエチレン-シランコポリマーであり、The Dow Chemical Company (Midland, MI, USA) から市販されている。

10

【0103】

SI-LINK (商標) DFDA-5481NTは、1-ブテン/エテンポリマー、エテンホモポリマー、フェノール化合物酸化防止剤、ジブチルスズジラウレート (DBTDL) (シラノール縮合触媒)、およびフェノールヒドラジド化合物のブレンドを含有する触媒マスターバッチである。

【0104】

SI-LINK (商標) AC DFDB-5451NTは、 0.922 g/cm^3 の密度、 1.5 g/10分 のメルトインデックス (I_2) を有するスコーチ遅延性エチレン-シランコポリマーであり、The Dow Chemical Company (Midland, MI, USA) から市販されている。

20

【0105】

SAYTEX (商標) 8010は、Albemarleから入手可能なデカブロモジフェニルエタンである。82.3重量%の臭素含有量、および 971 g/mol のMwを有する。

【0106】

EMERALD Innovation (商標) 1000は、Chemtura Corporationから入手可能な臭化ポリフェニルエーテルである。78重量%の臭素含有量を有し、比較的高い分子量のものである。

【0107】

EMERALD Innovation (商標) 3000は、Chemtura Corporationから入手可能な臭化スチレン/ブタジエンブロックコポリマーである。64重量%の臭素含有量、および100,000~160,000 g/mol のMwを有する。

30

【0108】

MICROFINE (商標) AO9は、Great Lakes (Chemtura Group) から入手可能な標準グレードの三酸化アンチモンである。

【0109】

MB54は、97重量%のAMPLIFY (商標) EA100官能化ポリマー、および3重量%のBASFから入手可能なヒンダードアミン光安定剤であるCHIMASORB (商標) 119を含有するマスターバッチである。

40

【0110】

IRGANOX (商標) 1010は、BASFから入手可能な、立体障害フェノール一次酸化防止剤、すなわちペンタエリスリトールテトラキス (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) である。

【0111】

試験片の調製

混合ボウルで表1、表6および表10に列挙されている組成物を調製するための手順

カムロータを備えた420mLのBRABENDER (商標) 混合ボウルを使用して、組成物を調製する。混合ボウルを難燃剤配合物で70%充填するように、バッチ質量を

50

計算する。混合ボウルを125℃の設定温度に予熱し、ロータ速度を毎分25回転（rpm）に設定する。ポリマーのうちの半分をボウルに添加し、ポリマー溶融物が形成されるまで溶かす。次に、難燃剤を添加し、ポリマー溶融物に組み込む。次いで、残りの量のポリマーおよび酸化防止剤を添加し、次いでロータ速度を40rpmに上げる。バッチをさらに5分間流動体化する。混合ボウルから取り出した後、配合物を5分間コールドプレス内に配置する。得られたプラークを、8インチ×8インチ×150ミルの金型内に配置されるより小さい片に切断し、以下の条件：500psi、125℃で5分間、続いて2500psiで5分間、続いて金型温度が40℃に達するまでこの圧力でゆっくり冷却することで圧縮成形する。次いで、圧縮成形したプラークをストリップにギロチン裁断し、Wileyミル内に配置して、小型チップを製作する。次いで、チップを、24：1押出機を備えたBrabender（商標）モデルPrep Mixer/Measuring Head実験室用電気バッチ混合機に供給する。24：1 Maddox混合ヘッドスクリューを用いて、ストランドダイを通してポリマーを運搬および溶融する（ゾーン1、ゾーン2、ゾーン3、およびダイにわたって20/40/60/20メッシュスクリーンパック、および140℃の均一に設定された温度プロファイルを使用して、40rpmのスクリュー速度で）。ストランド押出物を再度Wileyミルで粉碎して、ペレットを製作する。これらの組成物はすべて熱可塑性であり、ワイヤ構造物の熱可塑性難燃シースならびに他の構成成分とのブレンド中の難燃性マスターバッチを作製するために使用することができる。

【0112】

表2、表7、および表11に列挙されているコーティングされたワイヤ試験片を調製するための手順

3ゾーンバレル、25：1L/D（長さ対直径）、0.050インチチップおよび0.125ダイを備えた3/4インチBRABENDER（商標）押出機を、MADDOX（商標）混合ヘッドを備えた3：1圧縮比スクリューとともに使用する。プレーカープレートおよび40メッシュスクリーンパックを使用する。むき出しの銅導体は、公称直径0.064インチの14AWG/単一ストランドである。ゾーン温度は、ダイを含むすべてのゾーンで150℃に設定される。試料でコーティングしたワイヤは、ダイから4～5インチ離れた水槽で直ちに冷却する。

【0113】

真空乾燥させた試料は、40rpmの範囲のスクリュー速度で押し出す。試料でコーティングしたワイヤは、移動するコンベアベルト上に収集する。コンベアベルトの速度は、毎分約8フィートに設定する。ベルトは、0.124インチの目標直径を得るように調節し、およそ0.030インチすなわち30ミルのワイヤコーティング厚さを意味する。さらなる試験および評価のために、最低60フィートの各試料のコーティングしたワイヤ試料を収集する。

【0114】

原位置シラングラフトのためのMonosilプロセスを模倣することを目的とする、表7の比較例11および12の場合、液体添加剤（VTMSおよびLUPEROX（商標）101過酸化物をDOW（商標）Electrical & Telecommunications DFDA-7530NT直鎖状低密度ポリエチレン樹脂に浸漬することに留意されたい。これは、ガラス瓶内で樹脂を70℃で1時間予熱した後、VTMSおよびLUPEROX（商標）101を添加し、10分間タンブル混合することによって行う。混合物が入ったガラス瓶を炉に一晩放置して、浸漬を完了する。次いで得られた浸漬した樹脂を他の構成成分と物理的にブレンドし、次いで押出中に溶融混合して、壁厚が公称30ミルを有する14AWG固体銅上にワイヤ構造物を作製する。

【0115】

試験結果

これらの実施例の熱可塑性および水分架橋性難燃剤組成物について、それぞれ表1および2に報告する。

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1 熱可塑性難燃剤組成物								
	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	本発明の 実施例 1	本発明の 実施例 2	本発明の 実施例 3	本発明の 実施例 4
名称	FR MB1	FR MB2	FR MB3	FR MB4	FR MB5	FR MB6	FR MB7	FR MB8
説明	15 重 量%(Sayt ex8010)	30 重 量%(Sayt ex8010)	45 重 量%(Sayt ex8010)	60 重 量%(Sayt ex8010)	15 重 量%(Emer ald Innovation 1000)	30 重 量%(Emer ald Innovation 1000)	45 重 量%(Emer ald Innovation 1000)	60 重 量%(Emer ald Innovation 1000)
AMPL IFY(商 標)EA 100 官 能性ポ リマー	79.55	59.55	39.55	19.55	64.55	49.55	34.55	19.55
SAYT EX(商 標)801 0	15.00	30.00	45.00	60.00				
EMER ALD INNO VATI ON(商 標)100 0					15.00	30.00	45.00	60.00
MICR OFINE AO9	5.00	10.00	15.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
MB54	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
IRGA NOX(商 標)101 0	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
合計重 量%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2
水分架橋性難燃剤組成物

名称	比較 例 5	比較 例 6	比較 例 7	比較 例 8	参考 例 5	参考 例 6	本発明 の実施 例 7	本発明 の実施 例 8
DFDA-5451	45	45	45	45	45	45	45	45
比較例 1 FR MB	50.00							
比較例 2 FR MB		50.00						
比較例 3 FR MB			50.00					
比較例 4 FR MB				50.00				
本発明の実 施例 1 FR MB					50.00			
本発明の実 施例 2 FR MB						50.00		
本発明の実 施例 3 FR MB							50.00	
本発明の実 施例 4 FR MB								50.00
DFDA- 5481NT	5	5	5	5	5	5	5	5
合計	100	100	100	100	100	100	100	100
圧潰、lbf	1228	1024	1050	1071	1804	1455	1323	1601

【0116】

表 3 は、モノマー臭化低分子難燃充填剤（SAYTEX（商標）8010、Mw 956 g/mol）と比較して、EMERALD INNOVATION（商標）1000 ポリマー難燃充填剤の水平燃焼性能の予想外の改善を報告している。例えば、10 秒の消火までの時間を得るには、約 14 重量%の EMERALD INNOVATION（商標）1000 充填剤に対して、約 20 重量%の SAYTEX（商標）8010 充填剤が必要であろう。言い換えれば、水平燃焼での 10 秒の消火までの時間をそれぞれ得るには、SAYTEX（商標）8010 に対して EMERALD INNOVATION（商標）1000 を使用する場合、16.4 重量%の臭素に対して約 11 重量%の臭素が必要である。表 3 からのデータを、図 1 a および 1 b にグラフで提供する。

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3
コーティングした導体の水平燃焼試験性能
表 2 の組成物から作製

水平試料に対して 20° の角度でバーナー綿が発火するか、試料のチャーが 100mm を超えると不具合が生じる (UL1581、1100.4)。		合計チャー (mm)	消火までの時間(秒)	組成中の臭素充填量、%	臭化充填剤充填量、%
比較例 5	組成物中 7.5 重量%の臭化充填剤(SAYTEX(商標)8010)	57.7	39.0	5.85	7.5
比較例 6	組成物中 15 重量%の臭化充填剤(SAYTEX(商標)8010)	45.0	17.0	11.7	15
比較例 7	組成物中 22.5 重量%の臭化充填剤(SAYTEX(商標)8010)	40.0	7.3	17.55	22.5
参考例 5	組成物中 7.5 重量%の臭化充填剤(EMERALD INNOVATION(商標)1000)	96.7	76.3	6.15	7.5
参考例 6	組成物中 15 重量%の臭化充填剤(EMERALD INNOVATION(商標)1000)	36.7	2.7	12.3	15
本発明の実施例 7	組成物中 22.5 重量%の臭化充填剤(EMERALD INNOVATION(商標)1000)	38.3	2.3	18.45	22.5

【0117】

表 4 は、様々な比較例および本発明の実施例の限界酸素指数を報告している。これは、様々な難燃充填剤を特徴付ける非常に一般的な方法である。LOI 値が高いほど、燃焼性能が良好であることを示す。LOI データのみに基づくと、当業者は実際に、EMERALD INNOVATION (商標) 1000 を SAYTEX (商標) 8010 と比類する最悪の性能と誤って評価するであろう。しかしながら、水平燃焼データに基づくと、充填剤の充填量が 60 重量%の場合、EMERALD INNOVATION (商標) 1000 で作製した試料の LOI 値は約 10 % 低くなるが、EMERALD INNOVATION (商標) 1000 試料の場合、チャー長および消火までの時間の両方が低くなる。しかしながら、これは、これらの臭化充填剤の難燃剤として作用する臭素の絶対レベルが低い場合に見られる。

【表 4】

表 4

表 1 の熱可塑性難燃剤組成物の L O I 値

	LOI、%
比較例 1	27
比較例 2	30
比較例 3	35
比較例 4	44
本発明の実施例 1	27
本発明の実施例 2	32
本発明の実施例 3	31
本発明の実施例 4	39

【0118】

表 5 は、S A Y T E X（商標）8 0 1 0 を含む試料と比較して、E M E R A L D I N N O V A T I O N（商標）1 0 0 0 を含む試料では、ダイ圧力が低いことを報告している。配合物中の臭素の量を補正すると、1 0 % 超の圧力低下が観察される。

【表 5】

表 5

水分架橋性難燃剤の押し出し性能

表 2 の組成

	圧力、psi	熔融温度℃	ダイ圧力の低減%	臭素重量%としてダイ圧力の補正した低減%
比較例 5	1250	209	100	100
比較例 7	1570	197	100	100
参考例 5	1180	209	94.4	89.8
本発明の実施例 7	1510	198	96.2	91.5

【0119】

表 6 ～ 8 および図 2 a ～ 2 c は、表 1 および 2 の組成物の I R および湿潤 I R 性能を報告している。S A Y T E X（商標）8 0 1 0 充填剤の充填量が増加すると、湿潤 I R 性

能の低下が観察され、これは臭化充填剤に対する予想と一致する。しかしながら、EMERALD INNOVATION（商標）1000充填剤の充填量が増加すると、直感に反し、驚くべきことの湿潤IR性能が改善される。図2cは、EMERALD INNOVATION（商標）1000が同様の充填量でSAYTEX（商標）8010よりも良好な性能を示していることを示している（第1のデータポイントは孤立値として除外される）。

【表6】

表6

熱可塑性難燃剤組成物

	比較例9	本発明の実 施例9	本発明 の実施 例10	本発明の実 施例11
	FR MB 9	FR MB 10	FR MB 11	FR MB 12
AMPLIFY(商 標)EA100 官能性 ポリマー	39.55	39.55	36.48	28.76
Saytex8010	45			
Emerald Innovation1000(78 重量%の臭素、Br)		45	47.3	53.09
Microfine AO9	15	15	15.77	17.7
MB-54	0.4	0.4	0.4	0.4
Irganox 1010	0.05	0.05	0.05	0.05

【表7】

表7

水分架橋性難燃剤組成物

	比較例10	比較例11	比較例12	本発明 の実施 例12	本発明の 実施例13	本発明の 実施例14
DFDB-5451	70			70	70	70
DFDA- 7530(1.5%の VTMS、0.1% の過酸化物で 事前に浸し た)		35	25			
DFDA- 5481NT(Cat MB)	5	5	5	5	5	5
FR MB 9	25	60	70			
FR MB 10				25		
FR MB 11					25	
FR MB 12						25

【表 8】

表 8

表 7 の組成物から作製したワイヤ（絶縁導体）の、90℃の水での耐湿潤絶縁性

	比較例 10	比較例 11	比較例 12	本発明の実施 例 12	本発明の実施 例 13	本発明の実施 例 14
日 数	SAYTEX(商 標) 11.25%	SAYTEX(商 標) 27%	SAYTEX(商 標) 31.5%	EMERALD(商 標)1000~11.25%	EMERALD(商 標) 11.825%	EMERALD(商 標) 13.275%
1	2.02E+11	2.41E+11	3.46E+10	6.21E+11	7.87E+11	
7	2.26E+11	2.39E+11	6.25E+10	3.72E+11	4.94E+11	7.64E+11
14	2.47E+11	2.48E+11	6.30E+10	3.23E+11	4.29E+11	6.89E+11

10

【0120】

表 9 は、表 7 の組成物から作製したコーティングされたワイヤの機械的特性および難燃特性を報告している。SAYTEX（商標）8010 に対して、EMERALD INNOVATION（商標）1000 は、良好な機械的性能を維持しながら、改善された高温クリープ性能が観察される。EMERALD INNOVATION（商標）1000 を使用してもトレードオフは見られず、燃焼性能および電気的性能に関して利点が得られる。

20

30

40

50

【表 9】

表 9

コーティングされたワイヤの機械的特性および難燃特性

表 7 の組成物から作製

原料	比較例10	本発明の実 施例12
FR MB 9	25	
FR MB 10		25
DFDB-5451	70	70
DFDA-5481 NT (触媒MB)	5	5
合計	100	100
ワイヤでの試験		
水平燃焼-UL1581	合格	合格
硬化高温クリー プ、	39	33
ピーク応力、psi (比重>1500psi)	2332	2475
破断時のひずみ 、% (比重>150 %)	362	355
保持されたピー ク応力、% (7日 @121°C)	113	106
破断時に保持さ れたひずみ、% (7日@121°C)	89	85

【0121】

表 10 および 11 は、比較例（比較例）13～20 および本発明の実施例（本発明の実施例）15～18、21、22 で使用した熱可塑性および水分架橋性組成物を報告している。

10

20

30

40

50

【表 10】

表 10

比較例 13～16 および本発明の実施例 15～18 の熱可塑性難燃剤組成物

成分	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	本発明の実施例 15	本発明の実施例 16	本発明の実施例 17	本発明の実施例 18
AMPLIFY(商標)EA100 官能性ポリマー	79.55	59.55	39.55	19.55	79.55	59.55	39.55	19.55
Saytex 8010	15.00	30.00	45.00	60.00				
Emerald Innovation 3000					15.00	30.00	45.00	60.00
Microfine AO9	5.00	10.00	15.00	20.00	5.00	10.00	15.00	20.00
MB54	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
Irgnox 1010	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

10

【表 11】

表 11

比較例 17～20 および本発明の実施例 21～22 の水分架橋性難燃剤組成物

成分	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20	参考例 19	参考例 20	本発明の実施例 21	本発明の実施例 22
DFDA-5451	45	45	45	45	45	45	45	45
比較例 13	50							
比較例 14		50						
比較例 15			50					
比較例 16				50				
本発明の実施例 15					50			
本発明の実施例 16						50		
本発明の実施例 17							50	
本発明の実施例 18								50
DFDA-5481 Cat MB	5	5	5	5	5	5	5	5
	100	100	100	100	100	100	100	100

30

40

【0122】

表 12 および 13 ならびに図 3 は、表 10 および 11 に報告されている組成物の機械的特性および難燃特性を報告している。表 12 のデータは、合格する水平燃焼を得るには、約 28 重量%の SAYTEX (商標) 8010 を必要とする 23 重量%の臭素含有量と比較して、約 17 重量%の EMERALD INNOVATION (商標) 3000 に相当する 11 重量%の臭素含有量が必要であることを示している。これは、EMERALD INNOVATION (商標) 3000 が充填剤である場合、合格する水平燃焼性能を達

50

成するには、必要な充填剤が４０％少ないことを意味する。さらに、EMERALD INNOVATION（商標）３０００は、試料が充填剤の最小充填量で水平燃焼試験に合格しなかったにもかかわらず、SAYTEX（商標）８０１０よりも低減されたチャー長を提供する。

【０１２３】

機械的性能に関しては、充填剤レベルが増加すると、耐圧潰性および斜め衝撃性能が改善される。例えば、SAYTEX（商標）８０１０に対して、EMERALD INNOVATION（商標）３０００では、３０重量％超のすべての充填剤レベルでの耐圧潰性値は１６００ポンド・フィート（lbf）超であり、低レベルでは同等である。同様に、SAYTEX（商標）８０１０に対して、EMERALD INNOVATION（商標）３０００が３０％の高レベルの充填剤では、斜め衝撃後の保持された破壊強度はより高く、低レベルでは同等である。これにより、所与の充填剤充填量での機械的性能および燃焼性能の望ましい全体的なバランスが得られる。

【表１２】

表１２

表１０の組成から作製したコーティングされたワイヤの耐圧潰性能、斜め衝撃性能、および難燃特性

成分	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	本発明 の実施 例 15	本発明 の実施 例 16	本発明 の実施 例 17	本発明 の実施 例 18
圧潰の概要								
耐圧潰 性、lbf	1520.5	1346.6	1487.4	1558.3	1500.2	1843.0	1814.9	1741.4
水平燃焼の概要—綿が発火するか、試料のチャーが 100mm を超えると不具合が生じる								
綿の発 火(#は い/合計)	いいえ	いいえ	いいえ	いいえ	いいえ	いいえ	いいえ	いいえ
平均合 計チャー(mm)	225	81.67	47.67	46.67	119.33	61.33	47.33	44.33
試験	不合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格	合格
斜め衝撃の概要								
斜め衝 撃、保 持%	9.7	1.3	1.4	2.5	8.5	10.3	8.5	4.0

【表 1 3】

表 1 3

表 1 0 の組成から作製した難燃性ワイヤ（絶縁導体）の臭素含有量対火炎性能

成分	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	本発明の 実施例 15	本発明の 実施例 16	本発明の 実施例 17	本発明の 実施例 18
FR タイ プ	Saytex8010	Saytex8010	Saytex8010	Saytex8010	Emerald Innovation 3000	Emerald Innovation 3000	Emerald Innovation 3000	Emerald Innovation 3000
Br 重 量% 含有 量	12.345	24.69	37.035	49.38	9.75	19.5	29.25	39
平均 合計 チャ ー (mm)	225	81.67	47.67	46.67	119.33	61.33	47.33	44.33

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1 a】

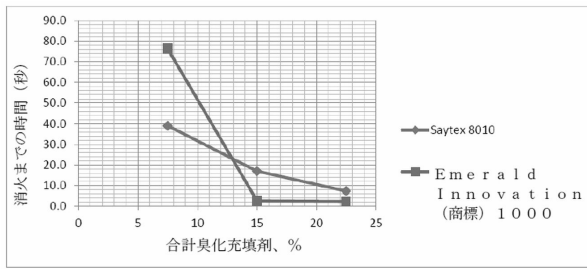


表 2 の組成物の燃焼性能 (表 3 からの)

【図 1 b】

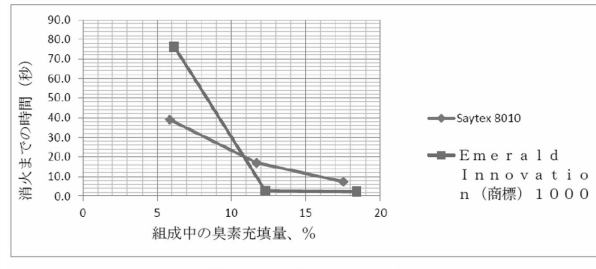
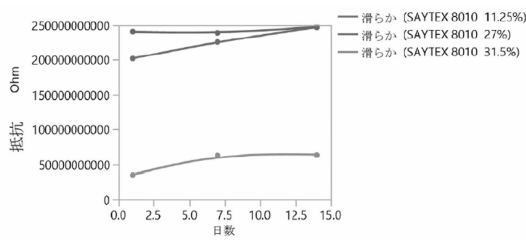


表 2 の組成物の燃焼性能 (表 3 からの)

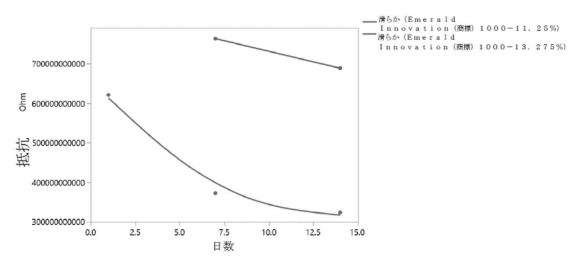
10

【図 2 a】



SAYTEX (商標) 8010 充填量の増加は、湿潤 IR 性能の低減を示している

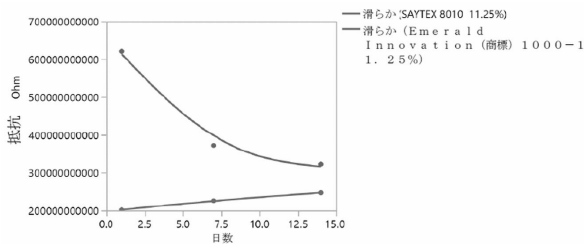
【図 2 b】



Emerald Innovation 1000 充填量の増加は、湿潤 IR 性能の改善を示している

20

【図 2 c】



同じ充填量での湿潤 IR 性能において、SAYTEX (商標) 8010 に対して Emerald Innovation 1000 を用いてより良好な性能を示すプロット

【図 3】

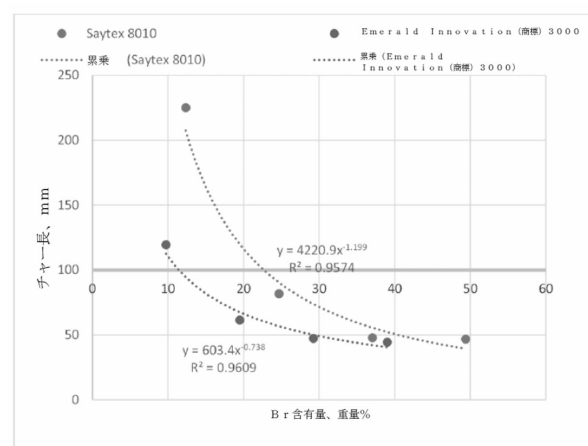


表 10 または表 12 の組成物の燃焼性能

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 B **7/295(2006.01)**
C 0 9 K **21/14 (2006.01)**

F I

H 0 1 B 7/295
C 0 9 K 21/14

弁理士 胡田 尚則

- (72)発明者 マンドラ、マニッシュ ケー.
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 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 チャウダリー、バアラトウ アイ.
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 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 シャイト ジュニア、ロバート エメット
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 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 ゴーシュードスティダー、アビジット
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 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 ドルー、ペーター シー.
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 9 4 2 6 カレッジビル, アルコラ ロード 4 0 0

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 国際公開第2 0 1 6 / 1 7 6 0 3 4 (WO, A 1)
 国際公開第2 0 1 5 / 1 9 5 2 6 7 (WO, A 1)
 国際公開第2 0 1 6 / 1 5 2 4 3 2 (WO, A 1)
 特表2 0 0 8 - 5 2 1 9 6 6 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 L **2 3 / 0 8**
C 0 8 L **5 1 / 0 6**
C 0 8 L **7 1 / 1 2**
C 0 8 L **5 3 / 0 2**
C 0 8 K **5 / 0 9**
H 0 1 B **7 / 2 9 5**