

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5889882号
(P5889882)

(45) 発行日 平成28年3月22日 (2016. 3. 22)

(24) 登録日 平成28年2月26日 (2016. 2. 26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 23/02 (2006. 01)

C O 8 L 23/02

C O 8 K 5/5425 (2006. 01)

C O 8 K 5/5425

C O 8 K 5/14 (2006. 01)

C O 8 K 5/14

C O 8 K 5/03 (2006. 01)

C O 8 K 5/03

C O 8 K 3/04 (2006. 01)

C O 8 K 3/04

請求項の数 4 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-514181 (P2013-514181)
 (86) (22) 出願日 平成23年5月11日 (2011. 5. 11)
 (65) 公表番号 特表2013-532206 (P2013-532206A)
 (43) 公表日 平成25年8月15日 (2013. 8. 15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/036057
 (87) 国際公開番号 W02011/156077
 (87) 国際公開日 平成23年12月15日 (2011. 12. 15)
 審査請求日 平成26年5月8日 (2014. 5. 8)
 (31) 優先権主張番号 61/352, 545
 (32) 優先日 平成22年6月8日 (2010. 6. 8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 591123001
 ユニオン カーバイド ケミカルズ アン
 ド プラスティックス テクノロジー エ
 ルエルシー
 アメリカ合衆国, ミシガン 48674,
 ミッドランド, ダウ センター 2020
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100187964
 弁理士 新井 剛
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シラングラフト化プロセスの進行中に使用するためのハロゲン化難燃剤系

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A . ポリオレフィン、
 B . 加水分解性不飽和シラン、
 C . ラジカル発生剤、
 D . デカブロモジフェニルエタン (D B D P E) を含むハロゲン化ポリアリールアルカ
 ン、及び
 E . カーボンブラック
 を含む組成物。

【請求項 2】

A . 前記ポリオレフィンが、ポリエチレンであり、前記組成物の 2 1 ~ 7 4 . 4 6 重量
 パーセント (w t %) を構成し、
 B . 前記加水分解性不飽和シランが、ビニルトリメトキシシラン (V T M S)、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、および - (メタ) アクリロキシ
 プロピルトリメトキシシランの少なくとも 1 つであり、前記組成物の 0 . 5 ~ 5 w t % を構
 成し、
 C . 前記ラジカル発生剤が、過酸化物であり、前記組成物の 0 . 0 4 ~ 0 . 1 5 w t %
 を構成し、
 D . ハロゲン化ポリアリールアルカンが、前記組成物の 5 ~ 3 0 w t % を構成し、
 E . カーボンブラックが、前記組成物の 2 0 ~ 4 5 w t % を構成する、

10

20

請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

臭素化難燃添加剤を含む組成物を調製するための方法であって、加水分解性不飽和シランの少なくとも一部がポリオレフィンにグラフトするように、反応ゾーン内でグラフト条件で操作して

- A．ポリオレフィン、
- B．加水分解性不飽和シラン、
- C．ラジカル発生剤、
- D．デカブロモジフェニルエタン、及び
- E．カーボンブラック

10

を接触させるステップを含む方法。

【請求項 4】

前記反応ゾーンが、押出ゾーンを含み、シラン架橋触媒が前記反応および押出ゾーンに存在する、請求項 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、架橋した電線およびケーブル製品に関する。一態様では、本発明は、架橋した電線およびケーブル製品を製造するための方法に関し、別の態様では、本発明は、臭素化難燃添加剤を含む架橋した電線およびケーブル製品を製造するための方法に関する。さらに別の態様では、本発明は、そのような製品を一段階で製造するための方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

Monosil 方法は、単一段階で架橋した電線およびケーブル製品を製造するための周知の方法（米国特許第 4,117,195 号）である。典型的な一実施形態では、この方法は、加水分解性不飽和シラン、ラジカル発生剤およびシラノール縮合触媒を含む配合成分と共に、加水分解性不飽和シランを使用することにより架橋することが可能なポリマーをスクリュウ押出機に計量供給することを含む。これらの成分を、押出機のバレル内でポリマーとブレンドし、温度を、ポリマーにシラン基をグラフトするのに十分に上げる。ラジカル発生剤の量は、材料の押出しを妨げないような程度に直接ラジカル架橋を制限するのに十分低い。反応混合物は、細長い形状の製品、例えば電線またはケーブル外装を形成するために押出ダイを通して押出機から押し出される。製品は、まだ押出機内にある間に架橋し始めるが、硬化は、湿気的作用により押出機の外で継続し完了する。

30

【0003】

この方法は、しばしば、架橋した押出製品を製造するための最も低コストの方法であるが、臭素化難燃添加剤などの特定の添加剤の存在下ではこの方法を実施することはしばしば困難である。そのような添加剤が、製品の一部として所望される場合、これらの製品は、臭素化添加剤の導入前にシラングラフトベースのポリマーが調製される、二段階法（Sioplas 法として知られている）で製造される。これによりプロセス効率が低下し、したがって、製品のコストが上昇する。

40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

一実施形態では、本発明は、

- A．ポリオレフィン、
 - B．加水分解性不飽和シラン、
 - C．ラジカル発生剤、および
 - D．ハロゲン化ポリアリールアルカン難燃剤
- を含む難燃剤組成物である。

50

一実施形態では、ポリオレフィン、ポリエチレンであり、加水分解性不飽和シランは、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、ビニルトリアセトキシシラン、および、（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシランの少なくとも1つであり、ラジカル発生剤は、過酸化物である。一実施形態では、組成物はさらに、シラン架橋触媒、カーボンブラック、非ハロゲン化フィラー、着色剤、酸化防止剤、および金属不活性化剤の少なくとも1つを含む。

【0005】

一実施形態では、本発明は、

A．シラングラフトポリオレフィン（Si-g-ポリオレフィン）、および

B．ハロゲン化ポリアリールアルカン難燃剤

10

を含む組成物である。

一実施形態では、組成物はさらに、シラン架橋触媒、カーボンブラック、非ハロゲン化フィラー、着色剤、酸化防止剤、および金属不活性化剤の少なくとも1つを含む。一実施形態では、Si-g-ポリオレフィン、は、架橋している。

【0006】

一実施形態では、本発明は、ハロゲン化難燃添加剤を含むSi-g-ポリオレフィン組成物を製造するための方法であって、この方法は、加水分解性不飽和シランの少なくとも一部がポリオレフィンにグラフトするように、グラフト条件で作動する反応ゾーン内で、

A．ポリオレフィン、

B．加水分解性不飽和シラン、

20

C．ラジカル発生剤、および

D．ハロゲン化ポリアリールアルカン難燃剤

を接触させるステップを含む。

一実施形態では、反応ゾーンは押出ゾーンを含む。一実施形態では、シラン架橋触媒は、反応ゾーン内に存在する。一実施形態では、この方法は、Si-g-ポリオレフィンが反応ゾーンから押し出された後に、湿気に曝されてSi-g-ポリオレフィンを架橋するさらなるステップを含む。一実施形態では、Si-g-ポリオレフィンは、電線またはケーブル外装として反応ゾーンから押し出される。

【発明を実施するための形態】

【0007】

30

定義

相反する記載、文脈からの暗示、または当技術分野での慣例がない限り、すべての部およびパーセントは重量に基づいており、すべての試験方法は本開示の提出日現在のものである。米国特許実務の目的に対して、参照したいずれの特許、特許出願または公開の内容も、特に、定義（本開示で具体的に提供されるどの定義とも矛盾しない範囲で）および当技術分野の一般知識の開示に関する内容が、参照によりその全体が組み込まれている（またはそれと同等の米国版が、参照により組み込まれている）。

【0008】

本開示における数の範囲は、おおよそであり、したがって別段の指定がない限り、範囲外の値を含み得る。数の範囲には、任意の下限值と任意の上限値の間に少なくとも2単位の分離があることを条件として、1単位の増加で、下限値および上限値からまたそれらを含めてすべての値が含まれる。例として、例えば、分子量などの組成の、物理的な、または他の特性が、100～1,000である場合、100、101、102などのすべての個々の値および、100～144、155～170、197～200、などの副範囲が、明白に数え上げられる。1より小さい値を含む、または1より大きい端数（例えば、1.1、1.5など）を含む範囲では、1単位は適宜、0.0001、0.001、0.01または0.1であると考えられる。10より小さい一桁の数字を含む範囲では（例えば、1～5）、1単位は通常、0.1と考えられる。これらは、具体的に意図されたものの例に過ぎず、数え上げられる最小値と最高値の間の数値のすべての可能な組合せが、本開示で明白に記載されると考えられるべきである。数の範囲は、本開示内で、とりわけ、本発

40

50

明の組成物中の成分の相対量に対し与えられる。

【0009】

「電線」および類似の用語は、導電性金属、例えば、銅またはアルミニウムの単一撚線、あるいは光ファイバの単一撚線を意味する。

【0010】

「ケーブル」および類似の用語は、保護絶縁体、ジャケットまたは外装内にある少なくとも1本の電線または光ファイバを意味する。典型的には、ケーブルは、通常、共通の保護絶縁体、ジャケットまたは外装内で束ねられた2本以上の電線または光ファイバである。ジャケット内部の個々の電線またはファイバは、露出、被覆、または絶縁されていてもよい。結合ケーブルは、電気用電線と光ファイバの両方を含み得る。ケーブルなどは、低、中、および高電圧用途用に設計することができる。典型的なケーブルの設計は、米国特許第5,246,783号、第6,496,629号および第6,714,707号に例示されている。

10

【0011】

「ポリマー」は、同種または異種のいずれでもモノマーを反応（すなわち、重合）させることにより調製される化合物を意味する。したがって、一般的な用語ポリマーは、通常、1種類のモノマーのみから調製されるポリマーを指すのに使用される用語「ホモポリマー」、および以下で定義される用語「インターポリマー」を包含する。

【0012】

「インターポリマー」および「コポリマー」は、少なくとも2つの異種のモノマーの重合により調製されるポリマーを意味する。これらの一般的な用語は、古典的コポリマー、すなわち、2つの異種のモノマーから調製されるポリマーと、3つ以上の異種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、テトラポリマーなど、の両方を含む。

20

【0013】

「ポリエチレン」、「エチレンポリマー」および類似の用語は、エチレンから誘導される単位を含むポリマーを意味する。エチレンポリマーは、通常、エチレンから誘導される少なくとも50モルパーセント（mol%）の単位を含む。

【0014】

「シラングラフトポリオレフィン」および類似の用語は、シラン官能基を含むオレフィンポリマーを意味する。シラン官能基は、例えば、米国特許第3,646,155号または第6,048,935号に記載されるように、加水分解性不飽和シラン、例えば、ビニルトリアルコキシシランを、オレフィンポリマー、例えばエチレンポリマーの主鎖にグラフトした結果である。

30

【0015】

「ブレンド」、「ポリマーブレンド」および類似の用語は、2つ以上のポリマーのブレンドを意味する。そのようなブレンドは、混和性であっても、なくてもよい。そのようなブレンドは、相分離していても、していなくてもよい。そのようなブレンドは、透過電子分光法、光散乱、X線散乱および当技術分野で知られている他の任意の方法から決定される、1つまたは複数のドメイン配置を含んでいても、いなくてもよい。

【0016】

「組成物」および類似の用語は、2つ以上の成分の混合物またはブレンドを意味する。例えば、シラングラフトエチレンポリマーを調製する状況では、組成物は、少なくとも1つのエチレンポリマー、少なくとも1つのビニルシラン、および少なくとも1つのラジカル開始剤を含むことになる。ケーブル外装または他の製造品を調製する状況では、組成物は、エチレン-ビニルシランコポリマー、触媒硬化系および潤滑剤、フィラー、酸化防止剤などの所望の任意の添加剤を含むことになる。

40

【0017】

「周囲条件」および類似の用語は、物品の周辺領域または環境の温度、圧力および湿度を意味する。典型的なオフィスビルまたは研究室の周囲条件は、温度23 °Cおよび大気圧を含む。

50

【 0 0 1 8 】

「グラフト条件」および類似の用語は、以下の2つが互いに接触する際に加水分解性不飽和シランがポリオレフィンにグラフトすることになる温度、圧力、湿度、滞留時間、攪拌などを意味する。グラフト条件は、シランおよびポリオレフィンの性質、ならびに触媒の有無により変化する可能性がある。

【 0 0 1 9 】

「触媒量」は、検出可能な濃度、好ましくは、商業的に許容できる濃度で、エチレン-ビニルシランポリマーの架橋を促進するのに必要な触媒の量を意味する。

【 0 0 2 0 】

「架橋された (crosslinked)」、「硬化された (cured)」および同様の用語は、ポリマーが、成形品にされる前または後に、架橋を引き起こす処置を受け、または処置に曝されており、90重量パーセント以下のキシレンまたはデカレン (decalene) の抽出可能物 (すなわち、10重量パーセント以上のゲル含量) を有することを意味する。

【 0 0 2 1 】

「架橋性 (crosslinkable)」、「硬化性 (curable)」および類似の用語は、ポリマーが、成形品にされる前または後に、ポリマーが硬化または架橋されておらず、実質的な架橋を引き起こしてしまう処置を受けていない、または処置に曝されていないが、そのような処置 (例えば、水分に曝される) を受け、または処置に曝されると、実質的な架橋を引き起こす、または促進することになる添加剤または官能基を含むことを意味する。

【 0 0 2 2 】

ポリオレフィン樹脂

本発明の実施に有用なポリオレフィン樹脂は、熱可塑性であり、ポリオレフィンのホモポリマーとインターポリマーの両方を含む。ポリオレフィンホモポリマーの例は、エチレンおよびプロピレンのホモポリマーである。ポリオレフィンインターポリマーの例は、エチレン/ - オレフィンのインターポリマーおよびプロピレン/ - オレフィンのインターポリマーである。 - オレフィンとは、好ましくは C_{3-20} の直鎖、分岐、または環式 - オレフィンである (プロピレン/ - オレフィンインターポリマーについては、エチレンが - オレフィンと考えられる)。 C_{3-20} - オレフィンの例には、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 - オクタデセンが含まれる。 - オレフィンとは、シクロヘキサンやシクロペンタンなど環式構造も含むことができ、3 - シクロヘキシル - 1 - プロペン (アリルシクロヘキサン) やビニルシクロヘキサンなどの - オレフィンを生じる。用語の古典的な意味では - オレフィンでないが、本発明の目的から、ノルボルネンや関連するオレフィンなどのある種の環式オレフィンは、 - オレフィンであり、上述の - オレフィンの一部またはすべての代わりに使用することができる。同様に、スチレンおよびその関連オレフィン (例えば、 - メチルスチレンなど) は、本発明の目的にとって - オレフィンである。例示的なポリオレフィンコポリマーには、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/スチレンなどが含まれる。例示的なターポリマーには、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、およびエチレン/ブテン/スチレンが含まれる。コポリマーは、ランダムでもブロックでもよい。

【 0 0 2 3 】

ポリオレフィン樹脂は、不飽和のエステルや酸などの1つまたは複数の官能基を含むこともでき、これらのポリオレフィンはよく知られており、従来の高圧技法により調製することができる。不飽和エステルは、アルキルアクリレートでもアルキルメタクリレートでもビニルカルボキシレートでもよい。アルキル基は、1 ~ 8 個の炭素原子、好ましくは1 ~ 4 個の炭素原子を有し得る。カルボキシレート基は、2 ~ 8 個の炭素原子、好ましくは2 ~ 5 個の炭素原子を有し得る。エステルモノマーに帰属するコポリマーの部分は、コポリマーの重量に対して1 ~ 50重量パーセントまでの範囲にあり得る。アクリレートお

10

20

30

40

50

よびメタクリレートの例には、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ある。ビニルカルボキシレートの例には、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、およびブタン酸ビニルがある。不飽和酸の例には、アクリル酸またはマレイン酸が含まれる。

【0024】

本発明で有用なポリオレフィンのより具体的な例には、極低密度ポリエチレン(VLDPE)(例えば、FLEXOMER(登録商標)エチレン/1-ヘキセンポリエチレン、Dow Chemical Company製)、均一分岐した直鎖エチレン/ α -オレフィンコポリマー(例えば、TAFMER(登録商標)、Mitsui Petrochemicals Company Limited製およびEXACT(登録商標)、Exxon Chemical Company製)、均一分岐した実質的に直鎖のエチレン/ α -オレフィンポリマー(例えば、AFFINITY(登録商標)およびENGAGE(登録商標)ポリエチレン、Dow Chemical Companyから入手可能)、および米国特許第7,355,089号に記載されているものなどのオレフィンブロックコポリマー(例えば、INFUSE(登録商標)、Dow Chemical Companyから入手可能)が含まれる。より好ましいポリオレフィンコポリマーは、均一分岐した直鎖および実質的に直鎖のエチレンコポリマーである。実質的に直鎖のエチレンコポリマーは、特に好ましく、米国特許第5,272,236号、第5,278,272号および第5,986,028号に、より十分に記載されている。

【0025】

本発明の実施に有用なポリオレフィンには、プロピレン、ブテンおよび他のアルケンベースのコポリマー、例えば、プロピレンから誘導される大部分の単位および別の α -オレフィン(エチレンを含む)から誘導される少数の単位を含むコポリマーも含まれる。本発明の実施に有用である例示的なプロピレンポリマーには、Dow Chemical Companyから入手可能なVERSIIFY(登録商標)ポリマー、およびExxon Mobil Chemical Companyから入手可能なVISTAMAXX(登録商標)ポリマーが含まれる。

【0026】

上記オレフィンポリマーのいずれのブレンドも、本発明で 사용할ことができ、好ましいモードでは、本発明のオレフィンポリマーが、ブレンドの熱可塑性ポリマー成分の、少なくとも約50、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に、オレフィンポリマーは、1つまたは複数の他のポリマーを用いブレンドまたは希釈することができる。それほど好ましくないモードでは、また、求められる可能性がある他の特性に依存して、オレフィンポリマー含量は、熱可塑性ポリマー成分の50%未満でもよい。

【0027】

本発明の組成物中のポリオレフィン、すなわち、ハロゲン化難燃添加剤を含む架橋、シラングラフトポリオレフィン押出製品の量は、組成物の最終使用用途に大いに依存する。しかし、通常、本発明の組成物中のポリオレフィンの量は、組成物の重量に対して少なくとも21重量パーセント(wt%)である。組成物中の樹脂の最大量は、通常、組成物の重量に対して92wt%を超えない。

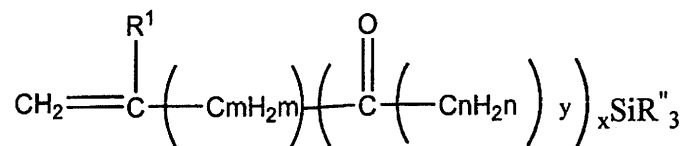
【0028】

加水分解性不飽和シラン

オレフィンポリマーに効果的にグラフトし、架橋することになるどんなシランも本発明の実施に使用することができ、次式により表示されるものが例示であり、

【0029】

【化 1】



式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 x が 1 のとき、 y が 1 であることを条件として x および y は、0 または 1 であり、 m および n は、独立に 1 ~ 12 までの、好ましくは 1 ~ 4 の整数であり、各 $\text{R}^{\text{"}}$ は独立に、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）、アリーールオキシ基（例えば、フェノキシ）、アラルオキシ（araloxo）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）、アミノまたは置換アミノ基（アルキルアミノ、アリーールアミノ）、あるいは 1 ~ 6 個までの炭素原子を有する低級アルキル基などの加水分解性有機基である。ただし、3 個の $\text{R}^{\text{"}}$ 基のうちせいぜい 1 個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、反応器でエチレンと共重合され得る。そのようなシランは、成形（shaping）または成形（molding）の操作の前または間のいずれかに、有機過酸化物の適当量を使用することにより、適当なエチレンポリマーにグラフトすることもできる。熱および光安定剤、顔料などの追加成分も、配合物に含まれ得る。架橋が生じるプロセスの段階は、一般に、「硬化段階」と言われ、プロセス自体は一般に「硬化」と言われる。メルカプトプロピルトリアルコキシシランなどの、ラジカルプロセスを経由してポリマー中の不飽和を増やすシランも含まれる。

【0030】

適当なシランには、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 -（メタ）アクリロ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含まれる。加水分解性基の例には、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ールアミノ基が含まれる。好ましいシランは、ポリマーにグラフトすることができ、または他のモノマー（エチレンやアクリレートなど）と反応器内で共重合することができ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、Meyerdenらの米国特許第5,266,627号に、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、-（メタ）アクリロ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、本発明で使用するための好ましいシラン架橋剤である。フィラーが存在する場合は、好ましくは、架橋剤は、ビニルトリアルコキシシランを含む。

【0031】

本発明の実施で使用す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、グラフト効率、最終用途、および類似の要因に依存して大きく変化する可能性があるが、典型的には、少なくとも0.5、より典型的には少なくとも0.7重量パーセントが使用される。簡便性および経済性の要検討事項が、本発明の実施で使用するシラン架橋剤の最大量に対する2つの主要な制限であり、典型的には、シラン架橋剤の最大量は、5重量パーセントを超えず、より典型的には3重量パーセントを超えない。

【0032】

ラジカル発生剤（開始剤）

加水分解性不飽和シランは、ラジカル発生剤または開始剤、例えば、過氧化物およびアゾ化合物の作用を通して、または電離放射線などによってポリオレフィンポリマーにグラフトする。有機開始剤には、例えば、過酸化ジクミル、過酸化ジ-tert-ブチル、t-ブチルペルベンゾエート、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルペルオクトエート、過酸化メチルエチルケトン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブ

10

20

30

40

50

チルペルオキシ)ヘキサン、過酸化ラウリル、およびtert-ブチルペルアセテートなどの過酸化物開始剤のいずれか1つなどが好ましい。適当なアゾ化合物は、2,2-アゾビスイソブチロニトリルである。開始剤の量は、変化し得るが、通常、少なくとも0.04、好ましくは、少なくとも0.06部/100部樹脂(phr)の量で存在する。通常、開始剤は、0.15phrを超えず、好ましくは、約0.10phrを超えない。開始剤に対するシラン架橋剤の重量比も大きく変化し得るが、典型的な架橋剤：開始剤の重量比は、10:1~500:1の間、好ましくは18:1~250:1の間にある。部/100部樹脂またはphrにおいて使用する場合、「樹脂」はオレフィンポリマーを意味する。

【0033】

10

ハロゲン化ポリアリールアルカン

ハロゲン化ポリアリールアルカンは、既知の化合物であり、多くが市販されている。本発明の一実施形態では、ハロゲン化ポリアリールアルカンのアルカン成分、すなわち、該化合物のアルキル成分は、直鎖C₁~C₆アルカン、典型的には、エタン、プロパンまたはブタンから誘導される。一実施形態では、化合物のアリール成分は、フェニルまたはナフチルである。一実施形態では、化合物のアルキル成分は、それぞれが他のアリール基と同じまたは異なり得る2~4個のアリール基で置換される。各アリール基は、ハロゲン以外の1つまたは複数の置換基、例えば1つまたは複数のアルキル基を含むことができる。化合物のハロゲン成分は、通常、フッ化物、塩化物または臭化物の少なくとも1つ、好ましくは臭化物である。化合物は通常、アリール基に主に結合したハロゲン基で少なくとも

20

【0034】

本発明の組成物、すなわち、ハロゲン化ポリアリールアルカンを含むシラングラフト架橋ポリオレフィン押出品におけるハロゲン化ポリアリールアルカンの量は、ポリオレフィンの量同様に、組成物の最終使用用途に大いに依存する。しかし、通常は、組成物中のハロゲン化ポリアリールアルカンの量は、組成物の重量に対して少なくとも5重量パーセント、より典型的には、少なくとも8重量パーセント(wt%)である。組成物中のハロゲン化ポリアリールアルカンの最大量は、組成物の重量に対し、典型的には、30wt%を超えず、より典型的には20wt%を超えない。

30

【0035】

従来のどの方法もポリオレフィンポリマーにシラン架橋剤をグラフトするのに使用することができるが、1つの好ましい方法は、一軸スクリュウ押出機などの反応押出機の第1ステージでその2つを開始剤とブレンドすることである。グラフト条件は、変化し得るが、開始剤の滞留時間および半減期に依存して、例えば、160および260、好ましくは190と230の間の融解温度が、通常、使用される。

【0036】

40

カーボンブラック

組成物が黒色である本発明の実施形態は、通常、カーボンブラックを含む(天然色であり、または着色剤、例えば、顔料もしくは染料を含み、通常、カーボンブラックを欠いている、または含有していない組成物とは対照的である)。事実上、どのカーボンブラックも、本発明の実施に使用することができる。カーボンブラックの代表的な例には、ASTMグレードN110、N121、N220、N231、N234、N242、N293、N299、S315、N326、N330、M332、N339、N343、N347、N351、N358、N375、N539、N550、N582、N630、N642、N650、N683、N754、N762、N765、N774、N787、N907、N908、N990およびN991が含まれる。カーボンブラックには、ファーネスブラ

50

ック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック (lamp black) およびケッチェンブラック (Ketjen black) も含まれる。これらのカーボンブラックは、 $9 \sim 14 \text{ g/kg}$ の範囲のヨード吸収および $10 \sim 150 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ の範囲の平均細孔容積を有する。一実施形態では、カーボンブラックは、電線およびケーブル外装の良好な耐候性能を達成するために N 110 型カーボンブラックである。一実施形態では、カーボンブラックは、より大きい粒子サイズ、例えば $15 \sim 400 \text{ nm}$ 、および小さな比表面積、例えば、ASTM D 2414 により測定して $30 \sim 50 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ の油吸収係数を有する MT カーボン (medium thermal black) である。一実施形態では、カーボンブラックは、その難燃剤特性、例えば、中粒径または大粒径およびアモルファス構造が選択され、それによって、組成物から製造される物品の剛性を大きく増やさずに多量の添加が可能になる。一実施形態では、カーボンブラックは、カーボンファイバ、カーボンナノチューブ、フラーレン、グラファイトおよび拡張型グラファイトプレートレットの形態をとることができる。

10

【0037】

カーボンブラックは、通常、少なくとも $20 \text{ wt} \%$ の半導体遮蔽組成物を含む。カーボンブラックは、通常、 $45 \text{ wt} \%$ 以下の半導体遮蔽組成物を含む。

【0038】

シラン架橋触媒

架橋触媒は、ルイスおよびブレンステッドの酸および塩基を含む。ルイス酸は、ルイス塩基から電子対を受けることができる化学種である。ルイス塩基は、ルイス酸に電子対を与えることができる化学種である。本発明の実施で使用するすることができるルイス酸には、ニラウリン酸ジブチルすず (DBTDL)、オレイン酸ジメチルヒドロキシすず、マレイン酸ジオクチルすず、マレイン酸ジ-n-ブチルすず、二酢酸ジブチルすず、ニオクタン酸ジブチルすず、酢酸すず、オクタン酸すず、などのすずカルボキシレート、およびナフテン酸鉛、カプリル酸亜鉛およびナフテン酸コバルトなどの他の多様な有機金属化合物が含まれる。DBTDL は、好ましいルイス酸である。本発明の実施で使用するすることができるルイス塩基には、これに限定されないが、第1級、第2級および第3級アミンが含まれる。これらの触媒は、通常、湿気硬化用途で使用される。

20

【0039】

本発明の実施で使用される架橋触媒の最低量は、触媒の量である。この量は、通常、シラングラフトポリオレフィン樹脂と触媒を合せた重量の、少なくとも 0.01 、好ましくは少なくとも 0.02 、より好ましくは少なくとも 0.03 重量パーセント ($\text{wt} \%$) である。ポリオレフィン樹脂中の架橋触媒の最大量に対する制限は、経済性および実用性 (例えば、収穫逓減) のみにより課せられるが、典型的には、一般的最大量は、エチレンポリマーと縮合触媒を合せた重量の、 $5 \text{ wt} \%$ 未満、好ましくは、 $3 \text{ wt} \%$ 未満、より好ましくは、 $2 \text{ wt} \%$ 未満を含む。

30

【0040】

シラン架橋触媒は、通常、反応押出機に添加され、そのためポリオレフィンへのシランのグラフト反応を行う間、存在している。したがって、Si-g-ポリオレフィンは、通常、湿気 (例えば、スチームバス) および/または、貯蔵、輸送もしくは使用される環境に存在する湿度に曝されると、押出機を離れる前のいくつかの架橋と、押出機を離れた後の架橋の完了を、通常、経験する。

40

【0041】

フィラーおよび添加剤

臭素化難燃添加剤を含む架橋シラングラフトポリオレフィン押出製品は、充填されていても、されていなくてもよい。充填されている場合は、存在するフィラーの量は、好ましくは、シラン架橋オレフィンポリマーの機械的および/または化学的特性を許容できないほど大きく劣化させると思われる量を超えるべきでない。典型的には、存在するフィラーの量は、ポリマーの重量に対して、 $2 \sim 80$ 、好ましくは、 $5 \sim 70$ 重量パーセント ($\text{wt} \%$) である。代表的なフィラーには、カオリン粘土、水酸化マグネシウム、シリカ、炭

50

酸カルシウムおよびカーボンブラックが含まれる。フィラーは、難燃剤特性を有しても有していなくてもよい。フィラーが存在する本発明の好ましい実施形態では、普通ならフィラーがシラン硬化反応に干渉するためにもつこともあり得るいずれの傾向も、防止または遅延すると見込まれる材料でフィラーが被覆されている。ステアリン酸は、そのようなフィラーコーティングの実例である。フィラーおよび触媒が、望ましくない任意の相互作用および反応を避けるように選択され、この選択は当業者の技能に十分含まれている。

【0042】

本発明の組成物は、本発明の組成物の望ましい物理的または機械的特性に干渉しない範囲で、例えば、酸化防止剤（例えば、IRGANOX（商標）1010、Ciba Specialty Chemicalsの登録商標、などの、例えば、ヒンダードフェノール）、ホスファイト（例えば、IRGAFOS（商標）168、Ciba Specialty Chemicalsの登録商標）、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（ジオクチルフタレートまたはエポキシ化大豆油など）、金属不活性化剤、スコーチ抑制剤、離型剤、タッキファイヤー（炭化水素タッキファイヤーなど）、ワックス（ポリエチレンワックスなど）、加工助剤（オイル、ステアリン酸などの有機酸、有機酸の金属塩など）、エクステンダー油（パラフィンオイルや鉱油など）、着色剤または顔料、などの添加剤も含み得る。これらの添加剤は、当業者に知られた量で使用される。

【0043】

代表的配合

本発明の組成物中の各成分の量は、組成物が使用されることになる用途と共に変化するであろう。電線およびケーブルの用途では、例えば、組成物配合は、望ましい難燃剤性能により、かつ、組成物が、黒色に対して天然色または着色であるかにより変化するようになる。水平（XHHW、RHW）および垂直（VW-1）燃焼の適用（これらの試験はUnderwriters LaboratoriesのUL 2556に記載されている）に関する代表的配合は、表1および2に報告されている（すべての量は、組成物の総重量に対する重量パーセントである）。難燃剤濃度は、ケーブル構造および性能の要件、例えば、National Electric Code（NFPA出版）で仕様が定められたものに合うよう調整される。

【0044】

【表1】

表1
水平燃焼の適用

成分	着色/天然色(wt%)	黒色(wt%)
ポリオレフィン	63～92	42～87
DBDPE	5～20	5～20
酸化アンチモン	2.5～10	2.5～10
着色剤	0～3	-
カーボンブラック	-	5～20
過酸化物	0.02～0.2	0.02～0.2
シラン	0.5～3	0.5～3
添加剤	0～1	0～1

【0045】

【表 2】

表2
垂直燃焼の適用

成分	着色/天然色	黒色
ポリオレフィン	48～84	21～79
DBDPE	10～30	10～30
酸化アンチモン	5～15	5～15
着色剤	0～3	-
カーボンブラック	-	5～30
過酸化物	0.02～0.2	0.07～0.2
シラン	0.5～3	0.5～3
添加剤	0～1	0～1

10

【0046】

配合 / 製作

ポリオレフィン樹脂、加水分解性不飽和シラン、ラジカル発生剤、デカブロモジフェニルエタン、シラン架橋触媒、任意選択のカーボンブラック、ならびに任意選択のフィラーおよび添加剤の配合は、当業者に知られた標準手段により実施することができる。配合装置の例には、BanburyまたはBolling内部ミキサーなどの内部バッチミキサーがある。あるいは、Farrell連続ミキサー、WernerおよびPfleiderer二軸スクリュミキサー、またはBussニーディング連続押出機などの、連続一軸もしくは二軸スクリュミキサーまたは押出機を使用することができる。使用するミキサーの型、およびミキサーの操作条件は、粘性、体積抵抗率、および押出表面平滑性などの組成物の特性に影響を及ぼすことになる。

20

【0047】

組成物の成分は、通常、混合物を完全に均一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と時間で混合される。触媒は、通常、シラングラフトオレフィンポリマーに添加されるが、もしあれば触媒は、添加剤の前に、共に、または後に添加することができる。通常、成分は、熔融混合装置で混ぜ合わされる。次いで、混合物は、最終品に成形される。配合および物品製作の温度は、シラングラフトオレフィンポリマーの融点より高いが、250 未満とすべきである。

30

【0048】

いくつかの実施形態では、触媒と添加剤のどちらか、または両方が、予め混合し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、一般に、不活性プラスチック樹脂、例えば、低密度ポリエチレンに触媒および/または添加剤を分散させることにより形成される。マスターバッチは、熔融配合方法により都合よく形成される。

【0049】

一実施形態では、成分、例えばフィラーの中に存在するか、またはそれと結合した水分から生じ得る潜在的なスコーチを減らす、または除去するために、成分の1つもしくは複数を配合前に乾燥する、または成分の混合物を配合後に乾燥する。一実施形態では、架橋性シリコン - 修飾ポリオレフィン混合物は、長い貯蔵寿命用の架橋触媒がない中で調製され、架橋触媒は、熔融成形品の調製における最終ステップとして添加される。

40

【0050】

製造品

一実施形態では、本発明の組成物は、知られた量および知られた方法で、ケーブルに外装または断熱層として適用することができる（例えば、米国特許第5,246,783号および第4,144,202号に記載の装置および方法で）。通常、組成物は、ケーブル - コーティングダイスを装備した反応器 - 押出機で調製され、組成物の成分が配合された後に、ケーブルがダイスから引き出されると同時に、組成物はケーブル上に押し出される

50

。硬化は、反応器 - 押出機内で始まることもある。

【0051】

必要ではなく、または好ましくはないが、成形品を、高い温度と外部の湿気のどちらか、または両方に曝すことができ、高い温度の場合は、成形品が所望の架橋度に達するような時間、周囲温度とポリマーの融点までの間だが融点未満の温度に通常ある。どの成形後硬化の温度も0より高いはずである。

【0052】

本発明のポリマー組成物から調製することができる他の製造品には、ファイバ、リボン、シート、テープ、チューブ、パイプ、隙間ふさぎ材 (weather-stripping)、シール、ガasket、ホース、泡状物質、履物 (footwear) およびベローズが含まれる。これらの物品は、既知の装置および技法を使用して製造することができる。

10

【0053】

本発明は、以下の実施例を通してより完全に記載される。別段の指定がない限り、すべての部およびパーセントは重量による。

【0054】

特定の実施形態

添加剤がグラフトプロセスに干渉する傾向は、ASTM D5289により、MDR上に182で実施する実験で、生じる最大トルク (MH) により測定されるように生じるポリエチレンの架橋収率によって定量化する。ベース材料は、LLDPE (DFDA-7530) を、カーボンブラックまたは難燃剤マスターバッチおよび/または酸捕捉酸化防止剤 (Chimassorb 944) と組み合わせてBRABENDER (商標) ミキサーを使用して調製する。ベース樹脂を調製した後、2重量%の過酸化ジクミルを化合物に浸透させ、その上で182でMDRを使用してMHを決定する。BRABENDER (商標) 混合は、155で5分間である。過酸化物に浸した後は、追加の溶融混合は完了しない。

20

【0055】

表3のデータは、LLDPE (試料1) で生じたMHだけが9.4であったことを示している。UV安定性のために必要な望ましい2.5%濃度を達成するためにカーボンブラックマスターバッチを添加すると、反応効率がいくぶん失われ、MH (試料2) は8.5に低下する。試料#2は、Mono sil用途の低電圧 (LV) ユーティリティー電線を製造するのに使われる代表的な調合物なので、目標のMH値8.5は、有効なグラフト反応を行うのに必要な所望の目標値の代表である。

30

【0056】

試料3は、グラフト操作の進行中に従来の臭素化難燃剤 (デカプロモジフェニルオキシイド、DBDPO) を使用する問題点を例示している。この試料に対するMH (4.8) は、所望の値8.5のほぼ半分である。しかし、驚くことに、臭素化難燃剤をデカプロモジフェニルエタン (DBDPE) と置き換えると、試料#4でMH7.7が達成される。このことは、DBDPEが、ラジカル開始反応においてDBDPOの20%のみの干渉を有することを示している。

【0057】

難燃性は、添加剤の組合せを使用することで達成されるので、さらなる改良系を確認するために、実験は、難燃剤 (FR) 性能が臭素化難燃剤とカーボンブラックの組合せによって達成される系でも行われる。試料#5は、主としてカーボンブラックベースであり、臭素化難燃剤を試料#2の20%のみを使用する難燃剤組成物の使用が、MH7.8を有することを示す。このことは、臭素化難燃剤の部分の代わりにカーボンブラックを使用すると、グラフトプロセスで 사용할 ことができる化合物を製造するのに有益であることを示している。試料#6はさらに、カーボンブラック難燃剤と組み合わせてDBDPEを使用すると、系#4または#5より性能が優れており、MH8.6を有することを示している。このことは、試料#6が、系#2と同等の最も望ましい性能を達成することを示している。

40

50

【 0 0 5 8 】

残留酸性種は、過氧化物効率の低下につながる過氧化物化合物を分解する場合がある。したがって、臭素化難燃剤は、酸性種（例えば、HBr）を含み、または生じ得るので、これが上記で示された効果の原因であるか確認するために評価を行う。これを行うために、0.2 wt %の塩基性酸化防止剤（CHIMASSORB（商標）944）が、上記で評価されたものと同様の系に添加される。試料# 1 Aは、この酸化防止剤がLLDPEだけのMHに影響を及ぼさず、試料# 1と同等のMH 9.4を有することを示す。一方、試料3 A、4 A、5 Aおよび6 Aはすべて、CHIMASSORB 944を含まなかった対応物に比べMHが1.5増加した。これらの試料は異なる濃度で使用する異なる臭素化難燃添加剤を含むので、酸残滓、および臭素化難燃剤の熱分解から生じる酸の存在は、DBDPEの性能がDBDPOより改善する原因ではない。さらに、これらの難燃剤組成物中のアミンベース酸化防止剤を使用すると、より高いラジカル効率を生じる。この酸化防止剤効果は開示される難燃剤の好みに独立しているので、これは本発明に必要な成分ではない。

10

【 0 0 5 9 】

【表 3】

表3
試料組成物および試料硬化データ

ベース材料	1	2	3	4	5	6	1A	3A	4A	5A	6A
DFDA-7530	100	93.7	75	75	65	65	99.8	74.8	74.8	64.8	64.8
カーボンブラックマスタールバッチ		6.3									
DBDPOマスタールバッチ#1			25					25			
DBDPEマスタールバッチ#2				25					25		
DBDPO/CBマスタールバッチ#3					35					35	
DBDPE/CBマスタールバッチ#4						35					35
CHIMASSORB 944							0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ベース樹脂に浸された 過酸化ジクミル	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%
MH (MDR 182C)	9.4	8.5	4.8	7.7	7.8	8.6	9.4	6.2	9.2	9.7	10.0

試料

1 (比較) : 過酸化物の応答に影響を及ぼす添加剤はない。

1 A (比較) : 他の添加剤が存在しない試料 1 と比較して、CHIMASSORB (商標) 944 の MH への影響はない。

2 (比較) : カーボンブラックの影響

3 (比較) : DBDPO の影響、試料 1、1 A および 2 と比較して、欠点を示す。

3 A (比較) : CHIMASSORB (商標) 944 が試料 3 の性能を改善することを示す。

4 (本発明) : 試料 3 に対する、DBDPE による MH 値の改善は試料 1 および 2 により近いことを示す。

4 A (本発明) : 合体した改善を得るのに、試料 4 でも CHIMASSORB (商標) 944 が使用できることを示す。

5 (比較) : 試料 3 と比較して、低濃度での DBDPO の影響はその使用量に比例する。

5 A (比較) : 改善を得るのに、試料 5 でも CHIMASSORB (商標) 944 が使用できることを示す。

6 (本発明) : 低濃度が使用される場合でさえも、試料 5 に対する DBDPE による改善を示す。

6 A (本発明) : 改善を得るのに、試料 6 でも CHIMASSORB (商標) 944 が使用できることを示す。

【0061】

材料

DFDA - 7530 : 0.70 MI、0.92 g / cc LLDPE で、Dow Chemical Company の UNIPOL (商標) PE 方法により製造。

カーボンブラックマスターバッチ : 1.15 g / cc LLDPE ベースのマスターバッチで、微粒子サイズ (20 ミクロン平均) カーボンブラック 40 重量% を含む。

DBDPO マスターバッチ # 1 : EEA (15% EEA、1.3 MI) ベースのマスターバッチで、DBDPO 45% および酸化アンチモン 15% を含む。

DBDPE マスターバッチ # 2 : EEA (15% EEA、1.3 MI) ベースのマスターバッチで、DBDPE 45% および酸化アンチモン 15% を含む。

DBDPO / CB マスターバッチ # 3 : DFDA - 7530 ベースのマスターバッチで、MTカーボン (N990) 40%、DBDPO 8% および酸化アンチモン 3% を含む。

DBDPE / CB マスターバッチ # 4 : DFDA - 7530 ベースのマスターバッチで、MTカーボン (N990) 40%、DBDPE 8% および酸化アンチモン 3% を含む。

CHIMASSORB (商標) 944 : BASF 製、CAS # 71878 - 19 - 8、ポリ [(6 - [(1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) アミノ] - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル) [(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) イミノ] - 1, 6 - ヘキサンジイル [(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) イミノ])]) 。

DBDPO : デカブロモジフェニルオキシド、CAS # 1163 - 19 - 5、DE - 83 R、Chemtura 製。

DBDPE : デカブロモジフェニルエーテル、CAS # 84852 - 53 - 9、Saytex 8010、Albemarle 製。

酸化アンチモン : Microfine AO9、CAS # 1309 - 64 - 4 難燃相乗剤 (burn synergist)、Chemtura 製。

【0062】

本発明は、上記の好ましい実施形態の説明を通して詳細に記載されてきたが、この詳細は例証の主目的のためである。多くの変形および改変が、以下の特許請求の範囲に記載されるように、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく、当業者により実施することができる。

10

20

30

40

50

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 8 L</i>	<i>23/26</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i> 23/26
<i>C 0 8 F</i>	<i>255/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i> 255/02
<i>C 0 8 J</i>	<i>3/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 J</i> 3/24 <i>C E S A</i>

(72)発明者 ビスコグリオ, ミッチェル, ビー.
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 8 5 4, ピスカタウェイ, ネブラ ロード 1 6 4

審査官 杉江 渉

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

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
 C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8