

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6539277号
(P6539277)

(45) 発行日 令和1年7月3日 (2019. 7. 3)

(24) 登録日 令和1年6月14日 (2019. 6. 14)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 K 5/3492 (2006. 01)	C O 8 K 5/3492
C O 8 K 5/00 (2006. 01)	C O 8 K 5/00
C O 8 L 101/00 (2006. 01)	C O 8 L 101/00
C O 8 K 5/14 (2006. 01)	C O 8 K 5/14
C O 8 J 3/24 (2006. 01)	C O 8 J 3/24 C E R Z
請求項の数 10 (全 28 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-542029 (P2016-542029)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成26年9月8日 (2014. 9. 8)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2016-540098 (P2016-540098A)		エルシー
(43) 公表日	平成28年12月22日 (2016. 12. 22)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/054526		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開番号	W02015/038467		O
(87) 国際公開日	平成27年3月19日 (2015. 3. 19)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成29年9月4日 (2017. 9. 4)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	61/877, 405	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成25年9月13日 (2013. 9. 13)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100128761
			弁理士 田村 恭子
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 過酸化物架橋性組成物及びそれらの製造のための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0. 6～6 6 重量パーセント（重量％）のシアヌル酸トリアリル（T A C）及び3 4～9 9. 4 重量％の抗酸化剤（A O）を含む、予備配合組成物。

【請求項 2】

前記 T A C 及び A O が、1：1 0 0～3：2 の T A C：A O 重量比で存在する、請求項 1 に記載の前記組成物。

【請求項 3】

過酸化物架橋性ペレットを作製するための方法であって、

(1)

(A) 過酸化物架橋性ポリマーと、

(B) シアヌル酸トリアリル（T A C）及び A O の予備配合物であって、0. 6～6 6 重量％の T A C 及び 3 4～9 9. 4 重量％の A O を含むか、またはそれらからなる、予備配合物と、の均質な溶融物を形成するステップと、

(2) 1 0 0 μ m 未満のメッシュサイズを有するフィルターに、(1) の均質な溶融物を通過させるステップと、

(3) 前記 (2) の濾過した均質な溶融物からペレットを形成するステップと、を含む、前記方法。

【請求項 4】

前記ペレットに過酸化物を含浸させるさらなるステップを含む、請求項 3 に記載の前記

10

20

方法。

【請求項 5】

前記抗酸化剤が、テトラキス〔メチレン（3，5－ジ－*tert*－ブチル－4－ヒドロキシヒドロシナメート）〕メタン；4，4’－チオビス（3－メチル－6－*tert*－ブチルフェノール；及びジステアリルチオジプロピオネート（DSTDP）を含む、請求項 1 または 2 に記載の前記組成物。

【請求項 6】

前記抗酸化剤が、〔1，3，5－トリス（4－*tert*－ブチル－3－ヒドロキシ－2，6－ジメチルベンジル）－1，3，5－トリアジン－2，4，6－（1H，3H，5H）－トリオン〕；及びジステアリルチオジプロピオネート（DSTDP）を含む、請求項 1 または 2 に記載の前記組成物。

10

【請求項 7】

0.5重量％～2.5重量％の有機過酸化物を含む、請求項 5 または 6 に記載の前記組成物。

【請求項 8】

前記抗酸化剤が、テトラキス〔メチレン（3，5－ジ－*tert*－ブチル－4－ヒドロキシヒドロシナメート）〕メタン；4，4’－チオビス（3－メチル－6－*tert*－ブチルフェノール；及びジステアリルチオジプロピオネート（DSTDP）を含む、請求項 3 または 4 に記載の前記方法。

【請求項 9】

20

前記抗酸化剤が、〔1，3，5－トリス（4－*tert*－ブチル－3－ヒドロキシ－2，6－ジメチルベンジル）－1，3，5－トリアジン－2，4，6－（1H，3H，5H）－トリオン〕；及びジステアリルチオジプロピオネート（DSTDP）を含む、請求項 3 または 4 に記載の前記方法。

【請求項 10】

請求項 1、2、5、6 または 7 に記載の前記組成物を含むシースを備える、ワイヤまたはケーブル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、過酸化物架橋性組成物に関する。一態様において、本発明は、過酸化物架橋性組成物を調製する方法に関し、一方、別の態様において、本発明は、高電圧（HV）または超高電圧（EHV）電力ケーブルの製造に有用な組成物から作製された絶縁体に関する。

【背景技術】

【0002】

米国特許第 6，656，986 号は、電力ケーブル絶縁体の製造に有用な様々なポリエチレン、過酸化物架橋性組成物を教示する。これらの組成物のいくつかは、中電圧電力ケーブル市場において商業的な成功を収め、関心は、高電圧及び超高電圧電力ケーブル市場へのこれらの商業的に成功した組成物を拡大することに向けられている。

40

【0003】

電力ケーブル絶縁体の製造は、2つの主要な部分、すなわち、ケーブル絶縁体を作製する組成物を作製する第 1 の部分と、この組成物を絶縁体として単線または撚り導体上に押し出す第 2 の部分とに分けることができる多段階プロセスである。

【0004】

このプロセスの第 1 の部分、すなわち、この組成物を作製する部分の一実施形態において、基材ポリマー、例えば、ポリエチレンを 1 つ以上の添加剤と混合してペレットに形成し、これを過酸化物に浸漬させ、続いて、貯蔵する、及び／またはこのプロセスの第 2 の部分、すなわち、ペレットをワイヤまたはケーブルコーティング剤に変換する部分を行う製造業者に出荷する。貯蔵及び出荷時に、過酸化物の酸性触媒による分解を回避するため

50

に、米国特許第6,656,986号は、オリゴマー及び／または高分子量のヒンダードアミン安定剤(HAS)の混入を教示する。

【0005】

ペレットの作製において、ワイヤまたはケーブルシースに形成された時点で、組成物の有用性に悪影響を及ぼし得る不純物を導入またはもたらさないように注意が払われる。しかしながら、いくつかの不純物は、例えば、このプロセスにおいて供給材料に付随する混入物質として、必然的に組成物に導入されるか、または例えば、基材ポリマーの分解に起因するゲルとしてこのプロセス中に形成される。当然のことながら、組成物が電力ケーブルシースとして押し出される前にこれらの不純物を最低限に抑え、取り除くための試みがなされている。一部の不純物は、例えば、100ミクロン(μm)未満の微粒子の形態であり、濾過によって組成物から取り除きやすい。組成物が押出機内で調合される実施形態において、押出機内の溶融物が押出機から出る前に、スクリーンを通過しなければならないため、微細メッシュスクリーンは、典型的には、押出機のダイヘッドにまたはその付近に配置される。フィルターが粒子で詰まるため、フィルターが浄化または交換されるまで、圧力が、押出機内で増加し、押出機の作業効率を低下させる。オリゴマーまたは高分子量の塩基、例えば、オリゴマーまたは高分子量のHASが、溶融濾過前に組成物中に存在する実施形態において、スクリーンの詰まりならびに押出機の作業効率及びプロセス全体の実行効率を減少させる一因になる傾向がある。

10

【0006】

中電圧電力ケーブル用途で用いる絶縁体は、典型的には、高電圧または超高電圧電力ケーブル用途で用いるものよりもさらに不純物に耐容性があり得る。したがって、ペレットに押し出す前に、組成物を濾過するために使用されるスクリーンは、さらに粗い、すなわち、高電圧または超高電圧電力ケーブル用途で用いる組成物を濾過するために使用されるものよりも大きな開口を有し得る。結果及び他のすべての条件が同じであったとしたら、溶融物が通過しなければならないスクリーンメッシュがより微細である(小さい)ほど、より粒子を捕捉し、より速く詰まり、フィルター浄化及び／または交換の時間間隔が短くなるであろう。同時に、これは、調合する方法の作業効率に影響を及ぼす。

20

【0007】

中電圧電力ケーブル用途で用いるように現在設計されている組成物の高電圧及び超高電圧電力ケーブル用途への拡張で特に注目されるのは、基材ポリマーと添加剤及び／または充填剤との調合時、ならびにそのようなゲルが作製される程度まで、粒子状混入物質及びゲルの減少及び／または排除、そして、組成物をペレットに製造する前に濾過によるそれらの除去である。さらに注目されるのは、出荷及び／または貯蔵時、架橋効率の欠如に対するペレットの相対的安定性を維持し、かつ硬化時、水分発生を最小限に抑えることである。

30

【発明の概要】

【0008】

一実施形態において、本発明は、0.6~66重量パーセントのシアヌル酸トリアリル(TAC)及び34~99.4重量%の抗酸化剤(AO)を含むか、または本質的にそれらからなる、添加予備配合組成物である。一実施形態において、本発明は、1:100~3:2のTAC:AO重量比でTAC及びAOを含むか、または本質的にそれらからなる、添加予備配合組成物である。

40

【0009】

一実施形態において、本発明は、過氧化物架橋性組成物であって、

- (A) 過氧化物架橋性ポリマーと、
- (B) 過氧化物と、
- (C) シアヌル酸トリアリル(TAC)と、
- (D) 1つ以上の抗酸化剤(AO)と、を含み、

TAC及びAOは、1:100~3:2のTAC:AO重量比で存在し、TACは、最終生成物において0.01%未満で存在する。一実施形態において、本組成物は、ペレッ

50

トの形態である。

【0010】

一実施形態において、本発明は、過酸化物架橋性ペレットを作製するための方法であって、

(1)

(A) 過酸化物架橋性ポリマーと、

(B) シアヌル酸トリアリル (TAC) 及びAOの予備配合物であって、0.6～6重量%のTAC及び34～99.4重量%のAOを含むか、または本質的にそれらからなる、予備配合物と、の均質な溶融物を形成するステップと、

(2) 100 μm未満のメッシュサイズを有するフィルターに、(1)の均質な溶融物を通過させるステップと、

(3) (2)の濾過した均質な溶融物からペレットを形成するステップと、を含む。

10

【0011】

さらなるステップにおいて、典型的には、噴霧することによって、またはそうでなければ、液体過酸化物をペレットに塗布して、ペレットが過酸化物を吸収するのを可能にすることによって、ペレットに、過酸化物を含浸させる。一実施形態において、過酸化物をペレットに塗布する前に、過酸化物を有機窒素の塩基、例えばTACと混合する。

【0012】

一実施形態において、本発明は、過酸化物架橋性組成物であって、

(A) 過酸化物架橋性ポリマーと、

(B) 0.0005%～0.01%の低分子量、または低融点、または液体の窒素塩基と、

(C) 1つ以上の抗酸化剤(AO)と、

(D) 任意に、過酸化物と、を含む。

20

【0013】

一実施形態において、塩基は、TACを含む。一実施形態において、塩基は、N, N'-1, 6-ヘキサンジイルビス(N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)-ホルムアミド(BASFからのUVINUL (商標) 4050) 及び/またはTINUVIN (商標) 765 (ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートとメチル1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケートの混合物)を含む。一実施形態において、抗酸化剤は、硫黄、例えば、ジステアリルチオジプロピオネート(DSTDP)を含有する。

30

【0014】

一実施形態において、本発明は、過酸化物架橋性ペレットを作製するための方法であって、

(1)

(A) 過酸化物架橋性ポリマーと、

(B) 0.0005%～0.01%の低分子量、または低融点、または液体の窒素塩基と、

(C) 任意に、抗酸化剤(AO)と、の均質な溶融物を形成するステップと、

(2) 100 μm未満のメッシュサイズを有するフィルターに、(1)の均質な溶融物を通過させるステップと、

(3) (2)の濾過した均質な溶融物からペレットを形成するステップと、を含む。

40

【0015】

さらなるステップにおいて、典型的には、噴霧することによって、またはそうでなければ、液体過酸化物をペレットに塗布して、ペレットが過酸化物を吸収するのを可能にすることによって、ペレットに、過酸化物を含浸させる。一実施形態において、過酸化物をペレットに塗布する前に、過酸化物を有機窒素の塩基、例えばTACと混合する。

【0016】

一実施形態において、本発明は、過酸化物架橋性ペレットを作製するための方法であって

50

て、

(1) A Oを用いて過酸化物架橋性ポリマーの溶融物を形成するステップと、

(2) 100 μ m未満のメッシュサイズを有するフィルターに、(1)の溶融物を通過させるステップと、

(3) (2)の濾過した均質な溶融物からペレットを形成するステップと、

(4) ペレットに低分子量または液体の窒素塩基を含浸させるステップと、を含む。

【0017】

一実施形態において、ペレットは、過酸化物もまた含浸している。

【0018】

一実施形態において、本発明は、上述の実施形態のいずれかのペレットから作製されたシースを備える、ワイヤまたはケーブルである。一実施形態において、ワイヤまたはケーブルは、高電圧または超高電圧ワイヤまたはケーブルである。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の実施例1のTAC、AO混合物、ならびに1:1の重量比でのTAC及びAO混合物の予備配合におけるサーモグラムを報告するグラフである。

【図2】本発明の実施例1のTAC、AO混合物、ならびに2:98の重量比でのTAC及びAO混合物の予備配合におけるサーモグラムを報告するグラフである。

【図3】比較実施例のTAC、テトラデカン、ならびに1:1の重量比でのTAC及びテトラデカンの予備配合におけるサーモグラムを報告するグラフである。

【図4】TINUVIN(商標)622を調合した試料とTINUVIN(商標)622で含浸(浸漬)された試料との間のLDPEにおける過酸化物の安定性の比較を報告するグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

定義

米国特許の実施のために、すべての特許、特許出願、及び本出願内の他の言及された文献は、本出願の開示と矛盾しない程度まで、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる。

【0021】

本開示における数値範囲は、概算であり、それ故に、別途示されない限り、範囲外の値を含んでもよい。数値範囲には、任意の下値と任意の上値との間に少なくとも2単位の間隔があるという条件で、下値及び上値からのあらゆる値ならびに両値を1単位きざみで含む。一例として、組成特性、物理特性、または他の特性、例えば分子量、粘度、メルトインデックス等が100から1,000までである場合、すべての個々の値、例えば100、101、102等、及び部分範囲、例えば100~144、155~170、197~200等は明確に列挙されることが意図される。1未満の値を含む範囲または1より大きい小数(例えば、1.1、1.5等)を含む範囲については、1単位は、必要に応じて、0.0001、0.001、0.01、または0.1であると見なされる。10未満の1桁の数を含む範囲(例えば、1~5)については、1単位は、典型的には、0.1と見なされる。これらは具体的に意図されるものの例にすぎず、列挙される最低値と最高値の間の数値のあらゆる可能な組み合わせが本開示に明確に記載されていると見なすべきである。とりわけ、組成物中の特定の成分について、数値範囲が本開示内に提供される。

【0022】

「含む(Comprising)」、「含む(including)」及び「有する」等の用語は、本組成物、方法等が、開示される成分、ステップ等限定されないが、他の開示されていない成分、ステップ等も含むことができることを意味する。対照的に、「本質的に~からなる」という用語は、組成物、方法等の性能、実現可能性等に必須でないものを除いて、任意の組成物、方法等の範囲から、任意の他の成分、ステップ等を排除する。「~からなる」という用語は、組成物、方法等から、具体的に開示されない任意の成分

10

20

30

40

50

、ステップ等を排除する。「または」という用語は、別途言及されない限り、個々に及び任意の組み合わせで開示される構成員を指す。

【0023】

「ワイヤ」等の用語は、一本鎖の導電性金属、例えば、銅もしくはアルミニウム、または一本鎖の光ファイバーを意味する。

【0024】

「ケーブル」等の用語は、シース、例えば、絶縁体カバーまたは保護外側ジャケットの内部の少なくとも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、一般的な絶縁体カバー及び／または保護ジャケットに共に束ねられた2つ以上のワイヤまたは光ファイバーである。シース内側の個別のワイヤまたはファイバーは、露出されていても、被覆されていても、または絶縁されていてもよい。組み合わせケーブルは、電線及び光ファイバーを共に含んでいてもよい。ケーブル等は、低電圧、中電圧、高電圧及び超高電圧用途に設計することができる。低電圧ケーブルは、3キロボルト（kV）未満の電力、中電圧ケーブルは、3～69kV、高電圧ケーブルは、70～220kV、超高電圧ケーブルは、220kV超の電圧を運ぶように設計されている。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号に説明されている。

【0025】

「導体」「電導体」等の用語は、1つ以上の方向に電荷の流れを可能にする物体を意味する。例えば、ワイヤは、その長さに沿って電気を運ぶことができる電導体である。ワイヤ導体は、典型的には、銅またはアルミニウムを含む。

【0026】

「出荷及び貯蔵条件」等の用語は、本発明の組成物が、典型的には、ペレットの形態で、製造業者からエンドユーザーに出荷され、これらの組成物が出荷前及び／または出荷後に保持される、温度、圧力、及び湿度を意味する。温度は、氷点下（寒冷気候において）から、暑い気候の下で冷房の効いていない倉庫中で40℃を上回る範囲に及ぶ。湿度は、0～100パーセントの範囲であり得、圧力は、典型的には、大気圧である。

【0027】

「溶融物」等の用語は、融解状態での固体組成物を意味する。溶融物は、ゲル及び／または固体粒子を含んでも、含まなくともよい。

【0028】

「ゲル」等の用語は、典型的には、コロイド状態での架橋ポリマーを意味する。ゲルは、サイズ、分子量、構造、及び組成により異なり得る。

【0029】

「溶融濾過」等の用語は、フィルターまたはスクリーンに、溶融物を通過させ、溶融物から1つ以上のゲル及び／または固体粒子を除去することを意味する。

【0030】

「過酸化架橋性ポリマー」等の用語は、架橋条件下で、例えば、160℃～250℃の温度で、過氧化物、例えば、ジクミル過氧化物から始まるフリーラジカル機構を通して架橋することができる、ポリマー、例えば、ポリエチレン等のポリオレフィン

【0031】

過酸化架橋性ポリマー

過氧化物から始まる反応によって架橋することができる任意のポリマーは、本発明の実施に際して過酸化架橋性ポリマーとして使用することができるが、典型的に及び好ましくは、ポリマーはポリオレフィンであり、より典型的に及び好ましくは、ポリエチレンである。その用語がここで使用される場合、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のコポリマー、及び3～12個の炭素原子、好ましくは4～8個の炭素原子を有する少ない割合の1つ以上のアルファオレフィン、ならびに任意に、ジエン、またはそのようなホモポリマー及びコポリマーの混合物もしくは配合物である。混合物は、機械

的配合物または原位置配合物であり得る。アルファーオレフィンの例は、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-オクテンである。ポリエチレンはまた、エチレンと、ビニルエステル、例えば、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等の不飽和エステルとのコポリマーであり得る。

【0032】

ポリエチレンは、均質または不均質であり得る。均質ポリエチレンは、通常、約1.5～約3.5の範囲の多分散性 (M_w/M_n)、及び本質的に均質なモノマー分布を有するものであり、単一かつ比較的低い示差走査熱量測定 (DSC) の融点を特徴とする。一方、不均質ポリエチレンは、3.5超の多分散性 (M_w/M_n) を有し、均質なモノマー分布を有しない。 M_w は、重量平均分子量と定義され、 M_n は、数平均分子量と定義される。ポリエチレンは、1立方センチメートル当たり0.860～0.950グラム (g/cc) の範囲の密度を有することができ、好ましくは、0.870～約0.930 g/cc の範囲の密度を有する。それらはまた、10分間当たり約0.1～約50グラムの範囲のメルトインデックスを有することができる。

10

【0033】

ポリエチレンは、低圧または高圧方法によって生成され得る。それらは、気相、または溶液もしくはスラリー中の液相で、従来の技術によって生成され得る。低圧方法は、典型的には、1000 psi 未満の圧力で行われるが、高圧方法は、典型的には、15,000 psi を超える圧力で行われる。

【0034】

20

これらのポリエチレンを調製するために使用することができる典型的な触媒システムとしては、米国特許第4,302,565号 (不均質ポリエチレン) において記載される触媒システムによって例示され得るマグネシウム/チタン系触媒システム、米国特許第4,508,842号 (不均質ポリエチレン)、ならびに同第5,332,793号、同第5,342,907号、及び同第5,410,003号 (均質ポリエチレン) において記載されるもの等のバナジウム系触媒システム、米国特許第4,101,445号において記載されるもの等のクロム系触媒システム、米国特許第4,937,299号、同第5,272,236号、同第5,278,272号、及び同第5,317,036号 (均質ポリエチレン) において記載されるもの等のメタロセン触媒系、または他の遷移金属触媒システムである。これらの触媒システムの多くは、しばしば、チーグラ-ナッタ触媒システムまたはフィリップス触媒システムと称される。シリカ-アルミナ支持体において酸化クロムまたは酸化モリブデンを使用する触媒システムが、ここに含まれ得る。ポリエチレンを調製するための典型的な方法もまた、前述の特許において記載されている。それを提供するための典型的な原位置ポリエチレン配合物及び方法及び触媒システムは、米国特許第5,371,145号及び同第5,405,901号において記載されている。様々なポリエチレンは、高圧方法によって作製されたエチレンの低密度ホモポリマー (HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、超低密度ポリエチレン (ULDPE)、中密度ポリエチレン (MDPE)、0.940 g/cc 超の密度を有する高密度ポリエチレン (HDPE)、及び0.900 g/cc 未満の密度を有するメタロセンコポリマーを含むことができる。後者の5つのポリエチレンは、通常、低圧方法によって作製される。従来の高圧方法は、Introduction to Polymer Chemistry, Stille, Wiley and Sons, New York, 1962、149～151頁において記載されている。高圧方法は、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で実施される。攪拌オートクレーブの場合、圧力は、約10,000～30,000 psi の範囲であり、温度は、約175～約250℃の範囲であり、管型反応器の場合、圧力は、約25,000～約45,000 psi の範囲であり、温度は、約200～約350℃の範囲である。高圧ポリエチレンとメタロセン樹脂の配合は、前者がその卓越したプロセス可能性の成分であり、後者がその柔軟性の成分であり、この用途で用いるのに特に好適である。

30

40

【0035】

50

エチレンと不飽和エステルとからなるコポリマーは周知であり、上述の従来の高圧技術によって調製することができる。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個の炭素原子を有することができ、好ましくは、1～4個の炭素原子を有する。カルボン酸基は、2～8個の炭素原子を有することができ、好ましくは、2～5個の炭素原子を有する。エステルコモノマーに由来するコポリマーの部分は、コポリマーの重量を基準にして約5～約50重量パーセントの範囲であり得、好ましくは、約15～約40重量パーセントの範囲である。アクリル酸塩及びメタアクリル酸塩の例は、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 α -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-エチルヘキシルである。カルボン酸ビニルの例は、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、及びブタン酸ビニルである。エチレン／不飽和エステルコポリマーのメルトインデックスは、10分間当たり約0.5～約50グラムの範囲であり得、好ましくは、10分間当たり約2～約25グラムの範囲である。エチレン及び不飽和エステルのコポリマーの調製のためのある方法が、米国特許第3,334,081号において記載されている。

10

【0036】

VLDPEは、エチレンと、3～12個の炭素原子、好ましくは3～8個の炭素原子を有する1つ以上のアルファーオレフィンとのコポリマーであり得る。VLDPEの密度は、0.870～0.915 g/ccの範囲であり得る。それは、例えば、(i)クロム及びチタンを含有する触媒、(ii)マグネシウム、チタン、ハロゲン、及び電子供与体を含有する触媒、または(iii)バナジウム、電子供与体、アルキルアルミニウムハリド修飾剤、及びハロカーボンプロモーターを含有する触媒、の存在下で生成され得る。VLDPEを作製するための触媒及び方法は、それぞれ、米国特許第4,101,445号、同第4,302,565号、及び同第4,508,842号において記載されている。VLDPEのメルトインデックスは、10分間当たり約0.1～約20グラム(g/10分)の範囲であり得、好ましくは、約0.3～約5 g/10分の範囲である。エチレン以外のコモノマー(複数可)に由来するVLDPEの部分は、コポリマーの重量を基準にして約1～約49重量パーセントであり得、好ましくは、約15～約40重量パーセントの範囲である。第3のコモノマーは、例えば、別のアルファーオレフィン、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、またはジクロロペンタジエン等のジエンが含まれ得る。エチレン／プロピレンコポリマー及びエチレン／プロピレン／ジエンターポリマーは、通常、それぞれ、EPR及びEPDMと称される。第3のコモノマーは、コポリマーの重量を基準にして約1～15重量パーセントの量で存在し得、好ましくは、約1～約10重量パーセントの量で存在する。好ましくは、コポリマーは、エチレンを含む2つまたは3つのコモノマーを含有する。

20

30

【0037】

LLDPEは、VLDPE及びMDPEを含むことができ、これらはまた、線状であるが、通常、0.916～0.925 g/ccの範囲の密度を有する。それは、エチレンと、3～12個の炭素原子、好ましくは3～8個の炭素原子を有する1つ以上のアルファー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、約1～約20 g/10分の範囲であり得、好ましくは、約3～約8 g/10分の範囲である。アルファーオレフィンは、上述したのと同じであり得、触媒及び方法はまた、所望の密度及びメルトインデックスを得るために必要な変形に対して同じ主題である。

40

【0038】

上述のように、ポリエチレンの定義には、従来の高圧方法によって作製されたエチレンのホモポリマーが含まれる。ホモポリマーは、好ましくは、0.910～0.930 g/ccの範囲内の密度を有する。ホモポリマーはまた、約1～約5 g/10分の範囲のメルトインデックスを有し得、好ましくは、約0.75～約3 g/10分の範囲のメルトインデックスを有する。メルトインデックスは、ASTM D-1238, Condition Eの下で決定される。それは、190℃で、2160グラムで測定される。

50

【0039】

過酸化物

有機過酸化物が、本発明の実施において使用される過酸化物に使用することができるが、典型的に、及び好ましくは、過酸化物は、10分間の半減期に、100～220℃の熱分解温度を有する有機過酸化物である。例示的な有機過酸化物（続く括弧内にそれらの熱分解温度を℃で示す）としては、コハク酸過酸化物（110）、ベンゾイル過酸化物（110）、*t*-ブチルペロキシ-2-エチルヘキサン酸塩（113）、*p*-クロロベンゾイル過酸化物（115）、*t*-ブチルペロキシイソブチレート（115）、*t*-ブチルペロキシイソプロピルカルボネート（135）、*t*-ブチルペロキシラウレート（140）、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルペロキシ）ヘキサン（140）、*t*-ブチルペロキシ酢酸塩（140）、ジ-*t*-ブチルジペロキシフタル酸塩（140）、*t*-ブチルペロキシマレイン酸（140）、シクロヘキサノン過酸化物（145）、*t*-ブチルペロキシ安息香酸塩（145）、ジクミル過酸化物（150）、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルペロキシ）ヘキサン（155）、*t*-ブチルクミル過酸化物（155）、*t*-ブチルヒドロ過酸化物（158）、ジ-*t*-ブチル過酸化物（160）、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルペロキシ）ヘキサン-3（170）、及びアルファ、アルファ'-ビス-*t*-ブチルペロキシ-1,4-ジイソプロピルベンゼン（160）が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0040】

本発明の様々な実施形態の実施に際して、過酸化物は、典型的に及び好ましくは、本組成物が溶融濾過され、ペレットに形成された後、液体として、過酸化物架橋性ポリマー組成物に添加される。過酸化物は、典型的には、ペレット上に噴霧されるが、例えば、浸漬、スプラッシング等の代替の適用形態を使用することができる。溶融濾過した組成物は、典型的には、ペレットの形態であり、それ故に、典型的には、ペレットが触れて乾くまで、過酸化物で、任意に1つ以上の添加剤、例えば、硬化共剤、抗酸化剤、スコーチ阻害剤、窒素塩基等と組み合わせて含浸、例えば、浸漬される。一旦過酸化物及び任意の添加剤がペレットに吸収されると、ペレットは、包装の準備が整う。塗布し、続いて、ペレットによって吸収された過酸化物の量は、ペレットが典型的には、0.5～2.5重量%、より典型的には、0.5～2.0重量%、さらにより典型的には、0.85～1.9重量%の過酸化物濃度を有するものである。他の実施形態において、過酸化物は、溶融濾過前にポリマーに調合される。

20

30

【0041】

窒素塩基

酸性条件下で、過酸化物の効率は、貯蔵時間に伴って減少し得る。さらに、過酸化物から始まる架橋プロセス時、水が発生し得る。絶縁体中の水の存在は、材料中に空洞を形成し、高い電氣的応力条件下で材料の電気性能に関する他の懸念を生じ得るため、望ましくない。貯蔵時間に伴う過酸化物の効率の減少は、化合物の保存期間に限界を与えるため、望ましくない。国際公開第WO99/21194号は、0.1～0.5重量パーセントの濃度で2,2,6,6-テトラメチルピペリジンからなる特定のN置換ヒンダードアミン安定剤を使用して、許容可能な熱老化性能を維持しながら、0.15重量パーセントを下回るレベルで硫黄含有抗酸化剤による水の形成を最小限に抑えることができることを開示している。過酸化物から始まる架橋プロセスにおいて生成されたクミルアルコールの酸（誘導/触媒）分解は、塩基のような役割を果たす少量の材料を添加することによって効果的に抑制することができる。架橋結合する場合、[1,3,5-トリス（4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル）-1,3,5-トリアジン-2,4,6-（1H,3H,5H）-トリオン]及びジステアリルチオジプロピオネート（DSTDP）と有機過酸化物との組み合わせを用いて、クミルアルコールの酸分解を、非常に低いレベルのHAS（ヒンダードアミン安定剤）により効果的に最低限に抑えることができ、これらのレベルは、国際公開第WO99/21194号に論じられるものよりかはるかに低い。HAS濃度は、ポリマーの0.002～0.1重量パーセントのレベルから

40

50

実施され得る。[1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン] 及びDSTDPの組み合わせを含むHASを用いる場合、本組成物は、許容可能な熱老化安定性を有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンからなるN置換ヒンダードアミン安定剤に限定されない。さらに、[1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン]、DSTDP、及び超低濃度のHASの組み合わせは、長い保存期間を有し、硬化時、低い水分発生である、材料を含有する過酸化物を提供する。

【0042】

HAS化合物の例としては、(i) 1, 6-ヘキサンジアミン、2, 4, 6トリクロロ-1, 3, 5トリアジンを有するN, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)-ポリマー、N-ブチル-1-ブタンアミンとN-ブチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジンアミンとの反応生成物；(ii) 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-ピオエリジニル)イミノ]]；ならびに(iii) 1, 6-ヘキサニダミン、2, 4-ジクロロ-6-(4-モルノホリニル)-1, 3, 5-トリアジンを有するN, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)-ポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。HAS(ii)の代替的な説明は、ポリ[(6-モルホリノ-s-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]-ヘキサメチレン[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ]]である。HAS化合物の他の例は、J. Pospisil及びP. P. KlemchukによるOxidation Inhibition in Organic Materials 第II巻、2~8頁に見出され得る。本発明の実施に際して使用された窒素塩基は、単独でまたは2つ以上を組み合わせ使用することができる。

【0043】

溶融物が濾過された後に窒素塩基を添加する実施形態において、好ましくは、塩基が低分子量及び／もしくは低融点の塩基であるか、またはそれが液体であるが、分子量及び物理的状態、例えば、固体、液体等は、大きく変動し得る。マイクロスクリーン(100µm未満のメッシュサイズ)に溶融物を濾過する前に窒素塩基を添加する実施形態において、塩基は、低分子量もしくは低融点の塩基であるか、またはそれが周囲条件(すなわち、23℃であり、大気圧)下で液体である。本発明の実施に際して使用され得る窒素塩基の文脈で使用される場合、「低分子量」とは、非重合、非オリゴマー、及び／または1400グラム／モル(g／モル)を超えない、好ましくは1000g／モルを超えない、より好ましくは750g／モルを超えない分子量からなることを意味する。本発明の実施に際して使用され得る窒素塩基の文脈で使用される場合、「低融点」とは、DSCを用いてピーク溶融点で測定される場合、95℃を超えない、好ましくは90℃を超えない、より好ましくは85℃を超えない溶融温度を意味する。本発明の実施に際して使用され得る低分子量、低融点、及び／または液体の窒素塩基の例としては、シアヌル酸トリアリル(TAC)、BASFからのTINUVIN(商標)765(ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケートとメチル1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニルセバケートの混合物)、BASFからのTINUVIN(商標)770(ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバセート)、BASFからのUVINUL(商標)4050(N, N'-ビスホルミル-N, N'-ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)-ヘキサメチレンジアミン)、BASFからのTINUVIN(商標)622(ブタン二酸、ジメチルエステル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールを有するポリマー)、BASFからのTINUVIN(商標)123(ビス-(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6

10

20

30

40

50

ーテトラメチルー４ーピペリジニル）セバケート）、C y t e c i n d u s t r i e s からのCYASORB（商標）3853（（2，2，6，6ーテトラメチルー４ーピペリジン）ステアレート）が挙げられる。

【0044】

TACは、典型的には、硬化ブースターと見なされるが、本発明の実施に際してその使用は、硬化ブースターとしてではなく、窒素塩基としての使用である。したがって、本発明の実施に際して使用されるTACの量は、典型的には、硬化ブースターとして使用される場合の量をはるかに下回っている。本発明の実施に際して使用される典型的な量は、本組成物の重量を基準にして0.0005～0.03重量%、好ましくは0.002～0.01重量%の範囲である。

10

【0045】

抗酸化剤

本発明の実施の際に使用され得る抗酸化剤としては、ヒンダードフェノール、例えば、テトラキス〔メチレン（3，5ージーtertーブチルー４ーヒドロキシヒドロシナメート）〕メタン、ビス〔（ペーター（3，5ージtertーブチルー４ーヒドロキシベンジル）ーメチルカルボキシエチル）〕ースルフィド、及びチオジエチレンビス（3，5ージtertーブチルー４ーヒドロキシヒドロシナメート）；ホスフィット及びホスホナイト、例えば、トリス（2，4ージtertーブチルフェニル）ホスフィット及びジtertーブチルフェニルーホスホナイト；チオエステル、例えば、ジラウリルチオジプロピオン酸塩、ジミリスチルチオジプロピオン酸塩、ジステアリルチオジプロピオネート（DSTDP）、及びペンタエリトリールテトラキス（Bーラウリルチオプロピオン酸塩）；様々なシロキサンが挙げられるが、これらに限定されない。さらなる例は、Plastic Additives Handbook, Gachter et al, 1985に見出され得る。抗酸化剤は、組成物の重量を基準にして約0.05～約5重量パーセントの量で使用され得る。好ましくは、本組成物は、硫黄含有抗酸化剤、例えば、チオエステル、特にDSTDPを含む。抗酸化剤は、単独で、または2つ以上の組み合わせで使用することができ、AOと称される。

20

【0046】

添加剤

さらなる添加剤を、プロセス前、プロセス中、及び／またはプロセス後にポリマー溶融物に添加することができる。添加剤の量は、通常、ポリマーの重量を基準にして約0.01～約3重量パーセントの範囲である。有用な添加剤には、追加の抗酸化剤、紫外線吸収剤、静電気防止剤、スリッパ剤、可塑剤、加工助剤、滑沢剤、安定剤、流動助剤、滑沢剤、ポリエチレングリコール等のウォーターツリー抑制剤、硬化ブースター、スコッチ抑制剤、粘度調整剤が含まれる。

30

【0047】

予備配合方法

一実施形態において、本発明は、過酸化物架橋性ペレットを作製するための方法であり、本方法は、過酸化物架橋性ポリマーと、シアヌル酸トリアリル（TAC）及び1以上の抗酸化剤（AO）の予備配合物と、の均質な溶融物を形成するステップと、100μm未満のメッシュサイズを有するフィルターに、均質な溶融物を通過させるステップと、濾過した均質な溶融物からペレットを形成するステップと、を含む。予備配合物は、典型的には、0.6～66重量%、より典型的には0.6～3重量%、及びさらにより典型的には0.6～1.5重量%のTAC、及び34～99.4重量%、より典型的には97～99.4重量%、及びさらにより典型的には98.5～99.4重量%のAOを含むか、または本質的にそれらからなる。

40

【0048】

好ましい抗酸化剤は、フェノール系AO、硫黄系AO、及びフェノール系AOと硫黄系AOの組み合わせである。本発明のこの実施形態に有用なAOの例示的な例としては、CYANOX（商標）1790、TBM6（4，4'ーチオービス（3ーメチルー6 te

50

r t-ブチルフェノール)、TBP6 (2, 2'-チオビス (6-tert-ブチル-p-クレゾール))、IRGANOX 1010 (ペンタエリトリールテトラキス (3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸塩)、IRGANOX 1035 (チオジエチレンビス [3-[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル] プロピオン酸塩])、IRGASTAB KV10 (4, 6-ビス (オクチルチオメチル) -o-クレゾール)、DSTDP (ジステアリルチオジプロピオネート)、DLTDP (ジラウリルチオジプロピオン酸塩) NAUGARD 412S (ペンタエリトリールテトラキス (β -ラウリルチオプロピオン酸塩))、及びこれらのAOのうちの2つ以上の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。CYANOX生成物は、Cytacから入手可能であり、IRGANOX及びIRGASTAB生成物は、BASFから入手可能であり、NAUGARD生成物は、Addivantから入手可能である。最も好ましいAOは、米国特許第6187858号及び同第6187847号に記載されているTBM-6及び抗酸化剤の配合物である。

10

【0049】

予備配合物は、化学物質の均質な混合物を生成するために当該技術分野で公知の方法によって調製され得、これには、溶融配合及び溶媒配合を含んでもよい。

【0050】

過酸化物架橋性ポリマーは、典型的には、ポリオレフィンであり、より典型的にはポリエチレンである。過酸化物架橋性ポリマー及び予備配合物の均質な配合物には、典型的には、95～99.9重量%、より典型的には96～98重量%、及びさらにより典型的には97～98重量%の架橋性ポリマー、ならびに0.1～0.6重量%、より典型的には0.2～0.5重量%、及びさらにより典型的には0.2～0.4重量%の予備配合物を含むか、または本質的にそれらからなる。

20

【0051】

過酸化物架橋性ポリマー及び予備配合物を、典型的に及び好ましくは、単軸または二軸押出機において混合し、微細なメッシュスクリーンまたはフィルターに通過させる。調合の条件は、例えば、140～250℃、または160～235℃、または170～225℃の温度でポリマー及び予備配合物の均質な溶融物を生成することである。スクリーンのメッシュサイズは、典型的には、100ミクロン (μm) 未満、より典型的には75 μm 未満、及びさらにより典型的には50 μm 未満である。最も好ましい実施形態において、それは、25 μm 未満である。スクリーンの組成物は、適宜に変化し得るが、典型的には、金属、例えば、ステンレス鋼である。

30

【0052】

一旦ポリマー及び予備配合物の均質な溶融物を、フィルターまたはスクリーンに通過させると、溶融物を混合機から取り出し、例えば、押出機から押し出して、所望のサイズ及び形状のペレットに形成する。さらに任意のステップにおいて、典型的には、噴霧することによって、またはそうでなければ、液体過酸化物をペレットに塗布し、ペレットに過酸化物を吸収させることによって、ペレットに過酸化物を含浸させる。一実施形態において、過酸化物をペレットに塗布する前に、過酸化物を1つ以上の添加剤と混合する。一実施形態において、添加剤には、追加のTAC及び/または他の低分子量もしくは低融点もしくは液体の窒素塩基が含まれる。一旦ペレットを冷却すると、吸収された過酸化物の有無にかかわらず、使用、出荷、及び/または貯蔵の準備が整う。

40

【0053】

低分子量または低融点または液体の窒素塩基方法

一実施形態において、本発明は、過酸化物架橋性ペレットを作製するための方法であり、本方法は、まず、(i) 過酸化物架橋性ポリマーと、(ii) 低分子量、または液体、または低融点の窒素塩基と、(iii) 1つ以上の抗酸化剤(AO)と、の均質な溶融物を形成するステップと、100 μm 未満のメッシュサイズを有するフィルターに、均質な溶融物を通過させるステップと、濾過した均質な溶融物からペレットを形成するステップと、を含む。一実施形態において、均質な溶融物は、典型的には、95～99.9重量%

50

、より典型的には96～98重量%及びさらにより典型的には97～98重量%の過酸化
物架橋性ポリマー、ならびに0.0005～0.09重量%、より典型的には0.001
～0.03重量%及びさらにより典型的には0.002～0.01重量%の窒素塩基を含
むか、または本質的にそれらからなる。一実施形態において、均質な溶融物は、典型的
には、95～99.9重量%、より典型的には96～98重量%及びさらにより典型的には
97～98重量%の過酸化物架橋性ポリマー；0.0005～0.09重量%、より典型
的には0.001～0.03重量%及びさらにより典型的には0.002～0.01重量
%の窒素塩基；ならびに0.01～0.6重量%、より典型的には0.1～0.5重量%
及びさらにより典型的には0.1～0.4重量%のAOを含むか、または本質的にそれら
からなる。

10

【0054】

過酸化物架橋性ポリマーは、典型的にはポリオレフィンであり、より典型的にはポリエ
チレンであり、低分子量または低融点または液体の窒素塩基は上記の通りである。一実施
形態において、塩基は、TAC及び／またはBAS FからのUVINUL（商標）405
0（N，N'-1，6-ヘキサンジイルビス（N-（2，2，6，6-テトラメチル-4
-ピペリジニル）-ホルムアミド）である。任意の抗酸化剤は、上記の通りである。好ま
しいAOとしては、CYANOX（商標）1790、TBM6、TBP6（2，2'-チ
オビス（6-tert-ブチル-p-クレゾール））、IRGANOX 1010、IR
GANOX 1035、DSTDP、DLTDP、NAUGARD（商標）412S、及
びこれらのAOのうちの2つ以上の組み合わせが挙げられる。好ましい実施形態において
、本組成物は、少なくとも1つの硫黄含有AO、例えば、DSTDP、DLTDP、及び
NAUGARD（商標）412Sを含む。

20

【0055】

（1）（A）過酸化物架橋性ポリマーと、（B）低分子量または液体または低融点の窒
素塩基と、（C）AOと、の均質な溶融物を形成することと、（2）均質な溶融物を濾過
することと、（3）濾過した溶融物からペレットを形成することに使用される作業工程及
び装置は、予備配合方法のために上述されたものと同じである。

【0056】

さらに任意の工程において、典型的には、噴霧することによって、またはそうでなけれ
ば、液体過酸化物をペレットに塗布し、ペレットに過酸化物を吸収させることによって、
ペレットに過酸化物を含浸させる。一実施形態において、過酸化物をペレットに塗布する
前に、過酸化物を1つ以上の添加剤と混合する。一実施形態において、添加剤には、追加
のTAC及び／もしくはTINUVIN（商標）765、ならびに／または0.0005
%～0.01%の他の低分子量もしくは液体もしくは低融点の窒素塩基が含まれる。一旦
ペレットを冷却すると、吸収された過酸化物の有無にかかわらず、使用、出荷、及び／ま
たは貯蔵の準備が整う。

30

【0057】

浸漬方法

一実施形態において、本発明は、過酸化物架橋性ペレットを作製するための方法であり
、本方法は、まず、過酸化物架橋性ポリマーの溶融物を形成することと、100 μm未満
のメッシュサイズを有するフィルターに、溶融物を通過させることと、濾過した均質な溶
融物からペレットを形成することと、ペレットに低分子量または低融点または液体の窒素
塩基を含浸させることと、を含む。過酸化物架橋性ポリマーは、典型的にはポリオレフィ
ンであり、より典型的にはポリエチレンであり、1つ以上の添加剤、例えば、上述される
もの等の抗酸化剤と組み合わせてもよい。（1）添加剤を用いて、または用いることなく
、過酸化物架橋性ポリマーの溶融物を形成することと、（2）溶融物を濾過することと、
（3）濾過した溶融物からペレットを形成することに使用される作業工程及び装置は、予
備配合物及び低分子量または低融点または液体の窒素塩基方法のために上述されたもの
と同じである。

40

【0058】

50

低分子量または低融点または液体の窒素塩基は、上述された通りである。一実施形態において、塩基は、TAC及び／もしくはTINUVIN（商標）765、ならびに／または0.0005%～0.01%の他の低分子量もしくは液体もしくは低融点の窒素塩基である。任意の抗酸化剤もまた、上述された通りである。好ましいAOとしては、CYANOX（商標）1790、TBM6、TBP6（2, 2'-チオビス（6-tert-ブチル-p-クレゾール））、IRGANOX 1010、IRGANOX 1035、DSTDP、DLTDP、NAUGARD（商標）412S、及びこれらのAOのうちの2つ以上の組み合わせが挙げられる。好ましい実施形態において、本組成物は、少なくとも1つの硫黄含有AO、例えば、DSTDP、DLTDP、及びNAUGARD（商標）412Sを含む。最も好ましいAOは、米国特許第6187858号及び同第6187847号に記載されているTBM-6及び抗酸化剤の配合物である。

10

【0059】

次いで、噴霧することによって、またはそうでなければ、塩基及び任意の液体過酸化物をペレットに塗布して、ペレットが塩基及び任意の過酸化物を吸収するのを可能にすることによって、典型的には、及び好ましくは、過酸化物と組み合わせて、ペレットに低分子量または低融点または液体の窒素塩基を含浸させる。塩基及び過酸化物は、ペレットへのそれらの塗布の時間及び温度で液体である。一実施形態において、塩基は、ペレットに塗布する前に、過酸化物及び／または1つ以上の添加剤と混合する。一実施形態において、低分子量または低融点または液体の塩基の塗布後に、ペレットは、典型的には、95～99.9重量%、より典型的には96～98重量%及びさらにより典型的には97～98重量%の過酸化物架橋性ポリマー、ならびに0.001～0.09重量%、より典型的には0.001～0.03重量%及びさらにより典型的には0.002～0.01重量%の窒素塩基を含むか、または本質的にそれらからなる。一実施形態において、低分子量または低融点または液体の塩基の塗布後に、ペレットは、典型的には、95～99.9重量%、より典型的には96～98重量%及びさらにより典型的には97～98重量%の過酸化物架橋性ポリマーと、0.0005～0.09重量%、より典型的には0.001～0.03重量%及びさらにより典型的には0.002～0.01重量%の窒素塩基と、0.01～0.6重量%、より典型的には0.1～0.5重量%及びさらにより典型的には0.1～0.4重量%のAOと、を含むか、または本質的にそれらからなる。一実施形態において、本組成物は、硫黄含有抗酸化剤、例えばDSTDPを含む。

20

30

【0060】

一旦ペレットを冷却すると、吸収された過酸化物の有無にかかわらず、使用、出荷、及び／または貯蔵の準備が整う。

【0061】

ワイヤ及びケーブル

本発明の過酸化物架橋性ポリマー組成物は、絶縁体として、（例えば、米国特許第5,246,783号及び同第4,144,202号に記載されている装置及び方法を用いて）周知の量及び周知の方法によってケーブルに塗布することができる。典型的には、シース組成物は、ケーブルコーティングされたダイを装備した反応器押出機において調製され、本組成物の構成成分が製剤化された後、本組成物は、ケーブルがダイから引き抜かれるとき、1つ以上の導体上に押し出される。

40

【実施例】

【0062】

安定した予備配合

本発明の実施例は、一次抗酸化剤、CytacからのCYANOX（商標）1790（1, 3, 5-トリス（4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-（1H, 3H, 5H）-トリオン）、及びシアヌル酸トリアリル（TAC）と配合した共力剤ジステアリルチオジプロピオネート（DSTDP）の混合物を使用する。すべての実施例において、一次AOと共用剤の比率は、約0.63：1である。

50

【0063】

実施例 1

実施例 1 は、1 : 1 の T A C 及び A O 混合物の予備配合物（50 重量 % の T A C + 31 重量 % の D S T D P + 19 重量 % の C Y A N O X（商標）1790）である。すべての試料の示差走査熱量測定（D S C）のサーモグラムを図に示す。D S C 実験は、10℃/分のランプ速度で空中で行われる。これらのサーモグラムに対するピーク開始、ピーク最大、及びエンタルピー値を表 1 中に照合させる。T A C を含まない A O 混合物（61 重量 % の D S T D P + 39 重量 % の C Y A N O X（商標）1790）については、2 つの主要なピーク：約 60℃で急激な吸熱（ピーク 1）及び 245～285℃の広範な発熱（ピーク 2）がある。T A C（A O なし）についてのサーモグラムもまた、～200℃で急激な吸熱（ピーク 3）及び 255℃～295℃の広範な発熱（ピーク 4）の 2 つのピークを示す。

10

【0064】

A O 混合物及び T A C が実施例 1 において 1 : 1 の比で予備配合される場合、驚くことには、ピーク 3 の痕跡が観察されず、一方、他のピーク（1、2、及び 4）においては、有意な効果はない（希釈は別として）。したがって、実施例 1 のみが、2 つのピーク、すなわち、A O 混合物によってもたらされるピーク 5（ピーク 1 と同様）及びピーク 2 と 4 の組み合わせであるピーク 6 を有する。この結果は、3 つのサーモグラムがすべて照合される図 1 に明らかに示される。T A C サーモグラムのピーク 3 は、高度に発熱性のある急激なピークであり、これは、安全上の問題及び爆発の可能性を示す。実施例 1 の本発明の混合物は、このピーク（反応）を完全に消滅させ、安全性が著しく改善されている。したがって、予備配合物として A O 及び T A C の取扱い及び導入は、個々の構成成分の取扱い及び導入よりも安全である。

20

【0065】

【表 1】

表 1

A O、T A C、テトラデカン、及びそれらの混合物のピークの説明、開始、最大、及びエンタルピー

	組成物	ピーク #	ピーク エネルギー	ピークタイプ	ピーク開始 (C)	ピーク最大 (C)	エンタルピー (J/g)
対照試料	61%のDSTDP+39%のCyanox 1790の混合物	1	吸熱	急激	59. 2	61. 7	137. 1
		2	発熱	広範	244. 2	284. 6	202. 4
対照試料	TAC	3	発熱	急激	201. 8	205. 6	274. 2
		4	発熱	広範	258. 9	293. 5	237. 0
本発明の 実施例1	50%のTAC+31%のDSTDP+19% のCyanox 1790の混合物	5	吸熱	急激	57. 1	65. 3	87. 8
		6	発熱	広範	254. 7	281. 2	178. 1
本発明の 実施例2	2%のTAC+60%のDSTDP+38% のCyanox 1790の混合物	7	吸熱	急激	60. 3	62. 5	107. 9
		8	発熱	広範	249. 8	286. 0	87. 2
比較試料	50%のTAC+50%のテトラデカン	9	発熱	急激	204. 7	208. 7	178. 9
		10	発熱	広範	272. 3	300. 0	68. 4
対照試料	テトラデカン	11	発熱	広範	191. 3	205. 9	75. 1
		12	吸熱	広範	221. 0	266. 1	180. 7

30

【0066】

実施例 2

実施例 2 の組成物は、2 重量 % の T A C + 60 重量 % の D S T D P + 38 重量 % の C Y A N O X（商標）1790 である。この配合は、A O + T A C 予備配合物が添加される製剤の硬化特性を著しく変化させない T A C レベルによるものである。これは、好ましい組成範囲内である。実施例 1 は、T A C における発熱反応のうちの 1 つを排除する際の A O の効果を明らかに示す。図 2 もまた、第 2 の組成物におけるピーク 3 の消失を示す。これらのサーモグラムに対するピーク開始、ピーク最大、及びエンタルピー値を表 1 中に照合させる。

40

【0067】

比較及び対照実施例

本発明の個々の特性は、発熱ピークの消失がすべての T A C + 溶媒配合において普遍的な効果ではないことである。これを証明するために、A O 混合物の代わりにテトラデカン

50

に置き換える、つまり、50重量%のテトラデカン+50重量%のTACを用いることを除いては、実施例1において使用されるものと同様の比較製剤においてDSC実験を行う。対照実験もまた、未使用のテトラデカン試料において行われる。図3は、比較実施例のサーモグラムとTAC及びテトラデカンのサーモグラムを比較し、発熱TACピーク（ピーク3）が、ピーク9として混合物に明らかに観察されている。これらのサーモグラムに対するピーク開始、ピーク最大、及びエンタルピー値を表1中に照合させる。

【0068】

低分子量の窒素塩基を含む組成物

この実施形態において、本発明は、硫黄系抗酸化剤と共に、低分子量、液体、または低融点の有機窒素塩基（その後、低分子量または低融点の塩基と称される）を含む組成物である。そのような塩基の例を表2に示す。そのような塩基の好ましい例には、UVINUL（商標）4050及びシアヌル酸トリアリル（TAC）が含まれる。CYASORB（商標）3346及びCHIMASSORB（商標）2020は、高分子量及び高融点の両方を有する比較実施例である。

【0069】

【表2】

表2

低分子量及び高分子量の窒素塩基の例

	分子量	融点(℃)
TAC	249	28
Uvinul 4050	450	158
Tinuvin 622	3100~5000	60
Tinuvin 765	509	20
Tinuvin 123	737	<20
Cyasorb 3853	438	30
Tinuvin 770	481	85
Cyasorb 3346	1600~1700	100
Chimassorb 2020	2600~3400	120~150

【0070】

BASFからのUVINUL（商標）4050（N，N'-1，6-ヘキサンジイルビス（N-（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジニル）-ホルムアミド）は、低分子量の塩基であり、TACは、低分子量及び低融点の両方を有する。一方、CytecからのCYASORB（商標）3346（ポリ[[6-（4-モルホリニル）-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]]）及びBASFからのCHIMASSORB（商標）2020（1，6-ヘキサンジアミン、2，4，6-トリクロロ-1，3，5-トリアジンを有するN，N'-ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジニル）-ポリマー、N-ブチル-1-ブタンアミンとN-ブチル-2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジンアミンとの反応生成物）は両方とも、高分子量及び高融点を有する。BASFからのTINUVIN（商標）765（ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケートとメチル1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケートの混合物）は、液体の塩基である。

【0071】

低分子量または低融点の塩基が硫黄系抗酸化剤を含有する製剤中に使用される場合、驚

くべきことには、押出機中のこれらの製剤の生成中、スクリーンビルドアップの著しい減少がある。実験は、ZSK-30二軸押出機で行い、スクリーンビルドアップを模擬実験する。これらの実験に使用される添加剤充填量は、1.37重量%のDSTDP+0.83重量%のCYANOX（商標）1790+344百万分率（ppm）の塩基である。これらの充填量は、好ましい実施形態において使用されるもののほぼ6倍であり、スクリーンビルドアップを促進させるために使用される。つまり、344ppmの塩基を用いたこれらの試験は、実際の用途において、およそ50ppmの同じ塩基を使用する場合に期待される性能を模擬実験する。実験は、245℃で行われる。23μmの開口から200μmの開口の範囲のスクリーンの積み重ねをそれぞれの場合に使用する、すなわち、それぞれの場合において、最も微細なスクリーンは、23μmの開口を有する。押出し後、スクリーンパックを剥離し、ポリマーをトルエン洗浄によって除去し、プレートアウトを、水中に23μmの開口スクリーンを浸漬させ、水溶性抽出物を計量することによって測定する。表3（a）は、様々な製剤用の水溶性抽出物のミリグラム（mg）を単位としてスクリーンにおけるビルドアップを示す。低分子量または低融点の緩衝液の積層はすべて、CYASORB（商標）3346のものよりも低い。

【0072】

【表3（a）】

表3(a)

本発明の実施例、好ましい実施例、及び比較実施例の、
水溶性抽出物として測定されたスクリーンビルドアップ（mg）

		LDPE中の製剤	スクリーンにおける水溶性抽出物のビルドアップ（mg）
本発明の実施例	好ましい実施例	1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% TAC	0.6
		1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% Uvinul 4050	0.4
		1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% Tinuvin 622	0.6
		1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% Tinuvin 765	0.5
		1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% Tinuvin 123	0.4
		1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% Cyasorb 3853	0.6
		1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% Tinuvin 770	0.3
	比較実施例	1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% Cyasorb 3346	1.1

【0073】

スクリーンビルドアップが少ないほど、製造サイクルの実行時間が長くなり、それ故に、超高電圧用途のためには超清浄生成物の収率がより高くなることに相関する。スクリーンがビルドアップを開始する場合、圧力は、作用の効果がなくなるレベルに達するまで、ブレーカープレートで増加する。実際のプラントでの連続稼働からの圧力上昇のデータを示す表3（b）に示されるように、比較実施例（0.225% DSTDP+0.137% CYANOX（商標）1790+0.0075% CYASORB（商標）3346を含有する）及び（0.225% DSTDP+0.137% CYANOX（商標）1790+0.0075% CHIMASSORB（商標）2020を含有する）の製剤を行う場合、平均圧力上昇率は、0.7パール／時である。これは、3日未満の連続運転時

間で作用の効果がなくなる時点に達するだろう。添加剤の充填量を減少させることによって、比較実施例にわずかな改善をなすことができる。0.200% DSTDP+0.120% CYANOX (商標) 1790+0.0022% CYASORB (商標) 3346を含有する製剤により、4日間をわずかに上回る連続運転時間をもたらす得る0.5バール／時の圧力上昇を得た。しかしながら、この連続運転時間でさえ、非常に低い収率の超清浄生成物が得られ得る。一方、(0.200% DSTDP+0.120% CYANOX (商標) 1790+0.0030% UVINUL (商標) 4050)及び(0.200% DSTDP+0.120% CYANOX (商標) 1790+0.0050% TAC)を含有する我々の本発明の(好ましい)実施例は、プラントにおけるいかなる圧力上昇もなく、それ故に、非常に長い連続運転時間及び非常に良好な収率の超清浄生成物を得る。

【0074】

【表3(b)】

表3(b)

押出時に示す、調合された高分子量の塩基(比較)ならびに低分子量及び／または低融点の窒素塩基(好ましい本発明)における商業プラントの連続稼働からの圧力上昇率

実施例	過酸化物架橋性ポリマーにおける添加組成物	押出時の圧力上昇(バール／時)
本発明の、 好ましい	0.200% DSTDP+0.120% Cyanox 1790+ 0.0030% Uvinul 4050	0.0
本発明の、 好ましい	0.200% DSTDP+0.120% Cyanox 1790+ 0.0050% TAC	0.0
比較	0.200% DSTDP+0.120% Cyanox 1790+ 0.0022% 高分子量の塩基Cyasorb 3346	0.5
比較	0.225% DSTDP+0.137% Cyanox 1790+ 0.0075% 高分子量の塩基Cyasorb 3346	0.7
比較	0.225% DSTDP+0.137% Cyanox 1790+ 0.0075% 高分子量の塩基Chimassorb 2020	0.7

【0075】

塩基が硫黄系AOを含有する製剤に与える2つの主要な利点がある：(1)過酸化物への貯蔵安定性を提供する、及び(2)硬化時、望ましくない水の発生を抑制する。過酸化物の安定性を測定するために、試料を70℃のオープン内に入れ、これらの硬化可能性(MDR-Mh)を周期的に分析する。塩基は、70℃で熟成させてから2週間後に、90%超の硬化の保持(初期Mhの保持)がある場合、過酸化物の貯蔵安定性を維持するのに有効であると見なされる。このことを用いて、室温での保存期間の予測を行う。表4は、熟成させてから2週間にわたる本発明、好ましい、比較、及び対照試料のMDR-Mh値を示す。初期からの熟成させた試料のMhの変化率に基づいて、試料に合格または不合格の評価を割り当てる。表中の試料は、パイロットプラントにおいて、ZSK-30二軸押出機上で調合され、続いて、過酸化物で含浸(浸漬)される。すべての試料は、0.20重量%のDSTDP+0.12重量%のCYANOX(商標)1790+1.8重量%のジクミル過酸化物(Dicup)、及び0.0050重量%のそれぞれの緩衝液を含有した。

【0076】

【表 4】

表4

本発明の、好ましい、比較、及び対照試料:硬化の保持によって測定された過酸化物の安定性

	LDPE中の製剤	70℃で熟成してからt日後の182℃でのMDR-Mh				14日間のMh 保持の割合 (%)	過酸化物の安定性
		t=0	t=2	t=7	t=14		
好ましい 実施例1	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.00 5% TAC	2.60	2.60	2.56	2.50	96	合格
好ましい 実施例2	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.00 5% Uvinul 4050	2.66	2.71	2.71	2.72	102	合格
本発明の 実施例	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.00 5% Tinuvin 622	2.53	2.66	2.65	2.61	103	合格
	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.00 5% Tinuvin 765	2.65	2.66	2.72	2.66	100	合格
	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.00 5% Tinuvin 123	2.66	2.61	2.66	2.61	98	合格
	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.00 5% Cyasorb 3853	2.77	2.66	2.69	2.75	99	合格
	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.00 5% Tinuvin 770	2.57	2.68	2.74	2.67	104	合格
	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.00 5% Cyasorb 3346	2.51	2.72	2.67	2.25	90	合格
比較 実施例	0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.00 5% Cyasorb 3346	2.51	2.72	2.67	2.25	90	合格
対照	0.20% DSTDP+0.12% C1790	2.97	2.97	2.46	0.62	21	不合格

10

【0077】

スクリーンビルドアップを最小限に抑え、良好な過酸化物の安定性を提供する塩基を含む本発明の製剤の中で、他の特性の最適な組み合わせを得るものは、TAC及びUVINUL（商標）4050であり、それ故に、それらは、本発明において好ましい塩基である。表5は、我々の好ましい、本発明の、及び比較実施例のために硬化後、水分発生を抑制する際の塩基の電気特性及び有効性を比較する。電気特性及び緩衝特性の比較は、0.2重量%のDSTDP、0.12重量%のCYANOX（商標）1790、1.8重量%のDicup、及び0.005重量%の緩衝液を含有する製剤中の様々な緩衝液に対して行われている。TINUVIN（商標）765、TINUVIN（商標）123、CYASORB（商標）3853、及びTINUVIN（商標）770は、望ましくない水分発生を抑制しない。DSTDP、Cyanox 1790を含み、塩基を含まない試料は、表5中に登録されたすべてのものよりも高い水分値を得ることが予想される。それ故に、df測定は、製剤を含むTINUVIN（商標）123、CYASORB（商標）3853、及びTINUVIN（商標）770には行われなかった。TINUVIN（商標）622及びTINUVIN（商標）765は、高温（130℃）及び高応力（20kV/mm）で高いdf値を得、高電圧絶縁体用途には望ましくない。df測定をモデルケーブルに行う。好ましい実施例である、TAC及びUVINUL（商標）4050は、過酸化物の安定性及び水分発生の抑制の両方に関して有意な有効性を提供し、低レベルのスクリーンビルドアップをもたらしつつ、高温及び高応力で低いdf値を有する。

20

30

【0078】

【表 5】

表5

好ましい、本発明の、及び比較実施例

	LDPE中の製剤	240Cでの Karlfsche rの水分発 生(ppm)	98C、20 kV/mm でのdf (%)	130C、20 kV/mm でのdf (%)
好ましい 実施例1	0.20% DSTDP+0.12% C1790 +0.005% TAC	49	0.027	0.111
好ましい 実施例2	0.20% DSTDP+0.12% C1790 +0.005% Uvinul 4050	33	0.01	0.091
本発明の 実施例	0.20% DSTDP+0.12% C1790 +0.005% Tinuvin 622	76	0.028	0.211
	0.20% DSTDP+0.12% C1790 +0.005% Tinuvin 765	219	0.017	0.222
	0.20% DSTDP+0.12% C1790 +0.005% Tinuvin 123	470		
	0.20% DSTDP+0.12% C1790 +0.005% Cyasorb 3853	463		
	0.20% DSTDP+0.12% C1790 +0.005% Tinuvin 770	219		
比較実施例	0.20% DSTDP+0.12% C1790 +0.005% Cyasorb 3346	30	0.023	0.094

【0079】

硬化ブースティングのための共剤としてのTACの使用が知られているが、本発明において使用される充填量は、硬化ブースティングレベルをはるかに下回っている。表6は、実施例1（0.005重量%のTACを含む）のMDR-Mh値（硬化レベル）と対照（いかなるTACも含まない）のMDR-Mh値（硬化レベル）の有意な差がないことを示す。製剤は両方とも、1.8重量%のジクミル過酸化化物を有した。したがって、これらのレベルでのTACの使用は、共剤（すなわち、硬化ブースター）としての使用を教示する当該技術分野を考慮して明らかではない。

【0080】

【表 6】

表6

TACを含まない同じ製剤と比較した、0.005重量%のTACを含む実施例1の硬化レベル(18°CでのMDR-Mh)

製剤	MDR-Mh(lb. -in.)
0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.0050% TAC	2.60
0.20% DSTDP+0.12% C1790	2.66

【0081】

浸漬方法

本発明のこの実施形態の本発明及び比較実施例におけるベースライン組成物は、2つの主要な抗酸化剤である、CYANOX（商標）1790及びLDPE中に調合されたDSTDPを含有する。この製剤のある変形例が生産プラントにおいて作製され、0.137重量%のCYANOX（商標）1790及び0.225重量%のDSTDP（すなわち、ベースライン製剤1）を含有する。この製剤の別の変形例が生産プラントにおいて作製され、0.12重量%のCYANOX（商標）1790及び0.20重量%のDSTDP（すなわち、ベースライン製剤2）を含有する。ベースライン製剤のその他の変形例が、異

なるAO充填量を用いるパイロット規模で、ZSK-30二軸押出機上で作製される。

【0082】

様々な窒素塩基が60℃のジクミル過氧化物（Dicup）中に溶解され、ベースライン製剤1のペレットを得られた液体混合物に浸漬させる実験を行う。Dicup（1.8重量%）と塩基（0.005重量%）の混合物をベースライン製剤1（98.195重量%）に浸漬させた後、貯蔵時に過氧化物の安定性を提供し、硬化時に水発生を抑制する塩基の能力（2つの特性は、以下、緩衝と称される）を評価する。表7は、実施例に使用された過氧化物系混合物の塩基を要約する。

【0083】

【表7】

表7

60℃でのDicupの塩基の溶解性

[0075]	分子量	融点(℃)	360:1のDicup:塩基比を有する60℃でのDicupの塩基の溶解性
Tinuvin 765	509	20	溶解
Tinuvin 770	481	85	溶解
TAC	249	28	溶解
Tinuvin 622	3100~5000	60	溶解
Tinuvin 123	737	<20	溶解
Cyasorb 3853	438	30	溶解
Cyasorb 3346	1600~1700	100	不溶解
Chimassorb 2020	2600~3400	120~150	不溶解

【0084】

Cytacからの塩基CYASORB（商標）3346（ポリ[[6-（4-モルホリニル）-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]]）及びBASFからのCHIMASSORB（商標）2020（2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジンを有するN,N'-ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル）-1,6-ヘキサンジアミンポリマーN-ブチル-1-ブタンアミンとN-ブチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジンアミンとの反応生成物）は、高分子量の固体ヒンダードアミン光安定剤（HALS）である。これらが、60℃でジクミル過氧化物（Dicup）中に溶解されないため、これらは、浸漬方法によってペレットに導入されない。

【0085】

BASFからのTINUVIN（商標）622（オリゴマーヒンダードアミン；ブタン二酸、ジメチルエステル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールを有するポリマー）、Dicup中に溶解する、高分子量の低融点HALSは、浸漬を介して導入される場合、塩基（緩衝のための）としてあまり有効ではない。TINUVIN（商標）622（0.005重量%）の同じ充填が200℃の単軸押出機における調合によって導入される対照実験が行われ、良好な緩衝特性が観察される。良好な塩基は、過氧化物への安定性を提供し、MDR-Mhによって測定される硬化レベルを維持する。表8は、調合及び浸漬によって導入されたTINUVIN（商標）622における70℃で熟成させてから4週間にわたるMDR-Mh値を比較する。図4は、熟成された試料のMDR-Mh値をそのゼロ日目（初期）のMDR-Mhで正規化することによって、硬化保持データを示す。表8及び図4は、TINUVIN（商標）622が浸漬によって導入される場合、調合によって導入される場合よりも速い硬化の消失をもたらすことを明らかに示す。それ故驚くべきことに、浸漬が有効になり、かつ先行技術の高分子量

10

20

30

40

50

、高融点のHALSで遭遇するスクリーンビルドアップの回避を可能にするには、低分子量の塩基が必要とされる。

【0086】

【表8】

表8

Dicupに浸漬させ、調合することによってベースライン製剤1に導入されるTINUVIN(商標)622の比較実施例のMDR-Mh値

製剤はすべて、1.8% Dicupを有した。試料は、70℃で熟成された。

	70Cで熟成してからt日後の182CでのMDR-Mh					
	t=0日	t=3日	t=7日	t=13日	t=21日	t=28日
ベースライン製剤1中に調合されたTINUVIN 622	2.61	2.67	2.64	2.61	2.28	0.20
ベースライン製剤1中に浸漬されたTinuvine 622	2.71	2.61	2.19	1.74	1.30	0.00
ベースライン製剤1	2.66	2.47	1.70	0.41	0.00	0.00

10

【0087】

塩基は、70℃で熟成させてから2週間後に、90%超の硬化の保持（初期Mhの保持）がある場合、過酸化物の貯蔵安定性を維持するのに有効であると見なされる。この基準に基づく、表9にまとめられた浸漬（不合格）及び調合（合格）されたTINUVIN(商標)622の性能。

20

【0088】

【表9】

表9

比較実施例。浸漬及び調合によって導入された場合の塩基としてのTINUVIN(商標)622の有効性。14日目の値は、13日目と21日目の間の補間によって計算される。

	70Cで熟成してからt日後の182CでのMDR-Mh		14日間のMh保持の割合(%)	過酸化物の貯蔵安定性
	t=0日	t=13日		
ベースライン製剤1中に調合されたTinuvine 622	2.61	2.61	98%	合格
ベースライン製剤1中に浸漬されたTinuvine 622	2.71	1.74	62%	不合格
ベースライン製剤1	2.66	0.41	13%	不合格

30

【0089】

上記の結果は、高分子量の塩基が浸漬によって有効な過酸化物の貯蔵安定性を提供しないことを立証する。以下に論じられ、当該技術分野において知られているように、高分子量の塩基は、スクリーニング前に調合される場合、過酸化物の貯蔵安定性を提供するが、これは、許容されないスクリーン付着物をもたらす。

40

【0090】

パイロット規模実験からのデータにおいて以下に示されるように、浸漬による低分子量の塩基の導入（押出し後）は、驚くべきことに、押出機におけるスクリーンビルドアップの著しい減少をもたらす（高分子量及び低分子量の塩基が調合によって導入される場合と比較して）、有効な過酸化物の貯蔵安定性を提供し、浸漬された高分子量の塩基と比較して、硬化後の水分発生を抑制する。さらに、低分子量の塩基の押出し後の浸漬が商業プラントに実装される場合、驚くべきことに、圧力ビルドアップの速度を低減させ、ひいては良好な収率の超清浄生成物を生成する長期間の実行時間を可能にする。

50

【0091】

パイロットプラント実験をZSK-30二軸押出機において行い、実際の生産プラント内のスクリーンビルドアップを模擬実験する。より高濃度の追加の充填剤（ベースライン製剤1の充填剤の6倍：1.37重量% DSTDP+0.83重量% CYANOX（商標）1790）をこれらの実験のために使用し、スクリーンビルドアップを促進する。実験は、245℃で行われる。23μmの開口から200μmの開口の範囲のスクリーンの積み重ねを使用する。押出し後、スクリーンバックを剥離し、ポリマーをトルエン洗浄によって除去し、水中に23μmの開口スクリーンを浸漬させ、水溶性抽出物を計量することによってビルドアップを測定する。表10は、本発明（押出し後、浸漬された低分子量の塩基）及び比較（調合）実施例における水溶性抽出物（mg）を単位としてスクリーンにおけるビルドアップを示す。

10

【0092】

【表10】

表10

パイロットプラントにおける二軸ZSK-30押出機上での製剤のための水溶性抽出物(mg)として測定されるスクリーニングにおけるビルドアップ

	製剤	抽出物(mg)
押出し後、浸漬された低分子量の塩基 (本発明)	1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% TAC(TAC押出し後浸漬)	0.15
	1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% T765(T765押出し後浸漬)	0.15
調合した塩基(比較)	1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% TAC調合	0.60
	1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% T765調合	0.50
	1.37% DSTDP+0.83% C1790+0.0344% C3346調合	1.10

20

【0093】

スクリーンビルドアップが少ないほど、製造サイクルの実行時間が長くなり、それ故に、超高電圧用途のためには超清浄生成物の収率がより高くなることに相関する。スクリーンがビルドアップを開始する場合、圧力は、作用の効果がなくなるレベルに達するまで、ブレーカープレートで増加する。表11は、ベースライン製剤1及びベースライン製剤2（DSTDP及びCYANOX（商標）1790のみを含み、塩基を含まない）を、実際のプラントにおいて押出機に通過させ、圧力の上昇がないことを示す。浸漬によって押出し後、塩基をこれらの製剤に添加する。一方、高分子量の塩基（0.225重量% DSTDP+0.137重量% CYANOX（商標）1790+0.0075重量% CYASORB（商標）3346）、（0.225重量% DSTDP+0.137重量% CYANOX（商標）1790+0.0075重量% CHIMASSORB（商標）2020）、及び（0.225重量% DSTDP+0.137重量% CYANOX（商標）1790+0.0022重量% CYASORB（商標）3346）を含む同様の製剤を通過させる場合、平均圧力上昇率は、それぞれ、0.7バール/時、0.7バール/時、及び0.5バール/時であった。これは、本発明の方法の利点を明らかに示す。

30

40

【0094】

【表 1 1】

表11

押出時に示す、調合された高分子量の塩基(比較)の場合及び塩基を含まない場合の圧力上昇率

実施例	過酸化物架橋性ポリマーにおける添加組成物	押出時の圧力 上昇 (バー/時)
本発明	0.225% DSTDP+0.137% C1790(押出し後に添加された低分子量の塩基)	0.0
本発明	0.200% DSTDP+0.120% C1790(押出し後に添加された低分子量の塩基)	0.0
比較	0.200% DSTDP+0.120% Cyanox 1790+0.0022% 高分子量の塩基Cyasorb 3346	0.5
比較	0.225% DSTDP+0.137% Cyanox 1790+0.0075% 高分子量の塩基Cyasorb 3346	0.7
比較	0.225% DSTDP+0.137% Cyanox 1790+0.0075% 高分子量の塩基Chimassorb 2020	0.7

10

【0095】

一見したところ、以下のデータに基づいて、調合時の超加熱履歴が、製剤の特性に悪影響を及ぼす恐れがあるが、浸漬による塩基の導入のさらに驚くべき利点は、塩基の熱履歴の減少である。表12は、同じ充填剤でのTINUVIN(商標)765(低分子量の塩基)の電気及び緩衝特性が、調合した場合と比較して、浸漬によって導入された場合に劇的に改善されたことを示す。高温高応力の消失率及び硬化後の水分発生は、同じ製剤の調合した変形例と比較して、浸漬したTINUVIN(商標)765系製剤に対して著しく低かった。貯蔵時の過酸化物の安定性に加えて、塩基は、硬化時の望ましくない水分発生も抑制する。浸漬したTINUVIN(商標)765試料における水分発生は、浸漬によってより良好な緩衝を示す調合された変形例におけるものよりもはるかに低い。DSTDP、Cyanox 1790を含み、塩基を含まない試料は、表12中に登録されたすべてのものよりも高い水分値を得ることが予想される。

20

【0096】

30

【表 1 2】

表12

本発明及び比較実施例。浸漬及び調合によって製剤中に導入されたシアヌル酸トリアルル(TAC)及びTINUVIN(商標)765の電気(散逸率)特性及び緩衝特性の比較

	製剤	98C、20kV /mmでのdf (%)	130C、20k V/mmでの df(%)	過酸化物の安定性、70C で14日間、90%超の硬化 の保持がある場合、合格	240CでのKar lfischerの水 分発生(ppm)
本発明の実施例1	0.20% DSTDP+0.12% C1790 +0.0050% TAC浸漬	0.029	0.128	合格	55
本発明の実施例2	0.20% DSTDP+0.12% C1790 +0.0050% T765 浸漬	0.014	0.125	合格	39
比較実施例1	0.20% DSTDP+0.12% C1790 +0.0050% TAC調合	0.027	0.111	合格	49
比較実施例2	0.20% DSTDP+0.12% C1790 +0.0050% T765 調合	0.017	0.222	合格	219
比較実施例3	0.20% DSTDP+0.12% C1790 +0.0050% C3346 調合	0.023	0.094	合格	30

表6中の製剤はすべて、1.8% Dicupを有した。

40

【0097】

硬化ブースティングのための共剤としてのTACの使用が当該技術分野において知られているが、本発明に特許請求される充填剤は、硬化ブースティングレベルをはるかに下回っている。表13は、0.005重量%の浸漬したTACを含む実施例1のMDR-Mh値(硬化レベル)といかなるTACも含まない対照のMDR-Mh値(硬化レベル)の差がないことを示す。製剤は両方とも、1.8重量%のジクミル過酸化物を有した。それ故

50

に、これらのレベルでのTACの使用は、当該技術分野では示唆されない。

【0098】

【表13】

表13

TACを含まない同じ製剤と比較した、0.005重量%の浸漬したTACを含む実施例1の硬化レベル(182CでのMDR-Mh)

LDPE中の製剤	MDR-Mh(lb. - in.)
0.20% DSTDP+0.12% C1790+0.0050% 浸漬TAC	2.65
0.20% DSTDP+0.12% C1790	2.66

10

なお、本発明には、以下の実施態様が包含される。

〔1〕0.6～6.6重量パーセント(重量%)のシアヌル酸トリアリル(TAC)及び3.4～9.4重量%の抗酸化剤(AO)を含む、予備配合組成物。

〔2〕前記TAC及びAOが、1:100～3:2のTAC:AO重量比で存在する、〔1〕に記載の前記組成物。

〔3〕過酸化物架橋性組成物であって、

(A) 過酸化物架橋性ポリマーと、

(B) 過酸化物と、

(C) シアヌル酸トリアリル(TAC)と、

(D) 1つ以上の抗酸化剤(AO)と、を含み、

前記TACが、0.0005%～0.01%の濃度で存在する、前記組成物。

〔4〕ペレットの形態である、〔3〕に記載の前記組成物。

〔5〕過酸化物架橋性ペレットを作製するための方法であって、

(1)

(A) 過酸化物架橋性ポリマーと、

(B) シアヌル酸トリアリル(TAC)及びAOの予備配合物であって、0.6～6.6重量%のTAC及び3.4～9.4重量%のAOを含むか、または本質的にそれらからなる、予備配合物と、の均質な溶融物を形成するステップと、

(2) 100μm未満のメッシュサイズを有するフィルターに、(1)の均質な溶融物を通過させるステップと、

(3) 前記(2)の濾過した均質な溶融物からペレットを形成するステップと、を含む、前記方法。

〔6〕前記ペレットに過酸化物を含浸させるさらなるステップを含む、〔5〕に記載の前記方法。

〔7〕過酸化物架橋性組成物であって、

(A) 過酸化物架橋性ポリマーと、

(B) 0.0005%～0.01%の低分子量、または低融点、または液体の窒素塩基と、

(C) 1つ以上の抗酸化剤(AO)と、

(D) 任意に、過酸化物と、を含む、前記組成物。

〔8〕前記塩基が、TAC及び／もしくはN,N'-1,6-ヘキサンジイルビス(N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ホルムアミドならびに／またはビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート及びメチル1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケートの混合物を含む、〔7〕に記載の前記組成物。

〔9〕前記抗酸化剤がDSTDPを含む、〔7〕に記載の前記組成物。

〔10〕過酸化物架橋性ペレットを作製するための方法であって、

20

30

40

50

(1)

(A) 過酸化物架橋性ポリマーと、

(B) 0.0005%~0.01%の低分子量、または低融点、または液体の窒素塩基と、

(C) 任意に、抗酸化剤(AO)と、の均質な溶融物を形成するステップと、

(2) 100 μm 未満のメッシュサイズを有するフィルターに、前記(1)の均質な溶融物を通過させるステップと、

(3) 前記(2)の濾過した均質な溶融物からペレットを形成するステップと、を含む、前記方法。

[11] 前記ペレットに過酸化物を含浸させるさらなるステップを含む、[10]に記載の前記方法。

[12] 過酸化物架橋性ペレットを作製するための方法であって、

(1) 過酸化物架橋性ポリマーのAOとの溶融物を形成するステップと、

(2) 100 μm 未満のメッシュサイズを有するフィルターに、前記(1)の溶融物を通過させるステップと、

(3) 前記(2)の濾過した均質な溶融物からペレットを形成するステップと、

(4) 前記ペレットに低分子量または液体の窒素塩基を含浸させるステップと、を含む、前記方法。

[13] 前記ペレットは、過酸化物もまた含浸している、[12]に記載の前記方法。

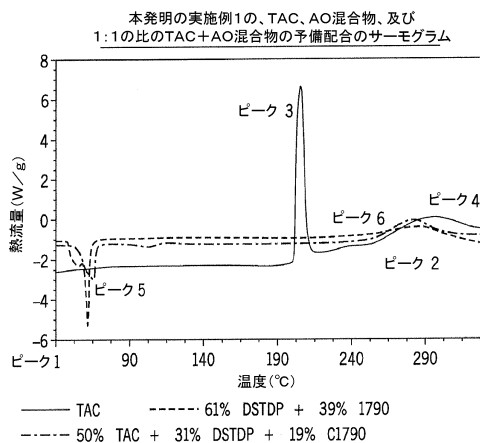
[14] [5]~[7]及び[10]~[13]に記載の前記方法のうちのいずれかによって作製されたシースを備える、ワイヤまたはケーブル。

[15] [1]~[4]及び[8]~[9]に記載の前記組成物のうちのいずれかを含むシースを備える、ワイヤまたはケーブル。

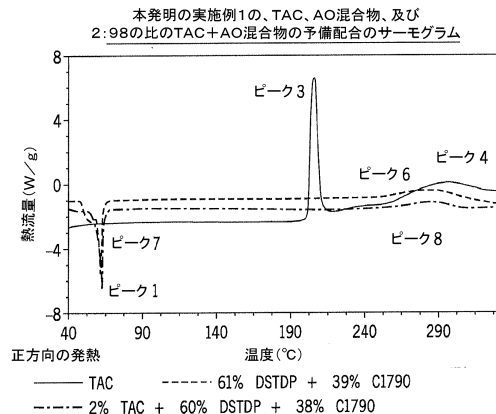
10

20

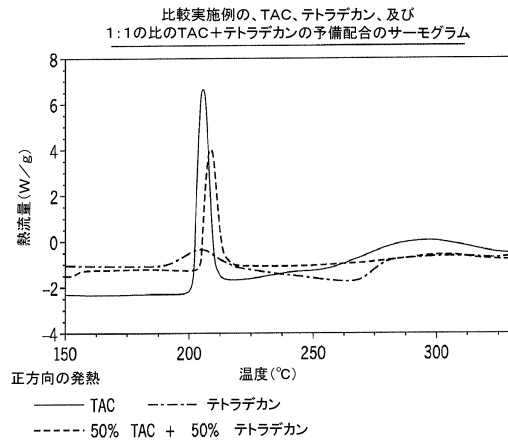
【図1】



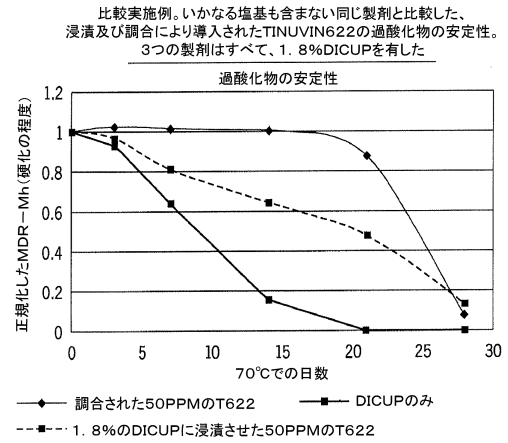
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
- | | | | | | |
|---------|-------|-----------|---------|-------|---|
| C 0 8 J | 3/12 | (2006.01) | C 0 8 J | 3/12 | Z |
| C 0 9 K | 15/12 | (2006.01) | C 0 9 K | 15/12 | |
| H 0 1 B | 3/30 | (2006.01) | H 0 1 B | 3/30 | N |
| H 0 1 B | 9/00 | (2006.01) | H 0 1 B | 9/00 | A |
| H 0 1 B | 7/02 | (2006.01) | H 0 1 B | 7/02 | F |
- (74)代理人 100104282
弁理士 鈴木 康仁
- (72)発明者 マニシュ・タルレジャ
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 9 4 4 6 ランズデール スナイダー・ロード 1 1 4 1
ナンバー ケイ 9
- (72)発明者 ジェフリー・エム・コーゲン
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 8 2 2 フレミントン ブレインツリー・コート 6
- (72)発明者 グリット・グルートーエンゼリンク
スイス連邦 グロス ツェーハー 8 8 4 1 シュネッツレンバッハ 1 3
- (72)発明者 ティモシー・ジェイ・パーソン
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 9 4 6 4 ポッツタウン フィンリー・サークル 1 5 2
1
- (72)発明者 ネイル・ダブリュ・ダンチュス
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 4 0 5 キネロン ドッグウッド・トレイル 6
- (72)発明者 グリー・ダブリュ・バックラー
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 9 0 4 ヴィクトリア ブルーミングデール・サークル 1 1
0
- (72)発明者 ガブリエル・ゲーテル
ドイツ連邦共和国 メルゼブルク 0 6 2 1 7 レントゲンストラッセ 7
- (72)発明者 サウレイ・エス・セングプタ
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 リンカーン ロード 1 1 9
- (72)発明者 アントニー・アダムカジック
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 ダンエレン・アベニュー
1 8 7

審査官 佐藤 のぞみ

- (56)参考文献 特開昭56-106943 (JP, A)
特開2002-083516 (JP, A)
特開2013-035937 (JP, A)
特表2004-530741 (JP, A)
国際公開第2013/161273 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|---------------------------|
| C 0 8 L | 1 0 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6 |
| C 0 8 K | 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8 |
| C 0 8 J | 3 / 0 0 - 3 / 2 8 |
| C 0 9 K | 1 5 / 0 0 - 1 5 / 3 4 |
| H 0 1 B | 3 / 0 0 - 3 / 1 4 |