

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-500392

(P2017-500392A)

(43) 公表日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	4J002
CO8K 5/13	(2006.01)	CO8K 5/13	5G305
CO8K 5/14	(2006.01)	CO8K 5/14	5G309
CO8K 5/36	(2006.01)	CO8K 5/36	
HO1B 3/44	(2006.01)	HO1B 3/44	F
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2016-535149 (P2016-535149)	(71) 出願人	516155470
(86) (22) 出願日	平成26年11月25日 (2014.11.25)		アディヴァント スウィツァーランド
(85) 翻訳文提出日	平成28年7月7日 (2016.7.7)		ゲーエムベーハー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/075579		スイス連邦 ツェーハー - 4 1 5 3 プロ
(87) 国際公開番号	W02015/078877		ネ, ライナハ, アンゲンシュタイナーシュ
(87) 国際公開日	平成27年6月4日 (2015.6.4)		トラーセ 6
(31) 優先権主張番号	1320919.2	(74) 代理人	230104019
(32) 優先日	平成25年11月27日 (2013.11.27)		弁護士 大野 聖二
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100106840
			弁理士 森田 耕司
		(74) 代理人	100117444
			弁理士 片山 健一
		(74) 代理人	100131451
			弁理士 津田 理
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 組成物

(57) 【要約】

本発明は、安定化組成物、特に、絶縁または半導体組成物を安定化させるために使用できる、例えば、ワイヤーおよびケーブルを電氣的に絶縁するために使用される安定化組成物に関する。安定化組成物は、少なくとも1つの完全ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む第一の安定化成分；少なくとも1つの部分ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む第二の安定化成分；および少なくとも1つの含硫酸化防止剤を含む第三の安定化成分を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a. 少なくとも 1 つの完全ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む第一の安定化成分；
- b. 少なくとも 1 つの部分ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む第二の安定化成分；および
- c. 少なくとも 1 つの含硫酸化防止剤を含む第三の安定化成分
- を含む、安定化組成物。

【請求項 2】

大気圧、即ち 101.325 kPa での融点が約 100℃以下、約 90℃以下、約 80℃以下、約 70℃以下、約 60℃以下、約 50℃以下、約 40℃以下、または約 30℃以下である、請求項 1 に記載の安定化組成物。

10

【請求項 3】

大気圧、即ち 101.325 kPa での融点が 50℃未満、場合によって 40℃未満または場合によって 30℃未満である液体組成物である、請求項 1 に記載の安定化組成物。

【請求項 4】

大気圧、即ち 101.325 kPa での融点が 50℃以上、場合によって 60℃以上または場合によって 70℃以上である固体組成物である、請求項 1 に記載の安定化組成物。

【請求項 5】

少なくとも 1 つの低度ヒンダードフェノール系酸化防止剤および／または非ヒンダードフェノール系酸化防止剤を追加で含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の安定化組成物。

20

【請求項 6】

安定化成分 (a) が、3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸の C13~C15 直鎖および分岐アルキルエステル (ANOX (登録商標) 1315-CAS171090-93-0)；オクタデシル 3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオナート (ANOX (登録商標) PP18-CAS2082-79-3)；N,N'-ヘキサメチレンビス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド] (LOWINOX (登録商標) HD98-CAS23128-74-7)；3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸の C9~C11 直鎖および分岐アルキルエステル (NUGARD (登録商標) PS48-CAS125643-61-0)；ブチル化ヒドロキシトルエン (BHT-CAS128-37-0)；2,6-ジ-tert-ブチルフェノール (ISONOX (登録商標) 132-CAS17540-75-9)；2,6-ジ-tert-ブチル-4-ノニルフェノール (ISONOX (登録商標) 232)、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ンナマト)メタン (ANOX (登録商標) 20-CAS6683-19-8)；1,3,5-トリリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌラート (ANOX (登録商標) IC14-CAS27676-62-6)；1,2-ビス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル)ヒドラジン (LOWINOX (登録商標) MD24-CAS32687-78-8)；2,2'-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)プロピオナート] (ANOX (登録商標) 70-CAS41484-35-9)；1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン (ANOX (登録商標) 330-CAS1709-70-2)；ブチル化ヒドロキシトルエン；および／またはこれらのうちの 2 以上の相溶性混合物のうちの 1 つまたは複数を含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の安定化組成物。

30

40

【請求項 7】

安定化成分 (a) が、安定化組成物中に、安定化組成物の約 15 重量%~約 45 重量%の量で存在する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の安定化組成物。

50

【請求項 8】

安定化成分 (b) が、2-(1, 1-ジメチルエチル)-4, 6-ジメチルフェノール (LOWINOX (登録商標) 624-CAS1879-09-0); 6-tert-ブチル-2-メチルフェノール、(CAS2219-82-1); 4, 6-ジ-tert-ブチル-2-メチルフェノール、6-tert-ブチル-2-メチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-5-メチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール; 2, 4-ジ-tert-ペンチルフェノール; トリエチレングリコールビス-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオナート] (LOWINOX (登録商標) GP45-CAS36443-68-2); 1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシル-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 (LOWINOX (登録商標) 1790); 2, 2'-エチリデンビス[4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール] (ANOX (登録商標) 29-CAS35958-30-6); 2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール) (LOWINOX (登録商標) 22M46-CAS119-47-1); および/またはこれらのうちの2以上の相溶性混合物のうちの1つまたは複数を含む、請求項1から7のいずれか一項に記載の安定化組成物。

10

【請求項 9】

安定化成分 (b) が、安定化組成物中に、安定化組成物の約1重量%~約40重量%の量で存在する、請求項1から8のいずれか一項に記載の安定化組成物。

20

【請求項 10】

安定化成分 (c) が、ジトリデシルチオジプロピオナート (NAUGARD (登録商標) DTD TDP (液体) CAS-10595-72-9); 2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール (Irganox (登録商標) 1520-CAS110533-27-0); ペンタエリトリートルテトラキス(β-ラウリルチオプロピオナート) (NAUGARD (登録商標) 412S-CAS29598-76-3); ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオナート (NAUGARD (登録商標) DLTDP-CAS123-28-4); ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオナート (NAUGARD (登録商標) DSTDP-CAS693-36-7); 2, 2'-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)プロピオナート] (ANOX (登録商標) 70-CAS41484-35-9); ジミリスチルチオジプロピオナート (CyanoX (登録商標) MTD P-CAS16545-54-3); ジステアリル-ジスルフィド (Hostanox (登録商標) SE10-CAS2500-88-1); および/またはこれらのうちの2以上の相溶性混合物のうちの1つまたは複数を含む、請求項1から9のいずれか一項に記載の安定化組成物。

30

【請求項 11】

安定化成分 (c) が、安定化組成物中に安定化組成物の約20重量%~約80重量%の量で存在する、請求項1から10のいずれか一項に記載の安定化組成物。

【請求項 12】

安定化組成物中の安定化成分の比(a):(b):(c)が、(約1~約3):(約0.01~約2):(約2~約5)である、請求項1から11のいずれか一項に記載の安定化組成物。

40

【請求項 13】

安定化組成物が食品接触に適合したものである、請求項1から12のいずれか一項に記載の安定化組成物。

【請求項 14】

(a) 高分子基材;

(b) 架橋剤; および

(c) 請求項1から10のいずれか一項に記載の安定化組成物を含む、安定化させた絶縁または半導体組成物。

50

【請求項 15】

高分子基材が、ポリオレフィン、EVA、EBA、EMA、EEA、MAH、エチレンプロピレンゴム（EPR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム、ポリウレタンゴム、またはエチレンプロピレンジエンモノマーから製造したポリマーのうちの1つまたは複数を含む、請求項14に記載の安定化させた絶縁または半導体組成物。

【請求項 16】

架橋剤が過酸化物である、請求項14または請求項15に記載の安定化させた絶縁または半導体組成物。

【請求項 17】

過酸化物が有機過酸化物である、請求項16に記載の安定化させた絶縁または半導体組成物。

10

【請求項 18】

安定化させた絶縁または半導体組成物が食品接触に適合したものである、請求項14～17のいずれか一項に記載の安定化させた絶縁または半導体組成物。

【請求項 19】

a. 請求項1から13のいずれか一項に記載の安定化組成物を準備するステップ；
b. 安定化組成物またはその成分をポリマーおよび架橋剤と合わせるステップ；
c. ポリマーから溶融物を形成するステップ；および
d. 溶融物を、場合によってワイヤーまたはケーブルの絶縁スリーブの形態で押し出すステップ
を含む、安定化させた絶縁または半導体組成物を形成する方法。

20

【請求項 20】

ポリマー、架橋剤および請求項1から13のいずれか一項に記載の安定化組成物を含む高分子溶融物の押出成形品を含む、押し出し、安定化させた絶縁または半導体組成物。

【請求項 21】

請求項20に記載の安定化させた絶縁または半導体組成物で包まれた、または組成物を包むワイヤーまたはケーブル。

【請求項 22】

請求項21に記載のワイヤーまたはケーブルを含む有用な物品。

【請求項 23】

請求項21に記載のワイヤーまたはケーブルの電気系統における使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、安定化組成物に関する。より詳細には、本発明は、絶縁組成物を安定化させるために使用できる、例えば、ワイヤーおよびケーブルを電氣的に絶縁するために使用される安定化組成物に関するが、これに限らない。

【背景技術】

【0002】

絶縁組成物、特にワイヤーおよびケーブルの電氣的絶縁のために使用される絶縁組成物は一般に、ポリマー、例えばポリエチレン、特にLDPEから形成される。組成物は、典型的には過酸化物架橋剤、および1つまたは複数の安定剤または他の機能性添加剤を更に含有する。

40

【0003】

安定剤は、多くの場合、絶縁組成物の耐スコーチ性を向上させるために使用される。スコーチは、ポリマー押し出しプロセス中に発生するポリマーの早期架橋であると記述できる。スコーチは、絶縁組成物中で変色したゲル状粒子の形成をもたらす場合があり、押し出し中の望ましくない圧力上昇につながる可能性がある。結果として、絶縁したワイヤーまたはケーブルの品質が低下する。

【0004】

50

安定剤はまた、絶縁したワイヤーまたはケーブルの耐用年数を延長するために絶縁組成物に使用される。

【0005】

公知のタイプの絶縁組成物用安定剤としては、フェノール系酸化防止剤、亜リン酸塩酸化防止剤、チオ化合物、芳香族アミン、およびこれらの組合せが挙げられる。

【0006】

US 2002/0198344は、ポリエチレン、大気圧における融点が50℃未満のスコーチ阻害剤、および有機過酸化物を含む、ワイヤーおよびケーブル用の絶縁体として使用するための耐スコーチ性が向上したポリエチレン組成物を記載する。スコーチ阻害剤は、フェノールおよび/または芳香族アミンであると記載されている。

10

【0007】

WO 2006/114283は、少なくとも1つのポリオレフィン；少なくとも1つの有機過酸化物；ならびに i) 低度ヒンダードフェノール、低度ヒンダードチオフェノール、低度ヒンダードチオビスフェノール、脂肪族アミン、芳香族アミン、NOR HALS、ヒドロキシルアミン、およびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの高速ラジカル捕捉剤と； ii) 低度ヒンダードフェノール、高度ヒンダードフェノール、チオ共力剤、脂肪族アミン、芳香族アミン、HALS、ヒドロキシルアミン、およびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの長期安定剤との酸化防止剤混合物を含む組成物を記載する。

【0008】

JP 2010-034513は、光重合性モノマー、重合開始剤、および酸化防止剤を含有する硬化性組成物を記載する。組成物中に、光重合性モノマーは80～99質量%の量で存在し、酸化防止剤は0.3～7質量%の量で存在する。酸化防止剤は、ヒンダードフェノール、セミヒンダードフェノール、ヒンダードフェノールとセミヒンダードフェノールとの混合物、およびヒンダードアミンからなる群から選択される。

20

【0009】

WO 2005/049715は、水性懸濁液またはエマルションの形態のハロゲン含有ポリマーと、部分ヒンダードフェノール系酸化防止剤および選択された含硫酸化防止剤であって、いずれも20℃で固体であるものを含む、ハロゲン含有ポリマースラリーを安定化させるための組成物を記載する。

30

【0010】

JP 2008-266393は、主鎖骨格が飽和炭化水素ポリマー分子で構成され、1分子に2つ以上のアルケニル基を有する有機ポリマー；1分子に少なくとも2つのヒドロシリル基を有する化合物；ヒドロシリル化触媒；ヒンダードフェノール系酸化防止剤；および、硫黄ベースの酸化防止剤を使用して製造される飽和炭化水素ベースの架橋ゴムを記載する。

【0011】

JPH 1-240544は、結晶質プロピレンポリマー、部分ヒンダードフェノール系酸化防止剤、チオエーテルベースの酸化防止剤、およびハイドロタルサイトを含む、熱劣化に耐性を持つ組成物を記載する。

40

【0012】

説明的背景によると、現在、ワイヤーおよびケーブルの絶縁を目的とする過酸化物架橋ポリエチレンは、US 2002/0198344に例示されているように、主として単一の安定剤による手法、より詳細には、フェノールと硫黄官能基を併せ持つ安定剤（例えば、4,4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール) (LOWINOX (登録商標) TBM-6) によって安定化させている。

【0013】

あるいは、こうした架橋ポリエチレンは、高度ヒンダードフェノールおよびチオ共力剤（含硫化合物）を有する2成分系、例えば、2,2'-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)プロピオナート] (ANOX (登録商標) 70

50

）、およびジステアリル 3, 3'-チオプロピオナート（NAUGARD（登録商標）DSTDP）またはジトリデシルチオジプロピオナート（NAUGARD（登録商標）DTDTP）によって安定化させている。

【0014】

TBM-6 は、スコーチに対して優れた保護特性を示し、ケーブルの良好な長期安定性を保証する。TBM-6 はまた、過氧化物架橋プロセスとの相互作用を制限し、高度な架橋密度を確保する。従って、高抗スコーチ性、良好な長期安定性、および限定的な過氧化物相互作用の良好な組合せを実現する。通常、TBM-6 は、最終用途要件に応じ、0.1 と 0.5 % の間で添加される。しかし、TBM-6 は 1 成分系であって、固体でもあり、より容易に特定の製造業者の要求に応えられるように調整できる代替的な効果的多成分系を提供することは好都合である。

10

【0015】

WO00/02207 は、通常、全充填量を約 0.4 %、1:1 の比とした 2, 2'-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) プロピオナート]（ANOX（登録商標）70）およびジステアリル 3, 3'-チオプロピオナート（NAUGARD（登録商標）DSTDP）に基づく 2 成分系により、ワイヤーおよびケーブル用の絶縁層としての過氧化物架橋ポリエチレンを安定化できることを開示する。この安定剤系は、系の保存可能期間に悪影響を与えるブルーミングの問題を克服するが、抗スコーチ性能は不十分であり、ケーブルの長期安定性はむしろ低くなる。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0016】

【特許文献 1】US2002/0198344

【特許文献 2】WO2006/114283

【特許文献 3】JP2010-034513

【特許文献 4】WO2005/049715

【特許文献 5】JP2008-266393

【特許文献 6】JPH1-240544

【特許文献 7】WO00/02207

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

これらおよび他の先行技術の絶縁組成物に関連した多くの欠点、すなわち、安定剤と過氧化物との好ましくない相互作用、低い架橋速度、一部の例でみられる架橋化合物における低い最大トルク、ポリマーの不十分な架橋度、および時として起こる低耐スコーチ性が存在する。

【0018】

結果として、産業界においては、所望の特性を最適化し、現在入手可能な安定化系に対して必要である相当な改良となる、個々の必要に応じた安定化組成物に対する明確な必要性が存在する。

40

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明の第一の態様によると、

(a) 少なくとも 1 つの完全ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む第一の安定化成分；

(b) 少なくとも 1 つの部分ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む第二の安定化成分；および

(c) 少なくとも 1 つの含硫酸化防止剤を含む第三の安定化成分を含む、安定化組成物が提供される。

【0020】

50

安定化組成物は、大気圧、即ち101.325 kPaでの融点が約100℃以下、約90℃以下、約80℃以下、約70℃以下、約60℃以下、約50℃以下、約40℃以下、または約30℃以下である。

【0021】

安定化組成物は液体組成物であってもよく、その場合、大気圧、即ち101.325 kPaでの融点が50℃未満、好ましくは40℃未満、より好ましくは30℃未満である。

【0022】

あるいは、安定化組成物は固体組成物であってもよく、その場合、大気圧、即ち101.325 kPaでの融点が50℃以上、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上である。

10

【0023】

安定化組成物が固体組成物である場合、組成物は、組成物がポリマー基質で処理される温度では溶融状態（即ち、液体）であるような融点を有することが好ましい。

【0024】

一部の例では、組成物の1つまたは複数の単一成分が成分（a）および（c）ならびに／または（b）および（c）の2つ以上の全部または一部を構成することも可能である。本明細書において明らかとなる理由から、単一の材料が安定化組成物の成分（a）および（b）の両方を構成することは不可能である。

【0025】

本発明による安定化組成物は、少なくとも1つの低度ヒンダードフェノール系酸化防止剤および／または非ヒンダードフェノール系酸化防止剤を追加で含んでもよい。

20

【0026】

本明細書において、「完全ヒンダード」とは、好ましくは、フェノール系酸化防止剤がフェノール性-OH基に対して両オルト位に置換ヒドロカルビル基を含み、それら置換基のそれぞれがC₁および／またはC₂位、好ましくはC₁位で芳香環に対して分岐していることを意味する。

【0027】

本明細書において、「部分ヒンダード」とは、好ましくは、フェノール系酸化防止剤がフェノール性-OH基に対してオルト位に少なくとも1つの置換ヒドロカルビル基を含み、置換基の一方またはそれぞれがC₁および／またはC₂位、好ましくはC₁位で芳香環に対して分岐していることを意味する。

30

【0028】

本明細書において、「低度ヒンダード」とは、好ましくは、フェノール系酸化防止剤がフェノール性-OH基に対してオルト位に少なくとも1つの置換ヒドロカルビル基を含み、それら置換基のいずれもがC₁またはC₂位、好ましくはC₁位で芳香環に対して分岐していないことを意味する。

【0029】

本明細書において、「非ヒンダード」とは、好ましくは、フェノール系酸化防止剤がフェノール性-OH基に対してオルト位に置換ヒドロカルビル基を含まないことを意味する。

40

【発明を実施するための形態】

【0030】

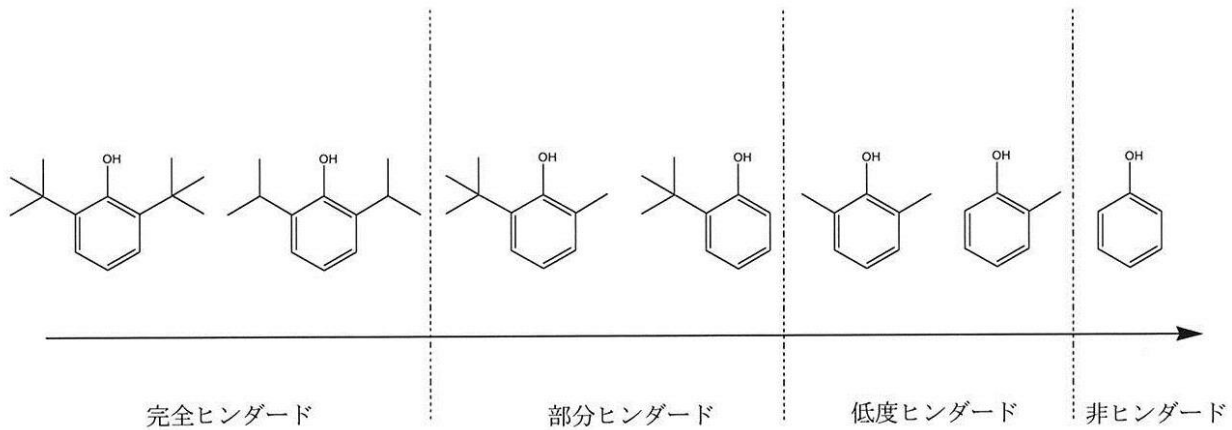
以下、実例として、本発明の安定化組成物に使用される酸化防止剤に存在する構造単位の種類の代表的なもののみを例として提供する。明確ではない場合、これらの構造は、必ずしも本発明に使用される酸化防止剤の化学的構造全てを表すものではなく、フェノール基およびオルト置換基によって具体化される重要な構造単位がある場合にそのみを表すものであることを我々は強調する。当然ながら、これらの構造単位がより大型の化合物の一部を形成してもよい。従って、芳香族基は例えば1つまたは複数の更なる置換基をメタ位および／またはパラ位に持ってもよく、オルト置換基は、それ自体が更に置換されていてもよく、いずれにせよ以下に例示するようにメチル、 α -メチルスチリルおよびt

50

ーブチル基に限定されるものではなく、例えばイソプロピル基、アミル基、または環状基および芳香族基を含む他のヒドロカルビル基を含んでもよく、場合によって以下に説明するように置換されていてもよい。

【0031】

【化1】



10

【0032】

安定化組成物は、本発明に従い、安定化した絶縁組成物を形成するよう、1つまたは複数の高分子材料に適合するように調合される。絶縁組成物は、例えばワイヤーおよびケーブルを絶縁するのに適したものとなり得る。

20

【0033】

驚くべきことに、本発明の発明者らは、安定化成分(a)、(b)および(c)を含む安定化組成物は、架橋剤、例えば有機過氧化物との相互作用が低下していることを発見した。これには、安定化させた絶縁または半導体組成物を形成する場合に様々な利点がある。特に、本発明の安定化組成物で安定化させた絶縁または半導体組成物は、耐スコーチ性が向上しており、ポリマー架橋速度が速く、押し出し時の最大トルクが高く、長期安定性が良好である。

【0034】

驚くべきことに、発明者らは、安定化組成物と上記材料の適切な組合せとのバランスを取ることで、良好な耐スコーチ性を示す一方で、安定化させた絶縁／半導体組成物を押し出す際に急速かつ効果的に架橋させる安定化組成物を含む絶縁／半導体組成物の製造が可能となることを発見した。

30

【0035】

こうした理論に拘束されることを望むものではないが、発明者らは、本明細書に記載の用途に使用する安定化組成物を設計する際には、本発明安定化組成物に使用する酸化防止剤ブレンドの動力学的特性および熱力学的特性の両方を考慮することが重要であると考えている。

【0036】

押出成形品におけるポリマーの架橋を容易にするために使用する架橋剤が過氧化物である場合、フェノール系酸化防止剤が架橋剤と相互作用して架橋反応を制御する機序は、酸化防止剤のフェノール基上での酸素フリーラジカル形成によるものである。一般的に言えば、比較的ヒンダード度の高いフェノール系化合物ほどラジカル化状態において熱力学的安定性が高いが、比較的ヒンダード度の低いフェノール系化合物よりもその状態に到達するまでに時間がかかる。

40

【0037】

一方が完全ヒンダードであって他方が部分ヒンダードである少なくとも2つのフェノール系酸化防止剤の条件に合う混合物を(チオ共力剤酸化防止剤と組み合わせて)選択することにより、押出機におけるポリマーの早期架橋を実質的に防止するまたは妨げることができ(部分ヒンダードフェノール系酸化防止剤と架橋剤との相互作用の比較的急速な速度

50

から恩恵を受ける）、更に、例えば熱老化に対する長期安定化、および架橋の効率化を（完全ヒンダードフェノール系酸化防止剤の熱力学的安定性により）実現することができる。

【0038】

更には、本発明による安定化組成物における本明細書に記載の材料のブレンドの使用は、例えば、業界の標準的な単一成分系TBM-6およびKV-10の場合に比べて、組成物の詳細な特性を調整し、例えば、ポリマーまたは架橋剤の種類、他の添加剤の存在、または押し出し条件に関する商業的利用の個々の要件を満たすための自由度を大きくする。我々のWO2006/114283において我々は多成分系を開示するが、本発明の組成物は別様に構成され、特に、架橋剤との相互作用のレベルについて大幅な性能向上を示し、架橋速度と架橋度の両方に関して有益な効果を結果として生じる。

10

【0039】

我々は、先行技術の組成物に優る他の利点、例えば、ポリマー基質、特に本発明による液体組成物とのより良好な相溶性も発見しており、それにより固体安定化成分に関する問題の幾つか、例えばブルーミングが回避される。

【0040】

本発明による安定化組成物の他の利点としては、架橋剤との急速な相互作用が比較的少ないことが挙げられ、これは、使用前に本発明の安定化組成物を架橋剤と予めブレンドして保存してから溶融物に注入しても架橋剤の効率に悪影響を及ぼさないことを意味する。更には、安定化組成物の架橋剤との相互作用の低下は、架橋プロセスを容易にし、架橋生成物におけるより高いトルクと加工時のより速い架橋速度をもたらす。

20

【0041】

本発明による液体安定化組成物の別の利点は、1つまたは複数の液体過酸化物、例えば2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン(Luperox(登録商標)101-CAS78-63-7)、および/またはtert-ブチルクミルペルオキシド(Luperox(登録商標)801-CAS3457-61-2)と安定した液体混合物を低温、例えば-20℃でも形成できる点である。これは、「低温生産」環境で創業するケーブル製造業者にとって加工上の利点となる。

【0042】

逆に、KV-10と液体過酸化物（複数可）との混合物は、はるかに高い温度、例えば4℃で固化する。従って、ケーブル製造業者は、製造時、混合物をより高い温度（例えば、凝固点を超えた温度）に維持する必要がある、これは、必ずしも実用的ではない。

30

【0043】

一部の例では、本発明の安定化組成物に供給される酸化防止剤ブレンドは、液体安定化組成物、即ち、50℃未満、好ましくは40℃未満、より好ましくは30℃未満で溶融する組成物を提供するために選択される。多くの場合、これは、これらの温度の一方または両方よりも低い温度ではそれ自体が液体である個々の酸化防止剤安定化成分を選択することによって達成される。具体的かつ非制限的例として、安定化成分(a)は、例えば3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のC13~C15直鎖および分岐アルキルエステル(ANOX(登録商標)1315-CAS171090-93-0);オクタデシル3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオナート(ANOX(登録商標)PP18-CAS2082-79-3);N,N'-ヘキサメチレンビス[3-(3,5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド](LOWINOX(登録商標)HD98-CAS23128-74-7);3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のC9~C11直鎖および分岐アルキルエステル(NAUGARD(登録商標)PS48-CAS125643-61-0);ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT-CAS128-37-0);2,6-ジ-ターシャリーブチル-4-sec-ブチルフェノール(Isonox(登録商標)132);2,6-ジ-ターシャリーブチル-4-ノニルフェノール(Isonox(登録商標)232)、および/またはこれらのうちの2以

40

50

上の相溶性混合物のうちの1つまたは複数を含んでもよい。

【0044】

別の場合では、本発明の安定化組成物に供給される酸化防止剤ブレンドは、固体安定化組成物、即ち、50℃以上、好ましくは60℃、より好ましくは70℃以上で溶融する組成物を提供するために選択される。

【0045】

液体組成物が望まれる場合であっても、適切にブレンド／溶解させることにより固体材料を含む組成物を調合することが可能なこともある。安定化成分(a)は必ずしも単一の材料を含まなくてもよく、材料の適切なブレンドをそれ自体が含んでもよい。その場合、液体組成物を調合する場合であっても、特定の温度(複数可)でそれ自体液体ではないが、特定の温度(複数化)でそれ自体液体である安定化組成物を得るために1つまたは複数の他の相溶性液体酸化防止剤とブレンドしてもよい1つまたは複数のヒンダードフェノール系酸化防止剤をブレンドに含めることが可能なこともある。こうした材料の具体的、非制限的例としては、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マート)メタン(ANOX(登録商標)20-CAS6683-19-8); オクタデシル3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオナート(ANOX(登録商標)PP18-CAS2082-79-3); 1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌラート(ANOX(登録商標)IC14-CAS27676-62-6); 1, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナモイル)ヒドラジン(LOWINOX(登録商標)MD24-CAS32687-78-8); 2, 2'-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)プロピオナート](ANOX(登録商標)70-CAS41484-35-9); 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(ANOX(登録商標)330-CAS1709-70-2); ブチル化ヒドロキシトルエン; および／またはこれらのうちの2以上の相溶性混合物が挙げられる。

【0046】

前述の材料、またはそのいずれか、更には本明細書における安定化成分(a)についての一般的定義の範囲に入る他のフェノール系酸化防止剤を使用して本発明による固体安定化組成物を調合してもよい。

【0047】

特に好適な1つの安定化成分(a)は、3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のC13~C15直鎖および分岐アルキルエステル(ANOX(登録商標)1315-CAS171090-93-0)を含む。

【0048】

安定化成分(a)は、安定化組成物中に、安定化組成物の約15%~約45重量%の量で存在してもよい。好ましくは、安定化成分(a)は、安定化組成物の約20%~約40重量%、より好ましくは安定化組成物の約25%~約35重量%の量で存在する。

【0049】

安定化成分(b)は、1つまたは複数の部分ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含んでもよい。既に強調したように、本発明の安定化組成物に供給される酸化防止剤ブレンドは、液体安定化組成物、即ち、50℃未満、好ましくは40℃未満、より好ましくは30℃未満で溶融する組成物を提供するために選択してもよい。多くの場合、これは、これらの温度の一方または両方よりも低い温度ではそれ自体が液体である個々の酸化防止剤安定化成分を選択することによって達成される。具体的かつ非制限的例として、安定化成分(b)は、2-(1, 1-ジメチルエチル)-4, 6-ジメチルフェノール(LOWINOX(登録商標)624-CAS1879-09-0); 6-tert-ブチル-2-メチルフェノール(CAS2219-82-1); および／またはこれらの相溶性混合物を含んでもよい。

【0050】

しかしながら、既に明らかにしたように、安定化成分 (b) は必ずしも単一の材料を含まなくてもよく、材料の適切なブレンドをそれ自体が含んでもよい。その場合、液体組成物を調合する場合であっても、特定の温度 (複数可) でそれ自体液体ではないが、特定の温度 (複数化) でそれ自体液体である安定化組成物を得るために 1 つまたは複数の他の相溶性の液体酸化防止剤とブレンドしてもよい 1 つまたは複数の部分ヒンダードフェノール系酸化防止剤をブレンドに含めることが可能なこともある。こうした材料の具体的、非制限的例としては、4, 6-ジ-tert-ブチル-2-メチルフェノール、6-tert-ブチル-2-メチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-5-メチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール；トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオナート] (LOWINOX (登録商標) GP45-CAS36443-68-2)；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 (LOWINOX (登録商標) 1790)；2, 2'-エチリデンビス[4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール] (ANOX (登録商標) 29-CAS35958-30-6)；2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール) (LOWINOX (登録商標) 22M46-CAS119-47-1)；および／またはこれらのうちの 2 以上の相溶性混合物が挙げられる。

10

【0051】

前述の材料、またはそのいずれか、更には本明細書における安定化成分 (b) についての一般的定義の範囲に入る他のフェノール系酸化防止剤を使用して本発明による固体安定化組成物、即ち、50℃以上、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上で溶融する組成物を調合してもよい。

20

【0052】

安定化成分 (b) は、本明細書において定義する少なくとも 1 つの部分ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含むことが必要である。安定化成分 (b) は、1 つまたは複数の低度または非ヒンダードフェノール系酸化防止剤から選択される少なくとも 1 つの更なる安定化成分 (b^{optional})、例えば、4-tert-ペンチフェノール、p-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物 (LOWINOX (登録商標) CPL-CAS68610-51-5)、または 2, 6-キシレノールを追加で含んでもよい。

30

【0053】

安定化成分 (b) は、安定化組成物中に、安定化組成物の約 1%～約 40 重量%の量で存在してもよい。好ましくは、安定化成分 (b) は、安定化組成物の約 5%～約 30 重量%、より好ましくは安定化組成物の約 10%～約 20 重量%の量で存在する。

【0054】

安定化成分 (c) は、1 つまたは複数のチオエステルを含んでもよい。既に強調したように、本発明の安定化組成物に供給される酸化防止剤ブレンドは、液体安定化組成物、即ち、50℃未満、好ましくは40℃未満、より好ましくは30℃未満で溶融する組成物を提供するために選択してもよい。多くの場合、これは、これらの温度の一方または両方よりも低い温度ではそれ自体が液体である個々の酸化防止剤安定化成分を選択することによって達成される。具体的かつ非制限的例として、安定化成分 (c) は、ジトリデシルチオジプロピオナート (NAUGARD (登録商標) DTDTP (液体) CAS-10595-72-9)；2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール (Irganox (登録商標) 1520-CAS110533-27-0)；および／またはこれらのうちの 2 以上の相溶性混合物を含んでもよい。

40

【0055】

成分 (a) および (b) と同様、安定化成分 (c) は必ずしも単一の材料を含まなくてもよく、材料の適切なブレンドをそれ自体が含んでもよい。その場合、液体組成物を調合する場合であっても、特定の温度 (複数可) でそれ自体液体ではないが、特定の温度 (複数化) でそれ自体液体である安定化組成物を得るために 1 つまたは複数の他の相溶性の液

50

体酸化防止剤とブレンドしてもよい1つまたは複数の含硫酸化防止剤をブレンドに含めることが可能なこともある。こうした材料の具体的、非制限的例としては、ペンタエリトリトールテトラキス(β-ラウリルチオプロピオナート)(NAUGARD(登録商標)412S-CAS29598-76-3);ジラウリル-3,3'-チオジプロピオナート(NAUGARD(登録商標)DLTDP-CAS123-28-4);ジステアリル-3,3'-チオジプロピオナート(NAUGARD(登録商標)DSTDTP-CAS693-36-7);2,2'-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)プロピオナート](ANOX(登録商標)70-CAS41484-35-9);ジミリスチルチオジプロピオナート(Cyanox(登録商標)MTDTP-CAS16545-54-3);ジステアリル-ジスルフィド(Hostanox(登録商標)SE10-CAS2500-88-1);および/またはこれらのうちの2以上の相溶性混合物が挙げられる。

10

【0056】

前述の材料、またはそのいずれか、更には本明細書における安定化成分(c)についての一般的定義の範囲に入る他のフェノール系酸化防止剤を使用して本発明による固体安定化組成物、即ち、50℃以上、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上で溶融する組成物を調合してもよい。

【0057】

特に好適な1つの安定化成分(c)は、ジトリデシルチオジプロピオナート(NAUGARD(登録商標)DTDTDP(液体)CAS-10595-72-9)を含む。特に好適な別の安定化成分(c)は、2,4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール(Irganox(登録商標)1520-CAS110533-27-0)を含む。

20

【0058】

安定化成分(c)は、安定化組成物中に、安定化組成物の約20%~約80重量%、好ましくは安定化組成物の約30%~約75重量%、より好ましくは約40%~約70重量%、最も好ましくは約50%~約60重量%の量で存在してもよい。

【0059】

好ましくは、安定化組成物中の安定化成分の比(a):(b):(c)は、(約1~約3):(約0.01~約2):(約2~約6)、好ましくは(約1.5~約2.5):(約0.05~約1.5):(約3~約5)である。特に好適な比は、およそ2:1:4である。

30

【0060】

有利には、本発明による安定化組成物は、食品接触に適合したものであってもよい。「食品接触に適合」とは、安定化組成物が枠組規制EC1935/2004に定められた基準を満たす、および/または安定化組成物を含むプラスチック材料および/または物品が規制EU10/2011に定められた基準を満たすことを意味する。

【0061】

特に好適な食品接触に適合する安定化組成物は、オクタデシル3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオナート(ANOX(登録商標)PP18-CAS2082-79-3);トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオナート](LOWINOX(登録商標)GP45-CAS36443-68-2);および、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオナート(NAUGARD(登録商標)DLTDP-CAS123-28-4)を含む。

40

【0062】

本発明の安定化組成物は、使用時に、ポリエチレンなどのポリマー基質、例えばLDPEとブレンドして本発明による絶縁または半導体組成物を形成してもよい。ポリマー基質は、EVA、EBA、EMA、EEA、MAH、EPR、またはエチレンプロピレンジエンモノマーから形成したポリマーのうちの1つまたは複数とブレンドしても、全体的にま

50

たは部分的に置き換えてもよい。絶縁／半導体組成物は、更なる成分、例えば過酸化物架橋剤および安定剤を更に含んでもよい。絶縁／半導体組成物において、本発明の安定化組成物は、好ましくは約1000～約5000 ppm、より好ましくは約1000～約4000 ppm、最も好ましくは約2000～約3500 ppmの量で存在する。

【0063】

本発明の第二の態様によると、

- (a) 高分子基材；
- (b) 架橋剤；および
- (c) 本明細書に記載の安定化組成物

を含む、安定化させた絶縁または半導体組成物が提供される。

10

【0064】

高分子基材は、ポリオレフィンを含んでもよい。ポリオレフィンは、エチレンのホモポリマーを含んでもよい。エチレンホモポリマーは、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)および／または高密度ポリエチレン(HDPE)を含んでもよい。

【0065】

ポリオレフィンは、ビニル基を含んでもよい。ポリオレフィンは、ビニル基を、炭素原子1000個当たり0.15個以上、炭素原子1000個当たり0.20個以上、炭素原子1000個当たり0.25個以上、または炭素原子1000個当たり0.30個以上、および炭素原子1000個当たり4.0個未満、または炭素原子1000個当たり3.0個未満の量で含んでもよい。

20

【0066】

ビニル基を含むポリオレフィンは、ポリエチレン、例えば低密度ポリエチレンを含んでもよい。

【0067】

これに加え、またはこれに代えて、ポリオレフィンは、エチレンのコポリマーおよび1つまたは複数の α -オレフィンを含んでもよい。 α -オレフィンは、3と12の間の炭素原子、例えば、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテンおよびオクテンを含んでもよい。コポリマーは、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであってもよい。

30

【0068】

好ましくは、ポリオレフィンは、低密度ポリエチレンホモポリマーを含む。

【0069】

例えば、高圧ポリエチレン、例えば密度が約0.910～約0.930 g/cm³の範囲であるエチレンのホモポリマーが、この件に関しては使用に適している。そうしたポリマーは、メルトインデックス(ASTM D-1238に記されている条件下で判定可能である)が10分当たり約1～約5 g、または10分当たり約0.75～約3 gであってもよい。

【0070】

一部の例では、(LD)PEに加えて、または代えて、他のポリマーまたはゴム材料、例えば、EVA、EBA、EMA、EEA、MAH、エチレンプロピレングム(EPR)もしくはゴム類、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム、ポリウレタンゴム、またはエチレンプロピレンジエンモノマーから製造したポリマーを(単独で、または組み合わせて)使用できる。使用する場合、これらのポリマーまたはゴムは、ほとんどの場合(LD)PEと組み合わせて、典型的には(LD)PEに対して15%w/wまでの量で使用される。一部の例では、これらのポリマーもしくはまたはゴム、またはその幾つか、例えば、EPRとEPDMのポリマーまたはゴムを(LD)PEの代わりに使用できる。ポリエチレンまたはLDPEは、単一の化合物、または、例えばメタロセン触媒(LD)PEを含む材料の適切なブレンドを含んでもよい。

40

【0071】

50

架橋剤は、好ましくは過酸化化物であり、より好ましくは有機過酸化化物である。有機過酸化化物が高温にさらされると熱分解を起こしてフリーラジカルを発生することは、公知である。フリーラジカルは、その後ポリマー骨格上に活性部位を形成する。別のポリマー分子上の2つの活性部位の反応は、分子間に強力な炭素-炭素結合を創出する。その結果、安定性が増加した、および／または機械的性質が向上したポリマー材料が形成される。

【0072】

架橋剤として有用な有機過酸化化物は、この目的のために周知であるどのような有機過酸化化物であってもよい。特に、有機過酸化化物は、ジアルキル過酸化化物、例えば過酸化ジクミル(CAS 80-43-3)、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t e r t -ブチルパーオキシ)ヘキサン(CAS 78-63-7)、および／またはt e r t -ブチルクミルペルオキシド(CAS 3457-61-2)を含んでもよい。好ましくは、有機過酸化化物は、分解温度が約100℃～約200℃の範囲である。

【0073】

架橋剤は、安定化させた絶縁または半導体組成物の約0.5%～約5重量%の量で存在してもよい。好ましくは、架橋剤は、安定化させた絶縁または半導体組成物の約1%～約3重量%の量で存在する。

【0074】

安定化組成物は更に、更なる機能性成分、例えば水トリー防止剤を追加で含んでもよい。

【0075】

水トリー防止剤は、安定化させた絶縁または半導体組成物の約100～約5000ppmの量で存在してもよい。好ましくは、水トリー防止剤は、安定化させた絶縁または半導体組成物の約200～約4000ppm、約300～約3000ppm、約400～約2000ppm、約500～約1500ppm、約600～約1400ppm、約700～約1300ppm、約800～約1200ppm、または約900～約1100ppmの量で存在する。

【0076】

有利には、本発明による安定化させた絶縁または半導体組成物は、食品接触到適合したものであってもよい。「食品接触到適合」とは、安定化させた絶縁または半導体組成物が枠組規制EC 1935/2004に定められた基準を満たす、および／または安定化させた絶縁または半導体組成物が規制EU 10/2011に定められた基準を満たすことを意味する。

【0077】

本発明の第三の態様によると、

- 本明細書に記載の安定化組成物を準備するステップ；
- 安定化組成物またはその成分をポリマーおよび架橋剤と合わせるステップ；
- ポリマーから溶融物を形成するステップ；および
- 溶融物を、場合によってワイヤーまたはケーブルの絶縁スリーブの形態で押し出すステップ

を含む、安定化させた絶縁または半導体組成物を形成する方法が提供される。

【0078】

安定化組成物またはその成分のいずれか、および／または架橋剤は、溶融物を形成する前、後、または最中にポリマーと合わせてもよい。

【0079】

安定化組成物の成分の2以上、または全てをステップb.の前に予めブレンドしてもよく、一部の例では、別々に溶融物に注入しても、ポリマーと合わせてもよい。

【0080】

このプロセスは、特に、予めブレンドするステップを行う場合は、低温で行ってもよい。好ましくは、予めブレンドするステップを行う場合、0と50℃の間の温度で実施される。

10

20

30

40

50

【0081】

有利には、本発明の安定化組成物は、架橋剤との相互作用が低下したものである。安定化組成物と架橋剤との相互作用の低下により、ポリマーの架橋レベルは大幅に上昇し得る。この結果、安定性が増した絶縁／半導体組成物が得られる。

【0082】

加えて、相互作用の低下は、架橋剤と本発明の安定化組成物とを予めブレンドし、ある種の先行技術の組成物よりも周囲条件下で長時間保存できることを意味する。

【0083】

本発明の更なる利点は、本発明酸化防止剤組成物と架橋剤との相互作用を最小限化／低下させた結果、ポリマーがより速い速度で架橋し、その結果として絶縁／半導体組成物をより速い速度で押し出すことができる点である。これは、製造ラインの長さの削減および／または押し出し速度の増加につながり得る。

【0084】

本発明の第四の態様によると、ポリマー、架橋剤、および本明細書に記載の安定化組成物を含む高分子溶融物の押出成形品を含む、押し出し、安定化させた絶縁または半導体組成物が提供される。

【0085】

本発明の第四の態様によると、本明細書に記載の安定化させた絶縁または半導体組成物で包まれた、または組成物を包むワイヤーまたはケーブルが提供される。

【0086】

本発明は更に、本明細書に記載のワイヤーまたはケーブルを含む有用な物品に関する。

【0087】

本明細書に記載のワイヤーまたはケーブルの電気系統における使用が更に提供される。

【0088】

以下の非制限的实施例により、本発明をより具体的に説明する。

【実施例】

【0089】

サンプルの調製

選択した安定化組成物、有機過酸化物架橋剤、および Repsol S. A. が販売する低密度ポリエチレン ($d = 0.923 \text{ g/cm}^3$) ALCUDIA (登録商標) PE-003 を個別に 80°C に予熱し、次いで、ロータリーミキサーを用いて合わせ、その後、更なる使用の前に乾燥させる。

【0090】

スコーチ時間

得られる乾燥サンプル 43 g を、実験室用混練機 Brabender Plastic order 814 300 型において 30 rpm で、初期塊温度 130°C にて攪拌溶解する。材料を 2.0 kg の一定荷重下で混練し、トルクをモニターする。スコーチ時間を、最小トルクと最小トルクから出発して 1 Nm 増加するまでの時間として判定する。スコーチ時間が長いほど押し出し時の早期架橋のリスクが少ないことを意味する。

【0091】

架橋手順

架橋した PE-LD プラーク (厚さ: 1.5 mm) の製造を、温度が異なる 3 つの圧縮成形用金型で実施する: 上述の調製したサンプルを圧縮金型内に広げ、圧力を 0 から 150 bar まで徐々に増加させながら 120°C まで 6 分間加熱する。得られるプラークを第二の圧縮金型に搬送し、 180°C で 15 分間置いて架橋を完了させ、次いで、冷却してサンプルプラークを得る。

【0092】

熱劣化、伸びおよび引張強度

引張試験片 (DIN 53-504-82 による寸法) を架橋したプラークから打ち抜き、 150°C で 0、10 および 14 日間のオープン老化のために 3 セットに分ける。引張試

10

20

30

40

50

験片を引張強度および伸びの保持（降伏点；破断点）について評価する。機械的試験条件は、ASTM D 638に準拠する。

【0093】

架橋速度およびレオメーターにおける最大トルク

各サンプル3gをMoving Die Rheometer (Rheotech) で180℃に加熱する。サンプルを、最大トルクが得られるまで一定の振幅で周期的交互応力（1.66Hzで0.5°の振り）にかけ、架橋速度を判定する。

【0094】

結果を表I～VIに示す以下の実施例では、使用した安定化組成物は以下の通りである：

比較C1＝4，4-チオビス（2-tert-ブチル-5-メチルフェノール）（＝TBM-6）

比較C2＝50wt% 2，2-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）プロピオナート〕（＝ANOX（登録商標）70）と50wt% ジステアリルチオジプロピオナート（＝DSTDP）との混合物

比較C3＝4，6ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾール（＝KV-10）

本発明1＝57wt% ジ（トリデシル）3，3'-チオジプロピオナートと、29wt% 3，5-ビス-（1，1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸アルキル-（C13～C15）と、14wt% 6-tert-ブチル-2-メチルフェノールとの混合物

本発明2＝57wt% ジ（トリデシル）3，3'-チオジプロピオナートと、29wt% 3，5-ビス-（1，1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸アルキル-（C13～C15）と、14wt% 6-tert-ブチル-2，4-キシレノールとの混合物

本発明3＝39.5wt% ジラウリル-3，3'-チオジプロピオナートと、23wt% オクタデシル3-（3'，5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオナートと、37.5wt% トリエチレングリコール-ビス-〔3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオナート〕との混合物

【0095】

これらの実施例および比較例は、表Iに記載した本発明に必要な成分A、BおよびCのうちの1つまたは複数を含むと考えてもよい：

【0096】

10

20

30

【表 1】

表I

実施例	成分A	成分C	成分B
C1	なし	4,4-チオビス(2-ブチル-5-メチルフェノール(=TBM-6))	
C2		50wt%ジステアリルチオジプロピオナート(=DSTDP)	なし
	50wt%2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ- <i>t</i> -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート](=ANOX(登録商標)70)		
C3	なし	4,6ビス(オクトチオメチル)- <i>o</i> -クレゾール(=KV10)	なし
1	29wt%3,5-ビス-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸-(C13~C15)	57wt%ジ(トリデシル)3,3'-チオジプロピオナート	14wt%6- <i>tert</i> -ブチル-2-メチルフェノール
2	29wt%3,5-ビス-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸-(C13~C15)	57wt%di(トリデシル)3,3'-チオジプロピオナート	14wt%6- <i>tert</i> -ブチル-2,4-キシレノール
3	23wt%オクタデシル3-(3',5'-ジ- <i>t</i> -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオナート	39.5wt%ジラウリル-3,3'-チオジプロピオナート	37.5wt%トリエチレングリコール-ビス-[3-(3- <i>t</i> -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオナート]

【0097】

実施例 C 1、C 2 および C 3 は比較例である。実施例 1、2 および 3 は本発明によるものである。明らかなように、ある種の材料（例えば TBM-6）は、本発明の必須成分として定義される範疇 A、B、C の 2 つ以上に入ってもよい。比較例 C 3 は、KV10 が 2 つのチオアルキル基だけでなくオルト位にメチル基を持つフェノール性-OH を含有することから、成分 C（含硫酸化防止剤）と低度ヒンダードフェノール系酸化防止剤の両方を含むと考えてもよい。ただし、比較例 C 3 は、本発明で必要な部分ヒンダードフェノール系酸化防止剤は含有しない。

【0098】

実験結果を以下の表に記載する。

【0099】

【表 2】

表II

実施例	充填量	スコーチ時間	硬化効率指数	最大速度	最大トルク	物理的形狀
C1	0.20wt%	17分	0.26dNm	1.23	3.05dNm	固体
C2	0.30wt%	9分	0.37dNm	1.18	3.02dNm	固体
C3	0.30wt%	16分	0.36dNm	0.87	2.45dNm	液体
1	0.25wt%	10.5分	0.26dNm	1.55	3.67dNm	液体
1	0.30wt%	13分	0.26dNm	1.35	3.36dNm	液体
2	0.30wt%	13分	0.24dNm	1.40	3.35dNm	液体
2	0.33wt%	14.5分	0.26dNm	1.38	3.41dNm	液体
2	0.35wt%	16分	0.44dNm	1.31	3.29dNm	液体
3	0.36wt%	8分	0.32dNm	1.52	3.62dNm	固体

10

【0100】

本発明による組成物は、スコーチ時間が、C1～C3に例示する現在の産業界の標準的なものが示すスコーチ時間に等しい、近い、またはそれを超え、従って、「非常に良好」から「優れている」の範囲にあることがわかる。本発明の組成物の場合の最大トルクレベルは、産業界の標準を超え、ポリマーにおける架橋度が高く、本発明の安定化組成物と架橋剤または架橋反応による干渉のレベルが同程度に低いことを実証している。

20

【0101】

【表 3】

表III

実施例	充填量	架橋後の引張強度	150℃/10日間の熱劣化後に維持された引張強度	熱伸び
C1	0.20%	24.1MPa	23.6MPa	68%
C2	0.30%	23.9MPa	23.6MPa	58%
C3	0.30%	21.4MPa	23.0MPa	63%
1	0.25%	20.7MPa	20.7MPa	58%
1	0.30%	20.4MPa	21.3MPa	62%
2	0.30%	22.0MPa	22.9MPa	66%
2	0.33%	23.6MPa	24.3MPa	62%
2	0.35%	21.2MPa	23.2MPa	67%
3	0.36%	21.3MPa	20.4MPa	50%

30

【0102】

本発明の組成物の熱劣化の前後いずれの引張強度も、これらの材料が示す熱伸びも、産業界の標準的な組成物に匹敵することがわかる。

【0103】

40

【表 4】

表IV

	最大トルクMH					
	実施例1 3000ppm	実施例2 3000ppm	実施例C3 3000ppm	実施例1 3000ppm	実施例2 3000ppm	実施例C3 3000ppm
時点	4℃	室温	4℃	室温	4℃	室温
0	1.41	1.38	1.50	1.55	0.85	0.93
1時間	1.65	1.49	1.58	1.49	1.20	1.12
1日	1.56	1.45	0.87	0.94	0.59	0.78
1週間	1.63	1.59				

10

【0104】

【表 5】

表V

	最大速度MS					
	実施例1 3000ppm	実施例2 3000ppm	実施例C3 3000ppm	実施例1 3000ppm	実施例2 3000ppm	実施例C3 3000ppm
時点	4℃	室温	4℃	室温	4℃	室温
0	0.25	0.26	0.26	0.28	0.20	0.16
1時間	0.21	0.27	0.24	0.23	0.19	0.18
1日	0.26	0.24	0.25	0.26	0.10	0.13
1週間	0.27	0.27	0.27	0.30		

20

【0105】

表IVおよびVのデータは、4℃および室温（比較的冷涼および温暖な気候でよくみられる異なる保存条件を再現することを意図している）で保存した液体AOおよび過酸化物の安定性を明らかにする。データは、時間の経過と共に比較例（KV-10）の最大トルクおよび架橋速度が劇的に低下し、架橋度の大幅な低下につながる、即ち、LDPEが産業界の基準を満たす所望のレベルまで架橋しないことを示している。

【0106】

しかし、本発明の組成物は遙かに高い架橋速度および最大トルクを示し、高い架橋度を示唆していた。

30

【0107】

これらの利点により、絶縁ワイヤーおよびケーブルまたは絶縁ワイヤーおよびケーブル用押出成形品の製造業者が、押し出しプロセスを行う相当以前に本発明の安定化組成物を架橋剤と予めブレンドすることが可能となる。こうした有益性は、結果として操業の柔軟性につながり、原料の無駄が削減または解消され、合わせた酸化防止剤／架橋剤組成物の投入量を、別々の成分としてではなく、単一のブレンドとして投入することでより正確にまたは容易に制御できるようになる。

【0108】

本発明組成物は、過酸化物により4℃および室温の両方で長期にわたり顕著な安定性を示す。安定性は、本発明組成物については、最大架橋速度および最大トルクの両方が、時間が経っても維持されることで実証される。

40

【0109】

【表 6】

表VI

実施例	充填量	架橋後の伸び	150℃/10日間の熱劣化後に維持された伸び
C1	0.20%	622.9%	675.3%
C2	0.30%	611.6%	663.6%
C3	0.30%	615.3%	699.3%
1	0.25%	613.2%	649.78%
1	0.30%	590.2%	646.4%
2	0.30%	644.4%	662.1%
2	0.33%	633.2%	653.5%
2	0.35%	617.8%	654.5%
3	0.36%	628.3%	597.3%

10

【0110】

本発明の組成物の熱劣化の前後いずれの引張強度も、これらの材料が示す熱伸びも、産業界の標準的な組成物に匹敵することがわかる。

【0111】

【表 7】

表VII

本発明による代替的組成物を、スコーチ時間について調査した

実施 例	安定化組成物	比	用量 (ppm)	スコーチ 時間
3	NAUGARD（登録商標）DTDTDP&ANOX（登録商標）1315&LOWINOX（登録商標）624	10:4:1	3000	10
4	NAUGARD（登録商標）DTDTDP&ANOX（登録商標）1315&LOWINOX（登録商標）624	4:2:1	3000	13
5	NAUGARD（登録商標）DTDTDP&ANOX（登録商標）1315&NAUGARD（登録商標）431	4:2:1	3000	10
6	NAUGARD（登録商標）DTDTDP&ANOX（登録商標）1315&A1	4:2:1	3000	13
7	NAUGARD（登録商標）DTDTDP&ANOX（登録商標）1315&A2	4:2:1	3000	13
8	NAUGARD（登録商標）DTDTDP&ANOX（登録商標）1315&A3	4:2:1	3000	10
9	NAUGARD（登録商標）DTDTDP&ANOX（登録商標）1315&A4	4:2:1	3000	11
10	NAUGARD（登録商標）DTDTDP&ANOX（登録商標）1315&A5	4:2:1	3000	10.5
11	NAUGARD（登録商標）DTDTDP&ANOX（登録商標）1315&A7	4:2:1	3000	9
12	NAUGARD（登録商標）DTDTDP&ANOX（登録商標）1315&A2	8:4:3	3000	13
13	NAUGARD（登録商標）DTDTDP&ANOX（登録商標）1315&A6&A7	12:6:2 :1	3000	9
14	NAUGARD（登録商標）DTDTDP&ANOX（登録商標）1315&A2	4:2:1	2500	10.5

10

20

30

表VIIの記号表:

NAUGARD (登録商標) DTDTP	CAS 10595-72-9	
ANOX (登録商標) 1315	CAS 171090-93-0	
LOWINOX (登録商標) 624	CAS 1879-09-0	
NAUGARD (登録商標) 431	CAS 1817-68-1	
A1	4,6-ジ-tert-ブチル-2-メチルフェノール (DBOC-6BO	10
C副生物)		
A2	6-tert-ブチル-2-メチルフェノール (6BOC)	
A3	2-tert-ブチル-5-メチルフェノール (MBMC)	
A4	2-tert-ブチル-4-メチルフェノール (MBPC)	
A5	2,4-ジ-tert-ブチルフェノール	
A6	4-tert-ペンチルフェノール (PTAP)	
A7	2,4-ジ-tert-ペンチルフェノール (DTAP)	20

【 0 1 1 2 】

上記の結果は、組成物を適切に調節することにより、スコーチ時間を個々の製造業者の要件に適するように調整できることを示している。これにより、KV-10およびTBM-6によって例示される先行技術の単一成分系と比較して、重要な利点が提供される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/075579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08K5/00 C08K5/14 C08K5/13 C08K5/36 H01B7/28
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/282490 A1 (LIN THOMAS S [US] ET AL) 11 November 2010 (2010-11-11) page 1, paragraphs 3,6,7,9,11,12; examples 3,4 page 2, paragraph 15 page 3, paragraphs 33,34,36 page 4, paragraph 48 page 5, paragraph 49-52; examples 10-13 -----	1-5,7-23
X	US 2003/045616 A1 (KOCH HARALD [DE] ET AL) 6 March 2003 (2003-03-06) page 1, paragraph 9 - page 3, paragraph 29; example 2; table 2 ----- -/--	1-4,7,9, 11-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2015

Date of mailing of the international search report

03/02/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Masson, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/075579

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/203278 A1 (SONG YOUNGIL [KR] ET AL) 30 August 2007 (2007-08-30) page 1, paragraph 13 - page 2, paragraph 20; figure 2 page 4, paragraphs 148,153,154 page 5, paragraph 167-168; examples -----	1-23
A	US 6 586 509 B1 (BOSTROEM JAN-OVE [SE] ET AL) 1 July 2003 (2003-07-01) cited in the application column 4, line 10 - column 5, line 5; claims; examples -----	1-23
A	US 2009/264567 A1 (PRINS ANNE-MARIE [BE] ET AL) 22 October 2009 (2009-10-22) cited in the application examples -----	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/075579

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010282490 A1	11-11-2010	AT 490994 T	15-12-2010
		CA 2587944 A1	08-06-2006
		CN 101065432 A	31-10-2007
		DK 1817370 T3	28-03-2011
		EP 1817370 A1	15-08-2007
		ES 2357666 T3	28-04-2011
		JP 5130452 B2	30-01-2013
		JP 2008521966 A	26-06-2008
		TW I387614 B	01-03-2013
		US 2006116456 A1	01-06-2006
		US 2010282490 A1	11-11-2010
		WO 2006060093 A1	08-06-2006
US 2003045616 A1	06-03-2003	AT 266058 T	15-05-2004
		AU 3217301 A	03-09-2001
		CA 2399131 A1	30-08-2001
		DE 60103141 D1	09-06-2004
		DE 60103141 T2	21-10-2004
		EP 1268642 A1	02-01-2003
		ES 2219502 T3	01-12-2004
		HU 0303581 A2	01-03-2004
		JP 2003524049 A	12-08-2003
		MX PA02008013 A	28-01-2003
		US 2003045616 A1	06-03-2003
		WO 0162839 A1	30-08-2001
US 2007203278 A1	30-08-2007	CA 2596750 A1	24-08-2007
		EP 1848768 A1	31-10-2007
		US 2007203278 A1	30-08-2007
		WO 2007097511 A1	30-08-2007
US 6586509 B1	01-07-2003	AT 268499 T	15-06-2004
		AU 5075099 A	24-01-2000
		DE 69917782 D1	08-07-2004
		DE 69917782 T2	23-09-2004
		EP 1095381 A1	02-05-2001
		ES 2217783 T3	01-11-2004
		US 6586509 B1	01-07-2003
		WO 0002207 A1	13-01-2000
US 2009264567 A1	22-10-2009	AT 451417 T	15-12-2009
		CN 101142264 A	12-03-2008
		EP 1885783 A1	13-02-2008
		ES 2338251 T3	05-05-2010
		JP 5508710 B2	04-06-2014
		JP 2008539288 A	13-11-2008
		JP 2013139577 A	18-07-2013
		KR 20080011160 A	31-01-2008
		TW I389962 B	21-03-2013
		US 2009264567 A1	22-10-2009
		WO 2006114283 A1	02-11-2006

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 B 7/02 (2006.01)	H 0 1 B 3/44	G
	H 0 1 B 3/44	M
	H 0 1 B 3/44	N
	H 0 1 B 3/44	P
	H 0 1 B 7/02	F

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ヒル, ジョナサン
イギリス国 エム 1 7 1 ダブリューティ マンチェスター, トラフォード パーク, テナックス
ロード, アディヴァント ユーケー リミテッド内

(72)発明者 タン, シレン
イギリス国 エム 1 7 1 ダブリューティ マンチェスター, トラフォード パーク, テナックス
ロード, アディヴァント ユーケー リミテッド内

(72)発明者 ライダー, クリストファー
イギリス国 エム 1 7 1 ダブリューティ マンチェスター, トラフォード パーク, テナックス
ロード, アディヴァント ユーケー リミテッド内

F ターム (参考) 4J002 AC031 AC081 BB031 BB041 BB061 BB151 BP021 CK021 EJ026 EJ027
EJ036 EJ037 EJ046 EJ066 EJ067 EK009 EK039 EN106 EV068 EV078
FD076 FD077 FD078 FD149 GQ01
5G305 AA02 AB36 CA01 CA04 CA08 CA47 CA51 CA54 CD05 DA23
5G309 RA05 RA07 RA11 RA12