

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3685996号

(P3685996)

(45) 発行日 平成17年8月24日(2005.8.24)

(24) 登録日 平成17年6月10日(2005.6.10)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C O 8 L 23/26

C O 8 L 23/26

C O 8 F 4/642

C O 8 F 4/642

C O 8 F 210/02

C O 8 F 210/02

C O 8 F 255/02

C O 8 F 255/02

H O 1 B 3/30

H O 1 B 3/30

Z

請求項の数 26 (全 61 頁)

(21) 出願番号 特願2000-570246 (P2000-570246)  
 (86) (22) 出願日 平成11年9月14日 (1999.9.14)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP1999/005000  
 (87) 国際公開番号 W02000/015713  
 (87) 国際公開日 平成12年3月23日 (2000.3.23)  
 審査請求日 平成13年3月8日 (2001.3.8)  
 (31) 優先権主張番号 特願平10-262105  
 (32) 優先日 平成10年9月16日 (1998.9.16)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 395018767  
 日本ポリオレフィン株式会社  
 東京都港区芝大門一丁目13番9号  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100089037  
 弁理士 渡邊 隆  
 (72) 発明者 池田 雅昭  
 日本国神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 日本ポリオレフィン株式会社 技術本部 研究開発センター内  
 (72) 発明者 清水 良美  
 日本国神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 日本ポリオレフィン株式会社 技術本部 研究開発センター内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気絶縁用樹脂材料、電気絶縁材およびこれを用いた電線・ケーブル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 少なくとも共役二重結合をもつ有機環状化合物および周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む触媒の存在下でエチレンと炭素数4~12の - オレフィンとを共重合することによって得られ、下記(i)~(v)の要件を満足するエチレン・ - オレフィン共重合体を含む樹脂成分中に、

(B) 下記M1~M6から選ばれる少なくとも1種のモノマーに由来する単位を含み、かつその濃度がM1~M5による場合は $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol / (樹脂成分 1 g 当たり)}$ 、M6による場合は0.8個以上のエチレン結合数/(樹脂成分の炭素数1000個当たり)であることを特徴とする電気絶縁用樹脂材料。

(i) 密度が $0.92 \sim 0.96 \text{ g / cm}^3$ (ii) メルトフローレート(MFR)が $0.01 \sim 200 \text{ g / 10分}$ (iii) 分子量分布(Mw/Mn)が $1.5 \sim 5.0$ 

(iv) 連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが一つであり、かつこの溶出温度-溶出量曲線の積分溶出曲線から求めた全体の25%が溶出する温度 $T_{25}$ と全体の75%が溶出する温度 $T_{75}$ との差 $T_{75} - T_{25}$ および密度dが、下記(式a)の関係、および下記(式b)の関係であること

(式a)  $d < 0.950 \text{ g / cm}^3$  のとき $T_{75} - T_{25} - 300 \times d + 285$ d  $0.950 \text{ g / cm}^3$  のとき

10

20

$$T_{75} - T_{25} = 0$$

(式 b)

$$T_{75} - T_{25} = -670 \times d + 644$$

(v) 融点ピークを 1個 有し、かつその融点  $T_{m1}$  と密度  $d$  が、下記(式 c) の関係であること

$$(式 c) \quad T_{m1} = 150 \times d - 17$$

〔モノマー〕

M1 : カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマー

M2 : ヒドロキシル基含有モノマー

M3 : ニトロ基含有モノマー

M4 : ニトリル基含有モノマー

M5 : 芳香族環含有モノマー

M6 : エチレン結合 2 個以上を有する化合物またはモノマー

【請求項 2】

前記(A) エチレン・ - オレフィン共重合体が、下記(i) ~ (vii) を満足することを特徴とする請求項 1 記載の電気絶縁用樹脂材料。

(i) 密度が  $0.92 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$

(ii) メルトフローレート(MFR)が  $0.01 \sim 200 \text{ g/10分}$

(iii) 分子量分布(Mw/Mn)が  $1.5 \sim 3.5$

(iv) 連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度 - 溶出量曲線のピークが一つであり、かつこの溶出温度 - 溶出量曲線の積分溶出曲線から求めた全体の 25% が溶出する温度  $T_{25}$  と全体の 75% が溶出する温度  $T_{75}$  との差  $T_{75} - T_{25}$  および密度  $d$  が、下記(式 a) の関係、および下記(式 b) の関係であること

(式 a)  $d < 0.950 \text{ g/cm}^3$  のとき

$$T_{75} - T_{25} = -300 \times d + 285$$

$d \geq 0.950 \text{ g/cm}^3$  のとき

$$T_{75} - T_{25} = 0$$

(式 b)

$$T_{75} - T_{25} = -670 \times d + 644$$

(v) 融点ピークを 1個 有し、かつその融点  $T_{m1}$  と密度  $d$  が、下記(式 c) の関係であること

$$(式 c) \quad T_{m1} = 150 \times d - 17$$

(vi) 電気的活性化エネルギーが  $0.4 \text{ eV}$  以下

(vii) メルトテンション(MT)とメルトフローレート(MFR)が下記(式 d) の関係であること

$$(式 d) \quad \log MT = -0.572 \times \log MFR + 0.3$$

【請求項 3】

前記(A) エチレン・ - オレフィン共重合体中のハロゲン濃度が  $10 \text{ ppm}$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載の電気絶縁用樹脂材料。

【請求項 4】

前記樹脂成分が、(A) エチレン・ - オレフィン共重合体と、(A') 他のポリオレフィンとを有することを特徴とする請求項 1 記載の電気絶縁用樹脂材料。

【請求項 5】

前記(A') 他のポリオレフィンが、高圧ラジカル重合法によるポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレンおよび線状低密度ポリエチレンから選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 4 記載の電気絶縁用樹脂材料。

【請求項 6】

前記樹脂成分中に導入する M1 : カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーが、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の電気絶縁用樹脂材料。

10

20

30

40

50

## 【請求項 7】

前記樹脂成分中に、M 1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーを導入するにあたり、無水マレイン酸変性(A)エチレン・ - オレフィン共重合体を用いることを特徴とする請求項 6 記載の電気絶縁用樹脂材料。

## 【請求項 8】

前記樹脂成分中に、M 5：芳香族環含有モノマーを導入するにあたり、ポリスチレン、エチレン - スチレンのランダム共重合体または芳香族環含有モノマーでグラフト変性した(A)エチレン共重合体を用いることを特徴とする請求項 1 記載の電気絶縁用樹脂材料。

## 【請求項 9】

前記樹脂成分中に M 6：エチレン結合 2 個以上を有する化合物またはモノマーを導入するにあたり、液状ポリブタジエン、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン、エチレン - (メタ)アクリル酸アリル共重合体、エチレン - (メタ)アクリル酸ビニル共重合体の少なくとも 1 種を用いることを特徴とする請求項 1 記載の電気絶縁用樹脂材料。

10

## 【請求項 10】

前記樹脂成分中に、M 6：エチレン結合 2 個以上を有する化合物またはモノマーと、M 1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーを含有することを特徴とする請求項 1 記載の電気絶縁用樹脂材料。

## 【請求項 11】

前記樹脂成分中に、M 6：エチレン結合 2 個以上を有する化合物またはモノマーと M 1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーを導入するにあたり、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンと無水マレイン酸変性(A)エチレン・ - オレフィン共重合体を用いることを特徴とする請求項 10 記載の電気絶縁用樹脂材料。

20

## 【請求項 12】

前記樹脂成分中に、M 6：エチレン結合 2 個以上を有する化合物またはモノマーと、M 5：芳香族環含有モノマーを含有することを特徴とする請求項 1 記載の電気絶縁用樹脂材料。

## 【請求項 13】

前記樹脂成分中に、M 6：エチレン結合 2 個以上を有する化合物またはモノマーと M 5：芳香族環含有モノマーを導入するにあたり、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンとエチレン - スチレンランダム共重合体を用いることを特徴とする請求項 12 記載の電気絶縁用樹脂材料。

30

## 【請求項 14】

前記樹脂成分中に、M 1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーと、M 5：芳香族環含有モノマーを含有することを特徴とする請求項 1 記載の電気絶縁用樹脂材料。

## 【請求項 15】

前記樹脂成分中に、M 1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーと M 5：芳香族環含有モノマーを導入するにあたり、無水マレイン酸変性(A)エチレン・ - オレフィン共重合体とエチレン - スチレンランダム共重合体を用いることを特徴とする請求項 14 記載の電気絶縁用樹脂材料。

40

## 【請求項 16】

前記樹脂成分中に、M 6：エチレン結合 2 個以上を有する化合物またはモノマーと、M 1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーと、M 5：芳香族環含有モノマーを含有することを特徴とする請求項 1 記載の電気絶縁用樹脂材料。

## 【請求項 17】

前記樹脂成分中に、M 6：エチレン結合 2 個以上を有する化合物またはモノマーと M 1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーと M 5：芳香族環含有モノマーを導入するにあたり、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンと無水マレイン酸変性(A)エチレン・ - オレフィン共重合体とエチレン - スチレンランダム共重合体を用いることを特徴とする請求項 16 記載の電気絶縁用樹脂材料。

50

## 【請求項 18】

請求項 1 記載の電気絶縁用樹脂材料を用いたことを特徴とする電気絶縁材。

## 【請求項 19】

無水マレイン酸変性(A)エチレン・ - オレフィン共重合体を含有することを特徴とする請求項 18 記載の電気絶縁材。

## 【請求項 20】

無水マレイン酸変性(A)エチレン・ - オレフィン共重合体とエチレン - スチレンランダム共重合体とを含有することを特徴とする請求項 18 記載の電気絶縁材。

## 【請求項 21】

請求項 1 記載の電気絶縁用樹脂材料を架橋したことを特徴とする電気絶縁材。

10

## 【請求項 22】

無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンと無水マレイン酸変性(A)エチレン・ - オレフィン共重合体とを含有する電気絶縁用樹脂材料を架橋したことを特徴とする請求項 21 記載の電気絶縁材。

## 【請求項 23】

無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンとエチレン - スチレンランダム共重合体とを含有する電気絶縁用樹脂材料を架橋したことを特徴とする請求項 21 記載の電気絶縁材。

## 【請求項 24】

無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンと無水マレイン酸変性(A)エチレン・ - オレフィン共重合体とエチレン - スチレンランダム共重合体とを含有する電気絶縁用樹脂材料を架橋したことを特徴とする請求項 21 記載の電気絶縁材。

20

## 【請求項 25】

請求項 18 記載の電気絶縁材を絶縁層としたことを特徴とする電線・ケーブル。

## 【請求項 26】

請求項 21 記載の電気絶縁材を絶縁層としたことを特徴とする電線・ケーブル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、加工性、耐熱性に優れ、しかも機械的強度と電気絶縁性能に優れたエチレン・ - オレフィン共重合体を有する電気絶縁用樹脂材料、電気絶縁材およびこれを用いた電線・ケーブルに関する。詳しくは、体積抵抗、空間電荷特性、絶縁破壊強度等の電気絶縁性能に優れる電気絶縁用樹脂材料、あるいは架橋されても体積抵抗、空間電荷特性、絶縁破壊強度等の電気絶縁性能の低下を起こさない電気絶縁用樹脂材料、およびその樹脂材料やその架橋物からなる電気絶縁材、並びにこれを用いた絶縁層を有する電線・ケーブルに関する。本出願は日本国への特許出願(特願平10-262105号)に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取り込まれるものとする。

30

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、電線・ケーブルの電気絶縁材には、体積抵抗、絶縁破壊電圧が高く、誘電率、誘電正接が小さいことが基本的に要求され、一般的にはポリエチレンなどが使用されている。また、高圧電力ケーブルなどの大容量の送電用電力ケーブルには、オイルを満たした絶縁材を用いたケーブル(以下、OFケーブルと記す)が使用されている。しかしながら、OFケーブルは電気絶縁性能が良好であるものの、オイルが漏洩し、常にオイルの補給が必要であるという難点がある。近年においては、ポリエチレン等のポリオレフィンを架橋し、耐熱性や機械的強度を増加させた架橋ポリエチレン等が使用されている。

40

## 【0003】

架橋ポリエチレンを電気絶縁材に使用した高圧電力ケーブルの持つ問題の一つに、高圧送電中の電力損失がある。これを低減させることは重要な課題である。この電力損失の低減は、電気絶縁材の電気絶縁性能、特に体積抵抗を高めることにより達成することができる。

50

しかしながら、単純に室温あるいは一定温度における体積抵抗を高めても別の問題が生じる。例えば、電力ケーブルでは、内部導体付近の電気絶縁材は電流によるジュール熱で90となるが、外部導体付近の電気絶縁材は大気温となる。温度上昇に伴って著しく体積抵抗が低下する従来のポリエチレンを電気絶縁材に用いた場合、電流の流れている内部導体付近の体積抵抗が著しく低下するため、外部導体と絶縁体の界面付近に電界の集中がおこり絶縁破壊強度が低下する。この現象は特に直流電力ケーブルで大きな問題となる。よって、電気絶縁材の体積抵抗の温度依存性を小さくすることが望まれる。

#### 【0004】

電気絶縁材の体積抵抗の温度依存性を改良する方法として、低圧法ポリエチレンに無水マレイン酸をグラフトする方法が提案されている（例えば、特開平2-10610号公報等）。

10

しかしながら、電気絶縁材として低圧法ポリエチレンを用いた電力ケーブルは、従来の電力ケーブルに比べて可とう性に劣るという問題点を有していた。同様に、無水マレイン酸がグラフトされた低密度ポリエチレンを電気絶縁材として用いた電力ケーブルが、特開昭63-150810号公報、特開昭63-150811号公報、特開平2-119012号公報に提案されている。しかしながら、これら電力ケーブルに用いられている電気絶縁材は、高温では体積抵抗が低下するという欠点を有していた。

#### 【0005】

また、特開平5-266723号公報には、密度 $0.92\text{ g/cm}^3$ の低密度ポリエチレン100重量部と密度 $0.91\sim 0.94\text{ g/cm}^3$ の直鎖状低密度ポリエチレンを0.5~20重量部ブレンドしてなる電気絶縁材が開示されている。しかし、この電気絶縁材は、体積抵抗の温度依存性の改良は十分ではなく、内部導体付近での体積抵抗の改善効果は満足するものではなかった。

20

#### 【0006】

電線・ケーブル等の電気絶縁材として用いられるポリエチレン等のポリオレフィン、耐熱性や機械的強度を増加させるため架橋して使用される。

ポリエチレン等のポリオレフィンの架橋方法としては、電子線架橋法やパーオキサイド等を用いた化学架橋法などがある。しかしながら、電子線架橋法は設備が大規模となり、コスト高であるという問題点を有している。また、化学架橋法は経済的には安価であるものの、未反応の架橋剤が残るため、その残渣が体積抵抗の低下、空間電荷特性の悪化、水トリーの発生などの問題を起こす。

30

#### 【0007】

体積抵抗、空間電荷特性、耐水トリー性などの電気絶縁性能を改良する方法として、親水基を導入する目的で、無水マレイン酸で変性したポリオレフィンをポリエチレンに添加する方法（特公平5-15007号公報）が提案されている。さらに、架橋するポリオレフィンにあらかじめ二重結合を導入し、架橋剤の添加量を減らし、電気絶縁性能の向上を図ろうという試みも行われている（特開平4-11646号公報）。しかしながら、いずれも体積抵抗等の電気絶縁性能と耐熱性の両者を十分に満足するものではなかった。

#### 【0008】

一方、電気絶縁材料の体積抵抗、絶縁破壊強度等の電気絶縁性能を改良する目的で、ポリオレフィンにカルボン酸系の化合物や芳香族系の化合物を混合する技術が提案されている。

40

例えば、ポリオレフィンにスチレンをグラフトすることにより耐インパルス破壊強度を向上したもの（特公平2-165506号公報）、ポリエチレンにポリスチレンをブレンドすることによってインパルス破壊強度を改良するもの（特開昭63-301427号公報）、無水マレイン酸で変性したポリオレフィンをポリエチレンにブレンドすることにより体積抵抗等の電気絶縁性能を向上するもの（特開昭62-100909号公報）、ポリオレフィンに芳香族カルボン酸をブレンドして絶縁破壊特性を向上するもの（特開昭60-23904号公報）等が提案されている。

しかしながら、これらはいずれも、体積抵抗と絶縁破壊強度の両者を十分に向上させるに至っていない。また、架橋後の電気絶縁性能においても十分満足するものではなかった。

50

## 【0009】

一方、組成分布の狭い特定のエチレン系共重合体を用いることにより、機械的強度の強く、かつ電氣的活性化エネルギーが低い電気絶縁材が得られることが特開平9-17235号公報に開示されている。

しかしながら、このエチレン系重合体は組成分布が非常に狭く、温度に対する粘度および強度の変化が非常に急激であるため、成形加工時の温度や押し出し条件等の適応範囲が狭く、加工性が悪かった。

## 【0010】

また、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレン系重合体を用いた電気絶縁材およびこれを用いた電線・ケーブルが、特表平6-509905号公報、特開平8-111121号公報、特開平8-222026号公報に開示されている。これらは耐トリ-性が改善されているものの、成形加工時の温度や押し出し条件等の適応範囲が狭く、加工性が悪かった。

メタロセン触媒を用いて製造されたエチレン系重合体の加工性を改良する手段としては、分子量の異なる成分をブレンドしたり、多段重合するなどの方法がある。しかしながら、このような改良手段を用いても、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレン系重合体の加工性は必ずしも十分なレベルとは言い難い。

## 【0011】

さらに、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレン系重合体と、分子量の異なるチグラー系触媒あるいはフィリップス触媒を用いて製造されたエチレン系重合体をブレンドする方法が、例えば特表平9-505090号公報に開示されている。しかしながら、分散性が不十分でメルトフラクチャーを生じたり、機械的強度が低下する欠点がある。

## 【0012】

これらの課題を解決することを目的として、密度が $0.86 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 、MFRが $0.01 \sim 200 \text{ g/10分}$ 、分子量分布(Mw/Mn)が $1.5 \sim 5.0$ 、組成分布パラメーターが $2.00$ 以下、電氣的活性化エネルギーが $0.4 \text{ eV}$ 以下であるエチレン単独重合体またはエチレン共重合体を含む樹脂成分中に、カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマー、ヒドロキシル基含有モノマー、ニトロ基含有モノマー、ニトリル基含有モノマー、芳香族環含有モノマー、およびエチレン結合を2個以上有する化合物またはモノマーから選ばれるモノマー単位を含む電気絶縁用樹脂組成物が、特開平9-302160号公報に開示されている。しかしながら、耐熱性等の性能をさらに向上させた電気絶縁用樹脂組成物が求められている。

## 【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、加工性、耐熱性に優れ、しかも機械的強度が低下せず、また体積抵抗、空間電荷特性、絶縁破壊強度、耐水トリ-性等の電気絶縁性能に優れる電気絶縁用樹脂材料、あるいは架橋性に富み、架橋後においても体積抵抗、空間電荷特性、絶縁破壊強度、耐水トリ-性等の電気絶縁性能に優れる電気絶縁用樹脂材料、ならびにその樹脂材料もしくは架橋物で形成した電気絶縁材料、およびこれを用いた電線・ケーブルを提供するものである。

## 【0014】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の電気絶縁用樹脂材料は、

(A) 少なくとも共役二重結合をもつ有機環状化合物および周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む触媒の存在下でエチレンと炭素数4~12の - オレフィンとを共重合することによって得られ、下記(i)~(v)の要件を満足するエチレン・ - オレフィン共重合体を含む樹脂成分中に、

(B) 下記M1~M6から選ばれる少なくとも1種のモノマーに由来する単位を含み、かつその濃度が、M1~M5による場合は、樹脂成分1g当たり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、M6による場合は、樹脂成分の炭素数1000個当たり0.8個以上のエチレン結

10

20

30

40

50

合数であることを特徴とする。

(i) 密度が  $0.92 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$

(ii) メルトフローレート (MFR) が  $0.01 \sim 200 \text{ g/10分}$

(iii) 分子量分布 (Mw/Mn) が  $1.5 \sim 5.0$

(iv) 連続昇温溶出分別法 (TREF) による溶出温度 - 溶出量曲線のピークが一つであり、かつこの溶出温度 - 溶出量曲線の積分溶出曲線から求めた全体の 25% が溶出する温度  $T_{25}$  と全体の 75% が溶出する温度  $T_{75}$  との差  $T_{75} - T_{25}$  および密度  $d$  が、下記 (式 a) の関係、および下記 (式 b) の関係であること

(式 a)  $d < 0.950 \text{ g/cm}^3$  のとき

$$T_{75} - T_{25} = 300 \times d + 285$$

$d = 0.950 \text{ g/cm}^3$  のとき

$$T_{75} - T_{25} = 0$$

(式 b)

$$T_{75} - T_{25} = 670 \times d + 644$$

(v) 融点ピークを 1個 有し、かつその融点  $T_{m1}$  と密度  $d$  が、下記 (式 c) の関係であること

(式 c)  $T_{m1} = 150 \times d - 17$

【モノマー】

M1: カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマー

M2: ヒドロキシル基含有モノマー

M3: ニトロ基含有モノマー

M4: ニトリル基含有モノマー

M5: 芳香族環含有モノマー

M6: エチレン結合 2 個以上を有する化合物またはモノマー

【0015】

このような電気絶縁用樹脂材料は、加工性、耐熱性に優れ、しかも機械的強度が低下せず、また体積抵抗、空間電荷特性、絶縁破壊強度、耐水トリ-性等の電気絶縁性能に優れ、あるいは架橋性に富み、架橋後においても体積抵抗、空間電荷特性、絶縁破壊強度、耐水トリ-性等の電気絶縁性能に優れる。

【0016】

また、前記 (A) エチレン・        -オレフィン共重合体は、下記 (i) ~ (vii) の要件を満足することが望ましい。

(i) 密度が  $0.92 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$

(ii) メルトフローレート (MFR) が  $0.01 \sim 200 \text{ g/10分}$

(iii) 分子量分布 (Mw/Mn) が  $1.5 \sim 3.5$

(iv) 連続昇温溶出分別法 (TREF) による溶出温度 - 溶出量曲線のピークが一つであり、かつこの溶出温度 - 溶出量曲線の積分溶出曲線から求めた全体の 25% が溶出する温度  $T_{25}$  と全体の 75% が溶出する温度  $T_{75}$  との差  $T_{75} - T_{25}$  および密度  $d$  が、下記 (式 a) の関係、および下記 (式 b) の関係であること

(式 a)  $d < 0.950 \text{ g/cm}^3$  のとき

$$T_{75} - T_{25} = 300 \times d + 285$$

$d = 0.950 \text{ g/cm}^3$  のとき

$$T_{75} - T_{25} = 0$$

(式 b)

$$T_{75} - T_{25} = 670 \times d + 644$$

(v) 融点ピークを 1個 有し、かつその融点  $T_{m1}$  と密度  $d$  が、下記 (式 c) の関係であること

(式 c)  $T_{m1} = 150 \times d - 17$

(vi) 電気的活性化エネルギーが  $0.4 \text{ eV}$  以下

(vii) メルトテンション (MT) とメルトフローレート (MFR) が下記 (式 d) の関係

10

20

30

40

50

であること

$$(式d) \quad \log MT = 0.572 \times \log MFR + 0.3$$

【0017】

このような(A)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を含む電気絶縁用樹脂材料は、加工性、耐熱性に優れ、しかも機械的強度が低下せず、また体積抵抗、空間電荷特性、絶縁破壊強度、耐水トリ-性等の電気絶縁性能に優れ、あるいは架橋性に富み、架橋後においても体積抵抗、空間電荷特性、絶縁破壊強度、耐水トリ-性等の電気絶縁性能に優れる。

【0018】

また、前記(A)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体中のハロゲン濃度は10ppm以下であることが望ましい。このような(A)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を含む電気絶縁用樹脂材料は、ハロゲン補足剤等の添加剤等を添加する必要がなくなるので、電気絶縁性能により優れたものとなる。

10

【0019】

また、前記樹脂成分は、(A)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と、(A')他のポリオレフィンとを有していてもよい。

また、前記(A')他のポリオレフィンは、高圧ラジカル重合法によるポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレンおよび線状低密度ポリエチレンから選ばれる1種以上であることが望ましい。このような(A')他のポリオレフィンを含む電気絶縁用樹脂材料は、押出成形性が良好となる。

【0020】

20

また、前記樹脂成分中に導入するM1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーは、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸の少なくとも1種であることが望ましい。このようなモノマーが導入された電気絶縁用樹脂材料は、体積抵抗の改良効果が大きい。また、前記樹脂成分中に、M1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーを導入するにあたり、無水マレイン酸変性(A)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を用いることが望ましい。このような共重合体を含む電気絶縁用樹脂材料は、特に体積抵抗の改良効果が大きい。

また、前記樹脂成分中に、M5：芳香族環含有モノマーを導入するにあたり、ポリスチレン、エチレン-スチレンのランダム共重合体または芳香族環含有モノマーでグラフト変性した(A)エチレン共重合体を用いることが望ましい。このような共重合体を含む電気絶縁用樹脂材料は、電気絶縁破壊強度の改良効果が大きい。

30

【0021】

また、前記樹脂成分中にM6：エチレン結合2個以上を有する化合物またはモノマー導入するにあたり、液状ポリブタジエン、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン、エチレン-(メタ)アクリル酸アリル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸ビニル共重合体の少なくとも1種を用いることが望ましい。このような重合体や共重合体を含む電気絶縁用樹脂材料は、架橋後の電気絶縁性能と架橋効率に優れる。

また、前記樹脂成分中に、M6：エチレン結合2個以上を有する化合物またはモノマーと、M1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーを含有することが望ましい。このようなモノマーが導入された電気絶縁用樹脂材料は、架橋効率および体積抵抗が優れる。

40

【0022】

また、前記樹脂成分中に、M6：エチレン結合2個以上を有する化合物またはモノマーとM1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーを導入するにあたり、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンと無水マレイン酸変性(A)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を用いることが望ましい。このような共重合体を含む電気絶縁用樹脂材料は、架橋後の電気絶縁性能、架橋効率および体積抵抗の改良効果が大きい。

また、前記樹脂成分中に、M6：エチレン結合2個以上を有する化合物またはモノマーと、M5：芳香族環含有モノマーを含有することが望ましい。このようなモノマーが導入された電気絶縁用樹脂材料は、架橋効率、体積抵抗および電気絶縁破壊強度が優れる。

50

## 【0023】

また、前記樹脂成分中に、M6：エチレン結合2個以上を有する化合物またはモノマーとM5：芳香族環含有モノマーを導入するにあたり、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンとエチレン-スチレンランダム共重合体を用いることが望ましい。このような共重合体を含む電気絶縁用樹脂材料は、架橋後の電気絶縁性能、架橋効率、体積抵抗および電気絶縁破壊強度の改良効果が大きい。

また、前記樹脂成分中に、M1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーと、M5：芳香族環含有モノマーを含有すること望ましい。このようなモノマーが導入された電気絶縁用樹脂材料は、体積抵抗および電気絶縁破壊強度が優れる。

## 【0024】

また、前記樹脂成分中に、M1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーとM5：芳香族環含有モノマーを導入するにあたり、無水マレイン酸変性(A)エチレン・オレフィン共重合体とエチレン-スチレンランダム共重合体を用いることが望ましい。このような共重合体を含む電気絶縁用樹脂材料は、体積抵抗および電気絶縁破壊強度の改良効果が大きい。

また、前記樹脂成分中に、M6：エチレン結合2個以上を有する化合物またはモノマーと、M1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーと、M5：芳香族環含有モノマーを含有することが望ましい。このようなモノマーが導入された電気絶縁用樹脂材料は、架橋効率、体積抵抗および電気絶縁破壊強度が優れる。

## 【0025】

また、前記樹脂成分中に、M6：エチレン結合2個以上を有する化合物またはモノマーとM1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマーとM5：芳香族環含有モノマーを導入するにあたり、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンと無水マレイン酸変性(A)エチレン・オレフィン共重合体とエチレン-スチレンランダム共重合体を用いることが望ましい。このような共重合体を含む電気絶縁用樹脂材料は、架橋後の電気絶縁性能、架橋効率、体積抵抗および電気絶縁破壊強度の改良効果が大きい。

## 【0026】

また、本発明の電気絶縁材は、上述の電気絶縁用樹脂材料を用いたことを特徴とする。このような電気絶縁材は、加工性、機械的強度、電気絶縁性能に優れたものとなる。

また、本発明の電気絶縁材に、無水マレイン酸変性(A)エチレン・オレフィン共重合体を含むことが望ましい。

また、本発明の電気絶縁材に、無水マレイン酸変性(A)エチレン・オレフィン共重合体とエチレン-スチレンランダム共重合体とを含有することが望ましい。

## 【0027】

または、本発明の電気絶縁材は、上述の電気絶縁用樹脂材料を架橋したものであることを特徴とする。このような電気絶縁材は、さらに機械的強度に優れたものとなる。

また、この電気絶縁材は、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンと無水マレイン酸変性(A)エチレン・オレフィン共重合体とを含有する電気絶縁用樹脂材料を架橋したものであることが望ましい。

また、この電気絶縁材は、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンとエチレン-スチレンランダム共重合体とを含有する電気絶縁用樹脂材料を架橋したものであることが望ましい。

また、この電気絶縁材は、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンと無水マレイン酸変性(A)エチレン・オレフィン共重合体とエチレン-スチレンランダム共重合体とを含有する電気絶縁用樹脂材料を架橋したものであることが望ましい。

## 【0028】

そして、本発明の電線・ケーブルは、前記電気絶縁材の未架橋物または架橋物を絶縁層としたことを特徴とする。このような電線・ケーブルは、機械的強度、電気絶縁性能に優れたものとなる。

## 【0029】

10

20

30

40

50

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明における(A)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(以下、(A)エチレン共重合体と記す)とは、少なくとも共役二重結合をもつ有機環状化合物および周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む触媒の存在下でエチレンと炭素数4~12の $\alpha$ -オレフィンとを共重合することによって得られ、下記の(i)~(v)の要件を満足するものである。

(i) 密度が $0.92 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$

(ii) メルトフローレート(MFR)が $0.01 \sim 200 \text{ g/10分}$

(iii) 分子量分布(Mw/Mn)が $1.5 \sim 5.0$

(iv) 連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが一つであり、かつこの溶出温度-溶出量曲線の積分溶出曲線から求めた全体の25%が溶出する温度 $T_{25}$ と全体の75%が溶出する温度 $T_{75}$ との差 $T_{75} - T_{25}$ および密度 $d$ が、下記(式a)の関係、および下記(式b)の関係を満足すること 10

(式a)  $d < 0.950 \text{ g/cm}^3$ のとき

$$T_{75} - T_{25} = 300 \times d + 285$$

$d = 0.950 \text{ g/cm}^3$ のとき

$$T_{75} - T_{25} = 0$$

(式b)

$$T_{75} - T_{25} = 670 \times d + 644$$

(v) 融点ピークを1個有し、かつその融点 $T_{m1}$ と密度 $d$ が、下記(式c)の関係を満たすこと 20

(式c)  $T_{m1} = 150 \times d - 17$

## 【0030】

本発明における(A)エチレン共重合体の $\alpha$ -オレフィンとは、炭素数が4~12、好ましくは5~10のものであり、具体的には1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどが挙げられる。また、これらの $\alpha$ -オレフィンの含有量は、合計で通常30モル%以下、好ましくは3~20モル%以下の範囲で選択されることが望ましい。

## 【0031】

本発明における(A)エチレン共重合体の(i)密度は、 $0.92 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.925 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.925 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ の範囲である。密度が $0.92 \text{ g/cm}^3$ 未満のものは、剛性、耐熱性が劣るものとなり、 $0.96 \text{ g/cm}^3$ を超えると硬すぎて、衝撃強度等の機械的強度が低くなる。 30

## 【0032】

本発明における(A)エチレン共重合体の(ii)メルトフローレート(以下MFRと記す)は $0.01 \sim 200 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.05 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 40 \text{ g/10分}$ の範囲である。MFRが $0.01 \text{ g/10分}$ 未満では加工性が不良となり、 $200 \text{ g/10分}$ を越えると機械的強度が弱いものとなる。

## 【0033】

本発明における(A)エチレン共重合体の(iii)分子量分布(Mw/Mn)は $1.5 \sim 5.0$ の範囲、好ましくは $1.5 \sim 3.5$ の範囲である。上記Mw/Mnが1.5未満では加工性が劣り、5.0を超えるものは衝撃強度等の機械的強度が劣る。 40

一般にエチレン共重合体の分子量分布(Mw/Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)を求め、それらの比(Mw/Mn)を算出することにより求めることができる。

## 【0034】

本発明における(A)エチレン共重合体は、図1に示すように、(iv)連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが一つであり、かつこの溶出温度-溶出量曲線の積分溶出曲線から求めた全体の25%の量が溶出する温度、すなわち溶出温 50

度 - 溶出量曲線を積分して得られた面積が全体の 25% の面積となる温度  $T_{25}$  と、全体の 75% が溶出する温度、すなわち溶出温度 - 溶出量曲線を積分して得られた面積が全体の 75% の面積となる温度  $T_{75}$  との差  $T_{75} - T_{25}$ 、および密度  $d$  が、下記 (式 a) の関係、および下記 (式 b) の関係を満足する。

(式 a)  $d < 0.950 \text{ g/cm}^3$  のとき

$$T_{75} - T_{25} = 300 \times d + 285$$

$d = 0.950 \text{ g/cm}^3$  のとき

$$T_{75} - T_{25} = 0$$

(式 b)

$$T_{75} - T_{25} = 670 \times d + 644$$

$T_{75} - T_{25}$  と密度  $d$  が上記 (式 a) の関係を満足しない場合には、耐熱性が劣るものとなり、上記 (式 b) の関係を満足しない場合には、低温での加工性が劣るものとなる。

#### 【0035】

本発明に関わる TREF の測定方法は下記の通りである。酸化防止剤 (例えば、ブチルヒドロキシトルエン) を加えたオルソジクロロベンゼン (ODCB) に試料濃度が 0.05 重量% となるように試料を加え、135 で加熱溶解させる。この試料溶液 5 ml を、ガラスビーズを充填したカラムに注入し、0.1 / 分の冷却速度で 25 まで冷却し、試料をガラスビーズ表面に沈着させる。次に、このカラムに ODCB を一定流量で流しながら、カラム温度を 50 / hr の一定速度で昇温しながら、試料を順次溶出させる。この際、溶剤中に溶出する試料の濃度は、メチレンの非対称伸縮振動の波数  $2925 \text{ cm}^{-1}$  に対する吸収を赤外検出機で測定することにより連続的に検出される。この値から、溶液中のエチレン・オレフィン共重合体の濃度を定量分析し、溶出温度と溶出速度の関係を求める。TREF 分析によれば、極少量の試料で、温度変化に対する溶出速度の変化を連続的に分析出来るため、分別法では検出できない比較的細かいピークの検出が可能である。

#### 【0036】

また、本発明における (A) エチレン共重合体は、(v) 融点ピークを 1 個有し、かつその融点  $T_{m1}$  と密度  $d$  が、下記 (式 c) の関係を満足する。

(式 c)  $T_{m1} = 150 \times d - 17$

融点  $T_{m1}$  と密度  $d$  が上記 (式 c) の関係を満足しないと、耐熱性が劣るものとなる。特表平 6-509905 号公報等に記載されているような従来のメタロセン触媒を用いて製造されたエチレン系重合体は、この (v) の要件を満足しない。

#### 【0037】

本発明における (A) エチレン共重合体の (vi) 電気的活性化エネルギーは 0.4 eV 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.3 eV 以下であり、さらに好ましくは 0.25 eV 以下である。0.4 eV を超えると、イオンあるいは電子等の荷電担体の量あるいはその移動性が、温度をあげることにより大きく増加し、熱的、化学的安定性が低下する。

この値は従来のポリエチレン材料と比較して非常に小さい値であり、本発明における (A) エチレン共重合体は、それに含まれる荷電担体の量とその移動性が温度の影響を受けにくいという、特殊な構造を持つものであると考えられる。

#### 【0038】

ここで、活性化エネルギーとは、輸送現象の過程で速度定数の温度変化を表すアレニウスの式に含まれる定数の 1 つをいい、原系から遷移状態を経て生成系に移る過程における遷移状態と原系の状態とのエネルギー差に相当する。特に電気的活性化エネルギーとは、電流の温度依存性を示すアレニウスの式で用いられる。ここで電気的活性化エネルギーが小さいことは電流の温度依存性が小さいことを示す。

#### 【0039】

本発明に関わる電気的活性化エネルギー (U) は、次式 (アレニウスの式) より求めることができる。

10

20

30

40

50

$$I = \exp(-U/kT)$$

(I : 電流、k : ボルツマン定数、T : 絶対温度)

上式に、室温(20)および90での電流値を代入することにより電気的活性化エネルギー(U)を求めることができる。

【0040】

さらに、本発明における(A)エチレン共重合体は、下記(vii)の要件を満足することが好ましい。

(vii)メルトテンション(MT)とメルトフローレート(MFR)が、下記(式d)の関係を満足すること

$$(式d) \quad \log MT = 0.572 \times \log MFR + 0.3$$

MTとMFRが上記(式d)の関係を満足することにより、加工性が良好なものとなる。

【0041】

本発明における(A)エチレン共重合体は、従来の典型的なメタロセン触媒、すなわち、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子と周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む少なくとも1種の触媒下の存在下で得られるエチレン共重合体より分子量分布が広く、かつチーグラ系触媒で得られる低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体より低温成形性に優れており、これらのエチレン共重合体とは明確に区別されるものである。

【0042】

本発明における(A)エチレン共重合体は、少なくとも共役二重結合を持つ有機環状化合物と周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む触媒の存在下にエチレンと炭素数4~12の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて得られるエチレン共重合体である。このような触媒を用いることによって、特定のパラメータを容易に満足させることが可能である。

【0043】

本発明における(A)エチレン共重合体は、特に以下のa1~a4の化合物の中からハロゲン含有しないものを混合して得られる触媒で重合すると、ハロゲン補足剤を添加する必要がなく、電気特性の悪化をきたすことがなく特に望ましい。例えば、(vi)電気的活性化エネルギーが0.4eV以下の要件を満たすエチレン共重合体を得ることができる。

a1 : 一般式  $Me^1 R^1_p R^2_q (OR^3)_r X^{1}_{4-p-q-r}$  で表される化合物(式中  $Me^1$  はジルコニウム、チタン、ハフニウムを示し、 $R^1$  および  $R^3$  はそれぞれ炭素数1~24の炭化水素基を示し、 $R^2$  は2,4-ペンタンジオナト配位子またはその誘導体、ベンゾイルメタナト配位子、ベンゾイルアセトナト配位子またはその誘導体を示し、 $X^1$  はハロゲン原子を示し、p、qおよびrはそれぞれ0 ≤ p ≤ 4、0 ≤ q ≤ 4、0 ≤ r ≤ 4、0 ≤ p + q + r ≤ 4の範囲を満たす整数である)

a2 : 一般式  $Me^2 R^4_m (OR^5)_n X^2_{z-m-n}$  で表される化合物(式中  $Me^2$  は周期律表第I~III族元素を示し、 $R^4$  および  $R^5$  はそれぞれ炭素数1~24の炭化水素基を示し、 $X^2$  はハロゲン原子または水素原子(ただし、 $X^2$  が水素原子の場合は  $Me^2$  は周期律表第III族元素の場合に限る)を示し、zは  $Me^2$  の価数を示し、mおよびnはそれぞれ0 ≤ m ≤ z、0 ≤ n ≤ zの範囲を満たす整数であり、かつ、0 ≤ m + n ≤ zである)

a3 : 共役二重結合を持つ有機環状化合物

a4 : Al-O-Al結合を含む変性有機アルミニウムオキシ化合物および/またはホウ素化合物

【0044】

以下、触媒成分についてさらに詳説する。

上記触媒成分a1の一般式  $Me^1 R^1_p R^2_q (OR^3)_r X^{1}_{4-p-q-r}$  で表される化合物の式中、 $Me^1$  はジルコニウム、チタン、ハフニウムを示し、これらの遷移金属の種類は限定されるものではなく、複数をを用いることもできる。中でも、耐候性に優れた共重合体を得ることのできるジルコニウムが含まれることが特に好ましい。 $R^1$  および  $R^3$  はそれぞれ炭素数1~24の炭化水素基であり、好ましくは炭素数1~12、さらに好ましくは1~8である。具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基

10

20

30

40

50

、メシチル基、インデニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアラルキル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。R<sup>2</sup>は、2，4 - ペンタンジオナト配位子またはその誘導体、ベンゾイルメタナト配位子、ベンゾイルアセトナト配位子またはその誘導体を示す。X<sup>1</sup>はフッ素、ヨウ素、塩素および臭素などのハロゲン原子を示す。p、qおよびrはそれぞれ、0 ≤ p ≤ 4、0 ≤ q ≤ 4、0 ≤ r ≤ 4、0 ≤ p + q + r ≤ 4の範囲を満たす整数である。

【0045】

上記触媒成分 a 1 の一般式で示される化合物の例としては、テトラメチルジルコニウム、テトラエチルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウム、トリプロポキシモノクロロジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラブトキシチタン、テトラブトキシハフニウムなどが挙げられる。特にテトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウムなどの Z<sub>r</sub>(OR)<sub>4</sub> 化合物が好ましく、これらを2種以上混合して用いても差し支えない。また、前記2，4 - ペンタンジオナト配位子またはその誘導体、ベンゾイルメタナト配位子、ベンゾイルアセトナト配位子またはその誘導体の具体例としては、テトラ(2，4 - ペンタンジオナト)ジルコニウム、トリ(2，4 - ペンタンジオナト)クロライドジルコニウム、ジ(2，4 - ペンタンジオナト)ジクロライドジルコニウム、(2，4 - ペンタンジオナト)トリクロライドジルコニウム、ジ(2，4 - ペンタンジオナト)ジエトキサイドジルコニウム、ジ(2，4 - ペンタンジオナト)ジ - n - プロポキサイドジルコニウム、ジ(2，4 - ペンタンジオナト)ジ - n - ブトキサイドジルコニウム、ジ(2，4 - ペンタンジオナト)ジベンジルジルコニウム、ジ(2，4 - ペンタンジオナト)ジネオフィルジルコニウム、テトラ(ジベンゾイルメタナト)ジルコニウム、ジ(ジベンゾイルメタナト)ジエトキサイドジルコニウム、ジ(ジベンゾイルメタナト)ジ - n - プロポキサイドジルコニウム、ジ(ジベンゾイルメタナト)ジ - n - ブトキサイドジルコニウム、ジ(ベンゾイルアセトナト)ジエトキサイドジルコニウム、ジ(ベンゾイルアセトナト)ジ - n - プロポキサイドジルコニウム、ジ(ベンゾイルアセトナト)ジ - n - ブトキサイドジルコニウム等が挙げられる。

【0046】

上記触媒成分 a 2 の一般式 Me<sup>2</sup>R<sup>4</sup><sub>m</sub>(OR<sup>5</sup>)<sub>n</sub>X<sup>2</sup><sub>z-m-n</sub>で表される化合物の式中 Me<sup>2</sup>は周期律表第 I ~ III 族元素を示し、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウムなどである。R<sup>4</sup>および R<sup>5</sup>はそれぞれ炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基、好ましくは炭素数 1 ~ 12、さらに好ましくは 1 ~ 8 であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、インデニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアラルキル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。X<sup>2</sup>はフッ素、ヨウ素、塩素および臭素などのハロゲン原子または水素原子を示す。ただし、X<sup>2</sup>が水素原子の場合は Me<sup>2</sup>はホウ素、アルミニウムなどに例示される周期律表第 III 族元素の場合に限るものである。また、z は Me<sup>2</sup>の価数を示し、m および n はそれぞれ、0 ≤ m ≤ z、0 ≤ n ≤ z の範囲を満たす整数であり、かつ、0 ≤ m + n ≤ z である。

【0047】

上記触媒成分 a 2 の一般式で示される化合物の例としては、メチルリチウム、エチルリチウムなどの有機リチウム化合物；ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライドなどの有機マグネシウム化合物；ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛などの有機亜鉛化合物；トリメチルボロン、トリエチルボロンなどの有機ボロン化合物；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライ

10

20

30

40

50

ド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムエトキサイド、ジエチルアルミニウムヒドロライドなどの有機アルミニウム化合物等の誘導体が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

上記触媒成分 a 3 の共役二重結合を持つ有機環状化合物は、共役二重結合を 2 個以上、好ましくは 2 ~ 4 個、さらに好ましくは 2 ~ 3 個有する環を 1 個または 2 個以上持ち、全炭素数が 4 ~ 2 4、好ましくは 4 ~ 1 2 である環状炭化水素化合物；前記環状炭化水素化合物が部分的に 1 ~ 6 個の炭化水素残基（典型的には、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基またはアラルキル基）で置換された環状炭化水素化合物；共役二重結合を 2 個以上、好ましくは 2 ~ 4 個、さらに好ましくは 2 ~ 3 個有する環を 1 個または 2 個以上持ち、全炭素数が 4 ~ 2 4、好ましくは 4 ~ 1 2 である環状炭化水素基を有する有機ケイ素化合物；前記環状炭化水素基が部分的に 1 ~ 6 個の炭化水素残基またはアルカリ金属塩（ナトリウムまたはリチウム塩）で置換された有機ケイ素化合物が含まれる。特に、分子中のいずれかにシクロペンタジエン構造をもつものが望ましい。

10

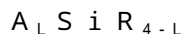
【 0 0 4 9 】

上記の好適な化合物としては、シクロペンタジエン、インデン、アズレンまたはこれらのアルキル、アリール、アラルキル、アルコキシまたはアリーロキシ誘導体などが挙げられる。また、これらの化合物がアルキレン基（その炭素数は通常 2 ~ 8、好ましくは 2 ~ 3）を介して結合（架橋）した化合物も好適に用いられる。

【 0 0 5 0 】

環状炭化水素基を有する有機ケイ素化合物は、下記一般式で表示することができる。

20



ここで、A はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基で例示される前記環状炭化水素基を示し、R はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェニル基などのアリール基；フェノキシ基などのアリーロキシ基；ベンジル基などのアラルキル基で示され、炭素数 1 ~ 2 4、好ましくは 1 ~ 1 2 の炭化水素残基または水素を示し、L は 1 ~ 4、好ましくは 1 ~ 3 である。

【 0 0 5 1 】

上記成分 a 3 の有機環状炭化水素化合物の具体例として、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、1, 3 - ジメチルシクロペンタジエン、インデン、4 - メチル - 1 - インデン、4, 7 - ジメチルインデン、シクロヘプタトリエン、メチルシクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、アズレン、フルオレン、メチルフルオレンのような炭素数 5 ~ 2 4 のシクロポリエンまたは置換シクロポリエン、モノシクロペンタジエニルシラン、ビスシクロペンタジエニルシラン、トリスシクロペンタジエニルシラン、モノインデニルシラン、ビスインデニルシラン、トリスインデニルシランなどが挙げられる。

30

【 0 0 5 2 】

触媒成分 a 4 の Al - O - Al 結合を含む変性有機アルミニウムオキシ化合物とは、アルキルアルミニウム化合物と水とを反応させることにより得られる、通常アルミノキサンと称される変性有機アルミニウムオキシ化合物であり、分子中に通常 1 ~ 1 0 0 個、好ましくは 1 ~ 5 0 個の Al - O - Al 結合を含有する。また、変性有機アルミニウムオキシ化合物は線状でも環状でもいずれでもよい。

40

【 0 0 5 3 】

有機アルミニウムと水との反応は通常不活性化炭化水素中で行われる。該不活性化炭化水素としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素が好ましい。

水と有機アルミニウム化合物との反応比（水 / Al モル比）は通常 0 . 2 5 / 1 ~ 1 . 2 / 1、好ましくは 0 . 5 / 1 ~ 1 / 1 であることが望ましい。

【 0 0 5 4 】

50

ホウ素化合物としては、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリエチルアルミニウム（トリエチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ジメチルアニリニウム（ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ（3,5-ジフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

#### 【0055】

上記触媒成分 a 1 ~ a 4 は、これらを混合接触させて使用しても良いが、好ましくは無機担体および/または粒子状ポリマー担体（a 5）に担持させて使用することが望ましい。該無機物担体および/または粒子状ポリマー担体（a 5）とは、炭素質物、金属、金属酸化物、金属塩化物、金属炭酸塩またはこれらの混合物あるいは熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げられる。該無機物担体に用いることができる好適な金属としては、鉄、アルミニウム、ニッケルなどが挙げられる。

10

#### 【0056】

具体的には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ 等、またはこれらの混合物が挙げられ、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 等が挙げられる。これらの中でも $\text{SiO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる群から選択された少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

20

また、有機化合物としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれも使用でき、具体的には、粒子状のポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリノルボルネン、各種天然高分子およびこれらの混合物等が挙げられる。

#### 【0057】

上記無機物担体および/または粒子状ポリマー担体は、このまま使用することもできるが、好ましくは予備処理としてこれらの担体を有機アルミニウム化合物やAl-O-Al結合を含む変性有機アルミニウム化合物などに接触処理させた後に成分 a 5として用いることもできる。

#### 【0058】

本発明における（A）エチレン共重合体は、上述の触媒成分の中に塩素等のハロゲンを含まない触媒を使用して製造することにより、ハロゲン濃度が多くとも10ppm以下、好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは実質的に含まない（2ppm以下）ものとすることが可能である。

30

このような塩素等のハロゲンフリーの（A）エチレン共重合体を用いることにより、誘電正接に悪影響を及ぼすハロゲン補足剤等の添加剤等を添加する必要がなくなる。

#### 【0059】

本発明における（A）エチレン共重合体の製造方法は、前記触媒の存在下、実質的に溶媒の存在しない気相重合法、スラリー重合法、溶液重合法等で製造され、実質的に酸素、水等を断った状態で、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素等に例示される不活性炭化水素溶媒の存在下または不存在下で製造される。重合条件は特に限定されないが、重合温度は通常15~350、好ましくは20~200、さらに好ましくは50~110であり、重合圧力は、低中圧法の場合、通常常圧~70kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは常圧~20kg/cm<sup>2</sup>Gであり、高圧法の場合、通常1500kg/cm<sup>2</sup>G以下が望ましい。重合時間は、低中圧法の場合、通常3分~10時間、好ましくは5分~5時間程度が望ましく、高圧法の場合、通常1分~30分、好ましくは2分~20分程度が望ましい。また、重合は一段重合法はもちろん、水素濃度、モノマー濃度、重合圧力、重合温度、触媒等の重合条件が互いに異なる2段階以上の多段重合法など特に限定されるものではない。

40

50

## 【 0 0 6 0 】

本発明の電気絶縁性樹脂材料は、前記(A)エチレン共重合体を主成分として、この樹脂成分中に少なくとも(B)M1：カルボニル基またはカルボニル基誘導体含有モノマー、M2：ヒドロキシ基含有モノマー、M3：ニトロ基含有モノマー、M4：ニトリル基含有モノマー、M5：芳香族環含有モノマーの一種に由来するモノマー単位が、樹脂成分1gあたりモノマー単位 $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3} \text{mol}$ 存在するもの、あるいはM6：エチレン結合2個以上を有する化合物またはモノマーにより、樹脂成分の炭素数1000個あたり0.8個以上のエチレン結合が存在する共重合体または組成物を包含するものである。

## 【 0 0 6 1 】

前記M1：カルボニル基およびカルボニル基誘導体含有モノマーの具体例としては、  
 - 不飽和カルボン酸から誘導される不飽和カルボン酸、  
 - 不飽和カルボン酸エステルから誘導される不飽和カルボン酸エステル、ビニルエステル単量体等を挙げることができる。

## 【 0 0 6 2 】

不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類を挙げることができる。中でも、(メタ)アクリル酸が、体積抵抗の改良効果が大きく、好適に用いられる。不飽和カルボン酸エステルの具体的な例としては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸-n-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等の不飽和カルボン酸エステル類を挙げることができる。

## 【 0 0 6 3 】

ビニルエステルの具体的な例としては、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオル酢酸ビニル等を挙げることができる。この中でも酢酸ビニルが好ましい。

## 【 0 0 6 4 】

カルボニル基誘導体含有モノマーである酸無水物基含有モノマーとしては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ハイミック酸、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸、フェニル無水マレイン酸、ジフェニル無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、ジクロロ無水マレイン酸、フルオロ無水マレイン酸、ジフルオロ無水マレイン酸、プロモ無水マレイン酸、ジプロモ無水マレイン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に好ましいものとして、体積抵抗の改良効果が大きい点で、無水マレイン酸を挙げることができる。

## 【 0 0 6 5 】

他のモノマーの例としては、一酸化炭素、メチルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン、エチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、t-ブチルビニルケトン、イソプロピルビニルケトン、メチルプロペニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、シクロヘキシルビニルケトン等を挙げることができる。

## 【 0 0 6 6 】

M2：ヒドロキシ基含有モノマーとしては、ビニルアルコール、1-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げることができる。

## 【 0 0 6 7 】

M3：ニトロ基含有モノマーとしては、2,4-ジニトロフェニルアクリレート、2-ニトロスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレン、p-ニ

10

20

30

40

50

トロフェニルメタクリレート、*m*-ニトロフェニルメタクリレート、2,4-ジニトロフェニルメタクリレート、2,4,6-トリニトロフェニルメタクリレート等を挙げることができる

【0068】

M4：ニトリル基含有モノマーとしては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、  
-メトキシアクリロニトリル、ビニリデンシアニド、シナモニトリル、クロトノニトリル、  
-フェニルクロトノニトリル、フマロニトリル、アリルアセトニトリル、2-ブテンニトリル、3-ブテンニトリル等を挙げることができる。

【0069】

M5：芳香族環含有モノマーとしては、単環もしくは多環の芳香族環を含む化合物であってエチレン結合を有するモノマーをいう。

該芳香族環含有モノマーは、好ましくは1~3環を有する芳香族化合物で、具体的には、スチレンまたはその誘導体、アリルベンゼン、アリルビフェニル、メチルスチレン、安息香酸アリル、ビニルナフタレン、4-フェニル-1-ブテン、メタクリル酸ベンジル、1,1-ジフェニルエチレン、1-フェニル-1-トリルエチレン、1-フェニル-1-スチリルエタン、1-トリル-1-スチリルエタン、2,4-ジフェニル-1-ブテン、2,4-ジフェニル-1-ペンテン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

本発明においてはその中でも、スチレンが電気的性能が良好で経済的であることから好ましい。

【0070】

これらM1~M5のモノマーの量は、樹脂成分1gあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ mol、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ molの範囲にあることが肝要である。

特に無水マレイン酸等のM1~M4のモノマーが $5 \times 10^{-7}$ mol未満であれば体積抵抗の改善効果が発揮されず、M5の場合には絶縁破壊強度の改善効果が発揮されない。また、 $5 \times 10^{-3}$ molを超えると加工性が悪化し、また体積抵抗も低下するため好ましくない。

【0071】

前記モノマーM1~M5の樹脂成分への導入方法は具体的には、以下の(C)あるいは(D)で示された方法により行われる。

(C)：C1~C3から選択された少なくとも1種からなる樹脂成分とするか、あるいはこれらを樹脂成分に配合して用いる。

(C1)(A)エチレン共重合体をM1~M4の少なくとも1種のモノマーで変性したグラフト共重合体、

(C2)(A')他のポリオレフィンをもM1~M4の少なくとも1種のモノマーで変性したグラフト共重合体、

(C3)エチレンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体あるいはエチレンと他のオレフィンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体

(D)：D1~D6から選択された少なくとも1種の成分を樹脂成分に配合して用いる。

(D1)芳香族環を含有する重合体、

(D2)エチレンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとM5：芳香族環含有モノマーとのランダム共重合体あるいはエチレンと他のオレフィンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとM5：芳香族環含有モノマーとのランダム共重合体、

(D3)芳香族環を含有するエチレン系重合体をM1~M4の少なくとも1種のモノマーで変性したグラフト共重合体、

(D4)エチレンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体あるいはエチレンと他のオレフィンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体をM5：芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体、

(D5)(A)エチレン共重合体をM5：芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重

10

20

30

40

50

合体、

(D6) (A) エチレン共重合体をM1~M4の少なくとも1種のモノマーおよびM5：芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体

【0072】

上記(C1) (A) エチレン共重合体をM1~M4の少なくとも1種の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体の具体例としては、無水マレイン酸またはアクリル酸変性によるグラフト共重合体が挙げられる。中でも、体積抵抗の改良効果が大きい点で、無水マレイン酸変性(A)エチレン共重合体が好適に用いられる。

【0073】

上記(C2) (A') 他のポリオレフィンをM1~M4の少なくとも1種のモノマーで変性したグラフト共重合体、(C3) エチレンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体あるいはエチレンと他のオレフィンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体の具体例としては、アクリル酸または無水マレイン酸変性線状低密度ポリエチレン、アクリル酸または無水マレイン酸変性高・中密度ポリエチレン、エチレンとアクリル酸または無水マレイン酸との共重合体、エチレンと一酸化炭素との共重合体、エチレン-メチルビニルケトン共重合体、エチレン-エチルビニルケトン共重合体、エチレン-メチルイソプロピルケトン共重合体、エチレン-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、エチレン-2-ニトロスチレン共重合体、エチレン-m-ニトロスチレン共重合体、エチレン-p-ニトロフェニルメタクリレート共重合体、エチレン-(メタ)アクリロニトリル共重合体、エチレン-アリルアセトニトリル共重合体、スチレンで変性した高圧法低密度ポリエチレン等が挙げられる。

【0074】

上記(D1) 成分の芳香族環を含有する重合体とは、単環もしくは多環の芳香族環を含むモノマーからなる単独重合体、オレフィンとの共重合体あるいは官能基含有モノマーとの共重合体である。

該芳香族環含有モノマーは、好ましくは1~3環を有する芳香族化合物で、具体的には、スチレンまたはその誘導体、アリルベンゼン、アリルピフェニル、メチルスチレン、安息香酸アリル、ビニルナフタレン、4-フェニル-1-ブテン、メタクリル酸ベンジル、1,1-ジフェニルエチレン、1-フェニル-1-トリルエチレン、1-フェニル-1-スチリルエタン、1-トリル-1-スチリルエタン、2,4-ジフェニル-1-ブテン、2,4-ジフェニル-1-ペンテン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

芳香族環を含有する重合体の中では、製造の容易性の点、および電気絶縁破壊強度の改良効果が大きい点で、ポリスチレン、エチレン-スチレンランダム共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体が最も好ましい。

【0075】

上記(D2) エチレンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとM5の芳香族環含有モノマーとのランダム共重合体あるいはエチレンと他のオレフィンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとM5の芳香族環含有モノマーとのランダム共重合体の具体例としては、エチレン-スチレン-無水マレイン酸ランダム共重合体、エチレン-アリルベンゼン共重合体が挙げられる。

スチレン誘導体を含む単量体の少なくとも一つとエチレンとの共重合体の具体例としては、エチレン/酢酸ビニル/スチレン共重合体、エチレン/酢酸ビニル/メチルスチレン共重合体、エチレン/アクリル酸エチル/スチレン共重合体、エチレン/アクリル酸エチル/メチルスチレン共重合体等を挙げることができる。

【0076】

上記(D3) 芳香族環を含有するエチレン系重合体をM1~M4の少なくとも1種のモノマーで変性したグラフト共重合体の具体例としては、無水マレイン酸変性エチレン-スチレン共重合体、無水マレイン酸変性エチレン-メタクリル酸ベンジル、無水マレイン酸変性エチレン-アリルスチレンが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0077】

上記(D4)エチレンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体あるいはエチレンと他のオレフィンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体をM5:芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体の具体例としては、スチレン変性エチレン-無水マレイン酸共重合体が挙げられる。

## 【0078】

上記(D5)(A)エチレン共重合体をM5:芳香族環含有モノマーで変性したグラフトオレフィン系重合体としては、製造が容易で、電気絶縁破壊強度の改良効果大きい、スチレン変性(A)エチレン共重合体が挙げられる。

## 【0079】

上記(D6)(A)エチレン共重合体をM1~M4の少なくとも1種のモノマーおよびM5の芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体の具体例としては、無水マレイン酸およびスチレンで変性した(A)エチレン共重合体が挙げられる。

## 【0080】

本発明において、(D1)芳香族環を含有する重合体、(D2)エチレンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとM5の芳香族環含有モノマーとのランダム共重合体あるいはエチレンと他のオレフィンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとM5の芳香族環含有モノマーとのランダム共重合体、(D3)芳香族環を含有するエチレン系重合体をM1~M4の少なくとも1種のモノマーで変性したグラフト共重合体、(D4)エチレンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体あるいはエチレンと他のオレフィンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体をM5の芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体、(D5)(A)エチレン共重合体をM5の芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体、(D6)(A)エチレン共重合体をM1~M4の少なくとも1種のモノマーおよびM5の芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体、から選択された少なくとも1種の(D)成分の配合量は、該樹脂成分中の芳香族環含有モノマーの量が樹脂成分1gあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ の範囲になるように調整される。該モノマーの濃度が $5 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 未満の場合には絶縁破壊強度の改善が発揮されない。

## 【0081】

本発明におけるM6:エチレン結合2個以上有する化合物またはモノマーの樹脂成分への導入方法は、以下(E1)~(E5)で示される1種の成分のいずれかを樹脂成分に混合する方法である。M6:エチレン結合2個以上有する化合物またはモノマーを樹脂成分へ導入する場合、樹脂材料は架橋して用いることが望ましい。

(E)E1~E5から選択された少なくとも1種の成分

(E1)エチレン結合2個以上を含有するモノマーからなる単独重合体もしくはエチレンとエチレン結合2個以上を含有するモノマーとの共重合体、

(E2)エチレン結合2個以上を含有するモノマーからなる単独重合体もしくはエチレンとエチレン結合2個以上を含有するモノマーとの共重合体を前記M1~M5の少なくとも1種のモノマーで変性したグラフト共重合体、

(E3)エチレン結合2個以上を含有するモノマーと前記M1~M5の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体、

(E4)エチレン結合2個以上を含有するモノマーとエチレンと前記M1~M5の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体、

(E5)エチレン結合2個以上を有する化合物

## 【0082】

上記(E1)エチレン結合2個以上を含有するモノマーからなる単独重合体もしくはエチレンとエチレン結合2個以上を含有するモノマーとの共重合体は、重合後エチレン結合が十分に存在することが必要である。該エチレン結合が存在することにより架橋特性を十分に発揮できるものである。上記(E1)成分としては、平均分子量1000~20000の液状・オリゴマー、ポリマー等が使用できる。

10

20

30

40

50

## 【0083】

上記(E1)成分の第1であるエチレン結合2個以上を含有するモノマーからなる単独重合体としては、炭素数4~10個までのジエンからなる重合体が挙げられる。ジエンはエチレン結合が重合に関与する限り、環状、直鎖状のいずれでもよい。これら重合体の中でも平均分子量1000~20000程度 of ブタジエンオリゴマ - もしくはポリブタジエンが架橋後の電気絶縁性能と架橋効率が優れる点で最も好ましい。

該化合物を具体的に述べれば、ジエンとしては、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘプタジエン、1,4-ヘプタジエン、3-(2-プロペニル)-シクロペンテン、2-(シクロペンチル)-1,3-ブタジエン等があげられる。また、ジエンから重合されるトリエン、テトラエンを使用することも可能である。上記の中でも特に、架橋特性に優れることから1,3-ブタジエンの単独重合体が好ましく用いられる。

10

## 【0084】

上記(E1)成分の第2であるエチレンとエチレン結合2個以上を含有するモノマーとのランダム共重合体としては、製造の容易性の点、および架橋後の電気絶縁性能と架橋効率が優れる点で、エチレン-(メタ)アクリル酸アリル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸ビニル共重合体等が好適に用いられる。これらの共重合体は2種以上を混合して使用してもよい。

20

## 【0085】

本発明における(E2)エチレン結合2個以上を含有するモノマーからなる単独重合体もしくはエチレンとエチレン結合2個以上を含有するモノマーとの共重合体を前記M1~M5の少なくとも1種のモノマーで変性したグラフト共重合体、(E3)エチレン結合2個以上を含有するモノマーと前記M1~M5の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体、(E4)エチレン結合2個以上を含有するモノマーとエチレンと前記M1~M5の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体の具体例としては、アクリル酸または無水マレイン酸変性ポリブタジエン、無水マレイン酸変性エチレン-(メタ)アクリル酸アリル共重合体、無水マレイン酸変性エチレン-(メタ)アクリル酸ビニル共重合体、無水マレイン酸-ブタジエン共重合体、エチレン-ブタジエン-無水マレイン酸共重合体等が

30

## 【0086】

本発明における(E5)エチレン結合2個以上を有する化合物の具体例としては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等に代表される多官能性メタクリレートモノマー類、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ビニルブチラート等に代表される多官能性ビニルモノマー類、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-エチレンビスマレイミドに代表されるビスマレイミド類、p-キノンジオキシム等のジオキシム類、ジビニルベンゼン、1,5-ヘキサジエン-3-イン、ヘキサトリエン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物、アリルスチレン、2,6-ジアクリルフェノール、ジアリルカルピノールなどのジアリル化合物などが挙げられる。

40

## 【0087】

本発明において、(E1)エチレン結合2個以上を含有するモノマーからなる単独重合体もしくはエチレンとエチレン結合2個以上を含有するモノマーとの共重合体、(E2)エチレン結合2個以上を含有するモノマーからなる単独重合体もしくはエチレンとエチレン結合2個以上を含有するモノマーとの共重合体をM1~M5の少なくとも1種のモノマーで変性したグラフト共重合体、(E3)エチレン結合2個以上を含有するモノマーとM1~M5の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体、(E4)エチレン結合2個以上を含有するモノマーとエチレンと前記のM1~M5の少なくとも1種のモノマーとのラ

50

ンダム共重合体、(E5)エチレン結合2個以上を有する化合物から選択された少なくとも1種のM6成分の配合量は、該樹脂組成物中の架橋前に存在するエチレン結合数が炭素数1000個あたり0.8個以上であるように調整される。該エチレン結合数は炭素数1000個あたり0.8~4.0個の範囲であることが望ましい。これらエチレン結合は例えば高圧法低密度ポリエチレンなどではM6を配合しなくとも一般的にかなりの数が存在している。従ってこれらのエチレン結合はこれらの合計した数である。

【0088】

前記エチレン結合は、架橋処理をする際に、架橋点として作用して架橋効率を改善する。また架橋の際、架橋剤の架橋残渣を主鎖中に取り込む。樹脂成分中に浮遊する架橋残渣は熱と電界によりイオン分解し、電荷となり体積抵抗を低下させる要因となることから、この架橋残渣を主鎖中に取り込むことでこれを妨げ体積抵抗を改善させる作用がある。

10

【0089】

前記エチレン結合が炭素数1000個あたり0.8未満である場合は架橋効率が向上せず、4.0個を超える場合は架橋が過度となり機械特性の悪化や加工性の低下をきたす。また、これらのエチレン結合の中では、特に末端ビニル数が0.5~3.0個の範囲であると架橋効率が上がり特に望ましい。

【0090】

前記(B)成分を樹脂成分に導入する際に、グラフト変性(共)重合体を用いる場合、このグラフト変性(共)重合体の製造は、(共)重合体にラジカル開始剤の存在下、(共)重合体にモノマーを押出機内で反応させる熔融法、あるいは溶液中で反応させる溶液法等

20

【0091】

ラジカル開始剤としては、有機過酸化物、ジヒドロ芳香族、ジクミル化合物等が挙げられる。

前記有機過酸化物としては、例えば、ヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジアルキル(アリル)パーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、ジオクタノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、パーオキシ琥珀酸、パーオキシケタール、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン、t-ブチルオイシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート等が好適に用いられる。

30

【0092】

ジヒドロ芳香族としては、ヒドロキノリンまたはその誘導体、ジヒドロフラン、1,2-ジヒドロベンゼン、1,2-ジヒドロナフタレン、9,10-ジヒドロフェナントレン等が挙げられる。

【0093】

ジクミル化合物としては、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、2,3-ジエチル-2,3-ジフェニルブタン、2,3-ジエチル-2,3-ジ(p-メチルフェニル)ブタン、2,3-ジエチル-2,3-ジ(プロモフェニル)ブタン等が例示され、特に2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンが好ましく用いられる。

40

【0094】

本発明における樹脂成分には、前記(A)エチレン共重合体の他に(A')他のポリオレフィンが含有されていてもよく、この場合、樹脂成分が(A)エチレン共重合体2重量%以上と(A')他のポリオレフィン98重量%以下とを含有していることが好ましい。本発明の(A')他のポリオレフィンとしては、高圧ラジカル重合によるエチレン(共)重合体；低、中、高圧下で、チーグラー系触媒、フィリップス型触媒、他のメタロセン触媒等によって得られる超低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中・高密度ポリエチレン等のエチレン系重合体；炭素数3~12の-オレフィンの単独または交互共重合体等が挙げられる。中でも、高圧ラジカル重合によるポリエチレン、中・高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレンあるいはこれらを2種以上配合したものが、押出成形

50

性が良好なことから、特に好ましい。

【0095】

上記高圧ラジカル重合によるエチレン(共)重合体としては、密度 $0.91 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ 、メルトフローレート $0.01 \sim 100 \text{ g/10分}$ の低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のエチレンとビニルエステルとの共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等のエチレンと(メタ)アクリル酸またはその誘導体との共重合体、エチレンと無水マレイン酸との共重合体等のエチレンと、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体、アイオノマーなどが挙げられる。

【0096】

前記中・高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレンとは、密度が $0.86 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ のエチレン単独重合体またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体であり、チグラー系、フィリップス型またはメタロセン触媒を用い、低、中、高圧法およびその他の公知の方法により得られるエチレン単独重合体、エチレンと炭素数 $3 \sim 12$ の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。

重合に用いられる具体的な $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ドデセンなどが挙げられる。これらのうち好ましいのは1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンであり、とくに好ましいのは1-ブテンである。エチレン共重合体中の $\alpha$ -オレフィン含有量は $0.5 \sim 40 \text{ mol\%}$ であることが好ましい。

【0097】

本発明の好ましい具体的な組合せ例を以下に示す。

<1>第1の好ましい例は、(C11)(A)エチレン共重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体である。具体的には無水マレイン酸変性(A)エチレン共重合体が挙げられる。

【0098】

<2>第2の好ましい例は、(A)エチレン共重合体と、(C11)(A)エチレン共重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体および/または(C21)(A')他のポリオレフィンをM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体との組成物である。具体的には、(A)エチレン共重合体と、無水マレイン酸変性(A)エチレン共重合体および/または無水マレイン酸変性低密度ポリエチレンとの組成物が挙げられる。

【0099】

<3>第3の好ましい例は、(A')他のポリオレフィンと、(C11)(A)エチレン共重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体との組成物である。具体的には、低密度ポリエチレンと、無水マレイン酸変性(A)エチレン共重合体との組成物が挙げられる。

【0100】

<4>第4の好ましい例は、(A)エチレン共重合体と、(A')他のポリオレフィンと、(C11)(A)エチレン共重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体および/または(C21)(A')他のポリオレフィンをM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体との組成物である。具体的には、(A)エチレン共重合体と、低密度ポリエチレンと、無水マレイン酸変性(A)エチレン共重合体および/または無水マレイン酸変性低密度ポリエチレンとの組成物が挙げられる。

【0101】

<5>第5の好ましい例は、(A)エチレン共重合体と、(E21)エチレン結合2個以上を含有するモノマーからなる単独重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体との組成物である。具体的には、(A)エチレン共重合体と無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンとの組成物が挙げられる。

【0102】

<6>第6の好ましい例は、(A)エチレン共重合体と、(A')他のポリオレフィンと、

10

20

30

40

50

(E 2 1) エチレン結合 2 個以上を含有するモノマーからなる単独重合体を M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体との組成物である。具体的には、(A) エチレン共重合体と、低密度ポリエチレンと、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンとの組成物が挙げられる。

【 0 1 0 3 】

<7>第 7 の好ましい例は、(C 1 1) (A) エチレン共重合体を M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体と、(E 1 1) エチレン結合 2 個以上を含有するモノマーからなる単独重合体との組成物である。具体的には、無水マレイン酸変性 (A) エチレン共重合体と、液状ポリブタジエンとの組成物が挙げられる。

【 0 1 0 4 】

<8>第 8 の好ましい例は、(A) エチレン共重合体と、(E 2 1) エチレン結合 2 個以上を含有するモノマーからなる単独重合体を M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体と、(C 1 1) (A) エチレン共重合体を M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体および/または (C 2 1) オレフィン系重合体を M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体との組成物である。具体的には、(A) エチレン共重合体と、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンと、無水マレイン酸変性 (A) エチレン(共)重合体および/または無水マレイン酸変性低密度ポリエチレンとの組成物が挙げられる。

【 0 1 0 5 】

<9>第 9 の好ましい例は、(A) エチレン共重合体と、(A') 他のポリオレフィンと、(E 2 1) エチレン結合 2 個以上を含有するモノマーからなる単独重合体を M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体と、(C 1 1) (A) エチレン共重合体を M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体および/または (C 2 1) オレフィン系重合体を M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体との組成物である。具体的には、(A) エチレン共重合体と、低密度ポリエチレンと、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンと、無水マレイン酸変性 (A) エチレン共重合体および/または無水マレイン酸変性低密度ポリエチレンとの組成物が挙げられる。

【 0 1 0 6 】

<1 0>第 1 0 の好ましい例は、(A) エチレン共重合体と、(E 5) エチレン結合 2 個以上を有する化合物と、(C 1 1) (A) エチレン共重合体を M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体および/または (C 2 1) (A') 他のポリオレフィンを M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体との組成物である。具体的には、(A) エチレン共重合体と、ジビニルベンゼンと、無水マレイン酸変性 (A) エチレン共重合体および/または無水マレイン酸変性低密度ポリエチレンとの組成物が挙げられる。

【 0 1 0 7 】

<1 1>第 1 1 の好ましい例は、(A) エチレン共重合体と、(A') 他のポリオレフィンと、(E 5) エチレン結合 2 個以上を有する化合物と、(C 1 1) (A) エチレン共重合体を M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体および/または (C 2 1) (A') 他のポリオレフィンを M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体との組成物である。具体的には、(A) エチレン共重合体と、低密度ポリエチレンと、ジビニルベンゼンと、無水マレイン酸変性 (A) エチレン共重合体および/または無水マレイン酸変性低密度ポリエチレンとの組成物が挙げられる。

【 0 1 0 8 】

<1 2>第 1 2 の好ましい例は、(A) エチレン共重合体と、(D 1) 芳香族環を含有する重合体との組成物である。具体的には (A) エチレン共重合体と、(D 1) エチレン - スチレンランダム共重合体との組成物が挙げられる。

【 0 1 0 9 】

<1 3>第 1 3 の好ましい例は、(A) エチレン共重合体と、(E 2 1) エチレン結合 2 個以上を含有するモノマーからなる単独重合体を M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体と、(D 1) 芳香族環を含有する重合体との組成物である。具体的には、(

10

20

30

40

50

A) エチレン共重合体と、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンと、エチレン - スチレンランダム共重合体との組成物が挙げられる。

【0110】

<14>第14の好ましい例は、(C11)(A)エチレン共重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体と、(D1)芳香族環を含有する重合体、あるいはさらに、(C21)(A')他のポリオレフィンにM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体の組成物である。具体的には、無水マレイン酸変性(A)エチレン共重合体と、エチレン - スチレンランダム共重合体との組成物が挙げられる。

【0111】

<15>第15の好ましい例は、(A)エチレン共重合体と、(D1)芳香族環を含有する重合体と、(D31)芳香族環を含有するオレフィン系重合体を該M1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体との組成物である。具体的には、(A)エチレン共重合体と、エチレン - スチレンランダム共重合体と、エチレン - スチレン - 無水マレイン酸ランダム共重合体または、無水マレイン酸変性エチレン - スチレン共重合体との組成物が挙げられる。

10

【0112】

本発明において、上記電気絶縁用樹脂材料を電気絶縁材として使用する場合、電気絶縁用樹脂材料をそのまま用いても差し支えないが、耐熱性および機械的強度をより向上させるためには架橋することが望ましい。該架橋の方法は、特に限定されるものではなく、有機過氧化物等のラジカル発生剤、電子線架橋、シラン架橋等で行うことができる。中でも、経済的に安価であることから有機過氧化物等のラジカル発生剤による方法が好ましい。この際に、前記エチレン結合が樹脂成分中に存在していると架橋効率が上がり特に好ましい。

20

【0113】

該ラジカル発生剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、 $\alpha$ -ビス(t-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン、アゾビスイソブチロニトリル等の過氧化物、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、2,3-ジエチル-2,3-ジフェニルブタン、2,3-ジエチル-2,3-ジ(p-メチルフェニル)ブタン、2,3-ジエチル-2,3-ジ(プロモフェニル)ブタン等が挙げられる。

30

【0114】

上記架橋においては、該ラジカル発生剤の内、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキシンなどを使用するのがよい。また、該ラジカル発生剤は、共重合体または組成物の合計100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.1~3重量部の範囲で使用される。

【0115】

上記架橋においては、前記(E1)~(E5)から選ばれる少なくとも一種を所定量樹脂成分に配合した後、前記ラジカル発生剤を用いて架橋することが極めて効果的であり、架橋することによって前記耐熱性や高い機械的強度以外に体積抵抗等の電気絶縁性能も向上する。

40

上記架橋剤としては前記のモノマーM1~M5を樹脂成分にグラフト変性する際に用いられるラジカル発生剤と同様のものが使用できる。この場合は、モノマーM1~M5の少なくとも一種と(E1)~(E5)から選ばれる少なくとも一種を樹脂成分に同時に配合し、ラジカル発生剤の存在下に加熱混合し、グラフトと同時に架橋処理を行うことも可能である。

【0116】

本発明の電気絶縁用樹脂材料には、必要に応じて無機フィラー、有機フィラー、酸化防止

50

剤、滑剤、有機あるいは無機系顔料、紫外線防止剤、光安定剤、分散剤、銅害防止剤、中和剤、可塑剤、核剤、顔料等を添加してもよい。

【0117】

本発明の電気絶縁用樹脂材料、電気絶縁材は、電線・ケーブル、コンデンサーの絶縁材、X線発生装置等の高電圧部分の絶縁、配電用コードなどに使用できる。

【0118】

本発明の電線・ケーブルは、前記電気絶縁用樹脂材料、電気絶縁材またはこれらを架橋した絶縁層で構成された電線・ケーブルである。

上記電線・ケーブルの具体例としては、少なくとも導体を本発明の電気絶縁用樹脂材料、電気絶縁材またはこれらを架橋したもので被覆し絶縁層を構成した電線ケーブルであり、必要に応じて、導体部分を集合線にしたり、導体と絶縁層の間に半導電層を設けることや、絶縁層の外部に難燃性の樹脂層を構成したりすることができる。

上記電線・ケーブルの具体例としては、銅製の集合線からなるワイヤーに導電性炭素または金属粉を加えた樹脂組成物を被覆して半導電層とし、その上に本発明の電気絶縁用樹脂材料を被覆し絶縁層を構成し、更にそのうえに金属シートで被覆または半導電層を設け、最外部に難燃性樹脂や鼠忌避性樹脂を被覆してなるケーブル、銅製の単線に炭素または金属粉を加えた樹脂組成物を被覆して半導電層とし、その上に本発明の電気絶縁用樹脂材料を被覆し絶縁層を構成し、更にそのうえに金属フィルム層を設け、かかる銅線被覆体を数本～数十本組合わせ最外部に難燃性樹脂や鼠忌避性樹脂を被覆してなるケーブル等が挙げられる。本発明の電気絶縁用樹脂材料は高圧の電気に対して特に効果が著しく、大容量ケーブル、直流ケーブルとして好適に使用される。

【0119】

本発明は、特定の(A)エチレン共重合体を含む樹脂成分中に、エチレン結合および/または特定の官能基含有モノマーを有する電気絶縁用樹脂材料である。

特定の(A)エチレン共重合体を含むことで、加工性、耐熱性、機械的強度を向上させ、また体積抵抗の温度依存性を小さくすることができる。

さらに官能基は、トラップサイトとして作用し電荷の移動を妨げる。また、外部からの電荷の注入を抑制する。これらにより体積抵抗や空間電荷特性の向上をもたらすことが可能となる。

また芳香族環は、高エネルギーの電子を取り込み、電子のエネルギーを熱として放散させ、低エネルギーの電子として放出する効果(電子エネルギー吸収効果)を有する。これにより絶縁破壊のトリガーとなる電子のエネルギーを低下させ、絶縁破壊強度を向上させる。

エチレン結合は、架橋点として作用し架橋効率を改善する。また架橋の際、架橋剤の分解残渣を主鎖中に取り込む。パルク中に浮遊する架橋残渣は熱と電界によりイオン分解し、電荷となり体積抵抗を低下させる要因となることから、この架橋残渣を主鎖中に取り込むことでこれを妨げ体積抵抗を上昇させることができる。

これら効果を利用することで体積抵抗、破壊強度の向上、および架橋後の電気特性の悪化を妨げるばかりか、架橋前より飛躍的に体積抵抗、絶縁破壊強度を改善できるようになった。

【0120】

【実施例】

次に実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

本実施例における試験方法は以下の通りである。

(エチレン共重合体の物性)

[密度]

密度の測定は、JIS K 6760に準拠して行った。

[MFR]

MFRの測定は、JIS K 6760に準拠して行った。

[ D S Cによる $T_{m1}$ の測定 ]

試料を熱プレスして、厚さ0.2mmのシートを成形した。このシートから約5mgの試料を打ち抜き、230℃で10分保持した後、2℃/分の冷却速度で0℃まで冷却した。この試料を再び10℃/分の昇温速度で170℃まで昇温し、現れた最高温ピークの頂点の温度を最高ピーク温度 $T_{m1}$ とした。

[  $M_w / M_n$  ]

$M_w / M_n$ の測定は、GPC(ウォータース社製150C型)を用いて行った。溶媒として135℃のODCBを使用した。カラムは東ソーのGMH<sub>HR</sub>-H(S)を使用した。

## 【 0 1 2 1 】

## [ T R E F ]

カラムを140℃に保って試料を注入して4℃/hrで25℃まで降温し、ポリマーをガラスビーズ上に沈着させた後、カラムを下記条件にて昇温して各温度で溶出したポリマー濃度を赤外検出器で検出した。

溶媒：ODCB、流速：1ml/分、昇温速度：5℃/分、検出器：赤外分光器(波長2925 $\text{cm}^{-1}$ )、カラム：0.8cm $\times$ 12cmL(ガラスビーズを充填)、試料濃度：1mg/ml

## [ メルトテンション ]

メルトテンションは、溶融させたポリマーを一定速度で延伸したときの応力をストレインゲージにて測定することにより決定した。測定試料としては、造粒してペレットにしたものを用い、測定装置としては、東洋精機製作所製MT測定装置を使用した。使用するオリフィスは穴径2.09mm、長さ8mmのものであり、測定条件は樹脂温度190℃、押出速度20mm/分、巻取り速度15m/分である。

## [ 塩素濃度 ]

塩素濃度は、蛍光X線法により測定し、10ppm以上の塩素が検出された場合はこれをもって分析値とした。10ppmを下回った場合は、ダイアインスツルメンツ(株)製TOX-100型塩素・硫黄分析装置にて測定し、2ppm以下についてはNDとし、実質的には含まれないものとした。

## 【 0 1 2 2 】

## (電気絶縁性能)

## [ 体積抵抗測定用試料の作製 ]

## ・未架橋試料

まず、後述のエチレン共重合体もしくは樹脂材料をホットプレス加工により厚さ0.3mmのシートに成形した。ブレンド品については、シートに成形する前に、あらかじめプラストミルで160℃、5分間混練して用いた。ついで、アルミシートで上記シートを挟み、以下の条件で成形した。

- 1) 試料を140℃で5分間予熱。
- 2) 試料を140℃、100 $\text{kg/cm}^2$ で5分間加圧。
- 3) 試料を加圧下で140℃から30℃まで5分間で冷却。

## 【 0 1 2 3 】

## ・架橋試料

I. 架橋剤をジクミルパーオキサイド(DCPと略記)とした場合

あらかじめ120℃で樹脂材料100重量部に対しDCP2重量部を練り込み、ホットプレス加工により厚さ0.3mmのシートに成形した。ついで、テフロンシートで上記シートを挟み、以下の条件で成形した。

- 1) 試料を120℃で5分間予熱。
- 2) 試料を120℃、100 $\text{kg/cm}^2$ で5分間加圧。
- 3) 試料を加圧下で120℃から30℃まで5分間で冷却、この時点でポイドを含んだ試料は除外する。
- 4) 試料を再び120℃で5分間予熱。
- 5) 試料を120℃、100 $\text{kg/cm}^2$ で5分間加圧。

10

20

30

40

50

- 6) 試料を加圧下で 120 から 160 まで昇温。
- 7) 試料を加圧下、160 で 30 分間加熱し、架橋する。
- 8) 加圧下で 160 から 30 まで 5 分間で冷却。

## 【0124】

II. 架橋剤を 2, 5 - ジ - メチル - 2, 5 - ジ ( t - ブチルパーオキシ ) ヘキシン ( PH と略記 ) とした場合

あらかじめ 140 で樹脂材料 100 重量部に対し PH 1 重量部を練り込み、ホットプレス加工により厚さ 0.3 mm のシートに成形した。ついで、テフロンシートで上記シートを挟み、以下の条件で成形した。

- 1) 試料を 140 で 5 分間予熱。
- 2) 試料を 140、100 kg/cm<sup>2</sup> で 5 分間加圧。
- 3) 試料を加圧下で 140 から 30 まで 5 分間で冷却、この時点でポイドを含んだ試料は除外する。
- 4) 試料を再び 140 で 5 分間予熱。
- 5) 試料を 140、100 kg/cm<sup>2</sup> で 5 分間加圧。
- 6) 試料を加圧下で 140 から 180 まで昇温。
- 7) 試料を加圧下、180 で 30 分間加熱し、架橋する。
- 8) 試料を加圧下で 180 から 30 まで 5 分間で冷却。

## 【0125】

## [ 体積抵抗測定 ]

図 2 に示す体積抵抗測定用電極系を用いた。この体積抵抗測定用電極系は、板状の試料 3 の表面に円板状の主電極 1 と、主電極 1 を同心円状に取り囲むリング状のガード電極 2 を取り付け、試料 3 の裏面に円板状の高圧電極 4 を取り付けたものである。電極材料は、ステンレス鋼板であり試料 3 と接触する面はバフ研磨器により鏡面状態まで研磨した。測定は、室温 ( 20 ) および 90 の窒素雰囲気下において行った。また測定は、試料 3 を電極系に設置し、主電極 1 と高圧電極 4 の間を 5 分間短絡し試料 3 表面に帯電した電荷を除去した後に行った。90 で測定したものは、試料中が均一に 90 になるように 7 分間短絡した。

印加電圧は、電池による直流 3300 V でとした。測定器は、振動容量型電流計 ( アドバンテス ト製 TR8411 ) を用いた。測定器と電極を結ぶケーブルは、パイプケーブルを用い、外来ノイズの除去を図った。この測定系では、室温で  $3 \times 10^{17}$ 、90 で  $3 \times 10^{16}$  まで安定して測定できる。試料 3 の厚さは、約 0.3 mm であり、試料ごとに厚さを小数以下 2 桁まで測定した。有極電極面積は 19.6 cm<sup>2</sup> である。電流 - 時間特性の調査から、電圧印加後、吸収電流による電流減少がなくなり、安定して電流が測定できるのは 10 分後とした。よって、電圧印加 10 分後の電流値を測定値とするが、電流が 10 分を経過しても安定しない場合は、5 分程度は安定するのを待ち測定するがそれ以上のものは、測定から除去した。測定から得られた電流値をもとに体積抵抗を求めた。測定は 10 回行い、その平均値をデータとした。

## 【0126】

## [ 電氣的活性化エネルギー ]

体積抵抗測定時に得られた電流値をもとにして、下記アレニウスの式により電氣的活性化エネルギー ( U ) を求めた。

$$I = \exp(-U/kT)$$

( I : 電流、k : ボルツマン定数、T : 絶対温度 )

## 【0127】

## [ 破壊電圧測定 ]

破壊電圧測定には、図 3 に示す固定電極、いわゆるマッケオン電極を使用した。ポリメチルメタクリレート製の基板 5 の中央部に設けられた直径 1/2 インチの孔の中に、直径 1/2 インチのステンレス球からなる球型電極 6, 6 を配置し、その球型電極 6, 6 の間に、厚さ 50 μm、約 8 ~ 10 mm 角に切った試料 7 を挟んだ。試料 7 と電極 6, 6 の周囲

10

20

30

40

50

には脱気したエポキシ樹脂 8 を充填し硬化させた。このようなマッケオン電極をシリコンオイルで満たされた容器に浸し、これを恒温槽にに入れて 90 で測定をおこなった。破壊に用いた電圧波形は負極性、1.2 / 50  $\mu$ s のインパルス波形で、波形をオシロスコープで観察し、波頭で破壊したものをデータとして採用し、20 点以上の平均値を取った。

【0128】

[水トリー測定]

水トリーの測定は図 4 に示す装置を用いて行った。室温で 30 日間、10 kV、10 kHz の電圧を試料に印加した。印加終了後、水トリーの発生と進展の状況について染色して顕微鏡で観察し、水トリーの発生、進展が顕著なものを x、極端に多くはないが、観測されるものを、観測されないものをとして、耐水トリー性を判定した。図 4 に示す水トリーの測定装置は、水トリー測定用試料 11 の下側に設置された導電板 12 と、水トリー測定用試料 11 の上側に設置され、内部に水 13 が充填された容器 15 と、導電板 12 に取り付けられた接地電極 14 と、容器 15 内の水 13 に接する印加電極 16 とからなるものであり、容器 15 の底部は試料 11 となっている。

10

【0129】

(空間電荷測定)

空間電荷特性は、パルス静電応力法により評価した。電極径 30 mm、厚さ 0.3 mm のシートに直流 15 kV を 60 分間印加した後、短絡状態で測定をおこなった。電界強調、緩和等の変歪をもたらす電極付近の電荷の蓄積状態から空間電荷特性の良否を判定した。ほとんど観測されないものをとし、電極の極性と同一電荷の蓄積を同極性、異なる電荷を逆極性とし、総電荷量の多少で良否を示す。

20

【0130】

((A)エチレン共重合体)

[固体触媒の調製]

電磁誘導攪拌機を備えた触媒調製装置に、窒素下で精製したトルエン 1000 ml、テトラエトキシジルコニウム ( $Zr(OEt)_4$ ) 22 g およびインデン 74 g を加え、90 に保持しながらトリプロピルアルミニウム 100 g を 100 分かけて滴下し、その後、同温度で 2 時間反応させた。40 に冷却した後、メチルアルモキサンのトルエン溶液 (濃度 2.5 mmol/ml) を 3200 ml 添加し 2 時間攪拌した。次にあらかじめ 450 で 5 時間焼成処理したシリカ (グレース社製、#952、表面積 300  $m^2/g$ ) 2000 g を加え、室温で 1 時間攪拌の後、40 で窒素ブローおよび減圧乾燥を行い、流動性のよい固体触媒を得た。

30

【0131】

[気相重合]

連続式の流動床気相重合装置を用い、重合温度 80、全圧 20 kgf/cm<sup>2</sup>G でエチレンと 1-ヘキセンの共重合を行った。前記固体触媒を連続的に供給し、エチレン、1-ヘキセンおよび水素を所定のモル比に保つように供給して重合を行い、表 1 に示す 3 種類のエチレン共重合体 (A1 ~ A3) を得た。

【0132】

【表 1】

40

エチレン共重合体	A1	A2	A3	A'4	A'5
密度d (g/cm <sup>3</sup> )	0.930	0.925	0.936	0.911	0.935
MFR (g/10分)	3.5	2.1	4.2	1.9	2.1
Mw/Mn	2.6	2.6	2.7	2.6	2.2
TREFF <sup>o</sup> ーク数	1	1	1	1	1
T <sub>75</sub> -T <sub>25</sub> (°C)	12.4	13.2	8.0	6.4	3.0
(-300×d+285)	6.0	7.5	4.2	11.7	4.5
(-670×d+644)	20.9	24.3	16.9	33.6	17.6
T <sub>m1</sub> (°C)	124	124	126	103	121
(150×d-17)	122.5	121.8	123.4	119.7	123.3
メルテンション (g)	0.6	0.8	0.4	0.7	2.1
(logMT)	-0.22	-0.10	-0.40	-0.15	0.32
(-0.572×logMFR+0.3)	-0.01	0.12	-0.06	0.39	0.12
塩素濃度 (ppm)	ND	ND	ND	ND	15
体積抵抗(Ω cm) 室温	3.5×10 <sup>18</sup>	2.6×10 <sup>18</sup>	4.0×10 <sup>18</sup>	1.0×10 <sup>18</sup>	4.0×10 <sup>17</sup>
体積抵抗(Ω cm) 90°C	5.6×10 <sup>17</sup>	4.1×10 <sup>17</sup>	6.0×10 <sup>17</sup>	1.0×10 <sup>17</sup>	5.0×10 <sup>14</sup>
電氣的活性化エネルギー(eV)	0.24	0.24	0.25	0.30	0.87

10

20

## 【0133】

( (A') 他のポリオレフィン )

A'1 : 高圧ラジカル法による低密度ポリエチレン (LDPE)

密度 = 0.919 g/cm<sup>3</sup>、MFR = 1.0 g/10分

商品名 : ジェイレクスLD W2000、日本ポリオレフィン(株)製

A'2 : 線状低密度ポリエチレン (LLDPE)

密度 = 0.921 g/cm<sup>3</sup>、MFR = 1.0 g/10分

商品名 : ジェイレクスLL AF3280、日本ポリオレフィン(株)製

30

A'3 : ポリプロピレン (PP)

密度 = 0.905 g/cm<sup>3</sup>、MFR = 1.5 g/10分

商品名 : ジェイアロマー F120K、日本ポリオレフィン(株)製

A'4 : シングルサイト系触媒による線状低密度ポリエチレン

ビスインデニルジルコニウムメチルとメチルアルモキサンからなる触媒を用い、気相法にてエチレンと1-ブテンを共重合して得た。[表1参照]

A'5 : メタロセン触媒による線状低密度ポリエチレン

商品名 : アフィニティ HF1030、ダウケミカル(株)製 [表1参照]

## 【0134】

( (C) 成分 )

40

C1-1 : 無水マレイン酸変性エチレン共重合体

試料(A1)の100重量部に対して無水マレイン酸0.7重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン0.05重量部をヘンシェルミキサーで予備混合した後、二軸押出機を用い230で反応を行った。赤外分光分析で調べた結果、重合体1g中、無水マレイン酸含有量は $2.6 \times 10^{-5}$ molであった。

C1-2 : 無水マレイン酸変性エチレン共重合体

上記の方法と同様に、試料(A2)に無水マレイン酸を反応させた。赤外分光分析で調べた結果、重合体1g中、無水マレイン酸含有量は $2.6 \times 10^{-5}$ molであった。

C1-3 : アクリル酸変性エチレン共重合体

試料(A1)にアクリル酸およびジクミルパーオキサイドを配合した後、押出機を用い2

50

00 で反応を行った。赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、アクリル酸含有量は  $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol}$  であった。

【0135】

C2-1: 無水マレイン酸変性高圧ラジカル法低密度ポリエチレン

試料(A'1)の100重量部に対して無水マレイン酸0.7重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン0.05重量部をヘンシェルミキサで予備混合した後、二軸押出機を用い230 で反応をおこなった。赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、無水マレイン酸含有量は  $2.6 \times 10^{-5} \text{ mol}$  であった。

C2-2: アクリル酸変性高圧ラジカル法低密度ポリエチレン

試料(A'1)にアクリル酸およびジクミルパーオキサイドを配合した後、押出機を用い200 で反応を行った。赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、アクリル酸含有量は  $3.4 \times 10^{-6} \text{ mol}$  であった。

【0136】

C3-1: エチレン-無水マレイン酸ランダム共重合体

窒素置換された内容量3.8lの攪拌機付きオートクレーブ内に、n-ヘキサン380g、無水マレイン酸アセトン溶液11g(無水マレイン酸として0.11g)、および重合開始剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシンを加え、ついでエチレンを1700g仕込んだ後、1600kgf/cm<sup>2</sup>、温度190、重合時間1時間で重合させた。この重合によってエチレン-無水マレイン酸共重合体を得た。赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、無水マレイン酸含有量は  $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$  であった。

C3-2: エチレン-ビニルアルコール共重合体(Et-VAl)

上記と同様の方法で作製した。赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、ヒドロキシル基含有量は  $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol}$  であった。

C3-3: エチレン-ニトロスチレン共重合体(Et-NSt)

上記と同様の方法で作製した。赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、ニトロ基含有量は  $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol}$  であった。

C3-4: エチレン-アクリロニトリル共重合体(Et-AN)

上記と同様の方法で作製した。赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、ニトリル基含有量は  $2.3 \times 10^{-4} \text{ mol}$  であった。

【0137】

((D)成分)

D1-1: エチレン-スチレンランダム共重合体(Et-St)

高圧ラジカル重合法により作製した。赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、スチレン含有量は  $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$  であった。

D1-2: ポリスチレン

D2-1: エチレン-スチレン-無水マレイン酸ランダム共重合体

攪拌機付きオートクレーブ内に、スチレンモノマー、無水マレイン酸を導入し、エチレンを仕込んだ後で重合させた。赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中スチレン含有量  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、無水マレイン酸含有量  $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$  であった。

【0138】

D3-1: 無水マレイン酸変性エチレン-スチレン共重合体

高圧ラジカル重合法により製造したエチレン-スチレン共重合体に、ジクミルパーオキサイドを使用し無水マレイン酸を反応させた。赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、スチレン含有量  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、無水マレイン酸含有量  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$  であった。

D4-1: スチレン変性エチレン-無水マレイン酸ランダム共重合体

高圧ラジカル重合法により製造したエチレン-無水マレイン酸重合体に、ジクミルパーオキサイドを使用しスチレンを反応させた。赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、スチレン含有量  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、無水マレイン酸含有量  $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$  であつ

10

20

30

40

50

た。

D 5 - 1 : スチレン変性エチレン共重合体

試料 ( A 1 ) にジクミルパーオキサイドを使用してスチレンを反応させた。赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、スチレン含有量は  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$  であった。

D 6 - 1 : スチレン、無水マレイン酸変性エチレン共重合体

試料 ( A 1 ) にジクミルパーオキサイドを使用してスチレン、無水マレイン酸を反応させた。赤外分光分析で調べた結果重合体 1 g 中、スチレン含有量は  $6.9 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 、無水マレイン酸含有量  $1.9 \times 10^{-5} \text{ mol}$  であった。

【 0 1 3 9 】

( ( E ) 成分)

E 1 - 1 : 液状ポリブタジエン

平均分子量 3 0 0 0、比重  $0.89 \text{ g/cm}^3$

商品名 : 日石ポリブタジエン B - 3 0 0 0、日本石油化学 ( 株 ) 製

E 1 - 2 : ブタジエン樹脂

比重  $0.89 \text{ g/cm}^3$

商品名 : J S R R B 8 2 0、日本合成ゴム ( 株 ) 製

E 1 - 3 : 液状ポリイソブレン

平均分子量 2 9 0 0 0、7 4 0 ポイズ / 3 8

商品名 : クラブレ L I R - 3 0、クラレ ( 株 ) 製

【 0 1 4 0 】

E 2 - 1 : 無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン

平均分子量 3 0 0 0、比重  $0.89 \text{ g/cm}^3$ 、赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、無水マレイン酸含有量は  $7.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  であった。

商品名 : 日石ポリブタジエン M - 2 0 0 0、日本石油化学 ( 株 ) 製

E 2 - 2 : アクリル酸変性液状ポリブタジエン

平均分子量 2 0 0 0、比重  $0.91 \text{ g/cm}^3$ 、赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、アクリル酸含有量は  $2.2 \times 10^{-4} \text{ mol}$  であった。

商品名 : 日石ポリブタジエン M A C - 2 0 0 0、日本石油化学 ( 株 ) 製

E 2 - 3 : 無水マレイン酸変性ブタジエン樹脂

一軸押出機を用い、加熱しながらブタジエン樹脂を無水マレイン酸で変性した。赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、無水マレイン酸含有量は  $3.4 \times 10^{-4} \text{ mol}$  であった。

E 2 - 4 : 無水マレイン酸変性液状ポリイソブレン

オートクレーブを用い、加熱しながら液状ポリイソブレンを無水マレイン酸で変性した。赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、無水マレイン酸含有量は  $2.9 \times 10^{-4} \text{ mol}$  であった。

【 0 1 4 1 】

E 3 - 1 : 無水マレイン酸ブタジエン共重合体

オートクレーブを用い、加熱しながらブタジエン共重合体を無水マレイン酸で変性した。赤外分光分析で調べた結果、重合体 1 g 中、無水マレイン酸含有量は  $9.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$  であった。

E 4 - 1 : エチレンとビニルアルコールを共重合させた後、加水分解して得られたエチレンビニルアルコール共重合体 ( 1 g 中アルコール残基  $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$  ) とブタジエン樹脂 ( E 1 - 2 ) との混合物。

E 5 - 1 : ジビニルベンゼン

【 0 1 4 2 】

「実施例 1 ~ 7 9」

( A ) 成分、( C ) 成分、( D ) 成分および ( E ) 成分から選択された成分を表 2 ~ 1 5 に示す割合で用い、必要により架橋を施した。

【 0 1 4 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	実施例	樹 脂 組 成 物							
		(A)成分		(E)成分		(C)成分		(D)成分	
		種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
<1>	1					C1-1	100.0		
<1>	2					C1-2	100.0		
<1>	3					C1-3	100.0		
<2>	4	A1	92.0			C1-1	8.0		
<2>	5	A1	81.0			C1-1	19.0		
<2>	6	A1	62.0			C1-1	38.0		
<2>	7	A1	81.0			C1-2	19.0		
<2>	8	A1	70.0			C1-3	30.0		
<2>	9	A2	81.0			C1-2	19.0		
<2>	10	A1	92.0			C2-1	8.0		
<2>	11	A1	81.0			C2-1	19.0		
<2>	12	A1	62.0			C2-1	38.0		

10

20

【 0 1 4 4 】

【表 3】

	実施例	樹脂組成物			測定状態		
		芳香族成分 (mol/g)	官能基成分		エチレン結合の数 (個/1000C)	架橋の有無	架橋剤
			種類	(mol/g)			
<1>	1		M1	$2.6 \times 10^{-5}$		無	
<1>	2		M1	$2.6 \times 10^{-5}$		無	
<1>	3		M1	$3.7 \times 10^{-6}$		無	
<2>	4		M1	$2.0 \times 10^{-6}$		無	
<2>	5		M1	$4.9 \times 10^{-6}$		無	
<2>	6		M1	$9.8 \times 10^{-6}$		無	
<2>	7		M1	$4.9 \times 10^{-6}$		無	
<2>	8		M1	$1.1 \times 10^{-6}$		無	
<2>	9		M1	$4.9 \times 10^{-6}$		無	
<2>	10		M1	$2.0 \times 10^{-6}$		無	
<2>	11		M1	$4.9 \times 10^{-6}$		無	
<2>	12		M1	$9.8 \times 10^{-6}$		無	

10

20

【 0 1 4 5 】

【 表 4 】

	実施例	樹脂組成物							
		(A)成分		(E)成分		(C)成分		(D)成分	
		種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
<2>	13	A2	81.0			C2-1	19.0		
<2>	14	A1	70.0			C2-2	30.0		
<2>	15	A3	81.0			C2-1	19.0		
<2>'	16	A1	99.6			C3-1	0.4		
<2>'	17	A1	99.0			C3-2	1.0		
<2>'	18	A1	99.0			C3-3	1.0		
<2>'	19	A2	99.0			C3-4	1.0		
<2>'	20	A1	99.0			C3-4	1.0		
<3>	21	A'1	81.0			C1-1	19.0		
<3>	22	A'1	70.0			C1-3	30.0		
<3>	23	A'2	81.0			C1-1	19.0		

10

20

【 0 1 4 6 】

【表 5】

	実施例	樹脂組成物			測定状態		
		芳香族成分 (mol/g)	官能基成分		エチレン結合の数 (個/1000C)	架橋の有無	架橋剤
			種類	(mol/g)			
<2>	13		M1	$4.9 \times 10^{-6}$		無	
<2>	14		M1	$1.0 \times 10^{-6}$		無	
<2>	15		M1	$4.9 \times 10^{-6}$		無	
<2>'	16		M1	$6.1 \times 10^{-6}$		無	
<2>'	17		M2	$2.1 \times 10^{-6}$		無	
<2>'	18		M3	$2.1 \times 10^{-6}$		無	
<2>'	19		M4	$2.1 \times 10^{-6}$		無	
<2>'	20		M4	$2.1 \times 10^{-6}$		無	
<3>	21		M1	$4.9 \times 10^{-6}$		無	
<3>	22		M1	$1.0 \times 10^{-6}$		無	
<3>	23		M1	$4.9 \times 10^{-6}$		無	

10

20

【 0 1 4 7 】

【 表 6 】

	実施例	樹脂組成物							
		(A)成分		(E)成分		(C)成分		(D)成分	
		種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
<3>	24	A'3	81.0			C1-1	19.0		
<3>	25	A'4	81.0			C1-1	19.0		
<4>	26	A1	8.0			C1-1	19.0		
		A'4	73.0						
<4>	27	A1	8.0			C2-1	19.0		
		A'1	73.0						
<4>	28	A2	8.0			C2-1	19.0		
		A'1	73.0						
<4>	29	A1	7.0			C2-2	30.0		
		A'1	63.0						
<4>'	30	A1	10.0			C3-1	0.4		
		A'1	89.6						
<4>'	31	A1	9.0			C3-2	1.0		
		A'1	90.0						
<4>'	32	A1	9.0			C3-3	1.0		
		A'1	90.0						
<4>'	33	A1	9.0			C3-4	1.0		
		A'1	90.0						

10

20

【 0 1 4 8 】

【 表 7 】

	実施例	樹脂組成物				測定状態	
		芳香族成分 (mol/g)	官能基成分		エチレン結合の数 (個/1000C)	架橋の有無	架橋剤
			種類	(mol/g)			
<3>	24		M1	$4.9 \times 10^{-6}$		無	
<3>	25		M1	$4.9 \times 10^{-6}$		無	
<4>	26		M1	$4.9 \times 10^{-6}$		無	
<4>	27		M1	$4.9 \times 10^{-6}$		無	
<4>	28		M1	$4.9 \times 10^{-6}$		無	
<4>	29		M1	$1.0 \times 10^{-6}$		無	
<4>'	30		M1	$6.0 \times 10^{-6}$		無	
<4>'	31		M2	$2.1 \times 10^{-6}$		無	
<4>'	32		M3	$2.1 \times 10^{-6}$		無	
<4>'	33		M4	$2.1 \times 10^{-6}$		無	

30

40

50

【 0 1 4 9 】

【 表 8 】

	実施例	樹 脂 組 成 物							
		(A)成分		(E)成分		(C)成分		(D)成分	
		種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
<5>	34	A1	99.7	E2-1	0.3				
<5>	35	A1	99.2	E2-1	0.8				
<5>	36	A1	98.4	E2-2	1.6				
<5>	37	A2	99.7	E2-1	0.3				
<5>	38	A3	99.7	E2-1	0.3				
<6>	39	A1 A'1	10.0 89.7	E2-1	0.3				
<6>	40	A1 A'1	10.0 89.2	E2-1	0.8				
<6>	41	A1 A'1	10.0 88.4	E2-2	1.6				
<6>	42	A1 A'1	9.0 90.0	E2-3	1.0				
<6>	43	A1 A'1	10.0 88.8	E2-4	1.2				
<6>	44	A1 A'2	10.0 89.7	E2-1	0.3				
<6>	45	A2 A'1	10.0 89.7	E2-1	0.3				

10

20

【 0 1 5 0 】

【 表 9 】

30

	実施例	樹脂組成物			測定状態		
		芳香族成分 (mol/g)	官能基成分		エチレン結合の数 (個/1000C)	架橋の有無	架橋剤
			種類	(mol/g)			
<5>	34		M1	$2.0 \times 10^{-6}$	0.8	有	PH
<5>	35		M1	$5.0 \times 10^{-6}$	1.8	有	PH
<5>	36		M1	$3.5 \times 10^{-6}$	3.0	有	PH
<5>	37		M1	$2.0 \times 10^{-6}$	0.8	有	PH
<5>	38		M1	$2.0 \times 10^{-6}$	0.8	有	PH
<6>	39		M1	$2.0 \times 10^{-6}$	0.8	有	DCP
<6>	40		M1	$5.0 \times 10^{-6}$	1.8	有	DCP
<6>	41		M1	$3.5 \times 10^{-6}$	3.0	有	DCP
<6>	42		M1	$3.3 \times 10^{-6}$	1.9	有	DCP
<6>	43		M1	$3.4 \times 10^{-6}$	2.1	有	DCP
<6>	44		M1	$2.0 \times 10^{-6}$	0.8	有	DCP
<6>	45		M1	$2.0 \times 10^{-6}$	0.8	有	DCP

10

20

【 0 1 5 1 】

【 表 1 0 】

	実施例	樹脂組成物							
		(A)成分		(E)成分		(C)成分		(D)成分	
		種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
<6>'	46	A1 A'1	9.6 86.4	E3-1	4.0				
<6>'	47	A1 A'1	10.0 89.6	E4-1	0.4				
<7>	48			E1-1	1.0	C1-1	99.0		
<7>'	49			E2-1	0.3	C1-1	99.7		
<7>'	50			E2-1	0.3	C1-2	99.7		
<8>	51	A1	89.7	E2-1	0.3	C2-1	10.0		
<8>	52	A1	89.7	E2-1	0.3	C1-1	10.0		
<8>'	53	A'1	89.7	E2-1	0.3	C1-1	10.0		
<9>	54	A1 A'1	9.0 80.7	E2-1	0.3	C2-1	10.0		
<9>	55	A1 A'1	8.0 72.0	E1-1	1.0	C2-1	19.0		
<9>'	56	A1 A'1	8.0 72.0	E1-2	1.0	C2-1	19.0		

10

20

【 0 1 5 2 】

【 表 1 1 】

	実施例	樹脂組成物			測定状態		
		芳香族成分 (mol/g)	官能基成分		エチレン結合の数 (個/1000C)	架橋の有無	架橋剤
			種類	(mol/g)			
<6>'	46		M1	$3.5 \times 10^{-6}$	7.6	有	DCP
<6>'	47		M2	$4.4 \times 10^{-6}$	1.0	有	DCP
<7>	48		M1	$2.5 \times 10^{-5}$	2.1	有	PH
<7>'	49		M1	$2.7 \times 10^{-5}$	0.8	有	PH
<7>'	50		M1	$2.7 \times 10^{-5}$	0.8	有	PH
<8>	51		M1	$4.6 \times 10^{-6}$	1.8	有	PH
<8>	52		M1	$4.6 \times 10^{-6}$	0.8	有	PH
<8>'	53		M1	$4.6 \times 10^{-6}$	0.8	有	PH
<9>	54		M1	$4.6 \times 10^{-6}$	0.8	有	DCP
<9>	55		M1	$4.9 \times 10^{-6}$	2.1	有	DCP
<9>'	56		M1	$4.9 \times 10^{-6}$	1.9	有	DCP

10

20

【 0 1 5 3 】

【 表 1 2 】

	実施例	樹脂組成物							
		(A)成分		(E)成分		(C)成分		(D)成分	
		種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
<9>	57	A1 A'1	8.0 72.0	E1-3	1.0	C2-1	19.0		
<9>	58	A3 A'1	8.0 72.0	E1-1	1.0	C2-1	19.0		
<10>	59	A1	80.8	E5-1	0.2	C1-1	19.0		
<10>	60	A1	80.8	E5-1	0.2	C2-1	19.0		
<11>	61	A1 A'1	8.0 72.8	E5-1	0.2	C2-1	19.0		
<12>	62	A1	95.0					D1-1	5.0
<12>	63	A1	90.0					D1-1	10.0
<12>	64	A1	50.0					D1-2	50.0
<13>	65	A1	89.7	E2-1	0.3			D1-1	10.0
<14>	66					C1-1	19.0	D1-1	81.0
<14>	67					C1-1	19.0	D5-1	81.0

10

20

【 0 1 5 4 】

【 表 1 3 】

	実施例	樹脂組成物			測定状態		
		芳香族成分 (mol/g)	官能基成分		エチレン結合の数 (個/1000C)	架橋の有無	架橋剤
			種類	(mol/g)			
<9>'	57		M1	$4.9 \times 10^{-6}$	2.0	有	DCP
<9>'	58		M1	$4.9 \times 10^{-6}$	2.1	有	DCP
<10>	59	$1.5 \times 10^{-5}$	M1	$4.9 \times 10^{-6}$	0.8	有	PH
<10>	60	$1.5 \times 10^{-5}$	M1	$4.9 \times 10^{-6}$	0.8	有	PH
<11>	61	$1.5 \times 10^{-5}$	M1	$4.9 \times 10^{-6}$	0.8	有	DCP
<12>	62	$7.8 \times 10^{-5}$				無	
<12>	63	$1.5 \times 10^{-4}$				無	
<12>	64	$4.8 \times 10^{-3}$				無	
<13>	65	$1.5 \times 10^{-4}$	M1	$2.1 \times 10^{-6}$	0.8	有	PH
<14>	66	$1.2 \times 10^{-3}$	M1	$4.9 \times 10^{-6}$		無	
<14>'	67	$9.7 \times 10^{-4}$	M1	$4.9 \times 10^{-6}$		無	

10

20

【 0 1 5 5 】

【 表 1 4 】

	実施例	樹脂組成物							
		(A)成分		(E)成分		(C)成分		(D)成分	
		種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
<15>	68	A1	90.0					D1-1	5.0
								D3-1	5.0
<15>'	69	A1	98.0					D2-1	2.0
<15>'	70	A1	95.0					D3-1	5.0
<15>'	71	A1	97.0					D4-1	3.0
<15>'	72	A1	90.0					D5-1	10.0
<15>'	73	A1	85.0					D6-1	15.0
<16>	74							D5-1	100.0
<16>	75							D6-1	100.0
<17>	76			E1-1	1.0			D5-1	99.0
<17>	77			E1-1	1.0			D6-1	99.0
<18>	78	A1	99.0	E1-1	1.0				
<18>	79	A1	89.0	E1-1	1.0			D1-1	10.0

10

20

【 0 1 5 6 】

【 表 1 5 】

	実施例	樹脂組成物			測定状態		
		芳香族成分 (mol/g)	官能基成分		エチレン結合の数 (個/1000C)	架橋の有無	架橋剤
			種類	(mol/g)			
<15>	68	$1.5 \times 10^{-4}$	M1	$1.0 \times 10^{-5}$		無	
<15>'	69	$2.3 \times 10^{-5}$	M1	$2.1 \times 10^{-5}$		無	
<15>'	70	$7.9 \times 10^{-5}$	M1	$1.0 \times 10^{-5}$		無	
<15>'	71	$4.5 \times 10^{-5}$	M1	$4.7 \times 10^{-5}$		無	
<15>'	72	$1.1 \times 10^{-4}$				無	
<15>'	73	$1.0 \times 10^{-4}$	M1	$2.8 \times 10^{-6}$		無	
<16>	74	$1.2 \times 10^{-3}$				無	
<16>	75	$6.9 \times 10^{-4}$	M1	$1.9 \times 10^{-5}$		無	
<17>	76	$1.1 \times 10^{-3}$			2.1	有	PH
<17>	77	$6.8 \times 10^{-4}$	M1	$1.8 \times 10^{-5}$	2.1	有	PH
<18>	78				2.1	有	PH
<18>	79	$1.5 \times 10^{-4}$			2.1	有	PH

10

20

## 【0157】

<1>実施例 1 ~ 3 は、第 1 の好ましい例として前述した (C 1 1) (A) エチレン共重合体を M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体であり、具体的には試料 C 1 - 1、C 1 - 2、C 1 - 3 である。

30

電気絶縁性能の測定結果を表 1 6 に示す。体積抵抗、空間電荷特性、水トリ - 特性が改善している。

## 【0158】

<2>実施例 4 ~ 1 5 は、第 2 の好ましい例として前述した (A) エチレン共重合体と、(C 1 1) (A) エチレン共重合体を M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体および/または (C 2 1) (A') 他のポリオレフィンを M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体とからなる組成物であり、具体的には試料 A 1 ~ A 3、C 1 - 1 ~ C 1 - 3、C 2 - 1、C 2 - 2 を組み合わせてなる組成物である。電気絶縁性能の測定結果を表 1 6、1 7 に示す。

<2>' また、実施例 1 6 ~ 2 0 は、(A) エチレン共重合体と、(C 3) オレフィンと M 1 ~ M 4 の少なくとも 1 種のモノマーとのランダム共重合体とからなる組成物、具体的には試料 A 1、A 2、C 3 - 1 ~ C 3 - 4 を組み合わせてなる組成物である。

40

電気絶縁性能の測定結果を表 1 7 に示す。体積抵抗、空間電荷特性、水トリ - 特性が改善されている。

## 【0159】

<3>実施例 2 1 ~ 2 5 は、第 3 の好ましい例として前述した (A') 他のポリオレフィンと、(C 1 1) (A) エチレン共重合体を M 1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体とからなる組成物であり、具体的には試料 A' 1 ~ A' 4、C 1 - 1、C 1 - 3 を組み合わせてなる組成物である。

電気絶縁性能の測定結果を表 1 7、1 8 に示す。体積抵抗、空間電荷特性、水トリ - 特性

50

が改善されている。

【0160】

<4>実施例26～29は、第4の好ましい例として前述した(A)エチレン共重合体と、(A')他のポリオレフィンと、(C11)(A)エチレン共重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体および/または(C21)オレフィン系重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体とからなる組成物であり、具体的には試料A1、A2、A'1、A'4、C2-1、C2-2を組み合わせる組成物である。電気絶縁性能の測定結果を表18に示す。

<4>'また、実施例30～33は、(A)エチレン共重合体と、(A')他のポリオレフィンと、(C3)オレフィンとM1～M4の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体とからなる組成物であり、具体的には試料A1、A'1、C3-1～C3-4を組み合わせる組成物である。

電気絶縁性能の測定結果を表18に示す。体積抵抗、空間電荷特性、水トリ-特性が改善されている。

【0161】

<5>実施例34～38は、第5の好ましい例として前述した(A)エチレン共重合体と、(E21)エチレン結合2個以上を含有するモノマーからなる単独重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体とからなる組成物であり、具体的には試料A1～A3、E2-1、E2-2を組み合わせる組成物である。電気絶縁性能の測定結果を表19に示す。架橋後も高い体積抵抗を有し、かつ空間電荷特性、水トリ-特性が改善されている。

【0162】

<6>実施例39～45は、第6の好ましい例として前述した(A)エチレン共重合体と、(A')他のポリオレフィンと、(E21)エチレン結合2個以上を含有するモノマーからなる単独重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体とからなる組成物であり、具体的には試料A1、A2、A'1、A'2、E2-1～E2-4を組み合わせる組成物である。電気絶縁性能の測定結果を表19に示す。

<6>'また実施例46～47は、(A)エチレン共重合体と、(A')他のポリオレフィンと、(E3)エチレン結合2個以上を含有するモノマーとM1～M5の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体または(E4)エチレン結合2個以上を含有するモノマーとエチレンとM1～M5の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体とからなる組成物であり、具体的には試料A1、A'1、E3-1、E4-1を組み合わせる組成物である。

電気絶縁性能の測定結果を表20に示す。架橋後も高い体積抵抗を有し、かつ空間電荷特性、水トリ-特性が改善されている。E2-1の割合が増すにつれ体積抵抗は上昇している。

【0163】

<7>実施例48は、第7の好ましい例として前述した(C11)(A)エチレン共重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体と、(E11)エチレン結合2個以上を含有するモノマーの単独重合体とからなる組成物であり、具体的には試料E1-1とC1-1とからなる組成物である。電気絶縁性能の測定結果を表20に示す。

<7>'また、実施例49、50は、(C11)(A)エチレン共重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体と、(E21)エチレン結合2個以上を含有するモノマーからなる単独重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体とからなる組成物であり、具体的には試料E2-1と、C1-1あるいはC1-2とを組み合わせる組成物である。

電気絶縁性能の測定結果を表20に示す。架橋後も高い体積抵抗を有し、かつ空間電荷特性、水トリ-特性が改善されている。

【0164】

<8>実施例51、52は、第8の好ましい例として前述した、(A)エチレン共重合体と

10

20

30

40

50

、(E 2 1)エチレン結合2個以上を含有するモノマーからなる単独重合体をM 1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体と、(C 1 1)(A)エチレン共重合体をM 1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体および/または(C 2 1)(A')他のポリオレフィンを該M 1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体とからなる組成物であり、具体的には試料A 1、E 2 - 1、C 1 - 1、C 2 - 1を組み合わせてなる組成物である。電気絶縁性能の測定結果を表2 0に示す。

<8>'また、実施例5 3は、(A')他のポリオレフィンと、(E 2 1)エチレン結合2個以上を含有するモノマーの単独重合体をM 1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体と、(C 1 1)(A)エチレン共重合体をM 1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体とからなる組成物であり、具体的には試料A' 1、E 2 - 1、C 1 - 1

10

からなる組成物である。電気絶縁性能の測定結果を表2 0に示す。架橋後も高い体積抵抗を有し、かつ空間電荷特性、水トリ - 特性が改善されている。

#### 【0 1 6 5】

<9>実施例5 4 ~ 5 5は、第9の好ましい例として前述した(A)エチレン共重合体と、(A')他のポリオレフィンと、(E 2 1)エチレン結合2個以上を含有するモノマーからなる単独重合体をM 1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体と、(C 2 1)(A')他のポリオレフィンをM 1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体とからなる組成物であり、具体的にはA 1、A' 1、E 2 - 1、C 2 - 1からなる組成物である。電気絶縁性能の測定結果を表2 0に示す。

20

<9>'また実施例5 6 ~ 5 8は、(A)エチレン共重合体と、(A')他のポリオレフィンと、(E 1 1)エチレン結合2個以上を含有するモノマーからなる単独重合体と、(C 2 1)(A')他のポリオレフィンをM 1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体とからなる組成物であり、具体的には試料A 1、A 3、A' 1、E 1 - 1 ~ E 1 - 3、C 2 - 1を組み合わせてなる組成物である。

電気絶縁性能の測定結果を表2 0、2 1に示す。架橋後も高い体積抵抗を有し、かつ空間電荷特性、水トリ - 特性が改善されている。

#### 【0 1 6 6】

<1 0>実施例5 9、6 0は、第1 0の好ましい例として前述した(A)エチレン共重合体と、(E 5)エチレン結合2個以上を有する化合物と、(C 1 1)(A)エチレン共重合体をM 1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体または(C 2 1)(A')他のポリオレフィンをM 1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体とからなる組成物であり、具体的には試料A 1とE 5 - 1に、C 1 - 1あるいはC 2 - 1を組み合わせてなる組成物である。

30

電気絶縁性能の測定結果を表2 1に示す。架橋後も高い体積抵抗を有し、かつ破壊電界および空間電荷特性、水トリ - 特性が改善されている。

#### 【0 1 6 7】

<1 1>実施例6 1は、第1 1の好ましい例として前述した(A)エチレン共重合体と、(A')他のポリオレフィンと、(E 5)エチレン結合2個以上を有する化合物と、(C 2 1)(A')他のポリオレフィンをM 1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体とからなる組成物であり、具体的には試料A 1、A' 1、E 5 - 1、C 2 - 1からなる組成物である。

40

電気絶縁性能の測定結果を表2 1に示す。架橋後も高い体積抵抗を有し、かつ破壊電界および空間電荷特性、水トリ特性が改善されている。

#### 【0 1 6 8】

<1 2>実施例6 2 ~ 6 4は、第1 2の好ましい例として前述した(A)エチレン共重合体と、(D 1)芳香族環を含有する重合体とからなる組成物であり、具体的には試料A 1と、D 1 - 1あるいはD 2 - 1とからなる組成物である。

電気絶縁性能の測定結果を表2 1に示す。体積抵抗、破壊電界、空間電荷特性、水トリ - 特性が改善されている。

50

## 【0169】

<13>実施例65は、第13の好ましい例として前述した(A)エチレン共重合体と、(E21)エチレン結合2個以上を含有するモノマーからなる単独重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体と、(D1)芳香族環を含有する重合体とからなる組成物であり、具体的には試料A1、E2-1およびD1-1からなる組成物である。電気絶縁性能の測定結果を表2.1に示す。架橋後も高い体積抵抗を有し、かつ破壊電界および空間電荷特性、水トリ-特性が改善されている。

## 【0170】

<14>実施例66は、第14の好ましい例として前述した(C11)(A)エチレン共重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体と、(D1)芳香族環を含有する重合体とからなる組成物であり、具体的には試料C1-1とD1-1とからなる組成物である。電気絶縁性能の測定結果を表2.1に示す。

<14>'また、実施例67は、(C11)(A)エチレン共重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体と、(D5)(A)エチレン共重合体をM5の芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体とからなる組成物であり、具体的には試料C1-1とD5-1とからなる組成物である。

電気絶縁性能の測定結果を表2.1に示す。体積抵抗、破壊電界、空間電荷特性、水トリ-特性が改善される。

## 【0171】

<15>実施例68は、第15の好ましい例として前述した(A)エチレン共重合体と、(D1)芳香族環を含有する重合体と、(D31)芳香族環を含有するオレフィン系重合体をM1の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体からなる組成物であり、具体的には試料A1、D1-1およびD3-1からなる組成物である。

電気絶縁性能の測定結果を表2.2に示す。体積抵抗、破壊電界、空間電荷特性、水トリ-特性が改善される。

<15>'実施例69~73は、(A)エチレン共重合体と、(D2)オレフィンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーおよびM5の芳香族環含有モノマーとのランダム共重合体、(D3)芳香族環を含有するオレフィン系重合体をM1~M4の少なくとも1種のモノマーで変性したグラフト共重合体、(D4)オレフィンとM1~M4の少なくとも1種のモノマーとのランダム共重合体をM5の芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体、(D5)(A)エチレン共重合体をM5の芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体、(D6)(A)エチレン共重合体をM1~M4の少なくとも1種のモノマーおよびM5の芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体、のうち少なくとも1種からなる組成物であり、具体的には試料A1と、D2-1~D6-1のうち1種とからなる組成物である。

電気絶縁性能の測定結果を表2.2に示す。体積抵抗、破壊電界、空間電荷特性、水トリ-特性が改善される。

## 【0172】

<16>実施例74、75は、(D5)(A)エチレン共重合体をM5の芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体、あるいは(D6)(A)エチレン共重合体をM1~M4の少なくとも1種のモノマーおよびM5の芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体であり、具体的には試料D5-1、あるいはD6-1である。

電気絶縁性能の測定結果を表2.2に示す。体積抵抗、破壊電界、空間電荷特性、水トリ-特性が改善される。

## 【0173】

<17>実施例76、77は、(D5)(A)エチレン共重合体をM5の芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体、あるいは(D6)(A)エチレン共重合体をM1~M4の少なくとも1種のモノマーおよびM5の芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体と、(E11)エチレン結合2個以上を含有するモノマーの単独重合体からなる組成物であり、具体的には試料E1-1と、D5-1あるいはD6-1とからなる組成物で

10

20

30

40

50

ある。

電気絶縁性能の測定結果を表 2.2 に示す。架橋後も高い体積抵抗を有し、かつ破壊電界および空間電荷特性、水トリ - 特性が改善されている。

【 0 1 7 4 】

<18>実施例 78、79 は、(A) エチレン共重合体と、(E11) エチレン結合 2 個以上を含有するモノマーからなる単独重合体とからなる組成物、あるいは、さらに(D1) 芳香族環を含有する重合体からなる組成物であり、具体的には試料 A1、E1-1、あるいは A1、E1-1、D1-1 からなる組成物である。

電気絶縁性能の測定結果を表 2.2 に示す。架橋後も高い体積抵抗を有し、空間電荷特性、水トリ - 特性も改善される。D1-1 が加わることで破壊電界も改善される。

【 0 1 7 5 】

【表 16】

実施例	電 気 絶 縁 特 性				
	体積抵抗		破壊電界 (MV/cm)	空間電荷 特性	耐水ト リー性
	室温 ( $\Omega$ cm)	90°C ( $\Omega$ cm)			
1	$2.5 \times 10^{19}$	$1.0 \times 10^{18}$	4.2	○	○
2	$1.9 \times 10^{19}$	$9.0 \times 10^{17}$	4.4	○	○
3	$1.0 \times 10^{19}$	$9.0 \times 10^{17}$	4.3	○	○
4	$3.0 \times 10^{19}$	$2.0 \times 10^{18}$	4.2	○	○
5	$3.5 \times 10^{19}$	$2.6 \times 10^{18}$	4.2	○	○
6	$4.0 \times 10^{19}$	$2.1 \times 10^{18}$	4.2	○	○
7	$3.4 \times 10^{19}$	$3.0 \times 10^{18}$	4.4	○	○
8	$2.1 \times 10^{19}$	$1.0 \times 10^{18}$	4.1	○	○
9	$1.3 \times 10^{19}$	$2.5 \times 10^{18}$	4.3	○	○
10	$1.2 \times 10^{19}$	$8.0 \times 10^{17}$	4.1	○	○
11	$2.4 \times 10^{19}$	$2.0 \times 10^{18}$	4.1	○	○
12	$2.7 \times 10^{19}$	$1.1 \times 10^{18}$	4.0	○	○

【 0 1 7 6 】

【表 17】

実施例	電 気 絶 縁 特 性				
	体積抵抗		破壊電界 (MV/cm)	空間電荷 特性	耐水ト リー性
	室温 ( $\Omega$ cm)	90°C ( $\Omega$ cm)			
13	$1.9 \times 10^{19}$	$2.0 \times 10^{18}$	4.3	○	○
14	$1.0 \times 10^{19}$	$5.0 \times 10^{17}$	3.9	○	○
15	$2.1 \times 10^{19}$	$1.1 \times 10^{18}$	4.2	○	○
16	$2.0 \times 10^{19}$	$1.0 \times 10^{18}$	4.0	○	○
17	$9.9 \times 10^{18}$	$7.9 \times 10^{17}$	4.0	○	○
18	$2.4 \times 10^{19}$	$1.0 \times 10^{18}$	4.5	○	○
19	$1.6 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{18}$	4.4	○	○
20	$2.6 \times 10^{19}$	$2.1 \times 10^{18}$	4.3	○	○
21	$1.2 \times 10^{19}$	$3.5 \times 10^{17}$	3.9	○	○
22	$5.0 \times 10^{18}$	$7.0 \times 10^{17}$	3.9	○	○
23	$2.4 \times 10^{19}$	$4.0 \times 10^{17}$	4.0	○	○

10

20

【 0 1 7 7 】

【 表 1 8 】

実施例	電気絶縁特性				
	体積抵抗		破壊電界 (MV/cm)	空間電荷 特性	耐水ト リー性
	室温 ( $\Omega$ cm)	90°C ( $\Omega$ cm)			
24	$2.7 \times 10^{19}$	$7.0 \times 10^{17}$	4.1	○	○
25	$3.9 \times 10^{19}$	$2.6 \times 10^{18}$	4.4	○	○
26	$4.0 \times 10^{19}$	$3.0 \times 10^{18}$	4.5	○	○
27	$2.4 \times 10^{19}$	$3.5 \times 10^{17}$	3.9	○	○
28	$1.4 \times 10^{19}$	$3.9 \times 10^{17}$	4.0	○	○
29	$6.1 \times 10^{18}$	$1.9 \times 10^{17}$	3.9	○	○
30	$9.5 \times 10^{18}$	$2.5 \times 10^{17}$	4.0	○	○
31	$8.0 \times 10^{18}$	$2.0 \times 10^{17}$	4.0	○	○
32	$1.6 \times 10^{19}$	$8.5 \times 10^{17}$	4.4	○	○
33	$2.1 \times 10^{19}$	$1.0 \times 10^{18}$	4.3	○	○

10

20

【 0 1 7 8 】

【 表 1 9 】

実施例	電気絶縁特性				
	体積抵抗		破壊電界 (MV/cm)	空間電荷 特性	耐水ト リ一性
	室温 ( $\Omega$ cm)	90°C ( $\Omega$ cm)			
34	$2.5 \times 10^{18}$	$1.0 \times 10^{17}$	4.1	○	○
35	$6.0 \times 10^{18}$	$4.0 \times 10^{17}$	4.1	○	○
36	$1.2 \times 10^{18}$	$5.8 \times 10^{16}$	4.2	○	○
37	$1.4 \times 10^{18}$	$8.5 \times 10^{16}$	4.0	○	○
38	$2.3 \times 10^{18}$	$8.8 \times 10^{16}$	4.1	○	○
39	$1.8 \times 10^{18}$	$1.0 \times 10^{17}$	4.0	○	○
40	$4.6 \times 10^{18}$	$1.5 \times 10^{17}$	3.9	○	○
41	$1.0 \times 10^{18}$	$4.9 \times 10^{16}$	3.9	○	○
42	$2.1 \times 10^{18}$	$2.0 \times 10^{17}$	4.1	○	○
43	$1.9 \times 10^{18}$	$1.3 \times 10^{17}$	4.0	○	○
44	$1.6 \times 10^{18}$	$1.4 \times 10^{17}$	4.0	○	○
45	$1.1 \times 10^{18}$	$5.1 \times 10^{16}$	3.8	○	○

10

20

【0179】

【表20】

30

実施例	電気絶縁特性				
	体積抵抗		破壊電界 (MV/cm)	空間電荷 特性	耐水ト リー性
	室温 ( $\Omega$ cm)	90°C ( $\Omega$ cm)			
46	$2.0 \times 10^{18}$	$8.6 \times 10^{16}$	4.1	○	○
47	$9.8 \times 10^{17}$	$8.9 \times 10^{16}$	4.1	○	○
48	$2.5 \times 10^{18}$	$1.2 \times 10^{17}$	4.1	○	○
49	$2.2 \times 10^{18}$	$1.5 \times 10^{17}$	4.1	○	○
50	$1.2 \times 10^{18}$	$7.2 \times 10^{16}$	4.1	○	○
51	$6.5 \times 10^{18}$	$3.5 \times 10^{17}$	4.3	○	○
52	$6.4 \times 10^{18}$	$3.4 \times 10^{17}$	4.3	○	○
53	$5.0 \times 10^{18}$	$3.9 \times 10^{17}$	4.0	○	○
54	$5.2 \times 10^{18}$	$3.0 \times 10^{17}$	4.0	○	○
55	$2.0 \times 10^{18}$	$1.1 \times 10^{17}$	3.9	○	○
56	$2.0 \times 10^{18}$	$1.3 \times 10^{17}$	4.0	○	○

10

20

【 0 1 8 0 】

【 表 2 1 】

実施例	電 気 絶 縁 特 性				
	体積抵抗		破壊電界 (MV/cm)	空間電荷 特性	耐水ト リー性
	室温 ( $\Omega$ cm)	90°C ( $\Omega$ cm)			
57	$2.2 \times 10^{18}$	$1.3 \times 10^{17}$	4.0	○	○
58	$9.9 \times 10^{17}$	$6.3 \times 10^{16}$	3.8	○	○
59	$5.0 \times 10^{18}$	$8.5 \times 10^{17}$	4.8	○	○
60	$4.0 \times 10^{18}$	$7.0 \times 10^{17}$	4.7	○	○
61	$2.0 \times 10^{18}$	$2.0 \times 10^{17}$	4.5	○	○
62	$5.3 \times 10^{18}$	$8.5 \times 10^{17}$	5.0	○	○
63	$5.5 \times 10^{18}$	$9.6 \times 10^{17}$	5.0	○	○
64	$9.6 \times 10^{18}$	$9.9 \times 10^{17}$	5.0	○	○
65	$3.2 \times 10^{18}$	$1.4 \times 10^{17}$	4.8	○	○
66	$2.4 \times 10^{19}$	$3.5 \times 10^{17}$	4.8	○	○
67	$3.4 \times 10^{19}$	$3.0 \times 10^{18}$	5.0	○	○

10

20

【 0 1 8 1 】

【 表 2 2 】

実施例	電 気 絶 縁 特 性				
	体積抵抗		破壊電界 (MV/cm)	空間電荷 特性	耐水ト リー性
	室温 ( $\Omega$ cm)	90°C ( $\Omega$ cm)			
68	$1.5 \times 10^{19}$	$6.4 \times 10^{17}$	4.9	○	○
69	$9.3 \times 10^{18}$	$7.0 \times 10^{17}$	4.8	○	○
70	$1.6 \times 10^{19}$	$7.9 \times 10^{17}$	4.9	○	○
71	$1.0 \times 10^{19}$	$7.0 \times 10^{17}$	4.9	○	○
72	$3.5 \times 10^{18}$	$7.0 \times 10^{17}$	4.9	○	○
73	$9.8 \times 10^{18}$	$7.2 \times 10^{17}$	5.0	○	○
74	$3.1 \times 10^{18}$	$8.0 \times 10^{17}$	4.8	○	○
75	$8.8 \times 10^{18}$	$9.5 \times 10^{17}$	4.9	○	○
76	$1.2 \times 10^{18}$	$6.8 \times 10^{17}$	4.8	○	○
77	$4.8 \times 10^{18}$	$5.8 \times 10^{17}$	4.9	○	○
78	$1.1 \times 10^{18}$	$1.0 \times 10^{17}$	4.2	○	○
79	$2.9 \times 10^{18}$	$7.8 \times 10^{17}$	4.9	○	○

10

20

## 【 0 1 8 2 】

「比較例 1 ~ 1.9」

(A) 成分、(C) 成分、(D) 成分および (E) 成分から選択された成分を表 2.3 ~ 2.6 に示す割合で用い、必要により架橋を施した。

## 【 0 1 8 3 】

【表 2.3】

30

比較例	樹脂組成物							
	(A)成分		(E)成分		(C)成分		(D)成分	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
1	A'1	100.0						
2	A'1	100.0						
3	A'2	100.0						
4	A'2	100.0						
5	A'3	100.0						
6	A'4	100.0						
7	A'5	100.0						
8	A1	100.0						
9	A1	100.0						
10	A2	100.0						

10

20

【0184】

【表24】

比較例	樹脂組成物				測定状態	
	芳香族成分 (mol/g)	官能基成分		エチレン結合の数 (個/1000C)	架橋の有無	架橋剤
		種類	(mol/g)			
1					無	
2					有	DCP
3					無	
4					有	PH
5					無	
6					無	
7					無	
8					無	
9					有	PH
10					無	

30

40

【0185】

【表25】

50

比較例	樹脂組成物							
	(A)成分		(E)成分		(C)成分		(D)成分	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
11	A2	100.0						
12	A3	100.0						
13	A1	10.0						
	A'1	90.0						
14	A1	10.0						
	A'1	90.0						
15	A2	10.0						
	A'1	90.0						
16	A1	98.5			C1-1	1.5		
17	A'4	92.0			C2-1	8.0		
18	A'5	92.0			C2-1	8.0		
19	A1	99.93					D6-1	0.07

10

20

【0186】

【表26】

比較例	樹脂組成物				測定状態	
	芳香族成分 (mol/g)	官能基成分		エチレン結合の数 (個/1000C)	架橋の有無	架橋剤
		種類	(mol/g)			
11					有	PH
12					無	
13					無	
14					有	DCP
15					無	
16		M1	$3.8 \times 10^{-7}$		無	
17		M1	$2.0 \times 10^{-6}$		無	
18		M1	$2.0 \times 10^{-6}$		無	
19	$4.8 \times 10^{-7}$	M2	$1.3 \times 10^{-8}$		無	

30

40

【0187】

比較例1~7として、(A')他のポリオレフィンの未架橋、架橋状態での測定結果を表

50

27に示す。

体積抵抗、破壊電界とも低く、空間電荷、水トリ - 特性もよくない。

比較例 8 ~ 12 として、(A) エチレン共重合体の未架橋、架橋状態での測定結果を表 27 に示す。

(A') 他のポリオレフィンよりはそれぞれの特性とも良いが、満足できるものではない。

【0188】

比較例 13 ~ 15 として、(A) エチレン共重合体と (A') 他のポリオレフィンとのブレンド物の未架橋、架橋状態での測定結果を表 27 に示す。

(A) エチレン共重合体単独と同様、(A') 他のポリオレフィンよりはそれぞれの特性とも良いが、満足できるものではない。

10

【0189】

比較例 16、19 は、(A) エチレン共重合体と、(C11) (A) エチレン共重合体を M1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体あるいは (D6) (A) エチレン共重合体を M1 ~ M4 の少なくとも 1 種のモノマーおよび M5 の芳香族環含有モノマーで変性したグラフト共重合体のブレンド物であり、具体的には試料 A1 と C1 - 1 あるいは D6 - 1 とのブレンド物である。

電気絶縁性能の測定結果を表 27 に示す。モノマーの含有量が樹脂成分 1 g あたり  $5 \times 10^{-7}$  mol より小さいため、体積抵抗、破壊電界、空間電荷特性とも改善されない。

【0190】

比較例 17、18 は、(A') 他のポリオレフィン、具体的にはシングルサイト系触媒またはメタロセン触媒による線状低密度ポリエチレンと、(C21) (A') 他のポリオレフィンを M1 の官能基含有モノマーで変性したグラフト共重合体とからなる組成物である。

20

電気絶縁性能の測定結果を表 27 に示す。(A) エチレン共重合体を含んでいないため、体積抵抗、破壊電界、空間電荷特性とも満足できるものではない。

【0191】

【表 27】

比較例	電気絶縁特性				
	体積抵抗		破壊電界 (MV/cm)	空間電荷 特性	耐水ト リー性
	室温 ( $\Omega$ cm)	90°C ( $\Omega$ cm)			
1	$2.0 \times 10^{17}$	$2.0 \times 10^{15}$	3.3	同極性 多	×
2	$6.0 \times 10^{16}$	$6.1 \times 10^{14}$	3.1	逆極性 多	×
3	$1.6 \times 10^{18}$	$9.2 \times 10^{15}$	3.4	逆極性 多	×
4	$1.1 \times 10^{17}$	$8.1 \times 10^{14}$	3.2	逆極性 多	×
5	$9.0 \times 10^{18}$	$1.0 \times 10^{18}$	4.5	逆極性 多	△
6	$1.0 \times 10^{18}$	$1.0 \times 10^{17}$	3.7	同極性 少	△
7	$1.0 \times 10^{18}$	$1.0 \times 10^{17}$	3.7	同極性 少	△
8	$3.5 \times 10^{18}$	$5.6 \times 10^{17}$	3.9	同極性 多	○
9	$5.0 \times 10^{17}$	$5.0 \times 10^{16}$	3.8	同極性 多	○
10	$2.6 \times 10^{18}$	$4.1 \times 10^{17}$	4.2	同極性 多	○
11	$3.5 \times 10^{17}$	$4.8 \times 10^{16}$	4.1	同極性 多	○
12	$4.0 \times 10^{18}$	$6.0 \times 10^{17}$	4.0	同極性 多	○
13	$2.3 \times 10^{18}$	$8.0 \times 10^{16}$	3.7	同極性 多	△
14	$4.0 \times 10^{17}$	$2.5 \times 10^{15}$	3.6	逆極性 多	△
15	$1.9 \times 10^{18}$	$7.0 \times 10^{16}$	4.0	同極性 多	△
16	$4.0 \times 10^{18}$	$6.0 \times 10^{17}$	3.8	同極性 少	△
17	$5.1 \times 10^{18}$	$2.3 \times 10^{17}$	3.7	同極性 少	△
18	$4.5 \times 10^{18}$	$1.7 \times 10^{15}$	3.9	逆極性 少	△
19	$2.9 \times 10^{18}$	$6.2 \times 10^{17}$	3.8	逆極性 多	△

10

20

30

## 【0192】

(電線被覆性)

実施例4, 10, 34, 51, 62の組成物を銅線上に被覆し、成形性を評価した。被覆条件は、心線0.9mm、ダイス径2.5mm、ニップル径0.95mm、ダイスニップルクリアランス5.3mm、仕上がり外径2.45mm、引取り速度は100m/分である。成形後、目視で観察した結果、表面荒れは小さく、実用に耐えうるものと判定した。

40

## 【0193】

(ケーブルの製造)

実施例4, 10, 34, 51, 62の組成物を用い、図5に示すケーブルを製造したところ、製造性、ケーブルとしての性能とも良好であった。

図5の電力ケーブルは、内側から順に、導電性金属の集合線からなる導電部材21、内部半導電層22、エチレン共重合体からなる絶縁層23、外部半導電層24、アルミニウム箔25、保護材料26(無機系難燃剤入りポリオレフィン)が同心円状に形成されている

50

## 【 0 1 9 4 】

## 【 発明の効果 】

本発明の電気絶縁用樹脂材料にあつては、上述の特定の要件を満足する(A)エチレン・  
- オレフィン共重合体を含む樹脂成分中に、エチレン結合および/または特定のモノマ  
- を有するものである。加工性、耐熱性に優れ、しかも機械的強度が低下せず、また  
体積抵抗、空間電荷特性、絶縁破壊強度、耐水トリ-性等の電気絶縁性能に優れ、あるい  
は架橋性に富み、架橋後においても体積抵抗、空間電荷特性、絶縁破壊強度、耐水トリ-  
性等の電気絶縁性能に優れる。

## 【 0 1 9 5 】

また、前記エチレンと炭素数4~12の- オレフィンとの共重合体のハロゲン濃度が1  
0 p p m以下である場合、ハロゲン補足剤等の添加剤等を添加する必要がなくなるので、  
電気絶縁性能により優れたものとなる。

また、前記エチレンと炭素数4~12の- オレフィンとの共重合体が、少なくとも共役  
二重結合をもつ有機環状化合物および周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む触媒の存在  
下で、エチレンと炭素数4~12の- オレフィンとを共重合させることにより得られた  
ものであるので、さらに加工性、耐熱性、機械的強度、および電気絶縁性能に優れたもの  
となる。

また、本発明の電気絶縁材は、上述のいずれかの電気絶縁用樹脂材料を用いているので、  
加工性、耐熱性、機械的強度、電気絶縁性能に優れたものとなる。

## 【 0 1 9 6 】

また、上述のいずれかの電気絶縁用樹脂材料を架橋して用いた場合、さらに機械的強度に  
優れたものとなる。

このような電気絶縁用樹脂材料、電気絶縁材は、電線・ケーブル、コンデンサーの絶縁材  
、X線発生装置等の高電圧部分の絶縁、配電用コードなどに使用できる。

また、本発明の電線・ケーブルは、前記電気絶縁材の未架橋物または架橋物を用いている  
ので、機械的強度、電気絶縁性能に優れたものとなる。

## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】本発明における(A)エチレン・- オレフィン共重合体のT R E F曲線の一例  
を示すグラフである。

【 図 2 】体積抵抗測定用電極系を示す図であり、( a )は上面図、( b )は側断面図であ  
る。

【 図 3 】破壊電圧試験の測定装置を示す断面図である。

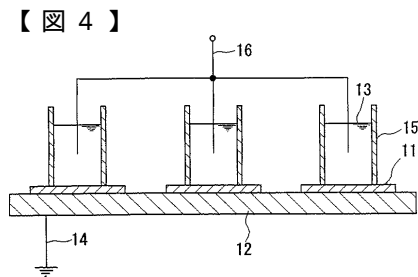
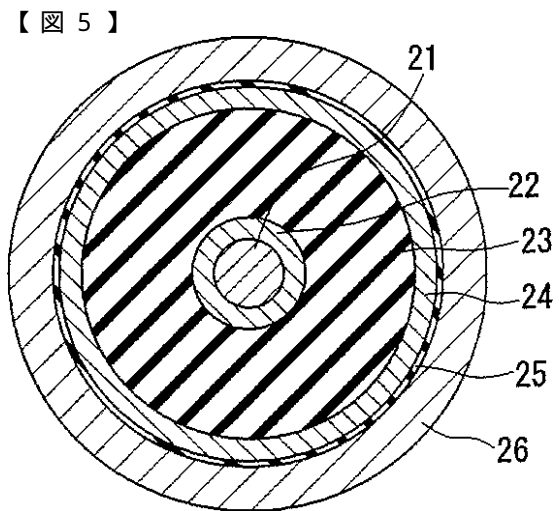
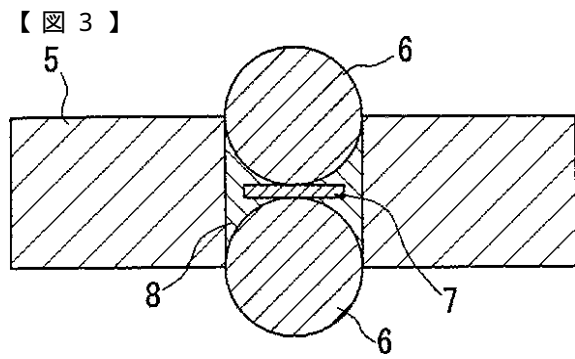
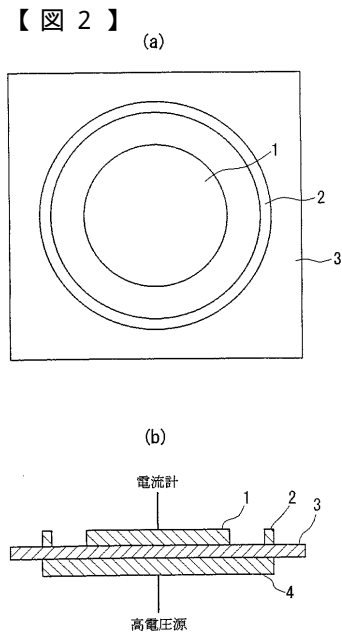
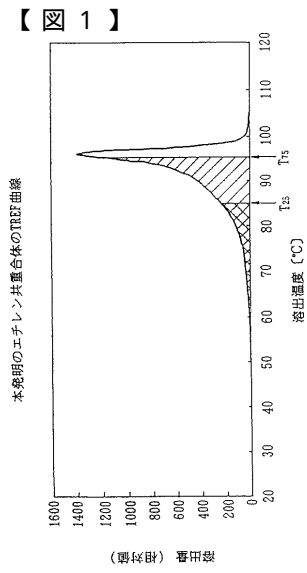
【 図 4 】水トリ-の測定装置を示す側断面図である。

【 図 5 】本発明の電力ケーブルの一例を示す断面図である。

10

20

30



---

フロントページの続き

審査官 吉澤英一

- (56)参考文献 特開2000-53821(JP,A)  
特開2000-72824(JP,A)  
特開2000-26550(JP,A)  
特開平9-235319(JP,A)  
特開平9-17235(JP,A)  
特開平9-71614(JP,A)  
特開平8-7653(JP,A)  
特開平10-212377(JP,A)  
特開平5-298928(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C08L 1/00-101/16

C08F 4/642

H01B 3/30