

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6104277号
(P6104277)

(45) 発行日 平成29年3月29日(2017.3.29)

(24) 登録日 平成29年3月10日(2017.3.10)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 23/16 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)C08L 23/16
C08K 3/34

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2014-547266 (P2014-547266)
 (86) (22) 出願日 平成24年11月30日 (2012.11.30)
 (65) 公表番号 特表2015-500392 (P2015-500392A)
 (43) 公表日 平成27年1月5日 (2015.1.5)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2012/067257
 (87) 國際公開番号 WO2013/090024
 (87) 國際公開日 平成25年6月20日 (2013.6.20)
 審査請求日 平成27年11月27日 (2015.11.27)
 (31) 優先権主張番号 61/570,065
 (32) 優先日 平成23年12月13日 (2011.12.13)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル
 エルシー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, ダウ センター 204
 O
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁
 (72) 発明者 ブライアン・ダブリュ・ウォルサー
 アメリカ合衆国 テキサス州 77531
 クルー・ティ ウィリアムズパーク 309
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エチレン-プロピレン-ジエン共重合体組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3.5 ppm未満のアルミニウムを含み、33を超える粘弾性比、及び3.0を超える分子量分布を有するエチレン-プロピレン-ジエン共重合体を含み、

0.01ラジアン以下のASTM D150(130、60Hz)に準拠して測定した誘電正接を有する組成物。

【請求項 2】

前記エチレン-プロピレン-ジエン共重合体が、1.0 ppmから3.5 ppm未満のアルミニウム、および0.1 ppmから0.3 ppm未満までのジルコニウムを含む、請求項1に記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記エチレン-プロピレン-ジエン共重合体が、
60wt%～75wt%のエチレン由来の単位と、
15wt%～30wt%のプロピレン由来の単位と、
0.1wt%～1.0wt%のジエン由来の単位と、
 を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 4】

前記エチレン-プロピレン-ジエン共重合体が、0.01ラジアン以下のASTM D150(130、60Hz)に準拠して測定した誘電正接を有するホウ素を含まない、請求項1に記載の組成物。

20

【請求項 5】

65 wt % ~ 90 wt % の前記エチレン - プロピレン - ジエン共重合体と、
35 wt % ~ 10 wt % のクレーと、
を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】**【背景技術】****【0001】**

本明細書で用いる用語「エチレン - プロピレン - ジエン共重合体」（すなわち「E P D M」）は、エチレン、プロピレン、及びジエン由来の単位から構成される飽和共重合体鎖である。E P D M は、例えば電線及びケーブルの絶縁などの広い範囲の用途を有する。電力会社は、耐用年数がより長い（40年以上）電力ケーブルを求め続けている。ケーブル絶縁体の誘電特性が電力ケーブルの耐用年数に寄与する。重合残渣及び / 又は不純物がE P D M の誘電特性に悪影響を与えること、及びそれに相応して、電力ケーブルの耐用年数に対して不利に影響し得ることが知られている。10

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0002】**

従って、本技術分野では、誘電特性が向上したE P D Mに対する要求があることが認識されている。更に、本技術分野では、電力ケーブルの製造におけるE P D Mの加工性を維持しつつ、同時にE P D M中の重合残渣を低減することに対する要求があることが認識されている。20

【課題を解決するための手段】**【0003】**

本開示は組成物を提供する。一つの実施形態において、前記組成物は、33を超える粘弾性比を有するE P D Mを含む。前記E P D Mは、また、3.0を超える分子量分布を有する。前記組成物は、0.01ラジアン以下のA S T M D 1 5 0 (130、60 H z)に準拠して測定した誘電正接を有する。

【0004】

一つの実施形態において、前記組成は、65 wt % ~ 90 wt % の前記E P D M及び35 wt % ~ 10 wt % のクレーを含む。30

【0005】

本開示は、物品を提供する。一つの実施形態において、前記物品は、少なくとも一つの、前記E P D M組成物から形成される構成要素を備える。

【0006】

一つの実施形態において、前記物品は被覆された導線である。前記E P D M組成物は、導線上の被覆の構成要素である。

【発明を実施するための形態】**【0007】****1. 組成物**

本開示は組成物を提供する。一つの実施形態において、前記組成物はE P D Mを含む。前記E P D Mは33を超える粘弾性比を有し、これは、該E P D M中に長鎖分岐が存在することを示す。前記E P D Mは、3.0を超える分子量分布(M W D)を有する。前記組成物は、0.01ラジアン以下のA S T M D 1 5 0 (130、60 H z)に準拠して測定した誘電正接を有する。40

【0008】

一つの実施形態において、前記組成物は、0.001ラジアンから、又は0.002ラジアンから、又は0.005ラジアンから0.01ラジアンまでの誘電正接を有する。

【0009】

本明細書において用いる用語「粘弾性比」(R R)は、100ラジアン / 秒(r a d / s)である。50

s e c)において測定された当該共重合体の粘度に対する 0.1 rad/sec における当該共重合体の粘度の比である。粘度は、レオメトリックス社のR M S - 8 0 0 又はA R E Sなどの動的機械的スペクトロメータを用いて、窒素雰囲気下で190においてポイズで測定される。 0.1 rad/sec 及び 100 rad/sec における粘度は、それぞれ $V_{0.1}$ 及び V_{100} と表してもよく、両者の比は「R R」と呼ばれ、又は $V_{0.1}/V_{100}$ と表されてもよい。一つの実施形態において、前記E P D Mは、33を超える、又は34を超える、又は35を超える、40まで、又は50まで、又は60まで、又は70までの粘弾性比を有する。

【0010】

前記E P D Mは、3.0を超えるM W Dを有する。更なる実施形態において、前記E P D Mは、3.0を超える、又は3.5を超える、又は4.0を超える、6.0まで、又は6.5まで、又は7.0まで、又は7.5まで、又は8.0までのM W Dを有する。 10

【0011】

一つの実施形態において、前記E P D Mは、0.001ラジアンから、又は0.002ラジアンから、又は0.005ラジアンから0.01ラジアンまでの誘電正接を有する。

【0012】

前記E P D Mは、エチレン由来の単位を含む。前記E P D Mは、また、プロピレン由来の単位も含む。前記E P D Mにおいては、プロピレン以外の、又はプロピレンに加えてのオレフィンモノマーを利用してよいことが理解される。エチレンとの混合物に好適なその他のオレフィンモノマーの限定されない例としては、1又は2以上のエチレン性不飽和結合を含む、1種又は2種以上のC₄~₃₀脂肪族、脂環族、又は芳香族化合物(コモノマー)が挙げられる。例としては、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、及び1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,6-ジメチル-1-ヘプテン、ビニルシクロヘキサン、ステレン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、並びにそれらの混合物などの脂肪族、脂環族、又は芳香族オレフィンが挙げられる。 20

【0013】

前記E P D Mは、ジエンモノマー由来の単位を含む。ジエンは、6~15の炭素原子を有する共役、非共役、直鎖状、分岐鎖状又は環状炭化水素ジエンとすることができます。好適なジエンの限定されない例としては、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、3,7-ジメチル-1,7-オクタジエン及びジヒドロミルセンとジヒドロオシメンとの異性体混合物などの分岐鎖状非環状ジエン、1,3-シクロペンタジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン及び1,5-シクロドデカジエンなどの单環脂環族ジエン、及び、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ-(2,2,1)-ヘプタ-2,5-ジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン(M N B)、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-(4-シクロペンテニル)-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、ノルボルナジエン、1,4-ヘキサジエン(H D)、5-エチリデン-2-ノルボルネン(E N B)、5-ビニリデン-2-ノルボルネン(V N B)、5-メチレン-2-ノルボルネン(M N B)などのアルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル及びシクロアルキリデンノルボルネン、及びジシクロペンタジエン(D C P D)などの縮合及び架橋多環脂環族ジエンが挙げられる。 40

【0014】

一つの実施形態において、前記ジエンはV N B及びE N Bより選択される。

【0015】

一つの実施形態において、前記ジエンはE N Bである。 50

【0016】

一つの実施形態において、前記E P D Mはニートである。本願において用いる用語「ニート」とは、製造されたままの状態であり、反応器を出た後であるが加工処理前であるE P D Mをいう。換言すれば、ニートE P D Mは、反応器を出た後の触媒除去プロセス（それが存在すれば）に供する前のE P D Mである。反応器後の溶媒洗浄は、一般的にポリマーの誘電特性を向上させることが理解される。

【0017】

一つの実施形態において、前記E P D Mは、18を超えるムーニー粘度を有する。更なる実施形態において、前記E P D Mは、19から、又は20から25まで、又は30まで、又は35までのムーニー粘度を有する。

10

【0018】

一つの実施形態において、前記E P D Mは、

(i) 60wt%から、又は65wt%から70wt%まで、又は75wt%までのエチレン由来の単位と、

(ii) 15wt%から、又は20wt%から25wt%まで、又は30wt%までのプロピレン由来の単位と、

(iii) 0.1wt%から、又は0.3wt%から0.5wt%まで、又は1.0wt%までのジエン由来の単位と、

を含む。重量パーセントは、E P D Mの全重量を基準とする。

【0019】

20

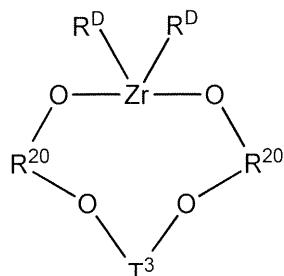
前記E P D Mは、重合条件下に、エチレン、プロピレン、及びジエンを、触媒、助触媒、及び任意に連鎖移動剤と接触せしめることによって製造される。本願において用いる用語「重合条件」とは、反応剤間の反応及びその結果得られる生成物、すなわち前記E P D M、の生成を促進する、温度、圧力、反応剤の濃度、溶媒の選択、連鎖移動剤、反応剤の混合/添加パラメータ、及び/又は重合反応器内の他の条件である。触媒、助触媒、及び任意に連鎖移動剤は、連続的又は間欠的に、前記E P D Mを製造するためのモノマーを収容する重合反応器内に導入される。

【0020】

一つの実施形態において、本E P D Mを製造するために用いられる触媒は、多価アリールオキシエーテル金属錯体であってよい。本願において用いる「多価アリールオキシエーテル金属錯体」とは、構造(I)

30

【化1】



40

(I)

但し、R²⁰はそれぞれ独立に、水素を除いて5~20の原子を含む2価の芳香族基又は不活性基により置換された芳香族基であり、

T³は水素を除いて1~20の原子を有する2価の炭化水素若しくはシラン基、又は不活性基により置換されたそれらの誘導基であり、

R^Dはそれぞれ独立に、水素を除いて1~20の原子の1価の配位子基であるか、又は2つのR^D基が共に、水素を除いて1~20の原子の一つの2価の配位子基である、を有する金属錯体である。

【0021】

50

一つの実施形態において、前記E P D Mが0.3 ppm未満のジルコニウム又は0.1 ppmから0.3 ppm未満までのジルコニウムを含むように、前記触媒が反応器に添加される。

【0022】

一つの実施形態において、前記触媒はジメチル[[2' , 2' , ' - [1 , 2 - シクロヘキサンジイルビス(メチレンオキシ-O)] ビス[3 - (9 H - カルバゾル - 9 - イル) - 5 - メチル[1 , 1' - ビフェニル] - 2 - オラート - O]] (2 -)] - ジルコニウムである。

【0023】

本発明の組成物を製造するために用いられる助触媒はアルモキサンである。好適なアルモキサンの限定しない例としては、メチルアルモキサン(MAO)などの高分子又はオリゴマーのアルモキサン、並びに、それぞれのヒドロカルビル又はハロゲン化ヒドロカルビル基に1~10の炭素を有する、トリヒドロカルビルアルミニウム-、ハロゲン化トリ(ヒドロカルビル)アルミニウム-修飾アルモキサンなどのルイス酸修飾アルミノキサン(MMAO)が挙げられる。

【0024】

一つの実施形態において、前記E P D Mが3.5 ppm未満のアルミニウムを含むように、前記アルモキサンが重合反応器に導入される。更なる実施形態において、前記E P D Mは、1.0 ppmから、又は2.0 ppmから、又は2.5 ppmから3.0 ppmまで、又は3.5 ppm未満までのアルミニウムを含む。

【0025】

前記触媒及び助触媒はホウ素を含まない。従って、一つの実施形態において、本組成物はホウ素を含まない。

【0026】

2. 添加剤

本組成物は、クレー、充填材、可塑剤、ワックス、熱安定剤、酸化防止剤、鉛安定剤、ポリオレフィン、接着促進剤、カップリング剤、及びそれらの任意の組み合わせなどの1種又は2種以上の任意の添加剤を含んでもよい。

【0027】

本組成物は、公知の方法に従って硬化、架橋、又は加硫されてもよい。

【0028】

本組成物は、本願に開示される2以上の実施形態を含んでもよい。

【0029】

3. 物品

本組成物は、押出成形された物品、熱成形された物品、熱硬化された物品、及びそれらの任意の組み合わせなどの物品の構成要素であってよい。

【0030】

一つの実施形態において、前記物品は、押出成形された物品、すなわち、押出成形体である。押出成形体の凹凸は、表面メルトフラクチャ及び全体メルトフラクチャの2つの主たる型に分類される。表面メルトフラクチャは定常的な流動状態で起こり、ポリマー押出成形体の品質が平滑から表面の凹凸、「シャークスキン」にまで変化する場合、それと判定することができる。全体メルトフラクチャは、非定常的な流動状態で起こり、通常の状態から不規則なねじれまで(交互の荒れと平滑、螺旋状、その他)細かく変動する。工業上許容されるためには、表面欠陥を、なくせないまでも、最小限にするべきである。

【0031】

表面メルトフラクチャの発生は、押出成形体の平滑性の消失として定義される。押出成形品の平滑性の消失は、平滑ではない表面外観の出現に伴って、押出成形体の表面荒れが10倍以上の拡大によって検出することができる時点である。表面メルトフラクチャの評価は、1mm径、長さ20mmのダイを備え、バレル温度を140℃に設定したRoselandのキャピラリレオメータを利用する。材料を装置の樹脂貯めに充填し、少なくとも1

10

20

30

40

50

0分間加熱して材料を確実に溶融させる。次に、溶融した材料の上から、7.6~15ミリメートル(mm) / 分でプランジャを押し下げ、概略1000 / 秒のせん断速度を得る。概略1000 / 秒のせん断速度で押し出された試料を回収し、その表面品質を視覚的に評価する。

【 0 0 3 2 】

一つの実施形態において、前記組成物は、60wt%から、又は65wt%から90wt%までのE P D M及び40wt%から、又は35wt%から25wt%まで、又は20wt%まで、又は15wt%まで、又は10wt%までのクレーを含む。但し、これらのパーセンテージは合わせて100wt%とし、重量パーセントは組成物の全重量を基準とする。

10

【 0 0 3 3 】

一つの実施形態において、前記組成物はE P D M、クレー及び1種又は2種以上の前述の添加剤を含む。

【 0 0 3 4 】

一つの実施形態において、前記組成物はE P D M、10wt%から30wt%未満のクレー、及び1種又は2種以上の前述の添加剤を含む。但し、各成分を合わせて100wt%とする。

【 0 0 3 5 】

一つの実施形態において、前記物品は被覆された導線である。被覆された導線は、導線及び導線上の被覆を含み、前記被覆は、前記E P D M及び任意に上述のような添加剤を含む前記組成物から形成される。更なる実施形態において、前記被覆は、導線上に押出法によって形成され、1又は2以上の、上述したような押出成形体の特性を有し得る。

20

【 0 0 3 6 】

本願において用いる「導線」とは、1種又は2種以上の、熱、光、及び／又は電力伝導用の金属線(複数可)又はファイバー(複数可)である。前記導線は単線の金属線／ファイバーであっても多線の金属線／ファイバーであってもよく、撚り糸状の形態であっても管状の形態であってもよい。好適な導線の限定しない例としては、銀、金、銅、炭素、及びアルミニウムなどの金属が挙げられる。導線は、また、ガラス又はプラスチック製の何れでもよい光ファイバーであってもよい。

【 0 0 3 7 】

30

被覆された導線は、可撓性、半剛直、又は剛直であってよい。被覆(「ジャケット」又は「シース」又は「絶縁体」とも呼ばれる。)は、導線上又は導線の周囲の他の高分子層上に存在する。

【 0 0 3 8 】

一つの実施形態において、被覆された導線は、低圧(5kV未満)ケーブルである。

【 0 0 3 9 】

一つの実施形態において、被覆された導線は、中圧(5~69kV)ケーブルである。

【 0 0 4 0 】

一つの実施形態において、被覆された導線は、高圧(69kV超)ケーブルである。

【 0 0 4 1 】

40

本物品は、本願に開示される2以上の実施形態を含んでもよい。

【 0 0 4 2 】

定義

用語「含む」、「包含する」、「有する」及びこれらの派生語は、任意の更なる成分又は操作の存在を排除するものではない。用語「から実質的になる」は、実施可能であることにとて必須であるものを除いて、如何なる他の成分又は操作をも排除する。用語「からなる」は、明示されない如何なる成分、操作をも排除する。

【 0 0 4 3 】

密度はA S T M D 7 9 2に準拠して測定される。

【 0 0 4 4 】

50

誘電正接（「DF」）は、ASTM D150に準拠し、60Hzに設定される試験周波数、130に設定される試験温度、2KVに設定される印加電圧、及び50ミルに設定される電極間距離で測定され、2.5インチ（6.3cm）径の過酸化物硬化した試験片を試験する。試験に先立って、前記EPDMは、0.1wt%のイルガノックス（商標）1076[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドキシフェニル)プロピオン酸オクタデシル]及び2.0wt%のジクミルペルオキシドと混合される。次に、この混合物は8インチ×8インチ×50ミルの板状体に圧縮成形され、該板状体は、圧縮成形試料を180でプレス中に最低限12分間保持することによって架橋される。架橋された板状体は、60の減圧オープン中に1週間載置され、過酸化物の分解副生成物の残渣を板状体から散逸させる。前記材料の誘電正接が、指針高圧静電容量プリッジを用いて測定される。誘電正接の測定は、130の温度の電気的試験セル及び板状体で実施される。10

【0045】

メルトイインデックス（MI）は、ASTM D1238、条件190 / 2.16kg (g / 10分)に準拠して測定される。

【0046】

分子量分布（「MWD」） - ポリマーの分子量は、高温3検出器付ゲル浸透クロマトグラフィー（3D-GPC）によって特定される。クロマトグラフシステムは、濃度検出器（RI）、Precision Detectors社（マサチューセッツ州、アマースト）の2040型2角度レーザー光散乱検出器、及びViscotek社（テキサス州ヒューストン）の220型4キャピラリ示差粘度計検出器を備える、Polymer Laboratories社（マサチューセッツ州、アマースト、現在はVarian Inc.、英国、シロップシャーの一部）の「PL-GPC 210」高温クロマトグラフから構成される。計算目的には、光散乱検出器の角度15°が用いられる。20

【0047】

データ収集は、VISCOTEK TriSECソフトウェア第3版、及び4チャンネルのVISCOTEK Date Manager DM400を用いて行われる。前記システムは、ERC Inc.（日本、東京）のオンラインのERC-3415 4チャンネル脱気システムを備える。カルーセル型オートサンプラ区画は、ポリエチレンに対しては150、EPDMに対しては85で運転され、カラム区画は150で運転される。カラムは、POLYMER Lab Mix-A 30cm、20ミクロンのカラム4本である。ポリマー溶液は、1,2,4-トリクロロベンゼン（TCB）中で調製される。試料は、50mlのTCB中ポリマー0.1グラムの濃度で調製される。クラマトグラフィー用及び試料調製用溶媒は、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を200ppm含む。両溶媒源は、窒素バージされる。EPDM試料は、160で1時間ゆっくりと攪拌される。注入量は200μl、流速は1.0ml/分である。30

【0048】

GPCカラムセットのキャリブレーションは、21種の狭分子量分布のポリスチレン標準試料によって行う。標準ポリスチレンの分子量は、580~8,400,000の範囲であり、個々の分子量間が分離する少なくとも10種を有する、6種の「カクテル」混合物中に配列される。ポリスチレン標準試料のピーク分子量は、(Williams及びWard、J. Polym. Sci.、Polym. Lett.、6、621(1968)に記載されるように)以下の式：40

$$M_{\text{ポリエチレン}} = A \times (M_{\text{ポリスチレン}})^B \quad (1A)$$

但し、Mは分子量であり、Aは0.39の数値を有し、Bは1.0に等しい、を用いてポリエチレンの分子量に換算される。それぞれのポリエチレンに相当するキャリブレーション点に適合させるために、四次多項式が用いられる。

【0049】

GPCカラムセットの全段の計測は、エイコサン（TCB 50ミリリットル中に0.04gで調製し、静かに攪拌しながら20分間溶解させた。）を用いて実施した。段数（plate count）及び対称性は、200マイクロリットルの注入により、以下の式50

:

$$\text{段数} = 5.54 * (\text{ピーク最高点における RV} / (\text{ピーク半値幅})) ^ 2 \quad (2A)$$

但し、RVはミリリットルで表される保持容積であり、ピーク幅はミリリットルで表される。

$$\text{対称} = (1/10\text{高さにおける後ピーク幅} - \text{ピーク最高点におけるRV}) / (\text{ピーク最高点におけるRV} - 1/10\text{高さにおける前ピーク幅}) \quad (3A)$$

但し、RVはミリリットルで表される保持容積であり、ピーク幅の単位はミリリットルである、に従って測定される。

【0050】

10

ムーニー粘度（「MV」）- 共重合体のMV（125におけるML1+4）、はASTM 1646-04に準拠して、1分間の予熱時間及び4分間の回転子運転時間で測定される。装置はAlpha Technologies社のRheometer MDR 2000である。

【0051】

直列の2段反応器による重合に対して、第2反応器成分のムーニー粘度は、次式：

$$\log ML = n(A) \log ML(A) + n(B) \log ML(B)$$

但し、MLは最終反応器の生成物のムーニー粘度、ML(A)は第1反応器のポリマーのムーニー粘度、ML(B)は第2反応器のポリマーのムーニー粘度であり、n(A)は第1反応器のポリマーの重量分率、n(B)は第2反応器のポリマーの重量分率である、によって決定される。それぞれの測定されたムーニー粘度は、上記に議論したようにして測定される。第2反応器のポリマーの重量分率は、以下のようにして決定される：

$$n(B) = 1 - n(A)$$

但し、n(A)は、第2反応器に移送される既知の第1のポリマーの量から決定される。
。

【0052】

ここで、本開示のいくつかの実施形態を、以下の例において詳細に記載する。

【実施例】

【0053】

30

1. 比較試料

3種の比較試料Norde1（商標）IP3722がDow Chemical Companyより提供される。Norde1（商標）IP3722は、拘束幾何触媒及び全フッ素置換されたトリ（アリール）ホウ素助触媒によって製造される。

【0054】

2. 実施例の調製

本組成物の3つの例を以下のように調製する。直列で運転する、2基の連続的に混合されるループ型反応器を用いる溶液重合プロセスにおいて、エチレン、プロピレン、及びENBを重合する。触媒はジメチル[[2', 2', ''] - [1, 2 - シクロヘキサンジイルビス（メチレンオキシ - O）] ビス[3 - (9H - カルバゾル - 9 - イル) - 5 - メチル[1, 1' - ピフェニル] - 2 - オラート - O]] (2 -)] - ジルコニアムと助触媒のMMAOである。

40

【0055】

溶媒ISOPAR（商標）E（ExxonMobile Corporationより入手可能なC₈ ~ C₁₀飽和炭化水素混合物）、プロピレン及び5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン（ENB）の混合物にエチレンを導入し、第1反応器供給流を形成する。第1反応器供給流の吐出は、結果として、生成した第1反応器のポリマー、溶媒、及び濃度が低下した初期モノマー流の混合物である。第1反応器のポリマー（及び第2反応器のポリマー）の分子量は、反応器温度の調整及び/又は水素などの連鎖停止剤の添加によって制御し得る。第1反応器供給流と同様に、更なる反応性成分を第2反応器の前に添加する。重合反応は、定常状態の条件、すなわち、一定の反応剤濃度及び継続的な溶媒、モノマー

50

、及び触媒の供給、並びに未反応モノマー、溶媒及びポリマーの抜出し、の下で行われる。反応器系を冷却及び加圧し、プロセス中の如何なる点においても2相流を防止する。

【0056】

重合後に、反応器流に少量の水を触媒失活剤として導入し、反応器出口流をフラッシュ槽に導入し、そこで固形分濃度を少なくとも100%の幅で増加させる。次に、未反応のモノマー、すなわちENB、エチレン、及びプロピレンの一部、並びに未使用の希釈剤を收取し、適切な方法でプロセスに再導入する。表1に全体に亘っての生成物の特徴付けを示す。

【表1】

第1反応器-生成物目標	値
エチレン(wt%)	70.5
ENB(wt%) (FTIR)	<1.0
第1反応器-結果	
ムーニー粘度	43.2
最終-生成物目標	
エチレン(wt%)	71.5
ENB(wt%) (FTIR)	<1.0
最終生成物特性	
ムーニー粘度	18.5

10

20

30

【0057】

一つの実施形態において、表2のプロセス条件に従って、第1反応器(R1)に、モノマー、溶媒、触媒、及びMMAO(MMAOは助触媒及び水捕捉剤の役割を果たす。)を流通させる。第1反応器の内容物(表2を参照のこと。)を、直列の第2反応器(R2)に流入させる。追加の溶媒、モノマー、触媒及びMMAOを第2反応器に添加する。第2反応器に流入するポリマーの固形分の重量パーセントは、溶媒、モノマー、及び触媒流に対する乾燥ポリマーで表して5.0重量パーセントである。

【表2】

	R1	R2
反応器制御温度(°C)	130	105
溶媒(ISOPAR E)供給(wt%)	86.4	82.1
エチレン供給(wt%)	12.9	14.3 ⁺
プロピレン供給(wt%)	5.7	8.45 ⁺
ENB供給(wt%)	0.21	0.19 ⁺
水素供給(wt%)	<0.00001	0.000019 ⁺
触媒濃度(百万lb-ポリマー/lb-Zr)*	0.526	3.44
助触媒濃度(対触媒モル比)	44	45.4
反応器で生成する重量分率#	55	45

* 触媒添加量は触媒中のZrポンド当たり生成するポリマー百万ポンドとして定義される。

+ 第1反応器から第2反応器に流入する溶媒及び未反応成分を含む。

第1反応器及び第2反応器で生成する全ポリマー重量に対する乾燥ポリマー基準の分率。

10

20

【0058】

重合条件を監視及び調整し、EPDM中の助触媒金属（アルミニウム）含有量を2.0 ppmから3.5 ppm未満に、且つ、触媒金属（ジルコニウム）を0.1 ppmから0.3 ppm未満に維持する。

【0059】

Nordel (商標) IP3722 及び本組成物の3種の例についての成分及び特性を下記の表3に記載する。

【表3】

	C ₂ (wt%)	C ₃ (wt%)	ENB (wt%)	MV	RR* (Rx1)	RR	MWD	DF
Nordel (商標) 3722 比較試料(CS)								
CS-1	70.85	28.69	0.46	16.7	79.6	27.4	5.47	0.063
CS-2	70.65	28.90	0.45	22.0	82	32.1	5.45	0.099
CS-3	71.06	28.45	0.49	18.5	84.2	29.1	6.83	0.097
実施例								
実施例1	70.74	28.89	0.37	19.0	78.7	33.3	6.35	0.005
実施例2	70.59	28.90	0.51	18.2	89.1	33.3	5.78	0.009
実施例3	70.81	28.67	0.52	18.5	91.9	34.8	7.23	0.010

30

40

* 第1反応器

EPDMの全重量基準のwt%

【0060】

実施例1～3は、(i)(33を超えるRRによって示されるように)高水準の加工性

50

、及び(i i) (0.010以下のDF値によって示されるように)向上した電気特性、の特有な特性の組み合わせを与える。更に、実施例1~3は、2段反応器逐次プロセスを用いて製造され、これにより十分に混合されて均一なEPDMがもたらされる。

【0061】

3. 配合

比較試料2のEPDM及び実施例3のEPDMの各々を、下記の表4に示すように、プラベンダ(商標)混合機内で140°の混合機温度及び毎分20回転(rpm)のロータ回転数で、それぞれ添加剤と配合する。前記配合は、EPDMの2/3、全てのLDPE及びERD-90(鉛丹マスター・バッチ)の添加及び混合を含む。クレー、Agerite MA(酸化防止剤)、Kadox 920(熱安定剤)、PAC-473(カップリング剤)及びAntilux 654(パラフィンワックス)を添加し混合する。次に、残りのEPDMを添加し、EPDMが溶解するまで混合する。プラベンダ(商標)のロータの回転数を30rpmに增速し、5分間該材料を混合する。配合された材料をプラベンダ(商標)混合機から取り出し、キャピラリレオメータ試験を行う。

【0062】

配合物の成分及び特性を下記の表4に示す。欄1が比較対照(CS-2のEPDM)であり、欄2~3が本組成物(実施例3のEPDM)の例である。

【表4】

処方	1	2	3
Nordell(商標) 3722(CS-2)	53.4		
実施例3		53.4	75.43
MI 2.3, 0.92g/cc LDPE	2.67	2.67	2.67
Agerite MA(酸化防止剤)	0.8	0.8	0.8
Kadox 920 酸化亜鉛(熱安定剤)	3.1	3.1	3.1
Burgess KE (Translink 37)(クレー)	32.03	32.03	10
FlowSperse PAC-473(ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン/ワックス50/50混合物)(カップリング剤)	1.33	1.33	1.33
Antilux 654 パラフィンワックス	2.67	2.67	2.67
Poly-dispersion ERD-90(鉛安定剤)	2.67	2.67	2.67
押出成形体表面(140°C, 1000s ⁻¹)	全体メルト フラクチャ	シャークス キン	全体メルト フラクチャ
DF(130°C, 60Hz)(ラジアン)	0.016	0.010	0.004

LDPE=低密度ポリエチレン

表4の数値は処方の全重量基準のwt%

【0063】

処方2~3は、比較対照1に比較して、押出成形体の表面品質の向上を示す。クレー充填材は、押出成形体の品質を向上させるために、一般的に高い濃度(従来のNordell 1(商標)3722処方においては、一般的に30wt%を超える。)で使用される。しかし、この従来のクレーの量では、その処方の誘電正接がニートポリマーに比較して増加

10

20

30

40

50

する。処方 2 は、比較対照 1 に比較して、同一の充填材の充填量において 2 つの要素で向上を示す。処方 2 は、(i) (比較対照 1 が全体メルトフラクチャであるのに対して) シャークスキンメルトフラクチャのみ、及び(i i) (比較対照 1 が 0 . 0 1 6 の D F であるのに対して) より低い 0 . 0 1 0 ラジアンの D F 、を示す。処方 3 は、本 E P D M を用いると、比較対照 1 と同様の押出成形体表面品質を維持しつつ、クレーの充填を顕著に低減することができる事を示している (比較対照 1 ではクレー 3 2 . 0 3 w t % に対して 処方 3 ではクレー 1 0 w t %) 。注目すべきは、処方 2 及び 3 の両方が、比較対照 1 よりもより低い D F を有することである。

【 0 0 6 4 】

本開示の利点は、本 E P D M を利用することで、比較対照 1 よりも良好な押出成形体品質を維持しつつ、クレー充填材の充填量をより低減できることである。本 E P D M は、 N o r d e l l (商標) 3 7 2 2 およびクレーを利用する被覆された導線と比較した場合に、より少ない充填量のクレーを使用して (又はクレーを用いないで) 、その結果としてより低い誘電正接及び向上した押出成形体表面品質をもたらす、被覆された導線 (すなわち電力ケーブル) を製造することを可能とする。

また、本願は、特許請求の範囲に記載の発明に関するものであるが、他の態様として以下も包含し得る。

(1) 3 3 を超える粘弾性比、及び 3 . 0 を超える分子量分布を有するエチレン - プロピレン - ジエン共重合体を含み、

0 . 0 1 ラジアン以下の A S T M D 1 5 0 (1 3 0 、 6 0 H z) に準拠して測定した誘電正接を有する組成物。

(2) 前記エチレン - プロピレン - ジエン共重合体がニートである、上記 (1) の組成物。

(3) 前記エチレン - プロピレン - ジエン共重合体が 3 . 5 p p m 未満のアルミニウムを含む、上記 (1) の組成物。

(4) 前記エチレン - プロピレン - ジエン共重合体が 1 8 を超えるムーニー粘度を有する、上記 (1) の組成物。

(5) 前記エチレン - プロピレン - ジエン共重合体が、
6 0 w t % ~ 7 5 w t % のエチレン由来の単位と、
1 5 w t % ~ 3 0 w t % のプロピレン由来の単位と、
0 . 1 w t % ~ 1 . 0 w t % のジエン由来の単位と、
を含む、上記 (1) の組成物。

(6) 前記ジエンが 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン及び 5 - ビニリデン - 2 - ノルボルネンからなる群より選択される、上記 (1) の組成物。

(7) 前記エチレン - プロピレン - ジエン共重合体が、0 . 0 1 ラジアン以下の A S T M D 1 5 0 (1 3 0 、 6 0 H z) に準拠して測定した誘電正接を有する、上記 (1) の組成物。

(8) 6 5 w t % ~ 9 0 w t % の前記エチレン - プロピレン - ジエン共重合体と、
3 5 w t % ~ 1 0 w t % のクレーと、
を含む、上記 (1) の組成物。

(9) 充填材、可塑剤、ワックス、熱安定剤、酸化防止剤、鉛安定剤、ポリオレフィン、接着促進剤、カップリング剤、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される添加剤を含む、上記 (8) の組成物。

(1 0) 上記 (1) の組成物から形成される少なくとも一つの構成要素を備える物品。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 スーザン・ソング

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08829 ハイ・ブリッジ マニング・コート 17

(72)発明者 ポール・ジェイ・カロニア

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08801 アナンデール サイダー・ミル・ロード 5

(72)発明者 リン・フ

アメリカ合衆国 イリノイ州 60563 ネイバービル オーバーラック・コート 2373

審査官 今井 督

(56)参考文献 特表2009-537654(JP,A)

特表2001-510629(JP,A)

特開平05-112677(JP,A)

特開2000-053815(JP,A)

国際公開第2011/008837(WO,A1)

特表2012-533653(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14

C08F 2/00 - 246/00

C08K 3/00 - 13/08