

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6847103号
(P6847103)

(45) 発行日 令和3年3月24日 (2021.3.24)

(24) 登録日 令和3年3月4日 (2021.3.4)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 23/04 (2006.01)	CO8L 23/04
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04
HO1B 1/24 (2006.01)	HO1B 1/24 E
HO1B 9/02 (2006.01)	HO1B 9/02 B

請求項の数 12 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2018-518627 (P2018-518627)	(73) 特許権者	511114678
(86) (22) 出願日	平成28年11月16日 (2016.11.16)		ボレアリス エーゲー
(65) 公表番号	特表2019-504902 (P2019-504902A)		オーストリア国、エー1220 ウィー
(43) 公表日	平成31年2月21日 (2019.2.21)		ン、ワーグラマー シュトラッセ 17-
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/077877		19
(87) 国際公開番号	W02017/089201	(74) 代理人	100120891
(87) 国際公開日	平成29年6月1日 (2017.6.1)		弁理士 林 一好
審査請求日	平成30年6月8日 (2018.6.8)	(74) 代理人	100165157
(31) 優先権主張番号	15196732.0		弁理士 芝 哲央
(32) 優先日	平成27年11月27日 (2015.11.27)	(74) 代理人	100126000
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 岩池 満
		(72) 発明者	スコグマン フレドリク
			スウェーデン国 44440 ステヌング
			スンド クリングレカースヴェーゲン 6
			エー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導電性ポリエチレン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a. 910 kg/m^3 以下の密度を有するポリエチレンコポリマーである超低密度ポリオレフィン $40 \sim 75 \text{ wt\%}$ と、

b. 少なくとも $20 \text{ wt\%}$ の量のカーボンブラックと

を含む半導電性ポリエチレン組成物であって、

前記超低密度ポリオレフィンは、

i. 密度が $885 \sim 920 \text{ kg/m}^3$ の範囲内であり、ISO 1133 にしたがって 190 において 2.16 kg 荷重によって測定した MFR_2 が $15 \sim 50 \text{ g/10 分}$ の範囲内である第一のポリエチレンコポリマーであるポリオレフィン画分と、

ii. 密度が $840 \sim 880 \text{ kg/m}^3$ の範囲内であり、ISO 1133 にしたがって 190 において 2.16 kg 荷重によって測定した MFR_2 が $0.5 \sim 10 \text{ g/10 分}$ の範囲内である第二のポリエチレンコポリマーであるポリオレフィン画分と

を含み、

前記超低密度ポリオレフィンは、機械的ブレンドまたはインサイチュウブレンドされたものであり、

前記ポリオレフィンの第一画分が前記ポリオレフィンの $50 \sim 90 \text{ wt\%}$ 、および前記ポリオレフィンの第二の画分が前記ポリオレフィンの $10 \sim 50 \text{ wt\%}$ の量でそれぞれ存在する、

半導電性ポリエチレン組成物。

10

20

【請求項 2】

a. 前記超低密度ポリオレフィンは、

i. 密度が $890 \sim 910 \text{ kg/m}^3$ の範囲内であり、ISO 1133 にしたがって 190 において 2.16 kg 荷重によって測定した MFR_2 が $20 \sim 40 \text{ g/10 分}$ の範囲内である第一のポリエチレンコポリマーであるポリオレフィン画分と、

ii. 密度が $860 \sim 875 \text{ kg/m}^3$ であり、ISO 1133 にしたがって 190 において 2.16 kg 荷重によって測定した MFR_2 が $0.5 \sim 5 \text{ g/10 分}$ の範囲内である第二のポリエチレンコポリマーであるポリオレフィン画分と

を含む、請求項 1 に記載の半導電性ポリエチレン組成物。

【請求項 3】

10

前記超低密度ポリオレフィン、ISO 1133 にしたがって 190 において 2.16 kg 荷重によって測定した MFR_2 が $5 \sim 25 \text{ g/10 分}$ の範囲内である、請求項 1 または 2 に記載の半導電性ポリエチレン組成物。

【請求項 4】

前記半導電性ポリエチレン組成物は、エチレン極性コポリマーを含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の半導電性ポリエチレン組成物。

【請求項 5】

前記超低密度ポリオレフィンと前記エチレン極性コポリマーとの ISO 1133 にしたがって 190 において 2.16 kg 荷重によって測定した MFR_2 の差は、 15 g/10 分 未満である、請求項 4 のいずれか一項に記載の半導電性ポリエチレン組成物。

20

【請求項 6】

前記エチレン極性コポリマーは、ISO 1133 にしたがって 190 において 2.16 kg 荷重によって測定した MFR_2 が $5 \sim 50 \text{ g/10 分}$ の範囲内である、請求項 4 または 5 に記載の半導電性ポリエチレン組成物。

【請求項 7】

前記ポリエチレン組成物は、 $30 \sim 45 \text{ wt\%}$ の量のカーボンブラックを含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の半導電性ポリエチレン組成物。

【請求項 8】

方法において定義されるように、 $1000 \mu\text{m}$ を上回る前記超低密度ポリオレフィンのゲルカウントは、 100 ゲル/kg 未満である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の半導電性ポリエチレン組成物。

30

【請求項 9】

前記半導電性ポリエチレン組成物は、方法において定義されるように、 1 m^2 当たり 5 未満のピップが 0.150 mm を上回る、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の半導電性ポリエチレン組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の半導電性ポリエチレン組成物を含む少なくとも一つの半導電層を含む、ケーブル。

【請求項 11】

前記少なくとも一つの半導電層は、内側半導電層である、請求項 10 に記載のケーブル。

40

【請求項 12】

前記ケーブルは、DC ケーブルである、請求項 10 または 11 に記載のケーブル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、他の類似の半導電性ポリマー組成物と比較して加工性が改良された、電力ケーブル用の半導電性ポリエチレン組成物に関する。本発明は、半導電性ポリエチレン組成物を含む層を有するケーブルに関する。

【背景技術】

50

【0002】

電線およびケーブルの応用例において、典型的なケーブルは、一つ以上のポリマー材料の層により囲まれた少なくとも一つの導体を含む。中電圧(MV: medium voltage)、高電圧(HV: high voltage)および超高電圧(EHV: extra high voltage)を含む電力ケーブルにおいては、前記導体は、内側半導電性層と、絶縁層と外側半導電性層とをこの順序で含む数層により囲まれる。ケーブルは一般に、これらの層を導体上に押出することにより生産される。このようなポリマー半導電性層は周知であり、1キロボルトより大きい電圧を定格とする誘電体電力ケーブルにおいて広く使用されている。これらの層は、導体と絶縁体との間、および絶縁体と接地電位または中性点電位との間に中間の抵抗率の層を提供するために用いられる。

10

【0003】

半導電性層の目的は、とりわけ導電性層と誘電層とのインタフェースでの部分放電を防ぐことにより、電力ケーブルの耐用寿命すなわち長期的生存能力を延長することである。押出された半導電性層の表面平滑性は、ケーブルの耐用寿命を延長する上で重要な役割を果たす特性である。平滑性は、とりわけカーボンブラックおよびポリマー組成物により影響される。カーボンブラックをポリマーと組み合わせて慎重に選択する必要があることは、よく知られている。

【0004】

半導電ケーブルには、ポリマー画分中にプラストマーを使用することが知られている。プラストマーは様々な特性を改善するために加えられており、半導電性ポリエチレン組成物の10wt%未満の量で加えられる場合には添加物とみなされうる。

20

【0005】

プラストマーの狭い分子量分布(MWD: Molecular Weight Distribution)およびカーボンブラックの高負荷のため、加工性は最も重要が高い。本発明の一態様は、プラストマーブレンドを慎重に設計することにより半導電性ポリエチレン組成物の加工性を改良することである。

【0006】

より優れた加工性により、ケーブル押出機のより高い押出量が得られる。半導電組成物は、様々なケーブル層において使用されるすべてのポリマー組成物のうちで最も加工性が低い。したがって、半導電性ポリエチレン組成物の加工性を改良することが重要である。

30

【0007】

本発明のもう一つの態様は、ケーブル押出中の半導電性ポリエチレン組成物のより穏やかな押出条件によるスコーチ(ケーブル押出機における尚早な架橋)のリスクの減少である。これは例えばケーブルキャンペーン(cable campaigns)がより長くなりうること、その結果必要なケーブル押出機のクリーニングがより少ないことを意味する。もう一つの利点は、一般により安定したプロセスをもたらす、より大きな加工ウインドウである。

【0008】

改良された加工性によるもう一つの利点は、半導電材料の配合押出機におけるより少ない剪断およびケーブル押出機におけるより低い圧力である。これは、高い圧力が半導電性の劣化をもたらしうることから非常に重要である。

40

【0009】

ゲルは、重合の間にポリマーにおいて形成される高分子画分である。主にゲルは、配合の間に溶け出さない。

【0010】

従来の半導電性ポリエチレン組成物は通常、エチレン極性コポリマーおよびニトリル樹脂を含む。これらの樹脂は従来、実際にはゲルを含まない。

【0011】

ポリマー成分中の導電性添加物、好ましくはカーボンブラックの分散は重要な要件である。不十分なカーボンブラックの分散または異質粒子の存在により、電気的特性に対して

50

負の影響が生じうる。したがって、良好な電氣的性能を確保するために、配合中にカーボンブラックの適切な分散が達成されることが重要である。

【 0 0 1 2 】

半導電性ポリエチレン組成物の押出された層の平滑性が電力ケーブルの予想される耐用寿命において重要な役割を果たしていることは、電線およびケーブル産業において周知の事実である。絶縁バルク内に延び突出する半導体は最終的に尚早のケーブル故障、例えば絶縁破壊をもたらしうる局所的電場増強を生成することから、内側半導電性ポリエチレン組成物と絶縁体との間のインタフェースで平滑性パラメータが最も重要となる。

【 0 0 1 3 】

これを背景に、突出部の頻度およびサイズ分布の要件および仕様は、定格電圧の上昇に伴いますます厳密になっている。超高定格電圧、特にDCを対象とする半導電性ポリエチレン組成物をさらに開発するために、半導電性層、特に電氣的ストレスが最も高い内側半導電性層の平滑性をさらに改良することが望ましい。

【 0 0 1 4 】

従来の半導電性材料は、エチレン - アクリレートおよびエチレン - アセテートポリマーに基づく。プラストマー樹脂に基づく半導電性材料は多くない。プラストマーは、DC半導電性組成物、典型的にはHVDCにとって関心の高いものである。

【 0 0 1 5 】

ケーブルの空間電荷性能は、半導電性材料中の成分の選択により影響されることが知られている。空間電荷は、電場歪みをもたらす絶縁体内部の電荷（電子、正孔およびイオン）の蓄積である。これらの電荷は、絶縁体内部の成分から、または半導電性層からの電子の注入から発出する。高電圧絶縁系（すなわちポリマー電力ケーブル）内に閉じ込められた空間電荷は、内部電場分布を大きく変更し、場合によっては予想値または設計値をはるかに下回るストレスで系の早期故障をもたらしうる。プラストマーに基づく半導電組成物は、ケーブル内の良好な空間電荷特性を与えることが知られている。

【 0 0 1 6 】

特許文献1および特許文献2は、シングルサイト触媒を含む重合プロセスにおいて生産される、マルチモードエチレンホモポリマーまたはコポリマーを開示する。開示されるポリマーは、DOWのEngageおよびBorstar技術で製造された1つの例である。本発明は、ケーブルの優れた空間電荷特性および良好な加工性を与える半導電性ポリマーである。

【 0 0 1 7 】

特許文献3は、平滑な半導電性ポリエチレン組成物を開示する。平滑という表現は、 $SSA > 0.150 / m^2$ で約10の範囲内の表面平滑性分析値の意味を有する。

【 0 0 1 8 】

特許文献4は、線状シングルサイト触媒ポリマーおよびLDPEを含む半導電性シールド組成物を開示する。線状シングルサイト触媒ポリマーの例には、Engage材料が含まれる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 9 】

【 特許文献 1 】 欧州特許第 1 6 3 4 9 1 3 号 明 細 書

【 特許文献 2 】 欧州特許第 1 9 7 8 0 4 0 号 明 細 書

【 特許文献 3 】 米国特許第 5 5 5 6 6 9 7 号 明 細 書

【 特許文献 4 】 欧州特許第 2 5 3 2 0 1 1 号 明 細 書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 0 】

半導電性層の加工性を改良することが、本発明の目的である。本発明のもう一つの目的は、ケーブルの良好なDC特性を確保するために優れた空間電荷性能を与える半導電性が

10

20

30

40

50

リエチレン組成物を作ることである。さらなる態様は、半導電性ポリエチレン組成物の平滑性を改良することである。

【0021】

本発明の一態様は、プラストマーに基づく、すなわち主成分がプラストマーである半導電ポリエチレン組成物である。

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明は、

a. プラストマーと、

b. 少なくとも20wt%の量のカーボンブラックと

を含む半導電性ポリエチレン組成物であって、プラストマーは、

i. 密度が $885 \sim 920 \text{ kg/m}^3$ の範囲内であり、 MFR_2 が $15 \sim 50 \text{ g/10分}$ の範囲内である第一のプラストマー画分と、

ii. 密度が $840 \sim 880 \text{ kg/m}^3$ の範囲内であり、 MFR_2 が $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ の範囲内である第二のプラストマー画分と

を含み、プラストマーの第一および第二の画分の量は、プラストマーの少なくとも10wt%の量で存在する、半導電性ポリエチレン組成物に関する。

【0023】

プラストマーは、本明細書においては、超低密度ポリオレフィン、より好ましくはシングルサイト触媒、好適にはメタロセン触媒を使用して重合される超低密度ポリオレフィンを意味する。典型的にはポリオレフィンプラストマーは、エチレンコポリマーであり、 α -オレフィンが好適であり、1-オクテンが最も好適である。これらのプラストマーは、密度が 910 kg/m^3 以下であり、 905 kg/m^3 以下であるのがより好適である。密度は通常 860 kg/m^3 を上回り、 880 kg/m^3 を上回るのがより好適である。増加した密度はカーボンブラックの分布を損なうため、密度が 910 kg/m^3 以下であることが本発明の重要部分である。不十分な分布は、平滑性を低下させる。

【0024】

半導電性とは、半導電性ポリエチレン組成物が電力ケーブルの半導電性層に使用されることができ、カーボンブラックが半導電性ポリエチレン組成物に基づいて少なくとも20wt%の量で加えられることを意味する。

【0025】

プラストマーという表現は、プラストマーが、プラストマーの少なくとも二つの画分の機械的ブレンドまたはプラストマーのインサイチュブレンドからなることを意味する。

【0026】

驚くべきことに、高密度および高 MFR_2 のプラストマーが低密度および低 MFR_2 のプラストマーと一緒にブレンドされるときには、低密度および高 MFR_2 のプラストマーが高密度および低 MFR_2 のプラストマーと一緒にブレンドされるときと比較して、半導電性ポリエチレン組成物の加工性が改良されることが分かっている。これは、表1および4に押出機の溶融物圧力減少として示される。

【0027】

プラストマーの狭いMWDおよびカーボンブラックの高負荷のため、加工性は最も重要性が高い。本発明の一態様は、プラストマーブレンドを慎重に設計することにより半導電性ポリエチレン組成物の加工性を改良することである。

【発明を実施するための形態】

【0028】

さらに適切な実施形態では、プラストマーは、

a. 密度が $890 \sim 910 \text{ kg/m}^3$ であり、 MFR_2 が $20 \sim 40 \text{ g/10分}$ の範囲内である第一のプラストマー画分と、

b. 密度が $860 \sim 875 \text{ kg/m}^3$ であり、 MFR_2 が $0.5 \sim 5 \text{ g/10分}$ の範囲内である第二のプラストマー画分と

10

20

30

40

50

を含み、プラストマーの第一および第二の画分の量は、プラストマーの少なくとも 10 wt % の量で存在する。

【0029】

プラストマーの第一および第二の画分の量は、プラストマーの少なくとも 10 wt % の量で存在する。高密度および高 MFR₂ の第一のプラストマー画分の量は、プラストマーの 50 ~ 90 wt % の量で存在するのが好適であり、70 ~ 90 wt % の量で存在するのがより好適である。低密度および低 MFR₂ の第二のプラストマー画分の量は、プラストマーの 10 ~ 50 wt % の量で存在するのが好適であり、10 ~ 30 wt % の量で存在するのがより好適である。プラストマーの MFR₂ は、1 ~ 30 g / 10 分であるのが好適であり、5 ~ 25 g / 10 分であるのがより好適である。

10

【0030】

プラストマーブレンドの MFR₂ を計算するために、対数加法則が使用されるものとする。

【数 1】

$$\log F = \sum w_i \log F_i$$

式中、 w_i は画分 i の重量百分率であり、 F_i は画分 i の MFR₂ である。

【0031】

本発明の一実施形態では、プラストマーは、プラストマーの少なくとも二つの画分のブレンドであるのが好適であり、二つの画分のブレンドであるのが好適である。プラストマーブレンドは、国際公開第 92 / 12182 号のような機械的ブレンドまたはインサイチュブレンドでありうる。プラストマーブレンドは、機械的ブレンドであるのが好適である。プラストマーブレンドの密度が 910 kg / m³ を下回るとは、本発明の重要部分である。

20

【0032】

密度は、プラストマーで直接測定されるか、または各画分で測定され、各プラストマー重量分率に基づいてまとめられた密度である。

【0033】

本発明の一実施形態では、半導電性ポリエチレン組成物中のプラストマーの量は、半導電性ポリエチレン組成物の 40 ~ 75 wt % であり、50 ~ 70 wt % であるのが好適であり、55 ~ 70 wt % であるのが最も好適である。欧州特許第 1634913 号明細書に記載されるように、プラストマーはケーブルに非常に良好な空間電荷特性を与え、プラストマーの量を増加させることにより、ケーブルの空間電荷特性が改良される。これにより、半導電性ポリエチレン組成物の DC 特性が改良される。

30

【0034】

本発明の一実施形態は、半導電性ポリエチレン組成物がエチレン極性コポリマーを含むものである。

【0035】

極性エチレンコポリマーはカーボンブラックのより良好な分散に寄与し、接着性を増加させ、加工性を改良する。極性エチレンコポリマーは、ケーブルの空間電荷性能を改良する軽微な効果をさらに有する。

40

【0036】

エチレン極性コポリマーは、極性基を有するモノマーを有する。極性モノマーの例は、(a) ビニルアセテートおよびビニルピバレート等のビニルカルボキシレートエステル、(b) メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートおよびヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート、(c) (メタ)アクリル酸、マレイン酸およびフマル酸等のオレフィン性不飽和カルボン酸、(d) (メタ)アクリロニトリルおよび(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸誘導体、ならびに(e) ビニルメチルエーテルおよびビニルフェニルエーテル等のビ

50

ニルエーテルである。エチレン極性コポリマーは、フリーラジカル開始による高圧重合により生産される。

【0037】

好適なモノマーは、ビニルアセテート（EVA）等の、1～4個の炭素原子を有するモノカルボン酸のビニルエステル、およびメチル（メタ）アクリレート（EMAおよびEMMA）等の、1～4個の炭素原子を有するアルコールの（メタ）アクリレートである。特に好適なモノマーは、ブチルアクリレート（EBA）、エチルアクリレート（EEA）およびメチルアクリレート（EMA）である。

【0038】

二つ以上のこのようなオレフィン性不飽和化合物が、組み合わせて用いられうる。「（メタ）アクリル酸」という用語は、アクリル酸およびメタクリル酸の両方を包含することが意図される。

10

【0039】

エチレン極性コポリマー中の極性基を含むモノマー単位の量は、5～40wt%であり、10～30wt%であるのが好適であり、10～25wt%であるのがなお好適である。

【0040】

好適な実施形態では、エチレン極性コポリマー中の極性モノマーの総量は、1wt%～20wt%であり、5wt%～15wt%であるのが好適である。

【0041】

20

エチレン極性コポリマーは、MFR₂が5～50g/10分の範囲内であるのが好適であり、5～30g/10分の範囲内であるのがより好適であり、5～20g/10分の範囲内であるのがなお好適である。

【0042】

半導電性ポリエチレン組成物は、プラストマーとエチレン極性コポリマーとを含む。本発明の一実施形態では、プラストマーとエチレン極性コポリマーとのMFR₂の比は、0.5～4であり、1～4であるのが好適である。より好適な実施形態では、プラストマーとエチレン極性コポリマーとのMFR₂の差は、15g/10分未満であり、10g/10分未満であるのが好適である。

【0043】

30

半導電性ポリエチレン組成物は、少なくとも20wt%の量のカーボンブラックを含む。カーボンブラックの量は、半導電性ポリエチレン組成物が電力ケーブルの半導電性層に使用されうるのに十分なものとする。半導電性ポリエチレン組成物中のカーボンブラックの量は、20～45wt%であるのが好適であり、25～40wt%であるのがなお好適であり、30～35wt%であるのが最も好適である。本発明の一つの利点は、従来の半導電性ポリエチレン組成物と比較してカーボンブラックの量が減少されうることである。

【0044】

カーボンブラックの量の減少とともに空間電荷特性および加工性が改良されることから、カーボンブラック量の選択は重要である。

【0045】

40

したがって、100ppm以下の量の灰および100ppm以下の量の硫黄を含むカーボンブラックを使用するのが好適である。アセチレンカーボンブラックはファーンズブラックと比較してより良好な表面平滑性だけでなくより良好な空間電荷特性も与えるため、アセチレンカーボンブラックが使用されるのがより好適である。

【0046】

アセチレンカーボンブラックは、例えば米国特許第4,340,577号に記載されるように、アセチレンブラックプロセスにおいてアセチレンと不飽和炭化水素との反応により生産される。好適なアセチレンブラックは、粒子サイズが20nmより大きく、20～80nmであるのがより好適である。平均一次粒子サイズは、ASTM D3849-95aにしたがった数平均粒径として定義される。通常このカテゴリーのアセチレンブラッ

50

クは、ASTM D1510にしたがったヨウ素価が30～300mg/gであり、30～150mg/gであるのが好適である。オイル吸収量は80～300ml/100gの間であるのがさらに好適であり、100～280ml/100gであるのがより好ましく、これはASTM D2414にしたがって測定される。アセチレンブラックは、一般に認められた用語であり、非常に良く知られており、例えばDenkaにより供給される。

【0047】

本発明によれば、プラストマーのゲルカウントは、ゲルチェック下の方法において定義されるように、1000μmを上回るゲルでは100ゲル/kg未満であり、1000μmを上回るゲルのゲルカウントは、50ゲル/kg未満であるのが好適である。1000μmを上回るという表現は、このサイズを上回るすべてのゲルが合計されることを意味する。ゲルの数はプラストマーで直接測定されるか、またはゲルの数は各画分で測定され、各プラストマー重量分率に基づいてまとめられる。

10

【0048】

驚くべきことに、プラストマーは従来高い量のゲルを含むことが分かっている。これは、定義により結晶化度の量が非常に低いプラストマーの性質に矛盾する。これらの基準に基づいてプラストマーを選択することにより、さらに滑らかな半導体層がオプションで押出されうる(optioned extruded)。

【0049】

本発明のもう一つの目的は、カーボンブラックのより良好な分散である。ゲルがないことにより、カーボンブラックのより良好な均一な分散が可能になり、加工性が改良される。

20

【0050】

本発明のより好適な実施形態では、プラストマーのゲルカウントは、方法において定義されるように、600μmを上回るゲルでは500ゲル/kg未満であり、600μmを上回るゲルのゲルカウントは、200ゲル/kg未満であるのが好適である。600μmを上回るという表現は、このサイズを上回るすべてのゲルが合計されることを意味する。

【0051】

より好適な実施形態では、プラストマーのゲルカウントは、方法において定義されるように、300μmを上回るゲルでは2000ゲル/kg未満であり、300μmを上回るゲルのゲルカウントは、1000ゲル/kg未満であるのが好適である。300μmを上回るという表現は、このサイズを上回るすべてのゲルが合計されることを意味する。

30

【0052】

別の実施形態では、プラストマーは、少なくとも一つのシングルサイト触媒を用いて調製される。プラストマーは、二つ以上のシングルサイト触媒を用いて調製されてもよいし、または異なるシングルサイト触媒を用いて調製される複数のプラストマーのブレンドでもよい。いくつかの実施形態では、プラストマーは、実質的に線状のエチレンポリマー(SLEP: substantially linear ethylene polymer)である。SLEPおよび他のメタロセン触媒プラストマーは、例えば米国特許第5,272,236など、当技術分野において公知である。これらの樹脂は、例えばBorealisから入手可能なQueo(商標)プラストマー、Dow Chemical Co.から入手可能なEngageプラストマー樹脂などとして、市販もされている。

40

【0053】

シングルサイト重合触媒の存在下で重合を行うことにより、前記シングルサイトプラストマーが生産される。シングルサイト触媒は、好適にはメタロセン触媒であってもよい。このような触媒は、シクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルリガンドを含む遷移金属化合物を含む。触媒は、例えば、好ましくはシリコンおよび/または炭素原子(単数または複数)を含む基により橋かけされうる二つのシクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルリガンドを含む。さらに、リガンドは、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、シリル基、シロキシ基、アルコキシ基などの置換基を有する。適切なメタロセン化合物は、従来技術において周知であり、とりわ

50

け、国際公開第97/28170A号、国際公開第98/32776A号、国際公開第99/61489A号、国際公開第03/010208A号、国際公開第03/051934A号、国際公開第03/051514A号、国際公開第2004/085499A号、欧州特許出願公開第1752462A号および欧州特許出願公開第1739103A号に開示される。

【0054】

本発明の一実施形態では、いずれかの前述の実施形態による半導電性ポリエチレン組成物は、方法において定義されるように、 1 m^2 当たり5未満のピップが 0.150 mm を上回るのが好適である。

【0055】

これにより、半導電性ポリエチレン組成物がより高い電場に耐えることができる、すなわち高電圧のケーブル構造体に使用されることができる。これにより、半導電性ポリエチレン組成物が高電圧のDCケーブルに使用されることもさらに可能になる。

【0056】

さらに好適な実施形態では、半導電性ポリエチレン組成物は、ラジカル開始架橋反応を介して架橋可能である。半導電性ポリエチレン組成物は、架橋剤、好適には過酸化物を、半導電性ポリエチレン組成物の $0.1 \sim 8\text{ wt}\%$ 、より好適には $0.1 \sim 5\text{ wt}\%$ の量で含む。架橋のための適切な過酸化物は、ジ-tert-アミルペルオキシド、2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチル-3-ヘキシン、2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、tert-ブチルクミルペルオキシド、ジ(tert-ブチル)ペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ(tert-ブチルペルオキシ-イソプロピル)ベンゼン、ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、ジベンゾイルペルオキシドである。

【0057】

前記半導電性ポリエチレン組成物は、さらなる成分、通常は酸化防止剤、架橋ブースタ、スコーチ遅延剤、加工助剤、充填剤、カップリング剤、紫外線吸収剤、安定剤、帯電防止剤、成核剤、スリップ剤、可塑剤、滑剤、粘度調整剤、粘着付与剤、ブロッキング防止剤、界面活性剤、エクステンダー油、酸スカベンジャーおよび/または金属不活性化剤等の添加物を含みうる。前記添加物の含量は、好ましくは半導電性ポリエチレン組成物の総重量に基づいて $0 \sim 8\text{ wt}\%$ に及びうる。

【0058】

このような酸化防止剤の例としては、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)]メタン等のヒンダードフェノール、ビス[(β -(3,5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-メチルカルボキシエチル)]スルフィド、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、およびチオジエチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロキシナメート、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトおよびジ-tert-ブチルフェニル-ホスホナイト等のホスファイトおよびホスホナイト、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネートおよびジステアリルチオジプロピオネート等のチオ化合物、様々なシロキサン；重合2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、 n, n' -ビス(1,4-ジメチルペンチル-p-フェニレンジアミン)、アルキル化ジフェニルアミン、4,4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、ジフェニル-p-フェニレンジアミン、混合ジ-アリール-p-フェニレンジアミン、および他のヒンダードアミン劣化防止剤または安定剤が挙げられるがこれらに限定されない。酸化防止剤は、半導電性ポリエチレン組成物の総重量に基づいて約 $0.1 \sim$ 約 $5\text{ wt}\%$ の量で使用されうる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

添加物としてのさらなる充填剤の例は、粘土、沈降シリカおよびシリケート、ヒュームドシリカ、炭酸カルシウム、粉碎鉱物、およびさらなるカーボンブラックが挙げられる。充填剤は、組成物の重量に基づいて約 0 . 0 1 未満 ~ 約 5 0 w t % 超の範囲の量で使用されうる。

【 0 0 6 0 】

本発明はさらに、任意の前述の実施形態による半導電性ポリエチレン組成物を含む少なくとも一つの半導電層を含むケーブルに関する。ケーブルは、内側半導電性層、絶縁層および外側半導電性層をこの順序で含むのが好適である。ケーブルは、導体上に層を押出することによって適切に製造され、その後少なくとも一つのジャケット層で被覆される。より好適な実施形態では、少なくとも内側半導電層は、半導電性ポリエチレン組成物を含むか、またはさらに好適には内側および外側半導電層の両方が半導電性ポリエチレン組成物を含む。さらに好適な実施形態では、ケーブルは D C ケーブルであり、H V D C ケーブルであるのが好適である。

10

【 0 0 6 1 】

試験方法

メルトフローレート

メルトフローレート (M F R : m e l t f l o w r a t e) は、I S O 1 1 3 3 にしたがって決定され、g / 1 0 分で表される。M F R は、ポリマーの流動性、したがって加工性の指標である。メルトフローレートが高いほど、ポリマーの粘性が低い。別段の定めがない限り、M F R はポリエチレンにつき 1 9 0 で決定される。M F R は、2 . 1 6 k g (M F R ₂) または 2 1 . 6 k g (M F R ₂₁) 等の異なる荷重で決定されうる。

20

【 0 0 6 2 】

密度

ポリマーの密度は、I S O 1 1 8 3 にしたがって測定した。サンプル調製は、I S O 1 8 7 2 - 2 表 3 Q (圧縮成形) にしたがって実行した。

【 0 0 6 3 】

ゲルチェック - 透明テープ中のゲルカウムの測定

ゲルカウムの測定は、測定押出機 D r C o l l i n E 2 5 、 2 5 × 2 5 D (五つの温度コンディショニングゾーンを 1 3 0 / 1 4 0 / 1 6 0 / 1 6 0 / 1 6 0 の温度プロフィールに調節) と、アダプタとスリットダイ (開口部 0 . 3 × 1 0 0 m m) とからなるゲルカウムの測定装置で測定した。これに冷却ロールユニット (直径 2 2 c m 、温度設定 5 0) 、ラインカメラ (グレートン画像の動的デジタル処理のための T D I 2 0 4 8 × 9 6 画素) およびワインディングユニットが取り付けられた。

30

【 0 0 6 4 】

ゲルカウムの含量の測定のために、スクリュ回転数毎分 3 0 ラウンド、延伸速度毎秒 7 0 m m および冷却ロール温度 5 0 で材料を押出して、厚さ 7 0 μ m および幅 6 0 m m の薄いキャストフィルムを作製した。

【 0 0 6 5 】

材料ごとに、0 . 3 k g のフィルム表面上のゲルドットの平均数をラインカメラにより検出した。ラインカメラは、ゲルドットサイズを以下にしたがって区別するように設定した。

40

ゲルサイズ

1 0 0 μ m ~ 3 0 0 μ m

3 0 0 μ m ~ 6 0 0 μ m

6 0 0 μ m ~ 1 0 0 0 μ m

1 0 0 0 μ m 超

【 0 0 6 6 】

表面平滑性分析 (S S A : S u r f a c e s m o o t h n e s s a n a l y s i s) 方法

50

以上および以下の特許請求の範囲ならびに以下の実施例に記載された本発明の半導電性ポリマー組成物の表面平滑性特性の一般的定義は、以下に記載のサンプルおよび決定方法を用いて決定した。

【0067】

説明のため、試験装置の概略図が米国特許第6594015号の図1に提供される。本明細書では、半導電性ポリマー組成物からなるテープ1がロッド2上を所与の速度で通過し、光源4からくる光ビーム3がテープ1上を通過し、この光ビーム3がカメラ5により捉えられる。テープ1の表面から突出する粒子7があるときには、光ビーム3が変更され、この変更がカメラ5により記録される。カメラ5によるこの記録から、テープの表面から突出する粒子の高さおよび幅を計算することが可能である。このようにして、テープに存在する粒子の量、高さおよび幅を測定することができる。

10

【0068】

この方法を用いて、表面平滑性、すなわち表面から外方へ突出してテープ表面の粗さを引き起こしている粒子が決定される。これは、(共)押出により生産されるケーブル上のポリマー層の平滑性を示す。この方法は、突出する粒子の幅を、テープの表面からの前記粒子の突出のハーフハイトで検出および測定する。試験システムは、例えば米国特許第6594015号にさらに一般的に説明されている。

【0069】

(i) テープサンプル調製

半導電性ポリエチレン組成物の約4kgのペレットをとり、Colliner軸20mmおよび25D押出機(供給元Colliner)を用いて、押出機の入口から開始して95/120/120/125の異なるセクションでの温度設定にしたがって125の温度のポリマー溶融物を得、テープサンプルに押出した。当業者に公知のように、ポリマー材料に応じて、押出プレートの前の圧力は通常260バールであり、滞留時間は1~3分の間に保たれ、通常のスクリュ回転数は50rpmである。押出機ダイ開口部:50mm×1mm、テープの厚み:0.5mm+/-10μm、テープの幅:20mm+/-2mm。

20

【0070】

テープを空気で冷却して完全に固化した後、ダイの出口から50cmの距離に位置するSSA機器のカメラスキャン(検出)ゾーンにおく。測定エリア:テープが所与の速度で移動する間にSSA機器のカメラがテープ表面をスキャンする。スキャン幅は、テープの縁エリアを除外するように設定される。スキャンは、1m²の測定エリアに対応するようにテープに沿って行う。さらなる詳細を、以下に記載する。

30

【0071】

(ii) テープサンプルのSSAの決定

試験は、得られた押出テープの光学検査に基づき、押出テープが、大きな表面でも高速で良好な解像度でスキャンできる光スキャナの前を通過させられる。SSA機器は完全にコンピュータ化され、動作中に見つかったピップの位置およびサイズに関する情報を統計評価のために自動的に記憶する。「ピップ」とは、本明細書においては、高さが周囲のバックグラウンド粗さよりも少なくとも1桁高い、小さなコブを意味する。ピップは孤立し、表面積あたりの数が限られる。

40

【0072】

高さは、ベースライン(=テープの表面)とピップの最高点との間の距離である。ハーフハイトは、ベースラインから測定される高さの50%でのピップの幅(W50)として定義される。ハーフハイト測定では、テープサンプルの表面をベースラインとする。ピップは、本明細書の以上および以下において「テープの表面から突出する粒子」と呼称される。したがって、本明細書の説明および特許請求の範囲において用いられるところの「テープサンプルの表面から突出する前記粒子のハーフハイト」は、前記ハーフハイト幅(W50)である。機器は、ドイツのOCS GmbHのSSA分析機器であった。

【0073】

50

ハードウェア：画像プリプロセッサ経由の P C

ソフトウェア：N O P I N I T

カメラタイプ：線周波数 5 0 0 0 のオンラインカメラである D a l s a の 2 0 4 8 画素写真測光カメラ。

光源：調光赤色 L E D、

ピップ（粒子）の幅解像度：1 0 μ m、

ピップ（粒子）の高さ解像度：1 . 5 μ m。

S S A 機器中のテープ速度：5 0 mm / s。回転する金属シャフトでテープ表面の水平線をつくる。光源およびカメラを、水平線上の焦点に対して角度をつけずに直接合わせる。

10

【 0 0 7 4 】

スキャン結果は、テープ 1 m² についてのものであり、

- テープ表面（＝ベースライン）から突出する当該物品のハーフハイトでの幅が 1 5 0 μ m より大きい粒子の 1 m² あたりの数として表す。

【 0 0 7 5 】

所与の値は、決定対象の半導電性組成物で調製および分析した 1 0 個のテープサンプルから得られた平均粒子数を表す。

【 0 0 7 6 】

上述の原理を用いたときには、説明および特許請求の範囲に記載された粒子サイズを検出でき、ハーフ幅の高さが対応する精度で決定されるのであれば別のカメラおよびセットアップシステムを使用して S S A 方法を行うことができ、上に参照した S S A 方法と同じ結果が得られると考えられる。

20

【 0 0 7 7 】

モノマー含量：

ポリマー中に存在する極性モノマーの含量（w t % および m o l %）およびポリマー組成物（好ましくはポリマー）中に存在するシラン基を含む単位（好ましくはモノマー）の含量（w t % および m o l %）：

定量的核磁気共鳴（NMR：n u c l e a r - m a g n e t i c r e s o n a n c e）分光法を用いて、ポリマー組成物中のポリマーのモノマー含量を定量した。

30

【 0 0 7 8 】

定量的 ¹H NMR スペクトルを、4 0 0 . 1 5 M H z で動作する B r u k e r A d v a n c e I I I 4 0 0 NMR 分光計を用い、溶液状態で記録した。すべてのスペクトルを、すべての空気圧に窒素ガスを用いて 1 0 0 で標準広帯域反転 5 mm プローブヘッドを用いて記録した。ジターシャリーブチルヒドロキシトルエン（BHT：b u t y l h y d r o x y t o l u e n）（C A S 1 2 8 - 3 7 - 0）を安定剤として用いて、約 2 0 0 m g の材料を 1 , 2 - テトラクロロエタン - d₂（TCE - d₂：t e t r a c h l o r o e t h a n e）に溶解した。3 0 ° パルス、3 s の遅延時間を利用し、サンプル回転なしで標準シングルパルス励起を用いた。2 つのダミースキャンを用いてスペクトルあたり合計 1 6 のトランジェントを得た。約 2 0 p p m のスペクトル窓に対応するドウェル時間 6 0 μ s で F I D あたり合計 3 2 k のデータポイントを集めた。次いで F I D を 6 4 k のデータポイントにゼロ充填し、0 . 3 H z のラインブロードニングで指数窓関数を適用した。この設定は主に、同じポリマー中に存在するときのメチルアクリレートおよびビニルトリメチルシロキサンの共重合から生じる定量シグナルを分解する能力のために選択した。

40

【 0 0 7 9 】

定量 ¹H NMR スペクトルを、カスタムスペクトル解析自動化プログラムを用いて処理し、積分し、定量的特性を決定した。すべての化学シフトは、5 . 9 5 p p m の残留プロトン化溶媒シグナルを内部標準とした。

【 0 0 8 0 】

50

様々なモノマー配列中にビニルアシレート (VA: vinyl acetate)、メチルアクリレート (MA: methyl acrylate)、ブチルアクリレート (BA: butyl acrylate) およびビニルトリメチルシロキサン (VTMS: vinyl trimethyl siloxane) が存在する場合には、これらの取り込みから生じる特徴的シグナルが観察された (Randell 189)。ポリマー中に存在する他のすべてのモノマーに関してすべてのモノマー含量を計算した。

【0081】

ビニルアシレート (VA) の取り込みは、*VA 部位に割り当てられた 4.84 ppm のシグナルの積分を用い、モノマーあたりの報告する核 (nuc lie) の数を考慮し、BHT が存在する場合の BHT からの OH プロトンの重複を補正して、定量した：

$$VA = (I * VA - (I Ar BHT) / 2) / 1$$

【0082】

メチルアクリレート (MA) の取り込みは、1MA 部位に割り当てられた 3.65 ppm のシグナルの積分を用い、モノマーあたりの報告する核 (nuc lie) の数を考慮して、定量した：

$$MA = I 1 MA / 3$$

【0083】

ブチルアクリレート (BA) の取り込みは、4BA 部位に割り当てられた 4.08 ppm のシグナルの積分を用い、モノマーあたりの報告する核 (nuc lie) の数を考慮して、定量した：

$$BA = I 4 BA / 2$$

【0084】

ビニルトリメチルシロキサンの取り込みは、1VTMS 部位に割り当てられた 3.56 ppm のシグナルの積分を用い、モノマーあたりの報告する核の数を考慮して、定量した：

$$VTMS = I 1 VTMS / 9$$

【0085】

安定剤としての BHT の追加使用により生じる特徴的シグナルが観察された。BHT 含量は、Ar BHT 部位に割り当てられた 6.93 ppm のシグナルの積分を用い、モノマーあたりの報告する核の数を考慮して、定量した：

$$BHT = I Ar BHT / 2$$

【0086】

エチレンモノマー含量は、0.00 ~ 3.00 ppm の間のバルク脂肪族 (バルク) シグナルの積分を用いて定量した。この積分は、単離されたビニルアセテートの取り込みからの 1VA (3) および αVA (2) 部位、単離されたメチルアクリレートの取り込みからの *MA および αMA 部位、単離されたブチルアクリレートの取り込みからの 1BA (3)、2BA (2)、3BA (2)、*BA (1) および αBA (2) 部位、単離されたビニルシランの取り込みからの *VTMS および αVTMS 部位、ならびに BHT からの脂肪族部位に加え、ポリエチレン配列からの部位を含みうる。合計エチレンモノマー含量は、バルク積分に基づき、観察されたモノマー配列および BHT を補償して、計算した：

$$E = (1 / 4) * [I bulk - 5 * VA - 3 * MA - 10 * BA - 3 * VTMS - 1 * BHT]$$

【0087】

バルクシグナルにおける αシグナルの半分はエチレンを表し、モノマーを表さないこと、および結合分枝部位を伴わない二つの飽和鎖末端 (S) を補償できないことにより有意でない誤差が導入されることに留意されたい。

【0088】

ポリマー中の所与のモノマー (M) の合計モル分率を、以下のように計算した：

$$f M = M / (E + VA + MA + BA + VTMS)$$

【0089】

モルパーセントでの所与のモノマー（M）の合計コモノマー取り込みを、モル分率から標準的様式で計算した：

$$M[\text{mol}\%] = 100 * f_M$$

【0090】

重量パーセント（wt%）での所与のモノマー（M）の合計コモノマー取り込みを、モノマーのモル分率および分子量（MW）から標準的様式で計算した：

$$M[\text{wt}\%] = 100 * (f_M * MW) / ((f_{VA} * 86.09) + (f_{MA} * 86.09) + (f_{BA} * 128.17) + (f_{VTMS} * 148.23) + ((1 - f_{VA} - f_{MA} - f_{BA} - f_{VTMS}) * 28.05))$$

randall89

J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.

【0091】

本出願に記載された極性コモノマーの定義の範囲内であればMA、BAおよびVA以外の任意のさらなる極性コモノマー（単数または複数）の含量を定量するために、ならびに本出願に記載されたシラン基を含む単位の定義の範囲内であればVTMS以外の任意のさらなるシラン基を含む単位の含量を定量するために、それぞれの特徴的シグナルの積分を用いることにより、上記の原理を同様に採用できることが当業者には明らかである。

【0092】

材料

Queo0210は、Borealis AGから市販されるシングルサイト触媒溶液で重合されたポリエチレンプラストマーである。QUEO0210は、MFR₂が10g/10分（190 / 2.16kg）、密度が902kg/m³の超低密度ポリエチレン（1 - オクテンをコモノマーとする）である。

【0093】

Queo0230は、Borealis AGから市販されるシングルサイト触媒溶液で重合されたポリエチレンである。QUEO0230は、MFR₂が30g/10分（190 / 2.16kg）、密度が902kg/m³の超低密度ポリエチレン（1 - オクテンをコモノマーとする）である。

【0094】

Queo8230は、Borealis AGから市販されるシングルサイト触媒溶液で重合されたポリエチレンである。QUEO8230は、超低密度ポリエチレン（1 - オクテンをコモノマーとする）であり、MFR₂が30g/10分（190 / 2.16kg）、密度が882kg/m³である。

【0095】

Queo2M137は、Borealis AGから市販されるシングルサイト触媒溶液で重合されたポリエチレンである。QUEO2M137は、超低密度ポリエチレン（1 - オクテンをコモノマーとする）であり、MFR₂が1g/10分（190 / 2.16kg）、密度が870kg/m³である。

【0096】

無極性エチレン - ブテン - コポリマー（Borstar技術）は、欧州特許第1634913号に記載されるようにBorstar技術で生産される。この材料は、デュアル反応器、低圧プロセスで生産されるバイモーダルポリマーである。MFR₂は2.6g/10分であり、密度は912kg/m³である。

【0097】

EBA17wt%は、17wt%のブチルアクリレートのコモノマーを有するエチレンコポリマーであり、高圧ラジカルプロセスで生産される。MFR₂は7g/10分であり、密度は926kg/m³である。

【0098】

EBA 14 wt % は、14 wt % のブチルアクリレートのコモノマーを有するエチレンコポリマーであり、高圧ラジカルプロセスで生産される。MFR₂ は 18 g / 10 分であり、密度は 924 kg / m³ である。

【0099】

デンカブラック（登録商標）は、高純度および非常に良好な導電性の特性を有する Denka から市販されるアセチレン導電性カーボンブラックである。

【0100】

TMQ は、Lanxess から市販される 2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリンのポリマーである。

【実施例】

【0101】

ケーブル押出中の内側半導体の圧力

ケーブルの構造は、50 mm² スtrandアルミニウム導体および厚さ 5.5 mm の絶縁体である。内側および外側半導電性層は、それぞれ厚さ 0.9 および 0.8 mm である。ケーブルラインは 1 + 2 システムであり、したがって一つの押出ヘッドが内側半導体（半導体は、ケーブルの半導電性層の略語として使用する）用であり、もう一つのヘッドが絶縁体 + 外端半導体用である。ケーブルの生産中の押出機内のスクリーンパックの前の熔融半導電性組成物の圧力に注目されたい。45 mm Mai Uefer 押出機で温度プロファイル 75 / 105 / 110 / 120 / 130 / 130 / 130 のプロファイルで 1.6 メートル / 分のライン速度で材料を押出した。

【0102】

【表 1】

	単位	比較実施例 2	本発明の実施例 1
DOW から入手可能な密度が 897 kg / m ³ 、MFR ₂ が 1.6 g / 10 分の非極性エチレン - オクテンコポリマー、Engage 8440	wt%	24.54	
DOW から入手可能な密度が 885 kg / m ³ 、MFR ₂ が 30 g / 10 分の非極性エチレン - オクテンコポリマー、Engage 8401	wt%	36.81	
Queo 0230	wt%		50.7
Queo 2M137	wt%		12.4
EBA 17wt%	wt%		5.25
EBA 14wt%		5	
TMQ	wt%	0.65	0.65
デンカブラック	wt%	33	31
ケーブル押出中の内側半導体の熔融物圧力	バール	165	150

表 1 - 半導電性ポリエチレン組成物の加工性

【0103】

本発明のサンプルは、比較実施例と比較して低い溶融物圧力が見られる。表 1 から思い出すことができるように、比較実施例で使用される基材樹脂は、本発明の実施例の基材樹脂と比較してゲルカウント含量がはるかに高い。ゲル数の増加とともに、より高い割合の比較製剤が押出機のメルトスクリーンと相互作用して、注目される圧力が本発明の実施例と比較して高くなる。

【 0 1 0 4 】

様々な基材樹脂のサンプルを調製し、ゲルカウント含量測定にしたがって測定する。

【 0 1 0 5 】

【表 2】

成分	基材樹脂	ゲルチェック			
		100-300μm	300-600μm	600-1000μm	1000-μm
本発明	Queo 0210	103	50	7	0
	Queo 2M137	1527	305	96	27
	Queo 8201	432	220	89	46
	Queo 0230	440	157	13	0
比較 実施例 3	無極性エチレン - ブ テン - コポリマー (B o r s t a r 技 術)	338454	69110	5893	621

表 2 - 基材樹脂／k g のゲルカウント

【 0 1 0 6 】

表 2 から分かるように、ゲル数に関して異なる材料中のゲル数に大きな変動がある。

【 0 1 0 7 】

半導電性実施例の配合

半導電性ポリエチレン組成物のすべての実施例を、B u s s k n e a d e r M K で配合した。配合を、

○ i) 基材樹脂および T M Q をミキサデバイスに導入し、ポリマー成分および添加物を高温で混合して、ポリマー溶融物を得るステップと、

○ i i) ポリマー溶融物にカーボンブラックを加え、ポリマー溶融物をさらに混合するステップ

にしたがって行った。

【 0 1 0 8 】

【表 3】

参考例 1 本発明 2			
成分	機能		
Engage 8402	プラストマー		
Engage 8100	プラストマー		
Queo 0230	プラストマー		50.7
Queo 2M137	プラストマー		12.4
Queo 0210	プラストマー		
EBA 17wt%	極性エチレンコポリマー	5	5.25
TMO	酸化防止剤	0.65	0.65
デンカブラック	導電性充填剤	31	31
125℃で測定した MFR ₂			3.6
SSA			
SSA > 0.150 mm		1.91	4.3

表 3 - ビット/㎡として報告された半導電性化合物の表面平滑性分析 (SSA)

【 0 1 0 9 】

表 3 で分かるように、MFR が高い、より高い含量の基材樹脂を使用する本発明の実施

例は、滑らかな半導電性材料をもたらす。

【 0 1 1 0 】

本発明の実施例 2 の組成物を、60mmのMaillefer tripple head 押出機でブリードアウトする。80メッシュメルトスクリーンを用いて、溶融物中に最終的に生じる汚染物質を除去した。ブリードアウトとは、導体を使用せず、ポリマー溶融物だけをケーブル押出機から押出することを意味する。

【 0 1 1 1 】

【表 4】

		溶融物温度	溶融物圧力		出力
材料		押出物	p1	p2	
	(Rpm)	(°C)	(バール)	(バール)	(Kg/h)
本発明 2	15	126.4	313	226	16.93
	20	127.8	339	246	22.49
	25	129.1	362	263	28.69
	40	136.7	407	298	48.35

表 4 - 半導電性ポリエチレン組成物の加工性

【 0 1 1 2 】

RPM値は使用する押出機のサイズに関連し、ゲルカウント含量がより低い製剤では溶融物圧力が低下することが分かる。これは、ゲルがメルトスクリーンでフィルタリングされるためである。表 4 の P 1 および P 2 は、ダイの前および後での圧力を意味する。

フロントページの続き

- (72)発明者 スメドベルグ アンニカ
スウェーデン国 4 7 1 6 1 ミグゲナス スルプグラント 5
(72)発明者 トーン ニクラス
スウェーデン国 4 4 4 3 0 ステヌングスンド スルペン 1

審査官 久保 道弘

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 0 5 2 9 8 5 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 7 1 1 9 8 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 7 2 3 4 7 (J P , A)
特開平 0 2 - 2 1 5 0 1 2 (J P , A)
欧州特許出願公開第 0 1 6 3 4 9 1 3 (E P , A 1)
特表 2 0 1 8 - 5 3 6 0 6 2 (J P , A)

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