

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5902093号
(P5902093)

(45) 発行日 平成28年4月13日 (2016. 4. 13)

(24) 登録日 平成28年3月18日 (2016. 3. 18)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 B 3/44 (2006. 01)

H O 1 B 3/44 F

H O 1 B 9/00 (2006. 01)

H O 1 B 9/00 A

C O 8 F 2/44 (2006. 01)

C O 8 F 2/44 B

C 1 O M 101/02 (2006. 01)

C 1 O M 101/02

C O 8 F 10/02 (2006. 01)

C O 8 F 10/02

請求項の数 19 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-538281 (P2012-538281)
 (86) (22) 出願日 平成22年11月3日 (2010. 11. 3)
 (65) 公表番号 特表2013-510914 (P2013-510914A)
 (43) 公表日 平成25年3月28日 (2013. 3. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/066710
 (87) 国際公開番号 W02011/057926
 (87) 国際公開日 平成23年5月19日 (2011. 5. 19)
 審査請求日 平成25年10月31日 (2013. 10. 31)
 (31) 優先権主張番号 09175694.0
 (32) 優先日 平成21年11月11日 (2009. 11. 11)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 511114678
 ボレアリス エーゲー
 オーストリア国、エー 1 2 2 0 ウィー
 ン、ワーグラマー シュトラッセ 1 7 -
 1 9
 (74) 代理人 100085545
 弁理士 松井 光夫
 (74) 代理人 100118599
 弁理士 村上 博司
 (72) 発明者 ニルソン, ウルフ
 スウェーデン国, 4 4 4 4 1 ステメン
 グスンド, ケブラース ガルド 8
 (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 ミゲネス
 , スルップグレンド 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高圧法において製造されたポリオレフィンを含むポリマー組成物、高圧法及び物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 以上の層により取り囲まれた導体を含む電力ケーブルの製造法において、下記工程：
 (i) 不飽和の低密度ポリエチレン (L D P E) ホモポリマー又はエチレンと 1 以上のコ
 モノマーとの不飽和の L D P E コポリマーから選択された不飽和 L D P E であるポリオレ
 フィンを含むポリマー組成物であって、該ポリマー組成物からなるテープサンプルを使用
 する D C 伝導度法に従って測定され、そして式 $\sigma = I / (A \times E)$ (σ は電気伝導度であ
 り、I は定常状態電流であり、A は断面積であり、E は電気応力である) にしたがって決
 定されるとき、 $0.50 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下の電気伝導度を有するポリマー組成物を
 、以下の工程：

(a) 1 以上のモノマーを圧縮器において加圧下で圧縮すること、ここで、圧縮器潤滑剤
 が潤滑のために使用され、上記圧縮器潤滑剤はミネラルオイルを含む、

(b) モノマーを、任意的に 1 以上のモノマーとともに、重合ゾーンで重合すること、

(c) 得られたポリオレフィンを未反応物から分離し、分離されたポリオレフィンを回収
 ゾーンで回収すること、

を含む高圧重合法により製造すること、および

(i i) 導体上に 1 以上の層を施与すること、ここで少なくとも 1 の層は上記ポリマー組
 成物を含む、および任意的に該ケーブルの少なくとも得られた層を架橋すること
 を含む、上記方法。

【請求項 2】

該ポリマー組成物が、 $0.48 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下の電気伝導度を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該ポリマー組成物が、 $0.4 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下の電気伝導度を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

該ポリマー組成物が、 $0.38 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下の電気伝導度を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

該ポリマー組成物のポリオレフィンが、該ポリオレフィンからなるテープサンプルを使用する DC 伝導度法に従って測定され、そして式 $\sigma = I / (A \times E)$ (σ は電気伝導度であり、 I は定常状態電流であり、 A は断面積であり、 E は電気応力である) にしたがって決定されるとき、 $0.50 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下の電気伝導度を有する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 6】

該ポリマー組成物のポリオレフィンが、 $0.48 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下の電気伝導度を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

該ポリマー組成物のポリオレフィンが、 $0.40 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下の電気伝導度を有する、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 8】

該ポリマー組成物のポリオレフィンが、 $0.38 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下の電気伝導度を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

工程 a) において、圧縮器潤滑剤のミネラルオイルがホワイトミネラルオイルである、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

ミネラルオイルが、食品接触において使用されるプラスチックのための 2002 年 8 月 6 日の欧州指令 2002/72/EC、付録 V、におけるホワイトミネラルオイルのために定められた要件を満たすホワイトミネラルオイルである、請求項 9 に記載の方法。

30

【請求項 11】

重合工程 b) が 4000 バールまでの圧力および 400 °C までの温度において行われる、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

電力ケーブルが直流 (DC) 電力ケーブルである、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

電力ケーブルが、少なくとも内側半導電性層、絶縁層および外側半導電性層によりこの順番において取り囲まれた導体を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

40

少なくとも 1 の層により取り囲まれた導体を含む電力ケーブルの少なくとも 1 の層を製造するために、ポリオレフィンを含むポリマー組成物を使用する方法において、該ポリマー組成物が、該ポリマー組成物からなるテープサンプルを使用する DC 伝導度法に従って測定され、そして式 $\sigma = I / (A \times E)$ (σ は電気伝導度であり、 I は定常状態電流であり、 A は断面積であり、 E は電気応力である) にしたがって決定されるとき、 $0.50 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下の電気伝導度を有し、該ポリオレフィンが、不飽和の低密度ポリエチレン (LDPE) ホモポリマー又はエチレンと 1 以上のモノマーとの不飽和の LDPE コポリマーから選択された不飽和 LDPE であり、かつ以下の工程：

(a) 1 以上のモノマーを圧縮器において加圧下で圧縮すること、ここで、圧縮器潤滑剤が潤滑のために使用される、

50

(b) モノマーを、任意的に 1 以上のコモノマーとともに、重合ゾーンで重合すること、
(c) 得られたポリオレフィンに未反応物から分離し、分離されたポリオレフィンを回収ゾーンで回収すること、
を含み、

ここで工程 a) において圧縮器潤滑剤はミネラルオイルを含む、
高圧重合法により製造されたものである、上記方法。

【請求項 15】

該ポリマー組成物が、 $0.48 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下の電気伝導度を有する、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

工程 a) において、圧縮器潤滑剤のミネラルオイルがホワイトミネラルオイルである、請求項 14 または 15 に記載の方法。

【請求項 17】

ミネラルオイルが、食品接触において使用されるプラスチックのための 2002 年 8 月 6 日の欧州指令 2002/72/EC、付録 V、におけるホワイトミネラルオイルのために定められた要件を満たすホワイトミネラルオイルである、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

重合工程 b) が 4000 パールまでの圧力および 400 までの温度において行われる、請求項 14 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

電力ケーブルが直流 (DC) 電力ケーブルである、請求項 14 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオレフィンを含むポリマー組成物、高圧法においてポリオレフィンを製造する方法、及び物品、好ましくは該ポリマー組成物を使用して製造されたワイヤ又はケーブル用途のためのケーブル (W & C) 並びに電力ケーブル層におけるポリオレフィンの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

高圧 (HP) 法で製造されたポリオレフィンは、ポリマーが高い機械的および/または電気的要求を満たさなければならないところの要求の厳しいポリマー用途において広く使用されている。例えば電力ケーブル用途、特に中電圧 (MV) および特に高電圧 (HV) および超高電圧 (EHV) のケーブル用途では、ポリマー組成物の電気特性が特に重要である。さらに、電気特性は、交流 (AC) および直流 (DC) のケーブル用途間の場合のように種々のケーブル用途において異なり得る。

【0003】

典型的な電力ケーブルは、少なくとも内側半導電層、絶縁層および外側半導電層によってこの順に取り囲まれた導体を含む。

【0004】

空間電荷

ケーブルにおける電場分布に関して AC と DC との間に基本的な相違がある。AC ケーブルにおける電場は、それが 1 つの物質特性、すなわち公知の温度依存性を伴う比誘電率 (誘電率)、のみに依存するので、容易に計算される。電場は誘電率に影響を及ぼさないであろう。他方、DC ケーブルにおける電場ははるかに複雑であり、絶縁体内部における電荷、いわゆる空間電荷、の伝導性、トラップ (trapping) および増加 (build-up) に依存する。絶縁体内部における空間電荷は、電場をひずませ、非常に高い電気応力の点、おそらくは電気故障が続くであろう高い点をもたらす得る。

好ましくは、空間電荷が存在すべきでない。なぜならば、それは、絶縁体における電場の

10

20

30

40

50

分布が知られるとき、ケーブルを容易に設計することを可能にするであろうからである。

【 0 0 0 5 】

通常、空間電荷は、電極の近くに位置される。近くの電極と同じ極性の電荷はホモ電荷と呼ばれ、反対の極性の電荷はヘテロ電荷と呼ばれる。ヘテロ電荷は、この電極での電場を増加させ、ホモ電荷は、電場をむしろ低下させるであろう。

【 0 0 0 6 】

電気伝導度

D C 電気伝導度は、例えば H V D C ケーブル用絶縁物質のための、重要な物質特性である。第一に、この特性の強い温度および電場依存性は、上述したように、空間電荷の増加によって電場分布に影響を及ぼすであろう。第二の問題は、内側半導電層と外側半導電層との間を流れる漏えい電流によって絶縁体内に熱が発生することである。この漏えい電流は、絶縁体の電場および電気伝導度に依存する。絶縁物質の高い伝導性は、高い応力 / 高い温度条件下で熱暴走をすら招き得る。従って、上記伝導性は、熱暴走を回避するのに十分低く保持されなければならない。

【 0 0 0 7 】

圧縮器潤滑剤

H P 法は、典型的には 4 0 0 0 バールまでの高圧力で運転される。公知の H P 反応器システムでは、出発モノマーが、実際の高圧重合反応器に導入される前に、圧縮（加圧）される必要がある。出発モノマーの機械的に厳しい圧縮工程を可能にするためのシリンダ潤滑のために、ハイパー圧縮器において圧縮器潤滑剤が慣用的に使用されている。少量の潤滑剤が通常、密閉部を通して反応器中に漏れ、モノマーと混合することが周知である。その結果、反応混合物は、モノマーの実際の重合工程の間、微量（数百 p p m まで）の圧縮器潤滑剤を含む。この微量の圧縮器潤滑剤は、最終ポリマーの電気特性に影響を有し得る。

【 0 0 0 8 】

市販の圧縮器潤滑剤の例として、例えば、ポリアルキレングリコール（P A G）： $R - [C_x R_y H_z - O]_n - H$ （R は H または直鎖のまたは分岐したヒドロカルビルであり得、x、y、z、n は独立して、公知のやり方で変わり得る整数である）、およびミネラルオイル（石油の蒸留における副生物）に基づく潤滑剤が挙げられ得る。食品接触において使用されるプラスチックのための欧州指令 2 0 0 2 / 7 2 / E C、付録 V、におけるホワイトミネラルオイルのために定められた要件を満たすミネラルオイルに基づく圧縮器潤滑剤が、例えば、特に食品および製薬工業のためのポリマーの重合のために使用される。そのようなミネラルオイルに基づく潤滑剤は通常、潤滑性添加剤を含み、また、他の種類の添加剤、例えば酸化防止剤、をも含み得る。

【 0 0 0 9 】

国際公開第 2 0 0 9 / 0 1 2 0 4 1 号パンフレット（ダウ社）は、反応物、すなわち 1 以上のモノマー、を加圧するために圧縮器が使用されるところの高圧重合法において、圧縮器潤滑剤が、重合されたポリマーの特性に影響を及ぼし得ることを開示している。この文献は、特にシラン変性された H P ポリオレフィンの早期架橋を回避するために、圧縮器潤滑剤として 1 のヒドロキシル基を含むまたはヒドロキシル基を含まないポリオールポリエーテルの使用を記載している。国際公開第 2 0 0 9 / 0 1 2 0 9 2 号パンフレット（ダウ社）は、（i）シラン官能基のない H P ポリオレフィンおよび（ii）P A G 型の疎水性ポリエーテルポリオール、ここで、その分子の少なくとも 5 0 % が、1 個より多くのヒドロキシル官能基を含まない、を含む組成物を開示している。成分（ii）は、圧縮器潤滑剤に由来しているように見える。上記組成物は、特に W & C 用途用であり、M V および H V 電力ケーブルにおける電気損失を減少させることが述べられている（第 2 頁 0 0 0 6 段落を参照）。どちらの出願も、圧縮器潤滑剤に存在する親水性基（例えばヒドロキシル基）が、ポリマーによる増加された水吸収をもたらし得、それは、ポリマーがケーブルの層材料として使用されるとき、電気損失を増加させ、あるいは早期スクーチを増加させ得ることを述べている。上記問題は、ヒドロキシル官能基の量が低下された特定の P A G 型の潤滑剤によって解決される。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】国際公開第2009/012041号パンフレット

【特許文献2】国際公開第2009/012092号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

要求の厳しいポリマー用途、例えば高い要求および厳しい規則を有するワイヤおよびケーブル用途に適するポリマーを見出すことの要求がポリマー分野において引き続きある。

10

【0012】

本発明の目的

本発明の目的の一つは、ケーブル層において、好ましくは交流（AC）又は直流（DC）ケーブルの層、より好ましくはDCケーブルの層における使用のための高度に有利な性質を有するポリオレフィンを含む代替のポリマー組成物を提供することである。

【0013】

本発明のさらなる目的は、ポリオレフィンを、ケーブル層、好ましくはAC又はDCケーブルの層、より好ましくはDCケーブルの層における使用のための高度に有利な性質を有するポリオレフィンをもたらす高圧反応器においてポリオレフィンを重合させるための方法を提供することである。

20

【0014】

本発明の別の目的は、少なくとも1の層が、好ましくは高圧法により得られ得かつケーブル層、好ましくはAC又はDCケーブルの層、より好ましくはDCケーブルの層における使用のための高度に有利な性質を有するポリオレフィンを含むポリマー組成物を含む電力ケーブルを提供することである。

【0015】

さらに、本発明は、好ましくは高圧法により得られ得るポリオレフィンを含むポリマー組成物の電氣的性質を改良するための方法を提供する。

【0016】

本発明およびそのさらなる目的は、下記に詳細に記載され、定義される。

30

【発明を実施するための形態】

【0017】

発明の説明

本発明は、1以上の層により取り囲まれた導体を含む電力ケーブルの製造法において、下記工程：

（i）不飽和の低密度ポリエチレン（LDPE）ホモポリマー又はエチレンと1以上のモノマーとの不飽和のLDPEコポリマーから選択された不飽和LDPEであるポリオレフィンを含むポリマー組成物であって、該ポリマー組成物からなるテープサンプルを使用するDC伝導度法に従って測定され、そして式 $\sigma = I / (A \times E)$ （ σ は電気伝導度であり、I は定常状態電流であり、A は断面積であり、E は電気応力である）にしたがって決定されるとき、 $0.50 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下の電気伝導度を有するポリマー組成物を、以下の工程：

40

（a）1以上のモノマーを圧縮器において加圧下で圧縮すること、ここで、圧縮器潤滑剤が潤滑のために使用され、上記圧縮器潤滑剤はミネラルオイルを含む、

（b）モノマーを、任意的に1以上のモノマーとともに、重合ゾーンで重合すること、

（c）得られたポリオレフィンを未反応物から分離し、分離されたポリオレフィンを回収ゾーンで回収すること、

を含む高圧重合法により製造すること、および

（ii）導体上に1以上の層を施与すること、ここで少なくとも1の層は上記ポリマー組成物を含む、および任意的に該ケーブルの少なくとも得られた層を架橋すること

50

を含む、上記方法を提供することである。

【 0 0 1 8 】

本発明の組成物は、本明細書において「ポリマー組成物」ともまた呼ばれる。

【 0 0 1 9 】

本ポリマー組成物の意外に低い電気伝導度は、電力ケーブル用途、非常に好ましくは D C ケーブル用途に非常に有利である。本発明は、D C 電力ケーブルに特に有利である。

【 0 0 2 0 】

本ポリマー組成物のポリオレフィン、好ましくは高圧法により得られ得る。

【 0 0 2 1 】

周知であるように、高圧反応器システムは典型的には、a) ハイパー圧縮器としても知られている 1 以上の圧縮器において 1 以上の出発モノマーを圧縮するための圧縮ゾーン、b) 1 以上の重合反応器においてモノマーを重合するための重合ゾーン、および c) 1 以上の分離器において未反応物を分離し、分離されたポリマーを回収するための回収ゾーンを含む。さらに、H P 反応器システムの回収ゾーンは典型的には、分離器の次に、分離されたポリマーをペレットの形状で回収するための混合・ペレット化セクション、例えばペレット押出機、を含む。上記方法を以下により詳細に記載する。

10

【 0 0 2 2 】

今驚いたことに、出発モノマーを圧縮するための H P 反応器システムでは、ミネラルオイルを含む圧縮器潤滑剤が圧縮器においてシリンダ潤滑のために使用されるとき、得られるポリオレフィンが、非常に有利な電気特性、例えば、低下された、即ち低い電気伝導度、を有することが分かった。該低下された電気伝導度は好ましくは上記又は下記の通りである。これは予期しなかったことである。なぜならば、ミネラルオイルは、W & C 用途のために要求される低下された伝導性ではなく、健康面が関与するところの薬品および食品工業のためのポリマーの製造に慣用的に使用されているからである。

20

【 0 0 2 3 】

圧縮器潤滑剤は、本明細書では、圧縮器、すなわちハイパー圧縮器、においてシリンダ潤滑のために使用される潤滑剤を意味する。

【 0 0 2 4 】

本明細書において交換可能に使用される「低下された」または「低い」電気伝導度は、D C 伝導度法によって得られる値が低い、すなわち低下されている、ことを意味する。

30

【 0 0 2 5 】

従って、本ポリマー組成物のポリオレフィンは、

(a) 1 以上のモノマーを圧縮器中で加圧下に、潤滑のための圧縮器潤滑剤を使用して圧縮すること、

(b) モノマーを、任意的に 1 以上のコモノマーと共に、重合ゾーンで重合すること、

(c) 得られたポリオレフィンを未反応物から分離し、分離されたポリオレフィンを回収ゾーンで回収すること、

を含む高圧法によって好ましくは得られ得る。ここで、工程 (a) において、圧縮器潤滑剤がミネラルオイルを含む。

40

【 0 0 2 6 】

本発明は、ポリオレフィンを含むポリマー樹脂の電気伝導度を下げる、即ち低い電気伝導度を与える方法において、該方法が以下

(a) 1 以上のモノマーを圧縮器中で加圧下に、潤滑のための圧縮器潤滑剤を使用して圧縮すること、

(b) モノマーを、任意的に 1 以上のコモノマーと共に、重合ゾーンで重合すること、

(c) 得られたポリオレフィンを未反応物から分離し、分離されたポリオレフィンを回収ゾーンで回収すること、

を含む高圧法においてポリオレフィンを製造する工程を含む該方法をさらに提供する。ここで、工程 (a) において、圧縮器潤滑剤がミネラルオイルを含む。

50

【 0 0 2 7 】

本発明の好ましい実施態様では、少なくとも絶縁層により、好ましくは少なくとも内側半導電性層、絶縁層及び外側半導電性層により取り囲まれた導体を含むケーブル、好ましくは直流（ＤＣ）電力ケーブルのポリマー組成物の電気伝導度は、少なくとも絶縁層を製造するために本発明のポリマー組成物を使用することにより低下される。

【００２８】

本発明は、上記又は下記の本ポリマー組成物を含む物品をさらに提供する。好ましい物品は電力ケーブル、好ましくは直流（ＤＣ）電力ケーブルである。

【００２９】

即ち、本発明は、１以上の層により取り囲まれた導体を含む電力ケーブル、好ましくは直流（ＤＣ）電力ケーブルにおいて、該層の少なくとも１が、以下の工程

10

（ａ）１以上のモノマーを圧縮器中で加圧下に、潤滑のための圧縮器潤滑剤を使用して圧縮すること、

（ｂ）モノマーを、任意的に１以上のコモノマーと共に、重合ゾーンで重合すること、

（ｃ）得られたポリオレフィン在未反応物から分離し、分離されたポリオレフィンを回収ゾーンで回収すること、

を含み、工程（ａ）において、圧縮器潤滑剤がミネラルオイルを含む高圧重合法により得られ得るポリオレフィンを含むポリマー組成物を含むポリマー組成物を含む電力ケーブルをさらに提供する。

【００３０】

表現「上記方法によって得られ得る」または「上記方法によって製造される」は、本明細書において交換可能に使用され、「プロダクトパイププロセス」のカテゴリー、すなわち生成物が、製造法故の技術的特徴を有すること、を意味する。

20

【００３１】

本発明は、上記の第一のケーブルとは独立して、第二の電力ケーブル、好ましくは、１以上の層により取り囲まれた導体を含む直流（ＤＣ）電力ケーブルであって、該層の１以上が、ポリオレフィンを含むポリマー組成物を含み、該ポリマー組成物は、下記の「測定方法」において記載された、ポリマー組成物からなるテープサンプルを使用するＤＣ伝導度法に従って測定されたとき、 $0.50 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下の電気伝導度を有する、該第二の電力ケーブルをもまた提供する。

【００３２】

30

上で定義された第一の電力ケーブル及び第二の電力ケーブルは各々独立した発明を構成する。第一及び第二の電力ケーブルに共通する統一的な特徴は、両方の手段、即ち電気伝導度法により又は「プロダクトパイププロセス」により表現されることのできる、ポリマー組成物の低下された電気伝導度である。

【００３３】

第一及び第二の電力ケーブルの発明は一般的に本明細書において電力ケーブルと呼ばれる。本発明の以下の好ましい実施態様、サブグループ及び性質は、一般化可能かつ独立しており、即ち任意の組み合わせにおいて組み合わせられることができ、本ポリマー組成物、その成分、ＨＰ法、圧縮器潤滑剤、及び第一及び第二の電力ケーブルの発明即ち電力ケーブルをさらに記載することが明らかである。

40

また、電力ケーブル、好ましくは直流（ＤＣ）電力ケーブルを製造するためのポリマー組成物の使用及び電力ケーブル、好ましくは直流（ＤＣ）電力ケーブルを製造する方法も独立して提供される。

【００３４】

圧縮器潤滑剤

本ポリマー組成物の好ましいポリオレフィンを製造するための重合法において使用される圧縮器潤滑剤は、公知の石油製品であるミネラルオイルを包含する。

ミネラルオイルは、周知の意味を有し、特に、市販の潤滑剤における潤滑のために使用される。「ミネラルオイルを含む圧縮器潤滑剤」および「ミネラルオイルに基づく圧縮器潤滑剤」は、本明細書において、交換可能に使用される。

50

【 0 0 3 5 】

ミネラルオイルは、合成的に製造された合成ミネラルオイル又は原油の精製工程から得られ得るミネラルオイルであることができる。

典型的には、液体石油としても知られるミネラルオイルは、原油からのガソリンおよび他の石油に基づく製品を製造するための石油の蒸留における副生物である。

【 0 0 3 6 】

本発明の圧縮器潤滑剤のミネラルオイル油は好ましくはパラフィンオイルである。そのようなパラフィンオイルは石油に基づく炭化水素フィードストックから誘導される。

【 0 0 3 7 】

ミネラルオイルは好ましくは、圧縮器潤滑剤の基油である。圧縮器潤滑剤は、周知であるように、他の成分、例えば潤滑添加剤、粘度ビルダー、酸化防止剤、他の添加剤、またはそれらの任意の混合物を含み得る。

10

【 0 0 3 8 】

より好ましくは、圧縮器潤滑剤は、食品または薬品工業のためのプラスチック、例えばLDPE、を製造するための圧縮器潤滑剤として慣用的に使用されるミネラルオイルを含むさらに。より好ましくは、圧縮器潤滑剤は、ホワイトオイルであるミネラルオイルを含む。さらにより好ましくは、圧縮器潤滑剤が、ミネラルオイルとしてホワイトオイルを包含し、食品または薬品工業のためのポリマーの製造に適する。ホワイトオイルは周知の意味を有する。さらに、そのようなホワイトオイルに基づく圧縮器潤滑剤は周知であり、市販されている。さらにより好ましくは、ホワイトオイルが、食品または薬品ホワイトオイルのための要件を満たす。

20

【 0 0 3 9 】

知られているように、好ましい圧縮器潤滑剤のミネラルオイル、好ましくはホワイトミネラルオイルが、パラフィン系炭化水素を含む。

【 0 0 4 0 】

さらにより好ましくは、圧縮器潤滑剤のミネラルオイルは、以下の実施態様の1以上を満たす。

- 1の好ましい態様では、圧縮器潤滑剤のミネラルオイル、好ましくはホワイトミネラルオイルが、少なくとも $8.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{秒}$ の粘度 (100) を有する。

- 第2の好ましい態様では、圧縮器潤滑剤のミネラルオイル、好ましくはホワイトミネラルオイルが、5重量%以下の、25未満の炭素原子を有する炭化水素を含有する。

30

- 第3の好ましい態様では、圧縮器潤滑剤のミネラルオイル、好ましくはホワイトミネラルオイルの炭化水素が、480以上の平均分子量 (Mw) を有する。

【 0 0 4 1 】

上記「炭化水素の量」、「粘度」および「Mw」は好ましくは、2002年8月6日の欧州指令2002/72/ECに従う。圧縮器潤滑剤は好ましくは、上記3つの態様1~3の各々に従う。

【 0 0 4 2 】

本発明の最も好ましい圧縮器潤滑剤は、食品接触において使用されるプラスチックのための2002年8月6日の欧州指令2002/72/ECにおけるホワイトミネラルオイルのための要件を満たす。上記指令は、例えば、2002年8月15日の欧共同体のL220/18EN官報に発表されている。従って、ミネラルオイルは、最も好ましくは、上記2002年8月6日の欧州指令2002/72/EC、付録 Vを満たすホワイトミネラルオイルである。さらに、圧縮器潤滑剤が、上記2002年8月6日の欧州指令2002/72/ECに従うことが好ましい。

40

【 0 0 4 3 】

本発明の圧縮器潤滑剤は、市販の圧縮器潤滑剤であり得、または慣用の手段によって製造され得る。好ましくは、薬品または食品用途のためのプラスチックを製造するための高压重合法で使用される市販の潤滑剤である。好ましい市販の圧縮器潤滑剤の網羅的でない例は、例えば、ExxonMobilによって特に供給される、食品接触において使用され

50

るポリエチレンの製造のための E x x c o l u b R シリーズの圧縮器潤滑剤、S h e l l によって供給される、薬品用途のためのポリエチレンを製造するための S h e l l C o r e n a、または S o n n e b o r n によって供給される C L - 1 0 0 0 - S O N O - E U である。

【 0 0 4 4 】

圧縮器潤滑剤は、好ましくは、ポリアルキレングリコールに基づく成分を含有しない。

【 0 0 4 5 】

本発明のポリマー組成物に存在する任意のミネラルオイルが、ポリオレフィンの重合プロセス中の装置において使用される圧縮器潤滑剤に由来するのが好ましい。したがって、本ポリマー組成物に、または重合後のポリオレフィンに、ミネラルオイルが添加されないのが好ましい。

10

【 0 0 4 6 】

圧縮器潤滑剤由来の、そしてもしあるならば、製造された上記ポリオレフィン中に存在する微量のミネラルオイルは、典型的には、最大で、ポリオレフィンの量に基づいて 0 . 4 重量%までの量であろう。上記限界は、失われた圧縮器潤滑剤（平均の漏出量）の全てが最終のポリオレフィンに入るところの最悪のシナリオの計算に基づく絶対的的最大値である。そのような最悪のシナリオは起こりそうになく、通常は、得られるポリオレフィンは、明らかにより低い量のミネラルオイルを含む。

【 0 0 4 7 】

本発明の圧縮工程（ a ）における圧縮器の潤滑のための本発明の圧縮器潤滑剤は、慣用のやり方で使用され、当業者に周知である。

20

【 0 0 4 8 】

ポリオレフィン

本ポリマー組成物のために適するポリオレフィン成分の下記の好ましい態様、特性およびサブグループは、それらが本ポリマー組成物の好ましい態様をさらに定義するために任意の順序または組合せで使用され得るように一般化可能である。

【 0 0 4 9 】

ポリオレフィン組成物のポリオレフィンは、好ましくは高圧法において製造される。用語「ポリオレフィン」は、オレフィンホモポリマーおよびオレフィンと 1 以上のモノマーとのコポリマーの両方を意味する。周知であるように、「モノマー」は、共重合可能なモノマー単位を意味する。

30

【 0 0 5 0 】

より好ましくは、ポリオレフィンは、高圧法で製造されたポリエチレンであり、より好ましくは、L D P E ホモポリマー又はエチレンと 1 以上のモノマーとの L D P E コポリマーから選択された低密度ポリエチレン（L D P E）ポリマーである。L D P E ポリマーの意味は周知であり、文献に記載されている。用語「L D P E」は、低密度ポリエチレンの略号であるが、この用語は、密度範囲を限定するものではなく、低密度、中密度および高密度を有する L D P E 様の H P ポリエチレンをカバーする。用語「L D P E」は、オレフィン重合触媒の存在下で製造された P E と比較して、典型的な特徴、例えば種々の分岐構造、を有する H P ポリエチレンの性質のみを記載し、区別する。

40

【 0 0 5 1 】

ポリオレフィンコポリマー、好ましくはエチレンの L D P E コポリマーの場合、1 以上のモノマーはよく知られているように、非極性のモノマー又は極性のモノマー又はそれらの任意の混合物から選択され得る。

【 0 0 5 2 】

極性モノマーとして、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボニル基、カルボキシ基、エーテル基またはエステル基またはこれらの混合物を有するモノマーが使用され得る。より好ましくは、もし存在するならば、カルボキシ基および/またはエステル基を有するモノマーが、上記極性モノマーとして使用される。さらにより好ましくは、ポリオレフィン、好ましくはエチレンの L D P E コポリマーの極性モノマーが、アクリレート

50

、メタクリレートまたはアセテートまたはそれらの任意の混合物の群から選択される。該ポリオレフィンに、好ましくはエチレンのLDPEコポリマーに存在するならば、極性モノマーは好ましくは、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレートまたはビニルアセテート、またはそれらの混合物の群から選択される。さらに好ましくは、上記極性モノマーが、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアクリレート、 $C_1 \sim C_6$ アルキルメタクリレートまたはビニルアセテートから選択される。さらにより好ましくは、該ポリオレフィン、好ましくはエチレンの極性LDPEコポリマーは、エチレンと $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリレート、例えばメチル、エチル、プロピルまたはブチルアクリレート、またはビニルアセテート、またはそれらの任意の混合物とのコポリマーである。

【0053】

10

本明細書において非極性モノマーは、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボニル基、カルボキシ基、エーテル基またはエステル基を有していないモノマーを意味する。好ましい非極性モノマーは、モノ不飽和（＝1つの二重結合）モノマー、好ましくはオレフィン、好ましくは α -オレフィン、より好ましくは $C_3 \sim C_{10}$ の α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、スチレン、1-オクテン、1-ノネン；ポリ不飽和（＝1より多い二重結合）モノマー；シラン基含有モノマー；またはそれらの任意の混合物を含む、好ましくはそれらから成る群から選択される。上記ポリ不飽和モノマーは、以下において、「方法」の下でさらに記載される。

【0054】

20

LDPEポリマーがコポリマーであるならば、好ましくは、0.001～50重量%、より好ましくは0.05～40重量%、さらにより好ましくは35重量%未満、さらにより好ましくは30重量%未満、より好ましくは25重量%未満の1以上のモノマーを含む。

【0055】

ポリオレフィン、好ましくはLDPEポリマー、は、好ましくは、ビニル基、ビニリデン基及びトランスビニレン基から由来する不飽和を任意的に有し得る。不飽和は、ポリマー鎖に二重結合例えばビニル基を導入する連鎖移動剤（CTA）の存在において、又は上で述べた1以上のポリ不飽和モノマーの存在において、かつ任意的に、ポリマー鎖に例えばビニル基を導入する連鎖移動剤の存在において、モノマー、好ましくはエチレン、を重合させることにより提供されることができ。不飽和ポリオレフィン及び好ましい不飽和LDPEポリマーは周知である。不飽和のレベルは、当該分野において周知である、選択された重合条件例えばピーク温度及び圧力により影響され得る。

30

【0056】

例えばプロピレンがモノマーとしてまたは連鎖移動剤（CTA）としてまたは両方として使用され得ることは周知である。ここで、それは、C-C二重結合の総量に、好ましくはビニル基の総量に寄与し得る。本明細書では、モノマーとしても作用し得る化合物、例えばプロピレン、が二重結合を付与するためのCTAとして使用されるとき、上記共重合可能なモノマーは、モノマー含量の計算に入れない。

【0057】

40

典型的には、好ましくはW&C用途においては、ポリオレフィンとしてのエチレンホモ-又はコポリマー、好ましくはLDPEポリマーの密度は、 0.860 g/cm^3 より高い。好ましくは、エチレンホモ-またはコポリマーの密度は 0.960 g/cm^3 以下である。好ましいポリマーとしてのエチレンホモ-又はコポリマーのMFR₂（2.16 kg、190）は、好ましくは0.01～50 g/10分、より好ましくは0.1～20 g/10分、最も好ましくは0.2～10 g/10分である。

【0058】

本発明の好ましいポリオレフィンの上で定義されたLDPEホモポリマー又はLDPEコポリマーであり、それらは任意的に不飽和であってもよい。もしLDPEホモポリマーが不飽和であるならば、不飽和は連鎖移動剤（CTA）及び/又は重合条件により付与され

50

る。もしＬＤＰＥコポリマーが不飽和であるならば、不飽和は以下の手段の１以上、すなわち連鎖移動剤（ＣＴＡ）により、１以上のポリ不飽和モノマー及び／又は重合条件により付与されることができる。ＬＤＰＥコポリマーの場合、それはエチレンと少なくとも１のポリ不飽和モノマー、好ましくはジエン、任意的に他のモノマー、例えば、アクリレート又はアセートモノマーから選択された極性のモノマーとの不飽和ＬＤＰＥコポリマーであり；より好ましくはエチレンとポリ不飽和モノマー、好ましくはジエン、との不飽和ＬＤＰＥコポリマーである。

【００５９】

方法

高压（ＨＰ）法は、本ポリマー組成物のポリオレフィン、好ましくはＬＤＰＥホモポリマーまたはエチレンと１以上のモノマーとのＬＤＰＥコポリマーから選択される低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）ポリマー、を製造するために好ましい方法である。

【００６０】

本発明はさらに、下記工程：

（ａ）１以上のモノマーを圧縮器において加圧下で圧縮すること、ここで、圧縮器潤滑剤が潤滑のために使用される、

（ｂ）モノマーを、任意的に１以上のモノマーとともに、重合ゾーンで重合すること、

（ｃ）得られたポリオレフィンを未反応物から分離し、分離されたポリオレフィンを回収ゾーンで回収すること、

を含む高压法でポリオレフィンを重合するための方法を提供する。ここで、工程（ａ）において、圧縮器潤滑剤は、その好ましい態様を含むミネラルオイルを含む。

【００６１】

したがって、本発明のポリオレフィンは、好ましくは、遊離ラジカル開始重合によって高压で製造される（高压ラジカル重合と言う）。好ましいポリオレフィンは、上述したように、ＬＤＰＥホモポリマーまたはエチレンと１以上のモノマーとのＬＤＰＥコポリマーである。本発明の方法によって得られ得るＬＤＰＥポリマーは、好ましくは、上記または下記に述べるように、有利な電気特性を与える。高压（ＨＰ）重合および、所望の最終用途に応じてポリオレフィンの他の特性をさらに適応させるためのプロセス条件の調整は周知であり、文献に記載されており、当業者によって容易に使用され得る。

【００６２】

本発明の方法の圧縮工程 a)

１以上の任意的なモノマーと共に、モノマー、好ましくはエチレン、が、圧縮器ゾーンで１以上の圧縮器又は増圧器に供給されて、所望の重合圧力になるまでモノマーを圧縮し、制御された温度での高い量のモノマーの取り扱いを可能にする。上記方法の典型的な圧縮器、すなわちハイパー圧縮器は、ピストン圧縮器またはダイヤフラム圧縮器であり得る。圧縮器ゾーンは、直列でまたは並列で作用し得る複数の圧縮器を通常含む。本発明の圧縮器潤滑剤は、圧縮器ゾーンに存在する少なくとも１の、好ましくは全てのハイパー圧縮器におけるシリンダ潤滑のために使用される。圧縮工程 a) は、通常、２～７の圧縮工程を含み、しばしば中間の冷却ゾーンを有する。温度は典型的には低く、通常、２００ 未満、好ましくは１００ 未満の範囲である。任意の再循環されたモノマー、好ましくはエチレン、および任意的なモノマーが、圧力に応じて適する時点で添加され得る。

【００６３】

本発明の方法の重合工程 b)

好ましい高压重合は、１以上の重合反応器、好ましくは少なくとも１の管状反応器またはオートクレーブ反応器、好ましくは管状反応器、を含む重合ゾーンで行われる。重合反応器、好ましくは管状反応器は、１以上の反応器ゾーンを含み得、ここで、種々の重合条件が生じ得、および／またはＨＰ分野で周知であるように調整され得る。１以上の反応器ゾーンは、モノマー及び任意的なモノマーを供給するための手段および開始剤および／またはさらなる成分、例えばＣＴＡ、を添加するための手段が、公知のやり方で備えられる。さらに、重合ゾーンは、重合反応器に先立つまたはそれと統合された予熱セクションを

含み得る。1の好ましいHP法では、モノマー、好ましくはエチレン、が任意的に1以上のコモノマーとともに、好ましい管状反応器中で、好ましくは連鎖移動剤の存在下で、重合される。

【0064】

管状反応器：

反応混合物は、管状反応器に供給される。管状反応器は、単一供給系（フロントフィードとしても知られる）として運転され得、ここで圧縮器ゾーンからの全モノマー流が反応器の第一反応ゾーンの入口に供給される。あるいは、管状反応器は多供給系であり得、ここで例えば圧縮ゾーンからのモノマー、任意のコモノマーまたはさらなる成分（例えばCTA）が、別々にまたは任意の組合せで、2以上の流れに分割され、分割された供給物が、反応器に沿って種々の反応ゾーンへの管状反応器に導入される。例えば、全モノマー量の10～90%が第一反応ゾーンに供給され、他の90～10%の残りのモノマー量が、任意的にさらに分割され、分割された各々が反応器に沿って種々の位置で注入される。開始剤の供給も2以上の流れに分割され得る。さらに、多供給系では、モノマー（ノコモノマー）およびノまたは任意のさらなる成分、例えばCTA、の分割された流れ、および開始剤の分割された流れがそれぞれ、同じもしくは異なる成分または該成分の濃度、または両方を有し得る。

10

【0065】

本発明のポリオレフィンの製造のための管状反応器では、モノマーおよび任意のコモノマーのための単一供給系が好ましい。

20

【0066】

管状反応器の第一の部分は、モノマー、好ましくはエチレン、および任意のコモノマーの供給の温度を調整することであり、通常温度は200より下、例えば100～200である。次いでラジカル開始剤が添加される。ラジカル開始剤としては、高められた温度でラジカルに分解する任意の化合物またはそれらの混合物が使用され得る。使用できるラジカル開始剤、例えばパーオキシド、は市販されている。重合反応は発熱的である。別個の注入ポンプが通常備えられた反応器に沿って、いくつかのラジカル開始剤注入点、例えば1～5の注入点があり得る。既に述べたようにまた、モノマー、好ましくはエチレン、および任意のコモノマーが、フロントで添加され、任意的にモノマー供給物が、別々の圧縮器を伴ってまたは伴わないで、管状反応器の任意のゾーンでおよび1以上の注入点、例えば1～5の注入点から、本発明方法の任意の時点で、上記モノマーおよびノまたは任意のコモノマーを添加するために分割され得る。

30

【0067】

さらに、ポリオレフィンの重合法において1以上のCTAが好ましくは使用される。好ましいCTAは、1以上の非極性CTAおよび1以上の極性CTA、またはそれらの任意の混合物から選択され得る。

【0068】

非極性CTAは、存在するならば、好ましくは下記から選択される。

i) ニトリル(CN)、スルフィド、ヒドロキシル、アルコキシ、アルデヒド(HC=O)、カルボニル、カルボキシル、エーテルまたはエステル基、またはそれらの混合から選択される極性基を有しない1以上の化合物。非極性CTAは、好ましくは、1以上の非芳香族、直鎖、分岐または環式のヒドロカルビルであって、任意的にヘテロ原子、例えばO、N、S、SiまたはP、を含むものから選択される。より好ましくは、非極性CTAが、1以上の、5～12の炭素原子の環式 - オレフィンまたは1以上の、3～12の炭素原子の直鎖または分岐鎖 - オレフィン、より好ましくは1以上の、3～6の炭素原子の直鎖または分岐鎖 - オレフィン、から選択される。好ましい非極性CTAはプロピレンである。

40

【0069】

極性CTAは、存在するならば、好ましくは下記から選択される。

i) ニトリル(CN)、スルフィド、ヒドロキシル、アルコキシ、アルデヒド(HC=O

50

)、カルボニル、カルボキシル、エーテルまたはエステル基、またはそれらの混合物から選択される1以上の極性基を有する1以上の化合物、

i i) 1以上の芳香族有機化合物、または

i i i) それらの任意の混合物。

【0070】

好ましくは、任意のそのような極性CTAが、12までの炭素原子、例えば10までの炭素原子、好ましくは8までの炭素原子を有する。好ましい選択肢は、12までの炭素原子(例えば8までの炭素原子)を有しかつ少なくとも1のニトリル(CN)、スルフィド、ヒドロキシル、アルコキシ、アルデヒド(HC=O)、カルボニル、カルボキシルまたはエステル基を有する直鎖または分岐鎖のアルカンを含む。

10

【0071】

より好ましくは、極性CTAが、存在するならば、i) 1以上のヒドロキシル、アルコキシ、HC=O、カルボニル、カルボキシルおよびエステル基またはそれらの混合物を有する1以上の化合物から、より好ましくは、1以上のアルコール、アルデヒドおよび/またはケトン化合物から選択される。好ましい極性CTAは、存在するならば、12までの炭素原子、好ましくは8までの炭素原子、特に6までの炭素原子、を有する直鎖または分岐鎖のアルコール、アルデヒドまたはケトンであり、最も好ましくは、イソプロパノール(IPA)、メチルエチルケトン(MEK)および/またはプロピオンアルデヒド(PA)である。

【0072】

20

好ましいCTAの量は限定されず、最終ポリマーの所望の最終特性に応じて本発明の範囲内で当業者によって適応され得る。従って、好ましい連鎖移動剤は、反応器の任意の注入箇所においてポリマー混合物に添加され得る。1以上のCTAの添加は、重合中の任意の時点で1以上の注入箇所から行われ得る。

【0073】

ポリオレフィンの重合が、上述した1以上の極性CTAおよび上述した1以上の非極性CTAを含むCTA混合物の存在下で行われる場合には、極性CTAと非極性CTAとの供給比(重量%)は好ましくは、反応器への極性CTAおよび非極性CTAの供給の一緒にされた量に基づいて、

1~99重量%の極性CTAおよび

30

1~99重量%の非極性CTAである。

【0074】

モノマー、コモノマーおよび任意のCTAの添加は、新鮮なおよび再循環された供給物を含み得、典型的には、それらを含む。

【0075】

反応器は、例えば水または蒸気によって、連続的に冷却される。最も高い温度をピーク温度と言い、反応開始温度を開始温度と言う。

【0076】

適する温度は400 まで、好ましくは80~350 の範囲であり、圧力は700バール以上、好ましくは1000~4000バール、より好ましくは1000~3500バールである。圧力は、少なくとも圧縮段階の後および/または管状反応器の後に測定され得る。温度は、全工程中のいくつかの点で測定され得る。高い温度および高い圧力は一般に、出力を高める。当業者によって選択される種々の温度プロファイルを使用すると、ポリマー鎖の構造の制御、すなわち長鎖分岐および/または短鎖分岐、密度、分岐係数(branching factor)、コモノマーの分布、MFR、粘度、分子量分布などの制御が可能であろう。

40

【0077】

反応器は慣用的に、バルブ、いわゆる製造制御バルブ、で終わる。バルブは、反応器圧を制御し、反応混合物を反応圧から分離圧へ減圧する。

【0078】

50

本発明の方法の回収工程 c)

分離

圧力は、典型的には、約 100 ~ 450 バールに低下され、反応混合物は分離器に送られ、そこで未反応物（しばしば気体状）のほとんどがポリマー流から除去される。未反応物は、例えばモノマーまたは任意のコモノマーを含み、未反応成分のほとんどが回収される。ポリマー流は任意的に、より低圧で、典型的には 1 バール未満で、より多くの未反応物が回収されるところの第二の分離器でさらに分離される。通常、低分子化合物、すなわちワックス、が気体から除去される。気体は通常、再循環の前に冷却され、きれいにされる。

【0079】

10

分離されたポリマーの回収

分離後、得られたポリマーは、典型的には、ポリマー溶融物の形状であり、それは通常、HP 反応器系に連結して配置されたペレット化セクション、例えばペレット押出機において、混合され、ペレット化される。任意的に、添加剤、例えば酸化防止剤、がこのミキサーに公知のやり方で添加されて本ポリマー組成物を与え得る。

【0080】

高圧ラジカル重合によるエチレン（コ）ポリマーの製造の更なる詳細は、特に、the Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6 (1986), pp 383 - 410 および Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure (「ポリエチレン：高圧」) R. Klimesch, D. Littmann and F.-O. Mahling pp. 7181 - 7184 に見られ得る。

20

【0081】

重合されたポリマー、特に LDPE ポリマーの特性、例えば MFR、に関して、上記特性は、重合中に例えば連鎖移動剤を使用することによってまたは反応温度または圧力を調整することによって（これらはまた、ある程度まで、不飽和レベルに影響を及ぼす）調整され得る。

【0082】

30

エチレンの不飽和 LDPE コポリマーが調製されるとき、周知のように、C - C 二重結合量は、不飽和 LDPE コポリマーのために望ましい C - C 二重結合の性質および量に応じて、エチレンを、例えば 1 以上のポリ不飽和コモノマー、連鎖移動剤、プロセス条件、またはそれらの任意の組合せの存在下で、例えばモノマー、好ましくはエチレン、およびポリ不飽和コモノマーおよび / または連鎖移動剤の間の望ましい供給比を使用して、重合することにより調整され得る。特に国際公開第 9308222 号パンフレットは、エチレンコポリマーの不飽和度を高めるための、エチレンとポリ不飽和モノマー、例えば、 α -アルカジエン、との高圧ラジカル重合を記載している。こうして、反応しなかった二重結合は、形成されたポリマー鎖の、ポリ不飽和コモノマーが重合によって組み入れられたところの部位にペンダントのビニル基を付与する。その結果、不飽和は、ランダム共重合法においてポリマー鎖に沿って均一に分布され得る。また、例えば国際公開第 9635732 号パンフレットは、エチレンとある種のポリ不飽和、 α -ジビニルシロキサンとの高圧ラジカル重合を記載している。さらに、公知のように、例えばプロピレンが連鎖移動剤として使用されて上記二重結合を付与し得る。

40

【0083】

ポリマー組成物

本発明のポリマー組成物は、更なる成分、例えばさらなるポリマー成分および / または添加剤、好ましくは、ポリマー分野において公知である、酸化防止剤、遊離基発生剤、例えば架橋剤、例えば有機過氧化物、スコーチ遅延剤（SR）、架橋ブースター、安定化剤、加工助剤、難燃添加剤、水トリ遅延剤、酸スカベンジャー、無機フィラー、及び電圧安

50

定剤を含み得る。

【0084】

本ポリマー組成物は、好ましくは、W & C用途のために慣用的に使用される添加剤、例えば1以上の酸化防止剤および任意的に1以上のスコーチ遅延剤、好ましくは少なくとも1の酸化防止剤、を含む。添加剤の使用量は慣用的であり、例えば上記「発明を実施するための態様」において既に記載されているように、当業者に周知である。

【0085】

本発明のポリマー組成物は、本ポリマー組成物に存在するポリマー成分の総重量に基づいて、典型的には、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも60重量%、より好ましくは少なくとも70重量%、より好ましくは少なくとも75重量%、より好ましくは80 ~ 100重量%、より好ましくは85 ~ 100重量%のポリオレフィンを含む。好ましい本ポリマー組成物は、唯一のポリマー成分としてのポリオレフィンから成る。上記記載は、本ポリマー組成物が、さらなるポリマー成分を含まず、唯一のポリマー成分としてポリオレフィンを含むことを意味する。しかし、本明細書では、本ポリマー組成物が、ポリマー成分以外の更なる成分、例えば担体ポリマーとの混合物、すなわちいわゆるマスターバッチ、中に任意的に添加され得る添加剤、をさらに含み得ることが理解されるべきである。

【0086】

本ポリマー組成物は、下記の「測定法」において記載された、ポリマー組成物からなるテープサンプルを使用するDC伝導度法に従って測定されたとき、 $0.50 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、好ましくは $0.48 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、 $0.40 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、好ましくは $0.38 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下の電気伝導度を有する。より好ましくは、例えばある要求の厳しい実施態様では、本ポリマー組成物の電気伝導度は下記の「測定法」において記載された、ポリマー組成物からなるテープサンプルを使用するDC伝導度法に従って測定されたとき、最終用途に依存して、より好ましくは $0.35 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、好ましくは $0.30 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、さらに好ましくは $0.25 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下でさえある。

【0087】

本ポリマー組成物は、唯一のポリマー成分として、好ましくはポリオレフィン、好ましくはポリエチレン、より好ましくは、任意的に不飽和であってもよい、LDPEホモ又はコポリマーからなる。

【0088】

好ましくは、ポリオレフィンは本ポリマー組成物に本発明の有利な特許を請求された電気的性質を付与する。従って、本ポリマー組成物のポリオレフィン、好ましくはポリエチレン、より好ましくは任意的に不飽和であってもよいLDPEホモ又はコポリマーは、下記の「測定法」において記載された、ポリオレフィンポリマーからなるテープサンプルを使用するDC伝導度法に従って測定されたとき、 $0.50 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、好ましくは $0.48 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、 $0.40 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、好ましくは $0.38 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下の電気伝導度を有する。より好ましくは、例えば要求の厳しい実施態様においては、ポリオレフィン、好ましくはポリエチレン、より好ましくは任意的に不飽和であってもよい、LDPEホモ又はコポリマーの電気伝導度は、下記の「測定法」において記載された、ポリオレフィンポリマーからなるテープサンプルを使用するDC伝導度法に従って測定されたとき、最終用途に依存して、より好ましくは $0.35 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、好ましくは $0.30 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、又は $0.25 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下でさえある。

【0089】

本ポリマー組成物、好ましくはポリオレフィンの電気伝導度の下限は、制限されないが、DC伝導度法に従ってテープサンプルから測定されたとき、例えば $0.0001 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以上、例えば $0.001 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ である。

【0090】

さらに、有利な電気的性質を有する本ポリマー組成物は、架橋されることができる。従っ

10

20

30

40

50

て、一つの好ましい本発明のポリマー組成物は、架橋可能である。それは、次に架橋される架橋可能な用途のために使用されることが好ましい。架橋は、照射又は架橋剤ともまた呼ばれる遊離基発生剤（両方の用語は、交換可能に本明細書において使用される）を使用するラジカル反応により実行されることができる。そのような遊離基発生剤の例は、過酸化化物、例えば無機及び有機の過酸化化物である。さらなる周知の架橋方法は官能基による架橋、例えば（共重合又はグラフト化のいずれかにより）ポリマーに結合されている加水分解可能なシラン基を加水分解し、次に、生成されたシラノール基をシラノール縮合触媒を使用して縮合させることによる架橋である。

【0091】

架橋は、少なくとも1の-O-O-結合又は少なくとも1の-N=N-結合を有する遊離基発生剤により好ましくは実行される。より好ましくは、遊離基発生剤は過酸化化物であり、そうであることにより、架橋は好ましくは、遊離基架橋に基づき、当該分野において周知である周知な過酸化化物架橋テクノロジーを使用して好ましくは実行される。過酸化化物は、任意の適切な過酸化化物、例えば慣用的に当該分野において使用されるものであることができる。

【0092】

本発明の最終使用および最終用途

本発明の新規なポリマー組成物は、ポリマーの広い範囲の最終用途において非常に有用である。本ポリマー組成物の好ましい使用は、W & C用途、より好ましくは電力ケーブルの1以上の層にある。

【0093】

電力ケーブルは、任意の電圧、典型的には1 kVより高い電圧で作動する、エネルギーを運ぶケーブルであると定義される。電力ケーブルに適用される電圧は、交流（AC）、直流（DC）または過渡（インパルス）電圧であり得る。本発明のポリマー組成物は、電力ケーブル、特に6 kV超～36 kVの電圧で作動する電力ケーブル（中電圧（MV）ケーブル）、および36 kV超の電圧で作動する電力ケーブル（高電圧（HV）ケーブルおよび超高電圧（EHV）ケーブルとして知られ、EHVケーブルは、周知のように、非常に高い電圧で作動する）のために非常に適する。これらの用語は、周知の意味を有し、そのようなケーブルの作動レベルを示す。HVおよびEHV DC電力ケーブルに関して、作動電圧は、本明細書では、接地と高電圧ケーブルの導体との間の電圧として定義される。HV DC電力ケーブルおよびEHV DC電力ケーブルは、例えば40 kV以上の電圧で、さらには50 kV以上の電圧ですら、作動し得る。EHV DC電力ケーブルは、非常に高い電圧範囲、例えば800 kVまでの高い電圧で作動するが、それに限定されない。

【0094】

即ち、有利なDC伝導性を有する本ポリマー組成物は、上で定義された、任意の電圧、好ましくは36 kVより高い電圧で作動する直流（DC）電力ケーブル、例えばHVまたはEHV DC電力ケーブルのために非常に適する。

【0095】

低下された電気伝導性に加えて、本ポリマー組成物はまた、好ましくは、電力ケーブル、特にDC電力ケーブルのために有利である非常に良好な空間電荷特性を有する。

【0096】

本発明はさらに、電力ケーブル、好ましくはDC電力ケーブルの絶縁層を製造するための、本発明の高圧（HP）法によって得られ得る本発明のポリオレフィンの使用を提供する。また、DC電力ケーブルの少なくとも1の層、好ましくは少なくとも1の絶縁層における本発明のHP法により得られ得るポリオレフィンの使用が提供される。当然、該ポリオレフィンが、本発明のポリマー組成物において使用される。

【0097】

第一の独立した電力ケーブル、好ましくは直流（DC）電力ケーブル、は1以上の層により取り囲まれた導体を備え、ここで、該層の少なくとも1は、以下の工程

(a) 1以上のモノマーを圧縮器において加圧下で圧縮すること、ここで、圧縮器潤滑剤が潤滑のために使用される、

(b) モノマーを、任意的に1以上のコモノマーとともに、重合ゾーンで重合すること、

(c) 得られたポリオレフィン在未反応物から分離し、分離されたポリオレフィンを回収ゾーンで回収すること、ここで、工程(a)において、圧縮器潤滑剤は、上で定義されたミネラルオイルを含む、を含む高圧重合法により得られ得る上で定義されたポリオレフィンを含むポリマー組成物を含む。

【0098】

第二の独立した電力ケーブル、好ましくは直流(DC)電力ケーブル、は1以上の層により取り巻かれている導体を含む。ここで該層の少なくとも1は、上で定義されたポリオレフィンを含むポリマー組成物を含み、ここで該ポリマー組成物、好ましくは該ポリオレフィンは、下記の「測定法」において記載された、ポリマー組成物又はポリオレフィンからなるテープサンプルを使用するDC伝導度法に従って測定されたとき、 $0.50 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、好ましくは $0.48 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、好ましくは $0.40 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、より好ましくは $0.38 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ の電気伝導度を有する。より好ましくは、該電力ケーブルの該ポリマー組成物は、下記の「測定法」において記載された、ポリマー組成物からなるテープサンプルを使用するDC伝導度法に従って測定されたとき、 $0.35 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、好ましくは $0.30 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、又は $0.25 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下さえの電気伝導度を有する。

【0099】

好ましい電力ケーブル、好ましくは直流(DC)電力ケーブルは、1以上の層により取り巻かれている導体を含み、ここで、該層の少なくとも1はポリオレフィンを含むポリマー組成物を含み、ここで

i) 下記の「測定法」において記載された、ポリマー組成物又はポリオレフィンからなるテープサンプルを使用するDC伝導度法に従って測定されたとき、該ポリマー組成物、好ましくは該ポリオレフィンは、 $0.50 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、好ましくは $0.48 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、 $0.40 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、又は好ましくは $0.38 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下の電気伝導度を有し、より好ましくは、下記の「測定法」において記載された、ポリマー組成物又はポリオレフィンからなるテープサンプルを使用するDC伝導度法に従って測定されたとき、該電力ケーブルの該ポリマー組成物、好ましくは該ポリオレフィン、は、 $0.35 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、好ましくは $0.30 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下、又は $0.25 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 以下さえの電気伝導度を有し、

該ポリオレフィンは、下記工程：

(a) 1以上のモノマーを圧縮器において加圧下で圧縮すること、ここで、圧縮器潤滑剤が潤滑のために使用される、

(b) モノマーを、任意的に1以上のコモノマーとともに、重合ゾーンで重合すること、

(c) 得られたポリオレフィンを未反応物から分離し、分離されたポリオレフィンを回収ゾーンで回収すること、

を含む高圧重合法により得られ得、

ここで、工程(a)において、圧縮器潤滑剤は、上で定義されたミネラルオイルを含む。圧縮器の潤滑剤の好ましい性質及び実施態様、HP法、及び電力ケーブルの本ポリマー組成物の成分は上、下又は特許請求の範囲において定義された通りである。

【0100】

用語「導体」は本明細書では上記および下記において、導体が1以上のワイヤを含むことを意味する。さらに、ケーブルは、1以上のそのような導体を含み得る。好ましくは、導体は電気導体であり、1以上の金属ワイヤを含む。

【0101】

本発明の電力ケーブルの一つの好ましい実施態様において、少なくとも1の層は本発明の該ポリマー組成物を含む絶縁層である。該絶縁層が電氣的性質のために高い要求を有することは一般的に知られている。

【 0 1 0 2 】

好ましい実施態様において、電力ケーブルはDCケーブルであり、それは少なくとも1の内側半導電性層、絶縁層、及び外側半導電性層をその順番で含み、ここで、該層の少なくとも1、好ましくは少なくとも絶縁層、は、上で又は特許請求の範囲において定義された該ポリマー組成物を含む。

【 0 1 0 3 】

周知であるように、ケーブルは任意的に更なる層、例えば絶縁層を取り巻く層又はもし存在すれば外側半導電性層、例えばスクリーン、ジャケット層、他の保護層又はそれらの任意の組み合わせを含むことができる。

【 0 1 0 4 】

より好ましくは、電力ケーブルは、架橋可能であり、最終使用用途の前に架橋される。

【 0 1 0 5 】

本発明は、電力ケーブル、好ましくは架橋可能な電力ケーブル、より好ましくは架橋可能なDC電力ケーブルを製造する方法において、導体に1以上の層を好ましくは(共)押出により施与する工程を含む該方法をもまた提供する。該導体において、少なくとも1の層は、第一のケーブルの発明に従うプロダクトバイプロセスの観点で、又は第二のケーブルの発明に従う電気伝導度の観点で、好ましくはプロダクトバイプロセス及び電気伝導度の観点で定義された本発明のポリマー組成物を含む。

【 0 1 0 6 】

本発明の電力ケーブル製造法は、好ましくは

- 上又は下の特許請求の範囲において定義された本発明のポリマー組成物を用意すること、
- 本ポリマー組成物を、任意的にさらなる成分、例えばさらなるポリマー成分及び/又は添加剤、と混合すること、好ましくは押出機で熔融混合すること、
- 前の工程から得られたポリマー組成物の熔融混合物を、好ましくは(共)押出により導体の上に施与して、1以上の層を形成すること、ここで少なくとも1の層は、本発明のポリマー組成物を含む、及び
- 任意的に、少なくとも、本発明のポリマー組成物を含む層を架橋することにより実行される。

【 0 1 0 7 】

熔融混合は、得られた混合物の少なくとも主要なポリマー成分の融点より上で混合することを意味し、典型的には、ポリマー成分の融点または軟化点より少なくとも10～15上の温度で行われる。

【 0 1 0 8 】

好ましくは、本ポリマー組成物は、ケーブル製造法に共されるとき、粉末、顆粒又はペレットの形で使用される。ペレットは、任意の大きさおよび形状であり得、任意の慣用のペレット製造デバイス、例えばペレット押出機を使用して任意の慣用のペレット化方法により製造され得る。

【 0 1 0 9 】

即ち、ポリマー組成物は、添加剤、例えばW & C ポリマー用途において慣用的に使用されている添加剤、を含んでいてもよい。任意的な添加剤の一部又は全部が、例えば、上の好ましいペレット形成の前にポリオレフィンに添加されて、本ポリマー組成物を得ることができる。代替として、該任意的な添加剤の一部又は全部は好ましいペレット化工程の後に本ポリマー組成物に添加されることができ、次に、任意的に本ポリマー組成物は、さらにケーブル製造プロセスにおける使用の前にさらにペレット化されることができる。または、任意的な添加物の一部又は全部は、本ポリマー組成物のケーブルの製造プロセスに関連するポリマー組成物に添加されることができる。添加剤は、慣用の量で使用され得る。好ましい実施態様においては、本発明のポリマー組成物は、予め製造されたペレットの形でケーブル製造プロセスに提供される。

【 0 1 1 0 】

加工温度及びデバイスは当該技術において周知であり、例えば慣用のミキサー及び押出機、例えば単軸又は双軸押出機が本発明のプロセスに適切である。

【0111】

(溶融)混合工程から得られた本ポリマー組成物の(溶融)混合物は、唯一のポリマー成分としての本発明のポリオレフィンから成ることが好ましい。任意的かつ好ましい添加剤は、本ポリマー組成物に、そのまままたは担体ポリマーとの混合物として、すなわちいわゆるマスターバッチの形、添加され得る。

【0112】

用語「(共)押出」は、本明細書では、当該技術において周知のように、2以上の層の場合には、上記層が別々の工程で押し出され得、または上記層の少なくとも2または全部が同じ押出工程で共押出され得ることを意味する。用語「(共)押出」はまた、本明細書では、層の全てまたは一部が、1以上の押出ヘッドを使用して同時に形成されることを意味する。例えば、3つのケーブル層を形成するために、三重押出が使用され得る。

【0113】

より好ましくは、得られた本電力ケーブルの本ポリマー組成物を含む少なくとも1の層は、架橋可能であり、遊離基発生剤により架橋される。「架橋可能」は、ケーブルの層が、ケーブルの最終用途における使用の前に架橋されることを意味する。ポリマーの架橋反応においては、特にポリマー間の架橋(橋かけ)が主に形成される。

【0114】

遊離基発生剤、好ましくは過酸化物、は、それがケーブル製造プロセスに提供される前又は遊離基発生剤が、ケーブル製造ラインに関連してポリマー組成物に添加されることができ、前に、ポリマー組成物中に、例えばペレット中に、存在することができる。架橋は、当該技術において公知であるやり方で、高められた温度において実行されることができる。

【0115】

架橋工程は電力ケーブルの製造ラインとの関連において次の工程として、任意的にはケーブル形成装置に続く別の装置において、実行され得、その後、架橋された物品が回収される。

【0116】

測定法

説明および実験部分において特に断らない限り、下記方法が特性の測定のために使用された。

【0117】

w t %は重量%である。

【0118】

メルトフローレート

メルトフローレート(MFR)は、ISO 1133に従って測定され、g/10分で示される。MFR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、ポリマーの粘度が低い。MFRはポリエチレンの場合には190で測定され、種々の荷重、例えば2.16 kg(MFR₂)または21.6 kg(MFR₂₁)、で測定され得る。

【0119】

密度

密度は、ISO 1183-2に従って測定された。サンプルの作製は、ISO 1872-2表3Q(圧縮成形)に従って行われた。

【0120】

分子量

M_z、M_w、M_nおよびMWDが、当該分野において公知のように、低分子量ポリマーのためのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定される。

【0121】

コモノマー含量

a) NMR分光法による、線状低密度ポリエチレンおよび低密度ポリエチレンにおける
- オレフィンの定量

コモノマー含量は、基本的帰属の後、定量的 ^{13}C 核磁気共鳴(NMR)分光法によって決定された(J. Randall JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), 201-317(1989))。実験パラメータは、この特定の仕事のための定量的スペクトルの測定を確実にするために調整された。

【0122】

特に溶液状態のNMR分光法が、Bruker Avance III 400分光計を使用して用いられた。ヒートブロックおよび回転管オープンを使用して140℃で10mmサンプル管において0.200gのポリマーを2.5mlの重水素化テトラクロロエテンに溶解することにより均一なサンプルを調製した。NOE(出力制御されている)を伴うプロトンデカップリングされた ^{13}C 単パルスNMRスペクトルが下記の取得パラメータを使用して記録された: 90°のフリップ角、4個のダミースキャン、4096の遷移(transients)1.6秒のアクイジションタイム、20kHzのスペクトル幅、125℃の温度、2元準位(bilevel)WALTZプロトンデカップリングスキームおよび3.0秒の緩和遅延。得られたFIDは、下記のプロセッシングパラメータを使用して処理された: 32kデータポイントへのゼロ充填(zero-filling)および、ガウス窓関数を使用するアポダイゼーション; 自動ゼロ次および一次位相補正および、関係領域に限定された5次多項式を使用する自動基線補正。

【0123】

従来周知の方法に基づいて代表的位置のシグナルの積分の簡単な較正された比を使用して量が計算された。

【0124】

b) 低密度ポリエチレンの極性コモノマーのコモノマー含量
(1) > 6重量%の極性コモノマー単位を含有するポリマー

【0125】

コモノマー含量(重量%)が、定量的核磁気共鳴(NMR)分光法によって較正されるフーリエ変換赤外分光法(FTIR)に基づいて公知のやり方で決定された。下記に、エチレンエチルアクリレート、エチレンブチルアクリレートおよびエチレンメチルアクリレートの極性コモノマー含量の決定を例示する。ポリマーのフィルムサンプルが、FTIR測定のために作製された。0.5~0.7mm厚さがエチレンブチルアクリレートおよびエチレンエチルアクリレートのために使用され、0.10mmフィルム厚さが> 6重量%の量のエチレンメチルアクリレートのために使用された。フィルムが、Specacフィルムプレスを使用して、150℃で約5トンで1~2分間プレスされ、次いで制御されないやり方で冷水を用いて冷却された。得られたフィルムサンプルの正確な厚さが測定された。

【0126】

FTIRによる分析の後、吸収モードにおける基線が、分析されるべきピークのために引かれた。コモノマーのための吸収ピークが、ポリエチレンの吸収ピークによって正規化された(例えば、 3450 cm^{-1} でのブチルアクリレートまたはエチルアクリレートのためのピーク高さを、 2020 cm^{-1} でのポリエチレンのピーク高さで割った)。NMR分光法の較正手法が、文献に十分記載され、下記で説明される慣用のやり方で行われた。

【0127】

メチルアクリレートの含量の決定のために、0.10mm厚さのフィルムサンプルが作製された。分析後、 3455 cm^{-1} でのメチルアクリレートのためのピークの最大吸光度から 2475 cm^{-1} での基線の吸光度が差し引かれた($A_{\text{メチルアクリレート}} - A_{2475}$)。次いで、 2660 cm^{-1} でのポリエチレンのピークのための最大吸光度から、 2475 cm^{-1} での基線の吸光度が差し引かれた($A_{2660} - A_{2475}$)。次いで、文献に十分記載されている慣用のやり方で、($A_{\text{メチルアクリレート}} - A_{2475}$)と

($A_{2660} - A_{2475}$) との比が計算された。

【0128】

重量%は、計算によってモル%に変換され得る。それは、文献に十分記載されている。

【0129】

NMR分光法によるポリマー中のコポリマー含量の定量

コモノマー含量が、基本的割り当ての後、定量的核磁気共鳴(NMR)分光法によって決定された(例えば、"NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives (ポリマーおよびポリマー添加剤のNMRスペクトル)", A. J. Brandolini and D. D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. New York)。実験パラメータは、この特定の仕事のための定量的スペクトルの測定を確実にするために調整された(例えば、"200 and More NMR Experiments: A Practical Course (200以上のNMR実験: 実際のコース)", S. Berger and S. Braun, 2004, Wiley-VCH, Weinheim)。従来公知のやり方で代表的位置のシグナルの積分の簡単な補正された比を使用して量が計算された。

【0130】

(2) 6重量%以下の極性コモノマー単位を含有するポリマー

コモノマー含量(重量%)が、定量的核磁気共鳴(NMR)分光法によって較正されるフーリエ変換赤外分光法(FTIR)に基づいて公知のやり方で決定された。下記に、エチレンエチレンブチルアクリレートおよびエチレンメチルアクリレートの極性コモノマー含量の決定を例示する。FTIR測定のために、0.05~0.12mm厚さのフィルムサンプルが、上記方法1に記載されたように作製された。得られたフィルムサンプルの正確な厚さが測定された。

【0131】

FTIRによる分析の後、吸収モードにおける基線が、分析されるべきピークのために引かれた。コモノマーのためのピーク(例えば、 1164 cm^{-1} でのメチルアクリレートおよび 1165 cm^{-1} でのブチルアクリレート)の最大吸光度から、 1850 cm^{-1} での基線の吸光度が差し引かれた($A_{\text{極性コモノマー}} - A_{1850}$)。次いで、 2660 cm^{-1} でのポリエチレンのピークのための最大吸光度から、 1850 cm^{-1} での基線の吸光度が差し引かれた($A_{2660} - A_{1850}$)。次いで、($A_{\text{極性コモノマー}} - A_{1850}$)と($A_{2660} - A_{1850}$)との比が計算された。NMR分光法の較正手法が、文献に十分記載された慣用のやり方で、上記方法1に記載されたように行われた。

【0132】

重量%は、計算によってモル%に変換され得る。それは、文献に十分記載されている。

【0133】

テープサンプルにおける電気伝導度測定方法

テープサンプル:

コリンティーチ-ラインE20T押出機が使用されて、厚さ0.15mmのテープを製造する。テープ押出のために特に設計されたダイが使用される: 開口部は幅が100mmであり、高さが0.35mmである。

設定温度:

ゾーン1: 60

ゾーン2: 115

ゾーン3: 120

ゾーン4: 125

ゾーン5: 125 (ダイ)

スクリー速度: 30rpm

ライン速度: 1m/分

【0134】

テープサンプルは試験ポリマー組成物からなるか又はポリオレフィンの好ましい実施態様

である。以下の実施例において、ポリオレフィンのベース樹脂は、添加剤なしで使用された。

【0135】

測定の前に、テープは50のオープン中で1気圧において120時間、調整された。伝導電流の測定は窒素中、3バールの圧力、20の温度において3端子セルにより行われる。試料は、金のスパッタリングにより得られた金で被覆された電極で試験される。低電圧電極は、25mmの直径を有する（即ち、測定面積は490mm²である）。保護電極が周囲に配置されるが、該低電圧電極から隔てられる。該高電圧電極は、50mmの直径、保護電極の外側の直径の同じ寸法、を有する。

【0136】

目標の電気応力（E）に等しいDC電圧（U）×測定されたテープの厚さ（d）が、高電圧電極に印加される。高電圧及び低電圧電極の間のテープを通る電流が電位計で測定される。測定は、電流が定常状態のレベルに到達したとき、通常は24～48時間後に停止される。報告された伝導度（S/m）は式

$$= I / (A \times E)$$

により定常状態電流（I）から計算される。ここでAは断面積、この場合490mm²、であり、Eは電気応力、この場合40kV/mmである。

【実施例】

【0137】

本発明の実施例及び比較例のポリマーの製造

全てのポリマーは、高圧反応器で製造された低密度ポリエチレンであった。本発明のポリマーおよび比較のポリマーの製造を下記に記載する：

以下の測定、本発明及び比較例の例えば密度、MFR及び電氣的性質の測定において、添加剤なしのポリオレフィンベースの樹脂からなるポリマー組成物が使用された。

CTA供給に関して、例えばPA含量は、リットル/時またはkg/時として示され得、換算のために0.807kg/リットルのPAの密度を使用していずれかの単位に変換され得る。

【0138】

本発明の組成物1

再循環されたCTAを有するエチレンが90バールの圧力および-30の温度への圧縮および冷却によって液化され、各々約15～16トン/時の2つの等しい流れに分割された。CTA（メチルエチルケトン、MEK）、空気、および溶媒に溶解された市販のパラオキシドラジカル開始剤が、上記2つの液体エチレン流に個々の量で添加された。2つの混合物が別々に、4つの増圧器の配列を通してポンプ送りされて2200～2300バールの圧力および約40の出口温度に達した。これら2つの流れがそれぞれ、スプリット供給2ゾーン管状反応器のフロント（ゾーン1）（50%）およびサイド（ゾーン2）（50%）に供給された。上記2つの反応器ゾーンの内径および長さはゾーン1が32mmおよび215mであり、ゾーン2が38mmおよび480mであった。MEKが113kg/時の量でフロント流に添加されて約1.8g/10分のMFR₂を維持した。フロント供給流が加熱セクションを通して、発熱重合反応が開始するのに十分な温度に達した。反応は第1ゾーンおよび第2ゾーンにおいてそれぞれ250および321のピーク温度に達した。サイド供給流が、上記反応を、167の第2ゾーンの開始温度に冷却した。空気及びパラオキシド溶液が、目標のピーク温度に達するのに十分な量で上記2つの流れに添加された。反応混合物は、生成物バルブ（product valve）によって減圧され、冷却され、ポリマーが未反応ガスから分離された。

【0139】

本発明の組成物2

精製されたエチレンが90バールの圧力および-30の温度への圧縮および冷却によって液化され、各々約14トン/時の2つの等しい流れに分割された。CTA（メチルエチルケトン（MEK））、空気、および溶媒に溶解された市販のパラオキシドラジカル開始

10

20

30

40

50

剤が、上記 2 つの液体エチレン流に個々の量で添加された。2 つの混合物が別々に、4 つの増圧器の配列を通してポンプ送りされて 2 3 0 0 パールの圧力および約 4 0 の出口温度に達した。これら 2 つの流れがそれぞれ、スプリット供給 2 ゾーン管状反応器のフロント (ゾーン 1) (5 0 %) およびサイド (ゾーン 2) (5 0 %) に供給された。上記 2 つの反応器ゾーンの径および長さはゾーン 1 が 3 2 mm および 2 0 0 m であり、ゾーン 2 が 3 8 mm および 4 0 0 m であった。MEK が 1 8 9 k g / 時の量でフロント流に添加されて 0 . 7 4 g / 1 0 分の M F R₂ を維持した。フロント供給流が加熱セクションを通して、発熱重合反応が開始するのに十分な温度に達した。反応は、第 1 ゾーンおよび第 2 ゾーンにおいてそれぞれ約 2 4 5 および 3 2 4 のピーク温度に達成した。サイド供給流が、上記反応を、1 6 5 の第 2 ゾーンの開始温度に冷却した。空気及びパーオキシド溶液が、目標のピーク温度に達するのに十分な量で上記 2 つの流れに添加された。反応混合物は、生成物バルブによって減圧され、冷却され、ポリマーが未反応ガスから分離された。

10

【 0 1 4 0 】

本発明の組成物 3

再循環された C T A を有するエチレンが、中間の冷却を伴って 5 段階プレ圧縮器および 2 段階ハイパー圧縮器において圧縮されて約 2 6 0 0 パールの初期反応圧力に達した。合計の圧縮器処理量は約 3 0 トン / 時であった。圧縮器領域では、約 4 . 2 リットル / 時のプロピオンアルデヒド (P A , C A S 番号 : 1 2 3 - 3 8 - 6) が約 9 8 k g のプロピレン / 時とともに連鎖移動剤として添加されて 2 . 1 g / 1 0 分の M F R を維持した。ここでまた、1 , 7 - オクタジエンが 2 5 k g / 時の量で反応器に添加された。圧縮された混合物が、約 4 0 mm の径および 1 2 0 0 m の全長を有するフロント供給 2 ゾーン管状反応器の予熱セクションで 1 6 5 に加熱された。イソドデカンに溶解された市販のパーオキシドラジカル開始剤の混合物が、プレヒーターのすぐ後で、発熱重合反応が約 2 8 1 のピーク温度に達するのに十分な量で注入され、その後、約 2 0 3 に冷却された。続く第二のピーク反応温度は 2 7 4 であった。反応混合物は、キックバルブ (k i c k v a l v e) によって減圧され、冷却され、ポリマーが未反応ガスから分離された。

20

【 0 1 4 1 】

本発明の組成物 4

再循環された C T A を有するエチレンが、中間の冷却を伴って 5 段階プレ圧縮器および 2 段階ハイパー圧縮器において圧縮されて約 2 6 0 0 パールの初期反応圧力に達した。合計の圧縮器処理量は約 3 0 トン / 時であった。圧縮器領域では、約 1 5 0 k g のプロピレン / 時が連鎖移動剤として添加されて 2 . 3 g / 1 0 分の M F R を維持した。圧縮された混合物が、約 4 0 mm の径および 1 2 0 0 m の全長を有するフロント供給 3 ゾーン管状反応器の予熱セクションで 1 6 5 に加熱された。イソドデカンに溶解された市販のパーオキシドラジカル開始剤の混合物が、プレヒーターのすぐ後で、発熱重合反応が約 2 8 4 のピーク温度に達するのに十分な量で注入され、その後、約 2 0 8 に冷却された。続く第二及び第三のピーク反応温度はそれぞれ 2 7 4 及び 2 6 8 であり、それらの間での 2 1 5 への冷却を伴った。反応混合物は、キックバルブ (k i c k v a l v e) によって減圧され、冷却され、ポリマーが未反応ガスから分離された。

30

40

【 0 1 4 2 】

本発明の組成物 5

再循環された C T A を有するエチレンが、中間の冷却を伴って 5 段階プレ圧縮器および 2 段階ハイパー圧縮器において圧縮されて約 2 6 0 0 パールの初期反応圧力に達した。合計の圧縮器処理量は約 3 0 トン / 時であった。圧縮器領域では、約 1 4 . 3 リットル / 時のプロピオンアルデヒドが連鎖移動剤として添加されて 2 . 0 5 g / 1 0 分の M F R を維持した。圧縮された混合物が、約 4 0 mm の径および 1 2 0 0 m の全長を有するフロント供給 3 ゾーン管状反応器の予熱セクションで 1 6 5 に加熱された。イソドデカンに溶解された市販のパーオキシドラジカル開始剤の混合物が、プレヒーターのすぐ後で、発熱重合反応が約 3 0 5 のピーク温度に達するのに十分な量で注入され、その後、約 2 0 8

50

に冷却された。続く第二および第三のピーク反応温度はそれぞれ286 および278 であり、それらの間での237 への冷却を伴った。反応混合物は、キックバルブによって減圧され、冷却され、ポリマーが未反応ガスから分離された。

【0143】

本発明の組成物6

再循環されたCTAを有するエチレンが、中間の冷却を伴って5段階プレ圧縮器および2段階ハイパー圧縮器において圧縮されて約2600バールの初期反応圧力に達した。合計の圧縮器処理量は約30トン/時であった。圧縮器領域では、約2.8kg/時のプロピオンアルデヒド(PA)が約93kgのプロピレン/時とともに連鎖移動剤として添加されて1.9g/10分のMFRを維持した。圧縮された混合物が、約40mmの内径および1200mの全長を有するフロント供給3ゾーン管状反応器の予熱セクションで165

に加熱された。イソドデカンに溶解された市販のパラオキシドラジカル開始剤の混合物が、プレヒーターのすぐ後で、発熱重合反応が約280 のピーク温度に達するのに十分な量で注入され、その後、約211 に冷却された。続く第二および第三のピーク反応温度はそれぞれ282 および260 であり、それらの間での215 への冷却を伴った。反応混合物は、キックバルブによって減圧され、冷却され、ポリマーが未反応ガスから分離された。

【0144】

本発明の組成物7

【0145】

再循環されたCTAを有するエチレンが、中間の冷却を伴って5段階プレ圧縮器および2段階ハイパー圧縮器において圧縮されて約2700バールの初期反応圧力に達した。合計の圧縮器処理量は約30トン/時であった。圧縮器領域では、約3.6kg/時のプロピオンアルデヒド(PA)が連鎖移動剤として約78kgのプロピレン/時とともに添加されて1.9g/10分のMFRを維持した。ここでまた、1,7-オクタジエンが30kg/時の量で反応器に添加された。圧縮された混合物が、約40mmの内径および1200mの全長を有するフロント供給3ゾーン管状反応器の予熱セクションで159 に加熱された。イソドデカンに溶解された市販のパラオキシドラジカル開始剤の混合物が、プレヒーターのすぐ後で、発熱重合反応が約285 のピーク温度に達するのに十分な量で注入され、その後、約220 に冷却された。続く第二および第三のピーク反応温度はそれぞれ275 および267 であり、それらの間での240 への冷却を伴った。反応混合物は、キックバルブによって減圧され、冷却され、ポリマーが未反応ガスから分離された。

【0146】

参照組成物1

純粋なエチレンが90バールの圧力および-30 の温度への圧縮および冷却によって液化され、各々約14トン/時の2つの等しい流れに分けられた。CTA(ノネン)、空気、および溶媒に溶解された市販のパラオキシドラジカル開始剤が、上記2つの液体エチレン流に個々の量で添加された。2つの混合物が別々に、4つの増圧器の配列を通してポンプ送りされて2000~2200バールの圧力および約40 の出口温度に達した。これら2つの流れがそれぞれ、スプリット供給2ゾーン管状反応器のフロント(ゾーン1)(50%)およびサイド(ゾーン2)(50%)に供給された。上記2つの反応器ゾーンの内径および長さはゾーン1が32mmおよび200mであり、ゾーン2が38mmおよび400mであった。ノネンが約146kg/時の量でフロント流に添加されて約0.26g/10分のMFR₂を維持した。フロント供給流が加熱セクションを通過して、発熱重合反応を開始するのに十分な温度に達した。反応が達したピーク温度は第1ゾーンおよび第2ゾーンにおいてそれぞれ約271 および304 であった。サイド供給流が、上記反応を、162 の第2ゾーンの開始温度に冷却した。空気及びパラオキシド溶液が、目標のピーク温度に達するのに十分な量で上記2つの流れに添加された。反応混合物は、生成物バルブによって減圧され、冷却され、ポリマーが未反応ガスから分離された。

【 0 1 4 7 】

参照組成物 2

純粋なエチレンが 90 バールの圧力および - 30 の温度への圧縮および冷却によって液化され、各々約 14 トン/時の 2 つの等しい流れに分けられた。CTA (メチルエチルケトン (MEK))、空気、および溶媒に溶解された市販のパーオキシドラジカル開始剤が、上記 2 つの液体エチレン流に個々の量で添加された。2 つの混合物が別々に、4 つの増圧器の配列を通してポンプ送りされて 2100 ~ 2200 バールの圧力および約 40 の出口温度に達した。これら 2 つの流れがそれぞれ、スプリット供給 2 ゾーン管状反応器のフロント (ゾーン 1) (50%) およびサイド (ゾーン 2) (50%) に供給された。上記 2 つの反応器ゾーンの内径および長さはゾーン 1 が 32 mm および 200 m であり、ゾーン 2 が 38 mm および 400 m であった。MEK が約 180 kg/時の量でフロント流に添加されて約 0.71 g/10 分の MFR₂ を維持した。フロント供給流が加熱セクションを通して、発熱重合反応が開始するのに十分な温度に達した。反応が達したピーク温度は第 1 ゾーンおよび第 2 ゾーンにおいてそれぞれ約 256 および 305 であった。サイド供給流が、上記反応を、168 の第 2 ゾーンの開始温度に冷却した。空気及びパーオキシド溶液が、目標のピーク温度に達するのに十分な量で上記 2 つの流れに添加された。反応混合物は、生成物バルブによって減圧され、冷却され、ポリマーが未反応ガスから分離された。

【 0 1 4 8 】

密度

実施例	密度 (kg/m ³)
本組成物 1	922
本組成物 2	922
本組成物 3	923
本組成物 4	920
本組成物 5	923
本組成物 6	922
本組成物 7	922
参照組成物 1	920
参照組成物 2	923

【 0 1 4 9 】

電気試験のデータ及び結果：

DC 伝導度試験

同じ調製及び測定法が「テープサンプルにおける電気伝導度測定方法」において記載された通りに行われる。

また、本発明及び比較の LDPE を製造するために使用される圧縮潤滑剤 (市販入手可能な製品) 及び連鎖移動剤 (CTA) は、表 1 において確認される。本発明のポリマー組成物 (本組成物) 及び参照ポリマー組成物 (参照組成物) は上の実施例において製造された対応する LDPE からなっていた。添加剤は添加されなかった。

【 0 1 5 0 】

表 1 : 電気伝導度の結果

組成物 実施例番号	圧縮器潤滑剤	電気伝導度 (10^{-15} S/m) – ポリオレフィンベース 樹脂からなるテープ
参照組成物 1	Klueber Syntheso D 201N, Klueber により供給される PAG に基づく潤滑剤	1.12
本組成物 1	MO 200, Hansen & Rosenthal により供給されるミネラルオイルに基づく潤滑剤	0.20
参照組成物 2	Klueber Syntheso D 201N, Klueber により供給される PAG に基づく潤滑剤	2.05
本組成物 2	MO 200, Hansen & Rosenthal により供給されるミネラルオイルに基づく潤滑剤	0.30
本組成物 3	Shell Corena E 150, Shell により供給されるミネラルオイルに基づく潤滑剤	0.15
本組成物 4	Shell Corena E150, Shell により供給されるミネラルオイル に基づく潤滑剤	0.35
本組成物 5	Shell Corena E150, Shell により供給されるミネラルオイル に基づく潤滑剤	0.30
本組成物 6	Shell Corena E150, Shell により供給されるミネラルオイル に基づく潤滑剤	0.23
本組成物 7	M-RARUS PE KPL 201, ExxonMobil により供給されるミネラルオイル	0.092

SE0915

【 0 1 5 1 】

「ミネラルオイルに基づく」は、製品の供給者により特定されない添加剤をもまた含むことを意味する。

【 0 1 5 2 】

表 2 のデータは、ポリオレフィンテープサンプルの DC 電気伝導度における圧縮器潤滑剤のタイプの重要性を示す。非常に低い DC 伝導度の値は改良された性能を与える。PAG 潤滑剤と比較して、ミネラルオイルに基づく圧縮器潤滑剤を高圧法において使用することにより、優れた低い値が達成される。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 0 N 40/30 (2006.01) C 1 0 N 40:30

(72)発明者 カンプス, アルフレッド
スイス国, 1 2 6 2 エザン, シュマン デ グリフス (番地なし)

(72)発明者 ブロク, アシム
スウェーデン国, 4 7 2 3 1 スヴァネスンド, ゴメベルグスフェーゲン 1 9

(72)発明者 ボイクト, ビョーホルン
スウェーデン国, 4 2 2 4 3 ヒシングス バッカ, オクソゲダル 3 9

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開平 0 6 - 2 5 1 6 2 4 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 5 1 6 2 5 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 0 1 6 6 0 (J P , A)
特表 2 0 1 0 - 5 3 3 7 3 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

H 0 1 B 3 / 0 0 - 3 / 5 5
C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 / 6 0
C 0 8 F 1 0 / 0 0 - 1 0 / 1 4
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
H 0 1 B 9 / 0 0 - 9 / 0 6
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)