(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6100166号
(P6100166)

(45)発行日　平成29年3月22日(2017.3.22)　(24)登録日　平成29年3月3日(2017.3.3)

(51)Int.Cl.		F I		
H01B 9/00	(2006.01)	H01B	9/00	A
C08F 2/01	(2006.01)	C08F	2/01	
C08K 3/04	(2006.01)	C08K	3/04	
C08K 5/14	(2006.01)	C08K	5/14	
C08L 23/00	(2006.01)	C08L	23/00	

請求項の数 13　(全 32 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2013-537116(P2013-537116)
(86)(22)出願日　平成23年11月1日(2011.11.1)
(65)公表番号　特表2014-502005(P2014-502005A)
(43)公表日　平成26年1月23日(2014.1.23)
(86)国際出願番号　PCT/EP2011/069182
(87)国際公開番号　WO2012/059483
(87)国際公開日　平成24年5月10日(2012.5.10)
審査請求日　平成26年6月23日(2014.6.23)
審判番号　不服2016-9016(P2016-9016/J1)
審判請求日　平成28年6月16日(2016.6.16)
(31)優先権主張番号　10189853.4
(32)優先日　平成22年11月3日(2010.11.3)
(33)優先権主張国　欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　511114678
ボレアリス　エージー
オーストリア国、エー－１２２０　ウィーン、ワーグラマー　シュトラッセ　１７－１９
(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，４４４４１，ステヌングスンド，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，４７１　６１　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】ポリマー組成物およびそれを含む電力ケーブル

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも、第一半導電性組成物を含む内側半導電層、ポリマー組成物を含む絶縁層、第二半導電性組成物を含む外側半導電層および、任意的に、ジャケット組成物を含むジャケット層、によってこの順に囲まれた導体を含む、交流（ＡＣ）電力ケーブルにおいて、
上記絶縁層のポリマー組成物が、エチレンと少なくとも１の多不飽和コモノマーおよび任意的に１以上の他のコモノマーとの架橋された不飽和ＬＤＰＥコポリマー、および架橋剤を含み、かつ
上記絶縁層のポリマー組成物が、本明細書の「測定法」に記載された「１０ｋＶケーブルについてのｔａｎδ測定のための試験」に従って２５ｋＶ／ｍｍおよび１３０℃で測定されるとき、１２．０×１０$^{-4}$以下のｔａｎδ（５０Ｈｚ）として表わされる誘電損失を有する
ところの前記ケーブル。
【請求項２】
絶縁層のポリマー組成物が、本明細書の「測定法」に記載された「１０ｋＶケーブルについてのｔａｎδ測定のための試験」に従って２５ｋＶ／ｍｍおよび１３０℃で測定されるとき、１１．０×１０$^{-4}$以下のｔａｎδ（５０Ｈｚ）として表わされる誘電損失を有する、請求項１記載のケーブル。
【請求項３】
絶縁層のポリマー組成物が、本明細書の「測定法」に記載された「１０ｋＶケーブルにつ

いてのｔａｎδ測定のための試験」に従って２５ｋＶ／ｍｍおよび１３０℃で測定されるとき、０．０１～１０．０×１０$^{-4}$のｔａｎδ（５０Ｈｚ）として表わされる誘電損失を有する、請求項１記載のケーブル。

【請求項４】

上記架橋剤がパーオキシドである、請求項１～３のいずれか１項記載のケーブル。

【請求項５】

内側半導電性組成物および外側半導電性組成物の各々が、独立して、導電性フィラーを含む、請求項１～４のいずれか１項記載のケーブル。

【請求項６】

ケーブルが、ジャケット組成物を含むジャケット層を含む、請求項１～５のいずれか１項記載のケーブル。

【請求項７】

少なくとも、内側半導電層の第一半導電性組成物および絶縁層のポリマー組成物が架橋されている、請求項１～６のいずれか１項記載のケーブル。

【請求項８】

ＭＶ、ＨＶまたはＥＨＶのＡＣ電力ケーブルである、請求項１～７のいずれか１項記載のケーブル。

【請求項９】

請求項１～８のいずれか１項記載の交流（ＡＣ）電力ケーブルの製造法において、下記工程：

（ａ）１以上のエチレンモノマーを、潤滑のための、鉱油を含む圧縮器潤滑剤を使用する圧縮器中で加圧下に圧縮すること、

（ｂ）上記エチレンモノマーを、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、および

（ｃ）得られたＬＤＰＥを未反応物から分離し、分離されたＬＤＰＥを回収ゾーンで回収すること、

を含む高圧法によってＬＤＰＥを得ること、ならびに下記工程：

（ｄ）上記ＬＤＰＥおよび架橋剤を含むポリマー組成物を得ること、

（ｅ）上記内側半導電層、上記絶縁層、上記外側半導電層、および任意的に上記ジャケット層を導体上に施与すること、および

（ｆ）少なくとも、上記絶縁層のポリマー組成物の上記ＬＤＰＥを架橋すること

を含むところの前記方法。

【請求項１０】

上記圧縮器潤滑剤が、鉱油としてホワイトオイルを含み、かつ食品または医薬工業のためのポリマーの製造に適するものである、請求項９記載の方法。

【請求項１１】

上記鉱油が、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与え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又は１０記載の方法。

【請求項１２】

上記内側半導電層の第一半導電性組成物、上記外側半導電層の第二半導電性組成物、および任意的に、上記任意的なジャケット層のジャケット組成物を、架橋剤の存在下で架橋することをさらに含む、請求項９～１１のいずれか１項記載の方法。

【請求項１３】

ポリオレフィンおよび架橋剤を含むポリマー組成物を、少なくとも、第一半導電性組成物を含む内側半導電層、ポリマー組成物を含む絶縁層、第二半導電性組成物を含む外側半導電層および、任意的に、ジャケット組成物を含むジャケット層、によってこの順に囲まれた導体を含む、ＭＶ、ＨＶまたはＥＨＶのＡＣ電力ケーブルの絶縁層を製造するために使用する方法において、

上記ポリマー組成物が、エチレンと少なくとも１の多不飽和コモノマーおよび任意的に

１以上の他のコモノマーとの架橋された不飽和ＬＤＰＥコポリマー、および架橋剤を含み、かつ

上記絶縁層の上記ポリマー組成物が、本明細書の「測定法」に記載された「１０ｋＶケーブルについてのｔａｎδ測定のための試験」に従って２５ｋＶ／ｍｍおよび１３０℃で測定されるとき、１２．０×１０$^{-4}$以下のｔａｎδ（５０Ｈｚ）として表わされる誘電損失を有する

ところの前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、電力ケーブルの層のために適するポリマー組成物、電力ケーブルの層における上記ポリマー組成物の使用、上記ポリマー組成物を含む電力ケーブルおよび上記ケーブルを製造する方法に関する。

【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、電気特性のため要件は、交流（ＡＣ）ケーブル用途と直流（ＤＣ）ケーブル用途の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、おそらくは絶縁破損が起こるであろう高い点をもたらし得る。

【０００５】

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。

【０００６】

ｔａｎδ（誘電損失）

ｔａｎδおよびしたがって誘電損失（ｔａｎδに直線的に比例する）は、技術的および経済的理由のためにできるだけ低くすべきである。

低い損失は、通された電気エネルギーの低い量がケーブル絶縁体内で熱エネルギーとして失われることを意味する。この損失は、電力線オペレーターにとって経済的損失を意味するであろう。

低い損失は、熱暴走、すなわち絶縁体の温度がｔａｎδ故に上昇するところの不安定な状態、の危険を低下させるであろう。温度が上昇すると、通常ｔａｎδも増加するであろう。これは、誘電損失およびしたがって温度をさらに高めるであろう。その結果、ケーブルの絶縁破壊を生じ、ケーブルを取り替える必要が生じるであろう。

【０００７】

圧縮器潤滑剤

ＨＰ法は、典型的には４０００バールまでの高圧力で運転される。公知のＨＰ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、密閉部を通って反応器中に漏れ、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ｐｐｍ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。

【０００８】

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（ＰＡＧ）：Ｒ－「$C_xR_yH_z$－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、ｘ、ｎは独立して、公知のやり方で変わり得る整数である）、および鉱油（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鉱油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。そのような鉱油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。

【０００９】

国際公開第２００９／０１２０４１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ＨＰ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２００９／０１２０９２号パンフレット（ダウ社）は、（ｉ）シラン官能基のないＨＰポリオレフィンおよび（ｉｉ）ＰＡＧ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５０％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、ＭＶおよびＨＶ電力ケーブルにおける誘電損失を減少させることが述べられている（第２頁０００６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、誘電損失を増加させ、あるいは早期スコ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ＰＡＧ型の潤滑剤によって解決される。

【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。

【００１２】

本発明の目的の一つは、改善された特性を有する交流（ＡＣ）電力ケーブルの絶縁層において使用するためのポリマー組成物を提供すること、および改善された特性を有する交流（ＡＣ）電力ケーブルを提供することである。

【００１３】

本発明およびその更なる目的は、下記に詳細に記載され、定義される。

【課題を解決するための手段】
【００１４】
本発明は、ポリオレフィンおよび架橋剤を含むポリマー組成物を、第一半導電性組成物を含む内側半導電層、ポリマー組成物を含む絶縁層、第二半導電性組成物を含む外側半導電層、および任意的に、ジャケット組成物を含むジャケット層をその順で含む、ＭＶ、ＨＶまたはＥＨＶのＡＣ電力ケーブル、好ましくはＨＶまたはＥＨＶのＡＣ電力ケーブルの絶縁層を製造するために使用する方法に向けられる。ここで、上記ポリマー組成物は、エチレンと少なくとも１の多不飽和コモノマーおよび任意的に１以上の他のコモノマーとの架橋された不飽和ＬＤＰＥコポリマー、および架橋剤を含み、かつ上記絶縁層のポリマー組成物が、本明細書の「測定法」に記載された「１０ｋＶケーブルについてのｔａｎδ測定のための試験」に従って２５ｋＶ／ｍｍおよび１３０℃で測定されるとき、１２．０×１０$^{-4}$以下のｔａｎδ（５０Ｈｚ）として表わされる誘電損失を有する。
【００１５】
さらに、本発明は、少なくとも、第一半導電性組成物を含む内側半導電層、ポリマー組成物を含む絶縁層、第二半導電性組成物を含む外側半導電層および、任意的に、ジャケット組成物を含むジャケット層、によってこの順に囲まれた導体を含む、交流（ＡＣ）電力ケーブルに向けられる。ここで、絶縁層のポリマー組成物は、エチレンと少なくとも１の多不飽和コモノマーおよび任意的に１以上の他のコモノマーとの架橋された不飽和ＬＤＰＥコポリマー、および架橋剤を含み、かつ本明細書の「測定法」に記載された「１０ｋＶケーブルについてのｔａｎδ測定のための試験」に従って２５ｋＶ／ｍｍおよび１３０℃で測定されるとき、１２．０×１０$^{-4}$以下のｔａｎδ（５０Ｈｚ）として表わされる誘電損失を有する。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
本発明のケーブルはまた、本明細書において短く「ケーブル」として示される。ケーブルの絶縁層のポリマー組成物はまた、本明細書において短く「ポリマー組成物」として示される。本明細書において使用される「ｔａｎδ」または「ｔａｎデルタ」は、誘電損失の周知の尺度であるタンジェントデルタを意味する。言及しているように、ｔａｎデルタを測定する方法は、下記の「測定法」に記載されている。
【００１７】
用語「導体」は、本明細書の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、導体は電導体であり、１以上の金属ワイヤを含む。
【００１８】
絶縁層のポリマー組成物は、高い温度および高い応力で、ｔａｎデルタとして表わされる驚くほど低下された誘電損失を有する。誘電損失は、双極分子（カルボニルなど）の振動および自由電荷担体（電子、イオン）の伝導の両方による。これらのメカニズムの相対的重要性は、測定中の温度、電場および周波数（frequency）などのパラメータに依存する。室温および５０Ｈｚで主に寄与するのは明らかに双極分子である。しかし、融点より上の温度では、高い電場では特に、自由電荷担体からの寄与が有意に増加している。
【００１９】
高い応力および高い温度で予期せぬほどに低い誘電損失を有するポリマー組成物は、したがって、有利に低い導電性を有し、電力ケーブルの、好ましくは交流（ＡＣ）電力ケーブルの絶縁層において非常に適する層物質である。さらに、上記予期せぬほどに低い誘電損失は、ポリマー組成物が半導電層によって囲まれているときですら維持される。
【００２０】
ケーブルは好ましくは、ジャケット層を含む。半導電層および絶縁層が、好ましくはジャケット層と組み合わされるとき、中電圧（ＭＶ）、高電圧（ＨＶ）または超高電圧（ＥＨＶ）のＡＣ電力ケーブルとしての、好ましくは任意の電圧、好ましくは３６ｋＶより高い電圧で作動するＡＣ電力ケーブルとしての、最も好ましくはＨＶまたはＥＨＶのＡＣ電力

ケーブルとしての使用に特に適する優れたＡＣ電力ケーブルが得られる。

【００２１】

ポリマー組成物のポリオレフィンは好ましくは、高圧（ＨＰ）法において製造される。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、ＨＰ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。

【００２２】

驚いたことに、出発モノマーを圧縮するためのＨＰ反応器システムにおいて、鉱油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、上記および下記で述べるケーブルの絶縁層におけるポリマー組成物の優れた電気特性に寄与するところの、高い応力および高い温度での驚くほど低い誘電損失を有する。

【００２３】

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。

【００２４】

より好ましくは、絶縁層のポリマー組成物は、ポリオレフィンおよび架橋剤を含み、上記ポリオレフィンは、下記：

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

（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得られ得る。ここで、工程（ａ）において、圧縮器潤滑剤が鉱油を含む。

【００２５】

得られるポリマー組成物は、高い温度および高い応力で、上述した有利な低下された誘電損失を有する。

【００２６】

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、「プロダクトバイプロセス」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。

【００２７】

従って、より好ましくは、ケーブルの絶縁層が、下記の「測定法」に記載された「１０ｋＶケーブルについてのｔａｎδ測定のための試験」に従って２５ｋＶ／ｍｍおよび１３０℃で測定されるとき、１２．０×１０$^{-4}$以下のｔａｎδ（５０Ｈｚ）として表わされる誘電損失を有するポリマー組成物を含み、ポリマー組成物のポリオレフィンが、下記：

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

（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得られ得る。ここで、工程（ａ）において、圧縮器潤滑剤が鉱油を含む。

【００２８】

さらにより好ましくは、絶縁層のポリマー組成物が、下記の「測定法」に記載された「１０ｋＶケーブルについてのｔａｎδ測定のための試験」に従って２５ｋＶ／ｍｍおよび１

３０℃で測定されるとき、１２．０×１０$^{-4}$以下の、好ましくは１１．０×１０$^{-4}$以下の、好ましくは０．０１～１０．０×１０$^{-4}$の、より好ましくは０．１～９．０×１０$^{-4}$の、より好ましくは０．３～８．０×１０$^{-4}$の、より好ましくは０．５～７．０×１０$^{-4}$のｔａｎδ（５０Ｈｚ）として表わされる誘電損失を有する。

【００２９】

ケーブルのより好ましい実施態様では、少なくとも絶縁層のポリマー組成物が架橋可能であり、ケーブルの最終使用用途の前に架橋剤の存在下で架橋される。

【００３０】

「架橋可能な」は、ポリマー組成物が、その最終用途における使用の前に架橋剤を使用して架橋され得ることを意味する。架橋可能なポリマー組成物は、ポリオレフィンおよび架橋剤を含む。ポリマー組成物のポリオレフィンが架橋されるのが好ましい。ポリマー組成物の架橋は、少なくとも、本発明のポリマー組成物の架橋剤を用いて行われる。さらに、架橋されたポリマー組成物または架橋されたポリオレフィンは、最も好ましくは、遊離ラジカル発生剤を用いるラジカル反応によって架橋される。架橋されたポリマー組成物は、当該分野において周知であるように、典型的な網状組織、特にポリマー間の架橋（橋）を有する。当業者に明らかであるように、架橋されたポリマーは、本明細書において述べられまたは本明細書から明らかなように、架橋の前または後のポリマー組成物またはポリオレフィン中に存在する特徴によって定義され得、そして、本明細書では上記特徴によって定義される。例えば、ポリマー組成物中の架橋剤の存在またはポリオレフィン成分の種類および組成特性、例えばＭＦＲ、密度および／または不飽和度、は特に断らない限り架橋の前に定義され、架橋後の特徴は、例えば架橋されたポリマー組成物を用いて測定された電気特性または架橋度である。

【００３１】

ポリマー組成物の好ましい架橋剤は、遊離ラジカル発生剤、より好ましくはパーオキシドである。

【００３２】

従って、本発明の好ましい架橋されたポリマー組成物は、上記または下記で定義されるパーオキシドによる架橋によって得られ得る。表現「架橋によって得られ得る」、「によって架橋された」および「架橋されたポリマー組成物」は、本明細書において交換可能に使用され、架橋工程が、下記で説明されるように、ポリマー組成物に更なる技術的特徴を付与することを意味する。

【００３３】

ケーブルが任意的に、Ｗ＆Ｃ分野において慣用的に使用されるところの、１以上のスクリーン、ジャケット層または他の保護層を含む１以上の他の層を含み得ることは当業者に明らかである。

【００３４】

任意の架橋の前または後の、ポリマー組成物、第一半導電性組成物、第二半導電性組成物およびジャケット組成物の下記の好ましいサブグループ、特性および実施態様は、そのようなものとして組成物および層に、および上記または下記で定義される架橋可能なケーブルおよび架橋されたケーブルに、等しくかつ独立して当てはまる。

【００３５】

好ましくは、ポリマー組成物が、架橋剤を、好ましくはパーオキシドを、ポリマー組成物の総重量に基づいて、１０重量％未満の、６重量％未満の、より好ましくは５重量％未満の、３．５重量％未満の、さらにより好ましくは０．１～３重量の、最も好ましくは０．２～２．６重量％の量で含む。

【００３６】

パーオキシドは、好ましい架橋剤である。非制限的例は、有機パーオキシド、例えばジ－ｔ－アミルパーオキシド、２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）－２，５－ジメチル－３－ヘキシン、２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）－２，５－ジメチルヘキサン、ｔ－ブチルクミルパーオキシド、ジ（ｔ－ブチル）パーオキシド、ジクミルパーオキシド、ブチ

ル－４，４－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレート、１，１－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ジベンゾイルパーオキシド、ジ（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、２，５－ジメチルー２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、１，１－ジ（ｔ－ブチルパーオキ）シクロヘキサン、１，１－ジ（ｔ－アミルパーオキシ）シクロヘキサン、またはそれらの任意の混合物である。好ましくは、パーオキシドが、２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）－２，５－ジメチルヘキサン、ジ（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ジクミルパーオキシド、ｔ－ブチルクミルパーオキシド、ジ（ｔ－ブチル）パーオキシド、またはそれらの混合物から選択される。最も好ましくは、パーオキシドがジクミルパーオキシドである。

【００３７】

架橋剤に加えて、有利な電気特性を有するポリマー組成物は、更なる成分、例えば更なるポリマー成分および／または１以上の添加剤、を含み得る。任意の添加剤として、ポリマー組成物が、酸化防止剤、安定剤、水トリー遅延剤、加工助剤、スコーチ遅延剤、金属不活性化剤、架橋ブースター、難燃剤、酸またはイオンスカベンジャー、無機フィラー、電圧安定剤、またはそれらの任意の混合物を含み得る。

【００３８】

より好ましい実施態様では、ポリマー組成物が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（ＳＲ）を含む。

【００３９】

酸化防止剤の非制限的例として、例えば、立体障害を有するまたは半立体障害を有するフェノール類、芳香族アミン、脂肪族系の立体障害を有するアミン、有機ホスファイトまたはホスホナイト、チオ化合物、およびそれらの混合物が挙げられ得る。チオ化合物の非制限的例は、例えば、

１．硫黄含有フェノール系酸化防止剤、好ましくはチオビスフェノールから選択され、最も好ましくは、４，４’－チオビス（２－ｔ－ブチル－５－メチルフェノール）（ＣＡＳ番号：９６－６９－５）、２，２’－チオビス（６－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール）、４，４’－チオビス（２－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、チオジエチレンビス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、または４，６－ビス（オクチルチオメチル）－ｏ－クレゾール（ＣＡＳ：１１０５５３－２７－０）またはそれらの誘導体、またはそれらの任意の混合物、

２．他のチオ化合物、例えばジ－ステアリル－チオ－ジプロピオネートまたは炭素鎖上に種々の長さを有する類似の化合物、またはそれらの混合物、または

３．１）および２）の任意の混合物

である。上記１）の群が好ましい酸化防止剤である。

【００４０】

この好ましい実施態様では、酸化防止剤の量が、好ましくは、ポリマー組成物の重量に基づいて、０．００５～２．５重量％である。酸化防止剤は好ましくは、ポリマー組成物の重量に基づいて、０．００５～２．０重量％、より好ましくは０．０１～１．５重量％、さらにより好ましくは０．０３～０．８重量％、さらにより好ましくは０．０４～０．８重量％の量で添加される。

【００４１】

さらに好ましい態様では、ポリマー組成物が少なくとも１以上の酸化防止剤および１以上のスコーチ遅延剤を含む。

【００４２】

スコーチ遅延剤（ＳＲ）は、当該分野において周知の添加剤であり、特に、早期の架橋を防ぐことができる。また、知られているように、ＳＲは、ポリマー組成物の不飽和レベルに寄与し得る。スコーチ遅延剤の例として、アリル化合物、例えば芳香族α－メチルアルケニルモノマーの二量体、好ましくは２，４－ジフェニル－４－メチル－１－ペンテン、置換されたまたは非置換のジフェニルエチレン、キノン誘導体、ヒドロキノン誘導体、単

官能性ビニル含有エステルおよびエーテル、少なくとも２以上の二重結合を有する単環式炭化水素、またはそれらの混合物が挙げられ得る。好ましくは、スコーチ遅延剤の量が、ポリマー組成物の重量に基づいて、０．００５～２．０重量％、より好ましくは０．００５～１．５重量％の範囲内である。さらに好ましい範囲は、例えば、ポリマー組成物の重量に基づいて、０．０１～０．８重量％、０．０２～０．７５重量％、０．０２～０．７０重量％、または０．０３～０．６０重量％である。ポリマー組成物の好ましいＳＲは、２，４－ジフェニル－４－メチル－１－ペンテン（ＣＡＳ番号６３６２－８０－７）である。

【００４３】

本発明のポリマー組成物は、典型的には、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、少なくとも５０重量％の、好ましくは少なくとも６０重量％の、より好ましくは少なくとも７０重量％の、より好ましくは少なくとも７５重量％の、より好ましくは８０～１００重量％の、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なる。上記表現は、ポリマー組成物が、更なるポリマー成分を含まず、ポリオレフィンを唯一のポリマー成分として含むことを意味する。しかし、ポリマー組成物は、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で、すなわちいわゆるマスターバッチで、任意的に添加され得る添加剤を含み得ると理解されるべきである。

【００４４】

ケーブルのさらにより好ましい実施態様では、少なくとも内側半導電層の第一半導電性組成物および絶縁層のポリマー組成物がケーブルの最終使用用途の前に架橋される。また、任意的に、そして好ましくはジャケット層のジャケット組成物が架橋され得る。

【００４５】

さらに、第一および第二半導電性組成物および任意的に、そして好ましくはジャケット組成物の各々が、架橋されるとき、任意の架橋剤を含み得、そして、好ましくは、使用される架橋剤の慣用的な量を使用して、慣用のやり方で架橋される。例えば、半導電性組成物または任意的に、そして好ましくはジャケット組成物のいずれかが、パーオキシドによって、または架橋可能な基、例えば加水分解可能なシラン基、を介して架橋可能であり得る。パーオキシドは好ましくは、上記所与の量で使用される。加水分解可能なシラン基は、オレフィンモノマー、好ましくはエチレンモノマーとシラン基含有コモノマーとの共重合によって上記組成物のポリマーに導入され得、または上記ポリマーをシラン基含有化合物でグラフト化することによって、すなわち大体はラジカル反応においてシラン基の付加によりポリマーを化学修飾することによって導入され得る。そのようなシラン基含有コモノマーおよび化合物は当該分野において周知であり、例えば商業的に入手可能である。加水分解可能なシラン基は、典型的には、次いで加水分解およびその後のシラノール縮合触媒およびH_2Oの存在下での公知のやり方での縮合によって架橋される。また、シラン架橋技術は周知である。

【００４６】

本発明は、また、本発明のポリマー組成物を使用して、上記または下記で定義される架橋可能なおよび架橋された交流（ＡＣ）電力ケーブルを製造する方法に向けられる。

【００４７】

ケーブルの絶縁層のポリマー組成物のポリオレフィン成分

上記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実施態様、特性およびサブグループは、それらがポリマー組成物の好ましい実施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。さらに、上記記載が、架橋される前のポリオレフィンに当てはまることは明らかである。

【００４８】

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以上のコ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、「コモノマー」は、共重合可能なコモノマー単位を意味する。

【００４９】
ポリオレフィンは、任意のポリオレフィン、例えば、ＡＣ電力ケーブルの、絶縁層におけるポリマーとして適する、慣用のポリオレフィンであり得る。
【００５０】
ポリオレフィンは、例えば、市販のポリマーであり得、または化学文献に記載された公知の重合法に従って、またはそれに類似して製造され得る。より好ましくは、ポリオレフィンが、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、高圧法で製造された低密度ポリエチレンＬＤＰＥである。ＬＤＰＥ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「ＬＤＰＥ」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ＬＤＰＥ様のＨＰポリエチレンをカバーする。用語「ＬＤＰＥ」は、オレフィン重合触媒の存在下で製造されたＰＥと比較して、典型的な特徴、例えば異なる分岐構造、を有するＨＰポリエチレンの性質のみを記載し、区別する。
【００５１】
上記ポリオレフィンとしてのＬＤＰＥは、エチレンの低密度ホモポリマー（ＬＤＰＥホモポリマーと言う）またはエチレンと１以上のコモノマーとの低密度コポリマー（ＬＤＰＥコポリマーと言う）を意味する。ＬＤＰＥコポリマーの１以上のコモノマーは、好ましくは、上記または下記で定義される、極性コモノマー、非極性コモノマーまたは極性コモノマーと非極性コモノマーの混合物から選択される。さらに、上記ポリオレフィンとしての上記ＬＤＰＥホモポリマーまたはＬＤＰＥコポリマーは、任意的に不飽和であり得る。
【００５２】
上記ポリオレフィンとしてのＬＤＰＥコポリマーのための極性コモノマーとして、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボニル基、カルボキシル基、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コモノマーが使用され得る。より好ましくは、カルボキシルおよび／またはエステル基を有するコモノマーが、上記極性コモノマーとして使用される。さらにより好ましくは、ＬＤＰＥコポリマーの極性コモノマーが、アクリレート、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。上記ＬＤＰＥコポリマーに存在するならば、極性コ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、上記極性コモノマーが、$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{6}$アルキルアクリレート、$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{6}$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、上記極性ＬＤＰＥコポリマーが、エチレンと$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{4}$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】
上記ポリオレフィンとしてのＬＤＰＥコポリマーのための非極性コモノマーとして、上述した極性コモノマー以外のコモノマーが使用され得る。好ましくは、非極性コモノマーが、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボニル基、カルボキシル基、エーテル基またはエステル基を有するコモノマー以外である。好ましい非極性コモノマーの１群は、モノ不飽和（＝１つの二重結合）コモノマー、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$Ｃ_{3}$～$Ｃ_{10}$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；多不飽和（＝１より多い二重結合）コモノマー；シラン基含有コモノマー；またはそれらの任意の混合物を含み、好ましくはそれらから成る。上記多不飽和コモノマーは、不飽和ＬＤＰＥコポリマーに関して以下にさらに記載される。
【００５４】
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以上のコモノマーを含む。ポリマー組成物、好ましくはそのポリオレフィン成分、より好ましくはＬＤＰＥポリマ

ーが、任意的に不飽和であり得る。すなわち、ポリマー組成物、好ましくはポリオレフィン、好ましくはＬＤＰＥポリマーが、ビニル基を含み得る。「不飽和」は、本明細書において、ポリマー組成物、好ましくはポリオレフィンが、ビニル基を、少なくとも０．０４個／炭素原子１０００個の総量で含有する。一般に、「ビニル基」は、本明細書においてCH_2＝ＣＨ－部分を意味する。

【００５５】

周知であるように、不飽和は、特にポリオレフィン、低分子量（Ｍｗ）化合物、例えば架橋ブースターまたはスコーチ遅延剤、またはそれらの任意の組合せによって、ポリマー組成物に付与され得る。ビニル基の２以上の源が選択されて不飽和を付与するために使用されるならば、ポリマー組成物中のビニル基の総量は、ビニル基源中に存在するビニル基の和を意味する。ビニル基の含量は、ビニル基含量の測定に関する「測定法」の「ポリマー組成物中またはポリマー中の二重結合の量の決定法」の記載部分に従って決定される。

【００５６】

任意のビニル基の測定が、架橋の前に行われる。

【００５７】

ポリマー組成物が、架橋の前に不飽和であるならば、不飽和が、少なくとも不飽和ポリオレフィン成分由来であるのが好ましい。より好ましくは、不飽和ポリオレフィンが不飽和ポリエチレンであり、より好ましくは不飽和ＬＤＰＥポリマー、さらにより好ましくは不飽和ＬＤＰＥホモポリマーまたは不飽和ＬＤＰＥコポリマーである。多不飽和コモノマーが、上記不飽和ポリオレフィンとしてのＬＤＰＥポリマーに存在するとき、ＬＤＰＥポリマーは、不飽和ＬＤＰＥコポリマーである。

【００５８】

ＬＤＰＥホモポリマーが不飽和であるならば、不飽和は、例えば、連鎖移動剤（ＣＴＡ）、例えばプロピレン、によっておよび／または重合条件によって付与され得る。ＬＤＰＥコポリマーが不飽和であるならば、不飽和は、下記手段：連鎖移動剤（ＣＴＡ）、１以上の多不飽和コモノマー、または重合条件、の１以上によって付与され得る。選択された重合条件、例えばピーク温度および圧力、が不飽和度に影響を及ぼし得ることは周知である。不飽和ＬＤＰＥコポリマーの場合には、それは、好ましくは、エチレンと少なくとも１の多不飽和コモノマーと、任意的に他のコモノマー、例えばアクリレートまたはアセテートコモノマーから好ましくは選択される極性コモノマー、との不飽和ＬＤＰＥコポリマーである。

【００５９】

不飽和ポリオレフィンに適する多不飽和コモノマーは好ましくは、少なくとも８個の炭素原子を有しかつ複数の非共役二重結合の間に少なくとも４個の炭素原子を有する炭素直鎖からなり、上記複数の非共役二重結合のうちの少なくとも１が末端にある。より好ましくは、上記多不飽和コモノマーがジエンであり、好ましくは少なくとも８個の炭素原子を有し、第一の炭素－炭素二重結合が末端にあり、第二の炭素－炭素二重結合が第一のものに対して非共役の関係にあるジエンである。好ましいジエンは、C_8～C_{14}非共役ジエンまたはそれらの混合物から選択され、より好ましくは、１，７－オクタジエン、１，９－デカジエン、１，１１－ドデカジエン、１，１３－テトラデカジエン、７－メチル－１，６－オクタジエン、９－メチル－１，８－デカジエン、またはそれらの混合物から選択される。さらにより好ましくは、ジエンが、１，７－オクタジエン、１，９－デカジエン、１，１１－ドデカジエン、１，１３－テトラデカジエン、またはそれらの任意の混合物から選択されるが、上記ジエンに限定されない。

【００６０】

例えばプロピレンがコ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、それによって、それが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ことは周知である。本明細書では、コ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、上記共重合可能なコモノマーは、コモノマー含量の計算に入れない。

【００６１】
ポリオレフィン、より好ましくはＬＤＰＥポリマーが不飽和であるならば、それは、好ましくは、ビニル基の総量が、好ましくは０．０５超／炭素原子１０００個、さらにより好ましくは０．０８超／炭素原子１０００個、さらにより好ましくは０．１１超／炭素原子１０００個、最も好ましくは０．１５超／炭素原子１０００個である。好ましくは、ビニル基の総量が４．０未満／炭素原子１０００個である。いくつかの実施態様では、さらにより高い不飽和が望ましく、そのとき、ポリオレフィンは、架橋前に、好ましくは０．２０超／炭素原子１０００個、より好ましくは０．２５超／炭素原子１０００個、さらにより好ましくは０．３０超／炭素原子１０００個の総量でビニル基を有する。より高いビニル基の量は、好ましくは、エチレンと少なくとも１の多不飽和コモノマーとの不飽和ＬＤＰＥコポリマーによって付与される。

【００６２】
ポリマー組成物での使用のために好ましいポリオレフィンは、飽和ＬＤＰＥホモポリマーまたはエチレンと１以上のコモノマーとの飽和ＬＤＰＥコポリマーであり、あるいは不飽和ＬＤＰＥホモポリマーまたはエチレンと１以上のコモノマー、好ましくは少なくとも１の多不飽和コモノマー、との不飽和ＬＤＰＥコポリマーから選択される不飽和ＬＤＰＥポリマーである。

【００６３】
Ｗ＆Ｃ用途において典型的には、および好ましくは、ポリオレフィン、好ましくはＬＤＰＥポリマーの密度が、８６０ｋｇ／ｍ^{3}より高い。好ましくは、ポリオレフィン、好ましくはＬＤＰＥポリマー、エチレンホモまたはコポリマー、の密度が９６０ｋｇ／ｍ^{3}以下であり、好ましくは、９００～９４５ｋｇ／ｍ^{3}である。ポリオレフィン、好ましくはＬＤＰＥポリマーのＭＦＲ$_2$（２．１６ｋｇ、１９０℃）は、好ましくは０．０１～５０ｇ／１０分、より好ましくは０．１～２０ｇ／１０分、最も好ましくは０．２～１０ｇ／１０分である。

【００６４】
圧縮器潤滑剤
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鉱油を含む。鉱油は、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。「鉱油を含む圧縮器潤滑剤」および「鉱油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。

【００６５】
鉱油は、合成的に製造される合成鉱油または原油精製プロセスから得られ得る鉱油であり得る。典型的には、液体石油としても知られる鉱油は、原油から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。本発明の圧縮器潤滑剤の鉱油は、好ましくは、パラフィン油である。そのようなパラフィン油は、石油に基づく炭化水素供給原料から誘導される。

【００６６】
鉱油は好ましくは、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。

【００６７】
より好ましくは、圧縮器潤滑剤は、食品または医薬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鉱油を含む。より好ましくは、圧縮器潤滑剤は、ホワイトオイルである鉱油を含む。さらにより好ましくは、圧縮器潤滑剤が、鉱油としてホワイトオイルを含み、食品または医薬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、食品または医薬ホワイトオイルのための要件を満たす。

【００６８】

知られているように、好ましい圧縮器潤滑剤の鉱油、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。さらにより好ましくは、圧縮器潤滑剤が下記実施態様の１以上を満たす。
１の好ましい実施態様では、圧縮器潤滑剤の鉱油、好ましくはホワイトミネラルオイルが、少なくとも８．５×１０$^{-6}$ｍ^{2}／ｓの粘度（１００℃）を有する。
第２の好ましい実施態様では、圧縮器潤滑剤の鉱油、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。
第３の好ましい実施態様では、圧縮器潤滑剤の鉱油、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。

【００６９】
上記「炭化水素の量」、「粘度」および「Ｍｗ」は好ましくは、上記の２００２年８月６日の欧州指令２００２／７２／ＥＣに従う。

【００７０】
圧縮器潤滑剤は好ましくは、上記３つの実施態様１～３の各々に従う。

【００７１】
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、付録Ｖ（Annex Ⅴ）、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、鉱油は、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、に従う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。

【００７２】
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、医薬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圧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包括的でない例は、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るポリエチレンの製造のためのExxcolub Rシリーズの圧縮器潤滑剤、Shellによって供給される、医薬用途のためのポリエチレンを製造するためのShell Corena、またはSonnebornによって供給されるCL-1000-SONO-EUである。

【００７３】
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。

【００７４】
本発明のポリマー組成物に存在する任意の鉱油が、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、ポリマー組成物に、または重合後のポリオレフィンに、鉱油が添加されないのが好ましい。

【００７５】
圧縮器潤滑剤に由来する、およびあるならば製造されたポリオレフィン中に存在する微量の鉱油は、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鉱油を含む。

【００７６】
本発明の圧縮器潤滑剤は、本発明の圧縮工程（ａ）における圧縮器の潤滑のために慣用のやり方で使用され、当業者に周知である。

【００７７】
方法
高圧（ＨＰ）法は、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以上のコモノマーとの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。
【００７８】
本発明はさらに、下記工程：
（ａ）１以上のモノマーを圧縮器潤滑剤が潤滑のために使用されるところの圧縮器において加圧下で圧縮すること、
（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、その好ましい実施態様を包含する鉱油を含む。
【００７９】
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圧で製造される（高圧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以上のコモノマーとの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、上記または下記で定義される有利な電気特性を与える。高圧（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。
【００８０】
本発明の方法の圧縮工程ａ）
モノマー、好ましくはエチレン、および１以上の任意のコモノマーが、圧縮器ゾーンで１以上の圧縮器に供給されて、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。圧縮器ゾーンは通常、１以上の圧縮器、すなわちハイパー圧縮器を含む。それは、直列でまたは並列で作用し得る。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、および任意のコモノマーが、圧力に応じて適する時点で添加され得る。
【００８１】
本発明の方法の重合工程ｂ）
好ましい高圧重合は、１以上の重合反応器、好ましくは少なくとも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、モノマー及び任意のコモノマーを供給するための手段および開始剤および／または更なる成分、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。
【００８２】
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更なる成分（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、管

状反応器の種々の反応ゾーンへ反応器に沿って導入される。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（／コモノマー）および／または任意の更なる成分、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同じもしくは異なる濃度の成分、またはそれらの両方を有し得る。

【００８３】

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。

【００８４】

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、通常の温度は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、本発明方法の任意の時点で、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、別々の圧縮器を伴ってまたは伴わないで、上記モノマーおよび／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。

【００８５】

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。

【００８６】

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α－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α－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α－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。

【００８７】

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、

ｉｉ）１以上の芳香族有機化合物、または

ｉｉｉ）それらの任意の混合物。

【００８８】

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。好ましくは、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包含する。

【００８９】
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。
【００９０】
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。
【００９１】
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１～９９重量％の非極性ＣＴＡである。
【００９２】
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包含し得、典型的には、それらを包含する。
【００９３】
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。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時点で測定され得る。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の使用は、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を可能にするであろう。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。
【００９４】
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上記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、未反応物のより多く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。
【００９５】
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、混合されそしてペレット化される。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発明のポリマー組成物を与え得る。

【００９６】

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。

【００９７】

重合されたポリマー、好ましくはＬＤＰＥポリマー、のポリマー特性、例えばＭＦＲ、に関して、上記特性は、例えば重合中に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。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以上の多不飽和コモノマー、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、および多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、エチレンと多不飽和モノマー、例えばα，ω－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、多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特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多不飽和α，ω－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。

【００９８】

ケーブルの第一および第二半導電性組成物

第一および第二半導電性組成物は、異なりまたは同一であり得、半導電性組成物の下記の好ましい実施態様が、それらの各々に独立して当てはまる。

【００９９】

半導電性組成物は、好ましくは、ポリオレフィン（Ｓ）および導電性フィラーを含む。

【０１００】

適するポリオレフィン（Ｓ）は、任意のポリオレフィン、例えば本発明のケーブルの半導電性ケーブル層を製造するために使用され得る任意の慣用のポリオレフィンであり得る。例えば、そのような適する慣用のポリオレフィンは、そのようなものとして周知であり、そして例えば商業的に入手可能であり、または、化学文献に記載された公知の重合法に従ってまたは上記重合法に類似して製造され得る。

【０１０１】

ポリマー組成物のポリオレフィン（Ｓ）は好ましくは、ポリプロピレン（ＰＰ）またはポリエチレン（ＰＥ）から、好ましくはポリエチレンから選択される。ポリエチレンに関しては、エチレンが、任意のポリエチレンポリマーに存在する主要なモノマー含量を形成するであろう。

【０１０２】

好ましいポリオレフィン（Ｓ）は、オレフィン重合触媒の存在下で製造されたポリエチレンまたは高圧法で製造されたポリエチレンである。

【０１０３】

ポリオレフィン（Ｓ）がエチレンと少なくとも１のコモノマーとのコポリマーである場合には、そのようなコモノマーが非極性コモノマーまたは極性コモノマー、またはそれらの任意の混合物から選択される。好ましい任意の非極性コモノマーおよび極性コモノマーは、高圧法で製造されたポリエチレンに関して以下に記載される。これらのコモノマーは、

本発明の任意のポリオレフィン（Ｓ）において使用され得る。

【０１０４】

「オレフィン重合触媒」は、本明細書において好ましくは慣用の配位触媒を意味する。好ましくは、チーグラー・ナッタ触媒、メタロセンおよび非メタロセン触媒を含むシングルサイト触媒、またはクロム触媒、またはそれらの任意の混合物から選択される。上記用語は、周知の意味を有する。

【０１０５】

また、オレフィン重合触媒の存在下で重合されたポリエチレンは、しばしば「低圧ポリエチレン」と呼ばれて、高圧で製造されたポリエチレンと明確に区別される。両方の表現は、ポリオレフィン分野において周知である。低圧ポリエチレンは、特にバルク、スラリー、溶液または気相状態で、またはそれらの任意の組合せで作動する重合法において製造され得る。オレフィン重合触媒は、典型的には、上記で定義された配位触媒である。

【０１０６】

より好ましくは、ポリオレフィン（Ｓ）が、配位触媒の存在下で製造された、または高圧重合法で製造されたエチレンのホモポリマーまたはコポリマーから選択される。

【０１０７】

ポリオレフィン（Ｓ）が低圧ポリエチレン（ＰＥ）である場合には、そのような低圧ＰＥが好ましくは、超低密度エチレンコポリマー（ＶＬＤＰＥ）、直鎖状低密度エチレンコポリマー（ＬＬＤＰＥ）、中密度エチレンコポリマー（ＭＤＰＥ）または高密度エチレンホモポリマーまたはコポリマー（ＨＤＰＥ）から選択される。これらの周知の型は、それらの密度範囲にしたがって命名される。用語ＶＬＤＰＥは、本明細書において、プラストマーおよびエラストマーとしても知られるポリエチレンを包含し、８５０～９０９ｋｇ／ｍ^{3}の密度範囲をカバーする。ＬＬＤＰＥは、９０９～９３０ｋｇ／ｍ^{3}の、好ましくは９１０～９２９ｋｇ／ｍ^{3}の、より好ましくは９１５～９２９ｋｇ／ｍ^{3}の密度を有する。ＭＤＰＥは、９３０～９４５ｋｇ／ｍ^{3}の、好ましくは９３１～９４５ｋｇ／ｍ^{3}の密度を有する。ＨＤＰＥは、９４５ｋｇ／ｍ^{3}より高い、好ましくは９４６ｋｇ／ｍ^{3}より高い、好ましくは９４６～９７７ｋｇ／ｍ^{3}の、より好ましくは９４６～９６５ｋｇ／ｍ^{3}の密度を有する。

【０１０８】

より好ましくは、ポリオレフィン（Ｓ）のためのそのようなエチレンの低圧コポリマーは、Ｃ３－２０αオレフィン、より好ましくはＣ４－１２αオレフィン、より好ましくはＣ４－８αオレフィンから選択される少なくとも１のコモノマーと、例えば１－ブテン、１－ヘキセンまたは１－オクテン、またはそれらの混合物と、共重合される。ＰＥコポリマーに存在するコモノマーの量は、０．１～１５モル％、典型的には０．２５～１０モル％である。

【０１０９】

さらに、ポリオレフィン（Ｓ）が低圧ＰＥポリマーである場合には、そのようなＰＥが分子量分布（ＭＷＤ＝Ｍｗ／Ｍｎ）に関して単峰性または多峰性であり得る。一般に、少なくとも２のポリマー画分を含むポリマーを「多峰性」と言う。このポリマーは、異なる重合条件（特に、プロセスパラメータのいずれか、出発物質の供給量、プロセス制御剤の供給量および触媒系の供給量を包含する）下で製造されて、画分のための異なる（重量平均）分子量および分子量分布を生じている。接頭辞「多」は、ポリマー中に存在する異なるポリマー画分の数に関する。即ち、例えば、多峰性ポリマーは、２の画分からなるいわゆる「二峰性」ポリマーを包含する。多峰性ポリマーの分子量分布曲線の形状、すなわちポリマー重量画分のその分子量の関数としてのグラフの外観が２以上の極大を示し、あるいは典型的には、個々の画分のための曲線と比較して明瞭に広い。

【０１１０】

単峰性低圧ＰＥは、例えば単一の反応器中で周知のおよび文献に記載されたやり方で単一工程重合によって製造され得る。多峰性（例えば二峰性）低圧ＰＥは、例えば２以上の別個のポリマー成分を一緒に機械的にブレンドすることにより、または好ましくは上記成分

の重合プロセス中にインシチューでブレンドすることにより製造され得る。機械的ブレンドおよびインシチューでのブレンドは共に、当該分野において周知である。インシチューでのブレンドは、異なる重合条件下で、例えば多工程の、すなわち２以上の工程の重合プロセスで、または１工程重合プロセスにおいて２以上の異なる重合触媒の使用により、または多工程重合プロセスと２以上の異なる重合触媒との組み合わせの使用により、ポリマー成分を重合することを意味する。重合ゾーンは、当該分野において知られているように、バルク、スラリー、溶液、または気相状態で、あるいはそれらの任意の組合せで作動し得る。

【０１１１】

第二の実施態様によれば、ポリオレフィン（Ｓ）が、高圧重合法で製造された、好ましくは開始剤の存在下でラジカル重合によって製造されたポリエチレンである。より好ましくは、ポリオレフィン（Ｓ）が、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）である。ポリオレフィン（Ｓ）、好ましくはポリエチレンが、高圧法で製造されるとき、好ましいポリオレフィンは、ＬＤＰＥホモポリマーまたはエチレンと１以上のコモノマーとのＬＤＰＥコポリマーである。いくつかの実施態様では、ＬＤＰＥホモポリマーおよびコポリマーが不飽和であり得る。適するＬＤＰＥポリマーの例およびそれらの重合のための一般的な原則は、絶縁層のポリマー組成物のポリオレフィンに関して上述されているが、上記方法の圧縮工程（ａ）中の圧縮器におけるどの特定の潤滑剤にも限定されない。高圧ラジカル重合によるエチレン（コ）ポリマーの製造に関して、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が参照され得る。

【０１１２】

半導電性組成物の導電性フィラーは、好ましくはカーボンブラックである。電気伝導性であり、半導電層のために必要な半導電性を付与する任意のカーボンブラックが使用され得る。

【０１１３】

好ましくは、カーボンブラックが、ＡＳＴＭ Ｄ３０３７－９３にしたがって測定されるとき、５～４００ｍ^2／ｇの、好ましくは１０～３００ｍ^2／ｇの、より好ましくは３０～２００ｍ^2／ｇの窒素表面積（ＢＥＴ）を有し得る。さらに好ましくは、カーボンブラックが下記特性：ｉ）少なくとも５ｎｍの、ＡＳＴＭ Ｄ３８４９－９５ａ 方法Ｄに従う数平均粒径として定義される一次粒子サイズ、ｉｉ）ＡＳＴＭ Ｄ－１５１０－０７にしたがって測定されるとき、少なくとも１０ｍｇ／ｇの、好ましくは１０～３００ｍｇ／ｇの、より好ましくは３０～２００ｍｇ／ｇのヨウ素吸着量（ＩＡＮ）、および／またはｉｉｉ）ＡＳＴＭ Ｄ２４１４－０６ａにしたがって測定されるとき、６０～３００ｃｍ^3／１００ｇの、好ましくは７０～２５０ｃｍ^3／１００ｇの、より好ましくは８０～２００ｃｍ^3／１００ｇの、好ましくは９０～１８０ｃｍ^3／１００ｇのＤＢＰ（ジブチルフタレート）吸収量、の１以上を有する。より好ましくは、カーボンブラックが上記で定義された窒素表面積（ＢＥＴ）および特性（ｉ）、（ｉｉ）および（ｉｉｉ）を有する。好ましいカーボンブラックの非制限的例は、ファーネスカーボンブラックおよびアセチレンブラックを包含する。

【０１１４】

カーボンブラックの量は、少なくとも半導電性組成物が得られるような量である。所望の用途、カーボンブラックの導電性および組成物の導電性に応じて、カーボンブラックの量は変わり得る。

【０１１５】

ファーネスカーボンブラックは、ファーネス型の反応器で製造される周知のカーボンブラックの型のために一般的に認められている用語である。カーボンブラック、その製造法および反応器の例として、例えばCabotの欧州特許第６２９２２２号明細書、ならびに米国

特許第４，３９１，７８９号、同第３，９２２，３３５号および同第３，４０１，０２０号明細書が参照され得る。ファーネスカーボンブラックは、例えば米国特許第４，３４０，５７７号明細書に記載されているようにアセチレンおよび不飽和炭化水素の反応によって製造されるアセチレンカーボンブラックと、本明細書では区別される。

【０１１６】

アセチレンブラックは、一般的に認められている用語であり、非常によく知られており、例えばDenkaによって供給される。アセチレンブラックは、アセチレンブラック法で製造される。

【０１１７】

好ましくは、ケーブルの半導電性組成物の、ＩＳＯ３９１５（１９８１）にしたがって９０℃で測定される体積抵抗率が、５００，０００Ωｃｍ未満、より好ましくは１００，０００Ωｃｍ未満、さらにより好ましくは５０，０００Ωｃｍ未満である。体積抵抗率は、電気伝導性と反比例の関係にある。すなわち、抵抗率が低いほど、電導性が高い。

【０１１８】

本発明の半導電性組成物は、使用されるカーボンブラックに応じて、ポリマー組成物の重量に基づいて、好ましくは９．５～４９．５重量％、より好ましくは９～４９重量％、より好ましくは５～４５重量％のカーボンブラックを含む。

【０１１９】

架橋オプションおよび使用可能な架橋剤は、絶縁層のポリマー組成物の記載に関して上述されている。

【０１２０】

ケーブルの半導電性組成物はもちろん、ポリマー分野において知られているように、更なる成分、例えば、混和性熱可塑性物質などの更なるポリマー成分；または更なる添加剤、例えば酸化防止剤、スコーチ遅延剤；添加剤、例えば酸化防止剤、スコーチ遅延剤（ＳＲ）、水トリー遅延剤、架橋ブースター、電圧安定剤などの安定剤、難燃剤、酸またはイオンスカベンジャー、更なるフィラー、潤滑剤などの加工助剤、発泡剤または着色剤のいずれか、を含み得る。添加剤は、層の種類、例えば半導電層または絶縁層であるかどうか、に依存し、当業者によって選択され得る。更なる添加剤の総量は、存在するならば、ポリマー組成物の総量に基づいて、０．０１～１０重量％、好ましくは０．０５～７重量％、より好ましくは０．２～５重量％である。

【０１２１】

本発明のケーブルの半導電性組成物は典型的には、半導電性組成物に存在するポリマー成分の総重量に基づいて、少なくとも５０重量％の、好ましくは少なくとも６０重量％の、より好ましくは少なくとも７０～１００重量％のポリオレフィンを含む。しかし、半導電性組成物は、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で、すなわちいわゆるマスターバッチで任意的に添加され得る添加剤、を含み得ることが本明細書において理解されるべきである。

【０１２２】

ケーブルのジャケット層のジャケット組成物

ジャケット組成物は好ましくは、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリエチレン（ＰＥ）またはそれらの任意の混合物から好ましくは選択されるポリオレフィン（ｊ）を含む。より好ましくは、ジャケット組成物のポリオレフィン（ｊ）が、第一および第二半導電性組成物のために記載されたポリオレフィン（Ｓ）から独立して選択される。

【０１２３】

架橋オプションおよび使用可能な架橋剤は、絶縁層のポリマー組成物の記載に関して上述されている。

【０１２４】

ジャケット組成物は、更なる成分、例えば更なるポリマー成分、更なる添加剤、例えば酸化防止剤、安定剤、フィラー、顔料またはそれらの任意の混合物をさらに含み得る。ジャケット層は、好ましくは、顔料またはカーボンブラックまたは両方を慣用的に使用される

量で含む。
【０１２５】
本発明のケーブルのジャケット組成物は典型的には、ジャケット組成物に存在するポリマー成分の総重量に基づいて、少なくとも５０重量％の、好ましくは少なくとも６０重量％の、より好ましくは少なくとも７０～１００重量％のジャケットポリオレフィンを含む。しかし、ジャケット組成物は、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で、すなわちいわゆるマスターバッチで任意的に添加され得る添加剤、を含み得ることが本明細書において理解されるべきである。
【０１２６】
本発明のＡＣ電力ケーブル
本発明の交流（ＡＣ）電力ケーブルは、ＡＣ電力ケーブル、特に６ｋＶ～３６ｋＶ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３６ｋＶ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る）、のために非常に適する。ＥＨＶケーブルは、よく知られているように、非常に高い電圧で作動する。上記用語は、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。最も好ましいＡＣ電力ケーブルは、ａである。
【０１２７】
従って、有利な低誘電損失特性を有するポリマー組成物は、３６ｋＶ超の電圧で、好ましくは４０ｋＶ以上の電圧で、さらには５０ｋＶ以上の電圧で作動するＨＶまたはＥＨＶのＡＣ電力ケーブルに非常に適する。ＥＨＶ　ＡＣ電力ケーブルは、非常に高い電圧の範囲、例えば８００ｋＶまでの高い電圧範囲（しかし、それに限定されない）で作動する。
【０１２８】
本発明はまた、上記または特許請求の範囲で定義される交流（ＡＣ）電力ケーブル、好ましくはＨＶまたはＥＨＶのＡＣ電力ケーブルを製造する方法を提供する。上記方法は、下記工程：
（ａ）１以上のエチレンモノマーを、潤滑のための、鉱油を含む圧縮器潤滑剤を使用する圧縮器中で加圧下に圧縮すること、
（ｂ）上記エチレンモノマーを、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、および
（ｃ）得られたＬＤＰＥを未反応物から分離し、分離されたＬＤＰＥを回収ゾーンで回収すること、
を含む高圧法によってＬＤＰＥを得ること、および下記工程：
（ｄ）上記ＬＤＰＥおよび架橋剤を含むポリマー組成物を得ること、
（ｅ）第一半導電性組成物を含む内側半導電層、工程（ｄ）のポリマー組成物を含む絶縁層、第二半導電性組成物を含む外側半導電層、および任意的に、そして好ましくは、ジャケット組成物を含むジャケット層を導体上に施与すること、および
（ｆ）少なくとも、絶縁層のポリマー組成物のＬＤＰＥ、任意的に、そして好ましくは、内側半導電層の第二半導電性組成物、任意的に外側半導電層の第二半導電性組成物、および任意的に、任意のジャケット層のジャケット組成物を、架橋剤の存在下および架橋条件で架橋すること
を含む。
【０１２９】
本発明のＨＶまたはＥＨＶのＡＣ電力ケーブルの製造法の好ましい実施態様では、方法が下記工程：
（ａ）内側半導電層のための、ポリオレフィン、導電性フィラー、好ましくはカーボンブラック、および任意的に更なる成分を含む、任意的に架橋可能な第一半導電性組成物を用意し、そして混合する、好ましくは押出機中で溶融混合すること、
絶縁層のための本発明の架橋可能なポリマー組成物を用意し、そして混合する、好ましくは押出機中で溶融混合すること、
外側半導電層のための、ポリオレフィン、導電性フィラー、好ましくはカーボンブラック

、および任意的に更なる成分を含む、任意的に架橋可能な第二半導電性組成物を用意し、そして混合する、好ましくは押出機中で溶融混合すること、
外側半導電層のための、ポリオレフィンおよび任意的に更なる成分を含む、任意的に架橋可能なジャケット組成物を用意し、そして混合する、好ましくは押出機中で溶融混合すること、
（ｂ）導体上に、好ましくは共押出により、
内側半導電層を形成するための、工程（ａ）で得られた第一半導電性組成物の溶融混合物、
絶縁層を形成するための、工程（ａ）で得られた本発明のポリマー組成物の溶融混合物、
外側半導電層を形成するための、工程（ａ）で得られた第二半導電性組成物の溶融混合物、
遮蔽ジャケット層を形成するための、工程（ａ）で得られたジャケット組成物の溶融混合物
を施与すること、および
（ｃ）任意的に、得られたケーブルの絶縁層のポリマー組成物、内側半導電層の半導電性組成物、外側半導電層の半導電性組成物およびジャケット層のジャケット組成物の１以上を、好ましくは少なくとも絶縁層のポリマー組成物を、より好ましくは絶縁層のポリマー組成物、少なくとも内側半導電層の半導電性組成物、任意的に外側半導電層の半導電性組成物および任意的にジャケット層のジャケット組成物を架橋条件で架橋すること
を含む。

【０１３０】
溶融混合は、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。

【０１３１】
用語「（共）押出」は、本明細書では、従来周知であるように、２以上の層の場合に、これらの層が別々の工程で押し出され得る、またはこれらの層の少なくとも２または全てが同一の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、層の全部または一部が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のケーブル層を形成するためにトリプル押出が使用され得る。

【０１３２】
よく知られているように、本発明のポリマー組成物および第一および第二半導電性組成物、および任意的に、そして好ましくはジャケット組成物は、ケーブル製造法の前またはその間に製造され得る。さらに、絶縁層のポリマー組成物、第一および第二半導電性組成物および任意的に、そして好ましくはジャケット組成物が、各々独立して、ケーブル製造法の（溶融）混合工程ａ）への導入の前にそれらの成分の一部または全部を含み得る。

【０１３３】
好ましくは、ポリマー組成物の上記一部または全部が、好ましくは少なくともポリオレフィンが、ケーブル製造法へ供給されるときに、粉末、粒子（grain）またはペレットの形状である。ペレットは、任意のサイズ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、によって製造され得る。

【０１３４】
１の実施態様によれば、少なくともポリマー組成物が上記任意の更なる成分を含む。この実施態様では、上記更なる成分の一部または全部が例えば、
１）重合法で得られた形状であり得るポリオレフィンへの溶融混合によって添加され得、そして得られた溶融混合物がペレット化される、および／または
２）上記更なる成分の一部をすでに含み得るポリオレフィンのペレットに混合することにより添加され得る。この選択肢２）において、上記更なる成分の一部または全部が上記ペレットと一緒に溶融混合され得、次いで得られた溶融混合物がペレット化され、および／または上記更なる成分の一部または全部が固体ペレットに含浸され得る。

【０１３５】
別の第二の実施態様では、ポリマー組成物が、例えばポリオレフィンを好ましくは更なる成分の一部を任意的に含み得るペレットの形状で提供し、そして混合工程ａ）において更なる成分の全部または残りと一緒にして本発明の方法の工程ｂ）のための（溶融）混合物を提供することにより、ケーブル製造ラインと接続して製造され得る。ポリオレフィンのペレットが更なる成分の一部を含む場合には、上記ペレットが、上記第一の実施態様において記載されたように製造され得る。
【０１３６】
更なる成分は好ましくは、１以上の添加剤から少なくとも選択され、好ましくは遊離ラジカル発生剤から少なくとも選択され、より好ましくはパーオキシドから選択され、任意的におよび好ましくは酸化防止剤から選択され、および任意的に上述したスコーチ遅延剤から選択される。
【０１３７】
用意されたポリマー組成物、第一および第二半導電性組成物、および任意的に、そして好ましくはジャケット組成物の混合工程ａ）は、好ましくはケーブル押出機で行われる。工程ａ）は、任意的に、ケーブル押出機に先行して別個の混合工程、例えばミキサーでの混合工程、を含み得る。先行する別個のミキサーでの混合は、成分の外部加熱（外部源による加熱）を伴ってまたは伴わないで混合することにより行われ得る。ポリマー組成物または第一および第二半導電性組成物および任意的に、そして好ましくはジャケット組成物の任意の更なる成分が存在し、そしてケーブル製造プロセスの間に添加されるならば、それは、任意の段階および任意の時点でケーブル押出機にまたはケーブル押出機に先行する任意の別個のミキサーに添加され得る。添加剤の添加は、そのようなものとして、好ましくは液体状で、または周知のマスターバッチで、および混合工程（ａ）の間の任意の段階で、同時にまたは別個に行われ得る。
【０１３８】
（溶融）混合工程（ａ）で得られたポリマー組成物の（溶融）混合物が、唯一のポリマー成分として本発明のポリオレフィンから成るのが好ましい。任意的に、そして好ましくは添加剤が、ポリマー組成物にそのようなものとして、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状で添加され得る。
【０１３９】
最も好ましくは、工程（ａ）で得られた絶縁層のポリマー組成物の混合物および第一および第二半導電性組成物および任意的に、そして好ましくはジャケット組成物の各々の混合物が、少なくとも押出機中で製造された溶融混合物である。
【０１４０】
好ましい実施態様では、少なくとも本発明の絶縁層のポリマー組成物が、予め作られたペレットの形状でケーブル製造プロセスに供給される。
【０１４１】
ケーブル製造プロセスの好ましい実施態様では、架橋されたＭＶ、ＨＶまたはＥＨＶのＡＣ電力ケーブル、より好ましくは架橋されたＨＶまたはＥＨＶのＡＣ電力ケーブルが製造される。上記電力ケーブルは、第一半導電性組成物を含む、好ましくは上記組成物から成る内側半導電層、上記で定義された、ポリオレフィンおよび架橋剤、好ましくはパーオキシドを含む本発明の架橋可能なポリマー組成物を含む、好ましくは上記組成物から成る絶縁層、第二半導電性組成物を含む、好ましくは上記組成物から成る外側半導電層、および任意的に、そして好ましくはジャケット組成物を含む、好ましくは上記組成物から成るジャケット層によって囲まれた導体を含み、ここで、少なくとも絶縁層のポリマー組成物が上記架橋剤の存在下で架橋され、より好ましくは、内側半導電層の第一半導電性組成物および絶縁層のポリマー組成物が架橋される。
【０１４２】
架橋されるならば、架橋剤が、架橋工程（ｃ）に導入される前の第一および第二半導電性組成物にすでに存在し得、または架橋工程（ｃ）の間に導入され得る。パーオキシドが、

上記第一および第二半導電性組成物のための、および任意的に、そして好ましくはジャケット組成物のための好ましい架橋剤であり、それらの層のいずれかが架橋される場合には、好ましくは、上記組成物が上述したケーブル製造プロセスにおいて使用される前に、半導電性組成物のペレットおよびジャケット組成物のペレットに含められる。

【０１４３】

架橋は高められた温度で行われ得、温度は、周知のように、架橋剤の種類に応じて選択される。例えば、１５０℃より上の温度が典型的であるが、それに限定されない。

【０１４４】

ＭＶ、ＨＶまたはＥＨＶのＡＣ電力ケーブルための、好ましくはＨＶまたはＥＨＶのＡＣ電力ケーブルのための絶縁層は一般に、ケーブルの絶縁層の断面で測定されるとき、少なくとも２ｍｍの、典型的には少なくとも２．３ｍｍの厚さを有し、厚さは、ケーブルが対象とするところの電圧の増加とともに増加する。

【０１４５】

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。

ｗｔ％は重量％である。

【０１４６】

メルトフローレート

メルトフローレート（ＭＦＲ）は、ＩＳＯ１１３３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、および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２．１６ｋｇ（MFR_2）または２１．６ｋｇ（MFR_{21}）、で測定され得る。

【０１４７】

密度

密度は、ＩＳＯ１１８３－２に従って測定された。サンプルの作製は、ＩＳＯ１８７２－２表３Ｑ（圧縮成形）に従って行われた。

【０１４８】

分子量

Ｍｚ、Ｍｗ、Ｍｎ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。

【０１４９】

コモノマー含量

ａ）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α－オレフィン含量のＮＭＲ分光法による定量

コモノマー含量は、基本的割り当て（basic assignment）の後、定量的１３Ｃ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。

【０１５０】

特に溶液状態のＮＭＲ分光法が、Bruker AvanceIII 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ブンを使用して１４０℃で１０ｍｍサンプル管において約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。（出力制御された（powergated））ＮＯＥを伴うプロトンデカップリングされた１３Ｃ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積算回数（transients）１．６ｓ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３．０ｓ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：３２

k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較正および、関係領域に限定された５次多項式を使用する自動基線較正。

【０１５１】

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。

【０１５２】

ｂ）低密度ポリエチレンにおける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

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た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。＞６重量％の量の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０．５～０．７ｍｍ厚さが使用され、エチレンメチルアクリレートのために０．１０ｍｍフィルム厚さが使用された。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。

【０１５３】

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、３４５０ｃｍ$^{-1}$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、２０２０ｃｍ$^{-1}$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そして下記で説明される慣用のやり方で行われた。

【０１５４】

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、３４５５ｃｍ$^{-1}$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２４７５ｃｍ$^{-1}$での基線の吸光度が差し引かれた（$A_{メチルアクリレート}-A_{2475}$）。次いで、２６６０ｃｍ$^{-1}$でのポリエチレンのピークのための最大吸光度から、２４７５ｃｍ$^{-1}$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、（$A_{メチルアクリレート}-A_{2475}$）と（$A_{2660}-A_{2475}$）との比が計算された。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。

【０１５５】

ＮＭＲ分光法によるポリマー中のコポリマー含量の定量

コノモマー含量が、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（ポリマーのＮＭＲスペクトルおよびポリマー添加剤）”, 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較正された比を使用して量が計算された。

【０１５６】

（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た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。

【０１５７】

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、１１６４ｃｍ$^{-1}$でのメチルアクリレートおよび１１６５ｃｍ$^{-1}$でのブチルアクリレート）の最大吸光度から、１８５０ｃｍ$^{-1}$での基線の吸光度が差し引かれた（$A_{極性コモノマー}-A_{1850}$）。次いで、２６６０ｃｍ$^{-1}$でのポリエチレンのピークのための最大吸光度から、１８５０ｃｍ$^{-1}$での基線の吸光度が差し引かれた（$A_{2660}-A_{1850}$）。次いで、（$A_{極性コモノマー}-A_{1850}$）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。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。

【０１５８】

１０ｋＶケーブルについてのｔａｎδ測定のための試験

ケーブルの製造

試験ポリマー組成物のポリマーペレットを使用して、ＣＣＶ型のMailleferパイロットケーブルライン上で試験用１０ｋＶケーブルの絶縁層を製造した。ケーブルは、３．４ｍｍの公称絶縁厚さを有する（内側半導電層は０．９ｍｍ厚さであり、外側半導電層は１ｍｍ厚さである）。導体の断面は、５０ｍｍ^{2}の撚り合わせたアルミニウムであった。ケーブルが、１＋２構成（construction）として製造された（例えば、最初に内側半導電層が導体上に施与され、次いで残り２つの層が、内側半導電層が既に施与された導体に同じ押出ヘッドを介して施与された）。内側および外側の半導電性物質として使用された半導電性物質は、ＬＥ０５９２（Borealisから供給された市販の半導電性物質）であった。ケーブルの芯は、１．６ｍ／分のライン速度で製造された。

【０１５９】

ケーブルの長さ

ケーブルサンプルの製造

各ケーブルの１２．５ｍが試験のために利用された。損失係数試験における活性な試験長さは約１１ｍであった。長さは、ＩＥＣ６０５０２－２に従うように選択される。すなわち、試験対象の保護リング間の活性な試験長さが≧１０ｍである。

【０１６０】

調整

ケーブルは、測定の前に７０℃で７２時間、換気されたオーブン中で熱的に処理される。サンプルはその後、ｔａｎδ測定が行われるまで、密封されたアルミニウムの袋に保管される。

【０１６１】

試験法

損失係数ケーブルの両端に、電場格付け（electric field grading）クロスを備えた。各末端は、０．７ｍ長さであった。両端を、SF_6ガスで充填されたプラスチックの袋に入れ、テープで密封した。SF_6ガスを使用して、コロナ開始電圧を約５５ｋＶの最大試験電圧より上に増加させた。

【０１６２】

応力コーン（stress cones）保護リングから２０ｃｍが導入された。２ｍｍの隙間が、絶縁スクリーンに開けられた。５ｃｍ長さの肉厚の熱収縮管（Raychem）が保護リングにわたって使用されて、測定の間の応力の高い末端からの部分的な放電および／またはリーク電流の影響を回避した。

【０１６３】

活性な試験長さが、幅０．４５ｍおよび厚さ０．２ｍｍのＡｌホイル（６～７層）で包まれた。その後、これが、連続的な絶縁性熱収縮管で覆われた。全てのｔａｎδ測定が、大きい換気されたオーブン内でコイル状にされたケーブルを用いて行われた。末端が、上記

換気されたオーブンの外側の高電圧変圧器に取り付けられ、そして連結された。保護リングはまた、上記オーブンの外に位置された。

【０１６４】

ケーブル全体内で等温状態に達するために、各温度レベルでの測定間に２時間を要した。すなわち、ケーブルは、導体加熱ではなく、このオーブンによって加熱される。

【０１６５】

ケーブルの寸法が測定された後に、５、１０、１５、２０および２５ｋＶ／ｍｍの導体応力に相当する５０Ｈｚ試験電圧が決定された。

【０１６６】

ｔａｎδブリッジは、Schering Bridge Tettex 2801 H1-64型であった。系は、測定の前にｔａｎδ標準の使用によってチェックされた。

【０１６７】

ポリマー組成物中またはポリマー中の二重結合の量の決定法

上記方法は一般的に、種々の型の二重結合の決定を記載し、記載の一部を使用してビニル基含量の決定を記載する。

【０１６８】

Ａ）ＩＲ分光法による炭素－炭素二重結合の量の定量

定量的赤外（ＩＲ）分光法が、炭素－炭素二重結合（Ｃ＝Ｃ）の量を定量するために使用された。既知の構造の代表的低分子量モデル化合物中のＣ＝Ｃ官能基のモル吸光係数の事前の決定により較正が達成された。

【０１６９】

これらの基の各々の量（Ｎ）が、下記式によって、炭素原子１０００個当たりの炭素－炭素二重結合の数（Ｃ＝Ｃ／１０００Ｃ）として決定された。

Ｎ＝（Ａ×１４）／（Ｅ×Ｌ×Ｄ）

ここで、Ａは、ピーク高さとして定義される最大吸光度であり、Ｅは、係る基のモル吸光係数（ｌ・モル$^{-1}$・ｍｍ$^{-1}$）であり、Ｌはフィルム厚さ（ｍｍ）であり、Ｄは物質の密度（ｇ・ｃｍ$^{-1}$）である。

炭素原子１０００個当たりのＣ＝Ｃ結合の総量は、個々のＣ＝Ｃ含有成分のＮを合計することによって計算され得る。

【０１７０】

ポリエチレンサンプルの場合には、固体状態の赤外スペクトルが、ＦＴＩＲ分光計（PerkinElmer 2000）を使用して、圧縮成形された薄い（０．５～１．０ｍｍ）フィルムについて４ｃｍ$^{-1}$の分解能で記録され、吸収モードで分析された。

【０１７１】

１）＞０．４重量％の極性コモノマーを有するポリエチレンコポリマーを除く、ポリエチレンホモポリマーおよびコポリマーを含むポリマー組成物

ポリエチレンのために、３種類のＣ＝Ｃ含有官能基が定量された。各々は特徴的な吸収を有し、個々の吸光係数をもたらす異なるモデル化合物に対して較正された。

Ｅ＝１３．１３ｌ・モル$^{-1}$・ｍｍ$^{-1}$を与える１－デセン［デク－１－エン］に基づく９１０ｃｍ$^{-1}$によるビニル（Ｒ－ＣＨ＝ＣＨ２）

Ｅ＝１８．２４ｌ・モル$^{-1}$・ｍｍ$^{-1}$を与える２－メチル－１－ヘプテン［２－メチルヘプト－１－エン］に基づく８８８ｃｍ$^{-1}$によるビニリデン（ＲＲ’Ｃ＝ＣＨ２）

Ｅ＝１５．１４ｌ・モル$^{-1}$・ｍｍ$^{-1}$を与えるトランス－４－デセン［（Ｅ）－デク－４－エン］に基づく９６５ｃｍ$^{-1}$によるトランス－ビニレン（Ｒ－ＣＨ＝ＣＨ－Ｒ’）

【０１７２】

ポリエチレンホモポリマーまたは＜０．４重量％の極性コモノマーを有するコポリマーのために、約９８０ｃｍ$^{-1}$と８４０ｃｍ$^{-1}$との間に線状基線較正が適用された。

【０１７３】

２）＞０．４重量％の極性コモノマーを有するポリエチレンコポリマーを含むポリマー組成物

＞０．４重量％の極性コモノマーを有するポリエチレンコポリマーのために、２種類のＣ＝Ｃ含有官能基が定量された。各々は、特徴的な吸収を有し、個々の吸光係数をもたらす異なるモデル化合物に対して較正された。
Ｅ＝１３．１３ｌ・モル$^{-1}$・ｍｍ$^{-1}$を与える１－デセン［デク－１－エン］に基づく９１０ｃｍ$^{-1}$によるビニル（Ｒ－ＣＨ＝ＣＨ２）
Ｅ＝１８．２４ｌ・モル$^{-1}$・ｍｍ$^{-1}$を与える２－メチル－１－ヘプテン［２－メチルヘプト－１－エン］に基づく８８８ｃｍ$^{-1}$によるビニリデン（ＲＲ’Ｃ＝ＣＨ２）
【０１７４】
ＥＢＡ：
ポリ（エチレン－コ－ブチルアクリレート）（ＥＢＡ）系のために、約９２０ｃｍ$^{-1}$と８７０ｃｍ$^{-1}$との間に線状基線較正が適用された。
ＥＭＡ：
ポリ（エチレン－コ－メチルアクリレート）（ＥＭＡ）系のために、約９３０ｃｍ$^{-1}$と８７０ｃｍ$^{-1}$との間に線状基線較正が適用された。
【０１７５】
３）不飽和低分子量分子を含有するポリマー組成物
低分子量Ｃ＝Ｃ含有種を含む系のために、上記低分子量種自体におけるＣ＝Ｃ吸収のモル吸光係数を使用する直接の較正が行われた。
【０１７６】
Ｂ）ＩＲ分光法によるモル吸光係数の定量
モル吸光係数が、ＡＳＴＭ　Ｄ３１２４－９８およびＡＳＴＭ　Ｄ６２４８－９８に示された手法に従って決定された。溶液状態の赤外スペクトルが、０．１ｍｍ光路長の液体セルを備えたＦＴＩＲ分光計（Perkin Elmer 2000）を使用して４ｃｍ$^{-1}$の分解能で記録された。モル吸光係数（Ｅ）は、下記式によって、ｌ・モル$^{-1}$・ｍｍ$^{-1}$として決定された。
Ｅ＝Ａ／（Ｃ×Ｌ）
ここで、Ａはピーク高さとして定義される最大吸光度であり、Ｃは濃度（モル・ｌ$^{-1}$）であり、Ｌはセル厚さ（ｍｍ）である。少なくとも３つの二流化炭素（CS_2）中の０．１８モル・ｌ$^{-1}$溶液が使用され、モル吸光係数の平均値が決定された。
【０１７７】
実験
実施例および比較例のポリオレフィンの調製
ポリオレフィンは、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。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、検算のために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。
【０１７８】
比較例１：高圧反応器で製造されたポリエチレンポリマー
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ってポンプ送りされて２１００～２３００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２００ｍであり、ゾーン２が３８ｍｍおよび４００ｍであった。ＭＥＫが約２１６ｋｇ／時の量でフロント流に添加されて約２ｇ／１０分のMFR_2を維持した。フロント供給流が加熱セクションを通って、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２５０℃および約３１８℃であった。サイド

供給流が、上記反応を、１６５～１７０℃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（product valve）によって減圧され、冷却され、そしてポリマーが未反応ガスから分離された。

【０１７９】

比較例２：高圧反応器で製造されたポリエチレンポリマー

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。ここでまた、１，７－オクタジエンが約２４ｋｇ／時の量で反応器に添加された。２つの混合物が別々に、４つの増圧器の配列を通っ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２００ｍであり、ゾーン２が３８ｍｍおよび４００ｍであった。ＭＥＫが約２０５ｋｇ／時の量でフロント流に添加されて約２ｇ／１０分のMFR_2を維持した。フロント供給流が加熱セクションを通って、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２５３℃および約２９０℃であった。サイド供給流が、上記反応を、約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、そしてポリマーが未反応ガスから分離された。

【０１８０】

実施例１：高圧反応器で製造されたポリエチレンポリマー

エチレンが、再循環されたＣＴＡとともに、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５．６ｋｇ／時のプロピオンアルデヒドが約８９ｋｇ／時のプロピレン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１６３℃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２８６℃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２１５℃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２８５℃および２６８℃であり、それらの間での２３０℃への冷却を伴った。反応混合物は、キックバルブ（kick valve）によって減圧され、冷却され、そしてポリマーが未反応ガスから分離された。

【０１８１】

実施例２：高圧反応器で製造されたポリエチレンポリマー

エチレンが、再循環されたＣＴＡとともに、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２５８０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１４．４ｋｇ／時のプロピオンアルデヒドが添加されて約２．０ｇ／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１６４℃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３０５℃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２０８℃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、そしてポリマーが未反応ガスから分離された。

【０１８２】

実施例３：高圧反応器で製造されたポリエチレンポリマー

エチレンが、再循環されたＣＴＡとともに、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２８００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が約１３８ｋｇ／時のプロピレンとともに連鎖移動剤として添加されて２．１ｇ／１０分のＭＦＲを維持した。ここでまた、１，７－オクタジエンが３０．７ｋｇ／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１６７℃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２７１℃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１９５℃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２６９℃および２４７℃であり、それらの間での２１６℃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、そしてポリマーが未反応ガスから分離された。

【０１８３】

実施例４：高圧反応器で製造されたポリエチレンポリマー

エチレンが、再循環されたＣＴＡとともに、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２７４５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が約７７ｋｇ／時のプロピレンとともに連鎖移動剤として添加されて１．８ｇ／１０分のＭＦＲを維持した。ここでまた、１，７－オクタジエンが２８．７ｋｇ／時の量で反応器に添加され、ブチルアクリレートが約２６ｋｇ／時の量で添加された。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１６１℃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２８６℃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２３３℃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２８０℃および２６６℃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、そしてポリマーが未反応ガスから分離された。

【０１８４】

実験結果

鉱油＝鉱油に基づく潤滑剤、M-RARUS PE KPL 201、Exxon Mobil製

ＰＡＧ＝ポリアルキレングリコールに基づく潤滑剤、Syntheso D201N、Klueber製

ＰＡ＝プロピオンアルデヒド（ＣＡＳ番号：１２３－３８－６）

ＭＥＫ＝メチルエチルケトン

【０１８５】

【表１】

ベース樹脂の特性	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	比較例１	比較例２
MFR 2.16kg, 190°C [g/10 分]	1.9	2.1	2.1	1.8	2.0	2.0
密度 [kg/m^3]	924	922	921.3	921.2	922	922
ビニル [C=C/1000C]	0.32	0.13	0.59	0.53	0.11	0.25

【０１８６】

下記表の結果は、圧縮器潤滑剤として鉱油を使用してＨＰ法で製造された本発明のポリマー組成物が、５０Ｈｚで測定されたｔａｎδとして表わされる高い応力および高い温度での損失を減少させたことを示す。

【０１８７】

【表２】

表１．架橋された１０kVケーブルの25kV/mmおよび１３０℃でのtan δ（５０ Hz）

ポリマー	圧縮器オイル	tan δ (10^{-4})
比較例１	PAG	13.2
実施例１	鉱油	5.4
実施例２	鉱油	6.8

【０１８８】

【表３】

表２．架橋された１０kVケーブルの25kV/mmおよび１３０℃でのtan δ（５０ Hz）

ポリマー	圧縮器オイル	tan δ (10^{-4})
比較例２	PAG	16.1
実施例３	鉱油	3.4
実施例４	鉱油	4.8

【０１８９】

ジャケット層が、本発明の最終のケーブルの遮蔽（外側）層として、ケーブル押出機で慣用の方法で共押出される。ケーブルの好ましいジャケット層は、機械的保護層（mechanically protective layer）を提供することにより、改善されたＡＣ電気特性にさらに寄与する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C08L	*23/04*	*(2006.01)*	C08L	23/04	
H01B	*3/44*	*(2006.01)*	H01B	3/44	F
H01B	*7/02*	*(2006.01)*	H01B	7/02	F
H01B	*9/02*	*(2006.01)*	H01B	9/02	A
H01B	*13/00*	*(2006.01)*	H01B	13/00	C
H01B	*13/14*	*(2006.01)*	H01B	13/00	541
			H01B	13/14	A

(72)発明者　カンプス，アルフレッド
スイス国，１２６２　エザン，シュマン　デ　グリフス（番地なし）

合議体
審判長　高瀬　勤
審判官　山澤　宏
審判官　土谷　慎吾

(56)参考文献　国際公開第２０１０／００３６５０（WO，Ａ１）
特開平０６－２５１６２４（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０５３８１５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01B 9/00