



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0055411
(43) 공개일자 2010년05월26일

(51) Int. Cl.

C08F 2/00 (2006.01) C08K 5/05 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7002859

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년06월27일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년02월09일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/068599

(87) 국제공개번호 WO 2009/012041

국제공개일자 2009년01월22일

(30) 우선권주장

60/949,636 2007년07월13일 미국(US)

(71) 출원인

다우 글로벌 테크놀로지스 인크.

미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자

이튼 로버트 에프

미국 08502 뉴저지주 벨레 메드 밀 폰드 로드 67

(74) 대리인

김영, 양영준

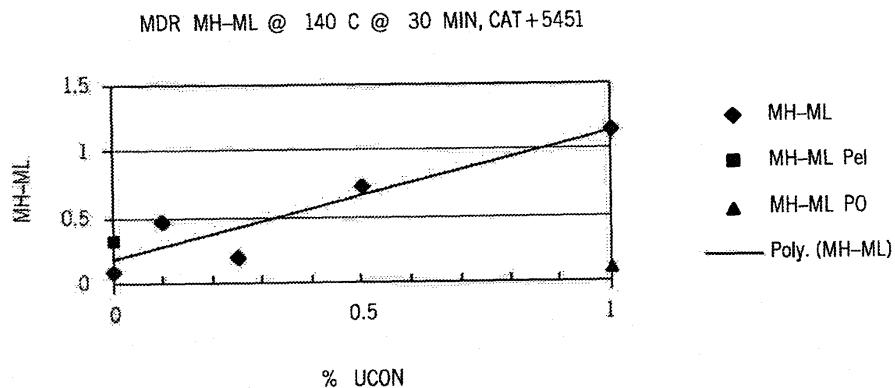
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 고압 폴리올레핀 제조를 위한 과응축기 윤활제

(57) 요약

폴리올레핀의 제조를 위한 고압 제조 공정은, 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올을 고압 생성을 보조하기 위해 공정에서 사용되는 과응축기용 윤활제로서 사용함으로써 개선된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

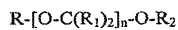
청구항 1

1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올을 과응축기(hypercompressor)용 윤활제로서 사용하는 것을 포함하고, 공정의 고압이 과응축기의 사용을 통해 적어도 부분적으로 생성되는, 개선된 고압 폴리올레핀의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 윤활제가 1개 이하의 히드록시 관능기를 갖는 하기 화학식 1의 폴리에테르 폴리올을 포함하는 것인 방법:

<화학식 1>



상기 식에서, R은 수소 또는 C₁₋₂₀ 히드로카르빌 또는 불활성적-치환된 히드로카르빌 라디칼이고, R₁은 독립적으로 수소 또는 C₁₋₂₀ 히드로카르빌 또는 불활성적-치환된 히드로카르빌 라디칼이고, R₂는 말단-캡핑 기이고, n은 2 내지 1000의 정수이다.

청구항 3

제2항에 있어서, 말단-캡핑 기가 알킬 또는 불활성적-치환된 알킬 라디칼인 것인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, R이 C₁₋₂₀ 히드로카르빌 또는 불활성적-치환된 히드로카르빌 라디칼인 것인 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, R이 수소인 것인 방법.

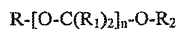
청구항 6

1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올을 윤활제로서 보유하는 과응축기.

청구항 7

제6항에 있어서, 윤활제가 1개 이하의 히드록시 관능기를 갖는 하기 화학식 1의 폴리에테르 폴리올을 포함하는 것인 과응축기:

<화학식 1>



상기 식에서, R은 수소 또는 C₁₋₂₀ 히드로카르빌 또는 불활성적-치환된 히드로카르빌 라디칼이고, R₁은 독립적으로 수소 또는 C₁₋₂₀ 히드로카르빌 또는 불활성적-치환된 히드로카르빌 라디칼이고, R₂는 말단-캡핑 기이고, n은 2 내지 1000의 정수이다.

청구항 8

올레핀 단량체, 중합 개시제, 및 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올을 포함하는 고압 반응 물질.

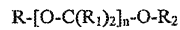
청구항 9

제8항에 있어서, 폴리에테르 폴리올이 100 ppm 미만의 양으로 존재하는 반응 물질.

청구항 10

제9항에 있어서, 폴리에테르 폴리올이 하기 화학식 1의 폴리올인 반응 물질:

<화학식 1>



상기 식에서, R은 수소 또는 C₁₋₂₀ 히드로카르빌 또는 불활성적-치환된 히드로카르빌 라디칼이고, R₁은 독립적으로 수소 또는 C₁₋₂₀ 히드로카르빌 또는 불활성적-치환된 히드로카르빌 라디칼이고, R₂는 말단-캡핑 기이고, n은 2 내지 1000의 정수이다.

청구항 11

(i) 고압 폴리올레핀, 및 (ii) 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올을 포함하는 조성물.

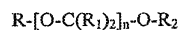
청구항 12

제11항에 있어서, 폴리에테르 폴리올이 100 ppm 미만의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 폴리에테르 폴리올이 하기 화학식 1의 폴리올인 조성물:

<화학식 1>



상기 식에서, R은 수소 또는 C₁₋₂₀ 히드로카르빌 또는 불활성적-치환된 히드로카르빌 라디칼이고, R₁은 독립적으로 수소 또는 C₁₋₂₀ 히드로카르빌 또는 불활성적-치환된 히드로카르빌 라디칼이고, R₂는 말단-캡핑 기이고, n은 2 내지 1000의 정수이다.

청구항 14

제13항에 있어서, 고압 폴리올레핀이 HPLDPE인 조성물.

청구항 15

제12항에 있어서, 고압 폴리올레핀이 실란-개질된 폴리올레핀인 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 촉매량의 루이스(Lewis) 산을 더 포함하는 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 촉매가 주석을 포함하는 것이고, 조성물 중에 조성물의 중량을 기준으로 0.001% 이상의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 18

가교된 고압 폴리올레핀, 및 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올을 포함하는, 압출 또는 성형된 물품.

청구항 19

제18항에 있어서, 케이블 외장 형태의 물품.

청구항 20

제18항에 있어서, 전력 케이블의 절연층 형태인 물품.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 고압 폴리올레핀에 관한 것이다. 일 양태에서, 본 발명은 고압 폴리올레핀의 제조에 관한 것인 반면, 다른 양태에서, 본 발명은 고압 폴리올레핀 제조 공정의 과응축기에 사용되는 윤활제에 관한 것이다. 또 다른 양태에서, 본 발명은 고압 폴리올레핀으로부터 제조된 제품, 특히 전력 케이블 외장(sheath), 예컨대 전력 케이블의 절연층 또는 보호 재킷에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고압 폴리올레핀, 예를 들어 고압 저밀도 폴리에틸렌 (HPLDPE)의 제조시, 70 내지 350 메가파스칼 (MPa, 또는 약 10,000 내지 50,000 psi)의 공정 압력이 전형적이고, 240 내지 310 MPa (약 35,000 내지 45,000 psi)의 공정 압력이 바람직하다. 이러한 고압을 달성하기 위해, 1개 이상의 과응축기(hypercompressor)가 사용되고, 이러한 장비의 작동은 윤활제의 사용을 필요로 한다. 유감스럽게도, 높은 공정 압력 및 상업적으로 입수가능한 과응축기 시일의 본성에 미뤄볼 때, 매우 낮은 수준 (예를 들어, 수 ppm)이지만 불가피하게 윤활제가 반응기로 누출되어 반응 물질, 예를 들어 에틸렌, 공단량체, 용매, 촉매 등과 혼합되고 이들의 일부가 된다.

[0003] 통상적으로, 미네랄 오일이 과응축기 윤활제로서 사용되어 왔으며, 그의 반응 물질로의 누출은 고압 폴리올레핀의 형성, 또는 후속 제조, 예를 들어 성형 또는 압출 공정에서 폴리올레핀의 사용에 부정적 영향을 거의 미치지 않는다. 그러나, 과응축기 윤활제로서 미네랄 오일의 사용은 과응축기의 상당한 관리 시간과 관련된다.

[0004] 폴리히드록시-관능성 폴리알킬렌 옥사이드 코(co)-폴리올, 예컨대 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)로부터 입수가능한 UCON[™] PE-320은 또 다른 과응축기 윤활제 군이다. 일반적으로, 이들 윤활제는 과응축기 관리 맥락에서 미네랄 오일보다 우수하지만, 고압 폴리올레핀 생성물, 특히 올레핀과 비닐 실란의 공중합체 생성물 중의 그의 존재 (과응축기로부터 누출된 결과임)는, 심지어 윤활제가 단지 수 ppm의 양으로 존재하는 경우에서조차, 폴리올레핀이 궁극적으로 가교되는 공정에서 폴리올레핀 생성물의 사용에 부정적 영향을 미칠 수 있다. 다수의 히드록시기 및 친수성 에틸렌 옥사이드기 모두의 존재로 인해, 이들 윤활제는 상당히 친수성이고, 이는 중합체, 특히 실란-개질된 중합체에 의한 물 흡수율의 증가를 초래할 수 있다. 또한, 이는, 압출기, 또는 가교 조건에서 작동되는 공정 장비의 다른 부품에서 고압 중합체가 가공되는 경우 스코치(scorch), 즉, 조기 가교를 야기할 수 있다. 또한, 중전압 또는 고전압 전력 케이블용 절연 외장과 같은 일부 용품에서, 폴리히드록시 관능성 폴리올의 존재는 케이블의 조기 노후화 및 유전 손실을 초래할 수 있다.

[0005] 따라서, 고압 폴리올레핀 제조 산업 및 중합체 제조 산업, 특히 와이어 및 케이블 산업은, 과응축기에서 효과적으로 사용되고, 윤활제가 반응 물질로 누출되는 정도로 폴리올레핀 중에 존재하는 것이 폴리올레핀, 특히 실란-개질된 고압 폴리올레핀의 압출 또는 성형 동안 조기 가교를 촉진시키지 않는 과응축기 윤활제를 확인 및 사용하는 것에 지속적 관심을 가져왔다.

발명의 내용

[0006] 일 실시양태에서, 본 발명은, 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 (즉, 1개 또는 0개의 히드록시 관능기를 포함하는) 폴리에테르 폴리올을 과응축기용 윤활제로서 사용하는 것을 포함하고, 공정의 고압이 과응축기의 사용을 통해 적어도 부분적으로 생성되는, 개선된 고압 폴리올레핀의 제조 방법이다.

[0007] 다른 실시양태에서, 본 발명은, 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올을 윤활제로서 보유하는 과응축기이다.

[0008] 다른 실시양태에서, 본 발명은, 올레핀 단량체, 중합 개시제, 및 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올을 포함하는 고압 반응 물질이다.

[0009] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은, (i) 고압 폴리올레핀, 및 (ii) 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올을 포함하는 조성물이다.

[0010] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은, 가교된 고압 폴리올레핀, 및 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리올

테르 폴리올을 포함하는, 압출 또는 성형된 물품이다. 상기 실시양태의 일례는, 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올과 고압 폴리올레핀의 혼합물로부터 제조된, 외장층, 예를 들어 절연층을 포함하는 전력 케이블이다. 외장층은 제조될 때 또는 제조 후 가교된다. 상기 실시양태의 일 변형에서, 고압 폴리올레핀은 고압 실란-개질된 폴리올레핀, 예를 들어 에틸렌/비닐 실란 공중합체 또는 실란-그래프팅된 고압 폴리올레핀을 포함한다.

[0011] 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올 과응축기 윤활제를 고압 폴리올레핀의 제조 동안에 사용하면, 폴리올레핀의 가교된 제품으로의 제조, 예를 들어 형상화 또는 성형 동안 스코치의 가능성이 감소 또는 제거된다. 또한, 고압 폴리올레핀이 실란-개질된 고압 폴리올레핀인 경우, 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올 과응축기 윤활제를 고압 폴리올레핀의 제조 동안에 사용하면, 실란-개질된 고압 폴리올레핀으로부터 제조된 중전압 및 고전압 케이블 외장에서 유전 손실이 감소 또는 제거된다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은, 다양한 UCON[™] PE-320 과응축기 윤활제 %에서, 더 다우 케미칼 캄파니로부터 입수가능한 DGDA-1140 촉매 마스터배치 5%, 폴리에틸렌 수분-경화성 비닐트리메톡시실란 (VTMS) 공중합체 및 DFDA 5451 NT의 가교 특성을 기록한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] <정의>

[0014] 본 개시내용에서 수치 범위는 근사치이므로, 달리 언급하지 않는 한, 상기 범위를 벗어나는 값들이 포함될 수 있다. 수치 범위는, 임의의 하한값과 임의의 상한값 사이에 2 단위 이상 분리되어 있는 것을 전제로 1 단위 증분씩, 하한값 및 상한값을 비롯하여 하한값 내지 상한값의 모든 값들을 포함한다. 일 예로, 조성, 물성 또는 기타 특성, 예를 들어 분자량, 점도, 용융 지수 등이 100 내지 1,000인 경우, 100, 101, 102 등과 같은 모든 개별 값들, 및 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등과 같은 부분 범위가 명백히 열거된 것으로 간주된다. 1 미만의 값들을 함유하거나 또는 1 초과인 분수 (예를 들어, 1.1, 1.5 등)를 함유하는 범위의 경우, 1 단위는 적절하게 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 간주된다. 10 미만의 한자리 숫자를 함유하는 범위 (예를 들어, 1 내지 5)의 경우, 1 단위는 전형적으로 0.1인 것으로 간주된다. 이들은 구체적으로 의도되는 것의 예일 뿐이고, 열거된 최소값과 최대값 사이의 수치 값들의 모든 가능한 조합이 본 개시내용에 명백히 언급된 것으로 간주되어야 한다. 무엇보다도, 중량 및 수 평균 분자량, 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 중의 에틸렌 함량, 혼합물 중의 성분들의 상대량, 및 다양한 온도 및 기타 공정 파라미터 범위에 대한 수치 범위들이 본 개시내용에 제공되어 있다.

[0015] "케이블", "전력 케이블" 및 유사 용어는, 보호 재킷 또는 외장 내부의 1개 이상의 와이어 또는 광학 섬유를 의미한다. 전형적으로, 케이블은, 전형적으로 통상적인 보호 재킷 또는 외장에서 함께 결합된 2개 이상의 와이어 또는 광학 섬유이다. 재킷 내부의 개별 와이어 또는 섬유는 노출되어 있거나, 피복되거나 또는 절연될 수 있다. 조합 케이블은 전선 및 광학 섬유 모두를 함유할 수 있다. 케이블 등은 저전압, 중전압 및 고전압 용품으로 디자인될 수 있다. 전형적인 케이블 디자인은 미국 특허 제5,246,783호, 제6,496,629호 및 제6,714,707호에 예시되어 있다.

[0016] "중합체"는, 동일하거나 상이한 유형의 단량체를 중합시킴으로써 제조된 중합체 화합물을 의미한다. 따라서, 일반 용어 중합체는, 통상적으로 단지 1가지 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 사용되는 용어 단일중합체, 및 하기 정의된 바와 같은 용어 혼성중합체 또는 공중합체를 포괄한다.

[0017] "혼성중합체" 및 "공중합체"는, 2가지 이상의 상이한 유형의 단량체들의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 이들 일반 용어는, 통상적인 공중합체 (즉, 2가지 상이한 유형의 단량체들로부터 제조된 중합체), 및 2가지 초과인 상이한 유형의 단량체들로부터 제조된 중합체 (예를 들어, 삼원공중합체, 사원공중합체 등) 모두를 포함한다.

[0018] "폴리올레핀" 및 유사 용어는, 1종 이상의 단순한 올레핀 단량체, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 등으로부터 유도된 중합체를 의미한다. 올레핀 단량체는 치환 또는 비치환될 수 있고, 치환되는 경우, 치환기는 매우 다양할 수 있다. 본 발명의 목적상, 치환된 올레핀 단량체로는 VTMS, 비닐 아세테이트, C₂₋₆ 알킬 아크릴레이트, 공액 및 비(非)공액 디엔, 폴리엔, 비닐실록산, 일산화탄소 및 아세틸렌계

화합물이 포함된다. 폴리올레핀이 불포화기를 함유하는 경우, 바람직하게는 공단량체들 중 1종 이상은, 1종 이상의 비공액 디엔, 예컨대 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 1,11-도데카디엔, 1,13-테트라데카디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 9-메틸-1,8-데카디엔 등이거나, 또는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (여기서, n 은 1 이상임)의 실록산이다. 많은 폴리올레핀은 열가소성이고, 본 발명의 목적상 고무 상(phase)을 포함할 수 있다. 폴리올레핀으로는, 이에 제한되는 것은 아니지만 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리이소프렌 및 이들의 다양한 혼성중합체들이 포함된다.

- [0019] "고압 폴리올레핀" 및 유사 용어는, 고압 조건 하에, 예를 들어 70 MPa (10,000 psi) 이상의 압력에서 제조된 폴리올레핀을 의미한다. 대표적인 고압 폴리올레핀은, 미국 특허 제6,407,191호 및 제6,569,962호에 기재된 고압 공정에 의해 제조된 것들이다.
- [0020] "실란-개질된 폴리올레핀" 및 유사 용어는, 실란 관능기를 포함하는 폴리올레핀을 의미한다. 실란 관능기가 폴리올레핀의 일부로서 존재하는 것은, 실란 치환된 올레핀 단량체 (예를 들어, VTMS)를 중합체 골격에 도입하거나, 또는 실란 관능기를 중합체 골격에 그래프팅한 결과일 수 있다.
- [0021] "실란-그래프팅된 폴리올레핀" 및 유사 용어는, 예를 들어 미국 특허 제3,646,155호 또는 제6,048,935호에 기재된 바와 같이, 실란 관능기를 폴리올레핀의 중합체 골격 상에 그래프팅하는 공정에 의해 제조된 실란-함유 폴리올레핀을 의미한다.
- [0022] "비닐실란-올레핀 공중합체" 및 유사 용어는, 예를 들어 미국 특허 제4,413,066호에 기재된 바와 같이, 이에 제한되는 것은 아니지만 에틸렌을 비롯한 올레핀을 에틸렌계 불포화 실란 화합물, 즉, 1개 이상의 가수분해성기를 함유하는 비닐실란 단량체, 예컨대 VTMS와 공중합시켜 제조된 공중합체를 의미한다.
- [0023] "소수성 폴리에테르 폴리올" 및 유사 용어는, 폴리에테르 폴리올이 100% 습도 및 주위 조건 하에 평형상태에서 10 wt% 이하의 물을 흡수함을 의미한다. 예로, UCON PE-305는 소수성 (프로필렌-기재 폴리에테르 폴리올)인 반면, UCON PE-320은 친수성 (에틸렌-기재 폴리에테르 폴리올)이다.
- [0024] 문구 "화학적인 것을 특징으로 하는"은, 제한하고자 의도된 것이 아니며, 통상적으로 "포함하는"이 사용되는 것과 동일한 방식으로 사용된다. 용어 "독립적으로 선택된"은 R 기, 예를 들어 R 및 R^1 이 동일하거나 상이할 수 있음 (예를 들어, R 및 R^1 이 히드록시카르빌일 수 있거나, 또는 R이 히드록시카르빌일 수 있고 R^1 이 불활성적-치환된 히드록시카르빌 라디칼일 수 있음)을 나타내기 위해 사용된다. 단수의 사용은 복수의 사용을 포함하고, 복수의 사용은 단수의 사용을 포함한다. 일반적으로, R 기라는 명칭은 당업계에서 상기 명칭을 갖는 R 기에 상응하는 것으로 인지되는 구조를 가질 것이다. 이들 정의는 당업자에게 공지된 정의를 배제하고자 하는 것이 아니라 보충 및 예시하도록 의도된다.
- [0025] "히드록시카르빌"은, 분지형 또는 비(非)분지형 포화 또는 불포화 종(species), 예컨대 알킬기, 알케닐기, 아릴기 등을 비롯한, 전형적으로 1 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 24개의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 1가 히드록시카르빌 라디칼을 의미한다.
- [0026] "불활성적-치환된 히드록시카르빌" 및 유사 용어는, 생성된 커플링된 중합체 (예를 들어, 방향족 물질)의 목적하는 특성 또는 목적하는 반응(들)에 불리하게 영향을 미치지 않는, 1개 이상의 치환 원자 또는 기로 치환된 히드록시카르빌을 의미한다.
- [0027] "말단-캡핑 라디칼", "말단-캡핑 기" 및 유사 용어는, HPLDPE 또는 본 발명의 기타 폴리올레핀의 경화 또는 가공 공정 동안에 존재하는 생성물 또는 기타 시약과 반응하지 않는 라디칼 또는 기를 의미하며, 이에 제한되는 것은 아니지만 알킬 라디칼 (예를 들어, C_{1-20} , 바람직하게는 C_{1-8} 알킬), 에스테르 라디칼 및 우레탄 라디칼을 포함한다.
- [0028] "알킬"은 직쇄, 분지형 또는 비분지형 포화 탄화수소 라디칼을 의미한다. 적합한 알킬 라디칼로는 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, t-부틸, i-부틸 (또는 2-메틸프로필), 헥실, 옥틸 등이 포함된다. 본 발명의 특정 실시양태에서, 알킬은 1 내지 200개, 통상적으로 1 내지 50개, 보다 전형적으로 1 내지 20개, 보다 더 전형적으로 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0029] "아릴"은, 단일 방향족 고리이거나, 또는 함께 융합되거나 공유 결합되거나, 메틸렌 또는 에틸렌 잔기와 같은 공통 기에 결합된 다중 방향족 고리일 수 있는 방향족 치환기를 의미한다. 특히, 방향족 고리(들)로는 페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 비페닐이 포함될 수 있다. 특정 실시양태에서, 아릴은 1 내지 200개의 탄소 원자, 또는

1 내지 50개의 탄소 원자, 또는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.

[0030] "고압 저밀도 폴리에틸렌", "HPLDPE" 및 유사 용어는, 70 MPa (10,000 psi) 이상의 압력 하에 자유-라디칼 중합에 의해 제조된, 장쇄 분지 (LCB)를 함유하는 에틸렌 단일중합체 또는 공중합체를 의미한다. 공중합체인 경우, 공단량체는, 에틸렌 단량체와의 중합에 이용가능한 에틸렌계 기를 갖는 임의의 분자일 수 있지만, 전형적으로 1종 이상의 C₃₋₂₀, 보다 전형적으로 1종 이상의 C₃₋₁₂ 알파-올레핀 (α-올레핀)이다. 바람직한 α-올레핀으로는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐이 포함된다.

[0031] "장쇄 분지", "LCB" 및 유사 용어는, HPLDPE 중합체의 맥락에서, 예를 들어 중합체 골격으로부터 연장되어 있는, 1개 초과와 탄소 원자를 포함하는 분지쇄를 의미한다. HPLDPE가 공중합체인 경우, LCB는, 에틸렌과 공중합된 가장 긴 공단량체의 총 길이보다 2 미만 탄소보다 1 초과와 탄소를 포함한다. 예를 들어, 에틸렌/1-옥텐 HPLDPE 중합체에서, LCB는, 길이가 탄소 원자 7개 이상이다. 사실은, LCB는, 공단량체를 중합체 골격에 도입하여 생성된 측쇄보다 더 길다. HPLDPE의 중합체 골격은, 커플링된 에틸렌 단위를 포함한다.

[0032] "블렌드", "중합체 블렌드" 및 유사 용어는 2종 이상의 중합체들의 블렌드를 의미한다. 이러한 블렌드는 혼화성 또는 비(非)혼화성일 수 있다. 이러한 블렌드는 상 분리되거나 상 분리되지 않는다. 이러한 블렌드는 투과전자 현미경, 광 산란, x-선 산란, 및 당업계에 공지된 임의의 기타 방법으로부터 결정된, 1개 이상의 도메인 형상을 함유하거나 함유하지 않을 수 있다.

[0033] "조성물" 및 유사 용어는, 2개 이상의 성분들의 혼합물 또는 블렌드를 의미한다. 케이블 외장 또는 기타 제품을 제조하는 재료들의 혼합물 또는 블렌드의 맥락에서, 조성물은 혼합물의 모든 성분들, 예를 들어 실란-개질된 폴리올레핀, 윤활제, 충전제 및 임의의 기타 첨가제, 예컨대 경화 촉매, 산화방지제, 난연제 등을 포함한다.

[0034] "촉매량"은, 두 성분의 반응을 검출가능한 수준으로, 바람직하게는 상업적으로 허용가능한 수준으로 촉진시키는 데 필요한 양을 의미한다.

[0035] "중량 평균 분자량" (Mw) 및 "수 평균 분자량" (Mn)은 중합체 분야에서 널리 공지되어 있고, 예를 들어, WO 2004/031250 A1호에 기재된 바와 같이 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정될 수 있다.

[0036] 윤활제:

[0037] 일 실시양태에서, 본 발명은 응축기용 윤활제에 관한 것이다. 상기 윤활제는, 히드록시 관능기를 1개 갖거나 히드록시 관능기가 전혀 없는 소수성 폴리에테르 폴리올이다. 상기 폴리에테르 모노히드록시 또는 비(非)히드록시 관능성 윤활제는, 폴리히드록시 관능성 폴리에틸렌 옥사이드 함유 등가물보다 탄소 함량이 더 높고, 하기 화학식 1인 것을 특징으로 한다.

화학식 1

[0038]
$$R-[O-C(R_1)_2]_n-O-R_2$$

[0039] (상기 식에서, R은 수소 또는 C₁₋₂₀ 히드로카르빌 또는 불활성적-치환된 히드로카르빌 라디칼이고, R₁은 독립적으로 수소 또는 C₁₋₂₀ 히드로카르빌 또는 불활성적-치환된 히드로카르빌 라디칼이고, R₂는 말단-캡핑 라디칼이고, n은 2 내지 1000의 정수임). 일 실시양태에서, 말단 캡핑 라디칼은 알킬 또는 불활성적 치환된 알킬 라디칼이다.

[0040] 폴리에테르 폴리올은 에폭시 (시클릭 에테르)를 개시제에 촉매화 부가하여 제조될 수 있다. 시클릭 에테르로는, 이에 제한되는 것은 아니지만 프로필렌 옥사이드 (PO), 에틸렌 옥사이드 (EO), 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 시클로헥센 옥사이드, 및 2종 이상의 이들 옥사이드들의 다양한 혼합물들이 포함된다. 이들 옥사이드는, 이에 제한되는 것은 아니지만 물, 글리콜, 폴리올 및 아민을 비롯한, 개시제라 지칭되는 활성 수소-함유 화합물과 반응하므로; 구조, 쇠 길이 및 분자량이 다양한, 광범위하게 다양한 조성물이 가능하다. 적절한 옥사이드 또는 옥사이드들, 개시제, 및 반응 조건 및 촉매를 선택함으로써, 저분자량 폴리글리콜 내지 고분자량 수치 범위의 일련의 폴리에테르 폴리올을 합성하는 것이 가능하다.

[0041] 폴리에테르 폴리올은, 알킬렌 옥사이드를, 이에 제한되는 것은 아니지만 수산화칼륨 (KOH)을 비롯한 염기 촉매 작용에 의해, 이에 제한되는 것은 아니지만 알콜, 산 또는 아민을 비롯한 다관능성 출발물질 화합물에 중부가하

여 산업적으로 제조될 수 있다 (예를 들어, 문헌 [Gum, Riese & Ulrich (ed.): "Reaction Polymers", Hanser Verlag, Munich, 1992, pp. 75-96] 참조). 중부가의 완료 후, 염기성 촉매는, 이에 제한되는 것은 아니지만 중화, 증류 및 여과를 비롯한 임의의 적합한 방법을 사용하여 폴리에테르 폴리올로부터 제거된다. 또한, 쇠 길이가 증가함에 따라, 염기 촉매작용에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올은 이중 결합으로 종결되는 일관능성 폴리에테르의 수를 증가시킨다.

[0042] 모노히드록시 폴리에테르 폴리올은, 이에 제한되는 것은 아니지만 메탄올, 에탄올, 페놀, 알릴 알콜, 장쇄 알콜, 및 2종 이상의 이들 알콜들의 다양한 혼합물을 비롯한 저분자량 모노히드록시 출발물질에 몇배의 당량의 에폭사이드를 부가하여 형성될 수 있다. 적합한 에폭사이드로는 상기 기재된 것들이 포함된다. 에폭사이드는, 이에 제한되는 것은 아니지만 알칼리 금속, 알칼리 금속 히드록사이드 및 알콕사이드, 이중 금속 시아나이드 착물을 비롯한 다양한 촉매 및 널리 공지된 기술을 사용하여 중합될 수 있다. 또한, 적합한 모노히드록시 출발물질은, 예를 들어, 먼저 디올 또는 트리올을 제조한 다음, 잔류 히드록시기 중 1개를 제외한 모두를 에테르, 에스테르 또는 다른 비(非)반응성 기로 전환시킴으로써 제조될 수 있다.

[0043] 본 발명에서 유용한 모노히드록시 폴리에테르는 Mw가 100 내지 3000, 바람직하게는 200 내지 2200 범위이다. 다른 알킬렌 옥사이드, 또는 알킬렌 옥사이드들의 블렌드가 유용하며, 이로는, 이에 제한되는 것은 아니지만 모노히드록시 관능성 부탄올 개시된 프로필렌 옥사이드 (Mw 2000)가 포함된다. 히드록시 관능기가 없는 폴리에테르 폴리올 과응축기 윤활제로는, 산, 이소시아네이트, 및 이들의 탄소-캡핑된 버전이 포함된다. 알킬렌 옥사이드 및 알킬렌 옥사이드들의 블렌드는 당업계에 널리 공지된 방법을 사용하여 제조될 수 있다.

[0044] 고압 저밀도 폴리에틸렌 (HPLDPE):

[0045] 바람직한 폴리올레핀은, 고압의 반응기에서 제조된 HPLDPE이고; 상기 논의된 윤활제는 HPLDPE의 제조에 유용하다. 고압 저밀도 폴리에틸렌의 분자 구조는 고도로 복잡하다. 그의 간단한 구성 블록의 배열 순열은 본질적으로 무한하다. 고압 수지는 복잡한 장쇄 분지형 분자 구조인 것을 특징으로 한다. 이들 장쇄 분지는 수지의 용융 레올로지에 현저한 영향을 미친다. 또한, 고압 저밀도 폴리에틸렌 수지는 일반적으로 수지 결정도 (밀도)를 좌우하는 길이가 탄소 원자 1 내지 8개인 일련의 단쇄 분지를 갖는다. 이들 단쇄 분지의 빈도 분포는, 평균적으로, 대부분의 쇠가 동일한 평균 분지 수를 갖도록 하는 정도이다. 고압 저밀도 폴리에틸렌을 특징짓는 단쇄 분지 분포는 좁은 것으로 간주될 수 있다.

[0046] HPLDPE 중합체의 Mw는 전형적으로 30,000 이상, 보다 전형적으로 40,000 이상, 보다 더 전형적으로 50,000 이상이다. 본 발명의 HPLDPE 중합체의 최대 Mw는 전형적으로 750,000을 초과하지 않고, 보다 전형적으로 500,000을 초과하지 않고, 보다 더 전형적으로 400,000을 초과하지 않는다. 이들 중합체의 분자량 분포 또는 다분산도 또는 Mw/Mn은 전형적으로 3 내지 7, 보다 전형적으로 3 내지 6, 바람직하게는 2.5 내지 5이다.

[0047] 본 발명의 HPLDPE 중합체의 용융 지수 (MI)는 전형적으로 0.03 이상, 보다 전형적으로 0.05 이상, 보다 더 전형적으로 0.1 이상이다. 본 발명의 HPLDPE 중합체의 최대 MI는 전형적으로 50을 초과하지 않고, 보다 전형적으로 30을 초과하지 않고, 보다 더 전형적으로 20을 초과하지 않는다. MI는 ASTM D1238 (조건 E) (190 °C/2.16 kg)에 의해 측정된다.

[0048] 이들 중합체의 밀도는 전형적으로 0.900 내지 0.950, 보다 전형적으로 0.905 내지 0.945, 바람직하게는 0.910 내지 0.940이다. 밀도는 문헌 [American Society for Testing and Materials (ASTM)] 절차 ASTM D792-00 방법 B에 따라 결정된다.

[0049] 본 발명의 실시예에 사용되는 고압 중합 공정은 당업계에 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제 6,407,191호 및 제 6,569,962호를 참조하기 바란다. 대부분의 상업적 고밀도 폴리에틸렌은 중벽(heavy walled) 오토클레이브 또는 튜브형 반응기에서 40,000 파운드/인치² (psi) 또는 그 이상의 압력에서 중합된다. 온도는 전형적으로 70 내지 320 °C, 바람직하게는 100 내지 320 °C, 보다 바람직하게는 120 내지 320 °C이다. HPLDPE가 공중합체인 경우, 사용되는 공단량체의 양은 전형적으로, 에틸렌과 공단량체의 합한 중량을 기준으로, 0.5 내지 35 중량%, 바람직하게는 2 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 25 중량%이다. 경우에 따라 텔로머 및 기타 공정 첨가제가 공지된 양 및 공지된 방식으로 사용된다.

[0050] 충전압 및 고전압 절연을 위한 폴리올레핀:

[0051] 본 발명의 변형에서, 모노히드록시 관능기를 갖거나 히드록시 관능기가 전혀 없는 폴리에테르 폴리올이, 충전압 (3 내지 60 kV) 및 고전압 (>60 kV) 절연을 위한 폴리올레핀의 제조에 유용하다. 상기 폴리올레핀 중합체는,

0.1 내지 50 그램/10분 (g/10분)의 용융 지수 (MI, I₂) 및 0.85 내지 0.95 그램/cm³ (g/cc)의 밀도를 갖는 1종 이상의 수지 또는 그의 블렌드를 포함할 수 있다. 전형적인 폴리올레핀으로는 고밀도 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐 아세테이트 및 에틸렌 에틸 아크릴레이트가 포함된다. 밀도는 ASTM D-792의 절차에 의해 측정되고, 용융 지수는 ASTM D-1238 (190 °C/2.16 kg)에 의해 측정된다.

[0052] 다른 실시양태에서, 폴리올레핀 중합체로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 에스테르 함량이 공중합체의 중량을 기준으로 5 중량% 이상인 불포화 에스테르와 에틸렌의 공중합체가 포함된다. 종종, 에스테르 함량은 80 중량% 정도로 높고, 이 수준에서, 1차 단량체는 에스테르이다.

[0053] 또 다른 실시양태에서, 에스테르 함량의 범위는 10 내지 40 중량%이다. 중량%는 공중합체의 총 중량을 기준으로 한다. 불포화 에스테르의 예는 비닐 에스테르, 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르이다. 통상적으로, 에틸렌/불포화 에스테르 공중합체는 통상적인 고압 공정에 의해 제조된다. 공중합체는 0.900 내지 0.990 g/cc 범위의 밀도를 가질 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 공중합체는 0.920 내지 0.950 g/cc 범위의 밀도를 가질 수 있다. 또한, 공중합체는 1 내지 100 g/10분 범위의 용융 지수를 가질 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 공중합체는 5 내지 50 g/10분 범위의 용융 지수를 가질 수 있다.

[0054] 에스테르는 4 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 7개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 비닐 에스테르의 예는 비닐 아세테이트; 비닐 부티레이트; 비닐 피발레이트; 비닐 네오노노에이트; 비닐 네오테카노에이트; 및 비닐 2-에틸헥사노에이트이다. 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르의 예는 메틸 아크릴레이트; 에틸 아크릴레이트; t-부틸 아크릴레이트; n-부틸 아크릴레이트; 이소프로필 아크릴레이트; 헥실 아크릴레이트; 데실 아크릴레이트; 라우릴 아크릴레이트; 2-에틸헥실 아크릴레이트; 라우릴 메타크릴레이트; 미리스틸 메타크릴레이트; 팔미틸 메타크릴레이트; 스테아릴 메타크릴레이트; 3-메타크릴옥시-프로필트리메톡시실란; 3-메타크릴옥시-프로필트리에톡시실란; 시클로헥실 메타크릴레이트; n-헥실메타크릴레이트; 이소데실 메타크릴레이트; 2-메톡시에틸 메타크릴레이트; 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트; 옥틸 메타크릴레이트; 2-페녹시에틸 메타크릴레이트; 이소보르닐 메타크릴레이트; 이소옥틸 메타크릴레이트; 및 올레일 메타크릴레이트이다. 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 n- 또는 t-부틸 아크릴레이트가 바람직하다. 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 경우, 알킬기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 알킬기는 옥시알킬트리알콕시실란으로 치환될 수 있다.

[0055] 폴리올레핀 중합체의 다른 예는 폴리프로필렌; 폴리프로필렌 공중합체; 폴리부텐; 폴리부텐 공중합체; 50 몰% 미만 0 몰% 초과인 에틸렌 공단량체를 갖는 고단쇄 분지형 α-올레핀공중합체; 폴리이소프렌; 폴리부타디엔; EPR (프로필렌과 공중합된 에틸렌); EPDM (프로필렌 및 디엔, 예컨대 헥사디엔, 디시클로펜타디엔 또는 에틸리덴 노르보르넨과 공중합된 에틸렌); 에틸렌과 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 α-올레핀의 공중합체, 예컨대 에틸렌/옥텐 공중합체; 에틸렌과 α-올레핀과 디엔 (바람직하게는 비(非)-공액)의 삼원공중합체; 에틸렌과 α-올레핀과 불포화 에스테르의 삼원공중합체; 에틸렌과 비닐-트리-알킬옥시 실란의 공중합체; 에틸렌과 비닐-트리-알킬옥시 실란과 불포화 에스테르의 삼원공중합체; 또는 에틸렌과 1종 이상의 아크릴로니트릴 또는 말레산 에스테르의 공중합체이다.

[0056] 또한, 본 발명의 폴리올레핀 중합체로는 에틸렌 에틸 아크릴레이트, 에틸렌 비닐 아세테이트, 비닐 에테르, 비닐 아세테이트, 부틸 아크릴레이트, 에틸렌 비닐 에테르 및 메틸 비닐 에테르가 포함된다. 상업적으로 입수가 가능한 에틸렌 비닐 아세테이트의 일 예는 더 다우 케미칼 캄파니로부터의 AMPLIFY 101이다.

[0057] 본 발명의 폴리올레핀 중합체로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 프로필렌으로부터 유도된 단위 50 몰% 이상, 및 20개 이하, 바람직하게는 12개 이하, 보다 바람직하게는 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 α-올레핀으로부터 유도된 단위로부터의 나머지 부분을 포함하는 폴리프로필렌 공중합체; 및 에틸렌으로부터 유도된 단위 50 몰% 이상, 및 20개 이하, 바람직하게는 12개 이하, 보다 바람직하게는 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 α-올레핀으로부터 유도된 단위로부터의 나머지 부분을 포함하는 폴리에틸렌 공중합체가 포함된다.

[0058] 본 발명의 실시예에 유용한 폴리올레핀 공중합체로는, α-올레핀 함량이 혼성중합체의 중량을 기준으로 15 중량% 이상, 바람직하게는 20 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 25 중량% (wt%) 이상인 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체가 포함된다. 전형적으로, 이들 혼성중합체는 α-올레핀 함량이 혼성중합체의 중량을 기준으로 50 중량% 미만, 바람직하게는 45 중량% 미만, 보다 바람직하게는 40 중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 35 중량% 미만이다. α-올레핀 함량은 ¹³C 핵 자기 공명 (NMR) 분광기에 의해 문헌 [Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3)] (란돌 (Randall))에 기재된 절차를 사용하여 측정된다. 일반적으로, 혼성중합체의 α-올레핀 함량이 클수록, 혼성중

합체의 밀도가 더 낮고 보다 비결정질인데, 이는 보호 절연층의 경우 바람직한 물리적 및 화학적 특성을 초래한다.

[0059] α-올레핀은 바람직하게는 C₃₋₂₀ 선형, 분지형 또는 시클릭 α-올레핀이다. C₃₋₂₀ α-올레핀의 예로는 프로펜, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-옥타데센이 포함된다. 또한, α-올레핀은 시클릭 구조, 예컨대 시클로헥산 또는 시클로펜탄을 함유하여, 3-시클로헥실-1-프로펜 (알릴 시클로헥산) 및 비닐 시클로헥산과 같은 α-올레핀이 초래될 수 있다. 고전적인 용어의 의미로 α-올레핀은 아니지만, 본 발명의 목적상, 특정 시클릭 올레핀, 예컨대 노르보르넨 및 관련 올레핀, 특히 5-에틸리텐-2-노르보르넨은 α-올레핀이고, 상기 기재된 α-올레핀들의 일부 또는 모두 대신에 사용될 수 있다. 유사하게, 스티렌 및 그의 관련 올레핀 (예를 들어, α-메틸스티렌 등)은 본 발명의 목적상 α-올레핀이다. 예시적 폴리올레핀 공중합체로는 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/1-옥텐, 에틸렌/스티렌 등이 포함된다. 예시적 삼원공중합체로는 에틸렌/프로필렌/1-옥텐, 에틸렌/프로필렌/부텐, 에틸렌/부텐/1-옥텐, 에틸렌/프로필렌/디엔 단량체 (EPDM) 및 에틸렌/부텐/스티렌이 포함된다. 상기 공중합체는 랜덤형 또는 블록형일 수 있다.

[0060] 본 발명의 실시예에 사용되는 폴리올레핀은, 단독으로 또는 1종 이상의 다른 폴리올레핀 (예를 들어, 단량체 조성 및 함량, 촉매적 제조 방법 등이 서로 상이한 2종 이상의 폴리올레핀 중합체들의 블렌드)과 조합하여 사용될 수 있다. 폴리올레핀이 2종 이상의 폴리올레핀들의 블렌드인 경우, 폴리올레핀은 임의의 반응기내 공정 또는 반응기후 공정에 의해 블렌딩될 수 있다. 반응기내 블렌딩 공정이 반응기후 블렌딩 공정에 비해 바람직하고, 바람직한 반응기내 블렌딩 공정은, 직렬로 연결된 다수의 반응기를 사용하는 공정이다. 이들 반응기는, 동일한 촉매가 충전되지만 상이한 조건, 예를 들어 상이한 반응물 농도, 온도, 압력 등에서 작동되거나, 또는 동일한 조건에서 작동되지만 상이한 촉매가 충전될 수 있다.

[0061] 실란-가교제:

[0062] 폴리올레핀 중합체를 공중합시키거나 또는 이에 그래프팅되고 이를 효과적으로 가교시키는 임의의 실란이 본 발명의 실시예에 사용될 수 있다. 적합한 실란으로는, 에틸렌계 불포화 히드로카르빌 기, 예컨대 비닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 시클로헥세닐 또는 감마-(메트)아크릴옥시 알릴 기, 및 가수분해성 기, 예를 들어 히드로카르빌옥시, 히드로카르보닐옥시 또는 히드로카르빌아미노 기를 포함하는 불포화 실란이 포함된다. 가수분해성 기의 예로는 메톡시, 에톡시, 포르밀옥시, 아세톡시, 프로피오닐옥시, 및 알킬 또는 아릴아미노 기가 포함된다. 바람직한 실란은, 중합체 상에 그래프팅될 수 있는 불포화 알콕시 실란이다. 이들 실란 및 그의 제조 방법은 미국 특허 제5,266,627호에 보다 상세히 기재되어 있다. 본 발명에 사용되는 바람직한 실란 가교제는 비닐 트리메톡시 실란, 비닐 트리에톡시 실란, 감마-(메트)아크릴옥시 프로필 트리메톡시 실란 및 이들 실란의 혼합물이다. 충전제가 존재하는 경우, 바람직하게는 가교제는 비닐 트리에톡시 실란을 포함한다.

[0063] 본 발명의 실시예에 사용되는 실란 가교제의 양은 중합체의 본성, 실란, 가공 조건, 그래프팅 효율, 최종 용도 및 유사 인자에 따라 광범위하게 다양할 수 있지만, 전형적으로 0.5 phr (수지 백 당 부(parts per hundred resin)) 이상, 바람직하게는 0.7 phr 이상이 사용된다. 통상적으로, 편의 및 경제를 고려하는 것이 본 발명의 실시예에 사용되는 실란 가교제의 최대량에 대한 2가지 주된 제한으로서, 전형적으로 실란 가교제의 최대량은 5 phr을 초과하지 않고, 바람직하게는 2 phr을 초과하지 않는다. 수지 백 당 부 또는 phr에서 사용되는 "수지"는 폴리올레핀 중합체를 의미한다.

[0064] 실란 가교제는, 전형적으로 자유 라디칼 개시제, 예를 들어 퍼옥사이드 및 아조 화합물의 존재 하에 임의의 통상적인 방법에 의해, 또는 이온화 방사선 등에 의해 중합체로 공중합되거나 중합체 상에 그래프팅될 수 있다. 퍼옥사이드 개시제, 예를 들어 디쿠밀 퍼옥사이드, 디-tert-부틸 퍼옥사이드, t-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥사이드, 쿠멘 히드로퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥토에이트, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸 퍼옥시)헥산, 라우릴 퍼옥사이드 및 tert-부틸 퍼아세테이트 중 어느 하나와 같은 유기 개시제가 바람직하다. 적합한 아조 화합물은 아조비스이소부틸 니트라이트이다. 개시제의 양은 다양할 수 있지만, 전형적으로 0.04 phr 이상, 바람직하게는 0.06 phr 이상의 양으로 존재한다. 전형적으로, 개시제는 0.15 phr을 초과하지 않고, 바람직하게는 0.10 phr을 초과하지 않는다. 또한, 실란 가교제 대 개시제의 비율은 광범위하게 다양할 수 있으나, 전형적인 가교제:개시제 비율은 10:1 내지 30:1, 바람직하게는 18:1 내지 24:1이다.

[0065] 임의의 통상적인 방법이 폴리올레핀 중합체에 실란 가교제를 그래프팅시키는데 사용될 수 있지만, 하나의 바람직한 방법은 부스(Buss) 혼련기와 같은 반응기 압출기의 제1 스테이지(stage)에서 폴리올레핀 중합체와 실란 가교제를 개시제와 블렌딩하는 것이다. 그래프팅 조건은 개시제의 반감기 및 체류 시간에 따라 다양할 수

있지만, 용융 온도는 전형적으로 160 내지 260 °C, 바람직하게는 190 내지 230 °C이다. 실란은 고압 시스템에서 (상기 기재된 바와 같은) 폴리올레핀과 공중합될 수 있다.

[0066] 촉매:

[0067] 또한, 실란-개질된 폴리올레핀, 및 단일 히드록시 관능기를 갖거나 히드록시 관능기가 전혀 없는 폴리에테르 폴리올을 포함하는 본 발명의 조성물은, 폴리올레핀의 가교를 촉진시키키기 위해 촉매, 바람직하게는 촉매량의 루이스(Lewis) 산 또는 브뢴스테드-로우리(Bronsted-Lowry) 산을 포함할 수 있다. 루이스 산은, 한쌍의 전자를 수용하여 배위 공유 결합을 형성할 수 있는 임의의 종(species)이다. 루이스 산은 임의의 친전자체 (H^+ 를 포함)일 수 있다. 브뢴스테드-로우리 산은, H^+ 를 손실 또는 공여하는 경향을 갖는 임의의 종이라 정의된다. 모든 브뢴스테드-로우리 산은 루이스 산이다. 바람직하게는, 촉매는, 이에 제한되는 것은 아니지만, $Sn-O-X$ 결합 (여기서, X는 수소, Cl, Br, SnR_3 및 $(O)R$ (여기서, R은 알킬기임)임)을 함유하는 유형의 촉매를 포함하는 주석 촉매일 수 있다. 주석 촉매로는, 이에 제한되는 것은 아니지만 디부틸주석 디라우레이트 및 스테너스 옥토에이트(stannous octoate)가 포함된다. 촉매는 조성물의 0.001 중량% 이상, 바람직하게는 0.01 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.02 중량% 이상을 차지한다. 조성물에서 촉매의 최대량에 대한 유일한 제한은 경제성 및 실용성에 의해 부가되는 것 (예를 들어, 복귀 감소)이지만, 전형적으로 일반적인 최대값은 조성물의 5 중량% 미만, 바람직하게는 2.5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 1 중량% 중량% 미만을 차지한다.

[0068] 중합체 조성물:

[0069] 케이블 외장 또는 기타 제품을 제조하는 중합체 조성물은 실란-개질된 폴리올레핀, 단일 히드록시 관능기를 갖거나 히드록시 관능기가 전혀 없는 폴리에테르 폴리올, 및 촉매를 포함한다. 전형적으로, 단일 히드록시 관능기를 갖거나 히드록시 관능기가 전혀 없는 폴리에테르 폴리올 과응축기 윤활제는 조성물의 300 ppm (백만 당부) 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만을 차지한다.

[0070] 상기 기재된 바와 같은 중합체 조성물을 사용하여, 이에 제한되는 것은 아니지만 절연 재킷을 비롯한 케이블 외장을 제조하면, 폴리히드록시 관능기를 갖는 폴리에테르 폴리올을 포함하는 중합체 조성물에 비해, 실란-개질된 폴리올레핀 및 기타 알콜 반응성 고압 폴리올레핀의 초기 가교가 감소할 것이다. 또한, 윤활제의 극성은, 폴리히드록시 관능기를 갖는 폴리에테르 폴리올을 사용하는 것에 비해, 단일 히드록시 관능기를 갖거나 히드록시 관능기가 전혀 없는 폴리에테르 폴리올을 사용함으로써 감소될 것이다.

[0071] 전형적으로, 경화는 가교 촉매로 촉진되고, 이러한 기능을 제공하는 임의의 촉매가 본 발명에 사용될 수 있다. 일반적으로, 이들 촉매로는, 유기 염기, 카르복시산, 및 유기금속 화합물, 예컨대 유기 티타네이트, 및 납, 코발트, 철, 니켈, 아연 및 주석의 착물 또는 카르복실레이트가 포함된다. 디부틸주석디라우레이트, 디옥틸주석말레에이트, 디옥틸주석디아세테이트, 디부틸주석디옥토에이트, 스테너스 아세테이트, 스테너스 옥토에이트, 납 나프테네이트, 아연 카프릴레이트, 코발트 나프테네이트 등. 주석 카르복실레이트, 특히 디부틸주석디라우레이트 및 디옥틸주석말레에이트가 특히 효과적이다. 촉매 (또는 촉매들의 혼합물)는 조성물 중에 촉매량, 전형적으로 0.015 내지 2 phr의 양으로 존재한다.

[0072] 케이블 외장 또는 기타 제품을 제조하는 중합체 조성물은 충전 또는 비(非)충전될 수 있다. 충전되는 경우, 존재하는 충전제의 양은, 실란-개질된 폴리올레핀의 전기적 및/또는 기계적 특성의 저하를 야기하는 양을 초과해서는 안된다. 전형적으로, 존재하는 충전제의 양은 중합체의 중량을 기준으로 0 내지 60 중량%, 바람직하게는 0 내지 30 중량%이다. 대표적인 충전제로는 점토, 수산화마그네슘, 실리카, 탄산칼슘이 포함된다. 충전제가 존재하는 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 충전제는, 충전제가 실란 경화 반응을 방해하는 경향을 방지 또는 지연하는 재료로 코팅된다. 스테아린산이 이러한 충전제 코팅의 예시이다.

[0073] 기타 첨가제가 본 발명의 중합체 조성물의 제조에 사용되고 그 중에 존재할 수 있으며, 이들로는, 이에 제한되는 것은 아니지만 산화방지제, 가공 조제, 안료 및 윤활제가 포함된다.

[0074] 폴리올레핀, 윤활제-함유 중합체의 컴파운딩은, 당업자에게 공지된 표준 방식에 의해 시행될 수 있다. 컴파운딩 장비의 예는 내부 배치(batch) 혼합기, 예컨대 밴버리(Banbury)TM 또는 볼링(Bolling)TM 내부 혼합기이다. 대안적으로, 파렐(Farrel)TM 연속식 혼합기, 베르너(Werner) 및 플라이테르어(Pfleiderer)TM 이축 혼합기, 또는 부스TM 혼련 연속식 압출기와 같은 연속식 일축 또는 이축 혼합기가 사용될 수 있다. 사용되는 혼합기의 유형 및 혼합기의 작동 조건은 조성물의 특성, 예컨대 점도, 부피 저항률 및 압출된 표면 평활성에 영향을 미칠 것이다.

- [0075] 제품:
- [0076] 본 발명의 중합체 조성물은 공지된 양으로 공지된 방법 (예를 들어, 미국 특허 제5,246,783호 및 제4,144,202호에 기재된 장비 및 방법을 사용함)에 의해 외장으로서 케이블에 적용될 수 있다. 전형적으로, 중합체 조성물은 케이블-코팅 다이가 구비된 반응기-압출기에서 제조되고, 조성물의 성분들이 제형화된 후, 조성물은 케이블이 다이를 통해 연신될 때 케이블 상에서 압출된다. 폴리올레핀 중합체가 1 내지 7 g/10분의 용융 지수 (I_2)를 갖는 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체인 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 케이블 상에 코팅된 절연 외장은 주위 온도에서 1 내지 10일 이내에 경화될 것이다.
- [0077] 특히 고압 및/또는 상승된 수분 조건 하에 본 발명의 중합체 조성물로부터 제조될 수 있는 기타 제품으로는 섬유, 리본, 시트, 테이프, 튜브, 파이프, 틸마개 재료(weather-stripping), 시일, 가스켓, 발포체, 신발 및 벨로우즈(bellows)가 포함된다. 이들 물품은 공지된 장비 및 기술을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0078] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 예시한다. 달리 언급하지 않는 한, 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 한다.
- [0079] 구체적인 실시양태
- [0080] 실시예 1:
- [0081] UCONtm PE-320으로 제조된 실란-폴리에틸렌 공중합체, 및 모노히드록시 윤활제인 PE-305로 제조된 실란-폴리에틸렌 공중합체의 조기 가교 또는 스코치 특성을 조사하였다. UCONtm PE-320은, 폴리알킬렌 글리콜-기재 스톡(stock) 중합체로부터 제조된 합성 윤활제이다. UCONtm PE-320은 히드록시기가 이관능성이면서 친수성이다. PE-305는, 프로필렌 옥사이드를 사용하여 제조된 소수성 모노히드록시 윤활제이고, 더 다우 케미칼 캄파니로부터 입수가가능하였다.
- [0082] 수준을 증가시키면서 UCONtm PE-320을 DFDA-5451 NT (에틸렌 트리메톡시 실란 공중합체)에 첨가하였다. 또한, 임의의 루이스 산 또는 브린스테드 산이 촉매로서 사용될 수 있지만, 더 다우 케미칼 캄파니로부터 입수가가능한 촉매 마스터배치 DGDA-1140을 첨가하였다. DFDA-5451 NT는, 에틸렌과 비닐트리메톡시실란의 반응기 제조된 공중합체이고, 더 다우 케미칼 캄파니로부터 입수가가능하였다. 도 1에 나타낸 바와 같이, UCONtm PE-320이 더 많이 첨가될수록, 토크 (MH-ML)의 증가로 나타나는 바와 같이 더 많은 가교가 관찰되었다. 가장 높은 토크는 1% UCONtm PE-320에서 관찰되었다. 역으로, 가장 높은 농도 (1%)의 일관능성 윤활제 PE-305에서, 토크는 기준치 (즉, UCONtm PE-320이 없음)와 동일하였다. 일관능성 윤활제로 제조된 에틸렌 트리메톡시 실란 공중합체 (DFDA-5451 NT)는, UCONtm PE-320으로부터 제조된 DFDA 5451 NT에 비해 스코치 (조기 가교)가 현저히 감소하였다. 다른 실험실 연구로부터, UCONtm PE-320은 DFDA-5451 NT를 스코치할 수 있는 반면, 모노히드록시 관능성 PO 기재 윤활제는 DFDA-5451 NT (데이타를 도시하지 않음)를 스코치하지 않음을 알 수 있었다.
- [0083] 본 발명은 상기 명세서에 의해 상당히 상세히 기재되어 있지만, 이러한 세부사항은 예시를 목적으로 한 것으로서, 하기 첨부된 특허청구범위에 대한 제한으로 해석되어서는 안된다. 모든 미국 특허, 허여된 미국 특허 출원 및 미국 특허 출원 공보가 본원에 참고로 인용된다.

도면

도면1

