



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월14일

(11) 등록번호 10-1938440

(24) 등록일자 2019년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/16 (2006.01) *C08F 210/18* (2006.01)
C08K 3/00 (2018.01) *H01B 13/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7015651
(22) 출원일자(국제) 2012년11월30일
심사청구일자 2017년11월16일
(85) 번역문제출일자 2014년06월10일
(65) 공개번호 10-2014-0101350
(43) 공개일자 2014년08월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/067257
(87) 국제공개번호 WO 2013/090024
국제공개일자 2013년06월20일
(30) 우선권주장
61/570,065 2011년12월13일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010080925 A*
US20050215737 A1*
US20040014858 A1*
JP2009537654 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
월터 브라이언 더블유
미국 77531 텍사스주 클루트 윌리엄스버그 309
송 수잔
미국 08829 뉴저지주 하이 브릿지 매닝 코트 17
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 에틸렌-프로필렌-디엔 혼성중합체 조성물

(57) 요약

본 발명은 조성물 및 조성물을 함유하는 물품에 관한 것이다. 조성물은 33 초과의 유동 비율을 가지는 에틸렌-프로필렌-디엔 혼성중합체 (EPDM)를 포함한다. EPDM은 또한 3.0 초과의 분자량 분포를 가진다. 조성물은 ASTM D 150 (130℃, 60Hz)에 따라 측정시 0.01라디안 이하의 유전 정접을 가진다.

(72) 발명자

카로니아 폴 제이

미국 08801 뉴저지주 안나테일 시더 밀 로드 5

푸 린

미국 60563 일리노이주 네이퍼빌 오버룩 코트 2373

명세서

청구범위

청구항 1

33 초과와 유동 비율(rheology ratio) 및 3.0 초과와 분자량 분포를 가지고, 디엔으로부터 유도된 0.1중량% 내지 1.0중량% 단위를 가지는 에틸렌-프로필렌-디엔 혼성중합체를 포함하며,

1주일 동안 60℃에서 진공 오븐 가열한 후에 ASTM D 150(130℃, 60Hz)에 따라 측정시 0.01라디안 이하의 유전 정접(dissipation factor)을 가지는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 에틸렌-프로필렌-디엔 혼성중합체가 니트(neat)인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 에틸렌-프로필렌-디엔 혼성중합체가 3.5ppm 미만의 알루미늄을 포함하는 것인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 에틸렌-프로필렌-디엔 혼성중합체가 18 초과와 무니 점도를 가지는 것인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 에틸렌-프로필렌-디엔 혼성중합체가

60중량% 내지 75중량%의 에틸렌으로부터 유도되는 단위;

15중량% 내지 30중량%의 프로필렌으로부터 유도되는 단위; 및

0.1중량% 내지 1.0중량%의 디엔으로부터 유도되는 단위

를 포함하는 것인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 디엔이 5-에틸리텐-2-노르보르넨 및 5-비닐리텐-2-노르보르넨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 에틸렌-프로필렌-디엔 혼성중합체가 1주일 동안 60℃에서 진공 오븐 가열한 후에 ASTM D 150(130℃, 60Hz)에 따라 측정시 0.01라디안 이하의 유전 정접을 가지는 것인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

65중량% 내지 90중량% 미만의 에틸렌-프로필렌-디엔 혼성중합체; 및

10중량% 내지 35중량% 미만의 점토

를 포함하는 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 충전제, 가소제, 왁스, 열 안정화제, 산화방지제, 납 안정화제, 폴리올레핀, 접착 촉진제, 커플링제, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가제를 포함하는 조성물.

청구항 10

제1항의 조성물로부터 형성되는 하나 이상의 구성요소를 포함하는 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원에서 사용되는 용어 "에틸렌-프로필렌-디엔 혼성중합체" (또는 "EPDM")는 에틸렌, 프로필렌 및 디엔으로부터 유도되는 단위로 이루어진 포화 혼성중합체 사슬이다. EPDM은, 예를 들어 와이어 및 케이블용 절연물과 같은 광범위한 적용을 가진다.

배경 기술

[0002] 전력 공익 회사에서는 보다 긴 내용 수명 (40년 이상)을 가진 전력 케이블에 대한 수요가 계속 존재한다. 케이블 절연물의 유전 특성이 전력 케이블의 내용 수명에 기여한다. 중합 잔류물 및/또는 불순물이 EPDM의 유전 특성에 부정적인 영향을 줄 수 있고, 이에 상응하여 전력 케이블의 내용 수명에 부정적인 영향을 주는 것으로 공지되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 따라서 본 기술분야는 개선된 유전 특성을 가지는 EPDM에 대한 필요성을 인지하고 있다. 본 기술분야는 또한 전력 케이블 제조에 있어서의 EPDM의 가공성을 유지하면서 동시에 EPDM 중 중합 잔류물을 감소시키는 것에 대한 필요성을 인지하고 있다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명은 조성물을 제공한다. 한 실시양태에서, 조성물은 33 초과의 유동 비율(rheology ratio)을 가지는 EPDM을 포함한다. EPDM은 또한 3.0 초과의 분자량 분포를 가진다. 조성물은 ASTM D 150 (130℃, 60Hz)에 따라 측정시 0.01라디안 이하의 유전 정점을 가진다.

[0005] 한 실시양태에서, 조성물은 65중량% 내지 90중량%의 EPDM 및 35중량% 내지 10중량%의 점토를 포함한다.

[0006] 본 발명은 물품을 제공한다. 한 실시양태에서, 물품은 EPDM 조성물로부터 형성된 하나 이상의 구성요소를 포함한다.

[0007] 한 실시양태에서, 물품은 코팅된 전도체이다. EPDM 조성물은 전도체 상에 있는 코팅의 구성요소이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 1. 조성물

[0009] 본 발명은 조성물을 제공한다. 한 실시양태에서, 조성물은 EPDM을 포함한다. EPDM은 33 초과의 유동 비율을 가지며, 이는 긴 사슬 분지가 EPDM 중에 존재함을 나타낸다. EPDM은 3.0 초과의 분자량 분포 (MWD)를 가진다. 조성물은 ASTM D 150 (130℃, 60Hz)에 따라 측정시 0.01라디안 이하의 유전 정점을 가진다.

[0010] 한 실시양태에서, 조성물은 0.001, 또는 0.002, 또는 0.005 내지 0.01라디안 이하의 유전 정점을 가진다.

[0011] 본원에서 사용되는 용어 "유동 비율" (RR)은 0.1라디안/초 (rad/sec)에서 측정된 혼성중합체 점도 대 100rad/sec에서 측정된 혼성중합체 점도의 비율이다. 점도는 레오메트릭스(Rheometrics)로부터의 RMS-800 또는 ARES와 같은 동적 기계적 분석기를 사용하여 질소 대기하 190℃에서 포아즈 단위로 측정한다. 0.1rad/sec 및 100rad/sec에서의 점도를 각각 $V_{0.1}$ 및 V_{100} 으로 나타낼 수 있고, 이 둘의 비율을 "RR"로 나타내거나 $V_{0.1}/V_{100}$ 로 표현할 수 있다. 한 실시양태에서, EPDM은 33, 또는 34 또는 35 초과 내지 40, 또는 50, 또는 60 또는 70의 유동 비율을 가진다.

[0012] EPDM은 3.0 초과의 MWD를 가진다. 추가적 실시양태에서, EPDM은 3.0, 또는 3.5, 또는 4.0 초과 내지 6.0, 또는 6.5, 또는 7.0, 또는 7.5, 또는 8.0의 MWD를 가진다.

[0013] 한 실시양태에서, EPDM은 0.001, 또는 0.002, 또는 0.005 내지 0.01라디안 이하의 유전 정점을 가진다.

[0014] EPDM은 에틸렌으로부터 유도되는 단위를 포함한다. EPDM은 또한 프로필렌으로부터 유도되는 단위를 포함한다.

프로필렌 이외 또는 이에 추가적인 올레핀 단량체를 EPDM에 이용할 수 있는 것으로 이해된다. 에틸렌과의 혼합물에 있어서 적합한 다른 올레핀의 비제한적인 예에는 하나 이상의 에틸렌계 불포화를 함유하는 1종 이상의 C₄₋₃₀ 지방족-, 시클로지방족- 또는 방향족-화합물 (공단량체)이 포함된다. 예에는 지방족-, 시클로지방족- 및 방향족 올레핀, 예컨대 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 및 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-아이코센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 비닐시클로헥산, 스티렌, 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로옥텐 및 이의 혼합물이 포함된다.

[0015] EPDM은 디엔 단량체로부터 유도되는 단위를 포함한다. 디엔은 6 내지 15개의 탄소 원자를 가지는 공액-, 비-공액-, 직쇄-, 분지쇄- 또는 환형-탄화수소 디엔일 수 있다. 적합한 디엔의 비제한적 예에는 1,4-헥사디엔; 1,6-옥타디엔; 1,7-옥타디엔; 1,9-데카디엔; 분지쇄 비환형 디엔, 예컨대 5-메틸-1,4-헥사디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔 및 디히드로미리센 및 디히드로오시넨의 혼합 이성질체, 단일 고리 지환형 디엔, 예컨대 1,3-시클로펜타디엔; 1,4-시클로헥사디엔; 1,5-시클로옥타디엔 및 1,5-시클로도데카디엔, 및 다중-고리 지환형 융합된 및 가교된 고리 디엔, 예컨대 테트라히드로인텐, 메틸 테트라히드로인텐, 디시클로펜타디엔, 비시클로-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔; 알케닐, 알킬리텐, 시클로알케닐 및 시클로알킬리텐 노르보르넨, 예컨대 5-메틸렌-2-노르보르넨 (MNB); 5-프로페닐-2-노르보르넨, 5-이소프로필리텐-2-노르보르넨, 5-(4-시클로펜테닐)-2-노르보르넨, 5-시클로헥실리텐-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨, 노르보르나디엔, 1,4-헥사디엔 (HD), 5-에틸리텐-2-노르보르넨 (ENB), 5-비닐리텐-2-노르보르넨 (VNB), 5-메틸렌-2-노르보르넨 (MNB) 및 디시클로펜타디엔 (DCPD)이 포함된다.

[0016] 한 실시양태에서, 디엔은 VNB 및 ENB로부터 선택된다.

[0017] 한 실시양태에서, 디엔은 ENB이다.

[0018] 한 실시양태에서, EPDM은 니트(neat)이다. 본원에서 사용되는 용어 "니트"는 반응기에서 배출되었으나 가공전인, 생산된 그대로의 EPDM을 지칭한다. 달리 말하면, 니트 EPDM은 후-반응기 촉매 제거 공정 (존재시)이 이루어지기 전의 EPDM이다. 후-반응기 용매 세척이 전형적으로 중합체의 전기적 특성을 개선시키는 것으로 이해된다.

[0019] 한 실시양태에서, EPDM은 18 초과의 무니 점도를 가진다. 추가적 실시양태에서, EPDM은 19, 또는 20 내지 25, 또는 30, 또는 35의 무니 점도를 가진다.

[0020] 한 실시양태에서, EPDM은 다음을 포함한다:

[0021] (i) 60중량%, 또는 65중량% 내지 70중량%, 또는 75중량%의 에틸렌으로부터 유도되는 단위;

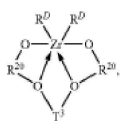
[0022] (ii) 15중량%, 또는 20중량% 내지 25중량%, 또는 30중량%의 프로필렌으로부터 유도되는 단위; 및

[0023] (iii) 0.1중량%, 또는 0.3중량% 내지 0.5중량%, 또는 1.0중량%의 디엔으로부터 유도되는 단위. 중량 백분율은 EPDM의 총 중량을 기준으로 한다.

[0024] EPDM은 에틸렌, 프로필렌 및 디엔과 촉매, 공촉매 및 임의로 사슬 전달제를 중합 조건하에서 접촉시켜 제조된다. 본원에서 사용되는 용어 "중합 조건"은 온도, 압력, 반응물 농도, 용매 선택, 사슬 전달제, 반응물 혼합/첨가 파라미터 및/또는 시약 사이의 반응 및 결과 생성물, 즉 EPDM의 형성을 촉진하는 중합 반응기 내의 다른 조건이다. 촉매, 공촉매 및 임의로 사슬 전달제는 EPDM을 제조하기 위해 단량체를 함유하는 중합 반응기에 연속적으로 또는 간헐적으로 혼입된다.

[0025] 한 실시양태에서, 본 발명의 EPDM을 제조하기 위해 사용되는 촉매는 다가 아릴옥시에테르 금속 착체일 수 있다. 본원에서 사용되는 "다가 아릴옥시에테르 금속 착체"는 하기 구조식 I을 가지는 금속 착체이다:

[0026] <화학식 I>



[0027]

[0028] 상기 식에서,

[0029] R²⁰은 각 출현시 독립적으로 수소는 계수하지 않고 5 내지 20개의 원자를 함유하는 2가 방향족 또는 불활성 치환

된 방향족 기이고;

- [0030] T^3 은 수소는 계수하지 않고 1 내지 20개의 원자를 가지는 2가 탄화수소 또는 실란 기이거나, 그의 불활성 치환된 유도체이고;
- [0031] R^D 는 각 출현시 독립적으로 수소는 계수하지 않고 1 내지 20개의 원자의 1가 리간드 기이거나, 두 R^D 기가 함께 수소는 계수하지 않고 1 내지 20개의 원자의 2가 리간드 기이다.
- [0032] 한 실시양태에서, 촉매는, EPDM이 0.3ppm 미만의 지르코늄 또는 0.1ppm 내지 0.3ppm 미만의 지르코늄을 함유하도록 반응기에 첨가된다.
- [0033] 한 실시양태에서, 촉매는 디메틸[[2',2''-[1,2-시클로헥산디일비스(메틸렌옥시-κO)]비스[3-(9H-카르바졸-9-일)-5-메틸[1,1'-비페닐]-2-올레이토-κO]](2-)]-지르코늄이다.
- [0034] 본 발명의 조성물을 제조하는데 사용되는 공촉매는 알루미늄산이다. 적합한 알루미늄산의 비제한적 예에는 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄산, 예컨대 각 히드로카르빌 또는 할로겐화 히드로카르빌 기 중에 1 내지 10개의 탄소 가지는 메틸알루미늄산(MAO) 및 또한 루이스(Lewis) 산-개질 알루미늄산(MMAO), 예컨대 트리히드로카르빌알루미늄-, 할로겐화 트리(히드로카르빌)알루미늄-개질 알루미늄산이 포함된다.
- [0035] 한 실시양태에서, 알루미늄산은, EPDM이 3.5ppm 미만의 알루미늄을 함유하도록 중합 반응기에 혼입된다. 추가적 실시양태에서, EPDM은 1.0ppm, 또는 2.0ppm, 또는 2.5ppm 내지 3.0ppm 또는 3.5ppm 미만의 알루미늄을 함유한다.
- [0036] 촉매 및 공촉매는 붕소-무함유이다. 따라서, 한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 붕소-무함유이다.
- [0037] 2. 첨가제
- [0038] 본 발명의 조성물은 1종 이상의 임의적 첨가제, 예컨대 점토, 충전제, 가소제, 왁스, 열 안정화제, 산화방지제, 납 안정화제, 폴리올레핀, 접착 촉진제, 커플링제 및 이의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 조성물은 공지된 방법에 따라 경화, 가교결합 또는 가황처리될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 조성물은 본원에 개시된 둘 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0041] 3. 물품
- [0042] 본 발명의 조성물은 물품, 예컨대 압출된 물품, 열성형된 물품, 열경화성 물품의 구성요소, 및 이의 임의의 조합일 수 있다.
- [0043] 한 실시양태에서, 물품은 압출된 물품, 즉 압출물이다. 압출물 불규칙성은 두 가지 주요 유형으로 구분할 수 있다: 표면 용융물 균열 및 전체(gross) 용융물 균열. 표면 용융물 균열은 정상 흐름 조건하에서 나타나고 중합체 압출물 품질이 평활에서 표면 불규칙성으로, "상어가죽(sharkskin)"처럼 변화될 때 확인할 수 있다. 전체 용융물 균열은 비정상 흐름 조건에서 나타나고, 자세하게는 규칙적 (변갈아 나타나는 조면 및 평활면, 나선 등)에서부터 무작위 왜곡에 이른다. 상업적 허용성을 위해서는 표면 결함이 부재하지 않다면 최소화되어야 한다.
- [0044] 표면 용융물 균열의 시작은 압출물 평활도의 손실로 정의된다. 압출물 평활도의 손실은 압출물의 표면 조도가 10X 이상의 배율에서 비평활 표면의 외관으로 탐지될 수 있는 시점이다. 표면 용융물 균열 평가에는 직경 다이가 1mm이고 길이가 20mm이며, 배럴 온도를 140℃로 설정한 로잔드(Rosand) 모세관 유동계가 사용된다. 재료는 유닛의 저장고에 적재하고, 10분 이상 가열하여 재료가 용융되도록 보장한다. 그 후, 용융된 재료 위의 플런저를 7.6 내지 15mm/분으로 낮추어 대략 1000/초의 전단 속도를 달성한다. 압출물 샘플을 대략 1000/초의 전단 속도로 수집하고 그의 표면 품질을 시각적으로 평가했다.
- [0045] 한 실시양태에서, 조성물은 60중량%, 또는 65중량% 내지 90중량%의 EPDM 및 40중량%, 또는 35중량% 내지 25중량%, 또는 20중량%, 또는 15중량% 또는 10중량%의 점토를 포함하며, 상기 백분율의 합은 100중량%이다. 중량 백분율은 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0046] 한 실시양태에서, 조성물은 EPDM, 점토 및 1종 이상의 상기 첨가제를 포함한다.

- [0047] 한 실시양태에서, 조성물은 EPDM, 10중량% 내지 30중량% 미만의 점토 및 1종 이상의 첨가제를 포함하며, 구성요소의 합은 100중량%이다.
- [0048] 한 실시양태에서, 물품은 코팅된 전도체이다. 코팅된 전도체는 전도체 및 전도체 상의 코팅을 포함하고, 코팅은 상기 기재된 바와 같은 EPDM 및 임의적 첨가제를 함유하는 조성물로부터 형성된다. 추가적 실시양태에서, 코팅은 압출 공정으로 전도체에 적용되고, 상기 개시된 바와 같은 하나 이상의 압출물 특성을 가질 수 있다.
- [0049] 본원에서 사용되는 "전도체"는 열, 광 및/또는 전기를 전도시키기 위한 하나 이상의 와이어(들) 또는 섬유(들)이다. 전도체는 단일-와이어/섬유 또는 다중-와이어/섬유일 수 있고, 가닥 형태 또는 관 형태일 수 있다. 적합한 전도체의 비제한적 예에는 금속, 예컨대 은, 금, 구리, 탄소 및 알루미늄이 포함된다. 전도체는 또한 유리 또는 플라스틱으로 제조된 광학 섬유일 수 있다.
- [0050] 코팅된 전도체는 유연성, 반-강성 또는 강성일 수 있다. 코팅 (또한 "재킷" 또는 "피복" 또는 "절연물"로 지칭됨)은 전도체 상에 있거나 전도체 둘레의 또 다른 중합체층 층 상에 있다.
- [0051] 한 실시양태에서, 코팅된 전도체는 저 전압 (5kV 미만) 케이블이다.
- [0052] 한 실시양태에서, 코팅된 전도체는 중 전압 (5-69kV) 케이블이다.
- [0053] 한 실시양태에서, 코팅된 전도체는 고 전압 (69kV 초과) 케이블이다.
- [0054] 본 발명의 물품은 본원에 개시된 둘 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0055] 정의
- [0056] 용어 "포함하는", "포함한", "가지는" 및 그의 파생어는 임의의 부가적 구성요소 또는 절차의 존재를 배제하지 않는다. 용어 "~로 본질적으로 이루어진"은 작동성에 필수적인 것을 제외하고는 임의의 다른 구성요소 또는 절차를 배제한다. 용어 "~로 이루어진"은 명시되지 않은 임의의 구성요소, 절차를 배제한다.
- [0057] 밀도는 ASTM D 792에 따라 측정한다.
- [0058] 유전 정접 ("DF")는 ASTM D 150에 따라 측정하고, 2.5인치 (6.3cm) 직경의 과산화물 경화된 시편을 시험하기 위해 시험 주파수를 60Hz로 설정하고, 시험 온도를 130℃로 설정하고, 인가 전압을 2kV로 설정하고 전극 거리를 50mil로 설정한다. 시험에 앞서, EPDM을 0.1중량%의 이르가녹스(Irganox)TM 1076 [옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 및 2.0중량% 디쿠밀 퍼옥시드와 혼합한다. 이 혼합물을 그 후 180℃에서 최소 12분 동안 프레스기 내에서 압축 성형된 샘플을 유지시킴으로써 가교결합된 8인치x8인치x50mil 플라크로 압축 성형한다. 가교결합된 플라크를 1주일 동안 60℃에서 진공 오븐에 위치시켜 생성물 잔류물을 플라크로부터 소산시켜 과산화물이 분해되도록 한다. 재료의 유전 정접은 가이드라인 고 전압 전기용량 브리지를 사용하여 측정한다. 유전 정접 측정은 전기적 검사 셀 및 플라크를 사용하여 130℃의 온도에서 수행한다.
- [0059] 용융 지수 (MI)는 ASTM D 1238, 조건 190℃/2.16kg (g/10분)에 따라 측정한다.
- [0060] 분자량 분포 ("MWD")-중합체 분자량은 고온 삼중 검출기 겔 투과 크로마토그래피 (3D-GPC)로 특징규명한다. 크로마토그래피 시스템은 농도 검출기 (RI), 프리시즌 디텍터스 (Precision Detectors; 미국 매사추세츠주 앰허스트 소재) 2-각 레이저 광 산란 검출기, 모델 2040 및 비스코텍 (Viscotek; 미국 텍사스주 휴스턴 소재)으로부터의 4-모세관 시차 점도계 검출기, 모델 220이 장착된, 폴리머 레보라토리즈 (Polymer Laboratories; 미국 매사추세츠주 앰허스트 소재, 현재 영국 슈롭셔 소재의 바리안 인크의 일부임) "PL-GPC 210" 고온 크로마토그래프로 이루어진다. 광 산란 검출기의 15° 각을 계산 목적으로 사용한다.
- [0061] 데이터 수집은 비스코텍 트리섹(TriSEC) 소프트웨어 버전 3, 및 4-채널 비스코텍 데이터 매니저(Data Manager) DM400을 사용하여 수행한다. 시스템에는 ERC 인크 (일본 도쿄 소재)로부터의 온-라인 ERC-3415 a 4 채널 탈기 시스템이 장착된다. 캐리셀 구획은 폴리에틸렌에 있어서 150℃에서 작동하고, EPDM에 있어서 85℃에서 작동하고, 컬럼 구획은 150℃에서 작동한다. 컬럼은 4개의 폴리머 랩 믹스-A 30cm, 20 μ m 컬럼이다. 중합체 용액은 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB) 중에서 제조한다. 샘플은 50ml의 TCB 중 0.1g의 중합체 농도로 제조한다. 크로마토그래피 용매 및 샘플 제조 용매는 200ppm의 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT)을 함유한다. 두 용매 공급원은 질소 퍼징한다. EPDM 샘플은 160℃에서 1시간 동안 온화하게 교반한다. 주입 부피는 200 μ l이고, 유속은 1.0ml/분이다.
- [0062] GPC 컬럼 세트의 보정은 21개의 좁은 분자량 분포의 폴리스티렌 표준물을 사용하여 수행한다. 표준물의 분자량

은 580 내지 8,400,000 범위이고, 6개의 "각테일" 혼합물로 배열되며, 개별 분자량 사이는 적어도 10으로 분리된다. 폴리스티렌 표준물 피크 분자량은 (문헌 [Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)]에 기재된 바와 같은) 하기 수식을 사용하여 폴리에틸렌 분자량으로 전환된다; $M_{\text{폴리에틸렌}} = A \times (M_{\text{폴리스티렌}})^B$ (1A), 상기 식에서 M은 분자량이고, A는 0.39의 값을 가지고, B는 1.0이다. 4차 다항식을 사용하여 각각의 폴리에틸렌-당량 보정 점을 피팅했다.

[0063] GPC 컬럼 세트의 총 플레이트 계수는 아이코산 (50ml의 TCB 중 0.04g으로 제조하고, 온화하게 교반하면서 20분 동안 용해함)을 사용하여 수행한다. 플레이트 계수 및 대칭성은 하기 식에 따라 $200\mu\text{l}$ 주입에 있어서 측정한다:

[0064] 플레이트 계수 = $5.54 \times (\text{피크 최대에서의 RV} / (\frac{1}{2} \text{ 높이에서의 피크 너비}))^2$ (2A),

[0065] 상기 식에서, RV는 ml로 나타낸 보유 부피이고, 피크 너비는 ml로 나타낸다.

[0066] 대칭성 = $(1/10 \text{ 높이에서의 뒤 피크 너비} - \text{피크 최대에서의 RV}) / (\text{피크 최대에서의 RV} - 1/10 \text{ 높이에서의 앞 피크 너비})$ (3A),

[0067] 상기 식에서, RV는 ml로 나타낸 보유 부피이고, 피크 너비는 ml로 나타낸다.

[0068] 무니 점도 ("MV") - 혼성중합체 MV (125°C에서의 ML1+4)를 ASTM 1646-04에 따라 측정하고, 예열 시간은 1분이고, 로터 작동 시간은 4분이다. 장치는 알파 테크놀로지스 레오미터(Alpha Technologies Rheometer) MDR 2000이다.

[0069] 일련의 이중 반응기 중합을 위해, 제2 반응기 구성요소의 무니 점도를 하기 식으로 결정한다: $\log ML = n(A) \log ML(A) + n(B) \log ML(B)$; 상기 식에서 ML은 최종 반응기 생성물의 무니 점도이고, ML(A)는 제1 반응기 중합체의 무니 점도이고, ML(B)는 제2 반응기 중합체의 무니 점도이고, n(A)는 제1 반응기 중합체의 중량 분율이고, n(B)는 제2 반응기 중합체의 중량 분율이다. 각 측정된 무니 점도는 상기 논의된 바와 같이 측정한다. 제2 반응기 중합체의 중량 분율은 아래와 같이 결정한다: $n(B) = 1 - n(A)$ (상기 식에서, n(A)는 제2 반응기로 옮긴 제1 중합체의 공지된 질량으로 결정함).

[0070] 본 발명의 일부 실시양태는 이제 하기 실시예에서 상세하게 설명될 것이다.

[0071] 실시예

[0072] 1. 비교 샘플

[0073] 노르텔(Norde1)TM IP 3722의 세 개 비교 샘플은 더 다우 케미컬 캄파니(The Dow Chemical Company)로부터 제공되었다. 노르텔TM IP 3722는 구속 기하 촉매 및 퍼플루오린화 트리(아릴)붕소 공촉매를 사용하여 제조했다.

[0074] 2. 실시예의 제법

[0075] 본 발명의 조성물의 세 개의 실시예를 다음과 같이 제조했다. 에틸렌, 프로필렌 및 ENB를 직렬로 작동하는 두 개의 연속적으로 혼합되는 루프 반응기를 사용하여 용액 중합 공정으로 중합했다. 촉매는 디메틸[[2',2''-[1,2-시클로헥산디일비스(메틸렌옥시-κO)]비스[3-(9H-카르바졸-9-일)-5-메틸[1,1'-비페닐]-2-올레이트-κO]](2-)]-지르코늄과 MMAO 공촉매이다.

[0076] 에틸렌은 ISOPAR ETM의 용매 (엑손모빌 코퍼레이션(ExxonMobil Corporation)으로부터 입수가 가능한 C8-C10 포화 탄화수소의 혼합물), 프로필렌 및 5-에틸리덴-2-노르보르넨 (ENB)의 혼합물 중에 혼입시켜, 제1 반응기 공급물 스트림을 형성했다. 제1 반응기 공급물 스트림의 배출물은 결과적으로 제조된 제1 반응기 중합체, 용매, 및 감소된 수준의 초기 단량체 스트림의 혼합물이다. 제1 반응기 중합체 (및 제2 반응기 중합체)의 분자량은 반응기 온도의 조정 및/또는 사슬 종결제, 예컨대 수소의 첨가를 통해 제어할 수 있다. 제1 반응기 공급물 스트림과 유사하게, 부가적 반응성 구성요소를 제2 반응기 전에 첨가했다. 중합 반응은 정상 상태 조건, 즉 일정한 반응물 농도 및 용매, 단량체 및 촉매의 연속적 투입 및 미반응 단량체, 용매 및 중합체의 인출 조건하에서 수행했다. 반응기 시스템을 냉각시키고 압축시켜 2개의 상이 공정 중 임의의 지점에서 흐르는 것을 방지했다.

[0077] 중합 후, 소량의 물을 반응기 스트림 내로 촉매 중단제로서 혼입시키고, 반응기 출구 스트림을 플래시 용기 내로 혼입시켜, 그 안의 고형분 농도를 100% 이상 증가시켰다. 미반응 단량체의 일부, 즉 ENB, 에틸렌 및 프로필렌, 및 미사용 희석제를 그 후 수집하고, 적절하게 공정으로 재혼입시켰다. 표 1에 전체 생성물 특징을 기재했다.

다.

표 1

제1 반응기 - 생성 표적물	값
에틸렌, 중량%	70.5
ENB, 중량% (FTIR)	<1.0
제1 반응기 - 결과	
무니 점도	43.2
최종 - 생성 표적물	
에틸렌, 중량%	71.5
ENB, 중량% (FTIR)	<1.0
최종 생성물 특성	
무니 점도	18.5

[0078]

[0079]

한 실시양태에서, 단량체, 용매, 촉매 및 MMAO (MMAO는 공촉매 및 물 스캐빈저 역할을 함)는 표 2의 공정 조건에 따라 제1 반응기 (R1)로 흘러 들어갔다. 제1 반응기 내용물 (표 2 참고)은 직렬의 제2 반응기 (R2)로 흘러 들어갔다. 부가적 용매, 단량체, 촉매 및 MMAO를 제2 반응기에 첨가했다. 제2 반응기로 들어가는 중합체의 고형분 중량%는 흐르는 용매, 단량체 및 촉매를 기준으로 5.0중량%의 건조 중합체이다.

표 2

	R1	R2
반응기 제어 온도 (°C)	130	105
용매 (ISOPAR E) 공급물 (중량%)	86.4	82.1
에틸렌 공급물 (중량%)	12.9	14.3+
프로필렌 공급물 (중량%)	5.7	8.45+
ENB 공급물 (중량 %)	0.21	0.19+
수소 공급물 (중량%)	<0.00001	0.000019+
촉매 농도 (MM 1b 폴리/ 1b Zr)*	0.526	3.44
공촉매 농도 (촉매에 대한 몰비)	44	45.4
반응기에서 제조된 중량 분율#	55	45

* 촉매 첨가는 촉매 중 Zr 1파운드 당 제조된 중합체 백만 파운드의 중합체로 정의된다.
+ 제2 반응기로 흘러 들어가는 제1 반응기로부터의 용매 및 미반응 구성요소를 포함한다.
건조 중합체를 기준으로 제1 및 제2 반응기에서 제조되는 총 중합체 중량의 분율이다.

[0080]

[0081]

중합 조건을 모니터링하고 EPDM 중 공촉매 금속 (알루미늄) 함량을 2.0ppm 내지 3.5ppm 미만으로 유지하고, 촉매 금속 (지르코늄)의 함량을 0.1ppm 내지 0.3ppm 미만으로 유지하도록 조정했다.

[0082]

노르텔™ IP 3722 및 본 발명의 조성물의 3개 실시예의 구성요소 및 특성은 아래 표 3에 제공되어 있다.

표 3

	C2 (중량%)	C3 (중량%)	ENB (중량%)	MV	RR* (Rx1)	RR	MWD	DF
노르텔™ 3722 비교 샘플 (CS)								
CS-1	70.85	28.69	0.46	16.7	79.6	27.4	5.47	0.063
CS-2	70.65	28.90	0.45	22.0	82	32.1	5.45	0.099
CS-3	71.06	28.45	0.49	18.5	84.2	29.1	6.83	0.097
실시예								
실시예 1	70.74	28.89	0.37	19.0	78.7	33.3	6.35	0.005
실시예 2	70.59	28.90	0.51	18.2	89.1	33.3	5.78	0.009
실시예 3	70.81	28.67	0.52	18.5	91.9	34.8	7.23	0.010

*반응기 1
중량%는 EPDM의 총 중량을 기준으로 한다.

[0083]

[0084]

실시예 1-3은 다음과 같은 특성의 독특한 조합을 제공한다: (i) 높은 수준의 가공성 (33 초과의 RR로 나타남) 및 (ii) 개선된 전기적 특성 (0.010 이하의 DF 값으로 나타남). 또한, 실시예 1-3은 두 반응기 순차적 공정을 이용하여 제조되고 이는 잘 혼합되고 균일한 최종 EPDM을 생성한다.

[0085] 3. 블렌드

[0086] 비교 샘플 2의 EPDM 및 실시예 3의 EPDM 각각은 개별적으로, 아래 표 4에 보여지는 바와 같이 140℃의 혼합기 온도 및 분당 20회 (rpm)의 로터 속도로 브라벤더(Brabender)TM 혼합기 내에서 첨가제와 블렌딩했다. 블렌딩은 EPDM의 2/3, LDPE 및 ERD-90 (연단(red lead) 마스터배치) 전체를 첨가하고 플럭싱하는 것을 포함한다. 점토, 아게라이트(Agerite) MA (산화방지제), 카독스(Kadox) 920 (열 안정화제), PAC-473 (커플링제) 및 안틸룩스(Antilux) 654 (파라핀 왁스)를 첨가하고 혼합했다. 그 후, 나머지 EPDM을 첨가하고, EPDM이 용융될 때까지 혼합했다. 브라벤더TM 로터를 30rpm으로 증가시키고 재료를 5분 동안 혼합했다. 모세관 유동계 시험을 위해 블렌딩된 재료를 브라벤더TM 혼합기로부터 제거해내었다.

[0087] 블렌드의 구성요소 및 특성은 아래 표 4에 제공되어 있다. 컬럼 1은 대조군 (CS-2의 EPDM)이고, 컬럼 2-3은 본 발명의 조성물의 실시예 (실시예 3의 EPDM)이다.

표 4

제제	1	2	3
노르텔 TM 3722 (CS-2)	53.4		
실시예 3		53.4	75.43
2.3 MI 0.92g/cc LDPE	2.67	2.67	2.67
아게라이트 MA (산화방지제)	0.8	0.8	0.8
카독스 920 산화아연 (열 안정화제)	3.1	3.1	3.1
버제스(Burgess) KE (트랜스링크 37) (점토)	32.03	32.03	10
플로우스퍼스 PAC-473 (50/50 비닐 트리(2메톡시에톡시)실란-왁스 혼합물) 커플링제	1.33	1.33	1.33
안틸룩스 654 파라핀 왁스	2.67	2.67	2.67
다분산 ERD-90 (납 안정화제)	2.67	2.67	2.67
압출물 표면 (140℃, 1000s-1에서)	전체 용융물 균열	상어가죽	전체 용융물 균열
DF(130℃, 60Hz) 라디안	0.016	0.010	0.004

LDPE = 저밀도 폴리에틸렌
표 4의 값은, 제제의 총 중량을 기준으로 한 중량%이다.

[0088]

[0089] 제제 2-3은 대조군 1과 비교하여 압출물 표면 품질의 개선을 보인다. 점토 충전제는 일반적으로 높은 수준으로 (통상적 노르텔TM 3722 제제에서 전형적으로 30중량% 초과로) 사용되어 압출물 품질을 개선시킨다. 그러나, 이러한 통상적 양의 점토는 니트 중합체와 비교하여 제제의 유전 정점을 증가시킨다. 동일한 충전제 적재량에서, 제제 2는 대조군 1과 비교하여 2배의 개선을 나타낸다. 제제 2는 (i) 오로지 상어가죽 용융물 균열 (대조군 1에 있어서의 전체 용융물 균열과 비교하여) 및 (ii) 0.010 라디안의 보다 낮은 DF (대조군 1에 있어서 0.016라디안의 DF와 비교하여)를 보인다. 제제 3은 본 발명의 EPDM을 사용했을 때, 대조군 1과 동일한 압출물 표면 품질을 유지하면서 점토 적재량을 유의하게 감소시킬 수 있음을 보인다 (제제 3에서 10중량%의 점토 대 대조군 1에서 32.03중량%의 점토). 각각의 제제 2 및 3이 대조군 1보다 낮은 DF를 가진다는 것은 주목할 만하다.

[0090]

본 발명의 장점은, 본 발명의 EPDM의 이용으로 대조군 1보다 우수한 압출물 품질을 유지하면서 점토 충전제 적재량을 감소시킬 수 있다는 점이다. 본 발명의 EPDM은 노르텔TM 3722 및 점토를 이용한 코팅된 전도체와 비교했을 때, 보다 적은 점토 충전제 적재량을 사용하여 (또는 사용하지 않고), 보다 낮은 유전 정점 및 개선된 압출물 표면 품질을 초래하는 코팅된 전도체 (즉, 전력 케이블)의 생산을 가능하게 한다.