



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월25일

(11) 등록번호 10-1942692

(24) 등록일자 2019년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 10/02 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C08F 4/38* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 10/02 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7001713
(22) 출원일자(국제) 2018년09월29일
심사청구일자 2018년06월21일
(85) 번역문제출일자 2018년01월18일
(65) 공개번호 10-2018-0063035
(43) 공개일자 2018년06월11일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2016/052470
(87) 국제공개번호 WO 2017/055748
국제공개일자 2017년04월06일
(30) 우선권주장
15 59145 2015년09월29일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140048095 A
US02650913 A1
EP00259537 A2
WO2008112373 A1

(73) 특허권자
아르끄마 프랑스
프랑스 에프-92700 팔롱브 뒤 데스티엔느 도르브 420
(72) 발명자
방 에멜리끄 브뤼노
프랑스 69630 샤뽀노 뒤 데 세리시에르 9
위브 세르쥬
프랑스 69100 빌뢰르반 뒤 조르쥬 꾸르뜨랭 5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 16 항

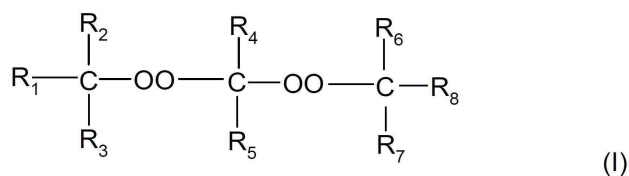
심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 **높은 생산성을 갖는 유기 퍼옥시드 한 쌍에 의해 개시되는 에틸렌의 라디칼 중합**

(57) 요약

본 발명은 하기의 존재 하에 에틸렌의 라디칼 중합 또는 공중합 단계를 포함하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법에 관한 것이다:

- 하기 식의 디퍼케탈 퍼옥시드 화합물로부터 선택되는 제 1 퍼옥시드 중합 개시제:



[식 중, 기 R₁, R₂, R₃, R₆, R₇ 및 R₈ 은 치환 또는 미치환된, 선형, 분지형 또는 시클릭 C1-C10 알킬기로 이루어짐],

- 상기 제 1 개시제 이외에, 또한 식 (I) 의 디퍼케탈 퍼옥시드로 이루어진 제 2 개시제.

(52) CPC특허분류

C08F 2/44 (2013.01)

C08F 4/38 (2013.01)

(72) 발명자

로리쉴스 크리스띠앙

프랑스 64140 룡 스퀘아르 드 라 사르셀 3

베르송 안느

프랑스 64110 라루앙 루뜨 드 생 파우스트 드 바
17

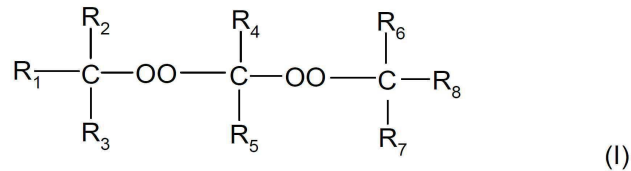
명세서

청구범위

청구항 1

하기의 존재 하에 에틸렌의 라디칼 중합 또는 공중합 단계를 포함하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법:

- 하기 식의 디퍼케탈 퍼옥시드 화합물로부터 선택되는 제 1 퍼옥시드 중합 개시제:



[식 중, R₁ 내지 R₈ 기는 치환 또는 미치환된, 선형, 분지형 또는 시클릭 C1-C10 알킬기로 이루어짐],

- 상기 제 1 퍼옥시드 중합 개시제 이외에, 또한 식 (I)의 디퍼케탈 퍼옥시드로 이루어진 제 2 개시제.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 퍼옥시드 중합 개시제의 1 분 반감기 온도가 140℃ 내지 180℃, 또는 150℃ 내지 170℃, 또는 155℃ 내지 165℃ 인 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 개시제의 1 분 반감기 온도가 150℃ 내지 185℃, 또는 155℃ 내지 175℃, 또는 160℃ 내지 170℃ 인 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 라디칼 중합 또는 공중합의 단계를 500 내지 3500 bar, 또는 1200 내지 3000 bar, 또는 1200 내지 2600 bar 범위의 압력에서 수행하는 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 라디칼 중합 또는 공중합의 단계를 100℃ 내지 330℃, 또는 120℃ 내지 300℃, 또는 140℃ 내지 200℃ 의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 제 1 퍼옥시드 중합 개시제의 기 R₄ 또는 R₅ 가 단일 탄소에 의해 제 2 개시제의 상응하는 기, 각각 R₄ 또는 R₅ 와 상이한 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 기 R₄ 및 R₅ 가 C1-C6 알킬기인 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 2 개의 앞서 언급된 개시제의 기 R₂, R₃, R₆ 및 R₇ 각각이 메틸기로 이루어진 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 기 R_4 가 메틸기로 이루어진 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 2 개의 앞서 언급된 개시제의 기 R_1 및 R_8 각각이 C2-C5, 또는 C2-C4 알킬기로 이루어진 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 2 개의 앞서 언급된 개시제의 기 R_5 가 C1-C2 알킬기를 나타내는 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 1 퍼옥시드 중합 개시제가 2,2-디(tert-아밀퍼옥시)부탄인 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 2 개시제가 2,2-디(tert-아밀퍼옥시)프로판인 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 2 개의 디퍼케탈 퍼옥시드의 혼합물에서 제 2 개시제의 점유율이 2 내지 50 mol%, 또는 10 내지 40 mol%, 또는 15 내지 35 mol% 인 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합 또는 공중합을 또한 하나 이상의 추가 퍼옥시드 개시제(들)의 존재 하에 수행하는 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합 또는 공중합을 하기로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제의 존재 하에 수행하는 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법: 항산화제; UV 보호제; 가공제; 흐름 방지제; 차단 방지제; 충전제; 커플링제; 가교제; 대전방지제; 핵형성제; 안료; 염료; 가소제; 플루리다이저(fluidizer) 및 난연 첨가제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 넓은 온도 범위에서 특정한 한 쌍의 퍼옥시드 중합 개시제의 존재 하에 고압 중합 (오토클레이브 또는 관형 반응기) 에 의한 에틸렌 코폴리머 또는 폴리에틸렌의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 코폴리머는, 일반적으로 유기 용매 중에 희석된 하나 이상의 유기 퍼옥시드 개시제 및 하나 이상의 임의의 코모노머에서, 에틸렌의 연속 도입에 의해 매우 고압 하에서 오토클레이브 또는 관형 반응기에서 일반적으로 제조된다. 반응기 내의 압력은 일반적으로 500 내지 5000 bar 이다. 반응 개시 동안의 온도는 일반적으로 80 내지 250℃ (섭씨온도) 이다. 최대 반응 온도는 일반적으로 120 내지 350℃ 이다.

[0003] 일반적으로 이러한 유형의 방법으로 수득한 폴리머로의 전환도는 대략 15% 내지 25% 이다. 유사하게, 이러한 방법의 생산성 (사용되는 퍼옥시드 개시제의 그램 당 생성되는 폴리에틸렌의 그램으로 표현됨) 은 일반적으로 1000 내지 3000 g/g, 더 일반적으로 2500 g/g 미만이다.

- [0004] 생산성 및 따라서 비용에서의 이득에 대한 추구는 폴리에틸렌 제조업체로 하여금 끊임없이 몰두하고 있는 것이다. 높은 생산성을 가지면서 동시에 폴리머의 유리한 전환도를 보유하는 폴리에틸렌 제조 방법에 대해 요구하고 있다.
- [0005] 2,2 비스-(3 차 부틸 퍼옥시)부탄 개시제의 존재 하에 에틸렌의 중합 방법이 문헌 US 2650913 으로부터 공지되어 있지만, 이러한 개시제는 낮은 생산성을 초래한다 (참조, 상기 문헌의 실시예 1 및 하기 시험 3).
- [0006] 또한, 2,2-디(t-아밀퍼옥시)프로판을 공개하는 문헌 FR 2946653 이 공지되어 있지만, 이는 절대 개시제로서 사용되지 않는다.
- [0007] 추가로, 2,2-디(t-아밀 퍼옥시)부탄의 사용을 공개하는 문헌 US 2008/0226891, EP 0273090 및 EP 0259537 이 공지되어 있지만, 이는 에틸렌 폴리머 또는 에틸렌 코폴리머로부터 매우 별개인 폴리머의 제조에 사용된다.
- [0008] 마지막으로, 출원인 명칭으로 제출된 문헌 EP 2673307 이 공지되어 있는데, 이때 디퍼케탈 유형의 특정 유기 퍼옥시드가 150 내지 200℃ 의 특정 개시 온도 범위에서 3000 g/g 초과 값으로 방법의 생산성의 증가를 가능하게 한 것으로 보여졌다. 이러한 문헌은 그의 실시예를 통해 LDPE (저밀도 폴리에틸렌) 를 위한 높은-생산성 개시제로서 2,2-디(tert-아밀퍼옥시)부탄 (이소도데칸 중에서 50% 로 희석됨, 명칭 Luperox[®] 520M50 하에 시판 형태로 알려져 있음) 의 특정 유익함을 예시한다.

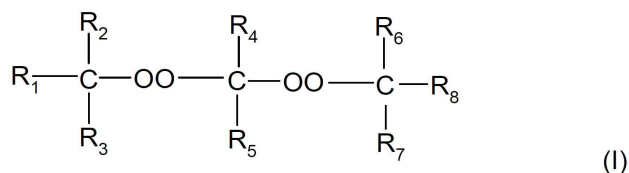
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 앞서 언급된 퍼옥시드 개시제가 생산성을 개선하기 때문에 만족스럽고, 생산성의 이득에 대한 추구는 폴리에틸렌 수지 제조업체에서의 주요 목표이다.
- [0010] 그렇더라도, 생산성의 훨씬 더 큰 개선을 제안하는 것이 요망된다.

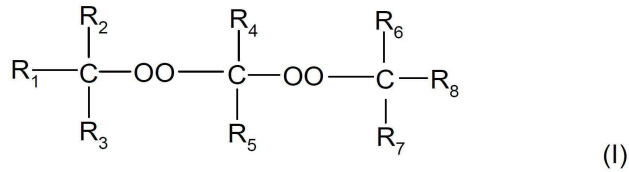
과제의 해결 수단

- [0011] 발명의 개요
- [0012] 당업자에 의해 예측될 수 있는 바와 달리, 출원인은 놀랍게도 한 쌍의 하기 식의 디퍼케탈 유기 퍼옥시드의 사용:



- [0013]
- [0014] [기 R 는 본질적으로 C1-C6 알킬기로 이루어지고, 이들 2 개의 퍼옥시드는 150℃ 내지 185℃ 의 1 분 반감기 온도를 가짐] 이 140℃-200℃ 의 개시 온도 범위에서 사용되는 퍼옥시드의 관점에서 특정 소모량 (주입되는 퍼옥시드의 그램 당 생성되는 폴리머의 질량) 의 저하를 가능하게 했다는 것을 발견하였다.
- [0015] 상기 유형의 방법에서 종래적으로 사용되는 140℃ 내지 200℃ 의 개시 온도 범위에서 3000 g/g 이상인 생산성을 수득하고, 보다 양호한 열적 개시 진행을 위해 200℃ 내지 290℃ 의 높은 반응 온도 (중합 온도) 에서 생산성의 증가를 위한, 다시 말해 매우 고온 ($T_{\max}$ = 중합 발열에 의해 도달되는 최대 온도), 전형적으로 295-305℃ 에 도달할 수 있게끔 하는 디-tert-부틸 퍼옥시드와 같은 퍼옥시드를 사용한 보다 양호한 생산성을 위한 가능성이 이로부터 등장한다.
- [0016] 따라서, 본 발명은 하기의 존재 하에 에틸렌의 라디칼 중합 또는 공중합 단계를 포함하는, 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법에 관한 것이다:

[0017] - 하기 식의 디퍼케탈 퍼옥시드 화합물로부터 선택되는 제 1 퍼옥시드 중합 개시제:

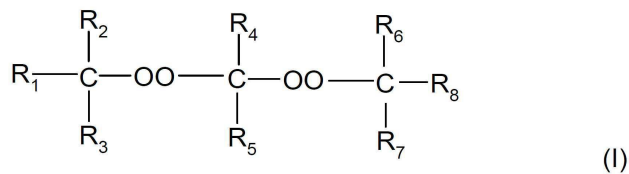


[0018]

[식 중, R_1 , R_2 , R_3 , R_6 , R_7 및 R_8 기는 치환 또는 미치환된, 선형, 분지형 또는 시클릭 C1-C10 알킬기로 이루어짐],

[0020] - 상기 제 1 개시제 이외에, 또한 식 (I) 의 디퍼케탈 퍼옥시드로 이루어진 제 2 개시제.

[0021] 특히, 본 발명은 하기 식의 디퍼케탈 퍼옥시드로부터 선택되는 제 1 퍼옥시드 중합 개시제의 존재 하에 1200 내지 3000 bar 범위의 압력에서 140℃ 내지 200℃ 범위의 개시 온도에서 에틸렌의 라디칼 중합 또는 공중합 단계를 포함하는, 에틸렌 및 임의의 코모노머(들) 의 오토클레이브 또는 관형 반응기에의 연속 도입에 의한 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 제조 방법에 관한 것이다:



[0022]

[식 중, R_1 , R_2 , R_3 , R_6 , R_7 및 R_8 기는 C1-C6 알킬기로 이루어짐],

[0024] 또한 식 (I) 의 디퍼케탈 퍼옥시드로 이루어진 제 2 개시제가 앞서 언급된 단계 동안 존재하는데, 제 1 및 제 2 퍼옥시드는 퍼옥시드 혼합물을 형성하고, 시차 주사 열량측정 (DSC) 곡선에 의한 리터 당 0.1 mol 의 농도 (mol.l^{-1}) 에서 n-도데칸 중에서 측정되는 1 분 반감기 온도가 150℃ 내지 185℃ 인 것을 특징으로 함.

[0025] 반감기 온도는 논의되는 퍼옥시드의 열적 안정성을 특성화하는데 기여하는 DSC 데이터로부터 간단히 측정될 수 있다. 상기 1 분 반감기 온도는 시차 주사 열량측정 (DSC) 곡선에 의한 리터 당 0.1 mol 의 농도 (mol.l^{-1}) 에서 n-도데칸 중에서 측정된다.

[0026] 이러한 기법을 사용해 기록한 분해의 열역학적 곡선은 Arrhenius 유형의 분해식에 따라 불안정한 물질의 열적 분해에 관한 동력학적 매개변수의 수득을 가능하게 한다.

[0027] 순서 n 의 속도에 따른 처리의 경우에, 3 개의 매개변수 k_0 (전지수 인자), E_a (활성화 에너지) 및 n (분해 반응 순서) 을 연결하고 최적화하여, 모델 및 실험 곡선 사이의 차이를 최소화한다.

[0028] 반감기 온도 T 는 시간 t 후에 열적으로 불안정한 물질의 잔존량이 초기량의 절반인 온도이다.

[0029] 이러한 텍스트의 나머지에서 표현 "1 분 반감기 온도" 는 항상 리터 당 0.1 mol 의 농도 (mol.l^{-1}) 에서 n-도데칸 중에서 수행되는 측정의 맥락으로 이해된다는 것에 유의해야 한다.

[0030] 표현 "C1-C10 알킬기", 바람직하게는 "C1-C6 알킬기" 는, 이것이 하나 이상의 탄소 원자 및 10 개 이하, 바람직하게는 6 개 이하의 탄소 원자를 포함하는 치환 또는 미치환된, 선형, 분지형 또는 시클릭 알칸-유래기인 것을 의미한다. 미분지형 구조에서, 이는 종래적으로 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸 또는 n-헥실기로 칭한다.

[0031] 하나의 구현예에 따라, 리터 당 0.1 mol 의 농도 (mol.l^{-1}) 에서 n-도데칸 중에서 측정되는 1 분 반감기 온도가 160℃ 내지 170℃ 인 경우에 본 발명은 보다 특히 개선된다.

[0032] 바람직하게는, 상기 제 1 개시제의 1 분 반감기 온도는 140℃ 내지 180℃, 바람직하게는 150℃ 내지 170℃, 훨씬 더 바람직하게는 155℃ 내지 165℃ 이다.

[0033] 바람직하게는, 상기 제 2 개시제의 1 분 반감기 온도는 150℃ 내지 185℃, 바람직하게는 155℃ 내지 175℃, 훨씬

원 더 바람직하게는 160℃ 내지 170℃ 이다.

[0034] 따라서, 출원인은 각각 1 분 반감기 온도가 150℃, 153℃ 및 155℃ 인, 1,1-디(tert-아밀 퍼옥시)시클로헥산 (Luperox[®] 531M60), 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 (Luperox[®] 231M50) 및 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)시클로헥산 (Luperox[®] 331M50) 을 시험하였다. 예를 들어, 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄 (Luperox[®] 520M50) 과 이들 퍼옥시드 중 하나의 조합의 결과는 양호하지만 (생산성 "부스터" 효과가 분명히 관찰됨), 2 개의 조합된 디퍼케탈 모두가 160℃ 내지 170℃ 의 1 분 반감기 온도를 갖는 경우만큼 양호하지는 않다.

[0035] 이들 성분에서 식 (I) 의 기 R₄ 및 R₅ 가 연결되어 중심 탄소-기체 고리를 형성하도록 3 개의 앞서 언급된 디퍼케탈 퍼옥시드가 상기 고리를 포함하는 것이 여기서 유의되어야 할 것이다.

[0036] 유사하게, 각각 1 분 반감기 온도가 175℃ 및 173℃ 인, 에틸 3,3-디(tert-부틸퍼옥시)부티레이트 (Luperox[®] 233M50) 및 에틸 3,3-디(tert-아밀퍼옥시)부티레이트 (Luperox[®] 533M65) 의 경우, 예를 들어 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄 (Luperox[®] 520M50) 과의 조합이 양호한 결과를 제공하지만 (생산성 "부스터" 효과가 분명히 관찰됨), 2 개의 조합된 디퍼케탈 모두가 160℃ 내지 170℃ 의 1 분 반감기 온도를 갖는 경우만큼 양호하지는 않는 것이 출원인에 의해 관찰되었다.

[0037] 마지막으로, 1 분 반감기 온도가 163℃ 인 n-부틸-4,4-디(tert-부틸퍼옥시)발레레이트 (Luperox[®] 230) 와 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄 (Luperox[®] 520M50) 과의 조합을 시험하였다는 것에 유의되어야 할 것이다. 관찰된 결과는 만족스러웠는데, 다시 말해 생산성 "부스터" 효과가 관찰되지만, n-부틸-4,4-디(tert-부틸퍼옥시)발레레이트는 산업적 적용에서 모노머성 에틸렌 부분 압력을 저하하고자 하는 목적 하에 불활성 기체의 도입에 의해 문제가 되거나 또는 비생산적일 수 있는 충분량의 (CO₂) 를 배출한다. 따라서, 선형적으로 보자면, 일반적으로 Luperox[®] 230 과 같은 에스테르 관능기를 갖는 유기 퍼옥시드는 본 발명의 맥락 내에서 "부스터" 효과의 결핍 때문이 아니라 이의 CO₂ 손상적 배출로 인해 보유되지 않는다.

[0038] 출원인은 또한 사용되는 2 개의 유기 퍼옥시드가 2 개의 중심 기 R₄ 또는 R₅ 에서 단일 탄소에 의해 서로 구조적으로 상이한 경우 본 발명에 대한 매우 상당한 개선을 발견하였다. 이는 쌍 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄 (Luperox[®] 520M50) 및 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판 (하기 모든 실시예에서, 이소도데칸 중에서 50 중량%로 희석됨) 을 사용해 하기 제시되지만, 이러한 유효 관계는 실험실에서 기타 디퍼케탈 유기 퍼옥시드 쌍을 사용해 확인되었다.

[0039] 2 개의 디퍼케탈 사이의 이러한 특히 유리한 구조 관계는 제 1 개시제의 기 R₄ 또는 R₅ 가 단일 탄소에 의해 제 2 개시제의 각각 상응하는 기 R₄ 또는 R₅ 와 상이한 경우에 설정된다.

[0040] 분자 구조의 이러한 작은 차이가 현저하게 우세한 전환 효율 (모노머 개시 반응에 의해 특정 수의 폴리머 사슬을 개시할 수 있는 퍼옥시드의 능력) 을 예측할 수 없게끔 한 것에 유의되어야 할 것이다.

[0041] 본 발명의 기타 특성 또는 구현예가 하기에 제시된다:

[0042] - 바람직하게는, 기 R₄ 및 R₅ 는 치환 또는 미치환된, 선형, 분지형 또는 시클릭 C1-C10 알킬기, 바람직하게는 치환 또는 미치환된, 선형, 분지형 또는 시클릭 C1-C6 알킬기임.

[0043] - 바람직하게는, 기 R₂ 내지 R₇ 의 하나 이상, 바람직하게는 2 개 이상, 바람직하게는 3 개 이상, 바람직하게는 4 개 이상, 바람직하게는 5 개 이상, 바람직하게는 6 개 이상은 치환 또는 미치환된, 선형, 분지형 또는 시클릭 C1-C6 알킬기임.

[0044] - 바람직하게는, 기 R₂ 내지 R₇ 의 하나 이상, 바람직하게는 2 개 이상, 바람직하게는 3 개 이상, 바람직하게는 4 개 이상, 바람직하게는 5 개 이상, 바람직하게는 6 개 이상은 선형임.

[0045] - 바람직하게는, 기 R₂ 내지 R₇ 의 하나 이상, 바람직하게는 2 개 이상, 바람직하게는 3 개 이상, 바람직

하계는 4 개 이상, 바람직하게는 5 개 이상, 바람직하게는 6 개 이상은 미치환됨.

- [0046] - 바람직하게는, 기 R_2 내지 R_7 의 하나 이상, 바람직하게는 2 개 이상, 바람직하게는 3 개 이상, 바람직하게는 4 개 이상, 바람직하게는 5 개 이상, 바람직하게는 6 개 이상은 선형 및 미치환됨.
- [0047] - 유리하게는, 2 개의 앞서 언급된 개시제의 기 R_2 , R_3 , R_6 및 R_7 은 각각 메틸기로 이루어짐.
- [0048] - 바람직하게는, 기 R_4 는 메틸기로 이루어짐.
- [0049] - 바람직하게는, 기 R_2 , R_3 , R_4 , R_6 및 R_7 은 각각 메틸기로 이루어짐.
- [0050] - 본 발명의 바람직한 양태에 따라, 2 개의 앞서 언급된 개시제의 기 R_1 및 R_8 은 각각 C2-C5, 바람직하게는 C2-C4 알킬기로 이루어짐.
- [0051] - 본 발명의 또다른 유리한 양태에 따라, 2 개의 앞서 언급된 개시제의 기 R_5 는 C1-C2 알킬기를 나타냄.
- [0052] - 본 발명에 의해 제공되는 바람직한 해결책에 따라, 제 1 중합 개시제는 2,2-디(tert-아밀퍼옥시)부탄임.
- [0053] - 유사하게, 본 발명에 의해 제공되는 바람직한 해결책에 따라, 제 2 중합 개시제는 2,2-디(tert-아밀퍼옥시)프로판임.
- [0054] - 바람직하게는, 상기 제 1 중합 개시제는 2,2-디(tert-아밀퍼옥시)부탄이고, 상기 제 2 중합 개시제는 2,2-디(tert-아밀퍼옥시)프로판임.
- [0055] - 유리하게는, 2 개의 디퍼케탈 퍼옥시드/개시제의 혼합물/비율은 2 내지 50 mol% (2 개의 퍼케탈 퍼옥시드 모두가 혼합물 100% 를 나타냄), 바람직하게는 10 내지 40 mol%, 훨씬 더 바람직하게는 15 내지 35 mol% 의 제 2 개시제의 점유율을 가짐.
- [0056] - 바람직하게는, 상기 제 1 및 제 2 개시제의 전체 비율은 최종 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 중량에 대해 1 내지 10 000 중량ppm, 바람직하게는 10 내지 1000 중량ppm, 훨씬 더 바람직하게는 50 내지 150 중량ppm 임.
- [0057] 상기 제 1 및 제 2 개시제를 반응 혼합물에 함께 또는 별개로 첨가할 수 있다.
- [0058] 상기 제 1 및 제 2 개시제를 바람직하게는 함께 첨가하고, 이들은 바람직하게는 퍼옥시드의 혼합물을 형성한다.
- [0059] 중합 또는 공중합을 또한 하나 이상의 추가 퍼옥시드 개시제의 존재 하에 수행할 수 있다. 바람직하게는, 상기 하나 이상의 추가 퍼옥시드 개시제는 식 (I) 의 화합물이 아니다.
- [0060] 특히, 상기 하나 이상의 추가 퍼옥시드 개시제는 본 특허 출원의 독립 청구항의 정의에 따른 디퍼케탈이 아니다.
- [0061] 이러한 추가 퍼옥시드 개시제는 하기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다: tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, tert-부틸 퍼옥시피발레이트, tert-아밀 퍼옥시피발레이트, 비스(3,5,5-트리메틸헥사노일) 퍼옥시드, 디라우로일 퍼옥시드, 디데카노일 퍼옥시드, tert-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, tert-아밀 퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시벤조에이트, tert-부틸 퍼옥시아세테이트, 디-tert-부틸 퍼옥시드 및 디-tert-아밀 퍼옥시드.
- [0062] 중합 또는 공중합을 바람직하게는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제의 존재 하에 수행할 수 있다: 항산화제; UV 보호제; 사용되는 경우 최종 외관의 개선 기능을 갖는 가공제, 예컨대 지방 아미드, 스테아르산 및 그의 염, 에틸렌비스(스테아르아미드) 또는 플루오로 폴리머; 흐림 방지제; 차단 방지제, 예컨대 실리카 또는 탈크; 충전제, 예컨대 탄산칼슘, 및 나노충전제, 예를 들어 클레이; 커플링제, 예컨대 실란; 가소제, 예컨대 퍼옥시드; 대전방지제; 핵형성제; 안료; 염료; 가소제; 플루이다이저(fluidizer) 및 난연 첨가제, 예컨대 알루미늄 히드록시드 또는 마그네슘 히드록시드.
- [0063] 이들 첨가제는 일반적으로 최종 폴리에틸렌 또는 에틸렌 코폴리머의 중량에 대해 10 중량ppm 내지 100 000 중량ppm 의 함량으로 사용된다. 특히, 가소제, 플루이다이저 및 난연 첨가제는 10 000 ppm 을 훨씬 넘는 양에 도달할 수 있다.

- [0064] 개선된 생산성 결과 외에, 본 발명에 따른 방법은 게다가 커다란 수많은 이점을 가지며, 이의 비전면적 리스트가 하기 제시된다:
- [0065] - 단순 제형으로 개시제의 제형/희석물에 도입될 수 있는, 퍼옥시드 쌍을 단순 첨가함으로써의 가공의 용이함;
- [0066] - 본 발명의 맥락 상 사용되는 유기 퍼옥시드는 동일 패밀리의 퍼옥시드 (디퍼케탈) 이고, 따라서 보다 낮은 CO₂ 생성 (대체 효과로, 에틸렌 전환율에 유해한 불활성 기체) 및 페에스테르보다 높은 전환율이라는 동일한 이점을 가짐;
- [0067] - 제 2 디퍼케탈 퍼옥시드의 첨가에 의해 위태롭게 되지 않는, 사용되는 제 1 디퍼케탈 퍼옥시드 (주요한 것) 의 보다 낮은 특정 소모량; 오히려, 제 2 디퍼케탈 퍼옥시드의 첨가는 2 개의 퍼옥시드의 사용량을 대략 5 내지 10% 저하할 수 있게끔 함 (단지 제 1 디퍼케탈 퍼옥시드의 사용 대비);
- [0068] - 기존의 고압 중합 기법과의 양립성, 다시 말해 현재의 오토클레이브 또는 관형 방법 또는 기기의 조정 이 본 발명에 따른 방법을 수행하는데 필수적이지 않음.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0069] 중합 또는 공중합을 500 내지 3500 bar, 바람직하게는 500 내지 3000 bar, 바람직하게는 1200 내지 3000 bar, 훨씬 더 바람직하게는 1200 내지 2600 bar 범위의 압력에서 수행한다.
- [0070] 고압 중합을 일반적으로 오토클레이브 또는 관형 반응기에서 수행한다. 반응 온도는 일반적으로 100℃ 내지 330℃, 바람직하게는 120℃ 내지 300℃, 훨씬 더 바람직하게는 140℃ 내지 200℃ 이다.
- [0071] 관형 반응기를 사용하는 경우, 에틸렌 및 임의의 코모노머(들) 의 혼합물을 바람직하게는 관형 반응기의 상부에서 도입한다. 개시제 또는 개시제들의 혼합물을 바람직하게는 반응기의 상부에서 고압 펌프에 의해 주입하고, 그 위치 다음에 에틸렌 및 임의의 코모노머(들) 의 혼합물을 도입한다.
- [0072] 에틸렌 및 임의의 코모노머(들) 의 혼합물을 반응기의 하나 이상의 기타 지점에서 주입할 수 있고, 이러한 주입 이후에 차례로 개시제 또는 개시제들의 혼합물의 또다른 주입이 뒤따를 수 있는데; 이후에 다중점 주입 기법을 참조한다. 다중점 주입 기법을 사용하는 경우, 혼합물을 바람직하게는 주입되는 전체 혼합물에 대한 반응기 유입구에서 주입되는 혼합물의 중량비가 10 내지 90% 이도록 주입한다.
- [0073] 사용되는 고압 관형 중합 또는 공중합을 위한 기타 방법은, 예를 들어 US2006/0149004 A1 또는 US2007/0032614 A1 에 기재된 것들이다.
- [0074] 또한, 고압 라디칼 중합의 수행을 위해 오토클레이브 반응기를 사용할 수 있다.
- [0075] 오토클레이브 반응기는 일반적으로 교반기가 위치한 원통형 반응기로 이루어진다. 반응기는 직렬로 서로 연결된 수 개의 구역으로 분리될 수 있다. 유리하게는, 반응기의 체류 시간은 30 내지 120 초이다. 바람직하게는, 반응기의 길이/직경 비는 3 내지 25 이다. 에틸렌 단독 및 임의의 코모노머(들) 를 50 내지 120℃ 의 온도에서 반응기의 제 1 구역으로 주입한다. 개시제를 또한 반응 구역이 150 내지 200℃ 의 온도에도달하는 경우 이러한 제 1 반응 구역에 주입한다. 반응 동안, 반응이 발열성이기 때문에 온도는 150 내지 320℃ 일 수 있다. 반응기가 다구역 반응기인 경우, 이후에 반응되지 않은 임의의 코모노머 및 에틸렌의 스트림, 및 또한 형성된 폴리머는 차후의 반응 구역을 통과한다. 각 반응 구역에서, 에틸렌, 임의의 코모노머 및 개시제를 140 내지 200℃ 의 개시 온도에서 주입할 수 있다. 개시 후의 구역의 온도는 140 내지 320℃ 이다. 반응기의 압력은 500 내지 3500 bar, 바람직하게는 500 내지 3000 bar, 바람직하게는 1200 내지 3000 bar, 훨씬 더 바람직하게는 1200 내지 2600 bar 범위이다.
- [0076] 본 발명은 하기 비제한적 실시예 및 실험에 의해 예시된다.
- [0077] 텍스트의 나머지에서, 하기 실험 및 시험에서, 극적인 차이가 2 개의 시나리오 간에 있어야 한다는 것에 유의해야 한다. 첫 번째로, 조합된 본 발명에 따른 퍼옥시드의 2 차 혼합물 및 모노퍼옥시드 개시제 시스템의 경우, 및 두 번째로는 퍼옥시드의 3 차 혼합물의 경우는 이의 극적인 개시 온도로 인해 상이한 수행성, 및 특히 상이한 특정 소모량을 이끌어 낸다.
- [0078] tert-부틸 퍼옥시피발레이트 (시판형 Luperox[®] 11M75 로 알려짐) 및 tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 (시

관형 Luperox[®] 26 로 알려짐) 와 같은 고반응성 퍼옥시드가 혼입된 3 차 개시 시스템은 본 발명에 따른 디퍼케탈 단독 유형의 개시 시스템보다 낮은 온도에서 열적 분해된다.

- [0079] 이러한 반응성 퍼옥시드의 사용이 또한 상이한 등급의 수지/폴리머의 달성을 가능하게 할지라도 퍼옥시드의 보다 높은 소모량의 댓가로 이러한 반응성 퍼옥시드가 사용되는 것으로 당업자에게 알려져 있다. 그 결과, 한편으로는 180℃ 에 근접한 개시 온도에서 시험된 디퍼케탈 개시 시스템 (실시예 1 내지 4) 및 다른 한편으로는 145℃ 에 근접한 온도에서 시험된 퍼에스테르 + 퍼케탈 (실시예 5 내지 8) 의 개개의 수행성은 실험 조건에 따라서 서로 비교할 수 없지만, 단지 동일한 실험 조건 하에서 비교할 수 있다.
- [0080] 따라서, 본 발명에 따르기 위해서, 개시 온도 ~180℃ 및 P = 1800 bar 하에 (퍼옥시드의) 2 차 시스템의 맥락 상 결과는 하기와 같아야 한다:
- [0081] - 도달되는 최대 온도: 이는 (본 발명에 따르기 위해서) 250℃ 초과여야 함;
- [0082] - 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 본 발명에 따르기 위해서, 21 s 이하임;
- [0083] - 전환율: 본 발명에 따르기 위해서, 10% 초과임;
- [0084] - 본 발명에 따르기 위해서 순수 퍼옥시드(들) 의 전체 특정 소모량은 제조되는 수지의 kg 당 소모되는 퍼옥시드(들) 0.18 g 미만임.
- [0085] 145℃ 의 개시 온도, 1800 bar 에 있는 (퍼옥시드의) 3 차 시스템의 맥락 상, 그 결과는 따라서 하기와 같아야 한다:
- [0086] - 도달되는 최대 온도: 이는 (본 발명에 따르기 위해서) 235℃ 초과여야 함;
- [0087] - 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 본 발명에 따르기 위해서, 19 s 미만임;
- [0088] - 전환율: 본 발명에 따르기 위해서, 11% 초과임;
- [0089] - 본 발명에 따르기 위해서 순수 퍼옥시드(들) 의 전체 특정 소모량은 0.32 g/kg 미만임.
- [0090] 간결성 및 단순성의 목적을 위해, 출원인에 의해 수행한 단지 일부분의 실험 및 시험이 여기에 제시된 것에 유 의해야 한다. 그렇더라도, 출원인은 물론 일반 용어 및 정확한 용어 모두로 청구되는 본 발명을 정의하게끔 모든 실험 및 시험을 수행하였고, 요구된다면 이러한 데이터를 제공할 수 있다.
- [0091] 실시예 1:
- [0092] 실시예 1 은 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판 또는 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄 (Luperox[®] 520M50) 과 에틸렌의 중합 속도의 비교를 가능하게 한다.
- [0093] 오토클레이브 유형의 435 ml (밀리리터) 고압 교반 반응기에서, 에틸렌을 1800 bar 의 압력에 도달할 때까지 주입한다. 이후, 반응기 벽 온도를 반응기 벽에 위치한 히터 로드(heater rod) 로 180℃ 로 고정한다. 교반은 1000 rpm (분 당 회전수) 이다.
- [0094] 반응기 중 반응 매질의 온도를 2 개의 서모커플(thermocouple) 로 측정한다.
- [0095] 각종 스트림 (퍼옥시드 + 헵탄 + 프로판알데히드) 을 저온에서 (25℃) 반응기의 업스트림에서 혼합하여, 에틸렌으로 사전 적재한 반응기에 진입하기 전에 반응을 개시한다.
- [0096] 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판 (216.62 g 의 에틸렌 공급 원료량을 포함하는 반응기의 전체 함량에 대해 2.26 몰ppm 농도에 상응하는 4.3 mg), 그렇지 않으면 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄 (Luperox[®] 520M50) (4.6 mg, 즉 2.26 몰ppm) 을 헵탄 및 프로판알데히드 (0.654 그램의 헵탄, 주입 회석 용매, 및 0.502 그램의 프로판알데히드, 전이제) 중에 희석하고, 고압 펌프에 의해 반응기 내에 주입한다. 퍼옥시드를 180℃ 의 초기 온도 (개시 온도) 에서 주입하자마자, 중합이 유발된다.
- [0097] 실험 시간은 이러한 미냉각된 반응기에서 20 분이다.
- [0098] 반응기의 배출구에서, 에틸렌/폴리에틸렌 혼합물을 3 bar 로 직접 감압하고, 회수 용기를 통과함으로써 폴리머를 미반응된 에틸렌으로부터 분리시킨다.
- [0099] 중합 후 회수한 폴리머의 양을 칭량에 의해 측정하며, 이는 전환율 (연루된 모노머(들) 의 그램 수 당 생성되는

수지의 그램 수) 및 퍼옥시드(들)의 특정 소모량을 표현할 수 있게끔 한다.

[0100] 이러한 실시예에서, 하기 결과가 기록되었다:

[0101] 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판 (이소도데칸 중에서 50 중량%로 희석됨)의 경우, 하기가 수득되었다:

[0102] 도달되는 최대 온도: 284°C

[0103] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 26 s (초)

[0104] 전환율: 15.84%

[0105] 특정 소모량 또는 "CS"는 순수 퍼옥시드로서 수득한 LDPE (저밀도 폴리에틸렌)의 g/kg (킬로그램 당 그램)으로 표현된다 = 0.126 g/kg PE.

[0106] 저밀도 폴리에틸렌 LDPE의 생성량: 34.5 g

[0107] 이소도데칸 중에서 50 중량%로 희석된 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄 (Luperox[®] 520M50)의 경우, 하기가 수득되었다:

[0108] 도달되는 최대 온도: 256°C

[0109] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 15 s

[0110] 전환율: 11.95%

[0111] CS = 0.176 g/kg

[0112] LDPE의 생성량: 26.05 g

[0113] 이러한 실시예 1에 따라, 2개의 디퍼케탈, Luperox[®] 520M50 및 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판 각각을 등물, 및 그 결과로서의 등가-(활성 산소)투여량으로 하면 보다 큰 전환율 및 보다 낮은 특정 소모량 (2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판이 Luperox[®] 520M50 대신에 사용되는 경우)을 관찰하도록 이끈다.

[0114] 그러나, 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판을 사용한 반응 속도는, T_{max}에 도달되는데 걸리는 시간이 관형 또는 오토클레이브 산업적 적용에서 매우 유해할 수 있는 40% 초과 증가되는 것으로 확인되는 바 훨씬 더 느리다.

[0115] 실시예 2:

[0116] 상기 실시예는 본 발명에 따른다.

[0117] 상기 실시예는 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄 (Luperox[®] 520M50) 및 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판의 혼합물의 시험에 관한 것이다.

[0118] 실시예 1에 기재된 절차를 대략 30 mol% 비율의 이러한 퍼옥시드를 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판으로 대체한 것을 제외하고, 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄 (Luperox[®] 520M50)을 사용해 재현한다.

[0119] 더 구체적으로는, 1.59 몰ppm (백만분율)의 Luperox[®] 520M50 및 0.7 몰ppm의 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판 (2개의 퍼케탈 각각에서, 순수 퍼옥시드로서 표현되는 몰ppm), 즉 3.2 mg의 Luperox[®] 520M50 및 1.3 mg의 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판을 혼합한다.

[0120] 관찰되는 결과는 하기와 같다:

[0121] 도달되는 최대 온도: 260°C

[0122] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 19 s

[0123] 전환율: 13.13%

[0124] CS = 0.159 g/kg

[0125] LDPE의 생성량: 28.45 g

- [0126] 대략 30 mol% 의 Luperox[®] 520M50 (순수 관점에서 표현됨) 의, 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판 (순수 관점에서 표현됨) 으로의 대체는 T_{max} 의 도달이 신속하면서도 Luperox[®] 520M50 에 의한 전환율을 대략 2% 증가할 수 있게끔 하여, 대략 9% 의 생산 개선을 가능하게 한다 (26.05 g 대신에 28.45 g).
- [0127] Luperox[®] 520 / 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판 조합은, 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판 단독으로 관찰되는 바, 최고 발열성 피크의 현저한 지연 없이 Luperox[®] 520M50 단독보다 대략 10% 낮은 특정 소모량 및 보다 높은 전환율 둘 모두를 가능하게 한다.
- [0128] 실시예 3:
- [0129] 상기 실시예는 본 발명에 따른다.
- [0130] 상기 실시예는 퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄 (Luperox[®] 520M50) 및 디퍼케탈 2,2-(디-tert-부틸퍼옥시)부탄 (Luperox[®] 220M50) 과의 2 차 혼합물의 시험에 관한 것이다.
- [0131] 상기 실시예는 특히 Luperox[®] 520M50 에 근접한 1 분 반감기 온도 (HLT) 및 구조 (I) 의 퍼케탈 모두가 "부스터" 효과가 사실상 존재할지라도 특히 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판 만큼 Luperox[®] 520M50 의 양 호한 "부스터" 는 아니라는 점을 제시한다.
- [0132] 실시예 1 에 기재된 절차를, 소정 비율의 이러한 퍼옥시드가 2,2-(디-tert-부틸퍼옥시)부탄 (Luperox[®] 220M50) 으로 대체되는 것을 제외하고 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄 (Luperox[®] 520M50) 을 사용해 재현한다.
- [0133] 더 구체적으로는, 1.52 몰ppm 의 Luperox[®] 520M50 및 0.66 몰ppm 의 Luperox[®] 220M50 을 혼합하여 균일 혼합물을 형성한다.
- [0134] 관찰되는 결과가 이하에 제시된다:
- [0135] 도달되는 최대 온도: 261℃
- [0136] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 21s
- [0137] 전환율: 12.1%
- [0138] CS = 0.163 g/kg
- [0139] LDPE 의 생성량: 26.3 g
- [0140] 실시예 4:
- [0141] 퍼옥시드 혼합물의 이러한 실시예는 본 발명에 따르지 않는다.
- [0142] 이러한 실시예는 165℃ 의 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판과 동등한 1 분 HLT 에도 불구하고 불량한 "부스터" 인, Luperox[®] 270 또는 퍼에스테르 tert-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트 (Luperox[®] 520M50 과의 조합으로) 와의 2 차 혼합물의 시험에 관한 것이다.
- [0143] 실시예 1 에 기재된 절차를 Luperox[®] 270 의 퍼옥시드 모노관능도로 인해, 실시예 3 에서보다 높은 몰비율 (대략 47 mol%) 의 이러한 퍼옥시드 Luperox[®] 520M50 을 tert-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트 (Luperox[®] 270) 로 대체한 것을 제외하고 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄 (Luperox[®] 520M50) 을 사용해 재현한다.
- [0144] 더 구체적으로는, 1.49 몰ppm 의 Luperox[®] 520M50 및 1.34 몰ppm 의 Luperox[®] 270 을 혼합하여 균일 혼합물을 형성한다.
- [0145] 이러한 합성은 특히 큰 비율의 퍼옥시드 tert-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트 (Luperox[®] 270) 에도 불구하고, 도달되는 최대 온도, 전환율 및 특정 소모량이 실시예 2 의 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄 (Luperox[®] 520M50) 중의 30% 의 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판과의 혼합물 대비 저하된 것을 나타낸다.

- [0146] 관찰되는 결과가 이하에 기재되어 있다:
- [0147] 도달되는 최대 온도: 255℃
- [0148] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 19 s
- [0149] 전환율: 11.92%
- [0150] CS = 0.209 g/kg
- [0151] LDPE 의 생성량: 26 g
- [0152] 실시예 5:
- [0153] 퍼옥시드 혼합물의 이러한 실시예는 본 발명에 따르지 않는다.
- [0154] 이러한 실시예는 145℃ 의 개시 온도에서 두 퍼옥시드 전체 농도로 (하나는 $T_{\max}$ 의 대략 240℃ 로의 도달을 가능하게 하고, 나머지 하나는 $T_{\max}$ 의 대략 250℃ 로의 도달을 가능하게 함) 퍼에스테르 Luperox[®] 11M75 / Luperox[®] 26 / Luperox[®] 270 (tert-부틸 퍼옥시피발레이트 / tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 / tert-부틸 퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트) (20*/56/24 의 각각의 표적화 몰비로 (* 은 순수 tert-부틸 퍼옥시피발레이트로서 표현됨)) 의 각테일/3 차 혼합물을 사용해 재현한다.
- [0155] 시험을 반응성 퍼에스테르 Luperox[®] 11M75 (tert-부틸 퍼옥시피발레이트를 이소도데칸 중에 75% 로 희석함) 및 Luperox[®] 26 의 존재로 인해, 1800 bar 에서, 그러나 180℃ 대신에 145℃ 로 조절된 개시 온도 하에서 에틸렌이 적재된, 실시예 1 에서와 동일한 배치 반응기에서 수행하였다.
- [0156] 관찰되는 결과 (실시예의 초반에 정의된 바와 같이 19/57/23 의 몰비, 대략 240℃ 의 $T_{\max}$ 의 경우) 는 하기와 같다:
- [0157] 전체 중량ppm 78.36 (순수 퍼옥시드)
- [0158] 도달되는 최대 온도: 239℃
- [0159] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 13.5 s
- [0160] 전환율: 11%
- [0161] 순수 퍼옥시드 중의 전체 CS = 0.678 g/kg
- [0162] LDPE 의 생성량: 24.5 g
- [0163] 관찰되는 결과 (실시예의 초반에 정의된 바와 같이 20/56/24 의 몰비, 대략 250℃ 의 $T_{\max}$ 의 경우) 는 하기와 같다:
- [0164] 전체 중량ppm 126.18 (순수 퍼옥시드 포함)
- [0165] 도달되는 최대 온도: 249℃
- [0166] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 14.7 s
- [0167] 전환율: 12.29%
- [0168] 순수 퍼옥시드 중의 전체 CS = 0.967 g/kg
- [0169] LDPE 의 생성량: 27.7 g
- [0170] 이들 중합은, 15 초 미만의 $T_{\max}$ 의 신속한 도달 시간, 이러한 기기 및 이러한 3 차 퍼옥시드 20/56/24 몰 조성에서의 종래의 전환율, 그러나 매우 높은 특정 소모량을 나타낸다.
- [0171] 실시예 6:
- [0172] 퍼옥시드 혼합물의 이러한 실시예는 본 발명에 따르지 않는다.

- [0173] 이러한 실시예는 145℃ 의 개시 온도에서 두 퍼옥시드 전체 농도로 (하나는 T_{max} 의 대략 240℃ 로의 도달을 가능하게 하고, 나머지 하나는 T_{max} 의 대략 250℃ 로의 도달을 가능하게 함) 퍼에스테르 및 디퍼케탈, 즉 Luperox[®] 11M75 / Luperox[®] 26 / Luperox[®] 520M50 (tert-부틸 퍼옥시퍼발레이트 / tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 / 2,2-(디-tert-아밀)부탄) (대략 23(순수)/65/12(순수 디퍼케탈) 의 표적화 몰비로) 의 콕테일/3 차 혼합물을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1 에 기재된 절차에 따른 LDPE 의 제조에 관한 것이다.
- [0174] 관찰되는 결과 (실시예의 초반에 정의된 바와 같이 22/66/12 의 몰비, 대략 240℃ 의 T_{max} 의 경우) 는 하기와 같다:
- [0175] 전체 중량ppm 45.88 (순수 퍼옥시드 포함)
- [0176] 도달되는 최대 온도: 240℃
- [0177] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 16s
- [0178] 전환율: 14.10%
- [0179] 순수 퍼옥시드 중의 전체 CS = 0.325 g/kg
- [0180] LDPE 의 생성량: 31.7 g
- [0181] 관찰되는 결과 (실시예의 초반에 정의된 바와 같이 23/65/12 의 몰비, 대략 250℃ 의 T_{max} 의 경우) 는 하기와 같다:
- [0182] 전체 중량ppm 77.91 (순수 퍼옥시드 포함)
- [0183] 도달되는 최대 온도: 254℃
- [0184] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 13.5 s
- [0185] 전환율: 14.91%
- [0186] 순수 퍼옥시드 중의 전체 CS = 0.523 g/kg
- [0187] LDPE 의 생성량: 33.5 g
- [0188] 디퍼케탈 Luperox[®] 520 으로 이의 고온 퍼옥시드 Luperox[®] 270 이 대체된, 3 차 퍼옥시드 혼합물을 사용해 수행된 이들 중합은 여전히 T_{max} 도달 시간이 대략 15 초로 짧지만, 사실상 절반이 된 특정 소모량에 대해 개선된 전환율을 나타낸다.
- [0189] 실시예 7:
- [0190] 퍼옥시드 혼합물의 이러한 실시예는 본 발명에 따르지 않는다.
- [0191] 이러한 실시예는 145℃ 의 개시 온도에서 두 퍼옥시드 전체 농도로 (하나는 T_{max} 의 대략 240℃ 로의 도달을 가능하게 하고, 나머지 하나는 T_{max} 의 대략 250℃ 로의 도달을 가능하게 함) 퍼에스테르 및 디퍼케탈, 즉 Luperox[®] 11M75 / Luperox[®] 26 / 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판 (23(순수)/65/12(순수 디퍼케탈로 표현됨) 의 몰비로) 의 콕테일/3 차 혼합물을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1 에 기재된 절차에 따른 LDPE 의 제조에 관한 것이다.
- [0192] 관찰되는 결과 (실시예의 초반에 정의된 바와 같이 23/65/12 의 몰비, 대략 240℃ 의 T_{max} 의 경우) 는 하기와 같다:
- [0193] 전체 중량ppm 31.51 (순수 퍼옥시드 포함)
- [0194] 도달되는 최대 온도: 238℃
- [0195] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 22.7 s
- [0196] 전환율: 13.44%

- [0197] 순수 퍼옥시드 중의 전체 CS = 0.234 g/kg
- [0198] LDPE 의 생성량: 30.2 g
- [0199] 관찰되는 결과 (실시예의 초반에 정의된 바와 같이 23/65/12 의 몰비, 대략 250℃ 의 $T_{\max}$ 의 경우) 는 하기와 같다:
- [0200] 전체 중량ppm 41.23 (순수 퍼옥시드 포함)
- [0201] 도달되는 최대 온도: 246℃
- [0202] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 20.5 s
- [0203] 전환율: 14.50%
- [0204] 순수 퍼옥시드 중의 전체 CS = 0.284 g/kg
- [0205] LDPE 의 생성량: 32.5 g
- [0206] 고온 퍼옥시드 Luperox[®] 270 이 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판으로 대체된, 퍼옥시드 혼합물로 수행된 이들 중합은 여전히 동일한 수준이지만 실시예 5, 그렇지 않으면 실시예 6 의 Luperox[®] 520 을 사용한 합성 대비 5 초 이상 지연으로 도달되는 $T_{\max}$ 를 나타낸다 ((실시예 6 의) Luperox[®] 520 을 사용해 수득한 것들과 비슷한 전환도로 보여질 수 있는 바 양호한 반응성 및 또한 실시예 6 의 것들 대비 추가로 개선된 특정 소모량에도 불구하고).
- [0207] 본 발명에 따른 디퍼케탈은 특히 퍼에스테르 Luperox[®] 270 에 비해 보다 양호한 전환율을 가능하게 하지만, 모든 디퍼케탈이 신속하게 반응하는 것은 아니다. 따라서, Luperox[®] 520 은 매우 근접한 분자 구조 및 1 분 HLT 분해 온도에도 불구하고 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판보다 훨씬 더 신속하다.
- [0208] 실시예 8:
- [0209] 퍼옥시드 혼합물의 이러한 실시예는 본 발명에 따르지 않는다.
- [0210] 이러한 실시예는 145℃ 의 개시 온도에서 두 퍼옥시드 전체 농도로 (하나는 $T_{\max}$ 의 대략 240℃ 로의 도달을 가능하게 하고, 나머지 하나는 $T_{\max}$ 의 대략 250℃ 로의 도달을 가능하게 함) 퍼에스테르 및 디퍼케탈, 즉 Luperox[®] 11M75 / Luperox[®] 26 / Luperox[®] 220M50 (23(순수)/64/13(순수 디퍼케탈) 의 몰비로) 의 콕테일/3 차 혼합물을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1 에 기재된 절차에 따른 LDPE 의 제조에 관한 것이다.
- [0211] 관찰되는 결과 (실시예의 초반에 정의된 바와 같이 23/64/13 의 몰비, 대략 240℃ 의 $T_{\max}$ 의 경우) 는 하기와 같다:
- [0212] 전체 중량ppm 41.77 (순수 퍼옥시드 포함)
- [0213] 도달되는 최대 온도: 244℃
- [0214] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 19.2 s
- [0215] 전환율: 13.81%
- [0216] 순수 퍼옥시드 중의 전체 CS = 0.353 g/kg
- [0217] LDPE 의 생성량: 31.1 g
- [0218] 관찰되는 결과 (실시예의 초반에 정의된 바와 같이 23/64/13 의 몰비, 대략 250℃ 의 $T_{\max}$ 의 경우) 는 하기와 같다:
- [0219] 전체 중량ppm 58.14 (순수 퍼옥시드 포함)
- [0220] 도달되는 최대 온도: 259℃

- [0221] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 18.5 s
- [0222] 전환율: 15.71%
- [0223] 순수 퍼옥시드 중의 전체 CS = 0.434 g/kg
- [0224] LDPE 의 생성량: 35.4 g
- [0225] 고온 퍼옥시드 Luperox[®] 270 이 디퍼케탈 Luperox[®] 220M50 으로 대체된, 3 차 퍼옥시드 혼합물을 사용해 수행된 이들 중합은 다시 한번 전환율 및 특정 소모량의 관점에서 디퍼케탈의 사용 시의 우세함을 나타내지만, 실시예 7 에서와 같이 Luperox[®] 220M50 의 1 분 HLT 및 분자 구조가 다시 한번 Luperox[®] 520M50 의 것들과는 근접함에도 T_{max} 에 도달되는데 걸리는 시간은 Luperox[®] 520M50 가 3 차 혼합물의 디퍼케탈로서 선택되는 경우 (실시예 6) 보다 길다.
- [0226] 실시예 5, 6 및 7 에 따라, 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판이 전체적으로 대략 65% 감소된 특정 소모량에도 불구하고 대략 15 초에서 20 초 초과로 소요되는 T_{max} 의 이동이 너무나 크기 때문에 종래의 Luperox[®] 270 을 대체할 수 없게끔 하는 것으로 보인다. 단지, Luperox[®] 520M50 은 속도의 저하 없이 퍼에스테르 Luperox[®] 270 을 전환율 및 3 차 각테일에서 퍼옥시드의 특정 소모량의 대략 50% 의 아직 상당한 감소 모두에 대한 유익함으로 대체할 수 있게끔 한다. 그러나, 출원인은 이에 따라 실시예 7 에 의해서 140-290℃ 의 높은 반응 온도 범위를 위한 유일한 디퍼케탈로서 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판의 사용은 가능하지 않고, 최적의 생산성 (짧은 반응 시간에 높은 전환율) 이 가능하도록 본 발명이 바람직하게는 대다수의 Luperox[®] 520M50 을 포함해야 하는 것을 제시한다.
- [0227] 실시예 9:
- [0228] 개시제들의 각테일에서 사용되는, 본 발명에 따른 퍼옥시드의 혼합물의 실시예.
- [0229] LDPE 의 중합을, 동일한 개시제 기재이지만 Luperox[®] 520M50 의 부분을 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판으로 대체한 것으로 수행한 중합과의 비교를 위해, 개시제 Luperox[®] 11M75 / Luperox[®] 26 / Luperox[®] 520M50 (tert-부틸 퍼옥시피발레이트 / tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 / 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄) 의 각테일 기재로 한 것을 제외하고 실시예 1 에 기재된 절차에 따라 수행하였다.
- [0230] 실시예 9a:
- [0231] 이러한 실시예에 대한 참조를 위해, LDPE 제조를 145℃ 의 개시 온도에서 T_{max} 의 대략 250℃ 로의 도달을 가능하게 하는 퍼옥시드 전체 농도로 퍼에스테르 및 디퍼케탈, 특히 Luperox[®] 11M75 / Luperox[®] 26 / Luperox[®] 520M50 (tert-부틸 퍼옥시피발레이트 / tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 / 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄) (23.1(순수)/65.1/11.8(순수 디퍼케탈로서 표현됨) 의 몰비로) 의 각테일/3 차 혼합물을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1 에 기재된 절차에 따라 수행하였다.
- [0232] 실시예 9 에 대한 참조 중합
- [0233] 관찰되는 결과는 하기와 같다:
- [0234] 전체 중량ppm 48.4 (순수 퍼옥시드 포함)
- [0235] 도달되는 최대 온도: 250℃
- [0236] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 14 s
- [0237] 전환율: 15.32%
- [0238] 순수 퍼옥시드 중의 전체 CS = 0.316 g/kg
- [0239] LDPE 의 생성량: 34.5 g
- [0240] 이후, 이러한 중합을 하기 실시예에 기재된 퍼옥시드의 각테일을 사용해 수행된 것과 비교하였다.

- [0241] 실시예 9b:
- [0242] 실시예 9 의, 본 발명에 따른 중합: 대략 1/3 몰(a molar third) 의 퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄을 대략 1/3 몰의 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판으로 대체한 것을 제외하고 실시예 9 에 대한 참조와 같은 퍼옥시드의 카테일을 사용한 중합:
- [0243] 실시예 1 에 기재된 절차를 주입된 카테일의 하기 조성으로 재현한다: Luperox[®] 11M75 / Luperox[®] 26 / Luperox[®] 520M50 (tert-부틸 퍼옥시퍼발레이트 / tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 / 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄 / 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판 (각각 23(순수) / 65.4 / 8 / 3.6 의 몰비로) (최종 2 개의 디퍼케탈 퍼옥시드는 순수로서 표현되지만, 이들은 이소도데칸 중에서 50% 희석 형태로 포함된 것임).
- [0244] 관찰되는 결과는 하기와 같다:
- [0245] 전체 중량ppm 51.55 (순수 퍼옥시드 포함)
- [0246] 도달되는 최대 온도: 251℃
- [0247] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 13.5 s
- [0248] 전환율: 16.83%
- [0249] 순수 퍼옥시드 중의 전체 CS = 0.306 g/kg
- [0250] LDPE 의 생성량: 37.9 g
- [0251] 실시예 9b 는 퍼에스테르 및 높은-생산성 디퍼케탈 퍼옥시드 개시제, 예컨대 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄으로 구성되는 3 차 카테일에 의해 개시되는 중합에서 대략 1/3 몰의 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄에 대한 대체로서 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판의 사용이 속도의 보존과 함께 전환율을 1.5% 초과 증가할 수 있게끔 하는 것으로 보여주지만, 실시예 7 은 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄의 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판으로의 전체 대체가 생산의 관점에서 허용 가능하지 않은 중합 반응의 연장을 이끈다는 것을 보여준다. 따라서, 실시예 9b 는 퍼에스테르 및 디퍼케탈 성분을 함유하는 개시제들의 카테일에서 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄과 함께 퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판을 비-우세적 비율로 도입하는 것의 이점을 예시한다.
- [0252] 실시예 9c:
- [0253] 실시예 9 의, 본 발명에 따른 중합: 대략 12 mol% 의 퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄을 대략 12 mol% 의 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판으로 대체한 것을 제외하고 실시예 9 에 대한 참조에서와 같이 퍼옥시드의 카테일을 사용한 중합:
- [0254] 실시예 1 에 기재된 절차를 하기 카테일을 사용해 재현한다: Luperox[®] 11 / Luperox[®] 26 / 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄 / 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판 (각각 22.8(순수) / 64.7 / 11 / 1.5 의 몰비로) (최종 2 개의 디퍼케탈 퍼옥시드는 순수로서 표현되지만, 이들은 이소도데칸 중에서 50% 희석 형태로 포함된 것임).
- [0255] 관찰되는 결과는 하기와 같다:
- [0256] 전체 중량ppm 60.23 (순수 퍼옥시드 포함)
- [0257] 도달되는 최대 온도: 249℃
- [0258] 최대 온도에 도달되는데 걸리는 시간: 14 s
- [0259] 전환율: 15.81%
- [0260] 순수 퍼옥시드 중의 전체 CS = 0.311 g/kg
- [0261] LDPE 의 생성량: 35.6 g
- [0262] 실시예 9c 는 다시 퍼에스테르 및 디퍼케탈 성분을 함유하는 개시제들의 카테일에서 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)부탄과 함께 디퍼케탈 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판을 비-우세적 비율로 도입하는 것의 이점을 나타낸다.

[0263]

전환율 및 수지의 제조에서의 이득은 실시예 9b 에서 나타난 것보다 낮지만, 실시예 9c 에서는 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)-부탄과 함께 사용되는, 대략 30 mol% 대신 12 mol% 의 2,2-(디-tert-아밀퍼옥시)프로판은 0.5% 정도의 전환율의 전환율 이득을 추가로 가능하게 한다.