



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월25일

(11) 등록번호 10-1547371

(24) 등록일자 2015년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 23/04 (2006.01) C08G 18/00 (2006.01)

H01B 7/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7003207

(22) 출원일자(국제) 2008년07월09일

심사청구일자 2013년06월13일

(85) 번역문제출일자 2010년02월12일

(65) 공개번호 10-2010-0057805

(43) 공개일자 2010년06월01일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/069493

(87) 국제공개번호 WO 2009/012092

국제공개일자 2009년01월22일

(30) 우선권주장

60/949,672 2007년07월13일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US5246783 A

(73) 특허권자

다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨

미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자

이튼 로베르트 에프

미국 08502 뉴저지주 벨레 메드 밀 폰드 로드 67

카로니아 폴 제이

미국 08801 뉴저지주 안난테일 시터 밀 로드 5

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

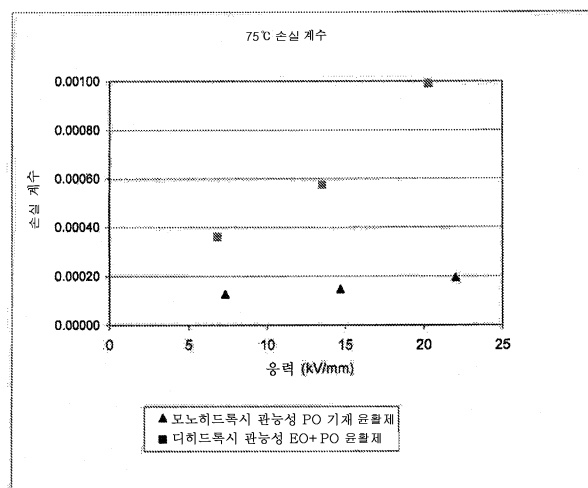
심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 실란 관능기 무함유 고압 폴리올레핀을 포함하는 유전 저손실 전력 케이블 외장

(57) 요약

외장층, 예를 들어 절연층을 포함하는 전력 케이블이, 실란 관능기 무함유 고압 폴리올레핀, 예를 들어 고압 저밀도 폴리에틸렌과 분자의 50% 이상이 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올의 혼합물로부터 제조된다. 바람직하게는, 전력 케이블은 중전압 또는 고전압 전력 케이블이고, 폴리올레핀은 외장층이 제조될 때 및/또는 외장층의 제조 후 가교된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

가교결합된, 실란기 무함유 고압 폴리올레핀, 및 소수성 폴리에테르 폴리올 성분의 50% 이상이 1개 또는 0개의 히드록실기를 갖는 폴리에테르 분자를 포함하고, 상기 성분의 50% 미만이 2개 이상의 히드록실기를 갖는 폴리에테르 폴리올 분자를 포함하는 소수성 폴리에테르 폴리올 성분을 포함하는 케이블 외장.

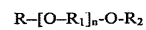
청구항 2

제1항에 있어서, 실란기 무함유 고압 폴리올레핀이 HPLDPE, 에틸렌 비닐 아크릴레이트, 에틸렌 부틸 아크릴레이트 및 에틸렌 에틸 아세테이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 케이블 외장.

청구항 3

제2항에 있어서, 폴리에테르 분자가 하기 화학식 1의 분자인 케이블 외장:

<화학식 1>



상기 식에서, R은 수소 또는 C₁₋₂₀ 히드로카르빌 또는 불활성적으로 치환된 히드로카르빌 라디칼이고, R₁은 C₂₋₂₀ 히드로카르빌 또는 불활성적으로 치환된 히드로카르빌 라디칼이고, R₂는 말단-캡핑 기이고, n은 2 내지 1000의 정수이다.

청구항 4

제3항에 있어서, 말단-캡핑 기가 알킬 또는 불활성적으로 치환된 알킬 라디칼인 케이블 외장.

청구항 5

제4항에 있어서, R₁이 C₃₋₂₀ 히드로카르빌 또는 불활성적으로 치환된 히드로카르빌 라디칼인 케이블 외장.

청구항 6

제5항에 있어서, R이 수소인 케이블 외장.

청구항 7

제1항에 있어서, 폴리에테르 폴리올 성분이 케이블 외장의 300 ppm 미만을 차지하는 케이블 외장.

청구항 8

제1항에 있어서, 전력 케이블의 절연층 형태의 케이블 외장.

청구항 9

제1항에 있어서, 증전압 또는 고전압 전력 케이블의 절연층 형태의 케이블 외장.

청구항 10

제1항에 있어서, 폴리에테르 폴리올 성분의 중량 평균 분자량이 100 내지 3,000 g/몰인 케이블 외장.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 전력 케이블에 관한 것이다. 일 양태에서, 본 발명은 1개 이상의 절연 외장(sheath)을 포함하는 전력 케이블에 관한 것인 반면, 다른 양태에서, 본 발명은 절연 외장 또는 외장들이 실란 관능기 무함유 고압 폴리올레핀을 포함하는 전력 케이블에 관한 것이다. 또 다른 양태에서, 본 발명은 실란 관능기 무함유 고압 폴리올레핀의 제조에 관한 것인 반면, 또 다른 양태에서, 본 발명은 폴리올레핀 제조 공정을 위한 고압 생성에 사용되는 과응축기(hypercompressor)에 사용되는 윤활제에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

일반적으로, 전형적인 전력 케이블은, 제1 반도체성 차폐층 (전도체 또는 스트랜드 차폐층), 절연층, 제2 반도체성 차폐층 (절연체 차폐층), 금속성 테이프 또는 와이어 차폐층, 및 보호 재킷을 비롯한 복수의 중합체 재료층에 의해 둘러싸인 케이블 코어에 1종 이상 전도체를 포함한다. 외부 반도체성 차폐층은 절연체에 결합될 수 있거나 스트리핑가능하며, 대부분의 용품은 스트리핑가능한(strippable) 차폐층을 사용한다. 종종, 이러한 구조체 내부에 수분 불투과성 재료층과 같은 추가 층이 도입된다.

[0003]

많은 케이블 외장, 예를 들어 절연 외장, 보호 재킷 등은 고압 폴리올레핀, 예를 들어 고압 저밀도 폴리에틸렌(HPLDPE)으로부터 제조된다. 이러한 폴리올레핀의 제조는 그 명칭이 암시하는 바와 같이 높은 공정 압력을 필요로 하고, 예를 들어 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 과응축기가 사용되고, 이러한 장비의 작동은 윤활제의 사용을 필요로 한다. 유감스럽게도, 높은 공정 압력 및 상업적으로 입수가 가능한 과응축기 시일(seal)의 본성에 미뤄볼 때, 매우 낮은 수준 (예를 들어, 수 ppm)이지만 불가피하게 윤활제가 반응기로 누출되어 반응 물질, 예를 들어 에틸렌, 공단량체, 용매, 촉매 등 및 궁극적으로 반응 생성물, 즉, 고압 폴리올레핀과 혼합되고 이들의 일부가 된다.

[0004]

통상적으로, 미네랄 오일이 과응축기 윤활제로서 사용되어 왔으나, 이는 과응축기의 상당한 관리 시간과 관련된

다. 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 생성물에서 상기 윤활제의 존재는, 심지어 윤활제가 단지 수 ppm의 양으로 존재하는 경우에서조차, 폴리올레핀이 궁극적으로 가교되는 공정에서 폴리올레핀 생성물의 사용 및 그의 의도된 사용에서 폴리올레핀의 성능에 부정적 영향을 미칠 수 있다.

[0005] 다수의 히드록시기 및 친수성 에틸렌 옥사이드기의 존재로 인해, 이들 윤활제는 상당히 친수성이다. 이는 중합체에 의한 물 흡수율의 증가를 초래할 수 있고, 이는 또한, 중합체로부터 제조된 물품의 특성에 부정적 영향을 미칠 수 있다. 예를 들면, 윤활제 상의 원치 않는 물 및 폴리히드록시 관능기의 존재는, 외장이 충전압 또는 고전압 전력 케이블의 높은 전기적 응력 조건에 노출될 때, 폴리올레핀으로부터 제조된 절연 외장의 전기적 손실을 증가시킬 수 있다. 또한, 증가된 전기적 손실은 전력 케이블의 사용 수명을 단축시킬 것이다. 또한, 윤활제 상의 원치 않는 물 및 폴리히드록시 관능기의 존재는, 절연 외장의 제조 공정 동안 폴리올레핀의 스코치(scorch), 즉, 조기 가교를 초래할 수 있다.

[0006] 따라서, 중합체 제조 산업, 특히 와이어 및 케이블 산업은, 충전압 및 고전압 전력 케이블의 전기적 손실을 감소시키는 고압 폴리올레핀을 포함하는 케이블 외장의 제조 방법 및 조성물에 대해 지속적 관심을 가져왔다,

발명의 내용

[0007] 일 실시양태에서, 본 발명은, (i) 실란 관능기 무함유 고압 폴리올레핀 및 (ii) 분자의 50% 이상, 즉, 벌크 중합체 분자의 50% 이상이 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올을 포함하는 조성물이다.

[0008] 다른 실시양태에서, 본 발명은, 실란 관능기 무함유 가교 고압 폴리올레핀, 및 분자의 50% 이상, 즉, 벌크 중합체 분자의 50% 이상이 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올을 포함하는, 압출 또는 성형된 물품이다.

[0009] 다른 실시양태에서, 본 발명은, 실란 관능기 무함유 고압 폴리올레핀과 분자의 50% 이상, 즉, 벌크 중합체 분자의 50% 이상이 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함하는 폴리에테르 폴리올의 혼합물로부터 제조된, 외장층, 예를 들어 절연층을 포함하는 전력 케이블이다. 바람직하게는, 전력 케이블은 충전압 또는 고전압 전력 케이블이고, 폴리올레핀은 외장층이 제조될 때 또는 외장층의 제조 후 가교된다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은, 0-25 킬로볼트/밀리미터 (kV/mm)의 응력 수준에서, UCON[™] PE-320 응축기 윤활제로 제조된 폴리에틸렌과 UCON[™] PE-305 응축기 윤활제로 제조된 폴리에틸렌의 75 °C 손실 계수 (유전 손실)를 비교하여 기록한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] <정의>

[0012] 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 미만인 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, 벌크 폴리에테르 폴리올 중의 히드록시 관능기의 양, 실란 관능기 무함유 폴리올레핀 중합체에 대한 윤활제의 양, 및 다양한 온도 및 기타 공정 범위에 대한 수치 범위들이 본 개시내용에 제공되어 있다.

[0013] "케이블", "전력 케이블" 및 유사 용어는, 보호 재킷 또는 외장 내부의 1개 이상의 와이어 또는 광학 섬유를 의미한다. 전형적으로, 케이블은, 전형적으로 하나의 공통 보호 재킷 또는 외장에서 함께 결합된 2개 이상의 와

이어 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.

[0014] "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 혼성중합체를 포괄한다.

[0015] "혼성중합체", "공중합체" 및 유사 용어는, 2가지 이상의 상이한 유형의 단량체들의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 이들 일반 용어는, 통상적으로 2가지 상이한 유형의 단량체들로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 사용되는 공중합체, 및 2가지 초과 상이한 유형의 단량체들로부터 제조된 중합체, 예를 들어 삼원공중합체, 사원공중합체 등을 포함한다. 용어 "혼성중합체"는 예를 들어 랜덤, 블록 등의 모든 형태의 혼성중합체를 포함한다.

[0016] "벌크 중합체" 및 유사 용어는, 반응기에서 형성된 중합체, 즉, 개별 중합체 분자들의 집합체를 의미한다. 벌크 중합체의 모든 개별 분자들이 모든 점 (예를 들어, 길이, 단량체 배열, 관능기 등)에서 유사한 것은 아니다.

[0017] "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 비닐트리메톡시 실란, 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 CH₂=CH-[Si(CH₃)₂-O]_n-Si(CH₃)₂-CH=CH₂ (여기서, n은 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.

[0018] "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.

[0019] "소수성 폴리에테르 폴리올" 및 유사 용어는, 폴리에테르 폴리올이 100% 습도 및 주위 조건 하에 평형상태에서 10 wt% 이하의 물을 흡수함을 의미한다. 예로, UCON PE-305 및 UCON PE-320 모두 폴리알킬렌 옥사이드 폴리올이지만, UCON PE-305는 소수성인 반면, UCON PE-320은 친수성이다.

[0020] 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 R¹이 동일하거나 상이할 수 있음 (예를 들어, R 및 R¹이 히드로카르빌일 수 있거나, 또는 R이 히드로카르빌일 수 있고 R¹이 불활성-치환된 히드로카르빌 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.

[0021] "히드로카르빌"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 히드로카르빌 라디칼을 의미한다.

[0022] "불활성-치환된 히드로카르빌" 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 히드로카르빌을 의미한다.

[0023] "말단-캡핑 라디칼", "말단-캡핑 기" 및 유사 용어는, 본 발명의 실란 관능기 무함유 폴리올레핀의 경화 또는 가교 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.

[0024] "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.

[0025] "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.

[0026] "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 1 종 이상의 C_{3-20} , 보다 전형적으로 1 종 이상의 C_{3-12} 알파-올레핀 (α -올레핀)이다. 바람직한 α -올레핀으로는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐이 포함된다.

[0027] "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.

[0028] "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.

[0029] "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 관능기 무함유 폴리올레핀, 윤활제, 충전제 및 임의의 기타 첨가제, 예컨대 경화 촉매, 산화방지제, 난연제 등을 포함한다.

[0030] "촉매량"은, 두 성분의 반응을 검출가능한 수준으로, 바람직하게는 상업적으로 허용가능한 수준으로 촉진시키는 데 필요한 양을 의미한다.

[0031] "중량 평균 분자량" (M_w) 및 "수 평균 분자량" (M_n)은 중합체 분야에서 널리 공지되어 있고, 예를 들어, WO 2004/031250 A1호에 기재된 바와 같이 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정될 수 있다.

[0032] 윤활제:

[0033] 본 발명의 실시예에 사용되는 윤활제는, 벌크 중합체 분자의 50% 이상, 바람직하게는 75% 이상, 보다 바람직하게는 99% 이상이 1개 이하의 히드록시 관능기를 포함 (즉, 히드록시 관능기를 1개 또는 0개 포함)하는 소수성 폴리에테르 폴리올이다. 폴리에테르 모노히드록시 또는 비(非)히드록시 관능성 분자는, 폴리히드록시 관능성 폴리알킬렌 옥사이드 함유 등가물보다 탄소 함량이 더 높고, 하기 화학식 1인 것을 특징으로 한다.

화학식 1

[0034] $R-[O-R_1]_n-O-R_2$

[0035] (상기 식에서, R은 수소 또는 C_{1-20} 히드록카르빌 또는 불활성적-치환된 히드록카르빌 라디칼이고, R_1 은 C_{2-20} 히드록카르빌 또는 불활성적-치환된 히드록카르빌 라디칼이고, R_2 는 말단-캡핑 라디칼이고, n은 2 내지 1000의 정수임). R_1 및 R_2 는 직쇄형 또는 분지형일 수 있고, 예를 들어 $[O-R_1]$ 이 에틸렌 옥사이드로부터 유도된 경우, R_1

은 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 이고, $[\text{O}-\text{R}_1]$ 이 프로필렌 옥사이드로부터 유도된 경우, R_1 은 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{CH}_2)-$ (여기서, (CH_2) 는 분자를 나타냄)이다. 바람직하게는, R_1 은 C_{3-20} 히드록시알킬이다. 일 실시양태에서, 말단-캡핑 라디칼은 알킬 또는 불활성-치환된 알킬 라디칼이다.

[0036] 폴리에테르 폴리올 벌크 중합체 중의 1개 이하의 히드록시 관능기를 함유하는 분자의 비율(%)을 측정 또는 결정하기 위한 절차는 당업자에게 공지되어 있고, 편의에 따라 다양할 수 있다. 한가지 편리한 절차는, 히드록시 관능기가 적절한 마커, 예를 들어 페닐이소시아네이트로 태그되는(tagged) 겔 투과 크로마토그래피이다. 1개 또는 0개의 히드록시 관능기를 포함하는 분자의 비율(%)은 벌크 중합체의 총 중량을 기준으로 중량%로 나타낼 수 있다.

[0037] 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,쇄 길이 및 분자량이 다양한, 광범위하게 다양한 조성물이 가능하다. 적절한 옥사이드 또는 옥사이드들, 개시제, 및 반응 조건 및 촉매를 선택함으로써, 저분자량 폴리글리콜 내지 고분자량 수지 범위의 일련의 폴리에테르 폴리올을 합성하는 것이 가능하다.

[0038] 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 중부가하여 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,쇄 길이가 증가함에 따라, 염기 촉매작용에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올은 이중 결합으로 중결되는 일관성 폴리에테르의 수를 증가시킨다.

[0039] 모노히드록시 폴리에테르 폴리올, 즉, 벌크 중합체의 50% 이상이 1개 이하 히드록시 관능기를 함유하는 분자를 포함하는 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.

[0040] 본 발명에서 유용한 모노히드록시 폴리에테르는 M_w 가 100 내지 3000, 바람직하게는 200 내지 2200 범위이다. 다른 알킬렌 옥사이드, 또는 알킬렌 옥사이드들의 블렌드가 유용하며, 이로써, 이에 제한되는 것은 아니지만 모노히드록시 관능성 부탄올 개시된 프로필렌 옥사이드 (M_w 2000)가 포함된다. 히드록시 관능기가 없는 폴리에테르 폴리올 과응축기 운환제로는, 이들의 산, 이소시아네이트, 및 탄소-캡핑된 버전이 포함된다. 알킬렌 옥사이드 및 알킬렌 옥사이드들의 블렌드는 당업계에 널리 공지된 방법을 사용하여 제조될 수 있다.

[0041] 폴리에테르:

[0042] 본 발명의 실시예에 사용되는 폴리에테르는 실란 관능기 무함유, 고압 폴리에테르, 특히 HPLDPE이다. "실란 관능기 무함유"는, 폴리에테르가 골격 내로 도입되거나 또는 골격 상에 그래프팅된, (i) 에틸렌계 불포화 히드록시알킬, 예를 들어 비닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 시클로헥세닐 또는 감마-(메트)아크릴옥시 알릴 기 및 (ii) 가수분해성 기, 예컨대 히드록시알킬옥시, 히드록시알킬옥시 또는 히드록시알킬아미노 기를 포함하는 실란으로부터 유도된 것들과 같은 실란 기 또는 라디칼을 함유하지 않거나, 또는 단지 소량 함유함을 의미한다. 대표적인 실란 관능기는, 비닐 트리메톡시 실란, 비닐 트리에톡시 실란 및 감마-(메트)아크릴옥시 프로필 트리메톡시 실란으로부터 유도된 것들이다. 이러한 관능기는 폴리에테르에, 충전압 (3 내지 60 kV) 또는 고전압 (>60 kV) 전력 케이블의 절연 외장의 경우 바람직하지 못한 특성인 흡습성을 부여한다.

[0043] 본 발명의 실시예에 사용되는 바람직한 폴리에테르는, 반응기에서 고압 하에 제조된, 실란 관능기 무함유 HPLDPE이다. 고압 저밀도 폴리에틸렌의 분자 구조는 고도로 복잡하다. 그의 단순한 구성 블록의 배열 순열은 본질적으로 무한하다. 고압 수지는 복잡한 장쇄 분자 분자 구조인 것을 특징으로 한다. 이들 장쇄 분자는 수지의 용

용 레올로지에 현저한 영향을 미친다. 또한, 고압 저밀도 폴리에틸렌 수지는 일반적으로 수지 결정도 (밀도)를 좌우하는 길이가 탄소 원자 1 내지 8개인 일련의 단쇄 분자를 갖는다. 이들 단쇄 분자의 빈도 분포는, 평균적으로, 대부분의 쇄가 동일한 평균 분지 수를 갖도록 하는 정도이다. 고압 저밀도 폴리에틸렌을 특징짓는 단쇄 분지 분포는 좁은 것으로 간주될 수 있다.

[0044] 실란 관능기 무함유 HPLDPE 중합체의 Mw는 전형적으로 30,000 이상, 보다 전형적으로 40,000 이상, 보다 더 전형적으로 50,000 이상이다. 본 발명의 실란 관능기 무함유 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 초과, 보다 전형적으로 3 내지 6, 바람직하게는 3 내지 5이다.

[0045] 본 발명에서 사용되는 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 더 전형적으로 30을 초과하지 않고, 보다 더 전형적으로 20을 초과하지 않는다. MI는 ASTM D1238 (조건 E) (190 °C/2.16 kg)에 의해 측정된다.

[0046] 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.

[0047] 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 저밀도 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.

[0048] 다른 실시양태에서, 실란 관능기 무함유 폴리올레핀 중합체는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 에스테르 함량이 공중합체의 중량을 기준으로 약 5 중량% 이상인 불포화 에스테르와 에틸렌의 공중합체를 포함한다. 종종, 에스테르 함량은 80 중량% 정도로 높고, 이 수준에서, 1차 단량체는 에스테르이다.

[0049] 상기 실시양태의 변형에서, 에스테르 함량의 범위는 10 내지 약 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 약 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 약 1 내지 약 100 g/10분 범위의 용융 지수를 가질 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 공중합체는 약 5 내지 약 50 g/10분 범위의 용융 지수를 가질 수 있다.

[0050] 에스테르는 4 내지 약 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 약 7개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 비닐 에스테르의 예는 비닐 아세테이트; 비닐 부티레이트; 비닐 피발레이트; 비닐 네오노나노에이트; 비닐 네오데카노에이트; 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-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란; 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 약 8개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다.

[0051] 또한, 본 발명의 실란 관능기 무함유 고압 폴리올레핀 중합체는 에틸렌 에틸 아크릴레이트, 에틸렌, 부틸 아크릴레이트, 에틸렌 비닐 아세테이트, 비닐 에테르, 에틸렌 비닐 에테르 및 메틸 비닐 에테르를 포함한다. 상업적으로 입수가 가능한 에틸렌 비닐 아세테이트의 일 예는 더 다우 케미칼 캄파니로부터 입수가 가능한 AMPLIFY[™] 101이

다.

- [0052] 본 발명의 실시예에 사용되는 실란 관능기 무함유 고압 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.
- [0053] 중합체 조성물;
- [0054] 케이블 외장 또는 기타 제품을 제조하는 중합체 조성물은 실란 관능기 무함유 폴리올레핀, 단일 히드록시 관능기를 갖거나 히드록시 관능기가 전혀 없는 폴리에테르 폴리올을 포함한다. 전형적으로, 단일 히드록시 관능기를 갖거나 히드록시 관능기가 전혀 없는 폴리에테르 폴리올 과응축기 윤활제는 조성물의 300 ppm (백만 당 부) 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만을 차지한다.
- [0055] 상기 기재된 바와 같은 중합체 조성물을 사용하여, 이에 제한되는 것은 아니지만 절연 재킷을 비롯한 케이블 외장을 제조하면, 폴리히드록시 관능기, 즉, 2개 이상의 히드록시 관능기를 갖는 폴리에테르 폴리올을 포함하는 중합체 조성물에 비해, 실란 관능기 무함유 폴리올레핀 중합체의 전기적 손실의 손실의 양이 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.
- [0056] 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.
- [0057] 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.
- [0058] 실란 관능기 무함유 폴리올레핀 중합체와 윤활제의 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 플라이데르어(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.
- [0059] 제품:
- [0060] 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 상에 압출된다. 전형적으로, 폴리올레핀은 외장층이 제조될 때 및/또는 외장층의 제조 후 가교된다. 폴리올레핀 중합체가 장쇄, 또는 1 내지 7 g/10분의 용융 지수 (I₂)를 갖는 기타 유형의 분자를 함유하는 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 케이블 상에 코팅된 절연 외장은 주위 온도에서 1 내지 10 일 이내에 경화될 것이다.
- [0061] 특히 고압 및/또는 상승된 수분 조건 하에 본 발명의 중합체 조성물로부터 제조될 수 있는 기타 제품으로는 섬유, 리본, 시트, 테이프, 튜브, 파이프, 틈마개 재료(weather-stripping), 시일, 가스켓, 발포체, 신발 및 벨로우즈(bellows)가 포함된다. 이들 물품은 공지된 장비 및 기술을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0062] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 예시한다. 달리 언급하지 않는 한, 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 한다.
- [0063] 구체적인 실시양태
- [0064] 실시예 1:
- [0065] 과응축기 및 UCON[™] PE-320 윤활제를 사용하여 제조된 폴리에틸렌의 전기적 특성을 과응축기 및 UCON[™] PE-305 윤활제를 사용하여 제조된 폴리에틸렌의 전기적 특성과 비교하였다. UCON[™] PE-320 및 UCON[™] PE-305 모두 폴리알킬렌 글리콜-기재 스톡(stock) 중합체로부터 제조된 합성 윤활제이고, 모두 더 다우 케미칼 캄파니로부터 입

수가가능하였다. UCONtm PE-320 윤활제 분자의 50% 미만은 1개 또는 0개의 단일 히드록시 관능기를 가졌다 (즉, 분자의 50% 이상은 2개 이상의 히드록시 관능기를 포함함). UCONtm PE-305 분자의 50% 이상은 1개 이하의 히드록시 관능기를 가졌다. 샘플은 300 ppm 미만의 윤활제를 함유하였다.

[0066] 제조된 폴리에틸렌의 평면 플라크를 고응력 전기적 특성에 대해 시험하였다. 폴리에틸렌 플라크를, 페닐 포스 파이트, 입체장애 아민 광-안정화제 및 디스테아릴티오디프로피오네이트를 포함하는 산화방지제 혼합물 0.37 중량% 이하 및 디쿠밀 퍼옥사이드 1.3 내지 1.7 중량%와 혼합한 후 압축 및 성형하였다.

[0067] 플라크의 제조를 위해, 스틱 프레스를 120 °C로 예비가열하였다. 펠렛을 저압 (단일 프레스 상에서 6.89 MPa (1,000 psig) 또는 이중 프레스의 경우 17.2 MPa (2,500 psig)) 하에 2분 동안, 그리고 고압 (단일 프레스 상에서 17.2 MPa (2,500 psig) 또는 이중 프레스의 경우 25톤) 하에 3분 동안 2장의 마일러(Mylar) 시트 사이에서 압착시켰다. 플라크를 고압 하에 10분 동안 주위 온도로 냉각시켰다.

[0068] 중합체 이론 및 실시에서 유전 손실은 문헌 ["Anelastic and Dielectric Effect in Polymer Solids" by McCrum et al. (Whiley Publisher)]에 기술되어 있다. 적절한 고전압 브릿지(bridge), 예컨대 소켄(Soken) DAC-PSC-UA로 전기적 손실을 측정하였다. 브릿지를 적절한 기준 축전기 및 고전압 전력 공급원을 갖는 DAC-OBB-7 유사 시험 셀에 연결하였다. 시험 중합체의 필름을 시험 셀에 넣은 다음, 상승된 전압, 전형적으로 1-10 kV에서 플래쉬오버(flashover)를 방지하기 위해 유전 오일로 충전하였다. 시험 셀을 온도가 조절된 오븐에 넣고, 베스(bath)와 열적 평형상태가 되게 하였다. 전압을 인가하고, 브릿지로부터 샘플의 탄젠트 델타 (전기적 손실)를 판독하였다.

[0069] 폴리에틸렌인, UCONtm PE-320으로 제조된 DXM-496 (용융 지수 2.3, 0.92 g/cc의 저밀도 폴리에틸렌)의 탄젠트 델타를, UCONtm PE-305로 제조된 DXM-496의 탄젠트 델타와 비교하였다. 도 1에 나타난 바와 같이, UCONtm PE-320으로 제조된 폴리에틸렌의 탄젠트 델타가 UCONtm PE-305로 제조된 폴리에틸렌의 탄젠트 델타보다 훨씬 작았다. PE-305의 손실 계수는 미네랄 오일과 유사하고, 연구된 응력 수준 (kV/mm)에서 UCONtm PR-320보다 훨씬 작았다.

[0070] UCONtm PE-305 윤활제로부터 제조된 폴리에틸렌은 UCONtm PE-320 윤활제로 제조된 동일한 폴리에틸렌에 비해 고 응력 유전 손실이 감소하였다.

[0071] 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

