(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월21일
(11) 등록번호 10-1890452
(24) 등록일자 2018년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 10/02 (2006.01) *C08F 2/00* (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7033001
(22) 출원일자(국제) 2012년03월08일
심사청구일자 2017년02월22일
(85) 번역문제출일자 2013년12월12일
(65) 공개번호 10-2014-0032434
(43) 공개일자 2014년03월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/028276
(87) 국제공개번호 WO 2012/177299
국제공개일자 2012년12월27일
(30) 우선권주장
61/500,315 2011년06월23일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO2010042390 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
플로리 애니
미국 07080 뉴저지주 사우스 플레인필드 키쌈 코트 1136
스미스 마이클 엘
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 미스트 플라워 스트리트 101
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 **낮은 손실 계수를 갖는 저밀도 폴리에틸렌, 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 1.48 × 10^{-4} 이하의, 2.47 GHz에서의 라디안의 손실 계수를 갖는 저밀도 폴리에틸렌의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법에는 에틸렌의 자유 라디칼 고압 중합, 및 생성된 폴리에틸렌으로부터 미반응된 종을 분리시켜 재순환 스트림을 형성시키는 것이 포함된다. 상기 방법에는 재순환 스트림으로부터 손실성 성분을 퍼지시키는 것이 추가로 포함된다. 상기 퍼지된 재순환 스트림은 그 후 중합 반응기 내로 도입된다.

(72) 발명자

크미엑 체스터 제이

미국 08865 뉴저지주 필립스버그 브레인너드 로드 322

이튼 로버트 에프

미국 08502 뉴저지주 벨 메드 밀 폰드 로드 67

버질 알프레드 이

미국 77005 텍사스주 휴스턴 아카데미 스트리트 5012

명 세 서

청구범위

청구항 1

고압 중합 조건 아래에서 중합 반응기 중에서 용매의 존재 하에 에틸렌과 자유 라디칼 개시제를 접촉시켜서, 고압 저밀도 폴리에틸렌(HP-LDPE) 및 미반응 종을 포함하는 반응기 유출물을 형성시키고;

HP-LDPE로부터 미반응 종을 분리시켜서 재순환 스트림을 형성시키고;

재순환 스트림으로부터 손실성 성분(dissipative component)을 퍼지시켜서 퍼지된 재순환 스트림을 형성시키고;

0.18 내지 0.6의 퍼지 비를 유지하고;

1800 내지 2400의 퍼옥시드 효율 비를 유지하고;

퍼지된 재순환 스트림을 중합 반응기 내로 도입시키고;

2.47 GHz에서 1.48×10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수를 갖는 HP-LDPE를 형성시키는 것을 포함하는, 폴리에틸렌 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 퍼지에, 재순환 스트림으로부터 퍼옥시드 분해 생성물을 제거하는 것이 포함되는, 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 접촉이, 포화 탄화수소인 사슬 이동제(chain transfer agent)의 존재 하에서 일어나는, 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 제 1 중합 반응기에서의 접촉을 200℃ 내지 360℃의 온도에서 실시하는 것을 포함하는, 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 제 1 중합 반응기에서의 접촉을 22,000 psig 내지 33,000 psig의 압력에서 실시하는 것을 포함하는, 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 0.05 이하의 카르보닐 비를 갖는 HP-LDPE를 형성시키는 것을 포함하는, 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 0.37 이하의 히드록실 비를 갖는 HP-LDPE를 형성시키는 것을 포함하는, 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 0.19 이하의 비닐리덴 비를 갖는 HP-LDPE를 형성시키는 것을 포함하는, 제조 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 0.03 이하의 비닐 비를 갖는 HP-LDPE를 형성시키는 것을 포함하는, 제조 방법.

청구항 11

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

배 경 기 술

[0001] 중합체성 조성물, 예컨대 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)으로 전도체를 절연시키는 것은 공지되어 있다. 예를 들어, 단독으로 또는 또 다른 중합체와 배합시킨 발포LDPE가 일반적으로 통신 케이블, 예컨대 동축 케이블 및/또는 무선 주파수 케이블을 절연시키는데 사용된다.

[0002] 전자통신 산업에서의 급속한 진보로 말미암아 통신 케이블에서는 더욱 높은 신호 품질이 더욱 많이 요구되고 있다. 통신 케이블에서 더욱 높은 신호 품질을 얻는 하나의 방법은 신호 감쇠를 낮추는 것이다. 폴리에틸렌 중에 존재하는 불순물, 극성 관능성 기 및/또는 불포화도는 유전 특성에 부정적인 영향을 미치고 손실 계수를 증가시킬 수 있는 것으로 공지되어 있다. 따라서, 당업계에서는 케이블 절연에서 더욱 낮은 손실 계수 및 더욱 낮은 신호 감쇠를 얻기 위해서 적은 양의 불순물, 극성 기 및 불포화도를 갖는 폴리에틸렌에 대한 필요가 인지되고 있다. 당업계에서는 LDPE의 물리적 특성 및/또는 가공 특성을 손상시키지 않는 낮은 손실 계수를 갖는, LDPE 전기 절연 물질에 대한 필요가 또한 인지되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0003] 본 발명은, 개선된(즉, 더욱 낮은) 손실 계수를 갖는 저밀도 폴리에틸렌 조성물, 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 출원인은, 감소된 양의 손실성 성분(dissipative component)을 갖는 LDPE 조성물의 제조 방법을 발견하였다. 감소된 양의 손실성 성분에 의해, 낮은 손실 계수(즉, 2.47 GHz에서 1.48×10^{-4} 라디안 이하)를 가지면서 LDPE의 물리적 및 가공 특성을 동시에 유지하는 LDPE가 생성된다. 본 발명의 낮은 손실 계수의 LDPE로 제조된 절연 케이블은 낮은 신호 감쇠를 유리하게 나타낸다.

[0004] 본 발명은 방법을 제공한다. 실시양태에서, 폴리에틸렌 조성물의 제조 방법에는 고압 중합 조건 아래에서 중합 반응기에서 용매의 존재 하에 에틸렌과 자유 라디칼 개시제를 접촉시키는 것이 포함된다. 상기 반응에 의해 고압 저밀도 폴리에틸렌(HP-LDPE) 및 미반응 종을 포함하는 반응기 유출물이 형성된다. 상기 방법에는 HP-LDPE로부터 미반응 종을 분리시켜서 재순환 스트림을 형성시키고, 재순환 스트림으로부터 손실성 성분을 퍼지시켜서 퍼지된 재순환 스트림을 형성시키는 것이 포함된다. 상기 방법에는 또한 퍼지된 재순환 스트림을 중합 반응기 내로 도입시키고, 2.47 GHz에서 1.48×10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수를 갖는 HP-LDPE를 형성시키는 것이 포함된다.

[0005] 본 발명은 중합체성 조성물을 제공한다. 실시양태에서, 중합체성 조성물에는 HP-LDPE가 포함된다. HP-LDPE는 본 발명의 방법으로 제조된다. HP-LDPE는 하기 특성 중 하나, 몇몇, 전부 또는 임의의 조합을 나타낸다:

[0006] (i) 0.05 이하의 카르보닐 비;

[0007] (ii) 0.37 이하의 히드록실 비;

[0008] (iii) 0.19 이하의 비닐리덴 비;

[0009] (iv) 0.03 이하의 비닐 비; 및

[0010] (v) 2.47 GHz에서 1.48×10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수.

[0011] 본 발명은 또 다른 조성물을 제공한다. 실시양태에서, 발포체 조성물이 제공된다. 발포체는 (A) HP-LDPE와

(B) 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)의 배합물이다. 상기 배합물은 발포체로 팽창된다. 발포체 조성물의 HP-LDPE 성분은, 팽창 전에 하기 특성 중 하나, 몇몇, 전부 또는 임의의 조합을 나타낸다:

[0012] (i) 0.05 이하의 카르보닐 비;

[0013] (ii) 0.37 이하의 히드록실 비;

[0014] (iii) 0.19 이하의 비닐리덴 비;

[0015] (iv) 0.03 이하의 비닐 비; 및

[0016] (v) 2.47 GHz에서 1.48×10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수.

[0017] 본 발명은 코팅된 전도체를 제공한다. 실시양태에서, 코팅된 전도체에는 전도체 및 전도체 상의 코팅이 포함된다. 상기 코팅은 (A) HP-LDPE와 (B) HDPE의 배합물로 구성된다. 코팅의 배합물은 팽창되어 발포체 조성물을 형성시킨다. 발포체 조성물의 HP-LDPE 성분은 팽창 전에 하기 특성 중 하나, 몇몇, 전부 또는 임의의 조합을 나타낸다:

[0018] (i) 0.05 이하의 카르보닐 비;

[0019] (ii) 0.37 이하의 히드록실 비;

[0020] (iii) 0.19 이하의 비닐리덴 비;

[0021] (iv) 0.03 이하의 비닐 비; 및

[0022] (v) 2.47 GHz에서 1.48×10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] *1. 방법*

[0024] 본 발명은 방법을 제공한다. 실시양태에서, 저밀도 폴리에틸렌의 제조 방법에는, 고압 중합 조건 아래에서 중합 반응기에서 용매의 존재 하에 에틸렌과 자유 라디칼 개시제를 접촉시켜서 반응 유출물을 형성시키는 것이 포함된다. 상기 반응기 유출물은 고압 저밀도 폴리에틸렌(HP-LDPE) 및 미반응 종을 함유한다. 상기 방법에는 HP-LDPE로부터 미반응 종을 분리하여 재순환 스트림을 형성시키는 것이 포함된다. 상기 방법에는 재순환 스트림으로부터 손실성 성분을 퍼지시키고 퍼지된 재순환 스트림을 중합 반응기로 도입시키는 것이 포함된다. 상기 방법에는 2.47 GHz에서 1.48×10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수를 갖는 HP-LDPE를 형성시키는 것이 포함된다.

[0025] 본원에서 사용된 "반응 조건"은 온도, 압력, 반응물 농도, 용매 선택, 사슬 이동제(chain transfer agent: CTA), 반응물 혼합/첨가 파라미터, 및 반응물과 생성된 생성물, 즉 LDPE의 형성 사이에서의 반응을 촉진시키는 중합 반응기 내 다른 조건이다. 본원에 사용된 용어 "고압 중합 조건"은, 에틸렌의 자유 라디칼 중합을 촉진시키기 위한 15,000 내지 50,000 게이지 제곱인치 당 파운드(pounds per square inch gauge(psig)(1021 내지 3403 대기압(atm))의 압력 및 150℃ 내지 350℃의 반응 온도를 포함하는 반응 조건이다.

[0026] 에틸렌의 고압 중합은 전형적으로 튜브형 반응기에서, 교반시킨 오토클레이브에서, 또는 튜브형 반응기와 교반시킨 오토클레이브의 조합체 중에서 실시된다. 적합한 고압 중합 반응기의 비제한적인 예에는, 단일 오토클레이브 또는 다수개 오토클레이브, 일련의 또는 순차적 순서로 작동되는 하나 이상의 오토클레이브와 튜브형 반응기의 조합체, 또는 단일 튜브형 반응기가 포함된다. 반응기의 일련 순서는 오토클레이브 반응기에 이어 튜브형 반응기로 이루어질 수 있다. 또한, 오토클레이브 반응기는 하나 이상의 반응기 구역을 지닐 수 있다. 반응기 구역의 각각은 에틸렌, 임의적 공단량체, 자유 라디칼 개시제, 촉매 및 CTA의 독립적인 공급물을 지닐 수 있다. 또한, 튜브형 반응기는 에틸렌, 임의적 공단량체, 자유 라디칼 개시제, 촉매 및 CTA의 독립적인 공급이 가능하도록 튜브형 반응기의 길이를 따라 하나 이상의 공급 지점을 지닐 수 있다.

[0027] 본 발명의 방법은 연속식 방법 또는 회분식 방법을 사용하여 실시될 수 있다. 에틸렌 단량체(및 임의적 공단량체(들))가 전부 처음에 또는 전면에 중합 반응기 내로 공급될 수 있거나, 반응 주기 동안에 여러 개의 상이한 위치에서(연속식 유형의 방법에 대해) 반응기 내로 부분적으로 나누어서 공급될 수 있다.

[0028] 교반시킨 오토클레이브 반응기가 사용되는 경우에, 압력은 1,000 내지 4,000 bar 절대압("bara")(100 내지 400 메가파스칼 절대압("MPaa")), 또는 2,000 내지 3,000 bara(200 내지 300 MPaa)의 범위일 수 있고, 온도는 120

℃ 내지 340℃의 범위일 수 있다.

[0029] 튜브형 반응기가 사용되는 경우에, 압력은 1,000 내지 4,000 bara(100 내지 400 MPaa)의 범위일 수 있고, 온도는 120℃ 내지 360℃의 범위일 수 있다. 고압 중합 조건 아래에서 튜브형 반응기 내 중합은 난류 방법 유체 흐름에서 일어난다. 튜브를 따라 특정 지점에서, 자유 라디칼 중합 동안에 생성된 열의 일부가 튜브 벽을 통해 제거될 수 있다.

[0030] 실시양태에서, 중합의 적어도 일부에 대한 반응 온도는 200℃, 또는 225℃, 또는 250℃ 내지 360℃이다. 추가의 실시양태에서, 반응 온도는 중합의 적어도 25%, 또는 중합의 적어도 50%, 중합의 적어도 75%, 또는 전체 중합 공정 동안에 유지된다.

[0031] 실시양태에서, 본 발명의 방법은 오토클레이브 반응기인 제 1 반응기, 및 튜브형 반응기인 제 2 반응기를 포함하는 다중 반응기 시스템에서 실시된다. 제 1 (오토클레이브) 반응기는 하나, 둘 또는 그 이상의 반응 구역을 갖는다. 각각의 반응 구역에서의 온도는 동일하거나 상이하며, 180℃, 또는 200℃, 또는 230℃, 또는 239℃ 내지 245℃, 또는 250℃, 또는 280℃, 또는 360℃이다. 제 1 반응기의 각각의 반응기 구역에서의 압력은 동일하거나 상이하며, 22,000 psig, 또는 24,000 psig 내지 27,000 psig, 또는 33,000 psig이다.

[0032] 다중 반응기 시스템의 제 2 반응기는 튜브형 반응기이다. 제 2(튜브형) 반응기는 하나, 둘 또는 그 이상의 반응 구역을 갖는다. 각각의 튜브형 반응기 구역에서의 온도는 동일하거나 상이하며, 180℃, 또는 240℃ 내지 280℃, 또는 290℃이다. 각각의 튜브형 반응기 구역에서의 압력은 동일하거나 상이하며, 22,000 psig, 또는 24,000 psig 내지 27,000 psig, 또는 33,000 psig이다.

[0033] 적합한 자유 라디칼 개시제에는 산소 기재 개시제, 예컨대 유기 퍼옥시드("PO"), 퍼옥시에스테르, 디알킬 퍼옥시드, 및 그 조합물이 포함되지만, 이들로 제한되지 않는다. 적합한 자유 라디칼 개시제의 비제한적인 예에는, t-부틸 퍼옥시 피발레이트, 디-t-부틸 퍼옥시드(DTBP), t-부틸 퍼옥시 아세테이트(TBPO), t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시 네오데카노에이트(PND), t-부틸-퍼옥시옥토에이트, 및 그 임의의 조합물이 포함된다. 자유 라디칼 중합 반응은, 개시제 또는 촉매가 존재하는 각각의 반응 구역에서 일어난다. 반응은 다량의 열이 생성되는 발열 반응이다.

[0034] 실시양태에서, 접촉 단계는 포화 탄화수소인 사슬 이동제의 존재하에서 실시된다. 수소 원자가 제공된 후에, CTA는 단량체, 올리고머, 또는 공단량체와 반응할 수 있는 라디칼을 형성할 수 있고, 새로운 중합체 사슬을 시작할 수 있다. 결과는, 원 CTA가 새로운 또는 존재하는 중합체 사슬 내로 혼입되어서, 새로운 관능기가 원 CTA와 관련된 중합체 사슬 내로 도입된다. CTA는 새로운 관능기를, 일반적으로 단량체/공단량체 중합의 결과가 아닌 중합체 사슬 내로 도입시킬 수 있다.

[0035] 실시양태에서, 둘 이상의 사슬 이동제가 사용될 수 있다. 사슬 이동제 중 하나 이상은 알파-올레핀일 수 있다. 자유 라디칼 반응을 개시하고 지지하기 위해 중합 반응 내로 공급될 수 있는 다른 임의적인 성분에는 반응 개시제 및 촉매가 포함된다.

[0036] 실시양태에서, 단일 CTA가 사용된다. 단일 CTA는 포화 탄화수소이다. CTA는 이소부탄이다. CTA는, 중합 동안, CTA, 에틸렌 단량체 및 임의의 임의적 공단량체(존재하는 경우에)의 합한 중량을 기준으로 0.05 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 0.2 중량%, 또는 0.5 중량%의 양으로 존재한다.

[0037] 용매는 액체(주위 조건에서)이다. 용매는 자유 라디칼 개시제 용매, 펌프 흐름을 위한 밸런스, 및 그 조합물로 작용한다. 실시양태에서, 용매는 비극성 이소파라핀 유체 용매이다. 적합한 이소파라핀 유체 용매의 비제한적인 예는 이소파르(Isopar)™ H이다. 본 발명의 방법에서는 통상적인 흐름 밸런스 극성 알칸올, 예컨대 이소프로판올, 부탄올, t-부탄올, 및 그 임의의 조합물에 대한 대체물로 비극성 이소파라핀 유체 용매가 사용된다. 본 출원인은, 이소파라핀 유체 용매가, 재순환 스트림 중에 존재하는 손실성 성분의 감소에 유리하게 기여함을 확인하였다.

[0038] 본 발명의 방법에는 반응기 유출물을 형성하는 에틸렌의 고압 자유 라디칼 중합이 포함된다. 반응기 유출물에는 고압 저밀도 폴리에틸렌(HP-LDPE) 및 미반응 종이 포함된다. 상기 미반응 종에는, 하기한 것 중 하나, 몇몇, 또는 전부가 포함된다: 용매, 미반응 단량체(에틸렌), 미반응 임의적 공단량체, 미반응 자유 라디칼 개시제, 미반응 CTA, 미반응 촉매(임의적), 자유 라디칼 개시제 분해 생성물(예컨대 아세톤 및 tert-부탄올), 공급물 시스템으로부터의 불순물, 기계에 사용된 윤활제, 및 그 임의의 조합물. 상기 미반응 종에는 전형적으로 (미반응 종의 전체 중량을 기준으로) 5 중량% 미만 또는 3 중량% 미만의 합한 양으로 존재하는 다른 성분과 함

께 다량(미반응 종의 전체 중량의 95 중량% 초과, 또는 97 중량% 초과)의 에틸렌이 포함된다.

[0039] 상기 방법에는 HP-LDPE로부터 미반응 종을 분리하여 재순환 스트림을 형성시키는 것이 포함된다. 본원에 사용된 용어 "재순환 스트림"은, 1차 분리 단계 동안에 회수된 과량의 미반응 종이다. 상기 미반응 종은 제 1 중합 반응기의 압력(고압 재순환 스트림)을 약 3000 psig로 감소시키고 후속적으로 상기 압력을 후속적인 용기 또는 분리장치 중에서 대략 주위 압력(저압 재순환 스트림)으로 감소시키는 1차 분리 단계 동안에 회수된다. 분리된 기체가 수집되어 재순환 스트림을 형성한다. 재순환 스트림의 일부는, 이하에서 논의될 제조 장치의 단량체 효율을 개선시키기 위해서 중합 반응기 내로 도입된다.

[0040] 상기 방법에는 손실성 성분을 재순환 스트림으로부터 퍼지시키는 것이 포함된다. 본원에서 사용된 용어 "퍼지"는, 재순환 스트림으로부터 하나 이상의 손실성 성분(들)을 제거하는 작용이다. 퍼지(또는 퍼징)는, 재순환 스트림으로부터 미반응된 종의 일부(또는 부분)를 전환(divert)시키거나 그렇지 않으면 폐기시킴으로서 실시된다. 말하자면, 퍼징은 재순환 스트림으로부터 미반응 종("퍼지 스트림")의 일부를 뽑아내거나(drawing) 그렇지 않으면 제거하는 것이다.

[0041] 퍼징 단계에 의해 퍼지된 재순환 스트림이 형성된다. 본원에 사용된 "퍼지된 재순환 스트림"은 퍼지 과정이 실시된 재순환 스트림이다. 퍼지된 재순환 스트림은, 이로부터 제거된 미반응 종(퍼지 과정에 대한)의 일부를 지니고 있었다.

[0042] 본원에 사용된 용어 "손실성 성분" 및 유사 용어들은, HP-LDPE의 유전체 특성에 부정적인 영향을 미치는, 미반응 종 중에 존재하는 극성 화합물, 불포화 화합물 및 그 조합물이다. 손실성 성분의 비제한적인 예는, 하기한 것 중 하나 이상을 함유하는 화합물 및/또는 분자이다: 카르보닐 기, 히드록실 기, 비닐 기, 비닐리덴 기, 트랜스-비닐리덴 기, 및 그 임의의 조합물. 손실성 성분의 추가의 비제한적인 예에는, 아세톤, tert-부탄올, 이산화탄소, 케톤, 알콜, 카르복실산, 고압압축기(hypercompressor) 오일, 미네랄 오일, 극성 항산화제, 폴리알킬렌 글리콜, 및 그 임의의 조합물이 포함된다. 특정 이론에 제한되지 않더라도, 손실성 성분은 반응기/시약 불순물, 퍼옥시드 분해 생성물, 첨가제, 예컨대 항산화제, 외부 오염물질, 예컨대 포장으로부터의 먼지 또는 섬유, 및 그 임의 조합물의 결과일 수 있다.

[0043] 실시양태에서, 퍼징 단계에는 접촉 단계 동안(중합 동안) 0.18 내지 0.6의 퍼지 분율(purge fraction)을 유지하는 것이 포함된다. "퍼지 분율"은 하기 방정식(1)로 정의된다:

[0044] 퍼지 분율 = 퍼지 스트림 유속(lbs/hr)/재순환 스트림 유속(lbs/hr) (1)

[0045] 실시양태에서, 퍼지 분율은 0.18, 또는 0.26 내지 0.4, 또는 0.6이다.

[0046] 재순환 스트림 유속은, 기체 흐름 측정에 대한 표준인 압력 강하 및 온도를 사용하는 흐름 측정으로 측정된다. 재순환 스트림 유속은 부피 변위 압축기로 측정된다. 부피 변위 압축기는 특정 부피의 유체를 변위시킨다. 유체의 밀도는 작동 압력(측정된) 및 온도(측정된)를 사용하여 추정된다. 그리고 나서 변위된 부피 및 밀도를 사용하여 재순환 스트림의 질량 유속을 계산한다. 퍼지 스트림 유속도 마찬가지의 방식으로 결정된다.

[0047] 상기 방법에는 퍼지된 재순환 스트림을 중합 반응기 내로 도입시키는 것이 포함된다. 퍼지 스트림은 재순환 스트림으로부터 전환된다. 퍼지 스트림은 중합 반응 내에는 도입되지 않는다. 퍼지 스트림은 중합 공정으로부터 제거된다. 상기 방법에는 2.47 GHz에서 1.48×10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수를 갖는 HP-LDPE를 형성시키는 것이 포함된다.

[0048] 본원에 사용된 용어 "고압 저밀도 폴리에틸렌" 또는 "HP-LDPE"는, 고압 하에서 자유 라디칼 중합에 의해 제조된 0.910 g/cc 내지 0.940 g/cc의 밀도를 갖는 저밀도 에틸렌 단독중합체이다.

[0049] HP-LDPE는 다른 유형의 폴리에틸렌과 구별된다. 본 발명의 HP-LDPE는 자유 라디칼 중합되고 유기-금속성 촉매화 폴리에틸렌, 예컨대 메탈로센, 제한된 기하구조 및/또는 치글러-나타 촉매화 폴리에틸렌과는 구분된다. 특히, HP-LDPE는 선형의 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)과 구분된다. LLDPE는 매우 좁은 분자량 분포(MWD)를 갖는 선형 분자 구조를 갖는다. 대조적으로, HP-LDPE 수지는 LLDPE 및 장쇄 분지형 구조와 비교하여 더욱 넓은 MWD를 갖는다.

[0050] HP-LDPE는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)과 구분된다. "HDPE"는 0.940 g/cc 초과의 밀도를 갖는 에틸렌 기재 중합체(에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌 공중합체)이다. 신장형 흐름(elongational flow)에서 HP-LDPE의 용융 점도는 변형율 경화이다. 이것은, HP-LDPE 용융물이 신장됨에 따라, 그 신장 점도가 신장율이 증가함에 따라 증가할

것임을 의미한다. 대조적으로, LLDPE 및 HDPE는 장력 박화(tension thinning)를 나타내고, 이에 의해 신장 점도는 연장율이 증가함에 따라 감소하고 압출물은 매우 얇은 부분으로 용이하게 연신된다. HDPE와 HP-LDPE 사이의 추가 차이점이 하기 표 1에 기재되어 있다:

[0051] HDPE와 HP-LDPE 사이의 차이점

표 1

[0052]

특성	HDPE	HP-LDPE
T_g °C (°F)	-120 (-184)	-120 (-184)
T_m °C (°F)	128-138 (262-280)	105-115 (221-239)
밀도, g/cm^3 (lb/ft^3)	0.940-0.965 (58.7-60.2)	0.912-0.925 (56.9-57.7)
인장 강도, MPa (psi)	17.3-44.8 (2500-6500)	8.2-31.4 (1200-4550)
인장 계수, MPa (10^3 psi)	620-1089 (89.9-158)	172-517 (24.9-75)
파단시 신장율, %	10-1200	100-965
인열 강도, g/25 μm (lb/mil), 필름	20-60 (0.04-0.13)	200-300 (0.4-0.7)
* WVTR, 37.8℃, 90% RH에서 g μm/m^2 day (100°F, 90% RH에서 g mil/100 in2 24h)	125 (0.32)	375-500 (0.95-1.3)
O_2 투과도, 20°C, 10^4 cm^3 μm/m^2 day atm (77°F, cm^3 mil/100 in^2 24 h atm)	4.0-7.3 (100-185)	16.3-21.3 (400-540)
CO_2 투과도, 25°C, 10^4 cm^3 μm/m^2 day atm (77°F, cm^3 mil/100 in^2 24 h atm)	20-25 (500-640)	75-106 (1900-2700)
물 흡수율, %, .32 cm/125 mil) 두께, 24 h	<0.01	<0.01

[0053] * WVTR = 수증기 전달율

[0054] 실시양태에서, 본 발명의 방법에는 자유 라디칼 개시제와 이소파라핀 유체 용매를 혼합시키는 것이 포함된다. 상기 이소파라핀 유체 용매는 비극성이다. 혼합은 자유 라디칼 개시제의 중합 반응기로의 도입 전에, 동안에 또는 후에 실시될 수 있다. 자유 라디칼 개시제는 10 중량%, 또는 15 중량% 내지 18 중량%, 또는 20 중량%, 또는 24 중량%, 또는 25 중량%, 또는 30 중량%의 이소파라핀 유체 용매와 혼합시킬 수 있다. 추가 실시양태에서, 자유 라디칼 개시제와 혼합시킨 이소파라핀 유체 용매는 이소파르™ H이다. 중량%는 자유 라디칼 개시제/이소파라핀 유체 배합물의 전체 중량을 기준으로 한다.

[0055] 실시양태에서, 상기 방법에는 0.05 이하의 카르보닐 비를 갖는 HP-LDPE를 형성시키는 것이 포함된다.

[0056] 실시양태에서, 상기 방법에는 0.37 이하의 히드록실 비를 갖는 HP-LDPE를 형성시키는 것이 포함된다.

[0057] 실시양태에서, 상기 방법에는 0.19 이하의 비닐리덴 비를 갖는 HP-LDPE를 형성시키는 것이 포함된다.

[0058] 실시양태에서, 상기 방법에는 0.03 미만의 비닐 비를 포함하는 HP-LDPE를 형성시키는 것이 포함된다.

[0059] HP-LDPE 골격 내에서의 카르보닐 형성은, 중합 동안에 형성된 퍼옥시드 분해 생성물로부터 주로 일어난다. 퍼옥시드 분해 생성물은, 카르보닐 기로 중합체 골격 내로 혼입될 수 있는 화학적으로 활성인 종을 형성시킨다. 반응기로 공급된 신선한 퍼옥시드의 양은, HP-LDPE 중합체 골격 내 카르보닐 농도에 대해 효과를 미친다. 본원에 사용된 용어 "신선한"은 중합 반응기 내로의 한 성분의 초기 도입을 의미한다. "신선한" 성분은 재순환된 성분을 제외한다.

[0060] 본 발명의 방법에서는 에틸렌의 자유 라디칼 중합 동안에 더욱 적은 퍼옥시드가 사용된다. 더욱 적은 퍼옥시드를 사용함으로써, 본 발명의 방법은 중합 반응기 내로 도입된 산소 함유 종의 농도를 유리하게 감소시킨다.

[0061] 실시양태에서, 방법에는 접촉 단계 동안(중합 동안) 1800 내지 2400의 퍼옥시드 효율 비를 유지하는 것이 포함된다. 용어 "퍼옥시드 효율 비"는 하기와 같이 방정식(2)로 정의된다:

[0062] 퍼옥시드 효율 비 = HP-LDPE 제조율(lbs/hr)/신선한 퍼옥시드 용액 공급율(lbs/hrs) (2)

[0063] 실시양태에서, 퍼옥시드 효율 비는 1800, 또는 2000 내지 2200, 또는 2400이다. 퍼옥시드 효율 비에서의 증가는, 감소된 반응기 내로의 퍼옥시드 공급율을 나타낸다.

[0064] HP-LDPE 제조율은 당업계에 공지된 질량 흐름 측정 장치에 의해 측정된다. 신선한 퍼옥시드 용액 공급율은, 퍼옥시드 펌프로부터 부피 유속을 측정하고, 퍼옥시드 용액의 조성을 인지함으로써 측정된다.

[0065] 실시양태에서, 방법에는 다중 반응기 시스템에서 접촉을 실시하는 것이 포함된다. 다중 반응기 시스템에는 교반시킨 오토클레이브 반응기인 제 1 반응기 및 튜브형 반응기인 제 2 반응기가 포함된다. 제 1 반응기의 온도는 230℃ 내지 250℃이고, 제 1 반응기의 압력은 24,000 psig 내지 27,000 psig이다. 상기 방법에는,

[0066] HP-LDPE로부터 미반응 종을 분리하여 재순환 스트림을 형성시키고;

[0067] 재순환 스트림으로부터 손실성 성분을 퍼지시키고;

[0068] 퍼지된 재순환 스트림을 중합 반응기 내로 도입시키고;

[0069] 0.18 내지 0.60의 퍼지 분율을 유지하고;

[0070] 1800 내지 2400의 퍼옥시드 효율 비를 유지하고;

[0071] 하기 특성 중 하나, 몇몇, 또는 전부를 갖는 HP-LDPE를 형성시키는 것이 추가로 포함된다:

[0072] (i) 0.05 이하의 카르보닐 비;

[0073] (ii) 0.37 이하의 히드록실 비;

[0074] (iii) 0.20 이하의 비닐리덴 비;

[0075] (iv) 0.05 이하의 비닐 비; 및

[0076] (v) 2.47 GHz에서 1.48×10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수.

[0077] 본 출원인은, 손실성 성분이 모니터되고, 검출되고, 예외적으로 낮은 수준으로 제거될 수 있는 중합 방법을 발견하였다. 특수한 이론에 제한되지 않더라도, 본 발명의 방법은 놀랍게도, 퍼지 분율을 단독으로 또는 퍼옥시드 효율 비를 증가시킴과 함께 증가시킴으로써 반응기 중에 존재하는 손실성 성분의 양을 감소시킨다. 반응기 공급 방법에서 손실성 성분의 이러한 감소는 생성된 HP-LDPE에서 손실 계수를 개선시킨다(감소시킨다). 본 출원인은 예상치 못하게, 본 발명의 방법이 통상적인 과정에 의해 제조된 HP-LDPE, 또는 LDPE와 비교한 경우에, 100 내지 2470 메가헤르츠(MHz)의 주파수 범위에서 HP-LDPE에 대한 손실 계수를 20%, 또는 30% 내지 40%, 또는 50%로 개선(즉, 감소)시킴을 확인하였다.

[0078] 본 발명의 방법에는 본원에 개시된 둘 이상의 실시양태가 포함될 수 있다.

[0079] *2. 중합체성 조성물*

[0080] 본 발명은 조성물을 제공한다. 실시양태에서, 중합체성 조성물이 제공되고 여기에는 HP-LDPE가 포함된다. HP-LDPE는 전술된 방법 중 임의의 것에 의해 제조된다. HP-LDPE는 하기 특성 중 하나, 몇몇, 또는 전부 또는 임의의 조합을 나타낸다:

[0081] (i) 0.05 이하의 카르보닐 비;

[0082] (ii) 0.37 이하의 히드록실 비;

[0083] (iii) 0.19 이하의 비닐리덴 비;

[0084] (iv) 0.03 이하의 비닐 비; 및

[0085] (v) 2.47 GHz에서 1.48×10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수.

[0086] 실시양태에서, 본 발명의 HP-LDPE는 0.910 g/cc 내지 0.930 g/cc의 밀도를 갖는다.

[0087] 실시양태에서, 본 발명의 HP-LDPE는 1.5 내지 10.5의 용융 지수, 및 5 내지 12의 MWD를 갖는다.

[0088] 실시양태에서, 중합체성 조성물에는 2.0 g/10 min 내지 3.0 g/10 min의 용융 지수 및 5.0 내지 6.0의 MWD를 갖는 HP-LDPE가 포함된다.

[0089] 실시양태에서, 중합체성 조성물에는 5.5 내지 6.5의 용융 지수, 및 11.0 내지 12.0의 MWD를 갖는 HP-LDPE가 포함된다.

[0090] 본 발명의 HP-LDPE는 2.47 GHz에서 1.48 × 10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수를 생성시키는 놀랍게도 적은 양의 손실성 성분을 유리하게 함유한다.

[0091] 실시양태에서, HP-LDPE 조성물은 0.05 이하, 또는 0.02 내지 0.04, 또는 0.05의 카르보닐 비를 갖는다.

[0092] 실시양태에서, HP-LDPE 조성물은 0.19 이하, 또는 0.17 내지 0.19의 비닐리덴 비를 갖는다.

[0093] 실시양태에서, HP-LDPE 조성물은 0.03 이하의 비닐 비를 갖는다.

[0094] 실시양태에서, HP-LDPE 조성물은 0.37 이하, 또는 0.34 내지 0.35 또는 0.37의 히드록실 비를 갖는다.

[0095] 본 발명의 중합체성 조성물에는 본원에서 개시된 둘 이상의 실시양태가 포함될 수 있다.

[0096] *A. 배합물*

[0097] 실시양태에서, 중합체성 조성물은 (A) 상기 HP-LDPE 및 (B) 폴리올레핀의 배합물이다. 적합한 폴리올레핀의 비제한적인 예에는 프로필렌 기재 중합체 및 에틸렌 기재 중합체가 포함된다.

[0098] 실시양태에서, 배합물의 HP-LDPE는 하기 특성 중 하나, 몇몇, 전부, 또는 임의 조합을 나타낸다:

[0099] (i) 0.05 이하의 카르보닐 비;

[0100] (ii) 0.37 이하의 히드록실 비;

[0101] (iii) 0.19 이하의 비닐리덴 비;

[0102] (iv) 0.03 이하의 비닐 비; 및

[0103] (v) 2.47 GHz에서 1.48 × 10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수.

[0104] 실시양태에서, 배합물 중에 존재하는 폴리올레핀은 고밀도 폴리올레핀(HDPE)이다. 상기 배합물은 20 중량% 내지 80 중량%의 HDPE 및 80 중량% 내지 20 중량%의 HP-LDPE를 함유한다. 중량%는 배합물의 전체 중량을 기준으로 한다.

[0105] 실시양태에서, 중합체성 조성물은 50 중량%의 HDPE, 50 중량%의 HP-LDPE를 함유하는 배합물이고, 상기 배합물은 0.935 g/㎤ 내지 0.945 g/㎤의 밀도를 갖는다.

[0106] 실시양태에서, 중합체성 조성물은 50 중량%의 HDPE, 50 중량%의 HP-LDPE를 함유하는 배합물이고, 상기 배합물은 2.47 GHz에서 1.0 × 10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수를 갖는다.

[0107] 실시양태에서, 중합체성 조성물은 50 중량%의 HDPE, 50 중량%의 HP-LDPE를 함유하는 배합물이고, 상기 배합물은 6.89 g/10 min의 용융 지수를 갖는다.

[0108] *B. 발포체 조성물*

[0109] 본 발명은 또 다른 조성물을 제공한다. 실시양태에서, 발포체 조성물이 제공되고 여기에는 (A) HP-LDPE와 (B) HDPE의 배합물이 포함되고, 상기 배합물은 발포체로 팽창된다. 발포체 조성물은 1 마이크론 내지 100 마이크론 범위에 속하는 셀을 갖는 균일한 셀 분포를 지닌다. 배합물의 발포체로의 팽창은 코팅된 전도체(절연된 와이어) 제조 방법 동안 압출기 내로의 물리적 기체 주입에 의해 또는 화학적 발포제에 의해 실시될 수 있다.

[0110] 발포체 조성물의 HP-LDPE 성분은 본원에 개시된 임의의 HP-LDPE이고, 이것은 팽창 전에 하기 특성 중 하나, 몇몇, 전부 또는 임의 조합을 나타낸다:

[0111] (i) 0.05 이하의 카르보닐 비;

[0112] (ii) 0.37 이하의 히드록실 비;

[0113] (iii) 0.19 이하의 비닐리덴 비;

[0114] (iv) 0.03 이하의 비닐 비; 및

[0115] (v) 2.47 GHz에서 1.48 × 10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수.

[0116] *C. 코팅된 전도체*

[0117] 실시양태에서, 코팅된 전도체가 제공되고, 여기에는 전도체, 및 상기 전도체 상의 코팅이 포함된다. 상기 코팅은 (A) HP-LDPE와 (B) HDPE의 배합물로 구성된다. 상기 배합물은 팽창되어 발포체 조성물을 형성시킨다. HP-LDPE는 본원에 개시된 임의의 HP-LDPE일 수 있다. HP-LDPE는 팽창 전에 2.47 GHz에서 1.48×10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수를 갖는다.

[0118] 본원에 사용된 "전도체"는 하나 이상의 금속 와이어 및/또는 하나 이상의 금속 케이블이다. 상기 전도체는 단일-와이어 또는 다중-와이어일 수 있고, 가닥 형태 또는 튜브형 형태일 수 있다. 적합한 전도체의 비제한적인 예에는, 은, 금, 구리, 탄소 및 알루미늄이 포함된다. 상기 전도체는 또한 유리 또는 플라스틱으로 제조된 광학 섬유일 수 있다.

[0119] 코팅된 전도체는 가요성, 반-강성 또는 강성일 수 있다. 코팅(이것은 또한 "재킷" 또는 "외피" 또는 "절연물"로 지칭됨)은 전도체 상에 있거나 전도체 주위의 또 다른 중합체성 층 상에 있다. 코팅에는 본 발명의 중합체성 조성물이 포함된다. 중합체성 조성물은 본원에 개시된 임의의 중합체성 조성물일 수 있다. 실시양태에서, 본 발명의 중합체성 조성물은 전도체 상의 절연물 층이다.

[0120] 코팅은 전도체 상에 있다. 본원에 사용된 "상에"에는, 코팅과 금속 전도체 사이에서의 직접적인 접촉 또는 간접적인 접촉이 포함된다. "직접적인 접촉"은, 코팅과 전도체 사이에 위치한 어떠한 개재 층(들) 및/또는 개재 물질(들) 없이, 코팅이 전도체와 즉각적으로 접촉하는 구성이다. "간접적인 접촉"은, 개재 층(들) 및/또는 개재 구조(들) 및/또는 개재 물질(들)이 전도체와 코팅 사이에 위치하는 구성이다. 코팅은 전적으로 또는 부분적으로 커버할 수 있거나, 그렇지 않으면 전도체를 둘러싸거나 인케이스(encase)할 수 있다. 코팅은 전도체를 둘러싸는 유일한 성분일 수 있다. 대안적으로, 코팅은 전도체를 인케이싱하는 다중층 재킷 또는 외피의 한 층일 수 있다. 개재 층의 주요 목적은, 코팅과 전도체 사이의 접착을 향상시키기 위한 것이다.

[0121] 실시양태에서, 코팅된 전도체의 발포체 조성물 중에 존재하는 (A) HP-LDPE와 (B) HDPE의 배합물은 팽창 전에 2.47 GHz에서 1.0×10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수를 갖는다.

[0122] 실시양태에서, 상기 배합물의 HP-LDPE 성분은 팽창 전에 하기 특성 중 하나, 몇몇, 전부 또는 임의의 조합을 나타낸다:

[0123] (i) 0.05 이하의 카르보닐 비;

[0124] (ii) 0.37 이하의 히드록실 비;

[0125] (iii) 0.19 이하의 비닐리덴 비;

[0126] (iv) 0.03 이하의 비닐 비; 및

[0127] (v) 2.47 GHz에서 1.48×10^{-4} 라디안 이하의 손실 계수.

[0128] *응용예*

[0129] 본원에 설명된 본 발명의 코팅된 전도체는 무선 주파수 신호, 디지털 또는 아날로그 신호를 전달하는데 사용될 수 있다. 적합한 응용예의 비제한적인 예에는, 드롭용, 분배용 및 트렁크용의 CATV 케이블; 전화 케이블; 휴대폰 및 쌍방향 무선통신용 무선 주파수 케이블; 휴대폰 기지국, 케이블 텔레비전 네트워크, 전화 시스템에 대한 가입자 회선; 및 다양한 다른 통신 케이블이 포함된다.

[0130] 정의

[0131] 본원에 사용된 용어 "배합물" 또는 "중합체 배합물"은, 둘 이상의 중합체의 배합물이다. 그러한 배합물은 혼화성이거나 혼화성이 아닐 수 있다(분자 수준에서 분리된 상이 아님). 그러한 배합물은 상 분리되거나 상 분리되지 않을 수 있다. 그러한 배합물은 투과 전자 현미경, 빛 산란, x선 산란, 및 당업계에 공지된 다른 방법으로부터 측정된 하나 이상의 도메인 구성을 함유하거나 함유하지 않을 수 있다.

[0132] 본원에 사용된 용어 "조성물"에는, 그 조성물을 포함하는 물질의 혼합물, 및 또한 반응 생성물, 및 조성물의 물질로부터 형성된 분해 생성물이 포함된다.

[0133] 용어 "포함하는" 및 그 유도체는, 임의의 추가 구성요소, 단계 또는 과정이 본원에서 개시되든지 그렇지 않든지 간에, 이러한 구성요소, 단계 또는 과정의 존재를 배제하는 것으로 의도되지 않는다. 조금의 의심도 회피하기 위해서, 용어 "포함하는"을 사용함으로써 본원에서 청구된 모든 조성물에는, 반대되는 것을 설명하지 않는다면,

중합체성 또는 다른 것이든지 간에 임의의 추가적인 첨가제, 보조제 또는 화합물이 포함될 수 있다. 대조적으로, 용어 "필수적으로 이루어지는"에는, 작동성에 필수적이지 않은 것들을 제외하고 임의의 다른 구성요소, 단계 또는 과정을, 임의의 연속되는 상술(recitation)로부터 제외한다. 용어 "이루어지는"에는, 구체적으로 묘사되거나 나열되지 않은 임의의 구성요소, 단계 또는 과정이 제외된다. 용어 "또는"은, 달리 설명되지 않는다면, 개별적으로 그리고 임의적으로 조합된 나열된 성분을 의미한다.

[0134] 본원에 사용된 용어 "에틸렌 기재 중합체"는, (중합가능한 단량체의 전체 중량을 기준으로) 다수 중량%의 중합된 에틸렌 단량체를 포함하는 중합체를 의미한다.

[0135] 용어 "중합체"는, 동일하거나 상이한 유형의 단량체를 중합시켜서 제조된 거대분자 화합물이다. "중합체"에는, 단독중합체, 공중합체, 삼원혼성중합체, 혼성중합체(interpolymer) 등이 포함된다. 용어 "혼성중합체"는 단량체 또는 공단량체의 둘 이상의 유형의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 여기에는 공중합체(대개 두 개의 상이한 유형의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 의미함), 삼원혼성중합체(대개 세 개의 상이한 유형의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 의미함), 사원혼성중합체(대개 네 개의 상이한 유형의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 의미함) 등이 포함된다. 전형적인 단량체/공단량체에는 에틸렌, 부탄, 헥산 및 옥텐이 포함된다.

[0136] 본원에 사용된 용어 "프로필렌 기재 중합체"는 (중합가능한 단량체의 전체 양을 기준으로) 다수 중량%의 중합된 프로필렌 단량체를 포함하는 중합체를 의미하고, 임의적으로 하나 이상의 중합된 공단량체를 포함할 수 있다.

[0137] 시험 방법

[0138] 카르보닐 비, 히드록실 비 및 불포화 함량(비닐 비, 비닐리덴 비)은 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR)으로 측정된다. 10 내지 20 mil 두께의 필름을, 1분 동안 120 내지 130℃에서 낮은(접촉) 압력 및 1분 동안 고압(20000 psi) 상에서 가열시켜서 두 장의 테플론 사이에서 압축시켰다. 샘플을 압축기로부터 제거하고 실온으로 냉각시켰다. FTIR 스펙트럼 회수를, 하기 장치 및 파라미터를 사용하여 실시하였다:

[0139] 분광계: 니콜레트(Nicolet) 6700, 소프트웨어: 옴닉(Omnic) 8.1.11, 모드: 투과, 공급원: IR,

[0140] 검출기: DTGS KBr, 샘플 스캔 수: 64, 해상도: 4 cm^{-1}

[0141] 카르보닐 기의 상대적 수준은, 2019 cm^{-1}에서의 흡수율에 대한 1722 cm^{-1}에서의 흡수율의 비로 확인한다(내부 폴리에틸렌(PE) 두께). 히드록실 기의 상대적 수준은, 2019 cm^{-1}에서의 흡수율에 대한 1061 cm^{-1}에서의 흡수율의 비로 확인한다(내부 폴리에틸렌(PE) 두께). 불포화 함량(트랜스-비닐렌, 말단 비닐 및 비닐리덴 기)은 FT-IR 분광계에서 옴닉 피크 리졸브(OMNIC *Peak Resolve*) 소프트웨어를 사용하여 정량화한다.

[0142] 밀도는 ASTM D 1928에 따라서 측정한다. 샘플을 3분 동안 374°F(190℃) 및 30,000 psi에서 그리고 그 후 1분 동안 70°F(21℃) 및 30,000 psi에서 압축시킨다. 샘플 압축 후 1시간 이내에 ASTM D792, 방법 B를 사용하여 밀도 측정을 실시한다.

[0143] "손실 계수"는, 인가된 전기장 내에 위치한 물질의 내부 이동으로 인한 이 전기장의 손실 에너지이다. 손실 계수는 양립성의 분할 기둥형태(split post) 유전체 공명기를 갖는 아질런트(Agilent) 8753 ES S-파라미터 네트워크 분석기를 사용하여 2.47 GHz의 주파수에서 50 mil 플라크(plaque) 상에서 측정한다. 하기 파라미터가 플라크의 압축 성형에 사용된다:

[0144] - 저압(500 psi) 및 120℃에서 5분

[0145] - 고압(2500 psi) 및 120℃에서 5분

[0146] - 실온까지의 물 냉각.

[0147] 용융 지수 또는 I_2는 ASTM D 1238, 조건 190℃/2.16 kg에 따라서 측정하고, 이것을 10분 당 용리된 g으로 기록한다. I10은 ASTM D 1238, 조건 190℃/10 kg에 따라서 측정하고, 이것을 10분 당 용리된 g으로 기록한다.

[0148] 용융 강도(센티-뉴톤, cN)는 하기 파라미터를 갖는 레오텐스(Rheotens) 71, 공급기 - HCV 레오그래프(Rheograph)를 사용하여 측정하였다:

[0149] 파라미터 HCV:

[0150] 다이; 둥근 모세관

[0151] 온도: 190℃ 및 220℃

[0152] 침지 시간: 4분

[0153] 피스톤 속도: 0.20 mm/s.

[0154] 파라미터 레오텐스:

[0155] 가속도: 6 mm/s^2

[0156] 다이와 휠 사이의 간격: 100 mm

[0157] 표준 휠

[0158] 분자량 분포(MWD) 및 분지(LCB) - 크기 배제 크로마토그래피(겔 투과 크로마토그래피 - 삼중 검출기)를, 다양한 등급의 분자량 분포를 비교하는데 사용하였다. 시험 조건은 하기와 같다:

[0159] - 용매인 1,2,4-트리클로로벤젠

[0160] - 시험 온도 = 140℃

[0161] - 컬럼: G/M/M IBM

[0162] - 샘플 크기 = 250 ㎕

[0163] 본원의 몇몇의 실시양태를, 지금부터 하기 실시예에서 설명할 것이다.

[0164] 실시예

[0165] 실시예 1

[0166] 교반시킨 3구역 반응 오토클레이브(AC) 반응기에 이어 단일 반응 구역 튜브형 반응기(ST)에서, 에틸렌을 하기 표 2에 기재된 정상 상태 조건 아래에서 중합시켰다. 모든 경우에서, 퍼옥시드를 제 1 오토클레이브 구역, 제 2 오토클레이브 구역, 및 튜브형 반응기 구역으로 공급하였다. 퍼옥시드를, 반응기 온도를 조절 온도에서 유지하게 하는 그러한 방식으로 공급하였다. 오토클레이브 구역에 대한 체류 시간은 대략 30초였고, 튜브형 부분의 체류 시간은 대략 30초였다.

[0167] 퍼옥시드 유형: 퍼옥시에스테르 및 디알킬 퍼옥시드의 배합물, 구체적으로, t-부틸 퍼옥시아세테이트/t-부틸 퍼옥시옥토에이트/디-t-부틸 퍼옥시드.

표 2

	비교용 샘플 1	비교용 샘플 2	실시예 3	비교용 샘플 4
AC 구역 1 공급 온도(℃)	27	27	18	
AC 구역 1 조절 온도(℃)	260	260	239	
AC 구역 2 공급 온도(℃)	24	24	12	
AC 구역 2 조절 온도(℃)	260	260	239	
AC 구역 3 온도(℃)	266	266	244	
ST 초기 온도(℃)	223	223	215	
ST 조절 온도(℃)	285	282	282	
압력(psig)	24000	24000	24000	
신선한 에틸렌 공급율(lbs/hr)	76000	78000	78000	
신선한 이소부탄 공급율(lbs/hr)	30	80	155	
퍼지 분율	0.13	0.26	0.26	
HP-LDPE 제조율(lbs/hr)	16100	17300	17300	
신선한 퍼옥시드 용액 유속(lbs/hr)	30	21	8.7	
퍼옥시드 효율 비	535	824	1990	
비닐(몰/1000 탄소)	0.05	0.05	0.03	0.03
비닐리덴(몰/1000 탄소)	0.39	0.32	0.19	0.216
카르보닐 비	0.15	0.08	0.05	0.06
히드록실 비	0.38	0.38	0.37	0.37
용융 강도(cN)	6.5	6.5	5	
용융 지수(g/10분)	8	8	6	
밀도(g/㎤)	0.918	0.918	0.922	0.922
손실 계수(2.47 GHz에서 라디안)	2.60×10^{-4}	2.01×10^{-4}	1.48×10^{-4}	1.71×10^{-4}

[0168]

[0169] 실시예 3을 비교용 샘플 1 및 2와 비교함으로써, 재순환 스트림으로부터 손실성 성분을 퍼지시키는 경우의 효과가 나타났다. 실시예 3은 비교용 샘플 1(0.13)과 비교하여 더욱 큰 퍼지 분율(0.26)을 나타냈는데, 이것은 비교용 샘플 1의 더욱 높은 손실 계수(2.60×10^{-4})와 비교한 실시예 3의 낮은 손실 계수(1.48×10^{-4})에 기여하였다. 반응 온도를 낮추면, 비교용 샘플 2(824)와 비교하여 실시예 3에 대한 퍼옥시드 효율 비(1990)가 증가하였다. 더욱 낮은 반응 온도 및 더욱 높은 퍼옥시드 효율 비는, 비교용 샘플 2(2.01×10^{-4})와 비교하여 실시예 3에 대한 낮은 손실 계수(1.48×10^{-4})에 기여하였다. 실시예 3에 대해서, 퍼지 비, 더욱 낮은 반응기 온도, 및 증가된 퍼옥시드 효율 비 전부는, 비교용 샘플 1 및 비교용 샘플 2와 비교하여 하기 특성의 각각에 대하여 더욱 낮은 값을 갖는 HP-LDPE를 제조하는데 기여하였다:

[0170] 카르보닐 비;

[0171] 히드록실 비;

[0172] 비닐;

[0173] 비닐리덴; 및

[0174] 손실 계수.

[0175] 비교용 샘플 4는 상업적으로 입수가능한 LDPE(밀도 0.922 g/㎤)였고 하기 특성을 나타냈다: 0.06 카르보닐 비, 0.370 히드록실 비, 0.216 비닐리덴, 0.03 비닐, 및 2.47 GHz에서 1.71×10^{-4} 라디안의 손실 계수. 본 발명의

방법으로 제조된 실시예 3은, 통상적인 LDPE보다 13% 더 낮은 카르보닐 비(0.05 vs. 0.06), 10% 더 낮은 비닐리덴 비(0.19 vs. 0.216) 및 13% 더 낮은 손실 계수(1.48 vs. 1.71)를 나타냈다.

[0176] 본 발명은 본원에 포함된 실시양태 및 예시로 제한되지 않지만, 하기 특허청구범위의 범주 내에 속하는 실시양태의 일부 및 상이한 실시양태의 요소의 조합을 포함하는 그러한 실시양태의 변형된 형태를 포함하는 것으로 구체적으로 의도된다.