



등록특허 10-2569082



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월24일
(11) 등록번호 10-2569082
(24) 등록일자 2023년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)	(73) 특허권자
C08J 3/22 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)	다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
C08F 8/42 (2006.01) C08K 3/016 (2018.01)	미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.
C08K 3/16 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)	에이취. 다우 웨이 2211
C08K 5/02 (2006.01) C08K 5/49 (2006.01)	
(52) CPC특허분류	(72) 발명자
C08J 3/226 (2013.01)	리, 다차오
C08F 2/44 (2013.01)	미국 19426 펜실베니아 컬리지빌 아콜라 로드 400
(21) 출원번호 10-2019-7013356	페슨, 티모시 제이.
(22) 출원일자(국제) 2017년10월31일	미국 19426 펜실베니아 컬리지빌 아콜라 로드 400
심사청구일자 2020년10월16일	(뒷면에 계속)
(85) 번역문제출일자 2019년05월09일	(74) 대리인
(65) 공개번호 10-2019-0078582	제일특허법인(유)
(43) 공개일자 2019년07월04일	
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/059217	
(87) 국제공개번호 WO 2018/085236	
국제공개일자 2018년05월11일	
(30) 우선권주장	
62/416,415 2016년11월02일 미국(US)	
(뒷면에 계속)	
(56) 선행기술조사문현	
JP2008533280 A*	
(뒷면에 계속)	
전체 청구항 수 : 총 5 항	심사관 : 조혜진
(54) 발명의 명칭 반결정질 폴리올레핀계 첨가제 마스터배치 조성물	

(57) 요 약

반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지와, 난연제를 포함하는 첨가제 패키지를 포함하는, 첨가제 마스터배치 조성물이 제공된다. 첨가제 마스터배치 조성물 및 (가수분해성 실릴기)-작용화된 폴리올레핀 예비중합체를 포함하는 수분 경화성 폴리올레핀 조성물이 제공된다. 이 조성물의 제조 방법; 이로부터 제조된 수분 경화형 폴리올레핀 조성물; 상기 제제를 포함하거나 이로부터 제조된 제품; 및 상기 제조품의 사용 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08F 8/42 (2013.01)
C08K 3/016 (2018.01)
C08K 3/16 (2013.01)
C08K 5/0066 (2013.01)
C08K 5/02 (2013.01)
C08K 5/49 (2013.01)
C08J 2323/06 (2013.01)
C08J 2323/08 (2013.01)
C08J 2323/12 (2013.01)

(72) 발명자

코겐, 제프리 엠.

미국 19426 펜실베니아 컬리지빌 아콜라 로드 400

문드라, 매니쉬 케이.

미국19426 펜실베니아 컬리지빌 아콜라 로드 400

드룩스, 피터 씨.

미국19426 펜실베니아 컬리지빌 아콜라 로드 400

파텔, 라젠 엠.

미국 77541 텍사스 프리포트 빌딩 B-1607 브라조스
포트 블러버드 2301 엔.

(56) 선행기술조사문현

JP2016181413 A*

JP60226518 A*

KR1020120138818 A

CN103059374 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(30) 우선권주장

62/416,407 2016년11월02일 미국(US)

62/576,194 2017년10월24일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지; 및 (B) 난연제를 포함하는 첨가제 패키지를 포함하는 첨가제 마스터배치 조성물로서, 상기 (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지는 상기 첨가제 마스터배치 조성물 총 중량(100.00 중량%)의 10 내지 90 중량%(wt%)로 존재하고, 상기 첨가제 패키지는 상기 첨가제 마스터배치 조성물 총중량의 90 내지 10 중량%로 존재하고; 상기 (B) 난연제는 (B1) 미네랄 및 (B2) 유기할로겐 화합물의 조합이고; 상기 첨가제 마스터배치 조성물은 난연성 상승제 화합물을 더 포함하고,

상기 난연성 상승제 화합물은 삼산화안티몬이고;

상기 (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지가, ASTM D-1505에 따라 측정시 0.930 내지 0.970 g/cm³의 밀도를 가지며, ASTM D3418-15에 따른 시차 주사 열량계(DSC) 또는 결정화도 시험 방법으로 측정시 76 ± 1 중량%의 결정화도를 가지고; 상기 (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지가, 분자량 분포(MWD)가 단봉형(monomodal)인 고밀도 폴리에틸렌이고;

상기 난연성 상승제 화합물이 상기 (B1) 미네랄과 다른, 첨가제 마스터배치 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, (C) 산성 축합 촉매; (D) 하기 화학식 (I)인 2차 디아릴아민



[상기 화학식에서, 각각의 Ar은 벤젠-1,4-디일이거나, 또는 Ar 둘 다가 서로 결합되고 화학식 (I)의 NH와 함께 취해져서 카비졸-3,6-디일을 형성하고; R¹은 각각 독립적으로 (C₁-C₂₀)하이드로카빌임];

(E) 각각이 상기 화학식 (I)과 상이한 구조를 가지며 서로 상이한 구조를 가지는, 하나 또는 2개의 2차 항산화제; (F) 가공 보조제; (G) 착색제; (H) 금속 불활성화제; (I) 불포화 탄소-탄소 결합이 존재하지 않는 가수분해성 실란; (J) 부식 억제제; (K) 상기 (C)와 (D)의 반응 생성물; (L) 장애 아민 광 안정화제; 및 (M) 상기 첨가제 (C) 내지 (J) 중 임의의 2개 이상과 상기 (K)의 조합으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제를 더 포함하는, 첨가제 마스터배치 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제5항의 첨가제 마스터배치 조성물과 (가수분해성 실릴기)-관능화된 폴리올레핀 예비중합체를 포함하는 수분 경화성 폴리올레핀 조성물로서,

상기 (가수분해성 실릴기)-관능화된 폴리올레핀 예비중합체에 있어서,

(i) 각각의 가수분해성 실릴기는 독립적으로 하기 화학식 (II)의 1가 기인 것,



[상기 화학식에서 m 은 1, 2, 또는 3의 정수이고; 각각의 R^2 는 독립적으로 H, HO-, (C_1-C_6)알콕시, (C_2-C_6)카복시, ((C_1-C_6) 알킬) $_2$ N-, (C_1-C_6)알킬(H)C=NO-, 또는 ((C_1-C_6) 알킬) $_2$ C=NO-이고; 각각의 R^3 은 독립적으로 (C_1-C_6)알킬 또는 페닐임];

(ii) 상기 폴리올레핀은 폴리에틸렌계, 폴리(에틸렌-co-(C_3-C_{40})알파-올레핀)계, 또는 이들의 조합인 것; 또는

(iii) 상기 (i) 및 (ii) 둘 다인 것인, 수분-경화성 폴리올레핀 조성물.

청구항 7

수분 경화성 폴리올레핀 조성물을 제조하는 방법으로서, (가수분해성 실릴기)-관능화된 폴리올레핀 예비중합체, 및 제1항 또는 제5항의 첨가제 마스터배치 조성물의 분할된 고체 형태를 혼합하여 혼합물을 제공하는 단계; 및 상기 혼합물을 용융 또는 압출하여 수분 경화성 폴리올레핀 조성물을 제조하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 8

수분-경화된 폴리올레핀 조성물을 얻기 위하여 제6항의 수분 경화성 폴리올레핀 조성물을 수분 경화시켜 얻어진 생성물인, 수분-경화된 폴리올레핀 조성물.

청구항 9

◆청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제8항의 수분-경화된 폴리올레핀 조성물의 성형된 형태를 포함하는 제조 물품.

청구항 10

◆청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

전도성 코어 및 상기 전도성 코어를 적어도 부분적으로 둘러싸는 중합체층을 포함하는 코팅된 전도체로서, 상기 중합체층의 적어도 일부가 제8항의 수분-경화된 폴리올레핀 조성물을 포함하는, 코팅된 전도체.

청구항 11

◆청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

전기를 전도하는 방법으로서, 제10항의 코팅된 전도체의 전도성 코어를 가로질러 전압을 인가하여 상기 전도성 코어를 통한 전기의 흐름을 발생시키는 단계를 포함하는, 전기를 전도하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

이 분야는 반결정질 폴리올레핀계 첨가제 마스터배치 조성물, 이로부터 제조된 수분 경화성 폴리올레핀 조성물, 이를 제조 및 사용하는 방법, 및 이를 함유하거나 이로부터 제조된 제품을 포함한다.

배경 기술

[0002]

마스터배치는 일반적으로 호스트 재료, 일반적으로 호스트 중합체에 색상(색상 마스터배치) 또는 다른 특성(첨가제 마스터배치)을 부여하는 고체 또는 액체 첨가제이다. 마스터배치는 캐리어 수지 및 안료(색상 마스터배치) 또는 하나 이상의 첨가제(첨가제 마스터배치)를 함유한다. 최종 제품을 제조하기 위해, 마스터배치는 호스트 재료와 섞이거나 혼합되고, 그 결과 최종 제품이 제공되는 것이다. 색상 마스터배치 중 착색제의 농도 및 첨가제 마스터배치 중 하나 이상의 첨가제의 농도(들)는 일반적으로 최종 제품중 그의 목표 농도(들)보다 훨씬 높다. 폴리올레핀 제품을 제조하기 위해, 일반적으로 과립 또는 펠렛 형태를 취하는 고체 마스터배치는 일반적으로 과립 또는 펠렛의 형태를 취하는 고체 호스트 중합체와 혼합(예를 들어, 혼합)되고, 이로부터 생성된 혼합물은 용융되거나 압출되어 폴리올레핀 제품으로 제조된다. 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 에틸렌/비닐 아세테이트(EVA) 공중합체 또는 에틸렌/에틸 아크릴레이트(EEA) 공중합체가 일반적으로 폴리올레핀 제품을 제조하기 위해 사용되는

고체 마스터배치용 캐리어 수지로 사용된다.

[0003] 제이에스 브로우크(JS Borke) 등의 미국 특허 제6,936,655 B2호는 내마모성이 개선된 가교 결합성 난연제 와이어 및 케이블 조성물에 관한 것이다. 이 조성물은 난연제 및 실란을 축합 촉매와 함께 이성분(bimodal) HDPE 및 에틸렌-실란 공중합체 또는 실란 그래프트된(silane-grafted) 이성분 HDPE의 혼합물일 수 있는 고밀도 실란 함유 폴리에틸렌계 수지를 포함한다.

[0004] 에스. 데베치(S. Deveci) 등의 유럽 특허 공개 EP 2 889 323 A1는 카본 블랙 및 카본 블랙용 캐리어 중합체를 포함하는 중합체 조성물에 관한 것이다. 바람직하게 마스터배치는 (I) 마스터배치의 총 중량(100 중량%)을 기준으로 하여 20 내지 50 중량%의 안료; (II) 1 내지 20 g/10분의 MFR₂, 940 내지 965 kg/m³(바람직하게 950 내지 960 kg/m³)의 밀도, 5.5 내지 20의 Mw/Mn를 갖는 다성분(multimodal) 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)인 적어도 하나의 캐리어 중합체의 최소 40 중량% 및 (IV) 선택적으로 추가 첨가제를 포함한다.

[0005] 엠. 비스코글리오(M. BisCoglio) 등의 미국 특허출원 공개 제2008/0176981 A1호(이하, 비스코글리오(BISCOGLIO)라 칭함)는 (a) 실란 작용화된 올레핀 중합체, (b) 산성 실란을 축합 촉매, 및 (c) 2차 아민 함유 항산화제 조성물을 포함하는 수분 가교 결합성 중합체 조성물에 관한 것이다. 항산화제 조성물은 (1) 2개의 방향기로 치환된 2차 아민 또는 (2) 적어도 하나의 방향기로 치환된 1차 항산화제 및 2차 아민 항산화제 조성물일 수 있다. 수분 가교 결합성 중합체 조성물은 섬유, 필름, 파이프, 밸포체, 및 코팅을 제조하는 데 사용될 수 있다. 조성물은 와이어 또는 케이블 위의 코팅으로서 사용될 수 있다.

[0006] 비스코글리오(BISCOGLIO)의 수분 가교 결합성 중합체 조성물은 제1부에서 첨가제 패키지와, DFDB-5451 에틸렌/실란 공중합체와 같은 제2부에서 (a) 실란 작용화된 올레핀 중합체로 이루어진 2부 제제로부터 제조된다([0037] 참조). 첨가제 패키지는 다른 성분들 중에서, 선형 저밀도 폴리에틸렌 DFH-2065와 같은 저밀도 폴리에틸렌파, DPDA-6182와 같은 에틸렌/에틸 아크릴레이트 공중합체의 혼합된 캐리어 수지, (b) 세론산과 같은 산성 실란을 축합 촉매, 및 (c) 2차 아민을 함유한다([0037], [0038] 및 표 1 참조). (c) 2차 아민은 2개의 방향기로 치환될 수 있다([0005] 참조). 이 DFDB-5451은 수분 경화성 실란기를 함유한 호스트 중합체이다. 수분 가교 결합성 중합체 조성물은 5 중량%의 첨가제 패키지를 DFDB-5451로 압출시킴으로써 제조된다([0037] 참조). 수분 가교 결합성 중합체 조성물은, 예를 들면, 23°C 및 70% 상대 습도에서 조성물을 2일 동안 노출시킴으로써 물로 경화될 수 있다([0039] 참조).

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자는 LDPE 또는 EEA 또는 EVA 공중합체로 구성된 캐리어 수지를 사용하는 표준 첨가제 마스터배치 조성물이 수분을 꽂업(pick-up)한다는 단점을 가지는 것을 발견하였다. 수분의 꽂업은, 수분 민감성 첨가제로부터 제조된 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 조기 경화 또는 이 첨가제의 분해를 초래할 수 있다. 선행기술의 난연제 마스터배치 조성물은 환경으로부터 신속하게 수분을 흡수하는 경향이 있으므로, 이를 방지하기 위해서 종종 건조된 다음, 수분 투과율(WTR)이 낮은 재료로 이루어진 백(bag), 예컨대, 알루미늄 호일 백에 담겨 밀봉된다. 이러한 알루미늄 호일 백에 담기는 방식의 밀봉은 비용이 많이 들고, 밀봉된 백은 조심스럽게 다루지 않으면 운반하기가 어려우며, 원치않는 수분의 꽂업을 방지하기 위해서는 케이블 제조자에 의해 신속하게 개방되어 사용되어야 한다.

[0008] 본 발명자들은 이 문제에 대하여 밀도/고결정화도 폴리에틸렌을 난연 첨가제의 캐리어로 사용함으로써, 수분의 꽂업을 억제 또는 예방하는 기술적 해결책을 생각해냈다. 놀랍게도, 고밀도/고결정화도 폴리에틸렌은 난연 첨가제를 높은 담지 수준/loading level)으로 담지할 수 있을 뿐만 아니라, 생성된 마스터배치는 이를 함유하는 수분 경화성 폴리올레핀 조성물이 압출되는 동안 매우 낮은 수분 꽂업 속도와, 유리한 저항력(beneficial resistance)(조기 경화)을 보인다. 해결책으로는 반결정질 폴리올레핀계 첨가제 마스터배치 조성물뿐만 아니라, 이를 사용하여 제조된 수분 경화성 폴리올레핀 조성물, 이를 제조 및 사용하는 방법, 그리고 이를 함유하거나 이로부터 제조된 제품을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 간략한 요약 및 요약서는 본원에 참조로서 첨부되어 있다. 구현예의 예는 하기와 같은 번호가 매겨진 양태들을 포함한다.
- [0010] 양태 1. (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지 및 (B) 난연제를 포함하는 첨가제 팩키지를 포함하는 첨가제 마스터배치 조성물로서, (A)는 본 첨가제 마스터배치 조성물 총 중량(100.00 중량%)의 10 내지 90중량%(w%), 대안적으로 10 내지 70 중량%, 대안적으로 10 내지 60 중량%, 대안적으로 10 내지 50 중량%로 존재하고, 첨가제 팩키지는 본 첨가제 마스터배치 조성물 총 중량의 90 내지 10 중량%, 대안적으로 90 내지 30 중량%, 대안적으로 90 내지 40 중량%, 대안적으로 90 내지 50 중량%로 존재하는 첨가제 마스터배치 조성물.
- [0011] 양태 2. 상기 양태 1에 있어서, (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지가, 본질적으로 또는 대안적으로, 하기 (i) 내지 (viii) 중 임의의 하나, 즉 (i) 반결정질 중밀도 폴리에틸렌; (ii) 반결정질 고밀도 폴리에틸렌; (iii) 반결정질 폴리프로필렌; (iv) 반결정질 에틸렌/프로필렌 공중합체; (v) 반결정질 폴리(에틸렌-코-알파-올레핀) 공중합체; (vi) 상기 (i), (ii) 및 (v) 중 임의의 2개 이상의 조합(예를 들어, 혼합물 또는 혼화물); (vii) 50 내지 100 중량% 미만, 대안적으로 55 내지 100 중량% 미만, 대안적으로 60 내지 100 중량% 미만, 대안적으로 65 내지 100 중량% 미만의 결정화도를 가지는 (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지, 또는 (viii) 50 내지 100 중량% 미만, 대안적으로 55 내지 100 중량% 미만, 대안적으로 60 내지 100 중량% 미만, 대안적으로 65 내지 100 중량% 미만의 결정화도를 가지는, 상기 한정 (i) 내지 (vi) 중 어느 하나 및 (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지 중, 임의의 하나로 이루어진 첨가제 마스터배치 조성물.
- [0012] 양태 3. 상기 양태 1 또는 양태 2에 있어서, (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지가 하기 (i) 내지 (x) 중 임의의 특성 하나를 보이는 첨가제 마스터배치 조성물: (i) 밀도가 적어도 0.925 g/cm^3 인 폴리프로필렌이거나 또는 밀도가 0.89 내지 0.90 g/cm^3 인 폴리프로필렌; (ii) 결정화도가 50 내지 100 중량% 미만, 대안적으로 55 내지 100 중량% 미만, 대안적으로 60 내지 100 중량% 미만, 대안적으로 65 내지 100 중량% 미만인 폴리에틸렌; (iii) $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 하중에서의 용융 흐름 지수(MFI)가 10분당 0.1 내지 50 그램(g/10분), 대안적으로 0.5 내지 50 g/10분, 대안적으로 0.5 내지 20g/10분인 폴리에틸렌이거나, 또는 $230^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}$ 하중에서의 용융 유속(MFR)이 0.5 내지 50g/10분인 폴리프로필렌이; (iv) 분자량 분포(MWD)가 단성분(monomodal); (v) MWD가 이성분; (vi) 상기 (i) 및 (ii) 둘 다; (vii) 상기 (i) 및 (iii) 둘 다; (viii) 상기 (ii) 및 (iii) 둘 다; (ix) 상기 (i) 내지 (iii) 중 적어도 하나와 상기 (iv) 둘 다; 또는 (x) 상기 (i) 내지 (iii) 중 적어도 하나와 상기 (v) 둘 다.
- [0013] 양태 4. 상기 양태 1 내지 양태 3 중 어느 한 양태에 있어서, (B) 난연제는 (B1) 미네랄, (B2) 유기할로겐 화합물, (B3) (유기)인 화합물; (B4) 할로겐화 실리콘; 또는 이것들 중 임의의 것 2개 이상의 조합인 첨가제 마스터배치.
- [0014] 양태 5. 상기 양태 1 내지 양태 4 중 어느 한 양태에 있어서, (C) 산성 축합 촉매; (D) 화학식 I, 즉 $(R_1\text{-Ar})_2\text{NH}$ 인 2차 디아릴아민, 이 화학식에서, 각각의 Ar은 벤젠-1,4-디일이거나, 또는 Ar 둘 다가 서로 결합되어 화학식 (I)의 NH와 함께 취해집으로써 카바졸-3,6-디일을 구성하고, R_1 은 각각 독립적으로 $(C_1\text{-}C_{20})$ 하이드로카빌임; (E) 각각이 상기 화학식 (I)과 상이한 구조를 가지며 서로 상이한 구조를 가지는, 하나 또는 2개의 2차 항산화제; (F) 가공 보조제; (G) 착색제; (H) 금속 불활성화제; (I) 무(불포화 탄소-탄소 결합) 가수분해성 실란; (J) 부식 억제제; (K) (C)와 (D)의 반응 생성물; (L) 장애 아민 광 안정화제; 및 (M) (C) 내지 (J) 및 (L) 첨가제 중 임의의 2개 이상과 (K)의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함하는 첨가제 마스터배치 조성물. 첨가제 마스터배치 조성물이 (C)와 (D)의 반응 생성물을 추가로 포함하면, 몇몇 양태들에서 하기 (i) 내지 (iv) 중 임의의 하나가 해당된다: 즉, (i) (C)와 (D)의 반응 생성물이 (C)와 (D)의 산/염기 반응에 의해 생성된 염을 포함하거나; (ii) 첨가제 팩키지는 미반응 (C)를 추가로 포함하나 미반응 (D)는 포함하지 않거나; (iii) 첨가제 팩키지는 미반응 (D)를 추가로 포함하나 미반응 (C)는 포함하지 않거나; 또는 (iv) 첨가제 팩키지는 미반응 (C) 및 미반응 (D)를 추가로 포함한다. 몇몇 양태에서, (C) 및 (D)를 합한 중량의 적어도 50 중량%, 대안적으로 적어도 75 중량%, 대안적으로 적어도 90 중량%가 (C)와 (D)의 반응 생성물이다.
- [0015] 양태 6. 양태 1 내지 양태 5 중 어느 하나의 첨가제 마스터배치 조성물 및 (가수분해성 실릴기)-작용화된 폴리올레핀 예비중합체를 포함하는 수분 경화성 폴리올레핀 조성물로서, 상기 (가수분해성 실릴기)-작용화된 폴리올

레핀 예비중합체 중: (i) 각각의 가수분해성 실릴기는 독립적으로 화학식 (II), 즉, $(R^2)_m(R^3)_3-mSi-$ (II)의 1가 기이거나, 이 화학식에서 아래첨자 m 은 1, 2, 또는 3의 정수이고; 각각의 R^2 는 독립적으로 H, HO-, (C_1-C_6)알콕시, (C_2-C_6)카복시, (C_1-C_6)알킬 $_2N-$, (C_1-C_6)알킬(H)C=NO-, 또는 ((C_1-C_6)알킬) $_2C=NO-$ 이고; 각 R^3 은 독립적으로 (C_1-C_6)알킬 또는 페닐임; (ii) 폴리올레핀은 폴리에틸렌계, 폴리(에틸렌-코-(C_3-C_{40})알파-올레핀)계, 또는 이들의 조합이거나; 또는 (iii) 상기 (i) 및 (ii) 둘 다인 수분 경화성 폴리올레핀 조성물. 양태 7은 상기 (i) 내지 (iii) 중 어느 하나이다.

[0016] 양태 7. 수분 경화성 폴리올레핀 조성물을 제조하는 방법으로서, (가수분해성 실릴기)-작용화된 폴리올레핀 예비중합체 및 상기 양태 1 내지 양태 5 중 어느 하나의 첨가제 마스터배치 조성물의 분할된 고체 형태를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계와; 상기 혼합물을 용융 또는 압출하여 수분 경화성 폴리올레핀 조성물을 제조하는 단계를 포함하는 수분 경화성 폴리올레핀 조성물을 제조하는 방법.

[0017] 양태 8. 수분 경화형 폴리올레핀 조성물을 얻기 위해, 양태 6의 수분 경화성 폴리올레핀 조성물 또는 양태 7의 방법에 의해 제조된 조성물을 수분 경화시켜 얻어진 생성물인, 수분 경화형 폴리올레핀 조성물.

[0018] 양태 9. 양태 8의 수분 경화형 폴리올레핀 조성물의 성형된 형태를 포함하는 제조된 제품.

[0019] 양태 10. 코팅된 전도체로서, 전도성 코어 및 이 전도성 코어를 적어도 부분적으로 둘러싸는 중합체층을 포함하며, 이 중합체층의 적어도 일부는 양태 8의 수분 경화형 폴리올레핀 조성물을 포함하는 코팅된 전도체.

[0020] 양태 11. 전기를 전도하는 방법으로서, 양태 10의 코팅된 전도체의 전도성 코어를 가로질러 전압을 인가하여 전도성 코어를 통한 전기의 흐름을 발생시키는 단계를 포함하는, 전기를 전도하는 방법.

[0021] 첨가제 마스터배치 조성물. 첨가제 마스터배치 조성물은 (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지를 적어도 45 중량%, 대안적으로 적어도 50 중량%, 대안적으로 적어도 55 중량%, 대안적으로 적어도 70 중량%, 대안적으로 적어도 80 중량%, 대안적으로 적어도 90 중량%를 함유할 수 있되; 상기 함량은 모두 첨가제 마스터배치 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 첨가제 마스터배치 조성물은 (B) 난연제를 55 내지 1 중량%, 대안적으로 50 내지 1 중량%, 대안적으로 45 내지 1 중량%, 대안적으로 30 내지 1 중량%, 대안적으로 20 내지 1 중량%, 대안적으로 10 내지 1 중량% 함유할 수 있다. 첨가제 마스터배치 조성물은 다음의 것들을 함유하지 않을 수 있다: (i) 에틸렌/실란 공중합체, (ii) 에틸렌/비닐 아세테이트(EVA) 공중합체, (iii) 에틸렌/알킬 아크릴레이트 공중합체(예를 들어, EEA 공중합체), (iv) 카본 블랙, (v) 안료 또는 착색제; (vi) 충전제; (vii) (i) 내지 (vi) 중 임의의 것 두 개, 대안적으로 (i) 내지 (vi) 중 임의의 것 여섯 개. 첨가제 마스터배치 조성물은 0 중량% 초과 내지 5 중량%의 임의의 다른 캐리어 수지, 예컨대, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 에틸렌/알파-올레핀 공중합체, EEA 공중합체, 폴리프로필렌, 나일론(예컨대, 나일론 6 또는 66), BPA-PC, 폴리카보네이트, BPA-PS, 폴리설폰 또는 폴리페닐렌 옥사이드를 가질 수 있으며; 대안적으로 첨가제 마스터배치 조성물은 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지 이외의 임의의 수지 또는 임의의 캐리어 수지를 포함하지 않을 수 있다.

[0022] 첨가제 마스터배치 조성물은 (G) 착색제를 추가로 포함할 수 있으며, 색상 마스터배치 조성물로서 특성 규명될 수 있다. (G) 착색제는 안료(예를 들어, 카본 블랙 또는 이산화 티타늄), 염료, 또는 인광체일 수 있으며; 대안적으로 이산화 티타늄 또는 인광체일 수 있다. 색상 마스터배치 조성물에는 HDPE가 없을 수 있다.

[0023] 첨가제 마스터배치 조성물은 충전제를 추가로 포함할 수 있으며, 충전제 마스터배치 조성물로서 특성 규명될 수 있다. 충전제는 탄산 칼슘, 붕산 아연, 몰리브덴산 아연, 황화 아연, 카본 블랙, 활석, 산화 마그네슘, 산화 아연, 또는 점토일 수 있다. 대안적으로, 충전제 마스터배치 조성물은 HDPE가 없을 수 있다.

[0024] 대안적으로, 상기 첨가제 마스터배치 조성물에는 (i) (G) 착색제, (ii) 충전제, (iii) (i) 및 (ii) 둘 다가 없을 수 있다.

[0025] 구성 성분 (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지. 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지는 반결정질 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 반결정질 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 또는 이들의 조합인 반결정질 폴리에틸렌일 수 있다.

[0026] (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지는 적어도 0.925 g/cm^3 , 대안적으로 적어도 0.930 g/cm^3 , 대안적으로 적어도 0.935 g/cm^3 , 대안적으로 적어도 0.940 g/cm^3 의 밀도를 가질 수 있다. 반결정질 HDPE는 0.970 g/cm^3 , 대안적

으로 최대 0.960 g/cm^3 , 대안적으로 최대 0.950 g/cm^3 의 최대 밀도를 가질 수 있다. 반결정질 HDPE는 0.930 내지 0.970 g/cm^3 , 대안적으로 0.935 내지 0.965 g/cm^3 의 밀도를 가질 수 있다. (A)의 밀도는 ASTM D-1505, 밀도-구배 기술에 의한 플라스틱의 밀도 시험 방법에 의해 측정될 수 있다.

[0027] (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지는 적어도 55 중량%, 대안적으로 적어도 58 중량%, 대안적으로 적어도 59 중량%의 결정화도를 가질 수 있다. 바로 앞의 양태들 중 어느 하나에서, 결정화도는 최대 90 중량%, 대안적으로 최대 80 중량%, 대안적으로 최대 78 중량%일 수 있다. 몇몇 양태에서, 결정화도는 55 내지 80중량%, 대안적으로 58 내지 78 중량%, 대안적으로 58 내지 76중량%, 대안적으로 62 내지 78 중량%, 대안적으로 59 ± 1 중량%, 62 ± 1 중량%, 76 ± 1 중량%, 및 77 ± 1 중량% 중 어느 하나일 수 있다. (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지와 같은 반결정질 폴리올레핀 수지의 결정화도는 ASTM D3418-15에 따라서 시차 주사 열량계(DSC) 또는 후술하는 결정화도 시험 방법에 의해 결정될 수 있다. 반결정질 폴리에틸렌 수지의 경우, 중량% 결정화도는 $(\Delta H_f \times 100\%) / 292\text{ J/g}$ 이다. 반결정질 폴리프로필렌 수지의 경우, 중량% 결정화도는 $(\Delta H_f \times 100\%) / 165\text{ J/g}$ 이다. 각각의 등식에서 ΔH_f 는 폴리에틸렌 수지 또는 폴리프로필렌 수지에 대한 용해열의 제2 열곡선이고, 경우에 따라 *는 수학의 곱셈을 나타내며, /는 수학의 나눗셈을 나타내며, 292 J/g 는 100% 결정질 폴리에틸렌에 대한 용해열(ΔH_f)의 문헌값이며, 165 J/g 는 100% 결정질 폴리프로필렌에 대한 용해열(ΔH_f)의 문헌값이다. 바람직하게 결정화도는 후술하는 결정화도 시험 방법에 따라 DSC로 결정된다.

[0028] (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지는 10 내지 $20\text{ g}/10\text{분}$, 대안적으로 0.1 내지 $10\text{ g}/10\text{분}$, 대안적으로 0.20 내지 $9\text{ g}/10\text{분}$ 의 용융 흐름 지수(MFI)를 가질 수 있다. MFI는 ASTM D1238에 의해 결정될 수 있다(2.16 킬로그램(kg), 190°C).

[0029] (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지는 단성분이거나, 대안적으로 이성분인 분자량 분포(MWD)에 의해 특성 규명될 수 있다.

[0030] (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지는 이성분이고 0.950 내지 0.958 g/cm^3 의 밀도 및 0.20 내지 $0.40\text{ g}/10\text{분}$ 의 MFI를 갖는 반결정질 HDPE일 수 있다. (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지는 단성분이고 0.930 내지 0.970 g/cm^3 의 밀도 및 0.65 내지 $9\text{ g}/10\text{분}$ 의 MFI, 대안적으로 0.935 내지 0.965 g/cm^3 의 밀도 및 0.7 내지 $8.5\text{ g}/10\text{분}$ 의 MFI를 갖는 반결정질 HDPE일 수 있다.

[0031] 구성 성분 (B) 난연제. (B) 난연제는 화염에서의 화학 반응을 억제하여 화재의 확산을 막거나 지연시키는 화합물이다. (B) 난연제는 (B1) 미네랄, (B2) 유기할로겐 화합물, (B3) (유기)인화합물; (B4) 할로겐화 실리콘; 또는 이것들 중 임의의 것 2개 이상의 조합일 수 있다. 몇몇 양태에서, (B)는 (B1)이거나, 대안적으로 (B2)이거나, 대안적으로 (B3)이거나, 대안적으로 (B4)이거나, 대안적으로 (B5)이거나, 대안적으로 (B1)과 (B2) 내지 (B5) 중 적어도 하나의 조합이다.

[0032] 몇몇 양태들에서, (B) 난연제는 무 할로겐 난연제일 수 있다. 무 할로겐 난연제는 (B1) 미네랄의 무 할로겐 구현예, (B3) (유기)인화합물의 무 할로겐 구현예, (B5) 제조된 재료의 무 할로겐 구현예, 또는 (B) 난연성 재료의 임의의 다른 무 할로겐 구현예일 수 있다. 무 할로겐 난연제는 코팅되지 않을 수 있거나, 또는 자체의 표면상에 표면 코팅재를 포함할 수 있다. 표면 코팅재는 8 내지 24 개의 탄소 원자, 대안적으로 8 내지 18 개의 탄소 원자, 대안적으로 12 내지 24 개의 탄소 원자, 대안적으로 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 카복실산, 또는 이의 금속 카복실레이트염일 수 있다. 표면 처리 및 코팅재는, 예를 들어, 미국 특허 제4,255,303호; 미국 특허 제5,034,442호; 미국 특허 제7,514,489호; 미국 특허 제2008/0251273 A1호; 및 미국 특허 제2015/0004343 A1호에 공지되어 있다.

[0033] 몇몇 양태들에서, (B) 난연제는 (B1) 미네랄을 포함하거나, 이것으로 이루어진다. (B1)은 비결정질 또는 결정질 일 수 있다. (B1) 미네랄은 금속 수산화물, 알루미나, 암모늄 옥타몰리브테이트, 삼산화안티몬, 탄산칼슘, 점토, 운모, 유기 변형 점토(organo-modified clay), 적린, 실리카, 활석, 산화티타늄, 규화석 또는 봉산 아연일 수 있다. 금속 수산화물은 수산화 알루미늄, 예컨대, 삼수산화 알루미늄, 수산화칼슘 또는 수산화 마그네슘, 또는 이것들 중 임의의 것 2개 이상의 조합일 수 있다. 몇몇 양태들에서, 첨가제 마스터배치 조성물은 (B1) 미네랄을 포함하고, 난연성 상승제 화합물을 추가로 포함한다. 난연성 상승제 화합물은 (B1) 미네랄의 난연성을 향상(증가)시키는 첨가제로서, 조성 또는 기능과 같은 양태, 적어도 하나의 면에서 (B1) 미네랄과 구분된다. 난연성 상승제 화합물은 와이어 및 케이블 절연 제제의 첨가제로서 유용하다. 난연성 상승제 화합물의 일례는 삼산화안티몬이다.

- [0034] 몇몇 양태들에서, (B) 난연제는 유기할로겐 (B2) 화합물을 포함하거나, 이것으로 이루어진다. (B2)는 분자당 탄소 원자(들)에 결합된 할로겐 원자를 평균 1, 2, 3 개 또는 이 이상 함유할 수 있다. 모든 C-H 결합이 공식적으로 (B2) 유기할로겐 화합물 중 C-할로겐 결합으로 치환되면, (B2)는 과할로겐화 유기 화합물이다. (B2)의 각 할로겐은 독립적으로 F, Cl, Br, 또는 I일 수 있거나; 대안적으로 F, Cl, 또는 Br일 수 있거나; 대안적으로 F 또는 Cl일 수 있거나; 대안적으로 F 또는 Br일 수 있거나; 대안적으로 Cl 또는 Br일 수 있거나; 대안적으로 F일 수 있거나; 대안적으로 Cl일 수 있거나; 대안적으로 Br일 수 있다.
- [0035] 몇몇 양태에서, (B2)의 각 할로겐은 염소 원자이다. 이러한 (B2)의 예로는 과염소화펜타사이클로데칸; 헥사클로로사이클로펜타디엔과 "엔"들, 예컨대, 말레산 무수물의 Diels-Alder 부가체; 테트라클로로비스페놀 A; 테트라클로로프탈산 무수물; 및 헥사클로로엔도메틸렌테트라하이드로프탈산이 있다.
- [0036] 몇몇 양태에서, (B2)의 각 할로겐은 브롬 원자(Br)이다. 몇몇 양태에서, (B2)는 올리고머 또는 중합체가 아닌 유기 브롬 화합물, 대안적으로는 과브롬화 유기 화합물이다. 몇몇 양태에서, 유기 브롬 화합물은 데카브로모디페닐에탄; N,N'-에틸렌비스(3,4,5,6-테트라브로모프탈이미드); 헥사브로모벤젠; 펜타브로모에틸벤젠 2,4,6-트리브로모페놀; 트리브로모페닐 알릴 에테르; 옥타브로모디페닐; 폴리(펜타브로모벤질)아크릴레이트; 펜타브로모디페닐 에테르; 옥타브로모디페닐 에테르; 데카브로모디페닐 에테르; 테트라브로모비스페놀 A; 테트라브로모비스페놀 A의 비스(디브로모프로필)에테르; 테트라브로모프탈산 무수물; 에틸렌-비스(테트라브로모프탈이미드); 및 헥사브로모사이클로도데칸이다.
- [0037] 몇몇 양태들에서, (B) 난연제는 폴리(브로모 치환된 유기 단량체) 중합체인 (B2)를 포함하거나, 이것으로 이루어진다. 폴리(브로모-작용화된 유기 단량체) 중합체의 예로는 폴리(모노브로모스티렌); 폴리(비닐 브로마이드); 폴리(비닐리텐 브로마이드); 폴리(브로모-알킬 아크릴레이트), 예컨대, 폴리(2-브로모에틸 메타크릴레이트) 및 폴리(2,3-디브로모프로필 메타크릴레이트); 폴리(알킬 브로모-아크릴레이트), 예컨대, 폴리(메틸- α -브로모아크릴레이트)가 있다. 폴리(모노브로모스티렌)의 예로는 폴리(4-브로모스티렌) 및 폴리(2-브로모스티렌)이 있다. 폴리(브로모-알킬 아크릴레이트)의 예로는 폴리(2-브로모에틸 메타크릴레이트) 및 폴리(2,3-디브로모프로필 메타크릴레이트)가 있다.
- [0038] 몇몇 양태들에서, (B) 난연제는 브롬화된 폴리(유기 단량체) 중합체인 (B2)를 포함하거나, 이것으로 이루어진다. 브롬화된 폴리(유기 단량체) 중합체는 브롬화된 폴리(유기 단량체) 중합체를 브롬화함으로써 생성된다. 브롬화된 폴리(유기 단량체) 중합체의 예로는 브롬화된 폴리스티렌; 브롬화된 천연 및 합성 고무; 브롬화된 부타디엔 스티렌 공중합체; 브롬화된 폴리(유기 단량체) 중합체(국제 출원 공개 WO 2014/014648 A2); 브롬화된 폴리(유기 단량체) 중합체(미국 특허 제5,066,752호); 브롬화된 유기 중합체(Polymer Degradation and Stability, 1989; 25(1):1-9); 및 브롬화되어(부타디엔/비닐아렌 단량체) 공중합체, 예컨대, 브롬화된 스티렌/부타디엔 랜덤 공중합체 또는 브롬화된 스티렌/부타디엔 블록 공중합체(BrSBC), 예컨대, M_w가 100,000 g/mo 초과하는 CAS No. 1195978-93-8인 Emerald InnovationTM 3000이 있다. 적합한 브롬화된(부타디엔/비닐아렌 단량체) 공중합체, 예컨대, BR-SBC와, 이의 합성을 위한 방법은 미국 특허 제7,851,558 B2호에서 살펴볼 수 있다.
- [0039] 폴리(브로모 치환된 유기 단량체) 중합체 또는 브롬화된 폴리(유기 단량체) 중합체인 (B2)는 독립적으로 중량 평균 분자량(M_w)이 1몰당 1,000 그램(g/mol) 이상(\geq), 대안적으로 \geq 10,000 g/mol, 대안적으로 \geq 25,000 g/mol, 대안적으로 \geq 50,000 g/mol, 대안적으로 \geq 100,000 g/mol일 수 있으며; 몇몇 양태에서 M_w는 2,000,000 g/mol 미만(<), 대안적으로 < 1,000,000 g/mol; 대안적으로 < 500,000 g/mol이다.
- [0040] (B2)로서 유용한 다른 할로겐화 화합물의 예는 미국 특허 제6,936,655호에서 찾아볼 수 있다.
- [0041] 몇몇 양태들에서, (B) 난연제는 (B3) (유기)인 화합물을 포함하거나, 이것으로 이루어진다. "(유기)인"이란 용어는, (B3)가 인 화합물, 유기인 화합물 또는 이들 중 임의의 것 2개 이상의 조합일 수 있음을 나타낸다. (B3)의 예로는 유기포스폰산, 포스포네이트, 포스피네이트, 포스포나이트, 포스피나이트, 산화포스핀, 포스핀, 포스파이트 또는 포스포네이트, 인 에스테르 아미드, 인산 아미드, 포스폰산 아미드, 포스핀산 아미드, 그리고 이들 중 임의의 것 2개 이상의 조합이 있다. (B3)은 선택적으로 팽창성일 수 있다. (B3)의 추가 예로는 페닐비스도데실 포스페이트, 페닐비스네오펜틸 포스페이트, 페닐 에틸렌 하이드로겐 포스페이트, 페닐-비스-3,5,5'-트리메틸헥실 포스페이트, 에틸디페닐 포스페이트, 2-에틸헥실 디(p-톨릴)포스페이트, 디페닐 하이드로겐 포스페이트, 비스(2-에틸-헥실)p-톨릴포스페이트, 트리톨릴 포스페이트, 비스(2-에틸헥실)-페닐 포스페이트, 트리(노닐페닐)포스페이트, 페닐메틸 하이드로겐 포스페이트, 디(도데실)p-톨릴 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 디부틸페닐 포스페이트, p-톨릴 비스(2,5,5'-트리메틸헥실)포스페이트, 2-에틸헥실디

페닐 포스페이트 및 디페닐 하이드로겐 포스페이트가 있다. 몇몇 양태들에서, (B3)은 비스페놀-A 비스(디페닐 포스페이트), 레소르시놀 비스(디페닐 포스페이트) 또는 크레솔 비스(디페닐 포스페이트)이다.

[0042] 몇몇 양태들에서, (B) 난연제는 (B4) 할로겐화 실리콘을 포함하거나, 이것으로 이루어진다. (B4)의 각 할로겐은 독립적으로 F, Cl, Br 또는 I일 수 있거나; 대안적으로 F, Cl 또는 Br일 수 있거나; 대안적으로 F 또는 Cl일 수 있거나; 대안적으로 F 또는 Br일 수 있거나; 대안적으로 Cl 또는 Br일 수 있거나; 대안적으로 F일 수 있거나; 대안적으로 Cl일 수 있거나; 대안적으로 Br일 수 있다. 몇몇 양태에서, (B4)의 각 할로겐은 브롬 원자(Br)이다. 할로겐화 실리콘의 예로는 할로겐화 실리콘 고무, DOW CORNING 11-100 첨가제, 및 DOW CORNING 4-7081 수지 개질제가 있다.

[0043] 몇몇 양태들에서, (B) 난연제는 (B5) 제조된 재료를 포함하거나, 이것으로 이루어진다. (B5)는 프릿화된 (fritted) 재료, 실리케이트 유리 미소구(속이 비어있거나 꽉 찬 것), 팽창된 흑연, 탄소 나노튜브 또는 이들 중 임의의 것 2개 이상의 조합일 수 있다.

[0044] 몇몇 양태들에서, (B) 난연제는 (B1) 내지 (B5) 중 임의의 것 2개 이상의 조합을 포함하거나, 이것으로 이루어진다. 몇몇 양태에서, (B)는 (B1) 및 (B2)의 조합이거나; 대안적으로 (B1) 및 (B3)의 조합이거나; 대안적으로 (B1) 및 (B4)의 조합이거나; 대안적으로 (B2) 및 (B3)의 조합이거나; 대안적으로 (B2) 및 (B4)의 조합이거나; 대안적으로 (B3) 및 (B4)의 조합이거나; 대안적으로 (B1) 및 (B5)의 조합이거나; 대안적으로 (B1)과, (B2) 내지 (B5) 중 적어도 2개의 조합이다.

[0045] 몇몇 양태에서, (B) 난연제는 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 이들 중 임의의 것 2개의 조합, 또는 3개 모두의 조합이다. (B) 난연제는 알루미나, 삼수산화알루미늄, 삼산화안티몬, 탄산칼슘, 수산화칼슘, 점토(예컨대, 나노-점토), 이수산화마그네슘, 유기 변형 점토, 실리카, 활석, 산화티타늄, 규화석, 붕산아연, 또는 이들 중 임의의 것 2개 이상의 조합일 수 있다.

[0046] 몇몇 양태에서, (B) 난연제는 첨가제 마스터배치 조성물 중 적어도 1 중량%, 대안적으로 적어도 10 중량%, 대안적으로 적어도 25 중량%, 대안적으로 적어도 35 중량%, 대안적으로 적어도 45 중량%; 및 최대 60 중량%, 대안적으로 최대 50 중량%, 대안적으로 최대 45 중량%로 존재할 수 있다.

[0047] 선택적 구성성분(첨가제)(C) 산성 축합 촉매. 구성성분 (C)는 (A) (가수분해성 실릴기)-작용화된 폴리올레핀 예비중합체의 가수분해성 실릴기를 축합 경화시키는 데 적합하다. (C)는 루이스(Lewis) 산, 대안적으로 브뢴스테드(Bronsted) 산, 대안적으로 루이스 산 및 브뢴스테드 산의 조합일 수 있다. 본원에 사용된 "루이스(Lewis) 산"은 6.9 이하의 수소 전위(pH)를 제공하는, 중성인 물 중 전자쌍 수용체인 분자 또는 이온을 의미한다. 본원에 사용된 "브뢴스테드 산(Bronsted acid)"은 6.9 이하의 수소의 전위(pH)를 제공하는 중성인 물 중의 양성자 (H^+) 공여체인 분자를 의미한다. 몇몇 양태에서, (C)는 브뢴스테드 산 (i) 내지 (vii), 즉 (i) 유기설폰산, 유기포스폰산, 또는 할로겐화 수소; (ii) 유기설폰산; (iii) 알킬-치환된 아릴설폰산; (iv) 1 또는 2개의 (C_5-C_{20})알킬 치환기(들) 및 폐닐 또는 나프틸인 아릴기 1개가 존재하는 알킬-치환된 아릴설폰산; (v) (C_1-C_5)알킬이 비치환 또는 $-NH_2$ 기 1개로 치환된 (C_1-C_5)알킬포스폰산; (vi) HF, HCl, 또는 HBr; 또는 (vii) (i) 내지 (vi) 중 임의의 것 2개 이상의 조합 중 임의의 하나이다. 몇몇 양태에서, (C)는 유기설폰산이다. 적합한 유기설폰산의 예는 4-메틸페닐설폰산, 도데실벤젠설폰산, 알킬나프틸설폰산, 및 유기설폰산이고; 이는 국제 출원 공개 WO 2006/017391; 유럽 특허 EP 0736065; 및 미국 특허 제6441097호에 기재되어 있다. 몇몇 양태에서 (C)는 루이스 산 (i) 내지 (v), 즉, (i) 전이 금속-카복실레이트 화합물 또는 전이 금속-할라이드 화합물(여기서 전이 금속은 원소 주기율표의 3 내지 13족 중 어느 하나에 속하는 원소이며, 각 할라이드는 Cl 또는 Br임); (ii) 전이 금속-카복실레이트 화합물; (iii) 전이 금속이 주석, 아연, 구리, 철, 납, 또는 티타늄인 전이 금속-카복실레이트 화합물; (iv) 각 카복실레이트가 독립적으로 (C_1-C_{30})알킬카복실레이트, 대안적으로 (C_5-C_{30})알킬카복실레이트, 대안적으로 ($C_{10}-C_{30}$)알킬카복실레이트, 대안적으로 ($C_{10}-C_{20}$)알킬카복실레이트, 대안적으로 ($C_{10}-C_{18}$)알킬카복실레이트인 전이 금속-카복실레이트 화합물; 및 (v) 디부틸 주석 디라우레이트 중 어느 하나이다.

[0048] (C)는 수분 경화성 폴리올레핀 조성물 중에 0.01 내지 0.50 중량%, 대안적으로 적어도 0.05 중량%, 대안적으로 적어도 0.10 중량%; 및 대안적으로 최대 0.3 중량%, 대안적으로 최대 0.2 중량%의 농도로 존재할 수 있으며; 이 농도는 모두 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

- [0049] 선택적 구성성분(첨가제) (D) 화학식 (I), 즉 $(R_1-Ar)_2NH$ 의 2차 디아릴아민(식중 Ar 및 R_1 은 앞에서 정의된 바와 같음). (D)는 항산화제로서의 역할을 할 수 있다. 화학식 (I)의 (D) 2차 디아릴아민의 몇몇 양태에서, (i) 각각의 Ar은 벤젠-1,4-디일이고; (ii) 두 Ar 모두 서로 결합되어 화학식 (I)의 NH와 함께 취해져 카르바졸-3,6-디일을 구성하고; (iii) 각각의 R^1 은 독립적으로 (C_1-C_{10})하이드로카빌이고; (iv) 각각의 R^1 은 독립적으로 (C_7-C_{20})하이드로카빌이고; (v) 각각의 R^1 은 독립적으로 벤질, 1-페닐에틸, 또는 1-메틸-1-페닐에틸이고; (vi) 1-메틸-1-페닐에틸; (vii) (i)과, (iii) 내지(vi) 중 어느 하나 둘 다; 또는 (viii) (ii) 와, (iii) 내지 (vi) 중 어느 하나이다.
- [0050] 적합한 구성성분 (D)의 예로는 3,6-디벤질카바졸; 비스(4-벤질페닐)아민, 비스(4-(1-페닐에틸)페닐)아민 및 비스(4-(1-메틸-1-페닐에틸)페닐)아민이다. 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 몇몇 양태에서, 구성 성분 (D)의 농도는 임의의 산성 축합 촉매의 농도보다 크거나, 대안적으로 적어도 1.1 배($1.1 x$) 이상, 대안적으로 적어도 $1.2 x$ 이상, 대안적으로 적어도 1.3 x 이상이다. 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 이러한 양태에서, 구성성분 (D)의 농도는 산성 축합 촉매의 농도보다 1.6 x 미만, 대안적으로 1.5 x 미만, 대안적으로 1.4 x 미만이다.
- [0051] 선택적 구성성분(첨가제) (E) 하나 이상의 2차 항산화제. 하나 또는 2개의 (E) 각각은 독립적으로 화학식 (I)의 구조와 상이하고 서로 간에도 상이한 구조를 갖는다. 일부 양태에서, 구성성분 (E)은 1개의 2차 항산화제이다. 다른 양태에서, 구성성분 (E)은 2개의 2차 항산화제이다. 적합한 2차 항산화제의 예로는 종합된 1,2-디하이드로-2,2,4-트리메틸퀴놀린(Agerite MA); 트리스(4-터트-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)-s-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)트리온(Cyanox 1790); 디스테아릴-3,3-티오디프로프리오네이트(DSTDTP); 테트라카스메틸렌(3,5-디-터트-부틸-4-히드록시하이드로신나메이트) 메탄(Irganox 1010); 1,2-비스(3,5-디-터트-부틸-4-히드록시하이드로신나모일)하이드라진(Irganox 1024); 비스(4,6-디메틸페닐)이소부틸리덴(Lowinox 22IB46); 및 4,4-티오비스(2-터트-부틸-5-메틸페놀)(TBM6)이 있다. 명확함을 도모하기 위하여, 첨가제 마스터배치 조성물 및 수분 경화성 폴리올레핀 조성물은 독립적으로 (D)를 추가로 포함할 수 있지만, (E)는 그렇지 않으며; 대안적으로 (E)를 추가로 포함할 수 있지만, (D)는 그렇지 않으며; 대안적으로 (D) 및 (E)를 추가로 포함할 수 있다.
- [0052] 선택적 구성성분(첨가제) (F) 가공 보조제. 구성성분 (F)는 기계를 통해 첨가제 마스터배치 조성물의 용융 유속을 개선할 수 있다. (F)는 플루오로중합체 또는 폴리유기실록산 또는 플루오로 작용화 폴리유기실록산과 같은 실리콘 가공 보조제와 같은 유기 가공 보조제일 수 있다. 첨가제 (F)는 첨가제 마스터배치 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%, 대안적으로 2 내지 18 중량%, 대안적으로 3 내지 15 중량%의 농도로 사용될 수 있다.
- [0053] 선택적 구성성분(첨가제) (G) 착색제. 예를 들어, 안료 또는 염료. 예를 들어, 카본 블랙 또는 이산화 티타늄. 카본 블랙은 폴리(1-부텐-코-에틸렌) 공중합체(마스터배치 총 중량의 95 중량% 이상 내지 100 중량% 미만) 및 카본 블랙(상기 마스터배치 총 중량의 0 중량% 초과 내지 5 중량% 이하)의 제제인, 카본 블랙 마스터배치로서 제공될 수 있다. (G) 착색제는 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 35 중량%, 대안적으로 1 내지 10 중량%로 존재할 수 있다.
- [0054] 선택적 구성성분(첨가제) (H) 금속 불활성화제. 예를 들어, 옥살릴 비스(벤질리덴 하이드라지드)(OABH). 구성성분 (H)는 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 0.2 중량%, 대안적으로 0.01 내지 0.15 중량%, 대안적으로 0.01 내지 0.10 중량%으로 존재할 수 있다.
- [0055] 선택적 구성성분(첨가제) (I) 무(불포화 탄소-탄소 결합)-가수분해성 실란. 수분 제거에 유용함. 구성성분 (I)는 가수분해성 기(예를 들어, 상기 정의된 바와 같은 R^2) 적어도 1개, 대안적으로 적어도 2개, 대안적으로 적어도 3개, 대안적으로 4개; 및 알킬 또는 아릴 기와 같은 비가수분해성 무(불포화 탄소-탄소 결합) 기 최대 3 개, 대안적으로 최대 2개, 대안적으로 최대 1개, 대안적으로 0개를 함유하는 임의의 모노실란일 수 있다. (I)의 예로는 아세톡시트리메틸실란, 4-벤질페닐설폰옥시트리부틸실란, 디메틸아미노-메톡시-디옥틸실란, 옥틸트리메톡시실란, 및 테트라메톡시실란이 있다. 구성성분 (I)는 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 2 중량%, 대안적으로 0.1 내지 1.5 중량%, 대안적으로 0.1 내지 1.0 중량%로 존재할 수 있다.
- [0056] 선택적 구성성분(첨가제) (J) 부식 억제제. 예를 들어, 항산 주석(II). 구성성분 (J)는 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 총 중량을 기준으로 0.00001 내지 0.1 중량%, 대안적으로 0.0001 내지 0.01 중량%로 존재할 수 있다.
- [0057] 선택적 구성성분(첨가제) (L) 장애 아민 광 안정화제. 상기 (L)은 산화적 분해를 억제하는 화합물이다. 적합한 (L)의 예로는 부탄디온산 디메틸 에스테르, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘-에탄올과의 중합체(CAS

No. 65447-77-0, LOWILITE 62로서 시판); 및 폴리[[6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리디닐)아미노]-1,6-헥산디일[(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리디닐)아미노]](CAS 71878-19-8/70624-18-9, Chimassorb 994 LD, BASF)가 있다.

[0058] 선택적 구성성분(첨가제) (M) 첨가제 (C) 내지 (J) 및 (L) 중 임의의 것 2개 이상과 (K)의 조합. 몇몇 양태에서, 첨가제 마스터배치 조성물은 캐리어 수지 (A)와, (B), (K), (E) 및 (L)을 포함하는 첨가제 패키지를 포함할 수 있다.

[0059] 첨가제 마스터배치 조성물은 윤활제 및 블록킹 방지제로부터 선택된 다른 선택적 구성성분(첨가제)을 추가로 포함할 수 있다.

[0060] 수분 경화성 폴리올레핀 조성물. 수분 경화성 폴리올레핀 조성물 중의 모든 구성성분 및 첨가제의 총 중량은 100.00 중량%이다. 수분 경화성 폴리올레핀 조성물은 물을 추가로 포함할 수 있다. 첨가제 마스터배치 조성물 중 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 농도는 0.1 내지 10 중량%, 대안적으로 0.5 내지 7 중량%, 대안적으로 1 내지 6 중량% 일 수 있고; 이 농도는 모두 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0061] 수분 경화성 폴리올레핀 조성물은 제1 액형(one-part) 제제, 대안적으로 제2 액형(2-part) 제제일 수 있다. 2 액형 제제는 제1 및 제2 액형을 포함할 수 있으며, 여기서 제1 액형은 본질적으로 (가수분해성 실릴기)-작용화된 폴리올레핀 예비중합체로 이루어지되; 다만 여기서 제2 액형은 본질적으로 첨가제 마스터배치 조성물로 이루어진다.

[0062] 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 몇몇 양태에서, 첨가제 마스터배치 조성물의 분할된 고체 형태는 과립 및/또는 펠렛을 포함할 수 있다. 수분 경화성 폴리올레핀 조성물을 제조하기 위해 사용된 혼합 단계 이전에, 상기 (가수분해성 실릴기)-작용화된 폴리올레핀 예비중합체는 또한 분할된 고체 형태(예를 들어, 과립 또는 펠렛)일 수 있다.

[0063] 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 몇몇 양태에서, 첨가제 마스터배치 조성물은 구성성분 (D) 및 (E)를 추가로 포함할 수 있고, 이 사용된 첨가제 마스터배치 조성물의 양은 (D), 또는 (C) 및 (D)로부터 제조된 (K) 반응 생성물의 적절한 비율이, (i) 0.200 중량%(w%) 초과 내지 0.500 중량%; (ii) 0.220 중량% 내지 0.500 중량%, (iii) 0.250 중량% 내지 0.50 중량%, 또는 (iv) 0.220 중량% 내지 0.40 중량%가 되도록 만드는 양일 수 있되; 다만 이 비율은 모두 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0064] (가수분해성 실릴기)-작용화된 폴리올레핀 예비중합체("호스트 중합체"). 호스트 중합체의 폴리올레핀은 폴리에틸렌계일 수 있는데, 이는 예비중합체가 에틸렌의 중합에 의해 형성된 백본(backbone)을 갖는다는 것을 의미한다. 대안적으로, 호스트 중합체는 폴리(에틸렌-코-(C₃-C₄₀)알파-올레핀)계일 수 있는데, 이는 예비중합체가 에틸렌 및 적어도 하나의 알파-올레핀의 공중합을 통해 형성되는 백본을 갖는다는 것을 의미한다. 호스트 중합체는 에틸렌 및 알케닐-작용화된 가수분해성 실란의 반응기 공중합체일 수 있다. 알케닐-작용화된 가수분해성 실란은 화학식 (III), 즉 (R²)_m(R³)_{3-m}Si-(C₂-C₆)알케닐일 수 있되, 다만 여기서 m, R² 및 R³은 화학식 (II)에 대해 상기 정의된 바와 같다. 상기 (C₂-C₆)알케닐은 비닐, 알릴, 3-부테닐, 또는 5-헥세닐일 수 있다. 몇몇 양태에서, 호스트 중합체는 에틸렌 및 비닐트리메톡시실란의 반응기 공중합체이다. 비닐트리메톡시실란은 화학식 (III)의 알케닐-작용화된 가수분해성 실란의 예로서, 여기서 아래 첨자 m은 3이고, 각 R²는 (C₁-C₆)알콕시, 구체적으로 메톡시이고; (C₂-C₆)알케닐은 비닐(-C(H)=CH₂)이다. 대안적으로, 호스트 중합체는 미국 특허 제6,936,671호에서와 같이 에틸렌, 알파-올레핀 및 알케닐-작용화된 가수분해성 실란의 반응기 공중합체일 수 있다. 대안적으로, 호스트 중합체는 가수분해성 실릴기가 그래프트된 탄소 원자 백본을 갖는 에틸렌의 단일중합체일 수 있는데, 일반적으로 디알킬 과산화물과 같은 자유 라디칼 개시제를 통해 촉진되는 후속-중합배합 또는 압출 단계에서 가수분해성 불포화 실란(예를 들어, 비닐트리메톡시실란)을 반응적으로 그래프트하고, 이로부터 생성된 실란 그래프트 중합체를 분리하는 단계를 포함하는 공정(예를 들어, SIOPLAST™ 공정)을 통해 제조된 중합체일 수 있다. 상기 그래프트된 중합체는 후속 제조 단계에서 사용될 수 있다. 대안적으로, 호스트 중합체는 에틸렌 및 하나 이상의 (C₃-C₄₀)알파-올레핀 및 불포화 카복시 에스테르(예를 들어, (메트)아크릴레이트 알킬 에스테르)의 공중합체일 수 있으며, 여기서 이 공중합체는, 예를 들어, SIOPLAST™ 공정에 의해 제조된 것과 같이 가수분해성 실릴기가 그래프트된 백본을 가진다. 대안적으로, 호스트 중합체는 에틸렌, 화학식 (III)의 알케닐-작용화된 가수분해성 실란과 같은 가수분해성 실란 및 과산화물의 혼합물일 수 있는데, 즉, 일반적으로 디알킬 과산화물과 같은 자유 라디칼 개시제를 통해 촉진되는 후속-중합배합 또는 압출 단계에서 가수분해성 불포화 실란(예를 들어, 비닐트

리메톡시실란)을 반응적으로 그래프트하고, 이로부터 생성된 실란 그래프트 중합체를 후속 제조 단계에 (분리를 거치지 않고) 즉시 사용하는 단계를 포함하는 공정(예를 들어, MONOSIL™ 공정)에 사용하기 적합한 혼합물일 수 있다. 대안적으로, 호스트 중합체는 에틸렌 및 하나 이상의 (C_3-C_{40})알파-올레핀 및 불포화 카복시 에스테르의 공중합체, 화학식 (III)의 알케닐-작용화된 가수분해성 실란과 같은 가수분해성 실란 및 과산화물의, SIOPLAST™ 또는 MONOSIL™ 공정에 사용하기 적합한 혼합물일 수 있다. 상기 알파-올레핀은 (C_3-C_{40})알파-올레핀, 대안적으로 (C_3-C_{20})알파-올레핀, 대안적으로 (C_3-C_{10})알파-올레핀일 수 있다. 상기 알파-올레핀은 적어도 4개의 탄소 원자를 가질 수 있다(즉, (C_4) 이상의 알파-올레핀일 수 있다). (C_3-C_{10})알파-올레핀의 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥тен, 및 1-데센이 있다. 과산화물은 국제 출원 공개 WO 2015/149634 A1, 5페이지 6행 내지 6페이지 2행에 기재된 바와 같은 유기 과산화물일 수 있다. 유기 과산화물이 존재할 경우, 이 유기 과산화물은 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 총 중량을 기준으로 0.02 내지 2 중량%, 대안적으로 0.04 내지 2 중량%, 대안적으로 0.04 내지 1 중량%, 대안적으로 0.04 내지 0.08 중량%의 농도로 사용될 수 있다. 호스트 중합체는 수분 경화성 폴리올레핀 조성물 중에 40 내지 99.78 중량%, 대안적으로 적어도 50 중량%, 대안적으로 적어도 60 중량%; 및 대안적으로 최대 99 중량%, 대안적으로 최대 95 중량%, 대안적으로 최대 80 중량%의 농도로 존재할 수 있으며; 이 농도는 모두 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0065] (가수분해성 실릴기)-작용화된 폴리올레핀 예비중합체(호스트 중합체)는: (i) 에틸렌 및 가수분해성 실란의 반응기 공중합체; (ii) 에틸렌, 가수분해성 실란, 및 하나 이상의 알파-올레핀 및 불포화 카복시 에스테르의 반응기 공중합체(예를 들어, 미국 특허 제6,936,671호); (iii) 탄소 백본 및 탄소 백본에 가수분해성 실란이 그래프트된 에틸렌의 단일중합체(예를 들어, SIOPAST™ 공정에 의해 제조된 중합체); (iv) 백본을 가지고 그 백본에 가수분해성 실란이 그래프트된, 에틸렌, 하나 이상의 알파-올레핀 및 불포화 카복시 에스테르의 공중합체(예를 들어, SIOPAS™ 공정에 의해 제조된 공중합체); (v) 에틸렌, 가수분해성 실란, 및 유기 과산화물의 혼합물로부터 제조된 공중합체(예를 들어, MONOSIL™ 공정에 의해 제조된 공중합체); 또는 (vi) 에틸렌 및 하나 이상의 알파-올레핀 및 불포화 카복시 에스테르의 혼합물, 가수분해성 실란, 그리고 유기 과산화물로부터 제조된 공중합체(예를 들어, MONOSIL™ 공정에 의해 제조된 공중합체)일 수 있다.

[0066] 첨가제 마스터배치 및 수분 경화성 폴리올레핀 조성물은 충전제가 존재하지 않는 경우 비충전 조성물(unfilled composition)이라 지칭될 수 있다. 비충전 조성물의 양태는 임의의 적합한 수단에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 구성성분 (A) 및 (B)를 함유하되, 충전제는 함유하지 않는 비충전 첨가제 마스터배치 조성물은, 브라벤더 배치식 혼합기에서 이 구성성분들을 분당 30회전 속도(rpm)의 캠 블레이드를 사용하여 180°C 용융온도에서 3분 동안 혼합하여 비충전 용융 혼합물을 만들고 나서, 이 비충전 용융 혼합물을 냉각시켜 비충전 조성물 구현예를 제공함으로써 제조될 수 있다.

[0067] 상기 충전제 첨가제 마스터배치 조성물 및 이로부터 제조된 수분 경화성 폴리올레핀 조성물은 충전 조성물(filled composition)이라 지칭될 수 있다. 충전 조성물의 구현예는 또한 임의의 적합한 수단에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 충전된 첨가제 마스터배치 조성물의 구현예는 먼저 구성 성분 (A) 및 (B), 그리고 선택적으로 (C) 및/또는 (D)를 혼합기에 첨가하고, 이때 180°C 용융 온도를 적용하여 브라벤더 배치식 혼합기에서 제조될 수 있다. 상기 구성성분 (A), (B), 그리고 존재한다면 (C) 및/또는 (D)가 용융되기 시작하면, 첨가제, 그리고 선택적으로 0개, 1개 또는 그 이상의 첨가제(들), (E) 하나 또는 두 개의 2차 항산화제가 첨가되고, 이후 흐름 상태에서 다른 임의의 첨가제 (F), (G), (H), (I) 및/또는 (J)가 첨가되는 결과, 충전된 용융 혼합물이 얻어진다. 그 다음, 충전된 용융 혼합물을 약 3분 동안 균질화되고, 충전된 용융 혼합물을 냉각되며, 그 결과 충전제 첨가제 마스터배치 조성물의 구현예가 얻어진다.

[0068] 비충전 및 충전 조성물의 구현예의 시험 시료는 개별적으로 압축 성형된 플라크로 제조될 수 있다. 이들 조성물의 기계적 특성은 압축 성형된 플라크로부터 절단된 시험 시료를 사용하여 특성 규명될 수 있다.

[0069] 본원의 임의의 화합물은 자연 존재 형태 및/또는 동위원소 농축 형태를 포함하는 모든 동위원소 형태를 포함한다. 상기 동위원소 농축 형태는 동위원소 농축 형태의 검출이 치료 또는 조사에 도움이 되는 의학적 응용예 또는 위조 방지 응용예와 같은 부가적인 용도를 가질 수 있다.

[0070] 달리 명시되지 않는 한 다음 사항이 적용된다. 대안적으로 별개의 구현예를 선행한다. ASTM은 미국 펜실베니아 주 West Conshohocken에 소재하는 표준 기구 ASTM International을 의미한다. IEC는 스위스 제네바의 국제 전기 표준 회의(International Electrotechnical Commission) 표준 기구를 의미한다. 모든 비교 실시예는 예시 목

적으로만 사용되며, 선행기술이 될 수 없다. ~이 없는(free of) 또는 결여된(lack)이란, 완전한 부재; 대안적으로는 검출이 가능하지 않음을 의미한다. IUPAC는 순수 및 응용 화학 국제 연합(IUPAC 사무국, 미국 노스 캐롤라이나 리서치 트라이앵글 파크 소재)이다. ~일수 있다(may)는 허용된 선택권을 부여하는 것이지, 필수 사항이 아니다. 작동가능한(operative)은 기능상 가능하거나 유효함을 의미한다. 선택적(으로)(optional(ly))은 부재(또는 제외)하거나, 또는 존재(또는 포함)함을 의미한다. PPM은 중량을 기준으로 한다. 특성은 표준 시험 방법 및 측정 조건(예를 들어, 점도: 23°C 및 101.3 kPa)을 사용하여 측정된다. 범위는 정수 범위가 분수값을 포함하지 않는 경우를 제외하고, 한계점, 종속 범위, 그리고 이에 포함된 분수값 및/또는 완전값이 포함된다. 실내 온도는 23°C ± 1°C이다. 화합물을 언급할 때 "치환된"은, 수소 대신에 치환당 하나 이상 또는 하나 이하의 치환기를 가지거나 포함함을 의미한다.

[0071]

유리하게도 본 발명자들은 첨가제 마스터배치 조성물이 수분의 괴업을 늦춘다는 것을 발견하였다. 그러므로 본 첨가제 마스터배치 조성물은, 수분 경화성 폴리올레핀 조성물을 제조하는데 사용되기 전에, (A)를 함유하지 않는 비교 조성물의 유통기한보다 더 긴 유통기한을 가질 수 있다. 수분 경화성 폴리올레핀 조성물은 압출되는 동안, 예컨대, 수분 경화성 폴리올레핀 조성물이 케이블(예컨대, 전력 케이블) 상 코팅으로서 압출되는 동안에 본 첨가제 마스터배치 조성물을 함유하지 않는 조성물에 비하여, 수분 유도성 긁힘 현상(조기경화)에 대해 더욱 큰 내성을 가질 수 있다. 또한 수분 경화성 폴리올레핀 조성물로 생성된 압출 코팅은 수분 유도성 공극률이 더 낮을 수 있다. 수분 유도성 공극률은 전기 시험 및/또는 기계 시험 동안 케이블 불량을 초래할 수 있다. 수분 경화형 폴리올레핀 조성물은 충분한 가교 결합도를 보이며, 몇 가지 상이한 시험 조건 하에서 양호한 열 노화 성능을 보인다. 또한, 수분 경화형 폴리올레핀 조성물은 인장 강도 및 파단 신율(elongation-at-break)과 같은 기계적 특성이 우수하다. 첨가제 마스터배치 조성물은 수분 괴업 및 수분 경화성 폴리올레핀 조성물의 조기 경화 및/또는 수분 민감성 첨가제의 분해를 억제 또는 방지한다. 첨가제 마스터배치 조성물은 또한 첨가제 성분의 상분리 또는 삼출을 억제하거나 방지할 수 있다. 이러한 특징은 수분 경화형 폴리올레핀 조성물이, 코팅된 와이어 또는 코팅된 케이블과 같은 코팅된 전도체의 코팅의 구성 요소를 포함하는 다양한 응용예에서 유용하게 만든다.

[0072]

첨가제 마스터배치 조성물의 제조 방법. 첨가제 마스터배치 조성물(비교 실시예 및 본 발명의 실시예)의 혼합물의 구성성분을 밴베리 배합기에서 150°C의 배합 온도 및 분당 30 회전(30 rpm)의 회전자 속도에서 용융한다. 코팅된 전도체를 제조하기 위해, 제조한 모든 첨가제 마스터배치 조성물을 70°C에서 24시간 동안 건조시킨 후 사용하였다.

[0073]

결정화도 시험 방법. (A) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지와 같은 반결정질 폴리올레핀 수지의 결정화도를 중량%로 결정한다. 다음과 같이 DSC 장비 DSC Q1000(TA 장비)을 사용하여 용융 피크와 중량%(wt%) 결정화도를 결정한다. (A) 측정 기준치 보정 장비. 소프트웨어 보정 마법사를 사용한다. 우선 알루미늄 DSC 팬에 시료가 없는 상태에서 -80°C에서 280°C로 셀을 가열하여 기준치를 얻는다. 그런 다음 보정 마법사의 지시에 따라 사파이어 표준을 사용한다. 표준 시료를 180°C로 가열한 후, 10°C./분의 냉각 속도로 120°C까지 냉각하고 나서, 1분 동안이 표준 시료를 120°C로 일정하게 온도를 유지한 다음, 10°C./분의 가열 속도로 120°C에서 180°C로 표준 시료를 가열함으로써, 새 인듐 시료 1 내지 2 밀리그램(mg)을 분석한다. 인듐 표준 시료는 융해열(Hf)이 그램당 28.71 ± 0.50 줄(Joule)(J/g)이고, 용융 개시 온도가 156.6°C ± 0.5°C임을 확인한다. 동일한 DSC 장비를 이용하여 시험 시료를 대상으로 DSC 측정을 시행한다. 폴리에틸렌 시험 시료의 경우, 아래 절차 (B)를 참조하도록 한다. 폴리프로필렌 시험 시료의 경우, 아래 절차 (C)를 참조하도록 한다.

[0074]

(B) 폴리에틸렌 시험 시료에 대한 DSC. 중합체 시험 시료를 온도 160°C에서 박막으로 압축한다. DSC 팬에서 시험 시료 막 5 내지 8mg의 무게를 잰다. 팬 뚜껑으로 팬을 밀봉하여 밀폐된 분위기를 확보한다. 밀봉된 팬을 DSC 셀에 놓고, 30°C에서 셀 평형을 유지하고, 100°C/분의 속도로 140°C로 가열하며, 시료를 140°C에서 1분간 유지하고, 10°C/분의 속도로 0°C. 이하(예를 들어, -40°C.)로 시료를 냉각시켜 융해열(Hf) 냉각 곡선을 얻고, 3분 동안 0°C 또는 그 이하(예를 들어, -40°C)로 등온으로 유지한다. 그 다음, 시료를 10°C/분의 속도로 180°C로 가열하여 제2 융해열(ΔH_f) 가열 곡선을 얻는다. 얻어진 곡선을 사용하여, 결정화의 시작부터 10°C까지를 적분함으로써 융해열 냉각 곡선을 산출한다. 10°C에서 용융 종료 시까지를 적분함으로써 제2 융해열 (J/g) 가열 곡선을 산출한다. 시험 시료의 제2 융해열(ΔH_f) 가열 곡선 및 이의 100% 결정질 폴리에틸렌 융해열에 대한 정규화로부터 중합체의 중량% 결정화도(wt% crystallinity)를 측정하도록 하는데, 다만 이때 중량% 결정화도 = ($\Delta H_f * 100\% / 292 \text{ J/g}$)로서, ΔH_f 는 상기 정의한 바와 같고, *는 수학 곱셈을 나타내고, /는 수학 나눗셈을 나타내고, 292 J/g는 100% 결정질 폴리에틸렌에 대한 융해열(ΔH_f) 문헌값이다.

[0075]

(C) 폴리프로필렌 시험 시료의 DSC. 폴리프로필렌의 시험 시료를 210°C의 온도에서 박막으로 압축한다. DSC 팬에서 시험 시료 막 5 내지 8mg의 무게를 잰다. 팬 뚜껑으로 팬을 밀봉하여 밀폐된 분위기를 확보한다. 밀봉된

팬을 DSC 셀에 넣고 약 100°C/분의 속도로 230°C로 가열하고, 시료를 230°C로 5 분간 유지하고, 10°C./분의 속도로 시료를 -20°C로 냉각시켜 용해열 냉각 곡선을 얻고, -20°C에서 5분간 등온으로 유지한다. 그 다음, 용융이 완료될 때까지 10°C/분의 속도로 시료를 다시 가열하여 제2 용해열(ΔH_f) 가열 곡선을 얻는다. 얻어진 곡선을 사용하여, 결정화의 시작부터 10°C까지를 적분함으로써 용해열 냉각 곡선을 산출한다. 10°C에서 용융 종료 시까지를 적분함으로써 제2 용해열(J/g) 가열 곡선을 산출한다. 시험 시료의 제2 용해열(ΔH_f) 가열 곡선 및 100% 결정질 폴리프로필렌의 용해열에 대한 정규화로부터 중합체의 중량% 결정화도(중량% 결정화도)를 측정하는데, 다만 이때 중량% 결정화도 = ($\Delta H_f * 100\% / 165 \text{ J/g}$)로서, ΔH_f 는 상기 정의한 바와 같고, *는 수학 곱셈을 나타내고, /는 수학 나눗셈을 나타내고, 165 J/g는 100% 결정질 폴리에틸렌에 대한 용해열(ΔH_f) 문헌값이다.

[0076] 다른 양태에서, 결정화도는 상온에서의 반결정질 폴리올레핀(예를 들어, 반결정질 중밀도 폴리에틸렌, 반결정질 고밀도 폴리에틸렌, 또는 반결정질 폴리(에틸렌-코-알파-올레핀) 공중합체(총칭하여 "반결정질 에틸렌성(공)중합체"))의 것으로서, 다음 등식을 사용하여 산출된다.

$$\frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right)$$

[0077] 중량% 결정화도 = ,

[0078] 상기 식에서, ρ = 반결정질 에틸렌성 (공)중합체 밀도(23°C, g/cm³)이고, ρ_a = 비정질 분획의 밀도(0.855 g/cm³)이며, ρ_c = 결정질 분획의 밀도(1.00 g/cm³)이다. 시차 주사 열량계(DSC) 장비 DSC Q1000(TA 장비)를 사용하여 용융 피크 및 반결정질 에틸렌성 (공)중합체의 퍼센트(%) 또는 중량%(wt%) 결정화도를 확정한다. 먼저 DSC 장비의 기준치를 보정한 다음, DSC 측정을 수행한다.

[0079] DSC 장비의 기준치 보정. 소프트웨어 보정 마법사를 사용한다. 먼저 알루미늄 DSC 팬에 시료가 없는 상태에서 -80°C에서 280°C로 가열하여 기준치를 확보한다. 그 다음, 보정 마법사의 지시에 따라 사파이어 표준을 사용한다. 그 다음, 표준 시료를 180°C로 가열하고, 10°C/분의 냉각 속도로 120°C로 냉각시키고 나서, 표준 시료를 1분 동안 120°C에서 등온으로 유지한 후, 표준 시료를 10°C/분의 가열 속도로 120°C에서 180°C로 가열함으로써, 새로운 인듐 시료 1 내지 2 밀리그램(mg)을 분석한다. 인듐 표준 시료의 용해열이 그램당 28.71 ± 0.50 줄(J/g)이고, 용융 개시 온도가 156.6°C ± 0.5°C임을 확인한다.

[0080] 동일한 DSC 장비를 사용하여 시험 시료에 대해 DSC 측정을 수행한다. 반결정질 에틸렌성 (공)중합체의 시험 시료를 온도 160°C에서 박막으로 압축한다. DSC 팬에서 시험 시료 막 5 내지 8 mg의 무게를 젠다. 팬 뚜껑으로 팬을 밀봉하여 밀폐된 분위기를 확보한다. 밀봉된 팬을 DSC 셀에 넣고, 30°C에서 셀 평형시키고, 약 100°C/분의 속도로 190°C까지 가열한다. 시료를 190°C에서 3분간 유지시키고, 10°C/분의 속도로 -60°C로 시료를 냉각시켜 용해열(H_f) 냉각 곡선을 얻고, -60°C에서 3분 동안 등온으로 유지한다. 그런 다음 시료를 10°C/분의 속도로 190°C까지 재가열하여 제2 용해열(ΔH_f) 가열 곡선을 얻는다. 제2 가열 곡선을 사용하여, -20°C(밀도가 0.90 g/cm³ 이상인 폴리(에틸렌-코-알파-올레핀) 공중합체를 제외한 반결정질 에틸렌 (공)중합체의 경우), 또는 -40°C(밀도가 0.90 g/cm³ 미만인 폴리에틸렌-코-알파-올레핀 공중합체의 경우)로부터 용융 중료시까지를 적분하여 "총" 용해열(J/g)을 산출한다. 두 번째 가열 곡선을 사용하여, 23°C에서 수직 하강시킴으로써 23°C(실온)으로부터 용융 종료 시까지 "실온" 용해열(J/g)을 산출한다. ("총" 용해열로부터 산정한) "총 결정화도"뿐만 아니라, ("실온" 용해열로부터 산정한) "실온 결정화도"를 측정 및 보고한다. 결정화도는 시험 시료의 제2 용해열(ΔH_f) 가열 곡선 및 이의 100% 결정질 폴리에틸렌 용해열에 대한 정규화로부터 퍼센트(%) 또는 중량%(w%) 결정화도로서 측정 및 보고되는데, 다만 이때 퍼센트 결정화도 또는 중량% 결정화도 = ($\Delta H_f * 100\% / 292 \text{ J/g}$)로서, ΔH_f 는 상기 정의한 바와 같고, *는 수학 곱셈을 나타내고, /는 수학 나눗셈을 나타내고, 292 J/g는 100% 결정질 폴리에틸렌에 대한 용해열(ΔH_f) 문헌값이다.

[0081] 수분 괴업 시험 방법. 시험 시료의 수분 함량을 측정한다(0 시간). 그 다음, 시험 시료를 상대습도 70% 및 실온(23°C)에 48시간 동안 방치한 후, 2, 4, 8, 24 및 48 시간 경과 시 카를피셔 적정에 의해 수분 함량을 측정한다(백만당부(ppm)).

[0082] 실시예

[0083] 비교 캐리어 수지 1(CCR1): 용융 흐름 지수가 1.3 g/10분이고, 에틸렌 함량이 85 중량%이며, 에틸 아크릴레이트 공단량체 함량이 15 중량%이며, 밀도가 0.93 g/cm³이고, 단성분 MWD를 보이는 에틸렌/에틸 아크릴레이트 공중합

체. 결정화도 시험 방법 (A)부 및 (B)부에 의해 확인한 결과, (CCR1)은 84.2 J/g의 제2 융해열(ΔH_f) 가열 곡선 및 28.8 중량%에 상응하는 결정화도를 가졌다. 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)로부터 AMPLIFY™ EA 100 작용화된 중합체 제품으로서 입수 가능하다.

- [0084] 구성 성분 (A1) 반결정질 폴리올레핀 캐리어 수지 1: 0.965 g/cc3의 밀도, 7.5 내지 8.5 g/10분의 용융 흐름 지수; 및 단성분 MWD를 보이는 HDPE. 결정화도 시험 방법 (A)부 및 (B)부에 의해 확인한 결과, (A1)은 223.7 J/g의 제2 융해열(ΔH_f) 가열 곡선 및 76.6 중량%에 상응하는 결정화도를 가졌다. 다우 케미칼 컴퍼니로부터 AXELERON™ CX 6944 NT CPD인 제품으로서 입수 가능하다.
- [0085] 구성성분 (B1): Zocem으로부터 수득한 산화아연인 ZOCO-104.
- [0086] 구성성분 (B2): 유기할로겐으로서, 알베르말 주식회사(Albermarle Corporation)으로부터 수득한 1,2-(펜타브로모페닐)에탄인 SAYTEX-8010.
- [0087] 난연성 상승제 화합물: 알베르말 주식회사(Albermarle Corporation) 또는 HB Chemicals로부터 구한 삼산화안티몬(Sb₂O₃)인 BRIGHTSUN HB500.
- [0088] 구성성분 (E1): 테트라카스메틸렌(3,5-디-터트-부틸-4-히드록시하이드로신나메이트) 메탄(IRGANOX-1010 FF).
- [0089] 구성성분 (L1): BASF로부터 수득한 폴리[[6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리디닐)아미노]-1,6-헥산디일[(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리디닐)아미노]])인 Chimassorb 944.
- [0090] (가수분해성 실릴기)-작용화된 폴리올레핀 예비중합체 1(호스트 중합체 1): 98.5 중량% 에틸렌 및 1.5 중량% 비닐트리메톡시실란의 반응기 공중합체. 자유 라디칼 개시제가 담긴 관형 고압 폴리에틸렌 반응기에서 에틸렌 및 비닐트리메톡시실란을 공중합시킴으로써 제조된다. 다우 케미칼 컴퍼니로부터 DFDA-5451로 입수 가능하다.
- [0091] 비교 실시예 1(CE1): 비교 첨가제 마스터배치 조성물. 이하 표 1 및 표 2에 기재된 조성 및 수분 광업 시험 결과를 참조하도록 한다.
- [0092] 본 발명의 실시예 1(IE1): 본 발명의 첨가제 마스터배치 조성물. 이하 표 1 및 표 2에 기재된 조성 및 수분 광업 시험 결과를 참조하도록 한다.

표 1

CE1 및 IE1의 조성

실시예 번호	CE1	IE1
CCR1	19.55	0
(A1) 중량%	0	19.55
(B1)	0	10.00
(B2)	45.00	40.00
FR 상승제	35.00	30.00
(E1) 중량%	0.05	0.05
(L1) 중량%	0.40	0.40
총 중량%	100.00	100.00

표 2

CE1 및 IE1의 수분 광업

실시예 번호	CE1	IE1
0 시간	35.3	22.2
2 시간	50.9	19.9
4 시간	81.45	24.1
8 시간	68.2	26.9
24 시간	94.6	63.6
48 시간	107.1	45

[0095] 표 2의 수분 꽂업 데이터는, EEA/HDPE 캐리어 수지를 기반으로 한 비교 첨가제 마스터배치 조성물의 수분(H_2O) 함량은 고 수분 함량으로부터 시작하였고(0시간), 수분에 48시간 동안 노출된 후에는 훨씬 더 높은 수분 함량을 보였음을 보여주고 있다. 유리하게 대조적으로, 반결정질 HDPE 캐리어 수지를 기반으로 한 본 발명의 첨가제 마스터배치 조성물 IE1은 훨씬 더 낮은 수분 함량으로부터 시작하여, 48시간 후에는 수분 함량이 이보다 훨씬 더 낮았다. 그러므로 이 데이터로부터, 본 발명의 첨가제 마스터배치를 포함하는 본 발명의 수분 경화성 폴리올레핀 조성물은, 비교 첨가제 마스터배치 조성물을 포함하는 비교 수분 경화성 폴리올레핀 조성물에 비하여, 수분 꽂업량이 더 낮을 것이고, 그에 따라 저항력(조기 경화)도 훨씬 더 클 것이라는 결론이 내려질 수 있다.

[0096]