

(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁶
H01B 3/18

(45) 공고일자 2003년12월31일
(11) 등록번호 10-0413016
(24) 등록일자 2003년12월15일

(21) 출원번호 10-1999-0017611
(22) 출원일자 1999년05월17일

(65) 공개번호 특2000-0005674
(43) 공개일자 2000년01월25일

(30) 우선권주장 09/098,478 1998년06월16일 미국(US)

(73) 특허권자 유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 테크날러지 코포레이션
미합중국 코넥티컷 06817 덴버리 오울드 리즈버리로우드 39

(72) 발명자 카로니아폴조세프
미합중국뉴저지08801안난데일시더밀로드5

팡가와이피터
미합중국뉴저지08853네샤닉스테이션왈래스블러바드52

케오그마이클존
미합중국뉴저지08807브리지워터제프리레인13

(74) 대리인 주성민
김영

심사관 : 김성수

(54) 트리 내성 케이블

요약

본 발명의 조성물은 (i) 폴리에틸렌; 및 상기 폴리에틸렌 100 중량부에 대하여 (ii) 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀); 4,4'-티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀); 2,2'-티오비스(6-t-부틸-4-메틸페놀); 또는 상기 화합물의 혼합물 약 0.3 내지 0.6 중량부; 및 (iii) 분자량이 약 1000 내지 100,000의 범위에 있는 폴리에틸렌 글리콜 약 0.4 내지 1 중량부로 이루어진다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 워터 트리(water trees)에 대하여 향상된 내성을 가진 폴리에틸렌 조성물로 절연된 전력 케이블에 관한 것이다.

발명의 배경

종래의 전력 케이블은 일반적으로 1차 반도체 보호층, 절연층, 2차 반도체 보호층, 금속 테이프 또는 와이어 실드(wire shield) 및 재킷(jacket)을 포함하는 여러 층의 중합체 물질로 둘러싸여진 케이블 코어(core)내의 하나 이상의 전도체로 구성된다.

상기 절연 케이블은 지하 또는 다습 지역 등과 같이 절연체가 물에 노출되어 있는 환경 하에 설치되는 경우 수명이 단축되는 것이 문제이다. 이 단축된 수명은 유기 중합체 물질이 오랫동안 액체 또는 증기 상태의 물이 존재하는 전기장의 지배하에 있을 때 발생하는 워터 트리 형성에 기인한다. 워터 트리의 형성은 AC 전기 장, 수분, 시간 및 이온의 복잡한 상호 작용으로 야기된다고 믿어진다. 이 모든 것은 결국 절연체의 절연 강도(dielectric strength)의 감소로 나타난다.

워터 트리에 의해 감소된 유기 절연 물질의 내성을 증가시키기 위해 많은 해결 방안들이 제시되어 왔다. 한 가지 방안은 미국특허 제4,305,849호에 기재된 것과 같이 저밀도 폴리에틸렌에 워터 트리의 성장저해제로서 폴리에틸렌 글리콜을 첨가하는 것이다. 전기적 성능의 향상은 미국특허 제4,440,671호에 의해 제공되었다. 그러나, 상기 특허들의 결합 내용들은 스코치(scorch) 내성 및 스웨트-아웃(sweat-out)과 같이 공정상의 개선 여지를 남겨두고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 스코치 내성 및 스웨트-아웃 측면에서 케이블 절연층으로의 변환에 있어서의 모범적인 가공성을 나타내며, 상업적으로 적용 가능한 워터 트리 내성과 열 노화(heat aging)를 제공하는 폴리에틸렌 조성물을 제조하기 위한 것이다. 본 발명의 다른 목적 및 장점은 다음에 있어서 더욱 뚜렷해질 것이다.

본 발명에 따라, 상기 목적에 부합하는 조성물이 개발되었다. 이하 본 발명의 내용을 상세히 설명한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 조성물은

- (i) 폴리에틸렌; 및 상기 폴리에틸렌 100 중량부에 대하여,
- (ii) 4,4'-티오비스(2-메틸-6-*t*-부틸페놀); 4,4'-티오비스(2-*t*-부틸-5-메틸페놀); 2,2'-티오비스(6-*t*-부틸-4-메틸페놀); 또는 상기 화합물의 혼합물 약 0.3 내지 0.6 중량부; 및
- (iii) 분자량이 약 1000 내지 100,000의 범위인 폴리에틸렌 글리콜 약 0.4 내지 1 중량부;

로 이루어진다. 본원 발명에서 사용되는 용어인 "폴리에틸렌"은 에틸렌 단일중합체 혹은 에틸렌 및 3-12개의 탄소원자, 바람직하게는 4-8개의 탄소원자를 갖는 하나 이상의 알파-올레핀 소량, 그리고 선택적으로 디엔, 혹은 디엔과의 단일중합체 및 공중합체의 혼합물이다. 이러한 혼합물은 기계적으로 혼합될 수 있거나 원래부터 혼합이 가능하다. 상기 알파-올레핀의 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이 있다.

상기 폴리에틸렌은 균일(homogeneous)한 것이거나 불균일(heterogeneous)한 것일 수 있다. 균일계 폴리에틸렌은 주로 약 1.5 내지 약 3.5 범위의 다분산성(M_w/M_n) 및 특히 균일한 공단량체 분포를 가지며, 그리고 단독이며 비교적 낮은 DSC 용융점을 갖는다. 반면에 불균일계 폴리에틸렌은 3.5 이상의 다분산성(M_w/M_n)을 가지며 균일한 공단량체 분포를 나타내지 않는다. M_w 은 중량 평균 분자량, M_n 은 수 평균 분자량으로 정의한다. 상기 폴리에틸렌은 0.860 내지 0.950 g/cm³ 범위의 밀도를 가지며, 특히 바람직하게는 약 0.870 내지 0.930 g/cm³ 범위의 밀도를 가질 수 있다.

또한 약 0.1-50 g/10분의 범위의 용융지수를 가질 수 있다.

상기 폴리에틸렌은 저압 또는 고압 공정으로 제조될 수 있다. 이는 가스 상에서 제조되는 것이 바람직하나, 종래기술에 의하여 용액 또는 슬러리의 액상에서 도 제조될 수 있다. 저압 공정은 통상적으로 1000 psi 이하의 압력에서 이루어지며, 고압 공정은 15,000 psi 이상의 압력에서 이루어진다.

상기 폴리에틸렌을 제조하기 위하여 사용되는 통상적인 촉매계는 미국특허 제4,302,565호(불균일 폴리에틸렌)에 개시되어 있는 촉매계로 예시되는 마그네슘/티타늄 기저 촉매계; 미국특허 제4,508,842호(불균일 폴리에틸렌)와 제5,332,793호, 제5,342,907호 및 제5,410,003호(균일 폴리에틸렌)에 개시되어 있는 것과 같은 바나듐 기저 촉매계; 미국특허 제4,101,445호에 기재되어 있는 크롬 기저 촉매계; 미국특허 제4,937,299호 및 제5,317,036호(균일 폴리에틸렌)에 기재되어 있는 메탈로센 촉매계; 또는 다른 전이금속 촉매계가 있다. 이들 촉매계의 대부분은 주로 Ziegler-Natta 촉매계 또는 Phillips 촉매계로 인용된다. 실리카-알루미나 지지체에서 크롬 또는 몰리브덴 산화물을 사용하는 촉매계도 이에 포함될 수 있다. 또한 폴리에틸렌의 통상적인 제조 공정이 상기 언급된 특허들에 개시되어 있다. 미국특허 제5,371,145호 및 제5,405,901호에는 전형적인 원래의 폴리에틸렌 혼합물과 이의 제법 및 이를 위한 촉매계가 개시되어 있다. 고압 공정에 의하여 제조되는 저밀도 에틸렌 단일중합체(HP-LDPEs), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPEs), 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPEs), 중밀도 폴리에틸렌(MDPEs) 및 0.940 g/cm³ 이상의 밀도를 갖는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 포함할 수 있는 다양한 폴리에틸렌이 있다. 후자의 4가지 폴리에틸렌은 일반적으로 저압 공정에 의하여 제조된다. 종래의 고압 공정은 「Introduction to Polymer Chemistry」 (Stille, Wiley and Sons, New York, 1962, p.p.149-151)에 개시되어 있다. 고압 공정은 통상적으로 튜브형 반응기 또는 교반 오토클레이브(stirred autoclave)에서 이루어지며 자유 라디칼로 개시되는 중합 공정이다. 상기 교반 오토클레이브에서는 압력이 약 10,000-30,000 psi 범위이고, 온도는 약 175-250°C의 범위이며, 튜브형 반응기에서는 압력이 약 25,000-45,000 psi 범위이고, 온도는 약 200-350°C 범위이다.

초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE)은 3 내지 12개의 탄소원자를 갖는, 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소원자를 갖는 에틸렌 공중합체와 하나 이상의 알파-올레핀이 될 수 있다. 상기 VLDPE의 밀도는 0.870 내지 0.915 g/cm³의 범위를 갖는다. 예를 들어, 상기 초저밀도 폴리에틸렌은 (i) 크롬과 티타늄을 함유한 촉매; (ii) 마그네슘, 티타늄, 할로겐 및 전자 공여체를 함유하는 촉매; 또는 (iii) 바나듐, 전자 공여체, 알킬알루미늄 할라이드 개질제(modifier) 및 할로카본 프로모터(promoter)를 포함하는 촉매하에서 제조된다. 상기 VLDPE를 제조하기 위한 촉매 및 공정은 각각 미국특허 제 4,101,445호, 제4,302,565호 및 제4,508,842호에 개시되어 있다. VLDPE의 용융지수는 약 0.1 ~ 20 g/10분의 범위를 가지며, 바람직하게는 약 0.3 ~ 5 g/10분의 범위를 가질 수 있다. 에틸렌이 아닌 공단량체(들)에 기여되는 VLDPE의 부분은 공중합체 중량대비 약 1 내지 49 중량%, 특히 바람직하게는 약 15 내지 40 중량%의 범위이다. 제3 공단량체는 다른 알파-올레핀, 또는 에틸리덴 노르보넨, 부타디엔, 1,4-헥사디엔 또는 디시클로펜타디엔과 같은 디엔계를 포함할 수 있다. 에틸렌/프로필렌 공중합체 및 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원중합체는 일반적으로 EPR이라 하며, 삼원중합체는 EPDM이라 한다. 상기 제3 공단량체는 공중합체 중량대비 약 1 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 약 1 내지 10 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 공중합체는 에틸렌을 포함하여 2 또는 3개의 공단량체를 포함하는 것이 바람직하다.

상기 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)은 선형의, 그러나 일반적으로 0.916 내지 0.925 g/cm³ 범위의 밀도를 갖는 초저밀도 폴리에틸렌 및 중밀도 폴리에틸렌을 포함할 수 있다. 상기 LLDPE는 3 내지 12개의 탄소원자, 특히 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소원자를 갖는 하나 이상의 알파-올레핀과 에틸렌과의 공중합체일 수 있다. 용융지수는 약 1 ~ 20 g/10분, 특히 바람직하게는 약 3 ~ 8 g/10분의 범위를 가질 수 있다. 상기 알파-올레핀은 위에 언급된 것과 같은 값을 가질 수 있고, 상기 촉매 및 공정 또한 원하는 밀도와 용융지수를 얻기 위하여 필요한 변화에 마찬가지로 종속된다.

언급한 바와 같이, 폴리에틸렌의 정의에는 종래의 고압 공정에 의하여 제조되는 에틸렌의 단일중합체가 포함된다. 상기 단일중합체는 바람직하게는 0.910 내지 0.930 g/cm³ 범위의 밀도를 갖는다. 또한 상기 단일중합체는 약 1 내지 5 g/10분, 특히 바람직하게는 약 0.75 내지 3 g/10분 범위 내의 용융지수를 가질 수 있다. 용융지수는 ASTM D-1238, Condition-E 하에서 결정되며 190°C에서 2160 g에서 측정된다.

성분(ii)은 4,4'-티오비스(2-메틸-6-*t*-butylphenol); 4,4'-티오비스(2-*t*-부틸-5-메틸페놀); 2,2'-티오비스(6-*t*-부틸-4-메틸페놀); 또는 상기 화합물의 혼합물이다. 본 발명의 조성물을 구성할 수 있는 성분(ii)의 양은 성분(i) 100 중량부에 기초하여 약 0.3 내지 0.6 중량부의 범위를 갖는다. 이 양은 성분(ii)이 단일 화합물 또는 2 이상의 화합물의 혼합물인지의 여부에 관계없이 성분(ii)의 총량이 되므로 이를 주의하여야 한다.

일반적으로, 상기 폴리에틸렌 글리콜은 분자량이 약 1000 내지 100,000의 범위를 갖는, 특히 바람직하게는 약 5,000 내지 35,000의 범위를 갖는 중량부로 정의된다. 최적 분자량은 20,000이다(공정을 하기 전). 상기 폴리에틸렌 글리콜을 가공하는 것이 그것의 분자량을 1/3 내지 1/2 만큼 줄인다는 것은 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 이해될 것이다. 또한 상기 폴리에틸렌 글리콜은 예를 들면 에틸렌 글리콜과 에틸렌과의 공중합체의 형태, 또는 폴리에틸렌 글리콜과 같은 기능을 제공하는 화합물 또는 중합체의 다른 형태가 될 수 있다. 폴리에틸렌 글리콜은 극성 화합물이며, 분자식 $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ 또는 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ 로 나타낼 수 있으며, n 은 225 내지 680이다. 이는 분자량이 약 10,000 내지 35,000의 범위라는 것을 의미한다. 상기 조성물에 포함될 수 있는 폴리에틸렌 글리콜의 양은 성분(i) 100 중량부에 기초하여 약 0.4 내지 1 중량부의 범위이다.

하나 이상의 첨가적 수지가 상기 조성물에 투입되는 경우, 성분(ii) 및 (iii)의 양은 상기 조성물 내의 전체 수지 100 중량부에 대한 기초가 될 것이다. 이러한 수지들은 여러 가지 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 또는 와이어 및 케이블에 공통으로 사용되는 다른 중합체 첨가제가 될 수 있다.

상기 폴리에틸렌 제조에 투입될 수 있는 종래의 첨가제로는 예를 들어 산화방지제, 커플링제(coupling agent), 자외선 흡수제 또는 안정제, 정전기 방지제, 안료, 염료, 기핵제(nucleating agent), 강화 충전제 또는 중합체 첨가제, 활제(slip agent), 가소제, 가공조제, 윤활제, 점도조절제, 점착부여제, 블로킹 방지제, 계면 활성제, 익스텐더 오일(extend er oil), 금속 불활성제, 전압 안정제, 내연 충전제 및 첨가제, 가교제, 촉제(booster) 및 촉매 그리고 연기 억제제(smoke suppressants) 등이 있다. 충전제와 첨가제는 각각 기초수지, 즉 이 경우에는 폴리에틸렌 100 중량부에 대하여 약 0.1 이하에서부터 약 200 중량부 이상의 범위의 양으로 첨가될 수 있다.

산화방지제의 예로는 테트라키스[메틸렌(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시히드로시나메이트)]메탄, 비스[(베타-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시벤질)-메틸카르복시에틸)]설파이드, 및 티오디에틸렌 비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시)히드로시나메이트와 같은 힌더드 페놀류; 트리스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)포스파이트 및 디-*tert*-부틸페닐 포스포나이트와 같은 포스파이트 및 포스포나이트; 디라우릴티오디프로피오네이트, 디미리스틸티오디프로피오네이트, 및 디스테아릴티오디프로피오네이트와 같은 티오 화합물류; 다양한 실록산류; 및 중합된 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린과 디페닐아민과 같은 여러 가지 아민류가 있다. 산화방지제는 폴리에틸렌 100 중량부 당 약 0.1 내지 5 중량부의 양으로 사용될 수 있다.

상기 수지, 즉, 성분(i)은 상기 조성물에 가교제를 첨가하거나, -Si(OR)₃ (R은 그래프팅을 통해 수지 구조에 들어가는 탄화수소 라디칼임)와 같은 가수분해성 기를 첨가하여 수지를 가수분해성으로 만듦으로써 가교결합될 수 있다. 상기 수지는 가교결합되는 것이 바람직하고, 유기 과산화물과 가교결합되는 것이 바람직하다.

중합체가 유기 과산화물과 같은 자유 라디칼 개시제와 가교결합하는 것은 잘 알려져 있다. 일반적으로, 상기 유기 과산화물은 상기 과산화물의 심각한 분해에 대해 개시 온도 이하로 롤 밀(roll mill), 양축 스크류 혼합 압축기, 또는 BanburyTM 또는 BrabenderTM 혼합기 내에서 용융시켜 혼합함으로써 상기 중합체와 결합된다. 과산화물은 「Plastic Additives Handbook」(Gachter et al, 1985, p.p. 646-649)에 기술된 바와 같이 반감기(half life) 온도에 의해 분해된다고 판단된다. 중합체 화합물 내로 유기 과산화물을 결합시키는 또 다른 방법은 HenschelTM 믹서와 같은 블렌딩

기기 또는 간단한 드럼 텀블러(tumbler)와 같은 소킹(soaking) 기기내에서 액체 과산화물과 중합체 펠렛을 혼합하는 것인데, 이들은 상기 유기 과산화물의 어는점 이상의 온도 및 유기 과산화물의 분해 온도 이하의 온도와 상기 중합체의 녹는점 이상의 온도에서 유지된다. 유기 과산화물의 혼합에 이어, 상기 중합체/유기 과산화물 혼합물은 예를 들어 압출기 내로 주입되는데, 상기 압출기에서는 케이블을 형성하기 위하여 유기 과산화물의 분해 온도 이하의 온도에서 전기 전도체 주위로 압출된다. 그리고 상기 케이블은 유기 과산화물이 중합체를 가교결합시키는 자유 라디칼을 제공하기 위해 분해되는 온도보다 높은 온도에 노출된다.

적당한 가교결합제는 디큐밀 퍼옥시드; 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산; t-부틸 큐밀 퍼옥시드; 및 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산-3과 같은 유기 과산화물이며, 디큐밀퍼옥시드가 바람직하다.

가수분해성 기(hydrolyzable group)는, 예를 들어 앞에서 언급한 유기 과산화물의 존재 하에서 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 및 감마-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란과 같은 하나 이상의 Si(OR)₃를 가지는 에틸렌성 불포화 화합물 을 그래프팅함으로써 상기 단일중합체에 첨가될 수 있다. 그리고 가수분해성 수지는 디부틸틴 디라우레이트, 디옥틸틴 말레이트, 디부틸틴 디아세테이트, 아세트산 주석, 나프테산 납 및 카프릴산 아연과 같은 실란 응축 촉매의 존재 하에서 수분에 의해 가교결합된다. 디부틸틴 디라우레이트가 바람직하다.

가수분해성 그래프트 공중합체의 예로는 비닐트리메톡시 실란 그래프트 에틸렌 단일중합체, 비닐트리에톡시 실란 그래프트 에틸렌 단일중합체 및 비닐트리부톡시 실란 그래프트 에틸렌 단일중합체 등이 있다.

본 발명의 조성물이 사용되는 케이블은 다양한 형태의 압출기, 예를 들면 단일 또는 한 쌍의 스크류 압출기에서 제조될 수 있다. 배합은 압출기에서 행해지거나 또는 압출하기 전에 Brabender™ 믹서 또는 Banbury™ 믹서와 같은 통상적인 믹서에서 이루어질 수 있다. 종래의 압출기에 대한 설명은 미국특허 제4,857,600호에 개시되어 있다. 통상의 압출기는 상류 끝의 호퍼와 하류 끝의 다이(die)를 갖는다. 상기 호퍼는 스크류를 포함하는 배럴(barrel)로 이어진다. 하류 끝에는, 즉 상기 스크류의 끝과 상기 다이의 사이에는 스크린 팩(screen pack)과 브레이커 플레이트(breaker plate)가 있다. 압출기의 스크류부는 세구역, 즉 공급부, 압축부 및 계량부구역으로 구분되고, 후방 가열 영역과 전방 가열 영역의 두 영역으로 구분되며, 상기 구역과 영역은 상류로부터 하류로 이어진다. 선택적으로, 상류로부터 하류로 이어지는 축을 따라서 복수의(둘 이상의) 가열 영역이 존재할 수 있다. 배럴이 하나 이상인 경우에, 배럴은 연속하여 연결된다. 각각의 배럴의 길이 대 직경의 비율은 약 15:1 내지 30:1의 범위이다. 상기 수지가 압출된 후에 유기 과산화물과 가교결합되는 전선 피복에 있어서, 크로스헤드 다이는 직접 가열 영역과 이어지며, 그리고 상기 영역은 약 130-260°C의 범위, 특히 바람직하게는 170-220°C의 범위의 온도로 유지될 수 있다.

본 발명의 장점은 스코치(scorch) 내성과 스웨트-아웃(sweat-out)의 감소에 있어서 케이블 내의 상기 조성물의 향상된 가공성에 있다. 또한, 열 노화(heat aging) 및 워터 트리 성장 내성은 상업적으로 이용 가능한 물질보다 우수하다.

특정 폴리에틸렌 조성물에 있어서, 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀) 및 2,2'-티오비스(6-t-부틸-4-메틸페놀)은 스코치 억제 성질에도 불구하고 상업적으로 이용될 수 없는 색상 문제를 야기하는 것으로 알려져 있다. 이러한 문제점은 충분한 양의 히드로퀴논 또는 치환된 히드로퀴논을 첨가하여 색상이 형성되는 것을 방지함으로써 해결된다. 상세한 설명은 「가교결합이 가능한 폴리올레핀 조성물(D-17814)」에 대해 Michael J. Keogh가 동일자 특허출원한 미국특허출원에 나타나 있다.

절연 조성물, 피복 재료 또는 다른 케이블 층에 의하여 둘러싸여지는 기질의 적용에 있어서, "둘러싸여진(surrounded)"이라는 용어는 기재 주위로의 압출; 기재의 피복; 또는 기재를 포장하는 것을 포함하는 것으로 간주되며, 이는 이 분야의 당업자들에게 잘 알려져 있다. 상기 기질은 예를 들면 전도체 또는 전도체 다발을 포함하는 코어(core) 또는 상기한 바와 같은 다양한 하부 케이블 층을 포함할 수 있다.

본 명세서에 언급된 모든 분자량은 달리 지정되지 않는 한, 중량 평균 분자량이다. 본 명세서에 언급된 특허, 특허출원 및 출판물은 여기에서 참고로 인용되었다. 본 발명은 하기 실시예에 의하여 구체화된다.

실시예 1-17

실시예에서, 각 조성의 중량%의 척도는 0.92 g/cm³의 밀도와 2 g/10분의 용융지수를 갖는 에틸렌 단일중합체이며, 고압 공정에 의하여 제조된다. 모든 양은 전체 조성의 중량에 기초한 중량%로 주어진다. PEG는 가공되기 전의 분자량이 20,000인 폴리에틸렌 글리콜이다. 안정제 A는 4,4'-티오비스(2-tert-부틸-5-메틸-페놀)이다. 안정제 B는 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀)이다. 디큐밀 퍼옥시드는 실시예 1-7 및 실시예 15-17의 조성에서 1.95 중량%의 양으로 존재하며, 실시예 14의 조성에서는 1.75 중량%로 존재한다.

워터 트리 형성에 대한 절연 조성물의 내성은 미국특허 제4,144,202호에 개시된 방법으로 측정된다. 이러한 측정은 표준 폴리에틸렌 절연 물질에 관한 워터 트리 내성에 대한 값을 이끌어 낸다. 상기 값에 대하여 사용되는 용어는 "워터 트리 성장률"(WTGR)이다. WTGR은 상업적으로 수용할 수 있는 수준으로 인정된다.

상기 단일중합체는 125 내지 130°C의 온도에서 약 10분 동안, 2개의 롤 밀(24 rpm(revolution per minute)으로 작동하는 전방 롤과 36 rpm으로 작동하는 후방 롤)에서 PEG와 함께 배합된다. 상기 과정은 오븐 내에서 70°C로 수지를 예열하고; 상기 수지를 가능한 한 빨리(약 3 내지 4분) 2개의 롤 밀에서 용융시키며; PEG 및 4,4'-티오비스(2-tert-부틸-5-메틸-페놀)을 첨가하고 부가적으로 3 내지 4분 동안 녹이며; 그리고 퍼옥시드를 첨가하여 잘 섞일 때까지 녹이고, 벗기고(peeling), 구부린다. 진동 디스크 유동계(360°F의 5도 아크)가 46인치-파운드를 가리키도록 충분한 양의 디큐밀 퍼옥시드를 각 조성물 내로 투입한다. 각각의 조성물은 크레이프(crepe)에 의해 상기 두 개의 롤 밀로부터 제거되고, 입방체로 잘라지며(diced), 그리고 프레스에서 다음의 두 단계로 0.25인치 두께를 가진 1인치의 디스크(disks)로 성형된다:

	초기단계	최종단계

압력 (psi)	2,000	40,000
온도 (°C)	120	175
체류시간 (분)	9	15 20

각각의 플라크에 대하여 WTGR을 실험하였고, 100%의 WTGR을 나타내는 표준 폴리에틸렌 조성물과 비교하여 그 결과를 기록하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다:

[표 1]

구 분	실시예 1	실시예 2	실시예 3
PEG	0.4	0.6	0.8
안정제 A	0.4	0.4	0.4
WTGR(%)	40	25	16

상기 조성들은 200°C의 혼합물 용융 온도에서 실험실용 양축 스크류 믹서에서 제조되며, 가교결합을 효과적으로 진행하기 위하여 퍼옥시드를 첨가한다. 그리고 상기 가교결합된 재료는(WTGR 샘플 제조에 개시되어 있는 조건을 이용하여) ASTM D-638에 기술된 대로 개 골격 견본이 제조된 것으로부터 실험용 플라크로 압축 성형된다. 샘플들의 신장성(elongation property)은 노화(aging)시키지 않고, 그리고 ASTM D-638에 의해 150°C의 공기 순환 오븐에서 2주간 노화시켜 시험한다. 이 시험을 통과하기 위해서는, 상기 노화 프로토콜 후 신장성이 75% 이상으로 유지되어야 한다. 표 2에서 나타나듯이, 이러한 조건을 만족하기 위해 필요한 4,4'-티오비스(2-tert-부틸-5-메틸-페놀)의 최소량은 0.25 중량% 이상이다. 데이터로부터 4,4'-티오비스(2-tert-부틸-5-메틸-페놀) 0.375 중량%는 PEG 0.4 및 0.6 중량%로 이러한 기준을 만족한다. 표 2는 변수 및 결과를 나타낸다.

[표 2]

구 분	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
PEG	0.4	0.4	0.6	0.6
안정제 A	0.25	0.375	0.25	0.375
신장유지율(%) **	35	95	4	88

신장유지율 ** 은 150°C의 공기 순환 오븐에서 2주간 노화시킨 후의 수치임.

실시예 1 내지 3에서 제조된 에틸렌 단일중합체의 스코치(압출 동안의 예비경화) 내성을 측정하기 위하여, 여기서는 ASTM D-5289에 기재된 이동 다이 유동계(Moving Die Rheometer; MDR) 2000과 알파 테크놀로지사의 고무 공정 분석기(Rubber Process Analyzer; RPA) 2000을 사용하였다. MDR Mh는 샘플에서 측정된 총 경화를 나타내는 최대 토크(torque)이며, 중합체 제조에서 활성 퍼옥시드의 총량과 직접적으로 관련되어 있다. 재료의 스코치 특성을 정확히 비교하기 위해서 MDR Mh 값들을 비교한다. MDR에 의한 총 경화량 측정을 위해 사용되는 시험은 182°C에서 0.5도 아크 및 진동수 100회전/분으로 12분간 실시된다. 토크의 단위는 파운드-인치(lbs-in)로 기록한다. 표 3에서는, 실시예 8 및 실시예 9-13의 총 경화량을 대략적으로 비교하여 나타내었다. RPA는 실제 압출 조건에서 스코치 내성에 대한 상기 물질의 내성을 측정하는데 사용된다. 이러한 테스트는 150°C에서 2.5도 아크 및 진동수 200회전/분으로 30분간 실시된다. 이러한 모의 압출 조건하에서 스코치 내성은 RPA Ts1으로 측정되는데, RPA Ts1는 상기 최소 토크에서 토크가 1 파운드-인치에 도달하는데 걸리는 시간을 나타낸다. 이러한 시험 조건에서는, Ts1 값이 클수록, 스코치 내성도 커진다. 표 3에서 나타나듯이, 안정제 A 또는 B가 0.3% 또는 그 이상인 조성에서는 스코치 내성이 18% 또는 그 이상으로 현저하게 증가한다. 표 3은 변수 및 결과를 나타낸다.

[표 3]

구 분	실시예 8	실시예 9	실시예10	실시예11	실시예12	실시예13
PEG	0	0.6	0.4	0.6	0.4	0.6
안정제 A	0.18	0.18	0.30	0.375	0	0
안정제 B	0	0	0	0	0.30	0.375

DCP (디큐밀 퍼옥시드)	1.70	1.85	1.90	1.90	2.05	2.20
MDR Mh (lbs-in)	3.12	3.26	3.32	2.96	3.12	2.88
RPA Ts1 (min)	9.48	8.19	29.49	33.86	34.28	38.79

생성물의 감소 또는 직경의 변화와 같은 압출상 문제점들을 야기할 수 있는 스웨트-아웃(펠렛 표면으로의 블루밍)을 부가적으로 시험하기 위해서, 펠렛 100 g을 100 ml의 메탄올로 1분간 세척하는 단계를 포함하는 방법이 이용된다. 1 마이크론의 폴리프로필렌 필터를 통해 여과한 후 메탄올을 제거하고, 그리고 4,4'-티오비스(2-tert-부틸-5-메틸페놀) 농도에 따라 고압 액체 크로마토그래피(HPLC)로 분석한다. 결과 데이터로부터 알 수 있듯이, PEG의 존재는 4,4'-티오비스(2-tert-부틸-5-메틸-페놀)이 에틸렌 단일중합체에 용해되도록 하며, 50°C에서 8주간 컨디셔닝한 후에 크기에 따라 두 단계로 스웨트-아웃을 감소시켜 주도록 도와준다. 표 4는 변수 및 결과를 나타낸다.

[표 4]

구 분	실시예14	실시예15	실시예16	실시예17
PEG	0	0.4	0.6	0.8
안정제 A	0.18	0.375	0.375	0.375
스웨트-아웃 (ppm) **	600 이상	2	1	1

** 안정제 A의 농도와 스웨트-아웃은 50°C에서 8주간 측정된 ppm이다.

발명의 효과

본 발명은 스코치 내성 및 스웨트-아웃 측면에서 케이블 절연층으로의 변환에 있어서의 모범적인 가공성을 나타내고, 그리고 상업적으로 받아들일 수 있는 워터 트리 내성과 열 노화(heat aging)를 제공하는 폴리에틸렌 조성물을 제공하는 효과를 갖는다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- (i) 폴리에틸렌; 및 상기 폴리에틸렌 100 중량부에 대하여
 - (ii) 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀); 4,4'-티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀); 2,2'-티오비스(6-t-부틸-4-메틸페놀); 또는 이들 화합물의 혼합물 약 0.3 내지 0.6 중량부; 및
 - (iii) 분자량이 약 1000 내지 100,000의 범위에 있는 폴리에틸렌 글리콜 약 0.4 내지 1 중량부;
- 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 성분(ii)은 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀)인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 성분(ii)은 4,4'-티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀)인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 성분(ii)은 2,2'-티오비스(6-t-부틸-4-메틸페놀)인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 글리콜은 분자량이 약 5000 내지 35,000의 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6.

- (i) 0.910 ~ 0.930 g/cm³ 범위의 밀도와 약 1 ~ 5 g/10분 범위의 용융지수를 갖는 고압 공정에 의하여 제조되는 에틸렌 단일중합체; 및 상기 단일중합체 100 중량부에 대하여
 - (ii) 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀); 4,4'-티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀); 2,2'-티오비스(6-t-부틸-4-메틸페놀); 또는 이들 화합물의 혼합물 약 0.3 내지 0.6 중량부; 및
 - (iii) 분자량이 약 5000 내지 35,000의 범위에 있는 폴리에틸렌 글리콜 약 0.4 내지 1 중량부;
- 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7.

- (i) 가교결합된 폴리에틸렌; 및 상기 폴리에틸렌 100 중량부에 대하여

(ii) 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀); 4,4'-티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀); 2,2'-티오비스(6-t-부틸-4-메틸페놀); 또는 상기 화합물의 혼합물 약 0.3 내지 0.6 중량부; 및
(iii) 분자량이 약 1000 내지 100,000의 범위에 있는 폴리에틸렌 글리콜 약 0.4 내지 1 중량부;
로 이루어진 조성물 층에 의해 각각의 전도체 또는 코어가 둘러싸여진, 하나 이상의 전도체 또는 전도체의 코어로 이루어지는 것을 특징으로 하는 케이블.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 글리콜은 분자량이 약 5000 내지 35,000의 범위인 것을 특징으로 하는 케이블.

청구항 9.

(i) 0.910 ~ 0.930 g/cm³ 범위의 밀도와 약 1 ~ 5 g/10분 범위의 용융지수를 갖는 고압 공정에 의하여 제조되는 가교 결합된 에틸렌 단일중합체; 및 상기 단일중합체 100 중량부에 대하여
(ii) 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀); 4,4'-티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀); 2,2'-티오비스(6-t-부틸-4-메틸페놀); 또는 상기 화합물의 혼합물 약 0.3 내지 0.6 중량부; 및
(iii) 분자량이 약 5000 내지 35,000의 범위에 있는 폴리에틸렌 글리콜 약 0.4 내지 1.0 중량부;
로 이루어진 조성물 층에 의해 각각의 전도체 또는 코어가 둘러싸여진, 하나 이상의 전도체 또는 전도체의 코어로 이루어지는 것을 특징으로 하는 케이블.