

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0112076 (43) 공개일자 2014년09월22일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08L 51/06</i> (2006.01) <i>C08L 23/08</i> (2006.01) <i>C08K 3/18</i> (2006.01) <i>C09K 21/02</i> (2006.01) <i>C09K 21/14</i> (2006.01) <i>F16L 57/04</i> (2006.01) <i>H01B 7/28</i> (2006.01) <i>H01B 7/295</i> (2006.01)		(71) 출원인 아르끄마 프랑스 프랑스 에프-92700 끌롱브 뤼 데스티엔느 도르브 420
(21) 출원번호 10-2014-7022500		(72) 발명자 뢰르슈 엘리스베르 프랑스 에프-27170 바르끄 뤼 데 펠레리 10 귀앵느브슈 세바스티앙 프랑스 에프-27300 베르나이 뤼 데 슈스네르 431 팔뤼올 뱅상 프랑스 에프-27000 에브뢰 뤼 드 라 로셰르 8비 레지당스 레 트라세 뒤 제니르
(22) 출원일자(국제) 2013년01월14일 심사청구일자 없음		(74) 대리인 특허법인코리아나
(85) 번역문제출일자 2014년08월12일		
(86) 국제출원번호 PCT/FR2013/050081		
(87) 국제공개번호 WO 2013/107971 국제공개일자 2013년07월25일		
(30) 우선권주장 12 50434 2012년01월17일 프랑스(FR)		

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **특히 전기 케이블용의, 높은 기계적 강도를 갖는 난연성 열가소성 조성물**

(57) 요약

본 발명은 115 ℃ (섭씨) 초과와 융점을 갖는 말레산 무수물 그래프팅된 폴리에틸렌을 포함하는 난연성 열가소성 조성물에 대한 커플링제로서, 또한 에틸렌/아크릴레이트/말레산 무수물 삼원공중합체를 포함하고, 상기 삼원공중합체의 비율이 상기 혼합물의 33 중량% 내지 99.5 중량% 인 것을 특징으로 하는 커플링제에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 커플링제를 포함하는 조성물, 뿐만 아니라 복수의 층을 포함하는 케이블 또는 튜브로서, 그 중 적어도 하나가 상기 조성물로부터 제조된 케이블 또는 튜브에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

115 ℃ (섭씨) 초과와 융점을 갖는 말레산 무수물-그래프팅된 폴리에틸렌을 포함하는 열가소성 난연성 조성물을 커플링하는 제제로서, 또한 이 커플링제가 에틸렌/아크릴레이트/말레산 무수물 삼원공중합체를 포함하고, 상기 삼원공중합체의 비율이 커플링제를 형성하는 혼합물의 33 중량% 내지 99.5 중량%에 해당하는 것을 특징으로 하는 커플링제.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 말레산 무수물-그래프팅된 폴리에틸렌 및 상기 에틸렌/아크릴레이트/말레산 무수물 삼원공중합체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 커플링제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 삼원공중합체의 비율이 혼합물의 34 중량% 내지 67 중량%에 해당하는 것을 특징으로 하는 커플링제.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 삼원공중합체의 비율이 혼합물의 45 중량% 내지 55 중량%에 해당하는 것을 특징으로 하는 커플링제.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 전술한 삼원공중합체가 에틸렌, 부틸 아크릴레이트 및 말레산 무수물의 삼원공중합체인 것을 특징으로 하는 커플링제.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 전술한 말레산 무수물-그래프팅된 폴리에틸렌이 선형 저밀도 폴리에틸렌인 것을 특징으로 하는 커플링제.

청구항 7

무할로젠 난연성 열가소성 조성물로서, 조성물의 90 중량% 이상에 대해

- 35 중량% 내지 70 중량%의 난연성 충전제,
 - 0 중량% 내지 45 중량%의, 극성 관능기를 지니는 에틸렌성 단량체와 에틸렌과의 공중합체,
 - 0 중량% 내지 45 중량%의 폴리에틸렌,
 - 상기 두 성분, 즉 상기 공중합체 또는 상기 폴리에틸렌 중 적어도 하나는 조성물에 존재함,
- 을 포함하는 것을 특징으로 하고,

상기 조성물은 0.1 중량% 내지 10 중량%의 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 커플링제를 포함하는 것을 특징으로 하는 무할로젠 난연성 열가소성 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 커플링제가 조성물의 2 중량% 내지 7.5 중량%로 조성물에 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서, 극성 관능기를 지니는 에틸렌성 단량체가 3 내지 20 개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 8 개의 탄소 원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 극성 관능기를 지니는 에틸렌성 단량체가 포화 카르복실산의 비닐 에스테르, 불포화 카르복실산 또는 불포화 카르복실산의 (메트)아크릴산 에스테르로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 첨가제, 특히 항산화제, UV 안정화제, 윤활제, 대전방지제, 무기 충전제, 착색 안료, 제올라이트 및/또는 "논-드립 (non-drip)" 제제 (실리콘계 제품 (PDMS) 또는 PTFE 등의 플루오로 제품) 를 10 중량% 이하 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제 7 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 난연제가 무기 충전제, 특히 알루미늄 3 수화물 및/또는 수산화마그네슘인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

적어도 2 개 층을 갖는 케이블 또는 튜브로서, 그 중 적어도 하나가 제 7 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 전술한 열가소성 조성물에 의해 형성되는 케이블 또는 튜브.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 두 커플링제의 특정 조합을 적어도 포함하는, 높은 기계적 강도, 보다 특히 상대 습도 조건과 상관없이 높은 기계적 강도를 갖는 열가소성 난연제 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 케이블, 튜브 등에서 피복층 (외층) 으로서 및 또한 보호 쉬스 (protective sheath) 의 구성 재료 (내층) 로서의 상기 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0002] 상기 조성물은 전기 케이블 또는 광학 섬유, 절연 및 보호와 전기적 커넥터 등의 전기 부품 제조를 위한 케이블링에 있어서, 및 또한 케이싱 등의 물품 성형을 위한 전기 공학에 있어서 유용하다. 전기 케이블의 피복, 전기 및 전기 공학 부품 및 자동차 산업 등의 적용에 있어서, 전기 절연 성질 이외에도, 상기 물질은 무엇보다도 높은 내점화성 (난연성) 을 가져야 한다. 그 이유는 전기적 절연은 단락의 원인이 되어 점화할 수 있고, 또한 화염과 접촉하여 점화되고 케이블 채널을 따라 불꽃을 전파시킬 수 있기 때문이다.
- [0003] 폴리에틸렌, 폴리아미드 또는 그 혼합물 등의 열가소성 중합체는 양호한 전기적 절연체이고 사용이 용이하다. 이들은 케이싱 및 전기적 커넥터 및 또한 케이블 피복재의 제조에 사용된다.
- [0004] 조성물의 난연성 품질은 통상 한계 산소 지수 (Limiting Oxygen Index; LOI) 에 의해 측정된다. 한계 산소 지수 측정에 의해, 시료의 상단에서 점화시, 수직 자세로 플라스틱의 연소 유지를 가능하게 하는 산소/질소 혼합물 중의 최소 산소 농도를 결정하는 것이 가능하다. 즉, 물질의 가연성이 정량적으로 평가될 수 있다.
- [0005] 10% 미만의 LOI 시험 결과의 경우, 조성물은 매우 쉽게 연소한다. 21% 내지 30% 의 LOI 시험 결과의 경우, 조성물은 연소하지만, 다소 오랜 기간 후에 스스로 소멸한다. 케이블링 분야에서, 난연성 층 (케이블은 통상 복수의 평행 층으로 형성됨) 에 대해, LOI 시험 결과는 35% 미만이어서는 안 되는데, 이는 조성물 연소의 자발적 또는 즉시 소멸에 해당하는 값이다.
- [0006] 플라스틱을 비-가연성으로 만드는 각종 첨가제가 존재하며, 일부는 할로젠화 생성물을 기재로 하는 것이며 다른 것들은 할로젠이 없다.
- [0007] 할로젠화 유도체의 사용은 연소시 독성 및 부식성 가스를 유발한다는 주된 결점을 가진다. 따라서, 본 발명의 맥락의 경우에서와 같이, 제조업체 및 가공업체들은 미네랄 금속 산화물, 수산화물 또는 염, 예컨대 마그네시아 및 알루미늄 수화물을 함유하는 조성물의 개발 쪽으로 방향을 돌렸다. 이들 물질의 첨가는 난연성을 부여하지만, 그를 포함하는 열가소성 조성물의 기계적 특성을 열화시킨다.
- [0008] 케이블링에 있어서 이들 난연성 조성물의 전체 조건인 내화성 이외에, 이들 조성물은 최적의 기계적 성질을 가져야만 한다. 이와 같은 양호한 기계적 특성은 곤란한 환경 조건 하에서, 보다 상세히는 예를 들어, 외부 케이블 또는 자동차의 케이블이 통상 적용되는, 장시간의 습식 매질 중에서, 과도하게 열화되지 않도록 하는 것

이 필수적이다. 통상, 보통의/건조한 환경과 매우 습한 환경 사이에서, 기계적 특성의 30% 저하는 케이블링에서의 조성물 층 (난연성)에 대해 허용되지 않는 것으로 여겨진다.

[0009] 특히 열가소성 조성물의 경우 내화성의 향상은 기계적 특성에 역행한다는 점을 고려해 볼 때, 모든 이들 조합 특성 (기계적 특성 및 난연 특성)에 대하여 높은 성능 특징을 갖고 무엇보다도 주위 습도 수준 및 이들 조건에 대한 노출 기간에 상관없이 이러한 특성을 보존하는 열가소성 물질 또는 조성물은 현재 시장에 존재하지 않는다.

배경 기술

[0010] 문헌 KR 2010/0 113 750 이 알려져 있으며, 여기에는 에틸렌/비닐 아세테이트 100 중량부, 에틸렌/아크릴레이트/말레산 무수물 삼원공중합체 1 내지 5 중량부, 선형 저밀도 그래프팅된 에틸렌 말레산 무수물 공중합체 10 내지 15 중량부, 수산화 마그네슘 90 내지 150 중량부, 고분자량 실리콘 화합물 3 내지 10 중량부, 및 수지 및 적린 (red phosphorus)을 포함한 마스터배치 1 내지 5 중량부로 이루어진 난연성 열가소성 조성물이 개시되어 있다. 이 조성물은 사용이 복잡하고 어려운데, 양호한 기계적 특성을 나타내며 화재시 연기 밀도를 낮출 수 있는 것으로 보인다.

[0011] 문헌 WO 2005/054 361 이 알려져 있으며, 여기에는 두 생성물의 조합, 즉 미관능기화 에틸렌 공중합체 및 관능기화 공중합체의 혼합물이 개시되어 있다. 상기 문헌은 두 공중합체가, 관능기화 부분을 생성하도록 그래프팅할 가능성을 분명히 배제시킨, 공중합에 의해 수득되어, 이 혼합물의 물리화학적 특성이 본원에서 원하는 적용에 있어서 매우 특별하고 만족스럽지 않다는 사실을 개시하고 있다.

[0012] 동일 분야로, 문헌 EP 0 530 940, EP 0 998 528, EP 2 275 477 및 WO 2010/033 396 이 공지되어 있다.

[0013] 말레산 무수물-그래프팅된 폴리에틸렌을 함유하는 조성물이 또한 공지되어 있으며, 이는 양호한 기계적 특성 및 만족스러운 LOI 시험 결과를 가지지만, 습한 조건 하에서 또는 에이징시에 기계적 특성이 크게 떨어진다.

[0014] 에틸렌, 부틸 아크릴레이트 및 말레산 무수물의 삼원공중합체를 함유하는 조성물이 또한 공지되어 있는데, 이는 유리한 유동성 및 또한 상대 습도 변동에 대한 양호한 저항성을 갖지만 불량한 기계적 특성을 가진다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0015] 실험 후, 출원인은 놀랍게도, 첫째로 에틸렌/아크릴레이트/말레산 무수물 삼원공중합체 및, 둘째로 말레산 무수물-그래프팅된 폴리에틸렌을, 특정 비율로, 조합하는 조성물이 주위 습도 조건 (즉 실질적인/높은 습도 조건)에 상관없이 조성물의 다른 특성을 유지함과 동시에 기계적 성능 품질의 유지와 관련하여 매우 유익한 상승작용적 효과를 가진다는 것을 발견하였다.

[0016] 본 발명은 전기 케이블, 광학 섬유 및 보다 일반적으로는 전기 및 전기 공학 분야에서의 절연 부품에 대한 특정 요건을 모두 만족시키는 열가소성 조성물을 제안함으로써, 고습 매질에 있어서, 종래 기술의 물질의 기계적 특성 면에서의 치명적인 저하를 구제하고자 하는 것이다.

[0017] 용어 "기계적 특성"은 본원에서 본질적으로 파단 강도 및 파단시 연신율을 의미한다.

[0018] 즉 출원인은 115 °C (섭씨) 초과 용점을 갖는 말레산 무수물-그래프팅된 폴리에틸렌을 포함하는 열가소성 난연성 조성물에 대한 신규한 커플링체로서, 이 커플링체가 또한 에틸렌/아크릴레이트/말레산 무수물 삼원공중합체를 포함하고, 상기 삼원공중합체의 비율이 커플링체를 형성하는 혼합물의 33 중량% 내지 99.5 중량%에 해당 하는 것을 특징으로 하는 커플링체를 발견하였다.

[0019] 유리한 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 커플링체는 이들 두 성분, 즉 말레산 무수물-그래프팅된 폴리에틸렌 및 에틸렌/아크릴레이트/말레산 무수물 삼원공중합체로 (만) 이루어진다.

[0020] 바람직하게는, 삼원공중합체의 비율은 혼합물의 34 중량% 내지 67 중량%에 해당한다. 보다 더 바람직하게는 삼원공중합체의 비율은 혼합물의 45 중량% 내지 55 중량%에 해당한다.

[0021] 유리하게는, 전술한 삼원공중합체는 에틸렌, 부틸 아크릴레이트 및 말레산 무수물의 삼원공중합체이다.

[0022] 바람직하게는, 전술한 말레산 무수물-그래프팅된 폴리에틸렌은 선형 저밀도 폴리에틸렌이다.

- [0023] 본 발명은 또한 열가소성 조성물로서, 조성물의 90 중량% 이상에 대해,
- [0024] - 35 중량% 내지 70 중량% 의 난연성 무기 충전제,
- [0025] - 0 중량% 내지 45 중량% 의, 극성 관능기를 지니는 에틸렌성 단량체와 에틸렌과의 공중합체,
- [0026] - 0 중량% 내지 45 중량% 의 폴리에틸렌 - 상기 두 성분, 즉 상기 공중합체 또는 상기 폴리에틸렌 중 적어도 하나는 조성물에 존재함 -,
- [0027] 을 포함하며,
- [0028] 0.1 중량% 내지 10 중량% 의 상기 정의된 커플링제를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 조성물에 관한 것이다.
- [0029] 유리하게는, 상기 커플링제는 조성물에 2 중량% 내지 7.5 중량% 로 존재한다.
- [0030] 바람직하게는, 극성 관능기를 지니는 에틸렌성 단량체는 3 내지 20 개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 8 개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0031] 유리하게는, 극성 관능기를 지니는 에틸렌성 단량체는 포화 카르복실산의 비닐 에스테르, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 (메트)아크릴산 에스테르로부터 선택된다.
- [0032] 유리하게는, 조성물은 첨가제, 즉 항산화제, UV 안정화제, 윤활제, 대전방지제, 무기 충전제, 착색 안료, "논-드립 (non-drip)" 제제 (실리콘계 제품 (PDMS) 또는 PTFE 등의 플루오로 제품) 및/또는 제올라이트를 10 중량% 이하 포함한다.
- [0033] 본 발명은 보다 특히 적어도 2 개 층을 갖는 케이블 또는 튜브로서, 그 중 적어도 하나가 상기 제시된 바와 같은 상기 열가소성 조성물에 의해 형성되는 케이블 또는 튜브에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 본 발명의 다른 세부사항 및 유리한 특징은 첨부 도면을 참조하여 이하에 제시하는 상세한 설명으로부터 명백해질 것이며, 도면에서
- 도 1 은 모든 시편에 대하여, 50% 상대 습도의 환경에서의 파단시 연신율 시험에 관한 결과의 표 (하기에 제시함) 를 보여주는 것이고;
 - 도 2 는 건조 환경 (상대 습도가 0% 에 가깝거나 그와 동일함), 50% 상대 습도의 환경 및 포화 습도를 갖는 환경 (상대 습도가 100% 에 가깝거나 그와 동일함) 사이의 파단시 연신율의 최대 변화량 (%) 과 관련한 결과의 표 (하기에 제시함) 를 보여주는 것이고;
 - 도 3 은 건조 환경 (상대 습도가 0% 에 가깝거나 그와 동일함), 50% 상대 습도의 환경 및 포화 습도를 갖는 환경 (상대 습도가 100% 에 가깝거나 그와 동일함) 사이의 파단 강도에서의 최대 변화량 (%) 과 관련한 결과의 표 (하기에 제시함) 를 보여주는 것이고;
 - 도 4 는 초기 결과를 7 일 (168 시간) 후 결과와 비교한 것 사이에서 파단시 연신율 시험에 대해 70 °C 의 물에서 에이징하는 것에 관련한 결과의 표 (하기에 제시함) 를 보여주는 것이고;
 - 도 5 는 초기 결과를 7 일 (168 시간) 후 결과와 비교한 것 사이에서 파단 강도의 시험에 대해 70 °C 의 물에서 에이징하는 것과 관련한 결과의 표를 보여주는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 말레산 무수물-그래프팅된 폴리에틸렌과 관련해, 용어 "폴리에틸렌" 은 단독중합체 또는 공중합체를 의미한다.
- [0036] 언급될 수 있는 공단량체로는 α -올레핀, 유리하게는 3 내지 30 개의 탄소 원자를 함유하는 것을 들 수 있다. 그 예시는 상기에 언급되어 있다. 이들 α -올레핀은 단독으로 또는 2 종 또는 2 종 초과 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0037] 폴리에틸렌은 전술한 공단량체 중 여러개를 포함할 수 있다.
- [0038] 유리하게는, 폴리에틸렌은 여러 중합체의 혼합물일 수 있는 것으로서, 적어도 50%, 바람직하게는 75% (몰) 의

에틸렌을 포함하고, 그 밀도는 0.910 내지 0.96 g/cm³ 일 수 있다. MFI (용융 유동 지수, 190 °C, 2.16 kg 하중 하에서 측정된 점도 지수) 가 유리하게는 1 내지 1000 g/10 분이다.

[0039] 언급될 수 있는 폴리에틸렌의 예시는 다음을 들 수 있다:

[0040] - 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)

[0041] - 중밀도 폴리에틸렌 (MDPE)

[0042] - 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE)

[0043] - 메탈로센 촉매에 의해 수득된 폴리에틸렌.

[0044] 말레산 무수물을 폴리에틸렌에 그래프팅시키는 것은 당업자에게 자체 공지되어 있는 작업이다. 말레산 무수물에 의한 그래프팅 정도, 즉 그래프팅된 중합체 내 말레산 무수물 단량체 단위의 개수는, 고려되는 폴리에틸렌에 따라 달라질 수 있으며, 그래프팅된 중합체의 0.1 중량% 내지 4 중량%, 유리하게는 0.4 중량% 내지 2 중량% 범위일 수 있다.

[0045] 여기서, 말레산 무수물-그래프팅된 폴리에틸렌이 "115 °C (섭씨)" 초과와 용점" 을 가진다는 점은 이 중합체의 긴 사슬을 형성하는 폴리에틸렌의 선택과 직접 연관된다는 점에 주목해야 한다. 따라서, 단지 특정한 폴리에틸렌만이 본 발명에 대해 선택될 수 있다.

[0046] 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/말레산 무수물 삼원공중합체와 관련하여, 에틸렌/아크릴레이트/말레산 무수물 삼원공중합체가 유리하게 사용되지만, 에틸렌/비닐 아세테이트/말레산 무수물 삼원공중합체도 또한 고려될 수 있다.

[0047] 이들 그래프팅된 폴리에틸렌 및 삼원공중합체는 브랜드명 Orevac[®] 및 Lotader[®] 으로 본 출원인에 의해 판매된다.

[0048] 커플링제는 열가소성 물질을 이용하는 표준 수단, 예컨대 압출 또는 배합을 통해 각종 구성성분을 혼합함으로써 제조될 수 있다. 패들 또는 임펠러가 있는 내부 믹서, 외부 믹서, 코니더, 1 축, 2 축 공동-회전 또는 2 축 역방향-회전 압출기가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 커플링제는 구성성분의 용점 이상의 온도에서 제조된다. 커플링제는 예를 들어 100 내지 260 °C 범위 내인 온도에서 제조될 수 있다.

[0049] 극성 관능기를 지니는 에틸렌성 단량체와 에틸렌과의 공중합체와 관련하여, 용어 "에틸렌성 단량체" 는 라디칼 공정에서 에틸렌과 반응할 수 있는 불포화기를 포함하는 단량체를 의미한다. 용어 "극성 관능기" 는 쌍극자 모멘트를 갖는 관능기, 예컨대 아민, 알코올, 우레탄, 산 또는 에스테르 관능기를 의미한다. 바람직하게는, 극성 관능기는 산 관능기 또는 에스테르 관능기이다.

[0050] 극성 관능기를 지니는 에틸렌성 단량체는 3 내지 20 개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 8 개의 탄소 원자를 포함하는 것이 바람직하다.

[0051] 언급될 수 있는 공중합체의 예로는 에틸렌과 카르복실산의 비닐 에스테르와의 공중합체, 에틸렌과 불포화 카르복실산과의 공중합체 또는 에틸렌과 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와의 공중합체 - 이들은 본 특허 출원에서 용어 "알킬 (메트)아크릴레이트" 로 분류됨 - 를 들 수 있다. 유리하게는, 에틸렌성 단량체는 비닐 아세테이트 및 메틸, 에틸 또는 부틸 (메트)아크릴레이트로부터 선택될 수 있다.

[0052] 공중합체의 총 질량에 대한 에틸렌성 단량체의 질량은 1% 내지 70%, 유리하게는 10% 내지 60%, 바람직하게는 20% 내지 45% 범위내일 수 있다.

[0053] 본 발명에 따르면, 공중합체에 존재하는 각종 단량체의 양은 ISO8985 (1998) 를 이용하여 적외 분광분석에 의해 측정될 수 있다. 공중합체의 연화점은 표준 ASTM E 28-99 (2004) 에 의해 측정될 수 있다.

[0054] 200 내지 2500 bar 의 압력에서 통상 기능하는 "라디칼 중합" 공정이 사용될 수 있다. 이들 공정은 산업적으로 두 가지 주요 유형의 반응을 이용하여 수행된다: 오토클레이브 유형의 반응기 또는 관형 반응기. 이들 중합 공정은 당업자에게 공지되어 있으며 예를 들어 문헌 FR 2 498 609, FR 2 569 411 및 FR 2 569 412 에 기재된 방법을 사용할 수 있다. 당업자는 본 발명에 사용된 공중합체 (a) 를 수득하기 위해 어떠한 비율로 각 단량체를 사용할지를 알고 있다.

- [0055] 이들 공중합체는 브랜드명 Evatane[®] 및 Lotryl[®] 으로 본 출원인에 의해 판매되고 있다.
- [0056] 난연제와 관련하여, 본 발명을 예시하는데 선택된 실시예, 즉 종래 기술에 따른 조성물과 관련한 본 발명에 따른 조성물의 시험 실시 맥락에서, 종래 사용된 2 개의 무기 난연제 (flame retardant, fire retardant), 즉 알루미늄 3 수화물 (ATH) 및, 임의적으로는, 그 대신 또는 그에 더하여 수산화마그네슘 (MDH) 이 선택되었다.
- [0057] 즉, 무기 난연제는 본 발명에 따른 조성물에 있어서 바람직하다.
- [0058] 그러나, 또한 난연제는 연소시 산, 예컨대 H_3PO_4 (오르토인산), $(HPO_3)_n$ (메타인산) 및 $H_4P_2O_7$ (피로인산) 을 형성할 수 있는 화합물의 정의에 해당하는 것으로 고려될 수 있다. 이와 같은 제제의 예시로서, 암모늄 포스페이트, 포스포네이트, 피로포스페이트 및 폴리포스페이트, 멜라민 포스페이트, 멜라민 포스파이트, 피페라진 포스파이트 및 디포스파이트, 구아나졸 포스페이트, 멜라민 피로포스페이트 및 피페라진 피로포스페이트를 언급할 수 있다.
- [0059] 또한 일반식 $(NH_4)_{n+2} P_n O_{3n+1}$ (식 중, n 은 2 이상의 정수를 나타냄) 의 단일 사슬 중합체인 암모늄 폴리포스페이트도 사용될 수 있다. 암모늄 폴리포스페이트는 멜라민계 수지 안에 캡슐화될 수 있다. 전술한 난연제의 혼합물을 사용하는 것은 본 발명의 범위로부터 벗어나는 것으로 여겨지지 않는다. 난연제는 관능화될 수 있으며, 예를 들어 이는 실란 관능기를 지닐 수 있다.
- [0060] 본 발명에 따른 조성물의 난연제는 또한 질소 함유 난연제로 이루어질 수 있다. 이에, 순수 멜라민, 멜라민 유도체, 예컨대 유기 또는 무기 산 염, 예컨대 붕산, 시아누르산, 인산 또는 피로-/폴리인산, 및 멜라민 동족체, 예컨대 멜람 또는 멜렘으로부터 선택될 것이다.
- [0061] 조성물의 난연제는 붕소 함유 화합물 (보레이트, 붕산과 보락스의 혼합물, 아연 보레이트 등), 3산화안티몬, 아연 화합물 (황화아연, 아연 히드록시스탄네이트 등), 팽창성 혼합물 (예컨대 암모늄 폴리포스페이트, 펜타에리트리톨 및 멜라민 유도체의 혼합물), 팽창 흑연 또는 나노복합체 (예컨대 알루미늄 실리케이트 점토 예컨대 몬모틸로나이트) 로 이루어질 수 있다.
- [0062] 마지막으로, 본 발명에 따른 조성물은 폴리올레핀 중의 혼합물로서 통상 사용되는 적령을 임의로 포함하는 것에 주목한다.
- [0063] 즉, 본 발명에 따른 난연제는 전술한 생성물 또는 이들 생성물의 조합 중 하나이다.
- [0064] 조성물에 존재하는 폴리에틸렌과 관련하여, 용어 "폴리에틸렌" 은 말레산 무수물-그래프팅된 폴리에틸렌의 맥락에서 전술한 "폴리에틸렌" 의 정의에서 고려될 수 있는 임의의 폴리에틸렌을 의미한다.
- [0065] 조성물의 제조:
- [0066] 본 발명에 따른 조성물은 2 가지 상이한 공정에 따라 제조될 수 있다.
- [0067] 이들은 2-단계 공정에 따라 제조될 수 있다: 첫번째 단계에서, 두 화합물을 단순 혼합하여 커플링제를 제조한다. 다음으로, 두번째 단계에서, 앞서 제조한 커플링제를 난연제 첨가제, 예컨대 알루미늄 3 수화물 및/또는 2수산화마그네슘, 에틸렌과 극성 관능기를 지니는 에틸렌성 단량체와의 공중합체 및 또한 폴리에틸렌과 함께 용융물로 혼합한다. 폴리에틸렌과 같이, 전술한 공중합체는 조성물에 존재하지 않을 수 있지만, 본 발명에 따른 조성물 내 이들 두 성분 중 적어도 하나를 갖지 않는 것은 불가능하며; 커플링제는 특히 상기 공중합체 및/또는 폴리에틸렌을 난연성 충전제와 연결시키는 기능을 한다는 점을 주목한다.
- [0068] 본 발명에 따른 조성물은 또한 1-단계 공정에 따라 제조될 수 있는데, 여기서는 성분들을 혼합하여 균일한 조성물을 생성하고, 구성요소들간의 임의의 화학적 반응을 수행한다. 이들 조성물은 고도로 충전된 열가소성 물질을 이용하는 종래 수단, 예컨대 압출 또는 배합을 통해 각종 구성성분들을 혼합함으로써 제조될 수 있다. 내부 믹서, 코니더 또는 2 축 공동-회전 압출기가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 조성물은 구성성분의 용점 이상 및 난연제의 분해 개시 온도 미만의 온도에서 제조된다.
- [0069] 충전제, 특히 무기 충전제가 조성물의 열기계적 강도를 향상시키기 위해 첨가될 수 있다. 비제한적으로, 제시될 수 있는 예시로는 실리카, 알루미늄, 활석 또는 탄산칼슘, 또는 탄소 나노튜브가 있다. 유리하게는, UL94-V0 (최대 10 초 안에 자기 소멸가능함, 점화 방울 없음) 등 특정 플라스틱 가연성 표준물의 요건을 만족시키기 위해, 개질 또는 미개질 점토가 사용되며, 이는 나노미터 차원에서 혼합된다.

- [0070] 가소화제는 가공을 촉진시키고 조성물 및 구조물의 제조 방법의 생산성을 향상시키기 위해 첨가될 수 있다. 언급될 수 있는 예로는 방향족 또는 나프텐성 파라핀 광유를 들 수 있다. 또한 언급될 수 있는 가소화제는 프탈레이트, 아젤레이트, 아디페이트 및 트리크레실 포스페이트를 들 수 있다.
- [0071] "논-드립" 제제, 예컨대 실리콘계 제품 (PDMS) 또는 플루오로 제품, 예컨대 PTFE 가 조성물에 첨가되었는지 여부는 본 발명의 범위를 벗어나지 않을 것이다.
- [0072] **시험 제형의 제조:**
- [0073] Buss 브랜드 PR46 코너 (직경 46 밀리미터) 로서 길이가 그 직경의 15 배이고 한개의 업테이크 스크류 (직경 70 밀리미터) 가 구비되어 있는 코너를 이용한 압출에 의해 하기 기재하는 제형을 제조한다. 코너의 스크류 및 외피는 각각 100 °C 및 110 °C 로 가열되고, 반면 한개의 업테이크 스크류는 150 °C 로 가열된다. 압출 속도는 코너의 스핀 속도 285 회전/분 (1 분 당 회전수) 에 대해 15 kg/h (1 시간 당 킬로그램) 이다. 각종 구성성분 (난연제 충전제는 제외) 을 첫번째 호퍼 (호퍼 1) 에 도입하고, 난연제 충전제를 호퍼 1 및 2 에 동일한 분량으로 도입한다.
- [0074] 커플링제는 본원에서 본 발명의 코어로서 정의되며, 보다 특히 전기 케이블 커버링을 형성하는 조성물에 사용되는 것으로 의도된다.
- [0075] 케이블링에서의 상기 적용 이외에, 본 발명에 따른 커플링제 및 이를 혼입하는 조성물은 내화성 및 양호한 기계적 특성이 요구되는 다른 분야에 적용된다. 이들 커플링제 및 조성물은 폴리올레핀 표준 가공 기법 (압출, 사출 성형, 회전 성형) 을 통해 내화성이 개선된 공업적 물품 (시트, 플레이트, 프로파일, 중공체, 튜브) 으로 가공가능하다는 이점을 가진다.
- [0076] **시험 제형을 형성하는데 사용된 물질:**
- [0077] **Lotader® 3210:** MFI (190 °C, 2.16 kg, ISO 1133 에 따라 측정) 가 5 g/10 분인, Arkema 에 의해 제조된 에틸렌, 부틸 아크릴레이트 (6 중량%) 및 말레산 무수물 (3 중량%) 의 삼원공중합체.
- [0078] **ATH:** 비표면적이 4 m²/g 인 알루미늄 3 수화물.
- [0079] **Orevac® 18340:** MFI (190 °C, 2.16 kg, ISO 1133 에 따라 측정) 가 3 g/10 분인, Arkema 에 의해 제조된, 말레산 무수물-그래프팅된 선형 저밀도 폴리에틸렌.
- [0080] **Evatane® 28-03:** MFI (190 °C, 2.16 kg, ISO 1133 에 따라 측정) 가 3 g/10 분인, Arkema 에 의해 제조된, 에틸렌과 비닐 아세테이트 (28 중량%) 의 공중합체.
- [0081] **폴리에틸렌:** MFI (190 °C, 2.16 kg, ISO 1133 에 따라 측정) 가 1 g/10 분인 선형 저밀도 폴리에틸렌.
- [0082] **항산화제:** 예컨대 페놀 타입의 항산화제.
- [0083] 본 발명을 이어지는 비제한적 실시예에 의해 보다 상세히 설명한다. 하기 조성물은 전체 조성물 (실시예 1 내지 6) 에 대한 질량 백분율로서 동일 성분들을 정확하게 포함하며, 즉 22.75% Evatane 28-03 + 9% 폴리에틸렌 + 63% ATH + 0.25% 항산화제 + 5% 커플링제를 포함한다.
- [0084] 말할 필요도 없이, 시험된 모든 조성물의 경우, 조성물 중의 커플링제의 질량 비율 또는 백분율 (고유의 제형에 상관없이) 은 시험 결과를 왜곡시키지 않도록 동일한 것이다.
- [0085] 더욱이, 본 발명에 따른 커플링제는, 조성물의 0.1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 7.5 중량% 로 존재하는 경우, 성분의 혼합을 개선시키는 주된 역할과 관련하여 뿐만 아니라 조성물에 부여하는 유리한 특성들과 관련하여서도 만족스러운 결과를 보였음에 주목해야 한다.
- [0086] **실시예 1:** "DM1" 이라는 명칭의 조성물로서 본 발명의 맥락에 포함되는 제형이다. 이는 커플링제 단독으로 의 질량 백분율로서 50% Lotader 3210 및 50% Orevac 18340 을 포함한다.
- [0087] **실시예 2:** "DM2" 이라는 명칭의 조성물로서 본 발명의 맥락에 포함되는 제형이다. 이는 커플링제 단독으로 의 질량 백분율로서 44% Lotader 3210 및 56% Orevac 18340 을 포함한다.
- [0088] **실시예 3:** "DM3" 이라는 명칭의 조성물로서 본 발명의 맥락에 포함되는 제형이다. 이는 커플링제 단독으로 의 질량 백분율로서 56% Lotader 3210 및 44% Orevac 18340 을 포함한다.

- [0089] 실시예 4: "DM4" 라는 명칭의 조성물로서 본 발명의 맥락에 포함되는 제형이다. 이는 커플링제 단독으로의 질량 백분율로서 35% Lotader 3210 및 65% Orevac 18340 을 포함한다.
- [0090] 실시예 5: "DM5" 라는 명칭의 조성물로서 본 발명의 맥락에 포함되는 제형이다. 이는 커플링제 단독으로의 질량 백분율로서 65% Lotader 3210 및 35% Orevac 18340 을 포함한다.
- [0091] 실시예 6: "DM6" 이라는 명칭의 조성물로서 본 발명의 맥락에 포함되는 제형이다. 이는 커플링제 단독으로의 질량 백분율로서 94% Lotader 3210 및 6% Orevac 18340 을 포함한다.
- [0092] 또한, 기타 난연성 열가소성 조성물과 관련한 본 발명의 실시예를 비교하기 위할 뿐 아니라 (실시예 8 및 9) 커플링제를 형성하는 두 성분들의 각각의 비를 결정하기 위해 (실시예 7), 이어지는 조성물 예시가 시험에 제안되었다.
- [0093] 실시예 7: "DM7" 이라는 명칭의 조성물로서 커플링제 단독으로의 질량 백분율로서 30% Lotader 3210 및 70% Orevac 18340 을 포함하는 제형이다.
- [0094] 실시예 8: "DM8" 이라는 명칭의 조성물로서 커플링제 단독으로의 질량 백분율로서 100% Lotader 3210 을 포함하는 제형이다.
- [0095] 실시예 9: "DM9" 라는 명칭의 조성물로서 커플링제 단독으로의 질량 백분율로서 100% Orevac 18340 을 포함하는 제형이다.
- [0096] **상기 물질에 대해 실시된 시험:**
- [0097] 편평한 다이가 구비된 ThermoHaake Rheocord System 40 기계 등의 역방향-회전 2 축 실험실 압출기를 이용해 파립 또는 성분을 형성한다; 압출기를 150 °C 로 가열하여 스트립을 수득하고 그로부터 물질의 특성 평가 또는 시험에 필요한 시편을 절단한다.
- [0098] 첫번째 시험은 HR = 0 또는 0 에 근접한 (HR: 상대 습도) 건조 매질에서, 50% 상대 습도 (HR = 50) 를 포함하는 매질에서 또는 매우 습한 매질 (HR = 100% 또는 100% 에 근접함) 에서 48 시간 동안 이들 물질을 컨디셔닝시킨 후, 표준 ISO R527: 93-1BA 에 따라 측정된, 파단시 연신율 및 파단 강도 면에서의 각종 시험 물질의 기계적 특성을 보여준다.
- [0099] 두번째 시험은 초기 상태에서 및 이후 70 °C 의 물에서 7 일 동안 침지시킨 후에 또 표준 ISO R527: 93-1BA 에 따른 시험 실시예 의한 파단시 연신율 및 파단 강도의 변화에 관한 것이다.
- [0100] 마지막 시험은 표준 ASTM D1238 에 따라 측정된 용융 유동 지수 (MFI) 및 또한 표준 ASTM D2863 또는 BS ISO 4589-2 에 따라 측정된 한계 산소 지수 (LOI) 에 관한 것이다.
- [0101] 이들 시험은 모두 통상 각 시험 조성물에 대해 동일한 형태의 표준 시편을 취하여, 당업자에게 익히 공지되어 있는 국제 표준에 의해 제시된 한정 (형태, 치수, 시험 속도, 기계 보정, 장치 정확도 등) 에 따라 시험 벤치상에서 각 시험을 실시함으로써 수행된다.
- [0102] **각종 제형의 시편에 대해 수행된 시험 결과:**
- [0103] 하기 표에 제시된 결과에 있어서, 시편 DM7 및 DM9 는 기계적 특성 (파단시 연신율 및 파단 강도) 의 변화가 (허용가능성에 대한) 한계 임계치 30% 보다 높기 때문에 만족스럽지 않다.
- [0104] 시편 DM8 과 관련하여, 50% 습도에서의 파단 시험시 연신율은 그 값이, 이 시험에 대한 허용가능성 임계치 (도 1 에서 굵은 선으로 보임) 가 되는, 175% 보다 훨씬 더 낮기 때문에 전체적으로 만족스럽지 않다.
- [0105] 오직 본 발명에 따른 커플링제를 포함하는 시편만이, 만족스러운 기계적 특성 (50% 상대 습도에서) 및 습한 매질 중에서의 안정한 특성을 가진다 (습한 매질에서 연장된 체류 이후 이들 기계적 특성의 변화량 역치값 30% 미만).
- [0106] 또한 이들 시험에 의해서 결과에 대한 바람직한 범위를 규명하는 것이 가능해진다는 점, 즉 DM1 의 결과는 DM2 또는 DM3 보다 우수하고, 후자는 시편 DM4, DM5 및 DM6 에 대한 결과보다 양호하다는 것에 주목한다.

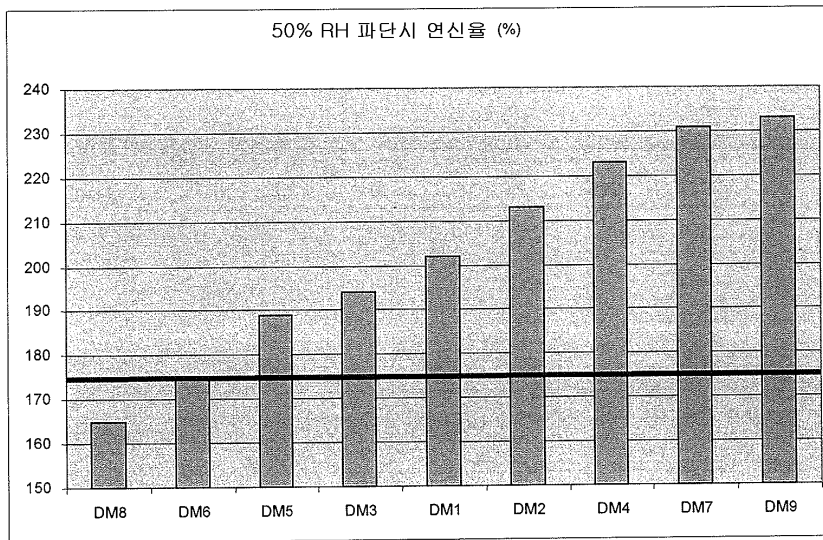
	DM8			DM6			DM5			DM3			DM1		
	100			94			65			56			50		
Lotader 3210 비율 (%)															
Orevac 18340 비율 (%)	0			6			35			44			50		
컨디셔닝 (48 h)	0% RH	50% RH	100% RH	0% RH	50% RH	100% RH	0% RH	50% RH	100% RH	0% RH	50% RH	100% RH	0% RH	50% RH	100% RH
파단시 연신율 (%)	168	165	161	175	175	166	185	189	181	187	194	198	191	202	203
최대 변화량 (%)	4%			5%			4%			4%			6%		
파단 강도 (MPa)	13.6	13.3	11.4	13.9	13.3	11.6	14.5	13.4	11.9	15.2	13.8	12.1	15.5	13.7	12.4
최대 변화량 (%)	19%			20%			22%			26%			25%		
MFI (150°C, 21.6 kg - g/10 min)	5.7			5.7			5.4			5.4			5.3		
LOI (%)	35%												37%		
시간 (h)	0	168		0	168		0	168		0	168		0	168	
파단시 연신율 (%)	165	148		172	153		189	155		194	154		202	156	
최대 변화량 (%)	10%			11%			18%			21%			23%		
파단 강도 (MPa)	13.3	12		13.3	12.1		13.4	12.1		13.8	12.4		13.7	12.5	
최대 변화량 (%)	10%			9%			10%			10%			9%		

[0107]

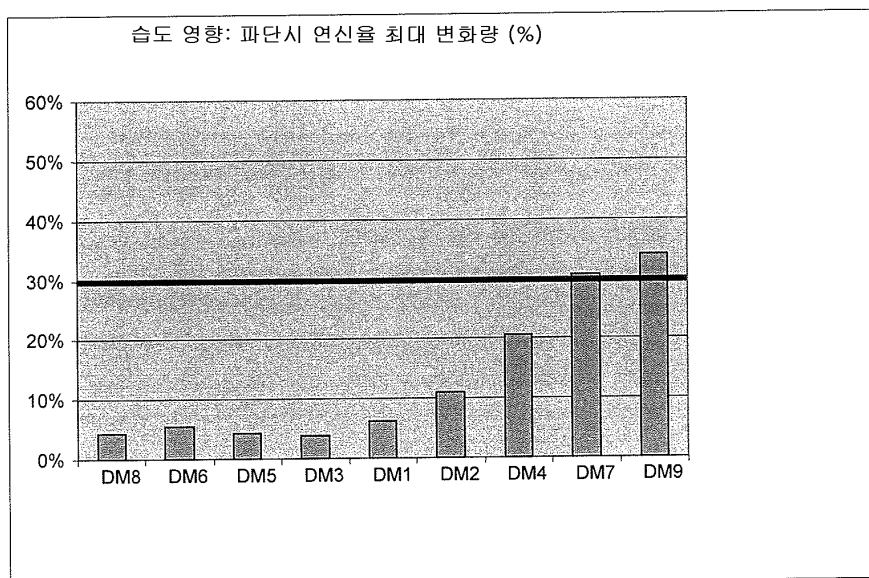
		DM2			DM4			DM7			DM9		
습도 영향	Lotader 3210 비율 (%)	44			35			30			0		
	Orevac 18340 비율 (%)	56			65			70			100		
	컨디셔닝 (48 h)	0% RH	50% RH	100% RH	0% RH	50% RH	100% RH	0% RH	50% RH	100% RH	0% RH	50% RH	100% RH
	파단시 연신율 (%)	192	213	200	193	223	185	192	231	177	189.5	233	174
	최대 변화량 (%)	11%			21%			31%			34%		
	파단 강도 (MPa)	15.8	14	12.5	16.2	14	12.6	16.6	14.1	12.3	18.5	14.4	12.5
MFI 및 LOI	최대 변화량 (%)	26%			29%			35%			48%		
	MFI (150°C, 21.6 kg - g/10 min)	4.9			4.3			3.9			3.8		
	LOI (%)										38%		
	시간 (h)	0	168		0	168		0	168		0	168	
	파단시 연신율 (%)	213	159		223	161		231	152		233	116	
	최대 변화량 (%)	25%			28%			34%			50%		
물 (70°C) 중에서의 에이징	파단 강도 (MPa)	14	11.2		14	10.1		14.1	9.6		14.4	9	
	최대 변화량 (%)	20%			28%			32%			38%		

도면

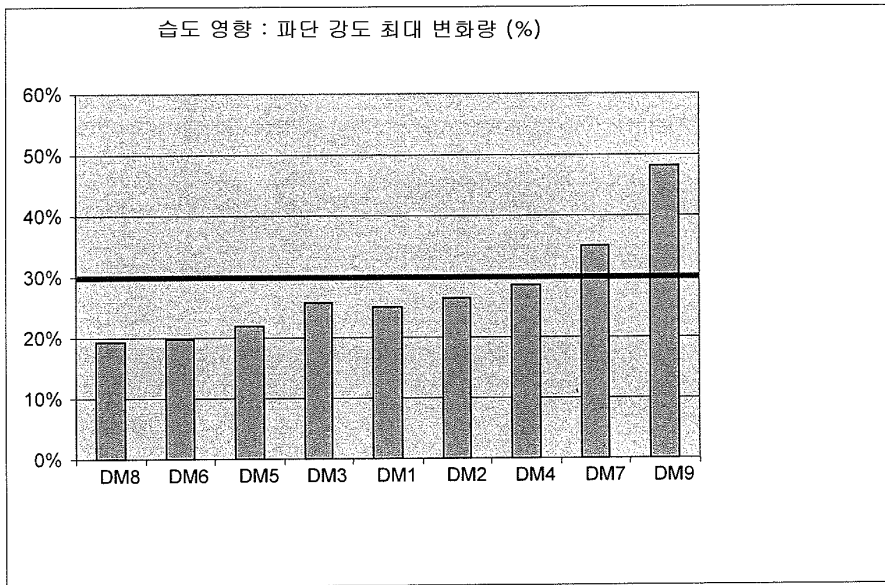
도면1



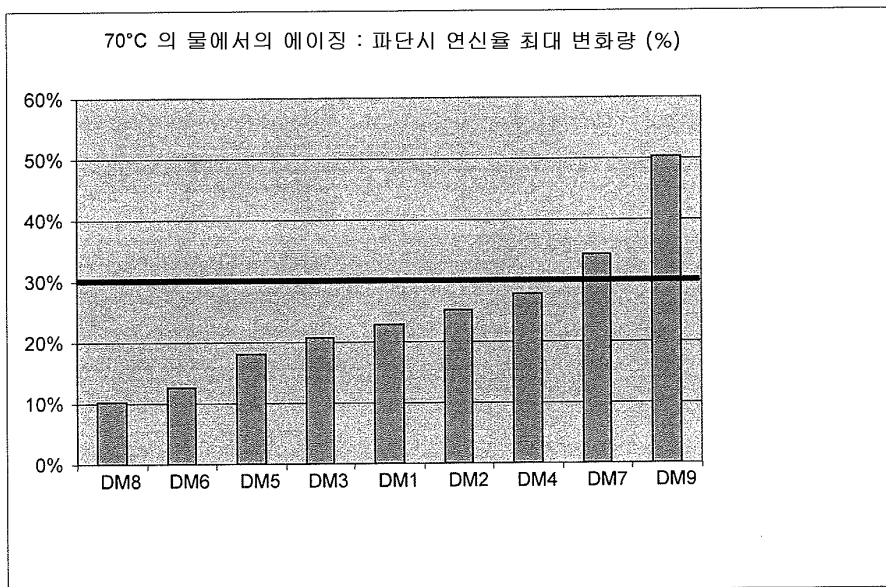
도면2



도면3



도면4



도면5

