



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월10일
(11) 등록번호 10-1987080
(24) 등록일자 2019년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/375 (2006.01) C08L 23/04 (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01) H01B 3/44 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7000459
(22) 출원일자(국제) 2011년06월08일
심사청구일자 2016년05월27일
(85) 번역문제출일자 2013년01월08일
(65) 공개번호 10-2013-0088826
(43) 공개일자 2013년08월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/039546
(87) 국제공개번호 WO 2011/156442
국제공개일자 2011년12월15일
(30) 우선권주장
61/353,286 2010년06월10일 미국(US)
61/488,375 2011년05월20일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR100727207 B1*
JP2001019811 A
KR1020080017346 A
KR100413016 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 테크
날리지 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미드랜드 다운 센터 2020
(72) 발명자
아담즈키 안토니
미국 08854 뉴저지주 피스카타웨이 듀넨 애버뉴
187
앨리 다니엘
미국 08759 뉴저지주 맨체스터 로씨니 로드 15
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
양영준, 백만기

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 박종철

(54) 발명의 명칭 티오비스페놀계 향산화제/폴리에틸렌 글리콜 블렌드

(57) 요약

티오비스페놀계 향산화제와 트리-내성 가교결합성 폴리에틸렌은, 먼저 향산화제와 폴리알킬렌 글리콜 (PAG)의 블렌드, 바람직하게는 건조 블렌드를 형성한 다음, 블렌드를 폴리에틸렌과 혼합함으로써 효율적으로 건식 또는 용융 블렌딩된다. 티오비스페놀계 향산화제와 PAG의 블렌드를 폴리에틸렌 내로 혼입시키는 것은 PE에 그의 산화 안정성의 지표인, 높은 산화 유도 시간 (OIT)을 제공한다.

(72) 발명자

던처스 닐

미국 07405 뉴저지주 킨넬론 도그우드 트레일 6

코젠 제프리 엠

미국 08822 뉴저지주 플레밍턴 브레인트리 코트 6

송 수잔

미국 08829 뉴저지주 하이 브리지 매닝 코트 17

명세서

청구범위

청구항 1

1종 이상의 티오비스페놀계 항산화제, 및 중량 평균 분자량이 1,000 이상인 1종 이상의 폴리알킬렌 글리콜 (PAG)을 포함하고, 액상 항산화제를 포함하지 않으며, 티오비스페놀계 항산화제와 PAG가 티오비스페놀계 항산화제 대 PAG의 중량비 0.1:1 내지 2:1로 존재하는 첨가제 혼합물.

청구항 2

제1항의 첨가제 혼합물의 제조 방법으로서, 1종 이상의 티오비스페놀계 항산화제와 중량 평균 분자량이 1,000 이상인 1종 이상의 폴리알킬렌 글리콜 (PAG)을, 티오비스페놀계 항산화제와 PAG가 티오비스페놀계 항산화제 대 PAG의 중량비 0.1:1 내지 2:1로 존재하도록 용융 블렌딩하는 단계를 포함하며, 첨가제 혼합물은 액상 항산화제를 포함하지 않는 방법.

청구항 3

폴리에틸렌, 제1항의 첨가제 혼합물 및 유기 과산화물을 포함하는 가교결합성 폴리에틸렌 조성물.

청구항 4

(A) 1종 이상의 티오비스페놀계 항산화제와 중량 평균 분자량이 1,000 이상인 1종 이상의 폴리알킬렌 글리콜 (PAG)을, 티오비스페놀계 항산화제와 PAG가 티오비스페놀계 항산화제 대 PAG의 중량비 0.1:1 내지 2:1로 존재하도록 혼합하여 블렌드를 형성하는 단계, 및

(B) 블렌드를 폴리에틸렌과 혼합하는 단계를 포함하는, 고체 티오비스페놀계 항산화제와 폴리에틸렌의 혼합 방법.

청구항 5

A. 고압 공정으로 제조된, 가교결합된 저밀도 에틸렌 단독중합체; 및

B. 제1항의 첨가제 혼합물

을 포함하는 조성물에 의해 둘러싸인 전기 전도체를 포함하는 케이블.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] <관련 출원 상호 참조>

[0002] 본 출원은 2010년 6월 10일에 출원된 미국 특허 출원 제61/353,286호, 및 2011년 5월 20일에 출원된 미국 특허 출원 제61/488,375호를 우선권 주장하며, 이들 출원은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0003] 본 발명은 전선 및 케이블에 관한 것이다. 본 발명은 하나의 측면으로 트리(tree)-내성 가교결합성 폴리에틸렌 조성물에 관한 것이며, 다른 측면으로는 그러한 조성물을 포함하는 절연 피복층(sheath) 및 기타 케이블 커버링에 관한 것이다. 또 다른 측면에서, 본 발명은 티오비스페놀계 항산화제를 포함하는 그와 같은 조성물 및 케이블 커버링에 관한 것이며, 또 다른 측면으로는 티오비스페놀계 항산화제를 폴리에틸렌과 혼합하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] USP 6,869,995는 폴리에틸렌(PE), 티오비스페놀계 항산화제 및 분자량이 1000 내지 100,000인 폴리에틸렌 글리콜(PEG)을 포함하는 조성물을 기재하고 있다. 이 조성물은 제조시 스코치(scorch) 내성이 양호하고 사용시 워터 트리 내성이 양호한, 전력선 케이블 절연 피복층을 제조하는데 유용하다. 전방 롤은 24 rpm (분당 회전수)에서, 후방 롤은 36 rpm에서 작동되며, 두 롤 모두 온도가 125 내지 130 °C인 투-롤 밀(two-roll mill) 상에서 PE를 PEG와 10분 동안 혼련시킨다. 하나의 실시양태로서, 그 방법은 수지를 오븐 중에서 70 °C로 예열시키고; 수지를 투-롤 밀 상에서 가능한 한 빨리 플렉싱하며(3 내지 4분); PEG 및 4,4'-티오비스-(2-tert-부틸-5-메틸페놀)(TBM6)을 가하여 추가로 3 내지 4분 동안 플렉싱한 다음; 피옥시드를 가하여 잘 혼합될 때까지 플렉싱, 필링(peeling) 및 폴딩(folding)하는 것을 포함한다. 이 특허는 TBM6와 PEG의 예비형성된 블렌드를 사

용하는 것은 언급하지 않고 있다.

- [0005] TBM6는 가교결합성 (XL) PE 조성물에 사용되는 고성능 티오비스페놀계 항산화제인 동시에 스코치 지연제로서, 162 °C의 높은 용융점을 갖는다. 이러한 첨가제의 높은 용융점은 전선 및 케이블용의 절연 혼련물을 생산함에 있어서 몇 가지 문제점을 가져온다. 이들 문제점은 다음을 포함한다.
- [0006] (A) TBM6는 폴리에틸렌 수지 중에 고도로 가용성이기 않으므로, 폴리에틸렌 절연 조성물 중에 용융되지 않은 TBM6 입자를 남길 수 있다. TBM6의 이와 같이 비용융된 입자는 그로부터 제조되는 최종 케이블에서 허용될 수 없는 전기적 특성을 유발할 수 있으므로 XLPE에 바람직하지 않다.
- [0007] (B) TBM6의 높은 용융점은 이러한 첨가제를 혼련 장치의 액상 첨가제 공급 시스템에 사용하기에 어렵게 만들어, 첨가제를 혼련물 내로 정확하게 계량투입하는 것을 어렵게 한다. 단지 액상 첨가제 공급 시스템만을 사용하는 혼련 장치에 있어서, TBM6는 단순히 말해서 혼련 조성물에 사용하기 위한 선택 사항이 아니다.
- [0008] (C) TBM6의 높은 용융점은 첨가제 청정도를 개선하기 위해 혼련 장치에서 첨가제를 여과하는 것을 어렵게 만든다. 청정도는 불순물이나 결합이 XLPE로부터 제조되는 최종 케이블에서 전기적 결함을 일으킬 가능성 때문에 XLPE 절연 조성물에 있어서 중요한 특성이다. 개선된 TBM6 첨가제 청정도는 개선된 최종 XLPE 절연 혼련물 청정도로 직결된다.
- [0009] (D) 분말형의 TBM6는 폭발성 분진으로 여겨진다. 이로 인해 분말형 TBM6를 사용하기 위해서는 고가의 폭발-방지 재료 취급 장치를 사용하는 것이 필요하다. 그렇지 않다면, 분진 축적을 최소화하기 위해 보다 고가의 압축 펠렛형 TBM6를 사용해야만 한다 (TBM6는 최소 점화 에너지(MIE)가 낮고, 분진 폭연 지수(Kst)가 높음).
- [0010] 전선 및 케이블용 가교결합성 폴리에틸렌 (XLPE) 절연 조성물에서 트리 형성 지연 첨가제로 사용되는 PEG 20000 (USP 4,305,849, USP 4,440,671 및 USP 6,869,955)은 약 62 °C의 용융점을 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0011] <발명의 요약>
- [0012] 하나의 실시양태에서, 본 발명은 1종 이상의 티오비스페놀계 항산화제와, 중량 평균 분자량이 1,000 이상인, 1종 이상의 폴리알킬렌 글리콜 (PAG)의 혼합물이다. 하나의 실시양태에서, 티오비스페놀계 항산화제와 PAG는 티오비스페놀계 항산화제 대 PAG의 중량비 0.02:1 내지 3:1의 비율로 존재한다.
- [0013] 하나의 실시양태에서, 본 발명은 고체 티오비스페놀계 항산화제를 폴리에틸렌과 혼합하는 방법으로서, 그 방법은 (A) 티오비스페놀계 항산화제를 PAG와 혼합하여 블렌드를 형성하는 단계, 및 (B) 블렌드를 폴리에틸렌과 혼합하는 단계를 포함한다. 하나의 실시양태에서, 티오비스페놀계 항산화제와 PAG를 공통의 용매에 용해시켜 블렌드를 형성한 다음, 그 블렌드를 폴리에틸렌과 혼합하기 전에 용매를 제거한다. 하나의 실시양태에서, 티오비스페놀계 항산화제와 PAG를 용융-혼합하여 블렌드를 형성시킨 다음, 그 블렌드를 폴리에틸렌과 혼합한다. 하나의 실시양태에서, 티오비스페놀계 항산화제와 PAG를 폴리에틸렌과 혼합하기 전에 건식 블렌딩한다. 티오비스페놀계 항산화제와 PAG는 균질 블렌드를 형성하는 것이 바람직하지만, 그러할 필요가 있는 것은 아니다.

발명의 효과

- [0014] 티오비스페놀계 항산화제/PAG 블렌드는 예상외로 낮은 주 용융점과 몇몇 소분율 용융점을 갖는다. 예를 들어, 0.6:1 중량 비율의 TBM6와 PEG 20000의 블렌드는 59 °C의 낮은 주 용융점과, 81 °C의 소분율 용융점을 갖는다. 또한, 티오비스페놀계 항산화제/PAG 블렌드는 120 °C를 넘는 온도에서 순수한 PAG 보다 현저하게 낮은 점도를 갖는다. 예를 들어, 0.6:1 중량 비율의 TBM6와 PEG 20000의 블렌드는 120 °C를 넘는 온도에서 순수한 PEG 20000 보다 낮은 점도를 갖는다.
- [0015] 티오비스페놀계 항산화제와 PAG의 블렌드를 폴리에틸렌 (PE)에 혼입시킴으로써 PE의 산화 안정성의 지표인 산화 유도 시간 (OIT)이 놀랄 정도로 높은 PE를 제공한다. 이러한 OIT는 TBM6와 PEG 20000과 같은 PAG가, 예컨대,

예비형성된 블렌드로서가 아니라 개별적으로 가해진 유사 PE에서 얻어진 것보다 상당히 높은 것이다.

[0016] 티오비스페놀계 항산화제와 PAG의 블렌딩된 혼합물의 이와 같은 예상외의 특징은 상기한 바와 같은 문제점에 대한 해결책을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 0.6:1 비율의 TBM6 대 PEG 20000 블렌드에 대한 시차 주사 열량측정 (DSC) 열 스캔이다.

도 2는 다양한 중량비의 TBM6 대 PEG 20000 블렌드에 대한 DSC 열 스캔이다.

도 3은 0.6:1 비율의 TBM6/PEG 20000 블렌드에 대한 여러 온도에서의 점도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 정의

[0019] 달리 언급이 있거나, 기재 내용으로부터 유추되거나, 당 분야에 관행적이지 않은 한, 모든 부 및 퍼센트는 중량을 기준으로 한 것이며, 모든 시험 방법은 본 출원일 현재를 기준으로 한 것이다. 미국 특허 프랙티스 상, 인용된 특허, 특허 출원 또는 간행물의 내용은, 특히 정의 (본 명세서에 구체적으로 제공된 정의와 불일치하지 않는 한도 내에서) 및 당분야의 일반적인 지식에 대한 기재와 관련하여, 그 전문 (또는 당연하게는 그의 US 등가물)이 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0020] 본 명세서 중의 수치 범위는 대략적인 것이며, 따라서 달리 언급이 없는 한 그 범위를 벗어나는 값을 포함할 수 있다. 수치 범위는 보다 낮은 값과 보다 높은 값이 적어도 두 단위 이상 떨어져 있다는 전제하에, 하한 및 상한 값을 포함하여 그로부터 한 단위씩 증가하는 모든 값들을 포함한다. 예를 들어, 조성비, 물리적 또는 분자량 등과 같은 다른 특성치가 100 내지 1,000인 경우, 여기에는 100, 101, 102 등과 같은 개개의 값들, 및 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등과 같은 하위 범위들이 명백히 포함되어 있는 것이다. 1 미만이거나 1을 초과하는 분수를 함유하는 값 (예를 들어, 1.1, 1.5 등)을 포함하는 범위에 있어서, 한 단위는 경우에 따라 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 여겨진다. 10 미만의 단위위 숫자를 포함하는 범위 (예를 들어, 1 내지 5)에 있어서, 한 단위는 전형적으로는 0.1로 여겨진다. 이들은 단지 구체적으로 의도된 예에 불과한 것이므로, 명시된 하한과 상한 사이의 가능한 모든 수치의 조합이 본 명세서에 명백히 언급되어 있는 것으로 간주되어야 한다. 본 명세서에 제공된 수치 범위는 대표적으로는 PEG의 분자량 및 티오비스페놀계 항산화제 대 PEG의 중량 비율이다.

[0021] "전선" 및 유사 용어는 구리 또는 알루미늄과 같은 도전성 금속으로 된 한 가닥, 또는 광섬유 한 가닥을 의미한다.

[0022] "케이블", "전력 케이블" 및 유사 용어는 보호 자켓 또는 피복층 내의 적어도 한 가닥 이상의 전선 또는 광섬유를 의미한다. 전형적으로, 케이블은 서로 결합되어 있는 두 가닥 이상의 전선 또는 광섬유로서, 전형적으로는 공통의 보호 자켓 또는 피복층 내에 있는 것을 이른다. 자켓 내의 개개의 전선 또는 섬유는 피복이 없거나, 피복되어 있거나 절연되어 있을 수 있다. 복합 케이블은 전선과 광섬유를 둘다 함유할 수 있다. 케이블 등은, 저, 중 및 고전압 용으로 설계될 수 있다. 전형적인 케이블 설계는 USP 5,246,783, USP 6,496,629 및 USP 6,714,707에 상세히 기재되어 있다.

[0023] "조성물" 및 유사 용어는 2종 이상의 성분들의 혼합물 또는 블렌드를 의미한다.

[0024] "블렌드", "혼합물" 등 유사 용어는 티오비스페놀계 항산화제와 PAG가 서로 합해져 형성된 조성물을 의미한다. 티오비스페놀계 항산화제 및 PAG는, 예를 들어, 용융되거나, 공통의 용매 중에 함께 용해되거나, 건식 블렌딩되는 등 어떠한 방법으로나 혼합될 수 있다.

[0025] "항산화제" 및 유사 용어는 중합체의 가공 중에 일어나는 산화를 최소화시키는 화학적 화합물을 의미한다.

[0026] "가교결합된", "경화된" 및 유사 용어는 중합체가 제품으로 성형되기 전이나 후에 가교결합을 유도하는 처리를 받거나 그에 노출되었으며, 40 내지 100 중량 퍼센트 (즉, 40 중량% 겔 함량 이상)의 자일렌 또는 데칼렌 추출물을 갖는 것을 의미한다.

[0027] "가교결합성", "경화성" 및 유사 용어는 중합체가 제품으로 성형되기 전이나 후에 경화되거나 가교결합되지 않은 상태이며, 상당한 가교결합을 유도하는 처리 (예를 들어, 물, 열 또는 방사선 조사에 노출)를 받거나 그에

노출될 시에 상당한 가교결합을 유발, 촉진 또는 가능하게 하는 첨가제(들) 또는 관능기를 포함하지만 그러한 처리를 받았거나 그에 노출되지는 않은 것을 의미한다.

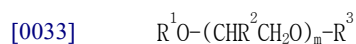
[0028] 티오비스페놀계 항산화제

[0029] 폴리에틸렌이 전선 및 케이블 커버링을 제조할 때와 같이 승온에서 처리될 때 그의 산화에 대한 보호를 제공하는 어떠한 티오비스페놀계 항산화제라도 본 발명의 실시예에 사용될 수 있다. 티오비스페놀계 항산화제의 대표적인 예는 4,4'-티오비스(2-tert-부틸-5-메틸페놀) (TBM-6로도 알려짐, CAS 96-69-5); 2,2'-티오비스(6-t-부틸-4-메틸페놀); 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀); 2,2'-티오비스(4-옥틸페놀) (CAS 16857-10-6); 2,2'-티오비스(6-t-부틸-p-크레졸) (TBP-6로도 알려짐, CAS 90-66-4) 및 이들 항산화제 2종 이상의 혼합물을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 하나의 실시양태에서, 4,4'-티오비스(2-tert-부틸-5-메틸페놀)이 바람직한 티오비스페놀계 항산화제이다.

[0030] PAG

[0031] 본 발명의 실시예에 사용되는 폴리알킬렌 글리콜은 공지된 화합물로서, 알킬렌 옥시드 단량체 또는 알킬렌 옥시드 단량체 혼합물의 중합을 물 및 일-, 이- 또는 다가알콜 화합물 중 하나 이상으로 개시하고, 당분야에 공지된 반응 조건하에 (예를 들어, 문헌 ["Alkylene Oxides and Their Polymers", Surfactant Science Series, Vol 35]) 염기 촉매로 촉진시켜 제조된다. 중합 완료시 반응 혼합물을 탈기시키고, 1종 이상의 산을 가하여 중화시킨다. 임의로는, 중화로부터 생성되는 염을 임의의 공지된 수단으로 제거할 수 있다. 중화된 폴리알킬렌 글리콜 생성물은 4.0 내지 8.5의 pH 값을 갖는다. 본 발명의 목적을 위하여, "폴리알킬렌 글리콜"은 디알킬렌 글리콜, 보다 특히 디에틸렌 글리콜을 포함한다.

[0032] 하나의 실시양태에서, 개시제는 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 또는 이들 중 하나의 올리고머이다. 하나의 실시양태에서, 개시제는 하기 화학식의 화합물이다.



[0034] 상기 식에서, R^1 및 R^3 는 직쇄 또는 분지쇄 구조를 가지며, 메틸, 또는 하나 이상의 불포화 결합을 함유할 수 있는 C_2 내지 C_{20} 지방족 또는 방향족 기, 또는 수소이고, 단, R^1 및 R^3 중 적어도 하나는 수소이고; R^2 는 각각 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이며; m은 0 내지 20의 정수이다. 하나의 실시양태에서, 개시제 화합물은 3개 이상의 히드록실 기를 함유하는 탄화수소 화합물, 예를 들어, 글리세롤 또는 소르비톨이다.

[0035] 하나의 실시양태에서, 촉매는 염기, 전형적으로는 알칼리 또는 알칼리 토금속 수산화물 또는 탄산염, 지방족 아민, 방향족 아민 또는 헤테로시클릭 아민 중 1종 이상이다. 하나의 실시양태에서, 수산화 나트륨 또는 칼륨이 염기 촉매이다.

[0036] 중합에서 단량체로 사용되는 알킬렌 옥시드는 C_2 내지 C_8 옥시드, 예를 들어, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 헥센 옥시드 또는 옥텐 옥시드이다. 하나의 실시양태에서, 알킬렌 옥시드는 에틸렌 또는 프로필렌 옥시드이다.

[0037] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 폴리알킬렌 옥시드는 폴리에틸렌 옥시드, 또는 에틸렌 옥시드 (EO)와 프로필렌 옥시드 (PO)의 수용성 공중합체, 또는 이들 중 하나의 모노 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸 에테르, 또는 폴리에틸렌 옥시드 또는 글리세롤에 의해 개시된 EO와 PO의 공중합체이다. 하나의 실시양태에서, 폴리알킬렌 글리콜은 분자량이 1,000 내지 100,000인 폴리에틸렌 글리콜이다. 전형적으로, 최소 분자량은 5,000, 보다 전형적으로는 10,000, 보다 더 전형적으로는 15,000이다. 전형적인 최대 분자량은 100,000, 보다 전형적으로 75,000, 보다 더 전형적으로 50,000이다. 폴리에틸렌 글리콜이 바람직하지만, 다른 폴리알킬렌 글리콜 또는 폴리알킬렌 글리콜의 혼합물을 사용할 수도 있으며, 다른 폴리알킬렌 글리콜은 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리에틸렌-폴리프로필렌 글리콜을 포함한다.

[0038] 티오비스페놀계 항산화제/PAG 블렌드

[0039] 티오비스페놀계 항산화제와 PAG는 전형적으로 티오비스페놀계 항산화제 대 PAG 중량 비율 0.02:1 내지 3:1, 보다 전형적으로 0.1:1 내지 2:1, 보다 더 전형적으로 0.5:1 내지 1:1의 비율로 존재한다. 티오비스페놀계 항산화제와 PAG는 임의의 적절한 방법, 예를 들어, 용융 블렌딩, 공통 용매에 용해시킨 후 용매의 제거, 건식 블렌딩 등으로 블렌딩될 수 있다. 본 발명의 실시가 균질한 블렌드를 요구하는 것은 아니지만, 티오비스페놀계 항

산화제와 PAG를 거의, 바람직하게는 완전히 균질한 혼합물이 얻어질 때 까지 서로 혼합하는 것이 바람직하다. 용매 블렌딩 실시양태에서, 용매는, 예를 들어, 디클로로메탄, 사염화탄소, o-디클로로벤젠 등과 같은 할로젠화 탄화수소를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니며, 임의의 적절한 방법, 예를 들어, 증발에 의해 제거된다. 티오비스페놀계 항산화제와 PAG는 개별적으로 어떠한 순서로나 공통 용매에 용해된 다음 서로 블렌딩되거나, 동시에 용매에 용해될 수 있다. 블렌드는 용융되거나 고체인 형태로 사용될 수 있다.

[0040] 바람직한 실시양태에서, 티오비스페놀계 항산화제와 PAG는 서로 건식 블렌딩되며, 즉, 항산화제와 PAG는 블렌딩 시에 고체이다. 건식 블렌딩을 수행하는데 사용되는 방법 및 장치는 편의에 따라 변화될 수 있으며, 예를 들어, 고, 저 및 중간 강도 건식 고체 블렌더, 절구 분쇄기 (mortar and pestle) 등을 사용할 수 있다. 항산화제 및 PEG는 바람직하게는 분말 형태, 전형적으로는 티오비스페놀계 항산화제의 경우에는 입자 크기 1 내지 1,000 마이크로미터, PEG의 경우에는 입자 크기 1 내지 10,000 마이크로미터이다.

[0041] 임의로 바람직하게는, 티오비스페놀계 항산화제와 PAG의 블렌드는 PE와 혼합되기 전에 임의의 형태, 예를 들어, 펠렛, 타블렛, 플레이크 등으로 압축될 수 있다. 필수적인 것은 아니지만 바람직하게는 압축된 형태의, 이와 같은 물리적 블렌드는 원료 취급을 간편히 하기 위하여 종래의 고체 공급 시스템을 사용하여 PE 혼련 장치 내로 정확하게 계량투입될 수 있다. 이와 같은 물리적 블렌드는 티오비스페놀계 항산화제의 감소된 용융점을 제공하며, 따라서 PE 혼련물 내로 용융 혼합해 넣는 것을 보다 용이하게 함으로써 조성물 내 항산화제의 분산을 개선 시킴으로써 PE 중 비용융된 항산화제를 제거한다. 또한, 티오비스페놀계 항산화제와 PAG의 안정한 압축형 물리적 블렌드는 티오비스페놀계 항산화제의 분말형과 관련된 폭발성 문제점을 제거한다. 이는 다시 폭발-방지 원료 취급 장치를 위한 비용을 절감하고, 원료 취급을 간편하게 하고, 생산 시설에서 보관을 간편하게 한다. 항산화제와 PAG를 개별적으로 가하는 것에 비한 물리적 블렌드의 또 다른 장점은 항산화제에 의해 제공되는 낮은 스웨트-아웃 (sweat-out) 및 개선된 스코치 특성, 및 PEG에 의해 제공되는 개선된 워터-트리 방지 성능의 보존이다. 또 다른 장점은 액체 상태로 전환된 후의 블렌드의 여과를 촉진한다는 것이며, 이는 청정한 절연 조성물의 생산에 중요하다.

[0042] 하나의 바람직한 건조 블렌드는 TBM6와 PEG 20,000이다. TBM6는 162 °C의 용융점을 갖는 반면, PEG 20,000은 약 62 °C의 용융점을 갖는다. TBM6 대 PEG 20,000의 비율이 0.6:1인 TBM6와 PEG 20,000의 물리적 블렌드는 예상외로 낮은 용융점을 가지며, 혼합물의 거의 전부가 63 °C에서 용융된다 (몇몇의 아주 소분율 용융점 130 °C 및 161 °C는 조성물의 퍼센트를 차지하는 비율이 의미없음).

[0043] PE와 혼합된 블렌드의 양은 PE 조성물 (PE 수지, 항산화제/PAG 블렌드, 및 임의의 첨가제 및 충전제를 포함)의 중량을 기준으로 하여 전형적으로 0.1 중량% 이상, 보다 전형적으로 0.5 중량% 이상, 보다 더 전형적으로 0.9 중량% 이상이다. PE 조성물 중 블렌드의 최대량은 전형적으로는 3 중량%를 초과하지 않으며, 보다 전형적으로 1.5 중량%, 보다 더 전형적으로는 1.1 중량%를 초과하지 않는다.

[0044] 폴리에틸렌

[0045] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 폴리에틸렌은 에틸렌의 단독중합체, 또는 에틸렌과, 3 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 알파-올레핀 소량, 및 임의로는 디엔의 공중합체, 또는 그러한 단독중합체 또는 공중합체의 혼합물이다. 혼합물은 기계적 블렌드 또는 반응에 의해 제조된 블렌드일 수 있다. 알파-올레핀의 예는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이다.

[0046] 폴리에틸렌은 균질 또는 비균질일 수 있다. 균질 폴리에틸렌은 보통 1.5 내지 3.5의 다분산도 (M_w/M_n) 및 본질적으로 균일한 공단량체 분포를 가지며, 단일의 비교적 낮은 DSC 용융점을 특징으로 한다. 한편, 비균질 폴리에틸렌은 3.5를 넘는 다분산도 (M_w/M_n)를 가지며, 균일한 공단량체 분포를 갖지 않는다. M_w 는 중량 평균 분자량으로, M_n 은 수 평균 분자량으로 정의된다. 폴리에틸렌의 밀도는 0.860 내지 0.950의 g/cc (입방 센티미터 당 그램)의 범위일 수 있으며, 전형적으로는 0.870 내지 0.930 g/cc의 밀도를 갖는다. 폴리에틸렌은 전형적으로는 0.1 내지 50 g/10분의 용융 지수를 갖는다.

[0047] 폴리에틸렌은 저압 또는 고압 공정으로 제조될 수 있다. 이들은 종래의 통상의 기술에 따라 가스상으로 또는 용액 또는 슬러리 중에서 액체상으로 제조될 수 있다. 저압 공정은 전형적으로는 1000 psi 미만의 압력에서 가동되는 반면, 고압 공정은 전형적으로는 15,000 psi 초과 압력에서 가동된다.

[0048] 이러한 폴리에틸렌을 제조하는데 사용될 수 있는 전형적인 촉매계는, 마그네슘/티타늄 기재의 촉매계 (비균질 폴리에틸렌), 예를 들어, USP 4,302,565에 기재된 촉매계; 바나듐 기재의 촉매계, 예를 들어, USP 4,508,842 (비균질 폴리에틸렌), USP 5,332,793, USP 5,342,907, 및 USP 5,410,003 (균질 폴리에틸렌)에 기재된 촉매계;

크롬 기재의 촉매계, 예를 들어, USP 4,101,445에 기재된 촉매계; 메탈로센 촉매계, 예를 들어, USP 4,937,299 및 USP 5,317,036 (균질 폴리에틸렌)에 기재된 촉매계; 또는 기타 전이금속 촉매계를 포함한다. 이들 촉매계 중 다수는 종종 지글러-나타 (Ziegler-Natta) 촉매계 또는 필립스 (Phillips) 촉매계로 불리운다. 실리카-알루미나 지지체 상에 크롬 또는 몰리브덴 옥시드를 사용하는 촉매계가 또한 포함될 수 있다. 폴리에틸렌을 제조하는 전형적인 공정도 또한 상기한 특허에 기재되어 있다. 전형적인 반응계내 폴리에틸렌 블렌드, 공정 및 촉매계는 USP 5,371,145 및 USP 5,405,901에 기재되어 있다. 다양한 종류의 폴리에틸렌은 고압 공정에 의해 제조된 저밀도 에틸렌 단독중합체 (HP-LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 초저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE), 중간밀도 폴리에틸렌 (MDPE), 및 밀도가 0.940 g/cc를 초과하는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)을 포함한다. 마지막 4종의 폴리에틸렌은 일반적으로 저압 공정에 의해 제조된다. 통상의 고압 공정은 문헌 [Introduction to Polymer Chemistry, Stille, Wiley and Sons, New York, 1962, pp. 149-151]에 기재되어 있다. 고압 공정은 전형적으로는 튜브형 반응기 또는 교반 오토클레이브 중에서 수행되는 자유 라디칼 개시 중합 반응이다. 교반 오토클레이브에서, 압력은 10,000 내지 30,000 psi (평방 인치 당 파운드)이고, 온도는 175 내지 250 °C이고, 튜브형 반응기에서 압력은 25,000 내지 45,000 psi이고, 온도는 200 내지 350 °C이다.

[0049] VLDPE는 에틸렌과, 3 내지 12개의 탄소 원자, 전형적으로 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 알파-올레핀의 공중합체일 수 있다. VLDPE의 밀도는 0.870 내지 0.915 g/cc일 수 있다. VLDPE는, 예를 들어, (a) 크롬 및 티타늄을 함유하는 촉매; (b) 마그네슘, 티타늄, 할로젠을 함유하는 촉매 및 전자 공여체; 또는 (c) 바나듐을 함유하는 촉매, 전자 공여체, 알킬 알루미늄 할라이드 개질제, 및 할로카본 촉진제의 존재하에 제조될 수 있다. VLDPE의 제조를 위한 촉매 및 방법은 각각 USP 4,101,445, USP 4,302,565 및 USP 4,508,842에 기재되어 있다. VLDPE의 용융 지수는 0.1 내지 20 g/10분일 수 있으며, 전형적으로는 0.3 내지 5 g/10분이다. 에틸렌이 아닌 공단량체(들)에 기인하는 VLDPE 분율은 공중합체의 중량을 기준으로 하여 1 내지 49 중량%이고, 전형적으로는 15 내지 40 중량%이다. 제3의 공단량체는, 예를 들어, 또 다른 알파-올레핀, 또는 에틸리텐, 노르보르넨, 부타디엔, 1,4-헥사디엔 또는 디시클로펜타디엔과 같은 디엔을 포함할 수 있다. 에틸렌/프로필렌 공중합체 및 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원중합체는 일반적으로 각각 EPR 및 EPDM으로 불리운다. 제3의 공단량체는 공중합체의 중량을 기준으로 하여 1 내지 15 중량%의 양으로 존재할 수 있으며, 전형적으로는 1 내지 10 중량%의 양으로 존재한다. 공중합체는 전형적으로 에틸렌을 포함하여 2종 또는 3종의 공단량체를 함유한다.

[0050] LLDPE는 VLDPE 및 MDPE를 포함할 수 있으며, 이들은 또한 선형일 수 있으나, 일반적으로 0.916 내지 0.925 g/cc의 밀도를 갖는다. 이는 에틸렌과, 3 내지 12개의 탄소 원자, 전형적으로 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 알파-올레핀의 공중합체일 수 있다. 용융 지수는 1 내지 20 g/10분일 수 있으며, 전형적으로 3 내지 8 g/10분이다. 알파-올레핀은 상기 언급한 것과 동일한 것일 수 있으며, 촉매와 방법 또한 원하는 밀도 및 용융 지수를 얻기 위하여 필요에 따라 변화될 수 있다.

[0051] 상기한 바와 같이, 폴리에틸렌의 정의에는 통상의 고압 공정에 의해 제조된 에틸렌의 단독중합체가 포함된다. 본 발명의 하나의 실시양태에서, 폴리에틸렌은 고압 공정에 의해 제조된 에틸렌의 단독중합체이다. 단독중합체는 바람직하게는 0.910 내지 0.930 g/cc의 밀도를 갖는다. 단독중합체는 또한 1 내지 5 g/10분의 용융 지수를 가질 수 있으며, 전형적으로는 0.75 내지 3 g/10분의 용융 지수를 갖는다. 용융 지수는 ASTM D-1238, 조건 E하에 측정된 것이다. 용융 지수는 190 °C 및 2160 g에서 측정된다.

[0052] 에틸렌과 불포화 에스테르로 이루어진 공중합체는 잘 알려져 있으며, 상기한 바와 같은 통상적인 고압 기술로 제조될 수 있다. 불포화 에스테르는 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 및 비닐 카르복실레이트일 수 있다. 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 카르복실레이트 기는 2 내지 8개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 5개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 에스테르 공단량체에 기인하는 공중합체의 분율은 공중합체의 중량을 기준으로 하여 5 내지 50 중량%일 수 있으며, 바람직하게는 15 내지 40 중량%이다. 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예는 에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트이다. 비닐 카르복실레이트의 예는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 및 비닐 부타노에이트이다. 에틸렌/불포화 에스테르 공중합체의 용융 지수는 0.5 내지 50 g/10분일 수 있으며, 바람직하게는 2 내지 25 g/10분이다. 에틸렌과 불포화 에스테르의 공중합체를 제조하는 한 가지 방법은 USP 3,334,081에 기재되어 있다. 비닐 트리메톡시실란과 같은 실란과 에틸렌의 공중합체도 또한 사용될 수 있다.

[0053] 조성물 내로 1종 이상의 추가의 수지가 도입되는 경우, 티오비스페놀계 항산화제와 PAG 성분의 양은 조성물 내의 총 수지 100 중량부를 기준으로 한다. 이들 수지는 각종 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 또는 전선 및 케이

블에 통상적으로 사용되는 다른 중합체 첨가제일 수 있다.

[0054] 첨가제

[0055] 폴리에틸렌 조성물에 혼입될 수 있는 종래의 첨가제의 예는 항산화제, 커플링제, 자외선 흡수제 또는 안정화제, 정전기 방지제, 안료, 염료, 핵핵성제, 강화 충전제 또는 중합체 첨가제, 카본 블랙, 슬립제, 가스제, 가공 조제, 윤활제, 점도 조절제, 증점제, 블록킹 방지제, 계면 활성제, 증량제 오일, 금속 불활성화제, 전압 안정화제, 난연 충전제 및 첨가제, 가교결합제, 촉진제 (booster), 촉매 및 매연 억제제이다. 충전제 및 첨가제는 베이스 수지, 이 경우에는 폴리에틸렌 100 중량부 당 약 0.1 중량부 내지 약 200 중량부의 양으로 가해질 수 있다.

[0056] 항산화제의 예는 입체장애된 페놀, 예를 들어, 테트라키스[메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트)]메탄, 비스[(베타-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)-메틸카르복시에틸)]술폰, 및 티오디에틸렌 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시)히드로신나메이트; 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들어, 트리(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 및 디-tert-부틸페닐-포스포나이트; 티오 화합물, 예를 들어, 디라우틸티오디프로피오네이트, 디미리스틸티오디프로피오네이트 및 디스테아릴티오디프로피오네이트; 각종 실록산; 및 각종 아민, 예를 들어, 중합된 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린 및 디페닐아민이다. 항산화제는 폴리에틸렌 100 중량부 당 0.1 내지 5 중량부의 양으로 사용될 수 있다.

[0057] PE는 조성물에 가교결합제를 가하거나, PE에 그래프팅이나 공중합을 통하여 -Si(OR)₃ (여기서, R은 하이드로카르빌 라디칼임)와 같은 가수분해될 수 있는 기를 가함으로써 수지를 가수분해성으로 만들어 가교결합될 수 있다. 전형적으로 PE는 가교결합되며, 유기 과산화물의 작용을 통해 가교결합된다.

[0058] 중합체를 유기 과산화물과 같은 자유 라디칼 개시제로 가교결합시키는 것은 잘 알려져 있다. 일반적으로, 유기 과산화물은 물 밀, 이축 스크류 혼련 압출기, 또는 밴버리 (BANBURY)TM 또는 브라벤더 (BRABENDER)TM 혼합기 중, 과산화물의 상당한 분해의 개시 온도보다 낮은 온도에서 용융 블렌딩하여 중합체 내로 도입된다. 과산화물은 문헌 [Plastic Additives Handbook, Gachter et al, 1985, pp. 646-649]에 기재되어 있는 바와 같은 반감기 온도에 기초하여 분해 온도가 정해진다. 중합체성 화합물에 유기 과산화물을 혼입하는 또 다른 방법은 액상 과산화물과 중합체 펠렛을 유기 과산화물의 동결점을 초과하고, 유기 과산화물의 분해 온도 및 중합체의 용융 온도 미만인 온도에서, 헨셀 (HENSCHEL)TM 혼합기와 같은 블렌딩 장치 또는 단순한 드럼 텀블러와 같은 침지 장치에서 혼합하는 것이다. 유기 과산화물 도입 후에, 중합체/유기 과산화물 블렌드를, 예를 들어, 압출기로 도입하고, 여기서 유기 과산화물의 분해 온도보다 낮은 온도에서 전기 전도체 주위로 압출시켜 케이블을 형성한다. 케이블을 보다 높은 온도에 노출시키면, 이때 유기 과산화물이 분해되어 자유 라디칼을 제공함으로써 중합체를 가교결합시킨다.

[0059] 적절한 가교결합제는 유기 과산화물, 예를 들어, 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-3이다. 하나의 실시양태에서, 디큐밀 퍼옥시드가 바람직한 유기 과산화물이다.

[0060] 가수분해 가능한 기는 하나 이상의 Si(OR)₃ 기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물, 예를 들어, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 및 감마-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란을 상기한 유기 과산화물의 존재하에 중합체로 그래프팅시켜 가해질 수 있다. 가수분해 가능한 수지는 이어서 실라놀 축합 촉매, 예를 들어, 디부틸주석 디라우레이트, 디옥틸주석 말레에이트, 디부틸주석 디아세테이트, 주석(II) 아세테이트, 납 나프테네이트 및 아연 카프릴레이트의 존재하에 수분에 의해 가교결합된다. 하나의 실시양태에서, 디부틸주석 디라우레이트는 바람직한 실라놀 축합 촉매이다.

[0061] 가수분해 가능한 그래프트된 공중합체의 예는 비닐트리메톡시실란 그래프트된 에틸렌 단독중합체, 비닐트리에톡시실란 그래프트된 에틸렌 단독중합체, 및 비닐트리부톡시실란 그래프트된 에틸렌 단독중합체이다. 다른 방법으로는, 비닐 트리알콕시실란 가교결합제와 에틸렌 및 기타 단량체와의 공중합을 에틸렌의 단독중합체 또는 비닐 아세테이트 및 아크릴레이트와의 공중합체를 제조하는데 사용되는 고압 반응기 중에서 수행할 수 있다.

[0062] 케이블 제조

[0063] 본 발명의 조성물을 사용하는 케이블은 싱글 또는 트윈 스크류 타입 등의 각종 유형의 압출기에서 제조될 수 있다. 혼련은 압출기 내에서 또는 압출 전에 브라벤더TM 혼합기 또는 밴버리TM 혼합기와 같은 종래의 혼합기 중에

서 수행될 수 있다. 통상의 압출기에 대한 설명은 USP 4,857,600에서 찾아볼 수 있다. 하나의 전형적인 압출기는 상류 말단에 호퍼 (hopper)를, 하류 말단에 다이를 갖는다. 호퍼는 스크류를 함유하는 배럴 내로 공급한다. 하류 말단의 스크류 말단과 다이 사이에 스크린 팩 (screen pack)과 브레이커 플레이트(breaker plate)가 존재한다. 압출기의 스크류 부분은 공급 구간, 압축 구간 및 계량 구간의 3개 구간과, 후방 가열 구역 및 전방 가열 구역의 2개 구역으로 분할되며, 이들 구간 및 구역의 순서는 상류로부터 하류를 향한 것이다. 또 다른 압출기 유형에서, 상류에서 하류로 향하는 축을 따라 다수의 (2개를 넘는) 가열 구역이 존재할 수 있다. 배럴이 두 개 이상인 경우, 배럴들은 직렬로 연결된다. 각 배럴의 길이 대 직경비는 약 15:1 내지 약 30:1이다. 재료가 압출 후에 유기 과산화물로 가교결합되는 전선 코팅에 있어서, 크로스헤드의 다이는 직접 가열 구역으로 공급하고, 이 구역은 130 °C 내지 500 °C, 바람직하게는 170 °C 내지 450 °C로 유지될 수 있다. 케이블에 대한 가교결합 과정은 문헌 [Electrical Wire Handbook, The Wire Association International, Inc., Guilford, Connecticut, 1983, pp. 112-120]에 기재되어 있다.

[0064] 본 발명은 하기 실시예를 통하여 보다 상세히 기재된다. 달리 언급이 없는 한, 모든 부와 퍼센트는 중량에 의한 것이다.

[0065] <구체적 실시양태>

[0066] 재료

[0067] 켐투라 코퍼레이션 로위녹스 TBM6 (Chemtura Corporation Lowinox TBM6; CAS 등록 번호 96-69-5) [4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸) 또는 4,4'-티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀)].

[0068] 폴리에틸렌 글리콜, MW 20,000 (CAS 등록 번호: 25322-68-3).

[0069] 예비형성된 블렌드

[0070] 가공 전 분자량이 20,000인 PEG를 교반 기능이 있는 정적 가열 장치를 사용하여 100 °C 내지 120 °C에서 용융시켰다. 승온에서 일어날 수 있는 PEG 20000의 화학적 분해를 방지하기 위하여 온도를 이 범위로 유지시켰다. TBM6 대 PEG 20000의 비율은 0.6:1로 하였다. 적절한 중량의 TBM6를 용융된 PEG 20000에 TBM6가 완전히 용해될 때까지 연속적으로 교반하면서 조심스럽게 가하였다. 예비형성된 혼합물을 열 공급장치로부터 꺼내어 주위 조건 (23 °C, 대기압)하에 냉각되도록 두었다. 냉각된 생성물은 균질 고체이었다. TBM6 대 PEG 20000의 비율이 상이한 추가의 샘플을 동일한 방법으로 블렌딩하였으며, TBM6의 함량이 높은 샘플에 대해서는 온도를 120 °C 초과 내지 대략 170 °C로 상승시키는 것이 필요하였다.

[0071] 예비형성된 혼합물을 TA 인스트루먼츠 써멀 어널리시스 (TA Instruments Thermal Analysis) Q-1000 DSC 장치를 사용하여 용융 특성에 대해 검사하였다. DSC는 30.0 °C에서 평형시킨 다음, 10.0 °C/분의 속도로 180.0 °C까지 상승시켰다. 이것이 1차 가열 DSC 스캔이다. 이어서, 샘플을 1분 동안 등온으로 유지하고, 10.0 °C/분으로 -60.0 °C까지 하강시켰으며, 다시 3분 동안 등온으로 유지한 다음, 10.0 °C/분으로 200.0 °C까지 상승시켰다. 이것이 2차 가열 DSC 스캔이다. 0.6:1 비율의 TBM6 대 PEG 20000 혼합물에 대한 1차 가열 DSC 스캔은 도 1에 나타나 있으며, 데이터는 표 1에 주어져 있다. TBM6와 PEG 20000의 예비형성된 혼합물 (TBM6:PEG 20000 = 0.6:1)의 용융점은 TBM6 단독의 경우 보다 상당히 낮으며 (162 °C에 비해 60 내지 80 °C), PEG 20000 단독의 경우 보다 낮았다 (62.5 °C에 비해 59 °C). TBM6와 PEG 20000의 다른 예비형성된 혼합물에 대한 1차 가열 DSC 스캔은 도 2에 나타나 있다.

표 1

TBM6와 PEG 20000의 예비형성된 블렌드의 DSC 용융점 (°C)

	PEG 20000, %						
	0	25	33	50	61	98	100
TBM6%							
0							62.46
2						63.28	
39					59.11, 80.54		
50				55.39, 96.33			
67			101.67				
75		130.46					
100	162.43						

[0072]

[0073] 예비형성된 혼합물을 교반 기능이 있는 정적 가열 장치를 사용하여 75 °C, 100 °C, 125 °C 및 150 °C로 가열하여, 6번 스핀들이 장착된 브룩필드 디지털 비스코미터 (Brookfield Digital Viscometer) 모델 RVTD로 점도를 측정하였다. TBM6와 PEG 20000의 예비형성된 혼합물 (TBM6:PEG 20000 = 0.6:1)은 120 °C를 초과하는 온도에서 순수한 PEG 20000에 비하여 상당히 낮은 점도를 나타냈으며, 데이터는 도 3에 나타나 있다. 완전한 데이터는 표 2에 있다.

표 2

TBM6와 PEG 20000의 예비형성된 혼합물의 점도

	100% PEG	TBM6:PEG 20000 (0.6:1)
온도 (°C)		
75	12,960	24,000
100	5,920	7,680
125	N.M.	1,904
150	5,280	1,808

N.M. = 측정되지 않음

[0074]

[0075] PE 조성물

[0076] LDPE 중합체를 TBM6와 PEG 20000의 고체 예비형성된 혼합물 (TBM6:PEG 20000 = 0.6:1)과 함께 브라벤더 모델 프레프 믹서/측정 헤드 실험실 전기 배치 혼합기를 사용하여 혼련하였다. 장치에는 중간 전단 속도 캠 블레이드 (Cam Blades)가 장착되어 샘플에 분쇄, 혼합 및 전단 효과를 조합하여 제공하였다. 두 개의 브라벤더 온도 구역을 120 °C로 설정하고, 로터 속도를 25 rpm으로 설정하였다. LDPE 중합체를 TBM6와 PEG 20000의 예비형성된 혼합물과 함께 브라벤더 혼합기에 가하였다. 재료를 로딩한 다음, 램 암 클로저 어셈블리 (ram arm closure assembly)를 낮추고, 혼합 속도를 40 rpm으로 증가시켰다. 혼합 사이클 경과 시간은 5분이었다. 혼련물을 브라벤더 혼합기로부터 꺼내에 압축 성형 프레스 중 마일라 (Mylar) 시트 사이에서 압착하여 혼련물을 냉각시켰다. 이 재료는 PE 혼련물로 정의된다.

[0077] TBM6와 PEG 20000이 예비형성된 혼합물로서 첨가되지 않은 PE 혼련물의 샘플을 비교예로 포함시켰다. 이러한 PE 혼련물의 비교예는 고체 TBM6 첨가제와 고체 PEG 20000 첨가제 (TBM6:PEG 20000 = 0.6:1)를 LDPE 중합체에 브라벤더 모델 프레프 믹서/측정 헤드 실험실 전기 배치 혼합기를 사용하여 가하여 제조하였다. 장치에는 중간 전단 속도 캠 블레이드가 장착되어 샘플에 분쇄, 혼합 및 전단 효과를 제공하였다. 두 개의 브라벤더 온도 구역을 180 °C로 설정하고, 로터 속도를 45 rpm으로 설정하였다. 재료를 로딩한 다음, 램 암 클로저 어셈블리를 낮추고, 재료를 3분 동안 혼합하였다. 혼련물을 브라벤더 혼합기로부터 꺼내에 압축 성형 프레스 중 마일라 시트 사이에서 압착하여 혼련물을 냉각시켰다. 이 재료는 TBM6와 PEG 20000이 예비형성된 혼합물로서 첨가되지 않은 PE 혼련물 비교예로 정의된다.

[0078] TBM6와 PEG 20000의 예비형성된 혼합물을 함유하는 PE 혼련물의 일부를 취하여 TA 인스트루먼트 씨멀 어널리시스 Q-1000 DSC 장치를 사용하여, ASTM D 3895-07에 따라 DSC 산화 유도 시간 (OIT)에 대해 검사하였다. 샘플을 130 °C에서 공칭 10 mil 두께의 필름으로 압착하였으며, 약 5 mg의 필름을 시험하였다. TBM6와 PEG 20000이 예비형성된 혼합물로서 첨가되지 않은 PE 혼련물에 대한 샘플도 또한 DSC OIT에 대해 시험하였다. TBM6와 PEG 20000의 예비-블렌딩된 용융 혼합물 (TBM6:PEG 20000 = 0.6:1)을 함유하는 PE 혼련물은 예비-블렌딩되지 않은 TBM6와 PEG 20000을 함유하는 PE 혼합물에 비해 상당히 높은 평균 DSC OIT를 나타냈으며, 데이터는 표 3에 나타나 있다.

표 3

DSC OIT 결과

	비교 샘플	본 발명 샘플
		TBM6와 PEG 20000의 예비-블렌딩된 혼합물
TBM6, %	0.37	0.37
PEG 20000, %	0.60	0.60
DSC OIT, 200°C, 분	114.8	159.4

[0079]

[0080] TR-XLPE 조성물

[0081] LDPE 중합체를 TBM6와 PEG 20000의 고체 예비형성된 혼합물 (TBM6:PEG 20000 = 0.6:1)과 함께 브라벤더 모델 프레프 믹서/측정 헤드 실험실 전기 배치 혼합기를 사용하여 혼련하였다. 장치에는 중간 전단 속도 캠 블레이드가 장착되어 샘플에 분쇄, 혼합 및 전단 효과를 조합하여 제공하였다. 두 개의 브라벤더 온도 구역을 120 °C로 설정하고, 로터 속도를 25 rpm으로 설정하였다. LDPE 중합체를 TBM6와 PEG 20000의 예비-블렌딩된 혼합물과 함께 브라벤더 혼합기에 가하였다. 재료를 로딩한 다음, 램 압 클로저 어셈블리를 낮추고, 혼합 속도를 40 rpm으로 증가시켰다. 혼합 사이클 경과 시간은 5분이었다. 이어서, 용융된 디큐밀 퍼옥시드를 이 조성물에 시린지를 통하여 5분에 걸쳐 가하고, 40 rpm에서 2분 동안 플럭싱하여 원하는 분산액을 얻었다. 배치를 혼합기 보울로부터 꺼내에 유압 프레스 중 마일라 시트 사이에서 압축하여 원하는 형태로 만들고 냉각되도록 두었다. 이 재료는 TR-XLPE 혼련물로 정의된다.

[0082] TBM6와 PEG 20000이 예비형성된 혼합물로서 첨가되지 않은 TR-XLPE 혼련물의 샘플을 비교예로 포함시켰다. 이러한 TR-XLPE 혼련물의 비교예는 고체 TBM6 첨가제와 고체 PEG 20000 첨가제 (TBM6:PEG 20000 = 0.6:1)를 LDPE 중합체에 브라벤더 모델 프레프 믹서/측정 헤드 실험실 전기 배치 혼합기를 사용하여 가하여 제조하였다. 장치에는 중간 전단 속도 캠 블레이드가 장착되어 샘플에 분쇄, 혼합 및 전단 효과를 조합하여 제공하였다. 두 개의 브라벤더 온도 구역을 180 °C로 설정하고, 로터 속도를 45 rpm으로 설정하였다. 재료를 로딩한 다음, 램 압 클로저 어셈블리를 낮추고, 재료를 3분 동안 혼합하였다. 혼련물을 브라벤더 혼합기로부터 꺼내에 압축 성형 프레스 중 마일라 시트 사이에서 압착하여 혼련물을 냉각시켰다. 이어서, 과산화물을 가하기 위해 PE 혼련물을 투 롤 밀로 옮겼다. 투 롤 밀 롤러를 120 °C로 설정하고, 용융된 과산화물을 시린지를 통하여 서서히 가하였다. 과산화물을 혼입하고 나서, 재료를 5분 동안 혼합하였다. 혼련물을 투 롤 밀로부터 꺼내어 스트립으로 절단하였다. 이 재료는 TBM6와 PEG 20000이 예비형성된 혼합물로서 첨가되지 않은 TR-XLPE 혼련물 비교예로 정의된다.

[0083] TR-XLPE 혼련물을 기계적 및 전기적 시험을 위해 가교결합된 플라크로 전환시켰다. 인장 시험을 위해 공칭 75 mil 두께의 플라크를 싱글 프레스 기술을 사용하여 그리나드 (GREENARD)TM 켄치 쿨 매뉴얼 프레스 상에서 압착하였다. 마일라 시트를 샘플과 프레스 사이에 놓아서 플라크의 청정도를 보장하였다. 재료를 500 psi, 120 °C에서 3분 동안 압착한 다음, 2600 psi, 190 °C에서 15분간 압착하였다. 플라크를 프레스 중에서 5분 동안 냉각시켰다.

[0084] 인장 강도 및 인장 신장율 시험은 인스트루-메트 (INSTRU-MET)TM 모델 4201 인장 시험기 상에서 ASTM D638에 따라 실시하였다. 샘플은 20 in/분의 속도에서 100 파운드 로드 셀로 시험되었다. 인장 강도 및 인장 신장율 특성은 열 노화 없이, 또한 136 °C 및 150 °C에서 최대 3주 동안 열 노화시킨 플라크에 대해 시험하였다. 열 노화는 인장 시험 바 (bar)를 블루 엠 일렉트릭 컴퍼니 (Blue M Electric Company)의 컨백션 오븐 중에 일정 시간 동안 걸어 놓아 수행하였다. 허용가능한 열 노화 인장 강도 및 인장 신장율 시험에 대한 기준은 이와 같은 노화 프로토콜 후에 초기 특성을 75 퍼센트를 초과하여 유지하는지 여부이다.

[0085] TBM6와 PEG 20000의 예비-블렌딩된 혼합물 (TBM6:PEG 20000 = 0.6:1)을 함유하는 TR-XLPE 혼련물은 열 노화 인장 강도 및 인장 신장율 시험에 대한 기준을 만족시켰으며, 다시 말해서, 초기 특성값을 75 퍼센트를 초과하여 유지하였다. 데이터는 표 4에 주어지 있다.

[0086] 워터 트리 성장 속도는 ASTM D6097에 따라 측정하였다. 시험 표본은 팁 반경 3 마이크론의 성형해 넣은 원추형 결합부가 있는 압축 성형된 디스크였다. 샘플을 1 kHz에서 5 kV의 전압을 인가한 0.01 M NaCl 도전성 수용액

중 실온에서 30일 동안 노화시켰다. 성형해 넣은 결합부에서의 응축된 전기적 스트레스는 누출된 워터 트리의 형성과 성장을 개시시켰다. 노화 후에, 표본을 염색하고 슬라이싱하여 워터 트리를 현미경 관찰하고, 그 길이를 측정할 수 있도록 하였다.

[0087] TBM6와 PEG 20000의 예비-블렌딩된 혼합물 (TBM6:PEG 20000 = 0.6:1)을 함유하는 TR-XLPE 혼련물은 비교예에 대한 결과와 본질적으로 대등한 워터 트리 성장 내성을 나타냈다. 데이터는 표 4에 나타나 있다.

표 4

TR-XLPE 조성물에 대한 인장 강도 및 인장 신장율 결과

	본 발명 샘플	비교 샘플
첨가제 농도(%)		
TBM-6	0.4	0.4
디큐밀 퍼옥시드	1.8	1.8
PEG 20000	0.6	0.6
워터-트리 정보		
워터 트리 길이 (mm)	0.076	0.071
포인트 투 플레인 표본 두께 (mm)	3.525	3.317
워터 트리 성장에 대한 내성	46.4	46.7
인장 강도 (psi)		
초기값	2842	2862
136°C에서 열 노화		
1주	2955	2441
% 보유율	104	85
2주	3038	2545
% 보유율	107	89
150°C에서 열 노화		
1주	2771	2074
% 보유율	98	72
2주	2832	2396
% 보유율	100	84
신장율 (%)		
초기값	555	558
136°C에서 열 노화		
1주	578	541
% 보유율	104	97
2주	574	555
% 보유율	103	99
150°C에서 열 노화		
1주	558	519
% 보유율	101	93
2주	557	523
% 보유율	100	101

[0088]

[0089] 추가의 실시예

[0090] 다음 실시예에서는, PEG 20000 및 TBM6를 수득한 채로 사용하였다. DXM-446은 저밀도 폴리에틸렌 (밀도 0.92 g/cc, 용융 지수 2.3 g/10분, 에틸렌의 고압 중합에 의해 제조)으로서, 사용 전 1 내지 2,000 마이크로미터의 미세입자크기로 극저온 분쇄되었다. 이어서, 재료를 순수 물질로서 (비교예 1 내지 3), 또는 실온에서 절구 분쇄기를 사용하여 친밀히 블렌딩하여 물리적 블렌드를 형성하여 (실시예 1 및 2) 시차 주사 열량측정 (DSC)으로 분석하였다.

[0091] DSC는 알루미늄 팬을 사용하여, 질소 분위기 하에 10 °C에서 시작하여 200 °C까지 가열 속도 10° C/분으로 수행하였다.

[0092] 결과는 표 5에 보고하였다. 비교예 1 내지 3은, 단독으로 측정할 때 PEG 20,000은 65 °C에서 용융되고, TBM6는 163 °C에서 용융되며, DXM-446은 111 °C에서 용융된다는 것을 보여준다. 놀랍게도, 실시예 1에 나타나 있는 바와 같이, 62:38의 PEG 20,000:TBM6 블렌드는 63 °C에서 단지 하나의 주된 흡열을 나타내고, 전체의 단지 약 1%에 해당하는 유의적이지 않은 흡열이 110 °C 및 162 °C에서 나타났다. 마찬가지로, 실시예 2에서, 순수 TBM6 중 163 °C에서 일어나는 TBM6 용융 흡열 현상은 무시할 수 있을 정도이며 (피크 162 °C에서의 엔탈피는 총 엔탈

피의 0.8%로서 무시할 만함), 의미있는 피크는 64 ℃ 및 110 ℃에서만 나타났다. 실시예 3에서, 단지 하나의 주된 흡열이 60.6 ℃에서 나타났다. 실시예 4는 61.6 ℃에서 주된 흡열 현상을 나타냈으며, 더 높은 온도에서는 단지 소량의 흡열이 있었으며, 이는 개개의 성분들에 기초하여 계산되는 것과 비교하여 고온 (>100 ℃) 피크의 엔탈피에서 76%를 초과하는 감소를 나타낸다. 마찬가지로, 실시예 5는 64.2 ℃에서 주된 흡열을, 보다 높은 온도에서 단지 소량의 흡열을 나타냈으며, 이는 개개의 성분들에 기초하여 계산되는 것과 비교하여 고온 (>100 ℃) 피크의 엔탈피에서 77%를 초과하는 감소를 나타낸다. 특정 이론에 구애됨이 없이, 실시예 1 및 2에서 63 내지 64 ℃에서 흡열 피크를 유발하는 현상은 PEG 20,000이 놀랍게도 PEG 20000 용융물 중에서 TBM6를 동시에 용해시키면서 용융되는 것에 기인한 것으로 믿어진다 (실시예 2에서 110 ℃에서의 피크는 주로 DXM-446의 용융에 기인한 것임). 결과적으로, 본 발명의 물리적 블렌드는 놀랍게도 TBM6의 고온 용융을 거의 모두 제거하였다.

표 5

블렌드 성분 및 블렌드의 용융점 프로파일

	조성 (중량%)			DSC 피크 온도 °C/ 피크에서의 엔탈피 J/g
	TBM6	PEG 20,000	DXM- 446	
비교예 1	100	0	0	162.6/-109.4
비교예 2	0	100	0	64.8/-185.8
비교예 3	0	0	100	110.8/-95.3
실시예 1	38	62	0	62.9/-107.5 130.4/-0.5 159.4/-0.7
실시예 2	11	19	70	64.2/-38.1 109.5/-78.8 161.9/-0.9
실시예 3	10	90	0	60.6/170.9
실시예 4	90	10	0	61.6/47.9 106.3/2.0 128.8/2.8 141.8/2.2 158.9/16.8
실시예 5	62	38	0	60.9/73.5 102.4/10.9 128.4/4.2 161.5/0.4

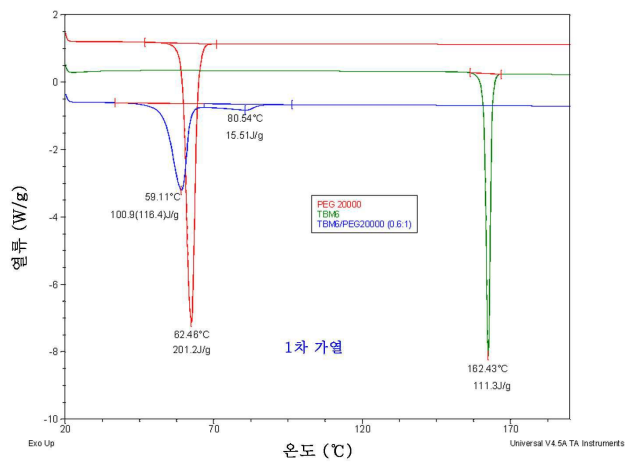
[0093]

[0094]

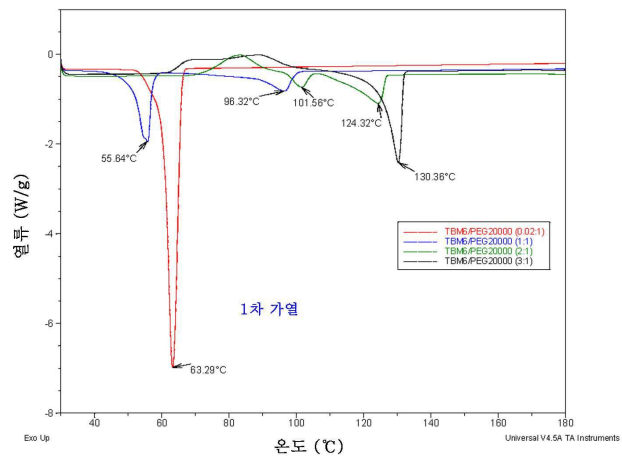
본 발명이 상기 바람직한 실시양태의 기재를 통하여 어느 정도 상세하게 기재되었지만, 이러한 상세 기재의 목적은 주로 설명을 위한 것이다. 하기 특허청구범위에 기재된 바와 같은 본 발명의 요지 및 범주를 벗어나지 않고서, 당분야 숙련가에 의해 본 발명의 다양한 변형 및 수정이 이루어질 수 있을 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

