



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0010312
 (43) 공개일자 2017년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/04 (2006.01) *C08F 255/02* (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01) *C08L 23/06* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) *C08L 23/26* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 23/04 (2013.01)
C08F 255/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7034269
 (22) 출원일자(국제) 2015년04월02일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2016년12월07일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2015/023987
 (87) 국제공개번호 WO 2015/175106
 국제공개일자 2015년11월19일

(30) 우선권주장
 61/992,338 2014년05월13일 미국(US)

(71) 출원인
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자
 펠슨, 티모시 제이.
 미합중국 19426 펜실베이니아주 칼리지빌 아폴라 로드 400
 탈레자, 매니쉬
 미합중국 19426 펜실베이니아주 칼리지빌 아폴라 로드 400
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 양영준, 김영, 류현경

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **아민-작용화 혼성중합체를 갖는 가교결합성 중합체 조성물, 이의 제조 방법, 및 이로부터 제조된 물품**

(57) 요약

에틸렌계 중합체, 유기 퍼옥사이드, 및 아민-작용화 혼성중합체를 포함하는 가교결합성 중합체 조성물. 상기 가교결합성 중합체 조성물 및 이의 가교결합된 형태는 와이어 및 케이블 적용에서 중합체 층, 예컨대 전력 케이블 내 절연물로서 이용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/14 (2013.01)
C08L 23/06 (2013.01)
C08L 23/0892 (2013.01)
C08L 23/26 (2013.01)
C08L 2203/202 (2013.01)
C08L 2312/00 (2013.01)

(72) 발명자

코젠, 제프리 엠.

미합중국 19426 펜실베니아주 칼리지빌 아콜라 로
드 400

셴구프타, 서라브 에스.

미합중국 48674 미시간주 미드랜드 워싱턴 스트리트
빌딩 1776

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는, 가교결합성 중합체 조성물:

- (a) 에틸렌계 중합체;
- (b) 유기 피옥사이드; 및
- (c) 적어도 한 유형의 아민-함유 단량체가 내부에 혼입된 아민-작용화 혼성중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아민-작용화 혼성중합체가 에틸렌/아미노아크릴레이트 공중합체를 포함하는, 가교결합성 중합체 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 에틸렌/아미노아크릴레이트 공중합체가 2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(t-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 아미노아크릴레이트 단량체로 공중합된 또는 그래프팅된 저밀도 폴리에틸렌의 공중합체를 포함하는, 가교결합성 중합체 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아민-작용화 혼성중합체가 상기 가교결합성 중합체 조성물의 그램 당 아민의 0.1 내지 200 마이크로몰 범위의 몰 아민 함량을 초래하는데 충분한 양으로 존재하는, 가교결합성 중합체 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 산성 성분을 추가로 포함하는, 가교결합성 중합체 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 산성 성분의 공급원인 산화방지제를 추가로 포함하는, 가교결합성 중합체 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌계 중합체가 전체 가교결합성 중합체 조성물의 중량을 기준으로 50 내지 99 중량 퍼센트 범위의 양으로 존재하고; 상기 유기 피옥사이드가 상기 전체 가교결합성 중합체 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량 퍼센트 범위의 양으로 존재하고; 상기 아민-작용화 혼성중합체가 상기 전체 가교결합성 중합체 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량 퍼센트 범위의 양으로 존재하는, 가교결합성 중합체 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교결합성 중합체 조성물이 상기 가교결합성 중합체 조성물의 제조시 즉시 가교결합되어 182°C에서 이동식 다이 유량계에 의해 최대 토크(in-lbs)로서 측정된 경우 초기 경화 포텐셜(CP₀)을 갖고, 상기 가교결합성 중합체 조성물이 14일 동안 70°C에서 상기 가교결합성 중합체 조성물의 노화 이후 가교결합되어 182°C에서 이동식 다이 유량계에 의해 최대 토크(in-lbs)로서 측정된 경우 열-노화된 경화 포텐셜 CP₁₄를 갖고, 상기 가교결합성 중합체 조성물이 적어도 0.6의 CP₁₄ 대 CP₀의 비를 갖는, 가교결합성 중합체 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 상기 가교결합성 중합체 조성물로 제조된, 가교결합된 물품.

청구항 10

하기를 포함하는, 코팅된 전도체:

전도성 코어; 및

상기 전도성 코어를 적어도 부분적으로 둘러싸는 중합체 층으로서, 상기 중합체 층의 적어도 일부가 제9항의 상기 가교결합된 물품을 포함하는, 상기 중합체 층.

청구항 11

하기를 포함하는, 가교결합성 중합체 조성물:

(a) 적어도 한 유형의 아민-함유 단량체가 내부에 혼입된 에틸렌계 아민-작용화 혼성중합체; 및

(b) 유기 피옥사이드.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 아민-작용화 혼성중합체가 에틸렌/아미노아크릴레이트 공중합체를 포함하고, 상기 에틸렌/아미노아크릴레이트 공중합체가 2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(t-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 아미노아크릴레이트 단량체로 공중합된 또는 그래프팅된 저밀도 폴리에틸렌의 공중합체를 포함하는, 가교결합성 중합체 조성물.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 에틸렌계 아민-작용화 혼성중합체가 상기 가교결합성 중합체 조성물의 그램 당 아민의 0.1 내지 200 마이크로몰 범위의 몰 아민 함량을 초래하는데 충분한 양으로 존재하는, 가교결합성 중합체 조성물.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌계 아민-작용화 혼성중합체가 상기 전체 가교결합성 중합체 조성물의 중량을 기준으로 1 내지 99 중량 퍼센트 범위의 양으로 존재하고; 상기 유기 피옥사이드가 상기 전체 가교결합성 중합체 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량 퍼센트 범위의 양으로 존재하는, 가교결합성 중합체 조성물.

청구항 15

하기를 포함하는 코팅된 전도체:

전도성 코어; 및

상기 전도성 코어를 적어도 부분적으로 둘러싸는 중합체 층으로서, 상기 중합체 층의 적어도 일부가 제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 상기 가교결합성 중합체 조성물로 제조된 가교결합된 중합체 조성물을 포함하는, 상기 중합체 층.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 참조

[0002] 본 출원은 2014년 5월 13일 출원된 미국 가출원 번호 61/992,338의 우선권을 주장한다.

[0003] 분야

[0004] 본 발명의 다양한 구현에는 아민-작용화 혼성중합체를 포함하는 가교결합성 중합체 조성물, 이의 제조 방법, 및 이로부터 제조된 물품에 관한 것이다.

배경 기술

- [0005] 도입
- [0006] 중, 고, 및 초고 전압 ("MV", "HV", 및 "EHV") 케이블은 전형적으로 절연층으로서 가교결합된 중합체 재료, 예컨대 가교결합된 폴리에틸렌을 함유한다. 상기 가교결합된 중합체 재료는 피옥사이드 개시제를 갖는 가교결합성 중합체 조성물로부터 제조될 수 있다. 상기 재료에서 라디칼 가교결합용 개시제로서 사용된 피옥사이드는 보관 동안, 특히 산의 존재하에 비-생산적인 분해 처리될 수 있어, 따라서 피옥사이드-함유 가교결합성 조성물의 경화 포텐셜을 감소시킨다. 비록 가교결합성 중합체 조성물의 분야에서 발전을 달성하여도, 개선이 여전히 요망된다.
- [0007] 요약
- [0008] 일 구현예는 하기를 포함하는 가교결합성 중합체 조성물이다:
- [0009] (a) 에틸렌-계 중합체;
- [0010] (b) 유기 피옥사이드; 및
- [0011] (c) 그 안에 편입된 적어도 한 유형의 아민-함유 단량체를 갖는 아민-작용화 혼성중합체.
- [0012] 또 다른 구현예는 하기를 포함하는 가교결합성 중합체 조성물이다:
- [0013] (a) 에틸렌-계 아민-작용화 혼성중합체; 및
- [0014] (b) 유기 피옥사이드.
- [0015] 상세한 설명
- [0016] 본 발명의 다양한 구현예는 에틸렌-계 중합체, 유기 피옥사이드, 및 아민-작용화 혼성중합체를 포함하는 가교결합성 중합체 조성물에 관한 것이다. 일부 구현예에서, 에틸렌-계 중합체 및 아민-작용화 혼성중합체는 단일 성분 (즉, 에틸렌-계 아민-작용화 혼성중합체)으로서 존재할 수 있다. 추가의 구현예는 상기 가교결합성 중합체 조성물로부터 제조된 가교결합된 중합체 조성물에 관한 것이다. 추가 구현예는 가교결합성 중합체 조성물을 이용한 코팅된 전도체 및 코팅된 전도체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0017] 가교결합성 중합체 조성물
- [0018] 전술한 바와 같이, 본원에 기재된 가교결합성 중합체 조성물의 1 성분은 에틸렌-계 중합체이다. 본원에서 사용된 바와 같이, 비록 다른 공-단량체가 또한 이용될 수 있어도, "에틸렌-계" 중합체는 1차 (즉, 50 중량 퍼센트 ("wt%") 초과) 단량체 성분으로서 에틸렌 단량체로부터 제조된 중합체이다. "중합체"는 동일한 또는 상이한 유형의 단량체의 반응 (즉, 중합)에 의해 제조된 고분자 화합물을 의미하고, 그리고 단독중합체 및 혼성중합체를 포함한다. "혼성중합체"는 적어도 2개의 상이한 단량체 유형의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 이러한 일반 용어는 (2개의 상이한 단량체 유형으로부터 제조된 중합체를 언급하는데 보통 이용된) 공중합체, 및 2개 초과 상이한 단량체 유형으로부터 제조된 중합체 (예를 들면, 삼원중합체 (3개의 상이한 단량체 유형) 및 사원중합체 (4개의 상이한 단량체 유형))를 포함한다.
- [0019] 다양한 구현예에서, 에틸렌-계 중합체는 에틸렌 단독중합체일 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, "단독중합체"는 단일 단량체 유형으로부터 유도된 반복 단위로 이루어진 중합체를 의미하지만, 그러나 단독중합체의 제조에 사용된 다른 성분, 예컨대 사슬 이동제의 잔류 양을 배제하지 않는다.
- [0020] 일 구현예에서, 에틸렌-계 중합체는 전체 혼성중합체 중량을 기준으로 적어도 1 wt%, 적어도 5 wt%, 적어도 10 wt%, 적어도 15 wt%, 적어도 20 wt%, 또는 적어도 25 wt%의 α -올레핀 함량을 갖는 에틸렌/알파-올레핀 (" α -올레핀") 혼성중합체일 수 있다. 이들 혼성중합체는 전체 혼성중합체 중량을 기준으로 50 wt% 미만, 45 wt% 미만, 40 wt% 미만, 또는 35 wt% 미만의 α -올레핀 함량을 가질 수 있다. α -올레핀이 이용되는 경우, α -올레핀은 C_{3-20} (즉, 3 내지 20 탄소 원자를 갖는) 선형, 분지형 또는 고리형 α -올레핀일 수 있다. C_{3-20} α -올레핀의 예는 프로펜, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 및 1-옥타데센을 포함한다. α -올레핀은, α -올레핀 예컨대 3-사이클로헥실-1-프로펜 (알릴 사이클로헥산) 및 비닐 사이클로헥산을 초래하는, 고리형 구조 예컨대 사이클로헥산 또는 사이클로펜탄을 또한 가질 수 있다. 예증적인 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/1-부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/1-옥텐, 에틸렌/프로필렌/1-

옥텐, 에틸렌/프로필렌/1-부텐, 및 에틸렌/1-부텐/1-옥텐을 포함한다.

- [0021] 다양한 구현예에서, 에틸렌-계 중합체는 하나 이상의 다른 유형의 에틸렌-계 중합체와 조합 (예를 들면, 단량체 조성물 및 함량, 촉매적 제조 방법 등에 의해 서로 상이한 2 이상의 에틸렌-계 중합체의 블렌드)으로 또는 단독으로 사용될 수 있다. 에틸렌-계 중합체의 블렌드가 이용되면, 중합체는 임의의 내-반응기 또는 후-반응기 공정에 의해 블렌딩될 수 있다.
- [0022] 다양한 구현예에서, 에틸렌-계 중합체는 저-밀도 폴리에틸렌 ("LDPE"), 선형-저-밀도 폴리에틸렌 ("LLDPE"), 초-저-밀도 폴리에틸렌 ("VLDPE"), 및 이들의 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0023] 일 구현예에서, 에틸렌-계 중합체는 LDPE일 수 있다. LDPEs는 일반적으로 고 분지형 에틸렌 단독중합체이고, 그리고 고압 공정에 의해 제조될 수 있다 (즉, HP-LDPE). 본원에서 사용에 적합한 LDPEs는 0.91 내지 0.94 g/cm³ 범위의 밀도를 가질 수 있다. 다양한 구현예에서, 에틸렌-계 중합체는 적어도 0.915 g/cm³, 그러나 0.94 g/cm³ 미만, 또는 0.93 g/cm³ 미만의 밀도를 갖는 고-압 LDPE이다. 본원에서 제공된 중합체 밀도는 ASTM 국제 ("ASTM") 방법 D792에 따라 결정된다. 본원에서 사용에 적합한 LDPEs는 20 g/10 min. 미만, 또는 0.1 내지 10 g/10 min., 0.5 내지 5 g/10min., 1 내지 3 g/10 min. 범위의 용융 지수 (I₂), 또는 2 g/10 min.의 I₂를 가질 수 있다. 본원에서 제공된 용융 지수는 ASTM 방법 D1238에 따라 결정된다. 다르게 지적되지 않는 한, 용융 지수는 190 °C 및 2.16 Kg에서 결정된다 (즉, I₂). 일반적으로, LDPEs는 상대적으로 높은 다분산도 지수 ("PDI"; 중량-평균 분자량 대 수-평균 분자량의 비)를 초래하는 넓은 분자량 분포 ("MWD")를 갖는다.
- [0024] 일 구현예에서, 에틸렌-계 중합체는 LLDPE일 수 있다. LLDPEs는 공단량체 (예를 들면, α-올레핀 단량체)의 불균질 분포를 갖는 일반적으로 에틸렌-계 중합체이고, 그리고 단-사슬 분지화를 특징으로 한다. 예를 들어, LLDPEs는 에틸렌 및 α-올레핀 단량체의 공중합체, 예컨대 상기 기재된 것일 수 있다. 본원에서 사용에 적합한 LLDPEs는 0.916 내지 0.925 g/cm³ 범위의 밀도를 가질 수 있다. 본원에서 사용에 적합한 LLDPEs는 1 내지 20 g/10 min., 또는 3 내지 8 g/10 min. 범위의 용융 지수 (I₂)를 가질 수 있다.
- [0025] 일 구현예에서, 에틸렌-계 중합체는 VLDPE일 수 있다. VLDPEs는 초-저-밀도 폴리에틸렌, 또는 ULDPEs로서 당해 기술에서 또한 공지될 수 있다. VLDPEs는 공단량체 (예를 들면, α-올레핀 단량체)의 불균질 분포를 갖는 일반적으로 에틸렌-계 중합체이고, 그리고 단-사슬 분지화를 특징으로 한다. 예를 들어, VLDPEs는 에틸렌 및 α-올레핀 단량체, 예컨대 하나 이상의 상기 기재된 α-올레핀 단량체의 공중합체일 수 있다. 본원에서 사용에 적합한 VLDPEs는 0.87 내지 0.915 g/cm³ 범위의 밀도를 가질 수 있다. 본원에서 사용에 적합한 VLDPEs는 0.1 내지 20 g/10 min., 또는 0.3 내지 5 g/10 min. 범위의 용융 지수 (I₂)를 가질 수 있다.
- [0026] 일 구현예에서, 에틸렌-계 중합체는 임의의 2 이상의 상기-기재된 에틸렌-계 중합체의 조합을 포함할 수 있다.
- [0027] 에틸렌-계 중합체의 제조에 사용된 생산 공정은 광범위하고, 다양하며, 그리고 당해 기술에 공지된다. 상기 기재된 특성을 갖는 에틸렌-계 중합체의 제조를 위한 임의의 종래의 또는 이후에 발견된 생산 공정은 본원에서 기재된 에틸렌-계 중합체의 제조에 이용될 수 있다. 일반적으로, 중합은 지글러-나타 또는 카민스키-신 유형 중합 반응을 위한 당해 기술에 공지된 조건에서, 즉, 온도 0 내지 250 °C, 또는 30 또는 200 °C, 및 압력 대기 내지 10,000 기압 (1,013 메가파스칼 ("MPa"))에서 달성될 수 있다. 대부분의 중합 반응에서, 이용된 촉매 대 중합성 화합물의 몰비는 10⁻¹²:1 내지 10⁻¹:1, 또는 10⁻⁹:1 내지 10⁻⁵:1이다.
- [0028] 본원에서 사용에 적합한 에틸렌-계 중합체의 예는 밀도 0.92 g/cc 및 용융 지수 2를 가질 수 있는 고-압 저-밀도 폴리에틸렌 ("HP-LDPE")이다. 상기 HP-LDPEs는, 예를 들어, Dow Chemical Company, Midland, MI, USA에 의해 생산되고, 그리고 전력 케이블 절연물로 상업적으로 이용가능한 화합물에서 이용될 수 있다.
- [0029] 전술한 바와 같이, 본원에서 기재된 가교결합성 중합체 조성물은 유기 퍼옥사이드를 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같이, "유기 퍼옥사이드"는 구조: R¹-O-O-R², 또는 R¹-O-O-R-O-O-R² (식중 각각의 R¹ 및 R²는 하이드로카르빌 모이어티이고, R은 하이드로카르빌렌 모이어티이다)를 갖는 퍼옥사이드를 의미한다. 본원에서 사용된 바와 같이, "하이드로카르빌"은 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 갖는 탄화수소 (예를 들면 에틸, 페닐)로부터 1개의 수소 원자 제거로 형성된 1가 기를 의미한다. 본원에서 사용된 바와 같이, "하이드로카르빌렌"은 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 갖는 탄화수소로부터 2개의 수소 원자 제거로 형성된 2가 기를 의미한다. 유기 퍼옥사

이드는, 동일한 또는 상이하는 알킬, 아릴, 알콧아릴, 또는 아르알킬 모이어티를 갖는, 임의의 디알킬, 디아릴, 디알콧아릴, 또는 디아르알킬 퍼옥사이드일 수 있다. 일 구현예에서, 각각의 R¹ 및 R²는 독립적으로 C₁ 내지 C₂₀ 또는 C₁ 내지 C₁₂ 알킬, 아릴, 알콧아릴, 또는 아르알킬 모이어티이다. 일 구현예에서, R은 C₁ 내지 C₂₀ 또는 C₁ 내지 C₁₂ 알킬렌, 아릴렌, 알콧아릴렌, 또는 아르알킬렌 모이어티일 수 있다. 다양한 구현예에서, R, R¹, 및 R²는 동일한 또는 상이한 수의 탄소 원자 및 구조를 가질 수 있거나, 또는 R, R¹, 및 R² 중 임의의 2개는 동일한 수의 탄소 원자를 가질 수 있으면서 세번째는 상이한 수의 탄소 원자 및 구조를 갖는다.

[0030] 본원에서 사용에 적합한 유기 퍼옥사이드는 단-작용성 퍼옥사이드 및 2-작용성 퍼옥사이드를 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같이, "단-작용성 퍼옥사이드"는 공유결합된 산소 원자의 단일 쌍을 갖는 (예를 들면, 구조 R-O-O-R을 갖는) 퍼옥사이드를 의미한다. 본원에서 사용된 바와 같이, "2-작용성 퍼옥사이드"는 공유결합된 산소 원자의 2개 쌍을 갖는 (예를 들면, 구조 R-O-O-R-O-O-R을 갖는) 퍼옥사이드를 의미한다. 일 구현예에서, 유기 퍼옥사이드는 단-작용성 퍼옥사이드이다.

[0031] 예시적인 유기 퍼옥사이드는 하기를 포함한다: 디큐밀 퍼옥사이드 ("DCP"); tert-부틸 퍼옥시벤조에이트; 디-tert-아밀 퍼옥사이드 ("DTAP"); 비스(알콧-t-부틸-퍼옥시이소프로필) 벤젠 ("BIPB"); 이소프로필큐밀 t-부틸 퍼옥사이드; t-부틸큐밀퍼옥사이드; 디-t-부틸 퍼옥사이드; 2,5-비스(t-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸헥산; 2,5-비스(t-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸헥산-3; 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산; 이소프로필큐밀 큐밀 퍼옥사이드; 부틸 4,4-디(tert-부틸퍼옥시) 발레레이트; 디(이소프로필큐밀) 퍼옥사이드; 및 이들의 2 이상의 혼합물. 다양한 구현예에서, 단지 단일 유형의 유기 퍼옥사이드가 이용된다. 일 구현예에서, 유기 퍼옥사이드는 디큐밀 퍼옥사이드이다.

[0032] 전술한 바와 같이, 가교결합성 중합체 조성물은 추가로 아민-작용화 혼성중합체를 포함한다. 상기 아민-작용화 혼성중합체는 적어도 한 유형의 아민-함유 단량체를 포함한다. 다양한 구현예에서, 아민-작용화 혼성중합체는 하나 이상의 올레핀-유형 단량체 (예를 들면, α-올레핀 단량체) 및 적어도 한 유형의 아민-함유 단량체의 혼성 중합체일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 아민-작용화 혼성중합체 및 에틸렌-계 중합체는 적어도 한 유형의 아민-함유 단량체를 포함하는 단일 혼성중합체 (즉, 에틸렌-계 아민-작용화 혼성중합체)일 수 있다.

[0033] 아민-작용화 혼성중합체의 제조에서 사용에 적합한 아민-함유 단량체는 아민 기를 함유하는 그리고 불포화의 적어도 한 지점을 갖는 임의의 단량체일 수 있다. 상기 단량체의 예는, 비제한적으로, 알케닐 아민 (예를 들면, 비닐아민, 알릴아민 등) 및 아미노아크릴레이트를 포함한다. 아민-함유 단량체에서 아민 기는 1차, 2차, 3차, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 다양한 구현예에서, 아민-함유 단량체의 아민 기는 2차 또는 3차일 수 있다. 아민-함유 단량체의 아민 기가 2차 또는 3차인 경우, 아민 기에서 치환체는 1 내지 20 탄소 원자, 1 내지 10 탄소 원자, 또는 1 내지 6 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기 (예를 들면, 알킬 기)일 수 있고, 그리고 분지형, 고리형, 또는 직쇄형, 및 포화 또는 불포화일 수 있다. 2차 또는 3차 아민 기에서 적합한 치환체의 예는, 비제한적으로, 메틸, 에틸, 및 t-부틸을 포함한다.

[0034] 다양한 구현예에서, 아민-함유 단량체는 아미노아크릴레이트일 수 있다. 적합한 아미노아크릴레이트의 예는, 비제한적으로, 2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(t-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 및 이들의 조합을 포함한다. 다양한 구현예에서, 아민-함유 단량체는 2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(t-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0035] 아민-작용화 혼성중합체의 제조에서 사용에 적합한 알콧-올레핀 단량체는 α-올레핀-계 중합체의 제조를 위하여 당해 기술에서 공지된 또는 이후에 발견된 임의의 α-올레핀일 수 있다. 아민-작용화 혼성중합체에 관련됨에 따라, 용어 "α-올레핀"은 에틸렌을 포함할 수 있다. 상기 단량체의 예는, 비제한적으로, 에틸렌, 또는 임의의 C₃₋₂₀ 선형, 분지형 또는 고리형 α-올레핀을 포함한다. C₃₋₂₀ α-올레핀의 예는 프로펜, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 및 1-옥타데센을 포함한다. α-올레핀은, α-올레핀 예컨대 3-사이클로헥실-1-프로펜 (알릴 사이클로헥산) 및 비닐 사이클로헥산을 초래하는, 고리형 구조 예컨대 사이클로헥산 또는 사이클로펜탄을 또한 가질 수 있다. 다양한 구현예에서, 아민-작용화 혼성중합체의 제조에서 이용된 α-올레핀 단량체는 에틸렌이다.

[0036] 하나 이상의 구현예에서, 아민-함유 혼성중합체는 에틸렌/아미노아크릴레이트 공중합체이다. 추가 구현예에서,

에틸렌/아미노아크릴레이트는 아미노아크릴알테(*acrylate*) 단량체로 공중합된 또는 그래프팅된 저-밀도 폴리에틸렌의 공중합체, 예컨대 상기 기재된 것 (예를 들면, 2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(*t*-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 및 이들의 2 이상의 혼합물)을 포함할 수 있다.

- [0037] 아민-작용화 혼성중합체의 제조는 공중합 및 그래프팅 기술을 포함하여 당해 기술에서 임의의 공지된 또는 이후에 발견된 방법으로 달성될 수 있다. 적합한 제조 기술의 예는 아래 실시예 섹션에서 제공된다.
- [0038] 다양한 구현예에서, 상기-기재된 에틸렌-계 중합체 및 아민-함유 혼성중합체가 동시에 제조될 수 있음이 고려된다. 예를 들어, 에틸렌-계 중합체가 제조되는 반응기에서, 아민-함유 단량체는 에틸렌-계 중합체의 제조에서 사용된 단량체의 부분으로 공중합하기 위해 또는 형성된 에틸렌-계 중합체의 부분으로 그래프팅하기 위해 반응기 속에 공급될 수 있다. 따라서, 다양한 구현예에서, 상기-기재된 에틸렌-계 중합체 및 아민-함유 혼성중합체는 단일 성분 (즉, 에틸렌-계 아민-함유 혼성중합체)일 수 있다. 상기 구현예에서, 가교결합성 중합체 조성물은 에틸렌-계 아민-작용화 혼성중합체 및 유기 퍼옥사이드를 포함하는 2-성분-계 시스템일 수 있다.
- [0039] 아민-작용화 혼성중합체의 제조에서 이용된 아민-함유 단량체의 양은 특히 제한되지 않고 필요에 따라 다양할 수 있다. 다양한 구현예에서, 그러나, 아민-작용화 혼성중합체의 제조에서 이용된 아민-함유 단량체의 양은 아민-작용화 혼성중합체의 제조에서 이용된 모든 아민-함유 단량체 및 올레핀-유형 단량체의 조합된 중량을 기준으로 0.1 내지 20 wt%, 0.5 내지 10 wt%, 1 내지 5 wt%, 또는 1 내지 2 wt% 범위일 수 있다. 에틸렌-계 중합체가 또한 아민-작용화 혼성중합체인 구현예에서, 이용된 아민-함유 단량체의 양은 에틸렌-계 아민-작용화 혼성중합체의 전체 중량을 기준으로 25 ppm 내지 2 wt%, 또는 25 ppm 내지 100 ppm 범위일 수 있다.
- [0040] 다양한 구현예에서, 가교결합성 중합체 조성물은 전체 가교결합성 중합체 조성물 중량을 기준으로 50 내지 99 wt%, 80 내지 99 wt%, 90 내지 99 wt%, 또는 95 내지 99 wt% 범위의 양으로 에틸렌-계 중합체를 포함할 수 있다. 추가로, 가교결합성 중합체 조성물은 전체 가교결합성 중합체 조성물 중량을 기준으로 0.1 내지 5 wt%, 0.1 내지 3 wt%, 0.4 내지 2 wt%, 0.4 내지 1.7 wt%, 0.5 내지 1.4 wt%, 또는 0.7 내지 1.0 wt% 미만 범위의 양으로 유기 퍼옥사이드를 포함할 수 있다.
- [0041] 다양한 구현예에서, 아민-작용화 혼성중합체는 가교결합성 중합체 조성물의 전체 중량을 기준으로 25 백만분율 ("ppm") 내지 최대 대략 100 ppm의 범위에서 아민-작용화 등가를 초래하는데 충분한 양으로 가교결합성 중합체 조성물에서 존재할 수 있다. 명백화를 위한 예로서, 0.5 wt%로 중합체 조성물에서 이용되는, 2 wt% 아미노아크릴레이트 작용화를 갖는 아민-작용화 혼성중합체는 (2 wt% x 0.5 wt%) 100 ppm의 등가 아민-작용화를 수득할 것이다.
- [0042] 추가로, 아민-작용화 혼성중합체는 가교결합성 중합체 조성물의 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 5 wt%, 0.2 내지 2 wt%, 또는 0.4 내지 0.6 wt% 범위의 양으로 가교결합성 중합체 조성물에서 존재할 수 있다. 물론, 아민-작용화 혼성중합체의 원하는 농도는 혼성중합체에서 아민-작용화의 정도에 따라 다양할 것이다. 낮은 아민 함량 (예를 들면, 0.1 wt%의 혼성중합체)을 갖는 아민-작용화 혼성중합체는 전반적인 가교결합성 중합체 조성물에서 원하는 아민-작용화 등가를 달성하기 위해 고 농도로 사용될 수 있다. 다른 한편으로, 고 아민 함량을 갖는 아민-작용화 혼성중합체는 저 농도로 사용될 수 있다.
- [0043] 다른 구현예에서, 아민-작용화 혼성중합체 및 에틸렌-계 중합체가 함께 제조되는 경우, 수득한 에틸렌-계 아민-작용화 혼성중합체는 전체 가교결합성 중합체 조성물 중량을 기준으로 1 내지 99 wt%, 50 내지 99 wt%, 80 내지 99 wt%, 90 내지 99 wt%, 또는 95 내지 99 wt% 범위의 양으로 존재할 수 있다.
- [0044] 또 다른 구현예에서, 가교결합성 중합체 조성물의 그램당 몰 아민 함량에 기준하여, 아민-작용화 혼성중합체 (개별적인 성분 또는 에틸렌-계 아민-작용화 혼성중합체로서 존재하든 아니든)는 가교결합성 중합체 조성물의 그램당 아민의 0.1 내지 200 마이크로몰, 가교결합성 중합체 조성물의 그램당 아민의 0.1 내지 100 마이크로몰, 가교결합성 중합체 조성물의 그램당 아민의 0.1 내지 6 마이크로몰, 가교결합성 중합체 조성물의 그램당 아민의 0.2 내지 2.5 마이크로몰, 또는 가교결합성 중합체 조성물의 그램당 아민의 0.5 내지 0.7 마이크로몰의 몰 아민 함량을 수득하는데 충분한 양으로 존재할 수 있다.
- [0045] 상기 기재된 성분에 더하여, 가교결합성 중합체 조성물은, 비제한적으로, 항산화제, 가교결합 조제, 가공 조제, 충전제, 커플링제, 자외선 흡수제 또는 안정제, 정전기방지제, 핵제, 슬립제, 가소제, 윤활제, 점도 조절제, 점착부여제, 향-차단제, 계면활성제, 신전유, 산 스캐빈저, 난연제, 및 금속 탈활성제를 포함하는 하나 이상의 첨가제를 또한 함유할 수 있다. 충전제 외에, 첨가제는 전형적으로 총 조성물 중량을 기준으로 0.01 이하만큼 낮

은 내지 10 이상 wt% 범위의 양으로 사용된다. 비록 상기 양이 총 조성물 중량을 기준으로 0.01 이하만큼 낮은 내지 65 이상 wt% 범위일 수 있어도 충전제는 일반적으로 더 많은 양으로 부가된다. 충전제의 예증적인 예는 15 나노미터 초과와 전형적인 산술 평균 입자 크기를 갖는 점토, 침전된 실리카 및 실리케이트, 발연 실리카, 칼슘 카보네이트, 점지 미네랄, 알루미늄 트리하이드록사이드, 수산화마그네슘, 및 카본블랙을 포함한다.

[0046] 다양한 구현예에서, 가교결합성 중합체 조성물은 하나 이상의 항산화제를 포함할 수 있다. 예시적인 항산화제는 하기를 포함한다: 힌더드 페놀 (예를 들면, 테트라키스 [메틸렌 (3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트)] 메탄), 저-힌더드 페놀, 및 세미-힌더드 페놀; 포스페이트, 포스파이트, 및 포스포나이트 (예를 들면, 트리스 (2,4-디-*t*-부틸페닐) 포스페이트); 티오 화합물 (예를 들면, 디스테아릴 티오디프로피오네이트, 디라우릴 티오디프로피오네이트); 다양한 실록산; 및 다양한 아민 (예를 들면, 중합된 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린). 다양한 구현예에서, 항산화제는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: 디스테아릴 티오디프로피오네이트, 디라우릴 티오디프로피오네이트, 옥타데실-3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트, 벤젠프로판산, 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시-티오디-2,1-에탄디일 에스테르, 스테아릴 3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐) 프로피오네이트, 옥타데실-3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트, 2,4-비스(도데실티오메틸)-6-메틸페놀, 4,4'-티오비스(6-*tert*-부틸-*m*-크레졸), 4,6-비스(옥틸티오메틸)-*o*-크레졸, 1,3,5-트리스(4-*tert*-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸 벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트), 2',3-비스[[3-[3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐] 프로피오닐]] 프로피오노하이드라자이드, 및 이들의 2 이상의 혼합물. 항산화제는, 존재하는 경우, 가교결합성 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5 wt%, 0.01 내지 1 wt%, 0.1 내지 5 wt%, 0.1 내지 1 wt%, 또는 0.1 내지 0.5 wt% 범위의 양으로 사용될 수 있다.

[0047] 다양한 구현예에서, 가교결합성 중합체 조성물은 하나 이상의 가교결합 조제를 포함할 수 있다. 상기 가교결합 조제의 예는 하기를 포함한다: 폴리알릴 가교결합 조제, 예컨대 트리알릴 이소시아누레이트 ("TAIC"), 트리알릴 시아누레이트 ("TAC"), 트리알릴 트리멜리테이트 ("TATM"), 트리알릴 오르토포르메이트, 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르, 트리알릴 시트레이트, 및 트리알릴 아코니테이트; 에톡실화된 비스페놀 A 디메타크릴레이트; α -메틸 스티렌 이량체 ("AMSD"); 아크릴레이트-계 조제, 예컨대 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 ("TMPTA"), 트리메틸올프로판 트리메틸아크릴레이트 ("TMPTMA"), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 및 프로폭실화된 글리세릴 트리아크릴레이트; 비닐-계 조제, 예컨대 고 1,2-비닐 함량을 갖는 폴리부타디엔, 및 트리비닐 사이클로헥산 ("TVCH"); 및 USP 5,346,961 및 4,018,852에 기재된 바와 같은 다른 조제. 이용되는 경우, 가교결합성 중합체 조성물은 전체 가교결합성 중합체 조성물 중량을 기준으로 0 내지 3 wt%, 0.1 내지 3 wt%, 0.5 내지 3 wt%, 0.7 내지 3 wt%, 1.0 내지 3 wt%, 또는 1.5 내지 3 wt% 범위의 양으로 가교결합 조제(들)을 포함할 수 있다.

[0048] 다양한 구현예에서, 가교결합성 중합체 조성물은 산성인 또는 하나 이상의 산성 분해 생성물을 갖는 적어도 1 성분을 포함할 수 있다. 상기 언급된 바와 같이 및 하기 더 상세히 논의된 바와 같이, 가교결합성 중합체 조성물에서 산성 종이 유기 퍼옥사이드의 분해에 기여하고, 따라서 산-촉매화된 분해를 통해 경화 포텐셜의 손실에 기여한다고 여겨진다. 이런 식으로 퍼옥사이드 분해는 중합체 가교결합을 개시하고 따라서 경화 포텐셜의 손실을 초래하는 라디칼을 초래하지 않는다. 산성 성분의 공급원은 매우 다양할 수 있고 특히 제한되지 않는다. 그러나, 다양한 구현예에서, 산성 성분의 공급원은, 기타 중에서, 상기 기재된 첨가제 중 임의의 하나 이상, 예컨대 항산화제, 가교결합 조제, 및 가공 조제일 수 있다. 예를 들어, 산성 중은, 예를 들어, 황-계 산, 인-계 산, 또는 카복실 산을 수득하기 위한 공통의 안정제의 산화로 생성될 수 있다. 다양한 구현예에서, 산성 성분의 공급원은 항산화제일 수 있다. 또 추가의 구현예에서, 산성 성분의 공급원은 디스테아릴 디티오프로피오네이트이다.

[0049] *가교결합성 중합체 조성물의 제조*

[0050] 가교-결합성 중합체 조성물의 제조는 상기-기재된 성분의 배합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 배합은 (1) 에틸렌-계 중합체에 모든 성분의 배합, 또는 (2) 아래 기재된 바와 같이 침액될 수 있는 유기 퍼옥사이드를 제외한 모든 성분의 배합으로 수행될 수 있다. 가교-결합성 중합체 조성물의 배합은 당해 분야의 숙련자에게 공지된 표준 장비에 영향받을 수 있다. 배합 장비의 예는 내부 배치 혼합기, 예컨대 BrabenderTM, BanburyTM, 또는 BollingTM 혼합기이다. 대안적으로, 연속식 단일 또는 2축, 혼합기, 예컨대 FarrelTM 연속식 혼합기, Werner and PfleidererTM 2축 혼합기, 또는 BussTM 혼련 연속식 압출기가 사용될 수 있다. 에틸렌-계 중합체의 용융 온도 초

과 내지 에틸렌-계 중합체가 분해되기 시작하는 초과 최대 온도의 온도에서 배합은 수행될 수 있다. 다양한 구현예에서, 배합은 100 내지 200 °C, 또는 110 내지 150 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0051] 대안적으로, 하나 이상의 구현예에서, 에틸렌-계 중합체 및 임의의 선택적인 성분은 상기-기재된 절차에 따라 먼저 용융 배합 및 펠렛화될 수 있다. 아민-작용화 혼성중합체는 그 다음 펠렛에 부가, 상승된 온도 (예를 들면, 130 °C)에서 혼합, 그 다음 프레싱, 냉각, 그리고 상승된 온도 (예를 들면, 200 °C)에서 압출되도록 스트립으로 절단 및 다시 펠렛화될 수 있다. 다음으로, 유기 피옥사이드 및 가교결합 조제는, 만일 이용되면, 동시에 또는 순차적으로, 수득한 에틸렌-계 중합체 화합물에 침액될 수 있다. 일 구현예에서, 유기 피옥사이드 및 선택적인 조제는, 어느쪽이든 더 큰, 유기 피옥사이드 및 선택적인 조제의 용융 온도 초과 온도에서 예비 혼합될 수 있고, 그 다음 30 내지 100 °C, 50 내지 90 °C, 또는 60 내지 80 °C 범위의 온도에서, 1 내지 168 시간, 1 내지 24 시간, 또는 3 내지 12 시간 범위의 기간 동안, 유기 피옥사이드 및 선택적인 가교결합 조제의 수득한 혼합물에 에틸렌-계 중합체 화합물을 침액시킬 수 있다.

[0052] 수득한 가교결합성 중합체 조성물은 경화 포텐셜의 손실에 대해 증가된 내성을 가질 수 있다. 비록 이론에 얽매이는 것을 희망하지 않아도, 아민-작용화 혼성중합체에 의해 가교결합성 중합체 조성물에 부여된 아민 작용성이 가교결합성 중합체 조성물의 경화 포텐셜의 잔류를 개선한다고 여겨진다. 본질적으로, 아민 작용성이 가교결합성 중합체 조성물내 피옥사이드의 산-촉매화된 분해를 저해 또는 방해하고, 따라서 경화 포텐셜을 보존한다고 여겨진다.

[0053] 하나 이상의 구현예에서, 가교결합성 중합체 조성물은, 하기 실시예에서 기재된 바와 같이, 그리고 182 °C에서 이동식 다이 유량계에 의해 최대 토크 (in-lbs)로서 측정된 바와 같이, 가교결합성 중합체 조성물의 제조시 즉시 가교결합된 경우 초기 경화 포텐셜 (CP₀)을 갖는다. 추가로, 가교결합성 중합체 조성물은, 하기 실시예에서 기재된 바와 같이, 그리고 182 °C에서 이동식 다이 유량계에 의해 최대 토크 (in-lbs)로서 측정된 바와 같이, 14 일 동안 70 °C 및 주위 압력에서 가교결합성 중합체 조성물의 노화 이후 가교결합된 경우 열-노화된 경화 포텐셜 CP₁₄를 갖는다. 다양한 구현예에서, 가교결합성 중합체 조성물은 적어도 0.1, 적어도 0.2, 적어도 0.3, 적어도 0.4, 적어도 0.5, 적어도 0.6, 적어도 0.7, 적어도 0.8, 또는 적어도 0.9, 및 최대 1.1, 또는 1의 CP₁₄ 대 CP₀의 비를 갖는다.

[0054] 하나 이상의 구현예에서, 가교결합성 중합체 조성물은, 하기 실시예에서 기재된 바와 같이, 그리고 182 °C에서 이동식 다이 유량계에 의해 최대 토크 (in-lbs)로서 측정된 바와 같이, 21 일 동안 70 °C 및 주위 압력에서 가교결합성 중합체 조성물의 노화 이후 가교결합된 경우 열-노화된 경화 포텐셜 CP₂₁을 갖는다. 다양한 구현예에서, 가교결합성 중합체 조성물은 적어도 0.1, 적어도 0.2, 적어도 0.3, 적어도 0.4, 적어도 0.5, 적어도 0.6, 적어도 0.7, 적어도 0.8, 또는 적어도 0.9, 및 최대 1.1, 또는 1의 CP₂₁ 대 CP₀의 비를 갖는다.

[0055] *가교결합된 중합체 조성물*

[0056] 상기-기재된 가교결합성 중합체 조성물은 가교결합된 에틸렌-계 중합체를 형성하기 위해 경화될 수 있거나 또는 경화가 허용될 수 있다. 상기 경화는, 175 내지 260 °C 범위의 온도에서 유지될 수 있는, 가열된 경화 구역에서 상승된 온도로 가교결합성 중합체 조성물을 처리함으로써 수행될 수 있다. 가열된 경화 구역은 가압된 스팀에 의해 가열 또는 가압된 질소 가스에 의해 유도적으로 가열될 수 있다. 그 후에, 가교결합된 중합체 조성물은 (예를 들면, 주위 온도로) 냉각될 수 있다.

[0057] 가교결합 공정은 가교결합된 중합체 조성물에서 휘발성 분해 부산물을 창출할 수 있다. 용어 "휘발성 분해 생성물"은, 유기 피옥사이드의 개시에 의해, 경화 단계 동안, 및 가능하게는 냉각 단계 동안 형성된 부산물을 의미한다. 상기 부산물은 알칸, 예컨대 메탄을 포함할 수 있다. 가교결합 후, 가교결합된 중합체 조성물은 휘발성 분해 부산물의 적어도 일부를 제거하기 위해 탈가스 처리될 수 있다. 탈가스는 탈가스된 중합체 조성물을 생산하기 위해 탈가스 기간 동안 탈가스 온도, 탈가스 압력에서 수행될 수 있다. 다양한 구현예에서, 탈가스 온도는 50 내지 150 °C, 또는 60 내지 80 °C 범위일 수 있다. 일 구현예에서, 탈가스 온도는 65 내지 75 °C이다. 탈가스는 표준 대기 압력 (즉, 101,325 Pa)하에 수행될 수 있다.

[0058] *코팅된 전도체*

[0059] 전도체 및 절연층을 포함하는 케이블은 상기-기재된 가교결합성 중합체 조성물을 이용하여 제조될 수 있다. "케이블" 및 "전력 케이블"은 덮개, 예를 들면, 절연 피복 및/또는 보호성 외부 자켓내에 적어도 1개의 와이어 또

는 광섬유를 의미한다. 전형적으로, 케이블은 보통 혼한 절연 피복 및/또는 보호성 자켓에서 함께 결합된 2 이상의 와이어 또는 광섬유이다. 덮개 내부의 개별적인 와이어 또는 섬유는 피복이 벗겨지거나, 피복되거나 또는 절연될 수 있다. 조합 케이블은 전기 와이어 및 광섬유 모두를 함유할 수 있다. 전형적인 케이블 디자인은 USP 5,246,783, 6,496,629 및 6,714,707에서 실증된다. "전도체"는 열, 광, 및/또는 전기를 전도하기 위한 하나 이상의 와이어(들) 또는 섬유(들)을 의미한다. 전도체는 단일-와이어/섬유 또는 다중-와이어/섬유일 수 있고 가닥 형태 또는 관형 형태일 수 있다. 적합한 전도체의 비제한적인 예는 금속 예컨대 은, 금, 구리, 탄소, 및 알루미늄을 포함한다. 전도체는 또한 유리 또는 플라스틱으로부터 제조되는 광섬유일 수 있다.

[0060] 상기 케이블은, 직접적으로 또는 중재 층상에서, 가교결합성 중합체 조성물을 전도체상에 압출시킴으로써 다양한 유형의 압출기 (예를 들면, 단일 또는 2축 유형)로 제조될 수 있다. 종래의 압출기의 설명은 하기에 발견될 수 있다: USP 4,857,600. 공-압출의 예 및 압출기는 따라서 하기에 발견될 수 있다: USP 5,575,965.

[0061] 압출 이후, 압출된 케이블은 가교결합성 중합체 조성물의 가교결합에서 돕기 위해 압출 다이의 가열된 경화 구역 다운스트림속으로 통과하고 그렇게 함으로써 가교결합된 중합체 조성물을 생산할 수 있다. 가열된 경화 구역은 175 내지 260 °C 범위의 온도에서 유지될 수 있다. 일 구현예에서, 가열된 경화 구역은 연속식 가황 ("CV") 튜브이다. 다양한 구현예에서, 가교결합된 중합체 조성물은 상기 논의된 바와 같이 냉각 및 탈가스될 수 있다.

[0062] 교류 케이블은 본 개시내용에 따라 제조될 수 있고, 저 전압, 중 전압, 고 전압, 또는 초고 전압 케이블일 수 있다. 게다가, 직류 케이블은 본 개시내용에 따라 제조될 수 있고, 고 또는 초고 전압 케이블을 포함할 수 있다.

[0063] 시험 방법

[0064] 이동식 다이 유량계

[0065] Alpha Technologies MDR 2000의 ASTM D5289에 기재된 방법에 따라 182 °C에서 각각 이동식 다이 유량계 ("MDR") 시험을 수행한다. 토크를 기록하면서, 182 °C에서 유지되는 용융된 샘플에 진동 변형을 적용하는, MDR을 이용하여 경화 포텐셜이 결정된다. 화합물이 가교결합함에 따라, 토크는 증가하여 안정된 토크 최대, Mh에 도달한다. 열적 노화 시간 (70 °C에서, 예를 들어)의 기능으로서 Mh의 비교는 근접-주위 조건하에 오랜 보관 시간에 걸쳐 경화 포텐셜을 보유하는 조성물의 능력을 비교하기 위한 수단을 제공한다.

[0066] 열 노화

[0067] 샘플은 70 °C에서 실험실 오븐내의 스크류-온 캡 아래 MYLAR™ 필름으로 밀봉된 단지에서 열 노화된다. 딱 충분한 재료가 MDR 시험을 위하여 명시된 노화 시간 이후 단지에서 제거되고, 그 후 단지는 재-밀봉되고 추가 열 노화를 위하여 오븐에 되돌린다.

[0068] 소산 인자 시험을 위한 가교결합된 플라크 샘플의 제조

[0069] 충분한 양의 펠렛화된 화합물은 8"x8"x0.010" 프레임을 충전하기 위해 압축 성형된다. 압축 성형은 하기 차례의 조건을 이용하여 수행된다: i) 125 °C 및 125 psi에서 3 분, ii) 125 °C 및 2500 psi에서 5 분, iii) 급랭-냉각, iv) 과잉의 섬광 제거, 조각으로 절단, 및 추가의 프레스-프로토콜로 지속, v) 125 °C 및 500 psi에서 3 분, vi) 125 °C 및 2500 psi에서 3 분, vii) 182 °C까지 온도 증가 및 2500 psi에서 12 분 유지, viii) 급랭 냉각.

[0070] 소산 인자

[0071] 60-Hz 소산 인자는 120 °C의 온도 및 25 kV/mm의 전계 응력에서 샘플의 가교결합된 플라크로부터 절단된 3-인치 디스크상에서 측정된다. 이는 소켄 샘플 홀더/시험 세포 모델 DAC-OBE-7의 평평한 원형 전극 사이에 샘플을 삽입함으로써 수행된다. 시험 세포는, 온도-제어된 오일 배스를 이용하여 가열 및 순환되는, Solvay Specialty Polymers로부터 Galden D03 퍼플루오로 폴리에테르를 이용하여, 오일로 충전된다. 시스템이 표적 시험 온도에서 열적 평형인 것을 확인하기 위해 샘플이 삽입된 이후 1 시간 측정한다. 최대 60 Hz 10 kV 시험 전압을 제공하기 위해 전력 공급이 사용된다. 소켄 모델 DAC-Cs-102A 1000 pF 참조 커패시터로 소산 인자를 측정하기 위해 Soken Automatic Schering Bridge 모델 DAC-PSC-UA가 이용된다.

[0072] 밀도

[0073] ASTM D792에 따라 밀도 결정.

- [0074] 용융 지수
- [0075] ASTM D1238에 따라, 용융 지수, 또는 I₂ 측정, 190 °C/2.16 kg 조건, 및 10 분당 용출된 그램으로 보고.
- [0076] 재료
- [0077] 하기 재료는 아래 실시예에서 이용된다.
- [0078] 이용된 저-밀도 폴리에틸렌 ("LDPE")은 용융 지수 (I₂) 2 g/10 min., 밀도 0.920 g/cm³를 갖고, Dow Chemical Company, Midland, MI, USA에 의해 생산된다.
- [0079] 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트는 Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA로부터 상업적으로 이용가능하다.
- [0080] 2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트는 Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA로부터 상업적으로 이용가능하다.
- [0081] 2-(t-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트는 Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA로부터 상업적으로 이용가능하다.
- [0082] 프로피온알데하이드 (97%)는 Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA로부터 상업적으로 이용가능하다.
- [0083] tert-부틸 퍼옥시아세테이트 (이소도데칸내 50중량% 용액)는 Fisher Scientific, Pittsburgh PA, USA로부터 상업적으로 이용가능하다.
- [0084] n-헥산은 Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA로부터 상업적으로 이용가능하다.
- [0085] 에틸렌 단량체는 Praxair로부터 상업적으로 이용가능하다.
- [0086] 디스테아릴 티오디프로피오네이트 ("DSTDP"; 항산화제)는 Reagens, S.p.A, Bologna, Italy로부터 상업적으로 이용가능하다.
- [0087] CyanoxTM 1790 (트리스[(4-tert-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸페닐)메틸]-1,3,5-트리아지난-2,4,6-트리온; 항산화제)는 Cytec Industries, Woodland Park, NJ, USA로부터 상업적으로 이용가능하다.
- [0088] 디큐밀 퍼옥사이드는 Arkema Inc.로부터 상업적으로 이용가능하다.
- [0089] 실시예
- [0090] **실시예 1**
- [0091] 하기 방법에 따라 1개의 대조 에틸렌 중합체 및 3개의 에틸렌/아미노아크릴레이트 공중합체 제조.
- [0092] 대기에 개방되는, 0.25-L 유리 공급 용기속에 비회석된 아미노아크릴레이트 단량체 (2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 또는 2-(t-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트)가 담겨진다. 사슬 이동제로서, 신선한 250-mL 병의 비회석된 프로피온알데하이드 (97%)는 공급 용기로서 사용되고, 대기에 개방된다. 개시제로서, tert-부틸 퍼옥시아세테이트 (이소도데칸내 2.3 그램의 50중량% 용액)는 500 mL의 n-헥산과 조합되고 제3 유리 공급 용기속에 담겨진다. 상기 용액은 질소로 퍼지되어 용해된 산소를 최소화한다.
- [0093] 대조 샘플에 대하여, 187 °C에서 외부 가열 자켓 세트를 갖춘, 진탕된 (2,000 rpm) 54-mL 고-압 연속식 교반 탱크 반응기 ("CSTR")속에서, 1,000 gm/hr (35.65 몰/hr)에서, 압력 2,000 bar에서, 에틸렌을 주입한다. 다음으로, HPLC 가스제거기로 프로피온알데하이드를 탈가스하고 그 다음 압력 250 bar 및 속도 3.46 gm/hr (60 밀리몰/hr)에서 에틸렌 스트림에 부가한다. 그 다음 혼합물은 2,000 bar까지 압축된다. 퍼옥사이드 개시제는 압력 2,000 bar 및 속도 3.2×10^{-3} gm/hr (0.024 밀리몰/hr)에서 에틸렌-프로피온알데하이드 혼합물에 부가된 다음 혼합물은 반응기에 진입한다.
- [0094] 중합체에 대한 에틸렌 전환은 반응기에 진입하는 에틸렌의 질량에 기준하여 10.5 wt%이고, 평균 반응 온도는 220 °C이다. 용융 지수 (I₂) 4.5 g/10 min.을 갖는 에틸렌-계 중합체가 수득된다. 대략 70 그램의 에틸렌-계 중합체가 수집된다.
- [0095] 에틸렌/아미노아크릴레이트 샘플에 대하여, 비회석된 아미노아크릴레이트 단량체는 HPLC 가스제거기를 통해, 그리고 그 다음 프로피온알데하이드 스트림속으로 압력 250 bar 및 속도 1.84 gm/hr (11.7 밀리몰/hr)에서 펌핑되고, 혼합된 다음, 혼합물은 에틸렌 스트림에 부가되고 2,000 bar까지 압축된다. 퍼옥사이드 개시제는 압력 2,000 bar 및 속도 4.6×10^{-3} gm/hr (0.036 밀리몰/hr)에서 에틸렌-프로피온알데하이드-아미노아크릴레이트 혼

합물에 부가된 다음, 혼합물은 반응기에 진입한다.

[0096] 중합체에 대한 에틸렌 전환은 반응기에 진입하는 에틸렌의 질량에 기준하여 11 wt%이고, 평균 반응 온도는 218 °C이다. 용융 지수 (I₂) 5 g/10 min을 갖는 에틸렌-계 중합체가 수득된다. 대략 350 그램의 에틸렌/아미노아크릴레이트 중합체가 수집된다.

[0097] 상기 비교는 본 발명에서 유용한 에틸렌-계 아민-작용화 혼성중합체의 샘플 제조의 방법을 예시하고; 아미노아크릴레이트의 부가는 수득한 중합체의 에틸렌 전환 또는 용융 지수에 거의 영향이 없다.

[0098] 하기 에틸렌/아미노아크릴레이트 공중합체는 상기-기재된 절차에 따라 수득된다:

[0099] 표 1 - 에틸렌/아미노아크릴레이트 공중합체 특성

샘플 지정	아미노아크릴레이트 유형	아미노아크릴레이트 함량 (wt%)
A	2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트	1.98 wt%
B	2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트	1.66 wt%
C	2-(t-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트	1.30 wt%

[0100]

[0101] 실시예 2

[0102] 아래 표 2에 열거된 제형에 따라 1개의 비교 샘플 ("CS1") 및 3개의 샘플 ("S1-S3") 제조

[0103] 표 2 - CS1 및 S1-S3의 조성물

성분 (wt%)	CS1	S1	S2	S3
LDPE	99.63	99.13	99.13	99.13
DSTDP	0.23	0.23	0.23	0.23
Cyanox™ 1790	0.14	0.14	0.14	0.14
에틸렌/아미노아크릴레이트 "A"	-	0.5	-	-
에틸렌/아미노아크릴레이트 "B"	-	-	0.5	-
에틸렌/아미노아크릴레이트 "C"	-	-	-	0.5
프레블렌드 합계:	100	100	100	100
퍼옥사이드 침액:				
프레블렌드 (wt%)	98.2	98.2	98.2	98.2
디큐밀 퍼옥사이드 (wt%)	1.8	1.8	1.8	1.8
아미노아크릴레이트 함량:				
조성물내 아미노 아크릴레이트 함량 (ppm)	0	100	100	85
조성물의 그램 당 아민기의 근접 마이크로몰	0	0.58	0.58	0.59

[0104]

[0105] 표 2에서 보여준 샘플 제형은 하기 절차에 따라 제조된다. LDPE, DSTDP 및 Cyanox 1790은 Werner Pfleiderer 2축 압출기 (모델 ZSK-30)에서 함께 용융 배합되고 그 다음 펠렛화된다. Brabender 믹싱 볼은 그 다음 130 °C 및 30 rpm에서 사용되어 안정화된 LDPE를 유출한다. 샘플 S1-S3에 대하여, 에틸렌/아미노아크릴레이트 공중합체는 혼합기에 부가되고, 혼합 공정은 추가의 5 분 동안 계속된다. 수득한 조성물은 프레싱되고, 냉각되고, 그리고 스트립으로 절단되어 단일축 압출기속에 공급한다. 압출은 200 °C 용융 온도에서 수행되어 대략 1/8" 직경 펠렛으로 펠렛화될 수 있는 가닥을 형성한다.

[0106] 다음으로, 디큐밀 퍼옥사이드는 하기와 같이 샘플속으로 침액된다. 먼저, 100 g의 펠렛의 프레블렌드는 8-oz. 유리 단지내 70 °C에서 4 시간 동안 오븐에서 예비-가열된다. 용융된 디큐밀 퍼옥사이드 (~55 °C)는 단지에 부가된다. 단지는 스크류-온 뚜껑 아래 MYLAR™ 필름으로 밀봉되고, 텀블링되고, 대략 15 분 동안 오븐에 되돌리고, 그 다음 다시 텀블링 또는 진탕되어 (퍼옥사이드가 흡수됨을 나타내는) 펠렛 표면이 건조됨을 확인한

다. 펠렛은 그 다음 70 °C의 오븐에서 밤새 침액된다.

[0107] 샘플은 단지로부터 제거되어 열적 노화 시간의 기능으로서 경화 포텐셜을 평가한다. 샘플은 열 노화되고 그의 경화 포텐셜은 상기 기재된 절차에 따라 이동식 다이 유량계 (MDR)를 이용하여 결정된다. 상기 분석의 결과는 아래 표 3에 제공된다.

[0108] 표 3 - CS1 및 S1-S3의 열-노화된 경화 포텐셜 잔류

[0109] (열거된 값은 Mh를 in-lbs로 나타낸다)

70 °C 에서 일	CS1	S1	S2	S3
0	3.19	3.17	3.19	2.66
4	3.25	3.36	3.25	2.66
7	2.66	3.36	3.39	2.72
13	0.16	3.39	3.28	2.73
21	(0.16)*	3.48	3.36	2.75
28	(0.16)*	3.47	2.53	2.69
CP ₁₃ /CP ₀ **	0.05	>1	>1	>1
CP ₂₁ /CP ₀	0.05	>1	>1	>1

* (경화 비 CP_x/CP₀의 계산에서 사용을 위하여, 초기 경화 측정에 기반된 추정치)

** 주석 CP₁₃/CP₀이 CP₁₄/CP₀에 대한 합당한 근사치로서 이용됨

[0110] 표 3에서 보이는 바와 같이, CS1은, 피옥사이드의 산-촉매화된 분해의 특징인, 7과 13일 사이에서 70 °C에서 열적 노화의 그 경화 포텐셜을 손실하는 것이 발견된다. 그러나, S1-S3에 대하여, 에틸렌/아미노아크릴레이트 공중합체를 통한 소량의 아민 작용성의 부가는 4 주 이상 동안 경화 포텐셜 잔류를 초래한다. 이는 공중합체내의 아민 작용성이 피옥사이드의 산-촉매화된 분해를 경감하고 있음을 명백하게 나타낸다.

[0112] 실시예 3

[0113] 하기 절차에 따라 소산 인자를 결정하기 위해 각각의 CS1 및 S1-S3 제조. 실시예 2에서 기재된 바와 같이 제조된 각각의 샘플은 12-mil 플라크속으로 프레싱되고 상기 기재된 바와 같이 가교결합된다. 수득한 플라크는 4 일 동안 60 °C에서 진공 오븐에 보관되어 가교결합 반응으로부터 휘발성 부산물을 제거한다. 3-인치 디스크는 플라크로부터 절단되고 상기-기재된 시험 방법에 따라 소산 인자에 대하여 분석된다. 결과는 아래 표 4에 제공된다.

[0114] 표 4 - CS1 및 S1-S3의 소산 인자

	CS1	S1	S2	S3
120 °C 및 25 kV/mm 에서 DF	<0.1 %	<0.1 %	<0.1 %	<0.1%

[0115] 모든 경우에, 샘플은 0.1 퍼센트 미만의 소산 인자를 갖는다. 이는 각자가 고-전압 AC 전력 케이블에서 절연물로서 사용에 적합함을 나타낸다.

[0117] 실시예 4

[0118] S1 및 S2의 프레블렌드를 희석하기 위해 (피옥사이드를 함유하지 않는) CS1의 프레블렌드의 일부를 이용하여 3 개의 추가 샘플 (S4-S6) 제조. 표 5에서 제형을 달성하기 위해 2-롤 밀 (0.4-mm 갭, 20 rpm, 근사 혼합 시간 6 분, 롤 온도 115 °C, 그 동안 재료는 모서리로부터 절단되고 롤의 중심에 대략 10회 공급된다)에서 상기 희석 수행.

[0119] 표 5 - S4-S6의 조성물

성분 (wt%)	S4	S5	S6
CS1의 프레블렌드	50	75	50
S1의 프레블렌드	50	25	-
S2의 프레블렌드	-	-	50
프레블렌드 합계:	100	100	100
퍼옥사이드 침액:			
프레블렌드 (wt%)	98.2	98.2	98.2
디큐밀 퍼옥사이드 (wt%)	1.8	1.8	1.8
아미노아크릴레이트 함량:			
조성물내 아미노 아크릴레이트 함량 (ppm)	50	25	50
화합물의 그램당 아민기의 근접 마이크로몰	0.29	0.15	0.29

[0120]

[0121]

밀링된 시트는 그 다음 작은 정사각형 약 0.5 cm 크기로 다이싱되고, 50 g의 희석된 및 다이싱된 재료는 16-oz. 단지에 삽입된다. 디큐밀 퍼옥사이드는 실시예 2에서 기재된 바와 유사한 방식으로 샘플속에 침액된다. 먼저, 50 g의 각 다이싱된 재료는 16-oz. 유리 단지내 70 °C에서 4 시간 동안 오븐에서 예비-가열된다. 용융된 디큐밀 퍼옥사이드 (~55 °C)는 단지에 추가된다. 단지는 스크류-온 뚜껑 아래 Mylar™ 필름으로 밀봉되고, 텀블링되고, 대략 15 분 동안 오븐에 되돌리고, 그 다음 다시 텀블링 또는 진탕되어 (퍼옥사이드가 흡수됨을 나타내는) 재료 표면이 건조함을 확인한다. 재료는 그 다음 70 °C의 오븐에서 밤새 침액된다.

[0122]

샘플은 단지로부터 제거되어 열적 노화 시간의 기능으로서 경화 포텐셜을 평가한다. 샘플은 열 노화되고 그의 경화 포텐셜은 상기 기재된 절차에 따라 이동식 다이 유량계 (MDR)를 이용하여 결정된다. 상기 분석의 결과는 아래 표 6에 제공된다.

[0123]

표 6 - S4-S6의 열-노화된 경화 포텐셜 잔류

[0124]

(열거된 값은 Mh를 in-lbs로 나타낸다)

70°C 에서 노화일	S4	S5	S6
0	(2.66)*	2.50	2.66
4	2.66	2.54	2.65
7	2.63	2.56	2.66
14	2.56	2.56	2.70
21	1.46	2.59	2.70
28	0.25	2.49	2.07
CP ₁₄ /CP ₀	0.96	>1	>1
CP ₂₁ /CP ₀	0.55	>1	>1

[0125]

(*4-일 측정에 기반된 추정... 실제 값은 측정되지 않음).

[0126]

희석된 샘플에 대한 초기 경화 포텐셜의 규모는 CS1 및 S1-S3의 것보다 현저히 적다. 초기 경화 포텐셜에서 상기 감소는 아마도 펠렛화된 재료와 비교로 평평한 정사각형에 퍼옥사이드의 편입의 감소된 효율을 선도하는 더 큰 16-oz. 단지의 증가된 표면적의 결과이다. 초기 경화 포텐셜의 상기 감소에도 불구하고, CP₁₄/CP₀의 비로서 나타내는 바와 같이, 경화 포텐셜의 탁월한 잔류는 모든 희석 샘플에 대하여 유지된다.

[0127]

실시예 5

[0128]

아래 표 7 에 열거된 제형에 따라 1개의 비교 샘플 ("CS2") 및 3개의 샘플 ("S7-S9") 제조.

[0129] 표 7 - CS2 및 S7-S9의 조성물

성분 (wt%)	S7	S8	S9	CS2
LDPE	99.13	99.38	99.5	99.63
DSTDP	0.23	0.23	0.23	0.23
Cyanox™ 1790	0.14	0.14	0.14	0.14
에틸렌/아미노아크릴레이트 "A"	0.5	0.25	0.13	0
프레블렌드 합계:	100	100	100	100
퍼옥사이드 침액:				
프레블렌드 (wt%)	98.2	98.2	98.2	98.2
디큐밀 퍼옥사이드 (wt%)	1.8	1.8	1.8	1.8
아미노아크릴레이트 함량:				
조성물내 아미노 아크릴레이트 함량 (ppm)	100	50	25	0
조성물의 그램당 아민기의 근접 마이크로몰	0.58	0.29	0.15	0

[0130]

[0131]

표 7에서 보이는 샘플 제형은 하기 절차에 따라 제조된다. LDPE, DSTDP 및 Cyanox 1790은 LDPE의 1차 용융 및 그 다음 항산화제의 부가, 및 1 분 동안 혼합에 의해 130 °C 및 30 rpm에서 함께 Brabender 믹싱 볼에서 용융 배합된다. 아미노아크릴레이트 공중합체는 Brabender 믹싱 볼에서 용융물에 부가되고 혼합은 5 분 동안 130 °C 및 30 rpm에서 계속된다. 수득한 조성물은 프레싱되고, 냉각되고, 그리고 스트립으로 절단되어 단일축 압출기에 공급한다. 압출은 200 °C 용융 온도에서 수행되어 대략 1/8" 직경 펠렛으로 펠렛화될 수 있는 가닥을 형성한다.

[0132]

다음으로, 디큐밀 퍼옥사이드는 하기와 같이 샘플속으로 침액된다. 먼저, 100 g의 펠렛의 프레블렌드는 8-oz. 유리 단지내 70 °C에서 4 시간 동안 오븐에서 예비-가열된다. 용융된 디큐밀 퍼옥사이드 (~55 °C)는 단지에 부가된다. 단지는 스크류-온 뚜껑 아래 Mylar™ 필름으로 밀봉되고, 텀블링되고, 대략 15 분 동안 오븐에 되돌리고, 그 다음 다시 텀블링 또는 진탕되어 (퍼옥사이드가 흡수됨을 나타내는) 펠렛 표면이 건조함을 확인한다. 펠렛은 그 다음 70 °C의 오븐에서 밤새 침액된다.

[0133]

샘플은 단지로부터 제거되어 열적 노화 시간의 기능으로서 경화 포텐셜을 평가한다. 샘플은 열 노화되고 그의 경화 포텐셜은 상기 기재된 절차에 따라 이동식 다이 유량계 (MDR)를 이용하여 결정된다. 상기 분석의 결과는 아래 표 8에 제공된다.

[0134]

표 8 - CS2 및 S7-S9의 열-노화된 경화 포텐셜 잔류

[0135]

(열거된 값은 Mh를 in-lbs로 나타낸다)

70 °C 에서 일	S7	S8	S9	CS2
0	3.12	3.28	3.23	3.30
4	3.23	3.30	3.21	3.21
7	3.23	3.33	3.20	3.26
14	3.24	3.37	3.24	1.87
21	3.25	3.44	1.86	0.17
28	3.25	2.47	0.17	0.17
CP ₁₄ /CP ₀	>1	>1	>1	0.57
CP ₂₁ /CP ₀	>1	>1	0.58	0.05

[0136]

[0137]

샘플 CS1 및 S1-S3의 제조에 더욱 유사한, 샘플 S7-S9 및 CS2의 개정된 회석 반응식은 (표 3에 비교된 바와 같이) 더욱 재생가능한 초기 토크를 수득한다. 여기에서, 조성물의 경화 포텐셜을 보존하기 위한 아민 작용성의 유효성에서 일치된 추세가 확립된다. 열 노화의 14일에 기반하여 경화 포텐셜의 잔류는 25 ppm의 아미노아크릴레이트 또는 0.15 마이크로몰의 아민의 등가만큼 적게 유지된다.