

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08L 83/00

(45) 공고일자 1999년 12월 01일

(11) 등록번호 10-0233694

(24) 등록일자 1999년 09월 14일

(21) 출원번호	10-1992-0002738	(65) 공개번호	특 1992-0016556
(22) 출원일자	1992년 02월 22일	(43) 공개일자	1992년 09월 25일
(30) 우선권주장	9103802.6 1991년 02월 23일	영국(GB)	
(73) 특허권자	비피 케미칼즈 리미티드 데이 수잔 자넷		
	영국 이씨2엠 7비에이 런던 핀스베리 써커스 1 브리태닉 하우스		
(72) 발명자	윌리엄 바인 레이드		
	영국 스코틀랜드 EH49 7SR 린리트고우 세리프즈파크 61		
(74) 대리인	박해선, 이준구		

심사관 : 권오식

(54) 가교결합성 고분자 조성물

요약

본 발명은 가교결합성 유기 중합체 조성물, 그의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

가교결합성 고분자 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 가교결합이 가능한 유기 중합체 조성물에 관한 것이다. 보다 특별하게는 본 발명은 가수분해할 수 있는 실란기를 함유하는 유기 중합체를 포함하는 가교결합성 조성물에 관한 것이며, 상기 중합체는 예컨대 케이블 절연물 또는 파이프 등의 성형품으로 열형성할 수 있으며, 이어서 소위 “실란올 축합 촉매”의 존재하에 이 성형품을 물 또는 증기와 접촉시켜 가교결합을 할 수 있다.

가수분해할 수 있는 실란기를 함유하는 유기 중합체가 바람직하게는 실란 축합 촉매 존재하에 물의 작용으로 가교결합할 수 있다는 사실은 공지되어 있다. 이러한 가교결합성 유기 중합체를 제조하는 수많은 방법이 공지되어 있다. 한 방법은 예컨대, 에틸렌계 불포화 단량체 또는 비닐 단량체와 같은 불포화 유기 단량체를 가수분해할 수 있는 기를 함유하는 불포화 유기 단량체와의 공중합을 포함한다. 상기 방법의 예는 영국 특허출원 제2028831호 및 영국 특허출원 제2039513호(여기서, 자유 라디칼 중합 개시제의 존재하에 상대적인 고온으로 단량체를 공중합하여 에틸렌 및 에틸렌계 불포화 실란 화합물의 가교결합성 공중합체의 제조방법을 개시한다)에 기재된다. 상기 공중합 방법의 다른 예는 영국 특허출원 제1415194호(여기서는, 바람직하게는 상대적으로 저온 및 저압을 채용하는 중합 조건하에서 에틸렌 및 말단 불포화 실란 화합물을 임의적으로는 기타 올레핀계 불포화 공단량체와 함께, 어떤 특정의 Ziegler 촉매와 접촉시켜 가교결합성 공중합체의 제조방법을 개시한다)에 기재된다.

물 및 실란올 축합 촉매의 작용으로 가교결합할 수 있는 중합체는 예비형성된 고분자 물질에 불포화 실란 화합물을 그래프트하여 제조할 수 있다. 상기 유형의 그래프트화 과정은 기재 중합체, 예컨대 폴리에틸렌, 하나 이상의 가수분해가능 기를 함유하는 불포화 실란 화합물, 그래프트화 개시제 및 선택적으로는 실란올 축합 촉매를 불포화 실란 화합물을 기재 중합체에 그래프트하는 조건하에서 함께 가열하므로써 수행할 수 있다. 이 방법의 예는 영국 특허출원 제1357549호, 출원 제1234034호, 출원 제1286460호, 미합중국 특허 제411703호, 출원 제4136132호 및 출원 제4228255호 등에 개시된다. 상기 유형의 그래프트화 반응을 채용하는 상업적 과정의 예는 SIOPLAS 및 MONOSIL 과정이다(SIOPLAS 및 MONOSIL은 등록상표이다). SIOPLAS 과정에서, 그래프트화 개시제의 존재하에서 기재 중합체를 불포화 실란과 가열하고, 그 생성물을 압출하고 펠릿화 하여 펠릿화 실란 그래프트 열가소성 중합체를 제조한다. 펠릿화 중합체는 첨가된 실란올 축합 촉매와 함께 공급하거나, 바람직하게는 폴리에틸렌 및 상기 촉매의 마스터 배치 혼합물을 거쳐 제작 성형품용 열성형 과정에 공급한다. 이어서, 상기 성형품을 물 또는 증기에 노출시켜 가교결합시킨다. 예컨대, 미합중국 특허 제4117195호 및 제4351790호에 기재된 MONOSIL 과정에서는, 기재 중합체, 불포화 실란, 그래프트화 개시제 및 실란올 축합 촉매를 동시에 영국 특허 제964428호(여기서, 그래프트화가 “같은 자리(insitu)”에서 일어나고, 가교결합성 생성물(케이블 또는 파이프)이 직접 압출된다)에 기재된 특정 압출기에 공급한다; 유럽 특허 제0163865A는 다른 1단계 과정을 기술한다. 이 성형품은 실란올 축합 촉매의 작용하에서 증기 또는 물에 노출하여 가교결합할 수 있다.

가수분해가능성 실란기를 갖는 고분자 물질을 형성하는 기타 공지 방법은 특이한 에스테르-교환 촉매의 존재하에 알콕시 기(예, 에틸렌/에틸아크릴레이트 공중합체와 동일) 또는 카르복실 기(예, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체와 동일)와 같은 가능성 작용 기를 갖는 공중합체를 적당한 실란 화합물로 처리하는 “에스테르 교환”(transesterfication)방법 등이다.

예컨대, 유럽 특허출원 제4752호는 유기 티탄산 염 촉매(예, 테트라이소프로필산 티타늄)의 존재하에서 알킬렌-알킬아크릴레이트 공중합체(예, 에틸렌-에틸 아크릴레이트)를 실란과 반응시키는 것을 포함하는 수경화성 실란-변형 알킬렌-알킬아크릴레이트 공중합체를 제조하는 방법을 개시한다. 상기 발명에 사용할 수 있는 적합한 실란 화합물은 예는 아세트옥시 프로필 트리메톡시 실란, 아세트옥시 프로필 트리에톡시 실란, 메타크릴옥시 프로필 트리메톡시 실란, 아크릴옥시 프로필 트리메톡시 실란, 메타크릴옥시 프로필 트리에톡시실란 및 아크릴옥시 프로필 트리메톡시 실란 등이다. 에스테르 교환방법의 다른 예에서는, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체는 가수분해하는 기를 함유하고 공중합체상의 아세테이트 기로 교환되는 에스테르화 카르복실산 기를 갖는 적당한 실란 화합물과 반응할 수 있다. 적당한 실란 화합물은 4-[트리(메) 에톡시실릴]부타노산(메)에틸 에스테르이다.

유기 티타네이트 촉매 존재하에서 알킬렌-알킬 아크릴레이트 공중합체 및 폴리실옥산을 함유하는 혼합물을 반응시켜 제조한 폴리실옥산-변형 공중합체도 공지되어 있다. 예컨대, 유럽 특허 제49155호는 폴리실옥산-변형 공중합체의 제조를 개시하고 유럽 특허출원 EP 120115는 폴리실옥산 및 유기 티타네이트를 포함하는 조성물 및 폴리실옥산-변형 알킬렌-알킬 아크릴레이트 공중합체의 제조에서 그 용도를 개시한다.

본 발명은 가수분해 가능한 실란 기가 매달린 가교결합성 유기 중합체에 관한 것이다. 이 중합체(이하 "실릴 중합체"라 한다)는 상기에서 기술한 바와 같이 불포화 유기 단량체를 가수분해가능 기를 함유하는 불포화 실란 화합물과 공중합하고, 예비 형성된 고분자 물질상에 불포화 실란 화합물을 그라프트하거나 예컨대, 유럽 특허출원 제4752호에 개시된 바와 같이 고분자 실란을 사용하는 에스테르교환 방법으로 제조될 수 있다. 실릴 화합물은 기존의 기술, 예컨대 압출, 사출성형, 흡입성형 및 필름-흡입법으로 각종의 다양한 물품을 형성, 제작할 수 있다. 가교결합 중합체는 통상 만족스럽게 열성형할 수 없기 때문에 가교결합 단계는 일반적으로 물품의 제작에 이어서 수행된다. 실란 중합체가 직면하는 문제점은 중합체가 너무 이르게 가교결합되어 열성형 조작 동안 중합체에 의한 물품 제작을 어렵게 하거나 만족스럽지 못한 물리적 성질 및 기계적 성질을 갖는 물품이 제조될 수 있다는 사실이다. 이 문제점은 표면 거칠기와 거의 무관한 절연물의 압출층을 제공하는 것이 중요한 압출식 전선 및 케이블 절연물의 제조에 특히 심각하다. 상대적으로 거친 표면을 갖는 전선 또는 케이블 절연물은 기계적으로 손상(예컨대, 인열(tearing), 찢어짐(snagging)되어 절연물의 흠결을 가져온다. 이러한 거칠기는 또한 고전압을 가함으로 해서 전기적인 스트레스와 절연물의 파열을 초래한다.

영국 특허출원 제1357549호에서 제안한 열성형에서 조기 가교결합을 감소시키는 방법은 실란을 촉매 촉매의 존재하에서 실릴 중합체를 성형 또는 압출하고 이어서 제조 물품을 수성 분산액 또는 카르복실산 주석 용액과 접촉시켜 가교결합케 한다. 그러나, 많은 응용에서 중합체 조성물의 성분으로 실란을 촉매 촉매를 포함하는 것이 바람직한 것은 이 촉매가 통상 가교결합율을 더욱 높이고 특히 두꺼운 횡단면을 갖는 성형품의 보다 완전한 가교결합을 유도하기 때문이다.

열성형하는 동안 조기 경화되는 문제점을 극복하려는 기타 많은 시도가 기술되었다. 예컨대, 유럽 특허출원 제149903호에서는 특이한 유기 인 또는 안티몬 화합물을 실릴 중합체에 첨가하여 물품의 제작 동안 조기 가교결합을 감소시키고; 실란을 촉매 촉매 특히 유기 카르복실산 주석을 또한 첨가하여 수경화성 조성물을 수득한다. 유럽 특허출원 제150595호에서는 실란을 촉매 촉매를 실릴 중합체와 혼합하기 전에 미세하게 분리된 고체상에 담지시키고; 어떤 인 화합물도 경화성 조성물에 존재하여도 무방하다. 열성형하는 동안 조기 가교결합을 감소시키기 위한 디카르복실산에서의 디히드로카르빌 카르복실산 주석과 실란 중합체의 조합이 유럽 특허출원 제169070호에 기재되며, 특이한 유기 인 화합물도 경화성 조성물에 존재하여도 무방하다. 이런 시도는 실란을 경화 촉매로 유기 카르복실산 금속 특히 디오르가노 카르복실산 주석을 포함하는 가교 결합성 조성물을 기초로 하였다.

본 발명의 목적은 첨가된 물의 존재하에서 허용 가능한 경화율을 갖지만 물품을 제작하는 동안 조기 가교결합 성향을 감소시킨 가교결합성 실릴 중합체 조성물뿐만 아니라 가교결합성 실릴 중합체의 개선된 경화 촉매를 제공하는 것이다.

어떤 에스테르, 특히 포스파이트 에스테르 산화 방제제는 실란을 촉매 촉매로 작용할 수 있으며, 게다가 바람직하게는 과정 동안 실릴 중합체를 열적으로 안정화시키고 조기 가교결합을 감소시킬 수 있다.

본 발명은 실란을 촉매 촉매로 사용하는 에스테르를 제공하며, 이 에스테르는 인 또는 황 산소산(특히 자원자가 인 산 또는 황 산)의 실질적으로 비 산성 에스테르이다. 본 명세서에서 사용된 바와같이, 상기 용어 "실란을 촉매 촉매"는 기술분야에서 실린 공중합체중의 Si-O 알콕시 기를 가수분해하는 촉매에 관한 것이며, 실란 공중합체의 두 Si-어기 사이의 촉매를 시키는 촉매에 관한것은 아니다. 이 에스테르는 폴리에틸렌용 산화 방지제인 에스테르가 바람직하다. 실란 함유 중합체중의 Si-O-알킬 기의 가수분해를 촉매하는 상기 에스테르의 사용도 포함한다.

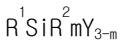
본 발명은 (i) 실릴 공중합체 (ii) 적어도 하나 이상의 상기 에스테르, 특히 산화방지 에스테르, 바람직하게는 (iii) 적어도 하나 이상의 페놀계 또는 아민 산화방지제도 포함하는 수 경화 조성물을 제공한다. 상기 성분을 갖는 경화 조성물은 통상, 무기 주석 또는 모노 또는 디카르복실산에서의 유기 카르복실산 주석, 납, 코발트, 철, 니켈, 아연 또는 주석의 카르복실산 염, 에틸아민류, 디부틸아민, 헥실 아민, 피리딘 또는 강 무기산 또는 유기산 등과 같은 기타 실란을 촉매 촉매에서 실질적으로 제외된다. 이 경화 조성물은 필수적으로 (i) 및 (ii)로 구성될 수 있지만, 필수적으로 (i), (ii) 및 (iii)으로 구성되는 것이 바람직하다.

본 발명은 또한 첨가 실란을 촉매 촉매가 거의 부재하에서 (i),(ii) 및 (iii)의 혼합을 특징으로 하는 수 가교결합성 조성물을 제조하는 방법을 제공한다. 중합체(i)에 첨가하는 마스터 배치(첨가 실란을 촉매 촉매의 거의 부재하에서 삼입 중합체, (ii) 및 특히(ii)을 포함한다)를 또한 제공하고, 게다가 본 발명의 수 가교결합성 조성물과 특히 이미 열성형된 것 및 기타 실란을 촉매 촉매의 거의 부재하에서 (i), (ii) 및 (iii)을 특히 포함하는 것과 접촉시킴을 특징으로 하는 가교 결합된 중합체를 형성하는 방법을 제공한다. 또한, 실릴 중합체(i)을 포함하는 조성물을 삼입 중합체 및 에스테르(ii), 상기 조성물 및/또

는 산화 방지제(iii)을 포함하지만 첨가 실란을 촉합 촉매가 없는 마스터 배치와 혼합한 다음, 수득한 혼합물을 물과 접촉시킴을 특징으로 하는 실릴 중합체를 경화하는 방법을 제공한다. 본 발명은 또한, 바람직하게는 필수적으로 저 원자가 P 또는 S 에스테르(ii) 및 방해된 페놀 또는 아민(iii)으로 구성하고 포함하는 실릴 중합체용 결합 산화방지제 및 가교결합촉매를 제공하고 결합 산화 방지제 및 가교결합 촉매로 상기 성분(ii) 및 (ii)의 용도도 제공한다.

상기 언급한 바와 같이, 본 발명 조성물에 채용하는 실릴 중합체는 실란을 촉합 촉매의 존재하에서 물의 작용으로 가교결합되는 늘어진 가수분해가능 실란 기를 함유하는 유기중합체이다. 이 중합체는 탄소 골격을 지니며, 특히 실제적으로는 탄소 골격만 지닌다. 이 골격은 적어도 대부분, 바람직하게는 거의 탄화수소 기만을 포함함이 바람직하다. 특히, 실릴 중합체는 실제로 중합된 올레핀 유닛을 포함한다. 바람직한 실릴 중합체는 늘어진 가수분해가능 실란 기를 함유하는 에틸렌 중합체이다. 이러한 에틸렌 중합체는 40%이하, 즉 에틸렌 및 실란 유닛과 다른 공단량체 유닛의 30중량%까지를 포함한다. 그러나, 바람직한 에틸렌 중합체는 기타 단량체의 10중량% 이하를 포함한다. 적당한 또다른 공단량체는, 예컨대 비닐 에스테르류, 알킬(메타)아크릴레이트류, 불포화 에스테르류, 불포화 카르복실산 및 (메타)아크릴산의 유도체를 포함한다. 존재한다면 가장 바람직하게는 또 다른 공단량체는 실란 공중합체의 총 중량의 1~20중량%의 양으로 사용되며, 그러나 가장 바람직하게는, 실릴 중합체는 에틸렌 유닛 및 실란유닛만의 공중합체이다. 바람직한 실릴 중합체 및 그 제조방법에 대한 참조가 상기에 기술된다. 바람직한 실릴 중합체는 바람직하게는 자유 라디칼 개시제의 존재하에서 에틸렌 하나 이상의 가수분해가능 기를 갖는 불포화 실란 화합물을 임의의 공중합가능한 하나 이상의 기타 단량체와 함께 공중합하여 제조한 것이거나 그라프트화 개시제의 존재하에서 기재 중합체상에 불포화 실란을 그라프트 공중합하여 제조한 것 등이다. 특히 바람직한 실릴 화합물은 자유 라디칼 중합 개시제의 존재하에 150~400℃ 및 1000~4000bar (100~400MPa)로 에틸렌 및 하나 이상의 가수분해가능 기를 갖는 불포화 실란 화합물을 임의의 하나 이상의 기타 불포화 화합물과 함께 공중합하여 제조한 것이다.

알파-올레핀 또는 그의 중합체와 공중합된 가수분해가능 에틸렌계 불포화 실란 화합물은 하기 일반식(I)이 바람직하다;



[식중에서, R<sup>1</sup>은 에틸렌계 불포화 히드록아르빌 또는 각각 탄소수가 2~10, 특히 2~6인 히드록아르빌옥시 히드록아르빌기 또는 예컨대 불포화 카르복실부에 탄소수 3~18 및 히드록아르빌부에 탄소수 1~10 예컨대 탄소수 2~4를 지닌 에틸렌계 불포화 카르복시 히드록아르빌 기이고; R<sup>2</sup>는 탄소수 1~6 같은 예컨대 탄소수 1~20의 지방족 포화 히드록아르빌 기 또는 예컨대 탄소수 6~19의 방향족 히드록아르빌 기이며; Y는 예컨대, 탄소 1~15의 가수분해에서 유기 기이고 m은 0.1 또는 2이다.]

상기 화합물이 하나 이상의 Y를 가진다면, 기 Y는 동일하거나 상이해도 무방하다. 기 Y는 탄소수 1~10의 알콕시 기, 탄소 1~10의 아실옥시 기 또는 각각의 알킬 기에 탄소수 1~8을 지닌 모노 또는 디알킬아미노 기 또는 각각의 알릴 기에 탄소수 6~13을 갖는 모노 또는 디알릴아미노 기 등 이어도 무방하다. 바람직하게는 R<sup>1</sup>이 비닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 시클로헥세닐 또는 3-아실옥시 프로필 또는 3-메타크릴옥시프로필이며; 바람직하게는 Y가 메톡시, 에톡시, 포밀옥시, 아세트옥시, 프로피오닐옥시, 알킬아미노 또는 알릴아미노이고, 바람직하게는 R<sup>2</sup>가 메틸, 에틸, 프로필, 데실 또는 페닐이다. 특히 적합한 불포화 실란 화합물은 하기 일반식 CH<sub>2</sub>=CHSi(OZ)<sub>3</sub> (여기서, Z는 탄소수 1~8, 바람직하게는 탄소수 1~4를 갖는 히드록아르빌 기이다)를 갖는 것이다. 가장 바람직하게는 불포화 실란이 비닐 트리메톡시 실란, 비닐 트리 에톡시 실란 및 비닐 트리아세트옥시 실란으로 구성된 군에서 선택된다.

실릴 공중합체는 바람직하게는 실란 화합물의 공중합 유닛 또는 그라프트 유닛 0.01~10%, 가령 0.1~10중량%를 더욱 바람직하게는 0.5~0% 또는 0.7~2중량%를 포함한다(실란 공중합체의 중량을 기초로 한다). 실란 공중합체의 용융 지수(MI)는 통상 0.02~50g/10분, 예컨대 0.1~15(다른 언급이 없으면, 본 명세서에서 주어진 모든 MI값과 같이 2.16kg하중으로 ASTM D-1238 조건 E, 190C에 따라 측정함)이다.

경화성 조성물도 에스테르(ii)을 포함한다. 이 에스테르는 거의 P-HO 또는 S-OH 결합이 없으며 3.5 이상 특히 5.5 이상 예컨대 3.5~8 또는 5.5~7의 10% 수경 매질의 pH를 지닌 거의 비-산성이다. 이 에스테르는 특히 실질적으로 중성이고 P 또는 S 옥시산의 완전 에스테르와 유도체이다. 이 에스테르는 통상 포스파이트 또는 포스톤 에스테르와 같은 저 원자가 황 에스테르이다. 포스파이트의 예는 식(II)는 (R<sup>5</sup>O)P(O<sup>6</sup>R<sup>6</sup>)nR<sup>7</sup>을 갖는 것 등이다. 상기 식에서, n은 1~4 특히 1 또는 2인 정수이고, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup> 각각은, 동일 또는 상이하고, 데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 세틸 또는 스테아릴등과 같은 탄소수 1~24(바람직하게는 8~22, 특히 12~20)의 알킬기 또는 알콕시 기중에 1~20 탄소(예, 6~20탄소) 및 알킬렌 기, 예컨대 2-헥실옥시 에틸 기중에 1~10탄소(예, 1~4탄소)를 갖는 알콕시 알킬렌 기 또는 시클로헥실등과 같은 5~9 탄소 원자의 시클로알킬 기 또는 디-t-부틸페닐 또는 노닐페닐에서와 같이 1,2 또는 3 알킬, 예컨대 메틸, 에틸 또는 t-부틸등과 같은 1~6 탄소기로 임의 치환되는 6~20 탄소 예컨대, 방향족 히드록아르빌 기 특히 페닐과 같은 아릴 기 등이고, R<sup>7</sup>은 R<sup>5</sup> 또는 R<sup>6</sup>과 동일 또는 상이해도 무방하며, R<sup>7</sup>은 n원자의 유기 기, 예컨대 알킬렌, 알킬렌옥시알킬렌, 알킬렌 폴리(옥시알킬렌) 기 또는 시클로알킬렌 또는 아릴렌 기이거나 통상 R<sup>5</sup> 또는 R<sup>6</sup>의 기재의 기에서 n-1수소 원자를 제거하여 형성된 것이다. 특히 각 알킬내에 10~22 탄소 원자 10~22를 갖는 트리알킬 포스파이트 등이 유용하려면, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>의 적어도 1,2 또는 30이상의 기가 아릴기인 것이 바람직하다. 선택적으로 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 모두 2가의 잔기이고, 식(II) R<sup>6</sup>O(P(O<sup>2</sup>R<sup>8</sup>)) 화합물을 수득하기 위해, R<sup>8</sup>은 탄소수 2~4의 알킬렌 디올과 같은 1,2 또는 1,3 디올에서 2히드록실 기를 제거하여 형성된다. 유리하게는 n은 2이고 R<sup>7</sup>은 2가의 잔기이며, R<sup>9</sup>는 선형 지방족 디올 또는 에테르 디올

예컨대, 모노 또는 디프로필 글리콜 또는 1,6-헥실렌 글리콜, 또는 6~20 탄소의 디히드록시 페놀, 특히 비스 페놀A와 같은 2페닐렌기를 지닌 페놀과 같은 2~20 탄소의 디올에서 히드록실 기를 제거하여 형성된다. R<sup>7</sup>은 또한 식(IV)-R<sup>10</sup>-O-[P(OR<sup>5</sup>)-OR<sup>10</sup>-]의 2가 기(상기중, P는 1~15 예컨대 2~10이고 R<sup>10</sup>은 R<sup>9</sup>의 정의와 같다)을 의미할 수 있다. R<sup>7</sup> 자체 또는 R<sup>6</sup>모두는, 각각 트리 또는 테트라 히드록실 화합물 예컨대 펜타에리 트리톨과 같은 탄소수 3~8 또는 4~8의 방향족 화합물에서 3 또는 4 히드록실 기를 제거하여 형성한 3가의 잔기 R<sup>11</sup> 또는 4가의 잔기 R<sup>12</sup>이고; 바람직하게는 포스파이트이 식 VR<sup>5</sup>OP(O<sup>2</sup>R<sup>12</sup>O<sup>2</sup>)POR<sup>5</sup>이다. 포스파이트 대신 식 VI(R<sup>5</sup>O(R<sup>6</sup>P)<sub>b</sub>R<sup>4</sup>)의 포스포나이트가 사용될 수 있다(상기 식에서, b는 1 또는 2이고, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 상기 정의한 바와 같으며, R<sup>4</sup>는 탄소수 1~10의 지방족 기 또는 방향족 기, 예컨대 탄소수 6~19의 방향족 히드록시카르빌 기, 특히 오르토 및/또는 파라위치에 있는 특히 페닐 또는 모노 또는 디알킬 페닐기(특히, 모노-또는 디-t-부틸페닐)이고, 즉 R<sup>4</sup>는 탄소수 1~10의 2가 지방족 기 R<sup>13</sup> 또는 페닐렌 예컨대 1,4-페닐렌 또는 비페닐렌(PP-비 페닐렌)과 같은 탄소수 6~20의 방향족 히드록시카르빌 기 등과 같은 2가 방향족을 형성한다. 바람직하게는 포스포나이트는 식 [VII] R<sup>5</sup>O(R<sup>6</sup>O)PR<sup>13</sup>P(OR<sup>6</sup>)OR<sup>5</sup>이다. 유리하게는 포스파이트 에스테르가 분자 예컨대 2 또는 적어도 3이상(예, 3~10)같은 2~12기 당 적어도 2이상의 포스파이트 에스테르기를 지니고, 유리하게는 하기 VIII-X II에 나타난 특징을 지니며; 바람직하게는 포스파이트 에스테르가 예컨대, R<sup>8</sup>(OH)<sub>2</sub>, R<sup>9</sup>(OH)<sub>2</sub>, R<sup>10</sup>(OH)<sub>2</sub>,

R<sup>11</sup>(OH)<sub>3</sub> 또는 R<sup>12</sup>(OH)<sub>4</sub>에서 정의한 바와 같은 2~4 히드록실 기의 폴리올에서 유도된 적어도 하나 이상의 1~10 구조 유닛을 지니고; 포스파이트 에스테르는 1 또는 2~9 폴리올 구조 유닛을 지녀도 무방하다. 유리하게는 포스파이트(VIII)가 0-지방족(지환족 포함), 0-방향족 기 및 인 원자와 고리를 형성하는 기에서 선택된 적어도 2이상의 이중 기와 결합한 인 원자를 포함한다. 지방족, 지환족 및 방향족기의 예는 상기 R<sup>5</sup>에 정의한 것들이다. 0-지방족 또는 0-방향족 기는 모노 히드록시 화합물 또는 디올, 트리올 또는 테트리올이 될 수 있으나, 바람직하게는 0지방족 기는 모노 히드록시 페놀에서의 0방향족기를 갖는 디올이거나 방향족 0기가 디히드록실 페놀인 동시에 0지방족 기는 모노올이다. 바람직하게는 각 인 원자가 포스파이트 IX중의 0-지방족 및 0-방향족기에만 결합하고, 특히 양 기에 모두 결합하여 포스파이트인 인-0-방향족 결합보다 인-0-지방족 결합이 평균적으로 많거나(포스파이트 X) 인-방향족 결합보다 인-0-방향족 결합이 평균적으로 많이 지닌다(포스파이트 X I). 포스파이트를 또한 고리 형성 기, 0-지방족(지환족 포함) 또는 0-지방족 기에 결합된 각각의 인 원자를 지니며; 고리 형성 기는 특히, 5~7 원자를 원자와 고리, 1,3-디옥사-2-포스파 시클로hex산 고리 또는, 3-디옥사-2-포스파 시클로 펜탄 고리를 형성하는 2산소 원자를 지닌 통상 OR<sup>14</sup>기(여기서, R<sup>14</sup>는 2가 기이다). R<sup>14</sup>의 2가 기는 통상 바람직하게는 프로필렌 글리콜에서의 환족 포스파이트에서와 같은 1,3 프로필렌 등의 탄소수 3~8의 지방족 히드록시카르빌 기 또는 카테콜 환족 포스파이트에서와 같은 탄소수 6~10의 방향족 히드록시카르빌 기를 갖는다.

유리하게는 포스파이트 X II는 각각 동일한 기와 결합한, 두 기 0-R<sup>14</sup>-O가 결합하여(-O)<sub>2</sub>R<sup>16</sup>(O)<sub>2</sub>기를 형성하는 2개의 인-산소 함유 고리(여기서, R<sup>16</sup>은 각 고리는 R<sup>14</sup>에 대하여 다르게 정의되나, 테트라 메틸렌 메탄기 등과 같은 총 탄소수 4~16을 갖고 있는 2개의 고리를 형성하는 4가 기이다)를 형성하는, 적어도 2개 이상의 인 원자를 함유할 수 있다. 상업적 시판품으로 입수할 수 있는 적당한 인 화합물의 예는 트리스(2,4-디-t-부틸)페닐포스파이트(IRGAFOS 168로 시판), 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리페닐 포스파이트(DOVERPHOS 10으로 시판), 트리스 트리데실포스파이트 DVERPHOS 49로 시판), 테트라키스(2,4-디-t. 부틸 페닐)-4,4'-비페닐렌디 포스포나이트(IRGAFOS P-EPQ 또는 SANDOSTAB P-EPQ로 시판), 펜타에리 트리폰에서의 비스(디-2,4-(t-부틸)페닐 디포스파이트 에스테르(VLTRANOX 626으로 시판), 펜타에리 트리톨에서의 디스테아릴 디포스파이트 에스테르(WESTON 618 또는 DOVERPHOS S680으로 시판) (임의적으로, 지방족 아민, 예컨대, 트리스(이소프로판올) 아민(WESTON 619 또는 DOVERPHOS S682로 시판)과 같은 탄소수 6~20의 알칸올 아민의 2%, 예컨대 1% 이하와 같은 0.5~2% 이하를 지닌다), 테트라 페닐 디 프로필 글리콜 디포스파이트(DOVERPHOS II로 시판), 2,2-비스(4-히드록시페닐) 프로판 디포스파이트의 테트라 키스(스테아릴)에스테르(DOVERPHOS 454로 시판) 및 4-10P 원자를 지닌 폴리디프로필렌 글리콜 페닐 폴리포스파이트(DOVERPHOS 12로 시판) 및 4-10P 원자를 갖는 폴리(2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판)알킬 폴리포스파이트(여기서 알킬 기는 평균 15~16의 탄소원자를 갖는다) [DOVERPHOS 613으로 시판] 등과 같은 폴리포스파이트 에스테르 등이다. 탄소 2~20 또는 6~20 탄소의 알칸올아민 특히 트리에탄올아민 또는 트리에탄올아민 등과 같은 3차 알칸올아민은 또한 에스테르(ii) 특히 포스파이트의 2%, 가령 0.1~2 또는 0.5~1 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 저 원자가 인 에스테르 대신 또는 함께 40이하의 원자를 지닌 아황산 또는 하이포아황산 등과 같은 저 원자가 황산소산의 적어도 하나 이상의 에스테르로 사용될 수 있다. 아황산 에스테르는 디[2,6-디-t-부틸 페닐]아황산염, 디[2,4-디-t-부틸 페닐]아황산염 등과 같은 특히 식(R<sup>5</sup>O)(R<sup>6</sup>P)SO[여기서, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 상기 정의한 바와 같다]중의 하나가 바람직하다.

저 원자가 인 또는 황 에스테르를 기재로 하는 본 발명 조성물은 디부틸 주석 디라우레이트 또는 알리에이트 등과 같은 금속 카르복실레이트를 포함하는 조성물을 산화적으로 안정화에 대응하는 시간 동안 습기의 존재하에서 경화될 수 있지만, 실린 중합 과정을 안정화 하는 산화방지제로 또한 유효하다.

상기의 저원자가 P 또는 S 에스테르는 2차 자유 라디칼 콜렉터 산화방지제가 바람직하고, 경화성 조성물 중에 이러한 에스테르가 존재하지 않으면, 통상 더 이상 2차 산화방지제가 첨가되지 않는다.

본 발명의 조성물은 바람직하게는 또한, 예컨대 매립 케이בל로 사용하는 동안 성형 경화 실란 중합체를 안정화시키는(iii) 페놀계 또는 아민 산화방지제를 포함한다.

페놀계 또는 아민 산화방지제는 아민 또는 방해된 페놀인 방향족 화합물이 바람직하다. 입체적으로 방해된 페놀은 통상, 페놀계 히드록실 기에 대한 오르토 위치에 적어도 하나 이상의 탄소수 1~6의 알킬기 및

특히 2알킬기를 갖는다. 2차 또는 특히 3차 알킬기는 이소프로필, 이소부틸 및 이소아민, 특히 t-부틸 등과 같은 것이 바람직하다. 방향족 화합물은 히드록시 기 치환체, 및 치환체를 지닐 수 있지만, 바람직하게는 특히 탄소수 8-20의 긴 지방산 알킬 사슬을 지닌 것과 같은 에스테르 기를 함유하는 적어도 하나 이상의 기타 치환체를 포함한다. 기타 방해된 페놀은 각각 직접 결합되거나 산소-NH- 또는 -S- 또는 탄소수 1-6의 알킬렌 또는 알킬리덴 다리를 통해 결합되는 20상의 페놀계 고리를 갖는다. 기타 폴리놀계 화합물은 P-알킬 페놀의 포름알데히드 농축물 및 스테아리알콜 또는 에틸렌 글리콜 등과 같은 탄소수 1-20의 알콜의 [비스(방해페놀계 고리)치환] 알카노 에스테르이다. 원한다면, 방해된 페놀은 IRGANOX MD 1024로 Ciba Geigy-사가 시판하는 등의 방해된 페놀 옥사미드에서와 같이, -CONH- 기와 같은 에놀성 기를 포함할 수 있다.

방해된 페놀의 예는 2,6-디-t-부틸 페놀, 비스(2-히드록시-3-t-부틸-5-페닐페닐)술폰아이드 및 비스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)술폰아이드 등과 같은 디오비스페놀, 메틸렌 및 에틸리덴 비스(메틸-t-부틸-2 또는 4페놀)등과 같은 알킬리덴 비스 페놀, 4-히드록시-3,5-디-t-부틸 벤질 화합물과 같은 가령, 트리스 2,4,6-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸 벤질) 두렌 또는 트리스[4-히드록시-3,5-디-t-부틸 벤질]이소시아누레이트 등과 같은 히드록시 벤질 화합물 및 지방 아실 아미노 페놀 등의 아미노 페놀 및 히드록시페닐 프로피온산염 특히, 옥타데카놀(IRGANOX 1076으로 시판)의 모노 에스테르 또는 펜타에리트리톨(IRGANOX 1010으로 시판)의 테트라 에스테르 또는 에틸렌 글리콜의 비스[비스-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산 에스테르 등과 같은 3-[3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐]프로피온산 에스테르 등이다.

아민 산화방지제는 방향족이 바람직하고, 아민기에 대한 알킬기 오르도로 방해될 수 있지만, 2차 방향족 아민 특히, 비스(방향족)아민 (여기서, 방향족기는 동일 또는 상이함)이 바람직하다. 방해된 아민의 예는 비스(4-알킬페닐)아민 또는 비스[4-2'-페닐프로필리덴]페닐 아민]등과 같은 탄소수 6-50 또는 14-35의 2차 방향족 아민이다. 기타 아민 산화 방지제는 탄소수 1-6인 적어도 하나 이상의 알킬기 및 특히 N-이중환식 원자에 이웃한 고리 탄소중의 2알킬 기를 지닌 방해된 N-이중환식 화합물이다. 2차 또는 3차 알킬 기는 이소프로필, 이소부틸 및 이소아민 특히 t-부틸이 바람직하다. 이중환식 화합물의 예는 치환된 피페리딘 특히, 2,6-디알킬 피페리딘 및 2의 N-알킬 치환 유도체이다.

저 원자가 P 및 S 에스테르가 에스테르(ii)으로 바람직하나, 특히, 경화 조성물에서 다른 기능적 역할을 충족시킬 수 있을 경우, 트리오르가노포스페이트 에스테르 및 디오르가노술폰아이드 에스테르가 사용될 수 있다. 따라서, 적당한 포스페이트 에스테르의 예는 식  $R^5O-P(O)(OR^6)OR^7$  (여기서,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$ 은 상기 정의한 바와 같다)을 갖는 것, 특히 트리페닐, 트리톨릴 및 트리크실포스페이트 등과 같은 트리아릴포스페이트이며; 이 포스페이트 에스테르는 복합 방화제 및 실란을 경화촉매 첨가물을 제공한다. 적당한 술폰아이드는 식  $R^5R^6SO^4$  등이다.

경화 조성물을 통상, 실릴 중합체의 중량을 기초로 에스테르(ii)를 0.1~10% 예컨대 0.01~5% 또는 0.1~5% 및 특히 0.1~0.5%를 포함하고, 바람직하게는 아민 또는 방해된 페놀(iii)을 0.01~10% 또는 0.01~5% 및 특히 0.01~0.5% 또는 0.5~5%로 포함한다. 페놀 또는 아민(iii)에 대한 에스테르(ii)의 몰비는 통상 1~4:9~6과 같은 1~10:10~1이다. 저 원자가 P 에스테르 예컨대 포스파이트(ii)의 양은 실릴 중합체(i)중의 실릴기의 몰당 0.01~1 특히 0.06~0.5이거나 실릴기 몰당 0.001~0.5 예컨대 0.01~0.5 특히 0.03~0.2P 원자 이다.

경화성 조성물은 통상, 포스파이트 또는 술폰아이드 에스테르의 적어도 항산화적 유효량을 포함한다.

경화성 조성물은 압출기 또는 밀(mill)등과 같은 기존의 혼합 또는 배합 장치 등으로 합하는 것과 같이 성분을 직접 혼합하여 제조할 수 있으며; 지방족 및 고리기 모두 P 또는 P-0기(특히 식 X를 지닌것)에 결합된 포스파이트 에스테르를 지닌 조성물은 압출기내에서 조기 젤화의 성향을 보이지 않기 때문에 상기 경로로 특히 유용하게 제조된다. 그러나 바람직하게는 에스테르, 및 페놀 또는 아민이 존재한다면, 예컨대 저 밀도의 폴리에틸렌 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌 또는 에틸렌 비닐아세테이트 또는 에틸렌에틸 아크릴레이트 공중합체 등과같은 실릴 중합체와 호환되는 적당한 불활성 열가소성 수지와 마스터벳치 농축물을 예비 혼합한다. 이러한 접근방법은 지방족만 또는 고리기만 P 또는 P-0에 결합한 포스파이트 에스테르에 특히 유용하다. 마스터벳치는 불활성 중합체의 중량을 기준으로 에스테르의 0.1~40%, 예컨대 0.5~30%, 0.5~20%, 0.5~10%, 또는 15~20% 및 방해된 페놀 또는 아민의 0.40% 바람직하게는 0.1~40% 또는 0.5~20% 및 특히 0.5~10%, 5~20% 또는 2~8%이다. 다르게는 마스터벳치는 상기 정의한 바와 같은, 첨가된 실란을 촉합 촉매, 특히 무기 또는 유기 주석 카르복시레이트가 거의 없다. 그러나, 이 마스터벳치는 마스터 벳치 및 경화 조성물에 기타 특성을 부여하는 기타 첨가물을 포함할 수 있으며; 이러한 첨가물의 예는 백악(chalk), 탈크, 운모 및 실라 등과 같은 충전제, 금속 히록시드 예컨대 수산화 알루미늄 또는 수산화 마그네슘과 같은 방화제, 또는 카본 블랙 같은 도전성 화합물, 금속 불활성화제(예, 살리실알데히드 옥심), 윤활제, 물-트리 저해제(water tree inhibitor), 포말화제 및 안료 등이다. 원한다면, 상기 기타 첨가물은 마스터벳치를 거치기 보다는 실릴 중합체와 직접 혼합해도 무방하다. 바람직하게는 마스터 벳치는 상기 성분을 불활성 중합체와 혼합하여 제조하고, 다음 마스터벳치는 마스터 벳치의 1-50부 예컨대 3-25, 5-20 또는 3-13 부로 혼합된 실릴 중합체의 50-99부 예컨대 575-97, 80-95 또는 87-97부의 양으로 실릴 중합체와 혼합한다. 최종의 경화 조성물은 실릴공중합체의 60~100% 예컨대 75-97, 80-95%, 또는 87-97% 및 마스터벳치로부터 상기 불활성 중합체의 0~40%, 예컨대 3-25%, 5-20% 또는 3-13%를 포함할 수 있다. 원한다면, 본 발명의 조성물은 호환성 중합 물질 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌 에틸 아크릴레이트 공중합체 또는 에틸렌 알파 올레핀 공중합체 예 LLDPE와 혼합될 수 있다. 마스터 벳치 농축물을 포함하는 본 발명의 조성물은 중합체(i)을 압출기 혼합기 또는 밀 내에서 기타 성분과 혼합하고/또는 액체의 기타 성분을 승온상태에서 중합체 세립에 흡수시킬 수 있으며/또는 결정화 혼합으로 액체의 습수율을 증가시킬 수 있다.

원한다면 에스테르 및 기타 성분을 지닌 예비 형성 그래프트 실릴 중합체를 혼합하는 대신, 본 발명의 가교 결합성 조성물을 에스테르 염기 중합체, 예컨대 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌/에틸 아크릴레이트 공중합체 또는 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체의 존재하에서 실란 그 자체와 그

라프트화 하여 또한 제조할 수 있다. 예컨대, 상기 에스테르는 그라프트화 반응을 수행하는 동안 또는 그전에 기재 중합체에 첨가될 수 있다.

또한 실릴 중합체로 제조한 특히 식 X의 어떤 포스파이트, 경화 전에 습기에 장기간 지연 노출시킨 경화 조성물이 발견되었다. 지연 또는 유도기는 주변 습기 조건하의 실온에서 적어도 5시간 이상 또는 90°C로 수증의 조성물을 액칭하는 적어도 5시간 이상이다. 이러한 조성물로는 조성물을 사용하기 직전에 혼합하기 위해 경화 촉매 및 실릴 중합체가 분리되어있는 그 팩(pack) 시스템을 포함하는 것보다 오히려, 경화성 조성물용의 모든 성분을 함께 혼합하여 한 팩의 경화성 저장 조성물을 형성할 수 있다. 이러한 한 팩 조성물은 그 팩 시스템이 필수적이 유기 주석 경화 촉매를 포함하는 기존의 실릴 조성물과 대비해서 개선이 현저하게 두드러진다. 본 발명은 또한 i) 실릴 중합체 및 ii) 분자당 적어도 그 이상의 포스파이트 에스테르(여기서, 포스파이트 에스테르는 전체적으로 P-O-W방향(또는 치환족)결합이 많다), -P-O-방향족 결합이 있는 하나 이상의 포스파이트 기 및 -P-O-지방족 결합(또는 치환족)결합이 있는 하나 이상의 포스파이트기를 지닌 하나 이상의 포스파이트 에스테르 산화방지제를 포함하는 수 경화성 조성물을 제공한다. 상기 포스파이트 에스테르 구조의 예는 식  $R^{18}-OR-(OR^{19})-O-R^{17}-O-R^{18}(OR^{19})OR^{19}$ 이다. 이 식에서  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$  및  $R^{21}$ 은 각각  $R^5$ 의 알킬 또는 시클로 알킬기에서 정의한 바와 같이 동일 또는 상이해도 무방하고, 반면  $R^{17}$ 은 (i) 2개의 방향족 고리 각각이 히드록실 기를, 포함하고 직접 함께 결합되거나 메틸렌, 에틸렌 또는 이소프로필렌 등과 같은 탄소수 1~6의 알킬렌 기와 다리연결을 통해 결합된 특히 탄소수 6~20의 페놀등과 같은 방향족 디올 예컨대 디히드록시 페놀에서 히드록실 기를 제거하여 형성된 2개의 잔기 또는 (ii) P가 상기 정의와 같은식  $-R^{17}-O-[P(OR^{18})-OR^{17}]_p$ 의 2가 기이다. 포스파이트 에스테르의 비스 페놀 A 디포스파이트의 테트라 비스 알킬 에스테르 예컨대, 스테아릴 에스테르(DOVERPHOS 454로 시판) 및 전체적으로 4~10P 원자를 지니고 알킬기가 평균 탄소수 15~16인을 갖는 폴리알킬 폴리 비스 페놀 A 폴리포스파이트(DOVERPHOS 613으로 시판)등이다.

예컨대, 실릴 중합체, 에스테르 및 임의의 기타 성분을 포함하는 본 발명에 따른 수 가교결합성 조성물은 기재 중합체를 에스테르, 본 명세서의 전 반부에 기재한 유형의 불포화 실란 화합물, 자유 라디칼 촉매, 즉 그라프트용 개시제(예, 유기 퍼옥시드)와 함께 압출하여 직접 가교 결합성 최종 물품의 형태로 제조된다. 본 방법은 예컨대, 절연 전선 및 케이블의 생산용의 주지의 MONOSIL(RTM)과정에 이용할 수 있다.

본 발명의 조성물은 실릴 중합체에서 물품을 제조하는 공지 기술을 사용하여 가교 결합 생성물의 제조에 사용할 수 있다. 예컨대, 이 조성물은 중공 성형(blow-molding)사출 성형, 도막 성형(film-moulding), 칼렌더링(calendering)압출, 로토(rotor)-성형 및 압출도공 기술에 사용할 수 있다. 이 조성물은 전선 케이블 피복용의 이용에 특히 바람직하다.

본 발명의 조성물을 사용하여 압출도공하여 제조한 전선 및 케이블 절연물은 개선된 표면 마무리성을 보인다.

실릴 중합체 및 에스테르를 포함하는 본 발명의 조성물은 사용할때까지 수분이 없는 대기에서 제조되고 유지되어야만 하여, 이는 이상적으로 장기 보존에 따른 조제 직후의 가교 결합을 최소화 한다.

본 발명의 조성물은 예컨대 10~150°C 및 특히 50~100°C의 온도에서 물에 노출되어 가교결합을 할 수 있다. 경화 시간은 에스테르(ii)의 농도 및 온도에 따라 0.1~500시간, 바람직하게는 0.5~30 시이 될 수 있다. 가교 결합은 단지, 습도 및 주변 온도 조건하의 보관, 습한 대기에서의 보관 또는 물 또는 증기 또는 습기의 처리만으로도 영향을 받을 수 있다. 예컨대, 이 조성물은 정상적으로 성형품으로 형성한 후에 수욕을 통과시키고, 증기 충전 캐비닛중에서 물로 스프레이 하거나 저장하여 가교 결합할 수 있다. 원한다면, 수욕은 에스테르 몇몇 산화방지제를 포함할 수 있다.

실란기의 가수분해 및 촉합용으로 필요한 물은 중합체 조성물중에 포함될 수 있다. 예컨대, 물은 중합체와 혼합될 수 있는 다른 물질, 예컨대 프로필렌 글리콜과 중합체 조성물에 혼합될 수 있다. 이 물은 예컨대 물 결정의 형태로 중합체와 혼합될 수 있는 물질에 물리적 또는 화학적으로 결합할 수 있다.

본 발명은 생성물을 열성형시키고, 이어서 물에 노출시켜 가교결합시킴이 특징인 본 발명의 안정화 가교 결합 조성물로 부터 성형 가교결합 생성물을 형성하는 방법을 포함한다. 바람직하게는 열성형은 전기 도전체의 압출도공이다. 예컨대, 에스테르 촉합 촉매를 포함하는 실릴 중합체로 압출도공한 전선 또는 케이블의 릴(reel) 또는 드럼(drum)은 승온에서 습기에 노출시켜 실릴 중합체의 가교 결합케 하는 것이 바람직하다. 노출은 약 80°C의 온수탱크중에서 액칭하거나 일반적으로 "사우나" (sauna)로 불리는 봉입구역중에서 약 100°C의 저함 증기에 노출시키는 형태를 취할 수 있다. 적당한 명세서의 요구 조건에 따르는 실릴 중합체의 가교 결합에 요구되는 시간 범위는 어느 정도를 전선 또는 케이블의 온도를 상승에 필요한 시간 및 실릴 중합체 코팅의 두께에 좌우된다. 대표적으로 1.5mm이 두께 층의 실릴 중합체를 지닌 25mm<sup>2</sup> 케이블 절연물 24m를 포함하는 릴은 약 6~30시간 처리되어 상기 기술을 사용하여 원하는 가교 결합도를 달성할 수 있다.

에스테르 실란을 촉합 촉매를 포함하는 실릴 중합체를 또한 실릴 중합체를 투과하는 대기 습기의 영향으로 주변 저장 조건하에서 서서히 가교결합된다.

어떤 특별한 에스테르의 가교결합성 조성물의 함유는 온도, 압력 및 습도의 주변 조건하에서 조성물의 가교결합 성향을 증대시키기 때문에, 본 발명에 따른 다른 조성물은 온도, 압력 및 습도의 주변 조건하에서 압착 48시간 내에 신속하게 가교결합할 수 있다. 따라서 승온에서 물 및 증기에 실릴 중합체를 노출시켜야 하는 필요성은 제거되거나 최소화 된다.

본 발명의 경화성 조성물품의 에스테르는 실릴 중합체의 경화를 촉매할 뿐만 아니라 공지 유기 주석 카르복실레이트에 비해 독성이 감소되는 부가적이점 및 산화방지제 또는 방화제 등과 같은 2차 부가적 특징을 지닐 수 있기 때문에, 경화 중합체중의 성분을 감소시켜 생산 단가를 축소하고 다성분 시스템의 비

호환성으로 발생가능한 문제점을 감소시킬 수 있다.

본 발명은 하기 실시예에서 구체적으로 설명된다.

(실시예 1~13)

에틸렌을 비닐 트리메톡시 실란과 공중합하여 용융지수(0.4g/10분)의 1.14중량% 비닐 트리메톡시 실란 유닛을 지닌 저밀도 폴리에틸렌(이하 실릴 중합체라함)을 수득한다. 이 실릴 중합체를 브라벤더 플라 스티코더에서 0.2% 또는 2중량% 양의 하기 특정된 각각의 인 화합물과 질소하 150℃로 5분간 배합하여 중 합체 조성물을 수득한다.

수득한 각 중합체 조성물을 작은 칩(약 2×2×2mm)으로 실란하고 먼저 젤 함량을 분석한 다음, 90℃의 물중에서 수회 액침시킨다. 가교결합 양의 함수인 겔 함량은 40℃의 비등 크실렌에서 24시간후에 용해되 지 않는 %에서의 ASTM D 2765를 기초로 한 방법으로 측정하며; 각각의 경우, 20~30이 크실렌 겔중의 소 냉에 넣는다. 각 소냉중의 몇몇 칩으로 매회 겔 함량을 시험한다.

모두 상업적 시판품으로 입수 가능한 폴리에틸렌 산화방지제인 포스파이트(A-H-또는 포스포나이트(J) 및 상기에 주어진 것의 상세한 구조는 (A) WESTON 626 (B) DOVERPHOS 49 (C) DOVERPHOS S 680 (D) DOVERPHOS S 68S (E) DOVERPHOS 11 (F) DOVERPHOS 12 (G) DOVERPHOS 613 (H) DOVERPHOS 454 및 J(IRGAFOS P-EPQ)와 같다.

DOVERPHOS 생성물은 미국 오하오 도버 소재의 DOVER Chemical Corporation 사로 부터 입수하며, ULTRANOX 626은 Brog Warner 사에서 IRGAFOS P-EPQ는 Ciba Geigy 사에서 입수한다. 이들은 다른 처리를 하지 않고 시판품을 그냥 사용한다.

그 결과는 하기와 같다.

[표 1]

시간 경과후의 겔 %					
실시예	2 * 포스파이트 또는 포스포나이트	0 시간	1 일	2 일	3 일
1	A	3.4	52.1	70.3	74.0
2	B	0.5	71.4	79.9	80.3
3	C	0.7	71.2	75.0	75.0
4	D	0.5	73.2	74.3	75.6
5	E	6.4	75.7	77.0	78.1
6	F	0.4	73.0	75.3	78.0
7	G	0.4	47.9	70.9	78.1
8	H	0.5	76.2	78.3	80.0
9	J	4.3	10.8	23.9	47.5

[표 2]

시간 경과후의 겔 %						
실시예	2 * 포스파이트	0시간	0.5시간	1시간	2시간	5시간
3	C	0.43	57.9	64.0	67.2	73.3
4	D	0.1	55.9	65.7	69	74
6	F	0.24	59.2	63.8	70.1	72.6
8	H	0.23	0.33	0.43	0.76	72.4

[표 3]

시간 경과후의 결 *					
실시예	2 * 포스파이트	0 시간	1시간	5시간	24시간
10	C	0.51	19.9	33.3	55.7
11	D	0.45	27.4	38.7	52.7
12	F	0.53	47.7	51.2	58.7
13	H	0.3	0.45	0.68	54.8

어떤 겔화 개시전의 화합물 H으로의 유도기는 현저하다.

[실시예 14~17]

90℃ 및 실시예 3, 4, 6, 및 8의 과정을 90℃ 대신 25℃의 물중에서 상기 조성물을 액침시켜 반복하고 겔화 시간을 재결정한다. 그 결과를 하기와 같다.

[표 4]

시간 경과후의 결 *						
실시예	2 * 포스파이트	0일	1일	2일	5일	12일
14	C	0.43	55.2	69.5	73.25	75.0
15	D	0.1	44.9	70.4	71.9	75.0
16	F	0.24	50.8	69.7	70.8	75.0
17	H	0.23	0.2	0.41	0.65	12.8

포스파이트 H를 지닌 실시예 8의 조성물을 주변온도 및 습도조건 하에서 실험실을 개방하여 공기와 접촉 케하여 미미한 겔화(개시시의 0.24%겔화외 비교되는 0.48%)를 얻는다.

[실시예 18, 19, 21, 22, 25 및 비교예 20, 23 및 24]

폴리 에틸렌 및 (i) 포스포라이트 (J) (Ciba Geigy 사가 IRGAFOS P-EPQ로 시판) 자체 또는 방해된 페놀, 즉 옥타레실 3-[3,5-디-t-부틸-4-히드록시 페닐] 프로피오네이트 (Ciba Geigy 사가 IRGANOX 1076으로 시판) 또는 (ii) 트리스(2,4-디-t-부틸 페닐) 포스파이트(Ciba Geigy 사가 IRGAFOS 168로 시판) 또는 (iii) 상기의 방해된 페놀만 또는 (iv) 상기 3개의 첨가제 없이 공중합한 동일 실란으로 실시예 1의 과정을 반복한다.

실시예 18 및 19, 비교예 19용으로 중합체 조성물을 질소하 150℃로 배합하고, 반면 실시예 21, 22, 25, 비교예 23 및 24용으로 배합은 대기의 150℃로 한다. 각 배합 조성물은 2분 동안 180℃로 가열한 다음, 10톤의 적하하에서 180℃로 3분간 압착하여 얇은 필름으로 형성한다. 각 필름을 Fourier 전환 적외선 분석법으로 90℃ 물중에서 12일 액침시킨 전후에 경화 조성물의 특징지우는 1025cm<sup>-1</sup>에서의 Si-O-Si 피크를 분석한다.

그 결과는 하기와 같다.

[표 5]

실시에 비교예	중량 및 첨가제		상대적 피크 높이
	화합물	페닐 (0.2%)	
실시에 18	PEPQ ( 0.1 % )	1076	2.2
실시에 19	PEPQ ( 2 % )	-	4.9
비교예 20	-	-	1.3
실시에 21	PEPQ ( 0.1 % )	1076	2.05
실시에 22	PEPQ ( 0.2 % )	-	2.2
비교예 23	-	-	1.3
비교예 24	-	-	2.0
실시에 25	168 ( 0.2 % )	-	2.0

[실시에 26~28 및 비교예 29]

에틸렌을 비닐 트리메톡시 실란과 공중합하여 용융지수 1.5g/10분의 1.40중량% 비닐 트리메톡시 실란 단위를 지닌 저밀도 폴리에틸렌(이하 실릴중합체라 한다)을 수득한다. 이 실릴 중합체를 500ppm의 IRGANOX 1330 산화방지제[1,3,5-트리메틸-2,4,6-XMFLTM(3,5-디-t-부틸-4-히드록시 벤질)벤젠, Ciba, Ciegy 사가 시판]를 첨가하여 안정화 시킨다. 용융지수 0.2g/10분(시험방법 ISO 1133에 따름)의 상표 LD 1302로 BD Chemicals가 시판하는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 포함하는 마스터 벤티치를 만든다. 89.5중량부의 LDPE를 2.5중량부의 IRGANOX MD 1024 금속 착화제[N,N'-비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시 페닐)]프로피온 히드라지드(Ciba Geigy사가 시판) 및 3중량부의 IRGANOX 1010 페놀계 산화방지제(Ciba Geigy사가 시판하는 펜타에리트리올을 지닌 3(3,5-디-t-부틸-4-히드록시 페닐)프로피온산의 테트라 에스테르)및 또한 상기 실시예 4에 사용한 것과 같은 5중량부의 DOVERPHOS S 680 포스파이트와 혼합하여;Banbury 혼합기로 110~115도 11분간 150~200rpm의 최고 혼합속도로 혼합한다.

각종 량의 마스터벤티치를 각 종량의 실릴 중합체와 혼합하여 0.7%의 디부틸 주석 알리에이르(DBTM) 경화 촉매 및 전기와 동량의 IRGANOX MD 1024및 1010을 지닌 93.8%를 포함하는 마스터벤티치 5부가 있는 95부의 상기 실릴 중합체의 수경화 조성물(비교예 29)와 비교되는 수경화 조성물을 수득한다. 마스터벤티치 및 실릴 중합체의 혼합물을 140℃~193℃의 온도로 압출기에서 배합하고 45~48rpm의 압출 스크류 속력으로 1.4mm전선을 44m/분으로 도포하여 직경 3.07~3.12mm의 도포케이블을 얻는다. 4개 혼합물의 경화 전선 표면의 조직 및 질은 모두 동일하다. 경화 전선의 가열 신장, 인장 강도, 신장 및 135℃로 7일간의 숙성후 저항(인장강도 및 신장의 보유로 나타난 바와 같이)을 각각 IEC 811-2-1, IEC 811-1-1, IEC 811-1-1 및 IEC 811-1-2 시험방법에 따라 시험한다.

[표 6]

실시에	26	27	28	비교예 29
마스터벤티치 중량 %	10	15	20	5
실릴 중합체 중량 %	90	85	80	95
가열 신장	185	114	71	65
인장강도 (MPa)	21.8	22.5	22.4	19.4
신장 %	573	533	480	460
인장강도	-	-	90	99
신장	-	-	67	95

[실시에 30~32]

20부의 DOVERPHOS 680 포스파이트 및 다른 량의 IRGANOX 1010, MD 1024 및 LDPE를 포함하는 마스터벤티치로 실시예 28의 과정을 반복한다. 이 마스터벤티치를 실시예 26의 실릴 중합체에 관한 5:95중량비로 혼합한다. 이 마스터벤티치는 하기와 같다.

[표 7]

실시에	30	31	32
LDPE	72.5	77.5	80
IRGANOX 1010	5		-
IRGANOX MD 1024	2.5	2.5	-
DOVERPHOS 680	20	20	20

이 제제를 80℃의 물중에서 16시간 액침 경화시켜 실시예 28의 것과 비교되는 목적물을 수득한다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

(i) 실릴 중합체(가수분해 가능한 실란기가 매달린 가교결합성 유기 중합체) 및 (ii) 인 또는 황 산소산의 실질적인 비-산성 에스테르임이 특징인 수경화 촉매를 포함하는 수경화성 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 어떤 유기 주석 촉매도 실질적으로 제외됨을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 3**

제1항 또는 2항에 있어서, 임의의 다른 실란을 촉매 촉매도 실질적으로 제외됨을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 4**

제1항 또는 2항에 있어서, 촉매(ii)가 포스파이트임을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 포스파이트 양이 실릴 중합체의 0.1~5중량% 임을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 6**

제1항 또는 2항에 있어서, 포스파이트가 분자당 적어도 2이상의 포스파이트 에스테르 기를 가짐을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 포스파이트가 2~4 히드록실 기가 있는 적어도 하나 이상의 폴리올에서 유도됨을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 포스파이트가 인-산소 지방족 결합보다 인-산소 방향족 결합이 많음을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 9**

제7항 또는 8항에 있어서, 포스파이트가 분자당 적어도 3이상의 포스파이트 기가 있는 폴리포스파이트임을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 10**

제7항 또는 8항에 있어서, 포스파이트가 R<sup>16</sup>은 4가의 기인 (-O)<sub>2</sub>R<sup>16</sup>(O-)<sub>2</sub>기에 2개의 인 원자가 결합된, 2개의 인-산소함유 고리를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 포스파이트가 또한 지방족 모노 알코올에서 형성됨을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 12**

제1항 또는 2항에 있어서, 조성물이 적어도 하나 이상의 페놀계 또는 아민 산화방지제를 함유함을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 13**

(a) 임의의 다른 실란올 축합 촉매 부재하의, 불활성 열가소성 중합체와 인 또는 황 산소 산의 실질적인 비-산성 에스테르의 수경화 촉매를 가지고 예비 혼합한 마스터벤티치를 만든 후에, (b) 상기 마스터벤티치를 실릴 중합체와 혼합하는 것을 특징으로 하는 수경화성 조성물을 제조하는 방법.

**청구항 14**

제1항의 조성물중의 경화 촉매(ii) 존재하에서 실릴 중합체가 경화됨을 특징으로 하는 촉매 존재하의 물과 실릴 중합체(i)을 포함하는 조성물의 경화 방법.