



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월16일
 (11) 등록번호 10-1798693
 (24) 등록일자 2017년11월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 3/30 (2006.01) *C08K 5/3492* (2006.01)
H01B 7/28 (2006.01) *H01B 9/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7008003
 (22) 출원일자(국제) 2011년09월23일
 심사청구일자 2016년09월12일
 (85) 번역문제출일자 2013년03월29일
 (65) 공개번호 10-2013-0114114
 (43) 공개일자 2013년10월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/052910
 (87) 국제공개번호 WO 2012/050792
 국제공개일자 2012년04월19일
 (30) 우선권주장
 61/388,292 2010년09월30일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2003261725 A*
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
 유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 테크
 날리지 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미드랜드 다운 센터 2020
 (72) 발명자
 피슨 티모씨 제이
 미국 07728 뉴저지주 프리홀드 헬렌 애비뉴 32
 코겐 제프리 엠
 미국 08822 뉴저지주 플레밍턴 브레인트리 코트 6
 (74) 대리인
 양영준, 백만기

심사관 : 오주철

(54) 발명의 명칭 전압 안정화된 내부층을 갖는 코팅된 도체

(57) 요약

본 발명의 개시는 절연 파괴 강도를 개선시킨 중합체 조성물이다. 중합체 조성물은 폴리올레핀 및 전압 안정화제를 포함한다. 전압 안정화제는 트리아진을 함유한다. 트리아진은 케토-엔올 호변이성질현상(keto-enol tautomerism)을 가능하게 하는 치환기를 포함할 수 있으며, 이는 추가의 에너지 용량을 갖는 전압 안정화제를 제공한다. 본 발명의 중합체 조성물을 전력 케이블의 절연층으로 사용할 경우, 개선된 절연 파괴 강도를 나타낸다.

(56) 선행기술조사문헌

JP2009084571 A*

KR1019830007755 A

JP2004075869 A*

KR1020030086597 A

WO2002070600 A2

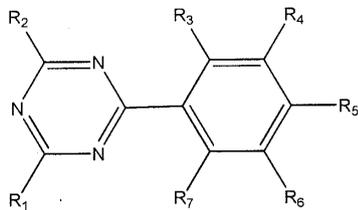
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

도체;
 불투명한 최외부층;
 도체와 최외부층 사이에 위치하는 도체 상의 내부층
 을 포함하고, 내부층은
 폴리올레핀; 및
 화학식 I의 트리아진
 을 포함하는 중합체 조성물을 포함하는, 코팅된 도체.
 <화학식 I>



여기서, R₁-R₇은 동일하거나 다르며, R₁-R₇ 각각은 수소, C₁-C₃₀ 하이드로카르빌기, 치환된 C₁-C₃₀ 하이드로카르빌기, 하이드록실기, 및 그들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,
 폴리올레핀은 폴리에틸렌인, 코팅된 도체.

청구항 3

제1항에 있어서,
 폴리올레핀은 가교 결합된 폴리에틸렌인, 코팅된 도체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 C₁-C₃₀ 하이드로카르빌기인, 코팅된 도체.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 치환된 C₁-C₃₀ 하이드로카르빌기인, 코팅된 도체.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 R₁ 및 R₂의 적어도 하나는 아릴기를 포함하는, 코팅된 도체.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
R₁ 및 R₂의 각각은 아틸기를 포함하는, 코팅된 도체.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
중합체 조성물이 0.1 중량% 내지 3 중량%의 트리아진을 포함하는, 코팅된 도체.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
중간 전압 전력 케이블, 고전압 전력 케이블, 및 초 고전압 전력 케이블로 이루어진 군으로부터 선택되는, 코팅된 도체.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
내부층은 절연층인, 코팅된 도체.

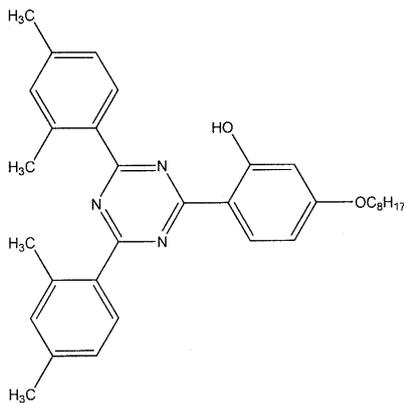
청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
내부층은 차폐층인, 코팅된 도체.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
트리아진은 화학식 II를 갖는, 코팅된 도체.

<화학식 II>



발명의 설명

기술 분야

[0001] 전형적인 전력 케이블은 하나 이상의 중합체 재료 층으로 둘러싸인 케이블 코어 내에 하나 이상의 도체를 포함한다. 중간 전압(6 내지 36 kV) 및 고전압(36 kV 초과) 및 초 고전압(220 kV 초과) 케이블은 전형적으로 내부 반도체 층으로, 이어서 절연층으로, 그 다음에는 외부 반도체 층 및 최외부층(또는 시스)으로 둘러싸인 코어를 포함한다.

배경 기술

[0002] 케이블 시스템의 내하력(load-carrying capacity)은 도체로부터의 열 전달에 의해 부분적으로 제한된다. 절연층 및/또는 반도체 층에 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀이 흔히 사용된다. 폴리에틸렌은 낮은 유전율과 상대적으로 높은 전기 절연 파괴 강도를 갖는다.

[0003] 전력 케이블 내의 절연층의 전기 절연 파괴 강도를 증가시키는 폴리올레핀 조성물용 전압 안정화제가 알려져 있다. 통상의 전압 안정화제(예를 들어 다환형 방향족 물질의 군, 예컨대 아센류)는, 그러나, 폴리올레핀과의 상용성(compatibility)이 부족하다. 당 업계에서는, (i) 케이블 절연재의 전기 절연 파괴 강도를 증가시키고, (ii) 기존 케이블 디자인과의 신뢰성을 높이고 및/또는 (iii) 증가된 양의 에너지를 전달할 수 있는 고-응력(high-stress) 디자인을 제공하기 위해 폴리올레핀과 상용성인 전압 안정화제의 필요성을 지속적으로 인식하고 있다.

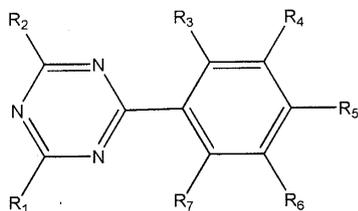
발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 개시는 전기 절연 파괴 강도를 개선시킨 중합체 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 중합체 조성물은 (i) 중합체 성분과 (ii) 전압 안정화제(VSA)로 이루어지며, 개선된 전기 절연 파괴 강도 및 높은 전기 응력에 대해 증가된 내성을 나타낸다. 본 발명의 전압 안정화제는 폴리올레핀과 상용성이며, 전력 케이블 절연 조성물에 통상적으로 실시되는 가교 결합 화학반응에 영향을 거의 주지 않으면서도 폴리올레핀에 대한 전기 절연 파괴 강도를 증가시킨다. 본 발명의 중합체 조성물은 와이어 및 케이블 용품(applications), 특히 전력 케이블 내의 절연층 용도로 사용된다.

[0005] 일 실시양태에서, 코팅된 도체가 제공되며, 이는 도체, 불투명한 최외부층 및 내부층 - 층들은 도체 상에 위치한다 - 을 포함한다. 내부층은 도체와 최외부층 사이에 위치한다. 내부층은 중합체 조성물로 이루어진다. 중합체 조성물은 폴리올레핀 및 하기 화학식 I의 트리아진을 포함한다.

[0006] <화학식 I>



[0007] R₁-R₇은 동일하거나 다르다. R₁-R₇ 각각은 수소, C₁-C₃₀ 하이드로카르빌기, 치환된 C₁-C₃₀ 하이드로카르빌기, 하이드록실기, 및 그들의 조합 중에서 선택된다.

[0009] 본 발명 개시의 이점은, 절연 파괴 강도를 개선시킨 중합체 조성물이다.

[0010] 본 발명 개시의 이점은, 폴리올레핀과의 상용성을 개선시킨 전압 안정화제이다.

[0011] 본 발명 개시의 이점은, 중합체 조성물에서 트리잉(treeing)을 감소시킨 전압 안정화제이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른 전력 케이블의 사시도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시양태에 따른 실시예 1 및 2의 중합체 조성물에 대한 와이불 분석(Weibull analysis)을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명의 개시는 중합체 조성물을 제공한다. 중합체 조성물은 (i) 중합체 성분, (ii) 전압 안정화제 및 (iii) 선택적으로 다른 첨가제를 포함한다.

- [0014] 중합체 성분은 열가소성 수지재 및/또는 열경화성 수지재(예를 들어, 실리콘 고무)를 포함할 수 있다. 중합체 성분은 가교 결합될 수 있거나, 비가교 결합될 수 있다. 적합한 열가소성 수지의 비제한적인 예로는, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 비닐 중합체, 폴리아미드, 폴리이미드, 아크릴, 폴리스티렌, 폴리설폰, 폴리에테르케톤, 셀룰로오즈, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴루오로중합체, 및 올레핀-비닐 공중합체, 올레핀-알릴 공중합체 및 폴리에테르와 폴리아미드의 공중합체 등의 공중합체가 포함된다. 비닐 중합체의 예로는, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 공중합체, 폴리비닐 알콜 및 폴리비닐 아세탈이 포함된다.
- [0015] 가교 결합된 중합체 성분을 사용하는 것이 바람직할 경우, 가교 결합은 다음의 비제한적인 절차: 자유 라디칼 가교 결합(즉, 퍼옥사이드 가교 결합); 방사선 가교 결합(전자 가속기, 감마선, X선, 마이크로파 등의 고 에너지 방사선); 열적 가교 결합 및/또는 수분 경화성 가교 결합(즉, 실란-그래프트) 중 하나 이상에 의해 달성될 수 있다.
- [0016] 일 실시양태에서, 중합체 성분은 폴리올레핀이다. 적합한 폴리올레핀의 비제한적인 예로는, 단일중합체 및 하나 이상의 C₂-C₂₀ α-올레핀을 함유하는 공중합체가 있다. 본 발명의 개시 목적 상, 에틸렌은 α-올레핀으로 간주된다. 적합한 α-올레핀의 비제한적인 예로는, 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이 포함된다. 적합한 폴리올레핀의 비제한적인 예로는, 에틸렌계 중합체, 프로필렌계 중합체 및 그들의 조합이 포함된다. "에틸렌계 중합체" 또는 "폴리에틸렌" 등의 용어는 에틸렌으로부터 유도된 적어도 50 몰퍼센트(몰%) 단위를 함유하는 중합체이다. "프로필렌계 중합체" 또는 "폴리프로필렌" 등의 용어는 프로필렌으로부터 유도된 적어도 50 몰 퍼센트 단위를 함유하는 중합체이다.
- [0017] 일 실시양태에서, 중합체 성분은 에틸렌계 중합체이다. 에틸렌계 중합체는 에틸렌 단일중합체 또는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체일 수 있다. α-올레핀 함량은 혼성중합체의 중량을 기준으로 약 5, 약 10, 약 15, 약 20 또는 약 25 중량% 내지 50 미만, 약 45 미만, 약 40 미만 또는 약 35 중량% 미만이다. α-올레핀 함량은 Randall에 의해 기술된 절차(Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3))를 이용한 ¹³C 핵자기 공명(NMR) 분광법으로 측정한다. 일반적으로, 혼성중합체의 α-올레핀 함량이 많을수록, 혼성중합체의 밀도는 더 적어지고 비정질성이 더 커지며, 이는 보호 절연층용으로 바람직한 물리적 및 화학적인 성질이다.
- [0018] α-올레핀은 C₃₋₂₀ 선형, 분지형 또는 환형 α-올레핀이다. C₃₋₂₀ α-올레핀의 적합한 비제한적인 예로는, 프로펜, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-옥타데센이 포함된다. α-올레핀은 또한, 시클로헥산 또는 시클로펜탄 등의 환형 구조를 포함하여, 3-시클로헥실-1-프로펜(알릴 시클로헥산) 및 비닐 시클로헥산 등의 α-올레핀이 생성된다. 고전적인 용어의 의미에서 볼 때 α-올레핀은 아니지만, 본 발명의 개시 목적 상, 노보르넨 및 관련 올레핀, 특히 5-에틸리넨-2-노보르넨 등의 특정 환형 올레핀은 α-올레핀이며, 상술한 α-올레핀의 일부 또는 전부를 대신해 사용될 수 있다. 마찬가지로, 본 발명의 개시 목적 상, 스티렌 및 그 관련 올레핀(예를 들어, α-메틸스티렌 등)도 α-올레핀이다. 적합한 에틸렌계 중합체의 비제한적인 예로는, 이하의 공중합체: 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/1-옥텐, 에틸렌/스티렌, 에틸렌-비닐 아세테이트, 에틸렌-비닐 프로피오네이트, 에틸렌-비닐 이소부티레이트, 에틸렌-비닐 알콜, 에틸렌메틸 아크릴레이트, 에틸렌-에틸 아크릴레이트, 에틸렌-에틸 메타크릴레이트, 에틸렌/부틸 아크릴레이트 공중합체(EBA), 에틸렌-알릴 벤젠, 에틸렌-알릴 에테르 및 에틸렌-아크롤레인; 에틸렌-프로필렌(EPR) 또는 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 고무; 천연 고무; 부틸 고무 등을 포함한다.
- [0019] 적합한 3원중합체의 비제한적인 예로는, 에틸렌/프로필렌/1-옥텐, 에틸렌/프로필렌/부텐, 에틸렌/부텐/1-옥텐, 에틸렌/프로필렌/디엔 단량체(EPDM) 및 에틸렌/부텐/스티렌이 포함된다. 공중합체/혼성중합체는 랜덤(random) 또는 블록형(blocky)일 수 있다.
- [0020] 에틸렌계 중합체는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및/또는 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE)일 수 있다. 본 발명 개시의 실시예에 사용되는 에틸렌계 중합체는 단독으로 사용될 수 있거나, 또는 하나 이상의 다른 에틸렌계 중합체와 조합으로 사용될 수 있으며, 예를 들어, "서로 다른" - 이는 에틸렌계 중합체가 단량체/공단량체 조성 및 함량, 용융 지수, 용융 온도, 분지화도, 촉매를 사용한 제조법 등의 적어도 하나의 특성을 통해 공통적이지 않음을 의미함 - 둘 이상의 에틸렌계 중합체의 블렌드일 수 있다. 에틸렌계 중합체가 둘 이상의 에틸렌계 중합체의 블렌드이면, 에틸렌계 중합체는 임의의 반응기-내(in-reactor) 공정 또는 반응기-후(post-reactor) 공정에 의해 블렌딩될 수 있다. 반응기는 동일한 촉매로 채워지지만, 상이한 조건, 예를 들어 상이한 반응물 농도, 온도, 압력 등에서 운전될 수 있거나,

또는 동일한 조건에서 운전되지만 상이한 촉매로 채워질 수 있다.

[0021] 고압 공정으로 제조된 에틸렌계 중합체의 예로는, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(EVA), 에틸렌 에틸 아크릴레이트 공중합체(EEA) 및 에틸렌 실란 아크릴레이트 3원중합체가 포함되지만, 이것으로만 제한되는 것은 아니다.

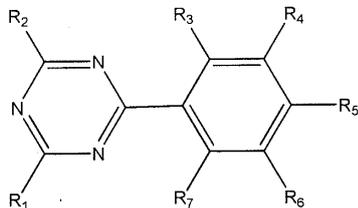
[0022] 에틸렌계 중합체의 비제한적인 예로는, 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE)(예를 들어, 다우 케미컬사에서 제조한 FLEXOMER® 에틸렌/1-헥센 폴리에틸렌), 균질 분지형, 선형 에틸렌/ α -올레핀 공중합체(예를 들어, 미쯔이 페트로케미컬사의 TAFMER® 및 엑스 케미컬사의 EXACT®), 균질 분지형, 사실상 선형 에틸렌/ α -올레핀 중합체(예를 들어, 다우 케미컬사에서 구매가능한 AFFINITY® 및 ENGAGE® 폴리에틸렌) 및 에틸렌 블록 공중합체(예를 들어, 다우 케미컬사에서 구매가능한 INFUSE® 폴리에틸렌)가 포함된다. 사실상 선형 에틸렌 공중합체는 미국 특허 제5,272,236호, 제5,278,272호 및 제5,986,028호에 개시되어 있다.

[0023] 전압 안정화제

[0024] 중합체 성분 이외에, 중합체 조성물은 또한, 전압 안정화제(VSA)를 포함한다. 본원에서 기재한 "전압 안정화제"는, 전계에 노출될 시의 중합체 물질에 대한 손상을 감소시키는 화합물이다. VSA가 전자들을 포획 또는 비활성화시켜 절연재 내에서의 전기적 트리잉을 억제하거나, 아니면 고도로 국지화된 전계 (결함 또는 오염 물질 근처)의 효과적인 차폐를 제공함으로써 폴리올레핀에 대해 손상을 줄 수 있는 주입 전자들의 에너지 및/또는 진동수를 감소시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 중합체 성분과 VSA의 블렌딩에 의해 트리잉이 억제되거나, 아니면 지연된다. 특정 이론에 제한되지 않지만, VSA가 중합체 성분 내의 결함을 채우고/채우거나 둘러싸는 것으로 여겨지며, 결함은 트리 시작점이다. 결함은 중합체 성분 내에 존재하는 공극 및/또는 불순물을 포함한다.

[0025] 중합체 조성물은 (i) 폴리올레핀, (ii) 트리아진을 함유하는 VSA, 및 (iii) 선택적 첨가제를 포함한다. 트리아진은 하기 화학식 I을 갖는다.

[0026] <화학식 I>



[0027] R1-R7은 동일하거나 다르다. R1-R7 각각은 수소, C1-C30 하이드로카르빌기, 치환된 C1-C30 하이드로카르빌기, 하이드록실기, 및 그들의 조합 중에서 선택된다.

[0029] 본원에서 기재된 용어 "하이드로카르빌" 또는 "하이드로카본"은, 분지형 또는 비분지형, 포화 또는 불포화, 환형, 다환형, 융합, 또는 비환형 중 및 그 조합을 비롯한, 단지 수소와 탄소 원자를 함유하는 치환기이다. 하이드로카르빌기의 비제한적인 예로는, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알카디에닐기, 시클로알케닐기, 시클로알카디에닐기, 아릴기, 아랄킬기, 알킬아릴기 및 알키닐기가 포함된다.

[0030] 본원에 개시된 용어 "치환된 하이드로카르빌" 또는 "치환된 하이드로카본"은, 하나 이상의 비하이드로카르빌 치환기로 치환되는 하이드로카르빌기이다. 비하이드로카르빌 치환기의 비제한적인 예로는, 헤테로원자가 있다. 본원에 개시된 용어 "헤테로원자"는, 탄소 또는 수소 이외의 원자이다. 헤테로원자는 주기율표의 IV족, V족, VI족 및 VII족 중의 비탄소 원자일 수 있다. 헤테로원자의 비제한적인 예로는, 할로젠(F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S 및 Si가 포함된다. 치환된 하이드로카르빌기는 또한, 할로하이드로카르빌기 및 규소 함유 하이드로카르빌기를 포함한다. 본원에 개시된 용어 "할로하이드로카르빌"기는 하나 이상의 할로젠 원자로 치환된 하이드로카르빌기이다. 치환된 하이드로카르빌의 예는 알콕시기이다.

[0031] 일 실시양태에서, 폴리올레핀은 폴리에틸렌이다.

[0032] 일 실시양태에서, 폴리올레핀은 가교 결합된 폴리에틸렌이다.

[0033] 일 실시양태에서, R1 및 R2의 적어도 하나는 C1-C30 하이드로카르빌기이다.

[0034] 일 실시양태에서, R₁ 및 R₂의 적어도 하나는 치환된 C₁-C₃₀ 하이드로카르빌기이다.

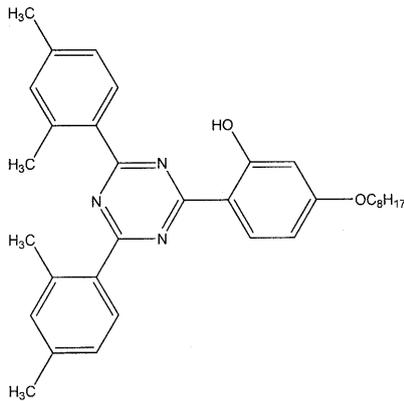
[0035] 일 실시양태에서, R₁ 및 R₂의 적어도 하나는 아릴기를 포함한다.

[0036] 일 실시양태에서, R₁ 및 R₂의 각각은 아릴기를 포함한다.

[0037] 일 실시양태에서, 트리아진은 케토-엔올 호변이성질현상(keto-enol tautomerism)이 가능하다. 이 실시양태에서, R₃ 및 R₇ 중 적어도 하나는 하이드록실기이다. 특정 이론에 얽매이지 않으나, 케토-엔올 호변이성질현상은 향상된 에너지 소산을 갖는 VSA를 제공하는 것으로 생각된다. 케토-엔올 호변이성질현상은 트리아진에 전자 포획을 위한 추가의 용량을 제공한다.

[0038] 케토-엔올 호변이성질현상이 가능한 트리아진의 비제한적 예는 하기 화학식 II의 트리아진이다.

[0039] <화학식 II>



[0040]

[0041] 일 실시양태에서, 중합체 조성물은 약 0.1 중량% 또는 약 0.2 중량% 내지 약 3 중량% 또는 약 1 중량%의 트리아진을 함유한다. 트리아진은 임의의 상기 개시한 화학식 I 및/또는 화학식 II일 수 있다.

[0042] 일 실시양태에서, VSA는 2종의 상이한 화학식 I 및/또는 화학식 II의 트리아진의 혼합물일 수 있다.

[0043] 상기 VSA는 본 중합체 조성물을 함유하는 절연층의 전기 절연 파괴 강도를 예상외로 개선시킨다. 전기 절연 파괴 강도의 개선은 후술할 실시예 1 및 2에 보여진 증가된 절연 파괴 전압에서 알 수 있다.

[0044] 또한, 본 VSA는 폴리올레핀 매트릭스에서의 가용성이 우수하며 낮은 이동 경향을 나타낸다. 본 VSA는 중합체 조성물의 다른 성분, 특히 가교 결합제와 함께 효과적으로 사용될 수 있다.

[0045] 첨가제

[0046] 상술한 임의의 중합체 조성물은 선택적으로 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 적합한 첨가제의 비제한적인 예로는, 산화방지제, 안정화제, 가공 조제, 스코치 지연제 및/또는 가교 결합 촉진제가 포함된다. 산화 방지제로서는, 입체 장애형 또는 반-입체 장애형 페놀, 방향족 아민, 지방족 입체 장애형 지방족 아민, 유기 포스파이트, 티오 화합물 및 그들의 혼합물을 들 수 있다. 전형적인 가교 결합 촉진제는 비닐 또는 알릴기를 갖는 화합물, 예를 들어 트리알릴시아누레이드, 트리알릴이소시아누레이드 및 디-, 트리- 또는 테트라-아크릴레이트를 포함할 수 있다. 다른 첨가제로서는, 난연성 첨가제, 산포집제, 무기 충전제, 수트리(water-tree) 지연제 및 기타 전압 안정화제를 들 수 있다.

[0047] 본원에 개시된 "스코치 지연제"는 사용된 전형적인 압출 온도에서, 중합체 조성물의 압출 동안 스코치의 형성을 감소시키는 화합물로서, 상기 화합물을 사용하지 않고 압출된 동일한 중합체 조성물에 비해서, 스코치 형성을 감소시킨다. 스코치 지연 특성 외에도, 스코치 지연제는 가교 결합 단계 동안 가교 결합 성능의 촉진, 즉 향상과 같은 다른 효과도 동시에 가져올 수 있다.

[0048] 중합체 조성물은 본원에 개시된 둘 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

[0049] 코팅된 도체

[0050] 본 발명의 개시는 본 발명의 중합체 조성물을 포함한 제품을 제공한다. 일 실시양태에서, 본 발명의 제품은 도

체 및 도체 상의 코팅재를 포함한다. 이것은 코팅된 도체를 형성한다. 이 도체는 단일 케이블 또는 함께 묶인 복수의 케이블(즉, 케이블 코어, 또는 코어)일 수 있다. 코팅된 도체는 유연하거나, 반-강성이거나, 강성일 수 있다. 적합한 코팅된 도체의 비제한적인 예로는, 가전제품용 가요성 와이어링 등의 가요성 와이어링, 전력 케이블, 셀 폰 및/또는 컴퓨터용 충전기 와이어, 컴퓨터 데이터 코드, 전력 코드, 전기 기구 와이어링재 및 가전 제품 부속 코드 등이 포함된다.

[0051] 도체 상에는 코팅재가 위치된다. 코팅재는 절연층 및/또는 차폐층 및/또는 반도체층 등의 하나 이상의 내부층일 수 있다. 코팅재는 또한, 하나 이상의 외부층("재킷" 또는 "시스"라고도 함)을 포함할 수 있다. 코팅재는 본원에 개시된 본 발명의 중합체 조성물 중 임의의 것을 포함한다. 본원에 개시된 "상(on)"은 코팅재(또는 층)와 도체 간의 직접 접촉 또는 간접 접촉을 포함한다. "직접 접촉"은 코팅재와 도체 사이에 중간층 및/또는 중간 재료가 위치되지 않고 코팅재가 도체에 직접 접촉하는 구성이다. "간접 접촉"은 코팅재와 도체 사이에 중간 구조 또는 재료가 위치하는 구성이다. 코팅재는 도체를 전체적으로 또는 부분적으로 커버하거나, 아니면 도체를 둘러싸거나 감싼다. 코팅재는 도체를 둘러싸는 단독 구성성분일 수 있다. 또는, 코팅재는 금속 도체를 감싸는 하나의 다층 구조체, 재킷 또는 시스 층일 수 있다.

[0052] 일 실시양태에서, 코팅된 도체가 제공되며, 이는 도체, 내부층 및 불투명한 최외부층(또는 시스)을 포함한다. 최외부 불투명층은 노출된 층 또는 주위 환경과 접하는 층이다. 내부층은 도체와 최외부층 사이에 위치한다. 환언하자면, 내부층은 주위 환경에 노출되지 않고/거나 태양광에 노출되지 않는다. 내부층은 폴리올레핀 및 상기한 VSA를 함유하는 중합체 조성물을 포함한다. VSA는 임의의 화학식 I 및/또는 화학식 II의 트리아진, 또는 본원에 개시된 2종의 상이한 트리아진의 블렌드일 수 있다.

[0053] 일 실시양태에서, 내부층(폴리올레핀 및 VSA 함유)은 태양광에 노출되는 층을 제외한다.

[0054] 일 실시양태에서, 내부층의 중합체 조성물은 폴리에틸렌을 함유한다.

[0055] 일 실시양태에서, 내부층의 중합체 조성물은 가교 결합된 폴리에틸렌을 함유한다.

[0056] 일 실시양태에서, 코팅된 도체는 1 kV 초과 전압, 또는 6 kV 초과 전압 내지 36 kV(중간 전압), 또는 36 kV 초과(고전압), 또는 220 kV 초과(초 고전압)의 전압에서 동작하는 전력 케이블이다. 도 1은 금속 도체(12), 내부 차폐층(14), 절연층(16), 외부 차폐층(18), 권선 와이어 또는 도전성 밴드의 금속 스크린(20) 및 최외부층(22)(시스라고도 공지됨)를 포함하는 절연 전력 케이블(10)(즉, 코팅된 도체)을 도시한다. 최외부층(22)은 불투명하다.

[0057] 일 실시양태에서, 내부 차폐층(14) 및/또는 절연층(16) 및/또는 외부 차폐층(18)은 폴리에틸렌 및 화학식 I 및/또는 II의 트리아진을 함유하는 중합체 조성물로 이루어진다. 환언하자면, 내부층은 절연층 및/또는 차폐층일 수 있으며, 이들 중 하나 또는 둘 다는 본 발명의 중합체 조성물을 함유한다.

[0058] 본 발명의 코팅된 금속 도체는 본원에 개시된 둘 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

[0059] 정의

[0060] 본원에 개시된 원소의 주기율표에 대한 모든 참조는 2003년 CRC Press, Inc.가 저작권을 소유하고 발행한 원소 주기율표를 참조해야 한다. 또한, 족(Group) 또는 족들(Groups)에 대한 어떤 참조든지 족 넘버링 IUPAC 체계를 이용하여 이 원소 주기율표에 반영된 족 또는 족들에 대한 것일 것이다. 반대로 설명되거나, 문맥에서 내포되거나, 당 업계에서 통상적인 경우, 모든 부(parts) 및 퍼센트는 중량을 기준으로 한다. 미국 특허 실무상, 본원에서 참조한 모든 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용은 특허, 합성 기술, 정의(본원에서 제공된 어떤 정의와도 상반되지 않는 정도로) 및 본 기술 분야의 일반적인 지식에 있어서 전체적으로 본원에 원용하기로 한다(또는 그 등가물인 미국 버전 역시 원용된다).

[0061] 본원에서 인용된 임의의 수치 범위는 임의의 하한값과 임의의 상한값 간에 적어도 2 단위의 간격이 존재하면, 하한값과 상한값 사이의 증분을 1 단위로 한 모든 값을 포함한다. 일례로서, 예를 들어, 블렌드 성분의 양, 연화 온도, 용융 지수 등의 성분의 양 또는 조성이나 물리적 특성 값이 1 내지 100 사이인 것으로 명시되면, 본 명세서에서는, 예를 들어, 1, 2, 3 등의 모든 개별 값 및 1 내지 20, 55 내지 70, 97 내지 100 등의 모든 부분 범위(subrange)가 분명히 열거되는 것으로 된다. 값이 1 미만인 경우에는, 1 단위는 필요에 따라 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 한다. 이들은 단지 구체적으로 의도한 것의 예에 불과한 것으로, 열거한 최저값과 최고값 사이의 수치의 모든 가능한 조합은 본 명세서에서 분명히 명시한 것으로 간주해야 한다. 환언하자면, 본원에 인용된 임의의 수치 범위는 명시된 범위 내의 임의의 값 또는 부분 범위를 포함한다. 기준 용융 지

수, 용융 유속 및 기타 특성에 대한 수치 범위가 본원에서 논의된 바와 같이, 인용되었다.

- [0062] 본원에 개시된 용어 "알킬"은 분지형 또는 비분지형, 또는 포화 하이드로카본 라디칼을 지칭한다. 적합한 알킬 라디칼의 비제한적인 예로는, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, t-부틸, i-부틸(또는 2-메틸프로필) 등이 포함된다. 알킬은 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0063] 본원에 개시된 용어 "아릴" 또는 "아릴기"는 방향족 하이드로카본 화합물로부터 유래된 치환기이다. 아릴기는 총 6 내지 20개의 고리 원자를 가지며, 분리되거나 또는 융합된 하나 이상의 고리를 가지며, 알킬 및/또는 할로기로 치환될 수 있다. 방향족 고리(들)는 특히, 페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 비페닐을 포함할 수 있다.
- [0064] 본원에 개시된 용어 "아릴알킬" 또는 "아릴알킬기"는 지방족 및 방향족 구조를 모두 함유하는 화합물이다. 용어 "아릴알킬기"는 "아랄킬기"(적어도 하나의 아릴기로 치환된 알킬기) 및/또는 "알킬아릴기"(적어도 하나의 알킬기로 치환된 아릴기)를 포함한다.
- [0065] 본원에 개시된 용어 "블렌드" 또는 중합체 블렌드"는 둘 이상의 중합체의 블렌드이다. 그러한 블렌드는 혼화성(분자 수준에서 상 분리되지 않음)일 수도 아닐 수도 있다. 그러한 블렌드는 상 분리될 수도 아닐 수도 있다. 그러한 블렌드는 투과형 전자 분광법, 광 산란, x선 산란 및 본 기술 분야에 공지된 기타 방법으로 측정된 하나 이상의 도메인 구성을 함유할 수도 아닐 수도 있다.
- [0066] 절연체의 "절연 파괴 전압"은 절연체의 일부가 전기적으로 도통하게 되는 최소 전압이다.
- [0067] "케이블" 등의 용어는 보호용 절연체인 재킷 또는 시스 내의 적어도 하나의 와이어 또는 광섬유이다. 전형적으로, 케이블은 통상적으로 공통 보호용 절연체인 재킷 또는 시스 내에서 함께 묶인 둘 이상의 와이어 또는 광섬유이다. 재킷 내의 개별 와이어 또는 광섬유는 피복되지 않거나, 피복되거나, 절연 처리될 수 있다. 조합 케이블은 전선 및 광섬유 모두를 포함할 수 있다. 케이블 등은 저압, 중압 및 고압 용품으로 설계될 수 있다. 전형적인 케이블 디자인은 미국 특허 제5,246,783호, 제6,496,629호 및 제6,714,707호에 예시되어 있다.
- [0068] "조성물" 등의 용어는 둘 이상 성분의 혼합물 또는 블렌드를 의미한다.
- [0069] 본원에 개시된 용어 "조성물"은 조성물을 포함하는 물질들의 혼합물뿐 아니라, 조성물의 재료로부터 형성되는 반응 생성물 및 분해 생성물을 포함한다.
- [0070] 용어 "포함하는(comprising)" 및 그 파생어들은 임의의 추가 성분, 단계 또는 절차의 존재를, 그것이 본원에 개시되어 있는지의 여부에 상관없이, 제외하려는 의도는 아니다. 임의의 불확실성을 피하기 위해, 용어 "포함하는"의 사용을 통해 본원에서 청구하는 모든 조성물은, 달리 명시되지 않는 한, 중합체인 아니건 간에 관계없이 임의의 추가 첨가제, 보조제(adjutant) 또는 화합물을 포함할 수 있다. 그에 반해, 용어 "본질적으로 이루어지는(consisting essentially of)"는 실시예 필수사항이 아닌 것들을 제외하고는, 모든 후속 인용 범위로부터 임의의 기타 성분, 단계 또는 절차를 제외한다. 용어 "이루어지는(consisting of)"는 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 절차는 제외한다. 용어 "또는(or)"는 달리 설명되지 않는 한, 개별적으로 열거된 구성원 및 임의의 조합을 가리킨다.
- [0071] "도체"는 임의의 전압(DC, AC, 또는 과도전압)으로 에너지를 전달하는 길고 가느다란 형상의 소자(와이어, 케이블, 섬유)이다. 도체는 전형적으로는 적어도 하나의 금속 와이어 또는 적어도 하나의 금속 케이블(예를 들어, 알루미늄 또는 구리)이지만, 광섬유를 포함할 수 있다.
- [0072] "가교 결합된(crosslinked)", "경화된(cured)" 및 유사한 용어들은 제품으로 형상화되기 전 또는 형상화된 후의 중합체가 가교 결합을 유도하는 처리를 받거나 이런 처리에 노출되어 90 중량% 이하의 크실렌 또는 데칼렌 추출물(즉, 10 중량% 이상의 겔 함량)을 갖는 것을 의미한다.
- [0073] "절연층"은 10^{10} Ω-cm 또는 10^{12} Ω-cm 보다 큰 체적 저항률을 갖는 층이다.
- [0074] 본원에 개시된 "층"은, 도체를 둘러싸는 중합체 기반 층, 예를 들어, 전기 절연층, 반도체층, 시스, 보호층, 방수층, 또는 조합된 기능을 행하는 층, 예를 들어, 도전성 충전제로 채워진 보호층이다.
- [0075] "중간 전압"이란 용어는, 일반적으로 6 kV와 약 36 kV 사이의 전압을 말하는 반면; "고전압"이란 36 kV를 초과하는 전압을 말하며, "초 고전압"이란, 일반적으로 220 kV를 초과하는 전압을 말한다. 통상의 기술자라면, 이들 보편적인 전압 범위는 미국 이외에서는 다를 수 있음을 이해해야 한다.
- [0076] 본원에서 사용되는 "불투명한"이란 용어는, 적어도 자연광(즉, 태양광)을 차단하는 물질을 말한다.

환언하자면, 불투명한 물질은 약 250 nm 내지 약 800 nm의 파장을 갖는 광 에너지에 대해 불투과성이다.

- [0077] "중합체"란 용어는, 동일 유형 또는 다른 유형의 단량체들을 중합시켜 제조한 고분자 화합물이다. "중합체"는 단일중합체, 공중합체, 3원중합체, 혼성중합체 등을 포함한다. "혼성중합체"란 용어는, 적어도 두 종류의 단량체 또는 공단량체를 중합시켜 제조한 중합체이다. 그것은, 공중합체(이는 통상적으로 서로 다른 두 종류의 단량체 또는 공단량체로 제조된 중합체를 가리킴), 3원중합체(이는 통상적으로 서로 다른 세 종류의 단량체 또는 공단량체로 제조된 중합체를 가리킴), 4원중합체(이는 통상적으로 서로 다른 네 종류의 단량체 또는 공단량체로 제조된 중합체를 가리킴) 등을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.
- [0078] "차폐층"은 반도체성 또는 저항성일 수 있다. 반도체성 특성을 갖는 차폐층은, 90°C에서 측정될 때, 1000 Ω·m 미만 또는 500 Ω·m 미만의 체적 저항률 값을 갖는다. 저항성 특성을 갖는 차폐층은 반도체성 차폐층보다 큰 체적 저항률 값을 갖는다. 저항성 특성을 갖는 차폐층은 전형적으로 약 10보다 큰 유전율을 갖는다.
- [0079] 시험 방법
- [0080] 에틸렌계 중합체에 대해 2.16 kg의 추를 사용하여 190°C에서 ASTM D 1238-01 시험 방법에 따라 용융 지수(MI)를 측정한다.
- [0081] 비제한적인 실시예에 의해, 본 개시 내용의 실시예를 제공한다.
- [0082] 실시예
- [0083] 샘플 제조
- [0084] 폴리에틸렌 단일중합체(0.92 g/cc, MI 2.0 g/10분)를 브라벤더 믹싱 볼(Brabender mixing bowl)에서 용융 유동 시킨 후, 적절한 혼입을 보장하기 위해 목표 혼합 온도에서 5분간 30 rpm으로 폴리에틸렌에 전압 안정화제를 용융-컴파운딩한다. 믹싱 볼에서 중합체 조성물을 제거하여 두께가 0.25 인치인 슬라브(slab)로 압축 성형시킨다. 3분간 300-500 psi의 압력 및 140°C의 온도를 이용하여 압축 성형을 달성한 후, 추가 3분간 샘플을 140°C로 유지시킨 채 2000 psi 이상으로 압력을 증가시킨다. 그 후, 샘플 냉각 동안 고압을 유지시킨다.
- [0085] 슬라브로부터 1 인치 사각형의 시편을 다이-컷팅하고(die-cut) 주축 중 하나를 따라 0.5 인치의 깊이로 예비-드릴 가공한다(pre-drill). 예비-드릴 가공된 구멍 내로 강철 니들(60° 원뿔체, 3 마이크로미터 팁 반경)을 삽입하여 지그(jig)에 위치시켜 상승된 온도에서 삽입을 완료한다. 지그 전체를 1 시간 동안 105°C의 순환 공기 오븐에서 컨디셔닝 처리하고, 그 후, 니들을 105°C의 오븐에 둔 채 5 분마다 약 1 mm의 속도로 연화된 중합체 내로 진행시킨다. 니들을 약 1.9 mm의 점 대 면 간 거리(point-to-plane distance)를 만들어 내는 정지부(stop)까지 진행시킨다.
- [0086] 일련의 시편들을 30 분간 6 kV 60 Hz의 인가 전압으로 통전시킨 후, 최대 18 kV 시험 전압까지 매 30 분마다 인가 전압을 1 kV씩 증가시킨다. 피팅된 와이불 실패 분포(fitted Weibull failure distribution)의 스케일 파라미터로서의 특성 전압을 평가하기 위해 각 시편마다의 절연 파괴 전압을 기록한다.
- [0087] 실시예 1은 1.4 중량%의, 사이텍 인더스트리즈(Cytec Industries)로부터 구입가능한 CYASORB® UV-1164, 2-[4,6-비스(4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-(옥틸옥시)페놀(CAS 2725-22-6)을 함유하는 LDPE이다.
- [0088] 실시예 2는 2.8 중량%의 CYASORB® UV-1164를 함유하는 LDPE이다.
- [0089] 비교 샘플 A는 140°C 온도에서 전압 안정화제를 혼입하지 않은 LDPE이다.
- [0090] 비교 샘플 B는 1 중량%의, Chimassorb 944, 힌더드 아민 안정화제를 함유하는 LDPE이다.
- [0091] 비교 샘플 C는 1 중량%의 Cyassorb UV-3346을 함유하는 LDPE이다.
- [0092] 비교 샘플 A (CS-A)
- [0093] 비교 샘플 A의 일련의 18개 시편은 2-파라미터 와이불 실패 분포에 피팅된다. 데이터는 미약한 상관관계(0.75의 r²)로 이어지는 상당한 비선형성을 나타낸다. 오프셋 t₀=8.8 kV에서, 실패 분포(0.88의 r²)를 설명하는 데 3-파라미터 와이불 실패 분포가 보다 적합한 것으로 알려져 있다. 비교 샘플 A의 경우 10.7 내지 13.7 kV에 걸친 90% 신뢰 구간에서, 11.7 kV의 3-파라미터 와이불 특성 전압이 결정된다.
- [0094] 비교 샘플 B (CS-B)
- [0095] 비교 샘플 B의 조성물은 140°C의 컴파운딩 온도를 사용하여 LDPE 대조군(비교 샘플 A)과 동일한 방식에 따라 제

조하였다. 10개의 시편을 제조하고 이들 전압-스텝 상응 절연파괴 시험에 따라 평가하였다.

[0096] 비교 샘플 C (CS-C)

[0097] 비교 샘플 C의 조성물은 140°C의 컴파운딩 온도를 사용하여 LDPE 대조군(비교 샘플 A)과 동일한 방식에 따라 제조하였다. 9개의 시편을 제조하고 이들 전압-스텝 상응 절연파괴 시험에 따라 평가하였다.

[0098] 실시예 1

[0099] 실시예 1의 9개 시편을 평가하였는데, 9개 중 4개가 최대 18 kV의 시험 전압을 통한 전압 상승을 통과했다. 이들 통과한 시편을 와이불 통계 분석에 "보류(suspension)"로서 포함시켰다(실패 전압 > 18 kV). 실시예 1을 위한 2-파라미터 특성 전압은 18.5 kV인 것으로 측정되었고 실패 분포와 양호하게 피팅되었다 ($r^2=0.97$).

[0100] 실시예 2

[0101] 실시예 2의 8개 시편을 평가하였는데, 8개 중 3개가 최대 18 kV의 시험 전압을 통한 전압 상승을 통과했다. 이들 통과한 시편을 와이불 통계 분석에 "보류"로서 포함시켰다(실패 전압 > 18 kV). 실시예 2를 위한 2-파라미터 특성 전압은 17.5 kV인 것으로 측정되었고, 실패 분포와 양호하게 피팅되었다($r^2=0.85$).

[0102] 실시예 1 및 2에 대해 측정된 특성 전압은 비교 샘플 A의 특성 전압과 유사 및 보다 높았다. 실시예 1 및 2 사이에 통계적 구분이 없으므로, 실패 분포를 하나의 샘플 세트로 합하여 전압 안정화제 존재의 효과를 표시하는 것이 유용하다. 실시예 1 및 2의 복합 실패 분포는 2-파라미터 와이불 분포와 양호하게 피팅되는 것으로 발견되었고(r^2 는 0.97), 특성 전압은 16.0 내지 22.2 kV에 걸친 90% 신뢰 구간에서 17.7 kV였다.

[0103] 복합 실패 분포에 대해 3-파라미터 와이불 피팅을 이용할 경우(비교 샘플 A에 대해 한 것과 같이), 복합 실패에 대한 결과의 특성 전압은 15.8 내지 23.8 kV에 걸친 90% 신뢰 구간에서 18.7 kV였다($r^2=0.97$). 오프셋 t_0 은 5.4 kV인 것으로 추정된다.

[0104] 복합 실패 분포의 하한 신뢰 경계와 비교 샘플 A에 대한 실패 분포의 상한 신뢰 경계 사이의 분리는, 본 발명에 기재된 것과 같은 전압 안정화제의 사용을 통한 유리한 특정 전압을 명확히 입증한다.

[0105] 절연 파괴 시험의 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0106]

	n/s	와이불 특성 절연 파괴 전압(kV)	90% 신뢰구간(kV)
비교 샘플 A	18/0	11.7	10.7-13.7
비교 샘플 B	10/0	9.5	9.0-10.3
비교 샘플 C	9/0	9.7	9.0-10.8
실시예 1	9/4	17.4	15.5-23.5
실시예 2	8/3	17.6	14.8-24.7
실시예 1+2	17/7	18.7	15.8-23.8

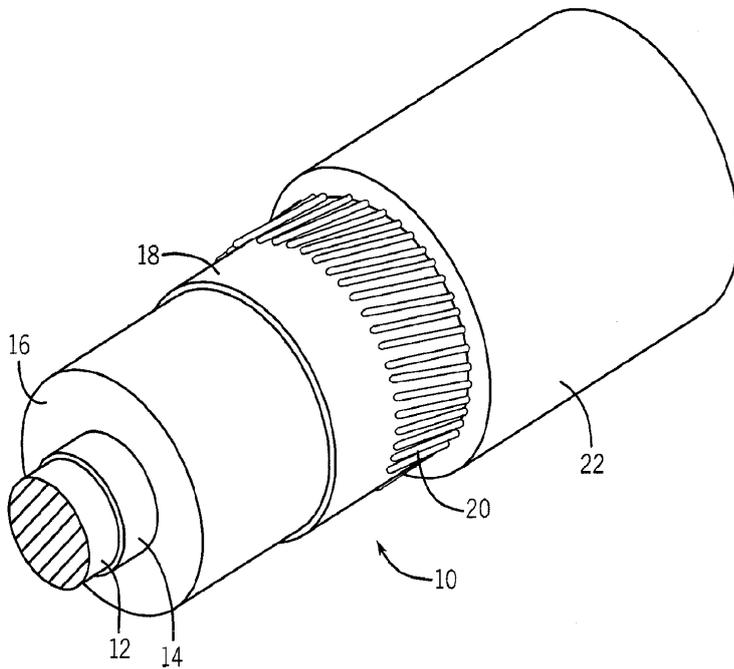
[0107] 표 1은 모든 광 안정화제가 전압 안정화제로서 효과적인 것은 아님을 보여준다. CS-B 및 CS-C는 각각 광 안정화제를 함유하는데, CS-B 및 CS-C의 각각은 LDPE 단독(CS-A)의 절연 파괴 전압 미만의 절연 파괴 전압을 가지므로, 전압 안정화 조성물로서 효과적이지 않다. CS-B 및 CS-C의 결과는 광 안정화제를 전압 안정화제로서 이용하는 것의 예측불가능성을 보여준다.

[0108] 예상 밖에 놀랍게도, 실시예 1 및 2는 각각 (i) LDPE 단독(CS-A)에 비추어 개선된 절연 파괴 강도를 나타내며, (ii) 다른 광 안정화된 조성물(CS-B, CS-C)에 비해 개선된 절연 파괴 강도를 나타낸다. 본 출원인은 놀랍게도 화학식 I의 트리아진이 예견되지 않은 방식으로 코팅된 도체를 위한 절연층에 개선된 전압 안정성을 제공함을 발견하였다. 화학식 I의 트리아진에 의해 제공된 전압 안정성은 효과적인 전압 안정화제로서 광 안정제의 예측 불가능성에 비추어 예상 밖이었다.

[0109] 구체적으로, 본 발명의 개시는 본원에 포함된 실시양태 및 예시에만 제한되는 것이 아니라, 첨부된 청구범위에서 나오는 여러 실시양태들의 구성요소들의 결합 및 실시양태의 부분들을 포함하는 실시양태의 변형된 형태를 포함할 수 있음을 의미한다.

도면

도면1



도면2

