



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월02일

(11) 등록번호 10-1825240

(24) 등록일자 2018년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 255/02 (2006.01) C08K 5/03 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01) H01B 3/44 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7032102

(22) 출원일자(국제) 2011년05월11일

심사청구일자 2016년04월29일

(85) 번역문제출일자 2012년12월07일

(65) 공개번호 10-2013-0121686

(43) 공개일자 2013년11월06일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/036057

(87) 국제공개번호 WO 2011/156077

국제공개일자 2011년12월15일

(30) 우선권주장

61/352,545 2010년06월08일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

KR1020100044039 A*

JP2002155187 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 테크
날러지 엘엘씨

미국 48674 미시건주 미드랜드 다우 센터 2020

(72) 발명자

비스코글리오 마이클 비

미국 08854 뉴저지주 피스카타웨이 네뷸라 로드
164

(74) 대리인

양영준, 백만기

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 실란 그래프팅 공정의 존재하에서 사용하기 위한 할로겐화 난연제 시스템

(57) 요 약

본 발명은 그래프팅 조건에서 작동하는 반응-압출 구역 내에서 가수분해성 불포화 실란의 적어도 일부분이 폴리올레핀에 그래프팅되도록 A. 폴리올레핀, B. 가수분해성 불포화 실란, C. 자유 라디칼 생성제 및 D. 할로겐화 폴리아릴 알칸, 예를 들면 테카브로모디페닐 에탄을 접촉시키는 단계를 포함하는, 브롬화 난연성 첨가제를 포함하는 실란-그래프팅 폴리올레핀 조성물에 관한 것이다. 실란-그래프팅 폴리올레핀은 통상적으로 수분에 노출시 와이어 및 케이블 코팅으로서 구역으로부터의 압출후 가교된다.

명세서

청구범위

청구항 1

- A. 폴리올레핀,
 - B. 가수분해성 불포화 실란,
 - C. 자유 라디칼 생성제
 - D. 데카브로모디페닐 에탄(DBDPE)을 포함하는 할로겐화 폴리아릴 알칸, 및
 - E. 카본 블랙
- 을 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 할로겐화 폴리아릴 알칸의 알칸 성분이 C₁-C₆ 알칸으로부터 유래하며, 아릴 성분이 페닐 및 나프틸 중 하나 이상이며, 할로겐 성분이 브롬화물인 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 할로겐화 폴리아릴 알칸이 50% 이상 할로겐화된 조성물.

청구항 4

- A. 실란-그래프팅된 폴리올레핀(Si-g-폴리올레핀)
 - B. 데카브로모디페닐 에탄(DBDPE), 및
 - C. 카본 블랙
- 을 포함하는 조성물.

청구항 5

그래프팅 조건에서 작동하는 반응 구역 내에서 가수분해성 불포화 실란의 적어도 일부분이 폴리올레핀에 그래프팅되도록

- A. 폴리올레핀,
- B. 가수분해성 불포화 실란,
- C. 자유 라디칼 생성제
- D. 데카브로모디페닐 에탄, 및
- E. 카본 블랙

을 접촉시키는 단계를 포함하는, 브롬화 난연성 첨가제를 포함하는 Si-g-폴리올레핀 조성물의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 가교된 와이어 및 케이블 제품에 관한 것이다. 하나의 구체예에서, 본 발명은 가교된 와이어 및 케이블 제품의 제조 방법에 관한 것이며, 또다른 구체예에서는 본 발명은 브롬화 난연성 첨가제를 포함하는 가교된 와이어 및 케이블 제품의 제조 방법에 관한 것이다. 또다른 구체예에서, 본 발명은 상기 제품을 하나의 단계로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

모노실(Monosil) 방법은 가교된 와이어 및 케이블 제품을 단일 단계로 제조하기 위한 주지된 방법이다(미국 특허 제4,117,195호). 하나의 통상의 실시양태에서, 방법은 가수분해성 불포화 실란, 자유 라디칼 생성제 및 실란을 축합 촉매를 포함하는 배합 성분과 함께 가수분해성 불포화 실란의 사용에 의하여 가교될 수 있는 스크류 압출기 중합체로 계측되는 것을 포함한다. 이들 성분은 압출기의 베렐에서 중합체와 혼합되고, 실란 기를 중합체로 그래프팅하는 것을 실시하기에 충분하게 온도를 승온시킨다. 자유 라디칼 생성제의 양은 물질의 압출을 방지하지 못하게 될 레벨로 직접 자유 라디칼 가교를 제한하기에 충분히 낮다. 반응 혼합물은 압출기로부터 압출 다이를 통하여 압출되어 세장형 제품, 예를 들면 와이어 또는 케이블 외장을 형성한다. 제품이 여전히 압출기 내에서 가교를 겪기 시작하면서, 경화는 지속되며, 수분의 작용에 의하여 압출기의 외부에서 완료된다.

[0003]

이러한 방법은 종종 가교 압출된 제품을 제조하기 위한 가장 저렴한 방법이지만, 브롬화 난연성 첨가제와 같은 특정한 첨가제의 존재하에서 실시되기에에는 종종 곤란하다. 상기 첨가제가 생성물의 일부로서 요구될 경우, 이들 생성물은 2-단계 공정(시오플라스(Sioplas) 공정)으로 제조되며, 여기서 실란-그래프팅 베이스 중합체는 브롬화 첨가제의 투입 이전에 생성된다. 이는 공정 효율로부터 혼란을 주어 생성물에 비용을 부가하게 된다.

발명의 내용

[0004]

하나의 실시양태에서, 본 발명은

[0005]

A. 폴리올레핀,

[0006]

B. 가수분해성 불포화 실란,

[0007]

C. 자유 라디칼 생성제 및

[0008]

D. 할로겐화 폴리아릴 알칸 난연제를 포함하는 난연제 조성물에 관한 것이다.

[0009]

하나의 실시양태에서, 폴리올레핀은 폴리에틸렌이고, 가수분해성 불포화 실란은 비닐 트리메톡시 실란(VTMS), 비닐 트리에톡시 실란, 비닐 트리아세톡시 실란 및 감마-(메트)아크릴옥시 프로필 트리메톡시 실란 중 1종 이상이며, 자유 라디칼 생성제는 퍼옥시드이다. 하나의 실시양태에서, 조성물은 실란 가교 촉매, 카본 블랙, 비-할

로젠햄 충전체, 착색제, 산화방지제 및 금속 탈활성화제 중 1종 이상을 더 포함한다.

[0010] 하나의 실시양태에서, 본 발명은

A. 실란-그래프팅 폴리올레핀(Si-g-폴리올레핀) 및

B. 할로젠햄 폴리아릴 알칸 난연제를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0013] 하나의 실시양태에서, 조성물은 실란 가교 촉매, 카본 블랙, 비-할로젠햄 충전체, 착색제, 산화방지제 및 금속 탈활성화제 중 1종 이상을 더 포함한다. 하나의 실시양태에서, Si-g-폴리올레핀은 가교된다.

[0014] 하나의 실시양태에서, 본 발명은 그래프팅 조건에서 작동하는 반응 구역 내에서 가수분해성 불포화 실란의 적어도 일부분이 폴리올레핀에 그래프팅되도록

A. 폴리올레핀,

B. 가수분해성 불포화 실란,

C. 자유 라디칼 생성제 및

D. 할로젠햄 폴리아릴 알칸 난연제를 접촉시키는 단계를 포함하는, 할로젠햄 난연성 첨가제를 포함하는 Si-g-폴리올레핀 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0019] 하나의 실시양태에서, 반응 구역은 압출 구역을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 실란 가교 촉매는 반응 구역 내에 존재한다. 하나의 실시양태에서, 방법은 Si-g-폴리올레핀을 반응 구역으로부터 추출시킨 후 수분에 노출시켜 Si-g-폴리올레핀을 가교시키는 추가의 단계를 포함한다. 하나의 실시양태에서, Si-g-폴리올레핀은 와이어 또는 케이블 외장으로서 반응 구역으로부터 압출된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 정의

[0021] 반대의 의미로 명시하지 않는다면, 본 명세서로부터 시사되거나 또는 당업계에 통상적인, 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 하며, 모든 테스트 방법은 본 개시내용의 출원일자로 통용된다. 미국의 특허 프랙티스를 위하여, 임의의 인용된 특허, 특히 출원 또는 공보의 내용은 특히 (본 개시내용에서 구체적으로 제공된 임의의 정의와 불일치하지 않는 정도로) 당업계의 정의 및 일반적인 지식의 개시내용과 관련하여 그 전문이 참고로 포함된다 (또는 그의 상응하는 미국 대응이 참고로 포함된다).

[0022] 본 개시내용에서의 수치 범위는 근사치이며, 그리하여 반대의 의미로 나타내지 않는다면 범위 밖의 값을 포함할 수도 있다. 수치 범위는 하나의 단위의 증분으로, 하한 및 상한 값으로부터 그리고 이로부터의 모든 값을 포함지만, 단 임의의 하한값 및 임의의 상한값 사이의 2개 이상의 단위의 분리가 존재하여야 한다. 예로서, 조성, 물리적 또는 기타의 특성, 예컨대 문자량 등이 100 내지 1,000인 경우, 모든 개별적인 값, 예컨대 100, 101, 102 등 및 하부 범위, 예컨대 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등이 명백하게 열거된다. 1 미만이거나 또는 1보다 큰 소수(예를 들면 1.1, 1.5 등)를 포함하는 값을 포함하는 범위의 경우, 하나의 단위는 적절 할 경우 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 간주한다. 10 미만의 한자릿수(예를 들면 1 내지 5)를 포함하는 범위의 경우, 하나의 단위는 통상적으로 0.1인 것으로 간주한다. 이들은 구체적으로 의도하는 것이 무엇인가의 예일 뿐이며, 나열된 최저값 및 최고값 사이의 수치값의 모든 가능한 조합은 본 개시내용에서 명백하게 명시되는 것으로 간주하고자 한다. 수치 범위는 본 개시내용에서 무엇보다도 본 발명의 조성물에서 성분의 상대적 양을 제공한다.

[0023] "와이어" 등의 용어는 전도성 금속, 예를 들면 구리 또는 알루미늄의 단일 스트랜드 또는 광학 섬유의 단일 스트랜드를 의미한다.

[0024] "케이블" 등의 용어는 보호성 절연, 자켓 또는 외장 내의 1종 이상의 와이어 또는 광학 섬유를 의미한다. 통상적으로, 케이블은 통상적으로 일반적인 보호 절연, 자켓 또는 외장 내에서 함께 결합된 2종 이상의 와이어 또는 광학 섬유이다. 자켓 내에서의 개별적인 와이어 또는 섬유는 노출되거나, 피복 또는 절연될 수 있다. 조합 케이블은 전기 와이어 및 광학 섬유 둘다를 포함할 수 있다. 케이블 등은 저 전압, 중간 전압 및 고 전압 적용 예를 위하여 설계될 수 있다. 통상의 케이블 설계는 미국 특허 제5,246,783호, 제6,496,629호 및 제6,714,707호에 예시되어 있다.

- [0025] "중합체"는 동일하거나 또는 상이한 유형이건 간에 단량체를 반응(즉, 중합)시켜 생성된 화합물을 의미한다. 그리하여, 일반적인 용어 중합체는 단량체의 단 하나의 유형으로부터 생성된 중합체 및 하기에서 정의된 바와 같은 용어 "혼성중합체(Interpolymer)"를 지칭하는데 사용되는 용어 "단독중합체"를 포함한다.
- [0026] "혼성중합체(Interpolymer)" 및 "공중합체"는 2종 이상의 상이한 유형의 단량체의 중합에 의하여 생성된 중합체를 의미한다. 이들 일반적인 용어는 2종의 상이한 유형의 단량체로부터 생성된 중합체 및, 2종보다 많은 상이한 유형의 단량체로부터 생성된 중합체, 예를 들면 삼원공중합체, 사원공중합체 등과 같은 통상의 공중합체 모두를 들 수 있다.
- [0027] "폴리에틸렌", "에틸렌 중합체" 등의 용어는 에틸렌으로부터 유래하는 단위를 포함하는 중합체를 의미한다. 에틸렌 중합체는 통상적으로 에틸렌으로부터 유래하는 50 몰% 이상의 단위를 포함한다.
- [0028] "실란-그래프팅 폴리올레핀" 등의 용어는 실란 작용기를 포함하는 올레핀 중합체를 의미한다. 실란 작용기는 예를 들면 미국 특허 제3,646,155호 또는 제6,048,935호에 기재된 바와 같이, 올레핀, 예를 들면 에틸렌, 중합체 주체에 가수분해성 불포화 실란, 예를 들면 비닐 트리알콕시 실란을 그래프팅한 결과이다.
- [0029] "블렌드", "중합체 블렌드" 등의 용어는 2종 이상의 중합체의 블렌드를 의미한다. 이러한 블렌드는 혼화성일 수 있거나 또는 혼화성이 아닐 수 있다. 이러한 블렌드는 상 분리될 수 있거나 또는 상 분리되지 않을 수 있다. 그러한 블렌드는 투과 전자 분광학, 광 산란, X선 산란 및 당업계에 공지된 임의의 기타 방법으로부터 측정되는 바와 같이, 하나 이상의 도메인 구성을 포함할 수 있거나 또는 포함하지 않을 수 있다.
- [0030] "조성물" 등의 용어는 2종 이상의 성분의 혼합물 또는 블렌드를 의미한다. 예를 들면, 실란-그래프팅 에틸렌 중합체의 제조와 관련하여, 조성물은 1종 이상의 에틸렌 중합체, 1종 이상의 비닐 실란 및 1종 이상의 자유 라디칼 개시제를 포함한다. 케이블 외장 또는 기타의 제조 물품의 제조와 관련하여, 조성물은 에틸렌-비닐실란 공중합체, 촉매 경화계 및 임의의 소정의 첨가제, 예컨대 윤활제, 충전제, 산화방지제 등을 포함한다.
- [0031] "주위 조건" 등의 용어는 물품을 둘러싸는 부위 또는 환경의 온도, 압력 및 습도를 의미한다. 통상의 사무실 빌딩 또는 실험실의 주위 조건은 23°C의 온도 및 대기 압력을 포함한다.
- [0032] "그래프팅 조건" 등의 용어는 가수분해성 불포화 실란의 2종이 서로 접촉시 폴리올레핀에 그래프팅될 온도, 압력, 습도, 체류 시간, 진탕 등을 의미한다. 그래프팅 조건은 실란 및 폴리올레핀의 성질 및 촉매의 존재 또는 부재에 의하여 변경될 수 있다.
- [0033] "촉매량"은 검출 가능한 레벨에서, 바람직하게는 통상적으로 허용 가능한 레벨에서 에틸렌-비닐실란 중합체의 가교를 촉진하는데 필요한 촉매의 양을 의미한다.
- [0034] "가교된", "경화된" 및 유사 용어는 물품으로 성형 이전에 또는 이후에 중합체가 가교를 유도하는 처리로 실시 또는 노출되며, 90 중량% 이하(즉 10 중량% 이상의 젤 함유량)의 추출 가능한 크실렌 또는 데칼렌을 갖는다.
- [0035] "가교성", "경화성" 등의 용어는 중합체가 상기 처리로 실시 또는 노출(예를 들면 물에 노출)시 실질적인 가교를 야기 또는 촉진하게 되는 첨가제(들) 또는 작용기를 포함하더라도, 물품으로 성형 이전 또는 이후에 중합체가 경화 또는 가교되지 않으며, 실질적인 가교를 유도하는 처리로 실시 또는 이에 노출되지 않는다는 것을 의미한다.
- [0036] 폴리올레핀 수지
- [0037] 본 발명의 실시에 유용한 폴리올레핀 수지는 열가소성이며, 폴리올레핀 단독중합체 및 혼성중합체 모두를 포함한다. 폴리올레핀 단독중합체의 예로는 에틸렌 및 프로필렌의 단독중합체이다. 폴리올레핀 혼성중합체의 예로는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체 및 프로필렌/α-올레핀 혼성중합체를 들 수 있다. α-올레핀은 바람직하게는 C₃-C₂₀ 선형, 분지형 또는 고리형 α-올레핀(프로필렌/α-올레핀 혼성중합체의 경우, 에틸렌은 α-올레핀으로 간주함)이다. C₃-C₂₀ α-올레핀의 예로는 프로펜, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥тен, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-옥타데센을 들 수 있다. α-올레핀은 또한 예컨대 시클로헥산 또는 시클로펜탄과 같은 고리형 구조를 함유할 수 있어서 3-시클로헥실-1-프로펜(알릴 시클로헥산) 및 비닐 시클로헥산과 같은 α-올레핀을 생성한다. 용어의 통상의 의미에서 α-올레핀은 아니지만, 본 발명의 경우에서는 특정한 고리형 올레핀, 예컨대 노르보르넨 및 관련 올레핀은 α-올레핀이며, 상기 기재된 α-올레핀의 일부 또는 전부를 대신하여 사용될 수 있다. 유사하게, 스티렌 및 그의 관련 올레핀(예를 들면 α-메틸스티렌 등)은 본 발명을 위한 α-올레핀이다. 예시의 폴리올레핀 공중합체로는 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/1-옥тен, 에

틸렌/스티렌 등을 들 수 있다. 예시의 삼원공중합체로는 에틸렌/프로필렌/1-옥텐, 에틸렌/프로필렌/부텐, 에틸렌/부텐/1-옥텐 및 에틸렌/부텐/스티렌을 들 수 있다. 공중합체는 랜덤 또는 블록일 수 있다.

[0038] 폴리올레핀 수지는 또한 불포화 에스테르 또는 산과 같은 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있으며, 이를 폴리올레핀은 공지되어 있으며, 통상의 고압 기술에 의하여 생성될 수 있다. 불포화 에스테르는 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 또는 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 갖는다. 에스테르 공단량체에 기인한 공중합체의 비율은 공중합체의 중량을 기준으로 하여 1 내지 50 중량% 범위 내일 수 있다. 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예로는 에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트를 들 수 있다. 비닐 카르복실레이트의 예로는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 및 비닐 부타노에이트를 들 수 있다. 불포화 산의 예로는 아크릴산 또는 말레산을 들 수 있다.

[0039] 본 발명에 유용한 폴리올레핀의 보다 구체적인 예로는 매우 낮은 밀도의 폴리에틸렌(VLDPE)(예를 들면 더 다우 케미칼 컴파니(The Dow Chemical Company)가 제조한 플렉소머(FLEXOMER)[®] 에틸렌/1-헥센 폴리에틸렌), 균질하게 분지된, 선형 에틸렌/α-올레핀 공중합체(예, 미즈이 페트로케미칼즈 컴파니 리미티드(Mitsui Petrochemicals Company Limited)의 타프머(TAFMER)[®] 및 액손 케미칼 컴파니(Exxon Chemical Company)의 이그잭트(EXACT)[®]), 균질하게 분지된, 실질적으로 선형 에틸렌/α-올레핀 중합체(예, 더 다우 케미칼 컴파니가 시판하는 어피니티(AFFINITY)[®] 및 인게이지(ENGAGE)[®] 폴리에틸렌) 및 올레핀 블록 공중합체, 예컨대 미국 특허 제7,355,089호에 기재된 것(예를 들면 더 다우 케미칼 컴파니가 시판하는 인퓨즈(INFUSE)[®])를 들 수 있다. 더욱 바람직한 폴리올레핀 공중합체는 균질하게 분지된 선형 및 실질적으로 선형 에틸렌 공중합체이다. 실질적으로 선형 에틸렌 공중합체가 특히 바람직하며, 보다 구체적으로는 미국 특허 제5,272,236호, 제5,278,272호 및 제5,986,028호에 기재되어 있다.

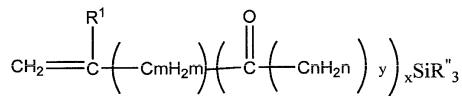
[0040] 또한, 본 발명의 실시에서 유용한 폴리올레핀은 프로필렌, 부텐 및 기타의 알켄계 공중합체, 예를 들면 프로필렌으로부터 유래하는 다수의 단위 및 또 다른 α-올레핀(에틸렌 포함)으로부터 유래하는 소수의 단위를 포함하는 공중합체를 들 수 있다. 본 발명의 실시에서 유용한 예시의 프로필렌 중합체로는 더 다우 케미칼 컴파니가 시판하는 버시파이(VERSIFY)[®] 중합체 및 액손모빌 케미칼 컴파니(ExxonMobil Chemical Company)가 시판하는 비스타맥스(VISTAMAXX)[®] 중합체를 들 수 있다.

[0041] 임의의 상기 올레핀 중합체의 블렌드도 또한 본 발명에서 사용될 수 있으며, 바람직한 방식에서 본 발명의 올레핀 중합체가 블렌드의 열가소성 중합체 성분의 약 50 중량% 이상, 바람직하게는 약 75 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 80 중량% 이상으로 이루어지는 정도로 올레핀 중합체가 1종 이상의 기타 중합체와 블렌딩 또는 회석될 수 있다. 덜 바람직한 방식 그리고 추구할 수 있는 기타의 성질에 의존하면서, 올레핀 중합체 함유량은 열가소성 중합체 성분의 50% 미만일 수 있다.

[0042] 본 발명의 조성물에서 폴리올레핀, 즉 할로겐화 난연성 첨가제를 포함하는 가교된 실란-그래프팅 폴리올레핀 압출 생성물의 양은 대부분 조성물의 최종 사용 적용예에 의존한다. 그러나, 통상적으로, 본 발명의 조성물 중의 폴리올레핀의 양은 조성물의 중량을 기준으로 하여 21 중량% 이상이다. 조성물 중의 수지의 최대량은 통상적으로 조성물의 중량을 기준으로 하여 92 중량%를 초과하지 않는다.

가수분해성 불포화 실란

[0044] 올레핀 중합체에 효과적으로 그래프팅시키고 그리고 이를 가교시키게 되는 임의의 실란은 본 발명의 실시에 사용될 수 있으며, 하기 화학식으로 나타낸 것을 예로 들 수 있다:



[0045]

[0046] (상기 화학식에서, R¹은 수소 원자 또는 메틸 기이고; x 및 y는 0 또는 1이지만, 단 x가 1인 경우, y는 1이며; m 및 n은 독립적으로 1 내지 12(1 및 12 포함), 바람직하게는 1 내지 4의 정수이며, 각각의 R^{''}는 독립적으로 가수분해성 유기 기, 예컨대 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기(예, 메톡시, 에톡시, 부톡시), 아릴옥시

기(예, 펜옥시), 아랄옥시 기(예, 벤질옥시), 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족 아실옥시 기(예, 포르밀옥시, 아세틸옥시, 프로파노일옥시), 아미노 또는 치환된 아미노 기(알킬아미노, 아릴아미노) 또는 1 내지 6개 (1 및 6 포함)의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬 기이지만, 단, 3개의 R" 기 중 하나 이하는 알킬이어야 함). 상기 실란은 반응기, 예컨대 고압 공정으로 에틸렌으로 공중합시킬 수 있다. 이러한 실란은 또한 성형 또는 몰딩 공정 이전에 또는 도중에 적절한 양의 유기 퍼옥시드를 사용하여 적절한 에틸렌 중합체에 그래프팅시킬 수 있다. 추가의 성분, 예컨대 열 및 광 안정화제, 안료 등도 또한 배합물에 포함될 수 있다. 가교가 생성되는 도중의 공정의 상은 통상적으로 "경화 상"으로 지칭되며, 공정 그 자체는 통상적으로 "경화"로 지칭된다. 또한, 자유 라디칼 공정을 경유한 중합체, 예컨대 메르캅토프로필 트리알콕시실란에서의 불포화에 첨가되는 실란을 포함한다.

[0047] 적절한 실란으로는 에틸렌형 불포화 히드로카르빌 기, 예컨대 비닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 시클로헥세닐 또는 감마-(메트)아크릴옥시 알릴 기 및 가수분해성 기, 예를 들면 히드로카르빌옥시, 히드로카르보닐옥시 또는 히드로카르빌아미노 기를 포함하는 불포화 실란을 들 수 있다. 가수분해성 기의 예로는 메톡시, 에톡시, 포르밀옥시, 아세톡시, 프로피오닐옥시 및 알킬 또는 아릴아미노 기를 들 수 있다. 바람직한 실란은 중합체에 그래프팅되거나 또는 기타의 단량체(예컨대 에틸렌 및 아크릴레이트)와 함께 반응기 내에서 공중합될 수 있는 불포화 알콕시 실란이다. 이들 실란 및 그의 제조 방법은 미국 특허 제5,266,627호(Meverden, et al.)에서 더욱 상세하게 기재되어 있다. 비닐 트리메톡시 실란(VTMS), 비닐 트리에톡시 실란, 비닐 트리아세톡시 실란, 감마-(메트)아크릴옥시 프로필 트리메톡시 실란 및 이들 실란의 혼합물이 본 발명에 사용하기에 바람직한 실란 가교제이다. 충전제가 존재할 경우, 가교제는 비닐 트리알콕시 실란을 포함하는 것이 바람직하다.

[0048] 본 발명의 실시에 사용되는 실란 가교제의 양은 중합체의 성질, 실란, 가공 또는 반응기 조건, 그래프팅 효율, 최종 적용예 및 유사 요인에 의존하여 다양하게 변경될 수 있으나, 통상적으로 0.5 중량% 이상, 보다 통상적으로 0.7 중량% 이상을 사용한다. 본 발명의 실시에 사용되는 실란 가교제의 최대량에 대한 주요 제한점 중 2가지는 편의성 및 경제성의 고려이며, 통상적으로 실란 가교제의 최대량은 5 중량%를 초과하지 않으며, 더욱 통상적으로 3 중량%를 초과하지 않는다.

자유 라디칼 생성제(개시제)

[0049] 가수분해성 불포화 실란은 자유 라디칼 생성제 또는 개시제, 예를 들면 퍼옥시드 및 아조 화합물의 작용을 통하여 또는 이온화 방사 등에 의하여 폴리올레핀 중합체에 그래프팅된다. 유기 개시제, 예컨대 퍼옥시드 개시제, 예를 들면 디쿠릴 퍼옥시드, 디-tert-부틸 퍼옥시드, t-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, t-부틸 퍼옥토에이트, 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸 퍼옥시)헥산, 라우릴 퍼옥시드 및 tert-부틸 퍼아세테이트 중 임의의 하나가 바람직하다. 적절한 아조 화합물은 2,2-아조비스이소부티로니트릴이다. 개시제의 양은 변경될 수 있으나, 통상적으로 수지 100 부당 0.04 부(phr) 이상, 바람직하게는 0.06 부 이상의 양으로 존재한다. 통상적으로, 개시제는 0.15 phr를 초과하지 않으며, 바람직하게는 약 0.10 phr를 초과하지 않는다. 실란 가교제 대 개시제의 중량비는 또한 다양하게 변경될 수 있으며, 통상의 가교제:개시제 중량비는 10:1 내지 500:1, 바람직하게는 18:1 내지 250:1이다. 수지 100 부당 부 또는 phr로 사용된 바와 같이, "수지"는 올레핀성 중합체를 의미한다.

할로겐화 폴리아릴 알칸

[0050] 할로겐화 폴리아릴 알칸은 공지의 화합물이며, 다수는 시판중이다. 본 발명의 하나의 실시양태에서, 할로겐화 폴리아릴 알칸의 알칸 성분, 즉 화합물의 알킬 성분은 선형 C₁-C₆ 알칸, 통상적으로 에탄, 프로판 또는 부탄으로부터 유래한다. 하나의 실시양태에서, 화합물의 아릴 성분은 폐닐 또는 나프탈이다. 하나의 실시양태에서, 화합물의 알킬 성분은 각각 기타의 아릴 기와 동일하거나 또는 상이할 수 있는 2-4개의 아릴 기로 치환된다. 각각의 아릴기는 할로겐 이외의 1종 이상의 치환기, 예를 들면 1종 이상의 알킬기를 포함할 수 있다. 화합물의 할로겐 성분은 통상적으로 불소화물, 염화물 또는 브롬화물 중 1종 이상, 바람직하게는 브롬화물이다. 화합물은 통상적으로 주로 아릴 기에 결합된 할로겐 기로 50% 이상 할로겐화되지만, 일부는 결합 지점이 알킬 기상에 존재하도록 알킬기에 결합될 수 있다. 대표적인 할로겐화 폴리아릴 알칸의 비제한적인 예로는 데카브로모디페닐 에탄(DBDPE), 노나브로모디페닐 에탄 및 옥타브로모디페닐 에탄이며, DBDPE가 바람직한 할로겐화 폴리아릴 알칸이다.

[0053] 본 발명의 조성물 중 할로겐화 폴리아릴 알칸, 즉 할로겐화 폴리아릴 알칸을 포함하는 가교된, 실란-그래프팅 폴리올레핀 압출된 생성물의 양은 대부분은 폴리올레핀의 양과 같이 조성물의 최종 사용 적용예에 의존한다. 그러나, 통상적으로, 조성물 중의 할로겐화 폴리아릴 알칸의 양은 조성물의 중량을 기준으로 하여 5 중량%

이상, 통상적으로 8 중량% 이상이다. 조성물 중의 할로겐화 폴리아릴 알칸의 최대량은 조성물의 중량을 기준으로 하여 통상적으로 30 중량%를 초과하지 않으며, 보다 통상적으로 20 중량%를 초과하지 않는다.

[0054] 임의의 통상의 방법을 사용하여 실란 가교제를 폴리올레핀 중합체에 그래프팅시킬 수 있으나, 하나의 바람직한 방법은 이 둘을 반응기 압출기, 예컨대 단일 스크류 압출기의 제1의 단계에서 개시제와 혼합하는 것이다. 그래프팅 조건은 변경될 수 있으나, 용융 온도, 예를 들면 160°C 내지 260°C, 바람직하게는 190°C 내지 230°C는 통상적으로 개시제의 체류 시간 및 반감기에 의존하여 사용된다.

카본 블랙

[0056] 조성물이 블랙인 본 발명의 실시양태는 통상적으로 카본 블랙을 포함한다(색상이 자연색이거나 또는 착색제, 예를 들면 안료 또는 염료를 포함하는 조성물과는 반대로, 상기 조성물은 통상적으로 카본 블랙이 전혀 없거나 또는 존재하지 않음). 실질적으로 임의의 카본 블랙이 본 발명의 실시에 사용될 수 있다. 카본 블랙의 대표적인 예로는 ASTM 등급 N110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, M332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 및 N991을 들 수 있다. 카본 블랙은 또한 퍼니스 블랙, 아세틸렌 블랙, 씨멀 블랙, 램프 블랙 및 케트젠판(Ketjen) 블랙을 들 수 있다. 이들 카본 블랙은 요오드 흡수율이 9 내지 14 g/kg이고, 평균 공극 부피는 10 내지 150 cm³/100 g 범위 내이다. 하나의 실시양태에서, 카본 블랙은 와이어 및 케이블 자켓팅에서 우수한 풍화 성능을 달성하는 N110-타입 카본 블랙이다. 하나의 실시양태에서, 카본 블랙은 더 큰 입자 크기, 예를 들면 15 내지 400 nm 및 낮은 비표면적, 예를 들면 ASTM D2414에 의하여 측정시 흡유수가 30 내지 50 cm³/100 g인 중간 씨멀 블랙이다. 하나의 실시양태에서, 카본 블랙은 조성물로 생성된 물품의 강성도에 상당한 부가 없이 높은 부하량에 대하여 허용되도록 그의 난연성 성질, 예를 들면 중간 또는 커다란 입자 크기 및 무정형 구조에 대하여 선택된다. 하나의 실시양태에서, 카본 블랙은 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 폴리렌, 그라파이트 및 팽창그라파이트 소판의 형태로 존재할 수 있다.

[0057] 카본 블랙은 통상적으로 반도성 차폐 조성물의 20 중량% 이상을 포함한다. 카본 블랙은 통상적으로 반도성 차폐 조성물의 45 중량% 이하를 포함한다.

실란 가교 촉매

[0059] 가교 촉매는 루이스 및 브뢴스테드 산 및 염기를 포함한다. 루이스 산은 루이스 염기로부터의 전자쌍을 받아들일 수 있는 화학종이다. 루이스 염기는 루이스 산에 전자쌍을 줄 수 있는 화학종이다. 본 발명의 실시에 사용될 수 있는 루이스 산으로는 주석 카르복실레이트, 예컨대 디부틸 주석 디라우레이트(DBTDL), 디메틸 히드록시주석 올레레이트, 디옥틸 주석 말레레이트, 디-n-부틸 주석 말레레이트, 디부틸 주석 디아세테이트, 디부틸 주석 디옥토에이트, 아세트산주석, 옥토산주석 및 각종 기타 유기-금속 화합물, 예컨대 나프텐산납, 카프릴산아연 및 나프텐산코발트를 들 수 있다. DBTDL은 바람직한 루이스 산이다. 본 발명의 실시에 사용될 수 있는 루이스 염기의 비제한적인 예로는 1차, 2차 및 3차 아민을 들 수 있다. 이러한 촉매는 통상적으로 수분 경화 적용예에 사용된다.

[0060] 본 발명의 실시에 사용되는 가교 촉매의 최소량은 촉매량이다. 통상적으로 이러한 양은 실란-그래프팅 폴리올레핀 수지 및 촉매의 중량합의 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.02 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.03 중량% 이상이다. 폴리올레핀 수지 중의 가교 촉매의 최대량에 대한 유일한 제한점은 경제성 및 실용성(예를 들면 수확량 감소)에 의하여 부과되지만, 통상적으로 일반적인 최대량은 에틸렌 중합체 및 축합 촉매의 중량합의 5 중량% 미만, 바람직하게는 3 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 2 중량% 미만을 포함한다.

[0061] 실란 가교 촉매는 통상적으로 폴리올레핀에 실란의 그래프팅 반응 도중에 존재하도록 반응-압출기에 첨가한다. 그래서, Si-g-폴리올레핀은 통상적으로 압출기에서 배출되기 전 일부 가교를 겪으며, 압출기에서 배출된 후 통상적으로 수분(예를 들면 사우나 배쓰) 및/또는, 저장, 수송 또는 사용되는 환경에 존재하는 습도에 노출시 가교가 완료된다.

충전제 및 첨가제

[0063] 브롬화 난연성 첨가제를 포함하는 가교된 실란-그래프팅 폴리올레핀 압출 생성물은 충전될 수 있거나 또는 충전되지 않을 수 있다. 충전될 경우, 존재하는 충전제의 양은 바람직하게는 실란-가교된 올레핀 중합체의 기계적 및/또는 화학적 성질의 허용 불가한 상당한 분해를 야기하는 양을 초과하여서는 안된다. 통상적으로, 존재하는 충전제의 양은 중합체의 중량을 기준으로 하여 2 내지 80 중량%, 바람직하게는 5 내지 70 중량%이다. 대표적인 충전제로는 카울린 점토, 수산화마그네슘, 실리카, 탄산칼슘 및 카본 블랙을 들 수 있다. 충전제는 난연성 성

질을 가질 수 있거나 또는 갖지 않을 수 있다. 충전제가 존재하는 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 충전제가 실란 경화 반응을 방해하여야만 하는 임의의 경향을 방지 또는 자연시키게 되는 물질로 충전제를 코팅시킨다. 그러한 충전제 코팅의 예로는 스테아르산이 있다. 충전제 및 촉매는 임의의 원치않는 상호작용 및 반응을 방지하도록 선택되며, 이러한 선택은 당업자의 기술에 포함된다.

[0064]

본 발명의 조성물은 또한 본 발명의 조성물의 목적하는 물리적 또는 기계적 성질을 방해하지 않는 정도로 첨가제, 예를 들면 산화방지제(예를 들면 헌더드 폐놀, 예를 들면 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)의 등록상표인 이르가녹스(IRGANOX)™ 1010), 포스파이트(예를 들면 시바 스페셜티 케미칼스의 등록상표인 이르가포스(IRGAFOS)™ 168), UV 안정화제, 부착 첨가제, 광 안정화제(예컨대 헌더드 아민), 가소제(예컨대 디옥틸프탈레이트 또는 에폭시드화 대두유), 금속 틸활성화제, 스코치(scorch) 방지제, 이형제, 접착부여제(예컨대 탄화수소 접착부여제), 왁스(예컨대 폴리에틸렌 왁스), 가공 조제(예컨대 오일, 유기 산, 예컨대 스테아르산, 유기 산의 금속 염), 오일 중량제(예컨대 파라핀유 및 광유), 착색제 또는 안료를 함유할 수 있다. 이를 첨가제는 당업계에서 숙달된 자에게 공지된 양으로 사용된다.

[0065]

대표적인 배합

[0066]

본 발명의 조성물 중에서 각각의 성분의 양은 조성물이 사용되는 적용예에 따라 변경될 수 있다. 와이어 및 케이블 적용예에서, 예를 들면 조성물 배합은 목적하는 난연제 성능 및 조성물이 블랙에 대하여 천연 또는 착색된 경우에 따라 변경될 것이다. 수평(XHHW, RHW) 및 수직(VW-1) 연소 적용예에 대한 대표적인 배합(이들 테스트는 언더라이터즈 래버러토리즈(Underwriters Laboratories)로부터의 UL 2556에 기재되어 있음)은 하기 표 1 및 표 2에 보고되어 있다(모든 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량%이다). 난연제 레벨은 케이블 구조 및 성능의 요건, 예를 들면 미국 전기 규정(NFPA 발행)에 명시되어 있는 것을 충족하도록 조절된다.

표 1

수평 연소 적용예

성분	착색/천연 (중량%)	블랙 (중량%)
폴리울레핀	63-92	42-87
DBDPE	5-20	5-20
산화안티몬	2.5-10	2.5-10
착색제	0-3	-
카본 블랙	-	5-20
페옥시드	0.02-0.2	0.02-0.2
실란	0.5-3	0.5-3
첨가제	0-1	0-1

[0067]

표 2

수직 연소 적용예

성분	착색/천연	블랙
폴리울레핀	48-84	21-79
DBDPE	10-30	10-30
산화안티몬	5-15	5-15
착색제	0-3	-
카본 블랙	-	5-30
페옥시드	0.02-0.2	0.07-0.2
실란	0.5-3	0.5-3
첨가제	0-1	0-1

[0068]

배합/제조

[0069]

폴리울레핀 수지, 가수분해성 불포화 실란, 자유 라디칼 생성제, 데카브로모디페닐 에탄, 실란 가교 촉매, 임의의 카본 블랙 및 임의의 충전제 및 첨가제의 배합은 당업자에게 공지된 표준 수단에 의하여 실시될 수 있다. 배합 장치의 예로는 내부 배취 혼합기, 예컨대 밴버리(Banbury) 또는 볼링(Bolling) 내부 혼합기를 들 수 있다. 대안으로, 연속 단축 또는 이축 스크류 혼합기 또는 압출기, 예컨대 파렐(Farrel) 연속 혼합기, 베르너 및 플라

이데레르(Werner and Pfleiderer) 이축 스크류 혼합기 또는 부스(Buss) 혼련 연속 압출기를 사용할 수 있다. 사용되는 혼합기의 유형 및 혼합기의 작동 조건은 조성물의 성질, 예컨대 점도, 부과 저항률 및 압출된 표면 평활도에 영향을 미칠 것이다.

[0071] 조성물의 성분은 통상적으로 혼합물을 완전 균질화시키기에는 충분하나 물질이 결화되기에 불충분한 온도에서 그리고 시간 동안 혼합된다. 촉매는 통상적으로 실란-그래프팅 올레핀 중합체에 첨가되지만, 필요할 경우 첨가제 이전에, 함께 또는 이후에 첨가될 수 있다. 통상적으로, 성분은 용융-혼합 장치내에서 함께 혼합된다. 그 후, 혼합물을 최종 물품으로 성형시킨다. 배합 온도 및 물품 제조는 실란-그래프팅 올레핀 중합체의 융점보다 높아야 하지만, 250°C 미만이어야 한다.

[0072] 일부 실시양태에서, 촉매 및 첨가제 중 어느 하나 또는 둘 다를 예비혼합된 마스터배취로서 첨가한다. 그러한 마스터배취는 통상적으로 촉매 및/또는 첨가제를 불활성 플라스틱 수지, 예를 들면 저 밀도 폴리에틸렌에 분산시켜 형성된다. 마스터배취는 용융 배합 방법에 의하여 간편하게 형성된다.

[0073] 하나의 실시양태에서, 성분 중 1종 이상은 배합 이전에 건조시키거나 또는 성분의 혼합물을 배합후 건조시켜 성분, 예를 들면 충전제 중에 존재하거나 또는 이와 결합되는 수분으로부터 야기될 수 있는 잡재적 스코치를 감소 또는 배제시킨다. 하나의 실시양태에서, 가교성 실리콘-개질된 폴리올레핀 혼합물을 연장된 저장 수명을 위하여 가교 촉매의 부재하에서 생성되며, 가교 촉매는 용융 성형된 물품의 제조에서 최종 단계로서 첨가된다.

제조 물품

[0075] 하나의 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 공지된 양으로 그리고 공지된 방법에 의하여 (예를 들면 미국 특허 제5,246,783호 및 제4,144,202호에 기재된 장치 및 방법을 사용하여) 외장 또는 절연 층으로서 케이블에 적용될 수 있다. 통상적으로, 조성물은 케이블-코팅 다이가 장착된 반응기-압출기 내에서 그리고 조성물의 성분이 배합된 후 생성되며, 케이블이 다이로부터 인출됨에 따라 조성물은 케이블에 압출된다. 경화는 반응기-압출기 내에서 개시될 수 있다.

[0076] 필수적이거나 또는 바람직하지는 않지만, 성형품은 높은 온도 및 외부 수분 중 하나 또는 둘 다에 노출될 수 있으며, 고온의 경우, 통상적으로 성형품이 소정의 가교도를 도달하도록 소정 시간 동안 상온 내지 중합체의 융점 미만이다. 임의의 후-성형 경화의 온도는 0°C보다 높아야만 한다.

[0077] 본 발명의 중합체 조성물로부터 생성될 수 있는 기타 제조 물품의 예로는 섬유, 리본, 시트, 테이프, 튜브, 파이프, 틈마개, 시일, 가스켓, 호스, 밸포체, 신발류 및 벨로를 들 수 있다. 이들 물품은 공지의 장치 및 기술을 사용하여 제조될 수 있다.

[0078] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명백하게 기재된다. 반대의 의미로 명시하지 않는다면, 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 한다.

구체적인 실시양태

[0080] 첨가제가 그래프팅 공정을 방해하는 경향은 ASTM D5289에 의한 MDR에 182°C에서 실시한 실험에서 생성된 최대 토크(MH)에 의하여 측정되는 바와 같이 생성될 수 있는 폴리에틸렌의 가교 수율에 의하여 정량화된다. 베이스 물질은 브라벤더(BRABENDER)™ 혼합기를 사용하여 LLDPE(DFDA-7530)를 카본 블랙 또는 난연제 마스터배취 및/또는 산 세정 산화방지제(키마소르브(Chimassorb) 944)와 조합하여 생성된다. 베이스 수지를 생성한 후, 2 중량 %의 디쿠밀 퍼옥시드를 화합물에 침지시키고, MDR을 사용하여 182°C에서 MH를 측정한다. 브라벤더™ 혼합은 155°C에서 5 분 동안 실시한다. 퍼옥시드에 침지시킨 후 추가의 용융 혼합은 완료되지 않았다.

[0081] 하기 표 3의 데이터는 LLDPE 단독으로 생성된 MH(샘플 1)가 9.4이었다라는 것을 나타낸다. UV 안정성에 요구되는 소정의 2.5% 레벨을 달성하기 위하여 카본 블랙 마스터배취의 첨가는 MH(샘플 2)가 8.5로 떨어지면 반응 효율이 일부 감소된다. 샘플 #2는 모노실 적용예에서 저 전압(LV) 유틸리티 와이어를 생성하는데 사용되는 통상의 배합이므로, MH 목표값 8.5는 효율적인 그래프팅 반응을 달성하는데 필요한 소정의 목표값의 대표예가 된다.

[0082] 샘플 3은 그래프팅 작동의 존재하에서 통상의 브롬화 난연제(데카브로모디페닐 옥시드, DBDPO)를 사용하는 문제를 예시한다. 이 샘플의 MH(4.8)는 목적하는 값 8.5의 거의 절반에 해당한다. 그러나, 놀랍게도, 브롬화 난연제를 데카브로모디페닐 에탄(DBDPE)으로 교체시, 샘플 #4의 경우 MH 7.7이 달성된다. 이는 DBDPE가 DBDPO의 라디칼 개시된 반응에서 단 20%의 방해만을 갖는다는 것을 예시한다.

[0083] 난연성은 첨가제의 조합을 사용하여 달성할 수 있으므로, 추가로 개선된 시스템을 확인하기 위하여 브롬화 난연

제 및 카본 블랙의 조합에 의하여 난연제(FR) 성능이 달성되는 시스템에 실험을 실시한다. 샘플 #5는, 주로 카본 블랙을 주성분으로 하며 그리고 샘플 #2로서 20%의 브롬화 난연제만을 사용하는 난연제 조성물을 사용하여 MH가 7.8이라는 것을 나타낸다. 이는 상당 부분의 브롬화 난연제 대신에 카본 블랙의 사용이 그레프팅 공정에 사용될 수 있는 화합물을 생성하는데 이롭다는 것을 예시한다. 샘플 #6은 카본 블랙 난연제와 조합된 DBDPE의 사용으로 시스템 #4 또는 #5에 비하여 성능이 우수하며, MH가 8.6이라는 것을 추가로 입증한다. 이는 샘플 #6이 시스템 #2에 상응하는 가장 바람직한 성능을 달성한다는 것을 입증한다.

[0084] 잔류 산성 좋은 낮은 수율의 퍼옥시드 효율을 초래하는 퍼옥시드 화합물을 분해시킬 수 있다. 그러므로, 브롬화 난연제가 산성 종(예, HBr)을 함유하거나 또는 생성할 수 있으므로, 이것이 상기 입증된 효과의 원인이 되는지를 확인하기 위하여 평가를 수행한다. 이를 수행하기 위하여, 0.2 중량%의 염기성 산화방지제(키마소르브™ 944)를 상기 평가된 것과 유사한 시스템에 첨가한다. 샘플 #1A는 이러한 산화방지제가 LLDPE 단독의 MH에 영향을 미치지 않으며, 샘플 #1에 상응하는 MH 9.4를 갖는다는 것을 나타낸다. 한편, 샘플 3A, 4A, 5A 및 6A는 모두 키마소르브 944를 함유하지 않는 그의 대응부로부터 MH가 1.5 증가되었다. 이를 샘플은 상이한 레벨로 사용된 상이한 브롬화 난연성 첨가제를 함유하므로, 브롬화 난연제의 열 분해로부터 생성된 산 잔류물 또는 산의 존재는 DBDPE 내지 DBDPO의 개선된 성능의 원천이 아니다. 추가로, 이를 난연제 조성물에서 아민계 산화방지제의 사용은 더 높은 라디칼 효율을 산출할 것이다. 이러한 산화방지제 효과는 개시된 난연제의 선호에 대하여서는 독립적이므로, 이는 본 발명에 대한 필수 성분이 아니다.

표 3

샘플 조성물 및 샘플 경화 데이터

베이스 물질	1	2	3	4	5	6	1A	3A	4A	5A	6A
DFDA-7530	100	93.7	75	75	65	65	99.8	74.8	74.8	64.8	64.8
카본 블랙 마스터배추		6.3									
DBDPO 마스터배추 #1			25					25			
DBDPE 마스터배추 #2				25					25		
DBDPO/CB 마스터배추 #3					35					35	
DBDPE/CB 마스터배추 #4						35					35
키마소르브 944							0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
베이스 수지에 첨가된 디쿠릴 퍼옥시드	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%
MH (MDR 182C)	9.4	8.5	4.8	7.7	7.8	8.6	9.4	6.2	9.2	9.7	10.0

[0085]

샘플

[0086] 1 (비교예): 퍼옥시드 반응을 실시하는데 첨가제를 사용하지 않음.

[0087] 1A (비교예): 기타의 첨가제의 부재하에서 샘플 1에 비하여 MH에 대한 키마소르브™ 944의 영향 없음.

[0088] 2 (비교예): 카본 블랙의 영향.

[0089] 3 (비교예): DBDPO의 영향이 샘플 1, 1A 및 2에 대한 결함을 나타냄.

[0090] 3A (비교예): 키마소르브™ 944가 샘플 3의 성능을 개선시킨다는 것을 나타냄.

[0091] 4 (본 발명): 샘플 3에 비하여 샘플 1 및 2와 비슷하게 더 높은 MH 값으로 DBDPE 개선을 나타냄.

[0092] 4A (본 발명): 키마소르브™ 944는 또한 샘플 4와 함께 사용되어 조합된 개선을 얻을 수 있다는 것을 나타냄.

[0093] 5 (비교예): 낮은 레벨의 DBDPO의 영향이 샘플 3에 비하여 그 사용에 비례함.

[0094] 5A (비교예): 키마소르브™ 944가 샘플 5와 함께 사용되어 개선을 얻을 수 있다는 것을 나타냄.

[0095] 6 (본 발명): 더 낮은 레벨을 사용할 때조차 샘플 5에 비하여 DBDPE 개선을 나타냄.

[0096] 6A (본 발명): 키마소르브™ 944가 샘플 6과 함께 사용되어 개선을 얻을 수 있다는 것을 나타냄.

물질

[0097] DFDA-7530: 더 다우 케미칼 컴파니로부터의 유니폴(UNIPOL)™ PE 공정에 의하여 생성된 0.70 MI, 0.92 g/cc LLDPE.

- [0100] 카본 블랙 마스터배춰: 40 중량%의 미세 입자 크기(20 미크론 평균) 카본 블랙을 함유하는 1.15 g/cc LLDPE계 마스터배춰.
- [0101] DBDPO 마스터배춰 #1: 45% DBDPO 및 15% 산화안티몬을 함유하는 EEA(15% EA, 1.3 MI)계 마스터배춰.
- [0102] DBDPE 마스터배춰 #2: 45% DBDPE 및 15% 산화안티몬을 함유하는 EEA(15% EA, 1.3 MI)계 마스터배춰.
- [0103] DBDPO/CB 마스터배춰 #3: 40%의 중간 써멀 카본 블랙(N990), 8%의 DBDPO 및 3%의 산화안티몬을 함유하는 DFDA-7530계 마스터배춰.
- [0104] DBDPE/CB 마스터배춰 #4: 40%의 중간 써멀 카본 블랙(N990), 8%의 DBDPE 및 3%의 산화안티몬을 함유하는 DFDA-7530계 마스터배춰.
- [0105] 키마소르브™ 944: 바스프(BASF), CAS# 71878-19-8, 폴리[(6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리디닐)아미노]-1,6-헥산디일[(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리디닐)아미노]]).
- [0106] DBDPO: 데카브로모디페닐 옥시드, CAS# 1163-19-5, DE-83R, 챕투라(Chemtura).
- [0107] DBDPE: 데카브로모디페닐 에테르, CAS# 84852-53-9, 세이텍스(Saytex) 8010, 알베말레(Albemarle).
- [0108] 산화안티몬: 마이크로파인(Microfine) A09, CAS# 1309-64-4 연소 상승작용제, 챕투라.
- [0109] 본 발명을 바람직한 실시양태의 상기 설명으로 특정 세부사항과 함께 설명하였으나, 이러한 세부사항은 주로 예시를 위한 것이다. 다수의 변형에 및 수정예는 하기의 특허청구범위에 기재된 바와 같은 본 발명의 정신 및 범주로부터 벗어남이 없이 당업자에 의하여 이루어질 수 있다.