



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0055016  
 (43) 공개일자 2020년05월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08K 5/57* (2006.01) *C08J 3/22* (2006.01)  
*C08K 3/22* (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08K 5/57* (2013.01)  
*C08J 3/226* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7010262
- (22) 출원일자(국제) 2018년09월25일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년04월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2018/052632
- (87) 국제공개번호 WO 2019/067440  
 국제공개일자 2019년04월04일
- (30) 우선권주장  
 62/563,202 2017년09월26일 미국(US)

- (71) 출원인  
**다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨**  
 미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.  
 에이취. 다우 웨이 2211
- (72) 발명자  
**문드라, 매니쉬 케이.**  
 미국 19426 펜실베니아 컬리지빌 아콜라 로드 400  
**코젠, 제프리 엠.**  
 미국 19426 펜실베니아 컬리지빌 아콜라 로드 400  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
**제일특허법인(유)**

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **실란-관능화된 에틸렌성 중합체의 수분 경화를 위한 주석계 촉매 및 이산화티타늄을 포함하는 조성물**

**(57) 요약**

주석계 촉매, 예를 들어, 디부틸주석 디라우레이트를 사용하는 실란-관능화된 에틸렌성 중합체의 경화 공정은, 티타늄(IV) 옥사이드의 첨가에 의해 가속된다.

(52) CPC특허분류

*C08K 13/02* (2013.01)

*C08K 3/22* (2013.01)

*C08K 5/0025* (2013.01)

*C08L 23/0892* (2013.01)

*C08K 2003/2241* (2013.01)

(72) 발명자

**알베스, 마르치오 테익세이라**

브라질 상 파울로 유니다스 아베니다 다스 나코에  
스 14171

**쉬에이드, 주니어, 로버트 이.**

미국 19426 펜실베이니아 컬리지빌 아콜라 로드 400

**그랜드, 카롤라인 엠.**

미국 19426 펜실베이니아 컬리지빌 아콜라 로드 400

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

실란-관능화된 에틸렌성 중합체의 경화를 촉진시키기 위한 촉매 조성물로서, (1) 주석계 촉매, 및 (2) 티타늄(IV) 옥사이드를 포함하는, 촉매 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 주석계 촉매는 디부틸 주석 디라우레이트(DBTDL), 디메틸 히드록시 주석 올레에이트, 디옥틸 주석 말레에이트, 디-n-부틸 주석 말레에이트, 디부틸 주석 디아세테이트, 디부틸 주석 디옥토에이트, 제1 주석 아세테이트 및 제1 주석 옥토에이트 중 적어도 하나인, 촉매 조성물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 티타늄(IV) 옥사이드는 이산화티타늄( $TiO_2$ )인, 촉매 조성물.

#### 청구항 4

제2항에 있어서, 상기 티타늄(IV) 옥사이드는 테트라이소프로필 티타네이트인, 촉매 조성물.

#### 청구항 5

(A) 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 촉매 조성물, 및 (B) 담체 수지를 포함하는, 마스터배치.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 담체 수지는 실란으로 관능화되기 전의 실란-관능화된 에틸렌성 중합체의 에틸렌성 중합체인, 마스터배치.

#### 청구항 7

실란-관능화된 에틸렌성 중합체를 경화시키기 위한 방법으로서, (1) 실란-관능화된 에틸렌성 중합체와 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 촉매 조성물을 혼합함으로써, 중합체 조성물을 형성하는 단계, 및 (2) 상기 중합체 조성물에 경화 조건을 적용하는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 마스터배치의 형태인, 방법.

#### 청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 경화 조건은 주변 온도 및 상대 습도인, 방법.

#### 청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 경화 조건은 상승된 온도 및 상승된 습도인, 방법.

#### 청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실란-관능화된 에틸렌성 중합체의 에틸렌성 중합체는 선형 저밀도 폴리에틸렌 또는 저밀도 폴리에틸렌인, 방법.

#### 청구항 12

제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실란 관능화된 에틸렌성 중합체의 실란 관능기는 비닐 트리알콕시 실란의 유도체인, 방법.

### 발명의 설명

**기술분야**

[0001] 본 발명은 실란-관능화된 에틸렌성 중합체에 관한 것이다. 일 측면에서, 본 발명은 주석계 촉매를 사용한 이러한 중합체의 수분 경화에 관한 것이지만, 다른 측면에서는, 본 발명은 중합체의 이러한 경화를 촉진시키기 위한 티타늄(IV) 옥사이드의 사용에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] (적합한 촉매와 조합된) 실란-관능화된 에틸렌성 중합체는 (압출 공정에 의해) 저 전압 또는 중간 전압 케이블 구조의 절연/재킷층을 제조하기 위해 널리 이용된다. 이들 중합체는 ("반응기 에틸렌 실란 공중합체", 예컨대 SI-LINK™ DFDA-5451 NT 폴리에틸렌을 제조하기 위한) 반응기 내에서의 에틸렌과 적합한 알콕시실란과의 공중합화에 의해, 또는 알콕시실란의 에틸렌성 중합체로의 반응기-이후 그래프팅에 의해 제조될 수 있다. 후자의 접근법에 의해 제조된 이러한 실란-관능화된 에틸렌성 중합체는, "실란 그래프트된 에틸렌성 중합체(silane grafted ethylenic polymer)" 또는 "Si-g-에틸렌성 중합체(Sigethylenic polymer)"로 지칭되며, 이하의 두 유형들 중 하나로서 분류될 수 있다:

[0003] (케이블 압출 공정에서 사용에 앞서 별개의 단계로 제조되는) SIOPLAS™ 공정; 또는

[0004] (피옥사이드, 실란 및 촉매를 함유하는 에틸렌성 중합체 조성물의 일 단계 용융 블렌딩, 반응 및 압출에 의해 케이블 제조 공정 동안 제자리에서 제조되는) MONOSIL™ 공정.

[0005] 실란-관능화된 에틸렌성 중합체는 수분 경화되는데, 즉, 중합체는 경화 조건들 하에서 물과 접촉된다. 경화는 촉매, 통상적으로 주석계 촉매에 의해 촉진된다. 이러한 촉매들, 예를 들어, 디부틸틴 디라우레이트(DBTDL)는 효과적이기는 하지만, 수분-경화 반응을 촉진하는데 일반적으로 효율적이지는 않으며, 예를 들어 느리다. 실란-관능화된 폴리에틸렌을 포함하는 케이블 코팅의 주석계 촉매 경화는, 통상적으로 상승하는 온도 및 고습도의 경화 조건, 예를 들어, 사우나(sauna)를 요구한다. 주변 조건 하에서 경화가 필요한 경우, 이후 장기간의 시간, 예를 들어, 1 개월 이상이 종종 요구된다. 경화 옵션은 특히 상업적인 관점에서 매력적이지 않다.

[0006] 설펜산은 주석계 촉매보다 훨씬 신속하게 실란-관능화된 에틸렌성 중합체의 경화를 촉진시키며, 경화는 주변 조건에서 더 짧은 기간, 예를 들어, 2주에 걸쳐 상업적으로 실시될 수 있다. 설펜산 및 가능한 강한 브린스테드 산의 단점은, 일반적으로, 이들이 다른 첨가제, 예컨대 항산화제를 분해시키는 경향이 있다는 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0007] 도 1은 비교 촉매 시스템 및 본 발명의 촉매 시스템의 존재 하에서, 모델 실시예에서 시간의 함수로서 항산화제(BHT)의 농도를 나타내는 그래프이다. ME 1 = DBSA, ME 2 = DBTDL, ME 3 = DBTDL/TiO<sub>2</sub>, ME 4 = DBTDL/테트라이소프로필 티타네이트.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0008] 발명의 내용

[0009] 일 구현예에서, 본 발명은 실란-관능화된 에틸렌성 중합체의 경화를 촉진시키기 위한 촉매 조성물이며, 상기 촉매 조성물은 (i) 주석계 촉매, 및 (ii) 티타늄(IV) 옥사이드를 포함한다.

[0010] 일 구현예에서, 본 발명은 (A) 담체 수지, 및 (B) (i) 주석계 촉매, 및 (ii) 티타늄(IV) 옥사이드를 포함하는 촉매 조성물을 포함하는 마스터배치(masterbatch)이다.

[0011] 일 구현예에서, 본 발명은 실란-관능화된 에틸렌성 중합체를 경화하기 위한 방법으로서, (1) 실란-관능화된 에틸렌성 중합체와, (i) 주석계 촉매 및 (ii) 티타늄(IV) 옥사이드를 포함하는 촉매 조성물을 혼합함으로써 중합체 조성물을 형성하는 단계, 및 (2) 상기 중합체 조성물에 경화 조건을 적용하는 단계를 포함하는 방법이다.

[0012] 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 정의

[0014] 미국 특허 관행의 목적을 위해, 임의의 참고된 특허, 특허 출원 또는 간행물의 내용은, 특히 (본 기재 내용에 구체적으로 제공된 임의의 정의와 상반되지 않을 정도의) 정의의 기재 내용 및 당업계의 일반 상식에 대하여,

전체가 참고로 포함된다(또는 이의 균등한 US 버전이 참고로 포함된다).

- [0015] 본원에 기재된 수치 범위는 상한 및 하한을 포함하는 모든 값들을 포함한다. 명확한 값을 함유하는 범위(예를 들어, 1 또는 2; 또는 3 내지 5; 또는 6; 또는 7)에 대해서는, 임의의 두 개의 명확한 값들 사이의 어떠한 하위 범위(예를 들어, 1 내지 2; 2 내지 6; 5 내지 7; 3 내지 7; 5 내지 6; 등)도 포함된다.
- [0016] 용어 "포함하는(comprising)", "포함하는(including)", "갖는(having)" 및 이들의 변형어는, 임의의 추가적인 요소, 단계 또는 과정의 존재를 배제하려는 의도가 아니며, 이는 상기의 것들이 구체적으로 기재되었는지 여부와는 무관하다. 의혹을 피하기 위하여, 용어 "포함하는(comprising)"의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은 반대로 기재된 바 없는 경우 임의의 추가적인 첨가제, 어주버트, 또는 화합물을 포함할 수 있으며, 이는 중합체인지 여부와는 무관하다. 반대로, 용어, "이를 본질적으로 포함하는(consisting essentially of)"은, 임의의 연속하는 나열된 것들의 범주에서, 실시가능성에 필수적이지 않는 것들을 제외한 임의의 다른 요소, 단계, 또는 과정을 배제한다. 용어 "이로서 이루어지는(consisting of)"은, 명확히 기술되거나 나열되지 않은 임의의 요소, 단계 또는 과정을 배제한다. 용어 "또는(or)"는, 달리 기재된 바 없는 경우, 독립적인 뿐만 아니라 임의의 조합인 나열된 구성체를 지칭한다. 단수형의 사용은 복수형의 사용을 포함하며, 그 반대로 가능하다.
- [0017] 주기율표(Periodic Table of Elements)에 대한 참고는, 문헌[CRC Press, Inc., 1990-1991]에 의해 발표된 바와 같다. 이 표에 있는 원소의 족(group)에 대한 참고는 족의 번호매김에 대한 새로운 표시에 의한다.
- [0018] 반대로 기재되지 않는 경우, 문맥상 명백한 또는 당업계의 관행인 모든 부 및 퍼센트는 중량에 기초하며, 모든 시험 방법은 본 기재 내용의 제출 일자로 시행되고 있다.
- [0019] "중합체(Polymer)"는 중합된 형태로, 중합체를 구성하는 다수 및/또는 반복 "단위" 또는 "량체(mer) 단위"를 제공하는 단량체들(동일 또는 상이한 유형인지는 무관함)을 중합함으로써 제공되는 화합물을 의미한다. 일반 용어 중합체는 따라서 단 한 가지 유형의 단량체만으로 제조된 중합체를 지칭하는데 통상 이용되는 용어 단일중합체, 및 적어도 2개 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 통상 이용되는 용어 혼성중합체를 포함한다. "~로부터 유도된 단위(units derived from)" 등의 용어는, 중합체의 량체 단위, 즉, 중합체가 제조된 단량체 또는 단량체들의 중합된 나머지를 지칭하며, 중합되지 않은 단량체 자체를 지칭하지 않는다. "중합체"는 또한 모든 유형의 공중합체, 예를 들어, 랜덤, 블록 등을 포괄한다.
- [0020] "혼성중합체(Interpolymer)" 및 "공중합체(copolymer)"는, 적어도 2개의 상이한 유형의 단량체들의 중합에 의해 제조되는 중합체를 의미한다. 이러한 일반 용어는 전통적인 공중합체, 즉, 2개의 상이한 유형의 단량체들로부터 제조된 중합체, 및 2개 초과 상이한 유형의 단량체들로부터 제조된 중합체, 예를 들어, 삼원중합체(terpolymer), 사원중합체(tetrapolymer) 등을 모두 포함한다.
- [0021] "에틸렌성 중합체(Ethylenic polymer)", "에틸렌 중합체(ethylene polymer)", "폴리에틸렌(polyethylene)" 등의 용어는, 에틸렌으로부터 유도된 단위를 함유하는 중합체를 의미한다. 에틸렌성 중합체는 통상적으로 에틸렌으로부터 유도된 적어도 50 중량 퍼센트(wt%) 단위를 포함한다.
- [0022] "실란-관능화된 에틸렌성 중합체(Silane-functionalized ethylenic polymer)", "에틸렌-비닐실란 중합체(ethylene-vinylsilane polymer)" 등의 용어는, 실란 관능기를 포함하는 에틸렌성 중합체를 의미한다. 실란은 일반식  $Si_nH_{2n+2}$ 을 갖고 알칸에 대한 유사체인, 수소 및 실리콘의 임의의 다양한 화합물이다. 실란 관능기(functionality)는 실란으로부터 유도된 원자의 기를 의미하며, 이는 더 큰 분자의 일부이다. 중합체 내의 또는 이에 부착된 실란 관능기는, 에틸렌과 실란 공단량체, 예를 들어, 비닐 트리알콕시 실란 공단량체와의 중합, 또는 예를 들어 USP 3,646,155 또는 USP 6,048,935에 기재된 바와 같은 실란 공단량체의 에틸렌 중합체 골격으로의 그래프팅 중 하나의 결과일 수 있다.
- [0023] "블렌드(Blend)" 등의 용어는, 조합, 즉, 둘 이상의 물질의 혼합물을 의미한다. "중합체 블렌드(polymer blend)" 등의 용어는 조합, 즉, 둘 이상의 중합체의 혼합물을 의미한다. 이러한 조합은 혼화성이거나 또는 그렇지 않을 수 있다. 이러한 조합은 상분리되거나 또는 그렇지 않을 수 있다. 이러한 조합은 투과 전자현미경, 광산란, x-선 산란, 및 당업계에 알려진 다른 방법으로 결정할 때, 하나 이상의 도메인 입체 구조를 함유하거나 또는 함유하지 않을 수 있다. 중합체 블렌드는 하나 이상의 비중합성 요소, 예를 들어 미네랄 충전제를 함유하거나, 또는 그렇지 않을 수 있다.
- [0024] "조성물(Composition)" 등의 용어는, 둘 이상의 요소들의 혼합물 또는 블렌드를 의미한다. 예를 들어, 실란-그래프팅된 에틸렌 중합체를 제조하는 맥락에서, 조성물은 적어도 하나의 에틸렌 중합체, 적어도 하나의 비닐 실

란, 및 적어도 하나의 자유 라디칼 개시제를 포함한다. 케이블 외피 또는 다른 제조 물품을 제조하는 맥락에서, 조성물은 에틸렌-비닐실란 공중합체, 촉매 경화 시스템 및 임의의 원하는 첨가제, 예컨대 윤활제, 충전제, 향산화제 등을 포함할 것이다.

- [0025] "촉매 조성물(Catalyst composition)" 등의 용어는, 적어도 하나의 주석계 촉매 및 티타늄(IV) 옥사이드를 포함하는 조합을 의미하는데, 이는 주변 및/또는 상승된 온도, 예를 들어, 90℃에서, 수조 내에서의 실란 관능화된 에틸렌성 중합체의 수분 경화를 촉진시킬 것이다.
- [0026] "중합체 조성물(Polymer composition)" 등의 용어는, (1) 실란 관능화된 에틸렌성 중합체, (2) 촉매 조성물, 및 존재하는 경우, (3) 임의의 모든 첨가제, 충전제, 부산물 등의 조합을 의미한다. 중합체 조성물은 경화되거나 또는 비경화될 수 있다.
- [0027] "촉매량(Catalytic amount)"은, 검출 가능한 수준에서, 바람직하게는 상업적으로 허용 가능한 수준에서 실란 관능화된 에틸렌성 중합체의 가교를 촉진시키는데 필요한 주석계 촉매의 양을 의미한다.
- [0028] "가교된(Crosslinked)", "경화된(cured)" 및 이와 유사한 용어들은, 중합체가 물품으로 성형되기 전 또는 후에, 가교를 유도하는 처리가 실시되거나 또는 이에 노출되고, 90 중량 퍼센트 이하 (즉, 10 중량 퍼센트 이상의 겔 함량)의 자일렌 또는 데칼렌 추출물(extractables)을 갖는다는 것을 의미한다.
- [0029] "가교 가능한(Crosslinkable)", "경화 가능한(curable)", "비경화된(uncured)" 등의 용어는, 중합체가 물품으로 성형되기 전 또는 후에 경화 또는 가교되지 않고, 실질적인 가교를 유발하는 처리를 실시하거나 또는 이에 노출되지 않는 것을 의미하기는 하지만, 중합체는 이러한 처리를 실시 또는 이에 대한 노출(예를 들어, 물에 대한 노출) 시 실질적인 가교를 유발 또는 촉진시킬 첨가제(들) 또는 관능기를 포함하기는 한다.
- [0030] "주변 조건(Ambient condition)" 등의 용어는, 23℃, 대기압, 및 50%의 상대 습도를 의미한다.
- [0031] "경화 조건(Curing condition)" 등의 용어는, 실란-관능화된 에틸렌성 중합체를 가교시키는 데 필요한 온도, 압력 및 습도를 의미한다. 온도는 통상적으로 주변 내지 100℃의 범위이고, 대기압, 및 상대 습도는 주변 내지 100%의 범위이다.
- [0032] *에틸렌성 중합체*
- [0033] 본 발명의 실행에 사용되는 에틸렌성 중합체는, 분지형, 선형 또는 실질적으로 선형일 수 있고, 반응기(저압 또는 고압) 내에서의 중합화 또는 공중합화에 의해, 또는 반응기-이후(post-reactor) 개질(예컨대, 그래프트 공중합체를 제조하기 위한 반응성 압출)에 의해 제조될 수 있다. 본원에 사용된 용어 "고압 반응기(high-pressure reactor)" 또는 "고압 공정(high-pressure process)"은, 평방 인치당 적어도 5,000 파운드의 압력(psi)(34.47 메가파스칼 또는 mPa)으로 작용되는 임의의 반응기 또는 공정이다. 당업계의 숙련자들에게 알려진 바와 같이, "분지형(branched)" 에틸렌성 중합체는 종종 고압 반응기 또는 공정에서 제조되며(그러나 이것뿐만이 아니라), 중합체 골격 및 분지 그 자체 모두에서 발견되는 분지를 갖는 고 분지성 중합체 구조를 갖는 경향이 있다. 반대로, "실질적으로 선형(substantially linear)"은 1,000개 탄소 원자당 0.01 내지 3개 장쇄 분지로 치환된 골격을 갖는 중합체를 가리킨다. 일부 구현예에서, 에틸렌성 중합체는 1,000개 탄소 원자당 0.01 내지 1개 장쇄 분지, 또는 1,000개 탄소 원자당 0.05 내지 1개 장쇄 분지로 치환된 골격을 가질 수 있다.
- [0034] 본 발명의 실행에 사용된 에틸렌성 중합체는, 단일중합체 및 혼성중합체, 랜덤 및 블록 공중합체, 그리고 관능화된 (예를 들어, 에틸렌 비닐 아세테이트, 에틸렌 에틸 아크릴레이트 등) 및 비-관능화된 중합체를 모두 포함한다. 에틸렌성 혼성중합체는 엘라스토머, 플렉소머 및 플라스틱오머를 포함한다. 에틸렌 중합체는 적어도 50, 바람직하게는 적어도 60, 더욱 바람직하게는 적어도 80 wt%의 에틸렌으로부터 유도된 단위를 포함한다. 에틸렌성 혼성중합체의 다른 단위는, 통상적으로 α-올레핀 및 불포화된 에스테르를 포함하나 (이에 제한되지 않는) 하나 이상의 중합 가능한 단량체로부터 유도된다.
- [0035] 본 발명의 실행에 사용된 에틸렌성 중합체, 예를 들어, 공중합된 실란 관능기를 함유하는 폴리에틸렌은, (항상 그렇지는 않지만) 통상적으로 고압 중합 공정을 사용하여 제조된 반면, 실란으로 추후 그래프트된 것들은, 종래의 폴리에틸렌 중합화 기술, 예를 들어, 고압, 지글러-나타(Ziegler-Natta), 메탈로센 또는 구속된 형태의 촉매화(constrained geometry catalysis)를 사용하여 생산될 수 있다. 일 구현예에서, 폴리에틸렌은 고압 공정을 사용하여 제조된다. 또 다른 구현예에서, 폴리에틸렌은 모노- 또는 비스-시클로펜타디에닐, 인데닐, 또는 플루오레닐 전이 금속(바람직하게는 4족) 촉매 또는 구속된 형태의 촉매(CGC)를 활성제와 조합하여 사용하여, 용액, 슬러리, 또는 기체상 중합 공정에서 제조된다. USP 5,064,802, W093/19104 및 W095/00526에는 구속된 형태의

금속 착체 및 이의 제조 방법이 기재되어 있다. 다양하게 치환된 인테닐 함유 금속 착체는 W095/14024 및 W098/49212에 교시되어 있다.

[0036] 일반적으로, 중합은 치글러-나타 또는 카민스키-신(Kaminsky-Sinn) 타입의 중합 반응에 대해 당업계에 잘 알려진 조건, 즉, 0-250℃의 온도, 바람직하게는 30-200℃의 온도에서, 그리고 대기압 내지 10,000 대기압(1013 메가파스칼(MPa))의 압력에서 달성될 수 있다. 원하는 경우, 현탁체, 용액, 슬러리, 기체상, 고체 상태 분말 중합 또는 다른 공정 조건이 이용될 수 있다. 촉매는 지지되거나 또는 지지되지 않을 수 있고, 지지체의 조성은 넓게 다양할 수 있다. 실리카, 알루미늄 또는 중합체(특히, 폴리(테트라플루오로에틸렌) 또는 폴리올레핀)가 대표적인 지지체이고, 바람직하게는 지지체는 촉매가 기체상 중합 공정에서 이용되는 경우에 이용된다. 지지체는 바람직하게는 1:100,000 내지 1:10, 더욱 바람직하게는 1:50,000 내지 1:20, 가장 바람직하게는 1:10,000 내지 1:30의 범위 내의 (금속계)촉매 대 지지체의 중량비를 제공하기에 충분한 양으로 이용된다. 대부분의 중합 반응에서, 촉매 대 이용되는 중합 가능한 화합물의 몰비는 10<sup>-12</sup>:1 내지 10<sup>-1</sup>:1, 더욱 바람직하게는 10<sup>-9</sup>:1 내지 10<sup>-5</sup>:1이다.

[0037] 불활성 액체는 중합에 적합한 용매로서 역할을 한다. 예는 직쇄 및 분지쇄 탄화수소, 예컨대 이소부탄, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 및 이들의 혼합물; 환형 및 비환형 탄화수소, 예컨대 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 메틸사이클로헥산, 메틸사이클로헵탄, 및 이들의 혼합물; 퍼플루오르화 탄화수소, 예컨대 퍼플루오르화 C<sub>4-10</sub> 알칸; 및 방향족 및 알킬-치환된 방향족 화합물, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 및 에틸벤젠을 포함한다.

[0038] 본 발명의 실행에 유용한 에틸렌 중합체는, 혼성중합체의 중량을 기준으로 약 15 wt%, 바람직하게는 적어도 약 20 wt%, 내지 바람직하게는 적어도 약 25 wt%의 α-올레핀 함량을 갖는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체를 포함한다. 이들 혼성중합체는 통상적으로 혼성중합체의 중량을 기준으로 약 50 wt% 미만, 바람직하게는 약 45 wt% 미만, 더욱 바람직하게는 약 40 wt% 미만, 더욱 더 바람직하게는 약 35 wt% 미만의 α-올레핀 함량을 갖는다. α-올레핀 함량은 Randall(*Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2&3))에 기재된 공정을 사용하여 <sup>13</sup>C 핵자기공명(NMR) 분광분석법에 의해 측정된다. 일반적으로, 혼성중합체의 α-올레핀 함량이 클수록, 밀도는 더 낮아지고, 혼성중합체는 더욱 비정형이 되고, 이것은 보호용 절연층을 위한 바람직한 물리적 및 화학적 특성으로 바뀐다.

[0039] α-올레핀은 바람직하게는 C<sub>3-20</sub> 선형, 분지형 또는 환형 α-올레핀이다. C<sub>3-20</sub> 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 또한 환형 구조, 예컨대 사이클로헥산 또는 시클로헵탄을 함유하여, α-올레핀, 예컨대 3-시클로헥실-1-프로펜(알릴 사이클로헥산) 및 비닐 사이클로헥산을 생성할 수 있다. 전통적인 의미의 용어에서는 α-올레핀이 아니지만, 본 발명의 목적을 위하여, 특정 환형 올레핀, 예컨대 노르보넨 및 관련 올레핀, 특히 5-에틸리덴-2-노르보넨은 α-올레핀이며, 상기에 기재된 α-올레핀의 일부 또는 전부 대신에 사용될 수 있다. 유사하게는, 스티렌 및 이의 관련된 올레핀(예를 들어, α-메틸스티렌 등)은 본 발명의 목적에서 α-올레핀이다. 예시적인 에틸렌 중합체는 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/1-옥텐, 에틸렌/스티렌 등을 포함한다. 예시적인 삼원중합체는 에틸렌/프로필렌/1-옥텐, 에틸렌/프로필렌/부텐, 에틸렌/부텐/1-옥텐, 에틸렌/프로필렌/디엔 단량체(EPDM) 및 에틸렌/부텐/스티렌을 포함한다. 공중합체는 랜덤 또는 블록형일 수 있다.

[0040] 본 발명의 실행에 사용된 에틸렌 중합체는, 단독으로, 또는 하나 이상의 다른 에틸렌 중합체, 예를 들어, 단량체 조성 및 함량, 제조의 촉매 방법 등에서 서로 상이한 둘 이상의 에틸렌 중합체들의 블렌드와 조합하여 사용될 수 있다. 에틸렌 중합체가 둘 이상의 에틸렌 중합체들의 블렌드인 경우, 이후 에틸렌 중합체는 임의의 반응기-내(in-reactor) 또는 반응기-이후 공정에 의해 블렌딩될 수 있다. 반응기-내 블렌딩 공정은 반응기-이후 블렌딩 공정보다 바람직하고, 연속하여 연결된 다수의 반응기를 사용한 공정은 바람직한 반응기-내 블렌딩 공정이다. 이들 반응기는 동일한 촉매가 충전되거나 상이한 조건들, 예를 들어, 상이한 반응물 농도, 온도, 압력 등들에서 작동될 수 있거나, 또는 동일한 조건에서 작동되거나 상이한 촉매들로 충전될 수 있다.

[0041] 고압 공정으로 제조된 에틸렌 중합체의 예는, 저 밀도 폴리에틸렌(LDPE), 에틸렌 실란 반응기 공중합체(예컨대, The Dow Chemical Company 사에서 제조된 실링크(SiLINK)<sup>TM</sup>), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(EVA), 에틸렌 에틸 아크릴레이트 공중합체(EEA), 및 에틸렌 실란 아크릴레이트 삼원중합체를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 본 발명에 사용하기 위하여, 이 단락에 언급된 모든 중합체는 본 발명에서 사용되기 용이한 에틸렌 실란 반응기 공중합체를 제외하고는, 본 발명에서 사용되기 위해 실란 그래프팅을 요구할 것이다.

[0042] 본 발명의 실행에 유용한 에틸렌성 중합체의 예는, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE); 중간 밀도 폴리에틸렌(MDPE); 선

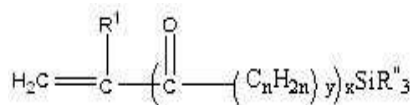
형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE); 저밀도 폴리에틸렌(LDPE); 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE); 동일하게 분지된 (homogeneously branched), 선형 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체(예를 들어, Mitsui Petrochemicals Company Limited 사의 TAFMER™ 및 DEX-플라스토머 사의 EXACT™); 동일하게 분지된, 실질적으로 선형 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 중합체 (예를 들어, The Dow Chemical Company 사로부터 입수 가능한 AFFINITY™ 폴리올레핀 플라스토머 및 ENGAGE™ 폴리올레핀 엘라스토머); 및 에틸렌 블록 공중합체(또한 The Dow Chemical Company로부터 입수 가능한 INFUSE™)를 포함한다. 실질적으로 선형 에틸렌 공중합체는 USP 5,272,236, 5,278,272 및 5,986,028에 더욱 충분히 기재되어 있고, 에틸렌 블록 공중합체는 USP 7,579,408, 7,355,089 7,524,911, 7,514,517, 7,582,716 및 7,504,347에 더욱 충분히 기재되어 있다.

[0043] 본 발명의 실시예에 사용하기 위해 특히 흥미로운 에틸렌성 혼성중합체는, LDPE, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 HDPE이다. 이들 에틸렌성 공중합체는 DOWLEX™, ATTANE™ 및 FLEXOMER™와 같은 상표 하에 The Dow Chemical Company를 포함하는 다수의 상이한 공급처로부터 상업적으로 입수 가능하다. 하나의 바람직한 중합체는 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)이다.

[0044] 에틸렌성 중합체는 분당 0.1 내지 50 데시그램(dg/분), 또는 0.3 내지 30 dg/분, 또는 0.5 내지 20 dg/분의 범위의 용융 지수(I<sub>2</sub>)를 갖는다. I<sub>2</sub>는 ASTM D-1238, 조건 E 하에 결정되었고, 190°C 및 2.16 kg에서 측정되었다.

[0045] 실란 관능기

[0046] 에틸렌과 효과적으로 공중합되거나, 또는 에틸렌 중합체에 그래프트되어 가교하게 될 임의의 실란은, 본 발명, 및 특정 예로서 이하의 화학식들로 기재되었으나 이 화학식들에 제한되지 않는 것들의 실시예에 사용될 수 있다:



[0047] 여기서, R<sup>1</sup>은 수소 원자 또는 메틸기이고; x 및 y는 0 또는 1인데, 단 x가 1이고, y가 1인 경우; n은 1 내지 12(한계값 포함), 바람직하게는 1 내지 4의 정수이고, 각각의 R<sup>m</sup>은 독립적으로 가수분해 가능한 유기기, 예컨대, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기(예를 들어 메톡시, 에톡시, 부톡시), 아릴옥시기(예를 들어 페녹시), 아랄옥시기(예를 들어 벤질옥시), 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족 아크릴옥시기(예를 들어 포르밀옥시, 아세틸옥시, 프로피노일옥시), 아미노 또는 치환된 아미노기(알킬아미노, 아릴아미노), 또는 1 내지 6개(한계값 포함)의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬기인데, 단 3개의 R 기 중 하나 이하가 알킬이다. 이러한 실란은 반응기, 예컨대, 고압 공정 중에 에틸렌과 공중합될 수 있다. 이러한 실란은 또한 성형 또는 주형 공정 이전 또는 그 동안, 적합한 양의 유기 피옥사이드의 사용에 의해 적합한 에틸렌 중합체로 그래프트될 수 있다. 추가적인 성분, 예컨대 열 및 광 안정화제, 안료 등도, 또한 제제에 포함될 수 있다. 임의의 경우에, 가교 반응은 통상적으로 그래프트 또는 공중합된 실란기들 간에서 수분-유도된 반응에 의해 성형 또는 주형 단계 이후 발생하는데, 물이 대기로부터 또는 수조 또는 "사우나"로부터 벌크 중합체로 침투한다. 가교가 생성되는 공정의 상은 통상 "경화 상(cure phase)"으로도 지칭되며, 공정 그 자체는 통상 "경화(curing)"라고 지칭된다.

[0049] 적합한 실란은 에틸렌성 불포화된 히드록시카르빌기, 예컨대 비닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 시클로헥세닐 또는 감마-(메트)아크릴옥시 알릴기, 및 가수분해 가능한 기, 예컨대, 히드록시카르빌옥시, 히드록시카르보닐옥시, 또는 히드록시카르빌아미노기를 포함하는 불포화된 실란을 포함한다. 가수분해 가능한 기의 예는 메톡시, 에톡시, 포르밀옥시, 아세톡시, 프로피오닐옥시, 및 알킬 또는 아릴아미노기를 포함한다. 바람직한 실란은 중합체로 그래프트되거나, 또는 다른 단량체들(예컨대, 에틸렌 및 아크릴레이트)와 함께 반응기-내에서 공중합될 수 있는 불포화된 알콕시 실란이다. 이들 실란 및 이들의 제조 방법은 USP 5,266,627(Meverden, et al)에 더욱 충분히 기재되어 있다. 비닐 트리메톡시 실란(VTMS), 비닐 트리에톡시 실란, 비닐 트리아세톡시 실란, 감마-(메트)아크릴옥시 프로필 트리메톡시 실란 및 이들 실란의 혼합물이, 본 발명에서 사용하기 위해 바람직한 실란 가교제이다. 충전제가 존재하는 경우, 이후 바람직하게는 가교제는 비닐 트리아록시 실란을 포함한다.

[0050] 본 발명의 실시예에 사용된 실란 가교제의 양은, 중합체의 특성, 실란, 공정 또는 반응기 조건, 그래프팅 또는 공중합 효율, 궁극적인 응용 및 유사한 인자들에 따라 널리 변화될 수 있으나, 통상적으로 적어도 0.5, 바람직하게는 적어도 0.7, 중량 퍼센트가 사용된다. 편의성 및 경제성의 고려는 본 발명의 실시예에 사용된 실란 가교제의

최대량에 대한 두가지 주요 한계점인데, 통상적으로 실란 가교제의 최대량은 5 중량 퍼센트를 초과하지 않고, 바람직하게는 이는 3 중량 퍼센트를 초과하지 않는다.

[0051] 실란 가교제는 임의의 종래의 방법에 의해, 통상적으로 자유 라디칼 개시제, 예를 들어 퍼옥사이드 및 아조 화합물의 존재 하에서, 또는 이온화 조사 등에 의해, 중합체에 그래프팅된다. 유기 개시제, 예컨대 퍼옥사이드 개시제, 예를 들어, 디쿠밀 퍼옥사이드, 디-tert-부틸 퍼옥사이드, t-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥사이드, 큐멘 히드로퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥토에이트, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸 퍼옥시)헥산, 라우릴 퍼옥사이드, 및 tert-부틸 페아세테이트 중 어느 하나가 바람직하다. 적합한 아조 화합물은 2,2-아조비스이소부티로니트릴인데, 이들은 통상적으로 퍼옥사이드보다는 덜 효율적이다. 개시제의 양은 달라질 수 있으나, 통상적으로 적어도 0.04, 바람직하게는 적어도 0.06의 수지 100 당 부(parts per hundred resin, phr)의 양으로 존재한다. 통상적으로, 개시제는 0.15 phr를 초과하지 않고, 바람직하게는 이는 약 0.10 phr를 초과하지 않는다. 실란 가교제 대 개시제의 중량비는 또한 넓게 다양할 수 있으나, 통상적인 가교제:개시제 중량비는 10:1 내지 500:1, 바람직하게는 18:1 내지 250:1이다. 수지 100 당 부 또는 phr에서 사용되는 "수지"는, 올레핀 중합체를 의미한다.

[0052] 임의의 종래의 방법은 실란 가교제를 폴리올레핀 중합체에 그래프팅하는 데 사용될 수 있지만, 하나의 바람직한 방법은 반응기 압출기, 예컨대 버스 니더(Buss kneader)의 제1 상에서, 개시제와 함께 상기 둘을 블렌딩하는 것이다. 그래프트 조건은 달라질 수 있지만, 용융 온도는 개시제의 체류 시간 및 반감기에 따라서, 통상적으로 160 내지 260°C, 바람직하게는 190 내지 230°C이다.

[0053] 비닐 트리알콕시실란 가교제와 에틸렌 및 다른 단량체와의 공중합은, 에틸렌 단일중합체 및 에틸렌과 비닐 아세테이트 및 아크릴레이트와의 공중합체의 제조에 사용되는 고압 반응기에서 실시될 수 있다.

[0054] 촉매 조성물

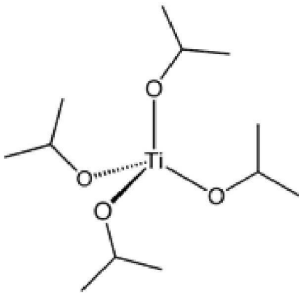
[0055] 본 발명의 실행에 사용되는 촉매 조성물은 주석계 촉매 및 티타늄(IV) 옥사이드를 포함한다. 주석계 촉매는 루이스산이고, 주석(I), 주석(II), 주석(III) 및 주석(IV)의 다양한 유기 유도체를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 이러한 화합물들(또한, 오르가노틴 화합물 또는 스타난으로도 알려짐)의 예는, 오르가노틴 할라이드, 하이드라이드, 옥사이드 및 히드록사이드; 과잉-공동 작용(hyper-coordinated) 스타난; 및 트리오르가노틴 양이온이다. 특정 촉매는 디부틸 주석 디라우레이트(DBTDL), 디메틸 히드록시 주석 올레에이트, 디옥틸 주석 말레에이트, 디-n-부틸 주석 말레에이트, 디부틸 주석 디아세테이트, 디부틸 주석 디옥토에이트, 제1 주석 아세테이트 및 제1 주석 옥토에이트, 및 디스탄논산, 예컨대 US 2008/0277137에 기재된 것들을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 다수가 시판 중이며, DBTDL이 바람직한 주석계 촉매이다.

[0056] 티타늄(IV) 옥사이드는 2 내지 4개의 티타늄 산소 결합(Ti-O)을 갖는 조성물이다. 티타늄(IV) 옥사이드는 (i) 단일 결합(Ti-OR, 여기에서 R는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 히드록카르보닐기이다), (ii) 이중 결합(Ti=O), 및 (iii) (i)과 (ii)의 조합인 티타늄 산소 결합을 포함한다.

[0057] 구현예에서, 티타늄(IV) 옥사이드는 이산화티타늄, 또는 TiO<sub>2</sub>이다. 이산화티타늄은 광물 금홍석(rutile)으로서 자연 발생하는 백색의 비반응성 고체이고, 백색 안료로서 널리 사용된다. 이산화티타늄의 물리적 특성은 넓게 다양할 수 있으나, 통상적으로 그리고 바람직하게는 이는 0.10 내지 0.50 마이크론의 중간 입자 크기를 갖는 미세한 백색 분말이다. 본 발명의 실행에 사용될 수 있는 시판용 TiO<sub>2</sub>, 예를 들어 Ti-Pure™ 이산화티타늄은, 통상적으로 90 중량 퍼센트(wt%) 이상의 TiO<sub>2</sub>를 포함하고, 나머지는 다른 물질, 예를 들어, 알루미늄, 실리카, 탄소 등의 모음을 포함한다.

[0058] 구현예에서, 티타늄(IV) 옥사이드는 테트라이소프로필 티타네이트이다. 테트라이소프로필 티타네이트는 티타늄(IV) 이소프로폭사이드이고, 4개의 Ti-OR 결합을 갖는데, 여기에서 R은 C<sub>3</sub> 히드록카르보닐기이다. 티타늄(IV) 이소프로폭사이드는 이하의 구조 (1)를 갖는다:

[0059] 구조 (1)



[0060]

[0061] 구현예에서, 촉매 조성물은 주석계 촉매 및 테트라이소프로필 티타네이트를, 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5:1.0, 또는 1:1 내지 1.0:0.5의 중량 퍼센트 비율로 포함한다. 추가적인 구현예에서, 주석계 촉매 및 테트라이소프로필 티타네이트는 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 1:1 중량 퍼센트 비율로 촉매 조성물 중에 존재한다.

[0062] 구현예에서, 테트라이소프로필 티타네이트는 Sigma-Aldrich, Inc.로부터 입수 가능한 티타늄(IV) 이소프로폭사이드(CAS 번호 546-68-9, 및 97% 순도)이다.

[0063] 구현예에서, 본 발명의 실행에 사용되는 촉매 조성물은  $TiO_2$ 와 짝지워진 주석계 촉매를 포함한다. 100 그램(g)의 조성물에 대하여, 주석계 촉매 대  $TiO_2$ 의 몰비는 통상적으로 0.00004:0.003 내지 .0012:1.00, 더욱 통상적으로는 0.0002:0.03 내지 0.0008:0.500, 더욱 더 통상적으로는 0.0004:0.06 내지 0.0006:0.025이다(사용된 주석 촉매의 분자량 = 631.56 g/mol, 사용된  $TiO_2$ 의 분자량 = 79.866 g/mol).

[0064] 본 발명에 사용되는 촉매 조성물의 최소량은 촉매량이다. 통상적으로 이 양은 중합체 조성물을 기준으로 적어도 0.02, 바람직하게는 적어도 0.13, 더욱 바람직하게는 적어도 0.26 중량 퍼센트(wt%)이다. 중합체 조성물 중의 촉매 조성물의 최대 양에 대한 유일한 제한은, 경제성 및 실용성에 의해 부여되나(예를 들어, 수익 체감(diminishing returns)), 통상적으로 일반적인 최대치는 중합체 조성물의 중량을 기준으로 30 wt% 미만, 바람직하게는 15 wt% 미만, 더욱 바람직하게는 1 wt% 미만을 포함한다. 충분한 촉매 조성물이 본 발명의 실행에 사용되어, 중합체 조성물 중의  $TiO_2$ 의 총 양은 경화된 중합체의 중량을 기준으로 적어도 0.25 내지 2.5 또는 2.5, 또는 3.0, 또는 3.5, 또는 4.0, 또는 4.5, 또는 5.0, 또는 5.0 내지 10.0 또는 10.0 내지 20.0, 또는 20 내지 40 wt%이다.

[0065] 촉매 조성물은 통상적으로 마스터배치의 형태로 제조된다. 주석계 촉매 및 티타늄(IV) 옥사이드 중 하나 또는 다른 하나가 먼저 첨가되고, 담체 수지와 혼합되며, 일단 잘 혼합되면, 다른 하나가 그 혼합물에 첨가된다. 대안적으로, 주석계 촉매 및 티타늄(IV) 옥사이드가 담체 수지에 동시에 첨가될 수 있거나, 또는 주석계 촉매 및 티타늄(IV) 옥사이드의 각각이 담체 수지의 별개의 부분에 첨가되어 혼합된 후, 두 혼합물이 함께 블렌딩될 수 있다. 마스터배치는 첨가제, 충전제 등을 함유하거나 또는 함유하지 않을 수 있다. 일 구현예에서, 마스터배치는 마스터배치의 중량을 기준으로 0.002 내지 0.05, 또는 0.05 내지 0.1, 또는 0.1 내지 0.3, 또는 0.3 내지 1.0, 또는 1 내지 5.0, 또는 5.0 내지 10.0, 또는 10.0 내지 20.0, 또는 20.0 내지 30.0, 또는 30.0 내지 50.0, 또는 50.0 내지 80 wt%의 촉매 조성물을 포함한다. 마스터배치는 편리하게는 용융 조제 방법에 의해 형성될 수 있다.

[0066] 첨가제

[0067] 본 발명의 촉매 및 중합체 조성물은 둘다 첨가제, 충전제 등을 함유할 수 있으나, 이들은 항산화제(예를 들어, IRGANOX™ 1010(힌더드 페놀) 및 IRGAFOS™ 168(포스파이트)[둘 모두 Ciba Specialty Chemicals 사에서 입수 가능함]); UV 안정화제; 점착(cling) 첨가제; 광 안정화제(예를 들어, 힌더드 아민); 가소화제(예컨대, 디옥틸 프탈레이트 또는 에폭시화 대두유); 열 안정화제; 이형제; 점착 부여제(예를 들어, 탄화수소 점착 부여제); 왁스(예를 들어, 폴리에틸렌 왁스); 공정 조제(예를 들어, 오일, 유기산, 예컨대 스테아르산, 유기산의 금속염); 착색제 및 안료; 및 충전제(예를 들어, 카본 블랙, 탈크 등)를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 이들 첨가제 등은 공지의 양 및 공지의 방법으로, 공정 동안 또는 최종 제품으로서의 촉매 또는 중합체 조성물의 원하는 물리적 또는 기계적 특성을 방해하지 않는 정도로 사용된다.

- [0068] *조제/제조(Compounding/Fabrication)*
- [0069] 실란-관능화된 에틸렌 중합체, 촉매 조성물 및 (존재하는 경우) 첨가제 등의 조제는, 당업계의 숙련자들에게 알려진 표준 수단에 의해 수행될 수 있다. 조제 장비의 예는 내부 배치 혼합기, 예컨대 BANBURY™ 또는 BOLLING™ 내부 혼합기이다. 대안적으로, 연속 단일 또는 트윈 스크류 혼합기, 예컨대 FARREL™ 연속 혼합기, WERNER AND PFLEIDERER™ 트윈 스크류 믹서, 또는 BUSS™ 니딩(kneading) 연속 압출기가 사용될 수 있다. 사용된 혼합기의 유형, 혼합기의 작동 조건은, 중합체 조성물의 특성, 예컨대 점도, 부피 저항성 및 압출된 표면 평활성에 영향을 미칠 것이다.
- [0070] 실란 관능화된 에틸렌성 중합체, 촉매 조성물, 및 (존재하는 경우) 첨가제는, 통상적으로 혼합물을 충분히 균질화하는 데에는 충분하지만 임의의 유의한 양의 겔을 형성하기에는 불충분한 온도 및 시기 동안 혼합된다. 촉매 조성물은 통상적으로 실란 관능화된 에틸렌성 중합체에 첨가되나, 이는 (존재하는 경우) 첨가제 등의 이전에, 이와 함께 또는 그 이후에 첨가될 수 있다. 통상적으로, 중합체 조성물 요소들 모두는 용융-혼합 장비에서 함께 혼합된다. 혼합물은 이후 최종 물품으로 성형된다. 조제 및 물품 제조의 온도는 통상적으로 에틸렌성 중합체의 용융점을 초과하나 250℃ 미만이다. 일부 구현예에서, 촉매(예를 들어, 주석 화합물)를 포함하는 하나 이상의 첨가제를, 중합체 용융점 미만의 온도에서 고체 중합체로 스며들게 하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0071] *물품 제조*
- [0072] 일 구현예에서, 본 발명의 중합체 조성물은 외피 또는 절연층으로서 케이블에 공지의 양 및 공지의 방법으로(예를 들어, USP 5,246,783 및 4,144,202에 기재된 장비 및 방법에 의하여) 적용될 수 있다. 통상적으로, 중합체 조성물은 케이블-코팅 다이가 장착된 반응기-압출기에서 제조되며, 중합체 조성물의 요소들이 제제화된 후, 케이블이 다이를 통하여 빠져나갈때 중합체 조성물은 케이블에 대해 압출된다. 경화는 반응기-압출기 내에서 개시될 수 있다.
- [0073] 성형된 물품은 이후 통상적으로 경화 기간을 거치고, 이는 물품이 원하는 정도의 가교에 이를 때까지, 주변의 온도로부터 그러나 중합체의 용융점 미만의 온도에서 발생한다. 하나의 바람직한 구현예에서, 경화는 대기로부터, 또는 수조 또는 "사우나"로부터 벌크 중합체로 침투하는, 외부에서 공급된 물에 의해 증가된다. 일반적으로, 이러한 경화는 주변 또는 상승된 온도에서 발생할 수 있으나, 경화의 온도는 0℃를 초과해야 한다.
- [0074] 특히 고압 및/또는 상승된 수분 조건 하에서의 본 발명의 중합체 조성물로부터 제조될 수 있는 다른 제조 물품은, 섬유, 리본, 시트, 테이프, 튜브, 파이프, 틈마개 재료(weather-stripping), 밀봉제, 가스켓, 발포제, 신발 및 폴무(bellow)를 포함한다. 이들 물품은 공지의 장비 및 기술을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0075] 티타늄(IV) 옥사이드와 주석계 수분-경화 촉매(예를 들어, DBTDL)의 조합은, 중합체가 주변 조건에서 경화하기에 충분할 정도로 실란 관능화된 에틸렌성 중합체의 경화 속도를 증가시키고, 설폰산 촉매를 사용할 때와 유사한 결과를 갖는다. 120 mil 두께이고 주변 조건(23℃ 및 50% RH)에서 30 일 동안 경화된 샘플에 대해서는, 열변형(hot creep)은 200℃ 및 20 N에서 측정하는 경우 175% 미만이다. 적어도 1 일 동안 주변 조건(23℃ 및 50% RH)에서 경화된 30 mil 두께의 샘플에 대해서는, 열변형은 200℃ 및 20 N에서 측정할 때 175% 미만이다.
- [0076] 흥미롭게도, 설폰산 촉매를 함유하는 마스터배치에 티타늄(IV) 옥사이드를 첨가하면, 실란 관능화된 에틸렌성 중합체의 경화 성능을 개선시키는 유사한 효과를 갖지 않는데, 이는 주석계 촉매를 함유하는 마스터배치에 첨가하는 경우도 그러하며; 사실상, TiO<sub>2</sub>는 설폰산 촉매의 성능을 어느 정도 저해시킬 수 있다. 예를 들어, CE1 및 CE2와 CE 3 및 CE4(모두 아래에 보고됨)를 비교하면, TiO<sub>2</sub>이 설폰산 촉매와 함께 존재하는 경우, 설폰산 촉매 단독의 경우보다 경화가 더 느리다는 것을 나타낸다. 그 결과는 티타늄(IV) 옥사이드와 주석계 촉매 간의 시너지 효과를 암시한다.
- [0077] 설폰산은 실란-관능화된 에틸렌성 중합체의 경화를 주석계 촉매보다 더욱 신속하게 촉진시키며, 경화는 주변 조건에서 단기간, 예를 들어, 2주에 걸쳐 상업적으로 실시될 수 있다. 설폰산의 단점은, 이들이 다른 첨가제, 예컨대 항산화제- 및 특히 t-부틸 연결기를 갖는 항산화제를 분해한다는 점이다. 본 출원인은, 실란-관능화된 에틸렌성 중합체를 (1) 주석계 촉매 및 (2) 티타늄(IV) 옥사이드로 구성된 촉매 조성물과 함께 경화하는 것이 유리하게는 설폰산의 경화율과 동일한 또는 그 미만의 속도로 경화하고, 항산화제를 분해하지 않고 및/또는 t-부틸 연결기를 갖는 항산화제를 분해하지 않는다는 것을 발견하였다.
- [0078] 본 발명은 이하의 실시예 전체에서 더욱 충분히 설명된다. 달리 기재된 바 없는 경우, 모든 부 및 백분율은 중

량 기준이다.

- [0079] 실시예
- [0080] 시험 방법
- [0081] 열 변형
- [0082] 열변형 신장은 UL 2556 섹션 7.9에 따라 실시된다. 다이 프레스에 의해 개뼈를 절단함으로써, 3개의 샘플을 압축된 플라크 샘플로부터 제조한다. 총 중량은 이하의 수식을 사용하여 결정한다:
- [0083] 
$$Wt = CA \times 29.0 \text{ lb/in}^2$$
- [0084] 여기에서, CA = 시료의 단면적이다.
- [0085]  $25 \pm 2.5$  밀리미터(mm) 떨어진 두 개의 표시를 인장력이 걸리지 않은 채로 시료 상에 둔다. 표시들은 시험 중 당기는 방향에 대해 직각이다. 시료의 한쪽 말단을 계산된 중량이 다른 말단에 부착되어 있는 동안 시험 조립체의 상부 그룹에 부착하고, 표시들 간의 거리가 기록된다. 전체 조립체를 15 분(min) 동안  $200^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 로 사전 가열된 순환식-공기 오븐에 둔다. 15 분 이후, 여전히 중량이 부착된 채로, 표시들 간의 거리를 최근접 1 mm의 스케일로 측정한다. 열변형 신장은 이하의 수식을 사용하여 계산한다:
- [0086] 
$$C = \frac{100 \times (D_e - G)}{G}$$
- [0087] 여기에서,
- [0088] C = 열변형 신장, %
- [0089]  $D_e$  = 얻어진 벤치마크들 간의 거리, 및
- [0090] G = 벤치마크들 간의 원래 거리이다.
- [0091] 인장 강도
- [0092] 인장 강도 및 파단 신장력은 시료가 파단될 때의 실제 최대 적재량을 나타내는 장치를 사용하여, UL 2556 섹션 3.5에 따라 실시한다. 상기 장비는 12 내지 305 mm/분의 속도 및 설정 속도의 20%의 정확도로 타력(power-actuated) 조(jaw)를 작동시킨다. 다이 프레스를 사용하여 개뼈를 절단함으로써, 3개의 샘플을 마감된 플라크로부터 제조한다. 직선형 시료는  $250 \pm 2$  mm( $10 \pm 0.08$  인치) 떨어진 두 지점에서 게이지 표시된다. 조(jaw) 사이에 게이지 표시한 채로 시료를 기계의 조에 끼우고, 조를 10 인치/분의 속도로 분리시킨다. 게이지 마크들 사이에 명백한 파단이 발생하며, 이는 어느 게이지 마크로부터도 25 mm(1 인치)보다 더 가깝지 않다. 파단되기 전의 최대 적재량이 기록되었다. 파단 시에, 게이지 마크들 간의 거리는 최근접 2 mm(0.08 인치)까지 기록되었다.
- [0093] 물질
- [0094] CHEMOURS™ R105 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ )은, 적어도 92wt%  $\text{TiO}_2$ , 3.2 wt% 이하의 알루미늄, 3.5 wt% 이하의 실리카, 및 0.2 wt% 탄소를 포함하는 미세한 건조 분말이다.
- [0095] 테트라이소프로필 티타네이트는 티타늄(IV) 이소프로폭사이드, 97% 순도(Sigma-Aldrich, Inc.)이다.
- [0096] IRGANOX™ 1010 항산화제는 펜타에리스리톨 테트라키스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트)이다.
- [0097] 카본 C는 카본 블랙, CSX-362이다.
- [0098] 실링크 공중합체 A - DOW SI-LINK™ DFDA-5451 NT 폴리에틸렌 - 반응기 에틸렌 실란 공중합체, 용융 지수,  $I_2(\text{dg/분}) = 1.5$ , 밀도( $\text{g/cm}^3$ ) = 0.922, VTMS 함량(wt%) = 1.5, PDI( $M_w/M_n$ ) = 5.5.
- [0099] DOW DNDA-8320 NT 7 밀도를 갖는 선형 저 밀도 폴리에틸렌 수지, ASTM D4703, A1 Proc C, 1 h 이내의 시험,  $\text{g/cm}^3 = 0.9220 - 0.926$  및  $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 에서의 용융 지수, dg/분 = 16-24.
- [0100] DFH-2065 - 용융 지수,  $I_2(\text{dg/분}) = 0.7$ (ASTM D792), 밀도( $\text{g/cm}^3$ ) = 0.921(ASTM D1238), VTMS 함량(wt%) =

0.0, PDI(Mw/Mn) = 12.7.

- [0101] DXM-316 또는 Dow AMPLIFY™ EA 100 관능성 중합체(에틸렌-에틸 아크릴레이트 공중합체) - 용융 지수, I<sub>2</sub>(dg/분) = 1.3, 밀도(g/cm<sup>3</sup>) = 0.930, VTMS 함량(wt%) = 0.0, PDI(Mw/Mn) = 4.7.
- [0102] DFH-2076 LLDPE - 용융 지수, I<sub>2</sub>(dg/분) = 0.7(ASTM D792), 밀도(g/cm<sup>3</sup>) = 0.921(ASTM D1238), VTMS 함량(wt%) = 0.0, PDI(Mw/Mn) = 12.7
- [0103] DXM 446 저 밀도 폴리에틸렌 - 밀도, ASTM D4703, A1 Proc C, 1 h 이내의 시험, g/cm<sup>3</sup> = 0.9175 --0.9230(ASTM D792), 190°C/2.16kg에서의 용융 지수, dg/분 = 2.35.
- [0104] 1,2-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나모일)히드라진, 공업용 등급 - SONGNOX™ 1024 FG
- [0105] 테트라키스(메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트))메탄-IRGANOX™ 1010
- [0106] 디부틸틴 디라우레이트 - BNT Cat 425.
- [0107] 2,2'-(2-메틸프로필리덴)비스(4,6-디메틸페놀), 99% - LOWINOX™ 22IB46
- [0108] 소수성 설펜산 촉매, 100% - NACURE™ B201
- [0109] 에탄이산, 비스(페닐메틸렌) 하이드라지드, 100% - OABH
- [0110] 비스-(2,2-디페닐프로필)아민 - NAUGARD™ 445
- [0111] 황산 제1 주석, 95+% - 주석(II) 설펜이트, 95+%
- [0112] 4,4-티오비스(6-tert-부틸-m-크레솔) - - LOWINOX™ TBM-6 NDB
- [0113] 옥틸트리에톡시실란 - PROSIL™ 9202
- [0114] 도데칸, 99% 순도(Across Organics 사)
- [0115] BHT - 부틸화 히드록시톨루엔, 99% 순도(TCI 사)
- [0116] DBSA - 4-도데실벤젠설펜산, 95% 순도(Sigma-Aldrich, Inc.)
- [0117] 샘플 제조
- [0118] 표 1 및 2에 기록된 조성물은 캄(cam) 로터를 갖는 420 밀리미터 (mL) BRABENDER™ 믹싱 볼을 사용하여 제조한다. 배치 질량은 믹싱 볼의 70% 충전을 본 발명에 기재된 제제의 각각에 제공하도록 계산된다. 믹싱 볼을 150°C의 온도로 사전-가열하고, 로터 속도를 분당 25 회전(rpm)으로 설정한다. 중합체의 절반을 볼에 첨가하고, 중합체 용융체가 형성될 때까지 유동시킨다. 다음으로, 티타늄(IV) 옥사이드 및 카본 블랙을 포함하는 모든 충전제를 천천히 첨가하여 중합체 용융체에 혼입시킨다. 중합체 및 황산화제의 잔여량은 이후 첨가되고, 로터 속도는 40 rpm까지 증가된다. 배치를 추가 5 분 동안 유동시킨다. 믹싱 볼로부터 제거시, 제제는 차가운 프레스에 5 분 동안 둔다. 생성되는 플라크를 더 작은 조각으로 절단한다. 이후, 부스러기들을 24:1 압출기가 장착된 BRABENDER™ 모델 프랩 혼합기/측정 헤드 실험용 전기 배치 혼합기에 공급한다. 24:1 Maddox 혼합 헤드 스크류가 이용되어, 연선 다이(stranded die)를 통해 중합체를 운반 및 용융시킨다(40 rpm 스크류 속도에서, 20/40/60/20 메쉬 스크린 팩 및 구역 1, 구역 2, 구역 3 및 다이에 대해 150°C의 평평한 설정 온도 프로파일을 사용하여). 연선 압출물은 다시 Wiley 밀링되어, 펠릿을 생성한다.
- [0119] 이후 이들을 다양한 두께의 8 인치 x 8 인치 몰드에 넣고, 이하의 조건에서 압축 성형되었다: 150°C, 5 분 동안 평방 인치당 500 파운드(psi), 및 이후 2500 psi, 5 분 동안 180°C에서, 그리고 이어서 몰드 온도가 40°C에 이를 때까지 이 압력에서 천천히 냉각시킨다. 압축 성형된 플라크는 이후 열변형 또는 인장 및 신장 성능을 측정하기 위해 사용된다.

표 1

표 1: 비교 실시예 1 내지 5, 및 본 발명의 실시예 1 내지 3 으로부터 제조된 가교된 케이블 구성체 중의 에틸렌 실란 공중합체

샘플 #	CE 1	CE 2	CE 3	CE 4	CE 5	IE 1	IE 2	IE 3
실링크 공중합체 A	94.53	89.55	89.55	84.58	89.55	89.55	87.06	84.58
DOW DNDA-8320 NT 7 선형 저 밀도 폴리에틸렌 수지			2.33	2.33		2.33	2.33	2.33
DFH -2076 LLDPE					8.57	4.29	6.43	8.57
DFH -2065	2.29	4.58	2.29	4.58				
DXM - 316	2.29	4.58	2.29	4.58				
DXM-446					0.67	0.33	0.50	0.67
Chemours R105 - TiO2			2.50	2.50		2.50	2.50	2.50
카본 C			0.07	0.07		0.07	0.07	0.07
4,4-티오비스(6-tert-부틸-m-크레솔)			0.0003	0.0003		0.0003	0.0003	0.0003
2,2'-(2-메틸프로필리덴)비스 (4,6-디메틸페놀), 99%	0.22	0.44	0.22	0.44				
에탄이산, 비스(페닐메틸렌) 하이드라지드, 100%	0.04	0.08	0.04	0.08				
비스-(2,2-디페닐프로필)아민	0.03	0.05	0.03	0.05				
1,2-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나모일)히드라진, 공업용 등급					0.17	0.08	0.13	0.17
테트라키스(메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트))메탄			0.10	0.10	0.33	0.27	0.35	0.43
디부틸틴 디라우레이트					0.26	0.13	0.20	0.26
소수성 실폰산 촉매, 100%	0.14	0.28	0.14	0.28				
황산 제 1 주석, 95+%	0.0000015	0.000003	0.0000015	0.000003				
옥틸트리에폭시실란	0.48	0.45	0.45	0.43	0.45	0.45	0.44	0.43
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0120]

표 2

표 2: 비교 실시예 1 내지 5 및 본 발명의 실시예 1 내지 3 으로부터 제조된 가교된 구성체 중의 에틸렌 실란 공중합체의 열변형 성능

120 Mil 플라크, AC (23C/50% RH)	CE 1	CE 2	CE 3	CE 4	CE 5	IE 1	IE 2	IE 3
7	실패	실패	실패	실패	실패	실패	실패	실패
14	실패	84	실패	실패	실패	실패	167	106
21	85	55	실패	실패	실패	실패	41	51
30	52	43	실패	실패	78	66	47	49
소수성 실폰산 촉매, 100%	0.140	0.280	0.140	0.280				
디부틸틴 디라우레이트					0.260	0.130	0.195	0.260
TiO2 적재			2.5	2.5		2.5	2.5	2.5

160 Mil 플라크, AC (23C/50% RH)	CE 5	IE 2
7	실패	실패
14	실패	실패
21	실패	실패
30	실패	102
소수성 산 촉매, 100%		
디부틸틴 디라우레이트	0.260	0.195
TiO2 적재		2.5

[0121]

표 3

표 3: 비교 실시예 6, 및 본 발명의 실시예 4 내지 7로부터 제조된 가교된 구성체 중의 에틸렌 실란 공중합체

샘플 #	CE 6	IE 4	IE 5	IE 6	IE 7
실링크 공중합체 A	80.60	83.58	82.59	81.59	80.60
DOW DNDA-8320 NT 7 선형 저 밀도 폴리에틸렌 수지	4.66	4.66	4.66	4.66	4.66
DFH -2065	4.12				
DXM - 316	4.12				
DFH -2076 LLDPE		5.14	6.00	6.86	7.72
DXM-446		0.40	0.47	0.53	0.60
CHEMOURS™ R105 - TiO2	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
카본 C	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
4,4-티오비스(6-tert-부틸-m-크레솔)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
2,2'-(2-메틸프로필렌)비스 (4,6-디메틸페놀), 99%	0.40				
비스-(2,2-디페닐프로필)아민	0.05				
1,2-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나모일)히드라진, 공업용 등급		0.10	0.12	0.13	0.15
테트라키스(메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트))메탄	0.20	0.40	0.43	0.47	0.50
디부틸틴 디라우레이트		0.16	0.18	0.21	0.23
소수성 실폰산 촉매, 100%	0.25				
에탄이산, 비스(페닐메틸렌) 하이드라지드, 100%	0.07				
황산 제 1 주석, 95+%	2.70E-06				
옥틸트리에폭시실란	0.41	0.42	0.42	0.41	0.41
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0122]

표 4

표 4: 비교 실시예 6, 및 본 발명의 실시예 4 내지 7로부터 제조된 가교된 구성체 중의 에틸렌 실란 공중합체의 열변형 성능

상세	Cat 유형	Cat 적제량, wt %	시간, 일	열 변성, %	경화 유형(AC 경화= 50% 상대 습도에서의 23 C)	두께, mils
CE 6	A-5488	0.252	10	실패	AC 경화	60
CE 6	A-5488	0.252	18	실패	AC 경화	60
CE 6	A-5488	0.252	25	실패	AC 경화	60
IE 4	A-5481	0.156	10	70.43	AC 경화	60
IE 4	A-5481	0.156	18	52.47	AC 경화	60
IE 4	A-5481	0.156	25	48.92	AC 경화	60
IE 5	A-5481	0.182	10	59.84	AC 경화	60
IE 5	A-5481	0.182	18	49.55	AC 경화	60
IE 5	A-5481	0.182	25	43.62	AC 경화	60
IE 6	A-5481	0.208	10	51.93	AC 경화	60
IE 6	A-5481	0.208	18	44.79	AC 경화	60
IE 6	A-5481	0.208	25	40.66	AC 경화	60
IE 7	A-5481	0.234	7	50.43	AC 경화	60
IE 7	A-5481	0.234	11	43.74	AC 경화	60
IE 7	A-5481	0.234	19	37.83	AC 경화	60

표 4(계속)

상세	Cat 유형	Cat 적제량, wt %	경화 시간, 시간	열 변성, %	경화 유형	두께, mils
IE 7	주석 촉매	0.234	16	16.85	90C 수조	60
CE 6	산 촉매	0.252	24	160	90C 수조	60

[0123]

[0124]

데이터는 TiO<sub>2</sub>가 주석 촉매와 함께 존재하는 경우, 경화 속도는 심지어 설펡산 기반 촉매와 TiO<sub>2</sub>를 비교하는 경우에도 상당히 빠르다는 것을 나타낸다. 이것은 더 낮은 열변형 값이, 설펡산과 TiO<sub>2</sub> 시스템에 의해 얻은 더 긴 경화 시간에서의 더 높은 열변형 값에 비해, 더 짧은 경화 시간에서 TiO<sub>2</sub> 및 주석 시스템에 의해 얻어진다는 것을 나타낸다.

표 5

표 5: 비교 실시예 7 내지 11, 및 본 발명의 실시예 8 내지 9로부터 제조된 가교된 구성체 중의 에틸렌 실란 공중합체의 열변형 성능

샘플 #	CE 7	CE 8	CE 9	CE 10	CE 11	IE 8	IE 9
실링크 공중합체 A	94.53	89.55	94.53	94.53	89.55	89.55	79.60
DOW DNDA-8320 NT 7 선형 저 밀도 폴리에틸렌 수지				2.33	4.66	2.33	4.66
DFH -2076 LLDPE	4.29	8.57				4.29	8.57
DXM-446	0.33	0.67				0.33	0.67
DFH -2065			2.29				
DXM - 316			2.29				
Chemours R105 - TiO2				2.50	5.00	2.50	5.00
카본 C				0.07	0.14	0.07	0.14
4,4-티오비스(6-tert-부틸-m-크레솔)				0.0003	0.0006	0.0003	0.0006
1,2-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나모일)히드라진, 공업용 등급	0.08	0.17				0.08	0.17
2,2'-(2-메틸프로필렌)비스(4,6-디메틸페놀), 99%			0.22				
에탄이산, 비스(페닐메틸렌)하이드라지드, 100%			0.04				
비스-(2,2-디페닐프로필)아민			0.03				
테트라키스(메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트))메탄	0.17	0.33		0.10	0.20	0.27	0.53
디부틸틴 디라우레이트	0.13	0.26				0.13	0.26
소수성 설펜산 촉매, 100%			0.14				
황산 제 1 주석, 95+%			0.0000015				
옥틸트리에톡시실란	0.48	0.45	0.48	0.48	0.45	0.45	0.40
합계	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	2.50	5.00	2.50	5.00
디부틸틴 디라우레이트	0.13	0.26	0.00	0.00	0.00	0.13	0.26
수조 내 90C 에서 에이징된 120 mil 두께 샘플							
1 hr 이후의 평균 열변형 신장	파단	파단	파단	용융	용융	63.52	46.59

[0125]

[0126]

표 5는 함께 존재하는 경우 TiO<sub>2</sub>와 주석 촉매 간의 시너지를 명백히 나타낸다: (1) TiO<sub>2</sub>+ 주석 경화 속도는 개별적으로 존재하는 때의 주석 또는 TiO<sub>2</sub>보다 더 빠르다. 이는 TiO<sub>2</sub> -주석 촉매 간의 시너지 및 이의 경화 속도에 대한 효과를 확립한다. (2) TiO<sub>2</sub> 및 무촉매를 갖는 샘플은 로딩 하에서 신축 또는 유지되지 않는다. 이들은 오븐에서 신속히 용융되는데, 이는 이들이 가교되지 않았다는 것을 나타낸다. (3) 일부 경우, 속도는 설펜산 촉매에 의한 속도보다 훨씬 빠르다. CE 9 대 IE 8을 참조한다.

표 6

표 6: 비교 실시예 12, 및 본 발명의 실시예 10 내지 11 로부터 제조된 가교된 구성체 중의 에틸렌 실란 공중합체의 열변형 성능

샘플 #	CE 12	IE 10	IE 11
실링크 공중합체 A	94.53	89.55	94.53
DOW DNDA-8320 NT 7 선형 저 밀도 폴리에틸렌 수지		2.33	3.37
DFH -2076 LLDPE	4.29	4.29	
DXM-446	0.33	0.33	
Chemours R105 - TiO2		2.50	1.25
카본 C		0.07	0.07
4,4-티오비스(6-tert-부틸-m-크레솔)		0.0003	0.0003
1,2-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나모일)히드라진, 공업용 등급	0.08	0.08	0.08
테트라키스(메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트))메탄	0.17	0.27	0.10
디부틸틴 디라우레이트	0.13	0.13	0.13
옥틸트리에톡시실란	0.48	0.45	0.48
합계	100.00	100.00	100.00
TiO2	0.00	2.50	1.25
디부틸틴 디라우레이트	0.13	0.13	0.13
30 mil 두께 샘플, 23C, 50% RH			
1 일	파단(3 회 시험, 모두 파단)	41	41
2 일		37	41
6 일		37	34
7 일		30	31

[0127]

[0128]

30 mil 두께 샘플에 대한 열변형 데이터는, TiO<sub>2</sub>와 주석의 시너지를 명백히 나타낸다. 경화 속도는 TiO<sub>2</sub>이 주석과 함께 존재할 때, 주석이 단독으로 사용될 때의 속도에 비해 훨씬 빠르다.

[0129]

표 7: (i) 비교 실시예 13 내지 14 및 본 발명의 실시예 12, 그리고 (ii) 비교 실시예 15 내지 16 및 본 발명의 실시예 13으로부터 제조된 가교된 구성체 중의 에틸렌 실란 공중합체의 열변형 성능(시너지 경화 성능을 나타냄).

표 7

샘플 #	CE 13	CE 14	IE 12	CE 15	CE 16	IE 13
실링크 공중합체 A	95.00	95.00	95.00	92.50	92.50	92.50
DFH -2076 LLDPE	2.43	2.43	2.43	3.65	3.65	3.645
AMPLIFY™ EA 100 관능성 중합체	2.43	2.43	2.43	3.65	3.65	3.645
디부틸틴 디라우레이트	0.14	0	0.07	0.21	0.00	0.105
테트라이소프로필 티타네이트	0.00	0.14	0.07	0.00	0.21	0.105
합계	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
평균 열변형 값, %						
30 mil 두께 샘플; 200C/20N 에서 시험되고; 23C, 50% RH 에서 에이징됨						
1 일	파단	파단	파단	파단	파단	파단
2 일	파단	파단	104	파단	파단	88
3 일	파단	파단	71	파단	파단	90
6 일	237	파단	56	178	파단	51

[0130]

[0131]

표 7에서의 30 mil 두께 샘플에 대한 열변형 데이터는, 테트라이소프로필 티타네이트와 주석의 시너지를 명확히

나타낸다. 경화 속도는 주석이 단독으로 사용된 때에 비해, 테트라이소프로필 티타네이트가 주석과 함께 존재할 때, 훨씬 더 빠르다.

[0132] 시험 방법- 향산화제 안정성

[0133] 표 8(이하)에 보고된 조성물은 25 mL(5 드랩) 투명한 보로실리케이트 유리 바이알 내에서 교반 바에 의해 제조된다. 부틸화 히드록시톨루엔(BHT)를 바이알에 로딩하여 목표 농도에 도달한 후, 10 mL의 도데칸을 첨가한다. 바이알을 이후 격막을 사용하여 닫고, 바이알 내의 산소를 질소를 사용하여 치환한다. 공정의 나머지를 위하여 바이알을 질소 블랭킷 하에 유지한다. 도데칸 중의 BHT를 함유하는 바이알을, 열판 위의 가열 부재에 둔다. 열판 온도는 110°C로 설정되고, 교반 속도는 500 rpm로 설정된다. 110°C의 목표 온도에 도달할 때, 목표량의 DBSA, 디부틸틴 디라우레이트, TiO<sub>2</sub> 및/또는 테트라이소프로필 티타네이트가 반응 혼합물에 첨가된다. 약 100 mg의 분취액을 2시간에 걸쳐 반응 혼합물로부터 취하고, 아세토니트릴로 희석하여 약 100의 희석 인자에 이르렀다. 모든 정확한 중량은 초고성능 액체 크로마토그래피(UHPLC)를 사용한 정량화를 위해 +/- 0.0001 g으로 기록되었다.

[0134] 표 8: 비교 샘플(CS) 및 본 발명의 실시예(IE)를 기준으로, 모델 실시예(ME) 1 내지 4로부터 제조된 모델 시스템 내의 향산화제(BHT) 분해 속도 상수.

표 8

샘플 #	ME 1 (CS)	ME 2 (CS)	ME 3 (IE)	ME 4 (IE)
도데칸	93.83	93.62	93.54	93.22
BHT	3.66	3.65	3.63	3.63
DBSA	2.51			
디부틸틴 디라우레이트(DBTDL)		2.73	1.43	1.47
TiO <sub>2</sub>			1.40	
테트라이소프로필 티타네이트(티타네이트)				1.68
합계	100.00	100.00	100.00	100.00
2 hr 동안 110°C에서의 BHT 분해 속도 상수(s <sup>-1</sup> )	0.52	분해 안됨	분해 안됨	분해 안됨

[0135]

[0136] 표 8 및 도 1은 티타늄(IV) 옥사이드 및 주석계 촉매에 기반한 시스템의 또 다른 장점을 나타낸다. 데이터는 설폰산 기반 촉매의 존재 하에서 BHT 향산화제의 손실을 나타내며, 반면 주석계 촉매는 동일한 조건 하에서 BHT 향산화제의 분해를 유발하지 않는다. 이것은 주석계 촉매 시스템이 설폰산 기반 촉매에 비해 더 넓은 범위의 향산화제와 함께 사용 가능하게 한다. 디부틸틴 디라우레이트를 티타늄(IV) 옥사이드(TiO<sub>2</sub> 또는 테트라이소프로필 티타네이트)와 조합한 경우, 향산화제 분해를 피하면서도 더욱 빠른 경화 속도, 설폰산과 함께 또는 디부틸틴 디라우레이트 단독에 의해 가능하지 않는 특성들의 조합을 달성하는 것이 가능하다.

도면

도면1

