



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월14일
 (11) 등록번호 10-1133303
 (24) 등록일자 2012년03월28일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)
C08L 23/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7010093
 (22) 출원일자(국제) 2004년11월23일
 심사청구일자 2009년11월23일
 (85) 번역문제출일자 2006년05월24일
 (65) 공개번호 10-2006-0135636
 (43) 공개일자 2006년12월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2004/039439
 (87) 국제공개번호 WO 2005/054361
 국제공개일자 2005년06월16일
 (30) 우선권주장
 60/524,979 2003년11월25일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 EP00893469 A1*
 EP0212575 A
 US19995859137 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 난연성 무할로겐 조성물

(57) 요 약

본 발명은 (1) (a) 에틸렌 25 내지 90 중량% 및 비닐 아세테이트 10 내지 75 중량%를 함유하는 에틸렌 비닐 아세테이트, (b) LLDPE, (c) LDPE, (d) VLDPE, (e) HDPE, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 폴리올레핀, (2) (f) 에틸렌과 약 1 중량% 내지 약 15 중량%의 관능성 공단량체의 공중합체 약 10 내지 약 50 중량% 및 (g) 에틸렌계 중합체 약 50 중량% 내지 약 90 중량%로 구성된 커플링체, 및 (3) 무기 난연성 충전제의 블렌드를 포함하는 난연성 무할로겐 중합체 조성물을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) (a) 공중합된 에틸렌 단위 25 내지 90 중량% 및 공중합된 비닐 아세테이트 단위 10 내지 75 중량%를 함유하는 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, (b) 선형 저밀도 폴리에틸렌, (c) 저밀도 폴리에틸렌, (d) 초저밀도 폴리에틸렌, (e) 고밀도 폴리에틸렌, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 폴리올레핀;
- (2) (f) 에틸렌의 공중합된 단위 및 말레산 무수물, 말레산 디에스테르, 말레산 모노에스테르, 및 푸마르산 모노에스테르로 이루어진 군에서 선택된 1종의 관능성 공단량체의 공중합된 단위로 이루어진 공중합체로서, 상기 관능성 공단량체의 공중합된 단위를 1 중량% 내지 15 중량% 포함하는 공중합체 10 내지 50 중량% 및 (g) 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 메탈로센 촉매를 사용하여 제조된 알파-올레핀 단량체와 에틸렌의 공중합체, 에틸렌 프로필렌 공중합체, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 에틸렌 중합체 50 중량% 내지 90 중량%를 포함하는 커플링제; 및
- (3) 무기 난연성 충전제

의 블렌드를 포함하는 난연성 무할로겐 중합체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (1)이 조성물의 1 내지 60 중량%를 구성하고, 성분 (2)가 조성물의 1 내지 50 중량%를 구성하고, 성분 (3)이 조성물의 20 내지 85 중량%를 구성하는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 성분 (1)이 조성물의 5 내지 35 중량%를 구성하고, 성분 (2)가 조성물의 1 내지 15 중량%를 구성하고, 성분 (3)이 조성물의 50 내지 70 중량%를 구성하는 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (3)이 알루미늄 삼수화물, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 하소점토, 활석, 폴리인산암모늄 또는 이들의 혼합물인 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (2)의 하위 성분 (f)가 에틸렌과 말레산 무수물의 공중합된 단위를 갖는 공중합체인 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (2)의 하위 성분 (f)가 에틸렌과 모노에틸말레이트의 공중합된 단위를 갖는 공중합체인 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하위 성분 (g)의 에틸렌 중합체가 에틸렌, 프로필렌, 및 디엔 단량체의 공중합된 단위를 포함하는 삼원공중합체인 에틸렌 프로필렌 공중합체인 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 조성물로부터 형성된 성형품.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 할로겐이 없고 난연성인 중합체 조성물, 및 그로부터 제조된 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 폴리비닐 클로라이드(PVC) 제품은 여러 해 동안 시판되어 왔으며 많은 다양한 분야에 흔하게 사용된다. 무염 소 환경을 추구하는 경향과 함께, 건축 및 와이어(wire) 및 케이블(cable) 산업과 같은 특정 시장 부문에서 PVC에 대체물이 요구되고 있다. 몇몇 무할로겐 난연성 화합물이 이미 시중에 나와 있으나, 어려운 혼합 공정을 요한다. 와이어 및 케이블 및 바닥용 타일 제조업자들은 전문적 지식을 갖고 있지 않은 경우가 많으므로, 이를 화합물은 종종 전문화된 화합물 제조업자에 의해 제조될 필요가 있다.
- [0003] 와이어 및 케이블 적용을 위해서, 무할로겐 난연성 재료는 화재 발생시 유해 기체의 발생을 피하는 것이 필요한 장소의 저압 케이블에 절연성 및 피복성을 둘 다 제공하는 것이 바람직하다. 이와 같이 무할로겐 저압 케이블이 유용한 장소로는, 호텔, 병원, 학교, 극장 및 다른 유사 공공 장소가 포함된다.
- [0004] 피복 물질은 난연성이 높아야 하고, 열 성능 및 물리적 성질이 우수해야 한다.
- [0005] 미국 특허 제4,948,669호, 제4,430,468호, 제4,434,258호, 제4,673,620호, 제4,701,359호는 전기 케이블용 코팅으로 사용하기 적합한 PVC 무함유 조성물을 개시한다. 그러한 조성물은 일반적으로 기재 중합체(base polymer), 즉, 폴리에틸렌, 또는 에틸렌 비닐 아세테이트와 같은 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 중 어느 하나, 무할로겐 난연성 충전제, 예컨대 알루미늄 삼수화물 또는 수산화마그네슘, 안정화제 및 커플링제를 포함한다. 커플링제는 불포화 카르복실산 또는 그의 무수물과 공중합되거나 그래프팅된 매트릭스 중합체를 기재로 할 수 있다.
- [0006] 커플링제의 목적은 난연성 충전제를 기재 중합체에 결합시키는 것이다. 커플링제는, 충전제가 최종 조성물의 60 내지 70 중량%까지의 농도로 요구되므로, 기재 중합체에 잘 결합되지 않을 경우 생성물을 매우 취성으로 만들 수 있다는 사실을 생각할 때 필요하다.
- [0007] 이러한 커플링제는 일반적으로, 에틸렌과, 임의로는 다른 극성 단량체(아크릴레이트, 비닐 아세테이트), 및 난연성 충전제와의 반응을 허용하는 카르복실산 또는 무수물 잔기의 공중합체로 기술될 수 있다. 실란과 같은 다른 커플링제도 공지되어 있으나, 이들은 매우 저농도로 사용되며, 첨가에 문제가 있다.
- [0008] EP 0 893 469-A1은 (1) 에틸렌 비닐 아세테이트 카본 모노옥시드 삼원공중합체, (2) 에틸렌 비닐 아세테이트 또는 폴리올레핀, (3) 카르복실산이나 그의 무수물로 그래프팅된 에틸렌 비닐 아세테이트 또는 폴리올레핀인 커플링제, 및 (4) 무기 충전제의 블렌드를 포함하는 난연성 무할로겐 중합체 조성물을 개시한다.
- [0009] 그러나, 상기 종래 문헌에 개시된 조성물은 높은 점도를 특징으로 하므로 가공 및 제조가 어렵고 비용이 많이 듈다.
- [0010] **발명의 요약**
- [0011] 본 발명에 따르면,
- [0012] (1) (a) 에틸렌 25 내지 90 중량% 및 비닐 아세테이트 10 내지 75 중량%를 함유하는 에틸렌 비닐 아세테이트, (b) 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), (c) 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), (d) 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE), (e) 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 폴리올레핀,
- [0013] (2) (f) 에틸렌 및 1종의 관능성 공단량체로 이루어지며, 상기 관능성 공단량체를 약 1 중량% 내지 약 15 중량% 포함하는 공중합체 약 10 내지 약 50 중량% 및 (g) 에틸렌계 중합체 약 50 중량% 내지 약 90 중량%를 포함하는 커플링제,
- [0014] (3) 무기 난연성 충전제
- [0015] 의 블렌드를 포함하고, 임의로는, 예를 들어 산화방지제, 이산화티탄(생성물에 UV 저항성 및 백색을 부여하기 위한 것), 아연 스테아레이트와 같은 가공 보조제 및 UV 안정화제를 비롯한 통상의 첨가제를 추가로 포함하는 난연성 무할로겐 중합체 조성물이 제공된다.
- [0016] 성분 (2)는, 한편으로는, 성분 (1)인 폴리올레핀과 성분 (3)인 무기 난연성 충전제 사이의 향상된 커플링을 제공한다. 향상된 커플링은 상용화 또는 커플링되지 않은 엘로이(alloy)에 비해 증가된 신도로부터 알 수 있다. 다른 한편, 성분 (2)는 점도를 감소시킨다. 낮은 점도는 화합물의 용융 유동 지수 MFI가 높은 것으로부터 명백하며, 이것은 보다 나은 가공성을 허용한다. 또한, 성분 (2)는 시중의 다른 커플링제보다 가격이 낮고 가공도 더 쉬우므로 종래 기술의 단점을 극복한다.
- [0017] 성분 (2)인 커플링제는 비관능성 에틸렌 공중합체와, 관능기가 공중합을 통해 중합체 주체에 혼입되어 있는 1종의 관능성 공중합체의 블렌드를 사용한다. 공중합에 의한 이러한 관능기의 혼입은 EP-A 0 893 469-A1에서

처럼 그래프팅된 관능기를 사용하는 것과 대조된다. 또한, 공중합에 의한 이러한 관능기의 혼입은 본 발명의 조성물에서 낮은 MFI 값의 획득을 가능하게 한다.

[0018] 본 발명에 따른 조성물은 낮은 점도를 나타내고, 가공이 쉽고 가격이 저렴하다.

발명의 상세한 설명

[0019] 본 발명은 와이어 및 케이블 코팅, 또는 바닥 타일용과 같은 시트 형태에 유용한 난연성 무할로겐 열가소성 중합체 조성물에 관한 것이다. 이 조성물은 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) 공중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 비중 0.920 g/cm³ 이하의 LLDPE인 초저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 폴리올레핀; 관능성 공단량체를 약 1 내지 약 15 중량% 포함하는, 에틸렌과 1종의 관능성 공단량체의 공중합체 약 10 내지 약 50 중량% 및 에틸렌계 중합체 약 50 중량% 내지 약 90중량%를 포함하는 커플링제; 및 무기 난연성 충전제를 배합하여 형성한다.

[0020] 본 발명에 따른 중합체 조성물은 와이어 및 케이블 코팅물 또는 바닥 타일과 같은 용도를 위한 시트 형태로 형성할 수 있고, 여러 성질이 폴리비닐 클로라이드(PVC) 함유 조성물과 유사하지만 할로겐은 없다. 본 발명의 조성물은 향상된 커플링성과 개선된 가공성을 조합한다.

[0021] 다르게 언급되지 않은 한, 본 발명의 조성물 중의 각 성분에 대한 중량 퍼센트는, 존재할 수도 있는 임의의 첨가제는 제외하고 계산한 것이다.

성분 1

[0023] 본 발명의 성분 (1)로서 사용되는 EVA 공중합체는 바람직하게는 에틸렌 25 내지 90 중량% 및 비닐 아세테이트 10 내지 75 중량%, 보다 바람직하게는 에틸렌 55 내지 75 중량% 및 비닐 아세테이트 15 내지 30 중량%를 함유한다. 일반적으로, 이러한 EVA는, ASTM D-1238로 측정한(2.16 kg 및 190°C에서 측정) 용융 유동 지수(MFI)가 0.05 내지 100 g/10분, 바람직하게는 50 g/10분 미만이며 당업계에 널리 공지되어 있다.

[0024] 성분 (1)로서 사용되는 폴리에틸렌은 일반적으로 ASTM D-1238로 측정한(2.16 kg 및 190°C에서 측정) 용융 유동 지수 (MFI)가 0.05 내지 100 g/10분, 바람직하게는 50 g/10분 미만이고, 당업계에 널리 공지되어 있다.

[0025] 성분 (1)은 바람직하게는 중합체 성분 (1) 및 (2), 및 무기 난연성 충전제 (3)을 기준으로 한 본 발명의 조성물의 1 내지 60 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 35 중량%, 보다 더욱 바람직하게는 10 내지 20 중량%를 구성한다.

성분 2

[0027] 성분 (2)는 관능성 공단량체 약 1 중량% 내지 약 15 중량%를 포함하는, 에틸렌과 1종의 관능성 공단량체의 공중합체 약 10 내지 약 50 중량%와 에틸렌계 중합체 약 50 중량% 내지 약 90 중량%를 포함하는 커플링제이다.

[0028] 성분 (2)의 커플링제의 첫번째 하위 성분 (f)는 에틸렌과 말레산 무수물 또는 그의 관능적 등가물의 공중합체인 말레화(maleated) 폴리올레핀일 수 있다. 상기 등가물로는 말레산 무수물의 유도체, 예컨대, 말레산 및 (또는) 그의 염, 말레산 디에스테르, 말레산 모노에스테르, 이타콘산, 푸마르산, 푸마르산 모노에스테르 및 (또는) 이들의 임의의 혼합물이 포함된다. 말레산 디에스테르 또는 모노에스테르(말레산 반에스테르(half-ester))로는 C1-C4 알콜의 에스테르, 예컨대, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필 및 n-부틸 알콜의 에스테르가 포함된다. 바람직하게는, 말레화 폴리올레핀은 에틸렌 및 말레산 무수물 및(또는) 말레산 반에스테르를 포함한다. 보다 바람직하게는, 말레화 폴리올레핀은 말레산 무수물 및(또는) 말레산 반에스테르, 특히 모노에틸말레이트(MAME)를 포함한다.

[0029] 유용한 말레화 폴리올레핀은 고압 자유 라디칼 중합법으로 얻어진다. 본 발명의 실시에 사용하기 적합한 고압 공정은 예를 들어 미국 특허 제4,351,931호에 기재되어 있다.

[0030] 커플링제인 성분 (2)는 두번째 하위 성분 (g)로서 에틸렌계 수지(기재 수지)를 포함한다. 기재 수지는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 극저밀도 폴리에틸렌(ULDPE), 메탈로센 촉매를 사용한 에틸렌과 알파-올레핀 단량체의 공중합체(메탈로센 폴리에틸렌, 또는 MPE), 에틸렌/프로필렌 공중합체, 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 단량체(EPDM)와 같은 삼원공중합체일 수 있다.

[0031] 또한, 적합한 기재 수지는 에틸렌과 극성 단량체로부터 제조된 에틸렌 공중합체를 포함할 수 있다. 그러한 적합한 공중합체로는 에틸렌 아크릴레이트 공중합체 및 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 예를 들면, 에틸렌

아크릴산 공중합체, 에틸렌 메타크릴산 공중합체, 에틸렌 아크릴 및(또는) 메타크릴산 공중합체로부터 유도된 염, 에틸렌 아크릴산 에스테르 공중합체, 에틸렌 메타크릴산 에스테르 공중합체 및(또는) 이들의 임의의 혼합물이 포함된다. 에틸렌 산 공중합체는 E/X/Y 공중합체로 기술될 수 있으며, 여기서, E는 에틸렌, X는 α, β 에틸렌계 디카르복실산 유도체, 특히 말레산 무수물, 및 말레산 무수물의 모노에스테르이고, Y는 아크릴레이트(메틸 아크릴레이트 또는 부틸 아크릴레이트) 또는 비닐 아세테이트와 같은 연화성 공단량체이다.

[0032] 바람직하게는, 기재 수지는 연질 중합체이다. 보다 바람직하게는, 기재 수지는 MPE, LLDPE, 및 에틸렌과 아크릴레이트의 에틸렌 공중합체이다.

[0033] 이론에 얹매임 없이, MPE는 그의 실질적인 선형 구조 및 좁은 분자량 분포로 인해 본 발명의 실시에 바람직할 수 있다. MPE 기술은, 본 발명의 제2 성분으로서 바람직할 수 있는 높은 가요성 및 낮은 결정화도를 갖는 보다 낮은 밀도의 MPE를 제조할 수 있다.

[0034] MPE 기술은 예를 들어 미국 특허 제5,272,236호, 미국 특허 제5,278,272호, 미국 특허 제5,507,475호, 미국 특허 제5,264,405호, 및 미국 특허 제5,240,894호에 기술되어 있다.

[0035] 커플링제인 성분 (2)는 커플링제의 전체 중량을 기준으로 약 10 내지 약 50 중량%의 에틸렌 말레산 무수물 공중합체 또는 그의 관능적 등가물을 포함한다. 바람직하게는, 커플링제는 약 15 중량% 내지 약 45 중량%의 말레화 폴리올레핀을 포함하고, 보다 바람직하게는 조성물은 약 15 중량% 내지 약 40 중량%의 말레화 폴리올레핀, 가장 바람직하게는 약 15 중량% 내지 약 35 중량%의 말레화 폴리올레핀을 포함한다.

[0036] 커플링제는 커플링제 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 50 내지 약 90 중량%의 에틸렌계 중합체를 포함한다. 바람직하게는 커플링제는 약 55 내지 약 90 중량%, 보다 바람직하게는 약 60 내지 약 85 중량%, 가장 바람직하게는 약 65 중량% 내지 약 85 중량%의 에틸렌계 중합체를 포함한다.

[0037] 상기한 일반적 정의에 포함되는 커플링제의 예는 EMAME (에틸렌과 모노에틸렌말레이트의 공중합체) 및 에틸렌과 알킬아크릴레이트의 공중합체의 용융 블렌드이다.

[0038] 따라서, 성분 (2)인 커플링제는 그의 첫번째 하위 성분 (f)로서, 관능화되지 않은 에틸렌과, 공중합을 통해 중합체 주쇄에 관능기가 혼입되어 있는 1종의 관능성 공중합체의 블렌드를 사용한다. 전형적인 예는 EMAME, 즉, 모노에틸말레이트와 공중합된 에틸렌이며, 여기서 MAME 관능기가 공중합에 의해 혼입된 것이다. 다른 예는 EMAH, 즉, 에틸렌과 말레산 무수물의 공중합체이고, 여기서 MAH 관능기 역시 공중합에 의해 혼입된 것이다. 이와 같이 공중합에 의한 관능성 공중합체로의 관능기 혼입은, EP-A 0 893 469-A1에서와 같이, EVA+MAH, 즉, 말레산 무수물로 그래프팅된 에틸렌 비닐 아세테이트로 대표되는 그래프트 공중합체를 사용한 것과 대조된다. 또한, 이와 같은 공중합에 의한 관능기의 혼입은 하기 실시예에 의해 입증되는 바와 같이 본 발명의 조성물에서 낮은 MFI 값의 획득을 가능하게 한다.

[0039] 커플링제 성분 (2)는 바람직하게는 성분 (1), (2) 및 (3)의 전체 중량을 기준으로 한 조성물의 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%를 구성한다.

성분 3

[0041] 성분 (3)은 무기 난연성 충전제이다. 적합한 충전제는 당업계에 공지되어 있다. 구체적인 바람직한 무기 난연성 충전제로는 알루미늄 삼수화물, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 하소 점토, 활석, 폴리인산암모늄 및 이들의 혼합물이 포함된다. 다른 무기 난연성 충전제로는 폴리인산암모늄 및 인 멜라민시아누레이트 단독 또는 봉산 아연과 같은 상승제와 조합된 것이 포함된다.

[0042] 성분 (3)은 바람직하게는 중합체 성분 및 무기 난연성 충전제를 기준으로, 본 발명의 조성물의 20 내지 85 중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 70 중량%, 보다 더욱 바람직하게는 60 내지 70 중량%를 구성한다.

첨가제

[0044] 중합체 및 무기 난연성 충전제 성분 외에, 본 발명의 조성물은 산화방지제, UV 안정화제, 윤활제(예, 올레아미드), 블로킹 방지제, 대전방지제, 왁스, 안료, 이산화티탄, 활석 및 다른 가공 보조제(예, 아연 스테아레이트)와 같이 중합체 콤파운딩 분야에 공지된 통상의 첨가제와 함께 블렌딩될 수 있다. 첨가제는 중합체 성분, 난연성 충전제 및 첨가제를 기준으로 한 전체 조성물의 약 10 중량% 이하를 구성할 수 있다.

블렌딩

[0046] 본 발명의 조성물은 중합체 성분, 난연성 충전제 및 임의로는 첨가제를, 통상적인 저작 장치, 예컨대, 고무

밀(mill), 브라벤더 믹서(Brabender Mixer), 밴버리 믹서(Banbury Mixer), 부쓰-코 니더(Buss-Ko Kneader), 파렐(Farrel) 연속 혼합기 또는 2축 스크류 연속 혼합기를 사용하여 블렌딩함으로써 제조할 수 있다. 혼합시간은 균질 블렌드를 얻고 말레산 무수물 기와 난연성 충전제(성분 (3)) 사이의 적당한 반응을 얻기에 충분하여야 한다. 전형적으로, 약 5 분의 혼합 시간 및 160°C의 혼합 온도이면 충분하다. 중합체 블렌드가 불균질인 경우, 추가의 혼합이 필요하다.

실시예

[0047] 본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 이해될 수 있으며, 실시예에서 부 및 퍼센트는 중량 기준이고 온도는 섭씨이다.

표 1

샘플	1	2	3	4	5	6	7
(1)-1 EVA	17.5	14.0	14.0	14.0	15.0	15.0	15.0
(1)-2 PE	17.5	14.0	14.0	14.0	15.0	15.0	15.0
(2)-C1	-	7.0	-	-	5.0	-	-
(2)-C2	-	-	7.0	-	-	5.0	-
(2)-IN	-	-	-	7.0	-	-	5.0
(3)-충전제	65	65	65	65	65	65	65

[0049] 표 1은 샘플 1 내지 7로 나타낸 7개의 상이한 조성물의 성분 (1), (2) 및 (3)의 중량% 양을 보여준다.

[0050] 모든 샘플에서, 성분 (1)은 2개의 하위 성분 (1)-1 및 (1)-2의 혼합물로 구성되었다. 하위 성분 (1)-1은 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니(E. I. du Pont de Nemours and Company)에서 ELVAX® 265라는 상표명으로 시판되는 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA)이었다. 하위 성분 (1)-2는 다우 케미칼 캄파니(Dow Chemical Company)로부터 PELLD-2045라는 상표명으로 시판되는 선형 저밀도 폴리에틸렌이었다.

[0051] 샘플 2 및 5는 EP 0 893 469-A1에 기재된 유형의 비교용 커플링제 (2)-C1을 함유하였고, 이것은 이 비교예에서 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니에서 FUSABOND® MB226D라는 상표명으로 시판되는, MAH 관능기로 그래프팅된 선형 저밀도 폴리에틸렌으로 구성되었다.

[0052] 샘플 3 및 6은 아토피나(Atofina)사로부터 LOTADER® 3420이라는 상표명으로 시판되는, 에틸렌, 아크릴레이트 및 말레산 무수물의 삼원공중합체인 EEMAH로 구성된 비교용 커플링제 (2)-C2를 함유하였다.

[0053] 샘플 4 및 7의 커플링제는, MFI가 30이고 실험용 고압 반응기에 제조된, 에틸렌과 모노에틸말레이트(MAME) 6 중량%의 공중합체 15 중량%, 및 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니에서 ELVALOY® 3427 AC로 시판되는 에틸렌계 중합체, 즉, MFI가 4인 에틸렌과 부틸렌 아크릴레이트 27 중량%의 공중합체 85 중량%로 된 프리콤파운드(precompound)로 구성된, 본 발명에 따른 저가 개질제이었다. 이 프리콤파운드는 공회전 2축 스크류 압출기에서 표준 조건하에, 즉, 용융 온도를 150 내지 200°C로 설정하고, 2종의 성분을 "솔트 앤 페퍼(salt and pepper)" 블렌드로서 주입하여 제조하였다.

[0054] 모든 샘플의 무기 충전제 성분 (3)은 마르틴즈베르케 게엠베하(Martinwerke GmbH)에서 Magnifin® OL 104LE로 시판되는 알루미늄 삼수화물(ATH)이었다.

[0055] 요약하면, 샘플 1, 2, 3, 5 및 6은 비교용 조성물이고, 샘플 4 및 7은 본 발명에 따른 실시예를 나타낸다.

[0056] 샘플 1 내지 7은 상기 블렌딩에서 언급한 바와 같이 제조하였고, 그의 파단신도, 인장강도 및 용융 유동 지수(MFI)를 측정하기 위한 시험을 행하였다. 파단신도 및 인장강도는 ISO 527-1에 따라 즈윅(Zwick) 인장 시험기에서 측정하였다. MFI는 ASTM 1246에 따라 160°C/21.6kg에서 측정하였다. 각 샘플에 대한 측정 결과를 표 2에 기재하였다.

표 2

샘플	1	2	3	4	5	6	7
신도(%)	12.0	49.0	40.0	40.0	51	25.0	25.0

인장강도(MPa)	9.7	12.9	15.7	15.7	15.2	12.7	11.6
160°C/21.6kg에서의 MFI	2.4	2.13	1.99	3.8	1.82	2.85	3.39

- [0058] 비교 샘플 1에는 커플링제가 없었다. 측정된 파단신도, 인장강도 및 MFI가 모두 낮은 수치를 나타냄을 볼 수 있다. 이것은 불량한 커플링 및 낮은 유동성/높은 점도에 의해 제조 문제가 유발됨을 보여준다.
- [0059] 한편으로 비교 샘플 2 및 5, 다른 한편으로 3 및 6은 높아진(향상된) 신도 및 인장강도를 나타내어 커플링이 향상되었음을 보여주지만, 여전히 낮은 MFI 값을 가지므로 낮은 유동성/높은 점도에 의해 제조 문제가 발생함을 보여준다. 또한 상기 커플링의 향상은 커플링제의 비용 및 높은 가공 비용으로 인해 비교적 높은 비용을 수반한다.
- [0060] 본 발명에 따른 샘플 4 및 7은 충분한/양호한 커플링을 의미하는 양호한/높은 신도 및 인장강도, 및 높은 MFI (높은 유동성, 낮은 점도) 및 커플링제의 낮은 가격 및 보다 낮은 가공 비용으로 인한 실질적으로 보다 낮은 비용의 조합을 나타낸다.
- [0061] 표 2로부터 본 발명은 특히, 상기 언급한 바와 같이 측정시에, 20 초과의 파단신도, 11 초과의 인장강도, 및 3보다 훨씬 높은, 특히 3.3 초과의 MFI를 조합하는 난연성 중합체 조성물을 제공함을 알 수 있다.