(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월25일
(11) 등록번호 10-2181768
(24) 등록일자 2020년11월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 3/30 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01) *C08K 5/34* (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01) *H01B 13/06* (2006.01)
H01B 13/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 3/308 (2013.01)
C08K 5/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7008487
(22) 출원일자(국제) 2014년09월08일
심사청구일자 2019년04월04일
(85) 번역문제출일자 2016년03월30일
(65) 공개번호 10-2016-0054515
(43) 공개일자 2016년05월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/054526
(87) 국제공개번호 WO 2015/038467
국제공개일자 2015년03월19일
(30) 우선권주장
61/877,405 2013년09월13일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20020169238 A1
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취. 에이취. 다우 웨이 2211
(72) 발명자
탈레자, 매니쉬
미합중국 19446 펜실베니아주 랜스데일 스나이더 알디. #케이 9 1141
코겐, 제프리, 엠.
미합중국 08822 뉴저지주 플레밍턴 브레인트리 코트 6
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 류현경, 김영

심사관 : 이별섭

(54) 발명의 명칭 **퍼옥사이드-가교결합성 조성물 및 그의 제조방법**

(57) 요 약

(A) 퍼옥사이드-가교결합성 중합체, 예를 들면, 폴리에틸렌; (B) 질소성 염기, 예를 들면, 저분자량 질소성 염기, 또는 저 용융(low melting) 질소성 염기, 또는 액체 질소성 염기, 예컨대 트리알릴 시아누레이트 (TAC); 및 (C) 하나 이상의 항산화제 (AO), 예를 들면, 디스테아릴티오디프로피오네이트 (DSTDP)를 포함하는 퍼옥사이드-가교결합성 조성물이 개시된다. 상기 조성물은 고 전압 및 초고 전압 와이어 및 케이블용 절연 외피(insulation sheath)의 제조시 유용하다.

(52) CPC특허분류
C08K 5/14 (2013.01)
C08K 5/34 (2013.01)
C08K 5/34924 (2013.01)
H01B 13/06 (2013.01)
H01B 13/22 (2013.01)

(72) 발명자
그루트-엔-저닉, 게릿
스위스 그로스 씨에이치-8841 스츠네처렌배치 13
펄슨, 티모시, 제이.
미합중국 19464 펜실베니아주 팟츠타운 핀리 써클 1521
던처스, 네일, 더블유.
미합중국 07450 엔제이 킨네론, 도그우드 트레일 6
버클러, 게리, 더블유.
미합중국 77904 텍사스주 빅토리아 블루밍데일 써클 110
고델, 가브리엘
독일 멀스버그 06217 로엔트젠스트리트. 7
센구프타, 서라브, 에스.
미합중국 19426 펜실베니아주 콜리지빌 린콜 로드 119
아담카직, 안토니
미합중국 08854 엔제이 피스카타웨이 더널렌 에비뉴 187

(56) 선행기술조사문헌
US20130210945 A1
WO2013161273 A1
EP00870803 A1
EP01243614 A1
JP2002083516 A
JP2004530741 A
JP2013035937 A
JP56106943 A

명 세 서

청구범위

청구항 1

0.6 중량 퍼센트(중량%) 내지 66 중량%의 트리알릴 시아누레이트(TAC) 및 34 중량% 내지 99.4 중량%의 항산화제(AO)를 포함하는 예비-블렌드(pre-blend) 조성물.

청구항 2

◈청구항 2은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제1항에 있어서, 상기 트리알릴 시아누레이트(TAC) 및 상기 항산화제(AO)가 1:100 내지 3:2의 TAC:AO 중량비로 존재하는 조성물.

청구항 3

(A) 퍼옥사이드-가교결합성 중합체;

(B) 퍼옥사이드;

(C) 트리알릴 시아누레이트(TAC); 및

(D) 하나 이상의 항산화제(AO)

를 포함하며, 상기 트리알릴 시아누레이트(TAC)는 조성물의 중량을 기준으로 0.0005 중량% 내지 0.01 중량%의 농도로 존재하는 퍼옥사이드-가교결합성 조성물.

청구항 4

◈청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제3항에 있어서, 펠릿(pellet)의 형태인 조성물.

청구항 5

(1) (A) 퍼옥사이드-가교결합성 중합체; 및

(B) 0.6 중량% 내지 66 중량%의 트리알릴 시아누레이트(TAC) 및 34 중량% 내지 99.4 중량%의 항산화제(AO)를 포함하거나 그것들로 필수적으로 이루어진, 트리알릴 시아누레이트(TAC)와 항산화제(AO)의 예비-블렌드의 균일한 용융물(melt)을 형성하는 단계;

(2) 메쉬 크기가 100 ㎛ 미만인 필터를 통해 상기 (1)의 균일한 용융물을 통과시키는 단계; 및

(3) 상기 (2)의 여과된 균일한 용융물로부터 펠릿을 형성하는 단계

를 포함하는 퍼옥사이드-가교결합성 펠릿의 제조 방법.

청구항 6

◈청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제5항에 있어서, 상기 펠릿을 퍼옥사이드로 함침시키는 추가 단계를 포함하는 방법.

청구항 7

(A) 퍼옥사이드-가교결합성 중합체;

(B) 0.0005 중량% 내지 0.01 중량%의 저분자량 질소성 염기, 또는 저 용융(low melting) 질소성 염기, 또는 액체 질소성 염기;

(C) 하나 이상의 항산화제(AO); 및

(D) 임의로, 퍼옥사이드

를 포함하는 퍼옥사이드-가교결합성 조성물.

청구항 8

◈청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제7항에 있어서, 상기 염기가 트리알릴 시아누레이트(TAC), 및/또는 N,N'-1,6-헥산디일비스(N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-포름아미드, 및/또는 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트와 메틸 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜 세바케이트의 혼합물을 포함하는 조성물.

청구항 9

◈청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제7항에 있어서, 상기 항산화제가 디스테아릴티오디프로피오네이트(DSTDP)를 포함하는 조성물.

청구항 10

(1) (A) 퍼옥사이드-가교결합성 중합체;

(B) 0.0005 중량% 내지 0.01 중량%의 저분자량 질소성 염기, 또는 저 용융 질소성 염기, 또는 액체 질소성 염기; 및

(C) 임의로, 항산화제(AO)

의 균일한 용융물을 형성하는 단계;

(2) 메쉬 크기가 100 ㎛ 미만인 필터를 통해 상기 (1)의 균일한 용융물을 통과시키는 단계; 및

(3) 상기 (2)의 여과된 균일한 용융물로부터 펠릿을 형성하는 단계

를 포함하는 퍼옥사이드-가교결합성 펠릿의 제조 방법.

청구항 11

◈청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제10항에 있어서, 상기 펠릿을 퍼옥사이드로 함침시키는 추가 단계를 포함하는 방법.

청구항 12

(1) 퍼옥사이드-가교결합성 중합체와 항산화제(AO)의 용융물을 형성하는 단계;

(2) 메쉬 크기가 100 ㎛ 미만인 필터를 통해 상기 (1)의 용융물을 통과시키는 단계;

(3) 상기 (2)의 여과된 균일한 용융물로부터 펠릿을 형성하는 단계; 및

(4) 상기 펠릿을 저분자량 질소성 염기 또는 액체 질소성 염기로 함침시키는 단계

를 포함하는 퍼옥사이드-가교결합성 펠릿의 제조 방법.

청구항 13

◈청구항 13은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제12항에 있어서, 상기 펠릿을 퍼옥사이드로 또한 함침시키는 방법.

청구항 14

(A) 퍼옥사이드-가교결합성 폴리에틸렌;

(B) 0.005 중량% 내지 0.03 중량%의, 장애 아민 안정화제를 포함하고 분자량이 1,400 g/mol 이하이며 용융 온도가 95℃ 이하인, 저분자량 질소성 염기, 또는 저 용융 질소성 염기, 또는 액체 질소성 염기;

(C) 하나 이상의 항산화제(AO); 및

(D) 임의로, 유기 퍼옥사이드

를 포함하는 퍼옥사이드-가교결합성 조성물.

청구항 15

◈청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제14항에 있어서, 저분자량 질소성 염기, 또는 저 용융 질소성 염기, 또는 액체 질소성 염기의 분자량이 1,000 g/mol 이하인 조성물.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, 항산화제가 티오에스테르를 포함하는 조성물.

청구항 17

◈청구항 17은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제14항 또는 제15항에 있어서, 항산화제가 장애 페놀을 포함하는 조성물.

청구항 18

◈청구항 18은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제14항 또는 제15항에 있어서, 항산화제가 장애 페놀 및 티오에스테르를 포함하는 조성물.

청구항 19

제1항 내지 제4항, 제7항 내지 제9항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 항산화제가 테트라키스[메틸렌(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시하이드로-신나메이트)]메탄, 4,4'-티오비스(3-메틸-6-3급-부틸페놀), 및 디스테아릴티오디프로피오네이트(DSTDP)를 포함하는 조성물.

청구항 20

제1항 내지 제4항, 제7항 내지 제9항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 항산화제가 [1,3,5-트리스(4-3급-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온], 및 디스테아릴티오디프로피오네이트(DSTDP)를 포함하는 조성물.

청구항 21

제14항 또는 제15항에 있어서, 0.5 중량% 내지 2.5 중량%의 유기 퍼옥사이드를 포함하는 조성물.

청구항 22

(1) (A) 퍼옥사이드-가교결합성 중합체,

(B) 저분자량 질소성 염기, 또는 저 용융 질소성 염기, 또는 액체 질소성 염기, 및

(C) 임의로, 항산화제(AO)

의 균일한 용융물을 형성하는 단계;

(2) 메쉬 크기가 100 ㎛ 미만인 필터를 통해 상기 (1)의 균일한 용융물을 통과시키는 단계; 및

(3) 상기 (2)의 여과된 균일한 용융물로부터 펠릿을 형성하는 단계

를 포함하는 퍼옥사이드-가교결합성 펠릿의 제조 방법.

청구항 23

◈청구항 23은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제22항에 있어서, 상기 펠릿을 퍼옥사이드로 함침시키는 추가 단계를 포함하는 방법.

청구항 24

◈청구항 24은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제5항, 제6항, 제10항 내지 제13항, 제22항 및 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 항산화제가 테트라키스[메틸렌(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시하이드로-신나메이트)]메탄, 4,4'-티오비스(3-메틸-6-3급-부틸페놀), 및 디스테아릴티오디프로피오네이트(DSTDP)를 포함하는 방법.

청구항 25

◈청구항 25은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제5항, 제6항, 제10항 내지 제13항, 제22항 및 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 항산화제가 [1,3,5-트리스(4-3급-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온], 및 디스테아릴티오디프로피오네이트(DSTDP)를 포함하는 방법.

청구항 26

제5항, 제6항, 제10항 내지 제13항, 제22항 및 제23항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조된 외피(sheath)를 포함하는 케이블.

청구항 27

제1항 내지 제4항, 제7항 내지 제9항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 외피를 포함하는 케이블.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 퍼옥사이드-가교결합성 조성물에 관한 것이다. 일 측면에서, 본 발명은 퍼옥사이드-가교결합성 조성물의 제조 방법에 관한 것인 반면에, 또 하나의 측면에서, 본 발명은 고전압(high voltage)(HV) 또는 초고 전압(extra high voltage)(EHV) 전력 케이블의 제조시 유용한 조성물로부터 제조된 절연(insulation)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] USP 6,656,986은 전력 케이블 절연의 제조시 유용한 다양한 폴리에틸렌, 퍼옥사이드-가교결합성 조성물을 교시하고 있다. 이들 조성물중 일부는 중간 전압 전력 케이블 시장에서 상업적 성공을 성취하였고, 상업적으로 성공한 이들 조성물을 고 및 초고 전력 케이블 시장으로 확장시키는 데 관심이 가고 있다.

[0003] 전력 케이블 절연의 제조는 두 개의 광범위한 부분, 즉 케이블 절연이 제조되는 조성물을 제조하는 제1 부분, 및 절연으로서 단심 도체(single conductor) 또는 연선 도체(stranded conductor) 위로 조성물을 압출시키는 제2 부분으로 분리될 수 있는 다단계 공정이다.

[0004] 공정의 제1 부분, 즉 조성물이 제조되는 부분의 일 구현예에서, 기재 중합체, 예를 들면, 폴리에틸렌은 하나 이상의 첨가제와 혼합한 다음, 펠릿으로 형성하고, 이는 퍼옥사이드로 침지시켜 차후에 공정의 제2 부분을 수행하는, 즉 펠릿을 와이어 또는 케이블 코팅으로 전환시키는 제조업자에게 보관 및/또는 선적시킨다. 보관 및 선적 도중 퍼옥사이드의 산 촉매 분해를 피하기 위하여, USP 6,656,986은 올리고머 및/또는 고분자량 장애 아민 안정화제 (HAS)의 포함을 교시하고 있다.

[0005] 펠릿의 제조 시, 와이어 또는 케이블 외피(sheath)로 형성되는 경우에 조성물의 유용성에 역효과를 줄 수 있는 불순물을 도입시키거나 생성하지 않도록 주의해야 한다. 그러나, 일부 불순물은, 예를 들면, 공정에 대한 공급 물질과 관련된 오염물로서 조성물로 불가피하게 도입되거나, 공정 도중, 예를 들면, 기재 중합체의 분해로부터 생성되는 겔로서 제조된다. 물론, 조성물을 전력 케이블 외피로서 압출하기 전에 이들 불순물을 최소화하고 제

거하는 노력이 든다. 불순물중 일부는 미세한, 예를 들면, 100 마이크론 (㎛) 미만의, 미립자 형태이고, 여과에 의해 조성물로부터 제거하기 쉽다. 조성물이 압출기 내에서 배합되는 그런 구현예에서, 미세한-메쉬 스크린이 통상 압출기의 다이 헤드에 또는 가까이에 위치하여, 압출기 내의 용융물이 압출기를 떠나기 전에 스크린을 통해 통과해야만 하도록 만든다. 필터가 미립자에 의해 막히는 경우, 압력이 압출기 내에 형성되어 압출기의 작동 효율이 필터를 세정 또는 대체할 때까지 떨어진다. 올리고머 또는 고분자량 염기, 예를 들면, 올리고머 또는 고분자량 HAS가 용융 여과 전에 조성물에 존재하는 구현예에서, 그것은 스크린의 막힘 및 압출기의 작동 효율과 공정의 전반적인 실행 효율을 감소시키는 데 기여하려 한다.

[0006] 중간 전압 전력 케이블 적용에 사용하기 위한 절연은 통상적으로 고 전압 또는 초고 전압 전력 케이블 적용시 사용되는 것들보다 더 많은 불순물을 견딜 수 있다. 또한, 펠릿으로 압출 전에 조성물을 여과하는 데 사용되는 스크린은 더 거칠 수 있으며, 즉 고 전압 또는 초고 전압 전력 케이블 적용을 위한 조성물을 여과하는 데 사용되는 것보다 더 큰 개구를 갖는다. 결과적으로 및 모든 그 밖의 것들이 동일한 바와 같이, 용융물이 통과되어야 하는 스크린 메쉬가 더 미세할수록(더 작을수록), 더 많은 미립자가 걸릴 것이고, 더 빨리 막힐 것이며, 필터 세정 및/또는 대체 사이에 시간 간격이 더 짧아질 것이다. 이는 결국 배합 공정의 작동 효율에 영향을 주게 된다.

[0007] 중간 전압 전력 케이블 적용 내지 고 전압 및 초고 전압 전력 케이블 적용에 통상 사용하기 위해 설계된 조성물의 확장에 대한 특별한 관심은 기재 중합체와 첨가제 및/또는 충전제의 배합 도중 미립자 오염물 및 겔의 감소 및/또는 제거와, 조성물이 펠릿으로 제조되기 전에 상기 겔이 제조되는 정도까지 여과에 의한 이들의 제거이다. 이러한 관심은 선적 및/또는 보관 동안 가교결합성 효율의 손실에 대해 펠릿의 상대적 안정성을 유지하고, 경화 도중 물 생성을 최소화하는 데 있어서 지속된다.

발명의 내용

[0008] 발명의 요약

[0009] 일 구현예에서 본 발명은 필수적으로 0.6 내지 66 중량 퍼센트 (중량%)의 트리알릴 시아누레이트 (TAC) 및 34 내지 99.4 중량%의 항산화제 (AO)를 포함하거나 이것으로 이루어진 첨가제 예비-블렌드(pre-blend) 조성물이다. 일 구현예에서 본 발명은 필수적으로 1:100 내지 3:2의 TAC:AO 중량비로 TAC 및 AO를 포함하거나 이것으로 이루어진 첨가제 예비-블렌드 조성물이다.

[0010] 일 구현예에서 본 발명은

[0011] (A) 퍼옥사이드-가교결합성 중합체;

[0012] (B) 퍼옥사이드;

[0013] (C) 트리알릴 시아누레이트 (TAC); 및

[0014] (D) 하나 이상의 항산화제 (AO)를 포함하고,

[0015] TAC 및 AO는 1:100 내지 3:2의 TAC:AO 중량비로 존재하며, 여기서 TAC는 최종 제형에서 (<) 0.01% 미만으로 존재하는, 퍼옥사이드-가교결합성 조성물이다. 일 구현예에서, 본 조성물은 펠릿의 형태로 존재한다.

[0016] 일 구현예에서 본 발명은,

[0017] (1) (A) 퍼옥사이드-가교결합성 중합체; 및

[0018] (B) 필수적으로 0.6 내지 66 중량%의 트리알릴 시아누레이트 (TAC) 및 34 내지 99.4 중량%의 AO를 포함하거나 이것으로 이루어진, TAC 및 AO의 예비-블렌드의 균일한 용융물을 형성하는 단계;

[0019] (2) 메쉬 크기가 100 ㎛ 미만인 필터를 통해 (1)의 균일한 용융물을 통과시키는 단계; 및

[0020] (3) (2)의 여과된 균일한 용융물로부터 펠릿을 형성하는 단계를 포함하는, 퍼옥사이드-가교결합성 펠릿의 제조 방법이다.

[0021] 추가 단계에서, 펠릿은 통상적으로 펠릿에 액체 퍼옥사이드를 분무하거나 달리 도포하고, 펠릿에 퍼옥사이드가 흡수되도록 함으로써 퍼옥사이드로 함침시킨다. 일 구현예로, 퍼옥사이드는 이를 펠릿에 도포하기 전에, 유기 질소성 염기, 예를 들면, TAC와 혼합한다.

[0022] 일 구현예에서 본 발명은,

[0023] (A) 퍼옥사이드-가교결합성 중합체;

[0024] (B) 0.0005% 내지 0.01%의 저분자량, 또는 저 용융, 또는 액체 질소성 염기;

[0025] (C) 하나 이상의 항산화제 (AO); 및

[0026] (D) 임의로, 퍼옥사이드를 포함하는, 퍼옥사이드-가교결합성 조성물이다.

[0027] 일 구현예에서, 염기는 TAC를 포함한다. 일 구현예에서, 염기는 N,N'-1,6-헥산디일비스(N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-포름아미드 (UVINUL™ 4050, 제조원: BASF) 및/또는 TINUVIN™ 765 (비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 및 메틸 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜 세바케이트의 혼합물)를 포함한다. 일 구현예에서, 항산화제는 황, 예를 들면, 디스테아릴티오디프로피오네이트 (DSTDP)를 함유한다.

[0028] 일 구현예에서, 본 발명은,

[0029] (1) (A) 퍼옥사이드-가교결합성 중합체;

[0030] (B) 0.0005% 내지 0.01%의 저분자량, 또는 액체, 또는 저 용융 질소성 염기; 및

[0031] (C) 임의로, 항산화제 (AO)의 균일한 용융물을 형성하는 단계;

[0032] (2) 메쉬 크기가 100 ㎛ 미만인 필터를 통해 (1)의 균일한 용융물을 통과시키는 단계; 및

[0033] (3) (2)의 여과된 균일한 용융물로부터 펠릿을 형성하는 단계를 포함하는, 퍼옥사이드-가교결합성 펠릿의 제조 방법이다.

[0034] 추가 단계에서, 펠릿은 통상적으로 펠릿에 액체 퍼옥사이드를 분무하거나 달리 도포하고, 펠릿에 퍼옥사이드가 흡수되도록 함으로써 퍼옥사이드로 함침시킨다. 일 구현예로, 퍼옥사이드는 이를 펠릿에 도포하기 전에, 유기 질소성 염기, 예를 들면, TAC와 혼합한다.

[0035] 일 구현예에서, 본 발명은,

[0036] (1) 퍼옥사이드-가교결합성 중합체와 AO의 용융물을 형성하는 단계;

[0037] (2) 메쉬 크기가 100 ㎛ 미만인 필터를 통해 (1)의 균일한 용융물을 통과시키는 단계;

[0038] (3) (2)의 여과된 균일한 용융물로부터 펠릿을 형성하는 단계; 및

[0039] (4) 펠릿을 저분자량, 또는 액체 질소성 염기로 함침시키는 단계를 포함하는, 퍼옥사이드-가교결합성 펠릿의 제조 방법이다. 일 구현예에서, 펠릿은 또한 퍼옥사이드로 함침시킨다.

[0040] 일 구현예에서, 본 발명은 상기 기술한 구현예중 어느 것의 펠릿으로부터 제조된 외피(sheath)를 포함하는 와이어 또는 케이블이다. 일 구현예로, 와이어 또는 케이블은 고 전압 또는 초고 전압 와이어 또는 케이블이다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 본 발명의 실시예 1, TAC, AO 혼합물, 및 1:1 중량비의 TAC 및 AO 혼합물의 예비-블렌드에 대한 온도기록도(thermogram)를 보고한 차트이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1, TAC, AO 혼합물, 및 2:98 중량비의 TAC 및 AO 혼합물의 예비-블렌드에 대한 온도기록도를 보고한 차트이다.

도 3은 비교 실시예, TAC, 테트라데칸, 및 1:1 중량비의 TAC 및 테트라데칸 혼합물의 예비-블렌드에 대한 온도기록도를 보고한 차트이다.

도 4는 TINUVIN™ 622와 배합되고 TINUVIN™ 622로 함침된 (침지된) 샘플 사이에 LDPE중 퍼옥사이드 안정성의 비교를 보고한 그래프이다.

바람직한 구현예의 상세한 설명

정의

미국 특허 실시를 목적으로, 모든 특허들, 특허출원 및 본원에 다른 인용된 문서들은 그들이 본원의 개시내용과 충돌되지 않는 정도로 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

이 개시내용에서 수치 범위는 근사치이고, 이에 따라 달리 제시되지 않으면 범위를 벗어난 값을 포함할 수도 있다. 수치 범위는 1단위(unit)의 증분으로, 하한 및 상한값으로부터 및 이를 포함하는 모든 값을 포함하되, 어떤 하한값과 어떤 상한값 사이에 적어도 2단위의 분리가 존재한다. 한 예로서, 예를 들면, 분자량, 점도, 용융지수 등과 같은 조성, 물리적 또는 다른 특성이 100 내지 1,000이라면, 모든 개개의 값(예: 100, 101, 102, 등), 및 서브 범위(예: 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200, 등)를 명확히 열거하고자 한다. 1 미만인 값을 함유하거나 1 초과의 분수(예: 1.1, 1.5, 등)를 함유하는 범위의 경우, 1단위는 경우에 따라, 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1로 고려된다. 10 미만의 한 자리 숫자(예: 1 내지 5)를 함유하는 범위의 경우, 1단위는 통상적으로 0.1로 고려된다. 이들은 특별히 의도되는 이의 유일한 예이고, 열거된 최저값 및 최고값 사이에 수치 값의 모든 가능한 조합이 이 개시내용에서 명확히 언급되는 것으로 여겨진다. 수치 범위는 다른 것들 중에서, 조성물중 특별한 성분의 양에 대해 이 개시내용에 제공된다.

"포함하는(comprising, including, having)" 등의 용어는 조성물, 공정 등이 성분, 단계 등으로 제한되지 않고, 오히려 다른 기술되지 않은 성분들, 단계 등을 포함할 수 있음을 의미한다. 대조적으로, 용어 "필수적으로 ~로 이루어진(consisting essentially of)"은 조성물, 공정 등의 성능 또는 작동성 등에 필수적이지 않은 것들을 제외하고, 어떤 조성물, 공정 등, 어떤 다른 성분, 단계 등의 범위로부터 배제된다. 용어 "~로 이루어진(consisting of)"은 특별히 기술되지 않은 조성물, 공정 등, 어떤 성분, 단계 등으로부터 배제된다. 용어 "또는(or)"은, 달리 언급되지 않으면, 어떤 조합으로뿐만 아니라, 개별적으로 기술된 멤버를 지칭한다.

"와이어(Wire)" 등의 용어는 단일 가닥의 전도성 금속, 예를 들면, 구리 또는 알루미늄, 또는 단일 가닥의 광섬유를 의미한다.

"케이블(cable)" 등의 용어는 외피, 예를 들면, 절연 덮개 또는 보호성 외부 재킷 내의 적어도 하나의 와이어 또는 광섬유를 의미한다. 통상적으로, 케이블은 통상 공통의 절연 덮개 및/또는 보호성 재킷에 함께 결합된 2개 이상의 와이어 또는 광섬유이다. 외피 안쪽의 개개 와이어 또는 섬유는 드러나 있거나, 덮여 있거나, 절연되어 있을 수 있다. 복합 케이블은 전선 및 광섬유를 모두 함유할 수 있다. 케이블 등은 저 전압, 중간 전압, 고 전압 및 초고 전압 적용을 위해 설계될 수 있다. 저 전압 케이블은 3 킬로볼트 (kV) 미만의 전기를, 중간 전압 케이블은 3 내지 69 kV, 고 전압 케이블은 70 내지 220 kV, 및 초고 전압 케이블은 220 kV를 초과하는 전기를 전달하도록 설계된다. 전형적인 케이블 디자인은 USP 5,246,783, 6,496,629 및 6,714,707에 예시되어 있다.

"도체(conductor)", "전기 전도체(electrical conductor)" 등의 용어는 하나 이상의 방향으로 전하의 흐름을 허용하는 물체를 의미한다. 예를 들면, 와이어는 그의 길이를 따라 전기를 전달할 수 있는 전기 전도체이다. 와이어 도체는 통상적으로 구리 또는 알루미늄을 포함한다.

"선적(shipping) 및 보관 상태" 등의 용어는 통상 펠릿의 형태인, 본 발명의 조성물이 제조업자로부터 최종-사용자로 선적되고, 조성물이 선적 전 및/또는 후에 유지되는 온도, 압력 및 습도를 의미한다. 온도는 빙점하 (차가운 기후에서)로부터 더운 기후에서 냉방 장치가 없는(un-airconditioned) 창고에서는 40℃보다 높은 범위이다. 습도는 0 내지 100%의 범위일 수 있고, 압력은 통상 대기압이다.

"용융물(melt)" 등의 용어는 용융된 상태인 고체 조성물을 의미한다. 용융물은 겔 및/또는 고체 미립자를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다.

"겔(gel)" 등의 용어는 통상적으로 콜로이드 상태인 가교결합된 중합체를 의미한다. 겔은 크기, 분자량, 구조 및 조성이 변할 수 있다.

"용융 여과(melt filtration)" 등의 용어는 용융물로부터 하나 이상의 겔 및/또는 고체 미립자를 제거하기 위하여 필터 또는 스크린을 통해 용융물을 통과시킴을 의미한다.

"퍼옥사이드-가교결합성 중합체" 등의 용어는 가교결합 조건하에, 예를 들면, 160 내지 250℃의 온도에서, 퍼옥사이드, 예를 들면, 디큐밀 퍼옥사이드에 의해 개시되는 유리 라디칼 기전을 통해 가교결합될 수 있는 중합체, 예를 들면, 폴리올레핀(예: 폴리에틸렌)을 의미한다.

퍼옥사이드-가교결합성 중합체

퍼옥사이드-개시된 반응에 의해 가교결합될 수 있는 어떤 중합체가 본 발명의 실행시 퍼옥사이드-가교결합성 중합체로서 사용될 수 있음에도 불구하고, 통상적으로 그리고 바람직하게는, 중합체는 폴리올레핀이고, 보다 통상적으로 그리고 바람직하게는 폴리에틸렌이다. 그 용어가 본원에 사용되는 경우에, 폴리에틸렌은 에틸렌의 단독중합체 또는 에틸렌과 소수 비율의 탄소수가 3 내지 12개, 바람직하게는 탄소수가 4 내지 8개인 하나 이상의 알

파-올레핀, 및 임의로 디엔의 공중합체, 또는 상기 단독중합체 및 공중합체의 혼합물 또는 블렌드이다. 혼합물은 기계적 블렌드 또는 *원위치(in situ)* 블렌드일 수 있다. 알파-올레핀의 예는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 및 1-옥텐이다. 폴리에틸렌은 또한 에틸렌 및 불포화 에스테르, 예컨대 비닐 에스테르, 예를 들면, 비닐 아세테이트 또는 아크릴 또는 메타크릴산 에스테르의 공중합체일 수 있다.

폴리에틸렌은 균일 또는 불균일할 수 있다. 균일한 폴리에틸렌은 대개 약 1.5 내지 약 3.5의 다분산성(Mw/Mn) 및 필수적으로 균일한 공단량체 분포를 가지고, 단일 및 비교적 낮은 시차주사열량계(DSC) 융점을 특징으로 한다. 한편, 불균일한 폴리에틸렌은 3.5 초과의 다분산성(Mw/Mn)을 가지며, 균일한 공단량체 분포를 갖지 못한다. Mw는 중량평균 분자량으로서 정의되고, Mn은 수평균 분자량으로서 정의된다. 폴리에틸렌은 0.860 내지 0.950 g/㎤ (g/cc) 범위의 밀도를 가질 수 있고, 바람직하게는 0.870 내지 약 0.930 g/cc 범위의 밀도를 갖는다. 그들은 또한 약 0.1 내지 약 50 g/10분 범위의 용융지수를 가질 수 있다.

폴리에틸렌은 저 또는 고압 공정에 의해 제조될 수 있다. 그들은 통상적인 기술에 의해 기체 상으로, 또는 용액 또는 슬러리에서 액체 상으로 제조될 수 있다. 저압 공정은 통상 1000 psi 미만의 압력에서 수행하는 반면에, 고압 공정은 15,000 psi보다 높은 압력에서 수행한다.

이들 폴리에틸렌을 제조하기 위하여 사용될 수 있는 전형적인 촉매계는 USP 4,302,565에 기술된 촉매계 (이종성 폴리에틸렌)로 예시될 수 있는, 마그네슘/티타늄 기반 촉매계; 바나듐 기반 촉매계, 예컨대 USP 4,508,842 (이종성 폴리에틸렌) 및 5,332,793; 5,342,907; 및 5,410,003 (균일 폴리에틸렌)에 기술된 것들; 크롬 기반 촉매계, 예컨대 USP 4,101,445에 기술된 것; 메탈로센 촉매계, 예컨대 USP 4,937,299, 5,272,236, 5,278,272, 및 5,317,036에 기술된 것들 (균일 폴리에틸렌); 또는 다른 전이금속 촉매계이다. 많은 이들 촉매계는 종종 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매계 또는 필립스(Phillips) 촉매계로 불리운다. 실리카-알루미나 지지체 상에 크롬 또는 몰리브덴 옥사이드를 사용하는 촉매계가 여기에 포함될 수 있다. 폴리에틸렌을 제조하는 전형적인 공정이 또한 상기 언급된 특허들에 기술되어 있다. 전형적인 *원위치* 폴리에틸렌 블렌드 및 이를 제공하기 위한 공정 및 촉매계가 USP 5,371,145 및 5,405,901에 기술되어 있다. 다양한 폴리에틸렌은 고압 공정에 의해 제조된 에틸렌의 저밀도 단독중합체 (HP-LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 초저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE), 중간 밀도 폴리에틸렌 (MDPE), 밀도가 0.940 g/cc를 초과하는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 및 밀도가 0.900 g/cc 미만인 메탈로센 공중합체를 포함할 수 있다. 후자의 5개 폴리에틸렌은 일반적으로 저압 공정에 의해 제조된다. 통상적인 고압 공정이 문헌(Introduction to Polymer Chemistry, Stille, Wiley and Sons, New York, 1962, 149 내지 151면)에 기술되어 있다. 고압 공정은 통상적으로 관형 반응기 또는 교반된 오토클레이브에서 수행되는 유리 라디칼 개시된 중합이다. 교반된 오토클레이브에서, 압력은 약 10,000 내지 30,000 psi의 범위이고, 온도는 약 175 내지 약 250℃의 범위이며, 관형 반응기에서, 압력은 약 25,000 내지 약 45,000 psi의 범위이며, 온도는 약 200 내지 약 350℃의 범위이다. 고압 폴리에틸렌 및 메탈로센 수지의 블렌드는 특히 앞의 성분은 그의 탁월한 가공성을 위한 적용에, 그리고 후자 성분은 그의 가요성을 위한 적용에 사용하기에 적합하다.

에틸렌 및 불포화 에스테르로 구성된 공중합체가 잘 알려져 있고, 상기 기술한 종래의 고압 기술에 의해 제조될 수 있다. 불포화 에스테르는 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 및 비닐 카복실레이트일 수 있다. 알킬기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 카복실레이트기는 2 내지 8개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 바람직하게는 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는다. 에스테르 공단량체에 기인하는 공중합체의 일부는 공중합체의 중량을 기준으로 하여 약 5 내지 약 50중량%의 범위로 존재할 수 있고, 바람직하게는 약 15 내지 약 40중량%의 범위로 존재한다. 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예는 에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트이다. 비닐 카복실레이트의 예는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 및 비닐 부타노에이트이다. 에틸렌/불포화 에스테르 공중합체의 용융지수는 약 0.5 내지 약 50 g/10분의 범위이고, 바람직하게는 약 2 내지 약 25 g/10분의 범위이다. 에틸렌 및 불포화 에스테르의 공중합체의 한 제조 방법이 USP 3,334,081에 기술되어 있다.

VLDPE는 에틸렌과, 탄소수가 3 내지 12개 및 바람직하게는 탄소수가 3 내지 8개인 하나 이상의 알파-올레핀류의 공중합체일 수 있다. VLDPE의 밀도는 0.870 내지 0.915 g/cc의 범위일 수 있다. 그것은, 예를 들면, (i) 크롬 및 티타늄 함유 촉매, (ii) 마그네슘, 티타늄, 할로겐, 및 전자 공여체를 함유하는 촉매; 또는 (iii) 바나듐, 전자 공여체, 알킬 알루미늄 할라이드 개질제, 및 할로카본 촉진제를 함유하는 촉매의 존재하에 제조할 수 있다. VLDPE를 제조하기 위한 촉매 및 방법이 USP 4,101,445; 4,302,565; 및 4,508,842에 각각 기술되어 있다. VLDPE의 용융지수는 약 0.1 내지 약 20 g/10분의 범위일 수 있고, 바람직하게는 약 0.3 내지 약 5 g/10분의 범위이다. 에틸렌이 아닌 다른, 공단량체(들)에 기인하는 VLDPE의 일부는 공중합체의 중량을 기준으로 하여, 약 1

내지 약 49중량%의 범위일 수 있고, 바람직하게는 약 15 내지 약 40중량%의 범위이다. 제3 공단량체는, 예를 들면, 또 하나의 알파-올레핀 또는 디엔, 예컨대 에틸리덴 노르보르넨, 부타디엔, 1,4-헥사디엔, 또는 디사이클로펜타디엔을 포함할 수 있다. 에틸렌/프로필렌 공중합체 및 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원중합체는 일반적으로 EPR 및 EPDM으로 각각 불리운다. 제3 공단량체는 공중합체의 중량을 기준으로 하여, 약 1 내지 15중량%의 양으로 존재할 수 있고, 바람직하게는 약 1 내지 약 10중량%의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 공중합체는 에틸렌을 포함하여 2 또는 3개의 공단량체를 함유한다.

LLDPE는 VLDPE 및 MDPE를 포함할 수 있으며, 이는 또한 선형이지만, 일반적으로, 밀도가 0.916 내지 0.925 g/cc의 범위이다. 그것은 에틸렌과, 탄소수가 3 내지 12개, 및 바람직하게는 탄소수가 3 내지 8개인 하나 이상의 알파-올레핀류의 공중합체일 수 있다. 용융지수는 약 1 내지 약 20 g/10분의 범위일 수 있고, 바람직하게는 약 3 내지 약 8 g/10분의 범위이다. 알파-올레핀류는 상기 언급한 것들과 동일할 수 있고, 촉매 및 공정도 또한 원하는 밀도 및 용융지수를 수득하는데 필요한 변화에 적용되는 것이다.

언급된 바와 같이, 폴리에틸렌의 정의에는 종래의 고압 공정에 의해 제조되는 에틸렌의 단독중합체가 포함된다. 단독중합체는 바람직하게는 밀도가 0.910 내지 0.930 g/cc의 범위이다. 단독중합체는 또한 용융지수가 약 1 내지 약 5 g/10분의 범위일 수 있고, 바람직하게는 용융지수가 약 0.75 내지 약 3 g/10분의 범위이다. 용융지수는 ASTM D-1238, 조건 E에 따라 결정한다. 그것은 190℃에서 2160 g으로 측정된다.

퍼옥사이드

무기 퍼옥사이드가 본 발명의 실행시 사용되는 퍼옥사이드로 사용될 수 있음에도 불구하고, 통상적으로 및 바람직하게는, 퍼옥사이드는 10분의 반감기에 대해 분해 온도가 100 내지 220℃인 유기 퍼옥사이드이다. 예시적인 유기 퍼옥사이드 (이들의 분해 온도(℃)가 괄호로 제시됨)는, 이로써 제한되는 것은 아니지만, 석신산 퍼옥사이드 (110), 벤조일 퍼옥사이드 (110), t-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트 (113), p-클로로벤조일 퍼옥사이드 (115), t-부틸 퍼옥시 이소부틸레이트 (115), t-부틸 퍼옥시 이소프로필 카보네이트 (135), t-부틸 퍼옥시 라우레이트 (140), 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일 퍼옥시)헥산 (140), t-부틸 퍼옥시 아세테이트 (140), 디-t-부틸 디퍼옥시 프탈레이트 (140), t-부틸 퍼옥시 말레산 (140), 사이클로헥사논 퍼옥사이드 (145), t-부틸 퍼옥시 벤조에이트 (145), 디큐밀 퍼옥사이드 (150), 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸-퍼옥시)헥산 (155), t-부틸 큐밀 퍼옥사이드 (155), t-부틸 하이드로퍼옥사이드 (158), 디-t-부틸 퍼옥사이드 (160), 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸 퍼옥시)헥산-3 (170), 및 알파,알파'-비스-t-부틸퍼옥시-1,4-디이소프로필벤젠 (160)을 포함한다.

본 발명의 다양한 구현예의 실행시, 퍼옥사이드는 통상적으로 및 바람직하게는, 조성물이 용융 여과되어 펠릿으로 형성된 후에 액체로서 퍼옥사이드-가교결합성 중합체 조성물에 부가된다. 퍼옥사이드는 대안적인 적용 형태, 예를 들면, 액침, 스플래싱(splashing), 등이 사용될 수 있음에도 불구하고, 통상적으로 펠릿 위에 분무한다. 통상적으로 펠릿의 형태인 용융-여과된 조성물은 이에 따라 함침시킨다, 예를 들면, 통상적으로 펠릿의 감촉이 건조할 때까지, 임의로 하나 이상의 첨가제, 예를 들면, 경화 공동-제제(co-agent), 항산화제, 스코치(scorch) 억제제, 질소성 염기 등과 혼합하여, 퍼옥사이드로 침지시킨다. 퍼옥사이드 및 임의의 첨가제가 펠릿으로 흡수되면, 펠릿은 포장 준비가 된 것이다. 펠릿에 도포되어 차후에 이에 의해 흡수되는 퍼옥사이드의 양은 펠릿이 통상적으로 0.5-2.5 중량%, 보다 통상적으로는 0.5-2.0 중량% 및 보다 더 통상적으로는 0.85-1.9 중량%의 퍼옥사이드 농도를 갖도록 하는 것이다. 다른 구현예에서, 퍼옥사이드는 용융 여과 전에 중합체로 배합된다.

질소성 염기(nitrogenous base)

산성 조건하에, 퍼옥사이드 효율은 보관 시간에 따라 감소할 수 있다. 더욱이, 물이 퍼옥사이드-개시된 가교결합 공정 도중 생성될 수 있다. 절연에 물의 존재는 바람직하지 못한데, 이는 물질에 공극을 형성할 수 있고, 높은 전기 응력 조건하에 물질의 전기적 성능 면에서 다른 우려를 유도할 수 있기 때문이다. 보관 시간에 따른 퍼옥사이드 효율의 감소가 바람직하지 못한데, 이는 이것이 화합물의 유통 기한에 제한을 주기 때문이다. WO 99/21194는 0.1 내지 0.5중량%의 농도인 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘으로 구성된 특정 N-치환된 장애 아민 안정화제의 사용이 허용되는 열 노화 성능을 유지하면서 0.15중량%미만인 수준으로 황-함유 항산화제와 함께 물의 형성을 최소화하는 데 사용될 수 있다고 기술하고 있다. 퍼옥사이드-개시된 가교결합 공정에서 생성되는 큐밀 알콜의 산 (유도/촉매화) 분해는 염기 처럼 작용하는 물질을 소량 가함으로써 효과적으로 억제시킬 수 있다. 가교결합 시, [1,3,5-트리스(4-3급-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온] 및 디스테아릴티오디프로피오네이트 (DSTDP)와 유기 퍼옥사이드의 조합을 사용하면, 큐밀 알콜의 산 분해는 매우 낮은 수준의 HAS (장애 아민 안정화제)에 의해 효과적으로 최소화할 수 있고, 이들 수준은 WO 99/21194에 논의된 것들

보다 훨씬 더 낮다. HAS 농도는 0.002 내지 0.1중량%수준의 중합체로부터 효과적일 수 있다. [1,3,5-트리스(4-3급-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온] 및 DSTDP의 조합과 함께 HAS를 사용하는 경우에, 조성물은 허용되는 열 노화 안정성을 갖기 위해 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘으로 구성된 N-치환된 장애 아민 안정화제로 제한되지 않는다. 추가로, 이러한 [1,3,5-트리스(4-3급-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온], DSTDP 및 아주 낮은 HAS 농도의 조합이 더 긴 유통 기한 및 경화 도중 낮은 수분 발생을 갖는 퍼옥사이드 함유 물질을 제공한다.

HAS 화합물의 예는, 다음에 국한되는 것은 아니지만, (i) 2,4,6 트리클로로-1,3,5트리아진과의 1,6-헥산디아민,N,N'-비스(2,2,6,6,-테트라메틸-4-피페리디닐)-중합체, N-부틸-1-부탄아민 및 N-부틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘아민과의 반응 생성물; (ii) 폴리[[6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일][2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥산디일[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디딜)이미노]]; 및 (iii) 2,4-디클로로-6-(4-모폴리닐)-1,3,5-트리아진과의 1,6-헥산디아민,N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸)-4-피페리디닐)-중합체를 포함한다. HAS (iii)의 대안적인 사양은 폴리[(6-모폴리노-s-트리아진-2,4-디일)[2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]-헥사메틸렌 [2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]]이다. HAS 화합물의 다른 예는 문헌(Oxidation Inhibition in Organic Materials by J. Pospisil 및 P. P. Klemchuk, Volume II)의 2 내지 8면에서 확인할 수 있다. 본 발명의 실행시 사용된 질소성 염기는 단독으로 또는 둘 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

용융물이 여과된 후 질소성 염기가 부가되는 구현예에서, 분자량 및 물리적 상태, 예를 들면, 고체, 액체, 등은 바람직하게는 염기가 저분자량 및/또는 저 융점이거나 그것이 액체임에도 불구하고, 광범위하게 변할 수 있다. 마이크로 스크린 (100 ㎛ 미만 메쉬 크기)을 통해 용융물을 여과하기 전에 질소성 염기가 부가되는 구현예에서, 염기는 저분자량 또는 저 융점이거나, 그것은 주위 조건 (즉, 23℃ 및 대기압)하에서 액체이다. 본 발명의 실행시 사용될 수 있는 질소성 염기의 맥락에 사용된 바와 같이, "저분자량"은 비-중합체성, 비-올리고머성 및/또는 1400 g/mol을 초과하지 않고, 바람직하게는 1000 g/mol을 초과하지 않으며, 보다 바람직하게는 750 g/mol을 초과하지 않는 분자량을 의미한다. 본 발명의 실행시 사용될 수 있는 질소성 염기의 맥락에 사용된 바와 같이, "저 용융(low melting)"은 DSC를 사용한 피크 융점에 의해 측정된 바와 같이, 용융 온도가 95℃를 초과하지 않고, 바람직하게는 90℃를 초과하지 않으며, 보다 바람직하게는 85℃를 초과하지 않음을 의미한다. 본 발명의 실행시 사용될 수 있는 저분자량, 저 융점, 및/또는 액체 질소성 염기의 예는 트리알릴 시아누레이트 (TAC), 및 TINUVIN™ 765 (제조원: BASF)(비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 및 메틸 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜 세바케이트의 혼합물), TINUVIN™ 770 (비스(2,2,6,6,-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트)(제조원: BASF), UVINUL™ 4050 (N,N'-비스포르밀-N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-헥사메틸렌디아민) (제조원: BASF), TINUVIN™ 622 (부탄디오산, 디메틸에스테르, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘 에탄올과의 중합체)(제조원: BASF), TINUVIN™ 123 (비스-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐) 세바케이트)(제조원: BASF), CYASORB™ 3853 ((2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘) 스테아레이트)(제조원: Cytec industries)을 포함한다.

TAC가 통상적으로 경화 부스터(cure booster)로서 여겨짐에도 불구하고, 본 발명의 실행시 그의 용도는 경화 부스터로서가 아니고, 질소성 염기로서 존재한다. 또한, 본 발명의 실행시 사용된 TAC의 양은 통상적으로 경화 부스터로서 사용된 경우에 그 양보다 아주 미만이다. 본 발명의 실행시 사용되는 통상적인 양은 조성물의 중량을 기준으로 하여, 0.0005 내지 0.03 중량%, 바람직하게는 0.002 내지 0.01 중량%의 범위이다.

항산화제

본 발명의 실행시 사용될 수 있는 항산화제는, 다음에 국한되는 것은 아니지만, 장애 페놀, 예컨대 테트라키스[메틸렌(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시하이드로-신나메이트)]메탄, 비스[(베타-(3,5-디3급-부틸-4-하이드록시벤질)-메틸카복시에틸)]-설파이드, 및 티오디에틸렌 비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시 하이드로신나메이트); 포스파이트 및 포스포나이트, 예컨대 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트 및 디-3급-부틸페닐-포스포나이트; 티오에스테르, 예컨대 디라우릴티오디프로피오네이트, 디미리스틸티오디프로피오네이트, 디스테아릴티오디프로피오네이트 (DSTDP), 및 펜타에리트리톨 테트라키스 (B-라우릴티오프로피오네이트); 다양한 실옥산을 포함한다. 추가의 예는 문헌(Plastic Additives Handbook, Gachter et al, 1985)에서 확인할 수 있다. 항산화제는 조성물의 중량을 기준으로 하여 약 0.05 내지 약 5중량%의 양으로 사용될 수 있다. 바람직하게는 조성물은 황-함유 항산화제, 예를 들면, 티오에스테르, 특히 DSTDP를 포함한다. 항산화제는 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용

될 수 있으며, AO로서 불릴 것이다.

첨가제

추가의 첨가제는 공정 전, 도중 및/또는 후에 중합체 용융물에 가할 수 있다. 첨가제의 양은 대개 중합체의 중량을 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 3중량%의 범위이다. 유용한 첨가제는 추가의 항산화제, 자외선 흡수제, 대전방지제, 슬립제, 가소화제, 가공 조제, 윤활제, 안정화제, 유동 조제, 윤활제, 워터 트리(water tree) 억제제, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 경화 부스터, 스코치 억제제, 및 점도 조절제를 포함한다.

예비-블렌드(pre-blend) 공정

일 구현예에서 본 발명은 먼저 퍼옥사이드-가교결합성 중합체 및 트리알릴 시아누레이트 (TAC)와 하나 이상의 항산화제 (AO)의 예비-블렌드의 균일한 용융물을 형성하는 단계, 및 그 다음에 메쉬 크기가 100 ㎛ 미만인 필터를 통해 균일한 용융물을 통과시키는 단계, 및 그 다음에 여과된 균일한 용융물로부터 펠릿을 형성하는 단계를 포함하는, 퍼옥사이드-가교결합성 펠릿의 제조 방법이다. 예비-블렌드는 통상 필수적으로 0.6-66 중량%, 보다 통상적으로 0.6-3 중량% 및 보다 더 통상적으로는 0.6-1.5 중량%의 TAC 및 34-99.4 중량%, 보다 통상적으로 97-99.4 중량% 및 보다 더 통상적으로는 98.5-99.4 중량%의 AO를 포함하거나 이것으로 이루어진다.

바람직한 항산화제는 페놀성-기반 AO, 황-기반 AO, 및 페놀성- 및 황-기반 AO의 조합이다. 본 발명의 이 구현예에 유용한 예증적인 예는, 다음에 국한되는 것은 아니지만, CYANOX™ 1790, TBM6 (4, 4'-티오-비스(3-메틸-6 3급-부틸페놀), TBP6 (2,2'-티오비스(6-3급-부틸-p-크레졸)), IRGANOX 1010 (펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트), IRGANOX 1035 (티오디에틸렌 비스[3-[3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐]프로피오네이트]), IRGASTAB KV10 (4,6-비스 (옥틸티오메틸)-o-크레졸), DSTDP (디스테아릴티오디프로피오네이트), DLTDP (디라우릴티오디프로피오네이트) NAUGARD 412S (펜타에리트리톨 테트라키스(β-라우릴티오프로피오네이트)), 및 이들 AO 중 둘 이상의 조합을 포함한다. CYANOX 생성물은 Cytec으로부터 이용가능하고, IRGANOX 및 IRGASTAB 생성물은 BASF로부터 이용가능하며, NAUGARD 생성물은 Addivant로부터 이용가능하다. 가장 바람직한 AO는 TBM-6 및 미국 특허 6187858 및 6187847에 기술된 항산화제 블렌드이다.

예비-블렌드는 화학물질의 균일한 혼합물을 제조하기 위해 당해 분야에 잘 알려진 방법들에 의해 제조할 수 있고, 용융 블렌딩 및 용매 블렌딩을 포함할 수 있다.

퍼옥사이드-가교결합성 중합체는 통상 폴리올레핀이고, 보다 통상적으로는 폴리에틸렌이다. 퍼옥사이드-가교결합성 중합체 및 예비-블렌드의 균일한 블렌드는 통상 필수적으로 95-99.9 중량%, 보다 통상적으로 96-98 중량% 및 보다 더 통상적으로는 97-98 중량%의 가교결합성 중합체 및 0.1-0.6 중량%, 보다 통상적으로 0.2-0.5 중량% 및 보다 더 통상적으로는 0.2-0.4 중량%의 예비-블렌드를 포함하거나 이것으로 이루어진다.

퍼옥사이드-가교결합성 중합체 및 예비-블렌드는 통상적으로 및 바람직하게는 단축 또는 이축 압출기에서 혼합된 다음, 미세한 메쉬 스크린 또는 필터를 통해 통과시킨다. 배합(compounding) 조건은, 예를 들면, 140-250℃, 또는 160-235℃ 또는 170-225℃의 온도에서 중합체 및 예비-블렌드의 균일한 용융물을 생성하도록 하는 것이다. 스크린의 메쉬 크기는 통상적으로 100 마이크론 (㎛) 미만, 보다 통상적으로 75 ㎛ 미만 및 보다 더 통상적으로는 50 ㎛ 미만이다. 가장 바람직한 구현예에서, 그것은 <25 ㎛이다. 스크린의 조성은 편리하게 변할 수 있지만, 통상적으로 금속, 예를 들면, 스테인레스 스틸이다.

중합체 및 예비-블렌드의 균일한 용융물을 필터 또는 스크린을 통해 통과시키면, 용융물을 혼합기로부터 제거한다, 예를 들면, 압출기로부터 압출시키고, 원하는 크기 및 형태의 펠릿으로 형성한다. 추가의 임의 단계에서, 펠릿은 통상적으로 액체 퍼옥사이드를 펠릿에 분무 또는 달리 도포시키고, 펠릿에 퍼옥사이드가 흡수되도록 함으로써 퍼옥사이드로 함침시킨다. 일 구현예에서, 퍼옥사이드는 이를 펠릿에 도포하기 전에 하나 이상의 첨가제와 혼합시킨다. 일 구현예에서, 첨가제는 추가의 TAC 및/또는 다른 저분자량 또는 저 용융 또는 액체 질소성 염기를 포함한다. 냉각되면, 흡수된 퍼옥사이드의 존재 또는 부재하에 펠릿은 즉시 사용, 선적 및/또는 보관이 가능하다.

저분자량 또는 저 용융 또는 액체 질소성 염기 공정

일 구현예에서, 본 발명은 먼저 (i) 퍼옥사이드-가교결합성 중합체, (ii) 저분자량, 또는 액체, 또는 저 용융 질소성 염기 및 (iii) 하나 이상의 항산화제 (AO)의 균일한 용융물을 형성한 다음, 메쉬 크기가 100 ㎛ 미만인 필터를 통해 균일한 용융물을 통과시키고, 그 다음에 여과된 균일한 용융물로부터 펠릿을 형성함을 포함하는, 퍼옥사이드-가교결합성 펠릿의 제조 방법이다. 일 구현예에서, 균일한 용융물은 통상 필수적으로 95-99.9 중량

%, 보다 통상적으로 96-98 중량% 및 보다 더 통상적으로는 97-98 중량%의 퍼옥사이드-가교결합성 중합체, 및 0.0005-0.09 중량%, 보다 통상적으로 0.001-0.03 중량% 및 보다 더 통상적으로는 0.002-0.01 중량%의 질소성 염기를 포함하거나 이것으로 이루어진다. 일 구현예에서, 균일한 용융물은 통상 필수적으로 95-99.9 중량%, 보다 통상적으로 96-98 중량% 및 보다 더 통상적으로는 97-98 중량%의 퍼옥사이드-가교결합성 중합체; 0.0005-0.09 중량%, 보다 통상적으로 0.001-0.03 중량% 및 보다 더 통상적으로는 0.002-0.01 중량%의 질소성 염기; 및 0.01-0.6 중량%, 보다 통상적으로 0.1-0.5 중량% 및 보다 더 통상적으로는 0.1-0.4 중량%의 AO를 포함하거나 이것으로 이루어진다.

퍼옥사이드-가교결합성 중합체는 통상적으로 폴리올레핀이고, 보다 통상적으로는 폴리에틸렌이며, 저분자량, 또는 저 용융, 또는 액체 질소성 염기는 상기 기술한 바와 같다. 일 구현예에서, 염기는 TAC 및/또는 UVINUL™ 4050 (제조원: BASF)(N,N'-1,6-헥산디일비스(N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-포름아미드)이다. 임의의 항산화제는 상기 기술한 바와 같다. 바람직한 AO는 CYANOX™ 1790, TBM6, TBP6 (2,2'-티오비스(6-3급-부틸-p-크레졸)), IRGANOX 1010, IRGANOX 1035, DSTDP, DLTDP, NAUGARD™ 412S, 및 이들 AO중 둘 이상의 조합을 포함한다. 바람직한 구현예에서, 조성물은 적어도 1개의 황-함유 AO, 예를 들면, DSTDP, DLTDP 및 NAUGARD™ 412S를 함유한다.

(1) (A) 퍼옥사이드-가교결합성 중합체, (B) 저분자량, 또는 액체, 또는 저 용융 질소성 염기 및 (C) AO의 균일한 용융물을 형성하고, (2) 균일한 용융물을 여과하며, (3) 여과된 용융물로부터 펠릿을 형성하는 데 사용되는 작동 단계 및 장비는 예비-블렌드 공정에 대해 상기 기술한 바와 동일하다.

추가의 임의 단계에서, 펠릿은 통상 액체 퍼옥사이드를 펠릿에 분무 또는 달리 도포시키고, 펠릿에 퍼옥사이드가 흡수되도록 함으로써 퍼옥사이드로 함침시킨다. 일 구현예에서, 퍼옥사이드는 이를 펠릿에 도포하기 전에 하나 이상의 첨가제와 혼합시킨다. 일 구현예에서, 첨가제는 추가의 TAC 및/또는 TINUVIN™ 765 및/또는 0.0005% 내지 0.01%인 다른 저분자량, 또는 액체, 또는 저 용융 질소성 염기를 포함한다. 냉각되면, 흡수된 퍼옥사이드의 존재 또는 부재하에 펠릿은 즉시 사용, 선적 및/또는 보관이 가능하다.

침지(Soaking) 공정

일 구현예에서, 본 발명은 먼저 퍼옥사이드-가교결합성 중합체를 형성한 다음, 메쉬 크기가 100 ㎛ 미만인 필터를 통해 용융물을 통과시키고, 그 다음에 여과된 균일한 용융물로부터 펠릿을 형성한 다음, 저분자량, 또는 저 용융, 또는 액체 질소성 염기로 펠릿을 함침시킴을 포함하는, 퍼옥사이드-가교결합성 펠릿의 제조 방법이다. 퍼옥사이드-가교결합성 중합체는 통상적으로 폴리올레핀이고, 보다 통상적으로는 폴리에틸렌이며, 하나 이상의 첨가제, 예를 들면, 상기 기술한 바와 같은 항산화제와 합할 수 있다. (1) 첨가제의 존재 또는 부재하에 퍼옥사이드-가교결합성 중합체의 용융물을 형성하고, (2) 용융물을 여과하며; (3) 여과된 용융물로부터 펠릿을 형성하는 데 사용되는 작동 단계 및 장비는 예비-블렌드 및 저분자량 또는 저 용융 또는 액체 질소성 염기 공정에 대해 상기 기술한 바와 동일하다.

저분자량, 또는 저 용융, 또는 액체 질소성 염기는 상기 기술된 바와 같다. 일 구현예에서, 염기는 0.0005% 내지 0.01%인 TAC 및/또는 TINUVIN™ 765 및/또는 다른 저분자량, 또는 액체, 또는 저 용융 질소성 염기이다. 임의의 항산화제도 또한 상기 기술한 바와 같다. 바람직한 AO는 CYANOX™ 1790, TBM6, TBP6 (2,2'-티오비스(6-3급-부틸-p-크레졸)), IRGANOX 1010, IRGANOX 1035, DSTDP, DLTDP, NAUGARD™ 412S, 및 이들 AO중 둘 이상의 조합을 포함한다. 바람직한 구현예에서, 조성물은 적어도 1개의 황-함유 AO, 예를 들면, DSTDP, DLTDP 및 NAUGARD™ 412S를 함유한다. 가장 바람직한 AO는 TBM-6 및 미국 특허 6187858 및 6187847에 기술된 항산화제 블렌드이다.

이어서, 펠릿은 염기 및 임의의 퍼옥사이드를 펠릿에 분무 또는 달리 도포시키고, 펠릿에 염기 및 임의의 퍼옥사이드가 흡수되도록 함으로써, 통상적으로 및 바람직하게는 퍼옥사이드와 혼합되어, 저분자량, 또는 저 용융, 또는 액체 질소성 염기로 함침시킨다. 염기 및 퍼옥사이드는 펠릿에 대한 이들의 적용 시간 및 온도에서 액체이다. 일 구현예에서, 염기는 그것을 펠릿에 도포하기 전에 퍼옥사이드 및/또는 하나 이상의 첨가제와 혼합한다. 일 구현예에서, 펠릿은 저분자량, 또는 저 용융, 또는 액체 염기의 도포 후, 통상 필수적으로 95-99.9 중량%, 보다 통상적으로 96-98 중량% 및 보다 더 통상적으로는 97-98 중량%의 퍼옥사이드-가교결합성 중합체, 및 0.001-0.09 중량%, 보다 통상적으로 0.001-0.03 중량% 및 보다 더 통상적으로는 0.002-0.01 중량%의 질소성 염기를 포함하거나 이것으로 이루어진다. 일 구현예에서, 펠릿은 저분자량, 또는 저 용융, 또는 액체 염기의 도

포 후, 통상 필수적으로 95-99.9 중량%, 보다 통상적으로 96-98 중량% 및 보다 더 통상적으로는 97-98 중량%의 퍼옥사이드-가교결합성 중합체; 0.0005-0.09 중량%, 보다 통상적으로 0.001-0.03 중량% 및 보다 더 통상적으로는 0.002-0.01 중량%의 질소성 염기; 및 0.01-0.6 중량%, 보다 통상적으로 0.1-0.5 중량% 및 보다 더 통상적으로는 0.1-0.4 중량%의 AO를 포함하거나 이것으로 이루어진다. 일 구현예에서, 조성물은 황-함유 항산화제, 예를 들면, DSTDP를 포함한다.

냉각되면, 흡수된 퍼옥사이드의 존재 또는 부재하에 펠릿은, 즉시 사용, 선적 및/또는 보관이 가능하다.

와이어 및 케이블

본 발명의 퍼옥사이드-가교결합성 중합체 조성물은 공지된 양 및 공지된 방법 (예를 들면, USP 5,246,783 및 4,144,202에 기술된 장비 및 방법에 의한)에 의해 절연으로서 케이블로 도포시킬 수 있다. 통상, 외피 조성물은 케이블-코팅 다이가 구비된 반응기-압출기에서 제조하고, 조성물의 성분들이 제형화된 후, 조성물은 케이블이 다이를 통해 연신됨에 따라 하나 이상의 도체 위로 압출된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 실시예

[0043] *안정화된 예비-블렌드*

[0044] 본 발명의 실시예는 일차 항산화제, CYANOX™ 1790 (제조원: Cytec) (1,3,5-트리스(4-3급-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸 벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온), 및 트리알릴 시아누레이트 (TAC)와 블렌딩된 상승제 디스테아릴티오디프로피오네이트 (DSTDP)의 혼합물을 사용한다. 모든 실시예에서 일차 AO 및 상승제의 비는 약 0.63:1이다.

[0045] *실시예 1*

[0046] 실시예 1은 TAC 및 AO 혼합물 (50 중량% TAC + 31 중량% DSTDP + 19 중량% CYANOX™ 1790)의 1:1 예비-블렌드이다. 모든 샘플의 시차주사열량계 (DSC) 온도기록도가 도면에 제시되어 있다. DSC 실험은 10℃/min 경사 속도로 수행한다. 이들 온도기록도에 대한 피크 개시, 피크 최대 및 엔탈피 값이 표 1에 수집분석되어 있다. TAC를 함유하지 않는 AO 혼합물 (61 중량% DSTDP + 39 중량% CYANOX™ 1790)의 경우, 2개의 주요 피크가 존재한다: 약 60℃에서 급격한 흡열 (피크 1) 및 245 내지 285℃에서 광범위한 발열 (피크 2). TAC (AO 비함유)에 대한 온도기록도도 또한 2개의 피크, ~200℃에서 급격한 발열 (피크 3) 및 255° C 내지 295℃에서 광범위한 발열 (피크 4)을 나타낸다.

[0047] AO 혼합물 및 TAC를 실시예 1에서 1:1 비로 예비-블렌딩한 경우, 놀랍게도, 피크 3의 흔적이 관측되지 않는 반면에, 다른 피크 (1, 2 및 4)에 대한 유의미한 효과 (희석은 제외하고)도 없어진다. 따라서, 실시예 1은 단지 2개의 피크를 갖는다: AO 혼합물로부터 기인하는 피크 5 (피크 1과 유사) 및 피크 2와 4의 조합인 피크 6. 이 결과는 3개의 모든 온도기록도가 수집분석된 도 1에 명확히 제시되어 있다. TAC 온도기록도에서 피크 3은 안정성 위험 및 폭발에 대한 잠재력을 나타내는 상당히 발열성인 급격한 피크이다. 실시예 1의 본 발명의 혼합물은 이 피크 (반응)를 완전히 없앰으로써, 안정성을 유의미하게 개선한다. 따라서, 예비-블렌드로서 AO 및 TAC의 취급 및 도입은 성분을 개별적으로 취급 및 도입한 것보다 더 안전하다.

[0048] [표 1]

[0049] AO, TAC, 테트라데칸 및 이들의 혼합물의 피크 사양, 개시, 최대, 및 엔탈피

	조성	피크 #	피크 에너지	피크 형태	피크 개시 (C)	피크 최대 (C)	엔탈피(J/g)
대조용 샘플	61% DSTDP + 39% Cyanox 1790 혼합물	1	흡열	뾰족함	59.2	61.7	137.1
		2	발열	넓음	244.2	284.6	202.4
대조용 샘플	TAC	3	발열	뾰족함	201.8	205.6	274.2
		4	발열	넓음	258.9	293.5	237.0
본 발명의 실시예 1	50% TAC + 31% DSTDP + 19% Cyanox 1790 혼합물	5	흡열	뾰족함	57.1	65.3	87.8
		6	발열	넓음	254.7	281.2	178.1
본 발명의 실시예 2	2% TAC + 60% DSTDP + 38% Cyanox 1790 혼합물	7	흡열	뾰족함	60.3	62.5	107.9
		8	발열	넓음	249.8	286.0	87.2
비교 샘플	50% TAC + 50% 테트라데칸	9	발열	뾰족함	204.7	208.7	178.9
		10	발열	넓음	272.3	300.0	68.4
대조용 샘플	테트라데칸	11	발열	넓음	191.3	205.9	75.1
		12	흡열	넓음	221.0	266.1	180.7

[0050]

[0051] *실시예 2*

[0052] 실시예 2의 조성물은 2 중량% TAC + 60 중량% DSTDP + 38 중량% CYANOX™ 1790이다. 이 블렌드는 AO+TAC 예비-블렌드가 부가된 제형의 경화 특성을 유의미하게 변화시키지 않을 TAC 수준으로 존재한다. 이것은 바람직한 조성 범위에 속한다. 실시예 1은 TAC중 발열 반응의 하나를 제거하는 AO의 효과를 명확히 입증하고 있다. 도 2는 마찬가지로 제2 조성물에서 피크 3의 제거를 나타낸다. 이들 온도기록도에 대한 피크 개시, 피크 최대 및 엔탈피 값이 표 1에 수집분석되어 있다.

[0053] *비교 및 대조 실시예*

[0054] 본 발명의 독특한 특징은 발열 피크의 제거가 모든 TAC + 용매 블렌드에서 보편적이 아니라는 것이다. 이를 입증하기 위하여, DSC 실험을 실시예 1에 사용된 것과 유사한 비교용 제형에서 수행하되, 테트라데칸이 AO 혼합물: 50 중량% 테트라데칸 + 50 중량% TAC를 대체한다. 대조 실험이 또한 순 테트라데칸 샘플에 대해 수행된다. 도 3은 TAC 및 테트라데칸의 것과 비교 실시예의 온도기록도를 비교하며, 발열 TAC 피크 (피크 3)는 피크 9로서 혼합물에서 명확히 관측된다. 이들 온도기록도에 대한 피크 개시, 피크 최대 및 엔탈피 값이 표 1에 수집분석되어 있다.

[0055] *저분자량 질소성 염기를 포함하는 조성물*

[0056] 이 구현예에서, 본 발명은 황-기반 항산화제와 함께, 저분자량, 액체 또는 저 용융 유기 질소성 염기 (차후에 저분자량 또는 저 용융 염기로 불림)를 포함하는 조성물이다. 상기 염기의 예는 표 2에 제공되어 있다. 상기 염기의 바람직한 예는 UVINUL™ 4050 및 트리알릴 시아누레이트 (TAC)를 포함한다. CYASORB™ 3346 및 CHIMASSORB™ 2020은 비교 실시예이며, 모두 고분자량 및 고 융점을 갖는다.

[0057] [표 2]

[0058] 저분자량 및 고분자량 질소성 염기의 예

[0059]

	분자량	융점(°C)
TAC	249	28
Uvinul 4050	450	158
Tinuvin 622	3100-5000	60
Tinuvin 765	509	20
Tinuvin 123	737	<20
Cyasorb 3853	438	30
Tinuvin 770	481	85
Cyasorb 3346	1600-1700	100
Chimassorb 2020	2600-3400	120-150

[0060] UVINUL™ 4050 (제조원: BASF) (N,N'-1,6-헥산디일비스(N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-포름아미드)은 저분자량 염기이고, TAC는 저분자량 및 저 융점 모두를 갖는다. 다른 한편으로 CYASORB™ 3346 (제조원: Cytec) (폴리[[6-(4-모폴리닐)-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥산디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]]) 및 CHIMASSORB™ 2020 (제조원: BASF) (2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진과의 1,6-헥산디아민,N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-중합체, N-부틸-1-부탄아민 및 N-부틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘아민과의 반응 생성물)은 모두 고분자량 및 고 융점을 갖는다. TINUVIN™ 765 (제조원: BASF) (비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 및 메틸 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜 세바케이트의 혼합물)는 액체 염기이다.

[0061] 저분자량 또는 저 용융 염기가 황 기반 항산화제를 함유하는 제형에 사용되는 경우에, 놀랍게도, 압출기에서 이들 제형의 제조 도중 스크린 증강(screen build up)의 유의미한 감소를 나타낸다. 실험은 스크린 증강을 모의하기 위하여 ZSK-30 이축 압출기에서 수행한다. 이들 실험에 사용된 첨가제 부하는 다음이다: 1.37 중량% DSTDP + 0.83 중량% CYANOX ™1790 + 344 ppm(parts per million)의 염기. 이들 부하는 바람직한 구현예에 사용된 것의 거의 6배이고, 스크린 증강을 가속화하기 위하여 사용된다. 환언하면, 344 ppm의 염기를 사용하는 이들 실험은 실제 적용시 동일한 염기 대략 50 ppm을 사용하는 경우에 예상되는 성능을 모의한다. 실험은 245℃에서 수행한다. 23 ㎛ 개구 내지 200 ㎛ 개구 범위의 스크린 스택(stack)이 각 경우에 사용된다, 즉 각각의 경에, 존재하는 가장 미세한 스크린은 23 ㎛ 개구를 가졌다. 압출 후, 스크린 팩이 탈적층화되고, 중합체는 톨루엔 세척에 의해 제거되며, 석출(plate out)은 물에 23 ㎛ 개구 스크린을 액침시키고 수용성 추출물의 중량을 잼으로써 측정된다. 표 3(a)는 다양한 제형에 대한 수용성 추출물의 스크린 상의 증강 (밀리그램 (mg)으로)을 보여준다. 모든 저분자량 또는 저 용융 완충제의 증강은 CYASORB™ 3346의 것보다 낮다.

[0062] [표 3(a)]

[0063] 본 발명의 실시예, 바람직한 실시예, 및 비교 실시예,

[0064] 수용성 추출물로서 측정된 스크린 증강 (mg)

		LDPE 중 제형	스크린 위에 수용성 추출물의 증강, mg
본 발명의 실시예	바람직한 실시예	1.37% DSTDP + 0.83% C1790 + 0.0344% TAC	0.6
		1.37% DSTDP + 0.83% C1790 + 0.0344% Uvinul 4050	0.4
		1.37% DSTDP + 0.83% C1790 + 0.0344% Tinuvin 622	0.6
		1.37% DSTDP + 0.83% C1790 + 0.0344% Tinuvin 765	0.5
		1.37% DSTDP + 0.83% C1790 + 0.0344% Tinuvin 123	0.4
		1.37% DSTDP + 0.83% C1790 + 0.0344% Cyasorb 3853	0.6
		1.37% DSTDP + 0.83% C1790 + 0.0344% Tinuvin 770	0.3
비교 실시예		1.37% DSTDP + 0.83% C1790 + 0.0344% Cyasorb 3346	1.1

[0065]

[0066] 보다 적은 스크린 증강(less screen build up)은 생산 사이클에서 더 긴 실행 시간 및 이에 따라 초고 전압 적용을 위한 초 세정 생성물의 더 높은 수율과 상관관계가 있다. 스크린이 증강되기 시작하면, 압력은 그것이 작동하는데 비효과적이 되는 수준에 이를 때까지 브레이커 플레이트(breaker plate)에서 증강된다. 실제 플랜트 실행으로부터의 압력 상승 데이터가 제시된 표 3(b)에 제시된 바와 같이, 비교 실시예 (0.225% DSTDP + 0.137% CYANOX™ 1790 + 0.0075% CYASORB™ 3346 함유) 및 (0.225% DSTDP + 0.137% CYANOX™ 1790 + 0.0075% CHIMASSORB™ 2020 함유)의 제형이 실행되면, 압력 상승의 평균 속도는 0.7 bar/hour이다. 이는 작동하는 비효과적인 지점에 이르기 전에 3일 미만의 실행 길이를 유도한다. 첨가제의 부하를 감소시킴으로써 비교 실시예에 작은 향상을 이룰 수 있다. 0.200% DSTDP + 0.120% CYANOX™ 1790 + 0.0022% CYASORB™ 3346을 함유하는 제형은 0.5 bar/hour의 압력 상승을 제공하며, 이는 단지 4일 초과의 실행 길이를 만든다. 그러나, 심지어 이러한 실행 길이에서도, 매우 작은 수율의 초 세정 생성물이 수득될 수 있다. 다른 한편으로, (0.200% DSTDP + 0.120% CYANOX™ 1790 + 0.0030% UVINUL™ 4050) 및 (.200% DSTDP + 0.120% CYANOX™ 1790 + 0.0050% TAC)를 함유하는 본 발명의 (바람직한) 실시예는 플랜트에 압력 상승을 제공하지 않음으로써, 매우 긴 실행 길이 및 매우 우수한 수율의 초 세정 생성물을 제공한다.

[0067] [표 3(b)]

[0068] 압출 동안 존재하는 배합된 고분자량 염기 (비교) 및 저분자량 및/또는 저 용융 질소성 염기 (바람직한 본 발명의)에 대한 시판중인 플랜트 실행으로부터의 압력 상승 속도

실시예	퍼옥사이드 가교결합성 중합체중 첨가제 조성	압출 도중 압력 상승 (bar/hr)
본 발명, 바람직한	0.200% DSTDP + 0.120% Cyanox 1790 + 0.0030% Uvinul 4050	0.0
본 발명, 바람직한	0.200% DSTDP + 0.120% Cyanox 1790 + 0.0050% TAC	0.0
비교	0.200% DSTDP + 0.120% Cyanox 1790 + 0.0022% 고분자량 염기 Cyasorb 3346	0.5
비교	0.225% DSTDP + 0.137% Cyanox 1790 + 0.0075% 고분자량 염기 Cyasorb 3346	0.7
비교	0.225% DSTDP + 0.137% Cyanox 1790 + 0.0075% 고분자량 염기 Chimassorb 2020	0.7

[0069]

[0070] 염기가 황-기반 AO 함유 제형에 부여하는 2개의 주요 이점이 있다: (1) 퍼옥사이드에 보관 안정성을 제공하고, (2) 경화 도중 바람직하지 않은 물의 생성을 완화시킨다. 퍼옥사이드 안정성을 측정하기 위하여, 샘플을 70℃의 오븐에 넣고, 이들의 경화 잠재력 (MDR-Mh)을 주기적으로 분석한다. 염기는 70℃에서 2주간 노화 후 경화시 90% 초과 보유로 존재한다면(초기 Mh의 보유) 퍼옥사이드의 보관 안정성을 유지하는데 효과적인 것으로 고려한다. 이는 실온에서 유통 기한의 예측을 제공하기 위하여 사용된다. 표 4는 2주 노화에 대한 본 발명의, 바람직한, 비교, 및 대조 샘플의 MDR-Mh 값을 나타낸다. 초기로부터 노화된 샘플의 Mh 변화%를 기반으로 하여, 샘플에 통과 또는 실패(fail) 등급이 할당된다. 표의 샘플은 ZSK-30 이축 압출기 상의 파일럿트 플랜트에서 배합시킨 후에, 퍼옥사이드로 함침(침지)시킨다. 모든 샘플은 0.20 중량% DSTDP+ 0.12 중량% CYANOX™ 1790+ 1.8 중량% 디

큐밀 퍼옥사이드 (Dicup) 및 0.0050 중량%의 각각의 완충제를 함유한다.

[0071] [표 4]

[0072] 본 발명의, 바람직한, 비교, 및 대조 샘플들: 경화 보유에 의해 측정된 퍼옥사이드 안정성

	LDPE중 제형	70C에서 t일간 노화 후 182C에서의 MDR-Mh				14일째에 Mh보유%	퍼옥사이드 안정성
		t=0	t=2	t=7	t=14		
바람직한 실시예 1	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% TAC	2.60	2.60	2.56	2.50	96	적합
바람직한 실시예 2	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% Uvinul 4050	2.66	2.71	2.71	2.72	102	적합
본 발명의 실시예	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% Tinuvin 622	2.53	2.66	2.65	2.61	103	적합
	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% Tinuvin 765	2.65	2.66	2.72	2.66	100	적합
	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% Tinuvin 123	2.66	2.61	2.66	2.61	98	적합
	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% Cyasorb 3853	2.77	2.66	2.69	2.75	99	적합
	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% Tinuvin 770	2.57	2.68	2.74	2.67	104	적합
비교 실시예	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% Cyasorb 3346	2.51	2.72	2.67	2.25	90	적합
대조용	0.20% DSTDP + 0.12% C1790	2.97	2.97	2.46	0.62	21	실패

[0073]

[0074] 스크린 증강을 최소화하고 양호한 퍼옥사이드 안정성을 제공하는 염기를 함유하는 본 발명의 제형 중에, 다른 특성의 최적의 조합을 제공하는 것은 TAC 및 UVINUL™ 4050이고, 따라서 본 발명에서 바람직한 염기이다. 표 5는 본 발명자의 바람직한, 본 발명 및 비교 실시예에 대한 전기적 특성 및 경화 후 물 생성을 완화시키는데 있어서의 염기의 효과를 비교한다. 전기적 및 완충제 특성의 비교는 0.2 중량% DSTDP, 0.12 중량% CYANOX™ 1790, 1.8 중량% Dicup 및 0.005 중량% 완충제를 함유하는 제형에서 다양한 완충제에 대해 수행한다. TINUVIN™ 765, TINUVIN™ 123, CYASORB™ 3853, 및 TINUVIN™ 770은 바람직하지 못한 물 생성을 적절히 완화시키지 못한다. DSTDP, Cyanox 1790 함유 샘플 및 염기 비함유 샘플은 표 5에 모든 전체보다 더 높은 수분 값을 제공하는 것으로 예상된다. 따라서, df 측정은 TINUVIN™ 123, CYASORB™ 3853, 및 TINUVIN™ 770 함유 제형에 대해 수행하지 않았다. TINUVIN™ 622 및 TINUVIN™ 765는 고온 (130℃) 및 높은 응력 (20 kV/mm)에서 높은 df 값을 제공하며, 이는 고 전압 절연 적용시 바람직하지 않다. df 측정은 모델 케이블에 대해 수행한다. 바람직한 실시예, TAC 및 UVINUL™ 4050은 퍼옥사이드 안정성 및 물 생성의 완화 면에서 모두 유의미한 효과를 제공하며, 고온 및 높은 응

력에서 낮은 df 값을 갖는 반면에, 낮은 수준의 스크린 증강을 제공한다.

[0075] [표 5]

[0076] 바람직한, 본 발명의, 및 비교 실시예들

	LDPE중 제형	240C에서 칼피셔에서 물 생성, (ppm)	df @ 98C, 20 kV/mm (%)	df @ 130C, 20 kV/mm (%)
바람직한 실시예 1	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% TAC	49	0.027	0.111
바람직한 실시예 2	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% Uvinul 4050	33	0.01	0.091
본 발명의 실시예	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% Tinuvin 622	76	0.028	0.211
	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% Tinuvin 765	219	0.017	0.222
	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% Tinuvin 123	470		
	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% Cyasorb 3853	463		
	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% Tinuvin 770	219		
비교 실시예	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.005% Cyasorb 3346	30	0.023	0.094

[0077]

[0078] 경화 촉진을 위한 공동-제제(coagent)로서 TAC의 사용이 공지되어 있지만, 본 발명에 사용되는 부하는 경화 부스터 수준보다 아주 미만이다. 표 6은 실시예 1 (0.005 중량% TAC 함유) 및 대조군 (어떠한 TAC도 비함유)의 MDR-Mh 값 (경화 수준) 사이에 유의미한 차이는 없음을 나타낸다. 두 제형은 모두 1.8 중량% 디큐밀 퍼옥사이드를 가졌다. 따라서, 이들 수준으로 TAC의 사용은 공동-제제 (즉, 경화 부스터)로서의 그의 용도를 교시하는 당해 분야에 비추어 명백하지 않다.

[0079] [표 6]

[0080] TAC 비함유 동일 제형과 비교한 TAC 0.005 중량%를 함유하는 실시예 1의 경화 수준 (182℃에서 MDR-Mh)

제형	MDR-Mh (lb.-in.)
0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.0050% TAC	2.60
0.20% DSTDP + 0.12% C1790	2.66

[0081]

[0082] *침지 공정*

[0083] 본 발명의 이러한 구현예의 본 발명 및 비교 실시예의 기준 조성물은 2개의 주요 항산화제: LDPE에 배합된 CYANOX™ 1790 및 DSTDP를 함유한다. 이 제형의 한 버전은 생산 플랜트에서 제조되며, 0.137 중량% CYANOX™ 1790 및 0.225 중량% DSTDP를 함유한다 (즉, 기준 제형 1). 이 제형의 또 하나의 버전은 생산 플랜트에서 제조되며, 0.12 중량% CYANOX™ 1790 및 0.20 중량% DSTDP를 함유한다 (즉, 기준 제형 2). 기준 제형의 다른 버전은 AO 부하가 상이한 ZSK-30 이축 압출기 상에서 파일럿 스케일로 제조된다.

[0084] 다양한 질소성 염기를 60℃에서 디큐밀 퍼옥사이드 (Dicup)에 용해시키고, 기준 제형 1의 펠릿을 생성된 액체 혼합물로 침지시키는 실험을 수행한다. Dicup (1.8 중량%) 및 염기 (0.005 중량%)의 혼합물을 기준 제형 1 (98.195 중량%)로 침지시킨 후, 보관 동안 퍼옥사이드 안정성을 제공하고, 경화 도중 물 생성을 완화시키는 염기의 능력 (두 특성은 이후에 완충으로서 지칭함)을 평가한다. 표 7은 실시예에 사용된 퍼옥사이드-염기 혼합물 중 염기를 요약하고 있다.

[0085] [표 7]

[0086] 60℃에서 Dicup(디큐밀 퍼옥사이드)중 염기의 용해도

[0075]	분자량	융점 (°C)	360:1의 Dicup:기재 비로, 60C에서 Dicup중 용해도
Tinuvin 765	509	20	가용성
Tinuvin 770	481	85	가용성
TAC	249	28	가용성
Tinuvin 622	3100-5000	60	가용성
Tinuvin 123	737	<20	가용성
Cyasorb 3853	438	30	가용성
Cyasorb 3346	1600-1700	100	비가용성
Chimassorb 2020	2600-3400	120-150	비가용성

[0087]

[0088] 염기 CYASORB™ 3346 (제조원: Cytec) (폴리[[6-(4-모폴리닐)-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥산디일[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]]) 및 CHIMASSORB™ 2020 (제조원: BASF) (2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진과의 N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-1,6-헥산디아민 중합체, N-부틸-1-부탄아민 및 N-부틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘아민과의 반응 생성물)은 고분자량 고체 장애 아민 광안정화제 (HALS)이다. 이들은 60℃에서 디큐밀 퍼옥사이드 (Dicup)에 용해되지 않기 때문에, 이들은 침지 공정에 의해 펠릿으로 도입되지 못한다.

[0089] TINUVIN™ 622 (제조원: BASF) (올리고머 장애 아민; 부탄디오산, 디메틸에스테르, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘 에탄올과의 중합체), 고분자량 저 용융 HALS는 Dicup에 가용성임에도 불구하고, 침지를 통해 도입시키는 경우에 염기(완충용)로서 매우 효과적이지 못하다.

[0090] 동일한 TINUVIN™ 622 (0.005 중량%) 부하가 200℃에서 단축 압출기에서 배합을 통해 도입되는 대조 실험을 수행하며, 우수한 완충 특성이 관측된다. 우수한 염기는 퍼옥사이드에 대한 안정성을 제공하고, MDR-Mh로 측정된 경화 수준을 유지한다. 표 8은 배합 및 침지를 통해 도입된 TINUVIN™ 622에 대한 70℃에서 4주 노화에 걸친 MDR-Mh 값을 비교한 것이다. 도 4는 노화된 샘플의 MDR-Mh 값을 그의 0일째 (초기) MDR-Mh로 정규화에 의한 이 경화 보유 데이터를 나타낸다. 표 8 및 도 4는 TINUVIN™ 622가 침지를 통해 도입된 경우에, 배합을 통해 도입된 경우보다 더 신속히 경화시 손실을 유도함을 명확히 제시하고 있다. 따라서, 놀랍게도, 저분자량 염기가 침지를 효과적으로 시키고, 선행기술 분야의 고분자량 고 용융 HALS에 의해 직면하는 스크린 증강을 피하게 할 수 있도록하기 위해 요구된다.

[0091] [표 8]

[0092] 비교 실시예. Dicup로 침지 및 배합에 의해 기준 제형 1로 도입된 TINUVIN™ 622의 MDR-Mh 값

[0093] 모든 제형은 1.8% Dicup을 가졌다. 샘플은 70℃에서 노화시켰다

	70C에서 t일간 노화후 182C 에서MDR-Mh					
	t=0 일	t=3 일	t=7 일	t=13 일	t=21 일	t=28 일
기준 제형 1에 배합된 TINUVIN 622	2.61	2.67	2.64	2.61	2.28	0.20
기준 제형 1에 침지된 TINUVIN 622	2.71	2.61	2.19	1.74	1.30	0.00
기준 제형1	2.66	2.47	1.70	0.41	0.00	0.00

[0094]

[0095] 염기는 70℃에서 2주 노화 후 경화시 90% 초과 보유로 존재한다면 (초기 Mh의 보유) 퍼옥사이드의 보관 안정성을 유지하는데 효과적인 것으로 여겨진다. 이러한 기준을 근거로 하여, 표로 작성된 TINUVIN™ 622의 성능은 표 9에서 침지(실패) 및 배합(통과)되었다.

[0096] [표 9]

[0097] 비교 실시예. 침지 및 배합에 의해 도입되는 경우에 염기로서의 TINUVIN™ 622의 효과. 14일째 값은 13일 내지 21일 사이에 보간(interpolating)에 의해 계산한다.

	70C에서 t일간 노화후 182C 에서MDR-Mh		14일째에 Mh보유%	퍼옥사이드 저장 안정성
	t=0일	t=13일		
기준 제형 1에 배합된 TINUVIN 622	2.61	2.61	98%	성공
기준 제형 1에 배합된 TINUVIN 622	2.71	1.74	62%	실패
기준 제형1	2.66	0.41	13%	실패

[0098]

[0099] 상기 결과는 고분자량 염기가 침지를 통해 효과적인 퍼옥사이드 보관 안정성을 제공하지 못함을 정립하고 있다. 하기 논의되는 바와 같이 및 당해기술 분야에 공지된 바와 같이, 고분자량 염기가 스크리닝 전에 배합된 경우에는 퍼옥사이드 보관 안정성을 제공함에도 불구하고, 이는 허용될 수 없는 스크린 오염을 일으킨다.

[0100] 파일럿 스케일 실험으로부터의 데이터로 하기 실증된 바와 같이, 침지 (압출 후)를 통한 저분자량 염기의 도입은 놀랍게도 압출기에서 스크린 증강의 유의한 감소를 제공하고 (저분자량뿐만 아니라 고분자량 염기가 배합에 의해 도입된 경우에 비교하여), 효과적인 퍼옥사이드 보관 안정성을 제공하며, 침지된 고분자량 염기에 비하여 경화 후 물 생성을 완화시킨다. 더욱이, 저분자량 염기의 압출 후 침지가 시판용 플랜트에서 실행된 경우에, 이는 놀랍게도 압력 증강 속도를 감소시킴으로써, 양호한 수율의 초 세정 생성물을 제조하는데 긴 실행 시간을 허용할 수 있게 한다.

[0101] 파일럿 플랜트 실험은 실제 생산 플랜트에서 스크린 증강을 모의하기 위하여 ZSK-30 이축 압출기 상에서 수행한다. 더 높은 첨가제 부하 (기준 제형 1 부하의 6배: 1.37 중량% DSTDP + 0.83 중량% CYANOX™ 1790)가 이들 실험에 사용되어 스크린 증강을 가속화시킨다. 실험은 245℃에서 수행한다. 23 ㎛ 개구 내지 200 ㎛ 개구 범위의 스크린 스택(stack)이 사용된다. 압출 후, 스크린 팩을 탈적층화시키고, 중합체는 톨루엔 세척에 의해 제거하며, 증강은 물에 23 ㎛ 개구 스크린을 액침시키고 수용성 추출물의 무게를 잼으로써 측정한다. 표 10은 본 발명 (압출 후 침지된 저분자량 염기) 및 비교 (배합된) 실시예에 대한 수용성 추출물의 스크린 상의 증강 (mg으로)을 나타낸다.

[0102] [표 10]

[0103] 이축 ZSK-30 압출기 상에서 파일럿 플랜트에서 제형 실행에 대해 수용성 추출물로서 측정되는 스크린 상의 증강 (mg)

	제형	추출물 mg
압출후 침지된 저분자량 염기 (본 발명)	1.37% DSTDP + 0.83% C1790 + 0.0344% TAC (압출후 침지된TAC)	0.15
	1.37% DSTDP + 0.83% C1790 + 0.0344% T765 (압출후 침지된T765)	0.15
배합된 염기 (비교)	1.37% DSTDP + 0.83% C1790 + 0.0344% 배합된 TAC	0.60
	1.37% DSTDP + 0.83% C1790 + 0.0344% 배합된 T765	0.50
	1.37% DSTDP + 0.83% C1790 + 0.0344% 배합된 C3346	1.10

[0104]

[0105] 보다 적은 스크린 증강은 생산 사이클에서 보다 긴 실행 시간 및 이에 따라 초고 전압 적용을 위한 초 세정 생성물의 더 높은 수율과 상관관계가 있다. 스크린이 증강되기 시작하면, 압력은 그것이 작동하는데 비효율적이 되는 수준에 이를 때까지 브레이커 플레이트에서 증강된다. 표 11은 기준 제형 1 및 기준 제형 2 (단지 DSTDP 및 CYANOX™ 1790만 함유 및 염기 비함유)가 실제 플랜트에서 압출기를 통해실행되는 경우에 압력 상승이 없음이 보여준다. 침지에 의해 압출 후 이들 제형에 염기를 가한다. 한편, 고분자량 염기와 함께 유사한 제형 (0.225

중량% DSTDP + 0.137 중량% CYANOX™ 1790 + 0.0075 중량% CYASORB™ 3346), (0.225 중량% DSTDP + 0.137 중량% CYANOX™ 1790 + 0.0075 중량% CHIMASSORB™ 2020) 및 (0.225 중량% DSTDP + 0.137 중량% CYANOX™ 1790 + 0.0022 중량% CYASORB™ 3346)을 실행하는 경우에, 압력 상승의 평균 속도는 각각 0.7 bar/hour, 0.7 bar/hour, 및 0.5 bar/hour였다. 이는 통상적인 본 발명의 공정의 이점을 명확히 보여주는 것이다.

[0106] [표 11]

[0107] 압출 도중 배합된 고분자량 염기 (비교) 및 염기 비함유에 대한 압력 상승 속도

실시예	퍼옥사이드 가교결합성 중합체 중 첨가제 조성	압출 도중 압력 상승 (bar/hr)
본 발명	0.225% DSTDP + 0.137% C1790 (low molecular (압출후 첨가된 저분자량 염기)	0.0
본 발명	0.200% DSTDP + 0.120% C1790 (low molecular (압출후 첨가된 저분자량 염기)	0.0
비교	0.200% DSTDP + 0.120% Cyanox 1790 + 0.0022% 고분자량 염기 Cyasorb 3346	0.5
비교	0.225% DSTDP + 0.137% Cyanox 1790 + 0.0075% 고분자량 염기 Cyasorb 3346	0.7
비교	0.225% DSTDP + 0.137% Cyanox 1790 + 0.0075% 고분자량 염기 Chimassorb 2020	0.7

[0108]

[0109] 침지를 통해 염기를 도입시키는 추가의 놀라운 이점은 염기에 대한 감소된 열 이력(heat history)인데, 이는 분명히 하기의 데이터를 근거로 하여, 배합 동안 특별한 열 이력이 제형의 특성에 부정적으로 효과를 줄 수 있기 때문이다. 표 12는 동일한 부하로 TINUVIN™ 765 (저분자량 염기)의 전기적 및 완충 특성이 배합에 비해 침지를 통해 도입된 경우에 극적으로 개선됨을 보여준다. 고온 고 응력 소산 인자 및 경화 후 물 생성은 동일한 제형의 배합된 형태(version)에 비하여 침지된 TINUVIN™ 765 기반 제형의 경우 상당히 더 낮았다. 보관 동안 퍼옥사이드 안정성과 함께, 염기는 또한 경화 도중 바람직하지 못한 물 생성을 완화시킨다. 침지된 TINUVIN™ 765 샘플에서 물 생성은 배합된 형태(version)에서의 것보다 훨씬 더 낮음으로써, 침지를 통해 더 우수한 완충을 보여준다. DSTDP, Cyanox 1790 함유 샘플 및 염기 비함유 샘플은 표 12에 모든 것들보다 더 높은 수분 값을 제공하리라 예상된다.

[0110] [표 12]

[0111] 본 발명 및 비교 실시예. 침지 및 배합에 의해 제형으로 도입된 트리알릴 시아누레이트 (TAC) 및 TINUVIN™ 765의 전기적 (소산 인자) 및 완충 특성의 비교

	제형	df @ 98C 20 kV/mm (%)	df @ 130C 20 kV/mm (%)	퍼옥사이드 안정성, 70C에서 14일 내에 경화의 >90% 보유로 존재한다면, 성공	240C에서 칼피셔에서 물 생성 (ppm)
본 발명의 실시예 1	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.0050% 침지된 TAC	0.029	0.128	성공	55
본 발명의 실시예 2	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.0050% 침지된 T765	0.014	0.125	성공	39
비교 실시예 1	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.0050% 배합된 TAC	0.027	0.111	성공	49
비교 실시예 2	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.0050% 배합된 T765	0.017	0.222	성공	219
비교 실시예 3	0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.0050% 배합된 C3346	0.023	0.094	성공	30

표 6의 모든 제형은1.8% Dicup을 갖는다.

[0112]

[0113] 경화 촉진을 위한 공동-제제로서의 TAC의 용도가 당해 분야에 공지되어 있지만, 본 발명에 청구된 부하는 경화 부스터 수준보다 아주 미만이다. 표 13은 0.005 중량% 침지된 TAC를 함유하는 실시예 1 및 어떠한 TAC도 비함유인 대조군의 MDR-Mh 값 (경화 수준) 사이에 차이는 없음을 나타낸다. 두 제형은 모두 1.8 중량% 디큐밀 퍼옥사이드를 가졌다. 따라서, 이들 수준으로 TAC의 사용은 당해 분야에서 제시되지 않는다.

[0114] [표 13]

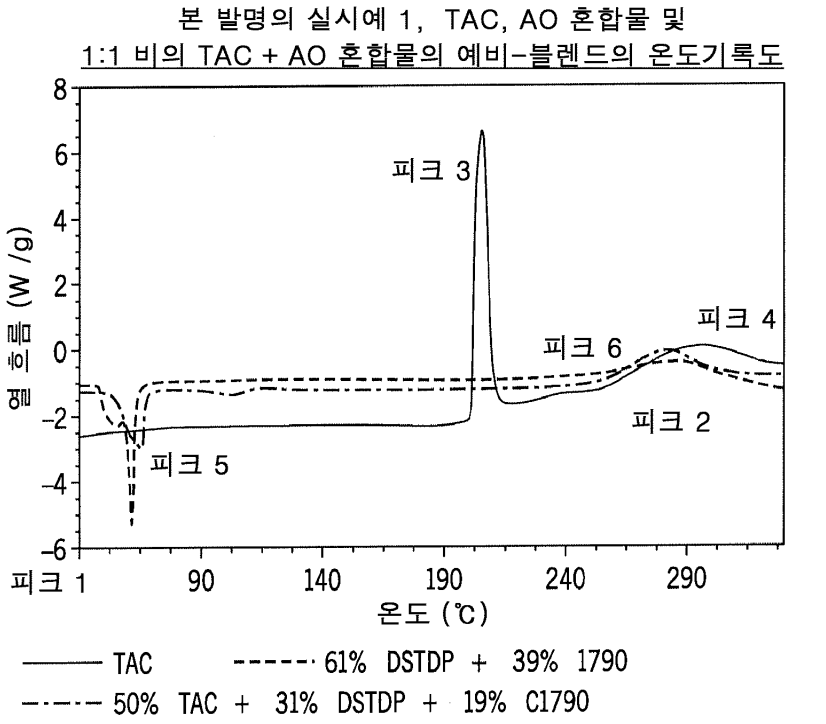
[0115] TAC 비함유 동일 제형과 비교한 0.005 중량% 침지 TAC를 함유하는 실시예 1의 경화 수준 (182℃에서 MDR-Mh)

[0116]

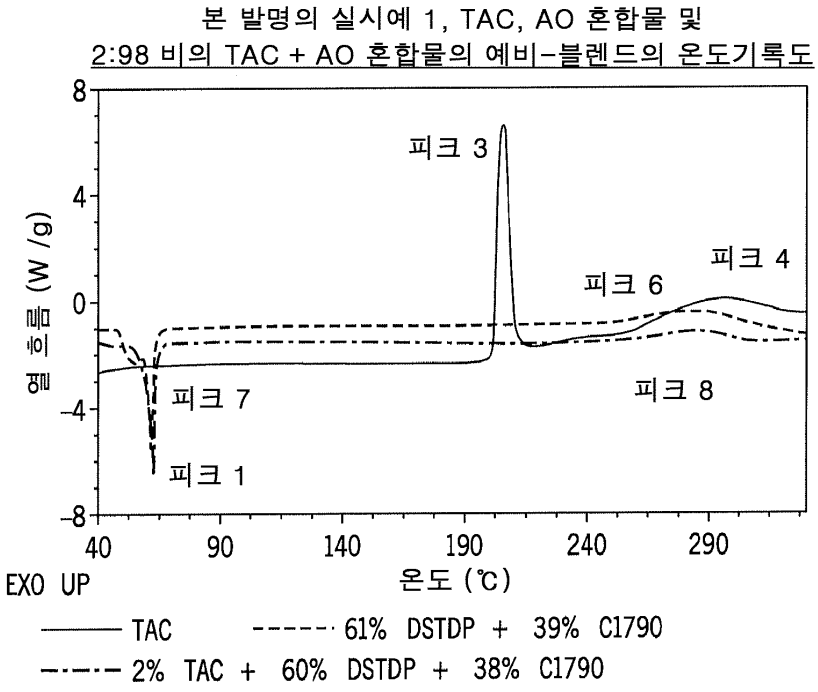
LDPE중 제형	**MDR-Mh (lb.-in.)**
0.20% DSTDP + 0.12% C1790 + 0.0050% 침지된 TAC	2.65
0.20% DSTDP + 0.12% C1790	2.66

도면

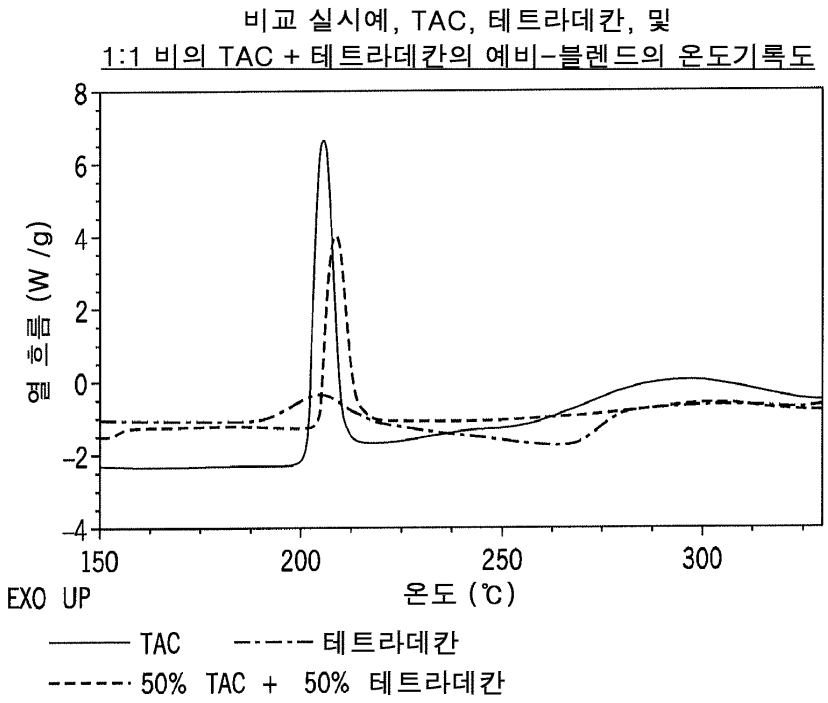
도면1


본 발명의 실시예 1, TAC, AO 혼합물 및
1:1 비의 TAC + AO 혼합물의 예비-블렌드의 온도기록도
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
열 흐름 (W /g)
피크 3
피크 4
피크 6
피크 2
피크 5
피크 1
90
140
190
240
290
온도 (℃)
TAC
61% DSTDP + 39% 1790
50% TAC + 31% DSTDP + 19% C1790

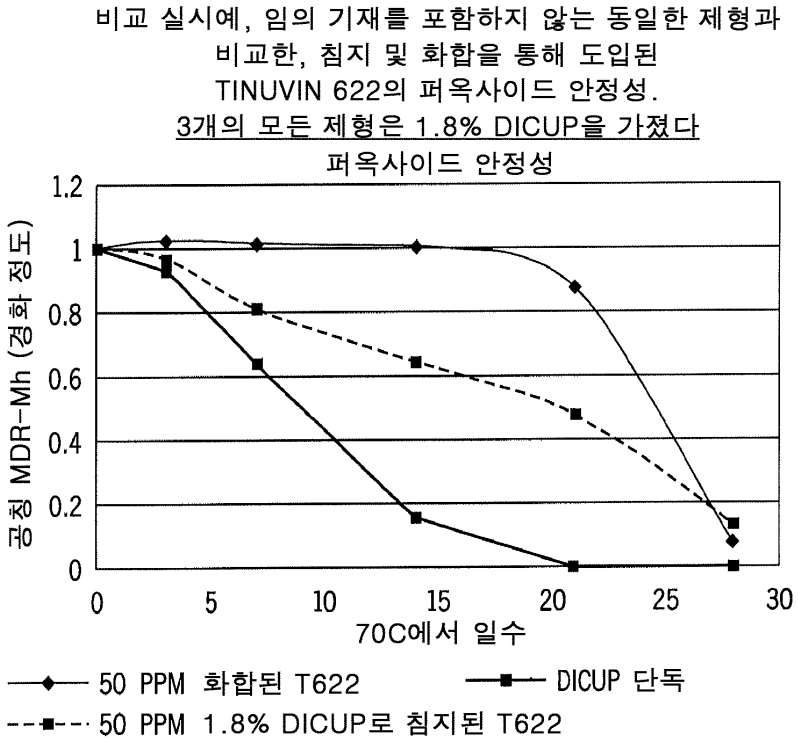
도면2


본 발명의 실시예 1, TAC, AO 혼합물 및
2:98 비의 TAC + AO 혼합물의 예비-블렌드의 온도기록도
8
4
0
-4
-8
열 흐름 (W /g)
피크 3
피크 4
피크 6
피크 8
피크 7
피크 1
40
90
140
190
240
290
EXO UP
온도 (℃)
TAC
61% DSTDP + 39% C1790
2% TAC + 60% DSTDP + 38% C1790

도면3


비교 실시예, TAC, 테트라데칸, 및
1:1 비의 TAC + 테트라데칸의 예비-블렌드의 온도기록도
열 흐름 (W /g)
8
6
4
2
0
-2
-4
150
200
250
300
EXO UP
온도 (℃)
TAC
테트라데칸
50% TAC + 50% 테트라데칸

도면4


비교 실시예, 임의 기재를 포함하지 않는 동일한 제형과
비교한, 침지 및 화합을 통해 도입된
TINUVIN 622의 퍼옥사이드 안정성.
3개의 모든 제형은 1.8% DICUP을 가졌다
퍼옥사이드 안정성
공칭 MDR-Mh (경화 정도)
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
5
10
15
20
25
30
70C에서 일수
50 PPM 화합된 T622
DICUP 단독
50 PPM 1.8% DICUP로 침지된 T622