

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C08L 23/26  
C08L 57/00  
C08L 27/12

(45) 공고일자 1993년09월27일  
(11) 공고번호 특1993-0009333

(21) 출원번호	특1985-0005178	(65) 공개번호	특1986-0001149
(22) 출원일자	1985년07월20일	(43) 공개일자	1986년02월22일
(30) 우선권주장	18591 1984년07월20일 영국(GB)		
(71) 출원인	비피 케미칼스 리미티드 리차드 펜넬리 파우세트		
	영국 에스더블유 1더블유 0에스유 런던 버킹검 팰리스 로드 76 벨그레이브 하우스		

(72) 발명자 데이비드 존 벌렌  
영국 스코틀랜드 에프케이 2 오티제이 팔커크 브라이톤즈 로셀리 드라이브 1  
제프리 데이비드 임플레비  
프랑스공화국 01210 페르네이-볼테르 슈맹 뒤 게 8

(74) 대리인 이병호

**심사관 : 정순성 (특자공보 제3418호)**

**(54) 열성형성 가교결합성 중합체 조성물**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

열성형성 가교결합성 중합체 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 예를들면, 압출시킴으로써 열성형시킨 다음, 가교결합시킴으로써 특성이 개선된 제품을 수득할 수 있는 가교결합성 열가소성 중합체 조성물에 관한 것이다.

특히, 본 발명은 완성품 또는 부분 완성품으로 열성형시킨 후 열처리 또는 화학처리에 의해 가교결합되도록 고유하게 조정된 열가소성 중합체 조성물에 관한 것이다. 이러한 형태의 공지된 조성물은, 예를들면, 열성형 제품이 열성형 온도로부터 열성형 온도이상의 온도로 가열됨으로써 가교결합되도록 조정된 퍼옥사이드 함유 중합체 조성물을 포함하는 조성물 및 실란 개질된 중합체의 열성형 후에 통상적으로 실란을 축합 축매의 존재하에 물로 처리됨으로써 가교결합되도록 조정된 실란 개질된 중합체를 포함하는 조성물이다.

퍼옥사이드의 존재하에 열처리에 의해 가교 결합될 수 있는 열가소성 중합체는, 예를 들면, 고압 공정에 의해 제조되는 통상적인 저밀도 폴리에틸렌 및 선형 저밀도 폴리에틸렌이다. 가교결합 등급을 제조하기 위한 열가소성 중합체의 퍼옥사이드 개질은, 예를 들면, 압출기 또는 유사한 혼합장치에 혼합대에서 퍼옥사이드가 중합체 전체에 물리적으로 분산되는 조건하에서 중합체 분말 또는 펠렛(pellet)을 적합한 유기 퍼옥사이드와 혼합시킨 다음, 혼합물을 예를들면, 다이를 통한 압출에 의해 열성형시켜 성형품을 제조함으로써 수행할 수 있다. 성형품을 열성형온도 이상의 온도에서 열처리하여 퍼옥사이드를 분해 시킴으로써 중합체를 가교결합시킨다. 본 발명의 방법에 적합한 퍼옥사이드의 선택은, 퍼옥사이드가 열성형 온도에서 비교적 안정해야 하고, 열성형 온도이상의 온도, 그러나 중합체의 분해온도 이하, 바람직하게는 제조된 제품이 치수 안정성을 잃기 시작하는 온도 이하에서 분해되어 중합체가 가교결합되게 해야만 한다는 사실에 의해 주로 지시된다. 이러한 형태의 방법은 문헌에 기술되어 있다[참조 : GB-A-831126, GB-A-865384 및 US-A -4101512].

열가소성 실란 개질된 중합체는 가수분해에 의해, 예를들면, 바람직하게는 실란을 축합축매의 존재하에 물의 작용에 의해, 가교결합될 수 있는 (실리콘에 결합된) 가수분해성 그룹을 함유하는 유기 중합체이다. 가교결합성 실란 개질된 공중합체는, 예를들면, 불포화 실란 화합물을 공중합시킴으로써 제조할 수 있다. 이러한 형태의 공중합체의 예가 문헌에 기술되어 있으며, 중합 개시제의 존재하에 비교적 높은 온도 및 압력에서 단량체를 공중합시킴으로써 에틸렌과 에틸렌성 불포화 실란 화합물의 가교결합성 공중합체를 제조한다[참조 : GB-A-2028831 및 GB-A-2039513]. 이러한 형태의 공중합체의 다른 예가 문헌에 기술되어 있으며, 바람직하게는 비교적 낮은 온도 및 압력을 사용하는 중합 조건하에서 에틸렌과 임의로 다른 올레핀성 불포화 공단량체 및 말단 불포화 실란 화합물을 특정한 지글러(Ziegler)촉매와 접촉시킴으로써 가교 결합성 공중합체를 제조한다[참조 : 이러한 가교결

합성 실란 개질된 유기 중합체를 제조하는 다른 공지된 방법은 바람직하게는 자유 라디칼 개시제의 존재하에 유기 중합체에 에틸렌성 불포화 실란 화합물을 그래프트 중합시키는 것을 포함한다[참조 : GB-A-1357549, GB-A-1234034 및 GB-A-1286460]. 그래프트 중합법은 가교결합성 열가소성 중합체를 제조하는 익히 공지된 SIOPLAS(RTM)산업 기술의 기초를 이룬다. 이러한 형태의 가교결합성 조성물을 제조하기 위한 익히 공지된 단일단계 "MONOSIL"(RTM)방법에 있어서, 에틸렌성 불포와 실란 화합물은 자유 라디칼 개시제 및 실란을 축합축매의 존재하에서 유기 중합체에 그래프트 중합된다. 이 방법에서 그래프트 반응은, 그래프트 반응이 일어나고 가교결합된 생성물이 직접 압출되는 압출기로 유기 중합체, 불포화 실란 화합물, 개시제 및 실란을 축합 축매(임의로 통상적 첨가제와 함께)를 도입함으로써 중합체 제품의 제조와 동시에 수행된다.

통상적인 열성형 기술, 예를들면, 압출, 사출성형, 취입성형 및 팽창(film blowing)공정에 의해 매우 다양한 유용한 제품이 제조되도록 가교결합성 유기 중합체를 제조할 수 있다.

전술한 형태의 가교 결합성 열가소성 조성물이 직면한 문제는, 이러한 조성물을 유용한 제품으로 열성형하는 동안, 예를 들면, 열 또는 역학적 영향에 의하거나 습기 또는 다른 불순물에 의해 조기 가교결합이 발생할 수 있다는 점이다. 조기 가교결합은 압출기 또는 다이중의 쓸모없는 공간, 예를 들면, 용융물의 유동패턴에 소용돌이가 생기거나 용융물이 정체될 수 있는 공간에서 발생할 수도 있다. 열가소성 중합체 용융물에서의 조기 가교결합은 최종 열성형 제품에 결함, 예를 들면, 가시적인 표면 결점, 예를들면, 압출된 생성물에 물고기 눈(fish-eyes) 및 줄무늬를 초래한다.

본 발명의 목적은 개선된 가교결합성 열가소성 중합체 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 압출되어 표면 가공이 개선된 생성물을 제공할 수 있는 가교결합성 열가소성 중합체 조성물을 제공하는 것이다.

따라서 본 발명은 조성물속에 플루오로카본 중합체가 존재함을 특징으로 하는 열처리 또는 화학처리에 의해 가교결합되도록 고유하게 조정된 1종의 성분을 포함하는 가교결합성 열가소성 중합체 조성물을 제공한다.

추가로 본 발명은 화학처리 또는 열처리에 의해 가교결합되도록 고유하게 조정된 1종의 성분을 포함하는 성분들을 플루오로카본 중합체와 함께 혼합시킴을 포함하는 가교결합성 열가소성 조성물의 제조방법을 제공한다.

또한 본 발명은 열성형 후 열처리 또는 화학처리됨으로써, 가교결합되도록 고유하게 조정된 1종의 성분을 포함하고 중합체 속에 플루오로카본 중합체가 존재함을 특징으로 하는 가교결합성 열가소성 중합체 조성물로부터 제품을 열성형시키는 것을 포함하는 가교결합성 열가소성 제품의 제조방법을 제공한다.

열처리 또는 화학처리에 의해 가교결합되도록 고유하게 조정된 성분은 이하 "가교결합성 성분"이라고 한다.

본 발명의 조성물에 사용되는 플루오로카본 중합체는 바람직하게는 조성물의 가교결합성 성분과 용융압출성 혼합물로 될 수 있다. 플루오로카본 중합체는 바람직하게는 100 내지 300°C, 보다 바람직하게는 150 내지 250°C에서 용융되거나 연화된다.본 발명의 조성물에 사용하기에 특히 적합한 플루오로카본 단독중합체 및 공중합체가 미합중국 특허 제 3125547 호에 기술되어 있다. 이러한 단독중합체 및 공중합체의 탄소에 대한 불소의 원자비는 적어도 1 : 2이다. 이들은, 예를 들면, 비닐리덴 플루오라이드, 비닐 플루오라이드, 클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌의 단독중합체 또는 이들의 1종이상의 공중합체로 이루어진다. 이들 불소화 올레핀과 불소화되지 않은 올레핀의 공중합체는 탄소에 대한 불소의 원자비가 적어도 1 : 2인 경우 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 본 발명에 바람직하게 사용될 수 있는 플루오로카본 중합체의 특별한 예는 테트라플루오로에틸렌의 텔로머(telomer), 클로로트리플루오로에틸렌의 텔로머 및 플루오로카본 탄성중합체, 예를 들면, 헥사플루오로프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체이다.

본 발명의 조성물에 사용되는 플루오로카본 중합체의 양은 가교결합성 성분의 중량을 기준으로 하여 0.002 내지 2.0중량%가 적합하며, 바람직하게는 0.03 내지 0.4중량%이다. 본 발명에 사용되는 가교결합성 성분이 실란 개질된 중합체일 경우, 플루오로카본 중합체를 가교결합성 성분의 중량을 기준으로 하여 100 내지 450 ppm범위의 양으로 사용하는 것이 특히 바람직하다.

플루오로카본 중합체는 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 혼합(blending 또는 mixing)기술을 사용하여 본 발명의 가교결합성 조성물에 혼합시킬 수 있다. 예를 들면, 플루오로카본 중합체를 가교결합성 실란 개질된 중합체에 직접 혼합시키거나 퍼옥사이드-가교결합성 성분의 기본물질을 생성시키기 위해 사용되는 중합체 물질속에 혼합시킬 수 있다. 또한, 플루오로카본 중합체를 열가소성 중합체(예를 들면, 저밀도 폴리에틸렌)와 혼합시켜 매스터배치(masterbatch)농축물을 생성시킨 후, 이것을 퍼옥사이드와 혼합시키기 전에 가교결합성 성분 또는 가교결합성 성분의 전구체(예를 들면, 퍼옥사이드 가교결합성 중합체 기체)속에 혼합시키거나 배합시킬 수 있다.

본 발명의 조성물에 존재하는 가교결합성 성분은, 예를들면, 유기중합체와 전술한 형태의 유기 퍼옥사이드를 포함하는 열에 의한 가교결합성 혼합물 또는 물 또는 다른 화학약품의 작용에 의한 가교결합성 실란 개질된 중합체일 수 있다. 유기 중합체와 유기 퍼옥사이드를 포함하는 가교결합성 성분의 경우에 있어서, 유기 중합체는 바람직하게는 폴리올레핀 또는 1종의 올레핀과 기타의 1종 이상의 올레핀 또는 불포화 에스테르의 공중합체이다. 특히 바람직한 유기 중합체는 통상적인(고압)저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 선형 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌/알킬 아크릴레이트 공중합체(예를들면, 에틸렌/에틸 아크릴레이트), 에틸렌/알켄일 카복실레이트 공중합체(예를 들면, 에틸렌/비닐 아세테이트) 및 이러한 중합체 및/또는 공중합체의 혼합물이다.

이러한 가교결합성 성분에서 퍼옥사이드의 농도는 일반적으로 당해 기술분야의 통상적인 실시예에 따르며, 예를 들면, 퍼옥사이드 함량은 퍼옥사이드와 유기 중합체의 중량을 기준으로 하여 통상적으로

0.05 내지 10중량% 바람직하게는 0.1 내지 5.0중량%가 될 것이다.

실란 개질된 중합체를 포함하는 가교결합성 성분의 경우에 있어서, 이것은, 예를 들면, 올레핀성 불포화 화합물과 가수분해성 그룹을 갖는 불포화 실란 화합물을 공중합시켜 제조한 공중합체, 가수분해성 실란 그룹을 갖는 불포화 실란 화합물을 유기 중합체에 그래프트시켜 제조한 그래프트 공중합체 또는 에스테르 교환반응에 의해 가수분해성 실란 그룹을 함유하도록 개질시킨 공중합체[참조 : EP 4752]가 될 수 있다. 바람직한 실란 개질된 중합체는 에틸렌을 임의로 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀, 비닐 에스테르, 알킬(메트)아크릴레이트, 불포화 니트릴 또는 불포화 에테르(예 : 비닐 에테르)와 함께 자유 라디칼 개시제의 존재하에 불포화 실란 화합물과 공중합시켜 제조한 공중합체이다. 또한 불포화 실란 화합물을 폴리에틸렌에 그래프트시키거나 에틸렌과 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀, 비닐 에스테르, 알킬(메트)아크릴레이트, 불포화 니트릴 또는 불포화 에테르(예 : 비닐 에테르)와 함께 자유 라디칼 개시제의 존재하에 불포화 실란 화합물과 공중합시켜 제조한 공중합체이다. 또한 불포화 실란 화합물을 폴리에틸렌에 그래프트시키거나 에틸렌과 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀, 비닐 에스테르, 알킬(메트)아크릴레이트, 불포화 니트릴 또는 불포화 에테르(예 : 비닐 에테르)의 공중합체에 그래프트시키거나 자유 라디칼 개시제(예 : 유기 퍼옥사이드)의 존재하에 폴리에틸렌 또는 에틸렌의 공중합체와 불포화 실란 화합물을 가열시켜 제조한 그래프트 공중합체가 바람직하다. 폴리에틸렌 또는 에틸렌의 공중합체는, 예를 들면, 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 에틸렌 탄화수소공중합체(예 : LLDPE), 고밀도 폴리에틸렌, 에틸렌/에틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 또는 에틸렌 프로필렌 고무(EPR)를 포함할 수 있다.

실란 개질된 중합체는 본 발명의 조성물의 기타의 성분들의 존재하에 "동일 반응계"내에서, 예를 들면, 자유라디칼 중합 개시제의 존재하에 폴리에틸렌 또는 전술한 형태의 에틸렌의 공중합체에 불포화 실란 화합물을 그래프트시킴으로써 제조할 수 있다.

에틸렌과 공중합되거나 폴리에틸렌 또는 에틸렌의 공중합체와 그래프트 공중합되는 실란 화합물은 바람직하게는 일반식이  $R^1S : R^2_nY_{3-n}$ 인 화합물(여기서,  $R^1$ 은 에틸렌성 불포화 하이드로카빌 또는 하이드로카빌옥시 그룹이고,  $R^2$ 는 지방족 포화 하이드로카빌 그룹이며, Y는 가수분해성 유기 그룹이고, n은 0, 1 또는 2이다)이다. 공중합체 또는 그래프트 공중합체의 제조에 사용하기에 바람직한 불포화 실란 화합물은 비닐 트리메톡시 실란, 비닐 트리에톡시 실란 및 비닐 트리알콕시 실란이다.

본 발명의 조성물의 가교결합성 성분으로서 사용하기에 특히 바람직한 실란 개질된 중합체는 자유라디칼 중합 개시제의 존재하에 150 내지 400°C의 온도에서 500 내지 4000bar의 압력하에서 에틸렌을 기준으로 하여 40중량%이하의 임의의 1종 이상의 비닐 에스테르 또는 (메트)아크릴레이트로부터 선택된 추가의 단량체와 함께 비닐 트리알콕시 실란 및 비닐 트리알콕시 실란으로부터 선택된 불포화 실란 화합물과 공중합시켜 제조한 공중합체이다.

실란 개질된 중합체는 실란 화합물의 공중합 단위를 바람직하게는 0.1 내지 10중량%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 5중량% 함유하는 공중합체 또는 그래프트 공중합체이다.

본 발명에서 사용하기에 적합한 실란 개질된 중합체의 추가의 상세한 설명은 문헌[참조 : GB-A-2028831, GB-A-2039513, GB-A-1357549, GB-A-1415194, GB-A-1286460, GB-A-1234034, US-A-3225018 및 EP 4752]을 참조할 수 있다.

본 발명의 방법에서, 열성형은, 예를 들면, 압출, 압출피복, 취입성형, 사출성형, 팽창법 또는 슬롯-캐스팅(Slot-casting)일 수 있다. 이 방법은 압출제품 또는 압출 피복제품, 예를 들면, 파이프, 튜빙(tubing), 와이어 및 케이블 및 절연 와이어 및 케이블의 제조에 특히 적합하다. 본 발명의 특히 바람직한 양태에 있어서, 매스터배치는 매스터배치 기재 중합체, 예를 들면, LDPE, LLDPE 또는 에틸렌 알킬 아크릴레이트 공중합체를 플루오로카본 중합체 및 임의의 첨가제, 예를 들면, 산화방지제, 충전제, 금속 불화성화제 (예 : 살리실알데하이드 옥심), 윤활제, 워터-트리밍(water-treeing)방지제, 발포제, 난연제 및 안료를 포함하도록 제조된다.

본 발명의 추가의 국면은 (A) 실리콘 원자에 결합된 가수분해성 그룹을 갖는 실란 개질된 유기중합체인 가교결합성 열가소성 성분, (B) 상술한 형태의 플루오로카본 중합체 및 (C) 실란을 촉합 촉매, 바람직하게는 다이하이드로카빌주석 (IV) 카복실레이트를 포함하는 가교결합성 중합체성 조성물을 제공한다. 또한 본 발명의 추가의 국면은 가교결합성 성분(A)에 첨가하기 위한 플루오로카본 중합체 (B) 및 실란을 촉합 촉매(C), 임의로 열가소성 기재 중합체(D)를 포함하는 매스터배치를 포함한다. 다이하이드로카빌 주석 (IV) 카복실레이트중의 하이드로카빌그룹은 바람직하게는  $C_1 \sim C_{12}$  알킬 그룹, 예를 들면, 프로필, 부틸, 헥실, 옥틸 또는 데실이다. 주석 화합물중의 카복실레이트 그룹은, 예를 들면 지방족 또는 방향족 모노 또는 디카복실산에 의해 제공될 수 있다. 바람직한 다이하이드로카빌 주석 화합물은 디부틸 주석 디라우레이트, 디부틸 주석 디팔미테이트, 디부틸 주석 디스테아레이트, 디옥틸 주석 디라우레이트 및 디부틸 주석 말리에이트를 포함한다. 카복실레이트 작용기가 디카복실산에 의해 제공되는 다이하이드로카빌 주석(IV) 카복실레이트(예 : 디부틸 주석 말리에이트)가 특히 바람직하다. 통상적으로 말해서 다이하이드로 카빌 주석 카복실레이트의 사용량은 가교 결합성 조성물 속에서 가교결합성 성분의 실질단위 1몰당 0.001 내지 3.0몰, 바람직하게는 0.003 내지 0.05몰의 농도를 제공하기에 충분해야 한다. 매스터배치중의 주석 화합물의 양은 통상적으로 매스터배치의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 70중량%, 바람직하게는 0.3 내지 20중량%가 될 것이다. 매스터배치중의 플루오로카본 중합체의 양은, 예를 들면, 매스터배치의 중량을 기준으로 하여 0.01 내지 95중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20중량%일 수 있다. 임의의 열가소성 기재 중합체(D)는 가교결합성 성분과 상용성일 수 있고 이와 함께 용융혼합될 수 있는 적합한 유기 중합체일 수 있다. 이러한 기재 중합체 (D)는 예를 들면 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌/에틸 아크릴레이트 공중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 고밀도 PE이다.

본 발명의 조성물 및 방법을 사용하여, 예를 들면 표면 특성이 개선되고 겔 결함의 범위가 감소된

가교결합성 열성형제품을 제조할 수 있다.

본 발명은 하기 실시예를 참조로 하여 설명된다.

[실시예 1 및 2와 비교 시험 1A와 2A]

매스터배치는 비톤(viton) A 플루오로 탄성중합체 펠렛(Dupont) 2부와 선형 저밀도 폴리에틸렌(LL101AA BP chemicals) 98부를 베르너 앤드 파이더러, (Werner and Pfiederer) zsk 30 트윈 스크루(twin screw) 압출기 속에서 함께 혼합하여 제조한다. 압출기 온도는 호퍼(hopper) 영역에 가까운 곳은 약 150℃이고 압출기 헤드(head)에서 190℃로 상승시킨다. 압출시켜 스트랜드를 제공하고 절단하여 펠렛형 매스터배치를 수득한다.

펠렛형 매스터배치[최종 화합물에서 비톤(Viton) A 1000ppm에 상응하는 5중량부]를 시험할 저밀도 폴리에틸렌(BP 케미칼즈 제품) 95중량부(표 1참조)와 건조혼합시키고 1.5mm<sup>2</sup> 구리 와이어를 피복시키기 위해 L/D가 30 : 1인 30mm스크루우 및 압축 다이 헤드가 장치된 메일레퍼(Maillefer)압출기 속에 도입한다. 압출기와 다이의 온도 분포는 150-160-170-180-190-190-190℃이며, 스크루 속도는 30 RPM이고 외부직경이 2.7mm인 케이블을 생산하기 위한 와이어 인취 속도는 10cm/min이다. 비닐 트리메톡시 실란(90부), 디큐밀 퍼옥사이드(7.6부) 및 디부틸 주석 디라우레이트(2.4부)의 혼합물(M)을 수지 100부에 대해 혼합물 1.8부가 존재하도록 호퍼 목 속으로 펌핑한다. 비톤 A매스터배치를 생략하는것을 제외하고는 동일한 조건하에 비교시험을 실시한다. 케이블 샘플을 물 속에서 80℃에서 1시간 동안 경화시키고 IEC 540(200℃, 20NCm<sub>2</sub>, 15min)에 따라 열신장시험을 실시하고 IEC 540에 따라 인장시험을 실시한다.

비톤 A는 일반식이 (CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(CF<sub>2</sub>-CF·CF<sub>3</sub>)<sub>m</sub> (여기서, n/m은 약 7/30이다)인 공중합체이다. DFDM 2951 및 5951은 BP케미칼즈사가 시판하고 있는 폴리에틸렌(저밀도)등급이다.

[표 1]

	실시예		비교	시험
	1	2	1A	2A
DFDM 2951	95	--	100	-
DFDM 5951	--	95		100
플루오로 탄성중합체				
매스터배치	5	5	-	-
혼합물 M	1.8	1.8	1.8	1.8
압출기 출력 Amps	8	10	10	11
표면 광택	광택이 있음	광택이 있음	광택이 없음	광택이 없음
	양호함	양호함	양호함	양호함
열신장 %	50	35	50	40
파단 인장강도 MPa	17.1	17.9	16.2	16.9
파단 신장률 %	330	300	330	300

실시예 1 및 2는 압출기 동력을 감소시키고 케이블의 기계적 성질을 격하시키지 않고 압출된 케이블에 광택있는 표면광을 제공하는 플루오로 탄성중합체의 영향을 설명한다.

[실시예 3 내지 5 및 비교 시험 3A]

실시예 3,4 및 5에서는 비톤 A플루오로 탄성중합체(Dupont)를 여러가지 비율로 매스터배치 속에 혼합시킨다. 비교 시험에서는 비톤 A를 매스터배치 속에 혼합시키지 않는다. 매스터배치의 정확한 제형은 표 2에 나타나 있다. 표 2에 기재한 성분을 함께 혼합시키고 베르너 앤드 플라이더러 ZSK 30 트윈 스크루 압출기를 사용하여 스크루 속도 200rpm에서 매스터배치를 제조한다. 각 실시예 및 시험에서 제조한 조성물의 총양은 조업당 10kg이다. 압출기 배럴(barrel)온도는 호퍼 영역 가까운곳에서는 약 140℃이며 압출기 헤드에서는 약 190℃로 상승시킨다. 압출시켜 스트랜드를 제공하고 절단하여 펠렛형 매스터배치를 수득한다.

펠렛형 매스터배치(5중량부)를 자유 라디칼 개시제를 사용하여 고온 및 고압 조건하에서 에틸렌과 비닐트리메톡시 실란을 공중합시켜 제조한 실릴 개질된 중합체 95중량부와 건조 혼합시킨다. 실릴 개질된 중합체 (EVTMS)는 공중합된 비닐 트리메톡시 실란 1.8중량%를 함유하며 용융지수(190℃, 2.16kg 하중)가 0.7이고 밀도가 923 kg/cm<sup>2</sup>이다.

실시예 3, 4 및 5에서 플루오로 탄성중합체의 농도는 각각 500, 250 및 100ppm이다.

건조 혼합물을 L : D가 23 : 1인 2×1/2inch 스크루 및 직경 0.6mm의 구리 와이어가 통과할 직경 2.2mm의 다이 가 장치된 프란시스-쇼우(Francis-shaw)압출기의 호퍼 속으로 도입한다. 다이 온도는 200℃이며 스크루 속도는 50RPM이다. 피복시킬 와이어를 200m/min으로 인취하여 외부직경이 2.05mm인 케이블을 제조한다. 실시예 3A에서보다 실시예 3, 4 및 5에서 다이 드룰(drool)이 덜 생성됨이

관찰된다. 압축기 케이블을 80℃로 온도 조절된 수욕에 액침시킴으로서 경화시킨다.

본 발명의 조성물(실시예 3, 4 및 5)을 사용하여 제조한 케이블을 육안 검사하면 압축한지 1시간 후에도 케이블의 표면이 매끄럽고 광택이 있다(실시예 5보다 실시예 3 및 4가 우수함.). 한편, 비교 시험 3A의 조성물로부터 제조된 케이블은 광택이 없는 표면 가공과 보다 나뭇결모양인 표면을 나타낸다.

모든 샘플은 거의 동일한 인장 및 열기계학적 성질을 나타내며, 이것은 플루오로 탄성중합체가 가교 결합 반응에 손상을 끼치지 않음을 나타내는 것이다.

플루오로 탄성중합체의 혼합은 압축기 동력을 현저히 감소시킨다.

[표 2]

매스터배치 제 형	MB3	MB4	MB5	MB3A
비톤 A	1.00	0.50	0.20	-
더부팅 주석 말리에이트	0.75	0.75	0.75	0.75
슬립제	1.5	1.5	1.5	1.5
산화방지제	6.0	6.0	6.0	6.0
LDPE	90.75	91.25	91.55	91.75

압축기 Amps 헤드 표면가공 압력

실시예 3 EVTMS + MB3(5%) 23 140 우수함, 광택이 있음

실시예 4 EVTMS + MB4(5%) 24 150 우수함, 광택이 있음

실시예 5 EVTMS + MB5(5%) 26 155 우수함

시험 3A EVTMS + MB3A(5%) 26 158 우수함, 광택이 없음

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

(a) 실리콘원자들에 결합된 가수분해성 그룹을 갖는 실란 개질된 유기 중합체인 가교결합성 열가소성 성분 (b) 가교결합성 성분의 중량을 기준으로 하여 0.002 내지 2.0중량%의 플루오로카본 중합체 및 (c) 실란을 촉합 촉매를 포함하는 열성형성 가교결합성 중합체성 조성물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 플루오로카본 중합체가 100 내지 300℃에서 용융되거나 연화되는 조성물.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서, 플루오로카본 중합체의 탄소에 대한 불소의 원자비가 적어도 1 : 2인 조성물.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서, 플루오로카본 중합체가 비닐리덴 플루오라이드, 비닐 플루오라이드, 클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌 또는 헥사플루오로 프로필렌의 단독중합체 또는 1종 이상의 이들의 공중합체인 조성물.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서, 플루오로카본 중합체가 헥사플루오로프로필렌과 비닐리덴 플루오라이드와의 공중합체인 조성물.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서, 플루오로카본의 사용량이 가교결합성 성분의 중량을 기준으로하여 0.03 내지 0.4 중량%인 조성물.

**청구항 7**

제 5 항에 있어서, 플루오로카본 중합체의 양이 가교결합성 성분의 중량을 기준으로하여 100 내지 450ppm인 조성물.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서, 실란 개질된 유기 중합체가 올레핀성 불포화 화합물과 가수분해성 그룹을 갖는 불포화 실란 화합물을 공중합시킴으로써 제조된 공중합체인 조성물.

**청구항 9**

제 7 항에 있어서, 실란 개질된 유기 중합체가 가수분해성 실란 그룹을 갖는 불포화 실란 화합물을 폴리에틸렌 또는 에틸렌과 1종 이상의  $\alpha$ 올레핀, 비닐 에스테르, 알킬(매트)아크릴레이트, 불포화 니트릴 또는 불포화 에테르의 공중합체로부터 선택된 유기중합체 또는 공중합체에 그래프트시킴으로써 제조되는 조성물.

#### 청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서 불포화 실란 화합물이 비닐 트리메톡시 실란, 비닐 트레에톡시 실란 및 비닐 트리아세톡시 실란으로부터 선택되는 조성물.

#### 청구항 11

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 공중합체 또는 그래프트 공중합체가 실란 화합물의 공중합 단위를 0.1 내지 10중량% 함유하는 조성물.

#### 청구항 12

제 1 항 내지 제 10 항중의 어느 한 항에 따르는 조성물을 압출시킨 다음, 열적 또는 화학적으로 가교결합시킨 제품을 포함하는 압출 되거나 압출 피복된 제품.

#### 청구항 13

(a) 실리콘 원자들에 결합된 가수분해성 그룹을 갖는 실란 개질된 유기 중합체인 가교결합성 열가소성 성분, (b) 가교결합성 성분의 중량을 기준으로 하여 0.002 내지 2.0중량%의 플루오로카본 중합체 및 (c) 실란을 축합 촉매를 포함하는 성분들을 함께 혼합시킴을 포함하여 가교결합된 열성형성 조성물을 제조하는 방법.