



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월11일  
(11) 등록번호 10-2143065  
(24) 등록일자 2020년08월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 53/00 (2006.01) C08F 297/08 (2006.01)  
C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/08 (2006.01)  
H01B 3/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08L 53/00 (2013.01)  
C08F 297/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7036749(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2011년05월26일  
심사청구일자 2018년01월19일
- (85) 번역문제출일자 2017년12월20일
- (65) 공개번호 10-2018-0000740
- (43) 공개일자 2018년01월03일
- (62) 원출원 특허 10-2013-7001237  
원출원일자(국제) 2011년05월26일  
심사청구일자 2016년05월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/038051
- (87) 국제공개번호 WO 2011/159447  
국제공개일자 2011년12월22일
- (30) 우선권주장  
61/356,180 2010년06월18일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
WO2009097560 A1\*  
WO2006101966 A1  
WO2007106881 A1  
KR1020100107510 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨  
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.  
에이취. 다우 웨이 2211
- (72) 발명자  
에쎬그히르 모하메드  
미국 08831 뉴저지주 먼로우 타운쉽 로빈 레인 5  
마찬드 개리 알  
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 레이크 로드  
110 아파트먼트 808
- (74) 대리인  
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김재민

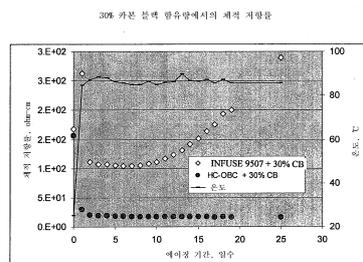
(54) 발명의 명칭 전기전도성의 중간상 분리된 올레핀 다중블록 공중합체 조성물

(57) 요약

매우 안정한 체적 저항률을 나타내는 자유 라디칼 가교된 전기 전도성의 조성물은 높은, 예를 들어 20 몰% 초과  
의 공단량체 함량, 예를 들어 부틸렌 또는 옥텐, 및 카본 블랙을 갖는 올레핀 다중블록 공중합체(OBC)를 포함한  
다. 이러한 조성물은, 높은 공단량체 함량의 OBC가 유사한 밀도 및 용융 지수를 갖는 낮은 공단량체 함량의 OBC

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



로 대체된 것을 제외하고 본질적으로 모든 관점에서 유사한 조성물에 비해 매우 안정한 체적 저항률을 나타낸다.

(52) CPC특허분류

*C08K 3/04* (2013.01)

*C08K 3/08* (2013.01)

*H01B 3/00* (2020.05)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

조성물의 중량을 기준으로

A. 하나 이상의 경질 부분 및 하나 이상의 연질 부분을 갖고, 공단량체 함량이 20 몰% 이상이고, 공단량체가 주로 연질 부분에 위치하고, (i) 22 내지 45 몰%의  $\Delta$ 공단량체(경질 부분과 연질 부분 사이에서의 공단량체 몰%에서의 차), (ii) ASTM D 1238(190°C/2.16 kg)로 측정시 0.1 내지 30 g/10min의 용융 지수, 및 (iii) 0.90 g/cc 미만의 밀도를 갖는, 중간상(mesophase) 분리된 에틸렌/C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>  $\alpha$ -올레핀 다중블록 공중합체 70 내지 99 중량%, 및

B. 전도성 충전제 30 내지 1 중량%

를 포함하는 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

C. 중간상 분리된 올레핀 다중블록 공중합체(OBC) 엘라스토머 이외의 엘라스토머,

D. 가소제,

E. 경화제, 및

F. 하나 이상의 첨가제

중 하나 이상을 추가로 포함하고,

조성물의 중량을 기준으로 성분 A. 내지 F.의 중량%의 합이 100% 이하인, 조성물.

**청구항 3**

◆청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제2항에 있어서, 폴리올레핀 동중중합체, 폴리올레핀 혼성중합체 및 중간상 분리되지 않은 올레핀 다중블록 공중합체 중 하나 이상이고, 조성물의 중량을 기준으로 10 내지 20 중량%의 양으로 존재하는 C. 엘라스토머를 포함하고, 조성물의 중량을 기준으로 성분 A. 내지 F.의 중량%의 합이 100% 이하인, 조성물.

**청구항 4**

◆청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제2항에 있어서, C. 엘라스토머가, 실리콘 엘라스토머, 우레탄 엘라스토머, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 니트릴 고무, 클로로프렌, 플루오로엘라스토머, 퍼플루오로엘라스토머, 폴리에테르 블록 아미드 및 클로로술폰화 폴리 에틸렌 중 하나 이상을 포함하는 비-올레핀 엘라스토머이고 조성물의 중량을 기준으로 1 내지 35 중량%의 양으로 존재하고, 조성물의 중량을 기준으로 성분 A. 내지 F.의 중량%의 합이 100% 이하인, 조성물.

**청구항 5**

◆청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제4항에 있어서, 조성물의 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%의 양으로 존재하는 D. 가소제를 포함하고, 조성물의 중량을 기준으로 성분 A. 내지 F.의 중량%의 합이 100% 이하인, 조성물.

**청구항 6**

◆청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제3항에 있어서, 중간상 분리된 에틸렌/C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> α-올레핀 다중블록 공중합체 및 C. 엘라스토퍼 중 하나 이상이 실란 작용기(functionality)를 포함하는 조성물.

**청구항 7**

◆청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제5항에 있어서, 유기 염기, 카르복실산, 술폰산, 및 유기금속 화합물 중 하나 이상인 E. 경화제를 포함하고, 조성물의 중량을 기준으로 성분 A. 내지 F.의 중량%의 합이 100% 이하인, 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 할로젠을 함유하지 않는 조성물.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 전도성 충전제가 카본 블랙, 그래핀(graphene) 및 탄소 나노튜브 중 하나 이상인 조성물.

**청구항 10**

◆청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 전도성 충전제가 카본 블랙인 조성물.

**청구항 11**

◆청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 전도성 충전제가 알루미늄, 아연, 철, 니켈, 주석, 납, 및 은 중 하나 이상을 포함하는 조성물.

**청구항 12**

◆청구항 12은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 공단량체가 옥텐인 조성물.

**청구항 13**

◆청구항 13은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 경질 부분 및 연질 부분이 중간상 분리되어, 최소 치수에서 측정시 40 nm 초과 내지 300 nm의 크기를 갖는 국지적으로 분리되어 정렬된 도메인을 형성하는 조성물.

**청구항 14**

◆청구항 14은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제13항에 있어서, 도메인이 60 nm 내지 200 nm의 크기를 갖는 조성물.

**청구항 15**

제1항의 조성물을 포함하는 전선 또는 케이블 물품.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 전선 및 케이블에 관한 것이다. 한 양태에서 본 발명은 가요성 전선 및 케이블 외피(covering)에 관한 것이면서, 또 다른 양태에서 본 발명은 가요성 전선 및 케이블 외피가 제조되는 올레핀 다중블록 공중합체(OBC) 조성물에 관한 것이다. 또 다른 양태에서, 본 발명은 가요성 전선 및 케이블 외피가 제조되는 조성물에서 높은 공단량체 함량의 올레핀 다중블록 공중합체의 사용에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 올레핀 다중블록 공중합체(OBC)는, 현재 일반적으로 사용되는 균일하게 분지된 폴리올레핀 엘라스토머와 비교하여 더욱 안정한 전기 전도도를 갖는 반전도성 조성물을 생성시킬 것이다. 예를 들어, 유사한 용융 지수(MI) 및 밀도를 갖는 두개 부류의 중합체로부터의 대표 수치, 즉 엔가게(ENGAGE)<sup>™</sup> 7447 에틸렌-부텐 균일하게 분지된 공중합체(0.865 g/cc 밀도, 5 MI) 또는 엔가게<sup>™</sup> 8200 에틸렌-옥텐 균일하게 분지된 공중합체(0.870 g/cc 밀도, 5 MI), 및 인퓨즈(INFUSE)<sup>®</sup> 9507 올레핀 다중블록 에틸렌-옥텐 공중합체(0.865 g/cc 밀도, 5 MI) 사이에서는 현저한 전기 전도도 및 안정도 차가 존재한다. 낮은 체적 저항률(<500 ohm-cm) 및 개선된 기계적 특성을 갖는 높은 성능을 나타내며 또한 가공이 용이한 반전도성 조성물이 계속해서 주목되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

**과제의 해결 수단**

[0003] 높은 공단량체 함량의 OBC에서는, 용융 상태에서 얇은 판(lamellar) 형태를 갖는 중간상 분리가 이루어진다. 이러한 OBC는 낮은 공단량체 함량의 OBC와 비교하여 더욱 낮은 충전제 함량에서도 안정한 전도성 망상구조를 형성시키는데 있어서 훨씬 더 큰 이점을 제공한다. 높은 공단량체 함량의 OBC는 낮은 공단량체 함량의 OBC보다 더 용이한 가공성 및 개선된 기계적 특성과 함께 높은 성능의 전기전도성 조성물을 형성시킬 수 있다. 구체적으로, 높은 공단량체 함량의 OBC에서, 전도성 충전제는 우선적으로 비결정형 상에 위치할 뿐 아니라, 이 상 자체는 고도로(highly) 배향되어 이에 의해 더욱 안정한 전도성 경로가 얻어지고 소정 전도도 목표치를 얻는데 충전제는 덜 필요해지게 된다.

[0004] 한 실시양태에서, 본 발명은

[0005] A. 높은 공단량체 함량의 올레핀 다중블록 공중합체, 및

[0006] B. 전도성 충전제를 포함하는 조성물이다.

[0007] 한 실시양태에서, 본 발명은 조성물 중량을 기준으로

[0008] A. 70 내지 99 중량%의, 높은 공단량체 함량의 올레핀 다중블록 공중합체,

[0009] B. 30 내지 1 중량%의 전도성 충전제,

[0010] C. 임의적으로 OBC 이외의 엘라스토머,

[0011] D. 임의적으로 가소제,

[0012] E. 임의적으로 경화제, 및

[0013] F. 임의적으로 하나 이상의 첨가제를 포함하는 조성물이다.

[0014] 한 실시양태에서, 높은 공단량체 함량의 OBC는 하나 이상의 경질 부분 및 하나 이상의 연질 부분을 포함하고, 상기 경질 부분 및 연질 부분은 알파-올레핀 함량의 몰%에서 차이가 나는, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 다중블록 혼성중합체(interpolymer)이다. 한 실시양태에서, OBC는 몰 당 40,000 g(g/mol) 초과 중량 평균 분자량(Mw); 1.7 내지 3.5의 분자량 분포 Mw/Mn 또는 MWD; 및 18.5 몰% 초과, 연질 부분과 경질 부분 사이에서의  $\alpha$ -올레핀 함량의 몰%에서의 차로 특징된다.

[0015] 한 실시양태에서, 전도성 충전제는 카본 블랙 및 금속 섬유 중 하나 이상이다. 한 실시양태에서, OBC 이외의 엘라스토머는 비-OBC 올레핀, 예를 들어 에틸렌-프로필렌 고무, 비-올레핀 엘라스토머, 예를 들어 실리콘 및/또는 우레탄 고무 중 하나 이상이다. 한 실시양태에서, 가소제는 액체, 예를 들어 액체 가소제 오일 또는 증량제이다. 한 실시양태에서, 경화제는 퍼옥시드 및, 임의적으로는 경화 공동-작용제(cure co-agent) 및 스코치(scorch) 지연제 중 하나 이상을 포함한다. 한 실시양태에서, 조성물은 가교된다. 한 실시양태에서, 조성물은 물품, 예를 들어 전선 또는 케이블 외피, 예컨대 반도체 차폐(shield), 또는 절연층, 또는 보호용 자켓 등으로 형성된다. 한 실시양태에서, 조성물은 필름 또는 시트, 예를 들어 정전기방지 필름 또는 전자 패키징 시트로

형성된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0016] 도 1은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 체적 저항률 대 시간의 도표이다.
- 도 2는 높은 및 낮은 공단량체 함량의 OBC의 체적 저항률을 비교하는 막대 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0017] 정의
- [0018] 반대되는 것을 나타내지 않는 한, 문맥으로부터 암시되거나 당업계에서 통상적인 모든 부 및 퍼센트는 중량을 기준으로 한 것이며, 모든 시험 방법은 본 명세서의 출원일 현재를 기준으로 한 것이다. 미국 특허 실무의 목적 상, 임의의 참고된 특허, 특허 출원서 또는 공보는 특히 정의(본 명세서에 구체적으로 제시된 임의 정의와 일치되는 정도로) 및 당업계에서의 일반적인 지식의 개시에 대해서는 그 전문이 참고로 포함된다(또는 그의 대등한 US 버전이 참고로 포함된다).
- [0019] 본 명세서에서의 수치 범위는 근사적인 것이며, 따라서 다른 것을 지시하지 않는 한, 범위 밖의 값을 포함할 수 있다. 수치 범위는, 한 단위(one unit)씩 증가하는 더욱 작은 값 및 더욱 큰 값으로부터 그리고 이들 값을 포함하는 모든 값을 포함하는데, 단, 임의의 더욱 작은 값과 임의의 더욱 큰 값 사이에는 두개 이상의 단위가 존재한다. 예를 들어, 조성적, 물리적 또는 다른 특성, 예컨대 분자량, 중량% 등이 100 내지 1,000이라면, 모든 개별 값, 예컨대 100, 101, 102 등, 및 하위 범위, 예컨대 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등이 명확하게 열거된다. 1 미만의 값을 포함하거나 1 초과인 분수(예를 들어, 1.1, 1.5 등)를 포함하는 범위에 대해서, 한 단위는 적절한 경우 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1로 간주된다. 10 미만의 한자리 수를 포함하는 범위(예를 들어, 1 내지 5)에 대해서, 한 단위는 전형적으로 0.1인 것으로 간주된다. 이들은 구체적으로 의도되는 것의 예에 불과하고, 열거된 최저 값과 최고 값 사이에서 수치 값의 모든 가능한 조합은 본 명세서에서 명확하게 설명되어야 하는 것으로 간주될 것이다. 수치 범위는 본 명세서 내에서는 특히 조성물 내 성분의 양에 대해서 제공된다.
- [0020] "전선" 및 유사 용어는 전도성 금속, 예를 들어 구리 또는 알루미늄의 단일 가닥, 또는 광섬유의 단일 가닥을 의미한다.
- [0021] "케이블" 및 유사 용어는 외피, 예를 들어 절연성 외피 또는 보호용 외부 자켓 내 하나 이상의 전선 또는 광섬유를 의미한다. 전형적으로, 케이블은 전형적으로 공통의 절연성 외피 및/또는 보호용 자켓 내의, 함께 결합된 둘 이상의 전선 또는 광섬유이다. 외피 내 개별 전선 또는 섬유는 맨 것이거나(bare), 외피형성되거나 절연될 수 있다. 조합 케이블은 전선 및 광섬유 둘 모두를 포함할 수 있다. 케이블 등은 낮은, 중간 및 높은 전압의 응용예를 위해 설계될 수 있다. 전형적인 케이블 설계는 USP 5,246,783호, 6,496,629호 및 6,714,707호에 예시되어 있다.
- [0022] "조성물" 및 유사 용어는, 둘 이상의 성분의 혼합물 또는 배합물을 의미한다.
- [0023] "중합체"는, 동일하거나 상이한 유형이든지 간에 단량체를 중합시켜서 제조된 중합체 화합물을 의미한다. 일반 용어 "중합체"에는, 용어 "동중합체", 공중합체(copolymer)", "삼원공중합체(terpolymer)", "혼성중합체(interpolymer)" 등이 포함된다.
- [0024] "혼성중합체"는 둘 이상의 상이한 유형의 단량체를 중합시켜 제조한 중합체를 의미한다. 일반 용어 "혼성중합체"에는, 용어 "공중합체"(이것은 대개 두개의 상이한 단량체로부터 제조한 중합체를 칭하는데 사용된다) 뿐만 아니라, 용어 "삼원공중합체"(이것은 대개 3개의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 칭하는데 사용된다)가 포함된다. 4개 이상의 유형의 단량체를 중합시켜서 제조된 중합체가 또한 포함된다.
- [0025] "에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체"는 일반적으로 3개 이상의 탄소 원자를 갖는  $\alpha$ -올레핀 및 에틸렌을 포함하는 중합체를 지칭한다. 바람직하게는, 에틸렌은 전체 중합체의 대다수 몰 분획을 포함하는데, 즉 에틸렌은 전체 중합체의 50 몰% 이상을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 에틸렌은 60 몰% 이상, 70 몰% 이상, 또는 80 몰% 이상을 포함하며, 전체 중합체의 실질적인 나머지는 바람직하게는 3개 이상의 탄소 원자를 갖는  $\alpha$ -올레핀인 하나 이상의 다른 공단량체를 포함한다. 많은 에틸렌/옥텐 공중합체에 대해서, 바람직한 조성물은 전체 중합체의 75 몰% 초과인 에틸렌 함량, 및 전체 중합체의 5 내지 25 몰%, 바람직하게는 10 내지 20 몰%, 및 더욱 바람직하게는 15 내지 20 몰%의 옥텐 함량을 포함한다. 많은 에틸렌/부텐 공중합체에 대해서, 바람직한 조성물은 전체 중합체의

60 몰% 초과와 에틸렌 함량, 및 전체 중합체의 10 내지 40 몰%, 바람직하게는 20 내지 35 몰%, 및 더욱 바람직하게는 25 내지 30 몰%의 부텐 함량을 포함한다. 많은 에틸렌/프로필렌 공중합체에 대해서, 바람직한 조성물은 전체 중합체의 40 몰% 초과와 에틸렌 함량, 및 전체 중합체의 15 내지 60 몰%, 바람직하게는 25 내지 50 몰%, 및 더욱 바람직하게는 35 내지 45 몰%의 프로필렌 함량을 포함한다. 몇몇의 실시양태에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 낮은 수율로 또는 적은 양으로 또는 화학 공정의 부산물로 제조된 것들을 포함하지 않는다. 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 하나 이상의 중합체와 배합될 수 있지만, 제조된(as-produced) 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 실질적으로 순수하며 종종 중합 공정의 반응 생성물의 다수 성분을 포함한다.

[0026] 사용되는 경우 "결정형"은, 시차 주사 열량계(DSC) 또는 등가 기술에 의해 측정된 1차 전이 또는 결정형 용점( $T_m$ )을 갖는 중합체 또는 부분을 지칭한다. 상기 용어는 용어 "반결정형"과 번갈아가면서 사용될 수 있다. 결정은 밀접하게 패키징된 얇은 판상의 결정 더미로, 구결정(spherulite)의 팔을 형성하는 얇은 층들로, 또는 분리된 얇은 판상 또는 술달린(fringed) 교질입자(micellar) 결정으로 존재할 수 있다.

[0027] "비결정형"은, 시차 주사 열량계(DSC) 또는 등가 기술에 의해 측정된 결정형 용점을 갖지 않는 중합체를 지칭한다.

[0028] "다중블록 공중합체", "부분화 공중합체" 및 유사 용어들은, 바람직하게는 선형 방식으로 결합된 둘 이상의 화학적으로 구분되는 영역 또는 부분(이것은 또한 "블록"으로 지칭됨)을 포함하는 중합체, 즉 오히려 펜던트 또는 그래프트 방식보다는, 중합된 에틸렌계 작용기에 대해 말단 대 말단으로 결합되는 화학적으로 구분된 단위체를 포함하는 중합체를 의미한다. 바람직한 실시양태에서, 블록은 그 내부에 혼입된 공단량체의 양 또는 유형, 밀도, 결정화도의 양, 그러한 조성물의 중합체에 기여하는 결정자 사이즈, 입체규칙성(이소택틱 또는 신디오택틱), 위치-규칙성 또는 위치-불규칙성의 유형 또는 정도, 장쇄 분지 또는 과-분지를 포함하는 분지 양, 균질성, 또는 임의의 다른 화학적 또는 물리적 특성에서 상이하다. 상기 다중블록 공중합체는, 공중합체의 독특한 제조 방법 때문에 다분산 지수(PDI 또는  $M_w/M_n$ )의 독특한 분포, 블록 길이 분포, 및/또는 블록 수 분포에 의해 특징된다. 더욱 구체적으로, 연속 공정으로 제조하는 경우, 중합체는 바람직하게는 1.4 내지 8, 바람직하게는 1.4 내지 3.5, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 2.5, 및 가장 바람직하게는 1.6 내지 2.5, 또는 1.6 내지 2.1의 PDI를 보유한다. 회분식 또는 반회분식 공정으로 제조하는 경우에, 중합체는 1.4 내지 2.9, 바람직하게는 1.4 내지 2.5, 더욱 바람직하게는 1.4 내지 2.0, 및 가장 바람직하게는 1.4 내지 1.8의 PDI를 보유한다. "블록(들)" 및 "부분(들)"은 본원에서 번갈아가면서 사용된다. 또한, 중합체 블록은 1.4 내지 2.5의 범위 내, 바람직하게는 1.4 내지 2.3의 범위 내 및 더욱 바람직하게는 1.5 내지 2.3의 범위 내 PDI를 갖는다.

[0029] "중간상 분리" 및 유사 용어는, 중합체 블록이 국지적으로 분리되어 정렬된 도메인을 형성하는 과정을 의미한다. 이러한 시스템에서 에틸렌 부분의 결정화는 주로 생성되는 중간상을 구속하므로, 상기 시스템은 "분리된 중간상"으로 지칭될 수 있다. 이러한 중간상은 구형, 원통형, 얇은 판상, 또는 블록 공중합체에 공지된 다른 형태를 취할 수 있다. 예컨대 얇은 층의 평면에 대해 수직인 도메인의 가장 좁은 치수는 일반적으로, 본 발명의 중간상 분리된 블록 공중합체에서는 약 40 nm 초과이다.

[0030] 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 다중블록 공중합체는  $[\chi]N$  또는  $\chi N$ 의 값을 가질 수 있는데, 여기서  $N$ 은 2 내지 20의 범위 내, 바람직하게는 2.5 내지 15의 범위 내 및 더욱 바람직하게는 3 내지 10의 범위 내 수 평균 블록 길이이다.

[0031] "높은 공단량체 함량의 OBC" 및 유사 용어는, 20 몰% 이상, 더욱 전형적으로는 25 몰% 이상 및 훨씬 더 전형적으로는 30 몰% 이상의  $\alpha$ -올레핀 공단량체, 예를 들어  $C_3$ - $C_{12}$  알킬 함량을 갖는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 OBC를 의미한다. 상기 공단량체는, 전부 다는 아닐지라도, 주로 공중합체의 연결 부분 내에 위치한다.

[0032] "낮은 공단량체 함량의 OBC" 및 유사 용어는, 20 몰% 미만의 옥텐 함량을 갖는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 OBC를 의미한다.

[0033] "할로겐 비함유" 및 유사 용어는, 본 발명의 조성물이 할로겐 함량을 갖지 않거나 실질적으로 갖지 않는, 즉 이온 크로마토그래피(IC) 또는 유사한 분석 방법으로 측정된 2000 mg/kg 미만의 할로겐을 함유함을 의미한다. 이 양 미만의 할로겐 함량은 많은 제품, 예를 들어 본 발명의 조성물로 제조된 전선 또는 케이블 외피의 효능에서 중요하지 않은 것으로 간주된다.

[0034] "가교된", "경화된" 및 유사 용어는, 물품으로 형상화되기 전 또는 형상화된 후의 중합체에, 가교를 유도하고 40 내지 100 중량%(40 중량% 이상의 겔 함량)에서 추출가능한 자일렌 또는 테칼렌을 갖는 처리를 실시하거나 그러한 처리에 노출시킴을 의미한다.

- [0035] "가교가능한", "경화가능한" 및 유사 용어는, 물품으로 형상화되기 전 또는 형상화된 후의 중합체가 경화되거나 가교되지 않고, 여기에 실질적인 가교를 유도하는 처리를 실시하지 않거나 이러한 처리에 노출시키지 않음을 의미하는데, 이 때 상기 중합체는 그러한 처리의 실시 또는 그러한 처리로의 노출(예를 들어, 물로의 노출) 시에 실질적인 가교를 일으키거나 촉진시키거나 가능할 것인 첨가제(들) 또는 작용기(functionality)를 포함한다.
- [0036] *올레핀 다중블록 공중합체*
- [0037] 한 실시양태에서, 다중블록 공중합체는 하기 식으로 표시될 수 있다:
- [0038] (AB)<sub>n</sub>
- [0039] 상기 식에서, n은 1 이상, 바람직하게는 1 초과의 정수, 예컨대 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 또는 그보다 큰 정수이다. "A"는 경질 블록 또는 부분을 나타내고, "B"는 연질 블록 또는 부분을 나타낸다. 바람직하게는, A 부분 및 B 부분은 분지되거나 별 모양의 방식이 아닌 선형 방식으로 연결된다. "경질" 부분은, 에틸렌이 95 중량% 초과 및 바람직하게는 98 중량% 초과인 양으로 존재하는 중합된 단위체의 블록을 의미한다. 즉, 경질 부분 내 공단량체 함량은 5 중량% 미만, 및 바람직하게는 2 중량% 미만이다. 한 실시양태에서, 경질 부분은 모든 또는 실질적으로 모든 에틸렌을 포함한다. 한편, "연질" 부분은, 공단량체 함량이 5 중량% 초과, 바람직하게는 8 중량% 초과, 10 중량% 초과, 또는 15 중량% 초과인 중합된 단위체의 블록을 의미한다. 높은 공단량체 함량의 OBC 실시양태에서, 연질 부분 내 공단량체 함량은 20 중량% 초과, 25 중량% 초과, 30 중량% 초과, 35 중량% 초과, 40 중량% 초과, 45 중량% 초과, 50 중량% 초과, 또는 60 중량% 초과이다.
- [0040] 몇몇의 실시양태에서, A 블록 및 B 블록은 중합체 사슬을 따라 랜덤하게 분포되어 있다. 말하자면, 다중블록 공중합체는 대개 하기 구조식을 갖지 않는다:
- [0041] AAA-AA-BBB-BB
- [0042] 한 실시양태에서, 다중블록 공중합체는 대개 제 3 유형의 블록은 갖지 않는다. 한 실시양태에서, 블록 A 및 블록 B의 각각은 블록 내에서 랜덤하게 분포된 단량체 또는 공단량체이다. 즉, 블록 A도 또는 블록 B도, 블록의 나머지와 상이한 조성을 갖는 개별 조성물의 두개 이상의 부분(또는 하위 블록), 예컨대 팁(tip) 부분을 포함하지 않는다.
- [0043] 본 발명의 실시예에 사용된 에틸렌/α-올레핀 높은 공단량체 함량의 OBC 혼성중합체는 분리된 중간상으로 특징될 수 있다. 도메인 크기는, 예컨대 얇은 판의 평면 또는 구형 또는 원통형의 직경에 대해 수직인 최소 치수에 의해 측정된, 전형적으로 40 nm 내지 300 nm의 범위 내, 바람직하게는 50 nm 내지 250 nm의 범위 내, 및 더욱 바람직하게는 60 nm 내지 200 nm의 범위 내이다. 또한, 도메인은 60 nm 초과, 100 nm 초과, 및 150 nm 초과인 최소 치수를 가질 수 있다. 도메인은 원통형, 구형, 얇은 판상, 또는 블록 공중합체에 대해 공지된 다른 형태로 특징될 수 있다. 중간상 분리된 중합체는, 경질 부분 내 공단량체의 함량과 비교된 연질 부분 내 공단량체의 양이 다중블록 공중합체가 용융물 내에서 중간상 분리되게 하는, 올레핀 다중블록 공중합체를 포함한다. 공단량체의 요구량은 몰%로 측정될 수 있는데, 이는 각각의 공단량체에 따라 가변된다. 중간상을 분리시키는데 필요한 양을 측정하기 위해 임의의 목적하는 공단량체에 대해 계산이 이루어질 수 있다. 이러한 다분산 다중블록 공중합체 내에서의 중간상 분리를 달성하기 위한,  $\chi N$ 으로 표현된 최소 수준의 비상용성(incompatibility)은  $\chi N = 2.0$ 인 것으로 예측된다(문헌[I.I. Potemkin, S.V. Panyukov, Phys. Rev. E. 57, 6902(1998)]). 변동(fluctuation)이 대개 상업적인 블록 공중합체 내 질서-무질서 전이를 약간 더 높은  $\chi N$ 으로 이동시킨다는 점을 인식한다면,  $\chi N = 2.34$ 의 값이 이하 계산에서 최소값으로 사용되었다. 문헌[DJ. Lohse, W.W. Graessley, Polymer Blends Volume 1: Formulation, ed. D.R. Paul, CB. Bucknall, 2000]의 방법에 따르면,  $\chi N$ 은  $\chi/v$ 와  $M/p$ 의 곱(product)로 전환될 수 있는데, 여기서  $v$ 는 기준 부피이고  $M$ 은 수 평균 블록 분자량이고  $p$ 는 용융물 밀도이다. 용융물 밀도는 0.78 g/cm<sup>3</sup>로 취해지고, 블록 분자량의 전형적인 값은, 51,000 g/mol의 전체 분자량에서의 두 블록을 기준으로 대략 25,500 g/mol이다. 공단량체가 부텐 또는 프로필렌인 경우에서  $\chi/v$ 는 온도로 130 °C를 사용하고 로제 및 그래스리(Lohse and Graessley)의 상기 참고문헌에서의 표 8.1에서 제시된 데이터의 내삽 또는 외삽을 실시하여 측정된다. 각각의 공단량체 유형에 대해서, 몰 % 공단량체에서의 선형 회귀가 실시되었다. 옥텐이 공단량체인 경우에는, 문헌[Reichart, G.C. et al, Macromolecules(1998), 31, 7886]의 데이터를 사용하여 동일한 과정을 실시하였다. kg/mol 단위의, 413 K(약 140°C)에서의 엉킴(entanglement) 분자량은 1.1로 취해진다. 이러한 파라미터를 사용하여, 공단량체 함량에서의 최소 차는, 상기 공단량체가 옥텐, 부텐 또는 프로필렌인 경우에 각각 20.0, 30.8 또는 40.7 몰%인 것으로 측정된다. 공단량체가 1-옥텐인 경우, 경질 부분과 연질 부분 사이에서의 옥텐 몰%에서의 차, Δ옥텐은 20.0 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 22 몰%

이상이고, 이는 또한 23 몰% 이상, 24 몰% 이상, 25 몰% 이상 및 26 몰% 이상일 수 있다. 또한, △옥텐 값은 20.0 몰% 내지 60 몰%의 범위 내, 더욱 바람직하게는 22 몰% 내지 45 몰%의 범위 내일 수 있다. 공단량체가 1-부텐인 경우, 경질 부분과 연질 부분 사이에서의 부텐 몰%에서의 차, △부텐은 30.8 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 33.9 몰% 이상이고, 이는 또한 35.4 몰% 이상, 36.9 몰% 이상, 38.5 몰% 이상, 및 40.0 몰% 이상일 수 있다. 또한, △부텐 값은 30.8 몰% 내지 80 몰%의 범위 내, 바람직하게는 33.9 몰% 내지 60 몰%의 범위 내, 더욱 바람직하게는 36 몰% 내지 50 몰%의 범위 내, 및 더욱 바람직하게는 37 몰% 내지 40 몰%의 범위 내일 수 있다. 공단량체가 1-프로필렌인 경우, 경질 부분과 연질 부분 사이에서의 프로필렌 몰%에서의 차, △프로필렌은 40.7 몰% 이상, 44.7 몰% 이상, 바람직하게는 46.8 몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 48.8 몰% 이상이고, 이는 또한 50.9 몰% 이상이고, 52.9 몰% 이상일 수 있다. 또한, △프로필렌 값은 40.7 몰% 내지 95 몰%의 범위 내, 바람직하게는 44.7 몰% 내지 65 몰%의 범위 내, 더욱 바람직하게는 48.8 몰% 내지 60의 몰% 범위 내일 수 있다.

[0044] 중간상 분리된 에틸렌/α-올레핀 OBC 혼성중합체는 광자의 운동에 영향을 미치도록 설계된 주기적 광 구조, 광 결정의 특징을 지닐 수 있다. 이러한 중간상 분리된 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 특정 조성물은 눈으로 보았을 때 진주빛 광택을 나타낸다. 몇몇의 예에서, 중간상 분리된 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 필름은 200 nm 내지 1200 nm의 범위 내 파장 대역을 가로질러 빛을 반사한다. 예를 들어, 특정 필름은 반사된 빛을 통해 청색을 나타내지만 투과된 빛을 통해서는 황색을 나타낸다. 다른 조성물은 자외선(UV) 범위, 200 nm 내지 400 nm에서 빛을 반사하지만, 다른 것들은 적외선(IR) 범위, 750 nm 내지 1000 nm에서 빛을 반사한다.

[0045] 한 실시양태에서, 본 발명의 실시예에 사용된 높은 공단량체 함량의 OBC는 하나 이상의 경질 블록 및 하나 이상의 연질 블록을 포함하며, 상기 에틸렌/α-올레핀 다중블록 혼성중합체는,

[0046] 1.4 내지 2.8의 범위 내 분자량 분포 Mw/Mn으로 특징되고;

[0047] (a) °C로 표시된 하나 이상의 용점 Tm, 및 g/cc로 표시된 밀도 d를 갖는데, 여기서 Tm 및 d의 수치 값은  $T_m > -6553.3 + 13735(d) - 7051.7(d) < 2 >$ 에 상응하거나,

[0048] (b) J/g로 표시되는 용융열 ΔH, 및 °C로 표시되는, 최대 DSC 피크와 최대 CRYSTAF 피크 사이의 온도 차로 정의되는 델타 양 ΔT로 특징되는데, 여기서 ΔT 및 ΔH의 수치 값은, 0 초과 내지 130 J/g 이하의 ΔH에 대해서  $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 이고, 130 J/g 초과인 ΔH에 대해서  $\Delta T > 48^\circ\text{C}$ 이고, 상기 CRYSTAF 피크는 5% 이상의 누적(cumulative) 중합체를 사용하여 측정되고, 5% 미만의 중합체가 확인가능한 CRYSTAF 피크를 갖는다면 CRYSTAF 온도는 30°C이거나,

[0049] (c) 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 압축 성형된 필름을 사용하여 측정된 300% 변형을 및 1 주기에서, %로 표시되는 탄성 회복을 Re로 특징되며, g/cc로 표시된 밀도 d를 갖는데, 여기서 Re 및 d의 수치 값은 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체가 실질적으로 가교된 상을 포함하지 않는 경우에  $Re > 1481 - 1629(d)$ 의 관계식을 충족시키거나;

[0050] (d) TREF를 사용하여 분류되는 경우 40°C와 130°C 사이에서 용출되는 분자 분획을 갖는데, 상기 분획은 동일한 온도 사이에서 용출되는 비교가능한 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획보다 5% 이상 더 높은 몰 공단량체 함량을 가짐을 특징으로 하고, 상기 비교가능한 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 동일한 공단량체(들)를 갖고, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 용융 지수, 밀도 및 몰 공단량체 함량의 10% 내의 용융 지수, 밀도, 및 몰 공단량체 함량(전체 중합체를 기준으로)를 갖거나;

[0051] (e) 25°C에서의 저장 탄성을 G'(25°C) 및 100°C에서의 저장 탄성을 G'(100°C)를 가지며, G'(100°C)에 대한 G'(25°C)의 비는 1:1 내지 9:1의 범위 내이거나,

[0052] (f) 0 초과 약 1.0 이하의 평균 블록 지수로 특징되며,

[0053] 에틸렌/α-올레핀 다중블록 혼성중합체에서는 중간상 분리된다.

[0054] 본 발명의 OBC를 제조하는데 사용하기에 적합한 단량체에는 에틸렌, 및 에틸렌 이외의 하나 이상의 첨가중합가능한 공단량체가 포함된다. 적합한 공단량체의 예에는, 3 내지 30개, 바람직하게는 3 내지 20개의 탄소 원자로 된 선형 또는 분지형 α-올레핀, 예컨대 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센; 3 내지 30개, 바람직하게는 3 내지 20개의 탄소 원자로 된 시클로-올레핀, 예컨대 시클로펜텐, 시클로헥텐, 노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨, 테트라시클로도데센 및 2-메틸-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타히드로-나프탈렌; 디- 및 폴리올레핀, 예컨대 부타디엔, 이소프렌, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-펜타디엔, 1,5-헥사디

엔, 1,4-헥사디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-옥타디엔, 1,4-옥타디엔, 1,5-옥타디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 에틸리덴노르보르넨, 비닐 노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 4-에틸리덴-8-메틸-1,7-노나디엔, 및 5,9-디메틸-1,4,8-데카트리엔; 및 3-페닐프로펜, 4-페닐프로펜, 1,2-디플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 및 3,3,3-트리플루오로-1-프로펜이 포함된다.

[0055] 한 실시양태에서, 높은 공단량체 함량의 OBC는 cc 당 0.90 g(g/cc) 이하의, 또는 0.89 g/cc 미만의 밀도를 갖는다. 그러한 낮은 밀도의 OBC는 일반적으로 비결정형의 가요성이고 양호한 광학 특성, 예를 들어 가시광선 및 UV광의 높은 투과율 및 낮은 탁도(haze)를 가짐에 의해 특징된다.

[0056] 한 실시양태에서, 높은 공단량체 함량의 OBC는 0.85 g/cc 내지 0.88 g/cc의 밀도를 갖는다.

[0057] 한 실시양태에서, 높은 공단량체 함량의 OBC는 ASTM D 1238(190°C/2.16 kg)에 의해 측정된, 10min 당 0.1 내지 100 g(g/10min)의, 또는 0.5 내지 50 g/10min의, 또는 0.1 내지 30 g/10min의 용융 지수(MI)를 갖는다.

[0058] 한 실시양태에서, 높은 공단량체 함량의 OBC는 ASTM D 882-02의 과정으로 측정된, 0 초과 150 미만, 또는 140 미만, 또는 120 미만, 또는 100 미만의 메가파스칼(MPa)의 2% 시컨트 탄성율(secant modulus)을 갖는다.

[0059] 한 실시양태에서, 높은 공단량체 함량의 OBC는 125°C 미만의 용점을 갖는다. 용점은 WO 2005/090427호(US 2006/0199930호)에 기술된 시차 주사 열량계(DSC) 방법으로 측정된다.

[0060] 한 실시양태에서, 높은 공단량체 함량의 OBC는 5 내지 80 중량%, 또는 10 내지 60 중량%, 또는 11 내지 40 중량%의 경질 부분을 함유한다. 상기 경질 부분은 공단량체로부터 유래한 0.5 몰% 미만의 단위체를 함유하거나 이를 함유하지 않는다. 올레핀 다중블록 공중합체는 또한 20 내지 95 중량%, 또는 40 내지 90 중량%, 또는 60 내지 89 중량%의 연질 부분을 함유한다. 한 실시양태에서, 공단량체는 부텐 또는 옥텐이다. 공단량체 함량은 핵자기 공명(NMR) 분광법으로 측정된다.

[0061] 높은 공단량체 함량의 OBC는 WO 2009/097560호에 추가로 기재되어 있다.

[0062] 상기 OBC는 예를 들어, 그래프팅, 수소화, 니트리엔 삽입 반응, 또는 당업자에게 공지된 것들과 같은 다른 작용화 반응에 의해 개질될 수 있다. 바람직한 작용화는 자유 라디칼 메커니즘을 사용한 그래프팅 반응이다. 다양한 라디칼 그래프팅가능한 종이 중합체에 개별적으로 또는 비교적 짧은 그래프트로서 부착될 수 있다. 이러한 종에는 불포화 분자가 포함되는데, 각각은 하나 이상의 헤테로원자를 함유한다. 이러한 종에는, 말레산 무수물, 디부틸 말레이트, 디시클로헥실 말레이트, 디이소부틸 말레이트, 디옥타데실 말레이트, N-페닐말레이미드, 시트라콘산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 브로모말레산 무수물, 클로로말레산 무수물, 나드산 무수물, 메틸나드산 무수물, 알케닐숙신산 무수물, 말레산, 푸마르산, 디에틸 푸마레이트, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산, 및 이들 화합물의 각각의 에스테르, 이미드, 염, 및 디엘스-알더(Diels-Alder) 첨가생성물이 포함되지만 이들로 제한되지 않는다. 이러한 종에는 또한 실란 화합물이 포함된다.

[0063] 실란 부류 물질의 라디칼 그래프팅가능한 종은 중합체에 개별적으로 또는 비교적 짧은 그래프트로서 부착될 수 있다. 이러한 종에는, 비닐알콕시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리클로로실란 등이 포함되나 이들로 제한되지 않는다. 일반적으로, 이러한 부류의 물질에는 실리콘에 부착된 가수분해가능한 기, 예컨대 알콕시, 아실옥시, 또는 할라이드 기가 포함되지만 이들로 제한되지 않는다. 이러한 부류의 물질에는 또한 실리콘에 부착된 비-가수분해가능한 기, 예컨대 알킬 및 실옥시 기가 포함된다.

[0064] 실란 그래프팅된 OBC에 대해서 가교는 가교용 촉매를 사용하여 촉진될 수 있고, 이러한 작용을 제공할 임의의 촉매가 본 발명에서 사용될 수 있다. 이러한 촉매에는 일반적으로 산 및 염기, 특히 유기 염기, 카르복실산 및 술폰산, 및 유기 티타네이트, 유기 지르코네이트를 포함하는 유기금속 화합물, 및 납, 코발트, 철, 니켈, 아연 및 주석의 착물 또는 카르복실레이트가 포함된다. 디부틸주석 디라우레이트, 디옥틸주석 말레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디옥토에이트, 제 1 주석 아세테이트, 제 1 주석 옥토에이트, 납 나프테네이트, 아연 카프릴레이트, 코발트 나프테네이트 등이 적합한 가교용 촉매의 예들이다. 작용화된 OBC는 US 2006/0199914호에 더욱 상세하게 기재되어 있다.

[0065] 높은 단량체 함량의 OBC는 전형적으로 70 중량% 이상, 더욱 전형적으로 75 중량% 이상 및 훨씬 더 전형적으로는 80 중량% 이상의 전기 전도성 OBC 조성물을 포함한다. 상기 OBC는 전형적으로 95 중량% 이하, 더욱 전형적으로는 90 중량% 이하 및 훨씬 더 전형적으로는 93 중량% 이하의 전기 전도성 OBC 조성물을 포함한다.

[0066] 전도성 충전제

- [0067] 상기 조성물에 1,000 ohm-cm 미만, 바람직하게는 500 ohm-cm 미만, 및 더욱 바람직하게는 250 ohm-cm 미만의 체적 저항률을 제공할 것인 임의의 전도성 충전제가 본 발명의 실시에서 사용될 수 있다. 대표적인 전도성 충전제에는, 전도성 카본 블랙, 전도성 탄소 및 금속 입자가 포함되지만 이들로 제한되지 않는다. 이러한 전도성 충전제의 둘 이상의 혼합물이 임의의 상대적인 비율로 사용될 수 있다. 상기 충전제는 다양한 표면 코팅 또는 처리제, 예컨대 실란, 지방산 등을 보유하거나 함유할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 실시에서 사용된 전체 전도성 충전제는 조성물에 대해 1 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상 및 더욱 바람직하게는 20 중량% 이상으로 포함된다. 조성물 내 충전제의 최대량에 대한 유일한 제한은, 비용 및 성능과 같은 실제적인 고려사항에 의해 부과된 것이지만, 전형적으로 일반적인 전체 최대량은 조성물에 대해 50 중량% 미만, 더욱 전형적으로는 36 중량% 미만으로 포함된다.
- [0069] *카본 블랙*
- [0070] 전도성 카본 블랙은 ASTM 명칭에 따라 하기 나열된 카본 블랙을 포함하는, ASTM D-1765-76에 나열된 카본 블랙 중 임의의 것으로부터 선택될 수 있다: N50, N60, N110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, M332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 및 N991. 카본 블랙에는 또한 용광로(furnace) 블랙, 아세틸렌 블랙, 열분해(thermal) 블랙, 램(lamb) 블랙 및 케천(Ketjen) 블랙이 포함된다. 이러한 카본 블랙은 10 내지 200 g/kg 범위 내의 아이오딘 흡수량, 30 내지 400 cc/100g 범위 내의 DBP 수, 10 내지 1,000 cm<sup>2</sup>/100 g 범위 내의 질소 표면적을 갖는다. 상기 표면적은 ASTM D 4820-93a(다중점 B.E.T. 질소 흡수) 아래에서 측정된다. 일반적으로, 더욱 작은 입자 크기의 카본 블랙이 비용 고려사항을 허용하는 정도로 사용된다. 한 실시양태에서, 카본 블랙은 전선 및 케이블 자켓에서 양호한 내후성 성능이 얻어지게 하는 N110 유형의 카본 블랙이다. 한 실시양태에서, 카본 블랙은 전도성 용광로 블랙이다.
- [0071] *전도성 탄소*
- [0072] 전도성 카본 블랙과 구분되는 전도성 탄소에는, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 풀러렌, 그래핀(graphene), 흑연 및 팽창된 흑연 플레이틀릿(platelet) 중 하나 이상이 포함된다. 상기 물질의 평균 입자 크기는 전형적으로 나노 범위 비율의 것이다.
- [0073] *금속 입자*
- [0074] 전도성 금속 입자에는 미립(granule), 분말, 섬유, 플레이틀릿 등이 포함된다. 이러한 금속 입자는 전형적으로 X선 라인 브로드닝(line broadening)으로 측정하였을 때 0.1 내지 100 마이크로미터, 더욱 전형적으로는 0.3 내지 30 마이크로미터의 평균 입자 크기를 갖는다. 상기 금속 입자는, 비록 공지된 바와 같이 형태 선택이 금속 충전된 제품의 의도된 최종 용도에 의존할 수 있다 하지만, 목적하는 임의의 입자 형태를 가질 수 있다. 구형 형태, 플레이틀릿, 프리즘 형태, 가는 철사(whisker) 형태 등이 사용될 수 있다.
- [0075] 전도성 충전제로 사용될 수 있는 금속에는 단독으로 또는 하나 이상의 다른 그러한 금속과의 혼합물로, 또는 미세하게 분말화된 합금으로서, 알루미늄, 인듐, 주석, 납, 비스무트 뿐만 아니라, 예컨대 아연, 카드뮴, 스칸듐, 티탄, 지르코늄, 바나듐, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 망간, 레늄, 철, 루테튬, 오스뮴, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 플래티늄 등을 포함하는 원소주기율표의 II-B족 내지 VII-B족 원소가 포함된다. 편의성 및 비교적 저가의 비용에 대해서는 알루미늄, 아연, 철, 니켈, 주석, 납 및 은이 특히 만족스럽다. 전도성인 구리가 그의 금속 형태에서는 몇몇의 고무 배합 제형에서는 반대될 수 있다.
- [0076] *임의적 엘라스토머*
- [0077] *올레핀 엘라스토머*
- [0078] 본 발명의 실시에서 유용한 임의적인 올레핀 엘라스토머에는 폴리올레핀 동중중합체 및 혼성중합체 둘 모두가 포함된다. 이러한 임의적 올레핀 엘라스토머에는 구체적으로 중간상 분리된 OBC 엘라스토머가 제외되지만, 비-중간상-분리된 OBC 엘라스토머는 포함될 수 있다. 폴리올레핀 동중중합체의 예로는 에틸렌 및 프로필렌의 동중중합체가 있다. 폴리올레핀 혼성중합체의 예로는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체 및 프로필렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체가 있다. 상기  $\alpha$ -올레핀은 바람직하게는 C<sub>3-20</sub>의 선형, 분지형 또는 고리형  $\alpha$ -올레핀(프로필렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체에 대해서, 에틸렌은  $\alpha$ -올레핀인 것으로 간주된다)이다. C<sub>3-20</sub>  $\alpha$ -올레핀의 예에는, 프로펜, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-옥타데센이 포함된다.  $\alpha$ -

올레핀은 또한 시클로헥산 또는 시클로펜탄과 같은 고리형 구조를 함유하여, 3-시클로헥실-1-프로펜(알릴 시클로헥산) 및 비닐 시클로헥산과 같은  $\alpha$ -올레핀을 생성시킬 수 있다.  $\alpha$ -올레핀이 이 용어의 고전적인 의미를 나타내지 않는다 하더라도, 본 발명의 목적 상 특정의 고리형 올레핀, 예컨대 노르보르넨 및 관련된 올레핀은  $\alpha$ -올레핀이고, 이들은 상술된  $\alpha$ -올레핀의 몇몇 또는 전부를 대신하여 사용될 수 있다. 유사하게, 스티렌 및 이의 관련된 올레핀(예를 들어,  $\alpha$ -메틸스티렌 등)은 본 발명의 목적상  $\alpha$ -올레핀이다. 예시적인 폴리올레핀 공중합체에는, 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/1-옥텐, 에틸렌/스티렌 등이 포함된다. 예시적인 삼원공중합체에는, 에틸렌/프로필렌/1-옥텐, 에틸렌/프로필렌/부텐, 에틸렌/부텐/1-옥텐, 및 에틸렌/부텐/스티렌이 포함된다. 상기 공중합체는 랜덤 또는 블록형태일 수 있지만, 이들은 상술된 올레핀 다중블록 공중합체는 아니다.

[0079] 임의적인 올레핀 엘라스토머는 또한 하나 이상의 작용기, 예컨대 불포화 에스테르 또는 산을 포함할 수 있고, 이러한 엘라스토머(폴리올레핀)는 널리 공지되어 있고, 통상적인 고압 기술에 의해 제조될 수 있다. 상기 불포화 에스테르는 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 또는 비닐 카르복실레이트일 수 있다. 상기 알킬기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 지닐 수 있고 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 지닐 수 있다. 상기 카르복실레이트기는 2 내지 8개의 탄소 원자를 지닐 수 있고 바람직하게는 2 내지 5개의 탄소 원자를 지닐 수 있다. 에스테르 공단량체에 기여한 공중합체의 비율은 공중합체의 중량을 기준으로 1 내지 50 중량% 이하의 범위 내일 수 있다. 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예로는, 에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트가 있다. 비닐 카르복실레이트의 예로는, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 및 비닐 부타노에이트가 있다. 불포화 산의 예에는 아크릴산 또는 말레산이 포함된다.

[0080] 작용기는 또한, 당업계에 일반적으로 공지된 대로 실시될 수 있는 그래프팅을 통해 올레핀 엘라스토머 중에 포함될 수 있다. 한 실시양태에서, 그래프팅은 전형적으로 올레핀 중합체, 자유 라디칼 개시제(예컨대 퍼옥시드 등) 및 작용기 함유 화합물을 용융 배합시키는 것을 포함하는 자유 라디칼 작용화에 의해 실시될 수 있다. 용융 배합 동안, 자유 라디칼 개시제는 올레핀 중합체와 반응하여(반응성 용융 배합되어) 중합체 라디칼을 형성시킨다. 상기 작용기 함유 화합물이 중합체 라디칼의 주쇄에 결합하여 작용화된 중합체를 형성한다. 작용기 함유 화합물의 예에는, 알콕시실란, 예를 들어 비닐 트리메톡시실란, 비닐 트리에톡시실란 및 비닐 카르복실산 및 무수물, 예를 들어 말레산 무수물이 포함되지만, 이들로 제한되지 않는다.

[0081] 본 발명에 유용한 임의적인 올레핀 엘라스토머의 더욱 구체적인 예에는, 매우 낮은 밀도의 폴리에틸렌(VLDPE)(예를 들어, 더 다우 케미컬 컴퍼니(The Dow Chemical Company) 제품인 플렉소머(FLEXOMER)<sup>®</sup> 에틸렌/1-헥센 폴리에틸렌), 균일하게 분지된, 선형 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체(예를 들어, 미쯔이 페트로케미컬스 컴퍼니 리미티드(Mitsui Petrochemicals Company Limited) 제품인 타프머(TAFMER)<sup>®</sup> 및 엑손 케미컬 컴퍼니(Exxon Chemical Company) 제품인 이그잭트(EXACT)<sup>®</sup>), 및 균일하게 분지된, 실질적으로 선형의 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 중합체(예를 들어, 더 다우 케미컬 컴퍼니 제품인 애프니티(AFFINITY)<sup>®</sup> 및 엔가게(ENGAGE)<sup>®</sup> 폴리에틸렌)가 포함된다. 더욱 바람직한 폴리올레핀 공중합체는 균일하게 분지된 선형 및 실질적으로 선형의 에틸렌 공중합체이다. 상기 실질적으로 선형의 에틸렌 공중합체가 특히 바람직하며, 이들은 USP 5,272,236호, 5,278,272호 및 5,986,028호에 더욱 상세하게 기재되어 있다.

[0082] 본 발명의 실시예에 유용한 임의적인 올레핀 엘라스토머에는 또한, 프로필렌, 부텐 및 다른 알켄 기체의 공중합체, 예를 들어 프로필렌으로부터 유래한 다수의 단위체, 및 다른  $\alpha$ -올레핀(에틸렌을 포함하는)으로부터 유래한 소수의 단위체를 포함하는 공중합체가 포함된다. 본 발명의 실시예에 유용한 예시적인 프로필렌 중합체에는, 더 다우 케미컬 컴퍼니 제품인 버시피(VERSIFY)<sup>®</sup> 중합체, 및 엑손모빌 케미컬 컴퍼니(ExxonMobil Chemical Company) 제품인 비스타맥스(VISTAMAXX)<sup>®</sup> 중합체가 포함된다.

[0083] 본 발명의 실시예에 유용한 임의적인 올레핀 엘라스토머, 특히 에틸렌 엘라스토머는 전형적으로 그래프팅 전에 cc 당 0.91 g(g/cc) 미만, 바람직하게는 0.90 g/cc 미만의 밀도를 갖는다. 에틸렌 공중합체는 전형적으로 0.85 g/cc 초과, 바람직하게는 0.86 g/cc 초과의 밀도를 갖는다. 밀도는 ASTM D-792의 과정에 의해 측정된다. 일반적으로, 혼성중합체의  $\alpha$ -올레핀의 함량이 더욱 클수록, 상기 혼성중합체의 밀도는 낮아지고 상기 혼성중합체의 비결정성은 더욱 커진다. 저밀도 폴리올레핀 공중합체는 일반적으로 반-결정형, 가요성이고 양호한 광학적 특성, 예를 들어 가시광선 및 UV 광의 높은 투과율 및 낮은 탁도를 갖는 것으로 특징된다.

[0084] 본 발명의 실시예에 유용한 에틸렌 엘라스토머는 전형적으로 그래프팅 전에 10min 당 0.10 g(g/10 min) 초과의 그리고 바람직하게는 1 g/10min 초과의 용융 지수를 갖는다. 상기 에틸렌 엘라스토머는 전형적으로 500 g/10min

미만 그리고 바람직하게는 100 g/10min 미만의 용융 지수를 갖는다. 용융 지수는 ASTM D 1238(190°C/2.16 kg)의 과정에 의해 측정된다.

[0085] 존재하는 경우 상기 임의적인 올레핀 엘라스토머는, 전형적으로 조성물의 중량을 기준으로 1 내지 40 중량%의 범위 내 양으로 사용된다. 바람직하게는, 임의적인 올레핀 엘라스토머는 조성물의 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 20 중량%의 범위 내 양으로 사용된다.

[0086] 비-올레핀 엘라스토머

[0087] 본 발명의 실시예에 유용한 임의적인 비-올레핀 엘라스토머에, 실리콘 및 우레탄 엘라스토머, 스티렌-부타디엔 엘라스토머 고무(SBR), 니트릴 고무, 클로로프렌, 플루오로엘라스토머, 퍼플루오로엘라스토머, 폴리에테르 블록 아미드 및 클로로술폰화 폴리에틸렌이 포함된다. 상기 실리콘 엘라스토머는 전형적으로 식  $R_aSiO_{(4-a)/2}$ 의 평균 단위체를 갖는 폴리유기실록산이며, 상기 평균 단위체는 선형 또는 부분적으로 분지형인 구조를 가질 수 있지만 바람직하게는 선형이다. 각각의 R은 동일하거나 상이할 수 있다. R은 예를 들어, 알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 옥틸 기; 아릴 기, 예컨대 페닐 및 톨릴 기; 아르알킬 기; 알케닐 기, 예를 들어 비닐, 알릴, 부테닐, 헥세닐 및 헵테닐 기; 및 할로겐화 알킬 기, 예를 들어 클로로프로필 및 3,3,3-트리플루오로프로필 기일 수 있는 치환되거나 비치환된 1가 탄화수소 기이다. 상기 폴리유기실록산은 상기 기 중 임의 것에 의해 또는 히드록실 기를 사용하여 종결될 수 있다. R기가 알케닐 기인 경우, 알케닐 기는 바람직하게는 비닐 기 또는 헥세닐 기이다. 참으로, 알케닐 기는 폴리유기실록산 중의 말단 기 및/또는 중합체 측쇄 상에 존재할 수 있다.

[0088] 대표적인 실리콘 고무 또는 폴리유기실록산에는, 디메틸비닐실옥시-종결된 폴리디메틸실록산, 트리메틸실옥시-종결된 폴리디메틸실록산, 메틸비닐실록산과 디메틸실록산의 트리메틸실옥시-종결된 공중합체, 메틸비닐실록산과 디메틸실록산의 디메틸비닐실옥시-종결된 공중합체, 디메틸히드록시실옥시-종결된 폴리디메틸실록산, 메틸비닐실록산과 디메틸실록산의 디메틸히드록시실옥시-종결된 공중합체, 메틸비닐실록산과 디메틸실록산의 메틸비닐히드록시실옥시-종결된 공중합체, 디메틸헥세닐실옥시-종결된 폴리디메틸실록산, 메틸헥세닐실록산과 디메틸실록산의 트리메틸실옥시-종결된 공중합체, 메틸헥세닐실록산과 디메틸실록산의 디메틸헥세닐실옥시-종결된 공중합체, 메틸페닐실록산과 디메틸실록산의 디메틸비닐실옥시-종결된 공중합체, 메틸페닐실록산과 디메틸실록산의 디메틸헥세닐실옥시-종결된 공중합체, 메틸(3,3,3-트리플루오로프로필)실록산과 디메틸실록산의 디메틸비닐실옥시-종결된 공중합체, 및 메틸(3,3,3-트리플루오로프로필)실록산과 디메틸실록산의 디메틸헥세닐실옥시-종결된 공중합체가 포함되지만 이들로 제한되지 않는다.

[0089] 우레탄 엘라스토머는 반응성 중합체, 예컨대 폴리에테르 및 폴리에스테르, 및 이소시아네이트 작용성 유기 화합물로부터 제조된다. 하나의 전형적인 예는, 히드록시 전부가 반응하여 우레탄 결합을 형성시키고 추가 반응을 위해 이소시아네이트 기를 남게 하는, 디히드록시 작용성 폴리에테르 및/또는 트리히드록시 작용성 폴리에테르와, 톨루엔 디이소시아네이트의 반응 생성물이다. 이러한 유형의 반응 생성물은, 수분으로의 노출 시에, 또는 이소시아네이트와 반응하는 다른 다작용성 반응성 물질 또는 폴리카르비놀의 화학양론적 첨가에 의해 스스로 경화될 수 있는 예비중합체(prepolymer)로 칭해진다. 다양한 비의 이소시아네이트 화합물 및 폴리에테르 또는 폴리에스테르를 갖는 우레탄 엘라스토머가 상업적으로 제조된다.

[0090] 가장 일반적인 우레탄 엘라스토머는 히드록실 작용성 폴리에테르 또는 폴리에스테르, 및 저분자량의 다작용성의 중합체 이소시아네이트를 함유하는 것들이다. 히드록시 작용성 폴리에테르 및 폴리에스테르와 함께 사용하기 위한 다른 일반적인 물질은 톨루엔 디이소시아네이트이다.

[0091] 적합한 우레탄 고무의 비제한적인 예에는, 루브리졸 코포레이션(Lubrizol Corporation) 제품인 펠레탄(PELLETHANE)<sup>TM</sup> 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머; 모두 노베온(Noveon) 제품인, 에스탄(ESTANE)<sup>TM</sup> 열가소성 폴리우레탄, 테코플렉스(TECOFLEX)<sup>TM</sup> 열가소성 폴리우레탄, 카르보탄(CARBOTHANE)<sup>TM</sup> 열가소성 폴리우레탄, 테코필릭(TECOPHILIC)<sup>TM</sup> 열가소성 폴리우레탄, 테코플라스트(TECOPLAST)<sup>TM</sup> 열가소성 폴리우레탄, 및 테코탄(TECOTHANE)<sup>TM</sup> 열가소성 폴리우레탄; 바스프(BASF) 제품인 엘라스톨란(ELASTOLLAN)<sup>TM</sup> 열가소성 폴리우레탄 및 다른 열가소성 폴리우레탄; 및 베이어(Bayer), 헌즈맨(Huntsman), 루브리졸 코포레이션, 머퀸사(Merquinsa) 및 다른 공급업체 제품인, 추가의 열가소성 폴리우레탄 물질이 포함된다. 바람직한 우레탄 고무는 그러한 소위 "분쇄가능한(millable)" 우레탄, 예컨대 티에스아이 인더스트리즈(TSI Industries) 제품인 밀라탄(MILLATHANE)<sup>TM</sup> 등급이다.

- [0092] 그러한 우레탄 물질에 대한 추가 정보는, 특히 서적[Golding, Polymers and Resins, Van Nostrand, 1959, pages 325 et seq. and Saunders, Frisch, Polyurethanes, Chemistry and Technology, Part II, Interscience Publishers, 1964]에서 확인할 수 있다.
- [0093] 임의적인 실리콘 및 우레탄 고무는 단독으로 또는 서로와의 조합물로 사용될 수 있고, 이들은 전형적으로는 조성물의 중량을 기준으로 1 내지 40 중량%의 범위 내 양으로 사용된다. 바람직하게는, 이러한 임의적인 고무는 조성물의 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 20 중량%의 범위 내 양으로 사용된다.
- [0094] *임의적인 가소제*
- [0095] 본 발명의 실시예에 유용한 임의적인 가소제(여기서 사용된 이 용어는 통상적인 가소제 뿐만 아니라, 오일 증량제, 왁스, 파라핀 및 용매를 포함한다)에는, 프탈산 디에스테르(이는 또한 "프탈레이트"로 공지되어 있음), 예컨대 디-이소노닐 프탈레이트(DINP), 디알릴 프탈레이트(DAP), 디-2-에틸헥실-프탈레이트(DEHP), 디옥틸 프탈레이트(DOP) 및 디이소데실 프탈레이트(DIDP); 트리멜리테이트, 예컨대 트리메틸 트리멜리테이트, n-옥틸 트리멜리테이트, 및 트리-(2-에틸헥실) 트리멜리테이트; 아디페이트 기재 가소제, 예컨대 비스(2-에틸헥실)아디페이트, 디메틸 아디페이트 및 디옥틸 아디페이트; 세바케이트 기재의 가소제, 예컨대 디부틸 세바케이트; 말레이트, 예컨대 디부틸 말레이트; 벤조에이트; 술폰아미드, 예컨대 N-에틸 톨루엔 술폰아미드; 유기포스페이트; 폴리부텐; 글리콜/폴리에테르, 예컨대 트리에틸렌 글리콜 디헥사노에이트; 파라핀계 공정 오일, 예컨대 썬파르(SUNPAR)<sup>TM</sup> 2280(수노코 코포레이션(Sunoco Corp.)); 전문(specialty) 탄화수소 유체, 및 중합체 개질제; 및 재생가능한 공급원으로부터 유래한 것들(즉, 생화학적 가소제), 예컨대 에폭시화 곡물, 예를 들어 대두, 옥수수 등의 오일이 포함되지만 이들로 제한되지 않는다. 가소제 혼합물은 종종 최적의 특성을 얻기 위해 사용된다.
- [0096] 존재한다면, 임의적인 가소제는 조성물에 대해 전형적으로 0 중량% 초과, 예를 들어 0.01 내지 30 중량%로 포함된다. 바람직하게는, 임의적인 가소제는 조성물의 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 15 중량%의 범위 내 양으로 사용된다.
- [0097] *임의적인 경화제*
- [0098] 한 실시양태에서, 본 발명의 반전도성 차폐 조성물은 충분하게 또는 부분적으로 가교된다. 조성물이 가교되는 그러한 실시양태에서, 상기 조성물은 전형적으로, 조성물의 가교를 촉진시키기 위해 하나 이상의 가교제 및/또는 촉진제 및/또는 스코치 지연제를 함유한다. 이러한 임의적인 성분에는, (1) 자유 라디칼 개시제, 예를 들어 유기 퍼옥시드 또는 아조 화합물, (2) 실란 작용기, 예를 들어, 비닐 알콕시 실란, 또는 전형적으로 수분으로 활성화된 비닐 알콕시 실란을 갖는 실란 작용성 폴리올레핀, (3) 가황을 촉진시키기 위한 황 함유 경화제, 및 (4) 전자기 방사선, 예를 들어 적외선(IR), 자외선(UV), 가시광선, 감마선 등을 사용하여 조성물의 가교를 촉진시키기 위한 방사선 경화제가 포함되지만 이들로 제한되지 않는다. 대표적인 스코치 억제제에는, 2,2,6,6-테트라메틸피페리디늄옥실(TEMPO) 및 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리디늄옥실(4-히드록시 TEMPO)가 포함되지만 이들로 제한되지 않는다. 대표적인 촉진제에는, 트리알릴 이소시아누레이트; 에톡실화 비스페놀 A 디메타크릴레이트; α-메틸 스티렌 다이머; 및 다른 공동 작용제, 예컨대 USP 5,346,961호 및 4,018,852호에 기재된 것들이 포함되지만 이들로 제한되지 않는다. 이러한 임의적인 가교제, 촉진제 및 스코치 억제제는 공지된 방식으로 및 공지된 양으로 사용된다.
- [0099] *자유 라디칼 개시제*
- [0100] 가교제로 사용된 적합한 자유 라디칼 개시제는 디알킬 퍼옥시드 및 디퍼옥시케탈 개시제이다. 이러한 화합물은 서적[*Encyclopedia of Chemical Technology*, 3<sup>rd</sup> edition, Vol. 17, pp 27-90(1982)]에 기재되어 있다. 둘 이상의 자유 라디칼 개시제의 혼합물이 또한 자유 라디칼 개시제로 함께 사용될 수 있다. 또한, 자유 라디칼은 전단 에너지, 열 또는 방사선으로부터 형성될 수 있다.
- [0101] 디알킬 퍼옥시드 그룹에서, 적합한 자유 라디칼 개시제의 비제한적인 예에는 디쿠밀 퍼옥시드, 디-t-부틸 퍼옥시드, t-부틸 쿠밀 퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)-헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-아밀퍼옥시)-헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신-3, 2,5-디메틸-2,5-디(t-아밀퍼옥시)헥신-3, α, α-디[(t-부틸퍼옥시)-이소프로필]-벤젠, 디-t-아밀 퍼옥시드, 1,3,5-트리-[(t-부틸퍼옥시)-이소프로필]벤젠, 1,3-디메틸-3-(t-부틸퍼옥시)부탄올, 1,3-디메틸-3-(t-아밀퍼옥시)부탄올, 및 이러한 개시제의 둘 이상의 혼합물이 있다.
- [0102] 디퍼옥시케탈 개시제 그룹에서, 적합한 자유 라디칼 개시제의 비제한적인 예에는 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-

3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)시클로헥산 n-부틸, 4,4-디(t-아밀퍼옥시)발레레이트, 에틸 3,3-디(t-부틸퍼옥시)부티레이트, 2,2-디(t-아밀퍼옥시)프로판, 3,6,6,9,9-펜타메틸-3-에톡시카르보닐메틸-1,2,4,5-테트라옥사시클로노난, n-부틸-4,4-비스(t-부틸퍼옥시)-발레레이트, 에틸-3,3-디(t-아밀퍼옥시)-부티레이트, 및 이러한 개시제의 둘 이상의 혼합물이 포함된다.

[0103] 조성물 중에 존재하는 자유 라디칼 개시제의 양은 가변될 수 있는데, 이 때 최소량으로도 목적하는 범위의 가교를 얻기에 충분하다. 자유 라디칼 개시제의 최소 양은 가교가능한 중합체(들)의 중량을 기준으로 약 0.02 중량% 이상, 또는 약 0.05 중량% 이상, 또는 약 0.1 중량% 이상이다. 조성물 내 자유 라디칼 개시제의 최대량도 가변될 수 있으며, 이 양은 전형적으로 비용, 효율 및 목적하는 가교도와 같은 그러한 인자에 의해 결정된다. 최대량은 가교가능한 중합체(들)의 중량을 기준으로 약 15 중량% 미만, 또는 약 10 중량% 미만, 또는 5 중량% 미만일 수 있다.

[0104] 첨가제

[0105] 본 발명의 조성물에는 또한 첨가제가 포함될 수 있다. 대표적인 첨가제에는 항산화제, 가교 공동작용제, 경화 촉진제 및 스코치 지연제, 가공 보조제, 커플링제, 자외선 안정화제(UV 흡수제를 포함함), 정전기방지제, 핵형성제, 슬립제(slip agent), 윤활제, 점성 조절제, 점착제, 블록킹방지제, 계면활성제, 증량제 오일, 산 제거제(scavenger), 난연제 및 금속 불활성제가 포함되지만 이들로 제한되지 않는다. 이러한 첨가제는 전형적으로 통상적인 방식 및 통상적인 양, 예를 들어 조성물의 중량을 기준으로 0.01 중량% 이하에서 20 중량% 이상까지 사용된다.

[0106] 적합한 UV 광 안정화제에는 장애(hindered) 아민 광 안정화제(HALS) 및 UV 광 흡수제(UVA) 첨가제가 포함된다. 대표적인 UV 흡수제(UVA) 첨가제에는, 벤조트리아졸 유형, 예컨대 시바, 인코포레이티드(Ciba, Inc.) 제품인 티누빈(Tinuvin) 326 및 티누빈 328이 포함된다. HAL과 UVA 첨가제의 배합물이 또한 효과적이다. 항산화제의 예에는, 장애 페놀, 예컨대 테트라키스[메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트)메탄; 비스[(베타-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)메틸카르복시에틸)]술폰드, 4,4'-티오비스(2-메틸-6-tert-부틸페놀), 4,4'-티오비스(2-tert-부틸-5-메틸페놀), 2,2'-티오비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 및 티오디에틸렌 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시)히드로신나메이트; 포스포이트 및 포스포니트, 예컨대 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스포이트 및 디-tert-부틸페닐-포스포니트; 티오 화합물, 예컨대 디라우릴티오디프로피오네이트, 디미리스틸티오디프로피오네이트, 및 디스테아릴티오디프로피오네이트; 다양한 실록산; 중합된 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린, n,n'-비스(1,4-디메틸펜틸-p-페닐렌디아민), 알킬화 디페닐아민, 4,4'-비스(알파,알파-디메틸벤질)디페닐아민, 디페닐-p-페닐렌디아민, 혼합된 디-아릴-p-페닐렌디아민, 및 다른 장애 아민 분해방지제(anti-degradant) 또는 안정화제가 포함된다.

[0107] 가공 보조제의 예에는, 카르복실산의 금속 염, 예컨대 아연 스테아레이트 또는 칼슘 스테아레이트; 지방산, 예컨대 스테아르산, 올레산, 또는 에루스산; 지방 아마이드, 예컨대 스테아르아미드, 올레아미드, 에루크아미드, 또는 N,N'-에틸렌 비스-스테아르아미드; 폴리에틸렌 왁스; 산화 폴리에틸렌 왁스; 에틸렌 옥시드의 중합체; 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 공중합체; 식물성 왁스; 석유 왁스; 비이온성 계면활성제; 실리콘 유체 및 폴리실록산이 포함되지만 이들로 제한되지 않는다.

[0108] 배합

[0109] 한 실시양태에서, 본 발명의 실시예에 사용된 조성물의 성분을 용융 배합을 위한 회분식 또는 연속식 혼합기에 첨가한다. 성분들, 또는 다른 성분들과의 배합을 위한 먼저 제조되는 하나 이상의 마스터배치(masterbatch)가 임의 순서로 첨가될 수 있다. 한 실시양태에서, 하나의 수지 또는 수지 배합물 내 전도성 충전제의 마스터배치를 제조한 후에, 이것을 다른 수지 또는 수지들에 첨가한다. 첨가제는 대개 벌크 수지 및/또는 충전제에 첨가하기 전에 하나 이상의 다른 성분과 배합된다. 한 실시양태에서, 첨가제들은 미리 제조된 마스터배치를 사용하지 않고 배합 라인에 바로 첨가된다. 전형적으로 용융 배합은, 최고 용융 중합체를 초과하지만 퍼옥시드(이것이 존재하는 경우)의 활성화 온도 미만의 온도에서 실시된다. 한 실시양태에서, 조성물의 온도가 퍼옥시드의 활성화 온도 아래로 유지되도록 적절하게 조절될 수 없다면, 퍼옥시드가 후속하는 단계에서 첨가된다. 그 후 용융 배합된 조성물은 압출기 또는 사출 성형기로 옮겨지거나, 목적하는 물품으로의 형상화를 위한 다이를 통과하거나, 저장을 위한 또는 다음의 형상화 또는 가공 단계로의 공급을 위한 물질을 제조하기 위한 펠릿, 테이프, 스트립 또는 필름, 또는 몇몇의 다른 형태로 전환된다. 임의적으로, 펠릿 또는 몇몇의 유사한 구성으로 형상화되는 경우, 펠릿 등은 블록방지제로 코팅되어 저장 중의 취급을 촉진시킬 수 있다.

- [0110] 조성물의 배합은 당업자에게 공지된 표준 장치에 의해 실시될 수 있다. 배합 장치의 예로는, 내부 회분식 혼합기, 예컨대 밴버리(Banbury)<sup>TM</sup> 또는 볼링(Bolling)<sup>TM</sup> 내부 혼합기가 있다. 대안적으로, 연속적인 일축 또는 이축 혼합기, 예컨대 파렐(Farrel)<sup>TM</sup> 연속식 혼합기, 베르너(Werner) 및 플레이더러(Pfleiderer)<sup>TM</sup> 이축 혼합기, 또는 부쓰(Buss)<sup>TM</sup> 혼합 연속식 압출기가 사용될 수 있다. 사용된 혼합기의 유형 및 혼합기의 작동 조건은 조성물의 특성, 예컨대 점도, 체적 저항률, 및 압출된 표면 평활도(smoothness)에 영향을 미칠 것이다.
- [0111] 본 발명의 조성물을 포함하는 반전도성 또는 다른 층을 포함하는 성형된 전기 물품은, 배합된 물질이 사출 성형기로 공급되어 소정 디자인의 성형된 부분을 제조해내는 사출 성형 공정을 통하여 제조될 수 있다.
- [0112] 본 발명의 조성물을 포함하는 반전도성 또는 다른 층을 포함하는 케이블은 다양한 유형의 압출기, 예를 들어 일축 또는 이축 유형을 사용하여 제조될 수 있다. 이러한 조성물은 열가소성 중합체의 압출에 적합한 임의의 장치에 대해 압출 성능을 지녀야 한다. 전선 및 케이블 제품에 대한 가장 일반적인 제조 장치는 일축 가소화 압출기이다. 통상적인 일축 압출기에 대한 설명은 USP 4,857,600호에서 확인할 수 있다. 따라서 공-압출 및 압출기의 예는 USP 5,575,965호에서 확인할 수 있다. 전형적인 압출기는 상류 말단에 호퍼(hopper)를 갖고 하류 말단에 다이를 갖는다. 중합체 화합물의 미립은 호퍼를 통해 압출기 배럴 내로 공급되는데, 상기 배럴은 나선형 날개를 갖는 축(screw)을 포함한다. 압출기 배럴 및 축의 길이 대 직경 비는 전형적으로 약 15:1 내지 약 30:1의 범위 내이다. 하류 말단에서, 축 말단과 다이 사이에는, 전형적으로 중합체 용융물로부터 임의의 큰 미립자 오염물질을 여과시키는데 사용되는 브레이크 플레이트(breaker plate)에 의해 지지된 스크린 팩(screen pack)이 존재한다. 압출기의 축 부분은 전형적으로 세 부분, 즉 고체 공급물 부분, 압축 또는 용융 부분, 및 계량 또는 펌핑 부분으로 구분된다. 중합체의 미립은 공급 구역을 통해 압축 구역 내로 운반되는데, 이 압축 구역에서 축 채널의 깊이는 물질을 압축시키도록 감소되고, 열가소성 중합체는 압출기 배럴로부터의 열 공급, 및 축에 의해 발생된 마찰 전단 열의 조합에 의해 플럭스된다. 대부분의 압출기는, 상류로부터 하류로 진행되는 배럴 축을 따라 다수개의 배럴 가열 구역(두개 초과)을 갖는다. 각각의 가열 구역은 전형적으로 개별 가열기 및 열 제어기를 구비하여, 배럴의 길이를 따라 온도 프로파일이 형성될 수 있게 한다. 크로스헤드 및 다이 조립체 내에는 추가의 가열 구역이 존재하는데, 여기에서는 압출기 축에 의해 발생된 압력에 의해 용융물이 흐르게 되고, 전형적으로 압출기 배럴에 대해 수직으로 이동하는 전선 및 케이블 제품으로 형상화되게 된다. 형상화시킨 후에, 열가소성 압출 라인은 전형적으로 중합체를 최종 전선 또는 케이블 제품으로 냉각시키고 고화시키기 위한 물 트로프(trough), 및 그 후 이 제품의 긴 길이를 수용하기 위한 릴 테이크-업(reel take-up) 시스템을 갖는다. 전선 및 케이블 제작 공정에는 많은 변형예가 존재하는데, 예를 들어 교대(alternate) 형태의 축 디자인, 예컨대 배리어 혼합기 또는 다른 형태, 및 교대 가공 장치, 예컨대 배출압을 발생시키기 위한 중합체 기어 펌프가 존재한다. 본 명세서에서 설명된 조성물은 전형적으로 전선 및 케이블 조성물을 압출시키기에 적합한 임의의 제작 장치 상에서 가공될 수 있다.
- [0113] 본 발명의 조성물은 전기 전도성의 고도로 가요성인 물질이 요구되는 응용예에서, 예컨대 전선 및 케이블, 정전기 필름, 벨트 및 롤러 등에서 유용하다.
- [0114] 하기 실시예는 본 발명의 다양한 실시양태를 예시한다. 다른 것을 지시하지 않는 한, 모든 부 및 퍼센트는 중량에 의한 것이다.
- [0115] 특정 실시양태
- [0116] 모든 샘플을 실험실 규모 250 cc 브라벤더(BRABENDER) 회분식 혼합기를 사용하여 제조하였다. 상기 혼합기를 먼저 120℃ 및 분당 45 회전수(rpm)의 회전자 속도로 설정하였다. 각각의 실험에서, 먼저 중합체 수지를 혼합기 내로 넣은 다음, 카본 블랙을 천천히 첨가하고, 45 rpm에서 15분 동안 혼합시켰다. 카본 블랙 및 수지의 수준에 의존적이지만, 용융물 온도는 혼합 주기의 마지막에 130 내지 150℃ 초과 범위이었다. 카본 블랙을 혼합시킨 후에, 혼합기 속도를 약 5 rpm으로 감소시키고, 혼합기를 낮은 속도에서 작동시키면서 물질을 냉각시켰다. 일단 물질이 냉각되면, 조기 가교를 방지하도록 배합물 온도를 125℃ 미만으로 유지하도록 하면서, 퍼옥시드를 첨가하고 퍼옥시드가 섞이도록 혼합물을 약 8 내지 12 rpm에서 추가 5분 동안 배합시켰다. 이렇게 제조된 화합물을 75 mil 플라크(plaque)로 압축 성형시키고, 이것을 175℃에서 10min 동안 와바쉬(Wabash) 모델 #30-1212-451-4ST MBX 압축기(press) 중에서 경화시켰다. 기계적 특성을 측정하기 위해 시편들을 경화시킨 플라크로부터 절단하였다. 기계적 특성의 측정은 ASTM D638에 따라 실시하였다.
- [0117] 체적 저항률의 시험 시편은 열가소성 조건 하에서 상기 화합물을 압축 성형시켜서 제조한 8 × 2 × 0.75 인치 플라크이었다. 시편들을 실온으로 냉각시키고 몰드로부터 제거하였다. 평탄화시킨 구리 전도체(16 AWG)를, 이

전도체가 2 인치 이격되도록 플라크의 각각의 말단에서 각각의 플라크 주위로 감았는데, 각각은 플라크 말단으로부터 약 1 인치이었다. 감겨진 플라크를 8 × 2 인치 몰드 내로 역으로 위치시키고, 플라크를 175℃에서 10min 동안 압축기 중에 장착된 전도체를 사용하여 경화시켰다. 그 후, 플라크를 냉각시키고, 몰드로부터 분리시키고, 체적 저항률 시험을 위해 준비하였다.

[0118] 사용된 물질이 하기 표 1에 나열되어 있다. 실시예의 조성물 및 다양한 인장 특성이 하기 표 2에 기재되어 있다.

표 1

실시예에 사용된 물질
인퓨즈 9507 (0.866 g/cc 밀도, 5 MI, 11% 경질 부분, ΔC8 = 18.2 몰%)
HC-OBC (0.896 g/cc 밀도, 9.5 MI, 54% 경질 부분, ΔC8 = 27.7 몰%)
카본 블랙 XC-500; 및
디쿠밀 퍼옥시드(DCP)

[0119]

표 2

[0120]

조성물 및 특성				
	비교예 1	실시예 1	비교예 2	실시예 2
인퓨즈 9507 (0.866 g/cc 밀도, 5 MI, 11% 경질 부분, ΔC8 = 18.2 몰%)	70.0	--	75.0	--
HC-OBC (0.896 g/cc 밀도, 9.5 MI, 54% 경질 부분, ΔC8 = 27.7 몰%)	--	70.0	--	75.0
카본 블랙 XC-500	30.0	30.0	25.0	25.0
<b>합계</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>
제 2 단계에서 저온에서 첨가된 DCP 퍼옥시드(중량%)	2.5	2.5	2.5	2.5
쇼어 A	83.4	94.4	80	93
과단인장력(psi)	1981	3266	2223	3079
과단신율(%)	251	267	336	309

[0121] 비교예 1에서, 약 18.2 몰%의, 연질 부분과 경질 부분 사이에서의 α-올레핀 함량에서의 차(몰%)를 갖는 상분리되지 않은 올레핀 다중블록 공중합체 인퓨즈 D9507(5 MI, 0.866 g/cc 밀도)을 30% XC-500 카본 블랙과 혼합시켰다. 샘플을 90℃로 설정된 오븐에서 에이징시키고, 상기 샘플이 약 25일 동안 에이징됨에 따라 체적 저항률을 적절한 시간에서(in time) 모니터링하였다. 도 1에 도시된 체적 저항률 데이터는 초기에는 약 100 ohm-cm의 비교적 안정한 화합물이었다가, 에이징 기간이 10일 초과로 진행됨에 따라 체적 저항률이 급격하게 상승되었고, 즉 불안정해졌고, 샘플 전도도가 계속적으로 열화되어 약 300 ohm-cm에 도달하게 됨을 보여준다.

[0122] 대조적으로, 동일한 수준의 카본 블랙과 함께 상 분리된 올레핀 다중블록 공중합체 HC-OBC(0.896 g/cc 밀도, 9.5 MI) 및 27.7 몰%의 연질 부분과 경질 부분 사이에서의 ΔC8을 사용하는 본 발명의 실시예 1은 현저히 더 낮은 체적 저항률, 즉 증가된 전도도를 나타내는데, 여기서 체적 저항률 값은 20 ohm-cm 미만이며 또한 중요하게는 전도도는 도 1에 도시된 25일의 에이징 기간에 걸쳐 매우 안정하였다.

[0123] 상 분리된 시스템의 독특한 성능을 추가로 시험하기 위해, 전도성 충전제의 농도를 25 중량%로 감소시켰다. 비교예 2에서, 초기 체적 저항률은 342 ohm-cm로 증가된 다음, 90℃에서 14일 동안 오븐 내에서 에이징시킨 후에는 3500 ohm-cm 초과로 급격하게 증가되었다. 대조적으로, 동일한 수준의 카본 블랙을 사용하는 본 발명의 실시예 2에서 설명된 상 분리된 시스템은 초기에는 58 ohm-cm의 체적 저항률을 나타내었다가 14일의 에이징 기간에 걸쳐서는 어떠한 증가도 나타내지 않았다; 사실상, 상기 조성물은 기록된 최종 체적 저항률이 35 ohm-cm이기 때문에 전도도에서 약간의 개선을 나타내었다. 이러한 결과가 도 2에 도시되어 있다.

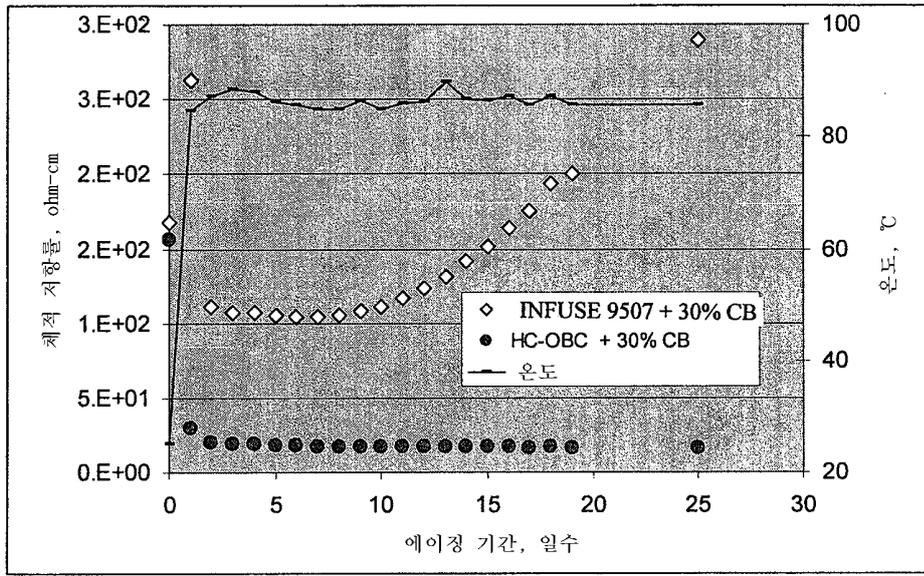
[0124] 비록 본 발명을 바람직한 실시양태에 대한 선행하는 설명을 통하여 특정 정도로 상세하게 설명하였지만, 이러한

상세사항은 주로 예시를 위한 것이다. 하기 청구범위에서 설명된 본 발명의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 당업자에 의해 많은 변형 및 수정이 이루어질 수 있다.

도면

도면1

30% 카본 블랙 함유량에서의 체적 저항률



도면2

25% 카본 블랙 함유량에서의, 에이징 및 에이징시키지 않은 샘플에서의 체적 저항률

