

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08L 31/04

(45) 공고일자 2005년04월28일  
(11) 등록번호 10-0485952  
(24) 등록일자 2005년04월20일

(21) 출원번호 10-2001-0074371  
(22) 출원일자 2001년11월27일

(65) 공개번호 10-2003-0043290  
(43) 공개일자 2003년06월02일

(73) 특허권자 엘에스전선 주식회사  
서울특별시 강남구 삼성동 159

(72) 발명자 박도현  
경기도안양시동안구호계동1055무궁화아파트112동905호  
이건주  
경기도안양시동안구호계동555엘지전선(주)연구소  
이동호  
경기도안양시동안구호계동555엘지전선(주)연구소  
육정빈  
서울특별시노원구중계2동상아아파트17동309호  
안명진  
서울특별시강남구개포동대청아파트302동710호

(74) 대리인 손은진

심사관 : 하승규

(54) 열경화성 난연재료 조성물

요약

본 발명은 케이블의 아연 도금된 철선 외장 및 철선 편조체의 부식 및 변색을 제거하기 위한 열경화성 난연재료 조성물에 대한 것으로, 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체 및 극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트의 혼용 베이스 수지 100 중량부에 대하여, 수산화 마그네슘과 하이드로 탈사이트를 혼용한 수화금속화합물 80 ~ 180 중량부, 황제 및 가공조제 0.5 ~ 5 중량부, 산화방지제 2 ~ 10 중량부, 난연보조제 5 ~ 20 중량부, 커플링제 0.5 ~ 5 중량부, 가교조제 0.5 ~ 5 중량부 및 가교제 3 ~ 15 중량부로 구성되는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명에 따른 난연재료 조성물은 연소시 저발연성 및 난연성에 있어서도 우수한 특징이 있다.

색인어

난연, 하이드로탈사이트, 포착제, 부식

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 열경화성 난연재료 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체를 베이스 수지로 사용하는 난연재료의 과산화물에 의한 가교 중에 발생하는 산성가스로 인한 아연 도금된 철선 외장 및 철선 편조체의 부식 및 변색을 제거하기 위한 열경화성 난할로겐 난연재료에 대한 것이다.

상기와 같은 철선 외장 및 철선 편조체에 도금된 아연도금은 사용 중에 철선의 부식을 억제하기 위한 것이다. 그러나, 가교 공정 중에 생성되는 산성가스와 수분에 의해 변색 및 부식이 촉진되어 장기 사용상에 문제점을 나타냈다.

철선 외장 및 철선 편조체는 케이블의 외측에 위치하며 인장선으로 작용하여 케이블의 내구성을 향상시키는 역할을 한다. 철선은 기본적으로 부식성이 강하므로 수십년 간의 케이블을 사용하는 동안 효과적으로 사용될 수 있도록 철선을 다양한 재질로 도금하여 내구성을 향상시킨다.

그러나, 아연은 부식성이 강하여 일정한 조건하에서 쉽게 부식되는 현상이 있다. 특히, 제조공정상이나 완제품의 포설 전 취급에 의해 부식되는 경우도 있다. 그러므로, 아연도금 철선 외장 및 철선 편조체의 부식을 방지하거나 억제하기 위한 기술적인 노력 및 이에 대한 기술들이 많이 알려져 있다.

종래의 기술에서는 가교 과정에서 아연 도금된 철선 외장 또는 철선 편조체의 변색 및 부식을 방지하기 위하여 가교공정을 제어하였다. 일반적으로 열경화성 케이블은 주로 160 ~ 210°C 정도의 고온가교 관에서 단시간 내에 가교를 시켰다. 그리고, 가교 과정에서 발생하는 가교 부산물을 제거하기 위하여 가교 후 일정 온도에서 건조시키면서 자연적으로 이를 제거시키거나 강제적으로 진공상태를 도입하여 외부로 제거시키는 등 다양한 방법들을 적용하였다.

그러나, 이와 같은 기존의 가교 부산물들을 제거시키는 방법들은 가교공정 이외에 별도의 공정을 거쳐야 하는 등 시간 또는 경제적 측면에서 비생산적이었다. 고온 단시간 가교 공정에서는 이상과 같은 후 공정의 적용이 가능하였으나, 저온 장시간 가교 공정에서는 부수적인 후 공정의 어려운 점이 많았다.

종래의 기술에서는 공정상의 한계를 극복하고자 재료적인 접근도 있었다. 가교 과정에서 산성가스의 주 발생원인인 수지를 대체하려는 노력들이 많았다. 대표적으로 초산을 생성하는 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체를 비롯하여 산성 가스를 유발시키는 에틸렌계 공중합체를 일반 고무로 대체하였다. 그러나, 이러한 고무로의 단순한 대체는 난연성 및 내유성 등 재료 및 케이블상의 요구되는 특성들을 전반적으로 만족시키기에는 불충분 하였으며 재료 개발에 대한 많은 기술적인 문제들을 나타냈다.

최근들어 환경에 대한 관심 및 규제들이 강화되면서 기존에 사용되었던 할로젠을 함유한 수지 및 할로젠 화합물들이 제한적으로 적용되고 있다. 할로젠을 함유하지 않은 일반 고무 재료로서는 IEC 332-3 cat.A급의 난연 등급을 만족하기 어려웠다.

또한, 할로젠을 함유한 고무 및 올레핀계 난연 재료들은 난연성이 우수하지만 화재시 인명 및 설비에 대한 영향을 최소화시킬 수 있는 부식 및 저발연 특성을 만족하기에는 한계를 가지고 있다. 그러므로, 최근에는 할로젠을 함유하지 아니한 올레핀계 재료를 이용하여 난연성과 저발연 특성을 만족하는 난연재료의 개발이 당면 과제이다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출한 것으로서, 본 발명의 목적은 철선 외장 및 철선 편조체의 부식 및 변색을 억제하고, 연소시 저발연성 및 난연성, 화재시 안정성을 갖춘 열경화성 난연재료 조성물을 제공하는 것이다.

상기와 같은 본 발명의 목적은, 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체 및 극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트의 혼용 베이스 수지 100 중량부에 대하여, 수산화 마그네슘과 하이드로 탈사이트(마그네슘 알루미늄 하이드록사이드 카보네이트 하이드레이트)를 혼용한 수화금속화합물 80 ~ 180 중량부, 황제 및 가공조제 0.5 ~ 5 중량부, 산화방지제 2 ~ 10 중량부, 난연보조제 5 ~ 20 중량부, 커플링제 0.5 ~ 5 중량부, 가교조제 0.5 ~ 5 중량부 및 가교제 3 ~ 15 중량부로 구성되는 것을 특징으로 하는 열경화성 난연재료 조성물에 의하여 달성된다.

본 발명에서는 할로젠 화합물을 함유하지 않은 일반 고무 재료로서는 만족하기 어려운 IEC 332-3 cat.A급의 난연 등급을 만족할 뿐만 아니라 전기적 특성을 만족하는 할로젠 프리 난연재료를 개발하였다. 또한, 할로젠 프리 올레핀계 난연 재료를 개발하여 IEC 601034의 저발연 특성을 만족하였다.

본 발명에서는 과산화물의 분해 온도 기준으로 100 ~ 130°C 정도의 저온에서 3 ~ 10 시간의 장시간 가교공정에 적합한 난연재료로 가교 과정에서 생성되는 초산들과 같은 산성가스류 또는 가교 공정에 수반되는 수분에 의한 아연 도금된 철선 외장 및 철선편조체의 변색과 부식을 근본적으로 해결하였다.

본 발명에서는 가교 과정에서 초산 및 기타 산성 가스를 생성시키는 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체를 베이스 수지로 적용하였다. 가교 과정에서 초산 및 산성가스의 생성 정도는 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체의 비닐 아세테이트 함량에 의존한다. 또한, 연소 과정에서 발생하는 초산은 난연성의 향상에 기여하므로 본 발명에서는 비닐 아세테이트의 적용함량 범위를 적절히 조절하였다.

아연도금 철선 외장 및 철선편조체의 부식 및 변색을 방지하고 억제하기 위한 산성가스 생성량의 조절 뿐만 아니라 생성된 산성가스를 중화시키거나 포착하는 메커니즘도 중요하다. 그러므로, 본 발명에서는 산성가스의 중화제 또는 포착제로 수산화 마그네슘과 하이드로탈사이트(마그네슘 알루미늄 하이드록사이드 카보네이트 하이드레이트)를 혼용하여 사용하였다.

수산화 마그네슘은 일반적으로 흡열 기구에 따른 난연제로 사용되는데 폐하(수소이온 농도)가 염기성으로 난연제 및 중화제로서의 역할을 모두 발휘할 수 있다. 그러나, 수산화 마그네슘 단독으로는 부식을 억제하는 효과가 크지 않아 이종의 염기성 금속 수산화물인 하이드로탈사이트를 첨가하였다. 또한, 수산화물을 함유함으로써, 수산화 마그네슘 단독으로는 한계가 있는 난연성을 향상시킬 수 있었다.

또한, 본 발명에서는 수분과 산성 분위기에서의 가수분해 및 고온에서 가교에 따른 저항성을 향상시키는 효과적인 산화방지제인 폴리카보디이미드를 적용하였다.

본 발명의 그 밖의 목적, 특정한 장점 및 신규한 특징들은 이하의 발명의 상세한 설명과 바람직한 실시예로부터 더욱 분명해질 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

이하 본 발명에 따른 열경화성 난연재료 조성물의 구성에 대하여 설명하기로 한다.

본 발명에 따른 난연재료 조성물은 베이스 수지로서 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체 및 극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트들의 혼용 수지 100 중량부에 대하여 이종의 혼용된 수화금속화합물 80 ~ 180 중량부, 활제 및 가공조제 0.5 ~ 5 중량부, 산화방지제 2 ~ 10 중량부, 난연보조제 5 ~ 20 중량부, 커플링제 0.5 ~ 5 중량부, 가교조제 0.5 ~ 5 중량부 및 가교제 3 ~ 15 중량부로 구성된다.

상기 베이스 수지는 주 난연재료로서 동일한 또는 상이한 물성과 화학 구조를 갖는 2종 혹은 3종의 서로 다른 수지들을 혼용하여 사용하였다. 2종 혹은 3종의 혼용된 베이스 수지 100 중량부 중에서 에틸렌비닐 아세테이트는 비닐 아세테이트 함량을 28 ~ 70wt%로 적용하였다.

전체 베이스 수지 중에서 비닐 아세테이트의 함량이 33wt% 이하에서는 내유성이 저하되고 신장율이 저하되었다. 또한, 비닐 아세테이트의 함량이 45wt% 이상에서는 기계적 특성인 인장강도와 신장율이 현저히 저하되므로 비닐 아세테이트의 함량이 낮은 28wt%와 혼용하였다.

극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트는 기계적 특성 및 열적 특성을 향상시키는 효과가 컸다. 그리고, 극성기의 함량이 0.5 ~ 2.0wt% 도입되고 비닐 아세테이트의 함량이 14 ~ 28wt%인 극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트 삼량체를 사용하였다. 2종 혹은 3종이 혼용된 베이스 수지 100 중량부 중에서 극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트는 0 ~ 15 중량부를 적용하였다.

상기 베이스 수지 100 중량부에 대하여 2종의 수산화마그네슘과 하이드로탈사이트를 혼용하여 80 ~ 180 중량부를 사용하였다. 수화금속화합물이 80 중량부 이하에서는 난연성을 확보하지 못하였으며, 180 중량부 이상에서는 가공성과 신장율이 저하되었다. 본 발명에 따른 난연재료에 의한 아연 도금된 철선의 부식문제를 해결하고 기계적 특성 및 난연 특성과 저발연 특성을 만족하기 위해서 수화금속화합물은 표면 처리되지 않거나, 실란 혹은 폴리머로 표면 처리된 수산화 마그네슘을 혼용하여 사용하였다.

본 발명에서는 수산화 마그네슘을 70 ~ 140 중량부를 사용하였다. 70 중량부 이하에서는 하이드로탈사이트와의 혼용에 의한 부식억제 효과를 얻을 수 없었다. 또한, 난연 및 저발연 특성에 대한 상승 효과를 얻을 수 없었다. 140 중량부 이상에서는 다량의 수산화 마그네슘에 의한 난연 상승 효과가 크지 않았으며 인장강도 및 신장율이 저하되었다.

수산화 마그네슘과의 혼용에 의한 부식억제 및 난연 향상을 위하여 하이드로탈사이트를 10 ~ 40 중량부를 사용하였다. 10 중량부 이하에서는 혼용된 수산화 마그네슘과의 상승작용에 의한 부식억제 효과를 기대할 수 없었을 뿐만 아니라 난연성의 향상에도 기여하지 못하였다. 40 중량부 이상에서는 다량의 하이드로탈사이트에 의한 부식억제 효과가 크지 않았으며 인장강도 및 신장율이 급격히 저하되었다.

산화방지제들 중에서 수분과 산성 분위기에서의 가수분해 및 고온에서 가교에 따른 저항성을 향상시키는 폴리카보디이미드를 1 ~ 8 중량부를 사용하였다. 1 중량부 이하에서는 수산화 금속화합물과의 상승효과에 의한 부식억제 효과가 크지 않았으며, 8 중량부 이상에서는 기계적 특성이 저하되었다.

활제 및 가공조제를 0.1 ~ 5 중량부 사용하였다. 활제의 함량이 0.5 중량부 이하에서는 재료의 점도 저하에 의한 가공성 향상을 기대할 수 없었으며, 5 중량부 이상에서는 난연성과 저발연성 및 인장강도가 저하되었다.

커플링제를 0.5 ~ 5 중량부 사용하였다. 커플링제로는 비닐트리메톡시실란과 올리고머 형태의 비닐트리메톡시실란 또는 비닐트리메톡시실란을 사용하였다. 0.5 중량부 이하에서는 인장강도의 향상을 기대할 수 없었으며, 5 중량부 이상에서는 인장강도의 상승이 없었으며 신장율과 난연성이 저하되었다.

가교조제를 0.5 ~ 5 중량부를 사용하였다. 가교조제로는 트리아릴 시아누레이드와 트리아릴 이소시아누레이드를 사용하였다. 가교조제의 함량이 0.5 중량부 이하에서는 내유성 및 인장강도, 난연성이 저하되었으며, 5 중량부 이상에서는 신장율이 급격히 저하되었다.

가교제를 3 ~ 15 중량부 사용하였다. 가교제로는 1,1-비스터부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸 사이크로헥산을 사용하였다. 가교제의 함량이 3 중량부 이하에서는 인장강도 및 난연성을 만족하지 못하였으며, 15 중량부 이상에서는 신장율이 저하되었다.

본 발명에서는 극성기가 도입된 수지와 수산화 화합물 및 산화방지제의 적절한 선택과 혼용을 통하여 아연도 철선의 부식에 영향을 미치지 않을 뿐만 아니라 화재의 안정성이 확보된 난연재료를 개발하였다.

이하 상기와 같은 구성을 갖는 본 발명에 따른 열경화성 난연재료 조성물의 실시예 및 작용에 대하여 설명하기로 한다.

표 1에서는 각 실시예에 따른 배합비율을 나타내었으며, 표 2에서는 각 실시예의 물성평가 결과를 나타내었다.

**표 1.**  
실시예에 따른 배합비율

배합제	실시예				비교예		
	1	2	3	4	1	2	3
에틸렌비닐 아세테이트 공중합체	100	100	100	100	100	100	60
에틸렌 프로필렌 삼량체							40
산화방지제	2	2	6	6	2	2	2
활제	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	3
수산화 마그네슘	150	120	150	120			170
수산화 알루미늄						170	
하이드로탈사이트		30		30			
가교조제	2	2	2	2	2	2	2
가교제	9	9	9	9	9	9	9

**표 2.**  
물성평가 결과

평가항목		실시예				비교예		
		1	2	3	4	1	2	3
부식성 <sup>1)</sup>		중	상	상	상	하	하	하
발연성 <sup>2)</sup>	투과율(%)	85	90	83	87	65	68	57
난연성 <sup>3)</sup>	연소길이(m)	1.8	1.52	1.83	1.46	2.12	2.6	2.46
인장강도 <sup>4)</sup>	kgf/mm <sup>2</sup>	1.28	1.31	1.24	1.23	0.92	1.12	0.67
신장율 <sup>4)</sup>	%	181	166	178	156	287	154	320
산소지수 <sup>5)</sup>	%	34	35	34	35.5	38	32	29

1) 부식성 : 기교 후 철선의 부식 정도를 판단(변색 정도를 3단계로 구분; 상 - 변색 무, 중 - 회색으로 약간 변색, 하 - 검게 변색)

2) 발연성 : IEC 1034에 준하여 케이블 완제품 상태로 시험을 하였다. 투과율 60% 이상을 만족하여야 한다.

3) 난연성 : IEC 332-3 cat.A의 난연시험 규격에 준하여 시험하였다. 70,000 Btu/hr의 열량을 40분간 가한다. 연소 시험 후 케이블의 연소 길이는 2.44m이어야 한다.

4) 인장강도 및 신장율 : ASTM D 638에 준하여 인장강도 및 신장율을 측정하였다.

5) 산소지수 : ASTM D 2863에 준하여 시험을 하였다.

본 실시예 1 ~ 2에서는 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체 및 극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트 삼량체를 혼용하여 베이스 수지로 사용하였다. 수산화 마그네슘과 하이드로탈사이트의 첨가에 따른 아연 도금된 철선의 부식정도와 난연성 및 저발연성 그리고 기계적 특성에 대하여 알아보았다. 특히, 본 발명에서 사용한 수산화 마그네슘은 표면 처리되지 않았거나 실란 및 폴리머로 표면 처리된 것이다. 그리고, 활제 및 산화방지제와 가교를 위한 가교제 및 가교조제를 적용하였다.

실시예 3 ~ 4에서는 본 발명에서 적용한 산화방지제와 수산화마그네슘 및 하이드로탈사이트의 혼용에 의한 작용 효과에 대하여 나타내었다. 그리고, 실시예 1 ~ 4에서와 같은 난연제 및 첨가제들을 적용하였다.

비교예 1 ~ 3의 경우는 실시예와 비교하여 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체의 수지에 스테아린산이나 올레익산으로 표면 처리된 수산화 마그네슘 및 수산화 알루미늄 등의 난연제를 단독으로 적용하였을 경우에 대한 시험 결과를 비교하였다. 또한, 가교 과정에서 산성 가스의 생성을 최소화하기 위하여 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체와 에틸렌프로필렌 삼량체를 혼용한 경우에 대해서도 비교하였다.

이상의 실시예에서 언급한 난연재료들은 오픈롤에서 믹싱 후 170℃에서 10분간 성형 후 시험용 시편을 제조하여 특성들을 평가하였다. 케이블을 제조한 후 IEC 332-3 cat.A의 난연시험과 IEC 601034의 연기밀도 시험을 실시하였다.

실시에 1 ~ 4의 시험 결과를 살펴보면 수산화 마그네슘을 단독으로 첨가한 경우 보다는 하이드로탈사이트와 혼용한 경우에, 가공 후 아연 도금된 철선의 부식정도가 개선됨을 알 수 있다. 또한, 수산화 마그네슘과 하이드로탈사이트와 같은 염기성의 난연제와 폴리카보디이미드류의 산화방지제를 적절히 혼용하여 사용함으로써 철선의 부식을 해결할 수 있었다. 하이드로탈사이트는 수산화 마그네슘과의 혼용에 따른 상승효과가 있어 난연성과 저발연성이 향상되었다.

본 발명의 실시예와 같은 재료를 적용한 케이블에 대한 난연 시험을 한 결과 연소길이는 1.2 미터 미만의 연소 특성을 나타내었으며 저발연성 시험 결과 70% 이상의 투과율을 나타내었다.

비교예와 같이 스테아린산 혹은 올레익산으로 표면처리된 수산화 마그네슘이나 다양한 수산화 알루미늄으로는 아연 도금된 철선의 부식을 개선할 수 없었다. 에틸렌 프로필렌 삼량체를 도입한 재료의 경우 난연성 및 일반 기계적 물성이 저하되었다.

**발명의 효과**

상기 언급한 바와 같은 본 발명에 따른 열경화성 난연재료 조성물에 의하면, 케이블의 철선 외장 및 철선 편조체의 부식 및 변색을 억제하고, 연소시 저발연성 및 난연성이 뛰어나고, 화재시 안정성에 있어서도 우수한 효과가 있다.

비록 본 발명이 상기 언급된 바람직한 실시예와 관련하여 설명되어졌지만, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 따라서 첨부된 특허청구범위는 본 발명의 요지에 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함한다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

에틸렌비닐 아세테이트 공중합체 및 극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트의 혼용 베이스 수지 100 중량부에 대하여, 수산화 마그네슘과 하이드로 탈사이트를 혼용한 수화금속화합물 80 ~ 180 중량부, 활제 및 가공조제 0.5 ~ 5 중량부, 산화방지제 2 ~ 10 중량부, 난연보조제 5 ~ 20 중량부, 커플링제 0.5 ~ 5 중량부, 가교조제 0.5 ~ 5 중량부 및 가교제 3 ~ 15 중량부로 구성되는 것을 특징으로 하는 열경화성 난연재료 조성물.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 상기 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체의 비닐 아세테이트 함량은 28 ~ 70wt%인 것을 특징으로 하는 열경화성 난연재료 조성물.

**청구항 3.**

제 1 항에 있어서, 상기 극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트는 극성기의 함량이 0.5 ~ 2.0wt%이며 비닐 아세테이트의 함량이 14 ~ 28wt%인 에틸렌비닐 아세테이트 삼량체인 것을 특징으로 하는 열경화성 난연재료 조성물.

**청구항 4.**

제 1 항에 있어서, 상기 극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트는 상기 베이스 수지 100 중량부에 대하여 0 ~ 15 중량부로 구성되는 것을 특징으로 하는 열경화성 난연재료 조성물.

**청구항 5.**

제 1 항에 있어서, 상기 수화금속화합물 중 상기 수산화마그네슘은 70 ~ 140 중량부, 하이드로탈사이트는 10 ~ 40 중량부로 구성되는 것을 특징으로 하는 열경화성 난연재료 조성물.

**청구항 6.**

제 1 항 또는 제 5 항에 있어서, 상기 수산화마그네슘은 비표면 처리되었거나, 실란 또는 폴리머로 표면처리된 것을 특징으로 하는 열경화성 난연재료 조성물.

**청구항 7.**

제 1 항에 있어서, 상기 산화방지제는 폴리카보디이미드를 1 ~ 8 중량부 적용한 것을 특징으로 하는 열경화성 난연재료 조성물.