

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C08L 31/04

(45) 공고일자 2005년03월08일
(11) 등록번호 10-0473564
(24) 등록일자 2005년02월17일

(21) 출원번호 10-2001-0074372
(22) 출원일자 2001년11월27일

(65) 공개번호 10-2003-0043291
(43) 공개일자 2003년06월02일

(73) 특허권자 엘지전선 주식회사
서울특별시 강남구 삼성동 159

(72) 발명자 안명진
서울특별시 강남구 개포동 대청아파트 302동 710호
박도현
경기도 안양시 동안구 호계동 1055 무궁화아파트 112동 905호
이건주
경기도 안양시 동안구 호계동 555 엘지전선(주) 연구소
김상철
서울특별시 강남구 대치동 청실아파트 9동 801호
옥정빈
서울특별시 노원구 중계2동 상아아파트 17동 309호

(74) 대리인 손은진

심사관 : 하승규

(54) 열가소성 난연재료 조성물

요약

본 발명은 케이블이나 전선의 시스체로 쓰이는 열가소성 난연재료 조성물에 관한 것으로, 에틸렌비닐 아세테이트 50 ~ 90 중량부, 극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트 0 ~ 15 중량부 및 선형저밀도 폴리에틸렌 5 ~ 40 중량부로 구성되는 베이스 수지 100 중량부에 대하여, 수산화 알루미늄 20 ~ 100 중량부, 수산화 마그네슘 40 ~ 130 중량부, 활제 및 가공조제 0.5 ~ 5 중량부, 난연보조제 및 보강제 0.1 ~ 10 중량부 및 산화방지제 0.5 ~ 5 중량부로 구성되는 것을 특징으로 한다. 상기와 같은 열가소성 난연재료 조성물은 IEC 332-3 cat.A 의 난연등급과 IEC 601034 및 NES 711 의 저발연 특성과 MIL-C-24643의 저독성 특성을 만족하는 특성이 있다.

색인어

시스체, 열가소성, 난연, 저독성

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 난연재료 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 케이블이나 전선의 시스체로 쓰이는 저발연, 저독성을 가진 열가소성 난연재료 조성물에 관한 것이다.

종래의 선박용 케이블은 그 사용 용도와 장소에 따라 다양한 제품들로 구별된다. 근래 들어 해양 구조물 및 선박에서의 화재시 인명 및 장비들의 보호와 손실을 최소화시키기 위한 다양한 품질의 케이블 개발들이 이루어지고 있다. 종래의 선박용 케이블은 난연화에 대한 관심과 그 개발들이 적었으나, 근래 들어 그 사용의 범위가 확대되고 선박내 및 부대 시설에서의 화재시 난연 케이블의 용도 및 역할에 대한 관심사가 커지면서 고난연화에 대한 요구가 확대되고 있다.

기존의 기술에 의하면 선박용 케이블의 난연 등급 중 상위인 IEC 332-3 cat.A급을 만족할 뿐만 아니라 전기적 특성과 연소특성 또한 만족하는 난연재료 및 선박용 케이블이 개발되었다.

종래의 발명 및 기술에서 적용된 할로젠을 함유한 수지를 베이스로 하는 난연재료는 기계적 물성 및 고난연성을 확보할 수 있었지만 적용재료 자체가 환경친화적이지 않을 뿐만 아니라 베딩체 및 시스체로 적용된 할로젠을 함유한 난연 재료로는 IEC 601034와 같은 저발연 특성을 만족할 수 없었다.

이에 대해 보다 진보된 할로젠 프리 난연기술 및 발명에서는 난연성을 확보하기 위하여 금속수화물이나 기타 난연 보조제를 다량 적용하였으며 저발연성을 위해서는 연기밀도 억제제를 다량 사용하였다. 일반적으로 연기밀도 억제제로는 징크보레이트와 같은 봉산아연류나 주석류의 보조난연제를 사용하였다. 그러나, 이러한 기술은 난연성 향상에 기여하는 효과가 미미할 뿐만 아니라 발연농도 억제 효과에도 한계를 가지고 있었다. 또한, 재료의 기계적 특성 및 가열 후 특성 값의 저하를 초래하는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 창작한 것으로서, 본 발명의 목적은 화재시의 안전성을 확보하기 위하여 고난연성, 저발연성 및 저독성을 동시에 가지는 난연재료를 개발하고자 하는 것이다.

상기와 같은 본 발명의 목적은, 에틸렌비닐 아세테이트 50 ~ 90 중량부, 극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트 0 ~ 15 중량부 및 선형저밀도 폴리에틸렌 5 ~ 40 중량부로 구성되는 베이스 수지 100 중량부에 대하여, 수산화 알루미늄 20 ~ 100 중량부, 수산화 마그네슘 40 ~ 130 중량부, 활제 및 가공조제 0.5 ~ 5 중량부, 난연보조제 및 보강제 0.1 ~ 10 중량부 및 산화방지제 0.5 ~ 5 중량부로 구성되는 것을 특징으로 하는 열가소성 난연재료 조성물에 의하여 달성된다.

본 발명의 종래기술에 대한 차이점을 설명하면, 종래의 기술에서는 난연성을 높이기 위해 수산화 알루미늄, 훈타이트/하이드로마그네사이트 및 적인을 사용하였지만, 본 발명에서는 수산화 알루미늄과 수산화 마그네슘을 사용하였다. 또한, 종래의 기술하에서는 난연성은 향상되나 발연성과 독성이 동시에 높아지는 문제가 있어 이에 IEC 601034의 저발연 특성을 만족하는 재료가 발명되기는 하였으나 보다 심한 규격인 NBS 711 저발연 특성과 저독성 특성을 만족하지 못하였다. 이에 대해 본 발명에 의한 난연재료는 고난연성, 저발연성 및 저독성을 동시에 만족할 수 있는 시스체재료에 관한 것이다.

본 발명에서는 기존의 기술과 차별되게 극성기의 함량이 높지 않은 베이스 수지와 열분해 거동이 서로 다른 두 종류 이상의 무기난연제를 혼용하고 종래 기술에서 널리 사용하던 적인을 배제함으로써 난연성, 저발연 특성 및 저독성을 만족하였다. 그리고, 주 난연성을 확보하기 위하여 열분해 거동이 다른 두 종류의 수화 금속화합물로 표면 처리되지 않은 수산화 알루미늄과 수산화 마그네슘을 혼용하여 사용하였다.

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 열가소성 난연재료 조성물의 구성에 대하여 설명하기로 한다.

상기 열가소성 난연재료 조성물은 베이스 수지 100 중량부에 대하여, 수산화 알루미늄 20 ~ 100 중량부, 수산화 마그네슘 40 ~ 130 중량부, 활제 및 가공조제 0.5 ~ 5 중량부, 난연보조제 및 보강제 0.1 ~ 10 중량부 및 산화방지제 0.5 ~ 5 중량부로 구성된다.

상기 베이스 수지로서는 상이한 물성과 화학구조를 갖는 3종의 서로 다른 수지들을 혼용하여 사용하였는 바, 상기 베이스 수지는 에틸렌비닐 아세테이트 50 ~ 90 중량부, 극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트 0 ~ 15 중량부 및 선형저밀도 폴리에틸렌 5 ~ 40 중량부로 구성되어 있다. 상기 에틸렌비닐 아세테이트의 비닐아세테이트의 함량은 20 ~ 50 wt%이며, 상기 극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트의 극성기의 함량은 0.5 ~ 2wt%이고, 비닐아세테이트의 함량은 14 ~ 33wt%이다.

상기 수산화 알루미늄은 20 ~ 100 중량부를 사용하였는 바, 20 중량부 이하에서는 혼용된 수산화 마그네슘과의 난연 상승효과 및 탄화층의 고형화 효과를 얻을 수 없었고, 인장강도의 상승효과를 얻을 수 없었다. 100 중량부 이상에서는 다량의 수산화 알루미늄에 의한 난연상승 효과가 크지 않았으며 신장율이 저하되었다.

상기 수산화 마그네슘은 40 ~ 130 중량부를 사용하였는 바, 40 중량부 이하에서는 수화화합물의 혼용에 의한 난연 상승효과가 적었고, 130 중량부 이상에서는 기계적 강도가 저하되고 탄화층의 고형화가 작았다.

또한, 상기 수산화 알루미늄과 수산화 마그네슘은 수화금속 화합물들로 표면처리된 수산화 알루미늄과 수산화 마그네슘 혼용물 70 ~ 170 중량부로 대체하여 구성될 수도 있다.

상기 활제 및 가공조제는 0.1 ~ 5 중량부를 사용하였는 바, 활제의 함량이 0.1 중량부 이하에서는 재료의 점도저하에 의한 가공성 향상을 기대할 수 없었으며, 5 중량부 이상에서는 난연성과 저발연성 및 인장강도가 저하되었다.

그리고, 상기 보조난연제로서는 실리콘을 1 ~ 5 중량부를 사용하여 난연성을 보강하였다.

본 발명에 따른 저발연성 난연재료는 연기밀도(smoke index) 25 미만을 만족할 뿐만 아니라 할로겐 함량 0.2 %의 할로겐 프리 특성과 5 이하의 독성 지수를 만족하는 할로겐 프리 난연재료에 대한 것이다.

또한, 본 발명에 의한 난연재료는 선박용 케이블의 시스템으로 적용되어 케이블 완제품에서 IEC 332-3 cat.A의 난연 등급을 만족할 뿐만 아니라 저발연 특성인 IEC 601034와 NES 711을 만족하는 할로겐 프리 난연시스 재료에 관한 것이다. 또한, 본 발명에 따른 난연재료는 MIL-C-24643의 독성지수 시험결과 기존의 할로겐 난연재료 또는 비할로겐 난연재료에 대하여 우수한 저독성 특성을 갖는 케이블의 시스템재료에 대한 것이다.

이하 상기와 같은 구성을 갖는 본 발명에 따른 열가소성 난연재료 조성물의 실시예에 대하여 설명하기로 한다. 표 1에서는 각 실시예에 따른 난연재료 조성물의 배합비를 나타내었으며, 표 2에서는 각 실시예에 따른 물성평가 결과를 나타내었다.

본 실시예 1 ~ 5에서는 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체와 선형저밀도 폴리에틸렌을 혼용하여 베이스 수지로 사용하였다. 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체 수지에 탄화층의 고형화를 촉진시키고 발연농도의 억제를 위해 수산화 알루미늄과 수산화 마그네슘을 주난연제로 하고 보조난연제로 실리콘을 사용하였다. 상기의 실시예들은 에틸렌비닐 아세테이트, 선형저밀도 폴리에틸렌, 수화알루미늄과 수화마그네슘을 인자로 하는 실험계획법에 의거한 실시예이다.

비교예 A와 B의 경우는 실시예와 비교하여 적인을 첨가한 것으로, 적인이 난연재료에서 난연성과 발연성에 미치는 영향 및 다른 기계적, 열적 특성에 미치는 영향을 실시예와 비교하였다. 또한, 비교예 C에서는 수산화알루미늄과 훈타이트/하이드로 마그네사이트를 적용한 재료의 난연성, 독성 등을 비교하였다.

이상의 실시예와 비교예에서 언급한 난연재료들은 오픈플에서 믹싱 후 170℃에서 5분간 성형 후 시험용 시편을 제조하여 특성들을 평가하였다. 시험용 시편으로서 케이블을 제조한 후 IEC 332-3 cat.A의 난연시험과 IEC 601034 시험과 NES 711의 연기밀도 시험을 실시하였다.

본 발명에 따른 실시예와 비교예에서와 같은 재료를 적용한 케이블에 대한 난연시험을 한 결과 연소길이는 모두 1.5 미터 미만의 연소특성을 보였다.

그러나, 비교예와 같이 적인을 사용하면 연기밀도(smoke index)가 2배 가량 증가하는 특성을 보였다. 또한, 비교예 C와 같이 수산화 알루미늄과 훈타이트 및 하이드로 마그네사이트를 사용한 난연재료의 경우에는 독성지수가 현저히 증가하는 결과를 나타내었다.

또한, 본 발명에 적용된 난연시스템은 혼용된 수화 금속화합물들 간의 난연상승 효과가 촉진되어 높은 산소지수 값을 나타내었으며 탄화된 재 또한 고형화된 딱딱한 형상을 보였다.

표 1.
난연재료 조성물의 배합비

배합제	실시예					비교예		
	1	2	3	4	5	A	B	C
에틸렌비닐 아세테이트, 비닐아세테이트 28wt%	60	80	80	60	70	80	70	80
극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트	10	10	10	10	10	10	10	10
선형저밀도 폴리에틸렌	30	10	10	30	20	10	20	10
수산화 마그네슘	100	60	100	60	80	100	80	-
수산화 알루미늄	40	80	40	80	60	40	60	90
훈타이트 및 하이드로 마그네사이트	-	-	-	-	-	-	-	50
산화방지제	1	1	1	1	1	1	1	1
활제	2	2	2	2	2	2	2	2
실리콘	3	3	3	3	3	3	3	3
적인	-	-	-	-	-	1	1	1

표 2.
난연재료 조성물의 물성평가 결과

시험항목		실시예					비교예		
		1	2	3	4	5	A	B	C
IEC 332-3 cat.A ¹⁾ 연소길이(m)		1.2	1.1	1.0	1.5	1.3	1.3	1.3	1.1
연기밀도 ²⁾ (smoke index)		24	21	22	23	20	40	39	42
상온특성 ³⁾	인장강도 (kg/mm ²)	1.65	1.12	1.03	1.87	1.37	1.0	1.3	1.2
	신장율(%)	102	185	191	115	157	180	140	170
내열특성 ⁴⁾	인장잔율(%)	106	104	105	99	98	100	95	94
	신장잔율(%)	105	96	74	89	86	70	80	81
발연성 ⁵⁾		합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격
산소지수(%) ⁶⁾		39	40.5	41.5	34.5	38	43	40	39
독성지수 ⁷⁾		1	2	2	1	1.5	3	3	7

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

2) 연기밀도 : NES 711에(Heat flux : 2.5 W/cm²) 준하여 평가하였으며 플레이밍(flamming) 방법에 의한 연기밀도 값을 표시하였다.

시편규격 : 7.5 cm × 7.5 cm × 3 mm

$$\text{연기밀도(Smoke Index)} = \frac{D_s \text{ at } T_{70}}{t_{70}} + \frac{D_s \text{ at } T_{40}}{t_{40}} + \frac{D_s \text{ at } T_{10}}{t_{10}} + \frac{D_s \text{ at } T_{\min}}{t_{\min}} \cdot \frac{X - T_{\min}}{X - Y}$$

3) 상온특성 : ASTM D638에 준하여 인장강도 및 신장율을 측정하였다.

4) 내열특성 : ASTM D638에 준하여 100℃에서 168시간 열처리 후 인장강도 및 신장율을 측정하였다.

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

6) 산소지수 : ASTM D2863에 준하여 시험을 하였다.

7) 독성지수 : MIL-C-24643에 준하여 시험을 하였다.

발명의 효과

상기 언급한 바와 같이 본 발명에 따른 열경화성 난연재료 조성물에 의하면, IEC 332-3 cat.A 난연등급과 IEC 601034, NES 711에 따른 저발연 특성을 만족하는 등 난연성, 저발연성을 만족하며, 독성에 있어서도 종래에 대비하여 50% 이상 현저히 감소되는 특징이 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 50 ~ 90 중량부, 극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트 0 ~ 15 중량부 및 선형저밀도 폴리에틸렌 5 ~ 40 중량부로 구성되는 베이스 수지 100 중량부에 대하여,

수산화 알루미늄 20 ~ 100 중량부, 수산화 마그네슘 40 ~ 130 중량부, 활제 및 가공조제 0.5 ~ 5 중량부, 난연보조제 및 보강제 0.1 ~ 10 중량부 및 산화방지제 0.5 ~ 5 중량부로 구성되는 것을 특징으로 하는 열가소성 난연재료 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 에틸렌비닐 아세테이트의 비닐아세테이트의 함량은 20 ~ 50 wt%인 것을 특징으로 하는 열가소성 난연재료 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 극성기가 도입된 에틸렌비닐 아세테이트의 극성기의 함량은 0.5 ~ 2wt%이고, 비닐아세테이트의 함량은 14 ~ 33wt%인 것을 특징으로 하는 열가소성 난연재료 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 수산화 알루미늄과 수산화 마그네슘은 수화금속 화합물들로 표면처리된 수산화 알루미늄과 수산화 마그네슘 혼용물 70 ~ 170 중량부로 구성되는 것을 특징으로 하는 열가소성 난연재료 조성물.