(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.⁷ H01B 3/44

(21) 출원번호

(73) 특허권자

(45) 공고일자 2005년03월30일 (11) 등록번호 10-0479738 (24) 등록일자 2005년03월21일

(65) 공개번호 10-2003-0075503

2003년09월26일

(43) 공개일자

(22) 출원일자 2002년03월19일

엘지전선 주식회사

10-2002-0014764

서울특별시 강남구 삼성동 159

(72) 발명자 김상철

서울특별시강남구대치동청실아파트9동801호

옥정빈

서울특별시노원구중계2동상아아파트17동309호

이건주

서울특별시강남구개포동주공아파트705동302호

박도현

경기도안양시동안구호계동무궁화아파트112동905호

안명진

서울특별시강남구개포동대청아파트302동710호

(74) 대리인 최용원 이상용

김상우

심사관: 이경열

(54) 절연재료용 고분자 조성물과 이를 이용한 차량용 전선

요약

본 발명은 전선의 절연재료용 고분자 조성물에 관한 것으로서, 특히 일반전선에 비해 상대적으로 우수한 기계적, 전 기적 특성이 요구되는 철도차량용 전선에 사용되는 고분자 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 고분자 조성물은

- (1) (a) 아세트산 비닐의 함량이 28%인 에틸렌-아세트산 비닐 공중합수지 60 내지 100 중량부; 및 (b) 말레산 무수물을 도입한 에틸렌 비닐 아세테이트 수지 5 내지 30 중량부를 혼합한 기본수지 100중량부와;
- (2) 무기난연제 30 내지 90 중량부와;
- (3) 무기난연조제 10 내지 30 중량부와;
- (4) 할로겐 난연제 20 내지 50 중량부와;
- (5) 가교제 1 내지 4 중량부; 및
- (6) 가교조제 3 내지 6 중량부를 포함한다.

대표도

도 1

색인어

절연전선, 차량용 전선, 변색, 절연저항, 가교제, 가교조제

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 차량용 전선의 구조를 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전선의 절연재료용 고분자 조성물에 관한 것으로서, 특히 일반전선에 비해 상대적으로 우수한 기계적, 전 기적 특성이 요구되는 철도차량용 전선에 사용되는 고분자 조성물에 관한 것이다.

철도차량용 전선은 일반 전선에 비해 매우 가혹한 조건에서 사용되므로 내열성, 내유성 등에 있어서 뛰어난 특성을 갖추어야 하며, 특히 고온과 저온에서 뿐 아니라 급격한 온도 변화와 같은 다양한 기후 조건에서도 장시간 특성을 유지할 수 있어야 한다.

또한, 용도의 특성상 다수의 인명과 다량의 화물 및 장비에 대한 안전의 확보를 위하여 일정 수준 이상의 절연저항과 같은 전기적 물성의 발현과 유지가 매우 중요하다.

특히, 철도차량용 전선은 우수한 내열성, 내유성, 내한성, 화재 안정성 등의 기본적 물성 이외에도 내마모성, 내압축 성과 같은 고도 특성이 크게 요구된다.

철도차량용 전선이 요구하는 물성을 만족하기 위하여 본 발명자는 사용환경에 있어서 내열성/내유성과 동시에 우수한 내한성을 보이며 저발연 특성을 갖는 절연재료용 고분자 조성물을 대한민국 특허출원 제 2001-68731 호로 기출원한 바 있다.

상기 고분자 조성물은 내열성, 내유성, 내한성, 화재 안정성 등의 기본적인 물성이 우수하지만, 가열후 절연저항이 나 내마모성, 내압축성 및 색상 불변성 등이 만족스럽지 못하다.

따라서, 사용환경에 있어서 기본적으로 내열성과 내한성이 우수하고, 내유성과 저발연성 및 난연성을 나타냄과 동시에 가열후 절연저항과 내마모성 및 색상의 불변성이 우수한 차량용 전선 재료가 요청된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

종래의 철도차량용 전선 재료는 170℃의 온도에서 168시간 가열 후의 절연저항과 변색정도, 81.6g의 하중을 가한 상태로 250℃의 온도에 90분간 방치한 후의 늘어난 길이, 1000g 하중을 가한 스크레이퍼로 분당 55회 왕복 마모하 여 통전될 때까지의 횟수에 대한 기준을 동시에 만족할 수 없었다.

본 발명은 이러한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 상온에서 또는 가열후나 침유후에도 우수한 인장강도, 신장율, 저온특성, 난연특성을 나타낼 뿐만 아니라 가열후 절연저항, 내마모성, 내압축성이 우수하고, 색상의 불변특성이 뛰어난 차량용 전선 및 이 전선에 사용되는 고분자 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기에 설명될 것이며, 본 발명의 실시예에 의해 알게 될 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 첨부된 특허청구범위에 나타낸 수단 및 조합에 의해 실현될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 고분자 조성물은 아세트산 비닐의 함량이 28%인 에틸렌-아세트산 비닐 공중합수지와 말레산 무수물을 도입한 에틸렌-아세트산 비닐 공중합수지를 블렌드한 기본수지와 이 기본수지에 난 연특성을 부여하기 위한 난연제와, 가교제, 가교조제 및 기타 첨가제를 포함한다.

상기 기본수지는 아세트산 비닐의 함량이 28%인 에틸렌-아세트산 비닐 공중합수지 60 내지 100중량부와 말레산무수물을 도입한 에틸렌-아세트산 비닐 공중합수지 5 내지 30중량부를 블렌드한 것이다.

또한, 상기 기본수지는 아세트산 비닐의 함량이 28%인 에틸렌-아세트산 비닐 공중합수지 60 내지 100중량부와 저밀도 폴리에틸렌 5 내지 20 중량부 및 말레산 무수물을 도입한 에틸렌-아세트산 비닐 공중합수지 5 내지 30중량부를 블렌드하여 이루어질 수도 있다.

상기 난연제로는 무기난연제, 난연조제 및 할로겐 난연제를 사용하였다.

상기 무기난연제는 상기 기본수지 100중량부에 대하여 30 내지 90중량부가 사용된다. 이 무기난연제로는 비닐실 란, 지방산, 아미노 폴리실록산 등으로 표면 처리된 수산화 마그네슘 또는 수산화 알루미늄을 사용하였다. 이와같 이, 무기난연제를 표면처리하게 되면, 고분자 조성물의 기계적 특성과 난연특성이 보다 향상된다.

상기 무기난연조제는 상기 기본수지 100중량부에 대하여 10 내지 30중량부가 사용된다. 상기 고분자 조성물의 난 연특성을 보다 강화하기 위해 첨가되는 무기난연조제로는 안티몬계 및 아연계 물질이 사용되었다.

상기 할로겐 난연제는 상기 기본수지 100중량부에 대하여 20 내지 50중량부가 사용된다. 본 발명의 경우 상기 할로 겐 난연제로 브롬계 물질을 사용하였다.

상기 가교제는 상기 기본수지 100중량부에 대하여 1 내지 4 중량부 사용되며, 과산화계 가교제가 바람직하다.

상기 가교조제는 상기 기본수지 100중량부에 대하여 3 내지 6 중량부 사용되며, 시아누레이트계 가교조제가 바람 직하다.

상기 기타 첨가제는 고분자 조성물의 내구성과 가공성을 향상시키기 위해 첨가되는 것으로서, 산화방지제, 활제, 가 공조제로 이루어진다.

상기 산화방지제는 기본수지 100중량부에 대하여 2 내지 6 중량부 사용되는 것이 바람직하며, 특히 디알킬에스테르계, 티오에스테르계, 페놀계 물질 또는 이 물질들을 서로 혼합한 것을 사용한다.

상기 활제는 기본수지 100중량부에 대하여 2 내지 5 중량부 사용되었고, 상기 가공조제는 기본수지 100중량부에 대하여 0.5 내지 4 중량부 사용되었다.

또한, 본 발명의 차량용 전선은, 첨부도면 도 1에 도시된 바와같이, 도체다발; 도체다발을 둘러싼 절연체; 및 도체다발과 절연체 사이에 위치하는 분리용 필름으로 구성된다. 이때, 상기 절연체 부분은 전술한 본 발명의 고분자 조성물로 이루어진다.

이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 다음의 실시예에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능한 것은 물론이다.

실시예 1~3

하기 표 1과 같은 조성으로 오픈롤에서 혼련 후 170℃ 온도의 프레스에서 10분간 성형하여 본 발명에 따른 고분자 조성물로 구성된 절연재료 시편을 제조하였다. 또한, 상기 고분자 조성물을 이용하여 첨부도면 도 1과 같은 구조의 케이블(전선재료 시편)을 제조하였다. 이때, 상기 케이블의 절연재료 두께는 0.5 내지 5mm로 하였다.

제조된 시편에 대해 하기와 같이 상온특성, 절연저항, 가열후 절연저항, 변색특성, 내마모성 및 핫세트 시험을 실시 하였다.

비교예 1~4

하기 표 1과 같은 조성으로 오픈롤에서 혼련 후 170℃ 온도의 프레스에서 10분간 성형하여 고분자 재료 시편을 제 조하였다.

또한, 상기 고분자 조성물을 이용하여 첨부도면 도 1과 같은 구조의 케이블(전선재료 시편)을 제조하였다. 이때, 상기 케이블의 절연재료 두께는 0.5 내지 5mm로 하였다.

이렇게 제조된 시편에 대해 하기와 같이 상온특성, 절연저항, 가열후 절연저항, 변색특성, 내마모성 및 핫세트 시험을 실시하였다.

	丑 1.	
레 2	신시예 3	

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
수지 a	80	80	80	80	80	90	90
수지 b	10	_	_	20	10	10	10
수지 c	10	20	20	_	10	_	_
무기난연제a	_	_	_	50	40	_	_

무기난연제b	40	70	40	_	-	60	20
할로겐	45	35	35	45	45	45	45
난연제							
무기	25	20	20	25	25	25	45
난연조제							
활제	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
가공 조제	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화방지제	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
가교제	3	3	3	6	7	6	7
가교조제	5	5	4	2	3	2	5

수지 a: 아세트산 비닐 28% 함유 에틸렌-아세트산 비닐 공중합 수지

수지 b: 저밀도 폴리에틸렌

수지 c: 말레산 무수물을 도입한 에틸렌-아세트산 비닐 공중합 수지

무기난연제 a : 표면 처리하지 않음

무기난연제 b: 비닐실란으로 표면처리함

시험예

상기 실시예 $1\sim3$ 및 비교예 $1\sim4$ 의 고분자 재료 시편에 대해 다음과 같은 시험을 실시하여 특성을 평가하였다. 그 평가결과는 하기 표 2와 같다.

(1) 상온특성

ICEA S 66-524 규격에 따라 인장강도와 신장율을 측정하였을때 인장강도는 $1.0 {\rm kg_f/mm^2}$ 이상, 신장율은 200% 이상 이어야 한다.

(2) 절연저항

HP 4339B와 HP 16008B 절연저항 측정장치를 이용하여 절연저항을 측정하였을때 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 값을 나타내어야 한다.

(3) 가열후 절연저항

상기 시편을 170[℃]의 온도에 168시간 방치한 후, 절연저항을 측정하였을 때 $10^{14}\Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 값을 나타내어야한다.

(4) 변색특성

상기 시편을 170℃의 온도에 168시간 방치한 후, 원래의 색상과 비교하여 변색이 나타나지 않아야 한다.

(5) 내마모성

Wellman Thermal System의 158L238G1 또는 General Electric의 Repeated abrasion tester 내마모성 측정장치를 이용하여 61cm(24인치)의 길이에서 양끝 2.5cm(1인치)씩을 벗겨내어 고정한 8AWG의 전선시료에 대하여내마모성을 시험하였다.

RC 61-65 규격의 SAE W2 공구강으로 제작된, 모서리의 각도가 90°이고 반지름이 0.13mm(0.005인치)인 스크레이퍼에 1000g의 하중을 가한 상태로 전선시료의 1cm 길이에 대하여 분당 55회 왕복시켜 통전이 이루어질 때 까지내마모성 시험을 실시하고, 연속하여 시계방향으로 90°회전시켜 전선의 4분면 모두를 시험하였을때 2000회 이상까지 절연상태가 유지되어야 한다.

(6) 핫세트

시편에 81.6g의 하중을 가하고, 250℃의 온도에 90분간 방치한 후 길이를 측정하고, 실온에 5분간 방치한 후 길이를 측정하였을때 각각 원래 길이의 75%와 15% 이상 변화가 일어나지 않아야 한다.

		丑 2.				
실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4

인장강도	1.72	1.42	1.71	1.75	1.81	1.61	1.76
(kg _f /mm²)							
신장율(%)	296	334	316	261	178	271	245
절연저항	11.24	15.75	7.44	0.75	0.49	0.61	2.04
(10 ¹⁴ $Ω \cdot cm$)							
가열후	6.36	7.87	4.87	0.31	0.14	0.39	1.46
절연저항							
$(10^{14}\Omega \cdot \text{cm})$							
내마모성	합격	합격	합격	합격	합격	탈락	합격
핫세트	합격	합격	합격	탈락	합격	합격	합격
변색정도	합격	합격	합격	탈락	탈락	탈락	탈락

특성의 평가결과

실시예 1~3

상기 실시예 1 ~ 3의 경우, 170 ℃의 온도에 168시간 방치한 후, HP 4339B와 HP16008B 절연저항 측정장치를 이용하여 절연저항을 측정하였을때 10^{14} Ω·cm 이상의 값을 나타내어 가열 후에도 절연저항의 정도가 충분히 유지됨을 확인하였다.

또한, 상기 실시예의 시료를 같은 조건에 방치한 후 색상을 조사하였을때, 변색이 전혀 감지되지 않았다.

Wellman Thermal System의 158L238G1 내마모성 측정장치를 이용하여 RC 61-65 규격의 SAE W2 공구강으로 제작된 반지름 0.13mm(0.005인치)의 스크레이퍼에 1000g의 하중을 가한 상태로 8AWG의 전선시료에 대하여 분당 55회 왕복시켜 통전이 이루어질때까지 내마모성 시험을 실시하였을때 2000회 이상까지 절연상태가 유지되었다.

또한, 81.6g의 하중을 가한 시료를 250℃의 온도에 90분간 방치한 후 늘어난 길이를 측정하는 핫세트 시험에서 1mm 이상 변화를 보이지 않았으며 이외에 기본적 물성인 인장강도와 신장률에서도 충분한 결과를 나타내었다.

비교예 1

아세트산 비닐의 함량이 28%인 에틸렌-아세트산 비닐 공중합 수지와 저밀도 폴리에틸렌 수지의 블렌드를 기본수지로 사용하고, 여기에 난연제 등을 첨가하였으며 과산화계 가교제와 가교조제의 비율은 6:2로 하였다.

그러나, 저밀도 폴리에틸렌의 함량과 가교제 대 가교조제의 비율문제로 인해 절연저항, 가열후 절연저항 및 변색 시험결과에서 불량이 발생하였다.

비교예 2

아세트산 비닐의 함량이 28%인 에틸렌-아세트산 비닐 공중합 수지, 저밀도 폴리에틸렌 수지 및 말레산 무수물을 도입한 에틸렌-아세트산 비닐 공중합수지의 블렌드를 기본수지로 사용하고, 가교제와 가교조제의 비율을 7:3으로 하였다.

비교예 2의 경우 상기 표 2에서 알 수 있는 바와같이, 가열후 절연저항 및 변색 시험결과에서 불량이 발생하였다.

비교예 3

아세트산 비닐의 함량이 28%인 에틸렌-아세트산 비닐 공중합수지와 저밀도 폴리에틸렌 수지의 블렌드를 기본수지로 사용하고, 가교제와 가교조제의 비율을 6:2로 하였다. 특히, 표면을 비닐 실란으로 처리한 무기난연제를 60중량부 사용하였다.

비교예 3의 경우 상기 표 2로부터 알 수 있는 바와같이, 절연저항, 가열후 절연저항, 내마모성, 변색 시험결과에서모두 불량이 발생하였다.

비교예 4

아세트산 비닐의 함량이 28%인 에틸렌-아세트산 비닐 공중합수지와 저밀도 폴리에틸렌 수지의 블렌드를 기본수지로 사용하고, 가교제와 가교조제의 비율을 7:5로 하였다. 특히, 표면을 비닐 실란으로 처리한 무기난연제를 20중량부 사용하였다.

비교예 4의 경우 상기 표 2로부터 알 수 있는 바와같이, 절연저항 특성과 내마모성은 만족하였으나 변색에서 문제가 발생하였다.

즉, 상기 비교예 1 ~ 4의 특성 평가결과로부터 알 수 있는 바와같이, 기본수지를 적절하게 블렌드하고, 무기난연제의 표면을 비닐 실란으로 처리하는 것에 의해 내마모성과 가열후 절연저항 등의 특성은 개선할 수 있으나 가열 후 변색이 되는 문제는 해결할 수 없다.

이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 특허 청구 범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

발명의 효과

본 발명에 따른 절연재료용 고분자 조성물은 철도차량용 전선에 요구되는 난연성, 저발연성, 내열성, 내유성, 내한성 및 우수한 기계적 특성과 같은 기본적인 물성이 우수할 뿐만 아니라 사용환경에 있어서 절연저항 및 색상 변화등의 특성이 고온의 열 이력에 대하여 매우 안정되어 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 삭제

청구항 2. ^{삭제}

청구항 3.

- (1) 아세트산 비닐의 함량이 28%인 에틸렌-아세트산 비닐 공중합수지 60 내지 100 중량부와; 말레산 무수물을 도입한 에틸렌 비닐 아세테이트 수지 5 내지 30 중량부; 및 저밀도 폴리에틸렌 5 내지 20중량부를 혼합한 기본수지 100중량부와;
- (2) 무기난연제 30 내지 90 중량부와;
- (3) 무기난연조제 10 내지 30 중량부와;
- (4) 할로겐 난연제 20 내지 50 중량부와;
- (5) 가교제 1 내지 4 중량부; 및
- (6) 가교조제 3 내지 6 중량부를 포함하고;

상기 가교제와 가교조제의 첨가비율이 3:4 ~ 3:5인 것을 특징으로 하는 절연재료용 고분자 조성물.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

산화방지제 2 내지 6 중량부와, 활제 2 내지 5 중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 조성물.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

가공조제 1 내지 4 중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 조성물.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

상기 무기난연제가 비닐실란, 지방산, 또는 아미노 폴리실록산으로 표면처리된 수산화마그네슘 또는 수산화알루미늄인 것을 특징으로 하는 고분자 조성물.

청구항 7.

제 5 항에 있어서,

상기 할로겐 난연제가 브롬계 물질인 것을 특징으로 하는 고분자 조성물.

청구항 8.

제 5 항에 있어서,

상기 난연조제가 안티몬 또는 아연계 물질인 것을 특징으로 하는 고분자 조성물.

청구항 9.

제 5 항에 있어서,

상기 산화방지제가 디알킬에스테르계, 티오에스테르계, 페놀계 물질 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징 으로 하는 고분자 조성물.

청구항 10.

제 5 항에 있어서,

상기 가교제는 과산화계 물질이고, 상기 가교조제는 시아누레이트계 물질인 것을 특징으로 하는 고분자 조성물.

청구항 11.

도체다발; 도체다발을 둘러싼 절연체; 및 도체다발과 절연체 사이에 위치하는 분리용 필름을 포함하는 차량용 전선으로서,

상기 절연체가

- (1) (a) 아세트산 비닐의 함량이 28%인 에틸렌-아세트산 비닐 공중합수지 60 내지 100 중량부; 및
- (b) 말레산 무수물을 도입한 에틸렌 비닐 아세테이트 수지 5 내지 30 중량부를 혼합한 기본수지 100중량부와;
- (2) 무기난연제 30 내지 90 중량부와;
- (3) 무기난연조제 10 내지 30 중량부와;
- (4) 할로겐 난연제 20 내지 50 중량부와;
- (5) 가교제 1 내지 4 중량부; 및
- (6) 가교조제 3 내지 6 중량부를 포함하는 고분자 조성물로 이루어진 것을 특징으로 하는 차량용 전선.

청구항 12.

제 11 항에 있어서,

상기 기본수지에 저밀도 폴리에틸렌 5 내지 20 중량부를 더 혼합한 것을 특징으로 하는 전선.

청구항 13.

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 가교제와 가교조제의 첨가비율이 3:4 ~ 3:5인 것을 특징으로 하는 전선.

청구항 14.

제 13 항에 있어서, 상기 고분자 조성물이

산화방지제 2 내지 6 중량부와, 활제 2 내지 5 중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전선.

청구항 15.

제 14 항에 있어서, 상기 고분자 조성물이

가공조제 1 내지 4 중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전선.

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

상기 무기난연제가 비닐실란, 지방산, 또는 아미노 폴리실록산으로 표면처리된 수산화마그네슘 또는 수산화알루미늄인 것을 특징으로 하는 전선.

도면

도면1

