

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷ (45) 공고일자 2005년12월14일
H01B 3/30 (11) 등록번호 10-0536124

(24) 등록일자 2005년12월06일

(21) 출원번호 10-2003-0022090

(65) 공개번호 10-2004-0088086

(22) 출원일자 2003년04월08일

(43) 공개일자 2004년10월16일

(73) 특허권자 엘에스전선 주식회사
서울특별시 강남구 삼성동 159

(72) 발명자 옥정빈
서울특별시노원구중계동상아아파트17동309호

안명진
서울특별시강남구개포동대청아파트304동508호

(74) 대리인 손은진

심사관 : 강상윤

(54) 고내열성을 갖는 절연물 및 이를 포함하는 전선

요약

본 발명은 전선 및 전선의 절연 재료에 관한 것으로, 보다 상세하게는 가볍고, 내열성이 뛰어난 산업용 전선 및 절연재료를 제공하는 것이다. 그리고, 불소수지인 폴리플루오르화비닐리덴에 기초한 고내열성 절연 재료가 MIL-81044에 의한 라이프 사이클 시험(200°C / 168 시간)과 가속 노화(Accelerated aging)시험 (300°C / 6 시간) 기준을 통과할 수 있는, 전선 및 그 전선에 사용될 수 있는 절연재료를 제공한다. 이를 위해, 도체(10); 축선방향으로 상기 도체(10)가 통과하며, 가교 폴리올레핀 재질로 성형된 1차 절연층(20); 상기 1차 절연층(20)을 둘러싸고, 폴리플루오르화비닐리덴 및 0 내지 50중량부의 헥사플루오르프로필렌을 단독으로 혹은 공중합하거나 혼합한 베이스 수지와 상기 베이스 수지 100 중량부에 대하여 페놀계 산화방지제 0.001 내지 2 중량부, 인계 산화방지제 0.01 내지 4 중량부, 가교조제 1 내지 10 중량부를 포함하는 2차 절연층(30);으로 구성되는 것을 특징으로 하는 고내열성을 갖는 전선이 제공된다.

대표도

도 1

색인어

전선, 절연, 폴리플루오르화비닐리덴, 가교, 트리메틸알릴이소시아누레이트

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 고내열성을 갖는 절연물로 2차 절연층을 형성한 전선의 부분 절개도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호 설명>

- 10 : 도체,
- 20 : 1차 절연층,
- 30 : 2차 절연층.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전선 및 전선의 절연 재료에 관한 것으로, 보다 상세하게는 가볍고, 내열성이 뛰어난 산업용 전선 및 절연재료의 조성에 관한 것이다.

일반적으로, 비행기, 특수 산업용 기기에는 많은 전자제품이 탑재되어 있고, 이에 따라 다량의 전선들이 필요하게 된다. 특히, 비행기 등과 같은 분야에서는 특성상 중량이 가벼우면서도 엄격한 물리적, 전기적 시험기준을 통과해야 하는 어려움이 있다. 이와 동시에 전선을 가늘게 만들면 저항이 증가하기 때문에 자체 발열이 문제로 대두되고, 이를 극복하기 위해 고성능의 내열성을 갖출 것을 요구하고 있다.

이러한 특수한 전선 가운데 MIL-81044 규격에 준하는 전선으로 도체를 둘러싸는 1차 절연층은 폴리알켄에 기초한 재료를 사용하고, 1차 절연층을 둘러싸는 2차 절연층은 불소수지 중 폴리플루오르화비닐리덴(PVdF, Poly-vinylidene fluoride, $-[CH_2CF_2]-$)을 이용한 것이 일반적으로 사용되고 있다.

그런데, 이와 같은 종래의 기술로는 폴리플루오르화비닐리덴 재료의 시편 형상 시험 및 그 평가가 용이하지 않기 때문에 1차 절연층인 폴리알켄에 대한 재료 연구가 주로 진행되어 왔다. 즉 이러한 1차 절연층의 내열성, 난연성 등을 높여 전체 전선의 특성을 향상시키는 것이다. 특히, 폴리플루오르화비닐리덴 재료에 관하여서는 폴리플루오르화비닐리덴을 헥사플루오르프로필렌의 공중합도가 낮은 재료를 사용하거나, 조사가교를 위한 가교조제의 양을 조절하여 가교도를 높이거나, 과량의 산화방지제를 첨가하여 고내열성을 구현하는 것이 일반적으로 알려진 기술이었다.

보다 상세하게는 이와같은 종래의 기술 중에서, 헥사플루오르프로필렌의 공중합도가 낮은 재료를 사용하는 경우에 유연성이 감소하는 반면, 강도 등의 기계적 물성이 증가하게 된다. 따라서, 폴리플루오르화비닐리덴을 헥사플루오르프로필렌의 공중합도가 낮은 재료를 사용하는 방법은 이러한 성질을 이용하여 내열성을 향상시키는 방법이다.

또한, 산화방지제를 증량하는 기술은, 고온에서의 고분자 재료의 내구성을 증가시키기 위하여 일반적으로 사용하는 방법으로, 고온에서 폴리플루오르화비닐리덴 사슬이 분해되는 것을 산화방지제가 막아 주는 기능을 이용한 것이다.

그리고, 가교조제의 양을 증량하는 방법은 고분자 사슬의 가교도가 가교조제의 양에 비례한다는 것을 이용한 것으로, 일반적으로 가교도가 증가하면 고분자를 구성하는 사슬의 길이와 개수가 증가하여 결합력이 강해지고 내열성 또한 증가하는 것으로 알려져 있다.

그러나, 상술한 종래의 기술들은 내열성을 높이기 위하여 폴리플루오르화비닐리덴의 공중합도가 낮은 재료를 사용하는 경우에 유연성이 떨어지는 문제점을 가지고 있으며, 산화방지제를 증량하는 경우에는 기계적 물성의 저하가 발생한다. 그리고, 가교 조제를 증량하거나 조사량을 늘려 가교도를 높이는 경우에는 제조 비용의 증가를 피할 수 없다는 문제점을 가지고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은, 불소수지인 폴리플루오르화비닐리덴에 기초한 고내열성 절연 재료가 MIL-81044에 의한 라이프 사이클 시험(200°C / 168 시간)과 가속 노화 (Accelerated aging) 시험 (300°C / 6 시간) 기준을 통과할 수 있는 고내열성을 갖는 절연물 및 이를 포함하는 전선을 제공하는 것이다.

상기와 같은 본 발명의 목적은, 폴리플루오르화비닐리덴 및 0 내지 50중량부의 헥사플루오르프로필렌을 단독으로 혹은 공중합하거나 혼합한 베이스 수지; 및

상기 베이스 수지 100중량부에 대하여 페놀계 산화방지제 0.01 내지 2 중량부, 인계 산화방지제 0.01 내지 4 중량부, 가교조제 1 내지 10 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 고내열성을 갖는 절연물에 의하여 달성될 수 있다.

그리고, 상기 가교조제는 트리메틸알릴이소시아누레이트인 것이 바람직하다.

아울러, 상기와 같은 본 발명의 목적은 또한, 도체(10);

축선방향으로 상기 도체(10)가 통과하며, 가교 폴리올레핀 재질로 성형된 1차 절연층(20);

상기 1차 절연층(20)을 둘러싸고, 폴리플루오르화비닐리덴 및 0 내지 50중량부의 헥사플루오르프로필렌을 단독으로 혹은 공중합하거나 혼합한 베이스 수지와 상기 베이스 수지 100 중량부에 대하여 페놀계 산화방지제 0.001 내지 2 중량부, 인계 산화방지제 0.01 내지 4 중량부, 가교조제 1 내지 10 중량부를 포함하는 2차 절연층(30);으로 구성되는 것을 특징으로 하는 고내열성을 갖는 전선에 의해서도 달성될 수 있다.

여기서, 상기 가교조제는 트리메틸알릴이소시아누레이트인 것이 더욱 바람직하다.

또한, 상기 2차 절연층(30)을 조사 가교하는 것이 가장 바람직하다.

본 발명의 그 밖의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 분명해질 것이다.

발명의 구성 및 작용

이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 고내열성을 갖는 절연물 및 이를 포함하는 전선에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

우선, 도 1은 본 발명에 따른 고내열성을 갖는 절연물로 2차 절연층을 형성한 전선의 부분 절개도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 동축 전선의 중심에는 도체(10)가 축선방향으로 연장되어 있고, 그 표면상에는 1차 절연층(20)이 성형되어 있으며, 1차 절연층(20)의 표면에는 동심으로 2차 절연층(30)이 성형되어 전선을 구성하고 있다.

1차 절연층(20)은 내열성을 높인 폴리알켄 베이스의 재료를 적용하고, 2차 절연층(30)은 고내열성을 가진 폴리플루오르화비닐리덴 베이스의 절연 재료로 구성하였다.

2차 절연층(30)의 고내열성을 갖는 절연 재료의 조성물은 폴리플루오르화비닐리덴 혹은 헥사플루오르프로필렌이 0 wt%에서 50 wt% 까지 도입된 폴리플루오르화비닐리덴, 혹은 이들간의 블렌드를 베이스 수지로 한다. 그리고 이러한 베이스 수지 100 중량부에 대하여 페놀계 산화방지제 0.01 중량부에서 2 중량부, 인계 산화방지제 0.01에서 4 중량부의 산화방지제를 포함하고, 가교조제로 1 중량부에서 10 중량부의 트리메틸알릴-이소시아누레이트로 구성한다.

본 발명의 고내열성 절연재료는 베이스수지로 폴리플루오르화비닐리덴 혹은 헥사플루오르프로필렌이 도입된 폴리플루오르화비닐리덴 혹은 이들의 블렌드를 사용하였다. 이들중 헥사플루오르프로필렌이 도입된 폴리플루오르화비닐리덴은 내열성은 다소 떨어지나 유연성을 증가시키는 효과가 있었다.

산화방지제로서 사용된 페놀계 산화방지제는 0.01 중량부 이하인 경우에는 내열성이 떨어지며, 2 중량부 이상에서는 가교도를 저하시키며 기계적 특성이 나빠지는 경향을 보였다. 인계 산화방지제의 경우 또한, 0.01 중량부 이하인 경우에는 내열성이 현저히 떨어지며, 4 중량부 이상에서는 기계적 특성이 매우 나빠졌다.

가교 조제로 사용된 트리메틸알릴-이소시아누레이트는 1 중량부 이하에서는 가교 반응이 제대로 일어나지 않아 가교도가 떨어져 내열성이 나빠졌으며, 10 중량부 이상에서는 가교 반응에 참가하는 라디칼 형성이 너무 과다하게 되어 재료의 가교도는 높아지나 분자량은 작아져 물리적 성질과 내열성이 저하되었다.

이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 각각 비교하기로 한다. 우선, [표 1]은 4가지 실시예에 대한 각 성분량을 나타내는 표이다.

[표 1]

배합제	실시예			
	1	2	3	4
폴리플루오르화비닐리덴	100	100	-	-
헥사플루오르프로필렌 도입된 폴리플루오르화비닐리덴	-	-	100	100
페놀계 산화방지제	0.5	0.5	0.5	0.5
인계 산화방지제	1.5	1.5	1.5	1.5
티오계 산화방지제	-	-	-	-
트리메틸알릴-이소시아누레이트	2	2	2	2
트리알릴-이소시아누레이트	-	-	-	-

상기의 [표 1]에서 알 수 있는 바와 같이, 모든 실시예는 가교조제로 트리메틸알릴-이소시아누레이트를 2중량부 만큼 사용하고, 페놀계 산화방지제를 1차 산화방지제로 적용하며, 인계 산화방지제를 2차 산화방지제로 도입하였다.

실시예 1과 실시예 2는 유연성은 다소 떨어지지만 내열성이 뛰어난 폴리플루오르화비닐리덴을 베이스 수지로 사용하고, 실시예 3과 실시예 4는 내열성이 다소 떨어지지만 유연성이 뛰어난 헥사플루오르프로필렌이 도입된 폴리플루오르화비닐리덴을 베이스 수지로 적용하였다.

또한, 가교도의 영향을 파악하기 위하여 실시예 1과 실시예 3은 전자선의 조사량을 10mA로 하였고, 실시예 2와 실시예 4는 조사량을 늘려 13mA로 하였다.

다음의 [표 2]는 상기와 같은 실시예의 비교예이다.

[표 2]

배합제	비교예		
	A	B	C
폴리플루오르화비닐리덴	-	-	100
헥사플루오르프로필렌 도입된 폴리플루오르화비닐리덴	100	100	-
페놀계 산화방지제	-	0.5	0.5
인계 산화방지제	-	-	-
티오계 산화방지제	-	1.5	1.5
트리메틸알릴-이소시아누레이트	-	-	-
트리알릴-이소시아누레이트	2	2	2

상기 [표 2]의 비교예에서, 모든 비교예는 트리알릴-이소시아누레이트를 가교조제로 사용하였고, 조사량은 10 mA 로 동일하게 적용하였다. 비교예 B와 비교예 C는 1차 산화방지제로 페놀계 산화방지제를, 2차 산화방지제로는 티오계 산화방지제를 사용하였다.

또한, 비교예 C는 폴리플루오르화비닐리덴을 베이스 수지로 사용하였고, 비교예 A와 B는 헥사플루오르프로필렌이 도입된 폴리플루오르화비닐리덴을 베이스 수지로 사용하였다. 그리고, 비교예 A에서 산화방지제는 첨가하지 않았다.

이하에서는, [표 1]에 대한 실시예와 [표 2]에 대한 비교예에 대하여 가교도와 내열성을 평가하는 시험에 대해 설명하고, 그 결과를 [표 3]으로 정리하도록 한다.

우선, 가교도 시험은 ASTM D2765에 의하여 실험하였다. 그리고, 내열성 시험은 MIL-81044의 라이프 사이클 시험 기준으로 실험하였으며, 실험 조건은 200 °C, 168 시간 이다. 또한, 가속 내열성 시험은 MIL-81044의 가속 노화(accelerated aging) 시험 기준으로 실험하였으며 실험 방법은 내열성 시험과 동일하나 조건은 300 °C, 6시간 이다.

[표 3]

시험항목	실시예				비교예		
	1	2	3	4	A	B	C
가교도(%)	73.8	75.8	62.7	65.3	77.1	74.8	70.3
내열성(200°C, 168시간)	통과	통과	통과	통과	실패	실패	통과
가속 내열성(300°C, 6시간)	통과	통과	통과	통과	실패	실패	실패

상기와 같은 구체적인 시험방법 및 [표 3]의 시험결과에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 가교도는 비교예의 가교도에 비하여 대체적으로 낮은 수준을 유지하고 있으며, 특히 실시예의 가교도는 63% 정도의 비교적 낮은 가교도에서도 내열성 시험과 가속 내열성 시험 기준을 만족하는 것으로 나타났다.

특히, 비교예에 제시한 예들은 비교적 높은 가교도를 가지고 있지만, 내열 특성을 보유하지 못하는 경우가 많으며, 특히 가속 내열성은 모두 만족하지 못하였다. 즉, 본 발명에서 도입된 트리메틸알릴이소시아누레이트 가교조제와 인계 산화방지제를 사용하는 경우 낮은 가교도에서도 재료의 내열성을 현저히 높일 수 있었다.

비록, 본 발명의 도면에 도시된 전선에서는 1, 2차 절연층만이 도시되어 있으나, 본 발명은 이에 국한될 필요없이, 상기와 같은 조성을 갖는 절연층을 복수개 이용하거나, 피복층의 일부로서 상기와 같은 조성물을 사용하는 것이 본 발명의 요지에 포함될 것이다.

발명의 효과

상기 설명한 바와 같이 본원발명에 따른 고내열성을 갖는 절연물 및 이를 포함하는 전선에 의하면, 전선의 절연물로 사용하는 재질에 대해 첨가제, 특히 가교조제와 산화방지제를 적절히 적용하여 내열성을 기존에 비하여 현저히 높일 수 있는 효과가 있다.

또한, 기존의 기술과 차별되게 고온에서의 열안정성이 뛰어난 가교조제인 트리메틸알릴-이소시아누레이트를 사용하고, 기존의 티오계 산화방지제 대신 고온 가공에 적합한 인계 산화방지제를 사용함으로써 고온 안정성을 보장할 수 있는 특성이 있다.

이러한 효과들은 구체적으로는 불소수지인 폴리플루오르화비닐리덴에 기초한 고내열성 절연 재료가 MIL-81044에 의한 라이프 사이클 시험(200°C / 168 시간)과 가속 노화(Accelerated aging)시험 (300°C / 6 시간) 기준을 통과할 수 있다는 것이다.

비록 본 발명이 상기 언급된 바람직한 실시예와 관련하여 설명되어졌지만, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 따라서 첨부된 특허청구의 범위는 본 발명의 요지에서 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리플루오르화비닐리덴 및 0 내지 50중량부의 헥사플루오로프로필렌을 단독으로 혹은 공중합하거나 혼합한 베이스 수지; 및

상기 베이스 수지 100중량부에 대하여 페놀계 산화방지제 0.01 내지 2 중량부, 인계 산화방지제 0.01 내지 4 중량부, 트리메틸알릴이소시아누레이트인 가교조제 1 내지 10 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 고내열성을 갖는 절연물.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

도체(10);

축선방향으로 상기 도체(10)가 통과하며, 가교 폴리올레핀 재료로 성형된 1차 절연층(20);

상기 1차 절연층(20)을 둘러싸고, 폴리플루오르화비닐리덴 및 0 내지 50중량부의 헥사플루오로프로필렌을 단독으로 혹은 공중합하거나 혼합한 베이스 수지와 상기 베이스 수지 100 중량부에 대하여 페놀계 산화방지제 0.001 내지 2 중량부, 인계 산화방지제 0.01 내지 4 중량부, 트리메틸알릴이소시아누레이트인 가교조제 1 내지 10 중량부를 포함하는 2차 절연층(30);으로 구성되는 것을 특징으로 하는 고내열성을 갖는 전선.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제 3 항에 있어서, 상기 2차 절연층(30)을 조사 가교한 것을 특징으로 하는 고내열성을 갖는 전선.

도면

도면1

