

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 67/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년08월16일 10-0612404 2006년08월07일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-0031431	(65) 공개번호	10-2005-0106254
(22) 출원일자	2004년05월04일	(43) 공개일자	2005년11월09일

(73) 특허권자	엘에스전선 주식회사 서울특별시 강남구 삼성동 159
(72) 발명자	옥정빈 서울특별시서초구반포4동미도아파트307동1207호 안명진 서울특별시강남구개포동대청아파트304동508호
(74) 대리인	손은진

심사관 : 정진성

(54) 열가소성 탄성체로 이루어진 비할로겐 전선 조성물 및 이를 이용한 전선

요약

본 발명은 열가소성 탄성체로 이루어진 비할로겐 전선 조성물 및 이를 이용한 전선에 관한 것으로 보다 자세하게는 폴리에스테르 계통의 열가소성 탄성체를 이용하여 고강도, 고신율, 고내열성 및 고난연성 특성을 갖는 비할로겐 전선 조성물 및 이를 이용한 전선에 관한 것이다. 본 발명은 비할로겐 전선 조성물에 있어서, 폴리에스테르 계통의 열가소성 탄성체, 수산화마그네슘, 산화방지제 및 가수분해 방지제를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체로 이루어진 고강도, 고신율, 고내열성 및 고난연성 비할로겐 전선 조성물을 통하여 달성될 수 있다.

색인어

비할로겐, 폴리에스테르, 열가소성, 탄성체, 수산화마그네슘, 산화방지제, 가수분해 방지제, 고강도, 고신율, 고내열성, 고난연성, 전선

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 열가소성 탄성체로 이루어진 비할로겐 전선 조성물 및 이를 이용한 전선에 관한 것으로 보다 자세하게는 폴리에스테르 계통의 열가소성 탄성체를 이용하여 고강도, 고신율, 고내열성 및 고난연성 특성을 갖는 비할로겐 전선 조성물 및 이를 이용한 전선에 관한 것이다.

철도 차량이나 지하철 및 고속철의 신호용 및 제어용 전선으로 사용되는 전선은 특징적으로 고강도, 고내열성 및 고난연 특성을 요구하고 있다. 이러한 특성을 만족하기 위하여 기존에는 가교된 염화 폴리에틸렌(CPE)을 사용하였다. 그러나, 이 가교 염화 폴리에틸렌의 경우, 요구되는 전기적 특성을 만족하기 위하여 두꺼운 절연 재료가 필요하였다.

이에 강도 및 내열성이 우수한 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)로 이를 대체하여 그 무게를 줄이고자 하는 노력이 계속 되어 폴리부틸렌 테레프탈레이트 재료에 브롬계 난연제를 사용하여 고강도, 고내열성 및 고난연 특성을 만족하는 제품들이 사용되어졌다.

이후, 친환경성에 대한 요구가 거세지면서 브롬계 난연제를 비할로겐 난연제로 대체하고자 하는 연구가 진행되어 왔으나 비할로겐 난연제를 첨가하는 경우에 강도 및 내열성이 급격히 저하되는 문제가 있어 이를 극복하기 위한 다양한 시도가 진행되어 왔다.

기존에는 폴리부틸렌 테레프탈레이트나 폴리에스테르 에스테르계의 열가소성 탄성체(TPE)와 폴리에테르이미드 실록산(PIS)을 블렌드하여 강도와 내열성을 유지하면서 비할로겐 난연을 구현하는 방법이 사용되고 있다.

폴리부틸렌 테레프탈레이트계 수지의 구조에 포함되어 있는 에스테르기는 금속과 가수 분해 반응을 일으키기 때문에 비할로겐 난연제로 주로 사용되는 금속 수화물, 특히 수산화마그네슘(MDH)과 함께 사용할 경우, 물성 및 내열성의 저하로 인하여 난연성을 유지할 만한 충분한 양의 금속 수화물을 사용할 수가 없음은 알려진 사실이다.

종래에 사용한 폴리부틸렌 테레프탈레이트나 폴리에스테르 에스테르계의 열가소성 탄성체(TPE)와 폴리에테르이미드 실록산(PIS)을 블렌드하는 방법은 비결정성 수지인 폴리에테르이미드 실록산이 금속 수화물을 충분히 받아들여 강도와 내열성을 유지하게 된다.

이렇게 첨가된 금속 수화물뿐 아니라, 폴리부틸렌 테레프탈레이트나 폴리에스테르 에스테르계의 열가소성 탄성체의 산소 지수가 20% 내지 23% 인데 반하여 폴리에테르이미드 실록산은 그 구조상 할로겐을 가지고 있지 않음에도 불구하고 46% 정도의 높은 난연성을 가지고 있다는 특징을 이용하여 적은 양의 금속 수화물로도 충분한 난연성을 확보하는 기술이다.

더욱이, 폴리에테르이미드 실록산은 권장 가공온도가 300℃이나, 유리전이온도가 146℃인 비결정성 수지로 폴리부틸렌 테레프탈레이트계의 녹는 온도인 225℃보다 많이 높지 않은 250℃정도 에서도 가공이 가능하다는 장점이 있다.

하지만, 종래에 사용하고 있는 폴리에테르이미드 실록산을 블렌드하는 방법은 폴리에테르이미드 실록산이 다른 수지에 비하여 상당히 고가여서 제품의 전체적인 가격이 상승하게 된다는 문제점이 있다.

또한, 비록 폴리에테르이미드 실록산의 일반적인 가공 온도보다 낮은 250℃에서 가공한다고 하더라도, 열에 민감한 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 녹는 온도인 225℃보다 높은 온도에서 가공하여야 하므로 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지의 미세한 분해를 야기하여 물성의 저하를 가져올 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 열가소성 탄성체로 이루어진 비할로겐 전선 조성물 및 이를 이용한 전선에 관한 것으로 폴리에테르이미드 실록산에 비하여 저가이면서 가공 온도도 현저히 낮은 열가소성 탄성체의 블렌드를 사용하여 구현한 고강도, 고신율, 고내열성 및 고난연성을 가진 비할로겐 전선 조성물 및 이를 이용한 전선을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 상기와 같은 목적은 비할로겐 조성물에 있어서, 폴리에스테르 계통의 열가소성 탄성체, 수산화마그네슘, 산화방지제 및 가수분해 방지제를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체로 이루어진 고강도, 고신율, 고내열성 및 고난연성 비할로겐 전선 조성물을 통하여 달성될 수 있다.

또한, 상기 목적은 상기 폴리에스테르 계통의 열가소성 탄성체는 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리카프로락톤 공중합체 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체중 어느 하나 또는 혼합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체로 이루어진 고강도, 고신율, 고내열성 및 고난연성 비할로겐 전선 조성물을 통하여도 달성될 수 있다.

또한, 상기 목적은 상기 폴리에스테르 계통의 열가소성 탄성체 100 중량부에 대하여, 상기 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체의 함량이 10 내지 90 중량부인 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체로 이루어진 고강도, 고신율, 고내열성 및 고난연성 비할로겐 전선 조성물을 통하여도 달성될 수 있다.

또한, 상기 목적은 상기 수산화마그네슘은 30 중량부, 상기 산화방지제는 4 중량부 및 상기 가수분해 방지제는 3 중량부인 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체로 이루어진 고강도, 고신율, 고내열성 및 고난연성 비할로겐 전선 조성물을 통하여도 달성될 수 있다.

또한, 상기 목적은 상기 전선 조성물로 단일층 또는 2 이상의 층을 이루어 형성되는 전선을 통하여도 달성될 수 있다.

본 발명의 다른 목적들, 분명한 장점들 및 신규한 특징들은 이하의 상세한 설명에 따른 바람직한 실시예들로부터 더욱 분명해 질 것이다.

발명의 구성 및 작용

이하 본 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시예와 본 발명과 비교되는 비교예를 통하여 상세히 살펴본다.

본 발명은 비할로겐 전선 조성물로서 폴리에스테르 계통의 열가소성 탄성체, 수산화마그네슘, 산화방지제 및 가수분해 방지제를 포함하는 전선 조성물이다. 본 발명의 구성요소에 대해서 살펴본다.

본 발명의 기술적 특징부분이 폴리에스테르계 열가소성 탄성체이다.

본 발명에서는 폴리에스테르계 열가소성 탄성체의 블렌드를 사용하여 고강도, 고신율, 고내열성 및 고난연성을 가진 비할로겐 전선 재료를 구현한다. 본 발명에서 사용한 폴리에스테르계 열가소성 탄성체는 보다 상세하게는 열가소성 폴리에스테르-에스테르 공중합체(TPE-E copolymer)들이다.

폴리부틸렌 테레프탈레이트에 기초한 열가소성 폴리에스테르-에스테르 공중합체에서 본 발명에서 사용한 것은 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리카프로락톤(PBT/PCL) 공중합체와 난연 보강된 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산(PBT/PBA) 공중합체 두 가지다.

본 발명은 폴리부틸렌 테레프탈레이트에 기초한 열가소성 폴리에스테르-에스테르 공중합체의 블렌드로 구성된다. 본 발명에서 사용한 난연 보강된 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체는 자체로 멜라민 계의 난연제가 첨가되어 난연성을 일차적으로 향상시킨 수지이다. 그러나, 멜라민 계의 난연제는 연소시 고형물(char)을 전혀 형성하지 못하고 연소시 수지가 흘러내리므로 전선 재료로 단독으로 적용하기는 어려우며 심지어 산소 지수조차 측정 불가능하다.

난연 보강된 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체에 수산화마그네슘을 10 중량부 내지 50 중량부 정도를 첨가하면 고형물이 잘 형성되며 산소지수를 30 이상 확보할 수 있다. 그러나 이 경우 내열성이 현저히 저하되는 문제가 있다.

이런 현상을 극복하기 위하여 난연 보강된 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체 수지에 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리카프로락톤 공중합체를 도입하였고, 이 수지의 폴리카프로락톤 부분이 수산화마그네슘과 충분히 결합하여 가열 후의 물성 저하를 현저히 감소시키는 역할을 한다. 뿐만 아니라, 난연 보강된 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체의 멜라민과의 상승 작용으로 두 수지 중 어느 하나만 사용한 경우보다 난연성이 현저히 향상되는 것으로 드러났다.

폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체 수지에 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리카프로락톤 공중합체를 블렌드한 폴리에스테르 계통의 열가소성 탄성체 100 중량부에 대하여, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체는 10 중량부 내지 90 중량부인 것이 바람직하다. 함량이 10 중량부 이하가 사용된 경우에는 난연성이 현저히 저하되며, 반대

로 90 중량부 이상 사용된 경우에는 내열성이 현저히 떨어진다. 따라서 폴리에스테르 계통의 열가소성 탄성체의 함량 100 중량부에 대하여 보다 바람직하게는 15 중량부 내지 85 중량부이며, 더욱 바람직하게는 20 중량부 내지 80 중량부이다. 각각의 함량범위에서 난연성과 내열성이 더욱 증가한다.

본 발명은 상기의 수치들을 기본으로 하여 가공 및 열안정성을 향상하기 위한 산화방지제와 가수 분해를 방지하기 위한 가수분해 방지제 등의 첨가제 적당량, 그리고 난연성을 향상시키기 위한 수산화마그네슘을 첨가하는 것이 바람직하다.

산화방지제는 1 중량부 내지 10 중량부인 것이 바람직하고 산화방지제의 종류에 대해서는 통상적으로 주로 사용하는 산화방지제를 쓰는 것이 바람직하다. 열가소성 탄성체의 산화방지를 목적으로 한다면 페놀계, 아민계, 황계, 인계 등의 다양한 종류를 각각 적용하거나 혼합하여 적용할 수 있으며 특정 산화방지제에 국한되지 않는다.

가수분해 방지제는 1 중량부 내지 8 중량부인 것이 바람직하고 본 발명에 의한 전선 조성물의 제조에 있어 가수분해를 방지하기 위하여 사용된다. 본 발명에 쓰이는 가수분해 방지제는 통상적인 폴리카르보디이미드계나 아크릴계의 가수분해 방지제 또는 이들의 혼합을 사용하는 것이 바람직하나 동일한 작용효과를 낸다면 특정 가수분해 방지제에 한정되지 않는다.

이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 살펴본다. 본 발명의 실시예는 [표 1]과 같다. 모든 실시예는 수산화마그네슘을 30 중량부, 산화 방지제와 가수분해 방지제를 각각 4 중량부와 3중량부씩 첨가하였다.

실시예는 수치로 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리카프로락톤 공중합체와 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체를 사용하여 다양한 블렌드 비율에 대하여 제시하였다. [표 1]은 본 발명의 바람직한 실시예의 성분비를 나타낸 표이다.

[표 1]

배합제	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리카프로락톤 공중합체	10	50	70	90
폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체	90	50	30	10
수산화마그네슘	30	30	30	30
산화방지제	4	4	4	4
가수분해 방지제	3	3	3	3

모든 비교예는 실시예와 마찬가지로 수산화마그네슘을 30 중량부, 산화 방지제와 가수분해 방지제를 각각 4 중량부와 3중량부씩 첨가하였다.

비교예는 수치로 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리카프로락톤 공중합체, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체 및 폴리에테르이미드 실록산을 사용하여 실시예와 비교하였다. [표 2]는 본 발명과 비교되는 비교예의 성분비를 나타낸 표이다.

[표 2]

배합제	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리카프로락톤 공중합체	100	-	-	70
폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체	-	100	80	30
폴리에테르이미드 실록산	-	-	20	-
수산화마그네슘	30	30	30	30
산화방지제	4	4	4	4
가수분해 방지제	3	3	3	3

[표 1]의 실시예와 [표 2]의 비교예에 대하여 기계적 물성, 내열성 및 난연성에 대한 평가 방법은 다음과 같다.

- ① 기계적 물성: IEC 60811-1-1의 방법을 따랐다. 두께 3mm의 시편을 사용하여 분당 50mm의 속도로 시험을 진행하였다.
- ② 내열성: 180℃로 유지되는 오븐에서 168시간 동안 노화를 진행한 후, 상기의 기계적 물성 측정법과 동일한 방법으로 시험하였다.
- ③ 난연성: 산소지수를 측정하였다.

실시예의 결과에서 보듯이 본 발명에서 제시한 조성물은 상온에서의 기계적 특성과 고온에서의 노화 이후의 기계적 특성이 우수하며 산소 지수 또한 높은 값을 가지는 것을 알 수 있다. 인장 강도 등의 기계적인 물성 및 내열성은 실시예 1에서 실시예 4로 갈수록 향상되는 것을 알 수 있는데 이는 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리카프로락톤 공중합체가 수산화마그네슘과 잘 결합하기 때문이다. 또한 산소 지수는 보다 복잡한 경향을 보이거나 모든 실시예에서 27 이상의 높은 난연성을 가진다.

비교예 1 및 비교예 2는 각각 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리카프로락톤 공중합체 혹은 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체 전체를 사용한 경우이며, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리카프로락톤 공중합체만 사용한 비교예 1의 경우 난연성이 급격히 떨어지며, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체만 사용한 비교예 2의 경우는 내열성 특히 내열 신장율이 현저히 저하되는 것을 제시하였다.

비교예 3 및 비교예 4는 기존의 기술인 폴리에테리미드 실록산을 사용한 경우로서, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체와 블렌드한 비교예 3은 기계적 특성 특히 인장 강도가 현저히 낮은 값을 가지며, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리카프로락톤 공중합체와 블렌드한 비교예 4는 뛰어난 기계적 물성과 내열성을 가지는데 반해 난연성이 본 발명에 비하여 다소 떨어진다. [표 3]는 상기 실시예와 비교예의 물성을 평가하여 정리한 표이다.

[표 3]

시험항목		실시예				비교예			
		1	2	3	4	1	2	3	4
기계적 물성 ^①	인장강도(kgf/mm ²)	2.1	2.3	2.5	2.8	2.8	1.9	1.9	2.6
	신장율(%)	420	750	450	500	700	280	30	380
내열성 ^②	인장강도(kgf/mm ²)	2.2	2.5	2.8	2.8	2.9	2.1	2.3	2.8
	신장율(%)	40	80	100	150	200	2	35	230
산소지수(%) ^③		30	28	32	27	23	33	30	26

발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 설명함으로써 본 발명을 더욱 상세하게 설명하였다. 그러나 본 발명의 권리범위는 상기 실시예에 한정되는 것은 아니라 첨부된 특허청구범위내에서 다양한 형태의 실시예로 구현될 수 있다. 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 가능한 다양한 변형 가능한 범위까지 본 발명의 청구범위 기재의 요지범위 내에 있는 것으로 본다.

발명의 효과

상기 실시예의 결과를 통하여 알 수 있듯이 본 발명에 의한 전선 조성물 및 이를 이용한 전선은 상온에서의 기계적 특성과 고온에서의 노화 이후의 기계적 특성이 우수하며 산소 지수 또한 높은 값을 가지는 것을 알 수 있다. 인장 강도 등의 기계적인 물성 및 내열성은 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리카프로락톤 공중합체의 함량이 증가할수록 향상되는 효과를 나타낸다. 이로서 폴리에스테르 계통의 열가소성 탄성체를 이용하여 고강도, 고신율, 고내열성 및 고난연성 특성을 갖는 비할로겐 전선 조성물 및 이를 이용한 전선을 얻을 수 있다.

비록 발명이 상기에서 언급된 바람직한 실시예에 관해 설명되어졌으나, 발명의 요지와 범위를 벗어남이 없이 많은 다른 가능한 수정과 변형이 이루어질 수 있다. 따라서, 첨부된 청구범위는 발명의 진정한 범위내에서 속하는 이러한 수정과 변형을 포함할 것으로 예상된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

비할로겐 전선 조성물에 있어서,

폴리에스테르 계통의 열가소성 탄성체 100 중량부;

수산화마그네슘 10 중량부 내지 50 중량부;

산화방지제 1 중량부 내지 10 중량부; 및

가수분해 방지제 1 중량부 내지 8 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체로 이루어진 고강도, 고신율, 고내열성 및 고난연성 비할로겐 전선 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 계통의 열가소성 탄성체는 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리 카프로락톤 공중합체 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리부틸렌산 공중합체 중 어느 하나 또는 혼합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체로 이루어진 고강도, 고신율, 고내열성 및 고난연성 비할로겐 전선 조성물.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 계통의 열가소성 탄성체 100 중량부에 대하여, 상기 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리 부틸렌산 공중합체의 함량이 10 내지 90 중량부인 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체로 이루어진 고강도, 고신율, 고내열성 및 고난연성 비할로겐 전선 조성물.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 의한 전선 조성물로 단일층 또는 2 이상의 층을 이루어 형성되는 전선.