

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 67/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년09월19일 10-0622600 2006년09월04일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-0033179	(65) 공개번호	10-2005-0108118
(22) 출원일자	2004년05월11일	(43) 공개일자	2005년11월16일

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

심사관 : 김용

(54) 폴리에스테르 비할로겐 조성물 및 이를 이용한 전선

요약

본 발명은 적절한 작용기를 도입한 폴리올레핀을 이용하여 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리올레핀의 상용성을 높여서 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리올레핀의 블렌드를 적용한 고강도, 고신율, 고내열, 고절연 등의 특성을 가지는 폴리에스테르 비할로겐 조성물 및 이를 이용한 전선을 제공한다. 본 발명은 비할로겐 조성물에 있어서, 폴리올레핀, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 수산화마그네슘을 포함하는 것을 특징으로 하는 고강도, 고신율, 고내열의 폴리에스테르 비할로겐 조성물에 관한 것이다.

색인어

폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀, 무수말레산, 에폭시수지, 에틸렌 부틸 아크릴레이트, 수산화마그네슘, 산화방지제, 가수분해 방지제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리에스테르 비할로겐 조성물 및 이를 이용한 전선에 관한 것으로 보다 상세하게는 폴리에스테르 계통의 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 상용성이 높은 작용기가 첨가된 폴리올레핀의 블렌드를 사용하여 고강도, 고신율, 고내열성 등의 특성을 갖는 비할로겐 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 사용되었다.

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.

종래에는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 단독 혹은 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리에스테르 에스테르계의 열가소성 탄성체(TPE)의 블렌드에 주석 화합물 혹은 나노 난연제를 적용하여 강도와 내열성을 유지하면서 비할로겐 난연을 구현하는 방법이 사용되었다.

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

종래에 사용한 폴리부틸렌 테레프탈레이트 단독 혹은 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리에스테르 에스테르계의 열가소성 탄성체(TPE)의 블렌드에 주석 화합물 혹은 나노 난연제를 적용하는 방법은 이와 같이 가수 분해가 일어나는 수산화마그네슘을 완전히 배제하고 주석 화합물이나 나노 난연제로 전부 대체하거나 혹은 소량의 수산화마그네슘과 같이 사용하여 기계적 물성과 내열성을 유지하면서 비할로겐 난연을 구현하는 방법이다.

종래에 사용되고 있는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 단독 혹은 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리에스테르 에스테르계의 열가소성 탄성체(TPE)의 블렌드에 주석 화합물 혹은 나노 난연제를 적용하는 방법은, 주석 화합물이나 나노 난연제의 가격이 비교적 고가라는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로, 주석 화합물 혹은 나노 난연제보다 저가이면서 수급 및 관리가 용이한 수산화마그네슘을 사용하면서 고강도, 고신율 및 고내열 특성을 확보하기 위하여 상용성이 높은 작용기를 도입하여 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리올레핀의 상용성을 높여서 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리올레핀의 블렌드를 적용한 폴리에스테르 비할로겐 조성물 및 이를 이용한 전선을 제공하는 것을 목적으로 한다.

상기 목적은 비할로겐 조성물에 있어서, 폴리올레핀, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 수산화마그네슘을 포함하는 것을 특징으로 하는 고강도, 고신율, 고내열의 폴리에스테르 비할로겐 조성물을 통하여 이루어질 수 있다.

또한 상기 목적은 상기 폴리올레핀은 무수 말레산이 도입된 폴리올레핀 또는 에폭시기가 도입된 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체중 적어도 1 인 것을 특징으로 하는 고강도, 고신율, 고내열의 폴리에스테르 비할로겐 조성물을 통하여도 이루어질 수 있다.

또한, 상기 목적은 상기 폴리올레핀과 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 100중량부에 대하여 상기 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 함량이 50 중량부 내지 90 중량부인 것을 특징으로 하는 고강도, 고신율, 고내열의 폴리에스테르 비할로겐 조성물을 통하여도 이루어질 수 있다.

또한, 상기 목적은 상기 비할로겐 조성물에 산화방지제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고강도, 고신율, 고내열의 폴리에스테르 비할로겐 조성물을 통하여도 이루어질 수 있다.

또한, 상기 목적은 상기 비할로젠 조성물에 가수분해 방지제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고강도, 고신율, 고내열의 폴리에스테르 비할로젠 조성물을 통하여도 이루어질 수 있다.

또한, 상기 목적은 상기 폴리에스테르 비할로젠 조성물을 이용하여 만들어지는 것을 특징으로 하는 전선을 통하여도 이루어질 수 있다.

발명의 구성 및 작용

이하 본 발명에 의한 폴리에스테르 비할로젠 조성물 및 이를 이용한 전선에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명은 폴리에스테르 비할로젠 조성물 및 이를 이용한 전선에 관한 것이다. 본 발명에 의한 조성물은 에틸렌 폴리올레핀, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 수산화마그네슘을 기본으로 하며 산화방지제와 가수분해 방지제를 추가하여 포함할 수 있다. 이하 본 발명의 구성요소에 대해서 상세하게 설명한다.

본 발명은 적절한 작용기를 도입한 폴리올레핀과 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 블렌드를 이용하여 수산화마그네슘을 적당량 첨가하고도 고강도, 고신율 및 고내열성을 유지하는 재료의 조성물 및 이를 이용한 전선에 관한 발명이다.

본 발명에서 적용한 폴리올레핀은 자세하게는 무수 말레산이 도입된 폴리올레핀(MAH-g-PO)과 에폭시기가 도입된 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체(EBA/GMA)이다.

본 발명은 폴리부틸렌 테레프탈레이트에 상기 무수 말레산이 도입된 폴리올레핀 또는 에폭시기가 도입된 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체 중 적어도 1을 함께 사용한다. 통상적으로 폴리올레핀과 폴리부틸렌 테레프탈레이트는 두 물질간 반응성 내지 상용성이 좋지 않기 때문에 본 발명은 폴리올레핀에 상용성이 좋은 작용기를 이용하고자 한다. 이러한 작용기가 붙은 폴리올레핀이 무수 말레산이 도입된 폴리올레핀과 에폭시기가 도입된 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체이다. 물론 본 발명에서 폴리올레핀과 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 반응성을 높이는 동일한 작용 효과를 하는 작용기라면 본 발명의 권리범위에 속한다고 할 것이다.

폴리부틸렌 테레프탈레이트는 고강도 및 고절연저항을 부여한다. 그리고 첨가된 무수 말레산이 도입된 폴리올레핀과 에폭시기가 도입된 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 수산화마그네슘과 적절히 결합하여 고신율 및 고내열 특성을 나타내게 된다.

본 발명은 상기의 폴리올레핀, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 수산화마그네슘을 기본으로 하여 가공 및 열안정성을 향상하기 위한 산화방지제와 가수 분해를 방지하기 위한 가수분해 방지제 등의 첨가제 적당량을 첨가한다. 상기 수산화마그네슘은 난연성을 향상시킨다.

본 발명에서 적용한 무수 말레산이 도입된 폴리올레핀의 무수 말레산과 에폭시기가 도입된 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체의 에폭시기와 부틸 아크릴레이트는 비교적 반응성이 뛰어난 작용기들로서, 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 에스테르기와 화학적으로 결합하거나, 수산화마그네슘의 표면 성분과 결합한다.

이러한 원리로 각 작용기들은 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 수산화마그네슘을 감싸게 되어 이 두 성분의 가수 분해 반응을 최대한 억제하게 된다. 뿐만 아니라, 조성물 내부의 성분 분포를 균일하고 연속적으로 만들게 된다. 이러한 작용의 결과로 고강도, 고신율 및 고내열 등의 특성을 얻을 수 있게 된다.

본 발명에서는 가수분해를 방지하기 위하여 상기와 같이 폴리올레핀이 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 수산화마그네슘을 감싸서 두 성분의 가수분해를 억제할 수도 있으며 이와 더불어 시중에 본 발명이 속하는 기술분야에서 용이하게 입수할 수 있는 가수분해 방지제를 사용할 수 있다. 이러한 가수분해 방지제와 함께 본 발명에서 구체적으로 밝히는 것과 같이 폴리올레핀에 반응성이 좋은 작용기를 도입하여 사용하는 것이 조성물의 수득율면에서는 바람직하지만 각각 개별적인 사용도 가능함은 물론이다.

폴리부틸렌 테레프탈레이트와 무수 말레산이 도입된 폴리올레핀 그리고 에폭시기가 도입된 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체로 이루어지는 100 중량부에 대하여, 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 함량은 50 중량부 내지 90 중량부인것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 함량은 65 중량부 내지 85 중량부이고 가장 바람직하게는 60 중량부 내지 80 중량부이다.

폴리부틸렌 테레프탈레이트가 50 중량부 이하가 사용 된 경우에는 강도가 현저히 저하되며, 반대로 90 중량부 이상 사용 된 경우에는 내열성이 현저히 떨어진다. 또한 강도의 현저한 저하와 내열성의 현저한 저하를 줄이기 위해서는 상기의 보다 바람직한 경우나 가장 바람직한 경우의 함량 범위를 사용하여야 한다.

상기와 같이, 본 발명에 의한 폴리에스테르 비할로겐 조성물 및 이를 이용한 전선은 폴리올레핀과 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 반응성을 높여서 수산화마그네슘, 산화방지제 그리고 가수분해방지제를 사용하여 고강도, 고절연, 고내열, 등의 특성을 가지는 조성물을 얻는다. 상기 산화방지제는 인계, 아민계, 페놀계 등, 본 발명이 속하는 기술분야에서 용이하게 입수할 수 있는 산화방지제를 사용하는 것이 바람직하며 이러한 산화방지제의 종류에 대해서는 공지이다. 본 발명에서의 작용효과를 나타내는 산화방지제라면 특정 산화방지제에 한정되지 아니한다.

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 가장 바람직한 실시예 및 본 발명과 비교되는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

본 발명의 실시예의 조성물의 성분비는 [표 1]과 같다. 모든 실시예는 수산화마그네슘을 20 중량부, 산화 방지제와 가수분해 방지제를 각각 3중량부씩 첨가하였다.

실시예는 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 무수 말레산이 도입된 폴리올레핀 그리고 에폭시기가 도입된 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체를 사용하여 다양한 블렌드 비율에 대하여 제시하였다.

[표 1]

배합제	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
폴리부틸렌 테레프탈레이트	50	50	70	90	40	70	70
무수 말레산이 도입된 폴리올레핀	15	35	15	5	30	15	15
에폭시기가 도입된 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체	35	15	15	5	30	-	-
에틸렌 옥텐 공중합체	-	-	-	-	-	15	-
에틸렌 비닐 아세테이트(VA=28중량%)	-	-	-	-	-	-	15
수산화마그네슘	20	20	20	20	20	20	20
산화방지제	3	3	3	3	3	3	3
가수분해 방지제	3	3	3	3	3	3	3

본 발명과 비교되는 비교예의 조성물에 대한 성분을 [표 2]에서 제시하였다. 비교예는 실시예와 마찬가지로 수산화마그네슘을 20 중량부, 산화 방지제와 가수분해 방지제를 각각 3중량부씩 첨가하였다.

비교예는 실시예에서 사용한 폴리부틸렌 테레프탈레이트만을 사용하여 수산화마그네슘, 산화방지제, 가수분해 방지제를 블렌드하여 실시예와 비교하였다.

[표 2]

배합제	비교예
폴리부틸렌 테레프탈레이트	100
무수 말레산이 도입된 폴리올레핀	-
에폭시기가 도입된 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체	-
에틸렌 옥텐 공중합체	-
에틸렌 비닐 아세테이트(VA=28중량%)	-

수산화마그네슘	20
산화방지제	3
가수분해 방지제	3

[표 1]의 실시예와 [표 2]의 비교예에 대하여 기계적 물성 및 내열성에 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.

상기 실시예의 결과에서 보듯이 본 발명에서 제시한 조성물은 상온에서의 기계적 특성과 고온에서의 노화 이후의 기계적 특성이 비교예에 비하여 현저히 우수한 것을 알 수 있다. 인장 강도, 신장율 및 내열성이 모든 실시예에서 높은 값을 가지는 것을 알 수 있는데, 이는 무수 말레산이 도입된 폴리올레핀과 에폭시기가 도입된 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체의 작용기들이 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 수산화마그네슘과 잘 결합하기 때문이다.

실시예 5은 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 양이 과도하게 적어 상온 인장 강도가 현저히 줄어 드는 것을 알 수 있으며, 반대로 비교예에서는 폴리올레핀 없이 폴리부틸렌 테레프탈레이트 단독으로 사용된 경우로, 수산화마그네슘과의 가수 분해 반응에 의해 물성을 측정할 수 없을 정도로 특성이 저하되는 사실을 제시하였다.

실시예 6과 실시예 7은 각각 에폭시기가 도입된 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체를 대신하여 에틸렌 옥텐 공중합체와 에틸렌 비닐 아세테이트를 적용한 경우로, 실시예 6이 실시예 7에 비하여 전반적으로 물성이 좋게 나타나지만, 다른 실시예에 비하여서는 내열 특성이 다소 떨어지는 것으로 나타났다. [표 3]에서는 실시예와 비교예의 시험 결과 물성을 평가하여 정리한 것이다.

[표 3]

시험항목		실시예							비교예 1
		1	2	3	4	5	6	7	
기계적 물성	인장강도 (kgf/mm ²)	2.2	2.2	3.3	4.0	1.7	3.3	2.8	N/A
	신장율(%)	95	141	117	112	200	120	21	N/A
내열성	인장강도 (kgf/mm ²)	2.9	2.5	3.7	4.1	2.4	3.7	2.9	N/A
	신장율(%)	74	100	132	90	180	65	14	N/A

발명의 효과

본 발명은 상기 살펴본 바와 같이 상용성이 좋은 작용기를 도입한 폴리올레핀을 이용하여 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리올레핀의 상용성을 높여서 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리올레핀의 블렌드를 적용한 고강도, 고신율, 고내열, 고절연 등의 특성을 가지는 폴리에스테르 비할로젠 조성물 및 이를 이용한 전선을 제공하는 효과가 있다.

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

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

비할로겐 조성물에 있어서,

폴리부틸렌 테레프탈레이트 50 중량부 내지 90 중량부;

무수 말레산이 도입된 폴리올레핀 5 중량부 내지 35 중량부;

에폭시기가 도입된 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체 5 중량부 내지 35 중량부; 및

수산화마그네슘 20 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고강도, 고신율, 고내열의 폴리에스테르 비할로겐 조성물.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

제 4 항에 있어서, 상기 비할로겐 조성물에 산화방지제 3 중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고강도, 고신율, 고내열의 폴리에스테르 비할로겐 조성물.

청구항 7.

제 4 항에 있어서, 상기 비할로겐 조성물에 가수분해 방지제 3 중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고강도, 고신율, 고내열의 폴리에스테르 비할로겐 조성물.

청구항 8.

제 4 항, 제 6 항 또는 제 7 항의 어느 한 항에 있어서의 폴리에스테르 비할로겐 조성물을 이용하여 만들어지는 것을 특징으로 하는 전선.