(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0049606
(43) 공개일자 2014년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/00 (2006.01) *C08L 25/08* (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08K 5/34 (2006.01) *C08K 5/3477* (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01) *H01B 3/44* (2006.01)
H01B 7/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7007421
(22) 출원일자(국제) 2012년12월25일
심사청구일자 2014년03월20일
(85) 번역문제출일자 2014년03월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/083388
(87) 국제공개번호 WO 2013/140692
국제공개일자 2013년09월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-065592 2012년03월22일 일본(JP)

(71) 출원인
스미토모 덴키 고교 가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 쥬오쿠 기타하마 4-5-33
(72) 발명자
마야마 유헤이
일본 오사카후 오사카시 고노하나쿠 시마야 1쵸메 1반 3고 스미토모 덴키 고교 가부시키가이샤 오사카 제작소 내
니시카와 신야
일본 오사카후 오사카시 고노하나쿠 시마야 1쵸메 1반 3고 스미토모 덴키 고교 가부시키가이샤 오사카 제작소 내
엔도 히토시
일본 도치기켄 가누마시 사츠키쵸 3반 3고 스미토모 덴코 덴시 와이어 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **비할로젠 난연성 수지 조성물 및 그것을 이용한 전선·케이블**

(57) 요 약

압접용 전선에 요구되는 컷 스루 강도, 내마모성 및 난연성을 가짐과 더불어, UL 규격을 만족하는 인장 특성을 갖는 비할로젠 난연성 수지 조성물 및 이 난연성 수지 조성물을 피복층으로서 이용한 전선·케이블을 제공한다. 수지 성분 100질량부에 대하여 금속 수산화물 60~100질량부 및 질소계 난연제 5~20질량부를 함유하는 비할로젠 난연성 수지 조성물로서, 상기 수지 성분 100질량부 중에 폴리올레핀계 수지 50~80질량부 및 스타이렌계 엘라스토머 20~50질량부를 함유함과 더불어, 상기 폴리올레핀계 수지의 일부로서 에폭시기 함유 에틸렌계 공중합체를 2~15질량부 함유한다.

특허청구의 범위

청구항 1

수지 성분 100질량부에 대하여 금속 수산화물 60～100질량부 및 질소계 난연제 5～20질량부를 함유하는 비할로젠 난연성 수지 조성물로서, 상기 수지 성분 100질량부 중에 폴리올레핀계 수지 50～80질량부 및 스타이렌계 엘라스토머 20～50질량부를 함유함과 더불어, 상기 폴리올레핀계 수지의 일부로서 에폭시기 함유 에틸렌계 공중합체를 2～15질량부 함유하는 비할로젠 난연성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 수지로서 아세트산 바이닐 함유량이 20질량부 이상 50질량부 이하인 에틸렌-아세트산 바이닐 공중합체를 함유하는 비할로젠 난연성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 수지로서 고밀도 폴리에틸렌을 함유하는 비할로젠 난연성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 스타이렌계 엘라스토머가 스타이렌과 고무 성분의 블록 공중합 엘라스토머인 비할로젠 난연성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 질소계 난연제는 평균 입자 직경이 5㎛ 이하인 멜라민 사이아누레이트인 비할로젠 난연성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 수산화물은 평균 입자 직경이 0.1㎛ 이상 3㎛ 이하인 수산화 마그네슘인 비할로젠 난연성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 비할로젠 난연성 수지 조성물을 피복층으로서 이용한 전선 · 케이블.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 피복층의 두께가 0.4㎜ 이하인 전선 · 케이블.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 피복층이 전리 방사선의 조사에 의해 가교되어 있는 전선 · 케이블.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 전선 등의 피복층으로서 적합하게 이용되는 비할로젠 난연성 수지 조성물 및 이 수지 조성물을 이용한 전선·케이블에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 복사기, 프린터 등의 OA 기기, 전자 기기의 내부 배선에서는, 프린트 기판 간이나 프린트 기판과 센서, 액추에이터(actuator), 모터 등의 전자 부품 간에 급전이나 신호 전송을 행하는 와이어 하니스(wire harness)가 다량으로 사용되고 있다.

[0003] 와이어 하니스란, 복수 개의 전선이나 케이블을 묶어서 단말에 삽입·발취 가능한 커넥터 등의 단자를 설치한 것이다. 난연성, 전기 절연성 등의 점에서, 와이어 하니스용 전선에는 절연 재료로서 폴리염화바이닐(PVC)을 적용한 PVC 전선이 사용되고 있다. PVC 전선은 유연성이 우수하기 때문에 와이어 하니스로 한 경우에도 취급성이 좋고, 또한 충분한 강도를 갖고 있기 때문에 와이어 하니스의 배선 중에 절연체가 찢어지거나 마모되거나 하는 문제가 없으며, 게다가 단말에 부착하는 압접 커넥터의 부착 작업성도 우수하다.

[0004] 그러나, PVC 전선에는 할로젠 원소가 포함되기 때문에, 사용 후의 와이어 하니스의 소각 처리를 행하는 경우에 염화수소계의 유독 가스가 발생하거나, 또한 소각 조건에 따라서는 다이옥신을 발생시킨다는 문제가 있다. 환경 부하의 저감이 요구되는 가운데, PVC는 절연 재료로서 바람직한 재료라고는 할 수 없다.

[0005] 최근, 환경 부하의 저감에 대한 요구의 고조에 응하기 위해서, 폴리염화바이닐 수지나 할로젠계 난연제를 함유하지 않는 피복 재료를 이용한 할로젠 프리 전선이 개발되고 있다. 한편, 전자 기기의 기내 배선에 사용하는 절연 전선이나 절연 케이블에는, 일반적으로 UL(Underwriters Laboratories inc.) 규격에 적합한 여러 특성을 가질 것이 요구되고 있다. UL 규격에는 제품이 만족시켜야 하는 난연성, 가열 변형성, 저온 특성, 피복 재료의 초기와 열노화 후의 인장 특성 등의 여러 특성이 상세하게 규정되어 있다.

[0006] 압접 또는 압착 용도의 전선에서는, 전자 기기 내에서 와이어 하니스를 인도할 필요가 있다. 이 작업 중에 전선의 절연 피복에 흠집이나 찢어짐이 생겨 불량이 될 가능성이 있기 때문에, 와이어 하니스에 사용되는 절연 전선에는 높은 컷 스루(cut-through) 강도가 요구된다. 또한, 내마모성도 요구된다.

[0007] 일본 특허공개 2002-105255호 공보(특허문헌 1)에는, 폴리프로필렌에 에틸렌프로필렌 고무나 스타이렌 뷰타다이엔 고무 등의 엘라스토머를 배합한 열가소성 수지 성분에 대하여, 금속 수화물을 가열·혼련한 난연성 수지 조성물, 및 그것을 이용한 배선재가 개시되어 있다. 엘라스토머를 배합함으로써 충전재 수용성(受容性)을 높일 수 있고, 또한 이들 엘라스토머를 가교함으로써 유연성, 신도 등의 기계적 물성과 압출 가공성 및 난연성의 밸런스를 잡는 것이 검토되어 있다. 그러나, 이와 같은 재료는 PVC에 비하면 내마모성이나 내에지(edge)성(컷 스루 특성)이 나쁘고, 이들 특성을 향상시키고자 하면 유연성이 저하되어 특성의 밸런스를 잃는다는 문제가 있었다.

[0008] 일본 특허공개 2006-36813호 공보(특허문헌 2) 및 일본 특허공개 2007-302907호 공보(특허문헌 3)에는, 폴리프로필렌을 주체로 한 수지 혼합물을 유기 과산화물의 존재 하에 동적 가교하여 얻어지는 수지 조성물이 개시되어 있다. 이들 재료는, 폴리프로필렌은 전리 방사선 조사로는 가교되지 않기 때문에 동적 가교에 의해 강도를 높이고 있다. 그러나, 동적 가교 재료는 압출 가공 시의 안정성이 불충분하며, 압출 조건에 따라서는 신도, 강도와 같은 인장 특성이 불충분해지는 경우가 있다.

[0009] 전리 방사선 조사로 가교되는 폴리에틸렌을 주체로 하는 수지 조성물을 이용하면, 가교도를 조정함으로써 필요한 강도를 얻을 수 있다. 그러나, 비할로젠계로 난연 특성을 내기 위해서는 금속 수산화물 등의 난연제를 수지 조성물 중에 다량으로 첨가할 필요가 있고, 압접 또는 압착 용도의 전선에 요구되는 컷 스루 강도나 내마모성을 만족할 수 없다. 또한, 신도가 저하되기 때문에 UL 규격에서 정하는 인장 특성을 만족할 수 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2002-105255호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2006-36813호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2007-302907호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 그래서, 본 발명은, 압접용 전선에 요구되는 컷 스루 강도, 내마모성 및 난연성을 가짐과 더불어, UL 규격을 만족하는 인장 특성을 갖는 비할로젠 난연성 수지 조성물 및 이 난연성 수지 조성물을 피복층으로서 이용한 전선·케이블을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은, 수지 성분 100질량부에 대하여 금속 수산화물 60~100질량부 및 질소계 난연제 5~20질량부를 함유하는 비할로젠 난연성 수지 조성물로서, 상기 수지 성분 100질량부 중에 폴리올레핀계 수지 50~80질량부 및 스타이렌계 엘라스토머 20~50질량부를 함유함과 더불어, 상기 폴리올레핀계 수지의 일부로서 에폭시기 함유 에틸렌계 공중합체를 2~15질량부 함유하는 비할로젠 난연성 수지 조성물이다.

[0013] 수지 성분으로서 폴리올레핀계 수지와 스타이렌계 엘라스토머를 병용한다. 폴리올레핀계 수지는 전선 피복으로서 널리 이용되고 있고, 압출 가공성이 우수할 뿐만 아니라, 전리 방사선 조사에 의한 가교가 가능하여, 인장 특성과 내열성의 양립에 기여하고 있다. 또한, 스타이렌계 엘라스토머는 유연하기 때문에 충전재 수용성을 보충할 뿐만 아니라, 인장 특성의 가일층의 향상, 안정화를 도모하는 것이 가능해진다. 양자를 조합함으로써, UL 규격에서 요구되는 인장 특성을 안정되게 얻을 수 있다. 또한, 금속 수산화물 및 질소계 난연제를 함유함으로써, VW-1 수직 연소 시험에 합격할 수 있는 난연성을 얻을 수 있다.

[0014] 폴리올레핀계 수지의 일부로서 에폭시기 함유 에틸렌계 공중합체를 사용한다. 에폭시기 함유 에틸렌계 공중합체는 폴리에틸렌계 수지이기 때문에 전리 방사선 조사에 의해 가교된다. 또한, 에폭시기 함유 에틸렌계 공중합체를 수지 성분 100질량부 중에 2~15질량부 함유함으로써, 에폭시기 함유 에틸렌계 공중합체를 함유하지 않는 경우에 비하여 컷 스루 강도가 현격히 향상된다.

[0015] 폴리올레핀계 수지로서, 아세트산 바이닐 함유량이 20질량부 이상 50질량부 이하인 에틸렌-아세트산 바이닐 공중합체를 함유하면 바람직하다. 또한, 고밀도 폴리에틸렌을 함유하면 바람직하다. 에틸렌-아세트산 바이닐 공중합체는 우수한 유연성에 의해, 수산화 마그네슘 등의 난연제 수용성이 우수할 뿐만 아니라, 신도의 향상에도 기여한다. 또한, 고밀도 폴리에틸렌은 컷 스루 강도 및 내마모성의 향상에 기여한다. 폴리올레핀계 수지로서는, 상기의 2종의 수지와 같이 전리 방사선 조사에 의해서 가교 가능한 에틸렌계 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 폴리올레핀계 수지로서 이 2종 이외에 저밀도 폴리에틸렌 등의 다른 수지를 사용해도 좋다.

[0016] 스타이렌계 엘라스토머로서는, 스타이렌과 고무 성분의 블록 공중합 엘라스토머를 사용하는 것이 바람직하다. 스타이렌과 고무 성분의 블록 공중합 엘라스토머는 신도, 강도가 높기 때문에 난연성 수지 조성물의 인장 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0017] 질소계 난연제는, 평균 입자 직경이 5㎛ 이하인 멜라민 사이아누레이트가 바람직하다. 멜라민 사이아누레이트는 혼합 시의 열안정성이 좋고, 또한 질소계 난연제 중에서도 특히 난연성이 우수하다. 게다가, 평균 입자 직경이 5㎛ 이하인 것에 의해 혼합 시의 분산성이 향상된다. 또한, 금속 수산화물은 평균 입자 직경이 0.1㎛ 이상 3㎛ 이하인 수산화 마그네슘이 바람직하다. 한편, 평균 입자 직경이란 50% 입자 직경(D50)을 가리키고, 레이저 도플러법을 응용한 입도 분포 측정 장치(니키소(주)제, 나노트랙(등록상표) 입도 분포 측정 장치 UPA-EX150) 등에 의해 측정할 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 태양은, 상기의 비할로젠 난연성 수지 조성물을 피복층으로서 이용한 전선·케이블이다. 본 발명에 의해, 컷 스루 강도, 내마모성, 난연성, 및 UL 규격을 만족하는 인장 특성을 갖는 비할로젠 절연 전선·케이블이 얻어진다.

[0019] 상기 전선·케이블에 있어서, 상기 피복층의 두께는 0.4㎜ 이하인 것이 바람직하다. 피복층의 두께가 0.4㎜ 이하로 얇은 경우에는, 컷 스루 강도 등의 특성에 있어서 종래 기술에 의한 전선과의 차가 현저해져 우수한 효과를 발휘한다.

[0020] 상기 전선·케이블에 있어서, 상기 피복층은 전리 방사선의 조사에 의해 가교되어 있는 것이 바람직하다. 피복

층이 가교되어 있음으로써 내열성이나 인장 특성이 향상된다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 의하면, 컷 스루 강도, 내마모성 및 난연성을 가짐과 더불어, UL 규격을 만족하는 인장 특성을 갖는 비할로젠 난연성 수지 조성물 및 이를 이용한 전선·케이블을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 컷 스루 강도의 측정 방법을 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 우선, 비할로젠 난연성 수지 조성물에 사용하는 각종 재료에 대하여 설명한다. 폴리올레핀계 수지로서는, 폴리에틸렌(고밀도 폴리에틸렌, 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초저밀도 폴리에틸렌), 에틸렌-아세트산 바이닐 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 메틸 공중합체, 에틸렌-아크릴산 메틸 공중합체, 에틸렌-아크릴산 에틸 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 에틸 공중합체, 에틸렌-아크릴산 뷰틸 공중합체, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌 아크릴 고무, 에틸렌-글리시딜 메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 폴리프로필렌(호모폴리머, 블록 폴리머, 랜덤 폴리머), 폴리프로필렌계 열가소성 엘라스토머, 아이오노머 수지 등을 사용할 수 있다.

[0024] 폴리올레핀계 수지의 일부로서, 에폭시기 함유 에틸렌계 공중합체를 사용한다. 에폭시기 함유 에틸렌계 공중합체는, 메타크릴산 글리시딜 등의 에폭시기 함유 올레핀계 모노머와 에틸렌계 모노머를 공중합시킨 것이다. 구체적으로는, 에틸렌-메타크릴산 글리시딜 공중합체, 에틸렌-프로필렌-메타크릴산 글리시딜 공중합체, 에틸렌-뷰텐-1-메타크릴산 글리시딜 공중합체, 에틸렌-아세트산 바이닐-메타크릴산 글리시딜 공중합체, 에틸렌-아크릴산-메타크릴산 글리시딜 공중합체 등을 들 수 있다. 에폭시기 함유 에틸렌계 공중합체의 함유량은 수지 성분 전체의 2질량부 이상 15질량부 이하, 더 바람직하게는 5질량부 이상 10질량부 이하이다.

[0025] 폴리올레핀계 수지의 일부로서, 아세트산 바이닐 함유량이 20질량부 이상 50질량부 이하인 에틸렌-아세트산 바이닐 공중합체를 함유하면 바람직하다. 아세트산 바이닐 함유량이 20질량부를 하회하는 경우에는 난연성이 저하되어 UL 규격을 만족할 수 없다. 또한, 아세트산 바이닐 함유량이 50질량부를 상회하면 난연성은 향상되지만, 인장 강도의 저하와 더불어 컷 스루 강도나 내마모성도 저하되어 요구 특성을 만족할 수 없다. 에틸렌-아세트산 바이닐 공중합체의 함유량은 수지 성분 전체의 10질량부 이상 30질량부 이하로 하면 바람직하다.

[0026] 폴리올레핀계 수지의 일부로서, 고밀도 폴리에틸렌을 함유하면 바람직하다. 고밀도 폴리에틸렌은 호모폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 코폴리머이며, 밀도 0.942g/cm^3 이상의 폴리에틸렌이다. 또한, 분자량의 지표가 되는 용융 유량(이하, 「MFR」이라고 약기; JIS K 7210에 따라 230℃×2.16kgf로 측정, 단위 g/10min)이 0.80 이하인 것을 사용하는 것이 바람직하다. MFR이 낮을수록 내마모성이 향상되는 경향이 있다. 고밀도 폴리에틸렌의 함유량은 수지 성분 전체의 10질량부 이상 30질량부 이하로 하면 바람직하다.

[0027] 스타이렌계 엘라스토머로서는, 스타이렌·에틸렌뷰텐·스타이렌 공중합체, 스타이렌·에틸렌프로필렌·스타이렌 공중합체, 스타이렌·에틸렌·에틸렌프로필렌·스타이렌 공중합체, 스타이렌·뷰틸렌·스타이렌 공중합체 등을 들 수 있고, 이들의 수소 첨가 폴리머나 부분 수소 첨가 폴리머를 예시할 수 있다. 또한, 무수 말레산 등의 카복실산을 도입한 것을 적절히 블렌딩하여 사용할 수도 있다.

[0028] 그 중에서도, 스타이렌과 고무 성분의 블록 공중합 엘라스토머를 사용하면, 압출 가공성이 향상되는 것에 더하여 인장 신도가 향상되고, 또한 내충격성이 향상되는 등의 점에서 바람직하다. 또한, 블록 공중합체로서, 수소화 스타이렌·뷰틸렌·스타이렌 블록 공중합체나 스타이렌·아이소뷰틸렌·스타이렌계 공중합체 등의 트라이블록형 공중합체, 및 스타이렌·에틸렌 공중합체, 스타이렌·에틸렌프로필렌 등의 다이블록형 공중합체를 사용할 수 있고, 스타이렌계 엘라스토머 중 트라이블록 성분이 50질량% 이상 포함되어 있으면 피복층의 강도 및 경도가 향상되기 때문에 바람직하다.

[0029] 또한, 스타이렌계 엘라스토머 중에 포함되는 스타이렌 함유량이 20질량% 이상인 것을 인장 특성(강도, 신도), 난연성의 점에서 적합하게 사용할 수 있다. 스타이렌 함유량이 20질량%보다 적으면 경도나 압출 가공성이 저하된다. 또한, 스타이렌 함유량이 60질량%를 초과하면 인장 신도가 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 나아가, 분자량의 지표가 되는 MFR이 0.8~15g/10min의 범위인 것이 바람직하다. MFR이 0.8g/10min보다 작으면 압출 가

공성이 저하되고, 또한 15g/10min을 초과하면 기계 강도가 저하되기 때문이다.

[0030] 질소계 난연제로서는, 멜라민 수지, 멜라민 사이아누레이트 등을 예시할 수 있다. 질소계 난연제는 사용 후에 소각 처리해도 할로젠화 수소 등의 유독 가스가 발생하지 않아, 환경 부하의 저감을 도모할 수 있다. 질소계 난연제로서 멜라민 사이아누레이트를 사용하면 혼합 시의 열안정성이나 난연성 향상 효과의 면에서 바람직하다. 멜라민 사이아누레이트는, 실레인 커플링제나 타이타네이트계 커플링제로 표면 처리하여 사용하는 것도 가능하다. 또한, 질소계 난연제의 평균 입자 직경은 5㎛ 이하가 바람직하다. 질소계 난연제의 함유량은 수지 성분 100질량부에 대하여 5질량부 이상 20질량부 이하로 한다. 5질량부를 하회하면 절연 전선의 난연성이 불충분하고, 20질량부를 초과하면 신도나 압출 가공성이 저하된다.

[0031] 금속 수산화물로서는, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 수산화 칼슘 등을 예시할 수 있다. 그 중에서도 압출 가공성의 관점에서, 평균 입자 직경이 0.1㎛ 이상 3㎛ 이하인 수산화 마그네슘이 바람직하다. 금속 수산화물의 함유량은 수지 성분 100질량부에 대하여 60질량부 이상 100질량부 이하로 한다. 60질량부를 하회하면 절연 전선의 난연성이 불충분하고, 100질량부를 초과하면 신도나 압출 가공성이 저하된다.

[0032] 비할로젠 난연성 수지 조성물에는, 추가로 가교 조제를 첨가할 수 있다. 가교 조제로서는 트라이메틸올프로페인 트라이메타크릴레이트, 트라이알릴 사이아누레이트, 트라이알릴 아이소사이아누레이트 등의 분자 내에 복수의 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 다작용성 모노머를 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 가교 조제는 상온에서 액체인 것이 바람직하다. 액체이면 폴리올레핀계 수지나 스타이렌계 엘라스토머의 혼합이 쉽기 때문이다. 가교 조제로서 트라이메틸올프로페인 트라이메타크릴레이트를 사용하면, 수지에 대한 상용성이 향상되어 바람직하다.

[0033] 본 발명의 비할로젠 난연성 수지 조성물에는, 추가로 필요에 따라 산화 방지제, 노화 방지제, 가공 안정제, 착색제, 중금속 불활성화제, 발포제 등을 적절히 혼합할 수 있고, 이들 재료를 단축 압출형 혼합기, 가압 니더, 밴버리 믹서 등의 기지의 용융 혼합기를 이용하여 혼합해 작성할 수 있다.

[0034] 본 발명의 전선(절연 전선이라고도 한다)은, 상기의 난연성 수지 조성물로 이루어지는 피복층을 갖는 것이며, 도체 상에 피복층이 직접 또는 다른 층을 개재하여 형성된다. 피복층의 형성에는 용융 압출기 등 기지의 압출 성형기를 이용할 수 있다. 또한, 피복층에 전리 방사선을 조사하여 가교하는 것이 바람직하다. 또한, 케이블(절연 케이블이라고도 한다)은, 전선의 표면에 실드층 등의 외피를 갖는 것이다.

[0035] 도체로서는, 도전성이 우수한 동선, 알루미늄선 등을 사용할 수 있다. 도체의 직경은 사용 용도에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 좁은 공간으로의 배선을 가능하게 하기 위해서는 2㎜ 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 취급의 용이함을 고려하면 0.1㎜ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 도체는 단선이어도 좋고, 복수의 와이어를 연선(撚線)한 것이어도 좋다.

[0036] 피복층의 두께는, 도체 직경에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 피복층의 두께가 0.4㎜ 이하인 사이즈에 있어서도, 본 발명의 난연성 수지 조성물을 적용함으로써 기계적 강도는 양호한 것이 된다. 종래 기술에 의한 할로젠 무함유 전선에서는, 피복층의 두께가 0.4㎜ 이하인 경우에 내마모성이나 컷 스루 강도가 저하되지만, 본 발명에 의하면 피복층의 두께가 0.4㎜ 이하여도 우수한 성능이 얻어지고, 종래 기술에 의한 전선과의 차가 현저하게 나타난다. 또한, 압접용 전선에 있어서는, 커넥터와의 감합성의 점에서 피복층 두께가 0.4㎜ 이하인 전선이 바람직하게 사용된다.

[0037] 피복층이 전리 방사선의 조사에 의해 가교되어 있으면, 기계적 강도가 향상되어 바람직하다. 전리 방사선원으로서는, 가속 전자선이나 감마선, X선, α선, 자외선 등을 예시할 수 있고, 선원 이용의 간편함이나 전리 방사선의 투과 두께, 가교 처리의 속도 등 공업적 이용의 관점에서 가속 전자선을 가장 바람직하게 이용할 수 있다.

[0038] 다음으로, 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명한다. 실시예는 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0039] **실시예**

[0040] [실시예 1~14]

[0041] (비할로젠 난연성 수지 조성물 펠렛의 작성)

[0042] 표 1에 나타내는 배합 처방(단위: 질량부)으로 각 성분을 혼합했다. 300㎜φ의 오픈 롤 혼합기를 이용하여 160℃~180℃의 온도에서 용융 혼합하고, 얻어진 띠 형상의 수지 조성물을 펠렛타이저로 절단하는 것에 의해 펠렛

을 제작했다.

[0043] (절연 전선의 제작)

[0044] 단축 압출기(30㎜φ, L/D=24)를 이용하여, 도체(주석 도금 연동선을 7개 꼰 것. 도체 직경 0.48㎜) 상에 두께가 0.25㎜가 되도록 압출 피복한 후, 가속 전압 2MeV의 전자선을 60kGy 조사하여 절연 전선을 작성했다. 한편, 인장 특성(초기 및 열노화 후)은 작성한 절연 전선으로부터 도체를 제거하여 피복층만으로 한 것을 사용하여 평가했다.

[0045] (피복층의 평가: 인장 특성)

[0046] 제작한 전선으로부터 도체를 발취하여, 피복층의 인장 시험을 행했다. 시험 조건은 인장 속도 = 500㎜/분, 표선 간 거리 = 25㎜, 온도 = 23℃로 하고, 인장 강도 및 인장 신도(파단 신도)를 각 3점의 시료로 측정하여, 그들의 평균치를 구했다. 인장 강도가 10.3MPa 이상이고 또한 인장 신도 150% 이상인 것을 「합격」으로 판정했다.

[0047] (피복층의 평가: 시컨트 모듈러스(secant modulus))

[0048] 상기 인장 시험과 마찬가지의 샘플을 이용하여, 인장 속도 = 50㎜/분, 표선 간 거리 = 25㎜, 온도 = 23℃로 인장 시험을 행한 후, 응력-신도 곡선으로부터 신도가 2%가 되는 점의 탄성률을 계산했다.

[0049] (피복층의 평가: 내열노화성)

[0050] 절연 전선을 136℃로 설정한 기어 오븐 내에서 168시간(7일간) 방치한 후, 인장 특성 평가와 마찬가지로 인장 시험을 행하여, 가열 처리 전의 인장 강도, 인장 신도와의 비교를 행했다. 가열 처리 전의 인장 강도에 대하여 잔율(殘率) 70% 이상, 인장 신도에 대하여 잔율 45% 이상을 합격 레벨로 했다.

[0051] (절연 전선의 평가: 컷 스루 강도)

[0052] 도 1에 나타내는 측정 장치를 이용하여 컷 스루 강도를 측정했다. 도체(1) 및 피복층(2)으로 이루어지는 절연 전선(3) 상에 90° 샤프 에지(선단 R = 0.125㎜, 선단 각도 90°)를 갖는 블레이드(4)를 대어, 도체와 샤프 에지 사이에 흐르는 전류값을 측정한다. 초기 상태에서는, 도체와 샤프 에지는 피복층(2)에 의해서 절연되어 있어 전류는 흐르지 않지만, 피복층(2)이 블레이드(4)에 의해서 절단되면 도체와 샤프 에지 사이에 전류가 흐른다. 블레이드(4)에 하중을 가하여, 피복층(2)이 절단되지 않고 견디는 최대 하중을 측정한다. 한편, 시험 분위기는 온도 23℃, 습도 50% RH로 한다. 하중 35N 이상을 합격 레벨로 했다.

[0053] (절연 전선의 평가: 스크레이프(scrape) 마모성)

[0054] 절연 전선을 수평으로 고정하고 직경 1.6㎜의 피아노선을 접촉시켜, 피아노선 상으로부터 408g의 하중을 걸어 50~60Hz의 속도로 왕복시킨다. 피복층이 파괴되어 도체와 피아노선 사이에 전류가 흐르기까지의 횟수를 측정한다. 650회 이상을 합격 레벨로 했다.

[0055] (절연 전선의 평가: 수직 연소 시험)

[0056] UL 규격 1581, 1080항에 기재된 VW-1 수직 연소 시험을 5점의 시료로 행했다. 각 시료에 15초 착화를 5회 반복한 경우에, 60초 이내에 소화되고, 하부에 깐 탈지면이 연소 낙하물에 의해서 연소되지 않고, 또한 시료의 상부에 부착한 크래프트지가 불타거나 눋거나 하지 않는 것을 합격으로 했다. 5점의 시료를 평가하여, 합격된 시료의 점수를 세었다.

[0057] (절연 전선의 평가: 수평 연소 시험)

[0058] UL 규격 1581, 1100항에 기재된 수평 연소 시험을 5점의 시료로 행하여, 합격된 시료의 점수를 세었다.

[0059] [비교예 1~11]

[0060] 표 2에 나타내는 배합 처방(단위: 질량부)을 가지는 수지 조성물을 이용한 것 이외는 실시예 1~14와 마찬가지로 절연 전선을 제작하여, 일련의 평가를 행했다.

[0061] [비교예 12]

[0062] 단축 압출기(30㎜φ, L/D=24)를 이용하여 도체(주석 도금 연동선을 7개 꼰 것. 도체 직경 0.48㎜) 상에 두께가 0.25㎜가 되도록 압출 피복하고, 동적 가교 폴리프로필렌(리켄테크노스(주)제 INA-9968)을 피복층으로 하는 절

연 전선을 제작하여, 실시예 1~14와 마찬가지로 일련의 평가를 행했다. 이상의 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.

표 1

	실시예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
배합	폴리올레핀계 수지	EVA1	25	25	25	25	25	25								
		EVA2							25	25	25	20	20	20	20
		HDPE1	25	25											
		HDPE2			25	25									
		HDPE3					25	25	25	25	25	50	50	50	50
		HDPE4	10	10	5	10	5	10	10	10	15	10	10	10	10
		E-GMA													
	스타이렌계 엘라스토머	St계 엘라스토머-1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	10	10	10	10
		St계 엘라스토머-2													
		St계 엘라스토머-3	20	20	20	20	20	20	20	20	20	40	40	40	40
		St계 엘라스토머-4													
		St계 엘라스토머-5									20				
	난연제	수산화 마그네슘	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	80	70	60
		멜라민 시아누레이트	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	20	20
	기타 첨가제	노화 방지제	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		구리 방청제	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		윤활제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		가교 조제	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
평가	초기	시컨트 모듈러스(MPa)	175	182	195	203	203	206	198	195	210	220	230	230	230
		인장 강도(MPa)	19.4	20.5	21.3	22.3	20.6	22.4	21.2	19.9	21.0	24.2	22.5	22.5	22.5	19.5
		신도(%)	200	190	190	190	210	205	220	220	195	195	189	195	210	205
	열노화 후	전율(강도, 신도)(%, %)	109, 70	110, 66	105, 66	100, 60	108, 71	107, 68	103, 62	100, 59	98, 65	103, 71	110, 65	109, 70	103, 60	103, 60
	컷스루 강도	0.125R, 1mm/min (N)	36.5	39.1	37.2	40.5	41.2	43.6	39.9	40.5	43.9	45.2	49.5	46.5	42.5	39.5
	스크레이프 마모성	(회)	790	860	1050	1100	1090	1150	990	1000	1050	1160	1200	1200	1000	950
	난연성(수직 연소)	VW-1 합격률	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
	난연성(수평 연소)	합격률	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5

[0063]

표 2

	비교예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
배합	폴리올레핀계 수지												
	EVA1	25	25	25	25	25	20	15	20	20	20	25	
	HDPE1	25											
	HDPE2		25	25	25	25	60	15	45	45	45	25	
	HDPE3							5	5	5	5	10	
	HDPE4							5	5	5	5	20	
	E-GMA												
	St계 엘라스토머-1	30	10										
	St계 엘라스토머-2		20	20	20	20	10	5	10	10	10	20	
	St계 엘라스토머-3	20	20										
	St계 엘라스토머-4			30									
	St계 엘라스토머-5				30	30	20	60	20	20	20	90	
	수산화 마그네슘	90	90	90	90	90	90	90	120	150	180	90	
	멜라민 시아누레이트	15	15	15	15	15	15	15	10	10	10	30	
	노화 방지제	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	고리 방출제	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	활제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	가교 조제	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
평가	초기												
	시럽트 모듈러스(MPa)	180	173	169	183	190	175	139	230	232	242	183	330.1
	인장 강도(MPa)	18.5	17.6	18.6	19.1	18.2	21.0	18.3	16.9	13.2	11.9	19.2	18.9
	신도(%)	250	240	236	210	195	230	320	130	105	90	140	152
	열노화 후												
	전율(강도, 신도)(%, %)	98, 68	102, 73	103, 69	98, 60	98, 60	100, 69	89, 71	110, 62	108, 59	111, 47	103, 39	102, 71
	컷 스루 강도												
	0.125R, 1mm/min (N)	23	20	25	26	26	30	19	40	48	53	40	35
	스크레이프 마모성												
	(회)	830	690	590	730	720	620	390	410	490	500	800	649
	난연성(수직 연소)												
	VW-1 합격률	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	1/5	4/5	5/5	5/5	5/5
	난연성(수평 연소)												
	합격률	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	2/5	0/5	2/5	5/5	5/5	5/5

[0064]

[0065] (각주)

[0066] EVA 1: 아세트산 바이닐 함유량 25질량%의 에틸렌-아세트산 바이닐 공중합체: 미쓰이 · 듀퐁폴리케미칼(주)제 에바플렉스 EV360

[0067] EVA 2: 아세트산 바이닐 함유량 33질량%의 에틸렌-아세트산 바이닐 공중합체: 미쓰이 · 듀퐁폴리케미칼(주)제 에바플렉스 EV170

[0068] HDPE 1: MFR = 0.8, 밀도 0.951g/cm^3, 경도 62D의 고밀도 폴리에틸렌: 프라임폴리머(주)제 하이젝스 5305E

[0069] HDPE 2: MFR = 0.55, 밀도 0.959g/cm^3, 경도 70D의 고밀도 폴리에틸렌: 니혼폴리에틸렌(주)제 노바테크 HY530

[0070] HDPE 3: MFR = 0.25, 밀도 0.961g/cm^3, 경도 65D의 고밀도 폴리에틸렌: 프라임폴리머(주)제 하이젝스 520MB

[0071] HDPE 4: MFR = 0.3, 밀도 0.964g/cm^3, 경도 71D의 고밀도 폴리에틸렌: 니혼폴리에틸렌(주)제 노바테크 HB530

[0072] E-GMA: 스미토모화학(주)제 본드패스트 E(글리시딜 메타크릴레이트 함유량 12질량%의 에폭시기 함유 에틸렌계 공중합체)

[0073] St계 엘라스토머-1: 스타이렌 함유량 30질량%의 SEEPS(폴리스타이렌-폴리(에틸렌-에틸렌/프로필렌)블록-폴리스타이렌): 구라레이(주)제 셉톤(등록상표) 4033

[0074] St계 엘라스토머-2: SEEPS-OH(말단에 OH기를 가지는 SEEPS): 구라레이(주)제 셉톤(등록상표) HG252

[0075] St계 엘라스토머-3: SEBS(폴리스타이렌-폴리(에틸렌/뷰틸렌)블록-폴리스타이렌): 아사히화성(주)제 터프텍 1041

[0076] St계 엘라스토머-4: SEBS: 아사히화성(주)제 터프텍 H1051

[0077] St계 엘라스토머-5: SEBS: 구라레이(주)제 셉톤(등록상표) 8104

[0078] 수산화 마그네슘: (주)교와화학공업제 키스마 5SDK

[0079] 멜라민 사이아누레이트: 닛산화학공업(주)제 MC6000

[0080] 노화 방지제(age resistor): BASF재팬(주)제 Irganox 1010

[0081] 구리 방청제(copper inhibitor): (주)ADEKA제 아데카스타브 CDA-1

[0082] 활제: 스테아르산

[0083] 가교 조제: 트라이메틸올프로페인 트라이메타크릴레이트: DIC(주)제 TD1500S

[0084] 실시예 1~14의 절연 전선은 모두 컷 스루 강도가 35N 이상, 스크레이프 마모성의 횟수 650회 이상으로, 고강도이다. 초기의 인장 특성(신도, 강도) 및 열노화 후의 인장 특성(신도, 강도의 잔율)은 합격 레벨이며, 난연성도 만족되고 있다.

[0085] 비교예 1~6의 절연 전선에 사용한 비할로젠 난연성 수지 조성물에는 에폭시기 함유 에틸렌계 공중합체가 포함되어 있지 않다. 초기의 인장 특성(신도, 강도), 열노화 후의 인장 특성(신도, 강도의 잔율), 및 난연성은 합격 레벨이지만, 컷 스루 강도가 낮다. 이 결과로부터, 에폭시기 함유 에틸렌계 공중합체가 수지 조성물 중에 적량 들어 있음으로써 컷 스루 강도가 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 스크레이프 마모성이 합격 레벨이 아닌 것도 있다(비교예 3, 비교예 6).

[0086] 비교예 7~11의 절연 전선에 사용한 비할로젠 난연성 수지 조성물에는 에폭시기 함유 에틸렌계 공중합체가 포함되어 있다. 비교예 7은 스타이렌계 엘라스토머의 함유율이 지나치게 많기 때문에 컷 스루 강도가 저하되어 있다. 비교예 8~10은 금속 수산화물(수산화 마그네슘)의 함유량이 지나치게 많기 때문에 신도가 목표 특성에 도달해 있지 않다. 비교예 11은 질소계 난연제(멜라민 사이아누레이트)의 함유량이 지나치게 많기 때문에 신도 및 열노화 후의 신도 잔율이 목표 특성에 도달해 있지 않다. 비교예 12의 절연 전선은, 폴리프로필렌을 동적 가교한 수지 조성물을 피복층에 이용하고 있다. 금회의 평가에서는 목표 특성을 거의 만족하고 있지만, 동적 가교 재료는 압출 가공 시의 안정성이 불충분하며, 압출 조건에 따라서는 신도, 강도와 같은 인장 특성이 불충분해지는 경우가 있다.

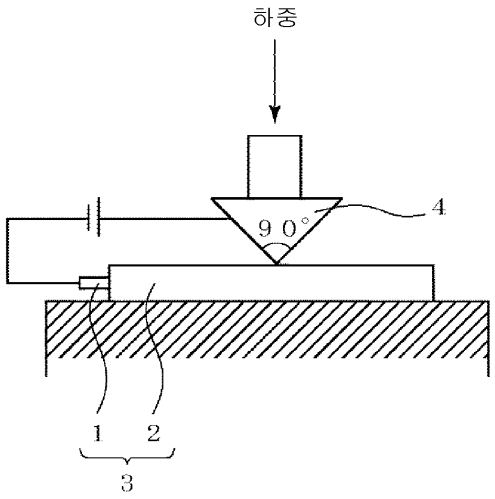
부호의 설명

[0087] 1: 도체

2: 피복층

3: 절연 전선

4: 블레이드

도면

도면1