

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 6월 30일 (30.06.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/104888 A1

- (51) 국제특허분류:
H01B 3/30 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
H01B 7/02 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/005153
- (22) 국제출원일: 2015년 5월 22일 (22.05.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0186746 2014년 12월 23일 (23.12.2014) KR
10-2015-0059862 2015년 4월 28일 (28.04.2015) KR
- (71) 출원인: 엘에스전선 주식회사 (LS CABLE & SYSTEM LTD) [KR/KR]; 431-848 경기도 안양시 동안구 엘에스로 127 (호계동), Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 고창모 (KO, Chang-Mo); 151-770 서울시 관악구 성현로 80, 143 동 1002 호 (봉천동, 관악드림타운 아파트), Seoul (KR). 김종완 (KIM, Jong-Wan); 151-080 서울시 관악구 남부순환로 272 길 29 (남현동), Seoul (KR). 증효되 (ZENG, Xiaolei); 426-733 경기도 안산시 상록구 본삼로 48,124 동 303 호 (본오동, 월드아파트), Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 김준현 (KIM, Joon Hyun) 등; 137-860 서울시 서초구 사임당로 174 강남미래타워 801, 퍼스트국제특허법률사무소, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

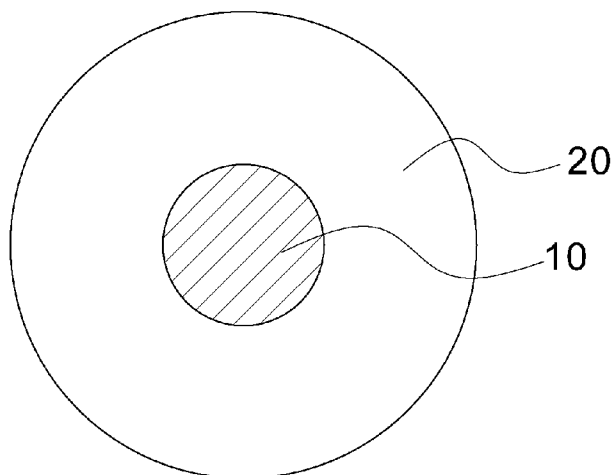
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: HALOGEN-FREE INSULATING COMPOSITION HAVING EXCELLENT OIL RESISTANCE AND COLD RESISTANCE, AND WIRE INCLUDING INSULATING LAYER FORMED THEREFROM

(54) 발명의 명칭 : 내유성 및 내한성이 우수한 비할로겐계 절연 조성물 및 이로부터 형성된 절연층을 포함하는 전선



(57) Abstract: The present invention relates to a halogen-free insulating composition having excellent oil resistance and cold resistance, and a wire including an insulating layer formed therefrom. Specifically, the present invention relates to an insulating composition simultaneously having excellent oil resistance, chemical resistance, cold resistance, insulating properties, etc., which are difficult to obtain at the same time, while having good flame retardancy, being environmentally friendly and further having excellent workability, despite using a halogen-free flame retardant; and a wire including an insulating layer formed therefrom.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2016/104888 A1



본 발명은 내유성 및 내한성이 우수한 비할로젠계 절연 조성물 및 이로부터 형성된 절연층을 포함하는 전선에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 동시에 확보하는 것이 곤란한 내유성, 내화학적성, 내한성, 절연성 등이 동시에 우수한 동시에, 비할로젠계 난연제를 사용함에도 불구하고 난연성이 우수하고 환경 친화적이며, 나아가 가공성이 우수한 절연 조성물 및 이로부터 형성된 절연층을 포함하는 전선에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 내유성 및 내한성이 우수한 비할로젠계 절연 조성물 및 이로부터 형성된 절연층을 포함하는 전선

기술분야

- [1] 본 발명은 내유성 및 내한성이 우수한 비할로젠계 절연 조성물 및 이로부터 형성된 절연층을 포함하는 전선에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 동시에 확보하는 것이 곤란한 내유성, 내화학적성, 내한성, 절연성 등이 동시에 우수한 동시에, 비할로젠계 난연제를 사용함에도 불구하고 난연성이 우수하고 환경 친화적이며, 나아가 가공성이 우수한 절연 조성물 및 이로부터 형성된 절연층을 포함하는 전선에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 철도차량, 선박, 자동차 등에 사용되는 전선은 이의 사용환경에 따라 내유성, 내화학적성, 내약품성, 내한성 등이 동시에 요구된다.
- [3] 종래 철도차량용 전선은 이의 절연층을 형성하기 위해 에틸렌 비닐 아세테이트(ethylene vinylacetate; EVA) 수지 등을 사용했다. 상기 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) 수지는 분자가 오일 성분, 친유성 화합물 등을 밀어내는 작용을 하는 극성기를 포함하므로 내유성 및 내화학적성이 우수한 반면, 상기 극성기에 의해 절연성이 저하되고 내한성이 불충분한 문제를 갖고 있다.
- [4] 따라서, 상기 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) 수지에 니트릴-부타디엔계 고무 등을 적용한 예가 있으나, 이러한 경우 내한성과 절연성이 다소 개선된 반면, 내유성이 크게 저하되는 문제가 있었다.
- [5] 또한, 내유성, 내화학적성, 내한성, 절연성 등을 동시에 만족시키는 고가의 폴리에스테르와 같은 엔지니어링 플라스틱 수지 또는 고밀도 폴리에틸렌 수지를 적용하는 것을 고려해 볼 수 있으나, 이러한 수지들은 가공온도가 높아 상기 가공온도 보다 분해 개시온도가 낮은 가교제를 이용한 화학가교를 수행하는 경우 수지의 성형이 이루어지기 전에 조기가교가 일어날 수 있을 뿐만 아니라, 이러한 수지들은 경도가 매우 높고 뻣뻣하여 유연성, 내한성 등이 크게 저하되어 전선 등에 적용시 포설성, 시공성 등의 작업성이 크게 저하되고 저온의 환경, 예컨대 -50°C에서 사용되는 전선 등에 적용하는 것이 곤란한 문제가 있다.
- [6] 한편, 종래 철도차량용 전선의 난연성을 확보하기 위해 상기 전선의 절연층을 형성하는 절연 조성물에 난연제를 첨가하게 되는데 종래 할로젠계 난연제를 사용하는 경우 우수한 난연성을 확보할 수 있는 반면, 상기 할로젠계 난연제를 포함하는 전선의 폐기를 위한 소각시 유독가스가 발생하는 등 환경오염이 유발되는 문제가 있다.
- [7] 따라서, 종래 동시에 확보하는 것이 곤란했던 내유성, 내화학적성, 내한성, 절연성 등이 동시에 우수하고, 난연성이 충분하면서 친환경적이고, 가공성이 우수한

새로운 철도차량용 전선의 절연층 형성용 조성물 및 이로부터 형성된 절연층을 포함하는 전선이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 내유성, 내화학적, 내한성, 절연성 등이 동시에 우수한 절연 조성물 및 이로부터 형성된 절연층을 포함하는 전선을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 또한, 본 발명은 난연성이 충분하면서 환경 친화적인 절연 조성물 및 이로부터 형성된 절연층을 포함하는 전선을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 나아가, 본 발명은 제조비용이 절감되는 동시에 가공성, 업성 등이 우수한 절연 조성물 및 이로부터 형성된 절연층을 포함하는 전선을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은,
- [12] 절연 조성물로서, 베이스 수지로서 용점(T_m)이 80 내지 110°C이고 유리전이온도(T_g)가 -60 내지 -20°C인 올레핀계 수지 및 유리전이온도(T_g)가 -60 내지 -30°C인 고무 수지, 및 상기 베이스 수지 100 중량부를 기준으로, 비할로젠계 난연제 70 내지 200 중량부를 포함하고, 상기 절연 조성물의 가교에 의해 제조된 절연 시편을 70°C에서 168시간 동안 규격 IEC 60811-2-1에 명시된 IRM 903 오일에 침지한 후 측정된 인장잔율 및 신장잔율이 상기 오일에 침지하기 전 초기 인장강도 및 초기 신장율의 60 내지 140%인, 절연 조성물을 제공한다.
- [13] 여기서, 상기 절연 조성물의 가교에 의해 제조된 절연 시편을 KS C 3004에 따라 두께 2.0 ± 0.2 mm, 너비 6.0 ± 0.4 mm, 길이 38.0 ± 2 mm의 크기로 5개 준비하여 -50°C에서 2분 30초 동안 에틸알코올 용액에 담근 후 타격시 상기 5개 절연 시편 모두 절단분리되지 않는 것을 특징으로 하는, 절연 조성물을 제공한다.
- [14] 또한, 상기 올레핀계 수지는 용융점도가 190°C에서 2.16kg의 하중을 적용하여 측정시 1 내지 5 g/10min, 쇼어 A 경도가 70 내지 95, 마찰계수가 0.1 내지 0.2, 및 탄성계수가 300 내지 1,000 kgf/cm²인 것을 특징으로 하는, 절연 조성물을 제공한다.
- [15] 그리고, 상기 올레핀계 수지는 에틸렌 알파 올레핀 엘라스토머 수지인 것을 특징으로 하는, 절연 조성물을 제공한다.
- [16] 나아가, 상기 고무 수지는 무니 점도가 30 내지 50인 것을 특징으로 하는, 절연 조성물을 제공한다.
- [17] 여기서, 상기 고무 수지는 에틸렌-프로필렌-디엔계 고무 수지인 것을 특징으로 하는, 절연 조성물을 제공한다.
- [18] 한편, 상기 베이스 수지 100 중량부를 기준으로, 상기 올레핀계 수지 40 내지 70 중량부 및 상기 고무 수지 30 내지 60 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는,

절연 조성물을 제공한다.

- [19] 그리고, 상기 난연제는 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 수산화알루미늄($Al(OH)_3$), 또는 이들 모두를 포함하는 것을 특징으로 하는, 절연 조성물을 제공한다.
- [20] 또한, 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 수산화알루미늄($Al(OH)_3$), 또는 이들 모두는 비닐실란, 스테아린산, 올레인산 또는 아미노폴리실록산에 의해 표면 개질되고, 모스 경도가 2 내지 3이고, 입자 크기가 0.7 내지 6 μm 인 것을 특징으로 하는, 절연 조성물을 제공한다.
- [21] 한편, 상기 베이스 수지 100 중량부를 기준으로, 열분해 개시온도가 110 내지 180°C인 유기과산화물계 가교제 2 내지 6 중량부를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 절연 조성물을 제공한다.
- [22] 나아가, 배합유, 난연보조제, 가교보조제, 산화방지제, 활제, 또는 이들의 배합물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 절연 조성물을 제공한다.
- [23] 그리고, 도체; 및 상기 도체를 감싸고 상기 절연 조성물로부터 형성된 절연층을 포함하는, 전선을 제공한다.
- [24] 또한, 도체; 상기 도체를 감싸고 고무 수지로부터 형성된 절연 내층; 및 상기 절연 내층을 감싸고 상기 절연 조성물로부터 형성된 절연 외층을 포함하는, 전선을 제공한다.
- [25] 여기서, 상기 도체와 상기 절연층 사이에 나일론 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 테이프의 권취에 의해 형성되는 테이프층을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 전선을 제공한다.

발명의 효과

- [26] 본 발명에 따른 내유성 및 내한성이 우수한 비할로젠계 절연 조성물은 베이스 수지인 특정 올레핀계 수지와 고무수지의 용점(T_m) 및/또는 유리전이온도(T_g)를 정밀하게 제어함으로써 내유성, 내화학적, 내한성, 절연성 등을 동시에 향상시킬 수 있는 우수한 효과를 나타낸다.
- [27] 또한, 본 발명에 따른 내유성 및 내한성이 우수한 비할로젠계 절연 조성물은 비할로젠계 난연제를 사용함에도 불구하고 난연성이 충분한 동시에 환경 친화적인 우수한 효과를 나타낸다.
- [28] 나아가, 본 발명에 따른 내유성 및 내한성이 우수한 비할로젠계 절연 조성물은 특정한 베이스 수지의 배합을 통해 제조비용이 절감되는 동시에 가공성, 작업성 등이 향상되는 우수한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [29] 도 1은 본 발명에 따른 내유성 및 내한성이 우수한 비할로젠계 절연 조성물로부터 형성된 전선의 일 실시예를 개략적으로 도시한 것이다.
- [30] 도 2는 본 발명에 따른 내유성 및 내한성이 우수한 비할로젠계 절연 조성물로부터 형성된 전선의 또 다른 실시예를 개략적으로 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [31] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예들을 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시 예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록, 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되어지는 것이다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [32] 본 발명에 따른 내유성 및 내한성이 우수한 비할로젠계 절연 조성물은 베이스 수지로서 올레핀계 수지와 고무 수지를 포함할 수 있다.
- [33] 상기 올레핀계 수지는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지일 수 있고, 바람직하게는 폴리올레핀 엘라스토머(polyolefin elastomer; POE), 더욱 바람직하게는 에틸렌 알파 올레핀계 엘라스토머 수지일 수 있다. 여기서, 상기 에틸렌 알파 올레핀계 엘라스토머 수지는 에틸렌과 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등의 α -올레핀과의 랜덤 또는 블록 공중합체 엘라스토머, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [34] 상기 올레핀계 수지는 용점(melting temperature; Tm)이 80 내지 110°C의 고융점으로 조절될 수 있다. 상기 올레핀계 수지의 용점이 상기와 같이 높은 경우 전선의 사용 온도에서도 상기 올레핀계 수지를 구성하는 분자간 공간이 협소하여 오일 성분, 친유성 화합물 등이 침투하는 것을 효과적으로 억제할 수 있다. 이는 종래 내유성 수지인 에틸렌비닐아세테이트 등이 이의 분자에 포함된 극성기에 의해 내유성을 발휘하는 방식과 전혀 상이한 방식이고, 또한 상기 극성기의 존재에 의해 절연성이 저하되는 것을 회피할 수 있다.
- [35] 또한, 상기 올레핀계 수지는 내유성, 내화학적, 내한성, 절연성 등이 우수한 엔지니어링 플라스틱 등에 비해 용점(Tm)이 낮기 때문에 상기 절연 조성물의 가공 온도가 낮고, 따라서 열에 의한 분해 개시온도가 낮은 가교제에 의한 화학가교가 가능하다.
- [36] 정리하면, 상기 올레핀계 수지의 용점(Tm)이 80°C 미만인 경우 상기 절연 조성물의 내유성이 저하될 수 있는 반면, 용점(Tm)이 110°C 초과인 경우 상기 절연 조성물의 경도가 높아 내한성, 유연성 등이 저하될 수 있는 동시에 가공 온도가 상승하여 상기 가공 온도보다 낮은 분해 개시온도를 갖는 가교제에 의한 화학가교가 불가능할 수 있다.
- [37] 또한, 상기 올레핀계 수지는 -60 내지 -20°C의 유리전이온도(glass transition temperature; Tg)를 가질 수 있다. 상기 올레핀계 수지의 유리전이온도(Tg)가 -20°C 초과인 경우 상기 절연 조성물의 내한성이 크게 저하될 수 있는 반면, 유리전이온도(Tg)가 -60°C 미만인 경우 상기 절연 조성물의 기계적 강도가 저하될 수 있다.
- [38] 나아가, 상기 올레핀계 수지는 상기 절연 조성물의 기계적 특성 및 상기 절연 조성물로부터 형성된 절연층을 포함하는 전선의 작업성, 시공성 등을 확보하기 위해 용융점도가 190°C에서 2.16kg의 하중을 적용하여 측정시 1 내지 5 g/10min,

쇼어 A 정도가 70 내지 95, 마찰계수가 0.1 내지 0.2, 탄성계수가 300 내지 1,000 kgf/cm²일 수 있다.

- [39] 상기 고무 수지는 천연고무, 스티렌부타디엔고무(SBP), 부타디엔고무(BR), 클로로피렌고무(CR), 니트릴부타디엔고무(NBR), 부틸고무, 에틸렌프로필렌고무(EPDM), 클로로설펜화 폴리에틸렌고무(CSM), 아크릴고무, 불소고무, 실리콘고무 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 고무 수지를 포함할 수 있고, 바람직하게는 에틸렌프로필렌고무(EPDM)를 포함할 수 있다.
- [40] 상기 고무 수지의 유리전이온도(Tg)는 -60 내지 -30°C일 수 있다. 상기 고무 수지의 유리전이온도(Tg)가 -60°C 미만인 경우 상기 절연 조성물의 기계적 강도가 저하될 수 있는 반면, 유리전이온도(Tg)가 -30°C 초과인 경우 상기 절연 조성물의 내한성이 크게 저하될 수 있다.
- [41] 또한, 상기 고무 수지는 무니 점도가 30 내지 50일 수 있다. 상기 고무 수지의 무니 점도가 30 미만인 경우 상기 절연 조성물의 내한성 및 기계적 특성이 저하될 수 있는 반면, 무니 점도가 50 초과인 경우 상기 절연 조성물의 유연성, 내한성, 필러 로딩성(filler loading property), 기계적 특성 등이 저하될 수 있다.
- [42] 상기 올레핀계 수지와 상기 고무 수지의 혼합 수지 100 중량부를 기준으로, 상기 올레핀계 수지의 함량은 40 내지 70 중량부이고, 상기 고무 수지의 함량은 30 내지 60 중량부일 수 있다. 상기 올레핀계 수지의 함량이 40 중량부 미만인 경우 상기 절연 조성물의 내유성이 저하될 수 있는 반면, 상기 올레핀계 수지의 함량이 70 중량부 초과인 경우 상기 절연 조성물의 유연성이 저하되어 이로부터 형성된 절연층을 포함하는 전선의 포설성, 시공성 등의 작업성이 저하될 수 있다.
- [43] 본 발명에 따른 절연 조성물은 상기 베이스 수지 100 중량부를 기준으로 3 내지 50 중량부의 배합유, 예를 들어, 알킬에스테르계 오일, 파라핀계 오일 등을 추가로 포함할 수 있다. 상기 배합유는 상기 절연 조성물의 유연성, 내한성 등을 추가로 향상시킬 수 있다.
- [44] 본 발명에 따른 절연 조성물은 베이스 수지를 구성하는 특정 수지와 이의 배합비, 또한 상기 수지의 용점(Tm)과 유리전이온도(Tg)의 조절에 의해 종래 동시에 달성할 수 없었던 내유성, 내화학적성, 내한성, 절연성 등을 동시에 향상시키는 우수한 효과를 나타낼 수 있다.
- [45] 본 발명에 따른 절연 조성물은 난연제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 난연제는 수산화마그네슘(Mg(OH)₂), 수산화알루미늄(Al(OH)₃) 등의 비할로젠계 난연제를 포함할 수 있다. 상기 수산화마그네슘 등의 난연제는 고표면 에너지를 갖는 친수성인 반면, 상기 베이스 수지는 저표면 에너지를 갖는 소수성이기 때문에, 상기 난연제는 상기 베이스 수지에 대한 분산성이 좋지 않고, 전기적 특성에도 악영향을 미칠 수 있다.
- [46] 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 상기 산화마그네슘 등의 난연제는

비닐실란, 스테아린산, 올레인산, 아미노폴리실록산 등으로 표면 개질되는 것이 바람직하다. 상기 난연제가 비닐실란 등에 의해 표면 개질되는 경우, 비닐실란 등의 가수분해기가 축합반응에 의해 수산화마그네슘 등의 난연제 표면에 화학 결합을 함으로써 부착되고, 실란기가 상기 베이스 수지와 반응하여 우수한 분산성을 확보할 수 있게 된다.

- [47] 상기 비할로젠계 난연제는 상기 절연 조성물에 의한 절연층 압출 공정에서 그 형상과 기능을 유지하면서 상기 절연 조성물 내에서의 분산성을 향상시키기 위해 모스 경도가 2 내지 3이고, 입자 크기가 0.7 내지 6 μm 인 것이 바람직하다.
- [48] 상기 비할로젠계 난연제의 함량은 상기 베이스 수지 100 중량부를 기준으로 70 내지 200 중량부일 수 있다. 상기 비할로젠계 난연제의 함량이 70 중량부 미만인 경우 상기 절연 조성물의 난연성이 불충분할 수 있는 반면, 200 중량부 초과인 경우 상기 절연 조성물의 내한성, 절연성 등의 물성이 저하될 수 있다. 본 발명에 따른 절연 조성물은 상기 비할로젠계 난연제 이외에 상기 베이스 수지 100 중량부를 기준으로 적인 등의 난연보조제 0.5 내지 3 중량부를 추가로 포함할 수 있다.
- [49] 본 발명에 따른 절연 조성물은 상기 베이스 수지의 가교를 위해 가교제를 포함할 수 있고, 가교보조제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 가교제는 상기 베이스 수지의 가교방식에 따라 실란계 가교제, 또는 디큐밀퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부틸 큐밀퍼옥사이드, 디(t-부틸 퍼옥시 아이소프로필) 벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸 퍼옥시)헥산, 디-t-부틸 퍼옥사이드 등의 유기과산화물계 가교제일 수 있다.
- [50] 특히, 본 발명에 따른 절연 조성물을 구성하는 베이스 수지가 상기 디큐밀퍼옥사이드 등의 유기과산화물계 가교제에 의한 화학가교 방식으로 가교되는 경우 상기 유기과산화물계 가교제의 열분해 개시온도는 110 내지 180°C인 것이 바람직하다. 상기 유기과산화물계 가교제가 상기와 같은 열분해 개시온도를 갖는 경우 상기 절연 조성물의 압출 성형시 분해되지 않아 안정적인 공정 조건을 확보할 수 있다.
- [51] 상기 가교제의 함량은 상기 베이스 수지 100 중량부를 기준으로 2 내지 6 중량부일 수 있다. 상기 가교제의 함량이 2 중량부 미만인 경우 상기 베이스 수지의 가교도가 떨어져 상기 절연 조성물의 내유성 및 상온 강도가 저하될 수 있는 반면, 6 중량부 초과인 경우 상기 절연 조성물은 과도한 가교를 통한 부반응으로 상기 절연 조성물의 신장율, 내한성 등이 저하될 수 있고, 조기가교가 일어날 수 있다.
- [52] 또한, 상기 가교보조제는 트리알리이소시아뉴레이트(triallyisocyanurate), 트리알리시아뉴레이트(triallycyanurate), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolporpane triacrylate) 등으로부터 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 가교보조제를 포함할 수 있다.

- [53] 상기 가교보조제는 상기 가교제의 활성을 증가시켜 가교도를 높이는 작용을 수행함으로써 상기 가교제의 함량을 낮출 수 있다. 상기 가교보조제의 함량은 상기 베이스 수지 100 중량부를 기준으로 1.5 내지 3 중량부일 수 있다.
- [54] 본 발명에 따른 절연 조성물은 산화방지제, 활제 등의 기타 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 특히, 상기 산화방지제는 페놀계, 아민계 등의 산화방지제를 포함할 수 있고, 상기 산화방지제의 함량은 상기 베이스 수지 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 4 중량부일 수 있다.
- [55] 본 발명은 앞서 기술한 절연 조성물에 의해 형성된 절연층을 포함하는 전선에 관한 것이다. 도 1은 본 발명에 따른 내유성 및 내한성이 우수한 비할로젠계 절연 조성물로부터 형성된 전선의 일 실시예를 개략적으로 도시한 것이다.
- [56] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 전선은 도체(10) 및 이를 감싸는 절연층(20)을 포함할 수 있다. 여기서, 상기 도체(10)는 구리, 알루미늄 등의 전도성 금속으로 이루어질 수 있고, 바람직하게는 구리로 이루어질 수 있다. 상기 도체(10)는 단선이거나 복수의 단선을 꼬아 합한 연선일 수 있다. 또한, 상기 절연층(20)은 앞서 기술한 본 발명에 따른 내유성 및 내한성이 우수한 비할로젠계 절연 조성물로부터 형성될 수 있다.
- [57] 도 2는 본 발명에 따른 내유성 및 내한성이 우수한 비할로젠계 절연 조성물로부터 형성된 전선의 또 다른 실시예를 개략적으로 도시한 것이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 전선에 있어서, 상기 전선의 내한성을 추가로 향상시키기 위해 상기 절연층(20)은 고무 수지를 포함하는 절연 내층(21)과 앞서 기술한 본 발명에 따른 절연 조성물로부터 형성된 절연 외층(22)을 포함할 수 있다.
- [58] 또한, 본 발명에 따른 전선은 절연층(20)의 압출 공정에서 절연 조성물이 상기 도체(10) 내로 침투하는 것을 억제하기 위해 상기 도체(10)와 상기 절연층(20) 사이에 테이프층을 추가로 포함할 수 있다. 상기 테이프층은 나일론, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 소재로 이루어질 수 있다.
- [59]
- [60] [실시예]
- [61]
- [62] 1. 제조예
- [63]
- [64] 아래 표 1에 나타난 바와 같은 구성성분 및 배합비로 오픈롤에서 혼련하여 실시예 및 비교예 각각에 따른 절연 조성물을 제조하고, 이를 다시 170°C에서 20분 동안 가압가열하여 가교함으로써 IEC 60811-1-1에 준하여 절연 시편을 제조하였다.
- [65]
- [66] 표 1

[Table 1]

	실시예			비교예					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
가교방식	화학가교				조사가교	화학가교			
수지1	70	50	40			20	50	50	50
수지2				50					
수지3					50				
수지4	30	50	60	50	50	80	50	50	
수지5									50
난연제	130	130	130	130	130	130	70	200	130
산화방지제	2	2	2	2	2	2	2	2	2
가교제	4	4	4	4	-	4	4	4	4
가교조제	3	3	3	3	3	3	3	3	3
배합유	6	6	6	6	6	6	6	6	6

[67] 수지1 : 에틸렌 알파 올레핀계 공중합체($T_m=95^{\circ}\text{C}$, $T_g=-31^{\circ}\text{C}$, $\text{MFR}=1.2$, 밀도=0.903)

[68] 수지2 : 에틸렌 알파 올레핀계 공중합체($T_m=58^{\circ}\text{C}$, $T_g=-53^{\circ}\text{C}$, $\text{MFR}=1.1$, 밀도=0.870)

[69] 수지3 : 에틸렌 알파 올레핀계 공중합체($T_m=125^{\circ}\text{C}$, $\text{MFR}=1.0$, 밀도=0.92)

[70] 수지4 : 에틸렌-프로필렌-디엔계 고무(EPDM)($T_g=-50^{\circ}\text{C}$)

[71] 수지5 : 에틸렌비닐아세테이트(EVA)($T_g=-26^{\circ}\text{C}$)

[72] 난연제 : 비닐실란으로 표면처리한 수산화마그네슘(평균입경(D_{50}) $<1.5\mu\text{m}$)

[73] 산화방지제 : 페놀계 산화방지제

[74] 가교제 : 디큐밀퍼옥사이드

[75] 가교조제 : 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(TMPTMA)

[76] 배합유 : 파라핀계 오일

[77]

[78] 2. 물성 평가

[79]

[80] 상기 제조예에서 제조한 실시예 및 비교예 각각에 따른 절연 시편에 대하여 아래 물성 평가를 진행했고, 그 결과는 아래 표 2에 나타난 바와 같다.

[81]

[82] 1) 상온 인장강도 및 신장율 평가

- [83] 규격 IEC 60811-1-1에 준하여 250mm/min의 속도로 실시예 및 비교예 각각의 절연 시편에 대하여 상온 인장강도 및 신장율을 평가했다.
- [84] 2) 내유성 평가
- [85] 규격 IEC 60811-2-1에 명시된 IRM 903 오일에 대하여 실시예 및 비교예 각각에 따른 절연 시편을 70°C에서 168시간 동안 침지 후 인장강도 및 신장율을 측정했고 초기값과의 비교를 통해 초기값과 동일할 때를 100%로 기재하여 인장강도 및 신장율의 변화 정도를 통해 내유성을 평가했다.
- [86] 3) 내한성 평가
- [87] KS C 3004에 준하여 두께 2.0 ± 0.2 mm, 너비 6.0 ± 0.4 mm, 길이 38.0 ± 2 mm의 크기로 실시예 및 비교예 각각에 따른 절연 시편을 5개 준비하여 -50°C에서 2분 30초 동안 에틸알코올 용액에 담근 후 타격하는 내한타격시험을 통해 내한성을 평가했다. 1개 이상 쪼개지는 것을 파괴라 하며 금 또는 균열은 파괴라 하지 않았다. 평가 결과는 0/0/0 형식으로 표시하며 5개의 시편 중 각각 표면균열/내부균열/절단분리된 시편 갯수를 나타냈다.
- [88] 4) 절연성 평가
- [89] 규격 IEC 60811에 준하여 실시예 및 비교예 각각의 절연 시편에 대하여 체적저항을 측정함으로써 절연성을 평가했다.
- [90] 5) 난연성 평가
- [91] 규격 IEC 60332-1-2 및 EN 50305에 준하여 실시예 및 비교예 각각의 절연 시편에 대하여 산소지수를 측정함으로써 난연성을 평가했다.
- [92]
- [93] 표 2

[Table 2]

		실시예			비교예					
		1	2	3	1	2	3	4	5	6
상온물성	인장강도(MPa)	16.46	15.52	14.68	13.61	18.11	12.61	16.23	13.52	14.63
	신장율(%)	248.9	251.7	276.4	271.1	378.9	301.7	281.7	171.7	260.7
내유성	인장잔율(%)	86.7	81.61	82.31	80.64	89.23	76.64	75.61	88.2	89.9
	신장잔율(%)	91.7	81.37	67.2	55.4	93.71	42.7	77.3	82.1	96.8
경도	쇼어 A	96.9	95.9	94.9	92.7	98.9	92.5	90.9	98	95.8
내한성	내한타격(-50℃)	4/1/0	1/0/0	0/0/0	1/0/0	1/2/0	0/0/0	0/0/0	0/0/5	0/0/5
절연성	체적저항(Ωcm)	2.1×10^{15}	2.14×10^{15}	2.02×10^{15}	1.2×10^{15}	1.52×10^{15}	2.3×10^{15}	2.4×10^{15}	8.4×10^{15}	1.2×10^{14}
난연성	산소지수(%)	32	31.5	31	32	33.5	31	27.5	38.5	34

- [94] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 비교예 1에 따른 절연 시편은 베이스 수지 중 올레핀계 수지의 융점(T_m)이 낮아 상온 인장강도가 낮으며 70℃에서 침유시 내유성이 크게 저하되는 반면, 비교예 2에 따른 절연 시편은 베이스 수지 중 올레핀계 수지의 융점(T_m)이 높아 경도가 과도하여 유연성이 저하될 뿐만 아니라 화학가교가 불가능하여 조사가교로 가교를 수행해야 했다.
- [95] 또한, 비교예 3에 따른 절연 시편은 베이스 수지 중 올레핀계 수지의 함량이 낮고 고무 수지의 함량이 높아 상온 인장강도가 낮고 내유성이 크게 저하된 것으로 확인되었다.
- [96] 그리고, 비교예 4에 따른 절연 시편은 난연제의 함량이 낮아 난연성이 크게 저하된 반면, 비교예 5에 따른 절연 시편은 난연제의 함량이 높아 상온 인장강도 및 신장율이 저하되고 경도가 높아 유연성 및 내한성이 저하되며 절연성 역시 저하된 것으로 확인되었다.
- [97] 나아가, 비교예 6에 따른 절연 시편은 고무 수지의 유리전이온도(T_g)가 높아 내한성이 저하된 것으로 확인되었다.
- [98] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 당업자는 이하에서 서술하는 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및

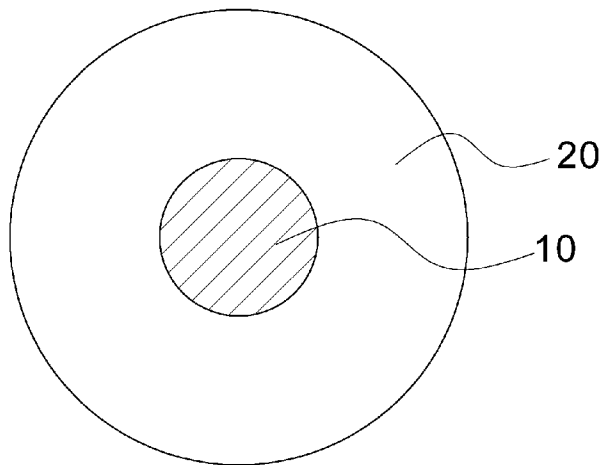
변경 실시할 수 있을 것이다. 그러므로 변형된 실시가 기본적으로 본 발명의 특허청구범위의 구성요소를 포함한다면 모두 본 발명의 기술적 범주에 포함된다고 보아야 한다.

청구범위

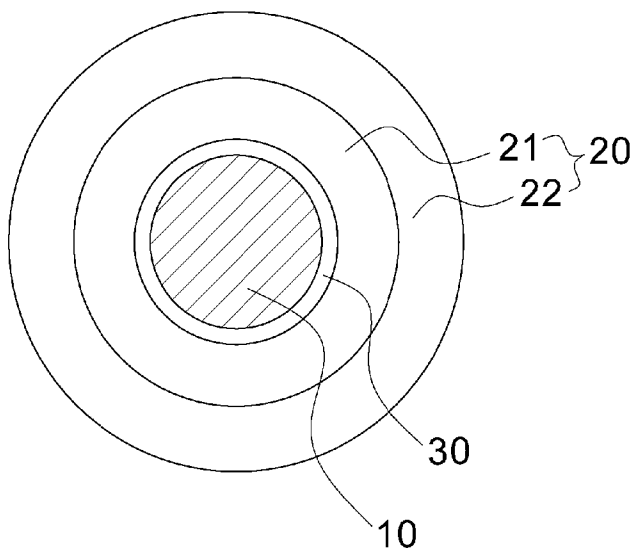
- [청구항 1] 절연 조성물로서,
베이스 수지로서 용점(T_m)이 80 내지 110°C이고
유리전이온도(T_g)가 -60 내지 -20°C인 올레핀계 수지 및
유리전이온도(T_g)가 -60 내지 -30°C인 고무 수지, 및
상기 베이스 수지 100 중량부를 기준으로, 비할로젠계 난연제 70
내지 200 중량부를 포함하고,
상기 절연 조성물의 가교에 의해 제조된 절연 시편을 70°C에서
168시간 동안 규격 IEC 60811-2-1에 명시된 IRM 903 오일에
침지한 후 측정된 인장잔율 및 신장잔율이 상기 오일에 침지하기
전 초기 인장강도 및 초기 신장율의 60 내지 140%인, 절연 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 절연 조성물의 가교에 의해 제조된 절연 시편을 KS C 3004에
따라 두께 2.0 ± 0.2 mm, 너비 6.0 ± 0.4 mm, 길이 38.0 ± 2 mm의 크기로
5개 준비하여 -50°C에서 2분 30초 동안 에틸알코올 용액에 담근 후
타격시 상기 5개 절연 시편 모두 절단분리되지 않는 것을 특징으로
하는, 절연 조성물.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 올레핀계 수지는 용융점도가 190°C에서 2.16kg의 하중을
적용하여 측정시 1 내지 5 g/10min, 쇼어 A 경도가 70 내지 95,
마찰계수가 0.1 내지 0.2, 및 탄성계수가 300 내지 1,000 kgf/cm²인
것을 특징으로 하는, 절연 조성물.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 올레핀계 수지는 에틸렌 알파 올레핀 엘라스토머 수지인
것을 특징으로 하는, 절연 조성물.
- [청구항 5] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 고무 수지는 무니 점도가 30 내지 50인 것을 특징으로 하는,
절연 조성물.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 고무 수지는 에틸렌-프로필렌-디엔계 고무 수지인 것을
특징으로 하는, 절연 조성물.
- [청구항 7] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 베이스 수지 100 중량부를 기준으로, 상기 올레핀계 수지 40
내지 70 중량부 및 상기 고무 수지 30 내지 60 중량부를 포함하는
것을 특징으로 하는, 절연 조성물.
- [청구항 8] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 난연제는 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$),

- 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$), 또는 이들 모두를 포함하는 것을 특징으로 하는, 절연 조성물.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$), 또는 이들 모두는 비닐실란, 스테아린산, 올레인산 또는 아미노폴리실록산에 의해 표면 개질되고, 모스 경도가 2 내지 3이고, 입자 크기가 0.7 내지 6 μm 인 것을 특징으로 하는, 절연 조성물.
- [청구항 10] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 베이스 수지 100 중량부를 기준으로, 열분해 개시온도가 110 내지 180°C인 유기과산화물계 가교제 2 내지 6 중량부를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 절연 조성물.
- [청구항 11] 제1항 또는 제2항에 있어서,
배합유, 난연보조제, 가교보조제, 산화방지제, 활제, 또는 이들의 배합물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 절연 조성물.
- [청구항 12] 도체; 및
상기 도체를 감싸고 제1항 또는 제2항의 절연 조성물로부터 형성된 절연층을 포함하는, 전선.
- [청구항 13] 도체;
상기 도체를 감싸고 고무 수지로부터 형성된 절연 내층; 및
상기 절연 내층을 감싸고 제1항 또는 제2항의 절연 조성물로부터 형성된 절연 외층을 포함하는, 전선.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 도체와 상기 절연층 사이에 나일론 또는
폴리에틸렌테레프탈레이트 테이프의 권취에 의해 형성되는
테이프층을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 전선.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/005153**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01B 3/30(2006.01)i, H01B 7/02(2006.01)i, C08L 9/00(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B 3/30; H01B 7/295; H01B 7/02; H01B 3/02; C08L 23/16; C08L 23/08; C08L 23/26; C08L 9/00; C08K 3/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: insulating composition, melting temperature, glass transition temperature, olefine-based resin, rubber resin, non-halogen type fire retardant material

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014-0367144 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 18 December 2014 See claims 1, 5 and paragraphs [0035]-[0037].	1-14
A	JP 2014-101454 A (HITACHI METALS, LTD.) 05 June 2014 See claim 1 and paragraphs [0033]-[0034].	1-14
A	KR 10-2013-0094404 A (LS CABLE & SYSTEM LTD.) 26 August 2013 See claims 1, 4-5, 14-16.	1-14
A	JP 3073545 B2 (FUJIKURA, LTD.) 07 August 2000 See claims 1, 9, 12.	1-14
A	KR 10-2010-0092244 A (LS CABLE & SYSTEM LTD.) 20 August 2010 See claim 1.	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 AUGUST 2015 (10.08.2015)

Date of mailing of the international search report

10 AUGUST 2015 (10.08.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/005153

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2014-0367144 A1	18/12/2014	CN 104231513 A JP 2015-000913 A	24/12/2014 05/01/2015
JP 2014-101454 A	05/06/2014	CN 103839622 A US 2014-0141245 A1	04/06/2014 22/05/2014
KR 10-2013-0094404 A	26/08/2013	NONE	
JP 3073545 B2	07/08/2000	EP 0440118 A2 EP 0712139 A2 JP 02998138 B2 JP 03-226912 A JP 05-012924 A KR 10-0179029 B1 US 5358786 A US 5521009 A	07/08/1991 15/05/1996 11/01/2000 07/10/1991 22/01/1993 15/05/1999 25/10/1994 28/05/1996
KR 10-2010-0092244 A	20/08/2010	CN 101805473 A	18/08/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01B 3/30(2006.01)i, H01B 7/02(2006.01)i, C08L 9/00(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01B 3/30; H01B 7/295; H01B 7/02; H01B 3/02; C08L 23/16; C08L 23/08; C08L 23/26; C08L 9/00; C08K 3/22

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 절연 조성물, 용점, 유리전이온도, 올레핀계 수지, 고무 수지, 비할로젠계 난연제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2014-0367144 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 2014.12.18 청구항 1, 5 및 문단 [0035]-[0037] 참조.	1-14
A	JP 2014-101454 A (HITACHI METALS, LTD.) 2014.06.05 청구항 1 및 문단 [0033]-[0034] 참조.	1-14
A	KR 10-2013-0094404 A (엘에스전선 주식회사) 2013.08.26 청구항 1, 4-5, 14-16 참조.	1-14
A	JP 3073545 B2 (FUJIKURA, LTD.) 2000.08.07 청구항 1, 9, 12 참조.	1-14
A	KR 10-2010-0092244 A (엘에스전선 주식회사) 2010.08.20 청구항 1 참조.	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 08월 10일 (10.08.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 08월 10일 (10.08.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김승범

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2014-0367144 A1	2014/12/18	CN 104231513 A JP 2015-000913 A	2014/12/24 2015/01/05
JP 2014-101454 A	2014/06/05	CN 103839622 A US 2014-0141245 A1	2014/06/04 2014/05/22
KR 10-2013-0094404 A	2013/08/26	없음	
JP 3073545 B2	2000/08/07	EP 0440118 A2 EP 0712139 A2 JP 02998138 B2 JP 03-226912 A JP 05-012924 A KR 10-0179029 B1 US 5358786 A US 5521009 A	1991/08/07 1996/05/15 2000/01/11 1991/10/07 1993/01/22 1999/05/15 1994/10/25 1996/05/28
KR 10-2010-0092244 A	2010/08/20	CN 101805473 A	2010/08/18