



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0094801
(43) 공개일자 2017년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/22 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) C08L 91/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08K 3/22 (2013.01)
C08J 3/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0015445

(22) 출원일자 2016년02월11일

심사청구일자 2016년02월11일

(71) 출원인

한국기술교육대학교 산학협력단

충남 천안시 동남구 병천면 충절로 1600, 내 (한국기술교육대학교)

(72) 발명자

조을룡

충청남도 천안시 서북구 월봉로 131, 108-1001

이유준

충청북도 청주시 서원구 신원로 43 301동 1804호
(개신동, 주공아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이성렬, 이한욱, 이성준

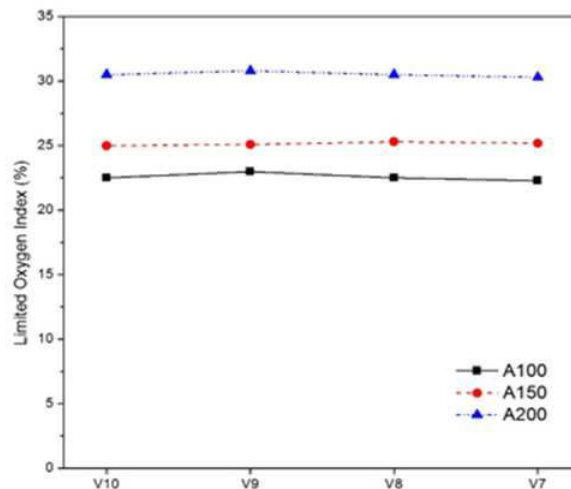
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 난연성 탄성 소재를 포함하는 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 난연성 및 내한성을 갖는 난연성 탄성 소재 조성물, 상기 난연성 탄성 소재 조성물을 포함하는 케이블 피복용 조성물 및 이들의 제조방법에 관한 것입니다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C08J 3/24 (2013.01)

C08K 5/14 (2013.01)

C08L 101/00 (2013.01)

C08L 91/06 (2013.01)

C08L 2203/202 (2013.01)

(72) 발명자

이수빈

전라북도 전주시 완산구 학봉2길 11 415호 (동서학
동, 진흥하이츠아파트)

정재영

전라남도 순천시 연향1로 55 103동 207호 (연향
동, 부영1차아파트)

조은아

충청북도 영동군 황간면 광평길 24

윤세진

대전광역시 서구 갈마로 262, 113동 206호

원성연

충청북도 청주시 흥덕구 진제로103번길 37, 110동
1203호 (복대동, 신영지웰홈스아파트)

김태엽

대구광역시 서구 서대구로34길 7 6동 204호 (평리
동, 서신아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

베이스 폴리머, 비코팅형 무기계 난연제, 과산화물 가교제 및 윤활제를 포함하는 난연성 탄성 소재 조성물에 있어서,

상기 베이스 폴리머 100 중량부를 기준으로, 비코팅형 무기계 난연제 0 내지 200 중량부, 과산화물 가교제 1 내지 5 중량부, 윤활제 0.2 내지 5 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 탄성 소재 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 베이스 폴리머는 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(Ethylene Vinyl Acetate, EVA), 에틸렌프로필렌디엔 모노머 공중합체(Ethylene-Propylene-Diene-Monomer, EPDM), 에틸렌메틸아크릴레이트(Ethylene Methyl Acrylate, EMA), 에틸렌프로필렌테르폴리머(Ethylene Propylene Terpolymer, EPT), 프로필렌옥사이드(Propylene Oxide, PO), 폴리에틸렌(Polyethylene, PE) 및 에틸렌계 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것이고,

상기 비코팅형 무기계 난연제는 할로젠계 난연제 또는 할로젠계 난연제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 난연성 탄성 소재 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 베이스 폴리머는 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(Ethylene Vinyl Acetate, EVA)와 에틸렌프로필렌디엔 모노머 공중합체(Ethylene-Propylene-Diene-Monomer, EPDM)의 혼합물인 것을 특징으로 하는 난연성 탄성 소재 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비코팅형 무기계 난연제는 수산화알루미늄(ATH), 수산화마그네슘, 수산화칼륨, 염기성 탄산마그네슘, 하이드로탈사이트, 훈타이트 및 하이드로마그네사이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 난연성 탄성 소재 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 과산화물 가교제는 디쿠밀퍼옥사이드(DCP), 1,1-디-(*tert*-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산 [1,1-di-(*tert*-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane], 디-(2-*tert*-부티-퍼옥시이소프로필)-벤젠 [di-(2-*tert*-butylperoxyisopropyl)-benzene], 부틸-4,4-비스(*tert*-부틸디옥시)발러레이트 [Butyl 4,4-bis(*tert*-butyldioxy) valerate], 디-(2,4-디클로로벤조일)-퍼옥사이드 [Di-(2,4-dichlorobenzoyl)-peroxide], 디-(2,4-디클로로벤조일)-퍼옥사이드 [Di-(2,4-dichlorobenzoyl)-peroxide], 디벤조일 퍼옥사이드 (Dibenzoyl peroxide), *tert*-부틸 퍼옥시벤조에이트 (*tert*-Butyl peroxybenzoate), *tert*-부틸쿠밀퍼옥사이드 (*tert*-Butylcumylperoxide), 2,5-디메틸-2,5-디-(*tert*-부틸퍼옥시)-헥산 [2,5-Dimethyl-2,5-di-(*tert*-butylperoxy)-hexane], 디-*tert*-부틸퍼옥사이드 (Di-*tert*-butylperoxide), 2,5-디메틸-2,5-디(*tert*-부틸퍼옥시)헥삼-3 [2,5-dimethyl-2,5-di(*tert*-butylperoxy)hexane-3]으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 난연성 탄성 소재 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 윤활제는 파라핀 왁스, 폴리에틸렌 왁스, C2 내지 C20인 지방산 유래의 지방산 화합물, 금속 비누 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 난연성 탄성 소재 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 베이스 폴리머 100 중량부를 기준으로, 비코팅형 무기계 난연제인 수산화알루미늄 0 내지 200 중량부, 과산화물 가교제인 디쿠밀퍼옥사이드 3 중량부, 윤활제로서 스테아린산 1 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 탄성 소재 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

보조난연제, 가소제, 충전제, 가교조제, 안료 및 노화방지제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 난연성 탄성 소재 조성물.

청구항 9

베이스 폴리머인 고무를 배합하는 단계; 상기 배합물에 비코팅형 무기계 난연제, 과산화물 가교제 및 활택제를 추가하여 혼합하는 단계; 상기 혼합물에 경화제를 첨가하여 고무 조성물을 제조하는 단계; 상기 고무 조성물을 경화시키는 단계를 포함하고,

상기 베이스 폴리머는 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(Ethylene Vinyl Acetate, EVA)와 에틸렌프로필렌디엔 모노머 공중합체(Ethylene-Propylene-Diene-Monomer, EPDM)의 혼합물이며,

상기 베이스 폴리머 100 중량부를 기준으로, 비코팅형 무기계 난연제는 수산화알루미늄 0 내지 200 중량부, 과산화물 가교제는 디쿠밀퍼옥사이드 1 내지 5 중량부, 윤활제는 스테아린산 0.2 내지 5 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 탄성 소재 조성물의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 베이스 폴리머 100 중량부를 기준으로, 수산화알루미늄 0 내지 200 중량부, 디쿠밀퍼옥사이드 3 중량부, 스테아린산 1 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 탄성 소재 조성물의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 다른 난연성 탄성 소재 조성물을 포함하는 케이블 피복용 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서,

선박용 케이블 또는 철도 차량용 케이블에 사용되는 것을 특징으로 하는 케이블 피복용 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 난연성 및 내한성을 갖는 난연성 탄성 소재 조성물, 상기 난연성 탄성 소재 조성물을 포함하는 케이블 피복용 조성물 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 선박 또는 철도 등에 사용되는 케이블은 일반 케이블에 비해 매우 가혹한 조건에서 사용되므로 내열성, 내유성 등에 있어서 뛰어난 특성을 갖추어야 하며, 특히 고온과 저온에서뿐 아니라 극지방의 기후를 견디기 위해 -40℃ 이상의 조건에서도 장시간 특성을 유지할 수 있는 내한성이 필요하다. 또한 차량에 화재가 발생하였을 때 인명과 화물 및 장비의 안전성 확보와 손실의 최소화를 위해서는 난연성뿐만 아니라 저발연성 등의 화재 안정성을

필수적으로 갖추어야 한다.

[0003] 종래에는 선박용 케이블 피복재로서 폴리비닐 클로라이드, 폴리클로로프렌이나 폴리클로로네이티드 폴리에틸렌과 같이 할로젠을 함유하는 베이스 수지가 사용되었다. 그러나 이러한 할로젠을 함유하는 베이스 수지는 할로젠 함량이 0.5% 이하이고, 독성지수가 1.5이하인 난연성 피복재료를 얻기 어려울 뿐만 아니라, 고온에서의 열적 특성이 불량하다는 단점이 있으며, 기존 할로젠계 난연제의 할로젠 함량에 대한 유해성 환경 규제도 강화되는 실정이다.



[0004]

[선박용 케이블 구조]

[0005] 이러한 문제점을 해결하고자, 할로젠을 포함하지 않은 난연제로서 금속 수산화물을 다량 사용함으로써 할로젠 함량에 대한 규제 수준과 난연성을 만족시키는데 관심이 집중되고 있으며, 이는 저발연성과 저독성 지수를 만족시킬 수 있었다. 이때 조성물의 우수한 분산성 및 물성을 달성하기 위하여 상기 금속수산화물 표면을 실란기 등으로 개질시킨 코팅형 금속수산화물을 사용하고 있다. 그러나 상기와 같은 실란 코팅형 금속수산화물은 매우 고가이기 때문에, 이를 저가의 비코팅형 금속수산화물로 대체 시, 조성물의 분산성, 인장강도, 설비가동시 부하성 등의 물성이 현격하게 감소하는 문제가 생긴다.

[0006] 이와 관련하여, 특허문헌 1에는 기존의 베이스 수지 및 난연제를 포함하는 난연성 조성물에 있어서, 난연제로서 사용되는 고가의 실란 코팅형 금속수산화물에 의한 우수한 물성을 유지하면서, 이를 저가의 비코팅형 무기계 난연제로 대체하는 기술이 공개되어 있다.

[0007] 그리고, 특허문헌 2에는 실리콘 고무 조성물로부터 제조되는 내열성 및 난연성이 개선된 쉬스층을 포함하는 전력 케이블에 있어서, 쉬스층은 실리콘 고무, 상기 실리콘 고무 100 중량부를 기준으로, 보강제 50 내지 150 중량부 및 경화제 1 내지 7 중량부를 포함하는 실리콘 고무 조성물로부터 제조되는 전력 케이블이 공개되어 있다.

[0008] 특허문헌 3에는 화재 시에 건물이나 선박 등의 벽의 개구를 효과적으로 밀봉함과 동시에 성형이 용이하고, 재활용이 가능하고 유해 가스의 배출이 적은 난연성 팽창 부재용 조성물로서, 비가교성 폴리머 11 내지 70 중량%, 무기계 난연제 20 내지 80 중량%, 팽창제 5 내지 30 중량%, 그리고 윤활제 0.2 내지 10 중량%를 포함하는 것이 제시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제10-0873576호

(특허문헌 0002) 공개특허공보 제10-2014-0110139호

(특허문헌 0003) 국제공개공보 WO 2011/030937호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 이에, 본 발명자들은 기존 선박용 케이블에 사용되는 난연제에 의한 유해성 환경 규제를 만족하면서 -40℃ 이상의 극지방의 기후를 견디기 위한 내한성을 가지고 인장강도, 경도 등의 물성을 유지하는 난연성 및 내한성이 부

여된 난연성 탄성 소재 조성물, 상기 난연성 탄성 소재 조성물을 포함하는 케이블 피복용 조성물 및 이들의 제조방법을 제공함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0012] 따라서, 본 발명은 베이스 폴리머, 비코팅형 무기계 난연제, 과산화물 가교제 및 윤활제를 포함하는 난연성 탄성 소재 조성물, 이를 포함하는 케이블 피복용 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 본 발명은 베이스 폴리머, 비코팅형 무기계 난연제, 과산화물 가교제 및 윤활제를 포함하는 난연성 탄성 소재 조성물을 제공한다.

[0014] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명은 베이스 폴리머, 비코팅형 무기계 난연제, 과산화물 가교제 및 윤활제를 포함하는 난연성 탄성 소재 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.

[0015] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명은 난연성 탄성 소재 조성물을 포함하는 케이블 피복용 조성물을 제공한다.

[0016] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명은, 베이스 폴리머인 고무를 배합하는 단계; 상기 배합물에 비코팅형 무기계 난연제, 과산화물 가교제 및 활택제를 추가하여 혼합하는 단계; 상기 혼합물에 경화제를 첨가하여 고무 조성물을 제조하는 단계; 상기 고무 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는 난연성 탄성 소재 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0017] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명은, 베이스 폴리머로서 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(Ethylene Vinyl Acetate, EVA)와 에틸렌프로필렌디엔 모노머 공중합체(Ethylene-Propylene-Diene-Monomer, EPDM)의 혼합물을 사용하며, 상기 베이스 폴리머 100 중량부를 기준으로, 비코팅형 무기계 난연제는 수산화알루미늄 0 내지 200 중량부, 과산화물 가교제는 디쿠밀퍼옥사이드 1 내지 5 중량부, 윤활제는 스테아린 산 0.2 내지 5 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 탄성 소재 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0018] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명은 난연성 탄성 소재 조성물을 포함하는 케이블 피복용 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 의하면, 저가의 비코팅형 무기계 난연제인 수산화알루미늄을 사용함으로써 난연성 조성물의 제조원가를 낮출 수 있고, 수산화알루미늄 100 ~ 150phr을 사용한다면 난연성 및 인장강도 등의 물성이 증가된 조성물을 제조할 수 있으며, 상기 조성물을 포함하는 선박용 전력 케이블은 내한성 및 난연성이 우수하다.

[0020] 또한, 본 발명은 비할로겐 난연제를 제공함으로써 기존 할로겐계 난연제에 의한 환경 규제를 극복할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 배합된 고무의 Mooney Viscosity를 측정한 평균값을 나타낸 그래프이다.

도 2는 배합된 고무의 유변학적 성질을 측정하기 위하여 Rheometer(RM, Myungji Tech 사, DMR 200)을 이용하여 측정한 결과를 나타낸 표이다.

도 3은 제조된 난연성 탄성 소재 조성물의 난연성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 제조된 난연성 탄성 소재 조성물의 내한성을 측정한 결과를 나타낸 표이다.

도 5는 제조된 난연성 탄성 소재 조성물의 경도를 나타낸 그래프이다.

도 6은 제조된 난연성 탄성 소재 조성물의 인장강도를 나타낸 그래프이다.

도 7은 제조된 난연성 탄성 소재 조성물의 연신률을 나타낸 그래프이다.

도 8은 제조된 난연성 탄성 소재 조성물의 팽윤도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 상기 본 발명에 대하여 자세하게 설명한다.

[0023] 본 발명자는, 예의 연구한 결과, 베이스 폴리머, 비코팅형 무기계 난연제, 과산화물 가교제 및 윤활제를 포함하

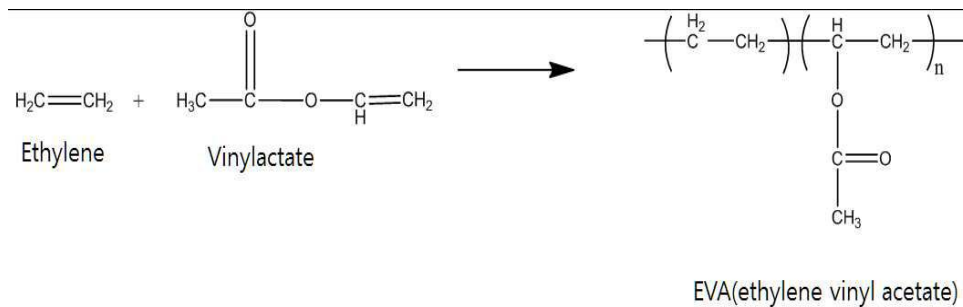
는 것을 특징으로 하는 조성물이 난연성 및 내한성의 물성을 증가시키는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0024] 본 발명은 베이스 폴리머 100 중량부를 기준으로, 비코팅형 무기계 난연제 0 내지 200 중량부, 과산화물 가교제 1 내지 5 중량부, 윤활제 0.2 내지 5 중량부를 포함하는 난연성 탄성 소재 조성물을 제공하는 것이다.

[0025] 상기 베이스 폴리머는 난연성 조성물의 기재가 되는 물질로서, 그 종류에 있어서 특별한 제한은 없으며, 통상적으로 사용되는 모든 유기 폴리머가 사용 가능하다. 예를 들면, 상기 베이스 폴리머는 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(Ethylene Vinyl Acetate, EVA)와 에틸렌프로필렌디엔 모노머 공중합체(Ethylene-Propylene-Diene-Monomer, EPDM), 에틸렌메틸아크릴레이트(Ethylene Methyl Acrylate, EMA), 에틸렌프로필렌테르폴리머(Ethylene Propylene Terpolymer, EPT), 프로필렌옥사이드(Propylene Oxide, PO), 폴리에틸렌(Polyethylene, PE) 및 에틸렌계 공중합체(예를 들면, 에틸렌-옥텐 공중합체, 에틸렌-부텐 공중합체 등) 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것일 수 있다.

[0026] 본 발명의 베이스 폴리머는 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(Ethylene Vinyl Acetate, EVA)와 에틸렌프로필렌디엔 모노머 공중합체(Ethylene-Propylene-Diene-Monomer, EPDM)의 혼합물인 것이 바람직하다.

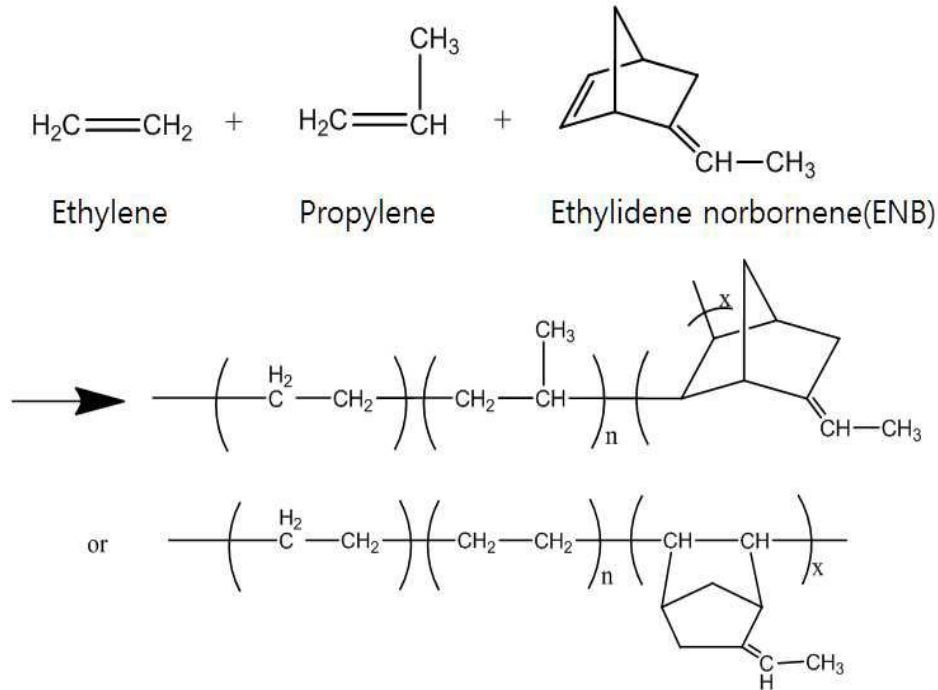
[0027] 에틸렌프로필렌디엔모노머(Ethylene Vinyl Acetate, EVA)는 내후성, 인열강도, 내스트레스크랙성, 내오존성이 양호하며, 고무에 비해 경량이고 투명하며 무독성의 성질을 가지고 있다. 유연하여 저온에서 견고하지 못하나 충격강도가 큰 장점을 가지고 있다. PE, PP, PVC, 고무 등과 상용성이 양호하기 때문에 블랜드하여 내충격성과 가공성의 개량에 이용되고 있다. EVA의 일반적인 제조방법은 아래와 같다.



[0028]

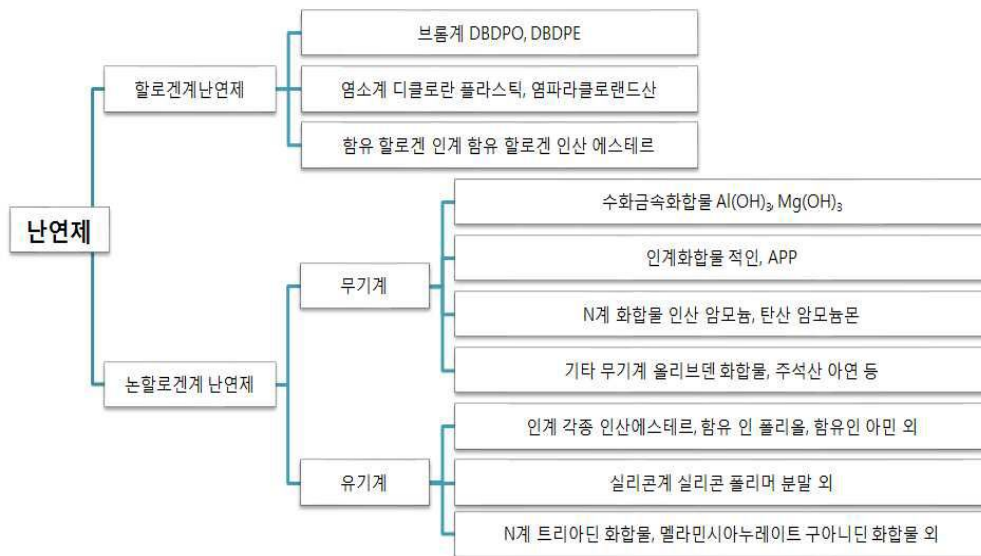
[0029] 에틸렌프로필렌디엔 모노머 공중합체(Ethylene-Propylene-Diene-Monomer, EPDM)는 우수한 절연성, 내후성 및 열적안전성의 특성을 가지고 있어, 선박용 절연전선 피복재 및 항공우주산업용 고온 단열제로 많이 이용되고 있다. 또한, 내열노화성이 우수하여 배합을 선택하면 150~170℃의 온도에서 상용이 가능하며, 내한성, 특히 저온 특성이 좋아 -55℃에서도 유연성이 있고, 배합에 의해 -65℃까지도 사용이 가능한 특성을 가지고 있다. 비중이 작고, 반발탄성이 크고 압축영구 줄임율이 적으며, 다양하게 착색이 가능하여 색안전성도 좋은 물성을 가지고 있다.

[0030] EDPM의 일반적인 제조방법은 다음과 같다.



[0031]

[0032] 본 발명에서 상기 비코팅형 무기계 난연제는 할로젠계 난연제 또는 논할로젠계 난연제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.



[0033]

[0034] 기존의 난연제는 유화제품 제조시 및 화염시에 다량의 독성 및 유해가스를 발생. 일반적으로 사용되는 할로젠화합물과 산화 안티몬의 병행은 취급시 자체독성 및 연소시 다량의 할로젠가스를 발생하므로, 인체 유해성 및 설비의 부식 등 제반 문제점을 가지고 있다.

[0035] 무기계 수화물은 기체상에서 가연성 기체를 희석시키며, 플라스틱 표면을 도포하여 산소의 접근을 방지하고, 고체상의 표면에서 흡열반응을 통하여 고분자의 냉각 및 열분해 생성물을 감소시킨다. 무기계 산화물은 연기발생을 억제시키는 무독성 및 무해성이 뛰어나며, 안전성이 높은 환경 친화적 난연제로 상용되고 있다.

[0036] 할로젠계 난연제의 반응 메카니즘을 살펴보면,

[0037] (1) 연쇄반응의 정지

[0038] $\text{HO} \cdot + \text{HX} \cdot \rightarrow \text{HOH} + \text{X} \cdot$ (금지 반응)

[0039] $\text{X} \cdot + \text{RH} \rightarrow \text{HX} + \text{R} \cdot$ (재생 반응)

[0040] (2) 활성라디칼 ($\text{H} \cdot$, $\cdot\text{OH}$)의 농도를 줄이고 연쇄반응을 정지

[0041] $\text{XO} \cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HX} + \text{O}_2$

[0042] (3) 불연성 가스를 발생, O_2 회석 및 차단

[0043] $\text{XM} \cdot + \text{O} \cdot \rightarrow \text{XO} \cdot + \text{M} \cdot$

[0044] $\text{X}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{XO} \cdot + \text{X} \cdot$

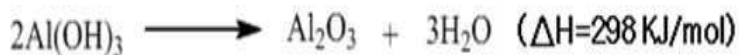
[0045] 상기 반응에서 연소의 추진역할인 활성 라디칼($\text{HO} \cdot$, $\text{H} \cdot$)이 포착되며, 가연성 가스 및 산소 차단과정에서 발생하는 할로젠 가스는 금속을 부식시키고, 인체에 해로운 영향을 야기한다.

	할로젠재료	논할로젠재료
난연성	◎	◎
기계특성	◎	○
연소시 가스발생	△	◎
성형가공성	◎	○
비용	○	○
내유성	△	◎

[0046]

[0047] 상기 비코팅형 무기계 난연제는 본 발명의 실시예에 따른 조성물에 난연성을 제공하는 것으로, 통상적인 무기계 난연제로서 표면 개질되지 않은 형태의 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 비코팅형 금속수산화물, 비코팅형 붕소화합물 및 비코팅형 안티몬계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것일 수 있다. 상기 비코팅형 금속수산화물로서 사용 가능한 물질로는 수산화알루미늄 (Aluminum tri-hydroxide, ATH), 수산화마그네슘 (Magnesium dihydroxide, MDH), 수산화 칼슘, 염기성 탄산 마그네슘, 하이드로 탈사이트, 훈타이트, 하이드로마그네사이트 등이 있으며, 비코팅형 안티몬계 화합물로서 사용가능한 물질로는 산화안티몬 (예컨대 삼산화안티몬) 등이 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 상기 비코팅형 무기계 난연제로서 비코팅형 수산화알루미늄을 사용하거나, 상기 비코팅형 ATH와 MDH를 함께 사용할 수 있다.

[0048] 상기 비코팅형 금속 수산화물로서, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 반응 메카니즘은,

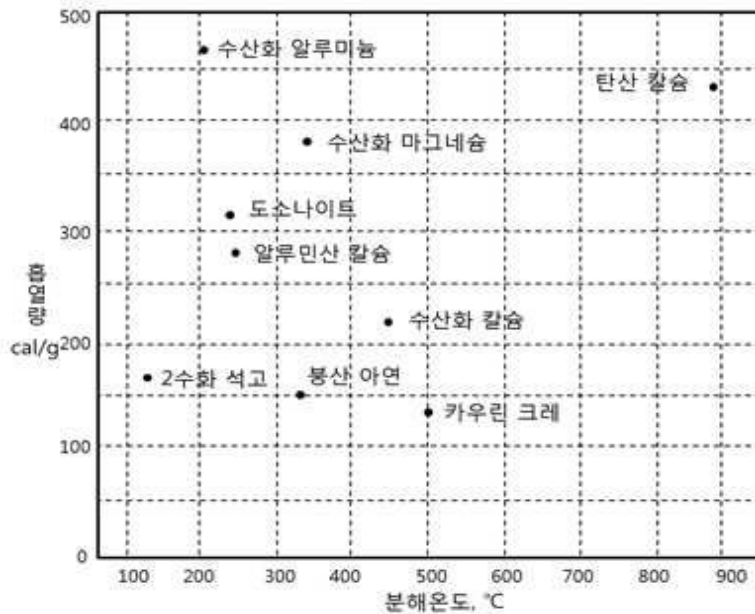


[0049]

[0050] 흡열반응이며, H_2O 의 증발 과정에서 열을 빼앗아 소화된다. H_2O 가 가연성 가스를 차단하며, Al_2O_3 의 경우 불연층을 형성한다.

[0051] 수산화알루미늄(aluminum trihydroxide, ATH)은 용도 전선용 케이블 컴파운드, 인조고무 및 라텍스용 난연 추진제, EPS 난연제, 합성제올라이트, 합성하이드로탈사이트의 원료로 사용된다. 또한 EMC(epoxy molding compounds)/SMC(sheet molding compounds), 인조대리석 난연충진제, 기타 플라스틱용 난연충진제 등에 적용되며, 특히 색상 및 투명도를 요구하는 제품에 사용이 적합하다. 수산화알루미늄은 고분자의 대표적인 무기난연충진제로서 연소 시 유독가스 방출이 없고, 경제적인 측면에서도 유리하다.

[0052] <금속 수산화물의 열분해온도와 흡열량>



[0053]

[0054] 본 발명의 비코팅형 무기계 난연제는 수산화알루미늄(ATH), 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 염기성 탄산마그네슘, 하이드로탈사이트, 훈타이트 및 하이드로마그네사이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0055]

상기 난연성 탄성 소재 조성물에 함유된 비코팅형 무기계 난연제는 베이스 폴리머 100 중량부를 기준으로, 0 내지 200 중량부인 것이 좋다. 비코팅형 무기계 난연제의 함량이 상기 범위보다 낮으면 인장강도 등의 물성이 저하되고 비용이 상승하며, 상기 범위보다 높으면 인장강도 등의 물성 저하뿐 아니라 분산성 및 설비가 동시 부하성이 나빠지므로, 본 발명의 실시예에 따른 비코팅형 무기계 난연제의 함량은 상기 범위로 하는 것이 좋다.

[0056]

본 발명의 가교제는 가교 특성을 향상시키기 위하여 사용되는 것으로, 통상적으로 난연제에 사용 가능한 모든 가교제가 사용 가능하다. 예컨대, 상기 가교제는 과산화물 가교제를 사용할 수 있으며, 상기 과산화물 가교제는 디쿠밀퍼옥사이드(DCP), 1,1-디-(*tert*-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산 [1,1-di-(*tert*-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane], 디-(2-*tert*-부티-퍼옥시이소프로필)-벤젠 [di-(2-*tert*-butylperoxyisopropyl)-benzene], 부틸-4,4-비스(*tert*-부틸디옥시)발러레이트 [Butyl 4,4-bis(*tert*-butyldioxy) valerate], 디-(2,4-디클로로벤조일)-퍼옥사이드 [Di-(2,4-dichlorobenzoyl)-peroxide], 디-(2,4-디클로로벤조일)-퍼옥사이드 [Di-(2,4-dichlorobenzoyl)-peroxide], 디벤조일 퍼옥사이드 (Dibenzoyl peroxide), *tert*-부틸 퍼옥시벤조에이트 (*tert*-Butyl peroxybenzoate), *tert*-부틸쿠밀퍼옥사이드 (*tert*-Butylcumylperoxide), 2,5-디메틸-2,5-디-(*tert*-부틸퍼옥시)-헥산 [2,5-Dimethyl-2,5-di-(*tert*-butylperoxy)-hexane], 디-*tert*-부틸퍼옥사이드 (Di-*tert*-butylperoxide), 2,5-디메틸-2,5-디(*tert*-부틸퍼옥시)헥삼-3 [2,5-dimethyl-2,5-di(*tert*-butylperoxy)hexyme-3]으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것일 수 있다.

[0057]

상기 가교제의 함량은, 난연성 탄성 소재 조성물에서 베이스 폴리머 100 중량부를 기준으로, 1 내지 5 중량부, 바람직하게는 3 중량부일 수 있다. 가교제의 함량이 상기보다 적으면 조성물의 물성이 저하되고, 상기보다 많으면 조기 가교로 인한 품질 저하가 야기되므로, 가교제의 함량 범위는 상기와 같이 하는 것이 좋다.

[0058]

본 발명의 윤활제는 가동설비 가동 시 과부하 목적으로 사용되는 것으로, 수지 조성물에 통상적으로 사용되는 모든 윤활제가 사용 가능하며, 파라핀 왁스, 폴리에틸렌 왁스, C2 내지 C20인 지방산 유래의 지방산 화합물, 금속 비누 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 본 발명의 윤활제는 스테아린산인 것이 바람직하며, 이의 함량은 난연성 탄성 소재 조성물에서 베이스 폴리머 100 중량부를 기준으로, 0.2 내지 5 중량부, 바람직하게는 1 중량부일 수 있다. 윤활제의 함량이 상기 범위보다 적으면 설비과부하 문제가 생기고, 상기 범위보다 많으면 오히려 물성이 저하되는 문제가 발생하기 때문에, 윤활제의 함량 범위는 상기와 같이 하는 것이 좋다.

[0059]

본 발명의 실시예에 따른 난연성 조성물은 보조난연제, 가소제, 충전제, 가교조제, 안료 및 노화방지제 등의 통상적으로 사용 가능한 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 종류와 함량은 난연성 조성물의 사용 목

적 및 의도하는 효과에 따라서 적절히 조절 가능하며, 예컨대, 베이스 폴리머 100 중량부를 기준으로, 보조난연제 10 내지 30 중량부, 충전제 1 내지 8 중량부, 가소제 1 내지 8 중량부, 가교조제 1 내지 16 중량부, 안료 0.1 내지 5 중량부, 및 노화방지제 0.1 내지 3 중량부로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 함유할 수 있다.

[0060] 상기 보조난연제는 마그네슘화합물 등일 수 있으며, 함량범위가 상기보다 적으면 난연성이 저하되고, 상기보다 높으면 물성이 저하되므로, 상기 범위로 하는 것이 좋다. 예를 들어, 보조난연제는 훈타이트-하이드로마그네사이트 화합물일 수 있다. 상기 충전제는 카본블랙, 실리카, 경탄, 중탄, 클레이, 탈크 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것일 수 있으며, 함량 범위가 상기 범위보다 적으면 난연성 및 인장강도 등의 물성이 저하되고, 상기 보다 많으면 설비과부하 문제가 발생하므로, 상기 범위로 하는 것이 좋다. 상기 가소제는 프탈레이트계, 에스테르계, 포스페이트계, 아디페이트계 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것일 수 있으며, 함량 범위가 상기 범위보다 적으면 가동설비 가동 시 과부하 발생 가능성이 있고, 상기보다 많으면 인장강도 및 기타 물성이 저하되므로, 상기 범위로 하는 것이 좋다. 상기 추가적 가교조제는 산화아연, 산화마그네슘, 산화납, 실란, 과산화물 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것일 수 있으며, 함량범위가 상기 범위보다 적으면 인장강도 등의 물성이 저하되고, 상기 범위보다 많으면 가격 상승 요인이 되므로, 함량범위는 상기와 같이 하는 것이 좋다. 상기 안료는 무기색소, 유기색소, 이산화티타늄, 카본블랙 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것일 수 있다. 상기 노화방지제는 산화현상을 억제 및/또는 지연시키는 것으로, 아민계, 퀴놀린계, 페놀계, 이미다졸계 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있으며, 함량범위가 상기보다 적으면 노화현상이 발생될 가능성이 높고, 상기보다 많으면 가격 상승 요인으로 작용하므로, 함량범위는 상기와 같이 하는 것이 좋다.

[0061] 이 외에도, 분산제, 안정화제, 점착부여제, 소련촉진제, 가교지연제 등의 통상적으로 사용 가능한 성분을 통상적으로 사용되는 양으로 함유할 수 있다.

[0062] 본 발명은 베이스 폴리머인 고무를 배합하는 단계; 상기 배합물에 비코팅형 무기계 난연제, 과산화물 가교제 및 활택제를 추가하여 혼합하는 단계; 상기 혼합물에 경화제를 첨가하여 고무 조성물을 제조하는 단계; 상기 고무 조성물을 경화시키는 단계를 포함하고,

[0063] 상기 베이스 폴리머는 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(Ethylene Vinyl Acetate, EVA)와 에틸렌프로필렌디엔 모노머 공중합체(Ethylene-Propylene-Diene-Monomer, EPDM)의 혼합물이며,

[0064] 상기 베이스 폴리머 100 중량부를 기준으로, 비코팅형 무기계 난연제는 수산화알루미늄 0 내지 200 중량부, 과산화물 가교제는 디쿠밀퍼옥사이드 1 내지 5 중량부, 윤활제는 스테아린산 0.2 내지 5 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 탄성 소재 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0065] 본 발명의 난연성 탄성 소재 조성물은 베이스 폴리머 100 중량부를 기준으로, 수산화알루미늄 0 내지 200 중량부, 디쿠밀퍼옥사이드 3 중량부, 스테아린산 1 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 탄성 소재 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0066] 본 발명에 따른 난연성 탄성 소재 조성물은 난연성, 내한성 및 인장강도 등의 물성이 우수하여 선박용 케이블 피복재로 유용하게 사용될 수 있다. 따라서 본 발명은 상기 난연성 탄성 소재 조성물을 포함하는 케이블 피복용 조성물을 제공한다. 상기 케이블은 선박 또는 철도 차량용 케이블일 수 있다. 상기 케이블 피복용 조성물은 본 발명의 실시예에 따른 난연성 탄성 소재 조성물을 0.01 내지 99.9 중량%의 양으로 함유할 수 있다.

[0067] 상기한 바와 같이, 본 발명의 난연성 탄성 소재 조성물은 베이스 폴리머, 비코팅형 무기계 난연제, 과산화물 가교제 및 윤활제를 포함하여 기존의 난연제에 비해 인장강도, 내한성 및 가공성 등의 물성이 증가되는 이점이 있다.

[0068] 이하, 본 발명에 따르는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[실시예]

[0070] 본 발명의 난연성 탄성 소재 조성물은 베이스 폴리머인 고무를 반죽기에 넣고 배합하였다. 상기 배합된 고무 조성물에 비코팅형 무기계 난연제, 과산화물 가교제 및 활택제를 추가하여 혼합한 다음 혼합물에 경화제를 첨가하여, 가압 조건에서 180℃, 10MPa로 경화시켜 제조하였다. 본 발명의 조성물에 배합된 성분들은 하기 표와 같이 혼합하였다.

표 1

고분자 함량

Polymer Content(wt%)	V10	V9	V8	V7
EVA	100	90	80	70
EPDM	0	10	20	30

표 2

조성물 배합

Component(phr)	A0	A100	A150	A200
Polymer	100	100	100	100
ATH	0	100	150	200
DCP	3	3	3	3
SA	1	1	1	1

실험예 1: 본 발명에 따라 배합된 난연성 탄성 소재 조성물의 특성 분석

조성물에 배합된 고무의 Mooney Viscosity를 측정하기 위하여 Mooney Viscometer(MV, Myungji Tech 사, MV2000)을 이용하여 측정하였다. 이때 측정환경은 100℃에서 시험편을 1분간 예열한 후 4분간 무니점도를 측정하여 평균값을 구하였다.

그 결과 도 1에서와 같이 ATH의 비율이 증가할수록 Mooney Viscosity가 증가하고 있음을 알 수 있다. 배합된 고무의 유변학적 성질을 측정하기 위하여 Rheometer(RM, Myungji Tech 사, DMR 200)을 이용하여 측정하였다. 이때 측정환경은 175℃에서 50분간 측정하였다. 그 결과 ATH 함유량의 증가는 경도를 증가시키고, EPDM의 비율이 증가할수록 가교도가 증가하는 경향을 확인하였다(도 2).

난연성 측정은 ASTM D2863에 따라 시편 (120 × 6.5 × 3 mm)을 제작하였으며, 시편을 수직으로 세운 후 일정한 유량의 질소와 산소를 하부에서 유입시켜 180초 동안 불을 붙여 실시하고 시편 당 5 회씩 실시하여 평균 내었다. 측정 결과 도 3에서와 같이 난연성은 ATH의 양이 증가할수록 증가하였으며, EPDM 비율과 난연성과는 큰 관계가 없음이 확인되었다(도 3).

내한성 측정은 KSM 6676의 방법에 따라 저온 충격 취화 시험을 수행하였다. 가교 공정 후의 복합체의 시편을 5 개 제작하여 -35 ℃, -40 ℃, -45 ℃의 시험 온도로 조절한 다음, 시편을 타격하여 파괴가 되는가를 조사하였다. 본 발명의 조성물은 EPDM의 함량이 높을수록 내한성이 높아지는 경향을 보이는 반면에 ATH 함량은 크게 영향을 주지 못하고 있음 확인하였다(도 4).

제작된 고무의 경도를 측정하기 위하여 Shore A 경도계 (TIME 사, TH200)를 이용하여 가황공정 전의 고무시편과 가황공정 후의 고무시트를 각각 준비한 후 경도를 측정하기 위한 시편 (100mm×100mm×5mm)을 제작 후 시편에 5 개의 측정점을 각각 측정하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값들의 평균값을 구하였다. 이때 측정온도는 25 ℃에서 측정하였다. 도 5를 보면, ATH의 함량이 높아질수록 큰 경도 값을 가지며, EPDM의 함량 증가는 경도가 소폭 감소되는 것이 확인되었다.

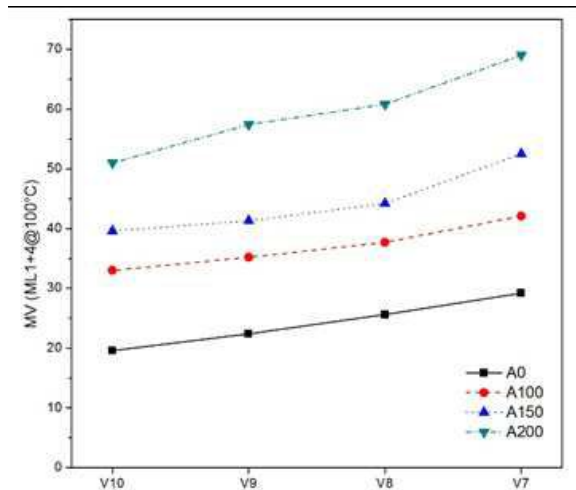
배합된 고무의 인장강도와 연신률을 측정하기 위해 성형 가공시 압축프레스 형틀의 두께를 약 2mm로 하여 고무 시트를 제작한 후, 이 시트를 ASTM D412-A의 규격에 맞추어 아령형 2호 시편을 제작하여 만능재료시험기 (UNITED CALIBRATION, SFM-1)을 사용하여 측정하였다. 이때 인장속도 500mm/min 으로 총 5개의 시편을 측정하여 최대값, 최소값을 제외한 나머지 3개의 평균값을 구하였다. 그 결과 인장강도(도 6)는 ATH의 함량이 100 phr 일 때 가장 높은 인장강도 값을 나타내었고, 이는 충전제가 적절하게 보강 효과를 나타냄을 의미하고 있다. 150 phr에서는 고분자의 함량이 줄어들면서 인장강도가 100 phr의 경우보다 감소하였다. 200 phr일 때는 충전제를 사용하지 않았을 때보다 감소하였다. ATH가 일정량 이상으로 존재할 경우 상대적으로 고무 매트릭스의 양이 줄면서 ATH입자들끼리의 응집현상이 증가하고 고무 계면 사이의 상호작용보다는 ATH입자들끼리의 상호작용이 증가하기 때문에, ATH입자간의 미끄러짐 현상이 발생하면서 복합체의 인장강도가 감소하는 것으로 보인다. 연신률(도 7)은 ATH 및 EPDM이 첨가될수록 감소하는 경향을 나타내었다.

[0080] 팽윤도를 측정하기 위해 가공이 완료된 고무 시편을 THF용매에 48시간동안 침전 시킨 후 침전 전과 후의 무게를 측정하여 백분율로 환산하여 수치화 시켰다. 본 발명의 조성물은 ATH 및 EPDM의 함량이 증가할수록 팽윤도는 감소하는 결과를 보였다. ATH가 첨가됨으로써 복합체 내의 고분자 함량은 줄어들고 충전제의 함량이 많아지면서 tetrahydrofuran의 침투가 보다 어려워져 팽윤도가 감소하는 것으로 보이며, EVA의 이스터 구조가 EPDM에 비해 tetrahydrofuran의 영향을 많이 받기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 즉, EVA는 이스터 구조를 가져 극성을 띄며, tetrahydrofuran도 에테르 기를 가져서 극성을 가지지만, EPDM은 비극성 고분자로 tetrahydrofuran에 잘 용매화 되지 않을 뿐만 아니라, EPDM이 증가할수록 가교도가 증가하면서 용매에 의한 팽윤도는 감소하고 있음을 확인 할 수 있었다(도 8).

[0081] 상기 실험예에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 난연성 탄성 소재 조성물은 EPDM의 비율이 증가할수록 Mooney Viscosity가 증가하여 고무의 가공성을 향상시키는 것을 알 수 있다. ATH의 첨가에 따라 MH-ML, 가교도가 증가하며, ATH의 증가에 따라 난연성이 향상되었으며, EPDM의 비율이 증가함에 따라 내한성이 증가하였다. 따라서 본 발명의 조성물에서 ATH 100~150phr 사용한다면 난연성, 인장강도 등의 물성을 증가시키며, EVA에 약간의 EPDM을 블렌딩하면 내한성 및 가공성 등의 물성이 증가되어 기존의 난연성 조성물에 비해 동등 이상의 물성을 가지면서 가격면에서도 이점을 기대할 수 있다.

도면

도면1



도면2

V10

Sample	T ₁₀ (min)	T ₉₀ (min)	CRI(min ⁻¹)	M _H (lb-in)	M _L (lb-in)	ΔM(lb-in)
A0	0.58	3.30	36.76	4.8	0.0	4.8
A100	0.47	3.37	34.48	9.1	0.1	9.0
A150	0.47	3.23	36.23	15.8	0.4	15.4
A200	0.55	3.78	30.96	26.6	0.4	26.2

V9

Sample	T ₁₀ (min)	T ₉₀ (min)	CRI(min ⁻¹)	M _H (lb-in)	M _L (lb-in)	ΔM(lb-in)
A0	0.53	3.27	36.50	5.1	0.0	5.1
A100	0.45	3.07	38.17	10.6	0.3	10.3
A150	0.53	3.80	30.58	23.1	0.3	22.8
A200	0.47	3.56	32.36	48.4	1.0	47.4

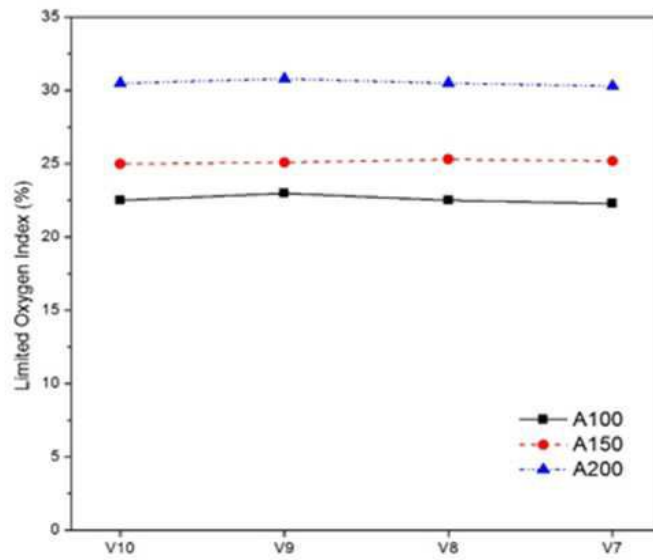
V8

Sample	T ₁₀ (min)	T ₉₀ (min)	CRI(min ⁻¹)	M _H (lb-in)	M _L (lb-in)	ΔM(lb-in)
A0	0.53	3.02	40.16	5.8	0.0	5.8
A100	0.60	2.83	44.84	12.0	0.1	11.9
A150	0.45	3.40	33.90	48.8	1.9	46.9
A200	0.38	3.08	37.04	56.5	2.3	54.2

V7

Sample	T ₁₀ (min)	T ₉₀ (min)	CRI(min ⁻¹)	M _H (lb-in)	M _L (lb-in)	ΔM(lb-in)
A0	0.47	3.32	35.09	19.6	0.2	19.4
A100	0.47	3.45	33.56	38.8	0.9	37.9
A150	0.42	3.27	35.09	54.1	1.7	52.4
A200	0.42	2.65	44.84	56.8	2.9	53.9

도면3

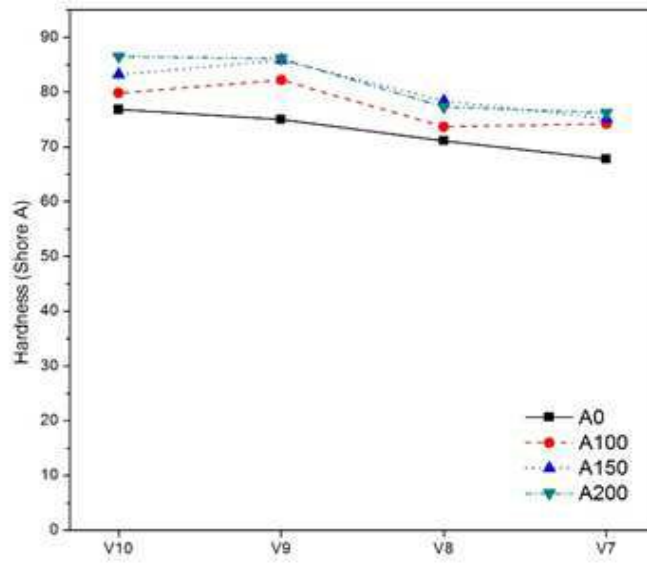


도면4

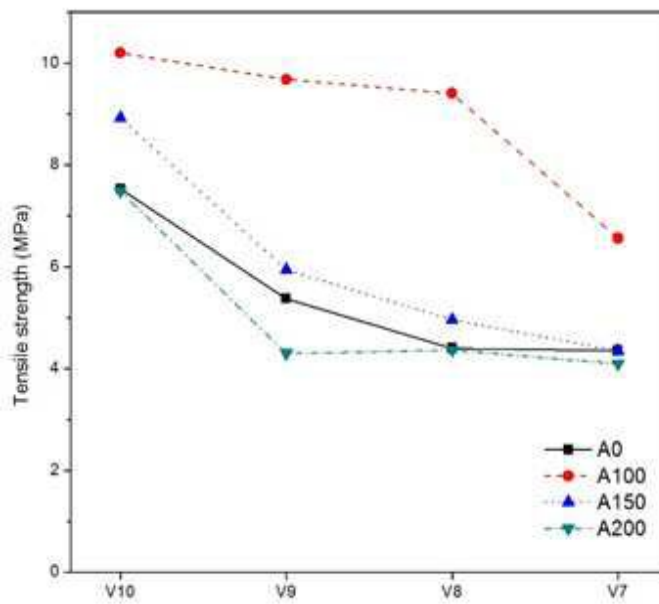
V10				V9			
sample	-35°C	-40°C	-45°C	sample	-35°C	-40°C	-45°C
A0	0	1	2	A0	0	1	2
A100	0	1	2	A100	0	1	2
A150	1	1	2	A150	0	1	2
A200	1	2	3	A200	0	1	2

V8				V7			
sample	-35°C	-40°C	-45°C	sample	-35°C	-40°C	-45°C
A0	0	0	0	A0	0	0	0
A100	0	0	1	A100	0	0	0
A150	0	0	1	A150	0	0	0
A200	0	0	1	A200	0	0	0

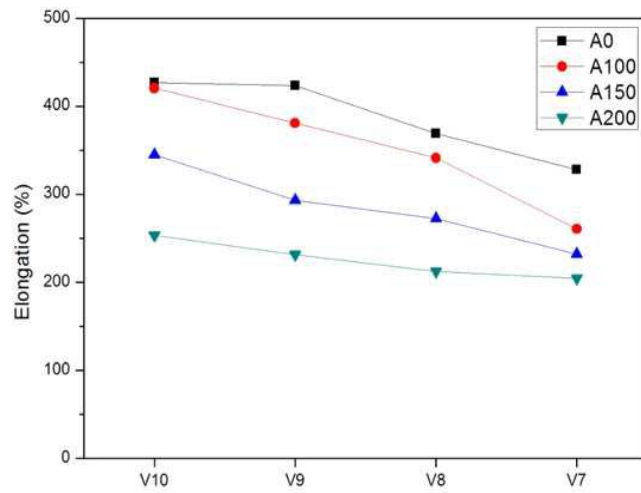
도면5



도면6



도면7



도면8

