(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C08L 67/02
C08L 5/34

(45) 공고일자 1991년10월19일
(11) 공고번호 특1991-0008745

(21) 출원번호 특1988-0004444
(22) 출원일자 1988년04월19일
(65) 공개번호 특1988-0012701
(43) 공개일자 1988년11월28일

(30) 우선권주장 101466 1987년04월24일 일본(JP)
(71) 출원인 폴리플라스틱스 가부시끼가이샤 고니시 히꼬이찌
일본국 오사까 오사까시 히가시구 아주씨마씨 2쪼메 30

(72) 발명자 나까네 도시오
일본국 시즈오까껜 후지시 미야지마 885-11
히지까따 겐지
일본국 시즈오까껜 미시마시 후지미다이 8-8
가네야마 유끼히꼬
일본국 시즈오까껜 후지노미야시 젠도지쬬 815
나까 미찌로
일본국 시즈오까껜 후지시 모리시따 52

(74) 대리인 문병암

심사관 : 정순성 (책자공보 제2536호)

(54) 할로겐 함유 폴리에스테르 수지 조성물 및 전선

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

할로겐 함유 폴리에스테르 수지 조성물 및 전선

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 열이력에 의한 유연성을 잃지 않고 난연성이 우수한 할로겐 함유 난연성 방향족 폴리에스테르공중합체에 비스락탐 화합물을 첨가해서 얻는 특별한 폴리에스테르 수지 조성물로 하는 전선의 피복물질 및 피복전선에 관한 것이다.

종래에는 고무, P.V.C., 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 나일론등을 전선의 피복물질로 사용하였다. 특히 난연성 및 기계적 강도등이 요구되는 중요부분은 P.V.C를 써왔다. 최근에, 이런 피복물질이 사용되는 환경이 엄격하게 되어가기 때문에 피복물질에 필요한 내열성, 전기적 특성, 난연성, 및 절약을 위한 박막가공성등의 특성이 고도화되어 가고 있다.

불소수지, 가교 폴리에틸렌과 같은 것은 이련 요구들을 충족시키지만, 그것들은 모두 박막가공성이 우수하지 못하고 불소수지가 비싸기 때문에 그것들이 항상 만족스럽다고 말 할 수 없다.

폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트는 박막가공성, 기계적 강도(유연성 및 내마모성), 내열성 및 전기적 특성이 우수하다는 면에서 관심을 모으고 있지만, 그것들은 난연성이 충분하지 못하고 폴리알킬렌 테레프탈레이트가 결정성수지이므로 사용하는 동안에 열조건과 피복후에 열처리 같은 열이력에 의해 유연성이 현저히 낮아질 뿐아니라 내충격성과 같은 기계적 강도도 낮아진다.

따라서, 그것은 열원근처 및 열이 축적될 가능성이 있는 환경에서 사용하는 것을 피해야 한다. 말하자면 그들의 사용은 많은 곳에 제한을 받는다.

이런 결점을 극복하기 위하여, 엘라스토머와 무정형 폴리머를 결정성을 낮게 하려고 첨가해왔다. 그리고, 기계적 강도의 안정성을 유지하기 위하여 부분적 가교 결합과 같은 것을 시도해왔다.

전자에서 조금 개선된 효과를 볼 수 있었지만, 결정성 수지의 매트릭스(matrix)가 그대로 존재하기 때문에 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 장기간의 열이력에 사용할 수 없다. 또한, 결정성 수지의 양이 감소하므로 마찰에 의한 마모같은 기계적 특성이 저하하는 단점이 있다.

그리고, 후자는 가교 결합의 결과 기계적 특성의 안정성을 증가시키는 효과가 약간 있지만, 유연성을 잃고 가교 반응 진행의 제어가 복잡하고, 가공성이 극단적으로 저하는 결점이 있다.

상술한 문제들을 해결하기 위해서, 본 발명자들은 전선에 사용하는 피복물질이 열이력으로 유연성을 잃지않으며 난연성, 기계적 특성 및 전기적 특성이 우수한 피복물질을 얻는 것이 가능하다고 보고 성실히 연구한 결과 상술한 피복물질을 할로겐 함유 난연성 방향족 폴리에스테르에다 특정 화합물을 첨가하여 얻을 수 있다는 것을 발견하여 본 발명으로 이끌었다.

말하자면, 본 발명은 할로겐 함유 폴리에스테르 수지 조성물과 관계되는데, (A) 주로 방향족 디카르복실산류 또는 그것의 에스테르 형성 유도체, (B) 주로 알리파틱 글리콜류 또는 그것의 에스테르 형성 유도체, (C) 할로겐 함유 에스테르 형성 화합물을 공중합시켜 얻은 할로겐이 0.5-30중량%의 비율로 함유된, 난연성 방향족 폴리에스테르 공중합체에 비스락탐 화합물을 조성의 전량을 기준으로 0.1-10중량%의 비율로 첨가한 것을 특징으로 하는 수지 조성물 및 그것의 피복전선에 관한 것이다.

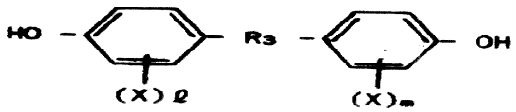
본 발명에서 전선의 피복물질로 사용하기 위해서 요구되는 특성들, 즉 난연성, 마찰에 의한 내마모성 및 유연성(굽힘성 및 고연신성)과 같은 다양한 특성과, 장시간 열이 가해지더라도 열이력에 의한 유연성을 잃지 않고 고유의 고연실율과 굽힘성을 유지하기 위한 특성을 동시에 만족시키는 것은 극히 어렵다. 전선을 피복하기 위해 요구되는 물질의 다양한 특성을 충족시키도록 일정한 비율로 폴리알킬렌 테레프탈레이트와 비스락탐 화합물의 할로겐화 공중합체의 조합과 특히 비스락탐의 추가로 장시간 가열되는 환경에서도 안정성이 현저히 증가하고 열이력에 의한 유연성의 저하를 방지하게 하는 것은 놀랍다.

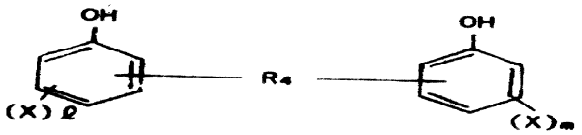
본 발명에서 사용된 폴리에스테르 공중합체 조성물을 구체적으로 서술해 나아가는데 있어 첫째로, 본 발명에 따른 피복물질의 기질인 방향족 폴리에스테르 공중합체를 구성하는 성분에 대하여 설명하면, 성분(A)로는 방향족 디카르복실산류 혹은 그들의 에스테르 형성 유도체이고, 그것의 대표적인 물질은 테레프탈산 또는 그것의 유도체이고, 이외에 이소프탈산, 나프탈렌 카르복실산 및 나프탈렌 디카르복실산 등의 디카르복실산류 또는 그들의 유도체, 아디핀산, 세바신산, 트리메릿산 및 숙신산 같은 지방산류 혹은 그들의 에스테르 형성 유도체와 히드록시 벤조산 및 히드록시 나프토산과 같은 방향족 히드록시 카르복실산류를 상황에 따라 보조적으로 사용한다.

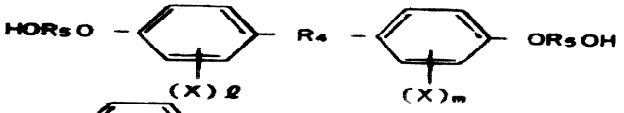
다음에, 본 발명에 따른 폴리에스테르 공중합체를 구성하는 성분(B)는 주로 알리파틱 디올류 혹은 그들의 에스테르 형성 유도체이다.

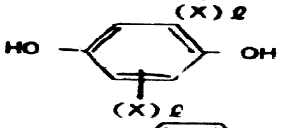
알리파틱 디올 혹은 그들의 에스테르 형성 유도체의 대표적인 물질은 에틸렌글리콜 1,4-부틸렌 글리콜, 1,3-프로판 디올, 1,6-헥산디올 및 1,8-옥탄디올과 같은 C_2-C_8의 저분자량 글리콜을 들 수 있다. 그리고, 폴리알킬렌 산화 글리콜 같은 고분자량 글리콜은 폴리에틸렌 산화 글리콜, 폴리부틸렌 산화 글리콜등을 들 수 있는데 상술한 저분자량 글리콜과 함께 사용할 수 있다. 저분자량 글리콜과 고분자량 글리콜을 같이 사용하면 본 발명에 따른 피복물질인 방향족 폴리에스테르의 연신율이 개선되고 피복물질에다 내굽힘성을 주는 현저한 효과를 나타낸다. 또한, 비스페놀-A기, 4,4'-디히드록시 비페닐 및 방향족 디올기등을 갖는 포스핀산의 방향족 알콜, 산화 알킬렌알콜, 글리세린 및 펜타에리쓰리톨과 같은 폴리히드록실 화합물, 예를들면 비스페놀 A의 에틸렌 옥사이드 2몰 부가체, 비스페놀A의 프로필렌 옥사이드 2몰 부가체와 같은 것, 또는 그들의 에스테르 형성 유도체가 성분(B)로서 보조적으로 사용될 수 있다.

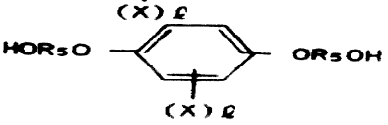
다음에, 본 발명의 조성으로 폴리에스테르 공중합체의 성분(C)은 할로겐 함유 에스테르 형성 화합물을 단량체로 하여 얻은 분자에 할로겐 원소를 결합시켜 만든 방향족 폴리에스테르 공중합체이다. 본 목적을 달성하기 위하여 사용한 할로겐 함유 화합물은 다음과 같은데 할로겐을 브롬으로 사용하는 것이 바람직하다.

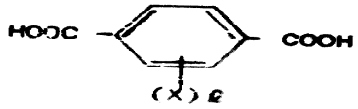
(1) 

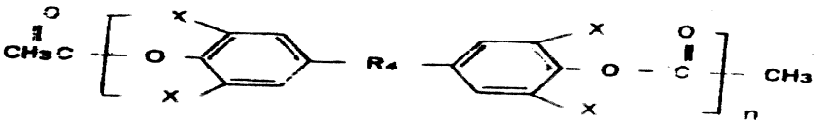
(2) 

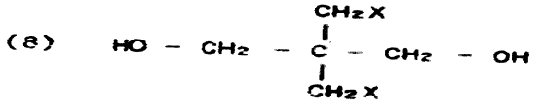
(3) 

(4) 

(5) 

(6) 

(7) 

(8) 

식에서

$$R_3,\ R_4:\ -CH_2-,\ -\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-,\ -O-,\ -S,\ -SO_2-$$

$$R_5,\ R_6;\ -C_2H_4-,\ C_3H_6-,\ -(C_2H_4O)_n,\ -(C_3H_6O)_n-$$

X : 할로겐 1, m : 1-4의 정수 n : 1이상의 정수

일반식 (1)-(7)에 의하여 나타난 할로겐 함유 화합물이 공중합체 화합물로서 배합됨이 바람직하다. 할로겐을 브롬으로 사용하는 경우에, 일반식(1)의 예로서는 테트라브로모비스페놀 A 및 테트라브로모비스페놀술폰, 일반식(2)의 예로는 테트라브로모비스페놀 F, 일반식(3)의 예로는 테트라브로모비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 2몰 부가체, 테트라브로모비스페놀 A의 프로필렌 옥사이드 2몰 부가체 및 테트라브로모비스페놀 술폰의 에틸렌 옥사이드 2몰 부가체 및 테트라브로모비스페놀 술폰의 프로필렌 옥사이드 2몰 부가체, 일반식(4)의 예로는 테트라브로모하이드로퀴논, 일반식(5)의 예로는 테트라브로모하이드로퀴논의 에틸렌 옥사이드 2몰 부가체, 일반식(6)의 예로는 테트라브로모테레프탈산, 일반식(7)의 예로는 테트라브로모비스페놀 A의 폴리카보네이트를 들 수 있다.

분자량 390이상인 할로겐 함유 화합물을 모노머로 사용하는 것이 바람직하다.

분자량이 너무 작으면 난연성을 나타내는 산소지수를 개선시키지 못하고, 할로겐 함유 화합물을 적어도 1개 이상의 방향환을 함유하는 분자가 바람직하다.

이런 할로겐 함유 생성물은, 공중합 에스테르를 이루는 할로겐의 함량이 0.5-30중량%, 바람직하게는

2-20중량%가 되도록 첨가한다.

0.5중량부 보다 적은 비율로 첨가하는 경우에는 충분한 난연성을 얻을 수 없고, 30중량%이상의 비율로 첨가하는 경우에 기계적 강도가 떨어지므로 바람직하지 못하다.

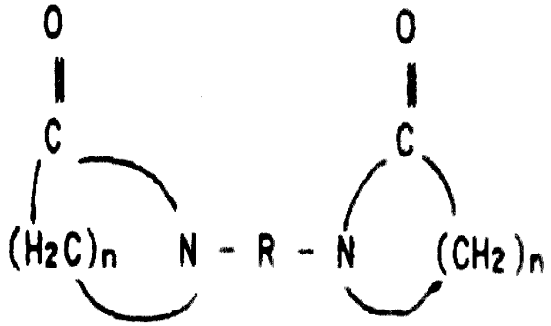
본 발명에 사용하는 폴리에스테르를 만들기 위한 모노머의 비율은 할로겐 함유 화합물 (성분 C)의 에스테르 형성 작용기가 알콜성인 경우에는 성분(B)+성분 (C)가 성분(A) 100몰을 기준으로 90-200몰, 바람직하게는 95-150몰로 하고, 할로겐 함유 화합물 (성분 C)의 에스테르 형성 작용기가 카르복실형일 경우에는 성분(B)를 성분(A)+성분 (C) 100몰을 기준으로 90-200몰, 바람직하게는 95-150몰 정도로 한다.

사용조건에 따라 요구되는 높은 산소지수를 갖는 피복물질의 경우에는 공중합체의 할로겐 성분이 목표로 하는 산소지수를 충족시키기 위해서 성분(C)의 함량을 적당히 조절한다.

본 발명에 사용된 공중합체는 용융중합, 계면중합 및 고상중합과 같은 공지의 방법으로 중합하고 공중합체가 약 0.5-3.0의 고유점성을 갖는 것을 사용한다.

본 발명의 조성물은 할로겐 함유 폴리에스테르 공중합체에 다음의 비스락탐 화합물을 주어진 비율로 배합하는 것을 특징으로 한다.

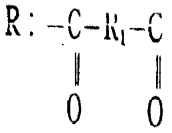
비스락탐 화합물은 다음 일반식(a)로 나타낸다.



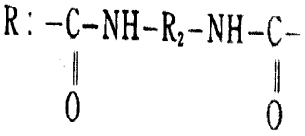
(a)

식에서 R은 2가 유기기이고, 수소원자가 알킬기 또는 아릴기로 치환 될 수 있다.

식(a)에서 R은 다음식 (b) 혹은 (c)로 바람직하게 나타난다.



(b)



(c)

식에서 R_1, R_2 는 유기기 R_1, R_2가 1개 이상의 방향환을 함유하는 유기기이면 좋다.

식(b)는 디카르복실산기를 나타내는데 통상 디카르복실산은 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, 아디핀산, 세바신산, 트리메릿산 및 숙신산이 쓰인다.

이들중 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카르복실산등을 사용하는 것이 바람직하다.

이런 화합물을 종래의 방법으로 생산할 수 있지만 각 산의 염화물에 에틸렌 이민을 반응시키는 방법이 쉽다.

식(c)은 질소 결합을 나타내는데 다양한 방법이 도입될 수 있다. 이소시아네이트에 에틸렌 이민을 반응시키는 방법이 일반적으로 쉽고, 보통 디이소시아에이트가 사용된다. 이런 디이소시아네이트는 톨루엔-디이소시아네이트, 메틸렌-디페닐-디이소시아네이트, 크실리렌-디이소시아레이트, 나프탈렌 디이소시아네이트, 3.3'-디메틸페닐-4,4'-디이소시아네이트, 헥사메틸렌-디이소시아네이트, 이소포론-디이소시아네이트, 수화 메틸렌-비스페닐-디이소시아네이트, 수화 톨루엔-디이소시아네이트, 리신-디이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)푸말레이트등을 등수 있다.

이들중에 메틸렌-디페닐-디이소시아네이트, 크실리렌-디이소시아네이트, 이소포론-디이소시아네이트 등을 사용하는 것이 바람직하다.

락탐 화합물은 2-8개의 메틸렌기를 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하고, 특히 3-5개의 메틸렌기를 갖는 피롤리돈, 피페리돈 및 카프로락탐을 사용하는 것이 좋다.

그리고, 비스락탐 화합물은 식(a)로 표현되는데, 화합물을 섞기 전에 카르복실산, 알콜 및 티올같은 반응 활성수소를 갖는 화합물을 예비 반응시켜 얻어진 화합물 부가체로 상기 화합물에 포함되고, 비

스락탐 화합물과 활성 수소기를 적어도 2개 이상 갖는 화합물을 반응시켜 쉽게 저분자로부터 고분자의 화합물의 말단을 락탐형의 부가체로 만들 수 있다.

비스락탐 화합물은 조성물의 총량을 기준으로 0.1-10중량%의 비율로 첨가되는데 0.1-5중량%가 바람직하다.

첨가량이 너무 적으면 효과를 볼 수 없고, 너무 많으면 점성이 극도로 높아지고 분해 생성물이 증가하기 때문에 좋은 효과를 기대할 수 없다.

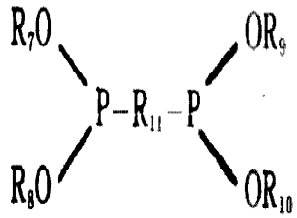
본 발명에 사용한 피복물질은 첨가제를 넣지 않아도 우수한 성능을 나타내지만, 피복물질의 성능을 더욱 개선시키기 위하여 산화방지제 및 자외선 흡수제 같은 안정제, 대전방지제, 난연제, 보조난연제, 염료 및 안료 같은 착색제, 유동성 및 이형성을 개선시키기 위한 활제(unguent), 윤활제, 결정화 촉진제(핵제), 무기물과 같은 것이 필요하면 첨가할 수 있다. 특히, 산화방지제를 락탐과 같이 첨가하면 더욱 개선된 효과를 얻을 수 있다.

억제 페놀 계열, 아민 계열, 포스포 계열등의 화합물을 안정제로 사용할 수 있다.

억제 페놀 계열은 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 헥사메틸렌-글리콜-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시 히드로신나메이트), 테트라키스메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-히드로신나메이트)메탄, 트리에틸렌-글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페놀)프로피오네이트, 4,4'-메틸렌-비스(2,6-디-t-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴-비스(6-t-부틸-3-메틸페놀), 2,2'-디오디에틸-비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)]프로피오네이트, 디스테아릴-3,5-디-t-부틸-4-히드록시 벤질 포스포네이트 및 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸-페닐 아크릴레이트가 있는데 단독으로 혹은 조합해서 사용한다. 이런 화합물중, 헥사메틸렌-글리콜-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시 히드로신나메이트), 테트라키스[메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드록시 히드로신나메이트)]메탄 및 트리에틸렌-글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트가 바람직하게 사용된다.

아민 계열 화합물은 N-페닐-N'-이소프로필-P-페닐렌-디아민, N,N'-디페닐-P-페닐렌-디아민, 4, 4'-비스(4-α,α-디메틸벤질)디페닐아민, 디페닐아민과 아세톤의 축합물, N-페닐 나프틸 아민, N, N'-디-β-나프틸페닐렌-디아민과 같은 것이 있다.

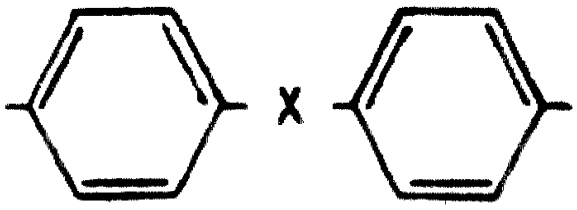
포스포르 계열 화합물은 다음 일반식(9)와 같이 표현할 수 있는데 포스포나이트 화합물이 있다.



(9)

식에서, R_7, R_8, R_9, 및 R_{10}은 같을 수도 있고 다를 수도 있는데, 1-25개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 치환 알킬기, 아릴기 또는 치환아릴기이다.

이런 기들은 메틸기, 에틸기, 부틸기, 옥틸기, 데실기, 라우릴기, 트리데실기, 스테아릴기, 페닐기 등 알킬 및/또는 알콕시 치환 페닐기 등이 있다. 그리고, R_{11}은 알킬렌, 치환 알킬렌, 아릴렌 혹은 치환 아릴렌기인데 탄소수가 4-33개 이다. 예를들면 부틸렌기, 옥틸렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 디페닐렌기등으로 다음식으로 나타낼 수 있다.



식에서 X는 옥실, 숙포닐, 카르보닐, 메틸렌, 에틸리덴, 부틸리덴, 이소프로필렌, 디아조니움기 등이다.

포스포나이트 화합물로 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-디페닐렌-포스포나이트를 사용하는 것이 바람직하다.

포스포나이트 화합물은 조성의 총양을 기준으로 0.01-5중량% 비율로 첨가하는데, 0.1-3중량%로 하는 것이 바람직하다.

또한, 삼산화 안티몬 및 할로겐화 안티몬같은 안티몬 화합물 외에 아연과 비스무스를 함유한 금속 화합물, 수산화 마그네슘 및 아스베스토스 같은 점토질 실리케이트 등은 보조 난연제로 사용한다.

그리고, 무기물질은 유리섬유, 세라믹섬유, 붕소섬유, 티탄산칼륨(K_2TiO_3) 섬유 및 아스베스토스 같

은 일반적 무기섬유, 탄산칼슘, 고분산성 실리케이트, 알루미나, 수산화 알루미늄 탈크, 점토, 운모, 유리 플래이크(flake), 유리분말, 유리비드(bead), 규소분말, 석영모래, 규회석, 카본블랙, 황산바륨, 소석고, 탄화규소 (silicon carbide), 아질산 붕소 및 질화규소 같은 것의 분말 및 과립상 물질 판상 무기 화합물, 위스커(whisker)등이 있다.

이런 무기 충전재는 단독으로 혹은 조합해서 사용할 수 있다.

용융 압출 피복성, 윤활성, 유연성과 같은 특성을 개선하기 위하여 고분자 물질을 단독으로 또는 조합해서 보조적으로 첨가한다.

이런 유기 고분자 물질은 다른 폴리에스테르류, 폴리아미드류, 폴리올레핀류 및 그들의 공중합체, 저분자량 폴리에틸렌, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 부틸고무 및 ABS같은 고무상 고분자, 폴리아크릴레이트 수지로된 다상 공중합체, 세그멘트형 열가소성 공중합체 등이다(그래프트 공중합체가 포함됨).

본 발명에 따른 전선은 공지의 방법으로 생산되는데 보통 피복 물질이 용융압출로 움직이는 도선에 피복된다.

도선을 움직이는 방향과 피복물질의 압출방향이 동일한 경우와, 일정한 각도를 갖는 크로스헤드를 사용하는 경우 둘다 본 발명에 따른 전선을 제조할 수 있다.

스크류형 압출기는 피복물질의 흐름속도를 조절하기 쉬우므로, 이를 사용하는 것이 바람직하다.

X-레이 및 초음파등을 사용하여 피복물질의 불균일한 두께를 알아낸다.

피복물질의 불균일한 두께에 따른 편심율은 동심계수 e_c로 표현된다.

큰 e_c는 65%이상이 요구되고, 바람직하게는 70%이상이다.

$$e_c = \frac{emin}{emax} \times 100$$

emin : 피복물질 절단부의 최소 두께

emax : 피복물질 절단부의 최대 두께,

불균일한 두께는 검출기로 검지해서, 스크류형 압출기의 다이 중심부로 다이와 전선과의 클리어런스(clearance)를 자동으로 혹은 수동으로 조절하는 방법, 피복재의 흐름속도를 압력, 온도와 같이 제어하여 조정하는 방법등으로 불균일한 두께를 조정한다.

다이의 비편심 헤드를 사용하면 두께의 불균일성을 효과적으로 감소시킬 수 있다.

제조시에, 피복물질에 요구되는 기계적 강도를 더욱 증가시키기 위해서, 피복물질을 피복하고 나서 가열부에 이를 집어넣는다.

가열부의 온도는 피복물질의 용융점 이하로 하지만 피복물질의 유리 전이점 보다는 높아야 한다.

본 발명에 따른 할로겐 함유 수지 조성물은 종래의 폴리에스테르 피복물질에 비하여 열이력에 의한 특정의 저하가 현저하게 개선되고 다음과 같은 우수한 효과를 얻을 수 있었다.

(1) 피복물질의 난연성이 우수하고 열이력으로 인해 특성이 저하되지 아니하기 때문에 열원근방, 수송기기의 엔진 및 전기장치의 열발생 부분의 전선용으로 사용하면 효과적이다.

(2) 기계적 특성 및 전기적 특성을 저하시키지 않고 피복물질의 두께를 얇게할 수 있고 굽힘성이 뛰어나기 때문에 제한된 공간에서 효과적으로 사용할 수 있다.

특히 정보의 축적도가 높고, 공간 용량에 제약을 받는 로케트, 비행기, 자동차와 같은 수송장치, 전기제품, 컴퓨터, 정보 관련기기등 용량이 제한된 곳의 전선으로 사용하면 효과적이다.

(3) 할로겐함유 화합물은 공중합체에 결합되어 있으므로, 본 발명에 따른 피복물질은 난연제의 첨가로 높은 온도에서도 흘러내리지 않고, 외관과 형상이 우수하고 또한 제조공정에서 전선들 사이에 전선의 블로킹(blocking)을 방지할 수 있으므로 피복비용이 절감된다.

상술한 특성들로 인해서 본 발명에 따라 얻어진 피복물질은 수송기기, 전기장치, 전자장치, 정보기기 및 기타 각종 기계등의 분야에서 전선으로 사용될 뿐아니라, 이러한 물성을 갖는 것이 바람직한 각종 기기의 재료, 부품등에도 적합하다.

바람직한 실시예를 기술하면 다음과 같고, 공중합체 P, Q, 및 R은 다음 방법으로 생산했다.

[제조 실시예 1(공중합체 P의 제조)]

디메틸 테레프탈레이트 970중량부, 1,4-부탄디올 513중량부, 비스페놀 A의 에틸렌 옥사이드 2몰 부가체 158중량부 및 테트라부톡시 티타니움 0.7중량부를 교반기, 질소도입관 및 배출관이 부착된 반응기에 넣고 질소가스의 흐름중에 160℃로 30분 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 교반하면서 2시간 동안 200℃에서 270℃로 점점 가열하였다. 계속해서, 반응기의 질소도입을 중단시킨 다음에 반응기

의 압력을 30분후에 0.3㎜Hg까지 점점 감압시키고, 반응 혼합물을 같은 압력에서 3시간 동안 교반했다.

이 중합체는 고유점성이 1.0이었고 브롬의 함량이 6.5중량%이었다.

[제조 실시예 2(공중합체 Q의 제조)]

디메틸 테레프탈레이트 970중량부, 1,4-부탄디올 513중량부, 테트라브로모-비스페놀 술폰의 프로필렌 옥사이드 2몰 부가체 171중량부 및 테트라부톡시 티타니움 0.7중량부를 교반기, 질소도입관 및 배출관이 부착된 반응기에 넣고 질소가스의 흐름중에 160℃에서 30분간 교반했다.

이 반응물은 2시간 동안 교반하면서 200℃에서 270℃까지 점점 가열햇다.

계속해서, 반응기내의 질소도입을 중단시키고, 반응기의 압력을 30분후에 0.3㎜Hg까지 감압시키고, 반응 혼합물을 같은 압력에서 3시간 동안 교반했다. 얻어진 폴리머는 고유점성이 1.1이고 브롬의 함량이 6.3중량%이었다.

[제조 실시예 3(공중합체 R의 제조)]

디메틸 테레프탈레이트 900중량부, 1,4-부탄디올 450중량부, 평균 분자량을 갖는 폴리부틸렌 산화글리콜 및 테트라부톡시 티타니움 0.7중량부를 교반기, 질소도입관 및 배출관이 부착된 반응기에 넣고 질소가스 흐름중에 교반하면서 180℃로 가열하였다. 이 반응물은 2시간동안 교반하면서 200℃에서 270℃까지 점점 가열하였다. 계속해서 반응기 내에 질소도입을 중단시키고 15분후에 0.5㎜Hg까지 감압시키고, 반응 혼합물을 같은 압력에서 6시간동안 교반하였다. 얻어진 폴리머는 고유 점성이 1.0 및 브롬함량이 6.5중량%이었다.

[실시예 1]

분말상 이소프탈로일-비스-ε-카프로락탐(이하 간단히 IPBC라 한다) 1.5중량부를 공중합체 p98.5중량부와 혼합한 다음 종래의 압출기로 압출하여 고른 용융 혼합물을 얻는다. 만들어진 펠렛으로 사출성형기를 사용하여 사출해서 종래의 방법으로 시험편을 만들었고, 그리고 그들의 물리적 특성을 평가했다.

각 물리적 특성은 다음의 방법으로 측정했다.

인장강도 및 연신율(%)은 ASTM D 638에 따라 측정했다. 절연파괴 및 유전상수는 각각 ASTM D 149 단시간법 및 DISO 1KHZ에 따라 측정했다. 그리고 난연성은 UL-94V에 따른 시험방법으로 측정했는데 30초 이내에 불꽃이 꺼지면 ○으로 꺼지지 않으면 X로 나타낸다. 산소지수는 JIS K 7201에 따라 측정하였다. 표면형상은 120℃에서 72시간후에 측정하여 녹아흐르거나 부풀어 오르는 것이 존재하면 X로, 존재하지 않으면 ○으로 나타냈다.

그리고, 인장 시험편은 120℃ 자동온도 조절오븐에 넣고 500시간후에 같은 조건에서 연신율 및 연신유지 계수를 측정했다.

또한, 수지 조성은 외경이 약 1.9㎜인 구리로된 압착 다발형 전선의 외부에 피복되는데 피막의 두께가 0.3㎜정도되는 전선을 생산한다. 만들어진 전선율 120℃ 자동온도 조절오븐에 넣어둔다. 500시간이 경과한 후에 90℃의 각도로 10회 구부리고 전선 표면의 굽힘성을 조사했다. 전선에 금이나 미세한 금이 생기는 경우에는 X로, 생기지 않은 경우에는 ○로 나타낸다. 측정결과를 표 1에 나타냈다.

[실시예 2]

분말상 디페닐-메탄-비스-4,4'-카르바모일-ε-카프로락탐(이하 간단히 MDIC라 한다.) 1.5중량부를 공중합체 P 98.5 중량부에 혼합한다. 이 혼합물은 종래의 방법으로 압출하여 고른 용융 혼합 펠렛을 얻는다. 얻어진 수지 조성물은 실시예 1과 동일한 조건에서 평가했다. 결과를 표 1 에 나타냈다.

[실시예 3-6]

공중합체를 Q와 R로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건에서 평가했다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[실시예 7-9]

트리에틸렌 글리콜비스[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시 페닐)프로피오네이트]Irganox ® 245)를 산화방지제로 수지의 100중량부를 기준으로 1중량부의 비율로 실시예 1, 3, 5에 각각 첨가하고, 만들어진 각각의 수지 조성물을 실시예 1과 동일한 조건에서 평가했다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[실시예 10-12]

수지 조성물은 표 1에 나타낸 물질로 바군 것을 제외하고는 실시예 1와 동일한 방법으로 평가했다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[비교 실시예 1-6]

표 1에 나타낸 것과 같이 비스락탐 화합물을 첨가하지 않은 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 평가했다. 결과를 표 1에 나타냈다.

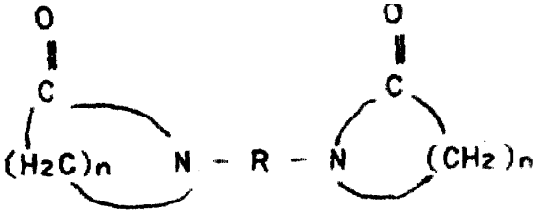
[표 1]

		실시예												비교예							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8
수지조성물	사용수지(중량부)	P 98.5	P 98.5	Q 98.5	Q 98.5	R 98.5	R 98.5	P 98.5	Q 98.5	R 98.5	P 99.7	P 96	P 90	P 100	Q 100	R 100	P 99	Q 99	R 99	PBT 98.5	PBT 86
	락탐 IPBC(중량부)	1.5	-	1.5	-	1.5	-	1.5	1.5	1.5	0.3	4	10	-	-	-	-	-	-	1.5	1.5
	락탐 MDIC(중량부)	-	1.5	-	1.5	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	난연제(중량부)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.5
	안정제(중량부)	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-
물성	절연파괴(kV/mm)	16	16	16	16	16	16	16	16	16	17	17	16	17	17	18	18	18	18	14	14
	유전율	3.2	3.2	3.1	3.1	3.2	3.2	3.2	3.1	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.3	3.2	3.2	3.3	3.3	3.1
	난연성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
	산소지수	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	22	27
	표면형상	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	인장강도(kg/cm²)	569	602	560	611	463	511	569	562	462	547	569	531	543	550	450	543	550	451	528	542
	연신율(%)	340	298	342	290	515	326	340	342	510	344	315	276	350	345	550	350	345	548	305	75
120℃에서 500시간후	신율(%)	285	255	287	247	422	264	299	308	433	148	277	193	77	79	110	102	114	148	247	51
	연신유지율(%)	84	86	84	85	82	81	88	90	85	43	88	70	22	23	20	29	33	27	81	68
	굴곡성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	○	×

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 주로 방향족 디카르복실산류 또는 그것의 에스테르 형성 유도체, (B) 주로 알리파틱 글리콜류 또는 그것의 에스테르 형성 유도체, (C) 할로겐 함유 에스테르 형성 화합물등을 중축합시켜 얻어진 할로겐이 0.5-30중량%의 비율로 함유된 난연성 방향족 폴리에스테르 공중합체에 다음의 일반식(a)로 나타낸 비스락탐 화합물



(a)

을 조성의 전량을 기준으로 0.1-10중량%의 비율로 첨가한 것을 특징으로 하는 할로겐 함유 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 할로겐이 브롬인 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상술한 알리파틱 글리콜류 (B)가 C_2-C_8의 저분자량 글리콜류인 수지 조성물.

청구항 4

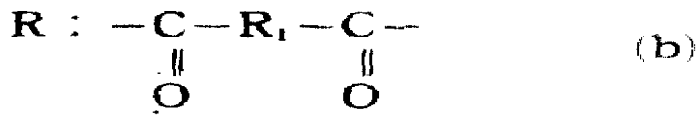
제1항에 있어서, 상술한 알리파틱 글리콜류 (B)가 C_2-C_8 의 저분자량 글리콜류 및 분자량 200-4000을 갖는 폴리알킬렌 옥사이드 글리콜류인 수지 조성물.

청구항 5

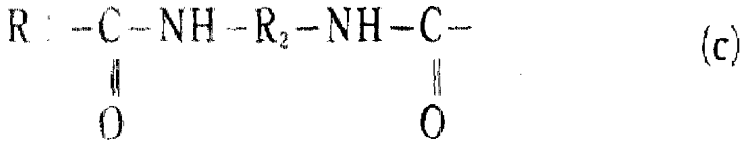
제1항에 있어서, 상술한 C_2-C_8의 저분자 글리콜이 에틸렌 글리콜, 1,4-부틸렌글리콜 및 1,4-부텐글리콜중에서 한종류 이상 선택해서 얻어진 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 일반식(a)로 표현되는 비스락탐 화합물의 R이 다음의 일반식(b) 또는 (c)로 표현되는 화합물의 수지 조성물.



(b)



(c)

(상기 식에서 R_1, R_2는 2가 유기기이다.)

청구항 7

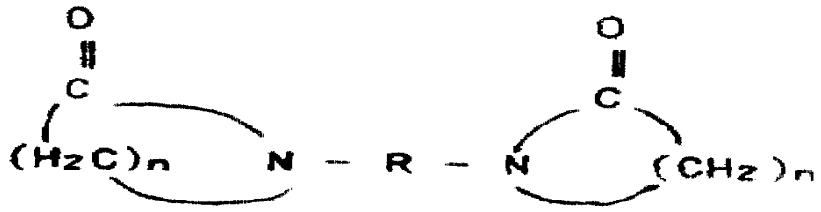
제6항에 있어서, 일반식(b), (c)중의 R_1, R_2가 하나 이상의 방향 고리를 가진 유기기로 이루어진 일반식(a)로 표현되는 수지 조성물.

청구항 8

제1항-제6항의 어느 한항에 있어서 상술한 안정제가 조성물의 총량을 기준으로 0.1-3중량% 비율로 첨가된 수지 조성물.

청구항 9

(A) 주로 방향족 디카르복실 산류 또는 그것의 에스테르 형성 유도체, (B) 주로 알리파틱 글리콜류 또는 그것의 에스테르 형성 유도체, (C) 할로겐 함유 에스테르 형성 화합물등을 중축합시켜 얻은 난연성 방향족 폴리에스테르 공중합체에 다음의 일반식(a)로 나타낸 비스락탐 화합물,



을 조성물의 총량을 기준으로 0.1-10중량% 비율로 첨가하여 얻어진 할로겐 함유 폴리에스테르 수지 피복물질로 피복하여 이루어진 것을 특징으로 하는 전선.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기한 할로겐이 브롬인 전선.

청구항 11

제9항이나 제10항에 있어서, 전선이 저전압용 전선인 전선.

청구항 12

제11항에 있어서 전선이 자동차용 저전압 전선인 전선