



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0121178  
(43) 공개일자 2024년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 23/08 (2006.01) C08F 283/12 (2006.01)  
C08F 290/14 (2006.01) C08K 3/016 (2018.01)  
C08K 3/22 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)  
C08K 9/06 (2006.01) C08L 51/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08L 23/0869 (2013.01)  
C08F 283/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-0013006

(22) 출원일자 2024년01월29일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2023-014308 2023년02월01일 일본(JP)

(71) 출원인  
닛신 가가꾸 고교 가부시끼가이샤  
일본 후쿠이켄 에치젠시 기타고 2쵸메 17방 33고

(72) 발명자  
와타나베, 겐타로  
일본 후쿠이켄 에치젠시 기타고 2쵸메 17방 33고  
닛신 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인  
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 난연성 수지 조성물 그리고 그것을 사용한 성형체, 전선 및 케이블

(57) 요약

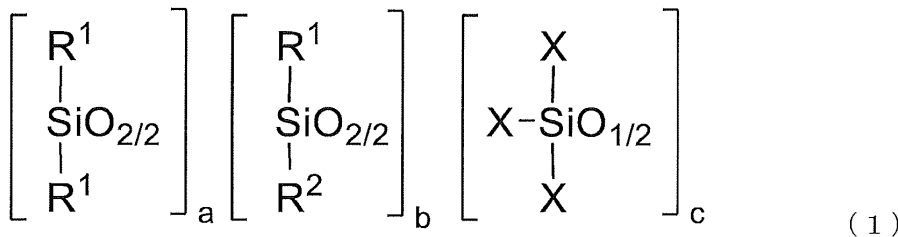
본 발명은 무기 난연제와 소량의 첨가로 난연성에 더하여 미끄럼성을 향상시킬 수 있는 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지를 함유한 폴리에틸렌계의 난연성 수지 조성물, 그리고 그것을 사용한 성형체, 전선 및 케이블을 제공하는 것을 목적으로 한다.

하기 (I), (II) 및 (III) 성분을 함유하는, 난연성 수지 조성물

(I) 폴리에틸렌계 수지: 100질량부,

(II) 무기 난연제: 50 내지 300질량부, 및,

(III) 하기 식 (1)로 표시되는 폴리오르가노실록산과, 아크릴산에스테르 단량체 및 메타크릴산에스테르 단량체에서 선택되는 적어도 하나의 단량체와의 공중합물이고, 해당 폴리오르가노실록산과 아크릴산에스테르 단위 및 메타크릴산에스테르 단위의 질량비가 50:50 내지 90:10인 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지: 1 내지 20질량부를 포함하는, 난연성 수지 조성물



(식 중, R<sup>1</sup>은 서로 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고, R<sup>2</sup>는 머캡토기, 아크릴옥시기 혹은 메타크릴옥시기를 갖는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 비닐기이고, X는 서로 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 히드록실기이고, a는 1 내지 10,000의 양수이고, b는 0.1 내지 1,000의 양수이고, c는 2이고, 단, 상기 식 (1)에 있어서 각 실록산 단위의 결합 순서는 상기에 제한되지는 않는다).

(52) CPC특허분류

*C08F 290/148* (2013.01)

*C08K 3/016* (2018.01)

*C08K 9/04* (2013.01)

*C08K 9/06* (2013.01)

*C08L 51/085* (2013.01)

*C08K 2003/2224* (2013.01)

*C08L 2201/02* (2013.01)

*C08L 2203/202* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

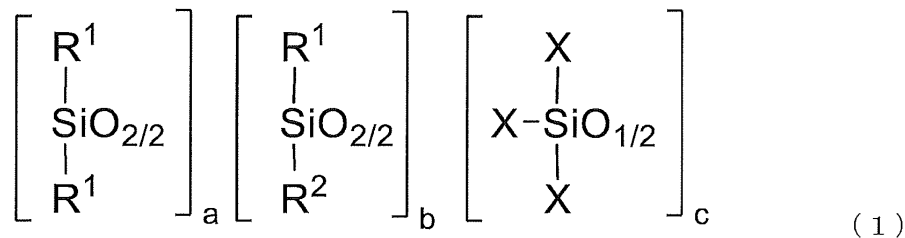
하기 (I), (II) 및 (III) 성분을 함유하는, 난연성 수지 조성물

(I) 폴리에틸렌계 수지: 100질량부,

(II) 무기 난연제: 50 내지 300질량부, 및,

(III) 하기 식 (1)로 표시되는 폴리오르가노실록산과, 아크릴산에스테르 단량체 및 메타크릴산에스테르 단량체에서 선택되는 적어도 하나의 단량체와의 공중합물이고, 해당 폴리오르가노실록산과 아크릴산에스테르 단위 및 메타크릴산에스테르 단위의 질량비가 50:50 내지 90:10인 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지: 1 내지 20질량부를

포함하는, 난연성 수지 조성물



(식 중,  $R^1$ 은 서로 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고,  $R^2$ 는 머캅토기, 아크릴옥시기 혹은 메타크릴옥시기를 갖는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 비닐기이고, X는 서로 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 히드록실기이고, a는 1 내지 10,000의 양수이고, b는 0.1 내지 1,000의 양수이고, c는 2이고, 단, 상기 식 (1)에 있어서 각 실록산 단위의 결합 순서는 상기에 제한되지는 않음).

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 식 (1)에 있어서,  $R^1$  및 양 말단에 있는 X의 적어도 하나가, 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의, 직쇄상, 분지상 혹은 환상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기인, 난연성 수지 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 식 (1)에 있어서의 X 중 적어도 2개는, 히드록실기 또는 알콕시기인, 난연성 수지 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지가 평균 입자경  $150\mu m$  이하를 갖는, 난연성 수지 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지가,

(i) 상기 식 (1)로 표시되는 폴리오르가노실록산과,

(ii) 아크릴산에스테르 단량체 또는 메타크릴산에스테르 단량체와,

임의적인 상기 (ii) 성분과 공중합 가능한 관능기 함유 단량체 (iii)과의 공중합물인, 난연성 수지 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 폴리에틸렌계 수지가, 에틸렌 중합체, 에틸렌과 에틸렌 이외의 1종 또는 2종 이상의  $\alpha$ -올레핀의 랜덤 공중합체, 에틸렌과 에틸렌 이외의 1종 또는 2종 이상의  $\alpha$ -올레핀의 블록 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산에스테르 공중합체 및 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체에서 선택되는 적어도 하나인, 난연성 수지 조성물.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 무기 난연제가, 금속 수산화물, 표면 처리된 금속 수산화물, 금속 산화물, 금속 탄산염 화합물, 금속분, 붕소 화합물 및 저융점 유리에서 선택되는, 난연성 수지 조성물.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 무기 난연제가, 고급 지방산 또는 실란 커플링제에 의해 표면 처리된 금속 수산화물인, 난연성 수지 조성물.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 난연성 수지 조성물을 포함하는, 튜브 형상 또는 시트 형상 성형체.

**청구항 10**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 난연성 수지 조성물을 포함하는 층을 갖는, 전선.

**청구항 11**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 난연성 수지 조성물을 포함하는 층을 갖는, 케이블.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 난연성 수지 조성물, 상세하게는, 무기 난연제와 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지를 함유하는 폴리에틸렌계의 난연성 수지 조성물 및 그것을 사용한 성형체, 그리고 전선 및 케이블에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래부터 전선용 피복재 등의 난연성 재료로서, 폴리염화비닐 수지 조성물이 사용되고 있다. 그러나, 폴리염화비닐 수지 조성물은, 화재 시나 폐기 소각 시에 연소하면 유독의 할로겐 함유 가스를 발생시킨다는 결점이 있다. 그래서, 올레핀계 수지를 난연화시켜 전선 용도 등에 사용하는 개발이 진행되고 있다.

[0003] 폴리올레핀계 수지에 수산화알루미늄 또는 수산화마그네슘 등의 금속 수화물을 배합한 수지 조성물(논 할로겐 난연성 재료)이 제안되어 있고, 예를 들어 국제 공개 제2013/107971호에서는 논 할로겐 난연성 폴리에틸렌 수지를 개시하고 있고, 고온 고습 환경 하에서도 기계적 특성을 유지할 수 있는 것을 목적으로 하여, 무수 말레산그래프트화 폴리에틸렌을 포함하고, 에틸렌-아크릴산에스테르-무수 말레산 3원 공중합체를 포함하는 커플링제를 사용한 수지 조성물이 개시되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 제2015-118817호나 국제 공개 제2018/74233호에서는, 논 할로겐계 수지를 사용하여, 지방족 아미드나 스테아르산을 활제로서 사용하고 있다.

[0004] 한편, 전선 또는 케이블용 난연성 재료에 요구되는 난연 그레이드로서는, 건물의 구조 차이 등에 의해, 유럽이나 미국 등에서 일본 국내보다도 높은 난연성이 요구되고 있다. 논 할로겐 난연성 폴리에틸렌 수지에 있어서, 난연성을 향상시키기 위해서는, 일반적으로, 금속 수화물 등의 필러의 함유량을 증가시킬 필요가 있다. 일본 특허 공개 제2012-102307호에서는, 금속 수산화물을 고충전해도, 우수한 내수성을 얻는 것을 목적으로 하여, 수산화마그네슘 등의 금속 수산화물의 입자를 지방산계 재료로 표면 처리하고, 이것을 폴리올레핀계 수지에 첨가하여 이루어지는 난연성 수지 조성물을 개시하고 있다.

[0005] 그러나, 논 할로겐 난연성 폴리에틸렌 수지에 있어서, 난연성을 향상시키기 위해 무기 난연제의 함유량을 증가시키면, 압출 성형 시에 있어서의 유동성이 부족하여 성형 가공성을 확보하는 것이 어려워지고, 또한 절단 시 인장 강도 등의 기계적 특성도 확보하는 것이 어려워진다. 난연제로서 수산화마그네슘을 사용한 종래의 난연성

수지 조성물은, 내탄산 가스 백화성이 우수하고, 또한 성형 가공 시의 유동성 및 절단 시 인장 강도 등의 기계적 특성도 확보된 재료로서 반드시 충분한 것이라고는 할 수 없다.

[0006] 일본 특허 공개 제2021-147555호에서는 지방산 처리된 수산화마그네슘 및 인산에스테르 처리된 수산화마그네슘의 적어도 한쪽을 포함하는, 지방산 처리된 금속 수화물과 인산에스테르 처리된 금속 수화물의 조합을 포함한 폴리올레핀계의 난연성 수지 조성물을 개시하고 있지만, 더 손쉽게 난연성을 향상시킬 수 있는 난연성 수지 조성물의 개발이 요구되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2013/107971호
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2015-118817호 공보
- (특허문헌 0003) 국제 공개 제2018/74233호
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2012-102307호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2021-147555호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이고, 무기 난연제와 소량의 첨가로 난연성에 더하여 미끄럼성을 향상시킬 수 있는 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지를 함유한 폴리에틸렌계의 난연성 수지 조성물 및 그것을 사용한 성형체, 그리고 전선 및 케이블을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명자는, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 무기 난연제와 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지를 함유하는 폴리에틸렌계의 난연성 수지 조성물이 상기 과제를 해결하는 것을 발견하고, 본 발명을 이루는 것에 이르렀다.

[0010] 따라서, 본 발명은 하기의 난연성 수지 조성물 및 그것을 사용한 성형체, 그리고 전선 및 케이블을 제공한다.

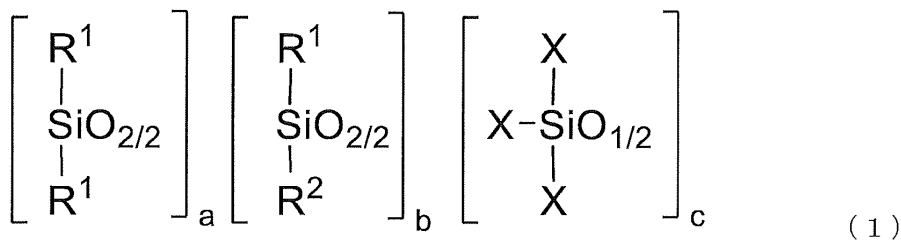
[0011] 하기 (I), (II) 및 (III) 성분을 함유하는, 난연성 수지 조성물

[0012] (I) 폴리에틸렌계 수지: 100질량부,

[0013] (II) 무기 난연제: 50 내지 300질량부, 및,

[0014] (III) 하기 식 (1)로 표시되는 폴리오르가노실록산과, 아크릴산에스테르 단량체 및 메타크릴산에스테르 단량체에서 선택되는 적어도 하나의 단량체와의 공중합물이고, 해당 폴리오르가노실록산과 아크릴산에스테르 단위 및 메타크릴산에스테르 단위의 질량비가 50:50 내지 90:10인 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지: 1 내지 20질량부

[0015] 를 포함하는, 난연성 수지 조성물



[0016]

[0017] (식 중,  $R^1$ 은 서로 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고,  $R^2$ 는 머캅토기, 아크릴옥시기 혹은 메타크릴옥시기를 갖는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 비닐기이고, X는 서로 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 히드록실기이고, a는 1 내지 10,000의 양수이고, b는 0.1 내지 1000의 양수이고, c는 2이고, 단, 상기 식 (1)에 있어서 각 실록산 단위의 결합 순서는 상기에 제한되지는 않는다).

**발명의 효과**

[0018] 본 발명의 난연성 수지 조성물은 폴리에틸렌계 수지에 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지를 배합함으로써, 무기 난연제만을 배합한 것에 비해, 난연성이 향상되고, 촉감도 향상된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 본 발명은 (I) 폴리에틸렌계 수지, (II) 무기 난연제 및 (III) 상술한 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지를 함유하는 난연성 수지 조성물이다.

[0020] 이하에, 각 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0021] (I) 폴리에틸렌계 수지란, 에틸렌의 단독 중합체 및 에틸렌을 주성분으로 하는 공중합체 등에서 선택되는 1종 또는 2종 이상으로 구성할 수 있다. 에틸렌의 단독 중합체로서는, 예를 들어 저밀도 폴리에틸렌, 선상 저밀도 폴리에틸렌, 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌 등을 들 수 있지만, 경량이고 또한 성형성이 우수해지는 관점에서, 밀도 0.910 내지 0.965g/cm<sup>3</sup>이고, 190℃, 하중 2.16kg에서의 용융 질량 유속이 0.01 내지 200g/10분인 에틸렌 단독 중합체가 바람직하다. 190℃, 하중 2.16kg에서의 용융 질량 유속이 상기 범위 내이면, 수지 조성물의 유동성 및 성형체의 표면 외관에 문제가 발생할 우려가 없다. 보다 바람직하게는, 190℃, 하중 2.16kg에서의 용융 질량 유속이 0.01 내지 60g/10분인 것이 좋다. 용융 질량 유속은, JIS K7210-1:2014에서 규정하는 방법에 준거하여, 압출형 플라스틱미터 등을 사용하여 측정된다. 또한, 폴리에틸렌계 수지의 듀로미터 경도(D)는 15 내지 90이 바람직하고, 20 내지 85가 보다 바람직하고, 나아가 20 내지 70이 바람직하다.

[0022] 폴리에틸렌계 수지는 시판품을 사용할 수 있고, 니혼 폴리에틸렌제 노바테크 L LUE320, 노바테크 LDZE4K, 노바테크 LDZF33, 우베마루젠 폴리에틸렌제 UBE, 폴리에틸렌 L719, L518, L618, C410, 스미토모 가가쿠제 스미카센 C215, G201, G109, F236-0 및 F411-0 등을 들 수 있다.

[0023] 에틸렌을 주성분으로 하는 공중합체로서는, 예를 들어 에틸렌과, 에틸렌 이외의 1종 또는 2종 이상의 α-올레핀의 랜덤 공중합체 및 에틸렌과 에틸렌 이외의 1종 또는 2종 이상의 α-올레핀의 블록 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체를 들 수 있다. 에틸렌을 주성분으로 하는 공중합체 중에서도, 경량이고 또한 성형성에서 우수하게 하는 관점에서, 190℃, 하중 2.16kg에서의 용융 질량 유속이 0.01 내지 200g/10분인 에틸렌 공중합체가 바람직하다. 190℃, 하중 2.16kg에서의 용융 질량 유속이 상기 범위 내이면, 수지 조성물의 유동성 및 성형체의 표면 외관에 문제가 발생할 우려가 없어, 0.01 내지 60g/10분인 것이 보다 바람직하다. 에틸렌 이외의 α-올레핀으로서, 예를 들어 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센 등을 들 수 있다.

[0024] 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산에스테르 공중합체에 있어서는, 모두, JIS K7210(1999)에 준거하여, 온도 190℃, 하중 2.16kg으로 측정된 용융 질량 유속이 50g/10분 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05 내지 30g/10분, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10g/10분이다. 용융 질량 유속이 너무 높으면 기계 특성이 저하되고, 너무 낮으면 성형성이 악화된다.

[0025] 에틸렌-(메트)아크릴산에스테르 공중합체에 있어서는 (메트)아크릴산에스테르로서는, 탄소수 1 내지 8의 알코올과 (메트)아크릴산의 에스테르를 들 수 있다. 예를 들어, (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산-n-부틸, (메트)아크릴산-t-부틸 및 (메트)아크릴산-2-에틸헥실 등이 예시된다.

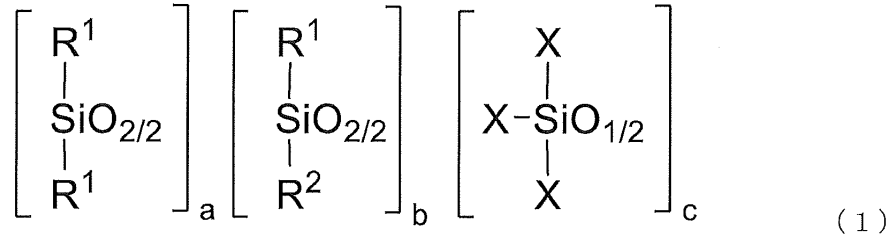
[0026] 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체 및 에틸렌-(메트)아크릴산에스테르 공중합체는, COOR형 관능기를 함유한다. 해당 공중합체는 이하의 특징을 갖는다.

[0027] (1) 열분해 시에 탈탄산 반응을 일으켜, 그대로 CO<sub>2</sub>가 된다. 즉, 연소 에너지를 발산하지 않고 불연성 가스를

발생시킨다.

- [0028] (2) 친수성이므로 무기 난연제의 금속 수화물과의 계면 강도가 높고, 다량의 무기 난연제를 첨가해도 물성 저하의 정도가 작다.
- [0029] (3) 에틸렌과 공중합하는 코모노머가 별키이므로 무기 난연제의 수용성이 높고, 다량의 무기 난연제를 첨가해도 물성 저하의 정도가 작다.
- [0030] 상기 공중합체는, 상술한 특징을 갖는 점에 있어서 비할로겐계 난연성 수지 조성물의 기재로서 유리하다. 또한 본 발명에 있어서는, 저온에서의 용융 혼련에 의해 가교 수지 조성물을 제조하는 것에 특징이 있고, 이들 수지를 사용하는 것에 의한 조성물 제조 시의 접착능의 발현에 의한 제조성의 저하라는 결점을 억제할 수 있다.
- [0031] (II) 무기 난연제로서는, 예를 들어 금속 수산화물, 금속 산화물, 금속 탄산염 화합물, 금속분, 붕소 화합물 및 저융점 유리 등의, 난연제용 무기 분체 등을 들 수 있다. 무기 난연제의 체적 기준의  $D_{50}$ 값을 평균 입자경( $\mu\text{m}$ )으로서 사용하여 0.5 내지  $5\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 입자경의 측정은 레이저 회절형으로 행하였다.
- [0032] 금속 수산화물로서는, 예를 들어 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 돌로마이트, 하이드로탈사이트, 수산화칼슘, 수산화바륨 및 수산화지르코늄 등을 들 수 있다. 바람직하게는 수산화알루미늄, 수산화마그네슘이다. 또한, 금속 수산화물은, 스테아르산 등의 고급 지방산이나 실란 커플링제에 의해 표면 처리가 실시된 것이어도 된다. 이러한 표면 처리된 금속 수산화물을 사용함으로써, 베이스 폴리머와 혼련할 때의 분산성을 높일 수 있다. 금속 수산화물은 시판품이어도 된다. 실란 커플링제에 의해 표면 처리된 수산화마그네슘이 바람직하고, 시판품으로서, 예를 들어 키스마 5L, 키스마 5N, 키스마 5P(모두 상품명, 교와 가가쿠 가부시키키가이샤제) 및 매그시즈 S시리즈(상품명, 가미지마 가가쿠 가부시키키가이샤제) 등을 들 수 있다. 또한, 무처리인 수산화마그네슘으로서, 예를 들어 키스마 5(상품명, 교와 가가쿠 가부시키키가이샤제) 및 매그니핀 H5(상품명, 엘버말 가부시키키가이샤제) 등을 들 수 있다.
- [0033] 금속 산화물로서는, 예를 들어 폴리브덴산아연, 3산화물리브덴, 주석산아연, 산화주석, 산화알루미늄, 산화철, 산화티타늄, 산화망간, 산화지르코늄, 산화아연, 산화물리브덴, 산화코발트, 산화비스무트, 산화크롬, 산화니켈, 산화구리 및 산화텅스텐 등을 들 수 있다.
- [0034] 금속 탄산염 화합물로서는, 예를 들어 탄산아연, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산바륨, 염기성 탄산마그네슘, 탄산알루미늄, 탄산철, 탄산코발트 및 탄산티타늄 등을 들 수 있다.
- [0035] 금속분로서는, 예를 들어 알루미늄, 철, 티타늄, 망간, 아연, 물리브덴, 코발트, 비스무트, 크롬, 니켈, 구리, 텅스텐 및 주석 등을 들 수 있다.
- [0036] 붕소 화합물로서는, 예를 들어 붕산아연, 메타붕산아연, 메타붕산바륨, 붕산 및 붕사 등을 들 수 있다.
- [0037] 상기 저융점 유리로서는, 예를 들어 시프리(복시·브라운사), 수화 유리  $\text{SiO}_2\text{-MgO-H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 계,  $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ 계,  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-MgO}$ 계,  $\text{P-Sn-O-F}$ 계,  $\text{PbO-V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ 계,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 계 및 붕규산납계 등의 유리상 화합물을 들 수 있다.
- [0038] 상기 무기 난연제 (II)의 배합량은, 상기 폴리에틸렌계 수지 (I) 100질량부에 대하여 50 내지 300질량부이고, 바람직하게는 80 내지 250질량부, 보다 바람직하게는 100 내지 200질량부이다. 상기 무기 난연제가 상기 하한값 미만이면, 산소 지수나 난연성 시험에서 양호한 결과가 얻어지지 않고, 상기 상한값을 초과하면 성형성이 나빠진다.
- [0039] 본 발명의 (III) 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지는, 바람직하게는 하기 식 (1)로 나타나는 폴리오르가노실록산과, 아크릴산에스테르 단량체 또는 메타크릴산에스테르 단량체의 공중합체이다. 바람직하게는 (i) 하기 식 (1)로 표시되는 폴리오르가노실록산과 (ii) (메트)아크릴산에스테르 단량체의 혼합물, 또는 이들 상기 (i) 성분 및 (ii) 성분과, (ii) 성분과 공중합 가능한 임의적인 관능기 함유 단량체 (iii)의 혼합물을, 유화 그래프트 중합, 건조시켜 얻어지는 것이다.

[0040] (i) 폴리오르가노실록산은, 하기 식 (1)로 나타낸다.



[0041]

[0042] 식 중, R<sup>1</sup>은 서로 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고, R<sup>2</sup>는 머캅토기, 아크릴옥시기 혹은 메타크릴옥시기를 갖는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 비닐기이고, X는 서로 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 히드록실기이고, a는 1 내지 10,000의 양수이고, b는 0.1 내지 1000의 양수이고, c는 2이다. 또한, 상기 식 (1)에 있어서, 실록산 단위의 결합 순서는 상기에 제한되지는 않고, 각 실록산 단위는 블록 단위를 형성해도 되고, 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.

[0043] 상기 식에 있어서 R<sup>1</sup>은, 서로 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고, 바람직하게는 직쇄상, 분지상 혹은 환상의, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다. 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 테트라데실기, 헥사데실기, 옥타데실기 등의 알킬기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등의 시클로알킬기, 비닐기, 알릴기 등의 알케닐기, 페닐기, 톨릴기, 나프틸기 등의 아릴기, 비닐페닐기 등의 알케닐아릴기, 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기 등의 아르알킬기, 비닐벤질기, 비닐페닐프로필기 등의 알케닐아르알킬기, 또는 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소, 브롬, 염소 등의 할로겐 원자, 아크릴옥시기, 메타크릴옥시기, 카르복실기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 아미노기, 알킬 또는 알콕시 혹은 (메트)아크릴옥시 치환 아미노기 등으로 치환된 것을 들 수 있다. R<sup>1</sup>로서는, 바람직하게는 메틸기이다.

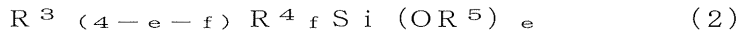
[0044] R<sup>2</sup>는 머캅토기, 아크릴옥시기 혹은 메타크릴옥시기 치환의 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 비닐기이다. 예를 들어, 머캅토프로필기, 아크릴옥시프로필기, 메타크릴옥시프로필기, 비닐기 등이 바람직하다.

[0045] X는, 서로 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 히드록실기이고, 비치환 혹은 치환의 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기로서는, R<sup>1</sup>로 예시한 것과 마찬가지로의 것을 예시할 수 있다. 탄소수 1 내지 20의 알콕시기로서, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기, 데실옥시기, 테트라데실옥시기 등을 들 수 있다. X로서, 바람직하게는 히드록실기, 메틸기, 부틸기, 페닐기, 또는 메톡시기이다.

[0046] 상기 식 (1)에 있어서, a가 10,000보다 큰 수에서는, 얻어지는 경화물의 강도가 불충분해진다. a는 1 내지 10,000의 정수이고, 바람직하게는 500 내지 6000의 정수이다. b가 0.1 미만인 수에서는 경화물의 유연성이 부족한 것이 되고, 1,000보다 큰 수이면, 경화물의 인열 강도가 저하된다. b는 0.1 내지 1,000의 양수이고, 바람직하게는 0.1 내지 100의 양수, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10의 양수이고, 더욱 바람직하게는 1 내지 5의 양수인 것이 좋다. c는 2이다.

[0047] 바람직하게는 상기 식 (1)에 있어서의 양 말단에 있는 X의 적어도 2개, 보다 바람직하게는 2 내지 4개가 히드록실기 또는 알콕시기인 것이 좋다. 알콕시기는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알콕시기이고, 보다 바람직하게는 메톡시기이다. 보다 바람직하게는 규소 원자 결합 히드록실기를 양 말단에 갖는 화합물이 좋다.

[0048] 상기 (i) 폴리오르가노실록산은, 에멀션의 형태로 사용되는 것이 바람직하고, 시판품을 사용해도 되고, 합성해도 된다. 합성하는 경우는, 공지된 유화 중합법을 행하면 된다. 예를 들어, 불소 원자, (메트)아크릴옥시기, 카르복실기, 히드록실기, 아미노기를 가져도 되는 환상 오르가노실록산 혹은 α, ω-디히드록시실록산올리고머, α, ω-디알콕시실록산올리고머, 알콕시실란 등과, 하기 일반식 (2)로 나타나는 실란 커플링제를, 계면 활성제를 사용하여 수중에 유화 분산시킨 후, 필요에 따라 산 등의 촉매를 첨가하여 중합 반응을 행함으로써 용이하게 합성할 수 있다.



[0049]

상기 식 (2) 중,  $R^3$ 은 중합성 이중 결합을 갖는 1가 유기기이고, 예를 들어 머캅토기, 아크릴옥시기 또는 메타크릴옥시기 치환의 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 비닐기이고,  $R^4$ 는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,  $R^5$ 는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,  $e$ 는 2 또는 3이고,  $f$ 는 0 또는 1이고,  $e+f$ 는 2 또는 3이다.

[0051]

상기 환상 오르가노실록산으로서, 헥사메틸시클로트리실록산(D3), 옥타메틸시클로테트라실록산(D4), 데카메틸시클로펜타실록산(D5), 도데카메틸시클로헥사실록산(D6), 1,1-디에틸헥사메틸시클로테트라실록산, 페닐헵타메틸시클로테트라실록산, 1,1-디페닐헥사메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라비닐테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라시클로헥실테트라메틸시클로테트라실록산, 트리스(3,3,3-트리플루오로프로필)트리메틸시클로트리실록산, 1,3,5,7-테트라(3-메타크릴옥시프로필)테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라(3-아크릴옥시프로필)테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라(3-카르복시프로필)테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라(3-비닐옥시프로필)테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라(p-비닐페닐)테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라[3-(p-비닐페닐)프로필]테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라(N-아크릴로일-N-메틸-3-아미노프로필)테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라(N,N-비스(라우로일)-3-아미노프로필)테트라메틸시클로테트라실록산 등이 예시된다. 바람직하게는, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산이 사용된다.

[0052]

실란 커플링제로서, 예를 들어 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리프로폭시실란, 비닐트리아소프로폭시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란 등의 비닐실란류;  $\gamma$ -(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -(메트)아크릴옥시프로필트리프로폭시실란,  $\gamma$ -(메트)아크릴옥시프로필트리아소프로폭시실란,  $\gamma$ -(메트)아크릴옥시프로필트리부톡시실란,  $\gamma$ -(메트)아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -(메트)아크릴옥시프로필메틸디에톡시실란,  $\gamma$ -(메트)아크릴옥시프로필메틸디프로폭시실란,  $\gamma$ -(메트)아크릴옥시프로필메틸디아소프로폭시실란,  $\gamma$ -(메트)아크릴옥시프로필메틸디부톡시실란 등의 아크릴실란류;  $\gamma$ -머캅토프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -머캅토프로필트리메톡시실란 등의 머캅토실란류 등을 들 수 있다. 또는 이것들을 축중합한 올리고머는 알코올의 발생이 억제되어 보다 바람직한 경우가 있다. 여기서, (메트)아크릴옥시는, 아크릴옥시 또는 메타크릴옥시를 나타낸다. 실란 커플링제는, 환상 오르가노실록산,  $\alpha, \omega$ -디히드록시실록산 올리고머,  $\alpha, \omega$ -디알콕시실록산 올리고머 또는 알콕시실란 100질량부에 대하여 0.01 내지 20질량부인 것이 바람직하고, 0.01 내지 5질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0053]

상술한 환상 오르가노실록산 등과 상기 일반식 (2)로 나타나는 실란 커플링제를 공중합함으로써,  $(R^2(R^1)SiO_{2/2})$  단위를 갖는 상기 식 (1)로 표시되는 폴리오르가노실록산이 얻어지고, (ii) 또는 (iii) 성분의 단량체를 그래프트시키는 효과가 얻어진다.

[0054]

상기 반응에 있어서, 중합에 사용하는 촉매로서는, 공지된 중합 촉매를 사용하면 된다. 그 중에서도 강산이 바람직하고, 염산, 황산, 도데실벤젠술폰산, 시트르산, 락트산, 아스코르브산이 예시된다. 바람직하게는 유효성을 갖는 도데실벤젠술폰산이다. 산촉매의 양은, 환상 오르가노실록산,  $\alpha, \omega$ -디히드록시실록산 올리고머,  $\alpha, \omega$ -디알콕시실록산 올리고머 또는 알콕시실란 100질량부에 대하여 0.01 내지 10질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 내지 2질량부이다.

[0055]

중합할 때의 계면 활성제로서는, 음이온계 계면 활성제로서, 라우릴황산나트륨, 라우레스황산나트륨, N-아실아미노산염, N-아실타우린염, 지방족 비누, 알킬인산염 등을 들 수 있다. 그 중에서도 물에 녹기 쉽고, 폴리에틸렌옥사이드쇄를 갖지 않는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, N-아실아미노산염, N-아실타우린염, 지방족 비누 및 알킬인산염이다. 특히 바람직하게는, 라우로일메틸타우린나트륨, 미리스토일메틸타우린나트륨, 라우릴황산나트륨이다. 음이온계 계면 활성제의 양은, 환상 오르가노실록산,  $\alpha, \omega$ -디히드록시실록산 올리고머,  $\alpha, \omega$ -디알콕시실록산 올리고머 또는 알콕시실란 100질량부에 대하여 0.1 내지 20질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10질량부이다.

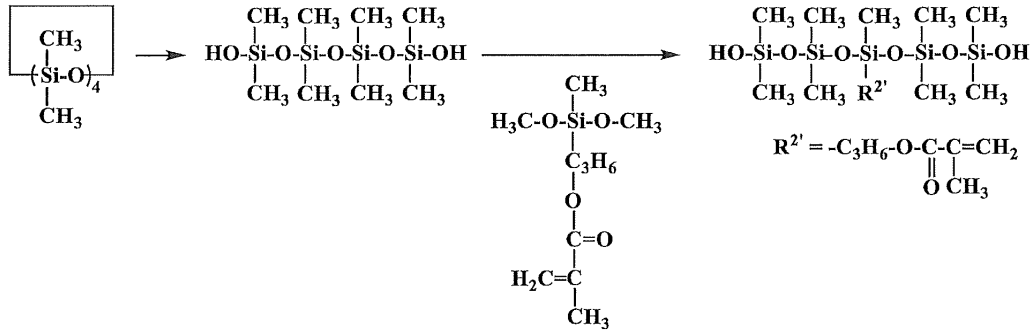
[0056]

중합 온도는 50 내지 75℃가 바람직하고, 중합 시간은 10시간 이상이 바람직하고, 15시간 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 중합 후에 5 내지 30℃에서 10시간 이상 숙성시키는 것이 특히 바람직하다. 또한, 얻어진 중합 용액의 pH는, 6 내지 8인 것이 바람직하다.

[0057]

상기 중합 반응에 있어서, 예를 들어 환상 오르가노실록산으로서 옥타메틸테트라실록산과, 실란 커플링제로서

$\gamma$ -메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란의 공중합은, 이하와 같다.



[0058]

[0059]

본 발명에 있어서, (ii) 아크릴산에스테르 단량체 또는 메타크릴산에스테르 단량체(이하, 아크릴 성분, 혹은 (메트)아크릴산에스테르 단량체라고 하는 경우가 있음)는 히드록실기, 아미드기, 카르복실기 등의 관능기를 갖지 않는 아크릴산에스테르 단량체 또는 메타크릴산에스테르 단량체이다. 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 갖는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르가 바람직하고, 나아가 아크릴 성분의 폴리머의 유리 전이 온도(이하, Tg라고 하는 경우가 있음)가 40℃ 이상, 바람직하게는 60℃ 이상이 되는 단량체가 바람직하고, 이러한 단량체로서는, 예를 들어 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산메틸, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산부틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산시클로헥실 등을 들 수 있다. 또한, Tg의 상한은, 바람직하게는 200℃ 이하, 더욱 바람직하게는 150℃ 이하이다. 유리 전이 온도는, JIS K7121에 기초하여 측정할 수 있다.

[0060]

상기 (ii) 성분과 공중합 가능한 관능기 함유 단량체 (iii)로서는, 카르복실기, 아미드기, 수산기, 비닐기, 알릴기 등을 포함하는 불포화 결합을 갖는 단량체이고, 예를 들어 메타크릴산, 아크릴산, 아크릴아미드, 메타크릴산알릴, 메타크릴산비닐, 메타크릴산2-히드록시에틸, 메타크릴산2-히드록시프로필을 들 수 있고, 이것들을 공중합함으로써 상용성을 향상시키는 것이 가능해진다.

[0061]

본 발명의 (II) 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지 에멀션은, 상기와 같이 하여 얻어진 (i) 폴리오르가노실록산에 (ii) (메트)아크릴산에스테르 단량체, 바람직하게는 상기 (ii) 성분과 공중합 가능한 관능기를 함유하는 단량체 (iii)의 혼합물을, 유화 그래프트 중합시킨다.

[0062]

그래프트 중합시킬 때의 식 (1)의 폴리오르가노실록산과 (메트)아크릴산에스테르 단량체의 질량비(식 (1)의 폴리오르가노실록산과 (메트)아크릴 단위의 질량비)는 50:50 내지 90:10이고, 바람직하게는 70:30 내지 90:10이다. 실리콘 성분이 상기 질량비의 하한값보다 적으면 충분한 난연성이 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0063]

상기 (i) 성분 및 (ii) 성분의 배합비는 (i) 성분 100질량부에 대하여 (ii) 성분을 1 내지 100질량부 사용하는 것이 바람직하고, 10 내지 100질량부 사용하는 것이 보다 바람직하고, 40 내지 100질량부 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 (i) 성분 및 (ii) 성분과 (iii) 성분을 사용하는 경우는, (i) 성분 100질량부에 대하여 (ii) 성분을 1 내지 100질량부, (iii) 성분을 0.01 내지 20질량부 사용하는 것이 바람직하고, (ii) 성분을 10 내지 100질량부, (iii) 성분을 0.01 내지 20질량부 사용하는 것이 보다 바람직하고, (ii) 성분을 40 내지 100질량부, (iii) 성분을 0.01 내지 5질량부 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 이 경우, (i) 성분의 질량에 대하여 (ii) 성분 및 (iii) 성분의 합계의 질량비를 50:50 내지 90:10으로 하는 것이 바람직하다.

[0064]

상기 반응에는 라디칼 개시제를 사용해도 된다. 해당 라디칼 개시제로서는, 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 과황산염, 과황산수소수, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 과산화수소를 들 수 있다. 필요에 따라, 산성 아황산나트륨, 론갈리트, L-아스코르브산, 타르타르산, 당류, 아민류 등의 환원제를 병용한 산화 환원계도 사용할 수 있다. 라디칼 개시제의 양은 (ii) 성분 및 (iii) 성분의 합계량의 0.1 내지 5질량%가 바람직하고, 0.5 내지 3질량%가 더욱 바람직하다.

[0065]

상술한 폴리오르가노실록산 에멀션 중에 포함되어 있는 계면 활성제로 충분히 그래프트 중합 가능하지만, 안정성 향상을 위해 음이온계 계면 활성제로서, 라우릴황산나트륨, 라우레스황산나트륨, N-아실아미노산염, N-아실타우린염, 지방족 비누, 알킬인산염 등을 첨가할 수 있다. 또한, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌트리데실에테르 등의 비이온계 유화제를 첨가할 수도 있다. 계면 활성제를 첨가하는 경우의 사용량은, (ii) 성분 및 (iii) 성분의 합계량의 0.1 내지 5질량%가 바람직하다.

- [0066] 또한, 그래프트 폴리머의 분자량, 그래프트율을 조정하기 위해 연쇄 이동제를 첨가할 수 있다.
- [0067] 상기 그래프트 중합 온도는 25 내지 55℃가 바람직하고, 25 내지 40℃가 더욱 바람직하다. 또한 중합 시간은 2 내지 8시간이 바람직하고, 3 내지 6시간이 더욱 바람직하다.
- [0068] 상기와 같이 하여 얻어지는 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지는, (i) 성분에 (ii) 성분이나 (iii) 성분이 랜덤하게 그래프트되어 있는 폴리머가 된다.
- [0069] 본 발명의 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지는, 에멀션의 고형분으로서 30 내지 50질량%가 바람직하다. 또한, 이 에멀션의 점도(25℃)는 10 내지 5,000mPa·s 이하가 바람직하고, 50 내지 1,000mPa·s가 더욱 바람직하다. 점도는 회전 점도계에서 측정할 수 있다. 이 에멀션의 평균 입자경은, 1 $\mu$ m 이하가 바람직하고, 0.1 $\mu$ m(100 nm) 내지 0.3 $\mu$ m(300nm)가 더욱 바람직하다. pH는, 6 내지 8이 바람직하다. 또한, 평균 입자경은, 레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치에 의해 측정할 수 있다.
- [0070] 얻어진 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지는, 에멀션의 형태이기 때문에, 예를 들어 가열 탈수, 여과, 원심 분리, 디켄테이션 등의 방법에 의해 분산액을 농축한 후에, 필요에 따라 수세를 행하고, 또한 상압 혹은 감압 하에서의 가열 건조, 기류 중에 분산액을 분무하는 스프레이 드라이, 유동 열 매체를 사용한 가열 건조 등에 의해 수분의 제거를 행하여, 일단 건조시키고, 분체화한다. 또한, 건조 온도는 60 내지 105℃가 바람직하다. 얻어진 분체가 약간 응집을 발생하고 있는 경우에는, 제트 밀, 볼 밀, 해머 밀 등의 분쇄기를 적절히 사용하여 회쇄를 행해도 된다.
- [0071] 얻어진 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지에 잔존하는 환상 오르가노실록산 및 계면 활성제를 제거하기 위해, 세정을 해도 된다. 세정에 사용하는 용제는, 알코올계 유기 용제, 탄화수소계 유기 용제가 바람직하고, 예를 들어 탄소수 1 내지 4의 저급 알코올, 탄소수 5 내지 20의 지방족 탄화수소를 들 수 있다. 상세하게는, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 헥산, 이소도데칸이 더욱 바람직하다. 세정 방법은 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 100질량부의 분체를 비이커에 채취하고, 그 질량의 5배 이상의 상기 용제를 더하고, 수시간 교반 후, 흡인 여과한다. 그 후, 동일한 용제로 씻거나, 알코올계 등 물에 녹는 용제로 수세를 하면 더 효과적이다. 세정은, 통상 실온(25℃)에서 행하지만, 경우에 따라 가열해도 된다.
- [0072] 세정한 경우는, 재건조시켜 분체화하지만, 여과된 분체는 단순하게 건조기에서 40℃ 이상 200℃ 이하의 온도에서, 수시간 건조시키거나, 유동 건조기 등을 사용해도 된다.
- [0073] 이와 같이 하여 분체화한 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지는, 평균 입자경 150 $\mu$ m 이하, 바람직하게는 10 내지 120 $\mu$ m, 보다 바람직하게는 10 내지 100 $\mu$ m를 갖는 것이 바람직하다. 평균 입자경은 상기한 바와 같이, 레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치를 사용하여 측정된다. 또한, 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지의 중량 평균 분자량은, 5만 내지 50만이 바람직하다. 5만 미만이면, 고무 배합물 표면으로의 석출이 심해질 가능성이 있고, 50만을 초과해도 마찰 저감 효과가 불충분한 경우가 있다.
- [0074] 또한, 중량 평균 분자량은, 에멀션과 이소프로필알코올(IPA)을 혼합하여, 오일(오르가노폴리실록산) 추출 건조 후, 그의 1g을 톨루엔 100mL에 용해한 25℃의 동점도를 측정하고, 그 값으로부터 디메틸실리콘의 분자량 환산에 의해 산출한다. 더 상세하게는, 우벨로데 점도계에서 측정된 점도의 값으로부터, 디메틸실리콘 오일의 점도와 중량 평균 분자량의 상관도를 사용하여 산출했다.
- [0075] 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지의 유리 전이 온도(이하, Tg라고 하는 경우가 있음)는 40℃ 이상, 바람직하게는 60℃ 이상, 상한은 바람직하게는 200℃ 이하, 더욱 바람직하게는 150℃ 이하이다. 유리 전이 온도는, JIS K7121에 기초하여 측정할 수 있다.
- [0076] (II) 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지의 배합량은, (I) 폴리에틸렌계 수지 100질량부에 대하여 1 내지 20질량부이고, 바람직하게는 1 내지 15질량부이다. 상기 하한값 미만이면 성형체의 난연성 개선이 보이지 않고, 상기 상한값을 초과하면 성형체의 난연성을 대폭으로 저하시키는 경우가 있다.
- [0077] 본 발명의 난연성 수지 조성물에는, 일반적으로 사용되고 있는 각종 첨가제, 예를 들어 산화 방지제, 금속 불활성제, 충전제, 활제, 착색제, 자외선 흡수제, 광안정화제, 대전 방지제 등을 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 적절히 배합할 수 있다.
- [0078] 산화 방지제로서는, 4,4'-디옥틸·디페닐아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린의 중합물 등의 아민계 산화 방지제, 펜타에리트리톨-테트라키스(3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트), 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-

t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠 등의 페놀계 산화 방지제, 비스(2-메틸-4-(3-n-알킬티오프로피오닐옥시)-5-t-부틸페닐)술폰, 2-머캅토벤즈이미다졸 및 그의 아연염, 펜타에리트리톨-테트라키스(3-라우릴-티오프로피오네이트) 등의 황계 산화 방지제 등을 들 수 있다.

[0079] 금속 불활성제로서는, N,N'-비스(3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐)히드라진, 3-(N-살리실로일)아미노-1,2,4-트리아졸, 2,2'-옥사미드비스-(에틸3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트) 등을 들 수 있다.

[0080] 충전제로서는, 카본, 클레이, 화이트카본 등을 들 수 있다.

[0081] 활제로서는, 탄화수소계, 지방산계, 지방산 아미드계, 에스테르계, 알코올계, 금속 비누계 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 왁스 E, 왁스 OP(모두 상품명, Hoechst사제) 등의 내부 활성화와 외부 활성을 동시에 나타내는 에스테르계, 알코올계, 금속 비누계 등을 들 수 있다. 그 중에서도 스테아르산아연이나 스테아르산마그네슘, 스테아르산칼슘은, 절연 저항의 향상의 효과가 있고, 스테아르산아연이나 스테아르산마그네슘은, 점성 불순물을 방지하는 효과가 있다. 또한 활제로서 지방산 아미드를 병용함으로써, 간단하게 도체와의 밀착성을 제어하는 것이 가능해진다.

[0082] 본 발명의 난연성 수지 조성물은, 상기 각 성분을, 2축 혼련 압출기, 벤버리 믹서, 니더, 롤 등, 통상 사용되는 혼련 장치에서 용융 혼련하여 얻을 수 있다. 용융 혼련할 때의 교반수는 바람직하게는 20 내지 60rpm이고, 성형 온도로서는 바람직하게는 120℃ 내지 140℃이다. 본 발명의 난연성 수지 조성물로부터 얻어지는 성형체는, JIS K 7201-2: 2007에 준거한 방법에 의해 측정되는 산소 지수 34 초과를 갖고, 바람직하게는 35 초과이다. 산소 지수란, 재료가 연소를 지속하는 데 필요한 최저 산소 농도이고, 산소 지수의 값이 클수록 난연성이 우수하다. 본 발명의 난연성 수지 조성물로부터 얻어지는 성형체는 우수한 연소성을 가질 수 있다.

[0083] 본 발명의 수지 성형체는 전선·케이블, 공동의 튜브, 시트 등의 다양한 형상으로 성형할 수 있다. 전선의 경우, 도체 직경이나 도체의 재질 등은 특별히 제한은 없고, 용도에 따라 적절히 정해진다. 도체의 주위에 형성되는 수지 조성물의 피복층의 두께도 특별히 제한은 없지만 0.15 내지 1mm가 바람직하다. 또한, 절연층이 다층 구조여도 되고, 본 발명의 절연 수지 조성물로 형성한 피복층 외에 중간층 등을 갖는 것이어도 된다. 케이블의 경우, 본 수지 조성물을 사용하여 도체, 광 파이버 등의 외측에 피복한 것을 몇개 묶은 후, 꼬아 합친 후에 외측에 본 수지 조성물을 피복해도 되고, 다른 수지 조성물을 사용하여 도체, 광 파이버 등의 외측에 피복한 것을 몇개 묶은 후, 꼬아 합친 후에 외측에 본 수지 조성물을 피복해도 되고, 본 수지 조성물을 사용하여 도체, 광 파이버 등의 외측에 피복한 것을 몇개 묶은 후, 꼬아 합친 후에 외측에 다른 수지 조성물을 피복해도 된다.

[0084] [실시예]

[0085] 이하, 제조예, 실시예 및 비교예를 나타내고, 본 발명을 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 제한되는 것은 아니다. 또한, 하기의 예에 있어서, 부 및 %는 각각 질량부, 질량%를 나타낸다.

[0086] 하기 제조예 및 비교 제조예에 있어서 사용한 측정 방법은 하기와 같다.

[0087] <고형분의 측정>

[0088] 각 예의 수지 에멀션(시료) 약 1g을 알루미늄박 접시에 정확하게 측정하고, 약 105℃로 유지한 건조기에 넣고, 1시간 가열 후, 건조기로부터 취출하여 데시케이터 중에서 방랭하고, 시료의 건조 후의 무게를 계량하여, 다음 식에 의해 증발 잔분을 산출했다.

$$R = \frac{T - L}{W - L} \times 100$$

[0089] R: 증발 잔분(%)

[0090] W: 건조 전의 시료를 넣은 알루미늄박 접시의 질량(g)

[0092] L: 알루미늄박 접시의 질량(g)

[0093] T: 건조 후의 시료를 넣은 알루미늄박 접시의 질량(g)

[0094] 알루미늄박 접시의 치수: 70φ×12h(mm)

- [0095] <에멀션의 평균 입자경의 측정>
  - [0096] (주)호리바 세이사쿠쇼제 레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치(LA950V2)를 사용하여, 각 예의 수지 에멀션의 입자경을 측정했다.
  - [0097] <유리 전이 온도 Tg의 측정>
  - [0098] 유리 전이 온도 Tg는, 분무 건조로 분체화한 실리콘 아크릴 공중합 수지 약 1g에 대하여, 시마즈 세이사쿠쇼제 플로 테스터를 사용하여, 5kgf의 하중을 가하여 매분 5℃ 상승의 승온법에 의해 Tg를 측정했다.
  - [0099] <분체의 입자경의 측정 방법>
  - [0100] 상기 실시예 및 비교예에 있어서의 평균 입자경의 측정 방법은 하기와 같다.
  - [0101] 평균 입자경의 측정에는, 레이저 회절형의 입자경 측정기(호리바 세이사쿠쇼제 LA-950V2)를 사용했다. 제조예 1 내지 5에서는, 수지 굴절률 1.45, 메탄올굴절률 1.329의 설정을 사용하여, 제조예 1 내지 5에서 얻은 분체를 그대로 기기 내의 메탄올을 교반하고 있는 중에 투입하여, 수지의 체적 기준의 평균 입자경을 측정했다.
  - [0102] <중량 평균 분자량의 측정 방법>
  - [0103] 오르가노폴리실록산의 중량 평균 분자량은, 충분히 건조시킨 오르가노폴리실록산 1g을 톨루엔 100mL에 용해하여 우벨로데 점도계에서 측정된 값으로부터, 오르가노폴리실록산의 동점도와 중량 평균 분자량의 상관도를 사용하여 산출했다.
  - [0104] <실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지의 제조예 및 비교 제조예>
  - [0105] [제조예 1]
  - [0106] 옥타메틸테트라시클로실록산 600g,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란(신에쓰 가가쿠 고교 가부시카이가이사제 「KBM-502」) 0.48g, 라우릴황산나트륨 6g을 이온 교환수 54g에 용해한 것 및 도데실벤젠술포산 6g을 순수 54g에 용해한 것을 2L의 폴리에틸렌제 비이커에 투입하고, 호모 믹서에서 균일하게 유화한 후, 물 490g을 서서히 더하여 희석하고, 압력 300kgf/cm<sup>2</sup>로 고압 호모지나이저에 2회 통과시켜, 균일한 백색 에멀션을 얻었다. 이 에멀션을 교반 장치, 온도계, 환류 냉각기가 부착된 2L의 유리 플라스크로 옮기고, 55℃에서 10 내지 20시간 중합 반응을 행한 후, 10 내지 20℃에서 10 내지 20시간 숙성하고 나서 10% 탄산나트륨 수용액 12g으로 pH를 중성 부근으로 중화했다. 얻어진 실리콘 에멀션은 105℃에서 3시간 건조 후의 불휘발분이 45.0%를 갖고, 에멀션 중의 오르가노폴리실록산은 비유동성의 연 겔상의 것이다.
  - [0107] 상기 에멀션 중의 오르가노폴리실록산은 하기 식 (1)의 구조를 갖고,
- $$\left[ \begin{array}{c} R^1 \\ | \\ SiO_{2/2} \\ | \\ R^1 \end{array} \right]_a \left[ \begin{array}{c} R^1 \\ | \\ SiO_{2/2} \\ | \\ R^2 \end{array} \right]_b \left[ \begin{array}{c} X \\ | \\ X-SiO_{1/2} \\ | \\ X \end{array} \right]_c \quad (1)$$
- [0108]
  - [0109] R<sup>1</sup>은 메틸기이고, R<sup>2</sup>는  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필기이고, 각 말단에 있어서 X 중 2개는 메틸기이고, 나머지 1개의 X는 히드록실기 또는 메톡시기이다. a, b, c의 구성은 표 1에 나타낸다. 중량 평균 분자량은 25만 정도이다. 상기에서 얻은 실리콘 에멀션에, 메타크릴산메틸(MMA) 226g을 3 내지 5시간 걸러서 적하하면서 30℃에서 과산화물과 환원제로 리덕스 반응을 행함으로써 실리콘 수지 성분(오르가노폴리실록산 성분)으로의 아크릴 그래프트 공중합하여, 불휘발분 45.2%의 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지 에멀션을 얻었다. 해당 에멀션을 시판되고 있는 스프레이 드라이어 장치에서 분무 건조(입구 온도 150℃)함으로써 휘발분 1.0%까지 휘발시켜 수지 분체를 얻었다.
  - [0110] [제조예 2]
  - [0111] 옥타메틸테트라시클로실록산 600g,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란(신에쓰 가가쿠 고교 가부시카이가이사제 「KBM-502」) 0.48g, 헥사메틸디실록산 0.96g, 라우릴황산나트륨 6g을 이온 교환수 54g에 용해한 것 및 도데실벤젠술포산 6g을 순수 54g에 용해한 것을 2L의 폴리에틸렌제 비이커에 투입하고, 호모 믹서에서 균일하게 유

화한 후, 물 490g을 서서히 더하여 희석하고, 압력 300kgf/cm<sup>2</sup>로 고압 호모지나이저에 2회 통과시켜, 균일한 백색 에멀션을 얻었다. 이 에멀션을 교반 장치, 온도계, 환류 냉각기가 부착된 2L의 유리 플라스크로 옮기고, 55℃에서 10 내지 20시간 중합 반응을 행한 후, 10 내지 20℃에서 10 내지 20시간 숙성하고 나서 10% 탄산나트륨 수용액 12g으로 pH를 중성 부근으로 중화했다. 이 에멀션은 105℃에서 3시간 건조 후의 불휘발분(고형분)이 45.0%이고, 에멀션 중의 오르가노폴리실록산은 비유동성의 연 겔상의 것이다.

[0112] 상기 에멀션 중의 오르가노폴리실록산은 상기 식 (1)의 구조를 갖고, R<sup>1</sup>은 메틸기이고, R<sup>2</sup>는 γ-메타크릴옥시프로필기이고, 각 말단에 있어서 X는 메틸기이다. a, b, c의 구성은 표 1에 나타낸다. 중량 평균 분자량은 12만 정도이다.

[0113] 상기에서 얻은 실리콘 에멀션에 메타크릴산메틸(MMA) 226g을 3 내지 5시간 걸려서 적하하면서 30℃에서 과산화물과 환원제로 리덕스 반응을 행함으로써 실리콘 수지 성분(오르가노폴리실록산 성분)으로의 아크릴 그래프트 공중합하여, 불휘발분 45.0%의 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지 에멀션을 얻었다. 해당 에멀션을 분무 건조(입구 온도 150℃)함으로써 휘발분 1.0%까지 휘발시켜 수지 분체를 얻었다.

[0114] [제조예 3]

[0115] 옥타메틸테트라시클로실록산 600g, γ-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란(신에쓰 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 제 「KBM-502」) 0.48g, 라우릴황산나트륨 6g을 이온 교환수 54g에 용해한 것 및 도데실벤젠술폰산 6g을 순수 54g에 용해한 것을 2L의 폴리에틸렌제 비이커에 투입하고, 호모 믹서에서 균일하게 유화한 후, 물 490g을 서서히 더하여 희석하고, 압력 300kgf/cm<sup>2</sup>로 고압 호모지나이저에 2회 통과시켜, 균일한 백색 에멀션을 얻었다. 이 에멀션을 교반 장치, 온도계, 환류 냉각기가 부착된 2L의 유리 플라스크로 옮기고, 55℃에서 10 내지 20시간 중합 반응을 행한 후, 5 내지 10℃에서 10 내지 20시간 숙성하고 나서 10% 탄산나트륨 수용액 12g으로 pH를 중성 부근으로 중화했다. 이 에멀션은 105℃에서 3시간 건조 후의 불휘발분(고형분)이 45.0%이고, 에멀션 중의 오르가노폴리실록산은 비유동성의 연 겔상의 것이다.

[0116] 상기 에멀션 중의 오르가노폴리실록산은 상기 식 (1)의 구조를 갖고, R<sup>1</sup>은 메틸기이고, R<sup>2</sup>는 γ-메타크릴옥시프로필기이고, 각 말단에 있어서 X 중 2개는 메틸기이고, 나머지 하나의 X는 히드록실기 또는 메톡시기이다. a, b, c의 구성은 표 1에 나타낸다. 중량 평균 분자량은 40만 정도이다.

[0117] 상기에서 얻은 실리콘 에멀션에 메타크릴산메틸(MMA) 226g을 3 내지 5시간 걸려서 적하하면서 30℃에서 과산화물과 환원제로 리덕스 반응을 행함으로써 실리콘 수지 성분(오르가노폴리실록산 성분)으로의 아크릴 그래프트 공중합하여, 불휘발분 45.3%의 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지 에멀션을 얻었다. 해당 에멀션을 분무 건조(입구 온도 150℃)함으로써 휘발분 1.0%까지 휘발시켜 수지 분체를 얻었다.

[0118] [제조예 4]

[0119] 옥타메틸테트라시클로실록산 600g, γ-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란(신에쓰 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 제 「KBM-502」) 0.48g, 라우릴황산나트륨 6g을 이온 교환수 54g에 용해한 것 및 도데실벤젠술폰산 6g을 순수 54g에 용해한 것을 2L의 폴리에틸렌제 비이커에 투입하고, 호모 믹서에서 균일하게 유화한 후, 물 490g을 서서히 더하여 희석하고, 압력 300kgf/cm<sup>2</sup>로 고압 호모지나이저에 2회 통과시켜, 균일한 백색 에멀션을 얻었다. 이 에멀션을 교반 장치, 온도계, 환류 냉각기가 부착된 2L의 유리 플라스크로 옮기고, 55℃에서 10 내지 20시간 중합 반응을 행한 후, 10 내지 20℃에서 10 내지 20시간 숙성하고 나서 10% 탄산나트륨 수용액 12g으로 pH를 중성 부근으로 중화했다. 이 에멀션은 105℃에서 3시간 건조 후의 불휘발분(고형분)이 45.0%이고, 에멀션 중의 오르가노폴리실록산은 비유동성의 연 겔상의 것이다.

[0120] 상기 에멀션 중의 오르가노폴리실록산은 상기 식 (1)의 구조를 갖고, R<sup>1</sup>은 메틸기이고, R<sup>2</sup>는 γ-메타크릴옥시프로필기이고, 각 말단에 있어서 X 중 2개는 메틸기이고, 나머지 하나의 X는 히드록실기 또는 메톡시기이다. a, b, c의 구성은 표 1에 나타낸다. 중량 평균 분자량은 25만 정도이다.

[0121] 상기에서 얻은 실리콘 에멀션에 메타크릴산메틸(MMA) 528g을 3 내지 5시간 걸려서 적하하면서 30℃에서 과산화물과 환원제로 리덕스 반응을 행함으로써 실리콘 수지 성분(오르가노폴리실록산 성분)으로의 아크릴 그래프트 공중합하여, 불휘발분 45.5%의 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지 에멀션을 얻었다. 해당 에멀션을 분무 건조(입구 온도 150℃)함으로써 휘발분 1.0%까지 휘발시켜 수지 분체를 얻었다.

[0122] [제조예 5]

- [0123] 옥타메틸테트라실록산 600g,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란(신에쯔 가가쿠 고교 가부시키키가이사 제 「KBM-502」) 0.48g, 라우릴황산나트륨 6g을 이온 교환수 54g에 용해한 것 및 도데실벤젠술포산 6g을 순수 54g에 용해한 것을 2L의 폴리에틸렌제 비이커에 투입하고, 호모 믹서에서 균일하게 유화한 후, 물 490g을 서서히 더하여 희석하고, 압력 300kgf/cm<sup>2</sup>로 고압 호모지나이저에 2회 통과시켜, 균일한 백색 에멀션을 얻었다. 이 에멀션을 교반 장치, 온도계, 환류 냉각기가 부착된 2L의 유리 플라스크로 옮기고, 55℃에서 10 내지 20시간 중합 반응을 행한 후, 10 내지 20℃에서 10 내지 20시간 숙성하고 나서 10% 탄산나트륨 수용액 12g으로 pH를 중성 부근으로 중화했다. 이 에멀션은 105℃에서 3시간 건조 후의 불휘발분(고형분)이 45.0%이고, 에멀션 중의 오르가노폴리실록산은 비유동성의 연 겔상의 것이다.
- [0124] 상기 에멀션 중의 오르가노폴리실록산은 상기 식 (1)의 구조를 갖고, R<sup>1</sup>은 메틸기이고, R<sup>2</sup>는  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필기이고, 각 말단에 있어서 X 중 2개는 메틸기이고, 나머지 하나의 X는 히드록실기 또는 메톡시기이다. a, b, c의 구성은 표 1에 나타난다. 중량 평균 분자량은 25만 정도이다.
- [0125] 상기에서 얻은 실리콘 에멀션에 메타크릴산메틸(MMA) 144g을 3 내지 5시간 걸려서 적하하면서 30℃에서 과산화물과 환원제로 리덕스 반응을 행함으로써 실리콘 수지 성분(오르가노폴리실록산 성분)으로의 아크릴 그래프트 공중합하여, 불휘발분 44.3%의 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지 에멀션을 얻었다. 해당 에멀션을 분무 건조(입구 온도 150℃)함으로써 휘발분 1.0%까지 휘발시켜 수지 분체를 얻었다.
- [0126] [제조예 6]
- [0127] 옥타메틸테트라실록산 600g,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란(신에쯔 가가쿠 고교 가부시키키가이사 제 「KBM-502」) 0.48g, 라우릴황산나트륨 6g을 이온 교환수 54g에 용해한 것 및 도데실벤젠술포산 6g을 순수 54g에 용해한 것을 2L의 폴리에틸렌제 비이커에 투입하고, 호모 믹서에서 균일하게 유화한 후, 물 490g을 서서히 더하여 희석하고, 압력 300kgf/cm<sup>2</sup>로 고압 호모지나이저에 2회 통과시켜, 균일한 백색 에멀션을 얻었다. 이 에멀션을 교반 장치, 온도계, 환류 냉각기가 부착된 2L의 유리 플라스크로 옮기고, 55℃에서 10 내지 20시간 중합 반응을 행한 후, 10 내지 20℃에서 10 내지 20시간 숙성하고 나서 10% 탄산나트륨 수용액 12g으로 pH를 중성 부근으로 중화했다. 이 에멀션은 105℃에서 3시간 건조 후의 불휘발분(고형분)이 45.0%이고, 에멀션 중의 오르가노폴리실록산은 비유동성의 연 겔상의 것이다.
- [0128] 상기 에멀션 중의 오르가노폴리실록산은 상기 식 (1)의 구조를 갖고, R<sup>1</sup>은 메틸기이고, R<sup>2</sup>는  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필기이고, 각 말단에 있어서 X 중 2개는 메틸기이고, 나머지 하나의 X는 히드록실기 또는 메톡시기이다. a, b, c의 구성은 표 1에 나타난다. 중량 평균 분자량은 25만 정도이다.
- [0129] 상기에서 얻은 실리콘 에멀션에 메타크릴산메틸(MMA) 113g, 아크릴산부틸(BA) 113g을 3 내지 5시간 걸려서 적하하면서 30℃에서 과산화물과 환원제로 리덕스 반응을 행함으로써 실리콘 수지 성분(오르가노폴리실록산 성분)으로의 아크릴 그래프트 공중합하여, 불휘발분 44.9%의 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지 에멀션을 얻었다. 이것을 분무 건조(입구 온도 150℃)함으로써 휘발분 1.0%까지 휘발시켜 수지 분체를 얻었다.
- [0130] [비교 제조예 1]
- [0131] 옥타메틸시클로테트라실록산 600g,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란(신에쯔 가가쿠 고교 가부시키키가이사 제 「KBM-502」) 0.6g, 라우릴황산나트륨 6g을 순수 54g에 용해한 것 및 도데실벤젠술포산 6g을 순수 54g에 용해한 것을 2L의 폴리에틸렌제 비이커에 투입하고, 호모 믹서에서 균일하게 유화한 후, 물 470g을 서서히 더가하여 희석하고, 압력 300kgf/cm<sup>2</sup>로 고압 호모지나이저에 2회 통과시켜, 균일한 백색 에멀션을 얻었다. 이 에멀션을 교반 장치, 온도계, 환류 냉각기가 부착된 2L의 유리 플라스크로 옮기고, 55℃에서 24시간 중합 반응을 행한 후, 0℃에서 24시간 숙성하고 나서 10% 탄산나트륨 수용액 12g으로 중성 부근으로 중화하여 실리콘 에멀션을 얻었다.
- [0132] 상기 에멀션 중의 오르가노폴리실록산은 상기 식 (1)의 구조를 갖고, R<sup>1</sup>은 메틸기이고, R<sup>2</sup>는  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필기이고, 각 말단에 있어서 X 중 2개는 메틸기이고, 나머지 하나의 X는 히드록실기 또는 메톡시기이다. a, b, c의 구성은 표 1에 나타난다. 중량 평균 분자량은 25만 정도이다.
- [0133] 상기에서 얻은 실리콘 에멀션에 메타크릴산메틸(MMA) 792g을 3 내지 5시간 걸려서 적하하면서 30℃에서 과산화물과 환원제로 리덕스 반응을 행함으로써 실리콘 수지 성분으로의 아크릴 그래프트 공중합하여, 불휘발분 45%의 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지 에멀션을 얻었다. 이것을 분무 건조함으로써 휘발분 1.2%까지 휘발시

켜 수지 분체를 얻을 수 있었다.

- [0134] [비교 제조예 2]
- [0135] 옥타메틸시클로테트라실록산 600g,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란 0.6g(신에쓰 가가쿠 고교 가부시키 가이사제 「KBM-502」), 라우릴황산나트륨 6g을 순수 54g에 용해한 것 및 도데실벤젠술포산 6g을 순수 54g에 용해한 것을 2L의 폴리에틸렌제 비이커에 투입하고, 호모 믹서에서 균일하게 유화한 후, 물 470g을 서서히 더하여 희석하고, 압력 300kgf/cm<sup>2</sup>로 고압 호모지나이저에 2회 통과시켜, 균일한 백색 에멀션을 얻었다. 이 에멀션을 교반 장치, 온도계, 환류 냉각기가 부착된 2L의 유리 플라스크로 옮기고, 55℃에서 24시간 중합 반응을 행한 후, 0℃에서 24시간 숙성하고 나서 10% 탄산나트륨 수용액 12g으로 중성 부근으로 중화하여 실리콘 에멀션을 얻었다.
- [0136] 상기 에멀션 중의 오르가노폴리실록산은 상기 식 (1)의 구조를 갖고, R<sup>1</sup>은 메틸기이고, R<sup>2</sup>는  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필기이고, 각 말단에 있어서 X 중 2개는 메틸기이고, 나머지 하나의 X는 히드록실기 또는 메톡시기이다. a, b, c의 구성은 표 1에 나타낸다. 중량 평균 분자량은 25만 정도이다.
- [0137] 상기에서 얻은 실리콘 에멀션에 메타크릴산메틸(MMA) 28g을 3 내지 5시간 걸려서 적하하면서 30℃에서 과산화물과 환원제로 리덕스 반응을 행함으로써 실리콘 수지 성분으로의 아크릴 그래프트 공중합하여, 불휘발분 44.2%의 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지 에멀션을 얻었다. 이것을 분무 건조함으로써 휘발분 1.2%까지 휘발시켜 수지 분체를 얻을 수 있었다.
- [0138] 상기 제조예 및 비교 제조예에 있어서의, 에멀션 중 오르가노폴리실록산의 구성 및 물성, 에멀션의 물성 및 얻어진 실리콘 아크릴 그래프트 공중합 수지의 물성을 표 1에 기재한다.

표 1

	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6	비교 제조예 1	비교 제조예 2
<b>실리콘 아크릴 그레이트 공중합 수지의 원료 구성</b>								
(a1) 폴리오르가노실록산 (질량부)	70	70	70	50	80	70	40	95
(a2) 메타크릴산메틸 (질량부)	30	30	30	50	20	20	60	5
(a2) 아크릴산부틸 (질량부)						10		
<b>에멀션의 물성</b>								
평균 입자경 (nm)	240	230	240	300	230	250	320	210
고형분 (%)	45.2	45	45.3	45.5	44.3	44.9	45	44.2
<b>실리콘 아크릴 그레이트 공중합 수지의 물성</b>								
T <sub>g</sub> (°C)	110	100	110	123	83	65	140	검출하지 않음
평균 입자경 (μm)	88	92	80	83	98	85	87	120
<b>(a1) 폴리오르가노실록산의 물성</b>								
a	3200	1550	5150	3200	3200	3200	3200	3200
b	1	0.5	2	1	1	1	1	1
c	2	2	2	2	2	2	2	2

[0139]

[0140] <성형 방법>

[0141] 실시예 1 내지 7, 비교 제조예 1 내지 2

[0142] 에틸렌·아크릴산에틸 공중합체(EEA 수지, 제품명: NUC-6520, 에네오스 NUC사제), 수산화마그네슘(제품명: 매그 시즈 S, 고우노시마가가쿠 고교사제) 및 실시예 또는 비교예에서 얻은 수지 분체를, 하기 표에 나타내는 양으로 니더에 의해 약 120°C, 50rpm으로 혼련하고, 프레스함으로써 두께 약 4mm의 판 형상으로 성형하고, 절삭 가공에 의해 시험편을 발췌했다. 얻어진 성형품에 대하여, 산소 지수, 외관, 정지 운동 마찰 계수 및 촉감을 평가했다. 결과를 표 2 및 3에 나타낸다.

[0143] 실시예 및 비교예에서 사용한 EEA 수지의 밀도는 0.94g/cm<sup>3</sup>이고 JIS K7210-1: 2014에 준거하여 측정되는 190°C,

하중 2.16kg에서의 용융 질량 유속은 1.6g/10분이고, 에틸아크릴레이트 함유량은 24질량%이고, 듀로미터 경도 (D)는 85이다.

- [0144] 실시예 및 비교예에서 사용한 수산화마그네슘은, 실란 커플링제에 의해 표면 처리된 난연제용 수산화마그네슘이고, 평균 입경 1.0 $\mu$ m를 갖는다.
- [0145] 실시예 및 비교예에 있어서 사용한 측정 방법은 하기와 같다.
- [0146] <산소 지수 시험>
- [0147] 상기 시험편에 대하여, JIS K 7201-2: 2007에 준거한 방법에 의해, 성형체의 산소 지수를 측정했다.
- [0148] 시료 형상: I형 80×10×4mm
- [0149] 시험 조건: A법
- [0150] 측정 장치: 양초 연소 시험기 AC2형을 사용
- [0151] 얻어진 산소 지수에 의해 연소성을 평가했다. 산소 지수의 값이 클수록 난연성이 우수하다.
- [0152] <외관>
- [0153] 성형편의 외관을 눈으로 보아 관찰했다.
- [0154] ○: 응집물이 없는 깨끗한 성형편이었다.
- [0155] ×: 응집물이 보였다
- [0156] <정지 운동 마찰 계수 측정>
- [0157] HEIDON TYPE-38(신토 가가쿠사제)에서 200g의 금속 압자를 상기 각 예의 도막에 수직으로 접촉시켜, 3cm/분으로 이동시켰을 때의 마찰력을 측정하여, 마찰력으로부터 정지 마찰 계수, 운동 마찰 계수를 산출했다.
- [0158] <촉감>
- [0159] 상기 정지 운동 마찰 계수 측정에 의해 얻은 정지 마찰 계수가 0.55 미만이고, 운동 마찰 계수는 0.50 미만이고, 또한 정지 마찰 계수와 운동 마찰 계수의 차가 0.05 이하인 경우에, 성형체의 촉감의 평가를 ○로 했다. 촉감의 평가가 ○인 성형체는 ×의 성형체에 비해 표면의 미끄럼성이 양호하다.

표 2

(질량부)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
EEA수지	100	100	100	100	100	100	100
수산화마그네슘	150	150	150	150	150	150	150
제조예 1	2.5						13.2
제조예 2		2.5					
제조예 3			2.5				
제조예 4				2.5			
제조예 5					2.5		
제조예 6						2.5	
비교 제조예 1							
비교 제조예 2							
외관	○	○	○	○	○	○	○
촉감	○	○	○	○	○	○	○
정지 마찰 계수	0.50	0.52	0.51	0.53	0.49	0.53	0.42
운동 마찰 계수	0.46	0.47	0.46	0.48	0.44	0.48	0.37
산소 지수	37.3	36.9	36.3	35.4	37.5	36.4	40

[0160]

표 3

(질량부)	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
EEA수지	100	100	100	100
수산화마그네슘	150	150	150	150
제조예 1		27.8		
제조예 2				
제조예 3				
제조예 4				
제조예 5				
제조예 6				
비교 제조예1			2.5	
비교 제조예2				2.5
외관	○	○	○	○
촉감	×	×	×	×
정지 마찰 계수	0.60	0.65	0.61	0.72
운동 마찰 계수	0.51	0.52	0.50	0.55
산소 지수	31.7	35	33	32.3

[0161]

[0162]

[산업상 이용 가능성]

[0163]

상기한 바와 같이, 본 발명의 난연성 수지 조성물을 포함하는 성형체는 난연성 및 촉감이 우수하다. 본 발명의 연소성 수지 조성물을 포함하는 성형체는 공동의 튜브, 시트 등의 다양한 형상으로 성형할 수 있고, 전선 및 케이블의 피복막 등에 적합하다.