(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년12월24일
(11) 등록번호 10-1215114
(24) 등록일자 2012년12월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 25/12 (2006.01) *C08L 33/20* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7019597
(22) 출원일자(국제) 2005년03월17일
심사청구일자 2010년03월10일
(85) 번역문제출일자 2006년09월22일
(65) 공개번호 10-2007-0011323
(43) 공개일자 2007년01월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/004830
(87) 국제공개번호 WO 2005/090468
국제공개일자 2005년09월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00085477 2004년03월23일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002212409 A
JP2002226697 A
JP2003064229 A
JP평성11172063 A
전체 청구항 수 : 총 29 항

(73) 특허권자
소니 주식회사
일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1
(72) 발명자
이나가끼, 야스히또
일본 1410001 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6 쵸메 7반 35고소니 가부시끼 가이샤 내
(74) 대리인
구영창, 김영, 장수길

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **난연제, 난연성 수지 조성물, 난연제의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 난연성 수지 조성물에 관한 것이며, 피난연 수지에 수분이 3 중량% 미만인 술폰화제로 술폰화 처리를 행하여 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 도입된 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 함유시킴으로써 난연화를 도모하였다.

(30) 우선권주장
JP-P-2004-00085479 2004년03월23일 일본(JP)
JP-P-2004-00085480 2004년03월23일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

수지 조성물에 함유시킴으로써 해당 수지 조성물에 난연성을 부여하는 난연제에 있어서,

적어도 아크릴로니트릴과 스티렌이 함유된 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 갖고, 상기 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 수분이 3 중량% 미만인 술폰화제로 술폰화 처리함으로써, 상기 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 술폰산기 또는 술폰산염기 또는 양자 모두가 도입되어 있는 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 술폰산기 및 술폰산염기의 황 성분의 합이 0.001 중량% 내지 16 중량%의 범위로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 술폰화제가 무수 황산, 발연 황산, 클로로술폰산, 폴리알킬벤젠술폰산 중 어느 1종 이상인 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체가 소정의 목적으로 제조 또는 사용된 수지 회수물인 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 5

수지 조성물에 난연제가 함유됨으로써 난연성이 부여된 난연성 수지 조성물에 있어서,

상기 난연제는 적어도 아크릴로니트릴과 스티렌이 함유된 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 갖고, 상기 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 수분이 3 중량% 미만인 술폰화제로 술폰화 처리함으로써, 상기 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 술폰산기 또는 술폰산염기 또는 양자 모두가 도입되어 있는 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 난연제가 상기 술폰산기 및 술폰산염기의 황 성분의 합이 0.001 중량% 내지 16 중량%의 범위로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 술폰화제가 무수 황산, 발연 황산, 클로로술폰산, 폴리알킬벤젠술폰산 중 어느 1종 이상인 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 수지 조성물이 폴리카르보네이트, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 폴리염화비닐, 폴리페닐렌옥시드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리술폰, 열가소성 엘라스토머, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 나일론 중 어느 1종 이상을 3 중량% 이상 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 수지 조성물 또는 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체 또는 양자 모두가 소정의 목적으로 제조 또는 사용된 수지 회수물인 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 10

제5항에 있어서, 드립 억제제로서 플루오로올레핀 수지가 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 11

적어도 아크릴로니트릴과 스티렌이 함유된 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 수분이 3 중량% 미만인 술폰화제로 술폰화 처리함으로써, 상기 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 술폰산기 또는 술폰산염기 또는 양자 모두를 도입시키는 것을 특징으로 하는, 수지 조성물에 함유시킴으로써 해당 수지 조성물에 난연성을 부여하는 난연제의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 술폰화제로서 무수 황산, 발연 황산, 클로로술폰산, 폴리알킬벤젠술폰산 중 어느 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 난연제의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체로서, 소정의 목적으로 제조 또는 사용된 수지 회수물을 사용하는 것을 특징으로 하는 난연제의 제조 방법.

청구항 14

적어도 아크릴로니트릴과 스티렌이 함유된 분말상의 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 SO_3 가스와 반응시켜 술폰화 처리함으로써, 상기 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 술폰산기 또는 술폰산염기 또는 양자 모두를 도입시키는 것을 특징으로 하는, 수지 조성물에 함유시킴으로써 해당 수지 조성물에 난연성을 부여하는 난연제의 제조 방법.

청구항 15

수지 조성물에 함유시킴으로써 해당 수지 조성물에 난연성을 부여하는 난연제에 있어서,

방향족 골격을 갖는 단량체 단위를 1 몰% 내지 100 몰%의 범위로 함유하고, 중량 평균 분자량이 25000 내지 10000000의 범위가 된 방향족 중합체에 술폰산기 또는 술폰산염기 또는 양자 모두가 도입되며,

상기 술폰산기 및 술폰산염기의 황 성분의 합이 0.001 중량% 내지 20 중량%의 범위로 되어 있고,

상기 방향족 중합체가 아크릴로니트릴-스티렌계 공중합체 중 어느 1종 또는 복수종을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 방향족 중합체가 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-염소화 폴리에틸렌-스티렌 수지, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-에틸렌 프로필렌 고무-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-디엔-스티렌 수지 중 어느 1종 또는 복수종을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 방향족 중합체가 주쇄에 방향족 골격을 갖고 있고, 적어도 폴리카르보네이트, 폴리페닐렌옥시드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리술폰 중 어느 1종 또는 복수종을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 방향족 중합체가 수분이 3 중량% 미만인 술폰화제로 술폰화 처리됨으로써, 상기 술폰산기 또는 술폰산염기 또는 양자 모두가 도입되어 있는 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 술폰화제가 무수 황산, 발연 황산, 클로로술폰산, 폴리알킬벤젠술폰산 중 어느 1종 이상인 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 20

제15항에 있어서, 상기 방향족 중합체가 소정의 목적으로 제조 또는 사용된 수지 회수물인 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 21

수지 조성물에 난연제가 함유됨으로써 난연성이 부여된 난연성 수지 조성물에 있어서,

상기 난연제는 방향족 골격을 갖는 단량체 단위를 1 몰% 내지 100 몰%의 범위로 함유하고, 중량 평균 분자량이 25000 내지 10000000의 범위가 된 방향족 중합체에 술폰산기 또는 술폰산염기 또는 양자 모두가 도입되며,

상기 술폰산기 및 술폰산염기의 황 성분의 합이 0.001 중량% 내지 20 중량%의 범위로 되어 있고,

상기 방향족 중합체가 아크릴로니트릴-스티렌계 공중합체 중 어느 1종 또는 복수종을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 난연제가 해당 난연성 수지 조성물 중에 0.001 중량% 내지 30 중량%의 범위로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 방향족 중합체가 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-염소화 폴리에틸렌-스티렌 수지, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-에틸렌 프로필렌 고무-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-디엔-스티렌 수지 중 어느 1종 또는 복수종을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 24

제21항에 있어서, 상기 방향족 중합체가 주쇄에 방향족 골격을 갖고 있고, 적어도 폴리카르보네이트, 폴리페닐렌옥시드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리술폰 중 어느 1종 또는 복수종을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 25

제21항에 있어서, 상기 방향족 중합체가 수분이 3 중량% 미만인 술폰화제로 술폰화 처리됨으로써, 상기 술폰산기 또는 술폰산염기 또는 양자 모두가 도입되어 있는 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 술폰화제가 무수 황산, 발연 황산, 클로로술폰산, 폴리알킬벤젠술폰산 중 어느 1종 이상인 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 27

제21항에 있어서, 상기 수지 조성물이 폴리카르보네이트, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 폴리염화비닐, 폴리페닐렌옥시드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리술폰, 열가소성 엘라스토머, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 나일론 중 어느 1종 이상을 5 중량% 이상 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 28

제21항에 있어서, 상기 수지 조성물 또는 방향족 중합체 또는 양자 모두가 소정의 목적으로 제조 또는 사용된 수지 회수물인 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 29

제21항에 있어서, 드립 억제제로서 플루오로올레핀 수지가 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성

물.

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수지 조성물에 대하여 난연성을 부여하는 난연제, 이 난연제를 함유하는 난연성 수지 조성물, 및 난연제의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 출원은 일본국에서 2004년 3월 23일에 출원된 일본 특허 출원 번호 제2004-085477호, 일본 특허 출원 번호 제2004-085479호 및 일본 특허 출원 번호 제2004-085480호를 기초로서 우선권을 주장하는 것이며, 이들 출원을 참조함으로써 본 출원에 원용한다.

배 경 기 술

[0003] 최근, 수지 조성물에 대하여 난연성을 부여하는 수지용 난연제로서는, 예를 들면 금속 수산화물계(수산화마그네슘, 수산화알루미늄) 난연제, 규소계(실리콘, 실리카) 난연제, 할로겐(브롬)계 난연제, 인계(인산 에스테르, 적린 등) 난연제 등을 들 수 있다.

[0004] 또한, 금속 수산화물계 난연제는 수지 중에 첨가량이 많아지기 때문에 수지의 기계적 특성을 손상시킨다는 문제, 규소계 난연제는 적용 가능한 수지 조성물이 한정된다는 문제 등이 있다. 또한, 할로겐계 난연제는 동물이나 모유로부터 검출되거나, 연소시에 브롬계 다이옥신 등이 발생한다는 등과 같은 문제가 발생할 우려가 있기 때문에 사용량이 감소 경향에 있다.

[0005] 따라서, 이들 난연제의 대체로서 현재 주목받고 있는 것이 인계 난연제이다. 그러나, 상기 인계 난연제는 수지 조성물을 사출 성형할 때 가스를 발생시키거나, 수지 조성물의 내열성을 저하시키는 등과 같은 문제를 갖고 있다.

[0006] 또한, 예를 들면 수지 조성물로서 폴리카르보네이트 수지를 사용한 경우에 대해서는, 금속염 형태의 난연제인 폴리스티렌술폰산염형의 수지용 난연제가 일본 특허 공개 제2001-181342호 공보, 일본 특허 공개 제2001-181444호 공보, 일본 특허 공개 제2001-2941호 공보에 제안되어 있다.

[0007] 이들 공보에 제안된 수지용 난연제는 적용 가능한 수지 조성물이 폴리카르보네이트 수지로 한정된다거나, 난연 효과가 불충분하다거나, 수지 조성물에 대략 균일하게 분산되지 않는, 이른바 상용성이 부족하다는 등의 문제가 있어, 더욱 난연 효과가 우수한 수지용 난연제가 요구되고 있다.

[0008] 특히, 일본 특허 공개 제2001-2941호 공보에 제안되어 있는 수지용 난연제는 물을 흡착하기 쉬운 아미드기나 카르복실기 등을 갖고 있어, 함유된 수지 조성물을 장시간 보존하면 변색되어 외관을 손상시키거나 수지 자체가 취약해지는, 이른바 기계적 강도가 저하한다는 문제가 발생할 우려가 있다.

발명의 상세한 설명

[0009] 본 발명은 수지 조성물에 대한 상용성이 우수하고, 함유된 수지 조성물을 장기간 보존해도 외관 불량이나 기계적 강도의 저하가 일어나는 것을 억제할 수 있는 난연제, 난연성 수지 조성물 및 난연제의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 상술한 문제를 해결하기 위해, 본 발명자들은 예의 검토를 거듭한 결과, 소정량의 아크릴로니트릴을 단량체 단위로서 갖는 스티렌계 중합체에 소정량의 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 도입되어 있는 것이 수지용 난연제로서 우수하다는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명에 따른 난연제는 수지 조성물에 함유됨으로써 해당 수지 조성물에 난연성을 부여하고, 적어도 아크릴로니트릴과 스티렌이 함유된 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 가지며, 이 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 수분이 3 중량% 미만인 술폰화제로 술폰화 처리함으로써, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 도입된다.

[0012] 또한, 본 발명에 따른 난연성 수지 조성물은, 수지 조성물에 난연제가 함유됨으로써 난연성이 부여되고, 난연제가 적어도 아크릴로니트릴과 스티렌을 함유한 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 가지며, 이 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 수분이 3 중량% 미만인 술폰화제로 술폰화 처리함으로써 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 도입된다.

[0013] 또한, 본 발명에 따른 난연제의 제조 방법은, 수지 조성물에 함유시킴으로써 수지 조성물에 난연성을 부여하는 난연제의 제조 방법이며, 적어도 아크릴로니트릴과 스티렌이 함유된 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 수분이 3 중량% 미만인 술폰화제로 술폰화 처리하여 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기를 도입시킴으로써 난연제를 얻는다.

[0014] 또한, 본 발명에 따른 난연제의 제조 방법은, 수지 조성물에 함유시킴으로써 수지 조성물에 난연성을 부여하는 난연제의 제조 방법이며, 적어도 아크릴로니트릴과 스티렌이 함유된 분말상의 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 SO_3 가스와 반응시켜 술폰화 처리함으로써, 분말상의 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기를 도입시키는 것을 특징으로 하고 있다.

[0015] 본 발명에 따르면, 수분이 3 중량% 미만인 술폰화제로 술폰화 처리를 행하여 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 도입된 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 난연제로서 사용함으로써, 난연성을 적절하게 부여하는 것이 가능한 수지 조성물의 종류를 늘릴 수 있고, 수지 조성물에 난연제를 대략 균일하게 분산시키는 것이 가능해진다.

[0016] 또한, 본 발명에 따르면, 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 도입된 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 난연제로서 수지 조성물에 함유시킴으로써, 장기간 보존했을 때 외관 불량이나 기계적 강도의 저하가 발생하지 않는 우수한 난연성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 난연제는 수지 조성물에 함유됨으로써 해당 수지 조성물에 난연성을 부여하고, 방향족 골격을 갖는 단량체 단위를 1 몰% 내지 100 몰%의 범위로 함유하며, 중량 평균 분자량이 25000 내지 10000000의 범위가 된 방향족 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 도입되고, 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 황 성분이 0.001 중량% 내지 20 중량%의 범위가 된다.

[0018] 또한, 본 발명에 따른 난연성 수지 조성물은, 수지 조성물에 난연제가 함유됨으로써 난연성이 부여되고, 난연제가 방향족 골격을 갖는 단량체 단위를 1 몰% 내지 100 몰%의 범위로 함유하며, 중량 평균 분자량이 25000 내지 10000000의 범위가 된 방향족 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 도입되고, 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 황 성분이 0.001 중량% 내지 20 중량%의 범위가 된다.

[0019] 본 발명에 따르면, 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 소정량 도입된 소정의 분자량의 방향족 중합체를 난연제로서 사용함으로써, 난연성을 적절하게 부여하는 것이 가능한 수지 조성물의 종류를 늘릴 수 있고, 수지 조성물에 난연제를 대략 균일하게 분산시키는 것이 가능해진다.

[0020] 또한, 본 발명에 따르면, 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 도입된 소정의 분자량의 방향족 중합체를 난연제로서 수지 조성물에 함유시킴으로써, 장기간 보존했을 때 외관 불량이나 기계적 강도의 저하가 발생하지 않는 우수한 난연성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명에 따른 난연제는, 수지 조성물에 함유시킴으로써 해당 수지 조성물에 난연성을 부여하고, 방향족 골격을 갖는 단량체 단위를 1 몰% 내지 100 몰%의 범위로 함유하는 방향족 중합체를 가지며, 상기 방향족 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 0.01 몰% 내지 14.9 몰%의 범위로 도입되어 있다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 난연성 수지 조성물은, 수지 조성물에 난연제가 함유됨으로써 난연성이 부여되고, 난연제가 방향족 골격을 갖는 단량체 단위를 1 몰% 내지 100 몰%의 범위로 함유하는 방향족 중합체를 가지며, 상기 방향족 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 0.01 몰% 내지 14.9 몰%의 범위로 도입되어 있다.

[0023] 본 발명에 따르면, 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 소정량 도입된 방향족 중합체를 난연제로서 사용함으로써, 난연성을 적절하게 부여하는 것이 가능한 수지 조성물의 종류를 늘릴 수 있고, 수지 조성물에 난연제를 대략 균일하게 분산시키는 것이 가능해진다.

[0024] 또한, 본 발명에 따르면, 수분이 3 중량% 미만인 술폰화제로 술폰화 처리함으로써 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 도입된 방향족 중합체를 난연제로서 수지 조성물에 함유시킴으로써, 장기간 보존했을 때 외관 불량이나 기계적 강도의 저하가 발생하지 않는 우수한 난연성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0025] 본 발명의 또 다른 목적, 본 발명에 의해 얻어지는 이점은 이하에 설명되는 실시 형태 및 실시예로부터 한층 더 명확해질 것이다.

[0026] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0027] 이하, 본 발명을 적용한 난연제, 난연성 수지 조성물, 난연제의 제조 방법에 대하여 상세하게 설명한다.

[0028] 본 발명을 적용한 난연성 수지 조성물은, 예를 들면 가전 제품이나 섬유 등에 사용되는 수지 재료이며, 피난연 수지인 수지 조성물에 난연제가 함유됨으로써 난연성이 부여된 것이다.

[0029] 난연성 수지 조성물에 함유되는 난연제는, 적어도 아크릴로니트릴과 스티렌을 함유하는 중합체에 소정량의 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 도입된 것이다.

[0030] 구체적으로 아크릴로니트릴과 스티렌을 함유하는 중합체(이하, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체라고 함)로서는, 예를 들면 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(AS), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS), 아크릴로니트릴-염소화 폴리에틸렌-스티렌 수지(ACS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체(ASA), 아크릴로니트릴-에틸렌 프로필렌 고무-스티렌 공중합체(AES), 아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-디엔-스티렌 수지(AEPDMS) 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0031] 또한, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 있어서는, 함유되는 아크릴로니트릴 단위가 1 몰% 내지 90 몰%의 범위이고, 바람직하게는 10 몰% 내지 80 몰%의 범위이며, 더욱 바람직하게는 20 몰% 내지 70 몰%의 범위이다.

[0032] 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체 중에 함유되는 아크릴로니트릴 단위가 1 몰%보다 적어지면, 난연성 수지 조성물 중에 대략 균일하게 분산시키는 것이 곤란해져, 즉 수지 조성물에 대한 난연제의 상용성이 불량해져 우수한 난연성을 얻을 수 없게 된다. 한편, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체 중에 함유되는 아크릴로니트릴 단위가 90 몰%보다 많아지면, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 대한 술폰산기나 술폰산염기의 도입률이 낮아져 난연성 수지 조성물에 대하여 난연성을 부여하는 효과가 낮아진다.

[0033] 또한, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 있어서는, 함유되는 스티렌 단위가 1 몰% 내지 99 몰%의 범위이고, 바람직하게는 10 몰% 내지 90 몰%의 범위이며, 더욱 바람직하게는 20 몰% 내지 80 몰%의 범위이다.

[0034] 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체 중에 함유되는 스티렌 단위가 1 몰%보다 적어지면, 술폰산기나 술폰산염기의 도입률이 낮아져 양호한 난연성을 얻을 수 없게 된다. 한편, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체 중에 함유되는 스티렌 단위가 99 몰%보다 많아지면, 수지 조성물에 대한 난연제의 상용성이 불량해져 우수한 난연성을 얻는 것이 곤란해진다.

[0035] 또한, 아크릴로니트릴 단위와 스티렌 단위는 교대로 공중합되어 있을 수도 있고, 블록 중합되어 있을 수도 있지만, 난연성 수지 조성물에 대하여 난연성을 적절하게 부여시키기 위해서는 교대 공중합되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0036] 또한, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 있어서는, 그 중량 평균 분자량이 1000 내지 10000000의 범위이고, 바람직하게는 5000 내지 1000000의 범위이며, 더욱 바람직하게는 20000 내지 500000의 범위이다.

[0037] 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 있어서는, 중량 평균 분자량이 5000 내지 10000000의 범위에서 벗어나는 경우, 피난연 수지에 대략 균일하게 난연제를 분산시키는 것이 곤란하여, 즉 상용성이 저하하여 난연성 수지 조성물에 대하여 적절하게 난연성을 부여할 수 없게 된다.

[0038] 또한, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 있어서, 스티렌 단위는 벤젠환을 보유하고 있기 때문에 후술하는 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 도입될 때 공헌하며, 한편 아크릴로니트릴 단위는 수지 조성물에 대한 상용성을 향상시키기 위해 공헌한다.

[0039] 또한, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에는, 예를 들면 사용이 끝난 회수재나 공장 내에서 배출된 단재를 사용할 수도 있다. 즉, 난연제에 있어서는, 원료가 되는 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체가 재순환성이 우수하여 저비용화를 도모할 수 있다.

[0040] 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기를 도입하는 방법으로서는, 예를 들면 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 소정의 술폰화제로 술폰화 처리하는 방법이 있다.

[0041] 이 경우, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 술폰화 처리하는 데 사용하는 술폰화제로서는, 예를 들면 함유하는 수분이 3 중량% 미만인 것이 바람직하다. 구체적으로 술폰화제로서는, 예를 들면 무수 황산, 발연 황산, 클로로술폰산, 폴리알킬벤젠술폰산류 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용한다. 또한, 술폰화제로서는, 예를 들면 알킬인산 에스테르나 디옥산 등의 루이스염기와의 착체물도 사용할 수 있다.

[0042] 술폰화제로서 수분이 96 중량%인 농황산 등을 사용한 경우, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 술폰화시켜 난연제를 제조할 때, 중합체 중의 시아노기가 가수분해되어 흡수 효과가 높은 아미드기나 카르복실기로 전환되어,

이들 아미드기나 카르복실기를 함유하는 난연제가 생성된다. 이러한 아미드기나 카르복실기 등을 다량 포함한 난연제를 사용하면, 난연성 수지 조성물에 대하여 높은 난연성을 부여할 수는 있지만, 시간 경과와 함께 외부로부터 수분을 흡수하여 난연성 수지 조성물이 변색되어 외관을 손상시키거나, 수지의 기계적 강도를 열화시킨다는 문제의 원인이 될 우려가 있다. 구체적으로, 일본 특허 공개 제2001-2941호 공보 등에 제안되어 있는 폴리스티렌술폰산염형의 난연제가 이러한 종류이다.

[0043] 이상을 고려하면, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 술폰화 처리를 행하는 방법으로서는, 예를 들면 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 유기 용제(염소계 용제)에 용해한 상태의 용액에, 소정의 술폰화제를 소정량 첨가하여 반응시키는 방법이 있다. 그 밖에도, 예를 들면 유기 용매 중에 분말상의 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 분산시킨 상태(비용해 상태)의 분산 용액에, 소정의 술폰화제를 소정량 첨가하여 반응시키는 방법이 있다. 또한, 예를 들면 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 술폰화제에 직접 투입하여 반응시키는 방법이나, 분말상의 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 술폰화 가스, 구체적으로는 무수 황산(SO_3) 가스를 직접 불어넣어 반응시키는 방법 등도 있다. 이들 방법 중에서도, 유기 용제를 사용하지 않고 분말상의 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 술폰화 가스를 직접 불어넣어 반응시키는 방법이 보다 바람직하다.

[0044] 또한, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에는, 예를 들면 술폰산기($-SO_3H$)의 상태, 술폰산염기의 상태, 암모니아나 아민 화합물로 중화된 상태로 도입된다. 구체적으로, 술폰산염기로서는 예를 들면 술폰산 Na염기, 술폰산 K염기, 술폰산 Li염기, 술폰산 Ca염기, 술폰산 Mg염기, 술폰산 Al염기, 술폰산 Zn염기, 술폰산 Sb염기, 술폰산 Sn염기 등을 들 수 있다.

[0045] 또한, 난연제에 있어서는, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 술폰산기보다 술폰산염기로 도입되는 것이 난연성 수지 조성물에 대하여 보다 높은 난연성을 부여할 수 있다.

[0046] 또한, 난연제에 있어서, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 도입되는 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입량으로서는, 난연제 중에 함유되는 황(S) 성분을 기준으로 하고 있다. 구체적으로는, 난연제 중에 황 성분이 0.001 중량% 내지 16 중량%의 범위로 함유되고, 바람직하게는 0.01 중량% 내지 10 중량%의 범위로 함유되며, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%의 범위로 함유되어 있다.

[0047] 난연제 중에 함유되는 황 성분이 0.001 중량%보다 적으면, 아크릴로니트릴-스티렌 중합체에 도입되는 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입량이 지나치게 적어 난연성 수지 조성물에 대하여 난연성을 부여하는 것이 곤란해진다. 한편, 난연제 중에 함유되는 황 성분이 16 중량%보다 많아지면, 아크릴로니트릴-스티렌 중합체에 도입되는 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입량이 지나치게 많아 수지 조성물과의 상용성이 저하하거나, 시간 경과와 함께 난연성 수지 조성물의 기계적 강도가 열화하거나, 연소시에 블루밍(blooming) 시간이 길어질 우려가 있다.

[0048] 상술한 난연제가 함유됨으로써 난연성이 부여되는 수지 조성물, 즉 난연성 수지 조성물의 원료가 되는 피난연 수지로서는, 예를 들면 폴리카르보네이트(PC), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS), 폴리스티렌(PS), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(AS), 폴리염화비닐(PVC), 폴리페닐렌옥시드(PPO), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리술폰(PSF), 열가소성 엘라스토머(TPE), 폴리부타디엔(PB), 폴리이소프렌(PI), 니트릴 고무(아크릴로니트릴-부타디엔 고무), 나일론, 폴리락트산(PLA) 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 이상을 5 중량% 이상 함유하고 있는 수지 조성물을 사용한다. 즉, 이들 피난연 수지는 1종을 사용할 수도 있고, 복수종을 혼합한 혼합물(얼로이)로서 사용할 수도 있다.

[0049] 상술한 난연제가 함유됨으로써 특히 효과적으로 난연성이 부여되는 피난연 수지로서는, 예를 들면 PC, ABS, (HI)PS, AS, PPO, PBT, PET, PVC, PLA, ABS/PC 얼로이, PS/PC 얼로이, AS/PC 얼로이, HIPS/PC 얼로이, PET/PC 얼로이, PBT/PC 얼로이, PVC/PC 얼로이, PLA(폴리락트산)/PC 얼로이, PPO/PC 얼로이, PS/PPO 얼로이, HIPS/PPO 얼로이, ABS/PET 얼로이, PET/PBT 얼로이 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0050] 또한, 피난연 수지에는 상술한 난연제와 마찬가지로, 예를 들면 사용을 끝낸 회수재나 공장 내에서 배출된 단재를 사용할 수도 있다. 즉, 난연성 수지 조성물에 있어서는, 원료가 되는 피난연 수지가 재순환성이 우수하여 저비용화를 도모할 수 있다.

[0051] 이상과 같은 구성의 난연성 수지 조성물에 있어서는, 수분이 3 중량% 미만인 술폰화제로 술폰화 처리함으로써 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 도입된 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 난연제로서 사용하고 있으며, 난연성을 적절하게 부여하는 것이 가능한 피난연 수지의 종류를 늘릴 수 있다.

[0052] 또한, 상기 난연성 수지 조성물에 있어서는, 난연제가 되는 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체의 아크릴로니트릴 단위가, 난연제를 피난연 수지 중에 대략 균일하게 분산시키도록 작용하기 때문에 우수한 난연성을 얻을 수 있다.

[0053] 또한, 상기 난연성 수지 조성물에 있어서, 함유되는 난연제는 수분량 3 중량% 미만의 술폰화제로 술폰화 처리됨으로써 얻어진 것으로서, 난연제 중에 흡수 효과가 높은 아미드기나 카르복실기가 도입되는 경우가 없기 때문에, 장기 보존 중에 수분을 흡수하여 변색되어 외관을 손상시키거나, 기계적 강도가 저하된다는 문제를 억제할 수 있다.

[0054] 또한, 난연성 수지 조성물에 있어서, 난연제의 함유량은 0.0001 중량% 내지 30 중량%의 범위이고, 바람직하게는 0.001 중량% 내지 10 중량%의 범위이며, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 내지 3 중량%의 범위이다.

[0055] 난연제의 함유량이 0.0001 중량%보다 적어지면 난연성 수지 조성물에 대하여 난연성을 효과적으로 부여하는 것이 곤란해진다. 한편, 난연제의 함유량이 30 중량%보다 많아지면 반대로 피난연성 수지 조성물이 연소되기 쉬워진다.

[0056] 즉, 상기 난연제는 피난연 수지에 소량 첨가됨으로써 난연성이 효과적으로 부여된 난연성 수지 조성물을 얻을 수 있는 것이다.

[0057] 이상에서 설명한 난연성 수지 조성물에 있어서는, 상술한 난연제 이외에, 난연성을 더 높일 목적으로, 예를 들면 종래 공지된 난연제 등을 첨가시킬 수도 있다.

[0058] 종래 공지된 난연제로서는, 예를 들면 유기 인산 에스테르계 난연제, 할로겐화 인산 에스테르계 난연제, 무기 인계 난연제, 할로겐화 비스페놀계 난연제, 할로겐 화합물계 난연제, 안티몬계 난연제, 질소계 난연제, 붕소계 난연제, 금속염계 난연제, 무기계 난연제, 규소계 난연제 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0059] 구체적으로 유기 인산 에스테르계 난연제로서는, 예를 들면 트리페닐포스페이트, 메틸네오펜질포스페이트, 펜타에리트리톨 디에틸디포스페이트, 메틸네오펜틸포스페이트, 페닐네오펜틸포스페이트, 펜타에리트리톨 디페닐디포스페이트, 디시클로펜틸하이포디포스페이트, 디네오펜틸하이포포스파이트, 페닐피로카테콜포스파이트, 에틸피로카테콜포스페이트, 디피로카테콜하이포디포스페이트 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0060] 할로겐화 인산 에스테르계 난연제로서는, 예를 들면 트리스(β-클로로에틸)포스페이트, 트리스(디클로로프로필)포스페이트, 트리스(β-브로모에틸)포스페이트, 트리스(디브로모프로필)포스페이트, 트리스(클로로프로필)포스페이트, 트리스(디브로모페닐)포스페이트, 트리스(트리브로모페닐)포스페이트, 트리스(트리브로모네오펜틸)포스페이트, 축합형 폴리포스페이트, 축합형 폴리포스포네이트 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0061] 무기 인계 난연제로서는, 예를 들면 적린, 무기계 인산염 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 1종 또는 양쪽을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0062] 할로겐화 비스페놀계 난연제로서는, 예를 들면 테트라브로모 비스페놀 A 및 그의 올리고머, 비스(브로모에틸에테르)테트라브로모 비스페놀 A 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0063] 할로겐 화합물계 난연제로서는 데카브로모디페닐에테르, 헥사브로모벤젠, 헥사브로모시클로도데칸, 테트라브로모 무수 프탈산, (테트라브로모 비스페놀)에폭시 올리고머, 헥사브로모비페닐에테르, 트리브로모페놀, 디브로모크레실글리시딜에테르, 데카브로모디페닐옥시드, 할로겐화 폴리카르보네이트, 할로겐화 폴리카르보네이트 공중합체, 할로겐화 폴리스티렌, 할로겐화 폴리올레핀, 염소화 파라핀, 퍼클로로시클로데칸 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0064] 안티몬계 난연제로서는, 예를 들면 삼산화 안티몬, 사산화 안티몬, 오산화 안티몬, 안티몬산 소다 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0065] 질소계 난연제로서는, 예를 들면 멜라민, 알킬기 또는 방향족 치환 멜라민, 멜라민 시아누레이트, 이소시아누레이트, 멜라민 포스페이트, 트리아진, 구아니딘 화합물, 요소, 각종 시아누르산 유도체, 포스파젠 화합물 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0066] 붕소계 난연제로서는, 예를 들면 붕소산 아연, 메타붕소산 아연, 메타붕소산 바륨 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0067] 금속염계 난연제로서는, 예를 들면 퍼플루오로알칸술폰산, 알킬벤젠술폰산, 할로겐화 알킬벤젠술폰산, 알킬술폰산, 나프탈렌술폰산 등의 알칼리 금속염이나 알칼리 토금속염 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0068] 무기계 난연제로서는, 예를 들면 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화바륨, 수산화칼슘, 백운석, 히드로탈사이트, 염기성 탄산마그네슘, 수소화지르코늄, 산화주석의 수화물 등의 무기 금속 화합물의 수화물, 산화알루미늄, 산화철, 산화티탄, 산화망간, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 산화아연, 산화몰리브덴, 산화코발트, 산화비스무스, 산화크롬, 산화주석, 산화니켈, 산화구리, 산화텅스텐 등의 금속 산화물, 알루미늄, 철, 구리, 니켈, 티탄, 망간, 주석, 아연, 몰리브덴, 코발트, 비스무스, 크롬, 텅스텐, 안티몬 등의 금속분, 탄산아연, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산바륨 등의 탄산염 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0069] 또한, 무기계 난연제 중에서도 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 마그네슘의 함수 규산염인 활석, 염기성 탄산마그네슘, 운모, 히드로탈사이트, 알루미늄 등이 난연성이나 경제성 관점에서 바람직하다. 또한, 사용을 끝낸 회수재나 공장 내에서 배출된 단재 등을 무기계 난연제로서 사용할 수 있다.

[0070] 규소계 난연제로서는, 예를 들면 폴리오르가노실록산 수지(실리콘, 유기 실리케이트 등), 실리카 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다. 또한, 폴리오르가노실록산 수지로서는, 예를 들면 폴리메틸에틸실록산 수지, 폴리디메틸실록산 수지, 폴리메틸페닐실록산 수지, 폴리디페닐실록산 수지, 폴리디에틸실록산 수지, 폴리에틸페닐실록산 수지나 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0071] 이들 폴리오르가노실록산 수지의 알킬기 부분에는, 예를 들면 알킬기, 알콕시기, 수산기, 아미노기, 카르복실기, 실라놀기, 머캅토기, 에폭시기, 비닐기, 아릴옥시기, 폴리옥시알킬렌기, 수소기, 할로겐 등의 관능기가 함유되어 있을 수도 있으며, 특히 알킬기, 알콕시기, 수산기, 비닐기 등이 함유되는 것이 바람직하다.

[0072] 또한, 폴리오르가노실록산 수지로서는, 그 평균 분자량이 100 이상, 바람직하게는 500 내지 5000000의 범위이며, 그 형태에 대해서는, 예를 들면 오일상, 바니시상, 검상, 분말상, 펠릿상 중 어느 하나일 수 있다. 또한, 실리카에 대해서는 탄화수소계 화합물의 실란 커플링제로 표면 처리된 것이 바람직하다.

[0073] 이상에서 설명한 종래 공지된 난연제는 그 종류나 필요한 난연성의 수준이나 피난연 수지의 종류에 따라 상이하지만, 그 함유량은 통상적으로 피난연 수지에 대하여 0.001 중량% 내지 50 중량%의 범위이고, 바람직하게는 0.01 중량% 내지 30 중량%의 범위이며, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%의 범위이다.

[0074] 또한, 난연성 수지 조성물에 있어서는, 상술한 난연제 이외에 기계적 강도의 향상이나, 지속적인 난연성 향상을 도모할 목적으로, 예를 들면 종래 공지된 무기 충전제 등을 첨가시킬 수도 있다.

[0075] 종래 공지된 무기 충전제로서는, 예를 들면 결정성 실리카, 용융 실리카, 알루미나, 마그네시아, 활석, 운모, 카올린, 클레이, 규조토, 규산칼슘, 산화티탄, 유리 섬유, 불화칼슘, 황산칼슘, 황산바륨, 인산칼슘, 탄소 섬유, 카본 나노튜브, 티탄산칼륨 섬유 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다. 이들 무기 충전제 중에서도 활석, 운모, 카본, 유리, 카본 나노튜브를 사용하는 것이 바람직하다.

[0076] 무기 충전제는 난연성 수지 조성물에 대하여 0.1 중량% 내지 90 중량%의 범위, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 50 중량%의 범위, 더욱 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%의 범위로 함유되어 있다.

[0077] 무기 충전제의 함유량이 0.1 중량%보다 적어지면, 난연성 수지 조성물의 강성이나 난연성 개선 효과가 낮아진다. 한편, 무기 충전제의 함유량이 90 중량%보다 많아지면, 난연성 수지 조성물을 사출 성형할 때 용융한 난연성 수지 조성물의 유동성이 저하하거나, 기계적 강도가 저하된다는 문제가 발생할 우려가 있다.

[0078] 또한, 난연성 수지 조성물에 있어서는, 상술한 난연제 이외에 연소시의 드립(drip) 현상을 억제할 목적으로, 예를 들면 플루오로올레핀 수지 등을 첨가시킬 수도 있다.

[0079] 드립 현상을 억제할 수 있는 플루오로올레핀 수지로서는, 예를 들면 디플루오로에틸렌 중합체, 테트라플루오로에틸렌 중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌계 단량체의 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0080] 이들 플루오로올레핀 수지 중에서도, 특히 테트라플루오로에틸렌 중합체 등을 사용하는 것이 바람직하며, 그 평균 분자량은 50000 이상이고, 바람직하게는 100000 내지 20000000의 범위이다. 또한, 플루오로올레핀 수지로서는 피브릴 형성능을 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0081] 플루오로올레핀 수지는 난연성 수지 조성물에 대하여 0.001 중량% 내지 5 중량%의 범위, 바람직하게는 0.005 중량% 내지 2 중량%의 범위, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.5 중량%의 범위로 함유되어 있다.

[0082] 플루오로올레핀 수지의 함유량이 0.001 중량%보다 적어지면, 드립 현상을 억제시키는 것이 곤란해진다. 한편, 플루오로올레핀 수지의 함유량이 5 중량%보다 많아지면, 드립 현상을 억제할 수 있는 효과가 포화되고, 비용이 높아지거나 기계적 강도가 저하된다는 문제가 발생할 우려가 있다.

[0083] 또한, 난연성 수지 조성물에 있어서는, 상술한 난연제 이외에 사출 성형성, 내충격성, 외관, 내열성, 내후성, 강성 등의 개선을 목적으로, 예를 들면 산화 방지제(페놀계, 인계, 황계), 대전 방지제, 자외선 흡수제, 광안정화제, 가소제, 상용화제, 착색제(안료, 염료), 항균제, 가수분해 방지제, 표면 처리제 등을 첨가시킬 수도 있다.

[0084] 또한, 이상에서 설명한 난연성 수지 조성물은 난연제, 피난연 수지, 및 그 밖의 첨가제 등을, 예를 들면 텀블러, 리블렌더, 믹서, 압출기, 공압출기 등과 같은 혼련 장치로 대략 균일하게 분산된 후, 사출 성형, 사출 압축 성형, 압출 성형, 취입 성형, 진공 성형, 프레스 성형, 발포 성형, 초임계 성형 등과 같은 성형법에 의해 소정의 형상으로 성형된 상태로 얻을 수 있다.

[0085] 또한, 난연성 수지 조성물을 포함하는 성형품은, 예를 들면 가전 제품, 자동차, 정보 기기, 사무 기기, 전화기, 문방구, 가구, 섬유 등의 각종 제품의 난연성이 부여된 케이스나 부품재로서 여러가지 분야에서 사용된다.

실 시 예

[0086] 이어서, 상술한 본 발명을 실증하기 위한 실시예, 및 실시예에 대하여 비교하기 위한 비교예에 관하여 설명한다.

[0087] 우선, 실시예 및 비교예에 함유되는 난연제로서 실시 샘플 및 비교 샘플을 제조하였다.

[0088] <실시 샘플 1>

[0089] 실시 샘플 1을 제조할 때는, 우선 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체로서 32 메쉬 이하로 분쇄한 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지(아크릴로니트릴 단위: 39 몰%、스티렌 단위: 50 몰%、부타디엔 단위: 11 몰%) 3 g을, 시클로헥산 24 g을 주입한 바닥이 둥근 플라스크에 투입하여 분산시켜 슬러리상의 중합체 용액을 제조하였다. 이어서, 중합체 용액에 무수 황산 7 g을 첨가하여 1 시간 실온하에서 교반함으로써 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 대하여 술폰화 처리를 행하였다. 이어서, 플라스크 중의 잔류 가스를 에어 버블링으로 제거한 후, 유리 필터로 고체를 여과하였다. 이어서, 얻어진 고체를 물에 투입하여 수산화칼륨으로 pH를 7이 되도록 조정한 후, 다시 유리 필터로 여과하여 건조(진공 건조기: 50 ℃×10 시간)함으로써 다갈색의 난연제를 얻었다. 즉, 난연제로서 술폰산기가 도입된 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체가 얻어졌다.

[0090] 또한, 얻어진 난연제에 대하여, 연소 플라스크법에 의한 원소 분석을 행했더니, 얻어진 난연제 중에 포함되는 황 성분은 14 중량%였다. 또한, 푸리에 변환 적외 분광 고도계(FT-IR)로 난연제의 성분 분석을 행했더니, 아미드기나 카르복실기로부터 유래하는 특성 흡수는 확인되지 않았다.

[0091] <실시 샘플 2>

[0092] 실시 샘플 2를 제조할 때는, 우선 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체로서 사용을 끝낸 업무용 카세트 내의 투명 릴재를 분쇄하여 83 메쉬 패스의 분말상이 된 아크릴로니트릴-스티렌 공중합 수지(아크릴로니트릴 단위: 44 몰%、스티렌 단위: 56 몰%) 2 g을 바닥이 둥근 플라스크에 투입하고, 그대로 교반한 상태에서 발연 황산 3 g으로부터 발생하는 SO_3 가스를 실온하에서 4 시간에 걸쳐 불어넣음으로써 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에 대하여 술폰화 처리를 행하였다. 이어서, 플라스크 중에 공기를 불어넣음으로써 바닥이 둥근 플라스크로부터 잔류 SO_3 가스를 제거하고, 그 후 물을 첨가하여 수산화나트륨으로 물의 pH를 7로 조정하였다. 이어서, 유리 필터에 의해 고체(개질 수지)를 여과하고, 건조(진공 건조기: 50 ℃×10 시간)함으로써 백색 분말상의 난연제를 얻었다. 즉, 실시 샘플 2도 술폰산기가 도입된 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체이다.

[0093] 또한, 얻어진 난연제를 상술한 실시 샘플 1과 동일하게 하여 난연제 중에 함유되는 황 성분을 측정했더니, 황

성분은 2.1 중량%였다. 또한, 실시 샘플 1과 동일하게 난연제의 성분 분석을 행했더니, 아미드기나 카르복실기로부터 유래하는 특성 흡수는 확인되지 않았다.

[0094] <실시 샘플 3>

[0095] 실시 샘플 3에서는 술폰화 처리를 행한 시간을 10 분으로 한 것 이외에는, 상술한 실시 샘플 2와 동일하게 하여 백색 분말상의 난연제를 얻었다. 또한, 얻어진 난연제를 상술한 실시 샘플 1과 동일하게 하여 난연제 중에 함유되는 황 성분을 측정했더니, 황 성분은 0.05 중량%였다. 또한, 실시 샘플 1과 동일하게 난연제의 성분 분석을 행했더니, 아미드기나 카르복실기로부터 유래하는 특성 흡수는 확인되지 않았다. 즉, 실시 샘플 3도 술폰산기가 도입된 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체이다.

[0096] <비교 샘플 1>

[0097] 비교 샘플 1에서는 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체 대신에 폴리스티렌 수지(분자량: 2만)를 사용한 것 이외에는, 상술한 실시 샘플 2와 동일하게 하여 난연제를 얻었다. 즉, 비교 샘플 1은 각 실시 샘플과는 달리 폴리스티렌 수지에 술폰산기가 도입된 것이다.

[0098] 또한, 얻어진 난연제를 상술한 실시 샘플 1과 동일하게 하여 난연제 중에 함유되는 황 성분을 측정했더니, 황 성분은 2.2 중량%였다. 또한, 실시 샘플 1과 동일하게 난연제의 성분 분석을 행했더니, 아미드기나 카르복실기로부터 유래하는 특성 흡수는 확인되지 않았다.

[0099] <비교 샘플 2>

[0100] 비교 샘플 2에서는 폴리스티렌술폰산나트륨(중량 평균 분자량: 1.8만)을 난연제로서 사용하였다. 또한, 상기 난연제를 상술한 실시 샘플 1과 동일하게 하여 난연제 중에 함유되는 황 성분을 측정했더니, 황 성분은 14 중량%였다. 또한, 실시 샘플 1과 동일하게 난연제의 성분 분석을 행했더니, 아미드기나 카르복실기로부터 유래하는 특성 흡수는 확인되지 않았다.

[0101] <비교 샘플 3>

[0102] 비교 샘플 3에서는 술폰화 처리에 사용하는 술폰화제로서 96 중량%의 농황산을 80 ℃로 가열하고, 여기에 실시 샘플 2와 동일한 수지 분말을 투입하여 1 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 고형물의 여과를 행하고, 2 번째 수세시에 수산화나트륨으로 pH 7로 조정하였다. 그 후, 여과한 고형물을 건조하여 난연제를 얻었다. 또한, 얻어진 난연제를 상술한 실시 샘플 1과 동일하게 하여 난연제 중에 함유되는 황 성분을 측정했더니, 황 성분은 8 중량%였다. 또한, 실시 샘플 2와 동일하게 난연제의 성분 분석을 행했더니, 아미드기나 카르복실기로부터 유래하는 특성 흡수가 확인되었다. 즉, 비교 샘플 3은 술폰산기 이외에 아미드기나 카르복실기가 도입된 아크릴로니트릴-스티렌 중합체이다.

[0103] 이어서, 이상과 같이 하여 얻어진 실시 샘플 및 비교 샘플, 즉 난연제를 소정의 피난연 수지에 함유시켜 실시예 및 비교예를 제조하였다.

[0104] <실시예 1>

[0105] 실시예 1에서는 피난연 수지로서 폴리카르보네이트 수지(비스페놀 A형)(이하, PC라고 함) 99.8 중량부, 난연제로서 실시 샘플 2를 0.1 중량부, 드립 억제제로서 폴리테트라플루오로에틸렌(피브릴 형성성)(이하, PTFE라고 함) 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조하고, 이 난연성 수지 전구체를 압출기에 공급하여 소정의 온도로 혼련하고 펠릿화한 후, 이 펠릿을 사출 성형기에 투입하여 소정의 온도로 사출 성형하여 두께가 1.5 ㎜인 난연성 수지 조성물을 포함하는 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0106] <실시예 2>

[0107] 실시예 2에서는 피난연 수지로서 PC 84.3 중량부 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지(아크릴로니트릴/폴리부타디엔/스티렌=24/20/56: 중량비)(이하, ABS 수지라고 함) 15 중량부, 난연제로서 실시 샘플 1을 0.1 중량부, 그 밖의 난연제인 규소계 난연제로서 폴리메틸페닐실록산(이하, SI라고 함) 0.5 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0108] <실시예 3>

[0109] 실시예 3에서는 피난연 수지로서 PC 89.2 중량부 및 고무 변성 폴리스티렌(폴리부타디엔/폴리스티렌=10/90: 중

량비)(이하, HIPS 수지라고 함) 10 중량부, 난연제로서 실시 샘플 3을 0.5 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.3 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0110] <실시예 4>

[0111] 실시예 4에서는 피난연 수지로서 PC 89.5 중량부 및 아크릴로니트릴-스티렌 공중합 수지(아크릴로니트릴/스티렌=25/75: 중량비)(이하, AS 수지라고 함) 10 중량부, 난연제로서 실시 샘플 1을 0.2 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.1 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0112] <실시예 5>

[0113] 실시예 5에서는 피난연 수지로서 PC 84 중량부 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 (이하, PET라고 함) 15 중량부, 난연제로서 실시 샘플 2를 0.2 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.5 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.3 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0114] <실시예 6>

[0115] 실시예 6에서는 피난연 수지로서 PC 48.8 중량부 및 폴리락트산(이하, PLA라고 함) 50 중량부, 난연제로서 실시 샘플 2를 0.5 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.5 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0116] <비교예 1>

[0117] 비교예 1에서는 피난연 수지로서 PC 99.8 중량부, 난연제로서 비교 샘플 1을 0.1 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0118] <비교예 2>

[0119] 비교예 2에서는 피난연 수지로서 PC 99.8 중량부, 난연제로서 비교 샘플 2를 0.1 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0120] <비교예 3>

[0121] 비교예 3에서는 피난연 수지로서 PC 99.8 중량부, 난연제로서 비교 샘플 3을 0.1 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0122] <비교예 4>

[0123] 비교예 4에서는 피난연 수지로서 PC 84.3 중량부 및 ABS 수지 15 중량부, 난연제로서 비교 샘플 2를 0.1 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.5 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0124] <비교예 5>

[0125] 비교예 5에서는 피난연 수지로서 PC 89.2 중량부 및 HIPS 수지 10 중량부, 난연제로서 비교 샘플 1을 0.5 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.3 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0126] <비교예 6>

[0127] 비교예 6에서는 피난연 수지로서 PC 89.5 중량부 및 AS 수지 10 중량부, 난연제로서 비교 샘플 3을 0.2 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.1 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0128] <비교예 7>

[0129] 비교예 7에서는 피난연 수지로서 PC 84 중량부 및 PET 15 중량부, 난연제로서 비교 샘플 2를 0.2 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.5 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.3 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0130] <비교예 8>

[0131] 비교예 8에서는 피난연 수지로서 PC 48.8 중량부 및 PLA 50 중량부, 난연제로서 비교 샘플 1을 0.5 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.5 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0132] 이어서, 얻어진 각 실시예 및 각 비교예에 대하여 연소성 시험과 외관 검사를 행하였다.

[0133] 여기서의 연소성 시험은 UL94(미국 보험업자 연구소·서브젝트 94)의 V-0, V-1, V-2 규격에 따라 수직 연소 시험을 행하였다. 구체적으로는 각 실시예 및 각 비교예의 시험편을 각 5개씩 준비하고, 대략 수직상으로 지시한 단책상 시험편에 대하여 하측으로부터 버너 불꽃을 쪼여 10 초간 유지한 후, 버너 불꽃을 단책상 시험편으로부터 떼어 놓는다. 불꽃이 꺼지면 즉시 버너 불꽃을 10 초간 더 쪼인 후, 버너 불꽃을 떼어 놓는다. 이때, 1 회째와 2 회째의 접염(接炎) 종료 후의 유염(有炎) 연소 지속 시간, 2 회째의 접염 종료 후의 유염 연소 지속 시간 및 무염 연소 지속 시간의 합계, 5개의 모든 시험편의 유염 연소 시간의 합계, 연소 적하물의 유무로 판정한다. 또한, V-0 규격은 1 회째, 2 회째 모두 10 초 이내에, V-1, V-2 규격은 1 회째, 2 회째 모두 30 초 이내에 유염 연소를 종료했을 때이다. 또한, 2 회째의 유염 연소 지속 시간과 무염 연소 지속 시간의 합계가 V-0 규격은 30 초 이내, V-1 및 V-2 규격은 60 초 이내이다. 또한, 5개의 시험편의 유염 연소 시간의 합계가 V-0 규격은 50 초 이내, V-1 및 V-2 규격은 250 초 이내이다. 또한, 연소 낙하물은 V-2 규격에만 허용된다. 즉, UL 연소 시험법(UL94)에 있어서는 V-0, V-1, V-2 규격의 순서로 난연성이 높아진다.

[0134] 또한, 외관 검사는 각 실시예 및 각 비교예의 시료편을 80 ℃ 분위기하, 습도 80 %의 항온항습조 내에 30 일간 노출시킨 후, 시험편의 외관을 육안으로 확인하여 변색이 없었던 경우에는 ○ 표시로 나타내고, 변색이 생긴 경우에는 × 표시로 나타내었다.

[0135] 이하, 하기 표 1에 각 실시예 및 각 비교예에서의 연소성 시험과 외관 검사에 대하여 평가한 결과를 나타내었다.

표 1

	피난연 수지 (중량 %)						난연제					
	PC	ABS	HIPS	AS	PET	PLA	종류	함유량 (중량 %)	난연제(S) (중량%)	드립 억제제 (중량%)	연소성 시험 (UL94)	고온 저장 후의 외관 검사
실시예 1	99.8	–	–	–	–	–	실시 ep2	0.1	–	0.1	V-0 규격 / 합격	○
실시예 2	84.3	15.0	–	–	–	–	실시 ep1	0.1	0.5	0.1	V-0 규격 / 합격	○
실시예 3	99.2	–	10.0	–	–	–	실시 ep3	0.5	–	0.3	V-0 규격 / 합격	○
실시예 4	89.5	–	–	10.0	–	–	실시 ep1	0.2	0.1	0.2	V-0 규격 / 합격	○
실시예 5	84.0	–	–	–	15.0	–	실시 ep2	0.2	0.5	0.8	V-0 규격 / 합격	○
실시예 6	48.8	–	–	–	–	50.0	실시 ep2	0.5	0.5	0.2	V-1 규격 / 합격	○
비교예 1	99.8	–	–	–	–	–	비교 ep1	0.1	–	0.1	V-1 규격 / 불합격	○
비교예 2	99.8	–	–	–	–	–	비교 ep2	0.1	–	0.1	V-1 규격 / 불합격	○
비교예 3	99.8	–	–	–	–	–	비교 ep3	0.1	–	0.1	V-0 규격 / 합격	×
비교예 4	84.8	15.0	–	–	–	–	비교 ep2	0.1	0.5	0.1	V-1 규격 / 불합격	○
비교예 5	89.2	–	10.0	–	–	–	비교 ep1	0.5	–	0.3	V-1 규격 / 불합격	○
비교예 6	89.5	–	–	10.0	–	–	비교 ep3	0.2	0.1	0.2	V-0 규격 / 합격	×
비교예 7	84.0	–	–	–	15.0	–	비교 ep2	0.2	0.5	0.3	V-1 규격 / 불합격	×
비교예 8	48.8	–	–	–	–	50.0	비교 ep1	0.5	0.5	0.2	V-2 규격 / 불합격	○

[0136]

[0137] 표 1에 나타낸 평가 결과로부터, 난연제 중에 아크릴로니트릴 단위를 함유하는 실시예 1은, 난연제 중에 아크릴로니트릴 단위를 함유하지 않은 비교예 1 및 비교예 2에 비하여 난연성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0138] 또한, 표 1에 나타낸 평가 결과로부터, 비교예 3은 난연제 중에 물 등을 흡수하기 쉬운 아미드기나 카르복실기가 존재하는 경우, 난연성 수지 조성물에 난연성은 어느 정도 부여되지만, 장기 보존에 의한 경시 변화를 받기 쉬워, 변색, 구체적으로는 수지 중에 반점(중합체가 수분을 흡수한 것)이 발생하여 외관이 손상된다는 것을 알 수 있다.

[0139] 또한, 표 1에 나타낸 평가 결과로부터, 본 발명이 적용된 실시 샘플을 난연제로서 함유한 실시예 2 내지 실시예 6은, 본 발명이 적용되지 않은 비교 샘플을 난연제로서 함유하는 비교예 4 내지 비교예 8에 비하여 난연성 및 외관이 양립된 난연성 수지 조성물이라는 것을 알 수 있다.

[0140] 이상으로부터 난연성 수지 조성물을 제조함에 있어서, 수분이 3 중량% 미만인 술폰화제로 술폰화 처리되어 술폰산기가 도입된 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체를 난연제로서 사용하는 것은 난연성이 적절하게 부여되고, 장기간 보존되어도 외관 불량이 발생하지 않는 우수한 난연성 수지 조성물을 얻는 데 있어 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.

[0141] 이어서, 본 발명을 적용한 난연제 및 이 난연제를 사용한 난연성 수지 조성물의 다른 실시 형태를 설명한다.

[0142] 본 실시 형태의 난연성 수지 조성물은, 예를 들면 가전 제품이나 자동차 제품, 사무 기기, 문구, 잡화, 건재, 섬유 등에 사용되는 수지 재료이며, 피난연 수지인 수지 조성물에 난연제가 함유됨으로써 난연성이 부여된 것이다.

[0143] 난연성 수지 조성물에 함유되는 난연제는, 방향족 골격을 갖는 단량체 단위를 1 몰% 내지 100 몰%의 범위로 함유하고, 중량 평균 분자량이 25000 내지 10000000의 범위가 된 방향족 중합체에 소정량의 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 도입된 것이다. 또한, 난연제에 함유되는 방향족 중합체는 방향족 골격을 측쇄에 가질 수도

있고, 주쇄에 가질 수도 있다.

[0144] 구체적으로 측쇄에 방향족 골격을 갖는 방향족 중합체로서는, 예를 들면 폴리스티렌(PS), 내충격성 폴리스티렌(HIPS: 스티렌-부타디엔 공중합체), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(AS), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS), 아크릴로니트릴-염소화 폴리에틸렌-스티렌 수지(ACS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체(ASA), 아크릴로니트릴-에틸렌 프로필렌 고무-스티렌 공중합체(AES), 아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-디엔-스티렌 수지(AEPDMS) 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0145] 또한, 주쇄에 방향족 골격을 갖는 방향족 중합체로서는, 예를 들면 폴리카르보네이트(PC), 폴리페닐렌옥시드(PPO), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리술폰(PSF) 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 이들의 주쇄에 방향족 골격을 갖는 방향족 중합체는, 다른 수지 등을 혼합한 혼합물(얼로이)로서 사용할 수도 있다. 구체적으로, 다른 수지와의 얼로이로서는, 예를 들면 ABS/PC 얼로이, PS/PC 얼로이, AS/PC 얼로이, HIPS/PC 얼로이, PET/PC 얼로이, PBT/PC 얼로이, PVC/PC 얼로이, PLA(폴리락트산)/PC 얼로이, PPO/PC 얼로이, PS/PPO 얼로이, HIPS/PPO 얼로이, ABS/PET 얼로이, PET/PBT 얼로이 등 중 1종 이상을 들 수 있다.

[0146] 방향족 중합체에 있어서, 방향족 골격을 갖는 단량체 단위의 함유량은 1 몰% 내지 100 몰%의 범위이고, 바람직하게는 30 몰% 내지 100 몰%의 범위이며, 더욱 바람직하게는 40 몰% 내지 100 몰%이다.

[0147] 방향족 골격을 갖는 단량체 단위가 1 몰%보다 적으면, 피난연 수지에 난연제를 대략 균일하게 분산시키는 것이 곤란해지거나, 방향족 중합체에 대한 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입률이 낮아지기 때문에, 난연성 수지 조성물에 대하여 적절하게 난연성을 부여할 수 없게 된다.

[0148] 방향족 중합체를 구성하는 방향족 골격으로서는, 예를 들면 방향족 탄화수소, 방향족 에스테르, 방향족 에테르(페놀류), 방향족 티오에테르(티오페놀류), 방향족 아미드, 방향족 이미드, 방향족 아미드이미드, 방향족 에테르이미드, 방향족 술폰, 방향족 에테르술폰이 대표적이며, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 코로넨 등의 환상 구조를 갖는 것을 들 수 있다. 또한, 이들 방향족 골격 중에서는 벤젠환이나 알킬벤젠환 구조가 가장 일반적이다.

[0149] 방향족 중합체에 함유되는 방향족 골격 이외의 단량체 단위로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 아크릴로니트릴, 부타디엔, 이소프렌, 펜타디엔, 시클로펜타디엔, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 이소부틸렌, 염화비닐, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐나프탈렌, 아크릴산, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산, 메타크릴산 에스테르, 말레산, 푸마르산, 에틸렌글리콜 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 사용한다.

[0150] 방향족 중합체는 중량 평균 분자량이 25000 내지 10000000의 범위이고, 바람직하게는 30000 내지 1000000의 범위이며, 더욱 바람직하게는 50000 내지 500000의 범위이다.

[0151] 방향족 중합체에 있어서는, 중량 평균 분자량이 25000 내지 10000000의 범위에서 벗어나는 경우, 피난연 수지에 대략 균일하게 난연제를 분산시키는 것이 곤란하고, 즉 상용성이 저하하여, 난연성 수지 조성물에 대하여 적절하게 난연성을 부여할 수 없게 된다.

[0152] 이와 같이 방향족 중합체에서는 중량 평균 분자량이 25000 내지 10000000의 범위가 됨으로써 피난연 수지에 대한 상용성을 높일 수 있고, 수지 중에 대략 균일하게 분산되어 난연성 수지 조성물에 대하여 난연성을 대략 균일하고 적절하게 부여하는 것이 가능해진다. 또한, 방향족 중합체의 중량 평균 분자량은 공지된 분자량 샘플(표준품)을 사용한 검량선 GPC(겔 침투 크로마토그래프) 측정, 용액 점도 측정, 광 산란 측정 등의 측정 방법에 의해 쉽게 얻을 수 있다.

[0153] 또한, 방향족 중합체에는, 예를 들면 사용을 끝낸 회수재나 공장 내에서 배출된 단재를 사용할 수도 있다. 즉, 회수재를 원료로서 사용함으로써 저비용화를 도모할 수 있다.

[0154] 상술한 방향족 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기를 소정량 도입함으로써, 피난연 수지에 함유시켜 높은 난연성을 부여할 수 있는 난연제가 얻어진다. 또한, 방향족 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기를 도입하는 방법으로서는, 예를 들면 방향족 중합체를 소정량의 술폰화제로 술폰화 처리하는 방법이 있다.

[0155] 이 경우, 방향족 중합체를 술폰화 처리하는 데 사용하는 술폰화제로서는, 예를 들면 함유하는 수분이 3 중량% 미만인 것이 바람직하다. 구체적으로 술폰화제로서는, 예를 들면 무수 황산, 발연 황산, 클로로술폰산, 폴리알킬벤젠술폰산류 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용한다. 또한, 술폰화제

로서는, 예를 들면 알킬인산 에스테르나 디옥산 등의 루이스염기와의 착체물도 사용할 수 있다.

[0156] 술폰화제로서 수분이 96 중량%인 농황산 등을 사용한 경우, 방향족 중합체를 술폰화시켜 난연제를 제조할 때, 중합체 중의 시아노기가 가수분해되어 흡수 효과가 높은 아미드기나 카르복실기로 전환되어, 이들 아미드기나 카르복실기를 함유하는 난연제가 생성된다. 이러한 아미드기나 카르복실기 등을 다량 포함한 난연제를 사용하면, 난연성 수지 조성물에 대하여 높은 난연성을 부여할 수는 있지만, 시간 경과와 함께 외부로부터 수분을 흡수하여 난연성 수지 조성물이 변색되어 외관을 손상시키거나, 수지의 기계적 강도를 열화시킨다는 문제의 원인이 될 우려가 있다. 구체적으로, 일본 특허 공개 제2001-2941호 공보 등에 제안되어 있는 폴리스티렌술폰산염형의 난연제가 이 종류이다.

[0157] 이상을 고려하면, 방향족 중합체에 술폰화 처리를 행하는 방법으로서는, 예를 들면 방향족 중합체를 유기 용제(염소계 용제)에 용해시킨 상태의 용액에 소정의 술폰화제를 소정량 첨가하여 반응시키는 방법이 있다. 그 밖에도, 예를 들면 유기 용매 중에 분말상의 방향족 중합체를 분산시킨 상태(비용해 상태)의 분산 용액에 소정의 술폰화제를 소정량 첨가하여 반응시키는 방법이 있다. 또한, 예를 들면 방향족 중합체를 술폰화제에 직접 투입하여 반응시키는 방법이나, 분말상의 방향족 중합체에 술폰화 가스, 구체적으로는 무수 황산(SO_3) 가스를 직접 불어넣어 반응시키는 방법 등도 있다. 이들 방법 중에서도 유기 용제를 사용하지 않는 분말상의 방향족 중합체에 술폰화 가스를 직접 불어넣어 반응시키는 방법이 보다 바람직하다.

[0158] 또한, 아크릴로니트릴-스티렌계 중합체에는, 예를 들면 술폰산기(-SO_3H)의 상태, 술폰산염기의 상태, 암모니아나 아민 화합물로 중화된 상태로 도입된다. 구체적으로, 술폰산염기로서는, 예를 들면 술폰산 Na염기, 술폰산 K염기, 술폰산 Li염기, 술폰산 Ca염기, 술폰산 Mg염기, 술폰산 Al염기, 술폰산 Zn염기, 술폰산 Sb염기, 술폰산 Sn염기 등을 들 수 있다.

[0159] 또한, 난연제에 있어서는, 방향족 중합체에 술폰산기보다 술폰산염기로 도입되는 것이 난연성 수지 조성물에 대하여 보다 높은 난연성을 부여할 수 있다. 이들 중에서도 술폰산 Na염기, 술폰산 K염기, 술폰산 Ca염기 등이 바람직하다.

[0160] 또한, 방향족 중합체에 대한 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입률은 술폰화제의 첨가량이나 술폰화제를 반응시키는 시간이나 반응 온도나 루이스염기의 종류나 양 등으로 조정할 수 있다. 이들 방법 중에서도 술폰화제의 첨가량, 술폰화제와 반응시키는 시간, 반응 온도 등으로 조정하는 것이 보다 바람직하다.

[0161] 구체적으로는, 방향족 중합체에 대한 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입률은 황 성분으로서 0.001 중량% 내지 20 중량%의 범위이고, 바람직하게는 0.01 중량% 내지 10 중량%의 범위이며, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%의 범위이다.

[0162] 방향족 중합체에 대한 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입률이 황 성분으로 0.001 중량%보다 낮으면, 난연 성분이 적어지기 때문에 난연성 수지 조성물에 대하여 난연성을 부여하는 것이 곤란해진다. 한편, 방향족 중합체에 대한 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입률이 황 성분으로 20 중량%보다 많아지면, 난연성 수지 조성물이 경시 변화(흡수)를 받기 쉬워지거나, 연소시의 블루밍 시간이 길어지게 된다.

[0163] 방향족 중합체에 대한 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입률은, 예를 들면 술폰화 처리된 방향족 중합체 중에 함유되는 황(S) 성분을 연소 플라스크법 등에 의해 정량 분석함으로써 쉽게 구할 수 있다.

[0164] 이상에서 설명한 난연제가 함유됨으로써 난연성이 부여되는 수지 조성물, 즉 난연성 수지 조성물의 원료가 되는 피난연 수지로서는, 예를 들면 폴리카르보네이트(PC), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS), 폴리스티렌(PS), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(AS), 폴리염화비닐(PVC), 폴리페닐렌옥시드(PPO), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌부틸레이트(PBT), 폴리술폰(PSF), 열가소성 엘라스토머(TPE), 폴리부타디엔(PB), 폴리이소프렌(PI), 니트릴 고무(아크릴로니트릴-부타디엔 고무), 나일론, 폴리락트산(PLA) 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 이상을 5 중량% 이상 함유하고 있는 수지 조성물을 사용한다. 즉, 이들 피난연 수지는 1종을 사용할 수도 있고, 복수종을 혼합한 혼합물(얼로이)로서 사용할 수도 있다.

[0165] 상술한 난연제가 함유됨으로써 특히 효과적으로 난연성이 부여되는 피난연 수지로서는, 예를 들면 PC, ABS, (HI)PS, AS, PPO, PBT, PET, PVC, PLA, ABS/PC 얼로이, PS/PC 얼로이, AS/PC 얼로이, HIPS/PC 얼로이, PET/PC 얼로이, PBT/PC 얼로이, PVC/PC 얼로이, PLA(폴리락트산)/PC 얼로이, PPO/PC 얼로이, PS/PPO 얼로이, HIPS/PPO 얼로이, ABS/PET 얼로이, PET/PBT 얼로이 등 중 1종 이상의 수지를 들 수 있다.

[0166] 이와 같이 중량 평균 분자량이 25000 내지 10000000의 범위가 된 방향족 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기

가 도입된 것을 난연제로서 사용함으로써, 난연성을 부여할 수 있는 피난연 수지의 종류를 늘릴 수 있다.

[0167] 또한, 피난연 수지에는, 상술한 난연제와 마찬가지로, 예를 들면 사용을 끝낸 회수재나 공장 내에서 배출된 단재를 사용할 수도 있다. 즉, 회수 수지를 원료로서 사용함으로써 저비용화를 도모할 수 있다.

[0168] 이상과 같은 구성의 난연성 수지 조성물에 있어서는, 중량 평균 분자량이 25000 내지 10000000의 범위가 된 방향족 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 소정량 도입된 것을 난연제로서 사용하기 때문에, 피난연 수지에 대한 난연제의 상용성을 높일 수 있고, 난연성을 적절하게 부여할 수 있다.

[0169] 또한, 상기 난연성 수지 조성물에 있어서, 함유되는 난연제는 중량 평균 분자량이 25000 내지 10000000의 범위가 된 방향족 중합체를 수분량 3 중량% 미만의 술폰화제로 술폰화 처리함으로써 얻어진 것으로서, 난연제 중에 흡수 효과가 높은 아미드기나 카르복실기 등이 도입되는 것을 억제할 수 있기 때문에, 장기 보존 중에 대기 중의 수분을 흡수하여 변색되어 외관을 손상시키거나, 기계적 강도가 저하된다는 문제를 억제할 수 있다.

[0170] 상기 난연성 수지 조성물에 있어서, 난연제의 함유량은 0.0001 중량% 내지 30 중량%의 범위이고, 바람직하게는 0.001 중량% 내지 10 중량%의 범위이며, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 내지 5 중량%의 범위이다.

[0171] 난연제의 함유량이 0.0001 중량%보다 적어지면, 난연성 수지 조성물에 대하여 난연성을 효과적으로 부여하는 것이 곤란해진다. 한편, 난연제의 함유량이 30 중량%보다 많아지면, 반대로 피난연성 수지 조성물이 연소되기 쉬워진다.

[0172] 즉, 상기 난연제는 피난연 수지에 소량 첨가됨으로써 난연성이 효과적으로 부여된 난연성 수지 조성물을 얻을 수 있는 것이다.

[0173] 이상에서 설명한 난연성 수지 조성물에 있어서는, 상술한 난연제 이외에 난연성을 더 높일 목적으로, 예를 들면 종래 공지된 난연제 등을 첨가시킬 수도 있다.

[0174] 종래 공지된 난연제로서는, 예를 들면 유기 인산 에스테르계 난연제, 할로겐화 인산 에스테르계 난연제, 무기 인계 난연제, 할로겐화 비스페놀계 난연제, 할로겐 화합물계 난연제, 안티몬계 난연제, 질소계 난연제, 붕소계 난연제, 금속염계 난연제, 무기계 난연제, 규소계 난연제 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0175] 구체적으로, 유기 인산 에스테르계 난연제로서는, 예를 들면 트리페닐포스페이트, 메틸네오펜질포스페이트, 펜타에리트리톨 디에틸디포스페이트, 메틸네오펜틸포스페이트, 페닐네오펜틸포스페이트, 펜타에리트리톨 디페닐디포스페이트, 디시클로펜틸하이포디포스페이트, 디네오펜틸하이포포스파이트, 페닐피로카테콜포스파이트, 에틸피로카테콜포스페이트, 디피로카테콜하이포디포스페이트 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0176] 할로겐화 인산 에스테르계 난연제로서는, 예를 들면 트리스(β-클로로에틸)포스페이트, 트리스(디클로로프로필)포스페이트, 트리스(β-브로모에틸)포스페이트, 트리스(디브로모프로필)포스페이트, 트리스(클로로프로필)포스페이트, 트리스(디브로모페닐)포스페이트, 트리스(트리브로모페닐)포스페이트, 트리스(트리브로모네오펜틸)포스페이트, 축합형 폴리포스페이트, 축합형 폴리포스포네이트 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0177] 무기 인계 난연제로서는, 예를 들면 적린, 무기계 인산염 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 1종 또는 양쪽을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0178] 할로겐화 비스페놀계 난연제로서는, 예를 들면 테트라브로모 비스페놀 A 및 그의 올리고머, 비스(브로모에틸에테르)테트라브로모 비스페놀 A 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0179] 할로겐 화합물계 난연제로서는, 예를 들면 데카브로모디페닐에테르, 헥사브로모벤젠, 헥사브로모시클로도데칸, 테트라브로모 무수 프탈산, (테트라브로모비스페놀)에폭시 올리고머, 헥사브로모비페닐에테르, 트리브로모페놀, 디브로모크레실글리시딜에테르, 데카브로모디페닐옥시드, 할로겐화 폴리카르보네이트, 할로겐화 폴리카르보네이트 공중합체, 할로겐화 폴리스티렌, 할로겐화 폴리올레핀, 염소화 파라핀, 퍼클로로시클로데칸 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0180] 안티몬계 난연제로서는, 예를 들면 삼산화 안티몬, 사산화 안티몬, 오산화 안티몬, 안티몬산 소다 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0181] 질소계 난연제로서는, 예를 들면 멜라민, 알킬기 또는 방향족 치환 멜라민, 멜라민 시아누레이트, 이소시아누레이트, 멜라민 포스페이트, 트리아진, 구아니딘 화합물, 요소, 각종 시아누르산 유도체, 포스파젠 화합물 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0182] 붕소계 난연제로서는, 예를 들면 붕소산 아연, 메타붕소산 아연, 메타붕소산 바륨 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0183] 금속염계 난연제로서는, 예를 들면 퍼플루오로알칸술폰산, 알킬벤젠술폰산, 할로겐화 알킬벤젠술폰산, 알킬술폰산, 나프탈렌술폰산 등의 알칼리 금속염이나 알칼리 토금속염 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0184] 무기계 난연제로서는, 예를 들면 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화바륨, 수산화칼슘, 백운석, 히드로탈사이트, 염기성 탄산마그네슘, 수소화지르코늄, 산화주석의 수화물 등의 무기 금속 화합물의 수화물, 산화알루미늄, 산화철, 산화티탄, 산화망간, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 산화아연, 산화몰리브덴, 산화코발트, 산화비스무스, 산화크롬, 산화주석, 산화니켈, 산화구리, 산화텅스텐 등의 금속 산화물, 알루미늄, 철, 구리, 니켈, 티탄, 망간, 주석, 아연, 몰리브덴, 코발트, 비스무스, 크롬, 텅스텐, 안티몬 등의 금속분, 탄산아연, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산바륨 등의 탄산염 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0185] 또한, 무기계 난연제 중에서도 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 마그네슘의 함수 규산염인 활석, 염기성 탄산마그네슘, 운모, 히드로탈사이트, 알루미늄 등이 난연성이나 경제성 관점에서 바람직하다. 또한, 사용을 끝낸 회수재나 공장 내에서 배출된 단재 등을 무기계 난연제로서 사용할 수 있다.

[0186] 규소계 난연제로서는, 예를 들면 폴리오르가노실록산 수지(실리콘, 유기 실리케이트 등), 실리카 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다. 또한, 폴리오르가노실록산 수지로서는, 예를 들면 폴리메틸에틸실록산 수지, 폴리디메틸실록산 수지, 폴리메틸페닐실록산 수지, 폴리디페닐실록산 수지, 폴리디에틸실록산 수지, 폴리에틸페닐실록산 수지나 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0187] 이들 폴리오르가노실록산 수지의 알킬기 부분에는, 예를 들면 알킬기, 알콕시기, 수산기, 아미노기, 카르복실기, 실라놀기, 머캅토기, 에폭시기, 비닐기, 아릴옥시기, 폴리옥시알킬렌기, 수소기, 할로겐 등의 관능기가 함유될 수도 있으며, 특히 알킬기, 알콕시기, 수산기, 비닐기 등이 함유되는 것이 바람직하다.

[0188] 또한, 폴리오르가노실록산 수지로서는, 그 평균 분자량이 100 이상, 바람직하게는 500 내지 5000000의 범위이며, 그 형태에 대해서는, 예를 들면 오일상, 바니시상, 검상, 분말상, 펠릿상 중 어느 하나일 수 있다. 또한, 실리카에 대해서는 탄화수소계 화합물의 실란 커플링제로 표면 처리된 것이 바람직하다.

[0189] 이상에서 설명한 종래 공지된 난연제는 그 종류나 필요한 난연성 수준이나 피난연 수지의 종류에 따라 상이하지만, 그 함유량은 통상적으로 피난연 수지에 대하여 0.001 중량% 내지 50 중량%의 범위이고, 바람직하게는 0.01 중량% 내지 30 중량%의 범위이며, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%의 범위이다.

[0190] 또한, 난연성 수지 조성물에 있어서는, 상술한 난연제 이외에 기계적 강도의 향상이나, 지속적인 난연성 향상을 도모할 목적으로, 예를 들면 종래 공지된 무기 충전제 등을 첨가시킬 수도 있다.

[0191] 종래 공지된 무기 충전제로서는, 예를 들면 결정성 실리카, 용융 실리카, 알루미나, 마그네시아, 활석, 운모, 카올린, 클레이, 규조토, 규산칼슘, 산화티탄, 유리 섬유, 불화칼슘, 황산칼슘, 황산바륨, 인산칼슘, 탄소 섬유, 카본 나노튜브, 티탄산칼륨 섬유 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다. 이들 무기 충전제 중에서도 활석, 운모, 카본, 유리, 카본 나노튜브를 사용하는 것이 바람직하다.

[0192] 무기 충전제는 난연성 수지 조성물에 대하여 0.1 중량% 내지 90 중량%의 범위, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 50 중량%의 범위, 더욱 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%의 범위로 함유되어 있다.

[0193] 무기 충전제의 함유량이 0.1 중량%보다 적어지면, 난연성 수지 조성물의 강성이나 난연성 개선 효과가 낮아진다. 한편, 무기 충전제의 함유량이 90 중량%보다 많아지면, 난연성 수지 조성물을 사출 성형할 때 용융한 난연성 수지 조성물의 유동성이 저하하거나, 기계적 강도가 저하된다는 문제가 발생할 우려가 있다.

[0194] 또한, 난연성 수지 조성물에 있어서는, 상술한 난연제 이외에 연소시의 드립 현상을 억제할 목적으로, 예를 들면 플루오로올레핀 수지 등을 첨가시킬 수도 있다.

[0195] 드립 현상을 억제할 수 있는 플루오로올레핀 수지로서는, 예를 들면 디플루오로에틸렌 중합체, 테트라플루오로에틸렌 중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌계 단량체의 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0196] 이들 플루오로올레핀 수지 중에서도, 특히 테트라플루오로에틸렌 중합체 등을 사용하는 것이 바람직하고, 그 평균 분자량은 50000 이상이며, 바람직하게는 100000 내지 20000000의 범위이다. 또한, 플루오로올레핀 수지로서는 피브릴 형성능을 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0197] 플루오로올레핀 수지는 난연성 수지 조성물에 대하여 0.001 중량% 내지 5 중량%의 범위, 바람직하게는 0.005 중량% 내지 2 중량%의 범위, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.5 중량%의 범위로 함유되어 있다.

[0198] 플루오로올레핀 수지의 함유량이 0.001 중량%보다 적어지면 드립 현상을 억제시키는 것이 곤란해진다. 한편, 플루오로올레핀 수지의 함유량이 5 중량%보다 많아지면 드립 현상을 억제할 수 있는 효과가 포화되고, 비용이 높아지거나 기계적 강도가 저하된다는 문제가 발생할 우려가 있다.

[0199] 또한, 난연성 수지 조성물에 있어서는, 상술한 난연제 이외에 사출 성형성, 내충격성, 외관, 내열성, 내후성, 강성 등의 개선을 목적으로, 예를 들면 산화 방지제(페놀계, 인계, 황계), 대전 방지제, 자외선 흡수제, 광안정화제, 가소제, 상용화제, 착색제(안료, 염료), 항균제, 가수분해 방지제, 표면 처리제 등을 첨가시킬 수도 있다.

[0200] 또한, 이상에서 설명한 난연성 수지 조성물은 난연제, 피난연 수지, 및 그 밖의 첨가제 등을, 예를 들면 텀블러, 리블렌더, 믹서, 압출기, 공압출기 등과 같은 혼련 장치로 대략 균일하게 분산시킨 후, 사출 성형, 사출 압축 성형, 압출 성형, 취입 성형, 진공 성형, 프레스 성형, 발포 성형, 초임계 성형 등과 같은 성형법에 의해 소정의 형상으로 성형된 상태로 얻을 수 있다.

[0201] 또한, 난연성 수지 조성물을 포함하는 성형품은, 예를 들면 가전 제품, 자동차, 정보 기기, 사무 기기, 전화기, 문방구, 가구, 섬유 등의 각종 제품의 난연성이 부여된 케이스나 부품재로서 여러가지 분야에서 사용된다.

[0202] 이어서, 상술한 본 발명을 실증하기 위한 실시예, 및 실시예에 대하여 비교하기 위한 비교예에 관하여 설명한다.

[0203] 우선, 실시예 및 비교예에 함유되는 난연제로서 실시 샘플 및 비교 샘플을 제조하였다.

[0204] <실시 샘플 4>

[0205] 실시 샘플 4를 제조할 때는, 우선 방향족 중합체로서 중량 평균 분자량이 250000(검량선 GPC 측정으로 측정)인 스티렌 단독중합체 2.6 g을, 1,2-디클로로에탄 23.4 g을 주입한 바닥이 둥근 플라스크에 투입하고, 50 ℃로 가열하여 용해시켜 중합체 용액을 제조하였다. 이어서, 98 % 황산 0.5 g과 무수 아세트산 0.6 g의 혼합액을 중합체 용액에 10 분에 걸쳐 적하하고, 적하 후 4 시간 숙성함으로써 방향족 중합체에 대하여 술폰화 처리를 행하였다. 이어서, 비등한 순수한 물에 반응액을 주입하여 용제분을 제거하고, 얻어진 고체를 따뜻한 순수한 물로 3회 세정한 후, 감압 건조를 행하여 건조한 고체를 얻었다.

[0206] 이때, 얻어진 고체에 대하여, 연소 플라스크법에 의한 원소 분석을 행했더니, 얻어진 난연제 중에 포함되는 황 성분은 3.9 중량%(술폰산기 도입률: 14 몰%)였다.

[0207] 이어서, 건조한 고체를 수산화칼륨으로 중화한 후, 다시 건조함으로써 난연제를 제조하였다. 즉, 실시 샘플 4는 중량 평균 분자량이 250000인 방향족 중합체에 술폰산염기를 도입한 것이다.

[0208] <실시 샘플 5>

[0209] 실시 샘플 5를 제조할 때는, 우선 방향족 중합체로서 사용을 끝낸 8 ㎜ 카세트의 투명 창재를 분쇄하여 83 메쉬 패스의 분말상이 된 중량 평균 분자량이 120000(검량선 GPC 측정으로 측정)인 아크릴로니트릴-스티렌 공중합 수지(아크릴로니트릴 단위: 43 몰%、스티렌 단위: 57 몰%) 3 g을 바닥이 둥근 플라스크에 투입하고, 그대로 교반한 상태에서 발연 황산 4 g으로부터 발생하는 SO_3 가스를 실온하에서 4 시간에 걸쳐 불어넣음으로써 방향족 중합체에 대하여 술폰화 처리를 행하였다. 이어서, 플라스크 중에 공기를 불어넣음으로써 바닥이 둥근 플라스크로부터 잔류 SO_3 가스를 제거하고, 고체는 3 회 수세한 후 건조하였다.

[0210] 이때, 얻어진 고체에 대하여, 연소 플라스크법에 의한 원소 분석을 행했더니, 얻어진 난연제 중에 포함되는 황 성분은 2.1 중량%(술폰산기 도입률: 9.4 몰%)였다.

[0211] 이어서, 건조한 고체를 수산화나트륨으로 중화한 후, 다시 건조함으로써 담황색 고체를 포함하는 난연제를 제조하였다. 즉, 실시 샘플 5는 중량 평균 분자량이 120000인 방향족 중합체에 술폰산염기를 도입한 것이다.

[0212] <실시 샘플 6>

[0213] 실시 샘플 6에서는 난연제로서 중량 평균 분자량이 70000인 폴리스티렌술폰산 소다(황 성분: 14.1 중량%)를 사용한다.

[0214] <실시 샘플 7>

[0215] 실시 샘플 7에서는 난연제로서 중량 평균 분자량이 500000인 폴리스티렌술폰산 소다(황 성분: 13.9 중량%)를 사용한다.

[0216] <실시 샘플 8>

[0217] 실시 샘플 8에서는 방향족 중합체로서 공장에서 배출된 MD 디스크 회수품을 분쇄하여 83 메쉬 패스의 분말상이 된 중량 평균 분자량이 31000(검량선 GPC 측정으로 측정)인 폴리카르보네이트를 사용한 것 이외에는, 상술한 실시 샘플 5와 동일하게 하여 백색 고체를 포함하는 난연제를 얻었다. 즉, 실시 샘플 8은 중량 평균 분자량이 31000인 방향족 중합체에 술폰산염기를 도입한 것이다. 또한, 얻어진 난연제를 상술한 실시 샘플 4와 동일하게 하여 난연제 중에 함유되는 황 성분을 측정했더니, 황 성분은 0.31 중량%였다.

[0218] <실시 샘플 9>

[0219] 실시 샘플 9에서는 방향족 중합체로서 파우더상이고, 중량 평균 분자량이 50000(검량선 GPC 측정으로 측정)인 폴리(2,6-디메틸-p-페닐렌옥시드)를 사용한 것 이외에는, 상술한 실시 샘플 5와 동일하게 하여 갈색 고체를 포함하는 난연제를 얻었다. 즉, 실시 샘플 9는 중량 평균 분자량이 50000인 방향족 중합체에 술폰산염기를 도입한 것이다. 또한, 얻어진 난연제를 상술한 실시 샘플 4와 동일하게 하여 난연제 중에 함유되는 황 성분을 측정했더니, 황 성분은 2.3 중량%였다.

[0220] <비교 샘플 4>

[0221] 비교 샘플 4에서는 방향족 중합체로서 중량 평균 분자량이 9000인 폴리스티렌을 사용한 것 이외에는, 상술한 실시 샘플 4와 동일하게 하여 난연제를 얻었다. 즉, 비교 샘플 4는 중량 평균 분자량이 9000인 방향족 중합체에 술폰산기를 도입한 것이다. 또한, 얻어진 난연제를 상술한 실시 샘플 4와 동일하게 하여 난연제 중의 황 성분을 측정했더니, 4.1 중량%였다.

[0222] <비교 샘플 5>

[0223] 비교 샘플 5에서는 방향족 중합체로서 중량 평균 분자량이 20000인 폴리스티렌을 사용한 것 이외에는, 상술한 실시 샘플 5와 동일하게 하여 난연제를 얻었다. 즉, 비교 샘플 5는 중량 평균 분자량이 20000인 방향족 중합체에 술폰산기를 도입한 것이다. 또한, 얻어진 난연제를 상술한 실시 샘플 4와 동일하게 하여 난연제 중의 황 성분을 측정했더니, 2.0 중량%였다.

[0224] <비교 샘플 6>

[0225] 비교 샘플 6에서는 난연제로서 중량 평균 분자량이 18000인 폴리스티렌술폰산 소다(황 성분: 14.0 중량%)를 사용하였다.

[0226] 이어서, 이상과 같이 하여 얻어진 실시 샘플 4 내지 9 및 비교 샘플 4 내지 6, 즉 난연제를 소정의 피난연 수지에 함유시켜 실시예 및 비교예를 제조하였다.

[0227] <실시예 7>

[0228] 실시예 7에서는 피난연 수지로서 폴리카르보네이트 수지(비스페놀 A형)(이하, PC라고 함) 99.8 중량부, 난연제로서 실시 샘플 4를 0.1 중량부, 드립 억제제로서 폴리테트라플루오로에틸렌(피브릴 형성성)(이하, PTFE라고 함) 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조하고, 이 난연성 수지 전구체를 압출기에 공급하여 소정의 온도로 혼련하여 펠릿화한 후, 이 펠릿을 사출 성형기에 투입하여 소정의 온도로 사출 성형하여 두께가 1.5 ㎜인 난연성 수지 조성물을 포함하는 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0229] <실시예 8>

[0230] 실시예 8에서는 피난연 수지로서 PC 99.8 중량부, 난연제로서 실시 샘플 5를 0.1 중량부, 드립 억제제로서 PTFE

0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0231] <실시예 9>

[0232] 실시예 9에서는 피난연 수지로서 PC 99.4 중량부, 난연제로서 실시 샘플 6을 0.5 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 7과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0233] <실시예 10>

[0234] 실시예 10에서는 피난연 수지로서 PC 99.4 중량부, 난연제로서 실시 샘플 7을 0.5 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 7과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0235] <실시예 11>

[0236] 실시예 11에서는 피난연 수지로서 PC 99.85 중량부, 난연제로서 실시 샘플 8을 0.05 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 7과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0237] <실시예 12>

[0238] 실시예 12에서는 피난연 수지로서 PC 84 중량부 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지(아크릴로니트릴/폴리부타디엔/스티렌=24/20/56: 중량비)(이하, ABS 수지라고 함) 15 중량부, 난연제로서 실시 샘플 5를 0.4 중량부, 그 밖의 난연제인 규소계 난연제로서 폴리메틸페닐실록산(이하, SI라고 함) 0.4 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 7과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0239] <실시예 13>

[0240] 실시예 13에서는 피난연 수지로서 PC 89 중량부 및 고무 변성 폴리스티렌(폴리부타디엔/폴리스티렌=10/90: 중량비)(이하, HIPS 수지라고 함) 10 중량부, 난연제로서 실시 샘플 5를 0.5 중량부, 그 밖의 난연제로서 SI 0.3 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 7과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0241] <실시예 14>

[0242] 실시예 14에서는 피난연 수지로서 PC 84 중량부 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하, PET라고 함) 15 중량부, 난연제로서 실시 샘플 4를 0.4 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.4 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 7과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0243] <실시예 15>

[0244] 실시예 15에서는 피난연 수지로서 PC 49 중량부 및 폴리락트산(이하, PLA라고 함) 50 중량부, 난연제로서 실시 샘플 8을 0.3 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.4 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.3 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 7과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0245] <실시예 16>

[0246] 실시예 16에서는 피난연 수지로서 PC 89 중량부 및 HIPS 수지 10 중량부, 난연제로서 실시 샘플 9를 0.3 중량부, 그 밖의 난연제로서 SI 0.4 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.3 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 7과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0247] <비교예 9>

[0248] 비교예 9에서는 피난연 수지로서 PC 99.8 중량부, 난연제로서 비교 샘플 4를 0.1 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 7과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0249] <비교예 10>

[0250] 비교예 10에서는 피난연 수지로서 PC 99.8 중량부, 난연제로서 비교 샘플 2를 0.1 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 7과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0251] <비교예 11>

[0252] 비교예 11에서는 피난연 수지로서 PC 99.4 중량부, 난연제로서 비교 샘플 6을 0.5 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0253] <비교예 12>

[0254] 비교예 12에서는 피난연 수지로서 PC 84 중량부 및 ABS 수지 15 중량부, 난연제로서 비교 샘플 1을 0.4 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.4 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 7과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0255] <비교예 13>

[0256] 비교예 13에서는 피난연 수지로서 PC 89 중량부 및 HIPS 수지 10 중량부, 난연제로서 비교 샘플 2를 0.5 중량부, 그 밖의 난연제로서 SI 0.3 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 7과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0257] <비교예 14>

[0258] 비교예 14에서는 피난연 수지로서 PC 84 중량부 및 PET 15 중량부, 난연제로서 비교 샘플 3을 0.4 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.4 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 7과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0259] 이어서, 얻어진 각 실시예 및 각 비교예에 대하여 연소성 시험을 행하였다.

[0260] 여기서의 연소성 시험은 UL94(미국 보험업자 연구소·서브젝트 94)의 V-0, V-1, V-2 규격에 따라 수직 연소 시험을 행하였다. 구체적으로는 각 실시예 및 각 비교예의 시험편을 각 5개씩 준비하고, 대략 수직상으로 지시한 단책상 시험편에 대하여 하측으로부터 버너 불꽃을 쪼여 10 초간 유지한 후, 버너 불꽃을 단책상 시험편으로부터 떼어 놓는다. 불꽃이 꺼지면 즉시 버너 불꽃을 10 초간 더 쪼인 후, 버너 불꽃을 떼어 놓는다. 이때, 1 회째와 2 회째의 접염 종료 후의 유염 연소 지속 시간, 2 회째의 접염 종료 후의 유염 연소 지속 시간 및 무염 연소 지속 시간의 합계, 5개의 모든 시험편의 유염 연소 시간의 합계, 연소 적하물의 유무로 판정한다. 또한, V-0 규격은 1 회째, 2 회째 모두 10 초 이내에, V-1, V-2 규격은 1 회째, 2 회째 모두 30 초 이내에 유염 연소를 종료했을 때이다. 또한, 2 회째의 유염 연소 지속 시간과 무염 연소 지속 시간의 합계가 V-0 규격은 30 초 이내, V-1 및 V-2 규격은 60 초 이내이다. 또한, 5개의 시험편의 유염 연소 시간의 합계가 V-0 규격은 50 초 이내, V-1 및 V-2 규격은 250 초 이내이다. 또한, 연소 낙하물은 V-2 규격에만 허용된다. 즉, UL 연소 시험법(UL94)에 있어서는 V-0, V-1, V-2 규격의 순서로 난연성이 높아진다.

[0261] 이하, 하기 표 2에 각 실시예 및 각 비교예에서의 연소성 시험에 대하여 평가한 결과를 나타내었다.

표 2

	피난연 수지 (중량 %)					난연제			난연제(IS) (중량%)	드립 억제제 (중량%)	연소성 시험 (UL94)
	PC	ABS	HIPS	PET	PLA	종류	함유량 (중량 %)	방향족 중합체의 분자량			
실시예 7	99.8	–	–	–	–	실시 sp4	0.1	250000	–	0.1	V－0 규격 / 합격
실시예 8	99.8	–	–	–	–	실시 sp5	0.1	120000	–	0.1	V－0 규격 / 합격
실시예 9	99.4	–	–	–	–	실시 sp6	0.5	70000	–	0.1	V－0 규격 / 합격
실시예 10	99.4	–	–	–	–	실시 sp7	0.5	500000	–	0.1	V－0 규격 / 합격
실시예 11	99.85	–	–	–	–	실시 sp8	0.05	31000	–	0.1	V－0 규격 / 합격
실시예 12	84.0	15	–	–	–	실시 sp5	0.4	120000	0.4	0.2	V－0 규격 / 합격
실시예 13	89.0	–	10	–	–	실시 sp4	0.5	250000	0.3	0.2	V－0 규격 / 합격
실시예 14	84.0	–	–	15	–	실시 sp8	0.4	31000	0.4	0.2	V－1 규격 / 합격
실시예 15	49.0	–	–	–	50	실시 sp5	0.3	250000	0.4	0.3	V－1 규격 / 합격
실시예 16	89.0	–	10	–	–	실시 sp9	0.3	50000	0.4	0.3	V－0 규격 / 합격
비교예 9	99.8	–	–	–	–	비교 sp4	0.1	9000	–	0.1	V－1 규격 / 불합격
비교예 10	99.8	–	–	–	–	비교 sp5	0.1	20000	–	0.1	V－1 규격 / 불합격
비교예 11	99.4	–	–	–	–	비교 sp9	0.5	18000	–	0.1	V－1 규격 / 불합격
비교예 12	84	15	–	–	–	비교 sp7	0.4	9000	0.4	0.2	V－2 규격 / 불합격
비교예 13	89	–	10	–	–	비교 sp4	0.5	20000	0.3	0.2	V－2 규격 / 불합격
비교예 14	84	–	–	15	–	비교 sp5	0.4	18000	0.4	0.2	V－2 규격 / 불합격

[0262]

[0263] 표 2에 나타낸 평가 결과로부터, 중량 평균 분자량이 31000 내지 500000의 범위에 있는 방향족 중합체에 술폰산기를 도입시킨 난연제를 함유하는 실시예 7 내지 실시예 16은, 중량 평균 분자량이 9000 내지 20000의 범위에 있는 방향족 중합체에 술폰산기를 도입시킨 난연제를 함유하는 비교예 9 내지 비교예 14에 비하여 난연성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0264] 각 비교예에서는 연소되기 쉬운 것과 연소되기 어려운 것이 발생하였다. 이것은 각 비교예에 있어서, 난연제가 난연성 수지 조성물 중에 대략 균일하게 분산되어 있지 않은, 즉 난연제의 피난연 수지에 대한 상용성이 저하되었기 때문이다.

[0265] 이들에 대하여, 각 실시예에서는 중량 평균 분자량이 31000 내지 500000의 범위에 있는 방향족 중합체에 술폰산기를 도입한 난연제를 사용함으로써, 난연제의 피난연 수지에 대한 상용성을 높일 수 있고, 난연제가 난연성 수지 조성물 중에 대략 균일하게 분산되어 적절하게 난연성이 부여된다.

[0266] 또한, 표 2에 나타낸 평가 결과로부터, 각 실시예는 난연제를 피난연 수지에 소량 첨가함으로써 난연성이 효과적으로 부여된다는 것을 알 수 있다.

[0267] 이상으로부터 난연성 수지 조성물을 제조함에 있어서, 중량 평균 분자량이 31000 내지 500000의 범위에 있는 방향족 중합체에 술폰산기가 도입된 것을 난연제로서 피난연 수지에 함유시키는 것은, 난연성이 적절하게 부여된 우수한 난연성 수지 조성물을 얻는 데 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.

[0268] 이어서, 본 발명을 적용한 난연제 및 이 난연제를 사용한 난연성 수지 조성물의 또 다른 실시 형태를 설명한다.

[0269] 본 실시 형태의 난연성 수지 조성물은, 상술한 난연성 수지 조성물과 마찬가지로, 예를 들면 가전 제품이나 자동차 제품, 사무 기기, 문구, 잡화, 건재, 섬유 등에 사용되는 수지 재료로서, 피난연 수지인 수지 조성물에 난연제가 함유됨으로써 난연성이 부여된 것이다.

[0270] 난연성 수지 조성물에 함유되는 난연제는 방향족 골격을 갖는 단량체 단위를 1 몰% 내지 100 몰%의 범위로 함

유하는 방향족 중합체에 소정량의 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 도입된 것이다. 또한, 난연제에 함유되는 방향족 중합체는 방향족 골격을 측쇄에 가질 수도 있고, 주쇄에 가질 수도 있다.

[0271] 구체적으로 측쇄에 방향족 골격을 갖는 방향족 중합체로서는, 예를 들면 폴리스티렌(PS), 내충격성 폴리스티렌(HIPS: 스티렌-부타디엔 공중합체), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(AS), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS), 아크릴로니트릴-염소화 폴리에틸렌-스티렌 수지(ACS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체(ASA), 아크릴로니트릴-에틸렌 프로필렌 고무-스티렌 공중합체(AES), 아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-디엔-스티렌 수지(AEPDMS) 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0272] 또한, 상술한 측쇄에 방향족 골격을 갖는 방향족 중합체의 중량 평균 분자량은 10,000 내지 10,000,000의 범위이고, 바람직하게는 50,000 내지 1,000,000의 범위이며, 더욱 바람직하게는 10,000 내지 500,000의 범위이다.

[0273] 측쇄에 방향족 골격을 갖는 방향족 중합체에 있어서, 중량 평균 분자량이 10,000 내지 10,000,000의 범위로부터 벗어나는 경우, 피난연 수지에 대략 균일하게 난연제를 분산시키는 것이 곤란하여, 즉 상용성이 저하하여 난연성 수지 조성물에 대하여 적절하게 난연성을 부여할 수 없게 된다.

[0274] 또한, 주쇄에 방향족 골격을 갖는 방향족 중합체로서는, 예를 들면 폴리카르보네이트(PC), 폴리페닐렌옥시드(PPO), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리술폰(PSF) 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 이들 주쇄에 방향족 골격을 갖는 방향족 중합체는 다른 수지 등을 혼합한 혼합물(얼로이)로서 사용할 수도 있다. 구체적으로, 다른 수지와의 얼로이로서는, 예를 들면 ABS/PC 얼로이, PS/PC 얼로이, AS/PC 얼로이, HIPS/PC 얼로이, PET/PC 얼로이, PBT/PC 얼로이, PVC/PC 얼로이, PLA(폴리락트산)/PC 얼로이, PPO/PC 얼로이, PS/PPO 얼로이, HIPS/PPO 얼로이, ABS/PET 얼로이, PET/PBT 얼로이 등 중 1종 이상을 들 수 있다.

[0275] 방향족 중합체에 있어서, 방향족 골격을 갖는 단량체 단위의 함유량은 1 몰% 내지 100 몰%의 범위이고, 바람직하게는 30 몰% 내지 100 몰%의 범위이며, 더욱 바람직하게는 40 몰% 내지 100 몰%이다.

[0276] 방향족 골격을 갖는 단량체 단위가 1 몰%보다 적으면, 피난연 수지에 난연제를 대략 균일하게 분산시키는 것이 곤란해지거나, 방향족 중합체에 대한 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입률이 낮아지기 때문에, 난연성 수지 조성물에 대하여 적절하게 난연성을 부여할 수 없게 된다.

[0277] 방향족 중합체를 구성하는 방향족 골격으로서는, 예를 들면 방향족 탄화수소, 방향족 에스테르, 방향족 에테르(페놀류), 방향족 티오에테르(티오페놀류), 방향족 아미드, 방향족 이미드, 방향족 아미드이미드, 방향족 에테르이미드, 방향족 술폰, 방향족 에테르술폰이 대표적이며, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 코로넨 등의 환상 구조를 갖는 것을 들 수 있다. 또한, 이들 방향족 골격 중에서는 벤젠환이나 알킬벤젠환 구조가 가장 일반적이다.

[0278] 방향족 중합체에 함유되는 방향족 골격 이외의 단량체 단위로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 아크릴로니트릴, 부타디엔, 이소프렌, 펜타디엔, 시클로펜타디엔, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 이소부틸렌, 염화비닐, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐나프탈렌, 아크릴산, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산, 메타크릴산 에스테르, 말레산, 푸마르산, 에틸렌글리콜 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 사용한다.

[0279] 또한, 방향족 중합체에는, 예를 들면 사용을 끝낸 회수재나 공장 내에서 배출된 단재를 사용할 수도 있다. 즉, 회수재를 원료로서 사용함으로써 저비용화를 도모할 수 있다.

[0280] 상술한 방향족 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기를 소정량 도입함으로써, 피난연 수지에 함유시켰을 때 높은 난연성을 부여할 수 있는 난연제를 얻을 수 있다. 또한, 방향족 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기를 도입하는 방법으로서는, 예를 들면 방향족 중합체를 소정량의 술폰화제로 술폰화 처리하는 방법이 있다.

[0281] 이 경우, 방향족 중합체를 술폰화 처리하는 데 사용하는 술폰화제로서는, 예를 들면 함유하는 수분이 3 중량% 미만인 것이 바람직하다. 구체적으로, 술폰화제로서는, 예를 들면 무수 황산, 발연 황산, 클로로술폰산, 폴리알킬벤젠술폰산류 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용한다. 또한, 술폰화제로서는, 예를 들면 알킬인산 에스테르나 디옥산 등의 루이스염기와의 착체물도 사용할 수 있다.

[0282] 술폰화제로서 96 중량%의 농황산 등을 사용한 경우, 방향족 중합체를 술폰화시켜 난연제를 제조할 때, 중합체 중의 시아노기가 가수분해되어 흡수 효과가 높은 아미드기나 카르복실기로 전환되어, 이들 아미드기나 카르복실기를 함유하는 난연제가 생성된다. 이러한 아미드기나 카르복실기 등을 다량으로 포함한 난연제를 사용하면, 난연성 수지 조성물에 대하여 높은 난연성을 부여할 수는 있지만, 시간 경과와 함께 외부로부터 수분을 흡수하

여, 난연성 수지 조성물이 변색되어 외관을 손상시키거나, 수지의 기계적 강도를 열화시킨다는 문제의 원인이 될 우려가 있다. 구체적으로, 일본 특허 공개 제2001-2941호 공보 등에 제안되어 있는 술폰산염형의 난연제가 이 종류이다.

[0283] 이상을 고려하면, 방향족 중합체에 술폰화 처리를 행하는 방법으로서는, 예를 들면 방향족 중합체를 유기 용제(염소계 용제)에 용해한 상태의 용액에 소정의 술폰화제를 소정량 첨가하여 반응시키는 방법이 있다. 그 밖에도, 예를 들면 유기 용매 중에 분말상의 방향족 중합체를 분산시킨 상태(비용해 상태)의 분산 용액에 소정의 술폰화제를 소정량 첨가하여 반응시키는 방법이 있다. 또한, 예를 들면 방향족 중합체를 술폰화제에 직접 투입하여 반응시키는 방법이나, 분말상의 방향족 중합체에 술폰화 가스, 구체적으로는 무수 황산(SO_3) 가스를 직접 불어넣어 반응시키는 방법 등도 있다. 이들 방법 중에서도, 유기 용제를 사용하지 않는 분말상의 방향족 중합체에 술폰화 가스를 직접 불어넣어 반응시키는 방법이 보다 바람직하다.

[0284] 또한, 방향족 중합체에는, 예를 들면 술폰산기($-SO_3H$)의 상태, 술폰산염기의 상태, 암모니아나 아민 화합물로 중화된 상태로 도입된다. 구체적으로, 술폰산염기로서는, 예를 들면 술폰산 Na염기, 술폰산 K염기, 술폰산 Li염기, 술폰산 Ca염기, 술폰산 Mg염기, 술폰산 Al염기, 술폰산 Zn염기, 술폰산 Sb염기, 술폰산 Sn염기 등을 들 수 있다.

[0285] 또한, 난연제에 있어서는, 방향족 중합체에 술폰산기보다 술폰산염기로 도입되는 것이 난연성 수지 조성물에 대하여 보다 높은 난연성을 부여할 수 있다. 이들 중에서도 술폰산 Na염, 술폰산 K염, 술폰산 Ca염 등이 바람직하다.

[0286] 또한, 방향족 중합체에 대한 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입률은 술폰화제의 첨가량이나 술폰화제를 반응시키는 시간이나 반응 온도나 루이스염기의 종류나 양 등으로 조정할 수 있다. 이들 방법 중에서도 술폰화제의 첨가량, 술폰화제와 반응시키는 시간, 반응 온도 등으로 조정하는 것이 보다 바람직하다.

[0287] 구체적으로는, 방향족 중합체에 대한 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입률은 0.01 몰% 내지 14.9 몰%의 범위이고, 바람직하게는 0.05 몰% 내지 12 몰%의 범위이며, 더욱 바람직하게는 1 몰% 내지 10 몰%의 범위이다.

[0288] 방향족 중합체에 대한 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입률이 0.01 몰% 보다 낮으면, 난연성 수지 조성물에 대하여 난연성을 부여하는 것이 곤란해진다. 한편, 방향족 중합체에 대한 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입률이 14.9 몰%보다 많으면, 수지 조성물과의 상용성이 저하하거나, 시간 경과와 함께 난연성 수지 조성물의 기계적 강도가 열화될 우려가 있다.

[0289] 방향족 중합체에 대한 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입률은, 예를 들면 술폰화 처리된 방향족 중합체 중에 함유되는 황(S) 성분을 연소 플라스크법 등에 의해 정량 분석함으로써 쉽게 구할 수 있다. 또한, 방향족 중합체에 도입되는 술폰산기 및/또는 술폰산염기의 도입률을 방향족 중합체 중에 함유되는 황 성분을 기준으로 했을 경우, 방향족 중합체 중에 함유되는 황 성분은 방향족 중합체의 종류 등에 따라서도 상이하지만, 통상적으로 0.001 중량% 내지 4.1 중량%의 범위이며, 바람직하게는 0.005 중량% 내지 2.5 중량%의 범위이다.

[0290] 이상에서 설명한 난연제가 함유됨으로써 난연성이 부여되는 수지 조성물, 즉 난연성 수지 조성물의 원료가 되는 피난연 수지로서는, 예를 들면 폴리카르보네이트(PC), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS), 폴리스티렌(PS), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(AS), 폴리염화비닐(PVC), 폴리페닐렌옥시드(PPO), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌부틸레이트(PBT), 폴리술폰(PSF), 열가소성 엘라스토머(TPE), 폴리부타디엔(PB), 폴리이소프렌(PI), 니트릴 고무(아크릴로니트릴-부타디엔 고무), 나일론, 폴리락트산(PLA) 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 이상을 5 중량% 이상 함유하고 있는 수지 조성물을 사용한다. 즉, 이들 피난연 수지는 1종을 사용할 수도 있고, 복수종을 혼합한 혼합물(얼로이)로서 사용할 수도 있다.

[0291] 상술한 난연제가 함유됨으로써 특히 효과적으로 난연성이 부여되는 피난연 수지로서는, 예를 들면 PC, ABS, (HI)PS, AS, PPO, PBT, PET, PVC, PLA, ABS/PC 얼로이, PS/PC 얼로이, AS/PC 얼로이, HIPS/PC 얼로이, PET/PC 얼로이, PBT/PC 얼로이, PVC/PC 얼로이, PLA(폴리락트산)/PC 얼로이, PPO/PC 얼로이, PS/PPO 얼로이, HIPS/PPO 얼로이, ABS/PET 얼로이, PET/PBT 얼로이 등 중 1종 이상의 수지를 들 수 있다.

[0292] 이와 같이 방향족 중합체에 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 0.01 몰% 내지 14.9 몰%의 범위로 도입된 것을 난연제로서 사용함으로써, 난연성을 부여할 수 있는 피난연성 수지의 종류를 늘릴 수 있다.

[0293] 또한, 피난연 수지에는, 상술한 난연제와 마찬가지로, 예를 들면 사용을 끝낸 회수재나 공장 내에서 배출된 단

재를 사용할 수도 있다. 즉, 회수 수지를 원료로서 사용함으로써 저비용화를 도모할 수 있다.

[0294] 이상과 같은 구성의 난연성 수지 조성물에 있어서는, 술폰산기 및/또는 술폰산염기가 0.01 몰% 내지 14.9 몰%의 범위로 도입된 방향족 중합체를 난연제로서 사용하기 때문에, 피난연 수지에 대한 난연제의 상용성을 높일 수 있어 난연성을 적절하게 부여할 수 있다.

[0295] 또한, 상기 난연성 수지 조성물에 있어서, 함유되는 난연제는 방향족 중합체를 수분량 3 중량% 미만의 술폰화제로 술폰화 처리함으로써 얻어진 것으로서, 난연제 중에 흡수 효과가 높은 아미드기나 카르복실기가 도입되는 것을 억제할 수 있기 때문에, 장기 보존 중에 대기 중의 수분을 흡수하여 변색되어 외관을 손상시키거나, 기계적 강도가 저하된다는 문제를 억제할 수 있다.

[0296] 또한, 난연성 수지 조성물에 있어서, 피난연 수지에 대하여 난연제의 함유량은 0.001 중량% 내지 10 중량%의 범위이고, 바람직하게는 0.005 중량% 내지 5 중량%의 범위이며, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 내지 3 중량%의 범위이다.

[0297] 피난연 수지에 대한 난연제의 함유량이 0.001 중량%보다 적어지면, 난연성 수지 조성물에 대하여 난연성을 효과적으로 부여하는 것이 곤란해진다. 한편, 피난연 수지에 대한 난연제의 함유량이 10 중량%보다 많아지면, 반대로 피난연성 수지 조성물이 연소되기 쉬워진다.

[0298] 즉, 상기 난연제는 피난연 수지에 소량 첨가됨으로써 난연성이 효과적으로 부여된 난연성 수지 조성물을 얻을 수 있는 것이다.

[0299] 이상에서 설명한 난연성 수지 조성물에 있어서는, 상술한 난연제 이외에 난연성을 더 높일 목적으로, 예를 들면 종래 공지된 난연제 등을 첨가시킬 수도 있다.

[0300] 종래 공지된 난연제로서는, 예를 들면 유기 인산 에스테르계 난연제, 할로겐화 인산 에스테르계 난연제, 무기 인계 난연제, 할로겐화 비스페놀계 난연제, 할로겐 화합물계 난연제, 안티몬계 난연제, 질소계 난연제, 붕소계 난연제, 금속염계 난연제, 무기계 난연제, 규소계 난연제 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0301] 구체적으로, 유기 인산 에스테르계 난연제로서는, 예를 들면 트리페닐포스페이트, 메틸네오펜질포스페이트, 펜타에리트리톨 디에틸디포스페이트, 메틸네오펜틸포스페이트, 페닐네오펜틸포스페이트, 펜타에리트리톨 디페닐디포스페이트, 디시클로펜틸하이포디포스페이트, 디네오펜틸하이포포스파이트, 페닐피로카테콜포스파이트, 에틸피로카테콜포스페이트, 디피로카테콜하이포디포스페이트 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0302] 할로겐화 인산 에스테르계 난연제로서는, 예를 들면 트리스(β-클로로에틸)포스페이트, 트리스(디클로로프로필)포스페이트, 트리스(β-브로모에틸)포스페이트, 트리스(디브로모프로필)포스페이트, 트리스(클로로프로필)포스페이트, 트리스(디브로모페닐)포스페이트, 트리스(트리브로모페닐)포스페이트, 트리스(트리브로모네오펜틸)포스페이트, 축합형 폴리포스페이트, 축합형 폴리포스포네이트 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0303] 무기 인계 난연제로서는, 예를 들면 적린, 무기계 인산염 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 1종 또는 양쪽을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0304] 할로겐화 비스페놀계 난연제로서는, 예를 들면 테트라브로모 비스페놀 A 및 그의 올리고머, 비스(브로모에틸에테르)테트라브로모 비스페놀 A 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0305] 할로겐 화합물계 난연제로서는 데카브로모디페닐에테르, 헥사브로모벤젠, 헥사브로모시클로도데칸, 테트라브로모 무수 프탈산, (테트라브로모비스페놀)에폭시 올리고머, 헥사브로모비페닐에테르, 트리브로모페놀, 디브로모크레실글리시딜에테르, 데카브로모디페닐옥시드, 할로겐화 폴리카르보네이트, 할로겐화 폴리카르보네이트 공중합체, 할로겐화 폴리스티렌, 할로겐화 폴리올레핀, 염소화 파라핀, 퍼클로로시클로데칸 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0306] 안티몬계 난연제로서는, 예를 들면 삼산화 안티몬, 사산화 안티몬, 오산화 안티몬, 안티몬산 소다 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0307] 질소계 난연제로서는, 예를 들면 멜라민, 알킬기 또는 방향족 치환 멜라민, 멜라민 시아누레이트, 이소시아누레

이트, 멜라민 포스페이트, 트리아진, 구아니딘 화합물, 요소, 각종 시아누르산 유도체, 포스파젠 화합물 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0308] 붕소계 난연제로서는, 예를 들면 붕소산 아연, 메타붕소산 아연, 메타붕소산 바륨 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0309] 금속염계 난연제로서는, 예를 들면 퍼플루오로알칸술폰산, 알킬벤젠술폰산, 할로겐화 알킬벤젠술폰산, 알킬술폰산, 나프탈렌술폰산 등의 알칼리 금속염이나 알칼리 토금속염 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0310] 무기계 난연제로서는, 예를 들면 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화바륨, 수산화칼슘, 백운석, 히드로탈사이트, 염기성 탄산마그네슘, 수소화지르코늄, 산화주석의 수화물 등의 무기 금속 화합물의 수화물, 산화알루미늄, 산화철, 산화티탄, 산화망간, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 산화아연, 산화몰리브덴, 산화코발트, 산화비스무스, 산화크롬, 산화주석, 산화니켈, 산화구리, 산화텅스텐 등의 금속 산화물, 알루미늄, 철, 구리, 니켈, 티탄, 망간, 주석, 아연, 몰리브덴, 코발트, 비스무스, 크롬, 텅스텐, 안티몬 등의 금속분, 탄산아연, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산바륨 등의 탄산염 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0311] 또한, 무기계 난연제 중에서도 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 마그네슘의 함수 규산염인 활석, 염기성 탄산마그네슘, 운모, 히드로탈사이트, 알루미늄 등이 난연성이나 경제성 관점에서 바람직하다. 또한, 사용을 끝낸 회수재나 공장 내에서 배출된 단재 등을 무기계 난연제로서 사용할 수 있다.

[0312] 규소계 난연제로서는, 예를 들면 폴리오르가노실록산 수지(실리콘, 유기 실리케이트 등), 실리카 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다. 또한, 폴리오르가노실록산 수지로서는, 예를 들면 폴리메틸에틸실록산 수지, 폴리디메틸실록산 수지, 폴리메틸페닐실록산 수지, 폴리디페닐실록산 수지, 폴리디에틸실록산 수지, 폴리에틸페닐실록산 수지나 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0313] 이들 폴리오르가노실록산 수지의 알킬기 부분에는, 예를 들면 알킬기, 알콕시기, 수산기, 아미노기, 카르복실기, 실라놀기, 머캅토기, 에폭시기, 비닐기, 아릴옥시기, 폴리옥시알킬렌기, 수소기, 할로겐 등의 관능기가 함유될 수도 있고, 특히 알킬기, 알콕시기, 수산기, 비닐기 등이 함유되는 것이 바람직하다.

[0314] 또한, 폴리오르가노실록산 수지로서는, 그 평균 분자량이 100 이상, 바람직하게는 500 내지 5000000의 범위이며, 그 형태에 대해서는 예를 들면 오일상, 바니시상, 검상, 분말상, 펠릿상 중 어느 하나일 수 있다. 또한, 실리카에 대해서는 탄화수소계 화합물의 실란 커플링제로 표면 처리된 것이 바람직하다.

[0315] 이상에서 설명한 종래 공지된 난연제는 그 종류나 필요한 난연성의 수준이나 피난연 수지의 종류에 따라 상이하지만, 그 함유량은 통상적으로 피난연 수지에 대하여 0.001 중량% 내지 50 중량%의 범위이고, 바람직하게는 0.01 중량% 내지 30 중량%의 범위이며, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%의 범위이다.

[0316] 또한, 난연성 수지 조성물에 있어서는, 상술한 난연제 이외에 기계적 강도의 향상이나 지속적인 난연성 향상을 도모할 목적으로, 예를 들면 종래 공지된 무기 충전제 등을 첨가시킬 수도 있다.

[0317] 종래 공지된 무기 충전제로서는, 예를 들면 결정성 실리카, 용융 실리카, 알루미나, 마그네시아, 활석, 운모, 카올린, 클레이, 규조토, 규산칼슘, 산화티탄, 유리 섬유, 불화칼슘, 황산칼슘, 황산바륨, 인산칼슘, 탄소 섬유, 카본 나노튜브, 티탄산칼륨 섬유 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다. 이들 무기 충전제 중에서도 활석, 운모, 카본, 유리, 카본 나노튜브를 사용하는 것이 바람직하다.

[0318] 무기 충전제는 난연성 수지 조성물에 대하여 0.1 중량% 내지 90 중량%의 범위, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 50 중량%의 범위, 더욱 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%의 범위로 함유되어 있다.

[0319] 무기 충전제의 함유량이 0.1 중량%보다 적어지면, 난연성 수지 조성물의 강성이나 난연성 개선 효과가 낮아진다. 한편, 무기 충전제의 함유량이 90 중량%보다 많아지면, 난연성 수지 조성물을 사출 성형할 때 용융한 난연성 수지 조성물의 유동성이 저하하거나, 기계적 강도가 저하된다는 문제가 발생할 우려가 있다.

[0320] 또한, 난연성 수지 조성물에 있어서는, 상술한 난연제 이외에 연소시의 드립 현상을 억제할 목적으로, 예를 들면 플루오로올레핀 수지 등을 첨가시킬 수도 있다.

[0321] 드립 현상을 억제할 수 있는 플루오로올레핀 수지로서는, 예를 들면 디플루오로에틸렌 중합체, 테트라플루오로

에틸렌 중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌계 단량체의 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 복수종을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0322] 이들 플루오로올레핀 수지 중에서도, 특히 테트라플루오로에틸렌 중합체 등을 사용하는 것이 바람직하고, 그 평균 분자량은 50000 이상이며, 바람직하게는 100000 내지 20000000의 범위이다. 또한, 플루오로올레핀 수지로서는 피브릴 형성능을 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0323] 플루오로올레핀 수지는 난연성 수지 조성물에 대하여 0.001 중량% 내지 5 중량%의 범위, 바람직하게는 0.005 중량% 내지 2 중량%의 범위, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.5 중량%의 범위로 함유되어 있다.

[0324] 플루오로올레핀 수지의 함유량이 0.001 중량%보다 적어지면, 드립 현상을 억제시키는 것이 곤란해진다. 한편, 플루오로올레핀 수지의 함유량이 5 중량%보다 많아지면, 드립 현상을 억제할 수 있는 효과가 포화되고, 비용이 높아지거나 기계적 강도가 저하된다는 문제가 발생할 우려가 있다.

[0325] 또한, 난연성 수지 조성물에 있어서는, 상술한 난연제 이외에 사출 성형성, 내충격성, 외관, 내열성, 내후성, 강성 등의 개선을 목적으로, 예를 들면 산화 방지제(페놀계, 인계, 황계), 대전 방지제, 자외선 흡수제, 광안정화제, 가소제, 상용화제, 착색제(안료, 염료), 항균제, 가수분해 방지제, 표면 처리제 등을 첨가시킬 수도 있다.

[0326] 또한, 이상에서 설명한 난연성 수지 조성물은 난연제, 피난연 수지, 및 그 밖의 첨가제 등을, 예를 들면 텀블러, 리블렌더, 믹서, 압출기, 공압출기 등과 같은 혼련 장치로 대략 균일하게 분산시킨 후, 사출 성형, 사출 압축 성형, 압출 성형, 취입 성형, 진공 성형, 프레스 성형, 발포 성형, 초임계 성형 등과 같은 성형법에 의해 소정의 형상으로 성형된 상태로 얻을 수 있다.

[0327] 또한, 난연성 수지 조성물을 포함하는 성형품은, 예를 들면 가전 제품, 자동차, 정보 기기, 사무 기기, 전화기, 문방구, 가구, 섬유 등의 각종 제품의 난연성이 부여된 케이스나 부품재로서 여러가지 분야에서 사용된다.

[0328] 이어서, 상술한 본 발명을 실증하기 위한 실시예, 및 실시예에 대하여 비교하기 위한 비교예에 관하여 설명한다.

[0329] 우선, 실시예 및 비교예에 함유되는 난연제로서 실시 샘플 및 비교 샘플을 제조하였다.

[0330] <실시 샘플 10>

[0331] 실시 샘플 10을 제조할 때는, 우선 방향족 중합체로서 스티렌 단독중합체(중량 평균 분자량: 28만) 2.6 g을, 1,2-디클로로에탄 23.4 g을 주입한 바닥이 둥근 플라스크에 투입하여 용해시켜 중합체 용액을 제조하였다. 이어서, 96 % 황산 0.25 g과 무수 아세트산 0.3 g의 혼합액을 중합체 용액에 10 분에 걸쳐 적하하고, 적하 후 4 시간 숙성함으로써 방향족 중합체에 대하여 술폰화 처리를 행하였다. 이어서, 비등한 순수한 물에 반응액을 주입하여 용제분을 제거하고, 얻어진 고체를 따뜻한 순수한 물로 3회 세정한 후, 감압 건조를 행하여 건조한 고체를 얻었다.

[0332] 이때, 얻어진 고체에 대하여, 연소 플라스크법에 의한 원소 분석을 행했더니, 얻어진 난연제 중에 포함되는 황 성분으로부터 술폰산기 도입률은 8 몰%였다.

[0333] 이어서, 건조한 고체를 수산화칼륨으로 중화한 후, 다시 건조함으로써 난연제를 제조하였다. 즉, 난연제로서 술폰산기가 도입된 방향족 중합체가 얻어졌다.

[0334] <실시 샘플 11>

[0335] 실시 샘플 11을 제조할 때는, 우선 방향족 중합체로서 사용을 끝낸 선풍기 날개를 분쇄하여 83 메쉬 패스의 분말상이 된 아크릴로니트릴-스티렌 공중합 수지(아크릴로니트릴 단위: 44 몰%、스티렌 단위: 56 몰%) 3 g을 바닥이 둥근 플라스크에 투입하고, 그대로 교반한 상태에서 발연 황산 4 g으로부터 발생하는 SO_3 가스를 실온하에서 4 시간에 걸쳐 불어넣음으로써 방향족 중합체에 대하여 술폰화 처리를 행하였다. 이어서, 플라스크 중에 공기를 불어넣음으로써 바닥이 둥근 플라스크로부터 잔류 SO_3 가스를 제거하고, 고체는 3회 수세한 후 건조하였다.

[0336] 이때, 얻어진 고체에 대하여, 연소 플라스크법에 의한 원소 분석을 행했더니, 술폰산기 도입률은 7.2 몰%였다.

[0337] 이어서, 건조한 고체를 수산화칼륨으로 중화한 후, 다시 건조함으로써 담황색 고체를 포함하는 난연제를 제조하

였다. 즉, 실시 샘플 11도 술폰산기가 도입된 방향족 중합체이다.

[0338] <실시 샘플 12>

[0339] 실시 샘플 12에서는 방향족 중합체로서 사용을 끝낸 8 ㎜ 카세트를 분쇄하여 83 메쉬 패스의 분말상이 된 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지(아크릴로니트릴 단위: 38 몰%、스티렌 단위: 50 몰%、부타디엔 단위: 12 몰%、흑색)를 사용하고, 술폰화 처리를 행한 시간을 10 분으로 한 것 이외에는, 상술한 실시 샘플 11과 동일하게 하여 난연제를 얻었다. 즉, 실시 샘플 12도 술폰산기가 도입된 방향족 중합체이다. 또한, 얻어진 난연제를 상술한 실시 샘플 10과 동일하게 하여 연소 플라스크법에 의한 원소 분석을 행했더니, 술폰산기 도입률은 0.10 몰%였다.

[0340] <실시 샘플 13>

[0341] 실시 샘플 13에서는 방향족 중합체로서 폴리에틸렌테레프탈레이트를 사용한 것 이외에는, 상술한 실시 샘플 11과 동일하게 하여 백색 고체를 포함하는 난연제를 얻었다. 즉, 실시 샘플 13도 술폰산기가 도입된 방향족 중합체이다. 또한, 얻어진 난연제를 상술한 실시 샘플 10과 동일하게 하여 연소 플라스크법에 의한 원소 분석을 행했더니, 술폰산기 도입률은 0.12 몰%였다.

[0342] <실시 샘플 14>

[0343] 실시 샘플 14에서는 방향족 중합체로서 공장에서 배출된 투명 광학 디스크를 분쇄하여 83 메쉬 패스의 분말상이 된 폴리카르보네이트를 사용한 것 이외에는, 상술한 실시 샘플 11과 동일하게 하여 백색 고체를 포함하는 난연제를 얻었다. 즉, 실시 샘플 14도 술폰산기가 도입된 방향족 중합체이다. 또한, 얻어진 난연제를 상술한 실시 샘플 10과 동일하게 하여 연소 플라스크법에 의한 원소 분석을 행했더니, 술폰산기 도입률은 2 몰%였다.

[0344] <실시 샘플 15>

[0345] 실시 샘플 15에서는 방향족 중합체로서 파우더상의 폴리(2,6-디메틸-p-페닐렌옥시드)를 사용한 것 이외에는, 상술한 실시 샘플 11과 동일하게 하여 갈색 고체를 포함하는 난연제를 얻었다. 즉, 실시 샘플 15도 술폰산기가 도입된 방향족 중합체이다. 또한, 얻어진 난연제를 상술한 실시 샘플 10과 동일하게 하여 연소 플라스크법에 의한 원소 분석을 행했더니, 술폰산기 도입률은 7.5 몰%였다.

[0346] <비교 샘플 7>

[0347] 비교 샘플 7을 제조할 때는, 우선 방향족 중합체로서 실시 샘플 10에서 사용한 스티렌 단독중합체 2 g을, 1,2-디클로로에탄 18 g을 주입한 바닥이 둥근 플라스크에 투입하여 용해시켜 중합체 용액을 제조하였다. 이어서, 1,2-디클로로에탄 15 g, 트리에틸포스페이트 0.6 g 및 발연 황산 2.3 g의 혼합액을 중합체 용액에 1.5 시간에 걸쳐 적하하고, 적하 후 2 시간 숙성함으로써 방향족 중합체에 대하여 술폰화 처리를 행하였다. 이어서, 석출물을 취출하여 메탄올에 용해시킨 후, 디에틸에테르로 재침전을 행한 후, 침전물을 건조하여 고체를 얻었다.

[0348] 이때, 얻어진 고체에 대하여, 상술한 실시 샘플 10과 동일하게 하여 연소 플라스크법에 의한 원소 분석을 행했더니, 난연제 중에 함유되는 술폰산기 도입률은 65 몰%였다.

[0349] 이어서, 건조한 고체를 수산화칼륨으로 중화한 후, 다시 건조함으로써 백색 고체를 포함하는 난연제를 제조하였다. 즉, 난연제로서 술폰산기가 65 몰% 도입된 방향족 중합체가 얻어졌다.

[0350] <비교 샘플 8>

[0351] 비교 샘플 8에서는 폴리스티렌술폰산나트륨(중량 평균 분자량: 1.8만)을 난연제로서 사용한다. 또한, 상기 난연제를 상술한 실시 샘플 10과 동일하게 하여 연소 플라스크법에 의한 원소 분석을 행했더니, 술폰산기 도입률은 99 몰%였다.

[0352] <비교 샘플 9>

[0353] 비교 샘플 9에서는 술폰화 처리에 사용하는 술폰화제로서 90 중량%의 농황산을 사용하고, 술폰화 처리를 80 ℃ 분위기하에서 1 시간 행한 것 이외에는, 상술한 실시 샘플 12와 동일하게 하여 흑색 고체를 포함하는 난연제를 얻었다. 또한, 얻어진 난연제를 상술한 실시 샘플 10과 동일하게 하여 연소 플라스크법에 의한 원소 분석을 행했더니, 술폰산기 도입률은 36 몰%였다. 난연제로서 술폰산기가 36 몰% 도입된 방향족 중합체가 얻어졌다.

[0354] 이어서, 이상과 같이 하여 얻어진 실시 샘플 10 내지 15 및 비교 샘플 7 내지 9, 즉 난연제를 소정의 피난연 수

지에 함유시켜 실시예 및 비교예를 제조하였다.

[0355] <실시예 17>

[0356] 실시예 17에서는 피난연 수지로서 폴리카르보네이트 수지(비스페놀 A형)(이하, PC라고 함) 99.8 중량부, 난연제로서 실시 샘플 10을 0.1 중량부, 드립 억제제로서 폴리테트라플루오로에틸렌(피브릴 형성성)(이하, PTFE라고 함) 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조하고, 이 난연성 수지 전구체를 압출기에 공급하여 소정의 온도로 혼련하여 펠릿화한 후, 이 펠릿을 사출 성형기에 투입하여 소정의 온도로 사출 성형하여 두께가 1.5 mm인 난연성 수지 조성물을 포함하는 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0357] <실시예 18>

[0358] 실시예 18에서는 피난연 수지로서 PC 99.85 중량부, 난연제로서 실시 샘플 11을 0.05 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0359] <실시예 19>

[0360] 실시예 19에서는 피난연 수지로서 PC 99.85 중량부, 난연제로서 실시 샘플 14를 0.05 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0361] <실시예 20>

[0362] 실시예 20에서는 피난연 수지로서 PC 83.8 중량부 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지(아크릴로니트릴/폴리부타디엔/스티렌=24/20/56: 중량비)(이하, ABS 수지라고 함) 15 중량부, 난연제로서 실시 샘플 12를 0.5 중량부, 그 밖의 난연제인 규소계 난연제로서 폴리메틸페닐실록산(이하, SI라고 함) 0.5 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0363] <실시예 21>

[0364] 실시예 21에서는 피난연 수지로서 PC 89.5 중량부 및 고무 변성 폴리스티렌(폴리부타디엔/폴리스티렌=10/90: 중량비)(이하, HIPS 수지라고 함) 10 중량부, 난연제로서 실시 샘플 11을 0.1 중량부, 그 밖의 난연제로서 SI 0.2 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0365] <실시예 22>

[0366] 실시예 22에서는 피난연 수지로서 PC 89.4 중량부 및 아크릴로니트릴-스티렌 공중합 수지(아크릴로니트릴/스티렌=25/75: 중량비)(이하, AS 수지라고 함) 10 중량부, 난연제로서 실시 샘플 10을 0.2 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.2 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0367] <실시예 23>

[0368] 실시예 23에서는 피난연 수지로서 PC 84 중량부 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하, PET라고 함) 15 중량부, 난연제로서 실시 샘플 13을 0.3 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.4 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.3 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0369] <실시예 24>

[0370] 실시예 24에서는 피난연 수지로서 PC 49 중량부 및 폴리락트산(이하, PLA라고 함) 50 중량부, 난연제로서 실시 샘플 14를 0.2 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.5 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.3 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0371] <실시예 25>

[0372] 실시예 25에서는 피난연 수지로서 ABS 99 중량부, 난연제로서 실시 샘플 11을 0.5 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.2 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.3 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한

실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0373] <실시예 26>

[0374] 실시예 26에서는 피난연 수지로서 PET 99 중량부, 난연제로서 실시 샘플 13을 0.5 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.2 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.3 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0375] <실시예 27>

[0376] 실시예 27에서는 피난연 수지로서 PC 99.8 중량부, 난연제로서 실시 샘플 15를 0.1 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0377] <비교예 15>

[0378] 비교예 15에서는 피난연 수지로서 PC 99.8 중량부, 난연제로서 비교 샘플 7을 0.1 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0379] <비교예 16>

[0380] 비교예 16에서는 피난연 수지로서 PC 99.8 중량부, 난연제로서 비교 샘플 8을 0.1 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0381] <비교예 17>

[0382] 비교예 17에서는 피난연 수지로서 PC 99.85 중량부, 난연제로서 비교 샘플 9를 0.05 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.1 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0383] <비교예 18>

[0384] 비교예 18에서는 피난연 수지로서 PC 83.8 중량부 및 ABS 수지 15 중량부, 난연제로서 비교 샘플 9를 0.5 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.5 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0385] <비교예 19>

[0386] 비교예 19에서는 피난연 수지로서 PC 89.5 중량부 및 HIPS 수지 10 중량부, 난연제로서 비교 샘플 7을 0.1 중량부, 그 밖의 난연제로서 SI 0.2 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0387] <비교예 20>

[0388] 비교예 20에서는 피난연 수지로서 PC 89.4 중량부 및 AS 수지 10 중량부, 난연제로서 비교 샘플 8을 0.2 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.2 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.2 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0389] <비교예 21>

[0390] 비교예 21에서는 피난연 수지로서 PC 84 중량부 및 PET 15 중량부, 난연제로서 비교 샘플 9를 0.3 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.4 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.3 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0391] <비교예 22>

[0392] 비교예 22에서는 피난연 수지로서 PC 49 중량부 및 PLA 50 중량부, 난연제로서 비교 샘플 7을 0.2 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.5 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.3 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0393] <비교예 23>

[0394] 비교예 23에서는 피난연 수지로서 ABS 99 중량부, 난연제로서 비교 샘플 8을 0.5 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.2 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.3 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0395] <비교예 24>

[0396] 비교예 24에서는 피난연 수지로서 PET 99 중량부, 난연제로서 비교 샘플 9를 0.5 중량부, 그 밖의 난연제인 SI 0.2 중량부, 드립 억제제로서 PTFE 0.3 중량부를 혼합하여 난연성 수지 전구체를 제조한 것 이외에는, 상술한 실시예 17과 동일하게 하여 단책상의 시험편을 형성하였다.

[0397] 이어서, 얻어진 각 실시예 및 각 비교예에 대하여 연소성 시험과 외관 검사를 행하였다.

[0398] 여기서의 연소성 시험은 UL94(미국 보험업자 연구소·서브젝트 94)의 V-0, V-1, V-2 규격에 따라 수직 연소 시험을 행하였다. 구체적으로는 각 실시예 및 각 비교예의 시험편을 각 5개씩 준비하고, 거의 수직상으로 지시한 단책상 시험편에 대하여 하측으로부터 버너 불꽃을 쪼여 10 초간 유지한 후, 버너 불꽃을 단책상 시험편으로부터 떼어 놓는다. 불꽃이 꺼지면 즉시 버너 불꽃을 10 초간 더 쪼인 후, 버너 불꽃을 떼어 놓는다. 이때, 1 회째와 2 회째의 접염 종료 후의 유염 연소 지속 시간, 2 회째의 접염 종료 후의 유염 연소 지속 시간 및 무염 연소 지속 시간의 합계, 5개의 모든 시험편의 유염 연소 시간의 합계, 연소 적하물의 유무로 판정한다. 또한, V-0 규격은 1 회째, 2 회째 모두 10 초 이내에, V-1, V-2 규격은 1 회째, 2 회째 모두 30 초 이내에 유염 연소를 종료했을 때이다. 또한, 2 회째의 유염 연소 지속 시간과 무염 연소 지속 시간의 합계가 V-0 규격은 30 초 이내, V-1 및 V-2 규격은 60 초 이내이다. 또한, 5개의 시험편의 유염 연소 시간의 합계가 V-0 규격은 50 초 이내, V-1 및 V-2 규격은 250 초 이내이다. 또한, 연소 낙하물은 V-2 규격에만 허용된다. 즉, UL 연소 시험법(UL94)에 있어서는 V-0, V-1, V-2 규격의 순서로 난연성이 높아진다.

[0399] 또한, 외관 검사는 각 실시예 및 각 비교예의 시료편을 80 ℃ 분위기하, 습도 80 %의 항온항습조 내에 30 일간 노출시킨 후, 시험편의 외관을 육안으로 확인하여 변색이 없었던 경우에는 ○ 표시로 나타내고, 변색이 생긴 경우에는 × 표시로 나타내었다.

[0400] 이하, 하기 표 3에 각 실시예 및 각 비교예에서의 연소성 시험과 외관 검사에 대하여 평가한 결과를 나타내었다.

표 3

	피난연 수지 (중량 %)						난연제			난연제(JS) (중량%)	드립 억제제 (중량%)	연소성 시험 (UL94)	고온 저장의 후의 판사
	PC	ABS	HIPS	AS	PET	PLA	종류	술폰산기 도입률 (몰 %)	함유량 (중량 %)				
실시예 17	99.8	–	–	–	–	–	실시 sp10	8.0	0.1	–	0.1	V－0 규격 / 합격	○
실시예 18	99.85	–	–	–	–	–	실시 sp11	7.2	0.05	–	0.1	V－0 규격 / 합격	○
실시예 19	99.85	–	–	–	–	–	실시 sp14	0.1	0.05	–	0.1	V－0 규격 / 합격	○
실시예 20	83.8	15.0	–	–	–	–	실시 sp12	0.12	0.5	0.5	0.2	V－0 규격 / 합격	○
실시예 21	89.5	–	10.0	–	–	–	실시 sp11	2.0	0.1	0.2	0.2	V－0 규격 / 합격	○
실시예 22	89.4	–	–	10.0	–	–	실시 sp10	7.5	0.2	0.2	0.2	V－0 규격 / 합격	○
실시예 23	84.0	–	–	–	15.0	–	실시 sp13		0.3	0.4	0.3	V－0 규격 / 합격	○
실시예 24	49.0	–	–	–	–	50.0	실시 sp14		0.2	0.5	0.3	V－1 규격 / 합격	○
실시예 25	–	99.0	–	–	–	–	실시 sp11		0.5	0.2	0.3	V－2 규격 / 합격	○
실시예 26	–	–	–	–	99.0	–	실시 sp13		0.5	0.2	0.3	V－2 규격 / 합격	○
실시예 27	99.8	–	–	–	–	–	실시 sp15		0.1	–	0.1	V－0 규격 / 합격	○
비교예 15	99.8	–	–	–	–	–	비교 sp17	65	0.1	–	0.1	V－0 규격 / 불합격	○
비교예 16	99.8	–	–	–	–	–	비교 sp18	99	0.1	–	0.1	V－1 규격 / 불합격	○
비교예 17	99.85	–	–	–	–	–	비교 sp19	36	0.05	–	0.1	V－1 규격 / 불합격	×
비교예 18	83.8	15.0	–	–	–	–	비교 sp9		0.5	0.5	0.2	V－1 규격 / 불합격	×
비교예 19	89.5	–	10.0	–	–	–	비교 sp7		0.1	0.2	0.2	V－0 규격 / 불합격	○
비교예 20	89.4	–	–	10.0	–	–	비교 sp8		0.2	0.2	0.2	V－2 규격 / 불합격	○
비교예 21	84.0	–	–	–	15.0	–	비교 sp9		0.3	0.4	0.3	V－1 규격 / 불합격	×
비교예 22	49.0	–	–	–	–	50.0	비교 sp7		0.2	0.5	0.3	V－1 규격 / 불합격	○
비교예 23	–	99.0	–	–	–	–	비교 sp8		0.5	0.2	0.3	V－2 규격 / 불합격	○
비교예 24	–	–	–	–	99.0	–	비교 sp9		0.5	0.2	0.3	V－2 규격 / 불합격	×

[0401]

[0402] 표 3에 나타낸 평가 결과로부터, 방향족 중합체에 대한 술폰산기의 도입률이 0.1 몰% 내지 8 몰%의 범위로 난연제를 함유하는 실시예 17 내지 실시예 19 및 실시예 27은, 방향족 중합체에 대한 술폰산기의 도입률이 36 몰% 내지 95 몰%의 범위로 난연제를 함유하는 비교예 15 내지 비교예 17에 비하여 난연성을 높일 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0403] 비교예 15 내지 비교예 17에서는 연소하기 쉬운 것과 연소하기 어려운 것이 발생하고, 결과적으로 실시예 17 내지 실시예 19 및 실시예 27보다 난연성이 떨어진 것만 얻을 수 있었다.

[0404] 또한, 표 3에 나타낸 평가 결과로부터, 난연제로서 비교 샘플 9를 함유하는 비교예 17, 18, 21, 24에서는 고온 고습하에 노출시킴으로써 난연성 수지 조성물 중에 미소한 흡습물의 반점이 발생하여 외관이 불량해졌다.

[0405] 비교예 17, 18, 21, 24에서는 술폰화제로서 수분이 90 중량%인 농황산을 사용한 비교 샘플 9에는 술폰산기 이외에, 수분을 흡수하기 쉬운 아미드기나 카르복실기 등이 도입되며, 이러한 아미드기나 카르복실기 등이 함유된 비교 샘플 9를 난연제로서 사용했기 때문에 수분을 흡수하기 쉬워진다.

[0406] 또한, 표 3에 나타낸 평가 결과로부터, 실시예 20 내지 실시예 27은 비교예 18 내지 비교예 24에 비하여 난연성을 높일 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0407] 실시예 20 내지 실시예 27에서는, 방향족 중합체에 함유되는 술폰산기의 도입률이 낮아진 난연제를 사용함으로써, 난연제와 피난연 수지의 상용성이 향상됨으로써 난연성이 적절하게 부여된 난연성 수지 조성물이 된다.

[0408] 또한, 표 3에 나타낸 평가 결과로부터, 각 실시예는 난연제를 피난연 수지에 소량 첨가함으로써 난연성이 효과적으로 부여된다는 것을 알 수 있다.

[0409] 이상으로부터 난연성 수지 조성물을 제조함에 있어서, 술폰산기가 0.1 몰% 내지 8 몰%의 범위로 도입된 방향족 중합체를 난연제로서 사용하는 것은, 난연성이 적절하게 부여되어 장기간 보존되어도 외관 불량이 발생하지 않는 우수한 난연성 수지 조성물을 얻는 데 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.

[0410] 또한, 본 발명은 도면을 참조하여 설명한 상술한 실시예로 한정되는 것이 아니며, 첨부된 청구 범위 및 그 주지를 이탈하지 않고 다양한 변경, 치환 또는 그와 동등한 것을 행할 수 있다는 것은 당업자에게 있어 자명한 것이다.