

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08L 25/06 C08K 5/52		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년06월 15일 10-0200033 1999년03월08일
(21) 출원번호	10-1996-0051067	(65) 공개번호	특 1998-0031510
(22) 출원일자	1996년10월31일	(43) 공개일자	1998년07월25일
(73) 특허권자	주식회사엘지화학 성재갑		
(72) 발명자	서울특별시 영등포구 여의도동 20번지 김석준 대전광역시 유성구 도룡동 386-1 LG 기숙사 516 호 유승일 경상북도 구미시 원남동 432-21 호		
(74) 대리인	박해선, 조영원		

심사관 : 주영식

(54) 난연 고충격 폴리스티렌 수지 조성물

요약

본 발명은 고충격 폴리스티렌 수지에 환경친화적인 비할로겐계 난연제와 신규 난연 상승작용제를 적용함으로써 적은 양의 난연제로도 보다 우수한 난연성을 보이는 가격대비 성능(cost/performance)이 뛰어난 난연 고충격 폴리스티렌 수지 조성물에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 난연 고충격 폴리스티렌 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 난연제로 인산에스테르, 적인, 수화금속산화물 및/또는 질소계 난연제를 복합적으로 함유하는 고충격 폴리스티렌(High Impact Polystyrene 또는 줄여서 HIPS)조성물에 난연 상승작용제(synergist)를 적용하여 우수한 물성을 갖는 동시에 경제성 및 난연성을 크게 향상시킨 신규 비할로겐계 난연 고충격 폴리스티렌 수지 조성물에 관한 것이다.

최근 고충격 폴리스티렌 수지는 전기, 자동차, 가전 및 사무기기의 하우징 등에 널리 적용되어 사용되고 있다. 특히 TV 및 각종 모니터의 하우징이 주 용도라 할 수 있다. 그러나 고충격 폴리스티렌은 한계산소지수(Limited Oxygen Index)가 18.2로서 공기중에서 잘 연소되는 특성을 가지고 있기 때문에 난연성이 나쁘다는 단점을 가지고 있다.

이러한 고충격 폴리스티렌 수지의 단점을 개선하기 위한 종래의 난연화 기술로는 할로겐계 난연제, 산화안티몬 상승화제(Synergist), 인계 난연제, 무기금속산화물 및/또는 팽창 흑연을 단독 또는 2종이상 병행하여 이용하는 것이었다.

그러나, 브롬 또는 염소를 함유하는 할로겐계 난연제는 가공시 할로겐화 수소를 발생시켜 가공기기를 부식시키고 금형 부식, 수지분해, 착색 등의 원인을 제공한다. 할로겐계 난연제를 함유한 수지조성물은 내광변색성(또는 내후성)이 나빠서 가전, 사무기기 및 컴퓨터의 하우징 부품 사용시 일부 제약이 되고 있다. 또한, 화재 발생시에도 다량의 할로겐화 화합물을 발생시켜 인명 및 재산 피해가 증가할 수 있다. 이중에서도 최근 논란이 되고 있는 화재 및 소각시 발생하는 할로겐화 다이옥신 및 퓨란이 주민의 생명을 해칠 우려가 있으며 독일과 네덜란드의 경우에는 할로겐계 난연제 중 폴리브로미네이티드바이페닐(polybrominated biphenyls) 및 데카, 옥타, 펜타 등의 사용을 법적으로 제한한 바 있다.

따라서, 현재 전세계적으로 할로겐 난연제 대신 비할로겐계 난연제를 사용한 난연화 기술이 개발되고 있는 추세이다.

현재까지 많은 비할로겐계 난연성 고충격 폴리스티렌(HIPS) 또는 폴리스티렌계 수지 조성물의 제조 방법이 특허와 문헌에 소개되었다. 난연제로 적인을 PP0 (Poly(phenylene oxide))/PS(Polystyrene) 블렌드에 사용한 미합중국 특허(USP) 3,663,654를 비롯하여 난연제로 적인과 합수성무기충진제(또는 수화금속산화물)를 열가소성 수지에 병용한 일본국 특허(JP) 소50-148447가 있으며 할로겐 난연제 및 인화합물 또는 인-질소 화합물을 EPDM 변성 PS와 PP0 블렌드에 적용한 미합중국 특허(USP) 3,974,235가 있고 piperazine acid polyphosphate 및 상승화제를 열가소성 수지에 적용한 미합중국 특허(USP) 4,599,375 등이 있다. 최근에는 적인, 수산화마그네슘 및 질소화합물을 스티렌계 수지, 나일론 및 PBT에 사용한 문헌(Gerd

Blinne, Plastverarbeiter, 44(12), 78(1993)) 등이 보고되었다. 국내 특허로는 고충격 폴리스티렌에 트리페닐 아이소시아누레이트, 인 함유화합물 및 저융점 유약을 적용한 한국 특허 공고(KR) 96-5077과 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(styrene-acrylonitrile copolymer)와 폴리우레탄(Polyurethane)의 블렌드에 난연제로 암모늄폴리포스페이트와 저융점 유약을 적용한 한국 특허 공고(KR) 96-5079 등이 공지되었다.

또한 본 발명에서와 같이 난연 상승작용제(synergist) 또는 난연 보조제(assistant)에 대한 특허 및 문헌 보고가 많이 나와 있다. 할로겐계 난연제에서 산화안티몬(Antimony oxides: antimony trioxide, antimony pentoxide, etc.)의 난연 상승작용은 이미 널리 알려져 있다. 비할로겐계 난연제에 대한 난연 상승 효과는 유리섬유(glass fiber) 보강 폴리에틸렌 테레프탈레이트(poly(ethylene terephthalate))에서 적인 난연제 사용시 금속산화물(metal oxides: MgO, TiO₂, ZnO 등)이 현저한 난연 상승효과를 보인 바 있고(미 합중국 특허(USP) 3,847,861), PBT에서는 적인 사용시 아스베스토스(asbestos 또는 석면으로 화학식은 3MgO·2SiO₂·2H₂O)가 우수한 난연상승효과가 있음(독일 특허 Deutsches Patentamt 2,249,910 및 2,346,056)이 알려진 바 있다.

그러나, 종래의 기술에서는 다량의 난연제 사용으로 인한 물성의 저하가 크고, 고가인 난연제의 다량함유로 제조 원가가 높은 문제점이 있어왔다. 따라서, 보다 효율적이고 경제적인 신규 난연 상승작용제의 개발이 요구되고 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 할로겐을 포함하지 않고 경제적이며 환경친화적인 비할로겐계 난연제를 적용하면서 또한 새로운 난연 상승작용제를 적용하여 적은 양의 난연제로도 보다 우수한 난연성을 보이며 가격대비 성능(cost/performance)이 현저히 개선된 신규 고충격 폴리스티렌 수지 조성물을 제공하는 데 있다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위해 노력한 결과, 본 발명자들은 인산에스테르, 적인, 수화금속산화물로 및/또는 질소계 난연제를 복합적으로 함유하는 고충격 폴리스티렌 조성물에 통상 필러로 사용되고 있는 탈크

(talc, 화학식 $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 신규 난연 상승작용제로 적용함으로써 난연제의 사용량을 감소시키고, 우수한 물성을 갖는 동시에 경제성 및 난연성을 크게 향상시킨 신규 비할로겐계 난연 고충격 폴리스티렌 수지 조성물을 얻을 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은

(A) 고충격 폴리스티렌 수지 30 내지 90 중량%;

(B) 인산에스테르, 적인, 질소계 난연제, 및 수화금속산화물로 구성되는 군으로부터 선택된 일종 이상의 성분을 포함하는 비할로겐계 복합 난연제 5 내지 75중량%;

(C) 탈크 0.5 내지 40 중량%;

(D) 테프론 수지 0.01 내지 3 중량%를

포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 고충격폴리스티렌 수지 조성물 및 이로부터 제조된 난연 제품을 제공한다.

상기 (A) 성분인 고충격폴리스티렌의 제조 방법은 이미 잘 알려진대로 폴리스티렌 수지에 고무를 블렌드하는 방법과 고무에 스티렌을 그라프트(graft) 중합하는 방법 등이 있다(Petr Svec 및 공동연구자, Styrene-Based Plastics and Their Modification, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, 131-145 페이지). 주로 부타디엔 고무(polybutadiene rubber) 또는 스티렌-부타디엔(styrene-butadiene), 스티렌-이소프렌(styrene-isoprene), 에틸렌-프로필렌-공액단량체(ethylene-propylene-diene monomer 또는 EPDM) 고무가 사용되며 스티렌 함유 공중합체의 경우 스티렌 함량이 증가할수록 상용성이 좋아 충격 강도가 증가하며 스티렌 함량이 20 내지 30% 사이인 고무가 선호된다. 고무의 함량과 입자의 크기 및 분포와 가교정도가 물성에 큰 영향을 갖는다. 보통 고무 함량은 5-30%가 충격 강도 및 기타 물성면에서 바람직하다. 또한 충격강도 향상을 위해 폴리스티렌-블록-폴리부타디엔-블록-폴리스티렌(SBS triblock 공중합체)가 사용되며 이밖에 메타아크릴레이트-부타디엔-스타디엔(MBS), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS), 아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-디엔상원공중합체-스티렌(AES), 아크릴로니트릴-부틸아크릴레이트-스티렌(ASA), all-acrylic core-shell 형 고무와 에틸렌-프로필렌 고무, 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS), 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA), 에틸렌-에틸 아크릴레이트(EEA), 에틸렌-비닐알콜(EVOH) 공중합체, PBT계탄성체, PET계 탄성체 및/또는 나일론계 탄성체 등이 사용된다. 상기 언급된 수지외에 충격상승이 되는 고무는 모두 사용가능하다. 또한 충격 보강제외에 고무 변성시 그라프트 공중합체 또는 블록 공중합체 상용화제와 말레인산 무수물, 옥사졸린 및/또는 에폭시 그룹을 말단기 또는 측쇄에 갖는 올리고머 또는 고분자형의 반응형 상용화제 또는 분산제를 첨가할 수 있다. 이밖에 강인화 혹은 외관 개선의 목적으로 폴리페닐렌옥사이드 또는 변성 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리카보네이트 등을 블렌드할 수 있다. 또한 중량 등의 목적으로 값이 싼 다른 수지와 블렌드하여 사용할 수 있다. 또한 중량 등의 목적으로 값이 싼 다른 수지와 블렌드하여 사용할 수 있다. 화학적 제조 방법인 그라프트 중합은 보통 스티렌 단량체에 폴리부타디엔 고무를 용해시킨 후 과산화 또는 현탁 중합 등 다양한 방법으로 중합하여 제조한다. 이때 사용되는 폴리부타디엔은 중합도, 가교도, cis 함량 등이 최종 요구 물성에 적합한 것을 사용하고 물성이 다른 두개 이상의 폴리부타디엔을 사용할 수도 있다. 일반적으로 중합 도중 상전환(phase inversion)이 일어나 폴리스티렌 입자가 내포된 폴리부타디엔 입자가 폴리스티렌 기재(matrix)에 분산된 형태(morphology)를 갖게된다. 스티렌 단량체 외에 내열성 향상 및 특

별한 물성을 갖기 위해 메틸 스티렌, α -에틸 스티렌, 이소프로필 스티렌, t-부틸 스티렌 또는 할로겐화 스티렌 단량체를 사용할 수 있고 스티렌 또는 상기 단량체와 무수말레인산, 말레이미드, 비닐 시안 단량

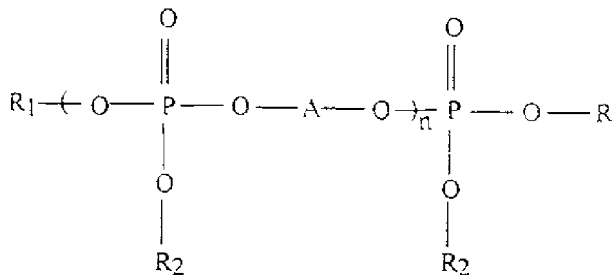
체(예를 들면 아크릴로 니트릴), 이크릴레이트 또는 메타크릴레이트계 단량체(예를 들면 부틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트 등) 중 2종 이상을 공중합 방법으로 사용할 수도 있다.

상기 성분 (A)는 전체 수지 조성물의 30 내지 90 중량%의 양으로 사용할 수 있으나, 더욱 바람직하게는 40 내지 80 중량%가 사용된다.

상기 복합 비할로겐계 난연제 (B)의 구성 성분의 하나인 인산에스테르로는 지방족 및/또는 방향족 인산에스테르가 사용되며 화학적으로 유사한 파이로포스페이트(pyrophosphate), 포스포네이트(phosphonate), 포스핀옥사이드(phosphineoxide), 포스파이트(phosphite) 화합물들도 사용가능하다. 인산에스테르화합물로는 단량체로 3개의 동일한 방향족기를 갖는 트리페닐 포스페이트(TPP), 트리크실레닐 포스페이트(TXP), 트리크레실 포스페이트(TCP), 트리나프틸 포스페이트가 선호되며 트리스(이소프로필 페닐)포스페이트, 트리스(o-페닐 페닐)포스페이트, 또는 트리스(p-페닐 페닐)포스페이트 등이 사용될 수 있고 2종이상의 방향족기를 갖는 것으로 레소르시닐 디페닐 포스페이트, 하이드로퀴논 디페닐 포스페이트, 페닐 디레소르시닐 포스페이트, 크레실 디페닐 포스페이트, 크실레실 디페닐 포스페이트, 페닐 디(이소프로필페닐) 포스페이트, 페닐 디노닐페닐 포스페이트, o-페닐페닐 디크레실 포스페이트 등이 사용될 수 있다. 이량체(dimer) 이상인 폴리포스페이트가 내열성면에서 유리하며 여기에는 폴리(아릴-아릴렌 포스페이트), 폴리(알킬-아릴렌 포스페이트), 또는 폴리(아릴-사이클릭알킬렌 포스페이트) 등이 있다.

구체적으로는 레소르시놀 비스(디페닐 포스페이트), 히드로퀴논 비스(디페닐 포스페이트), 펜타에리트리톨 비스(디페닐 포스페이트) 등이 있으며 실제 상업적으로 유용한 제품들은 상기 성분이 주성분이고 단량체, 삼량체, 사량체 등 다양한 반응 생성물의 혼합물로 사용된다. 본 발명에서 상기 언급된 것 외에 모든 인계 난연제가 사용될 수 있으며 1종 또는 2종 이상을 복합하여 사용할 수 있다. 부연하여 설명하면 폴리인산 에스테르는 하기 화학식 1로 표시되고 옥시염화인과 2가 방향족 알콜(또는 페놀) 또는 지방족 고리 2가 알콜과 방향족 1가 페놀을 반응시켜 생성된 화합물이다.

화학식 1



상기 식에서 R_1 , R_2 는 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 사이클릭알킬아릴기이고, A는 방향족 2가페놀 또는 지방족고리 2가 알콜화합물의 잔기이며 n는 1 내지 20 사이의 정수이고 상업용 제품인 혼합물은 전체의 평균값을 나타낸다. 방향족 2가 페놀로는 하이드로퀴논, 레조르시놀, 비스페놀-A, 비스페놀-S, 비스페놀-F, 디히드록시 스티벤, 디히드록시 아조벤젠, 디히드록시 메티오닌기 등이 쉽게 쓰이고 방향족 1가 페놀로는 페놀, 크레졸, 크실레놀(xylenol), 이소프로필 페놀, o-페닐페놀 또는 나프톨 등이 가능하다. 방향족 2가 페놀, 지방족 고리 2가 알콜 및 방향족 1가페놀은 위에서 언급된 화합물질에 제한 되는 것이 아니다. 최근에 고체 형태의 폴리인산에스테르 화합물이 개발되어 상품화되었는데 이 또한 사용가능하다.

상기 (B)의 구성 성분의 하나인 인산 에스테르는 전체 수지 조성물에 대해 0 내지 15 중량%의 양으로 사용할 수 있다.

상기 복합 비할로겐계 난연제 (B)의 구성 성분의 하나인 적인으로는 분말을 바로 사용하거나 수화금속산화물과 블렌드하여 사용하거나 열가소성수지에 고농도로 혼합된 마스터 배치를 사용할 수 있으며, 수지와 적인 분산성 및 포스핀가스 발생을 억제하기 위하여 적인을 다양한 방법으로 피복처리한 것이 보다 안전하게 사용된다. 적인 분말의 피복 방법으로는 산화티탄과 합성수지, 수산화 알루미늄 또는 수산화 마그네슘과 합성수지, 열경화성 수지(멜라민 수지 또는 아미노 레진, 우레아 수지, 페놀 수지, 알키드 수지, 불포화 폴리에스테르 수지 및/또는 에폭시 수지) 단독 및 Zn 또는 Ni 화합물 및 열경화성 수지 등으로 단층 또는 다층으로 코팅하는 것이 알려져 있다(일본 특허 소61-11132 및 소62-21704 참조). 이밖에 포스핀 발생을 억제하기위해 탄산나트륨 등을 사용할 수 있고 포스핀 가스 포착제로 MoS_2 , PbO_2 , AgNO_3 , 활성탄, 파

라핀 오일, 실리콘 오일 등이 사용될 수 있다. 적인의 입자 평균 크기는 작을수록 유리하고 통상 30 μm

이내가 적당하고 바람직하게는 20 μm 이하가 더욱 바람직하게는 5 μm 이하가 사용된다.

상기 (B)의 구성 성분의 하나인 적인 함량은 전체 수지 조성물의 0 내지 15 중량%의 양, 바람직하게는 2 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 8 중량%의 양으로 사용할 수 있다.

상기 복합 비할로겐계 난연제 (B)의 구성 성분의 하나인 질소계 난연제로는 질소 함유 난연제 또는 질소-인 함유 난연제가 있다. 질소 함유 난연제로는 트리아진 구조를 갖는 멜라민(melamine) 및 멜라민 시아누레이트(melamine cyanurate)와 트리페닐아미노시아누레이트 등이 있고 질소-인 함유 난연제로는 멜라민 포스페이트(melamine phosphate), 멜라민 파이로포스페이트(melamine pyrophosphate), 암모늄 폴리포스페이트(ammonium polyphosphate), 알킬 아민 포스페이트(alkyl amine phosphate), 피퍼라진 산 폴리포스페이트(piperazine acid polyphosphate) 등이 있으며 단독 또는 병행하여 사용할 수 있다. 이외에도 다양한

질소계 난연제 및/또는 인튜메센트(intumescent) 첨가제(예를 들면 디펜타에리트리톨, 전분, 덱스트린 등의 폴리하이드릭 화합물(polyhydric compounds), 무기산 등)을 1종 또는 2종 이상 병행하여 사용할 수 있다.

상기 (B)의 구성 성분의 하나인 질소계 난연제 함량은 전체 수지 조성물의 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 3 내지 20 중량%가 사용된다.

상기 복합 비할로겐계 난연제 (B)의 구성 성분의 하나인 수화금속산화물은 무기계 난연제로 적인 분말과 블렌드하여 사용되거나 마스터 배치의 한 성분으로 또는 혼합물에 직접 첨가할 수 있다. 수화금속산화물로는 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)이 적합하고 최근 탈수(dehydration) 온도를 $250^{\circ}C$ 이상으로 증가시킨 수산화알루미늄($Al(OH)_3$)도 사용가능하다. 수화금속산화물과 수지와의 접착력을 증대시켜서 제반 물성을 향상시키는 방법으로 다양한 커플링제를 수화금속산화물표면에 처리하는데 각종 실란, 티타네이트, 지르코네이트, 지르코알루미네이트 및/또는 유기실리콘 화합물(organosilicone chemicals), 스테아린 산 등으로 처리된 것이 적합하다. 또한 표면처리가 되어 있지 않은 수화금속산화물의 경우 커플링제를 직접 조성물에 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 (B)의 구성 성분의 하나인 수화금속산화물은 전체 수지조성물의 0 내지 20 중량%로 사용할 수 있다.

상기 (C) 성분인 탈크는 필수 성분으로 활석이라 부르기도 하며 이론적인 조성식은 $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ 또는 31.7% MgO , 63.5% SiO_2 및 4.8% H_2O 인 수화마그네슘 실리케이트이다. 탈크는 통상 플라스틱의 강화 필러로 사용되는 무기물로 폴리프로필렌 복합수지에 적용될 경우 강인성(stiffness), 내크립성(creep resistance) 등을 크게 상승시킨다. 상용 탈크는 광석의 산지에 따라 약간의 불순물을 갖고 기본 조성이 약간씩 다르다. 경우에 따라서는 탈크와 같은 그룹으로 분류되는 동석(soapstone), 아스베스토스(asbestos), 다이아토마이트(diatomite), 파이로필라이트(pyrophyllite), 퍼라이트(perlite)등도 사용 가능하다. 특수목적을 위해 불순물을 줄인 탈크가 사용될 수 있는

데, 이 방법으로는 세척 건조, 소성 혹은 반소성 가공 방법 등이 있다. 탈크는 평균 입자크기가 100 μm

이하인 경우가 주로 사용되며 3 μm 이하가 바람직하다. 탈크의 입자모양에 구애 받지는 않으나 통상 판상의 모양을 갖는 것이 사용된다. 수지 물성에 미치는 요소로 탈크의 입자크기, 입자 크기 분포 및 표면 처리 여부등이 있다. 탈크는 가급적 적용 수지에 맞는 표면 처리가 된 것일수록 유리하다. 수지와의 접착력을 증가시켜 제반 물성을 향상시키기위한 표면 처리로 다양한 커플링제가 사용되는 데, 실란, 티타네이트, 지르코네이트, 지르코알루미네이트, 유기실리콘 화합물, 스테아린 산 등이 여기에 속한다. 또한 표면 처리되지 않은 탈크라도 사용 가능하며 이 경우 따로 커플링제를 첨가한 수도 있다.

상기 (C)성분의 탈크는 전체 수지 조성물의 0.5 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 12 중량%가 사용된다.

상기 (D) 성분의 테프론은 적하방지제로 첨가되는 것으로 그 분자량 및 공중합체 조성 등 제반 특성이 수지에 적합한 것을 선택하여 사용한다.

테프론은 전체 수지 조성물의 0.01 내지 3.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%, 가장 바람직하게는 0.08 내지 0.4 중량%가 사용된다.

또한 상기 난연 수지 조성물은 조성물의 기계적 성질, 내열성 및 수지 안정성을 증가시키기위해 섬유, 판상 및/또는 입자 형태 등 다양한 무기 및/또는 유기 필러를 추가로 함유할 수 있다. 사용될 수 있는 필러의 예로는 탄소 섬유, 유리섬유, 아라미드 섬유, 광물 섬유, 티탄산 칼륨 휘스커(potassium titanate whiskers), 실리콘 카바이드 섬유, 보론 카바이드 섬유, 아라미드 펄프, 유리 플레이크(glass flake), 마이카, 카올린 클레이, 바륨 설페이트($BaSO_4$), 탄산칼슘, 몰리브덴계 디설파이드, 카본 블랙, 전도성 카본 블랙, 금속 산화물, wollastonite, 석면(asbestos), 장석(feldspar), 하석(nepheline) 등을 들 수 있다. 특허 및 문헌에 알려진 것과 같이 일부는 난연 상승효과를 보이거나 무영향 또는 길항효과를 갖는다.

상기 필러는 상기 (A) 내지 (D) 성분을 함유한 난연 수지 조성물 100 중량부에 대해 5 내지 60 중량부, 바람직하게는 10 내지 40 중량부가 사용된다.

또한 본 발명의 난연 수지 조성물은 물성이 손상되지 않는 범위에서 할로겐계 난연제, 실리콘계 난연제, 윤활제, 산화방지제, 광안정제, 이형제, 안료, 대전방지제, 전도성부여제 또는 EMI차폐제, 자성부여제, 향균제, 향미제, 가공조제, 금속불활성화제, 억제제 등의 첨가제를 함유할 수 있다.

본 발명의 난연 수지조성물은 상기 첨가제와 믹서에서 일차 혼합하여 통상의 방법에 따라 이중 압출기(twin-screw extruder), 일축 압출기(single-screw extruder), 롤밀(roll-mills), 니더(kneader) 또는 밤바리 믹서(banbury mixer) 등 다양한 가공기기중 하나를 사용 용융 혼련한 후 사출하여 다양한 형태의 제품을 제조할 수 있다.

하기 실시예들은 본 발명을 자세히 기술하고 설명하는 것으로 본 발명을 제한하는 것은 아니다. 각 성분의 함량은 특별한 언급이 없다면 중량%로 나타냈다. 하기 예들에서 사출 성형 시편의 물리적 성질은 다음과 같은 방법으로 측정되었다.

인장강도 및 신율 : ASTM D638

열변형온도: ASTM D648(18.6 kgf/ cm^2 의 하중 사용)

난연성 : UL(Underwriter's Laboratory) 94의 막대 수직 연소시험 방법

충격강도 : ASTM D256(1/8 인치 두께, 상온, 아이조드 notch)

[실시에 1~6]

고충격폴리스티렌(HIPS)은 LG화학 제품으로 HIPS 66SI 그라이드를 적인은 일본화학공업사 제품인 히시가드(Hishgard) CPA-15(적인 함량 85%)를, 인산에스테르로는 일본 대팔화학사의 트리페닐포스페이트(TPP)를, 수산화마그네슘은 일본 교와 케미칼사의 제품을, 질소 함유 난연제로는 국내 산의 멜라민을, 그리고 질소-인 함유 난연제로는 Albright Wilson사의 멜라민 포스페이트가 사용되었다.

탈크는 입자 평균 크기가 3 μm 이하인 일본제품을 사용하였다. 유리섬유는 오웬스코닝 화이버글라스사의 3mm 길이를 갖는 찢드 스트랜드(chopped strand) 제품을 사용하였다. 테프론은 미국 듀폰사의 제품을 사용하였다.

표 1에 제시한 각기 성분의 함량과 안정제 및 활제 등의 첨가제(1.7 중량%)를 슈퍼 믹서(super mixer)로 잘 혼합한후 이중압출기(twin extruder)에서 용융혼련하여 펠릿으로 만든 다음 건조한 후 사출 성형하여 상온에서 충분히 안정화시킨 다음 각종 물성을 측정하였다.

[비교예 1~3]

순서대로 각각 실시에 1, 2, 5의 탈크를 카올린 클레이(미국제품, 상품명Translink)로 교체한 것을 제외하고는 모든 함량이 동일하다.

물성 측정 결과는 표 1에 나타냈고 탈크의 난연 상승작용효과를 뚜렷이 알 수 있으며 카올린 클레이보다 월등히 우수함을 알 수 있다. 또한 상대적으로 적은 양의 난연제를 사용하므로 기계적 물성이 약간 우수하면서 경제성 또는 가격대비 성능이 월등히 뛰어나다고 할 수 있다.

[표 1]

	실시에						비교예		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
HIPS	66	56	56	64	64	50	66	56	64
SBS고무		5	5	6	5	5		5	5
TPP				2	2				
적인	7	4	4	7	7	8	7	4	7
수산화마그네슘		13	13					13	
멜라민	10	10			10		10	10	10
멜라민 포스페이트			10	10		5			
테프론	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
유리섬유						20			
카올린클레이							15	10	10
탈크	15	10	10	10	10	10			
UL94수직연소 시험등급(두께=1.6mm)	V0	V0	V0	V0	V0	V0	완전 연소	V1	V1
총연소시간(초) (5개시편×2회)	42	21	25	19	21	23		89	85
인장강도(kgf/cm ²)	240	199	208	207	198	360	275	204	200
신율(%)	23	12	15	48	37	10	25	20	35
충격강도(kgfc/cm)	2.7	6.9	6.3	10.5	8.9	12	3.9	6.2	8.0
열변형온도(°C) (18.6kgf/cm ²)	82	73	77	72	72	81	82	72	71

발명의 효과

상시 실시예에서 알 수 있는 바와 같이 탈크의 난연 상승작용효과를 뚜렷이 알 수있으며 카올린 클레이보다 월등히 우수함을 알 수 있다. 또한 상대적으로 적은 양의 난연제를 사용하므로 기계적 물성이 약간 우수하면서 경제성 또는 가격대비 성능이 월등히 뛰어나다고 할 수 있다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

(A) 고충격 폴리스티렌 수지 40 내지 80 중량%; (B) 인산에스테르, 적인, 질소계 난연제, 및 수화금속산화물로 구성되는 군으로부터 선택된 일종 이상의 성분을 포함하는 비할로겐계 복합 난연제 5 내지 75 중량%; (C) 난연상승제로서 탈크 1 내지 20 중량%; 그리고 (D) 테프론 수지 0.01 내지 3 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연 고충격 폴리스티렌 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (B)의 인산 에스테르가 트리페닐 포스페이트인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분 (B)의 인산 에스테르가 전체 수지 조성물에 대해 0 내지 15 중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 (B)의 적인이 전체 수지 조성물에 대해 1 내지 15 중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 성분 (B)의 적인이 전체 수지 조성물에 대해 2 내지 10 중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 성분 (B)의 적인이 전체 수지 조성물에 대해 3 내지 8 중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 성분 (B)의 질소계 난연제가 멜라민, 멜라민시아누레이트, 멜라민 포스페이트, 멜라민 파이로포스페이트, 암모니움 폴리포스페이트, 알킬아민 포스페이트, 멜라민 수지, 또는 우레아 수지로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 성분 (B)의 질소계 난연제가 전체 수지 조성물에 대해 0 내지 30 중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 성분 (B)의 질소계 난연제가 전체 수지 조성물에 대해 3 내지 20 중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 성분 (B)의 수화 금속산화물이 전체 수지 조성물에 대해 0 내지 20 중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 성분 (C)가 전체 수지 조성물에 대해 2 내지 12 중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 수지 조성물이 전체 수지 조성물 100 중량부에 대해 5 내지 60 중량부의 필러를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 필러가 전도성 카본 블랙, 유리섬유, 탄소섬유, 카올린 또는 마이카인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 14

제1항에 청구된 수지 조성물로부터 제조된, 전기, 자동차, 가전 및 사무기기의 하우징 제품.