

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 55/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월30일 10-0564920 2006년03월21일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1999-0001851	(65) 공개번호	10-1999-0082693
(22) 출원일자	1999년01월22일	(43) 공개일자	1999년11월25일

(30) 우선권주장	88831/1998	1998년04월01일	일본(JP)
	162229/1998	1998년06월10일	일본(JP)

(73) 특허권자      다이하치 카가쿠 고교 가부시키키가이샤  
일본국 오사카후 오사카시 추오구 히라노마찌 1쵸메 8-13

(72) 발명자      오즈키카츠키치  
일본국아이치475-0833한다-시하나조노-초6-초메16-3-204

(74) 대리인      최규팔  
김석중

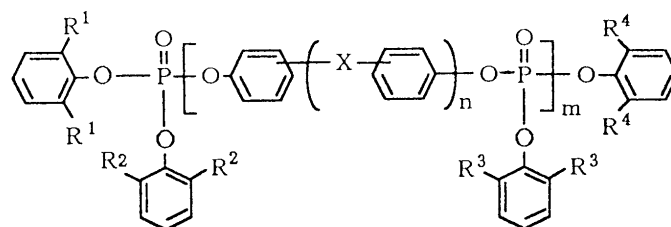
심사관 : 박환돈

## (54) 난연성 수지 조성물

### 요약

본 발명은 (a) ABS 수지; (b) 하기 화학식 (1) 로 표시되는 용점 80 ℃ 이상의 방향족 포스페이트; 및 (c) 노보락형 페놀 수지를 함유하는 난연성 수지 조성물에 관한 것이다:

화학식 1



상기식에서,

R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup> 는 동일하거나 상이하며 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알킬 그룹이나, 단 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup> 가 모두 수소원자인 경우는 제외되며,

X 는 결합, -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO- 또는 -N=N- 이고,

$n$  은 0 또는 1 의 정수이며,

$m$  은 0 내지 5 의 정수이다.

## 색인어

ABS 수지, 방향족 포스페이트, 노보락형 페놀 수지, 난연성 수지 조성물

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규한 난연성 수지 조성물, 및 더욱 특히 성형 또는 연소시 수지 조성물의 분해로 인한 부식성 또는 유독성 가스를 발생하지 않으며, 가공성이 우수하여 높은 난연성, 양호한 기계적 성질 및 내가수분해성을 갖는 성형품을 제공하는 난연성 ABS 수지 조성물에 관한 것이다.

열가소성 수지는 비교적 염가에 제조될 수 있고, 성형이 용이할 수 있다는 우수한 성질을 가짐으로써 모든 산업 분야에서 사용되고 있다. 특히, ABS 수지는 우수한 기계적 성질, 내열성, 가공성 등을 갖고 있기 때문에 ABS 수지는 전기와 전자 부품 및 자동차 부품 등에 광범위하게 사용된다. 그러나, 열가소성 수지는 일반적으로 가연성이어서, 이를 사용하기 위해서는 열가소성 수지에 난연제 또는 난연 보조제를 첨가하여 난연 수지로 만들 필요가 있다. 최근, 열가소성 수지의 용도가 다양화되고 대규모화됨에 따라 더 우수한 성질(난연성, 기계적 성질, 내열성, 전기 절연성 등)이 요구되고 있다.

열가소성 수지에 난연성을 부여하기 위하여, 수지 조성물의 제조시에 할로젠계 난연제를 첨가하는 방법이 행하여져 왔다. 그러나, 이 할로젠계 난연제는 수지에 난연성을 제공하는 반면, 성형시 열분해로 인해 할로젠화수소를 방출함으로써 금속 금형, 성형 기계, 주변 장치, 전기 및 전자 부품 등의 금속 부분을 부식시킬 수 있다. 이러한 부식성 가스를 회수하는 방법이 고려될 수 있다. 그러나, 이것은 특수 장비를 필요로 한다. 또한, 연소시 다량의 연기가 발생하며, 할로젠화수소가 독성이기 때문에 작업 환경을 악화시킬 뿐만 아니라 화재와 같은 연소시에 인체에 나쁜 영향을 준다. 따라서, 최근 비할로젠계 난연제가 많은 경우 사용되고 있다.

비할로젠계 난연제로서 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화칼슘 또는 염기성 탄산마그네슘과 같은 무기 금속 화합물이 사용되고 있다. 특히, 수산화마그네슘은 탈수에 의한 분해온도가 높고 연소시 연기의 발생을 억제하는 효과가 우수하기 때문에 수산화마그네슘은 실제 응용에 널리 사용되고 있다. 그러나, 충분한 난연효과를 제공하기 위해서는 수산화마그네슘이 다량으로 첨가되어야 하고, 이는 수지의 고유성질, 특히 기계적 성질을 상당히 저하시킨다.

무기 금속 화합물 이외의 비할로젠계 난연제로서 유기 인 화합물이 널리 사용되고 있다. 대표적인 유기 인 화합물로는 트리메틸 포스페이트 및 트리페닐 포스페이트와 같은 저분자량 포스페이트가 포함된다.

일본국 특허 공개 제 소하 61(1986)-291644 호에 ABS 수지에 레졸형 페놀 수지 및 적색 인을 첨가함으로써 수지에 난연성을 부여할 수 있음이 기재되어 있다.

또한, 일본국 특허 공개 제 평성 6(1994)-248160 및 평성 7(1995)-48491 호에는 ABS 수지에 페놀 수지 및 유기 인 화합물을 첨가함으로써 수지의 내충격성을 떨어뜨리지 않고 수지에 난연성을 부여하는 기술이 기재되어 있다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러나, 상기 공보에 기재된 수지 조성물은 난연성 및 기계적 성질은 우수하지만 내열성에 문제가 있다. 특히, 이들은 내열성의 엄격한 사양을 요구하는 용도(예를 들어, 자동차의 엔진 부분, 또는 복사기의 열 전사 롤러와 같은 국부적으로 가열된 부분에 사용되는 부품)에 사용하는데 어려움이 있다.

또한, 유기 인 화합물은 수지에 난연성뿐 아니라 가소성을 제공하기 때문에 수지의 열 변형 온도 또는 연화 온도를 상당히 떨어뜨리는 문제가 있다. ABS 수지 조성물을 고온 및 고습의 가혹한 조건하, 예를 들어 텔레비전 세트 또는 퍼스널 컴퓨터와 같은 각종 전기와 전자 부품, 또는 자동차 부품에 사용하는 경우, 물흡수에 의해 난연성 ABS 수지 조성물의 전기적 성질 및 난연성이 저하되는 것으로 당 업계에 알려져 있다.

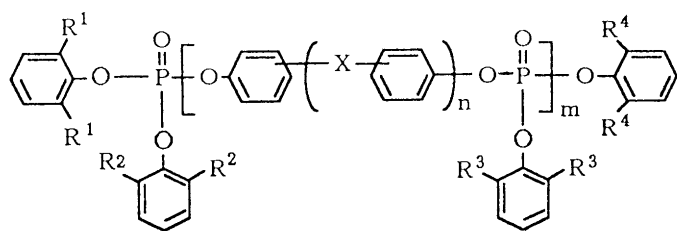
### 발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 상기의 상황들을 주시하고, 상기 언급된 문제점들을 해결하기 위하여 연구에 연구를 거듭한 결과 ABS 수지에 특정 방향족 포스페이트 및 노보락형 페놀 수지를 첨가하게 되면 높은 난연성, 우수한 기계적 성질, 내열성 및 내가수분해성을 겸비한 수지 조성물을 수득할 수 있음을 밝혀내고 본 발명을 완성하였다.

본 발명의 목적은 할로겐 원자를 함유하지 않으며, 성형 또는 연소시 부식 또는 유독성 가스를 발생하지 않고 높은 난연성 및 저휘발성의 기계적 성질을 가지며, 물 흡수 또는 팽윤 (blistering)에 의한 전기적 성질의 저하없이 우수한 내가수분해성을 갖는 난연성 ABS 수지 조성물을 제공하는 것이다.

따라서, 본 발명은 (A) ABS 수지; (B) 하기 화학식 (1) 로 표시되는 용점 80 °C 이상의 방향족 포스페이트; 및 (C) 노보락형 페놀 수지를 함유하는 난연성 수지 조성물을 제공한다:

### 화학식 1



상기식에서,

R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup> 는 동일하거나 상이하며 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알킬 그룹이나, 단 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup> 가 모두 수소원자인 경우는 제외되며,

X 는 결합, -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO- 또는 -N=N- 이고,

n 은 0 또는 1 의 정수이며,

m 은 0 내지 5 의 정수이다.

본 발명에 사용되는 성분 (A)의 "ABS 수지(들)"란 주 원료로서 세 종류의 단량체, 즉, 아크릴로니트릴, 부타디엔 및 스티렌으로부터 형성된 수지를 의미한다. 그러나, 제조되는 수지의 성질을 개선시키기 위하여 상기 언급된 단량체의 원하는 부위를 특정 그룹에 의해 치환시킬 수 있다.

ABS 수지는 구체적으로 1) 방향족 비닐 화합물(예를 들어, 스티렌) 및 이 방향족 비닐 화합물과 공중합가능한 비닐 단량체(예를 들어, 아크릴로니트릴)를 고무질 중합체(예를 들어, 폴리부타디엔 또는 스티렌-부타디엔 공중합체 고무)에 그래프트 공중합시켜 수득한 수지, 2) 방향족 비닐 화합물 및 이 방향족 비닐 화합물과 공중합가능한 비닐 단량체로부터 형성된 비닐 공중합체(예를 들어, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체)와 고무질 중합체(예를 들어, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 고무)를 혼합하여 수득한 중합체 혼합물일 수 있다. 이 중에서 후자가 바람직하다. 중합체 혼합물에 있어서 비닐 공중합체와 고무질 중합체의 혼합 비율은 통상 30 내지 40 : 60 내지 70 (중량%)이다.

성분 (A)의 방향족 비닐 화합물은 예를 들어 스티렌, α-메틸스티렌 또는 파라메틸스티렌일 수있다. 이 중에서 스티렌이 특히 바람직하다.

방향족 비닐 화합물과 공중합가능한 비닐 단량체는, 예를 들어 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트 또는 메틸메타크릴레이트와 같은 알킬(메트)아크릴레이트; 아크릴산 또는 메타크릴산과 같은 (메트)아크릴산; 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴과 같은 비닐 시아나이드 단량체; 말레산 무수물과 같은  $\alpha,\beta$ -불포화 카복실산; N-페닐말레이미드, N-(메틸페닐)말레이미드, N-사이클로헥실말레이미드 또는 N-메틸말레이미드와 같은 말레이미드 단량체; 또는 글리시딜(메트)아크릴레이트와 같은 글리시딜 단량체일 수 있다.

상기 언급된 비닐 단량체중에서 알킬(메트)아크릴레이트, 비닐 시아나이드 단량체(특히 아크릴로니트릴) 및 말레이미드 단량체(특히 N-페닐말레이미드)가 바람직하다.

고무질 중합체는 유리전이온도가  $0^{\circ}\text{C}$  이하인 것이면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로, 고무질 중합체는 폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 공중합체 고무 또는 아크릴니트릴-부타디엔 공중합체 고무와 같은 디엔형 고무; 폴리부틸아크릴레이트와 같은 아크릴 고무; 폴리이소프렌, 폴리클로로프렌, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체 고무, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 고무 또는 스티렌-이소프렌 블록 공중합체 고무와 같은 블록 공중합체; 또는 이들의 수소화 화합물일 수 있다. 여기에서, 고무질 중합체란 고무탄성을 갖는 중합체를 의미한다.

상기 언급된 고무질 공중합체중에서 폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 공중합체 고무 및 아크릴니트릴-부타디엔 공중합체 고무가 특히 바람직하다.

그래프트 중합체에서 방향족 비닐 화합물 및 이 방향족 비닐 화합물과 공중합가능한 비닐 단량체와 고무질 중합체의 비는 5 내지 70 : 95 내지 30(중량%), 바람직하게는 10 내지 50 : 50 내지 90(중량%)이다. 방향족 비닐 화합물 및 이 방향족 비닐 화합물과 중합가능한 비닐 단량체의 양이 5중량% 미만이면 고무질 중합체가 응집(고무질 중합체와 매트릭스(matrix) 수지와 상용성이 저하)되고, 수지의 표면광택이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 방향족 비닐 화합물 및 이 방향족 비닐 화합물과 중합가능한 비닐 단량체의 양이 70중량%를 초과하면 수지 조성물의 성형성에 악영향을 미치기 때문에 바람직하지 않다. 고무질 중합체는 바람직하게는 수지 조성물로부터 얻어지는 성형체의 내충격성과 가공 유동성과의 밸런스(balance)를 고려하여 50 내지 90 중량%의 범위로 함유된다.

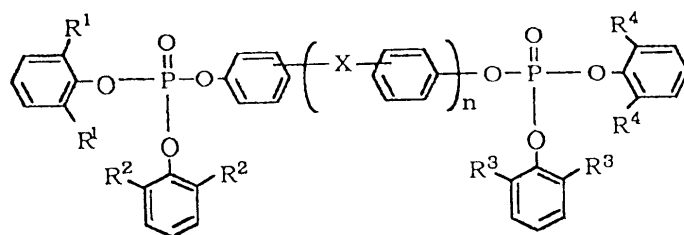
성분 (A)의 ABS 수지는 본 발명의 수지 조성물의 물리적 성질을 손상시키지 않는 양으로 폴리아크릴레이트, 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌설파이드, 폴리카보네이트, 폴리에테르설폰, 폴리아미드, 폴리이미드 또는 폴리비닐클로라이드와 같은 다른 수지를 함유할 수 있다. 이들 수지중에서 폴리페닐렌에테르가 수득되는 수지 조성물의 내충격성을 향상시킬 수 있다.

본 발명에 사용되는 성분 (B)는 특정 말단 구조를 가지며 용점이  $80^{\circ}\text{C}$  이상인 화학식 (1)의 방향족 포스페이트이다. 여기에서, 특정 말단 구조란 화합물이 적어도 하나의 2,6-디알킬페놀 잔기를 가짐을 의미한다. 화학식 (1)에 있어서 치환체  $R^1$  내지  $R^4$ 의 탄소원자수 1 내지 3의 알킬 그룹은 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소-프로필일 수 있다.

성분 (B)의 방향족 포스페이트는 상기 언급된 방향족 포스페이트의 단독 또는 이들 포스페이트의 2 종 이상의 혼합물일 수 있다.

화학식 (1)의 방향족 포스페이트중에서 특정 결합 구조 및 말단 구조를 갖는 하기 화학식 (2)의 방향족 포스페이트가 바람직하다:

화학식 2



상기식에서,

R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>, X 및 n 은 화학식 (1)에 정의된 것과 같다.

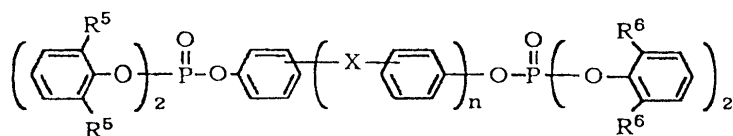
여기에서, 특정 결합 구조란 이작용성 페놀 잔기를 의미한다.

이작용성 페놀로는 레소신(resorcin), 하이드로퀴논, 4,4-비페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 F 및 비스페놀 S가 바람직하다. 2,6-디알킬페놀로는 2,6-디메틸페놀이 바람직하다. 방향족 포스페이트의 용점은 수득되는 수지의 내열성을 고려하여 95℃ 이상이 가장 바람직하다.

화학식 (2)의 방향족 포스페이트는 상기 언급된 이작용성 페놀과 2,6-디알킬페놀을, 예를 들어 일본국 특허 공개 제 평성 5(1993)-1079 호에 기재된 방법에 따라 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

화학식 (2)의 방향족 포스페이트중에서 하기 화학식 (3)의 방향족 포스페이트가 바람직하다:

화학식 3



상기식에서,

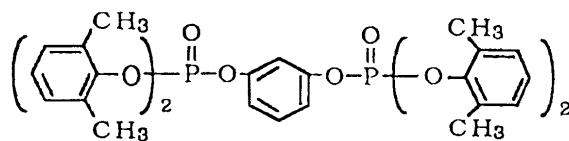
R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup> 은 동일하거나 상이하며 탄소원자수 1 내지 3의 알킬 그룹이고,

X 및 n 은 화학식(1)에 정의된 바와 같다.

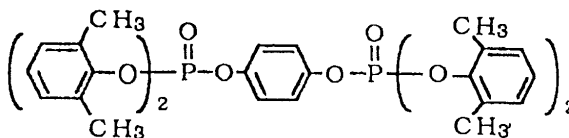
여기에서, 화학식(3)의 치환체 R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup> 은 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소-프로필일 수 있다. 이 중에서 메틸이 특히 바람직하다.

화학식(1)의 방향족 포스페이트의 예로 하기 화학식 (1a) 내지 (1f)의 화합물이 포함되며, 그중에서도 화학식 (1a)의 화합물이 특히 바람직하다:

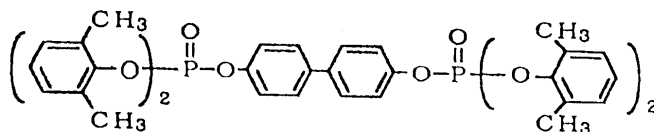
화학식 1a



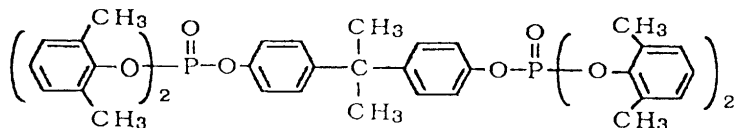
화학식 1b



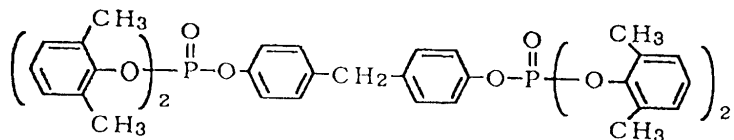
화학식 1c



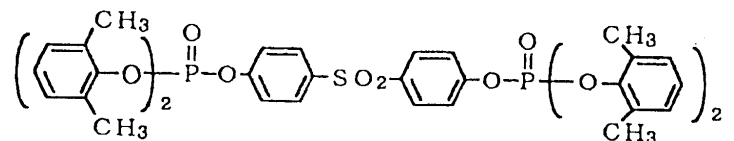
화학식 1d



화학식 1e



화학식 1f



본 발명에 사용되는 성분 (C)의 노보락형 페놀 수지는 연소시에 차(char)를 형성하는 수지이면 충분하고, 이것은 페놀 화합물을 알데히드 화합물과 축합반응시켜 제조할 수 있다. 구체적으로, 노보락형 페놀 수지는 예를 들어 페놀-포름알데히드 노보락 수지, 크레졸-포름알데히드 노보락 수지, 크실레놀-포름알데히드 노보락 수지, t-부틸페놀-포름알데히드 노보락 수지, p-옥틸페놀-포름알데히드 노보락 수지, 노닐페놀-포름알데히드 노보락 수지, 레소시놀-포름알데히드 노보락 수지, 비스페놀 A-포름알데히드 노보락 수지, p-시아노페놀-포름알데히드 노보락 수지 또는 이들 수지의 2 이상의 혼합물일 수 있다. 이들중에서 페놀-포름알데히드 노보락 수지가 바람직하다. 또한, 노보락형 페놀 수지의 분자량은 300 내지 10,000이 바람직하다.

본 발명의 난연성 수지 조성물에서 성분 (A), (B) 및 (C)의 혼합비율은 100: 3 내지 30:3 내지 30 (중량부)가 바람직하다.

성분 (B)의 방향족 포스페이트의 혼합량이 3 중량부 미만이면 충분한 난연성을 얻을 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 방향족 포스페이트의 혼합량이 30 중량부를 초과하면 수득되는 성형품의 기계적 성질이 저하되고, 성형품의 실용성이 떨어지기 때문에 바람직하지 않다. 혼합량은 더욱 바람직하게는 5 내지 20 중량부, 가장 바람직하게는 10 내지 15 중량부이다.

성분 (C)의 페놀 노보락 수지의 혼합량이 3 중량부 미만이면 충분한 난연성을 얻을 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 페놀 노보락 수지의 혼합량이 30 중량부를 초과하게 되면 수득되는 성형품의 기계적 성질이 저하되고 성형품의 실용성이 떨어지기 때문에 바람직하지 않다. 혼합량은 더욱 바람직하게는 5 내지 20 중량부, 가장 바람직하게는 10 내지 15 중량부이다.

본 발명의 난연성 수지 조성물은, 임의로, 필요에 따라 조성물의 물리적 성질을 손상시키지 않는 양으로 다른 난연제, 산화방지제, 충전제, 대전방지제, 보강제, 안정화제, 윤활제, 착색제 및 가스제와 같은 하나이상의 각종 첨가제를 함유할 수 있다.

다른 난연제의 예로 비할로겐계 포스페이트 화합물 및 무기 금속 화합물이 포함된다.

비할로겐계 포스페이트 화합물로는 예를 들어, 트리페닐포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 트리크실릴 포스페이트, 트리메틸 포스페이트, 트리부틸 포스페이트 및 이들의 축합 화합물(예를 들어, 일본국 다이하치 화학공업 주식회사 제품인 CR-741, CR-747 및 CR-733 S)이 포함된다.

무기 금속 화합물로는 예를 들어, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 및 삼산화안티몬이 포함된다.

상기 언급된 난연제중에서, 수산화마그네슘 및 삼산화안티몬과 같은 무기 금속 화합물은 본 발명의 성분 (B)의 방향족 포스페이트와 함께 사용하는 경우 내열성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

산화방지제의 예로 하이드로퀴논계 화합물, 인계 화합물, 페놀계 화합물, 아민계 화합물 및 황계 화합물이 포함된다. 이들 중에서 하이드로퀴논계 화합물 및 인계 화합물은 본 발명의 난연성 수지 조성물에 뛰어난 포깅(fogging)성을 부여할 수가 있기 때문에 바람직하다. 이때, 상기 언급된 산화방지제는 단독으로 사용할 수 있거나, 2 종 이상을 함께 사용할 수 있다.

하이드로퀴논계 화합물의 예로 하이드로퀴논, 2,5-디-*t*-부틸하이드로퀴논, 2,5-디-*t*-아밀하이드로퀴논 및 옥틸하이드로퀴논이 포함된다. 이중에서, 난연성 수지 조성물의 내열성을 향상시킬 수 있기 때문에, 2,5-디-*t*-아밀하이드로퀴논이 특히 바람직하다.

인계 화합물의 예로 예를 들어, 트리페닐포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 디페닐이소데실포스파이트, 비스(2,4-디-*t*-부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트 및 테트라키스(2,4-디-*t*-부틸페닐)4,4-디페닐렌포스포나이트와 같은 3 가 유기인 화합물이 포함된다.

충전제물의 예로 운모, 활석 및 알루미늄과 같은 무기 충전제, 및 목재분과 같은 유기 충전제가 포함된다. 대전방지제의 예로 양이온성 대전방지제 및 비이온성 대전방지제가 포함된다.

보강제의 예로 유리섬유, 금속섬유 및 위스커(whisker)가 포함된다. 안정화제의 예로 벤조페논계 화합물, 살리실레이트계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물 및 아크릴로니트릴계 화합물과 같은 광안정제 및 자외선 흡수제가 포함된다.

또한, 윤활제의 예로 지방산계 화합물 및 고융점 왁스계 화합물이 포함되며; 착색제의 예로 산화티탄 및 프탈로시아닌계 화합물과 같은 안료가 포함된다.

본 발명의 난연성 수지 조성물은 성분 (A), (B) 및 (C) 와, 임의로 상기 언급된 각종 첨가제를 공지 방법으로 혼합하고, 용융혼련(melt-kneading)함으로써 제조할 수 있다. 혼합 및 용융혼련 공정은 단축 압출기, 벤트(vent)형 이축 압출기와 같은 이축 압출기, 헨셀(Henschel) 믹서, 밴버리(Banbury) 믹서, 니더(kneader) 믹서, 롤과 같은 일반적으로 사용되는 장치를 단독으로 또는 두개 이상을 조합하여 사용함으로써 수행할 수 있다. 수득한 난연성 수지 조성물을 공지 방법을 이용하여 성형시킴으로써 원하는 형상을 갖는 성형품, 예를 들어, 판상, 시트상 또는 필름상의 성형품을 제조할 수 있다.

본 발명의 난연성 수지 조성물은 난연 유효 성분으로서 성분 (B)의 방향족 포스페이트와 성분 (C)의 노보락형 페놀 수지를 함께 사용하기 때문에, 이들 성분의 상승작용에 의해 뛰어난 난연효과를 얻을 수 있는 것으로 생각된다.

즉, 노보락형 페놀 수지는 차(char) 형성 성분으로 작용하여 수지에 난연성을 부여하는 것으로 당 업계에 알려져 있다. 따라서, 이 페놀 수지를 사용함으로써 방향족 포스페이트의 사용량을 절감할 수 있고, 수지 고유의 기계적 성질을 저하시킴 없이 뛰어난 난연성을 갖는 수지 조성물을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

## 실시예

본 발명을 이하의 실시예로 더욱 구체적으로 설명할 것이지만, 이들이 본 발명의 범위를 한정하지는 않는다.

실시예 및 비교예에 사용된 각 성분들을 이후 이들의 약어로 나타낸다.

### 성분(A)

(a-1) ABS 수지(일본국 다이셀 화학 주식회사(Daicel Chemical Industries, Ltd.) 제품, 상품명: 세비안 V(CEVIAN V))

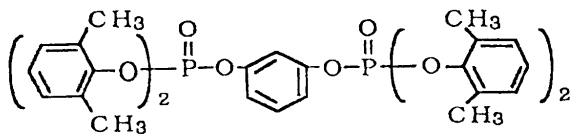
(a-2) ABS 수지(한국 제일모직 주식회사(Cheil Industries Inc.) 제품, 상품명: 스타라이트(STARLIGHT))

### 성분(B)

(b-1) 용점 98 내지 101℃인 하기 화학식 (1a)의 화합물(다이하치 화학공업 주식회사 제품, 상품명: PX-200):

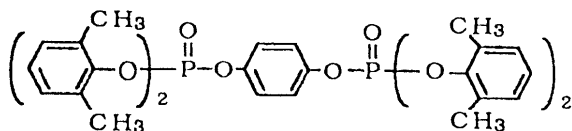
화학식 1a





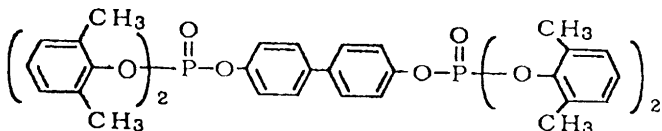
(b-2) 융점 171 내지 173℃인 하기 화학식(1b)의 화합물(다이하치 화학공업 주식회사 제품, 상품명: PX-201):

화학식 1b



(b-3) 융점 187 내지 189℃인 하기 화학식(1c)의 화합물(다이하치 화학공업 주식회사 제품, 상품명: PX-202):

화학식 1c

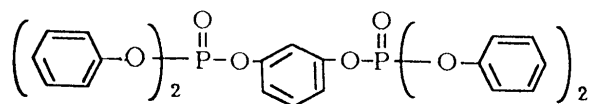


(b-4) 융점 136 내지 138℃인 트리스(2,6-디메틸페닐)포스페이트(다이하치 화학공업 주식회사 제품, 상품명: PX-130).

(b'-1) 융점 49 내지 50℃인 트리페닐 포스페이트(다이하치 화학공업 주식회사 제품, 상품명: TPP)

(b'-2) 상온에서 액체인 하기 화학식(1g)의 화합물(다이하치 화학공업 주식회사 제품, 상품명: CR-733S):

화학식 1g



성분(C)

(c-1) 페놀-포름알데히드 노보락 수지(아라카와 화학공업 주식회사(Arakawa Chemical Industry Co., Ltd.) 제품, 상품명: 타마놀(Tamanol)-759)

#### 실시예

표 1에 표시된 성분 및 혼합비율(중량부)을 사용하여 난연성 수지 조성물을 제조하였다. 성분들을 헨셀 믹서에서 혼합하고, 벤트형 이축 압출기(도시바 기계 주식회사(Toshiba Machine Co., Ltd.) 제품, TEM-37BS)에서 용융혼련하여 난연성 수지 조성물을 펠렛으로 제조하였다. 그 후, 수득한 수지 조성물을 사출 성형기에서 성형하여 난연성 시험 및 기계적 성질 측정용 시료를 수득하였다.

수득한 수지 조성물의 물리적 성질을 다음 방법에 의해 평가하였다.

난연성(실시예 1 내지 11)



산소지수(LOI): JIS K-7201 에 준거

기계적 성질(실시예 1 내지 11)

아이조드(Izod) 충격 강도: JIS K-7110 에 준거

하중굴곡온도: JIS K-7207 에 준거

비카트(vicat) 연화온도: JIS K-7206 에 준거

물 흡수성(실시예 11)

비등흡수율 및 흡수량: JIS K-7209의 A 법에 준거

그러나, 시험편은 크기 61.5mm×12.9mm×3.1mm의 것을 사용하고 계산식은 상기 규격의 "8. 계산"중 A 법 (1) 및 (2)를 이용하였다.

수득한 난연성 수지 조성물의 평가결과를 수지 조성물의 성분 및 혼합비율과 함께 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	실시예										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(A) 성분											
a-1	100	100									
a-2			100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 성분											
b-1	10	13.3	10	13.3						7.5	15
b-2					10	13.3					
b-3							10	13.3			
b-4									15	7.5	
(C) 성분											
c-1	10	6.7	10	6.7	10	6.7	10	6.7	5	5	5
난연성 수지 조성물의 평가 결과											
LOI (%)	31.1	30.7	28.9	33.3	29.4	33.8	28.1	32.5	32.5	35.5	33.8
아이조드 충격 강도	5.9	6.6	16.7	16.6	17.3	16.8	16.7	16.0	15.9	13.7	11.4
하중굴곡온도 (℃)	68.9	66.2	72.0	70.5	75.0	72.8	77.8	75.2	72.6	70.3	65.8
비카트연화온도 (℃)	81.3	80.1	84.0	82.0	86.8	85.1	88.5	86.2	84.8	81.5	79.5
흡수량 (wt%)											0.46
표면적당 흡수량 (mg/cm <sup>2</sup> )											0.51

비교예

표 2에 표시된 성분 및 혼합비율로 난연성 수지 조성물을 제조하는 것 이외에는, 실시예와 동일한 방법으로 시료를 수득하였다. 수득한 수지 조성물의 물리적 성질을 실시예와 동일한 방법으로 평가하였다. 난연성 및 기계적 성질의 평가는 비교예 1 내지 8로, 흡수성의 평가는 비교예 7 및 8로 수행하였다.

수득한 난연성 수지 조성물의 평가결과를 수지 조성물의 성분 및 혼합비율과 함께 표 2에 나타내었다.

[표 2]

	비교예							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(A) 성분								
a-1	100	100						
a-2			100	100	100	100	100	100
(B) 성분								
b'-1	10	13.3	10	13.3			15	
b'-2					10	13.3		15
(C) 성분								
c-1	10	6.7	10	6.7	10	6.7	5	5
난연성 수지 조성물의 평가 결과								
LOI (%)	28.9	32.5	31.1	32.9	31.6	34.6	32.5	30.3
아이조드 총격 강도	4.8	4.5	13.8	12.8	13.2	11.1	11.2	8.9
하중굴곡온도 (℃)	58.6	55.2	61.1	59.3	65.2	62.1	58.5	61.3
비카트연화온도 (℃)	70.5	67.3	72.2	69.7	75.4	72.8	67.8	71.2
흡수량 (wt%)							0.50	0.51
표면적당 흡수량 (mg/cm <sup>2</sup> )							0.64	0.65

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명의 난연성 수지 조성물은 ABS 수지에 특정 방향족포스페이트 및 노보락형 페놀 수지를 첨가하여 제조되기 때문에, 본 발명은 할로젠원자를 함유하지 않고 성형 또는 연소시에 부식성 또는 유독성 가스를 발생하지 않으며, 저휘발성과 고도의 난연성 및 기계적 성질을 갖고, 흡수나 팽윤에 의한 전기적 성질의 저하없이 내가수분해성이 뛰어난 난연성 ABS 수지 조성물을 제공할 수 있다.

따라서, 본 발명의 난연성 수지 조성물은 예를 들어 텔레비전 또는 퍼스널 컴퓨터와 같은 각종 전기와 전자부품, 또는 자동차부품과 같은 고온 및 고습의 가혹한 조건하에서도 사용할 수 있다.

또한, 본 발명의 난연성 수지 조성물은 할로젠원자를 함유하지 않기 때문에 실질적으로 인체에 대한 유독성 또는 성형장치의 부식성과 같은 안전성에 문제가 없다.

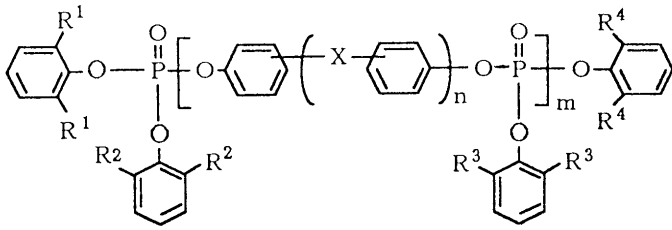
본 발명이 실시예에 의해 충분히 설명되었더라도, 다양한 변경 및 변형이 당 업계의 숙련자들에게 명백함은 물론이다. 따라서, 이러한 변경 및 변형이 본 발명의 영역을 벗어나지 않는다면 이들은 본 발명에 포함되는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(A) ABS 수지; (B) 하기 화학식 (1) 로 표시되는 용점 80 ℃ 이상의 방향족 포스페이트; 및 (C) 노보락형 페놀 수지를 함유하되, (A), (B) 및 (C) 가 100:3 내지 30:3 내지 30 중량부의 비로 혼합된 난연성 수지 조성물:

화학식 1



상기식에서,

$R^1$  내지  $R^4$  는 동일하거나 상이하며 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알킬 그룹이나, 단  $R^1$  내지  $R^4$  가 모두 수소원자인 경우는 제외되며,

X 는 결합,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$  또는  $-\text{N}=\text{N}-$  이고,

n 은 0 또는 1 의 정수이며,

m 은 0 내지 5 의 정수이다.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제 1 항에 있어서, (A), (B) 및 (C) 가 100:5 내지 20:5 내지 20 중량부의 비로 혼합된 난연성 수지 조성물.

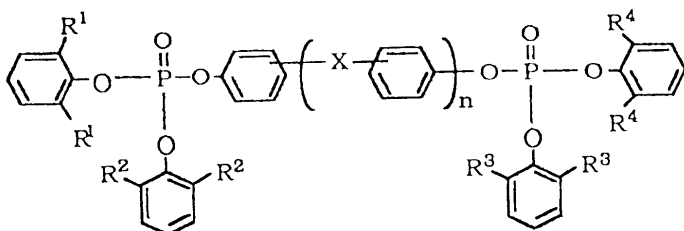
청구항 4.

제 1 항에 있어서, (A), (B) 및 (C) 가 100:10 내지 15:5 내지 10 중량부의 비로 혼합된 난연성 수지 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 화학식(1)의 방향족 포스페이트가 하기 화학식(2)로 표시되는 화합물인 난연성 수지 조성물:

화학식 2



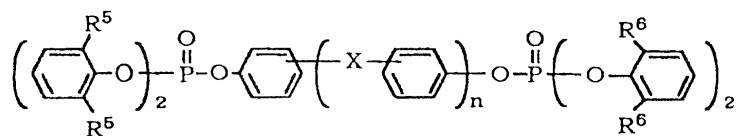
상기식에서,

R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>, X 및 n 은 화학식(I)에 정의된 바와 같다.

## 청구항 6.

제 5 항에 있어서, 화학식(2)의 방향족 포스페이트가 하기 화학식(3)으로 표시되는 화합물인 난연성 수지 조성물:

화학식 3



상기식에서,

R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup> 는 동일하거나 상이하며 탄소원자수 1 내지 3의 알킬 그룹이고,

X 및 n 은 화학식(1)에 정의된 바와 같다.

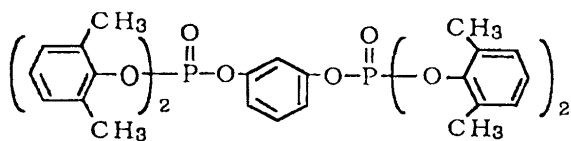
## 청구항 7.

제 6 항에 있어서, 화학식(3)의 R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup> 이 각각 메틸인 난연성 수지 조성물.

## 청구항 8.

제 1 항에 있어서, 화학식(1)의 방향족 포스페이트가 하기 화학식 (1a)로 표시되는 화합물인 난연성 수지 조성물:

화학식 1a



## 청구항 9.

제 1 항에 있어서, (C)의 노보락형 페놀 수지가 분자량 300 내지 10,000의 페놀-포름알데히드 노보락 수지인 난연성 수지 조성물.