



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0132004
(43) 공개일자 2013년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 67/00 (2006.01) *C08K 5/49* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *C09K 21/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0056028
 (22) 출원일자 2012년05월25일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 삼양사
 서울특별시 종로구 종로33길 31 (연지동)
 (72) 발명자
권영록
 대전광역시 유성구 화암동 63-2
구명술
 대전광역시 유성구 지족동 반석마을아파트
 105-702
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
최규팔

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **기계적 특성이 우수한 비할로젠 난연화 폴리에스테르 수지 조성물 및 이의 성형품**

(57) 요약

본 발명은 기계적 특성이 우수한 비할로젠 난연화 폴리에스테르 수지 조성물 및 이의 성형품에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리에스테르 기반의 수지 조성물에 포스포네이트/포스포네이트계 난연제, 질소계 난연제 및 무기 필러를 특정 함량으로 포함하고, 바람직하게는 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 추가로 포함함으로써, 할로젠을 함유하지 않으면서도 할로젠계 난연 폴리에스테르 수지 조성물과 비교하여 동등 수준의 난연성, 기계적 물성, 내열성, 표면품질, 가공성 및 성형성, 표면 특성 등을 나타내고, 다양한 두께에서의 높은 난연성을 구현할 수 있는 폴리에스테르 수지 조성물 및 이의 성형품에 관한 것이다.

(72) 발명자
변중웅
경상남도 거창군 거창읍 중앙리 110-1

조성환
대전광역시 서구 만년동 초원아파트 103-812

특허청구의 범위

청구항 1

조성물 총 중량을 기준으로

- (A) 폴리에스테르 수지 38~74 중량%;
- (B) 포스포네이트계 난연제 2~9 중량%;
- (C) 포스피네이트계 난연제 5~9 중량%;
- (D) 질소계 난연제 1~4 중량%; 및
- (E) 무기 필러 15~40 중량%;

를 포함하는 비할로겐 난연화 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리에스테르 수지 성분 (A)가 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리프로필렌테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 비할로겐 난연화 폴리에스테르 수지 조성물.

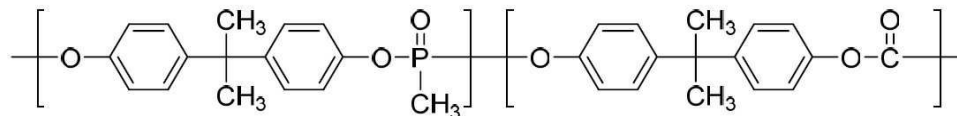
청구항 3

제1항에 있어서, 폴리에스테르 수지 성분 (A)의 25℃에서의 고유점도(IV)가 0.45 ~ 1 dl/g인 것을 특징으로 하는 비할로겐 난연화 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 포스포네이트계 난연제 성분 (B)가 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위구조를 갖는 것을 특징으로 하는 비할로겐 난연화 폴리에스테르 수지 조성물:

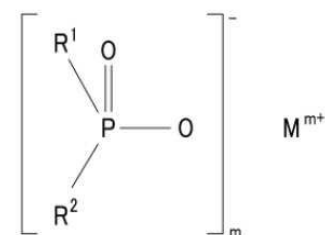
[화학식 1]



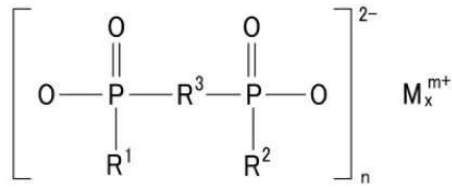
청구항 5

제1항에 있어서, 포스피네이트계 난연제 성분 (C)가 하기 화학식 2로 표시되는 모노포스피네이트, 하기 화학식 3으로 표시되는 다이포스피네이트 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 비할로겐 난연화 폴리에스테르 수지 조성물:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 선형 또는 분지쇄의 C₁-C₆ 알킬 또는 페닐을 나타내고, R³는 선형 또는 분지쇄의 C₁-C₁₀ 알킬렌, C₆ 아틸렌, 하나 이상의 C₁-C₁₀ 알킬로 치환된 C₆ 아틸렌, 또는 하나 이상의 C₆ 아틸로 치환된 C₁-C₁₀ 알킬렌을 나타내며, M은 칼슘, 마그네슘, 아연 또는 알루미늄이고, m은 2 또는 3이고, n은 1 내지 3 이고, X는 1 또는 2이다.

청구항 6

제1항에 있어서, 질소계 난연제 성분 (D)가 멜라민, 멜라민 시아누레이트, 트리페닐 이소시아누레이트, 멜라민 폴리포스포네이트, 멜라민 포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트, 알킬아민 포스페이트, 피페리딘산 폴리포스페이트 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 비할로겐 난연화 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 무기 필러 성분(E)가 유리섬유, 탄소섬유, 유리 비드, 유리 플레이크, 클레이, 카올린, 탈크, 마이카, 탄산칼슘 및 황산바륨으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 비할로겐 난연화 폴리에스테르 수지 조성물.

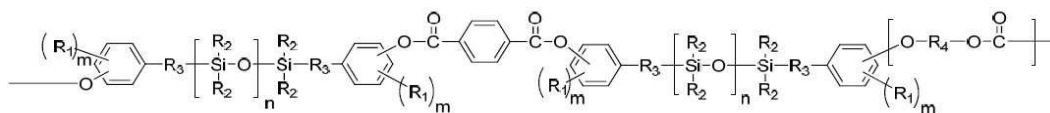
청구항 8

제1항에 있어서, 조성물 총 중량을 기준으로 (F) 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 3~5 중량%를 추가로 포함 하는 것을 특징으로 하는 비할로겐 난연화 폴리에스테르 수지 조성물.

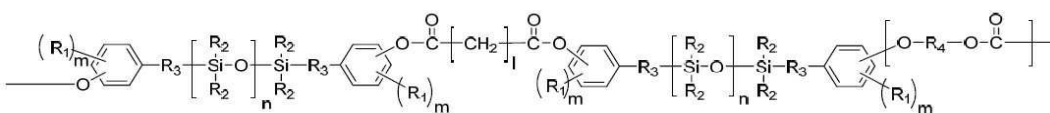
청구항 9

제8항에 있어서, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 성분(F)가 하기 화학식 4 또는 5에 나타난 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 비할로겐 난연화 폴리에스테르 수지 조성물:

[화학식 4]



[화학식 5]



상기에서, R₁은 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 알킬기, 알콕시기, 또는 아틸기를 나타내고, R₂는 독립적으로 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내며, R₃는 독립적으로 탄소수 2 내지 8 의 알킬렌기를 나타내고, R₄는 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 알콕시, 할로겐 원자, 또는 니트로로 치환되거나 비 치환된 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기를 나타내며, l은 1 내지 20, m은 0 내지 10, n은 2 내지 1000의 정수를 나타낸다.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 비할로겐 난연화 폴리에스테르 수지 조성물을 가공하여 제조되는 것을 특징으로 하는 성형품.

청구항 11

제10항에 있어서, 프린터 정착기의 하우징에 사용되는 것을 특징으로 하는 성형품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기계적 특성이 우수한 비할로겐 난연화 폴리에스테르 수지 조성물 및 이의 성형품에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리에스테르 기반의 수지 조성물에 포스포네이트/포스피네이트계 난연제, 질소계 난연제 및 무기 필러를 특정 함량으로 포함하고, 바람직하게는 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 추가로 포함함으로써, 할로겐을 함유하지 않으면서도 할로겐계 난연 폴리에스테르 수지 조성물과 비교하여 동등 수준의 난연성, 기계적 물성, 내열성, 표면품질, 가공성 및 성형성, 표면 특성 등을 나타내고, 다양한 두께에서의 높은 난연성을 구현할 수 있는 폴리에스테르 수지 조성물 및 이의 성형품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 폴리에스테르 수지는 기계적/전기적 성질과 물리적/화학적 성질이 뛰어나 자동차, 전기/전자기기, 사무기기 등의 광범위한 분야에 적용되고 있다. 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 수지는 경제성, 내열성, 내약품성, 전기적 특성, 기계적 강도 및 성형 가공성이 우수하여 자동차, 전기/전자부품 등 다양한 분야에서 복합 재료로서 널리 사용되고 있으며, 그 사용량 또한 증가하고 있다.

[0003] 폴리에스테르 수지에 유리섬유, 탈크, 마이카, 층상 실리케이트 등의 무기 필러를 첨가할 경우, 인장 강도, 굴곡 강도와 같은 기계적 물성 및 내열성이 크게 향상되어 보다 다양한 용도에 적용될 수 있다. 그러나 다수의 적용에는 기계적 물성 및 내열성과 더불어 난연성을 함께 요구하고 있으며, 이에 폴리에스테르 수지에 난연성을 부여하기 위한 다양한 방법의 개발이 진행되어 왔다.

[0004] 폴리에스테르 수지는 불에 잘 타는 성질이 있기 때문에 난연성을 필요로 하는 분야에서는 유기 할로겐계 난연제 또는 보조 난연제를 별도로 첨가하는 방법으로 난연성을 부여하여 왔다. 그러나, 근래 들어 할로겐계 난연제의 사용에 대해 환경적 측면에서 다양한 규제가 이루어지고 있으며, 실제로 유럽 일부 국가들은 화재 및 소각 시의 다이옥신 발생을 우려하여 폴리브로미네티드 바이페닐(polybrominated biphenyl, PBB) 및 폴리브로미네티드 디페닐에테르(polybrominated diphenylether, PBDE) 등의 난연제 사용 규제를 제안한 바 있다. 또한, 자동차 및 전기/전자부품에서의 환경 안전성 평가에 기인하여 유해 중금속 및 브롬계 난연제 일부, 안티몬 화합물 등의 사용을 엄격히 제한하려는 시도도 있었다.

[0005] 이에, 포스피네이트 및 멜라민 시아누레이트, 멜라민 포스포네이트 등의 비할로겐계 난연제 및 난연 보조제를 이용하는 다양한 연구가 진행되어 왔으며, 할로겐 난연제를 사용하여 난연성을 부가하는 기존의 폴리에스테르 수지 조성물 시장이 최종 제품의 특성에 따라 비할로겐계 난연제 및 난연 보조제를 이용하는 조성물에 의하여 미세하게 대체되고 있는 상황이다.

[0006] 그러나 할로겐계 난연제를 사용하여 개발되는 폴리에스테르 조성물이 구현하는 박막에서의 탁월한 난연 특성 및 기계적 물성, 내열성 등에 비하여 비할로겐 난연 폴리에스테르 조성물이 구현하는 성능 수준은 아직 많이 모자란 것이 사실이며, 현재까지 난연 특성 및 제반 기계적 물성을 완벽하게 대체할 수 있는 난연 시스템의 개발은 이루어지지 않고 있다. 또한 개발 후 이루어지는 대량생산 시스템 하에서 발현되어야 하는 지속적인 성형 안정성 및 생산성이 현저히 부족하여 기존의 할로겐계 난연화 폴리에스테르 수지 조성물을 대체하는 것에는 큰 난점이 존재하고 있다.

[0007] 따라서 고온 환경에서의 장시간 사용, 화재발생 가능성이 있는 장소에서의 사용 내지 난연 특성과 동시에 우수한 기계적 물성의 발현이 요구되는 중요 부품에의 사용에 적합한 성형품 제조를 위해서는 여전히 기존의 할로겐계 난연제 시스템을 활용한 폴리에스테르 수지 조성물이 지속적으로 사용되고 있다.

[0008] 또한, 난연 폴리에스테르 조성물이 사용되는 다양한 용도 중 그 특성을 잘 나타내는 용도중의 하나가 프린터와 같은 OA 기기의 정착기 하우징이다. 프린터 내에서 고온의 열을 발생시켜 토너를 용지에 정착시키는 정착기 하우징의 경우, 180~200℃ 이상의 온도를 15초 이내에 방출하고 이를 최소 10,000회 이상 반복적으로 구현해야 하

기 때문에, 매우 우수한 난연성 및 고온 안정성이 요구된다. 또한 제품의 경량화, 소형화에 따라 성형품의 구조가 매우 미세하고 복잡하여, 성형용 수지 조성물이 높은 수준의 흐름 특성 및 가공성을 지녀야 하고, 동시에 고열, 고온에 장시간 방치되어 반복적으로 구동되는 사용 환경에서 높은 장기 내열성 및 난연성을 유지할 것이 필수적으로 요구된다. 이러한 높은 내열성 및 기계적 특성과 난연성 및 가공성을 동시에 구현하기 위해서, OA 기기의 정착기 하우징에는 기존의 할로젠계 난연제를 사용한 폴리에스테르 수지 조성물이 여전히 사용되고 있다.

[0009] 대한민국 공개특허 제10-2007-0003786호는 폴리부타디엔테레프탈레이트에 멜라민 시아누레이트를 질소계 난연제로 사용하고, 아연-다이에틸포스피네이트를 추가의 난연제로 사용하며, 유리섬유 30%가 첨가되어 제조된 비할로젠 난연 폴리에스테르 조성물을 개시하고 있다. 이 공개특허에서는 각각 12% 정도의 함량으로 질소계 난연제 및 포스피네이트계 난연제를 사용하여 0.8mm 두께에서 UL94 기준 V-0 등급의 우수한 난연성을 구현하였으나, 첨가된 난연제의 함량 범위 수준의 할로젠 난연제를 사용한 폴리에스테르 조성물과 비교시 기계적 특성이 저하되는 문제가 있다. 실제로 이 공개특허에 제시된 결과에 따르면 충격강도에 있어서 약 50%의 저하를 나타내고 있으며, 고온 방치 후 인장강도 보유력에서도 1주일만에 20%가 저하되어 최종 제품 구현 시 고온 환경에서의 안정성이 열악함을 알 수 있다. 따라서, 이 공개특허에 따른 조성물은 기존의 할로젠계 난연 폴리에스테르 조성물 대비 환경 친화성은 우수하나, 실제로 적용되기는 무리가 있을 것으로 판단된다.

[0010] 대한민국 공개특허 제10-2010-0118374호는 폴리에스테르 수지에 포스페이트계 난연제와 알미늄 포스피네이트, 질소계 난연상승제를 사용하고, 층상 구조의 실리케이트를 첨가한 비할로젠 난연 폴리에스테르 수지 조성물을 개시하고 있다. 이 공개특허에 개시된 조성물은 인장강도, 충격강도의 측면에서 기존의 할로젠계 난연제를 사용한 폴리에스테르 조성물 대비 동등 수준의 기계적 특성을 나타낸다. 그러나, 난연성 측면에서는 기존의 할로젠 난연제를 사용한 조성물 대비 열악하다.

[0011] 대한민국 공개특허 제10-2010-0071471호 또한 기계적 특성이 향상된 비할로젠 난연 폴리에스테르 조성물을 개시하고 있다. 이 공개특허에서는 폴리부틸렌테레프탈레이트에 포스피네이트 난연제, 디아릴 포스페이트 난연제, 차르(char)를 생성하기 위한 폴리페닐렌 에테르계 수지, 유리섬유를 첨가한 비할로젠 난연 조성물이 제시되어 있다. 이 조성물은 우수한 난연성을 보이지만, 기존의 할로젠계 폴리에스테르 소재와 동등한 수준의 기계 특성을 부여하기 위해서는 유리섬유를 60%까지 첨가하여야 하며, 이러한 유리 섬유증량은 성형품의 외관 특성 및 유동 특성에 좋지 않은 영향을 미친다.

[0012] 요컨대, 상기한 바와 같은 종래의 비할로젠 난연 폴리에스테르 조성물의 난연성을 높이면 기계적 특성 및 내열성이 저하되는 문제점이 있으며, 이를 보강하기 위해 유리섬유 등의 무기물을 과량 첨가하면 비중 증가, 유동성 감소, 성형품의 외관 특성 저하의 문제가 발생한다.

[0013] 따라서, 다양한 두께에서의 우수한 난연성을 구현하면서, 무기물의 증량 없이도 기존의 할로젠계 난연 폴리에스테르 조성물 대비 동등 수준의 기계적 특성을 확보하고, 가공 중 또는 최종 성형품의 사용환경에서 유해한 할로젠계 물질을 발생시키지 않는 비할로젠 난연 폴리에스테르 수지 조성물의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 난연성은 물론 기계적 물성, 내열성, 치수 안정성, 표면품질 및 가공성이 우수하며 할로젠계 유해 물질이 발생되지 않는 비할로젠 난연화 폴리에스테르 수지 조성물 및 이의 성형품을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기한 기술적 과제를 달성하고자 본 발명은, 조성물 총 중량을 기준으로 (A) 폴리에스테르 수지 38~74 중량%; (B) 포스포네이트계 난연제 2~9 중량%; (C) 포스피네이트계 난연제 5~9 중량%; (D) 질소계 난연제 1~4 중량%; 및 (E) 무기 필러 15~40 중량%;를 포함하는 비할로젠 난연화 폴리에스테르 수지 조성물을 제공한다.

[0016] 본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면, 상기 비할로젠 난연화 폴리에스테르 수지 조성물은 조성물 총 중량을 기준으로 (F) 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 3~5 중량%를 추가로 포함한다.

[0017] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 비할로젠 난연화 폴리에스테르 수지 조성물을 가공하여 제조되는 것을 특징으로 하는 성형품이 제공된다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은 할로겐계 물질을 포함하지 않으면서도 다양한 두께에서 높은 난연성을 구현함과 동시에, 기존에 다양한 용도로 사용되어 온 할로겐계 난연 폴리에스테르 소재의 수준으로 기계적 물성, 내열성, 표면품질, 가공성 및 성형성 등을 우수하게 유지할 수 있다. 따라서, 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물로부터 제조된 성형품은 기존의 할로겐계 난연 폴리에스테르 수지 조성물이 다양하게 적용되고 있는 자동차, 전기/전자부품, 사무기기 등 다양한 용도로 적용될 수 있으며, 특히 프린터 등 각종 OA 기기 등에 있어서 주요 부품인 정착기의 하우징 등에 유용하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물을 구성요소별로 상세히 설명한다.

[0020] (A) 폴리에스테르 수지

[0021] 본 발명의 조성물에 포함되는 폴리에스테르 수지는 본 발명 조성물의 주 성분으로서, 일반적으로 기계적/전기적 성질 및 물리적/화학적 성질이 우수한 수지이다.

[0022] 폴리에스테르 수지로는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리프로필렌테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 내열성, 내약품성, 전기적 특성, 기계적 강도 및 성형 가공성이 우수하고 경제적 측면에서 유리한 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 수지를 사용한다.

[0023] 또한, 가공성 및 기계적 물성 측면에서, 폴리에스테르 수지의 25℃에서의 고유점도(IV)는 0.45~1 dl/g인 것이 바람직하고, 0.5~0.8 dl/g인 것이 더욱 바람직하다.

[0024] 폴리에스테르 수지는 본 발명 조성물 총 중량에 대하여 38~74 중량%, 더욱 바람직하게는 40~65 중량%로 포함된다. 그 함량이 38 중량% 미만이면 난연제 및 무기 필러에 대한 폴리에스테르 수지의 양이 상대적으로 감소하여 투입 및 압출시 가공 효율이 저하되고, 무기 필러의 돌출로 인해 성형품의 외관 불량 발생 확률이 높아진다. 반대로, 그 함량이 74 중량%를 초과하면 고화속도가 늦어져 생산성이 감소하고, 후 변형에 의한 치수 불안정성이 상대적으로 커지며, 효과적인 난연 특성을 구현을 위해서는 과량의 난연제를 첨가해야 하는 문제가 발생한다.

[0025] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 폴리에스테르 수지는 적어도 하나 이상의 방향족, 지방족 또는 지환족 디카르복실산과 적어도 하나 이상의 지방족 또는 지환족 글리콜을 축중합하여 제조된 것일 수 있다. 바람직하게는, 방향족 디카르복실산은 6 ~ 20개의 탄소원자로 이루어지고, 지방족 또는 지환족 디카르복실산은 3 ~ 20개의 탄소원자로 이루어지며, 지방족 또는 지환족 글리콜은 2 ~ 20개의 탄소원자로 이루어진다.

[0026] 폴리에스테르 수지는 상기한 바와 같은 디카르복실산 화합물과 글리콜 화합물을 사용하여 합성할 수 있다. 디카르복실산 화합물과 글리콜 화합물을 사용한 폴리에스테르 수지의 제조는 보통 에스테르 반응과 축중합 반응의 2 단계로 수행되며, 그 제조과정은 이미 당업계에 잘 알려져 있다. 디카르복실산 화합물로는 테레프탈산, 이소프탈산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세바스산, (1,4-, 1,5-, 2,3-, 2,6- 또는 2,7-)나프탈렌디카르복실산, 4,4'-바이페닐디카르복실산, 4,4'-디벤질디카르복실산 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 테레프탈산, 이소프탈산 또는 이들의 혼합물을 사용한다. 글리콜 화합물로는 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-시클로헥산디올, (1,2-, 1,3- 또는 1,4-)시클로헥산디메탄올, 네오펜틸글리콜, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-시클로부탄디올 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 에틸렌글리콜, 시클로헥산디메탄올 또는 이들의 혼합물을 사용한다.

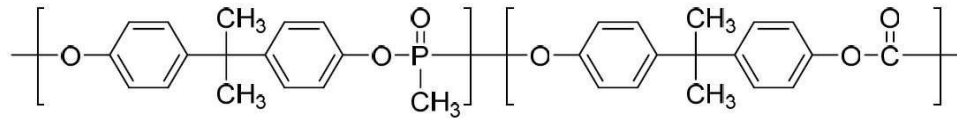
[0027] (B) 포스포네이트계 난연제

[0028] 본 발명의 조성물에 포함되는 포스포네이트계 난연제는 조성물에 난연성을 부여하며 이와 동시에 표면 특성 및 가공성, 기계적 물성의 상승을 돕는 성분이다.

[0029] 본 발명에 있어서는 통상의 다양한 포스포네이트계 난연제를 사용할 수 있으며, 바람직하게는, 분자내에 인산에스테르 결합을 도입하여 반응성이 있는 가교화된 폴리포스포네이트 구조를 가지며, 폴리카보네이트와 공중합된 난연제를 사용하는 것이 우수한 난연성과 기계적 특성을 구현하는 데에 적합하다. 구체적으로는, 하기 화학식

1에 나타낸 바와 같은 반복 단위구조를 갖는 난연제를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0030] [화학식 1]



[0032] 상기 화학식 1 난연제에 있어서, 바람직하게는, 인 함유량이 6.5 중량%이고, 중량평균분자량은 45000~50000이다.

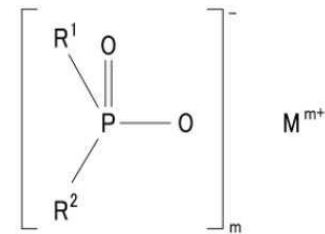
[0033] 포스포네이트계 난연제는 조성물 총 중량에 대하여 2~9 중량%, 더욱 바람직하게는 2~4 중량% 포함된다. 그 함량이 2 중량% 미만이면 다양한 두께(예컨대, 0.8mm 또는 1.6mm)에서의 난연성이 효과적으로 부여되기 어려우며, 그 함량이 9 중량%를 초과하면 난연성은 증대되나 열변형 온도가 심각하게 저하되어 기계적 강도가 우수한 비할로겐 친환경 난연화 폴리에스테르 조성물을 제조하기 어렵다.

[0034] **(C) 포스피네이트계 난연제**

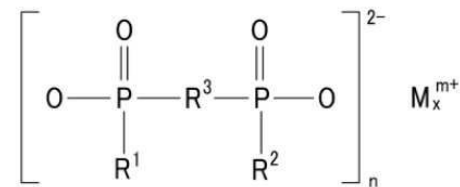
[0035] 본 발명에서는 비 할로겐계 난연제로서 상기 포스포네이트계 난연제와 함께 포스피네이트계 난연제를 사용함으로써, 가공 또는 성형 및 연소 시에 할로겐계 가스를 발생시키지 않아서 친환경적이며, 난연제의 조합을 통한 기계적, 열적 물성의 저하를 최소화할 수 있다.

[0036] 포스피네이트계 난연제로서 바람직하게는 모노포스피네이트 또는 디포스피네이트 난연제를 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면 각각 하기 화학식 2 및 3으로 표시되는 모노포스피네이트 및 디포스피네이트 난연제를 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

[0037] [화학식 2]



[0039] [화학식 3]



[0041] 상기 식에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 선형 또는 분지쇄의 C₁-C₆ 알킬 또는 페닐을 나타내고, R³는 선형 또는 분지쇄의 알킬렌(바람직하게는, C₁-C₁₀ 알킬렌), 아릴렌(바람직하게는, C₆ 아릴렌), 알킬-치환 아릴렌(바람직하게는, 하나 이상의 C₁-C₁₀ 알킬로 치환된 C₆ 아릴렌) 또는 아릴-치환 알킬렌(바람직하게는, 하나 이상의 C₆ 아릴로 치환된 C₁-C₁₀ 알킬렌)을 나타내며, M은 칼슘, 마그네슘, 아연 또는 알루미늄과 같은 금속이고, m은 2 또는 3 이고, n은 1 내지 3이고, X는 1 또는 2이다.

[0042] 포스피네이트계 난연제는 조성물 총 중량에 대하여 5~9 중량%, 더욱 바람직하게는 6~8 중량% 포함된다. 그 함량이 5 중량% 미만이면 다양한 두께(예컨대, 0.8mm 또는 1.6mm)에서의 난연성이 효과적으로 부여되기 어려우며, 9 중량%를 초과하면 난연제 함량의 증가로 인한 열변형 온도 및 인장 강도와 같은 기계적 물성의 저하를 야기하게 되며, 비용 측면에서 불리할 뿐 아니라 압출 및 사출시 투입 및 성형에 있어 가공성에 큰 불리함을 초래할 수 있으며 또한, 성형품의 표면 특성 역시 악화될 수 있다.

[0043] **(D) 질소계 난연제**

[0044] 본 발명에서 질소계 난연제로는 질소-인 함유 난연제가 바람직하게 사용될 수 있다. 구체적으로는, 벨라민, 벨라민 시아누레이트, 트리페닐 이소시아누레이트, 벨라민 폴리포스포네이트, 벨라민 포스페이트, 벨라민 피로포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트, 알킬아민 포스페이트, 피페리딘산 폴리포스페이트 및 이들의 혼합물로부터 선택된 질소-인 함유 난연제를 사용할 수 있다. 또한, 상기 이외의 다양한 질소계 난연제 및/또는 인튜메스نت(intumescent) 첨가제(예를 들면, 디펜타에리트리톨, 전분, 텍스트린 등의 폴리하이드릭 화합물, 무기산 등)를 1종 또는 2종 이상 함께 사용할 수도 있다.

[0045] 질소계 난연제는 조성물 총 중량에 대하여 1~4 중량%, 더욱 바람직하게는 1~3 중량% 포함된다. 그 함량이 1 중량% 미만이면 포스포네이트/포스포네이트 난연제와의 상승효과가 적어 조성물의 난연성이 구현되기가 어려우며, 3 중량%를 초과하면 가공성에 큰 불리함을 초래할 수 있고, 성형 시 다량의 가스가 발생하여 성형품 표면의 품질 저하를 야기할 수 있다.

[0046] **(E) 무기 필러**

[0047] 본 발명의 조성물에 포함되는 무기 필러는 성형품에 기계적 강도, 내열성 및 치수 안정성을 부여함과 더불어 가공성 및 성형성의 향상에 기여하는 성분이다.

[0048] 무기 필러로는 난연성 수지 조성물에 통상적으로 사용되는 무기 필러를 특별한 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 유리섬유, 탄소섬유, 유리 비드, 유리 플레이크, 클레이, 카올린, 탈크, 마이카, 탄산칼슘 및 황산바륨으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 유리섬유를 사용할 수 있다. 유리섬유로는 통상적인 단섬유 길이의 유리섬유(chopped strand), 예컨대 직경 8~18 μ m, 길이 2~7mm로 쪼갬된(chopped) 유리섬유를 사용하는 것이 폴리에스테르 수지 조성물의 가공성 및 기계적 물성 측면에서 바람직하다. 수지와 접착력 향상을 위해 커플링제(coupling agent)를 추가적으로 도입할 수도 있다.

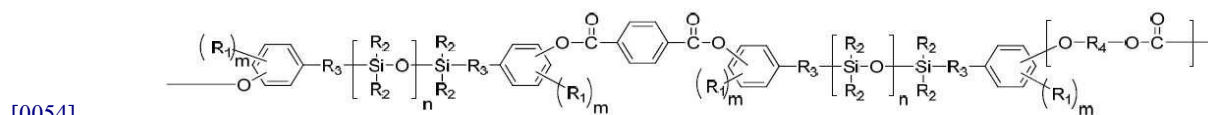
[0049] 무기 필러는 조성물 총 중량에 대하여 15~40 중량%, 더욱 바람직하게는 20~40 중량% 포함된다. 그 함량이 15 중량% 미만이면 기계적 강도 및 내열성 개선 효과가 미미해지며, 그 함량이 40 중량%를 초과하면 가공성이 떨어지고, 무기 필러가 성형품의 외관으로 돌출되어 표면 특성이 현저히 저하되는 단점이 있다.

[0050] **(F) 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체**

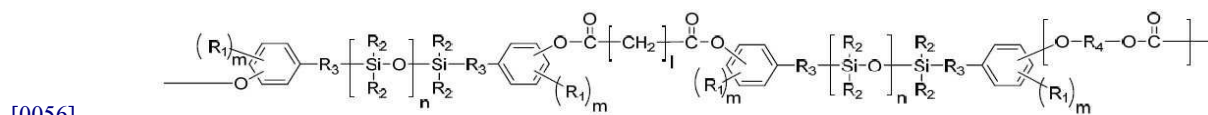
[0051] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 추가로 포함할 수 있다.

[0052] 본 발명의 조성물에 포함가능한 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체는 바람직하게는 하기 화학식 4 또는 5에 나타낸 구조를 가질 수 있다.

[0053] [화학식 4]



[0055] [화학식 5]



[0057] 상기 화학식 4 및 5에서, R₁은 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 알킬기, 알콕시기, 또는 아릴기를 나타낼 수 있고, R₂는 독립적으로 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타낼 수 있으며, R₃는 독립적으로 탄소수 2 내지 8의 알킬렌기를 나타낼 수 있고, R₄는 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 알콕시, 할로젠 원자, 또는 니트로로 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기를 나타낼 수 있으며, l은 1 내지 20, m은 0 내지 10, n은 2 내지 1000의 정수를 나타낼 수 있다.

[0058] 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체는 방향족, 지방족 또는 방향족과 지방족을 동시에 지니는 구조를 가질 수 있고, 할로젠, 산소, 질소 및/또는 황을 포함할 수도 있다.

- [0059] 본 발명의 조성물에 포함가능한 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체는, 또한 바람직하게는 히드록시 말단 실록산을 포함할 수 있으며, 그 함량은 공중합체 총 중량의 0.5~20 중량% 수준인 것이 바람직하다. 본 발명의 조성물에 포함가능한 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체는, 또한 바람직하게는 15,000~200,000 범위의 점도평균분자량을 가질 수 있다.
- [0060] 본 발명의 조성물에 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체가 포함되는 경우, 그 함량은 조성물 총 중량에 대하여 3~5 중량%로 사용되는 것이 바람직하다. 그 함량이 3중량% 미만이면 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체에 의한 기계적 물성 및 가공성, 표면 특성의 개선 효과가 미미하며, 5중량%를 초과하면 난연 시험시 발생하는 드립 특성을 효과적으로 방지하기 위한 난연제 함량의 증가를 야기시키고, 이로 인한 열변형 온도 및 인장 강도와 같은 기계적 물성의 저하를 야기하게 되어 바람직하지 않다.
- [0061] **기타 임의의 추가 성분**
- [0062] 상기 설명한 성분들 이외에, 본 발명의 조성물은 그 목적을 벗어나지 않는 범위에서 할로겐 물질을 포함하지 않는 난연화 폴리에스테르 수지 조성물에 일반적으로 사용가능한 첨가제를 추가적으로 포함할 수 있으며, 구체적인 첨가제의 종류 및 함량은 다양한 목적에 따라 당업자가 용이하게 선택할 수 있을 것이다.
- [0063] 일 구체예로, 윤활제, 산화방지제, 광안정제, 가수분해안정제, 이형제, 안료, 대전방지제, 전도성부여제, 자성부여제, 가교제, 향균제, 가공조제, 내마찰제, 내마모제 및 커플링제를 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 조성물에 첨가할 수 있다. 이들 첨가제의 총 사용량은 첨가전 조성물 100 중량부에 대하여 0.2~5 중량부의 함량으로 포함되는 것이 통상적이나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 상기한 바와 같은 각 성분들을 사용하여 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물을 제조하는 방법에는 특별한 제한이 없으며, 당 분야에 공지된 일반적인 수지 조성물 제조 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 예컨대, 각 성분들을 믹서로 혼합하고 균일하게 분산시킴으로써 본 발명의 조성물을 수득할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명의 비할로겐 난연화 폴리에스테르 수지 조성물을 가공하여 제조되는 것을 특징으로 하는 성형품이 제공된다. 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물을 가공하여 성형품으로 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 당 분야에 공지된 일반적인 수지 조성물 가공방법을 사용하여 성형 및 제조할 수 있다. 일 구체예에 따르면, 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물을 통상적으로 사용되는 블렌딩 방법에 의하여 240~280℃의 온도에서 이축 용융 혼련 압출기로 압출하여 성형용 펠릿(pellet)으로 제조하고(이때 압출기의 벤트(vent) 부위에서 진공탈포를 실행하는 것이 더욱 바람직하다), 이어서 제조된 펠릿을 100~120℃에서 4시간 이상 열풍 건조시킨 다음, 사출 성형기로 성형함으로써 최종 성형품을 제조할 수 있다.
- [0066] 본 발명에 따른 폴리에스테르 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품은 할로겐 물질을 포함하지 않으면서도 다양한 두께에서 효과적인 난연 특성을 가지며, 이와 함께 높은 내열성과 기계적 특성을 구현하고 효과적인 가공성 및 외관 특성을 가지고 있는바, 다양한 용도의 성형 제품 및 내/외장 부품으로 사용될 수 있으며, 특히 프린터 정착기의 하우징에 유용하게 적용될 수 있다.
- [0067] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0068] **실시예 1~5 및 비교예 1~12**
- [0069] 본 실시예 및 비교예에서 사용한 성분들은 구체적으로 다음과 같다.
- [0070] (A) 폴리에스테르 수지: 폴리에틸렌테레프탈레이트(고유점도: 0.80 dl/g (25℃, 페놀/테트라클로로에탄 50/50 용액 중))
- [0071] (B) 포스포네이트계 난연제: 화학식 1의 가교화된 폴리포스포네이트(인함량: 6.5 중량%, 중량평균분자량: 약 46000)
- [0072] (C) 포스포네이트계 난연제: 알루미늄 다이에틸폴리포스포네이트(인함량: 23%)
- [0073] (D) 질소계 난연제: 멜라민 폴리포스포네이트(인함량: 12 중량%)
- [0074] (E) 무기 필러: 칩트 유리 섬유(길이: 약 3mm)
- [0075] (F) 화학식 4의 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체(실록산 함량: 10 중량%)

- [0076] (G) 할로겐 난연제: 브로민 폴리스티렌계 난연제(브롬함량: 66 중량%)
- [0077] (H) 안티몬계 난연제: 소듐 안티모네이트(안티몬 함량: 25 중량%)
- [0078] 하기 표 1(실시에 1~5) 및 표 2(비교예 1~12)에 나타낸 성분 및 함량의 원료물질들을 헨셀 믹서로 혼합하여 균일하게 분산시킨 다음, L/D=40, f=25mm인 이축 용융 혼련 압출기로 240~280℃의 온도에서 압출하여 펠렛 형태로 제조하고, 100~120℃에서 4시간 동안 열풍 건조한 후, 240~280℃의 온도로 사출성형하여 폴리에스테르 수지 조성물의 시편을 제조하였다. 무기 필터를 제외한 모든 성분은 주 투입기(main feeder)로 완전 혼합(total mixing)된 상태에서 투입하였고, 무기 필터는 압출기 중간 지점을 통해 측면 투입(side feeding)하였다.
- [0079] 상기와 같이 하여 제조된 각 시편의 물성을 하기의 방법에 의해 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 3(실시에 1~5) 및 표 4(비교예 1~12)에 나타내었다.

- [0080] (1) 인장 강도: ASTM D638에 의거하여 평가하였다.
- [0081] (2) 굴곡 강도: ASTM D790에 의거하여 평가되었다.
- [0082] (3) 충격 강도: ASTM D256(1/8인치 두께, 노치 아이조드)에 의거하여 평가하였다.
- [0083] (4) 열변형 온도(HDT): ASTM D648에 의거하여 18.6 kgf/cm²의 하중으로 평가하였다.
- [0084] (5) 난연성: 미국의 언더라이터즈 래보러토리사(Underwriter's Laboratory Inc.)가 규정하는 UL94 시험방법에 의하여 측정하였다. 이는 수직으로 유지한 일정 크기의 시편에 버너의 불꽃을 10초간 접명한 후의 잔염시간이나 드립성으로부터 난연성을 평가하는 방법이다. 잔염시간은 착화원을 멀리 떨어뜨린 후 시편이 유염 연소를 계속하는 시간의 길이이고, 드립에 의한 면의 착화는 시편의 하단으로부터 약 300mm 아래에 있는 표지용의 면이 시편으로부터의 적하(드립)물에 의해 착화되는 것을 통해 결정되며, 난연성의 등급은 다음과 같이 나누어진다.

구분	V2	V1	V0	HB
각 시료의 잔염시간	30 초 이하	30 초 이하	10 초 이하	난연불가
5 시료의 전체잔염시간	250 초 이하	250 초 이하	50 초 이하	
드립에 의한 면의 착화	있음	없음	없음	

- [0085]
- [0086] (6) 브롬 함량: 관에 브롬용 필터를 부착하고, 일정 시간 동안 50킬로볼트의 고정 전압을 인가한 뒤, XRF 방법을 이용하여 정량 분석하였다. 분위기는 대기 상에서 진행되었으며, 측정 기기로는 SEA 1000A ID2445 를 사용하였다.
- [0087] (7) 외관의 표면 특성: 3mm 두께의 시편을 사출 성형하여, 흐름성이 부족한 박막 성형품의 끝단을 관찰, 유리섬유가 표면에 돌출되었는지를 육안으로 판단하였다 (육안으로 관찰한 표면의 상태에 따라 상대적으로 [◎-우수, ○-양호, X-불량]으로 등급을 정하였다).
- [0088] (8) 성형 가공성: 동일 조건에서 조성물의 압출 시행 시 압출기 다이에서 발생하는 스웰 및 스트랜드의 강도저하 등에 의한 연속 압출의 용이성 및 난이성을 스트랜드가 끊어지는 횟수를 통해 평가하였다. (상대적으로 [◎-지속적 압출가능, ○-비교적 연속공정 가능, X-연속 가공성 취약]으로 등급을 정하였다).

[표 1]

조성(중량%)	실시에				
	1	2	3	4	5
폴리에스테르 수지(A)	57	53	56	64	45
포스포네이트계 난연제 (B)	3	2	4	3	3
포스피네이트계 난연제 (C)	8	8	6	8	7.2
질소계 난연제 (D)	2	2	1	2	1.8
무기 필러 (E)	30	30	30	20	40
폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 (F)	-	5	3	3	3

[0090]

[0091] [표 2]

조성 (중량%)	비교예											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
폴리에스테르 수지(A)	56	60	50	60	60	55	63	59	55	61	77	42
포스포네이트계 난연제 (B)	-	10	20	-	-	5	1	1	3	3	3	3
포스포네이트계 난연제 (C)	-	-	-	10	8	10	6	8	9.6	4.8	8	8
질소계 난연제 (D)	-	-	-	-	2	-	-	2	2.4	1.2	2	2
무기 필러 (E)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	10	45
할로겐 난연제 (G)	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
안티몬계 난연조제 (H)	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0092]

[0093] [표 3]

특성치	실시예				
	1	2	3	4	5
UL94 난연성(0.8mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
UL94 난연성(1.6mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
인장강도(kg/cm ²)	1285	1350	1314	1202	1305
굴곡강도(kg/cm ²)	1456	1521	1488	1344	1544
충격강도(kg cm/cm)	5.1	5.3	5.1	4.6	5
열변형 온도(°C)	205	207	207	203	208
Br 함량(%)	0	0	0	0	0
외관 표면특성	○	◎	◎	◎	○
성형 가공성	○	○	○	◎	○

[0094]

[0095] [표 4]

특성치	비교예											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
UL94 난연성(0.8mm)	V-0	V-2	V-0	V-0	V-1	V-0	V-2	V-1	V-0	V-2	V-0	V-1
UL94 난연성(1.6mm)	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-2	V-0	V-0
인장강도(kg/cm ²)	1300	1200	1240	925	960	1100	1080	1040	1100	1184	1184	1321
굴곡강도(kg/cm ²)	1500	1400	1500	1000	1020	1240	1100	1084	1268	1244	1275	1533
충격강도(kg cm/cm)	5.2	5.2	5.5	4.1	4	4.3	4	4.3	4.4	4.5	4.4	5
열변형 온도(°C)	205	142	100	208	212	155	205	208	206	205	202	208
Br 함량(%)	6.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
외관 표면특성	○	◎	◎	X	X	○	○	X	X	○	○	X
성형 가공성	○	◎	◎	X	X	○	○	X	○	○	○	X

[0096]

[0097] 상기 표 3 및 4로부터 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 실시예 1~5의 비할로겐 폴리에스테르 수지 조성물은 다른 조성의 난연제가 첨가되어 있는 비교예 1~5 보다 다양한 두께에서의 난연 특성이 우수하였으며, 기계적 물성(열변형 온도, 인장 강도, 굴곡 강도, 충격 강도), 표면 특성 및 가공성 또한 양호하였다.