



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월04일
(11) 등록번호 10-1162260
(24) 등록일자 2012년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/52 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01) C08K 9/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7016957
(22) 출원일자(국제) 2005년02월22일
심사청구일자 2009년11월25일
(85) 번역문제출일자 2006년08월23일
(65) 공개번호 10-2007-0009566
(43) 공개일자 2007년01월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/003260
(87) 국제공개번호 WO 2005/080494
국제공개일자 2005년09월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00048664 2004년02월24일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US04871795 A*
US04879327 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시킴가이샤 아테카
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고
(72) 발명자
무라세 히사시
일본국 사이타마켄 사이타마시 시라하타 5초메 2반 13고가부시킴가이샤 아테카 내
나가하마 마사루
일본국 사이타마켄 사이타마시 시라하타 5초메 2반 13고가부시킴가이샤 아테카 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
강일우, 홍기천

전체 청구항 수 : 총 6 항

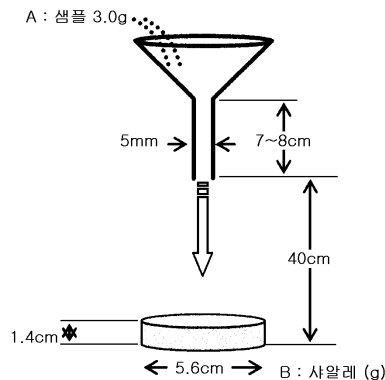
심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 유동성이 개선된 난연제 조성물, 난연성 수지 조성물 및 그성형품

(57) 요약

본 발명은, 인산피페라진, 피로인산피페라진, 폴리인산피페라진 또는 이러한 피페라진염의 2 이상의 화합물로부터 선택되는 피페라진과 무기 인화합물의 염{(A)성분} 1~99중량부와, 인산멜라민, 피로인산멜라민, 폴리인산멜라민 또는 이러한 멜라민염의 2 이상의 혼합물로부터 선택되는 멜라민과 무기 인화합물의 염{(B)성분} 99~1중량부{단 (A)성분과 (B)성분의 합계는 100중량부}, 및 임의의 성분{(C)성분} 0~50중량부로 이루어지는 난연제 조성물에, 25℃에서의 동점도가 5000mm²/s 이하인 실리콘오일{(D)성분} 0.01~20중량부를 첨가처리하여 이루어지는 난연제 조성물로서, 난연성에 뛰어난 뿐만 아니라, 분체 특성이나 흡습성의 개량 효과에도 뛰어나고, 수지에 첨가한 경우에 전기저항의 변화가 작은 난연제가 제공된다.

대표도 - 도1



비말도 시험장치 및 시험방법

(72) 발명자

요시카와 겐이치

일본국 사이타마켄 사이타마시 시라하타 5초메 2
반 13고가부시킴가이샤 아데카 내

다나카 유키

일본국 사이타마켄 사이타마시 시라하타 5초메 2
반 13고가부시킴가이샤 아데카 내

가네다 다카요시

일본국 사이타마켄 사이타마시 시라하타 5초메 2
반 13고가부시킴가이샤 아데카 내

야마키 아키히로

일본국 사이타마켄 사이타마시 시라하타 5초메 2
반 13고가부시킴가이샤 아데카 내

특허청구의 범위

청구항 1

인산피페라진, 피로인산피페라진, 폴리인산피페라진 또는 이러한 피페라진염의 2 이상의 혼합물로부터 선택되는 피페라진과 무기 인화합물의 염(A)성분 1~99중량부, 및 인산멜라민, 피로인산멜라민, 폴리인산멜라민 또는 이러한 멜라민염의 2 이상의 혼합물로부터 선택되는 멜라민과 무기 인화합물의 염(B)성분 99~1중량부(단, (A)성분과 (B)성분의 합계는 100중량부)를 포함하는 난연제 조성물에, 25℃에서의 동점도가 5000mm²/s 이하인 실리콘오일(D)성분 0.01~20중량부를 첨가처리하여 이루어지며,

상기 피페라진과 무기 인화합물의 염(A)성분이 피로인산피페라진을 80중량% 이상 함유하고, 상기 멜라민과 무기 인화합물의 염(B)성분이 피로인산멜라민을 80중량% 이상 함유하는 난연제 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 실리콘오일(D)성분이, 메틸하이드로젠폴리실록산인 난연제 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 실리콘오일(D)성분이, 메틸하이드로젠폴리실록산 구조만을 갖는 실리콘오일과, 적어도 일부에 디메틸폴리실록산 구조를 갖는 실리콘오일을 병용한 것인 난연제 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 실리콘오일(D)성분이 25℃에서의 동점도 1000mm²/s 이하인 난연제 조성물.

청구항 6

폴리올레핀계 수지 100중량부에 대하여, 제 1 항에 기재된 난연제 조성물을 3~70중량부 배합하여 이루어지는, 난연성 폴리올레핀계 수지 조성물.

청구항 7

제 6 항에 기재된 난연성 폴리올레핀계 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 난연성 폴리올레핀계 수지 조성물 성형품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 실리콘오일로 처리된 피페라진 및 멜라민의(폴리/피로)인산염 화합물로 이루어지는 난연제 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 실리콘오일을 첨가 처리함으로써, 2차 응집이 적고, 분체 특성이 뛰어나고, 내수성과 수지에의 분산성이 뛰어난 무기인계 난연제에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 합성수지는 뛰어난 화학적, 기계적 특성에 의해 건축재, 자동차부품, 포장용 자재, 농업용 자재, 가전제품의 하우징재, 완구 등에 넓게 이용되고 있다. 그러나, 많은 합성수지는 가연성 물질이며, 용도에 따라서는 난연화가 불가결하였다. 그리고, 난연화 방법으로는 할로겐계 난연제, 적린(red phosphorus)이나 폴리인산암모늄 등의 폴리인산계 난연제로 이루어지는 무기인계 난연제, 트리아릴인산에스테르 화합물로 대표되는 유기인계 난연제, 금속 수산화물이나 난연조제인 산화 안티몬, 멜라민 화합물을 단독 또는 조합하여 이용하는 것이 널리 알려져 있다.

[0003] 이 중, 할로겐계 난연제는, 난연화 효과에는 뛰어나지만, 연소시에 할로젠화 수소가스나 다이옥신류 등의 유해물질을 발생하기 때문에, 할로겐계 난연제를 이용하지 않는 난연화 방법이 요구되고 있었다. 또한, 수산화 마그네슘 등의 금속 수산화물은 다량으로 배합하지 않으면 난연성을 얻을 수 없기 때문에, 수지의 가공성이나

성형품의 물성을 저하시키는 문제가 있었다. 또한, 인계 난연제에서는 폴리카보네이트 등의 난연화가 뛰어난 인산에스테르 화합물이나, 폴리올레핀의 난연화가 뛰어난 무기인계 난연제가 이용되고 있다. 한편, 범용 수지인 폴리올레핀의 난연화에 유용한 폴리인산암모늄 등의 무기인계 난연제는, 2차 응집하기 쉽기 때문에 수지에의 분산불량을 일으키기 쉽고, 필름이나 섬유 등으로 성형한 경우에는, 성형불량을 일으키는 원인으로도 된다. 또한, 폴리인산암모늄은 가수분해하므로, 흡습성을 저하시키는 것이 필요하였다.

[0004] 무기인계 난연제인 폴리인산암모늄의 응집이나 흡습성을 억제하는 수단으로서는, 일본 특허공개공보 소화61-98722호(특허청구의 범위 참조)에 폴리요소에 의한 코팅이, 일본 특허공개공보 소화61-103962호(특허청구의 범위 참조)에 멜라민/포름알데히드 수지에 의한 코팅이, 일본 특허공개공보 평성3-131508호(특허청구의 범위 참조)에 경화성 실리콘 수지에 의한 코팅이, 유럽특허 제93993호(특허청구의 범위, 특히 청구항 1 참조)에는 에폭시 수지에 의한 코팅이, 일본특허공개공보 평성8-134455호(특허청구의 범위 참조)에는 실리콘오일로 피복된 미분 실리카를 배합하는 것이 제안되고 있다.

[0005] 그러나, 상기 일본특허공개 평성3-131508호에 제안되어 있는 피복방법은, 난연제를 유기용제중에서 처리하는 것으로, 제조비용이 비싸고, 용제나 배수의 처리 등도 필요하고, 무용매로 가능한 처리방법이 요구되고 있었다.

[0006] 또한, 일본특허공개공보 2003-26935호(특허청구의 범위 참조)에는, 폴리인산의 멜라민 및 피페라진과의 복합염과 드립방지제(drip inhibitor)의 병용에 의해, 적은 난연제로 뛰어난 난연화 효과를 얻을 수 있는 것이 제안되어 있다. 이 난연제는, 난연화 효과가 뛰어난 뿐만 아니라, 내수성에도 뛰어나므로 폴리인산암모늄에 비해 취급이 용이하였다.

[0007] 그러나, 상기 일본특허공개공보 2003-26935호(특허청구의 범위 참조) 기재의 난연제를 첨가한 수지에서는, 시간의 경과에 따른 전기저항이 현저하게 저하하기 때문에, 안정된 전기특성이 요구되는 용도에서는 사용할 수 없었다.

[0008] 효율적인 표면처리방법으로서는 일본특허공개공보 2000-63842호(특허청구의 범위 참조)에, 규소함유 피복제의 용제 함유 조성물 또는 수용성 올가노 폴리실록산을 난연제 입자위에 도포하는 것에 의한 폴리인산암모늄이나 폴리인산멜라민 등의 난연제의 표면변성방법이 제안되어 있다. 그러나, 폴리인산피페라진에 대해서는 아무런 기재는 없고, 폴리인산피페라진과 폴리인산멜라민의 조합으로 얻어진 난연제를 실리콘오일처리함으로써, 뛰어난 난연성을 부여하는 것과 함께 배합한 수지의 전기특성을 손상하지 않는 난연제를 얻을 수 있는 것은 전혀 예측되어 있지 않았다.

발명의 상세한 설명

[0009] 발명의 개시

[0010] 따라서, 난연성이 뛰어난 뿐만 아니라, 분체 특성이나 흡습성의 개량 효과에도 뛰어나고, 수지에 첨가한 경우에 전기저항의 변화가 작은 난연제가 요구되고 있었다.

[0011] 본 발명자들은, 이러한 현상에 감안하여 예의 검토를 거듭한 결과, 피페라진과 무기 인화합물의 염 및 멜라민과 무기 인화합물의 염의 조성물에 실리콘오일을 첨가 처리함으로써 2차 응집이 억제된, 분체 특성이 뛰어나고, 흡습성이 억제된 무기인계 난연제를 제공할 수 있고, 이 난연제가 첨가된 수지의 전기저항은 시간의 경과에 따라 안정한 것을 발견하여, 본 발명에 도달하였다.

[0012] 즉, 본 발명의 제 1은, 인산피페라진, 피로인산피페라진, 폴리인산피페라진 또는 이들 피페라진염의 2 이상의 혼합물로부터 선택되는 피페라진과 무기 인화합물의 염{(A)성분} 1~99중량부와, 인산멜라민, 피로인산멜라민, 폴리인산멜라민 또는 이들 멜라민염의 2 이상의 혼합물로부터 선택되는 멜라민과 무기 인화합물의 염{(B)성분} 99~1중량부(단, (A)성분과 (B)성분의 합계는 100중량부), 및 임의의 성분{(C)성분} 0~50중량부로 이루어지는 난연제 조성물에, 25℃에서의 동점도가 5000m²/s 이하인 실리콘오일{(D)성분} 0.01~20중량부를 첨가처리하여 이루어지는 난연제 조성물을 제공한다.

[0013] 본 발명의 제 2는, 피페라진과 무기 인화합물의 염{(A)성분}이 피로인산피페라진을 80중량% 이상 함유하고, 멜라민과 무기 인화합물의 염{(B)성분}이 피로인산멜라민을 80중량% 이상 함유하고, (A)성분과 (B)성분의 합계 100중량부에 대하여, 임의의 성분{(C)성분}이 10중량부 이하인 본 발명의 제 1 난연제 조성물을 제공한다.

[0014] 본 발명의 제 3은, 실리콘오일{(D)성분}이, 메틸하이드로젠폴리실록산인 본 발명의 제 1 또는 2의 난연제 조성물을 제공한다.

- [0015] 본 발명의 제 4는, 실리콘오일{(D)성분}이, 메틸하이드로젠폴리실록산 구조만을 갖는 실리콘오일과, 적어도 일부에 디메틸폴리실록산 구조를 갖는 실리콘오일을 병용한 것인 본 발명의 제 1~3 중의 어느 하나의 난연제 조성물을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 제 5는, 실리콘오일{(D)성분}이 25℃에서의 동점도 1000mm²/s 이하인 본 발명의 제 1~4 중의 어느 하나의 난연제 조성물을 제공한다.
- [0017] 본 발명의 제 6은, 폴리올레핀계 수지 100중량부에 대하여, 본 발명의 제 1~5 중의 어느 하나의 난연제 조성물을 3~70중량부를 배합하여 이루어지는 난연성 폴리올레핀계 수지 조성물을 제공한다.
- [0018] 본 발명의 제 7은, 본 발명의 제 6 난연성 폴리올레핀계 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 난연성 폴리올레핀계 수지 조성물 성형품을 제공한다.
- [0019] 본 발명에 의해, 수지에의 분산성과 내흡습성이 뛰어난 무기인계 난연제를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 난연제 조성물을 합성수지에 첨가하는 것에 의해, 난연성과 전기저항의 지속성이 뛰어난 수지 조성물, 특히, 난연성 폴리올레핀계 수지 조성물을 얻을 수 있으므로, 난연성이 요구되는 용도에서의 폴리올레핀계 수지성형품의 사용이 가능해진다.
- [0020] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- [0021] 이하에 본 발명의 실시형태를 설명한다.
- [0022] 본 발명에 있어서의 (A)성분인 피페라진과 무기 인화합물의 염은, 인산피페라진, 피로인산피페라진 및 폴리인산피페라진으로부터 선택되고, 이것들은 단독으로 사용되어도 좋고, 혼합물로 사용되어도 좋다.
- [0023] 피페라진과 무기 인화합물의 배합비{(A)성분의 조성비}는, 난연화 효과가 발현하는 범위이면 특별히 제한되지 않고, 바람직하게는, 피페라진의 질소원자와 무기 인화합물의 인원자의 몰비가 1:5~5:1이 바람직하고, 1:2~2:1이 특히 바람직하다.
- [0024] 본 발명에 있어서의 (B)성분인 멜라민과 무기 인화합물의 염은, 인산멜라민, 피로인산멜라민 및 폴리인산멜라민으로부터 선택되고, 이것들은 단독으로 사용되어도 좋고, 혼합물로 사용되어도 좋다.
- [0025] 멜라민과 무기 인화합물의 배합비{(B)성분의 조성비}는, 난연화 효과가 발현되는 범위이면 특별히 제한되지 않고, 바람직하게는, 멜라민의 질소원자와 무기 인화합물의 인원자의 몰비가 1:5~5:1이 바람직하고, 1:3~3:1이 특히 바람직하다.
- [0026] 본 발명에 있어서의 (D)성분인 실리콘오일은 25℃에서의 동점도가 5000mm²/s 이하, 바람직하게는 3000mm²/s 이하이면 특별히 제한되지 않고, 1000mm²/s 이하의 것이 특히 바람직하다. 동점도가 5000mm²/s보다 큰 실리콘오일을 이용해도 2차응집의 억제나 내수성의 개량 효과가 작고, 전기저항의 지속성 효과도 작다. (D)성분은, (A)성분과 (B)성분의 합계 100중량부 및 (C)성분 0~50중량부로 이루어지는 조성물에 대해서 0.01~20중량부 이용하는 것이 바람직하고, 0.1~10중량부가 보다 바람직하다.
- [0027] 메틸폴리실록산 구조의 실리콘오일에는 디메틸폴리실록산 구조만으로 이루어지는 것과, 디메틸폴리실록산 구조와 메틸하이드로젠폴리실록산 구조의 양자를 포함하는 구조로 이루어지는 것과, 메틸하이드로젠폴리실록산 구조만으로 이루어지는 것이 있지만, 메틸하이드로젠폴리실록산 구조를 갖는 실리콘오일은 난연제의 분체 특성 개량 효과에 특히 뛰어나므로 바람직하다. 또한, 상기 실리콘오일은, 에폭시 변성, 카르복실 변성, 카르비놀 변성 및/또는 아미노 변성된 것이라도 좋다.
- [0028] 디메틸실록산 구조만의 실리콘오일은, 분체의 비말도를 저하시키는 효과가 높고 작업환경을 향상시키는 효과가 있으므로, 메틸하이드로젠 구조를 갖는 실리콘오일과의 병용이 난연제 제품으로서의 품질상 바람직하다.
- [0029] 그 분자량은, 상기의 바람직한 동점도를 나타내는 실리콘오일이면 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 또한, 실리콘오일에 의한 첨가 처리방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 난연제 분말과 실리콘오일을 100~150℃로 가열하면서 교반함으로써 2차 응집이 억제된, 난연화 효과가 뛰어나고, 전기저항에의 악영향이 억제된 난연제 조성물을 얻을 수 있다. 다른 첨가 처리방법으로서, 분무 건조하여 첨가?혼합, 혼합조립, 코팅, 분산, 혼련 등의 처리를 100~150℃에서 실시하는 것도 가능하다.
- [0031] 실리콘오일은, 메틸하이드로젠 구조가 100%인 것으로서는, KF-99{신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 20mm²/s}, 일부가 메틸하이드로젠 구조의 것으로서는, HMS-151(Gelest사제 : 동점도 25~35mm²/s), HMS-071(Gelest사제 : 동

점도 25~35mm²/s), HMS-301(Gelest사제 : 동점도 25~35mm²/s), DMS-H21(Gelest사제 : 동점도100mm²/s) 등이 있고, 예폭시 변성품, 예를 들면, X-22-2000{신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 190mm²/s}, KF-102{신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 4000mm²/s}, 카르복실 변성, 예를 들면, X-22-4015{신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 130mm²/s}, 카르비놀 변성, 예를 들면, X-22-4015{신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 2000mm²/s}, 아미노 변성, 예를 들면, KF-393{신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 20mm²/s} 등의 변성품을 이용해도 좋다.

[0032] 본 발명의 난연제 조성물에는, 임의성분인 (c)성분으로서 다른 난연제, 난연조제를 배합해도 좋고, 또한, 페놀계 산화방지제, 인계 산화방지제, 유황계 산화방지제 등의 산화방지제; 자외선 흡수제, 힌더드(hindered) 아민화합물 등의 내후성 향상제; 조핵제, 중금속 불활성화제, 금속비누, 하이드로탈사이트류(hydrotalcites), 충전제, 대전방지제, 윤활제, 안료, 향균제, 방취제(antifungal agent), 방서제(antivermin agent) 등의 수지 배합제를 배합해도 좋다.

[0033] (C)성분을 배합하는 경우, 그 양은 (A)성분과 (B)성분의 합계 100중량부에 대하여, 1종 이상의 (c)성분의 합계로서 50중량부 이하, 바람직하게는 30중량부 이하이고, 가장 바람직하게는 10중량부 이하이다.

[0034] 상기 다른 난연제로서는, 할로젠계 난연제, 인산에스테르계 난연제, 폴리인산암모늄, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄 등의 금속 수산화물 등을 들 수 있다.

[0035] 상기 난연조제에는 무기계 난연제와 유기계 난연제가 있고, 무기계 난연제로서는, 예를 들면, 산화아연, 산화티탄, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 하이드로탈사이트 등의 무기화합물, 및 그 표면 처리품을 들 수 있고, 예를 들면, 산화아연 1종{미즈이긴조쿠고교(주)제}, 부분피막형 산화아연(미즈이긴조쿠고교(주)제), 나노파인 50(평균 입자지름 0.02 μ m의 초미립자 산화아연 : 사카이가가쿠고교(주)제), 나노파인 K(평균 입자지름 0.02 μ m의 규산아연 피막한 초미립자 산화아연 : 사카이가가쿠고교(주)제), TIPAQUE R-680(산화티탄: 이시하라산업(주)제), 교와마크 150{산화마그네슘: 교와가가쿠고교(주)제}, DHT-4A{하이드로탈사이트: 교와가가쿠고교(주)제}, 알카마이저 4(아연변성 하이드로탈사이트: 교와가가쿠고교(주)제), 키스마 5A{수산화마그네슘 : 교와가가쿠고교(주)제} 등의 여러 가지의 시판품을 이용할 수 있다.

[0036] 또한, 유기계 난연제로서는, 예를 들면, 멜라민시아누레이트, 펜타에리스리톨, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 들 수 있다.

[0037] 각 난연조제는 단독으로 이용해도 좋고, 조합하여 이용해도 좋다. 난연조제의 첨가에 의해 난연제의 배합량을 저감하거나, 난연제 단독으로는 얻을 수 없는 난연성을 얻을 수 있거나 하기 때문에, 난연제를 배합하는 수지의 종류나 용도에 따라 적당히 병용하는 것이 바람직하다. 폴리테트라플루오로에틸렌으로 대표되는 드립 방지제는 난연화 효과가 뛰어나므로 바람직하다. 난연조제의 입자지름, 용점, 동점도 등은 난연화 효과나 분체 특성에서 뛰어난 것이 되도록 선택된다. 상기 페놀계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 디스테아릴(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)포스포네이트, 1,6-헥사메틸렌비스[(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산아미드], 4,4'-티오비스(6-t-부틸페놀-m-크레졸), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(6-t-부틸-m-크레졸), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-t-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4-s-부틸-6-t-부틸페놀), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리스(2,6-디메틸-3-히드록시-4-t-부틸벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 2-t-부틸-4-메틸-6-(2-아크틸로일옥시-3-t-부틸-5-메틸벤질)페놀, 스테아릴(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산메틸]메탄, 티오디에틸렌글리콜비스[(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥사메틸렌비스[(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 비스3,3-[비스(4-히드록시-3-t-부틸페닐)부티릭산]글리콜에스테르, 비스[2-t-부틸-4-메틸-6-(2-히드록시-3-t-부틸-5-메틸벤질)페닐]테레프탈레이트, 1,3,5-트리스[(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐옥시에틸]이소시아누레이트, 3,9-비스[1,1-디메틸-2-((3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시)에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, 트리에틸렌글리콜비스[(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트] 등을 들 수 있다.

[0038] 상기 인계 산화방지제로서는, 예를 들면, 트리스노닐페닐포스파이트, 트리스[2-t-부틸-4-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐티오)-5-메틸페닐]포스파이트, 트리데실포스파이트, 옥틸디페닐포스파이트, 디(데실)모노페닐포스파이트, 디(트리데실)펜타에리스리톨디포스파이트, 디(노닐페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-t-부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4-디쿠릴페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 테트

라(트리데실)이소프로필리덴디페놀디포스파이트, 테트라(트리데실)-4,4'-n-부틸리덴비스(2-t-부틸-5-메틸페놀)디포스파이트, 헥사(트리데실)-1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부탄트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)비페닐렌디포스포나이트, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 2,2'-메틸렌비스(4,6-t-부틸페닐)-2-에틸헥실포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-t-부틸페닐)-옥타데실포스파이트, 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-t-부틸페닐)플루오로포스파이트, 트리스(2-[(2,4,8,10-테트라키스-t-부틸디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일)옥시]에틸)아민, 2-에틸-2-부틸프로필렌글리콜, 2,4,6-트리-t-부틸페놀의 포스파이트 등을 들 수 있다.

[0039] 상기 유허계 산화방지제로서는, 예를 들면, 티오디프로피온산디라우릴, 티오디프로피온산디미리스틸, 티오디프로피온산디스테아릴 등의 디알킬티오디프로피오네이트류 및 펜타에리스리톨테트라(β-알킬메르캅토프로피온산)에스테르류를 들 수 있다.

[0040] 상기 자외선 흡수제로서는, 예를 들면, 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-옥톡시벤조페논, 5,5'-메틸렌비스(2-히드록시-4-메톡시벤조페논) 등의 2-히드록시벤조페논류; 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-t-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디쿠밀페닐)벤조트리아졸, 2, 2'-메틸렌비스(4-t-옥틸-6-(벤조트리아졸일)페놀), 2-(2'-히드록시-3'-t-부틸-5'-카르복시페닐)벤조트리아졸 등의 2-(2'-히드록시페닐)벤조트리아졸류; 페닐살리실레이트, 레졸시놀 모노벤조에이트, 2,4-디-t-부틸페닐-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, 2,4-디-t-아틸페닐-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, 헥사데실-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트 등의 벤조에이트류; 2-에틸-2'-에톡시 옥사자닐리드, 2-에톡시-4'-도데실옥사자닐리드 등의 치환 옥사자닐리드류; 에틸-α-시아노-β, β-디페닐아크릴레이트, 메틸-2-시아노-3-메틸-3-(p-메톡시페닐)아크릴레이트 등의 시아노아크릴레이트류; 2-(2-히드록시-4-옥트옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디-t-부틸페닐)-s-트리아진, 2-(2-히드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-s-트리아진, 2-(2-히드록시-4-프로폭시-5-메틸페닐)-4,6-비스(2,4-디-t-부틸페닐)-s-트리아진 등의 트리아릴트리아진류를 들 수 있다.

[0041] 상기 힌더드 아민화합물로서는, 예를 들면, 1-옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜스테아레이트, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜스테아레이트, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜벤조에이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)?디(트리데실)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)?디(트리데실)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,4,4-펜타메틸-4-피페리딜)-2-부틸-2-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)말로네이트, 1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디놀/숙신산디에틸 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-몰포리노-s-트리아진중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-t-옥틸아미노-s-트리아진 중축합물, 1,5,8,12-테트라키스[2,4-비스(2,2,6,6-N-부틸-N-(테트라메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]-1,5,8,12-테트라아자도데칸, 1,5,8,12-테트라키스[2,4-비스(1,2,2,6,6-N-부틸-N-(펜타메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]-1,5,8,12-테트라아자도데칸, 1,6,11-트리스[2,4-비스(N-부틸-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]아미노운데칸, 1,6,11-트리스[2,4-비스(N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]아미노운데칸 등의 힌더드 아민화합물을 들 수 있다.

[0042] 상기 조핵제로서는, 예를 들면, p-t-부틸벤조산알루미늄, 벤조산나트륨 등의 벤조산류의 금속염, 비스(2,4-디-t-부틸페닐)인산에스테르나트륨, 메틸렌비스(2,4-디-t-부틸페닐)인산에스테르나트륨, 비스[메틸렌비스(2,4-디-t-부틸페닐)인산에스테르]히드록시알루미늄 등의 방향족 인산에스테르 금속염 및 방향족 인산에스테르 금속염과 알칼리 금속화합물의 혼합물, 디벤질리덴소르비톨, 비스(메틸벤질리덴)소르비톨, 비스(디메틸벤질리덴)소르비톨 등의 디벤질리덴소르비톨류, 아미노산 금속염, 로진산금속염 등을 들 수 있다.

[0043] 상기 중금속 불활성화제로서는, 살리실아미드-1,2,4-트리아졸-3-일, 비스살리실산히드라지드, 도데칸디오일비스(2-(2-히드록시벤조일)히드라지드), 비스(3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산)히드라지드 등을 들 수 있다.

[0044] 상기 하이드로탈사이트류로서는, 천연물이라도 좋고, 합성품이라도 좋고, 예를 들면, 마그네슘과 알루미늄의 알칼리성 복합 탄산염 및 마그네슘의 일부 또는 전부가 알칼리 금속으로 치환된 것, 탄산 음이온의 일부 또는

전부가 과염소산 음이온 등의 다른 음이온으로 치환된 것을 들 수 있다.

[0045] 상기 충전제로서는, 예를 들면, 탈크, 실리카, 탄산칼슘, 마이카, 유리섬유, 카본섬유, 질화붕소, 티탄산칼륨 등의 무기물 위스커(whisker), 카본 나노튜브, 풀라렌(fullerene) 등의 나노미립자 등의 공지의 수지용 충전제, 강화제가 이용되고, 표면처리의 유무나 입자지름, 형상은 적당히 선택된다.

[0046] 본 발명의 난연제 조성물에 의해 난연화되는 합성수지로서는, 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 직쇄 저밀도 폴리에틸렌, 폴리부텐-1, 폴리-4-메틸펜텐 등의 α -올레핀 중합체 또는 에틸렌-초산비닐 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀 및 이들의 공중합체 등의 폴리올레핀계 수지; 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 염화폴리에틸렌, 염화폴리프로필렌, 폴리불화비닐리덴, 염화고무, 염화비닐-초산비닐 공중합체, 염화비닐-에틸렌 공중합체, 염화비닐-염화비닐리덴 공중합체, 염화비닐-염화비닐리덴-초산비닐 3원공중합체, 염화비닐-아크릴산에스테르 공중합체, 염화비닐-말레인산에스테르 공중합체, 염화비닐-시클로헥실말레이미드 공중합체 등의 할로로젠수지; 석유수지; 쿠마론수지; 폴리스틸렌; 폴리초산비닐; 아크릴수지; 스티렌 및/또는 α -메틸스티렌과 다른 단량체(예를 들면, 무수 말레인산, 페닐말레이미드, 메타크릴산메틸, 부타디엔, 아크릴로니트릴 등)과의 공중합체(예를 들면, AS수지, ABS수지, MBS수지, 내열 ABS수지 등); 폴리메틸메타크릴레이트; 폴리비닐알코올, 폴리비닐포르말, 폴리비닐부티랄; 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리테트라메틸렌테레프탈레이트 등의 직쇄 폴리에스테르; 숙신산 등의 지방족 디카르본산과 지방족 디올로부터 유도되는 폴리에스테르, 폴리글리콜산, 폴리유산 등의 생분해성 지방족 폴리에스테르; 폴리페닐렌옥사이드; 폴리카프로락탐 및 폴리헥사메틸렌아디파미드 등의 폴리아미드; 폴리카보네이트, 분기 폴리카보네이트; 폴리아세탈; 폴리페닐렌설파이드; 폴리우레탄; 섬유소재 수지 등의 열가소성 수지 및 이들의 블렌드물 혹은 페놀수지, 우레아수지, 멜라민수지, 에폭시수지, 불포화 폴리에스테르수지 등의 열경화성 수지를 들 수 있다.

[0047] 또한, 이소프렌고무, 부타디엔고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합고무, 스티렌-부타디엔 공중합고무 등의 엘라스토머라도 좋다.

[0048] 이러한 합성수지는, 단독 혹은 2이상의 상기 합성수지의 조성물이라도 좋고, 바람직하게는, 폴리올레핀계 수지이다.

[0049] 본 발명의 난연제 조성물은, 상기의 합성수지 100중량부에 대해서, 바람직하게는 70~3중량부, 특히 바람직하게는 50~5중량부 배합되고, 난연성 폴리올레핀계 수지 조성물 등의 난연성 합성수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0050] 이러한 수지의 특성, 예를 들면, 밀도, 연화점, 용매 불용성 성분의 비율, 입체 규칙성의 정도, 촉매잔사의 유무, 원료가 되는 올레핀 등의 종류나 배합비율, 중합촉매의 종류(예를 들면, 지글러 촉매, 메탈로센 촉매 등) 등에 의해, 본 발명의 효과 즉 난연제 조성물의 양호한 분산성, 및 난연제 조성물 배합수지 조성물의 난연성, 전기저항의 지속성 및 내흡습성의 정도에 차이는 있지만, 어느 것에 있어도 유효하다.

[0051] 본 발명의 난연제 조성물에 의해 난연화되는 합성수지 조성물은, 상기의 임의성분{(C)성분}의 유무에 관계없이 필요에 따라서, 페놀 산화방지제, 인계 산화방지제, 유헥계 산화방지제, 자외선 흡수제, 힌더드 아민계 광안정제 등의 안정제에 의해 안정화하는 것이 바람직하다. 또한, 조핵제, 대전방지제, 금속비누, 하이드로탈사이트, 충전제, 안료, 윤활제, 발포제 등을 첨가해도 좋다. 이러한 수지 배합제로서는, 구체적으로는, 상기의 난연제 조성물에 배합할 수 있는 화합물을 들 수 있다.

실시예

[0053] 실시예에 의해 본 발명을 상세하게 나타낸다. 다만, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0054] 실시예 1 (실시예 1-1~1-4 및 비교예 1-1~1-3)

[0055] 피로인산피페라진(피페라진과 피로인산의 몰비 1:1) 50중량부와 피로인산멜라민(멜라민과 피로인산의 몰비 2:1) 50중량부를 제트밀{(주)세이신기교제 : Co-JETSystem a-mk III)에 넣고, 실온에서 노즐압력 0.8mPa, 공급속도 500g/시간에서 분쇄하여 난연제분말을 얻었다. 얻어진 분말 및 표면처리제(표 1 참조) 1중량부를 헨셀믹서{미츠이코잔(주)제 : FM20C/I}를 이용하여 120℃에서 2800rpm으로 10분간 교반하여 실리콘오일 피복 난연제를 얻었다. 얻어진 분말을 메탄올 용매로 초음파 처리하여, 입자지름 측정장치(시마즈세이사쿠쇼(주)제 : SALD-2100)를 이용하여 평균 입자지름을 측정하여, 1차 입자지름으로 하였다. 또한, 초음파처리가 없는 난연제분말 200g을 60메쉬의 체를 통하여, 통과율(단위: 중량%)로부터 난연제의 분체로서의 유동성능을 평가하였다. 또한, 50℃에서 상대습도 100%에서 1주간 보존 후의 중량 증가에 의해 내흡습성을 평가하였다.

[0056] 결과를 표 1에 나타낸다.

[0057] [표 1]

	실시예				비교예		
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-1	1-2	1-3
KF-96-20cs*1 (중량부)	1	-	-	-	-	-	-
KF-96-500cs*2 (중량부)	-	1	-	-	-	-	-
KF-96-3000cs*3 (중량부)	-	-	1	-	-	-	-
KF-99*4 (중량부)	-	-	-	1	-	-	-
KF-96H-10000cs*5 (중량부)	-	-	-	-	-	1	-
KR-TTS*6 (중량부)	-	-	-	-	-	-	1
1차 입자지름 (μm)	7.31	7.59	7.82	4.12	8.60	8.80	4.83
체(screen) 통과율 (%)	82.0	65.0	51.0	97.5	13.0	15.0	26.7
중량증가율 (%)	4.65	4.85	4.99	4.79	10.74	7.32	-*7

[0058]

[0059]

*1 : 디메틸폴리실록산(디메틸 실리콘오일)

[0060]

{신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 = 20mm²/s}

[0061]

*2 : 디메틸폴리실록산(디메틸 실리콘오일)

[0062]

{신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 = 500mm²/s}

[0063]

*3 : 디메틸폴리실록산(디메틸 실리콘오일)

[0064]

{신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 = 3000mm²/s}

[0065]

*4 : 메틸하이드로젠폴리실록산

[0066]

{신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 = 20mm²/s}

[0067]

*5 : 디메틸폴리실록산(디메틸실리콘오일)

[0068]

{신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 = 10000mm²/s}

[0069]

*6 : 티타네이트계 표면처리제{프렌액트(KR-TTS)}

[0070]

{아지노모토 파인테크노(주)제 : 동점도 = 70mm²/S}

[0071]

*7 : 미측정

[0072]

실시예 1-1~1-4와 비교예 1-1로부터, 실리콘오일의 첨가처리에 의해 분체 특성이 향상하고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1-1~1-4와 비교예 1-2로부터, 동점도가 5000mm²/s보다 크면(10000mm²/s) 분체 특성이나 흡습성의 개량 효과가 작고, 1차 입자의 평균 입자지름이 작아도 체의 통과율이 낮기 때문에, 동점도가 낮은 실리콘오일을 이용하지 않으면 2차 응집을 충분히 억제할 수 없는 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 1-3으로부터 저동점도에서도 티타네이트계 등의 다른 표면처리제에서는 분체 특성이나 흡습성의 개량 효과가 작은 것을 알 수 있다.

[0073]

실시예 2 (실리콘오일 병용효과)

[0074]

(실시예 2-1~2-7)

[0075]

실시예 1에서 이용한 피로인산피페라진 50중량부와 피로인산멜라민 50중량부를 제트밀{(주)세이신기교제 : Co-JETSystem α-mk III)에 넣고, 실온에서 노즐압력 0.8mPa, 공급속도 500g/시간에서 분쇄하여 난연제 분말을 얻었다. 얻어진 분말 및 표면처리제(표 2 참조) 0.4~1.0중량부를 헬헬믹서{미즈이코잔(주)제 : FM20C/I}를 이용하여 질소 분위기하 150℃에서 2800rpm으로 10분간 교반하여 실리콘오일 피복난연제를 얻었다.

[0076]

얻어진 실리콘오일 피복난연제를 메탄올에 분산하여(농도 0.3g/100ml 메탄올), 초음파 처리(브란손사제 탁상형, 실온, 10분간 처리)한 후에, 입도분포 측정(시마즈 세이사쿠쇼(주)제 : SALD-2100)를 실시하였다. 한편, 평균 입자지름을 1차 입자지름으로 하였다.

[0077]

또한, 초음파 처리가 없는 난연제분말 200g을 60메쉬의 체를 통해, 통과율로부터 난연제의 분체로서의 성능을 평가하였다. 또한, 50℃에서 상대습도 100%에서 4시간, 8시간, 20시간 보존 후의 상기 체 통과율 변화에 의해 내습성을 평가하였다.

[0078] 초음파 처리가 없는 난연제분말 3g을 도 1에 나타내는 바와 같이 직경 5.6cm의 샤알렛에 대해서 40cm의 높이에 고정된 직경 5mm의 삼각 로트로부터 낙하시켜 비산하여 샤알렛 위에 회수할 수 없었던 난연제 조성물의 중량을 비말도로서 측정하였다. 비말도가 높으면 성형 가공기의 호퍼 등에 섞을 때에 분진이 발생하기 쉽기 때문에 작업 환경을 저하시키므로, 비말도가 작은 난연제 조성물이 바람직하다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0079] [표 2]

	실시에						
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
KF-96-200cs*8	0.6		0.2	0.3	0.4	0.2	0.5
KF-99*4		0.6	0.4	0.3	0.2	0.2	0.5
1차 입자지름 (μm)	9.97		7.82	4.12	8.60	8.80	4.83
체 통과율 (%)	95	98	97	97	95	93	95
체 통과율 4hr후 (%)	26	97	97	95	95	64	95
체 통과율 8hr후 (%)	19	97	95	93	92	63	94
체 통과율 20hr후 (%)	9	96	93	92	90	48	94
비말도(splash degree) (%)	25	92	12	11	9	29	10

[0080]

[0081] * 8 : 디메틸실록산 올리고머

[0082] {신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 = 200mm²/s}

[0083] * 4 : 메틸하이드로젠폴리실록산

[0084] {신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 = 20mm²/s}

[0085] 실시예 2로부터 메틸하이드로젠실록산 구조만으로 이루어지는 실리콘오일과 디메틸실록산 구조만으로 이루어지는 실리콘오일을 병용함으로써, 내습성과 비말도(작업환경성)를 양립한 난연제 조성물을 얻을 수 있는 것이 분명하다.

[0086] 실시예 3(변성 실리콘오일)

[0087] (실시예 3-1 ~ 3-5)

[0088] 실시예 1에서 이용한 피로인산피페라진 50중량부와 피로인산멜라민 50중량부를 체트밀{(주)세이신기교제 : Co-JETSystem α-mkIII)에 넣고, 실온에서 노즐압력 0.8mPa, 공급속도 500g/시간에서 분쇄하여 난연제 분말을 얻었다. 얻어진 분말 및 표면처리제(표 3 참조) 1중량부를 헨셀믹서(미츠이코잔(주)제 : FM20C/I)를 이용하여 질소 분위기하 150℃에서 2800rpm으로 10분간 교반하여 실리콘오일 피복난연제를 얻었다.

[0089] 얻어진 분말을 실시예 2와 같이 평가하였다.

[0090] 결과를 표 3에 나타낸다.

[0091] [표 3]

	실시에				
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
X-22-2000*9	1				
KF-102*10		1			
KF-393*11			1		
HMS-071*12				1	
HMS-301*13					1
1차 입자지름 (μm)	12.77		7.50		
체 통과율 (%)	92	98	78	77	83
체 통과율 4hr후 (%)	49	35		37	47
체 통과율 8hr후 (%)	32	33		26	39
체 통과율 20hr후 (%)	11	9		17	29
비말도(splash degree) (%)	27	37		21	33

[0092]

[0093] *9 : 에폭시변성 실록산 올리고머

- [0094] {신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 190mm²/s}
- [0095] *10 : 에폭시변성 실록산 올리고머
- [0096] {신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 4000mm²/s}
- [0097] *11 : 아미노변성 실록산 올리고머
- [0098] {신에즈가가쿠(주)제 : 동점도 20mm²/s}
- [0099] *12 : 메틸하이드로젠실록산디메틸실록산 공중합체
- [0100] (Gelest사제 : 동점도 25-35mm²/s)
- [0101] *13 : 메틸하이드로젠실록산디메틸실록산 공중합체
- [0102] (Gelest사제 : 동점도 25-35mm²/s)
- [0103] 실시예 3으로부터 변성 실리콘오일도 본 발명의 목적에 적용 가능한 것은 분명하다.
- [0104] 실시예 4 (실시예 4-1~4-2 및 비교예 4-1~4-2)
- [0105] 폴리프로필렌{미즈이가가쿠(주)제 : 미즈이 폴리프로 J704{멜트플로우 인덱스 = 9g/10분, 230℃ /2.16kgf(21.2N)} 78.5중량부에, 표 4 기재의 난연제, 폴리테트라플루오르에틸렌{다이킨고교(주)제 : 폴리아론 FA-500} 0.2중량부, 테트라키스(3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐옥시메틸)메탄 0.1중량부, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트 0.1중량부, 칼슘스테아레이트 0.1중량부를 더해, 220℃에서 T다이 압출가공에 의해 두께 0.1mm의 필름을 성형하였다.
- [0106] 얻어진 필름을 20cm×20cm로 재단하여 시험편으로 하였다. 얻어진 시험편을 눈으로 보는 것에 의해, 흠(defect)의 발생정도의 평가로부터 분산성으로 하여, 흠이 없는 것을 1, 1~20개의 것을 2, 21~30개의 것을 3, 31~50개의 것을 4, 51개 이상의 것을 5로 하였다. 또한, 220℃에서 압출성형하여 펠릿으로 하고, 또한 220℃에서 사출성형하여, UL-94에 기초하여 난연성을 평가하였다.
- [0107] 또한, 220℃에서 얻은 펠릿을 220℃에서 1mm 두께의 시트로 사출성형하여 전기저항의 시험편으로 하였다. 전기저항은, 성형 직후의 시험편, 80℃의 온수에 1일 및 5일 침지한 시험편, 70℃×100% 상대습도로 7일 및 14일 가습한 시험편에 대해서, 부피저항율을 JIS K 6723(연질 폴리염화비닐 컴파운드)에 기재의 6.8부피저항율 시험에 의해 측정하였다.
- [0108] 70℃×100% 상대습도로 14일 가습한 시험편에 대해서는 가공 직후로부터의 중량 증가율도 측정하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[표 4]

	실시예		비교예	
	4-1	4-2	4-1	4-2
난연제1-3*14	21중량부	-	-	-
난연제1-4*15	-	21중량부	-	-
비교난연제1-1*16	-	-	21중량부	-
비교난연제1-2*17	-	-	-	21중량부
분산성	1	1	5	41
UL-94	V-0	V-0	V-1	V-1
부피고유저항 (Ω·cm)				
성형직후	3.3×10 ¹⁶	8.0×10 ¹⁶	1.6×10 ¹⁶	3.5×10 ¹⁶
80℃×1일	8.9×10 ¹⁵	3.1×10 ¹⁶	5.4×10 ¹⁴	3.9×10 ¹⁵
80℃×5일	9.7×10 ¹¹	3.3×10 ¹²	1.7×10 ¹⁰	6.2×10 ¹¹
70℃×100%RH×7일	8.8×10 ¹⁵	3.9×10 ¹⁶	6.6×10 ¹⁵	7.8×10 ¹⁵
70℃×100%RH×14일	2.7×10 ¹⁵	2.2×10 ¹⁶	1.3×10 ¹⁰	2.1×10 ¹¹
중량증가율 (%)	2.27	1.54	4.84	3.20

- [0110]
- [0111] *14 : 실시예 1-3에서 얻어진 난연제 조성물
- [0112] *15 : 실시예 1-4에서 얻어진 난연제 조성물

[0113] *16 : 비교예 1-1에서 얻어진 난연제 조성물

[0114] *17 : 비교예 1-2에서 얻어진 난연제 조성물

[0115] 실시예 4-1, 4-2와 비교예 4-1로부터, 저동점도의 실리콘오일을 첨가 처리한 난연제는 수지에 배합한 경우에, 수지에 대한 난연화 효과가 크고, 전기적인 특성의 시간의 경과에 따른 변화가 작은 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 4-2로부터, 실리콘오일을 이용해도 동점도가 큰 실리콘오일(1000mm²/s)에서는, 수지의 난연성이나 전기 특성의 유지 및 흡습에 의한 중량 증가의 억제 효과가 작은 것을 알 수 있다.

[0116] 실시예 5 (실시예 5-1~5-4)

[0117] 폴리프로필렌{미즈이가가쿠(주)제 : 미즈이 폴리프로 J704, 멜트플로우 인덱스 = 9g/10분) 78.5중량부에, 표 5 기재의 난연제, 폴리테트라플루오르에틸렌{다이킨고교(주)제 : 폴리아론 FA-500) 0.2중량부, 테트라키스(3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐옥시메틸)메탄 0.1중량부, 펜타에리스리톨비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)디포스파이트 0.1중량부, 하이드로탈사이트{DHT-4A : 교와가가쿠(주)사제} 0.1중량부, 산화아연 1중량부를 가하여, 220℃에서 압출하여 펠릿으로 하고, 또한 220℃에서 사출성형하여, UL-94에 기초하여 난연성을 평가하였다.

[0118] 결과를 표 5에 나타낸다.

[0119] [표 5]

	실시예			
	5-1	5-2	5-3	5-4
난연제2-2*18	18			
난연제2-3*19		18		
난연제3-1*20			18	
난연제3-3*21				18
UL-94	V0	V0	V0	V0

[0120]

[0121] *18 : 실시예 2-2에서 얻어진 난연제 조성물

[0122] *19 : 실시예 2-3에서 얻어진 난연제 조성물

[0123] *20 : 실시예 3-1에서 얻어진 난연제 조성물

[0124] *21 : 실시예 3-3에서 얻어진 난연제 조성물

[0125] 실시예 5로부터 실리콘오일의 병용이나 변성 실리콘오일을 이용한 난연제에 있어서도 난연제로서의 성능을 손상하는 일 없이, 내습성을 향상하고 있는 것은 분명하다.

[0126] 실시예 6 (PTFE 없음) (실시예 6-1~6-7)

[0127] 폴리프로필렌{미즈이가가쿠(주)제 : 미즈이 폴리프로 J704, 멜트플로우 인덱스 = 9g/10분) 78.5중량부에, 표 6 기재의 난연제, 테트라키스(3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐옥시메틸)메탄 0.1중량부, 펜타에리스리톨비스(2,4-디-t-부틸페닐)디포스파이트 0.1중량부, 칼슘스테아레이트 0.1중량부를 가하여 220℃에서 압출하여 펠릿으로 하고, 또한 220℃에서 사출성형하여 UL-94에 기초하여 난연성을 평가하였다. 결과를 표 6에 나타낸다.

[0128] [표 6]

	실시예						
	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7
난연제1-2*22	30						21
난연제1-4*15		30					
난연제2-2*16			30				
난연제2-3*19				30			
난연제3-1*20					30		
난연제3-3*21			7.50			30	
UL-94	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V2

[0129]

- [0130] *22 : 실시예 1-2에서 얻어진 난연제 조성물
- [0131] *15 : 실시예 1-4에서 얻어진 난연제 조성물
- [0132] *18 : 실시예 2-2에서 얻어진 난연제 조성물
- [0133] *19 : 실시예 2-3에서 얻어진 난연제 조성물
- [0134] *20 : 실시예 3-1에서 얻어진 난연제 조성물
- [0135] *21 : 실시예 3-3에서 얻어진 난연제 조성물

[0136] 실시예 6으로부터 폴리테트라플루오르에틸렌을 이용하지 않아도, 배합량을 선택함으로써, 뛰어난 난연성 수지 조성물을 얻을 수 있는 것이 분명하다.

[0137] [산업상의 이용가능성]

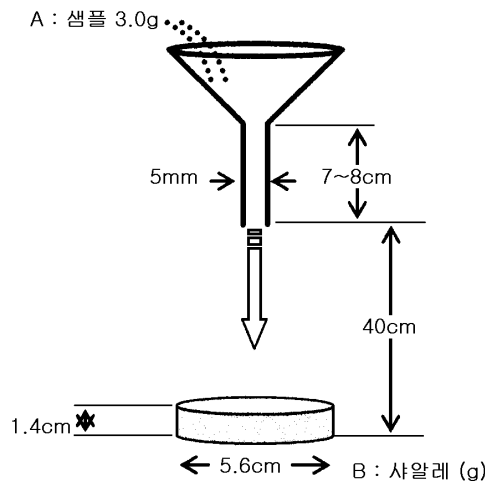
[0138] 본 발명의 난연제 조성물에 의해 난연화된 합성수지 조성물 및 그 성형품은, 자동차 등의 차량내외 장치부재, 차재 축전지 등의 전장부품; 전자·전기제품의 부품 피복재료, 커버 또는 차대(chassis); 냉장고, 에어컨 등의 가전제품; 비디오 등의 AV기기; 팩시밀리, 퍼스널컴퓨터, 프린터 등의 OA기기; 그 외 휴대전화, TV게임기, 완구 등의 각종의 산업분야에 대하여, 난연성 수지부재가 필요하게 되는 경우에 적합하게 이용된다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은, 본 발명에 있어서 비말도(splash degree) 시험방법에 사용하는 비말도 시험장치를 나타내는 도면이다.

도면

도면1



비말도 시험장치 및 시험방법