(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월10일
(11) 등록번호 10-1173039
(24) 등록일자 2012년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 14/22 (2006.01) *C08F 20/18* (2006.01)
C08L 27/16 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0133652
(22) 출원일자 2011년12월13일
심사청구일자 2011년12월13일
(30) 우선권주장
1020110107857 2011년10월21일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003128994 A
JP2003231722 A
KR1019990065951 A
JP03007784 A
전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
김상헌
대전광역시 유성구 월드컵대로290번길 20, 목련아파트 202동 503호 (상대동)
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 **ＰＶＤＦ 또는 ＰＶＤＦ 공중합체 라텍스를 이용한 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 PVDF 또는 PVDF 공중합체 코어층과 아크릴계수지 쉘층을 가지는 난연성 개선제를 함유하는 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물이며, 본 발명에 따른 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물은 알킬메타아크릴계 수지의 단점인 취약한 내열성을 보강하였고, 가소성 플라스틱과 혼합 시 분산이 매우 균일하게 이루어진다. 또한 PVDF 또는 PVDF 공중합체 코어층 외부에 투명 아크릴계수지 쉘층을 도입함으로서 얻어지는 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물은 투명 난연 보조제로 사용하는데 있어서 탁월한 효과를 나타낸다.

특허청구의 범위

청구항 1

폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 또는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 공중합체 코어층과 알킬(메타)아크릴계, 비닐계 또는 (메타)아크릴산 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 단량체를 포함하여 제조되는 아크릴계수지 쉘층을 가지는 난연성 개선제를 함유하는 투명 난연성 열가소성 수지 첨가 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 쉘층은 불소화 (메타)아크릴레이트 단량체를 더 포함하여 제조되는 투명 난연성 열가소성 수지 첨가 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 불소화 (메타)아크릴레이트 단량체는 헥사플루오로이소프로필 (메타)아크릴레이트, 트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)-2-하이드록시-4-메틸-5-펜틸 메타아크릴레이트, 퍼플루오로데실 (메타)아크릴레이트, 트리플루오로에틸 (메타)아크릴레이트, 펜타플루오로프로필 (메타)아크릴레이트, 헵타플루오로부틸 (메타)아크릴레이트, 도데카플루오로헵틸 (매타)아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸 (메타)아크릴레이트, 테트라플루오로프로필 (메타)아크릴레이트, 헥사루오로부틸 (메타)아크릴레이트, 트리데카플루오로옥틸 (메타)아크릴레이트, 헥사데카플루오로-9-(트리플루오로메틸)데실 (메타)아크릴레이트, 헵타데카플루오로데실 (메타)아크릴레이트, 헤네이코사플루오로도데실 (메타)아크릴레이트, 이코사플루오로-11-(트리플루오로메틸)도데실 메타아크릴레이트, 도데카플루우로-7-(트리플루오로메틸)옥틸 (메타)아크릴레이트, 옥타플루오로-5-(트리플루오로메틸)헥실 메타아크릴레이트 및 도데카플루오로-2-하이드록시-8-(트리플루오로메틸)노닐 메타아크릴레이트 화합물 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 포함하는 투명 난연성 열가소성 수지 첨가 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 알킬(메타)아크릴계 단량체는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트 및 탄소수가 5~20의 분지형 알킬기를 함유하는 알킬(메타)아크릴레이트 에서 선택된 하나 또는 둘 이상인 투명 난연성 열가소성 수지 첨가 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 아크릴계수지 쉘층은 상기 PVDF 또는 PVDF 공중합체 코어층 100 중량부에 대하여 10 ~ 1000중량부를 포함하는 투명 난연성 열가소성 수지 첨가 조성물.

청구항 7

제 2항에 있어서,

쉘층은 아크릴계 이오노머를 1 ~ 10 중량% 더 포함하는 투명 난연성 열가소성 수지 첨가 조성물.

청구항 8

열가소성 수지 100 중량부와 제 1항 내지 제 2항 및 제 4항 내지 제 7항에서 선택되는 어느 한 항의 투명 난연성 열가소성 수지 첨가 조성물 0.001 ~ 10 중량부를 포함하는 투명 난연성 열가소성 수지 조성물.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 열가소성 수지는 폴리카보네이트 수지, 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 폴리에스테르 수지, 비닐계 수지, 폴리페닐에테르 수지, 폴리올레핀 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 및 폴리아릴레이트 수지로 구성된 수지군으로부터 선택된 하나 이상의 수지 또는 수지 혼합물, 또는 상기 수지군으로부터 선택된 하나 이상의 수지 단량체를 공중합하여 얻은 공중합체인 것인 투명 난연성 열가소성 수지 조성물.

청구항 10

a) 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 라텍스와 알킬(메타)아크릴계 단량체, 비닐계 단량체, (메타)아크릴산 및 불소화 아크릴계 단량체에서 선택된 하나 또는 둘 이상과의 혼합물을 유화 또는 현탁하는 단계;

b) 상기 a) 단계의 혼합물을 유화 또는 현탁 중합하여 PVDF 또는 PVDF 공중합체 코어층의 외부로 아크릴계수지 쉘층을 형성하는 단계;

c) 상기 b) 단계의 코어층, 쉘층을 응집시켜 플럭을 형성하는 단계;

d) 상기 플럭을 유리전이점 이상으로 가열하는 단계; 및

e) 상기 가열된 플럭을 냉각하여 재응집 시킨 후 분쇄하는 단계;

로 구성되는 것을 특징으로 하는 투명 난연성 열가소성 수지 첨가 조성물의 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 a) 단계에서 PVDF 또는 PVDF 공중합체 라텍스 대신에 PVDF 또는 PVDF 공중합체 분말을 사용하는 투명 난연성 열가소성 수지 첨가 조성물의 제조방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 a) 단계는 PVDF 또는 PVDF 공중합체 라텍스 100 중량부를 기준으로 알킬(메타)아크릴계 단량체, 비닐계 단량체, (메타)아크릴산 및 불소화 아크릴계 단량체에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물 10 ~ 1000 중량부를 포함하여 혼합물을 유화 또는 현탁하는 단계;를 포함하는 투명 난연성 열가소성 수지 첨가 조성물의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는 알킬메타아크릴계 수지의 단점인 취약한 내열성을 보강하고, 가소성 플라스틱과 혼합 시 분산이 매우 균일하게 이루어지는 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물에 관한 것이다. 또한 본 발명은 상기 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 함유하는 투명 난연성 열가소성 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 난연성 고분자의 주요 사용분야인 전기전자 분야는 지속적인 성장이 예상되는 산업 분야이다. 고분자 재료에 난연성을 부여하기 위한 방법으로는 종래의 여러 가지 방법이 제시되고 있으나 난연제를 첨가하는 방법이 가장 용이하며, 난연 성능을 향상 시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다. 미국, 유럽, 일본 등의 선진국은 물론 우리나라에서도 가전제품 등에 대한 안정성 규제가 강화됨에 따라 난연제는 다른 첨가제에 비해 비교적 높은 시장성장을 해온 분야로 앞으로 성장 가능성도 매우 높은 분야이다. 종래 난연제는 할로겐계 난연제가 많이 사용되었으나, 환경문제로 인하여 그 사용 증가량은 감소할 것으로 예상되고 있으며 궁극적으로는 그 사용이 중지될 것으로 예상되고 있어 이를 대체할 난연제의 개발이 매우 중요하게 대두되고 있다.

[0003] 종래의 기술은 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE) 에멀젼을 출발 물질로 하는 특허들

이 대부분이다. 미국 특허 제5804654호(특허문헌1), 대한민국 공개 특허 10-2006-0099006호(특허문헌2), 대한민국 공개특허 10-2001-0023095호(특허문헌3) 및 대한민국 공개특허 10-2003-0097845호(특허문헌4)에서는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 이용하는 열가소성 수지용 개질재를 개시하고 있지만 특성상 고온 성형이 곤란하다는 문제점이 제기되고 있고, 또한 PTFE가 가지고 있는 본연적인 불투명성 때문에 투명 난연제 조성물로서 사용되기가 어려워 응용범위가 제한되고 있다. 또한 이를 이용하여 제조된 성형물의 표면의 평활성이 떨어져 표면이 불량하다는 단점이 있어서 사용하기 어려운 점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 미국 특허 제5804654호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개 특허 10-2006-0099006호

(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 10-2001-0023095호

(특허문헌 0004) 대한민국 공개특허 10-2003-0097845호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물의 분산성을 향상시켜 상기 조성물을 첨가시킨 플라스틱의 표면 품질을 매끄럽게 개선하고, 고온 가공에도 사용 가능하며, 연소시 드립성(불똥 떨어지는 현상)을 제거한 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, PVDF 또는 PVDF 공중합체 코어층과 아크릴계수지 쉘층을 가지는 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제공한다.

[0007] 또한 본 발명은 상기 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 포함하는 투명 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형체를 제공한다.

[0008] 먼저 본 발명에 따른 코어는 PVDF 또는 PVDF 공중합체 라텍스로부터 형성된다. 즉 PVDF 또는 PVDF 공중합체 라텍스를 씨드(seed)로 하고 쉘 단량체를 이용한 유화 혹은 현탁 중합 또는 기타 공지의 중합방법을 이용하여 쉘(shell)을 형성한다.

[0009] 상기 아크릴계수지는 알킬(메타)아크릴계, 비닐계 또는 (메타)아크릴산 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 단량체를 포함하여 제조되는 아크릴계수지이다.

[0010] 본 발명에 따른 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물에서 상기 알킬(메타)아크릴계 단량체는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트 및 탄소수가 5~20의 분지형 알킬기를 함유하는 알킬(메타)아크릴레이트 에서 선택된 하나 또는 둘 이상이다.

[0011] 본 발명에 따른 쉘층은 불소화 (메타)아크릴레이트 단량체를 더 포함하여 제조되어 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제공한다.

[0012] 본 발명에 따른 상기 불소화 (메타)아크릴레이트 단량체는 헥사플루오로이소프로필 (메타)아크릴레이트, 트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)-2-하이드록시-4-메틸-5-펜틸 메타아크릴레이트, 퍼플루오로데실 (메타)아크릴레이트, 트리플루오로에틸 (메타)아크릴레이트, 펜타플루오로프로필 (메타)아크릴레이트, 헵타플루오로부틸 (메타)아크릴레이트, 도데카플루오로헵틸 (매타)아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸 (메타)아크릴레이트, 테트라플루오로프로필 (메타)아크릴레이트, 헥사루오로부틸 (메타)아크릴레이트, 트리데카플루오로옥틸 (메타)아크릴레이트, 헥사데카플루오로-9-(트리플루오로메틸)데실 (메타)아크릴레이트, 헵타데카플루오로데실 (메타)아크릴레이트, 헤네이코사플루오로도데실 (메타)아크릴레이트, 이코사플루오로-11-(트리플루오로메틸)도데실 메타아크릴레이트, 도데카플루우로-7-(트리플루오로메틸)옥틸 (메타)아크릴레이트, 옥타플루오로-5-(트리플루오

로메틸)헥실 메타아크릴레이트 및 도데카플루오로-2-하이드록시-8-(트리플루오로메틸)노닐 메타아크릴레이트 화합물 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이다.

[0013] 또한 본 발명에 따른 쉘층은 투명성이나 표면결함의 문제점의 개선을 위하여 이오노머를 1 ~ 10 중량% 더 포함할 수 있다. 이오노머는 크게 제한되지는 않지만예를 들면 아크릴계 이오노머를 사용할 수 있다.

[0014] 본 발명에 따른 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물에서 상기 아크릴계수지 쉘층은 상기 PVDF 또는 PVDF 공중합체 코어층 100 중량부에 대하여 10 ~ 1000 중량부를 포함한다.

[0015] 본 발명에 따른 투명 난연성 열가소성 수지 조성물은 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 상기 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물 0.001 ~ 10 중량부를 포함하는 것이 좋다.

[0016] 본 발명의 상기 열가소성 수지는 폴리카보네이트 수지, 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 폴리에스테르 수지, 비닐계 수지, 폴리페닐에테르 수지, 폴리올레핀 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 및 폴리아릴레이트 수지로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 수지 또는 수지 혼합물, 또는 해당 수지 단량체의 공중합을 통해 얻은 공중합체인 투명 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

[0017] 다음은 본 발명의 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물의 제조방법에 대하여 상술한다.

[0018] 즉, 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidenefluoride, PVDF)를 함유하는 코어-쉘 구조의 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물의 제조방법에 있어서

[0019] a) PVDF 또는 PVDF 공중합체 라텍스와 알킬(메타)아크릴계 단량체, 비닐계 단량체, (메타)아크릴산 및 불소화 아크릴계 단량체에서 선택된 하나 또는 둘 이상과의 혼합물을 유화, 현탁, 혹은 기타 분산법에 의해 제조하는 단계;

[0020] b) 상기 a) 단계의 혼합물을 유화, 현탁, 혹은 기타 분산 중합 하여 PVDF 또는 PVDF 공중합체 코어층의 외부로 아크릴계수지 쉘층을 형성하는 단계;

[0021] c) 상기 b) 단계의 코어층, 쉘층을 응집시켜 플럭을 형성하는 단계;

[0022] d) 상기 플럭을 유리전이점 이상으로 가열하는 단계; 및

[0023] e) 상기 가열된 플럭을 냉각하여 재응집 시킨 후 분쇄하는 단계;

[0024] 를 포함하는 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0025] 보다 구체적으로, 본 발명은

[0026] a) PVDF 또는 PVDF 공중합체 라텍스 100 중량부를 기준으로 알킬(메타)아크릴계 단량체, 비닐계 단량체, (메타)아크릴산 및 불소화 아크릴계 단량체에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물 10 ~ 1000 중량부를 포함하는 혼합물을 유화, 현탁, 혹은 기타 분산법에 의해 제조하는 단계;

[0027] b) 상기 a) 단계의 혼합물을 중합하여 PVDF 또는 PVDF 공중합체 코어층의 외부로 아크릴계수지 쉘층을 형성하는 단계;

[0028] c) 상기 b) 단계의 코어층, 쉘층을 응집시켜 플럭을 형성하는 단계;

[0029] d) 상기 플럭을 유리전이점 이상으로 가열하는 단계; 및

[0030] e) 상기 가열된 플럭을 냉각하여 재응집 시킨 후 분쇄하는 단계;

[0031] 를 포함하는 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0032] 또한 상기 a) 단계에서 PVDF 또는 PVDF 공중합체 라텍스 대신에 PVDF 또는 PVDF 공중합체 분말을 사용할 수도 있다.

[0033] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0034] 먼저 본 발명에서 사용되는 '난연성'이라는 용어는 고분자 성형품이 화염에 접하였을 때, 착화를 어렵게 하거나 연소의 진전을 막는 방법 등 여러 가지 작용이 복합적으로 작용하여 난연 효과를 나타내는 성질을 의미한다.

[0035] 본 발명은 PVDF 또는 PVDF 공중합체 코어층과 아크릴계수지 쉘층을 가지는 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 열가소성 수지에 첨가하여 투명성 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0036] 종래의 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)을 함유하는 난연성 개선제는 PTFE가 가지고 있는 본연적인 불투명성 및 가공의 곤란성에 의한 표면결함 때문에 투명 난연제 조성물로서 사용되기가 어렵고 성형 가공시에 표면불량이 발생한다. 이에 비해 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)는 높은 상용성 및 투명성과 낮은 분자간 인력을 가지므로, 약한 응력하에서 적응하는 섬유 특성을 가지게 되며, 열가소성 수지와 배합하는 경우 개선된 성형 가공성과 기계적 성질을 가지는 장점이 있다.

[0037] 본 발명에 따른 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물의 아크릴계수지 쉘층에서의 아크릴계수지는 알킬(메타)아크릴계, 비닐계 또는 (메타)아크릴산((meth)acrlic acid) 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 단량체를 포함하여 제조된다.

[0038] 알킬(메타)아크릴계 단량체로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트 및 탄소수가 5~20의 분지형 알킬기를 함유하는 알킬(메타)아크릴레이트 에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다.

[0039] 비닐계 단량체로는 스티렌(styrene), 알파메틸메타스티렌(α-methylmetastyrene), 아크릴로니트릴(acrylonitrile) 및 비닐 아세테이트(vinyl acetate)에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명에 따른 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물의 쉘층은 불소화 (메타)아크릴레이트 단량체를 더 포함하여 제조되어 투명성 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공한다. 본 발명의 일예로 PVDF 또는 PVDF 공중합체 코어층의 외부를 상기 불포화 메타(아크릴) 단량체로 중합하여 아크릴계수지 쉘층을 형성하면 PVDF또는 PVDF 공중합체의 투명성과 불소원자를 함유한 아크릴계 수지로 인한 난연성이 보강된 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 얻을 수 있다.

[0041] 불소화 (메타)아크릴계 단량체는 방향족 또는 지방족 알킬 (메타)아크릴레이트로서, 헥사플루오로이소프로필(메타)아크릴레이트(hexafluoroisopropyl (meth)acrylate), 트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)-2-하이드록시-4-메틸-5-펜틸 메타아트릴레이트(Trifluoro-2-(trifluoromethyl)-2-hydroxy -4-methyl-5-pentyl methacrylate), 퍼플루오로데실 (메타)아크릴레이트(Perfluorodecyl (meth)acrylate), 트리플루오로에틸(메타)아크릴레이트(Trifluoroethyl (meth)acrylate), 펜타플루오로프로필 (메타)아크릴레이트(Pentafluoropropyl (meth)acrylate), 헵타플루오로부틸 (메타)아크릴레이트(Heptafluorobutyl (meth)acrylate), 도데카플루오로헵틸 (메타)아크릴레이트(Dodecafluoroheptyl (meth)acrylate), 옥타플루오로펜틸 (메타)아크릴레이트(Octafluoropentyl (meth)acrylate), 테트라플루오로프로필 (메타)아크릴레이트(Tetrafluoropropyl (meth)acrylate), 헥사루오로부틸 (메타)아크릴레이트(Hexafluorobutyl (meth)acrylate), 2-[(1',1',1',-트리플루오로-2'-(트리플루오로메틸)-2'하이드록시)프로필]-2-노르보닐 메타아크릴레이트(2-[(1′ ,1′ ,1- Trifluoro-2′ -(trifluoromethyl)-2′ -hydroxy)propyl]-3-norbornyl methacrylate), 트리데카플루오로 옥틸 (메타)아크릴레이트(Tridecafluoro octyl (meth)acrylate), 헥사데카플루오로-9-(트리플루오로메틸)데실 (메타)아크릴레이트(Hexadecafluoro-9-(trifluoromethyl)decyl (meth)acrylate), 헵타데카플루오로데실 (메타)아크릴레이트(Heptadecafluorodecyl (meth)acrylate), 헤네이코사플루오로도데실 (메타)아크릴레이트(Heneicosafluorododecyl (meth)acrylate), 이코사플루오로-11-(트리플루오로메틸)도데실 메타아크릴레이트(Eicosafluoro-11- (trifluoromethyl)dodecyl methacrylate), 도데카플루우로-7-(트리플루오로메틸)옥틸(메타)아크릴레이트(Dodecafluoro-7-(trifluoromethyl) octyl (meth)acrylate) ,옥타플루오로-5-(트리플루오로메틸)헥실 메타아크릴레이트(Octafluoro-5-(trifluoromethyl)hexyl methacrylate) 및 도데카플루오로-2-하이드록시-8-(트리플루오로메틸)노닐 메타아크릴레이트(Dodecafluoro-2-hydroxy-8- (trifluoromethyl)nonyl methacrylate) 화합물 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 한다.

[0042] 본 발명에 따른 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물에서 상기 알킬(메타)아크릴계 단량체는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트 및 탄소수가 5~20의 분지형 알킬기를 함유하는 알킬(메타)아크릴레이트 에서 선택된 하나 또는 둘 이상이다.

[0043] 또한 본 발명에 따른 쉘층은 (메타)아크릴계 이오노머를 1 ~ 10 중량% 더 포함할 수 있다.

[0044] (메타)아크릴계 이오노머로서는, (i) 모노머 단위로서, 예컨대 아크릴산모노알킬에스테르류 또는 메타크릴산모노알킬에스테르류를 포함하여 중화한 이오노머, 또는 (ii) 모노머 단위로서, 예컨대 올레핀을 포함하며, 이온성 개질제로서 아크릴산, 메타크릴산 또는 이염기산을 이용하여 개질한 이오노머를 들 수 있다.

[0045] 구체적으로는, 특별히 한정되지 않지만, 상기 (ii)의 구체예로서, 아크릴산에틸-아크릴산 공중합체, 아크릴산에틸-메타크릴산 공중합체, 메타크릴산메틸-아크릴산 공중합체, 메타크릴산메틸-메타크릴산 공중합체 등을 들 수 있다.

[0046] 아크릴(acrylic)계 이오노머의 예를 들면 일본산 시판품으로 워타조르 시리즈(대일본 잉크 화학공업(주)), 파인 텍스 시리즈(대일본 잉크 화학공업(주)) 및 딕 파인 시리즈(대일본 잉크 화학공업(주))를 들 수 있다.

[0047] 아크릴계 이오노머는 고투명성을 요하는 고분자 재료에 활용 가능하며, 고온안정성이 우수하고 광투과율 및 헤이즈의 개선효과를 얻을 수 있다. 아크릴계 이오노머의 양이 1중량% 미만인 경우 투과율 및 헤이즈의 개선 효과가 미미하며, 10중량% 초과인 경우 상용성 저하의 문제가 발생한다.

[0048] 본 발명에 따른 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물에서 상기 아크릴계수지 쉘층은 상기 PVDF 또는 PVDF 공중합체 코어층 100 중량부에 대하여 10 ~ 1000중량부를 포함한다. 10중량부 미만일 경우 PVDF 각 입자들을 캡슐링하기 어려운 문제가 있고, 1000중량부 초과일 경우 PVDF 캡슐링 하고 나머지 모노머들이 자체 중합하여 본연의 난연성능이 저하 되는 문제가 있다.

[0049] 본 발명에 따른 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물은 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 ~ 10 중량부를 포함하는 것이 좋다. 0.001 중량부 미만일 경우 난연 성능이 저하되는 문제가 발생하며 10 중량부 초과인 경우 폴리카보네이트 등의 열가소성 수지의 물성을 저하 시키는 문제가 발생할 수 있다.

[0050] 다음은 본 발명의 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물의 제조방법에 대하여 상술한다.

[0051] 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidenefluoride, PVDF) 또는 PVDF 공중합체를 함유하는 코어-쉘 구조의 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물의 제조방법에 있어서

[0052] a) PVDF 또는 PVDF 공중합체 라텍스와 알킬(메타)아크릴계 단량체, 비닐계 단량체, (메타)아크릴산 및 불소화 아크릴계 단량체에서 선택된 하나 또는 둘 이상과의 혼합물을 유화, 현탁, 혹은 기타 분산법에 의해 제조하는 단계;

[0053] b) 상기 a) 단계의 혼합물을 유화, 현탁, 혹은 기타 분산 중합하여 PVDF 또는 PVDF 공중합체 코어층의 외부로 아크릴계수지 쉘층을 형성하는 단계;

[0054] c) 상기 b) 단계의 코어층, 쉘층을 응집시켜 플럭을 형성하는 단계;

[0055] d) 상기 플럭을 유리전이점 이상으로 가열하는 단계; 및

[0056] e) 상기 가열된 플럭을 냉각하여 재응집 시킨 후 분쇄하는 단계;

[0057] 를 포함하는 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0058] 상기 a) 단계에서 PVDF 또는 PVDF 공중합체 라텍스 대신 PVDF 또는 PVDF 공중합체 분말을 사용할 수도 있다.

[0059] 또한 상기 제조방법에 있어서, 상기 아크릴계수지는 알킬(메타)아크릴계, 비닐계 또는 (메타)아크릴산((meth)acrlic acid) 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 단량체를 포함할 수 있다.

[0060] 알킬(메타)아크릴계 단량체로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트 및 탄소수가 5~20의 분지형 알킬기를 함유하는 알킬(메타)아크릴레이트 에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다.

[0061] 비닐계 단량체로는 스티렌(styrene), 알파메틸메타스티렌(α-methylmetastyrene), 아크릴로니트릴(acrylonitrile) 및 비닐 아세테이트(vinyl acetate)에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명에 따른 쉘층은 불소화 (메타)아크릴레이트 단량체를 더 포함하여 제조되어 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물 제조방법 제공한다. 본 발명의 일예로 PVDF 코어층의 외부를 상기 불포화 메타(아크릴) 단량체로 중합하여 아크릴계수지 쉘층을 형성하는 제조방법을 통하여 PVDF의 투명성과 불소원자를 함유한 아크릴계 수지로 인한 난연성이 보강된 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 얻을 수 있다.

[0063] 또한 상기 제조방법에 있어서, 불소화 (메타)아크릴계 단량체는 헥사플루오로이소프로필 (메타)아크릴레이트, 트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)-2-하이드록시-4-메틸-5-펜틸 메타아크릴레이트, 퍼플루오로데실 (메타)아크릴레이트, 트리플루오로에틸 (메타)아크릴레이트, 펜타플루오로프로필 (메타)아크릴레이트, 헵타플루오로부틸(메타)아크릴레이트, 도데카플루오로헵틸 (매타)아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸 (메타)아크릴레이트, 테트라플루오로프로필 (메타)아크릴레이트, 헥사루오로부틸 (메타)아크릴레이트, 트리데카플루오로옥틸 (메타)아크릴레이트, 헥사데카플루오로-9-(트리플루오로메틸)데실 (메타)아크릴레이트, 헵타데카플루오로데실 (메타)아크릴레이트, 헤네이코사플루오로도데실 (메타)아크릴레이트, 이코사플루오로-11-(트리플루오로메틸)도데실 메타아크릴레이트, 도데카플루우로-7-(트리플루오로메틸)옥틸 (메타)아크릴레이트, 옥타플루오로-5-(트리플루오로메틸)헥

실 메타아크릴레이트 및 도데카플루오로-2-하이드록시-8-(트리플루오로메틸)노닐 메타아크릴레이트 화합물 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 한다.

[0064] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 a) 단계는 PVDF 또는 PVDF 공중합체 라텍스 100 중량부를 기준으로 알킬(메타)아크릴계 단량체, 비닐계 단량체, (메타)아크릴산 및 불소화 아크릴계 단량체에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물 10 ~ 1000 중량부를 포함하여 유화, 현탁, 혹은 기타 분산법에 의해_혼합물을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0065] 상기 b) 단계에서 유화 중합은 중합개시제를 사용할 수 있으며, 수용성 개시제, 유용성 개시제의 단독계 또는 레독스계의 것을 사용할 수 있다.

[0066] 수용성 개시제의 구체적인 예로는 과황산염 등의 무기 개시제를 들 수 있고, 유용성 개시제의 구체적인 예로는 벤조일퍼옥사이드, o-클로로과산화벤조일, o-메톡시과산화벤조일, 과산화라우로일, 과산화옥타노일, 메틸에틸케토퍼옥사이드, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 시클로헥사논퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드 또는 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드 등의 유기 과산화물;아조계 니트릴화합물, 아조계비환상아미진화합물, 아조계환상아미진화합물, 아조계아미드화합물, 아조계알킬화합물 또는 아조계에스테르화합물 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다.

[0067] 상기 중합개시제의 함량은 상기 쉘층 100중량부에 대해 0.001 내지 10 중량부인 것이 바람직하며, 0.01 내지 1 중량부인 것이 보다 바람직하다. 0.001 미만인 경우 중합이 멈추어 버리는 문제가 있으며 10 중량부 초과인 경우 반응 속도가 빠른 모노머들끼리 반응하여 원하는 수지를 얻지 못하는 문제가 발생한다.

[0068] 상기 b)단계의 유화 중합온도는 10℃ 내지 280℃인 것이 바람직하며, 40 내지 120℃인 것이 보다 바람직하다. 유화중합을 수행하기 위하여 상기 a)단계에서는 본 발명의 난연 특성에 반하지 않는 한 적절한 공지의 유화제 및 분산제를 더 첨가할 수 있다. 이들의 유화중합에 쓰일 수 있는 유화제는 특별히 한정하지는 않으나, 종래부터 알려진 각종 유화제를 사용할 수 있다. 예로는 지방산 염, 알킬황산에스테르염, 알킬벤젠설폰산염, 알킬인산에스테르염, 디알킬설포코학산염등의 음이온성 계면활성제; 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르, 솔비톨지방산에스테르 및 글리세린지방산에스테르 등의 비이온성 계면활성제; 또는 알킬아민염 등의 양이온성 계면활성제;를 사용할 수 있다. 이들 유화제는 단독 또는 병용하여 사용할 수 있다.

[0069] 상기 b) 단계에서 현탁 중합에 쓰일 수 있는 분산안정제는 특별히 한정하지는 않으나, 종래부터 알려진 각종 분산안정제를 사용할 수 있다.

[0070] 분산안정제로서는, 구체적으로는, 폴리비닐알콜, 젤라틴, 트라가칸트, 전분, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 폴리아크릴산나트륨, 폴리메타크릴산나트륨 등의 수용성고분자나 쏘듐 피로포스페이트, 하이드록시 에퍼타이트(hydroxy apatite), 메틸셀룰로우스, 인산칼슘, 피로인산 마그네슘 및 피로인산 나트륨 등의 물에 난용성인 무기물질들을 사용하는 것이 바람직하다. 난용성 무기 분산제가 보다 바람직하다. 분산안정제의 사용량은 단량체 양에 대해서 0.01~29중량%의 범위내인 것이 보다 바람직하고, 0.1~20중량%의 범위 내인 것이 특히 바람직하다. 분산안정제의 사용량을 상기 범위내로 설정함으로써 일정 범위의 입자를 얻을 수 있다. 또한, 분산 안정제의 첨가방법은, 공지의 방법을 이용하는 것이 가능하다.

[0071] 최종 입자의 크기는 회수와 배합시 분산에 영향을 미치므로, 바람직하게는 PVDF 또는 PVDF 공중합체를 함유하는 평균 입자경을 약 0.01에서 20㎜의 범위내 보다 바람직하게는 0.2에서 5㎜ 범위내로 하는 것이 바람직하다. 입자의 평균 크기가 0.01㎜ 미만이면 현탁중합물을 여과하여 회수하는데 어려움이 있게 되며, 20㎜을 초과하면 분산성이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.

[0072] 본 발명에서는 또한 현탁중합을 하는 동안 안정한 분산계를 이루게 하기 위해서, 추가적으로 분산보조제를 사용할 수 있다. 분산보조제로는 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성계면 활성제 및 비이온성 계면활성제 등을 사용할 수 있다. 상기 음이온성 계면활성제로서는, 구체적으로는, 올레인산나트륨, 피마자유카릴 등의, 지방산유의 알칼리금속염; 라우릴황산나트륨 및 라우릴황산암모늄 등의 알킬황산에스텔염; 도데실벤젠설폰산나트륨 등의 알킬벤젠설폰산염; 알킬나프탈렌설폰산염, 알킬설폰산염, 디알킬설포코하크산염, 알킬린산에스테르염, 나프탈렌설폰산-포름알데히드축합화물, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에텔황산에스테르염 및 폴리옥시에틸렌알킬황산에스테르염 등을 들 수 있다. 상기 양이온성 계면활성제로서는, 구체적으로는, 라우릴아민아세테이트, 스테아릴아민아세테이트 등의 알킬아민염; 라우릴트리메틸암모늄클로라이드 등의 4급 암모늄염; 등을 들 수 있다. 상기 양성계면 활성제로서는, 구체적으로는, 라우릴디메틸아민옥사이드 등을 들 수 있다. 상기 비이온성 계면활성제로써는, 구체적으로는, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌지방산에

스테르, 솔비탄지방산에스테르, 폴리옥시솔비탄지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 글리세린지방산에스테르 및 옥시에틸렌-옥시프로필렌블럭공중합체 등을 들 수 있다. 이러한 분산 보조제의 사용량은 물에 대해서 0.003에서 5.0 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

[0073] c)단계는 b) 단계의 코어층, 쉘층을 응집시켜 플럭을 형성하는 단계로 여과, 투석 또는 염석 등의 방법을 이용할 수 있으며, 상기 염석 과정에서는 응집제를 첨가하여 플럭을 형성한다. 상기 응집제는 1가 내지 3가의 금속염 또는 황산이나 아세트산 같은 산을 사용한다. 상기 금속염은 구체적으로 $CaCl_2$, $MgSO_4$ 또는 $Al_2(SO_4)_3$ 등이 주로 사용된다. 응집이 일어난 마이크로 캡슐은 층분리 또는 원심분리하여 수득한다. 또한, 상기 1차 응집과정에 건조과정을 추가하여 플럭에 함유되어 있는 수분을 제거하는 것이 보다 바람직하다.

[0074] d)단계에서 가열온도는 크게 제한적이지 않지만 10 내지 200℃ 의 범위에서 중합된 단량체의 종류에 따라 적절히 가감할 수 있으며, 40 내지 120℃인 것이 보다 바람직하다.

[0075] e)단계에서 상기 분쇄과정은 공지의 분쇄공정을 이용할 수 있으며, 특히, 나이프 커팅(knife cutting) 또는 밀링 등의 방법을 사용할 수 있다. 상기 분쇄단계에서 최종적인 난연성 플라스틱 첨가 조성물의 평균 입경은 0.05 내지 4.00 mm 가 되도록 조절하는 것이 바람직하며, 0.5 내지 2.00 mm 인 것이 보다 바람직하다.

[0076] e) 단계 이후에는 필요에 따라 상기 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물의 탈수, 건조 또는 포장과정 중 어느 한 과정이 추가되거나 상기 과정이 연속적으로 추가될 수 있다.

[0077] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조된 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0078] 본 발명의 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물의 제조방법으로 중합물을 얻으면 아크릴계 수지의 장점인 범용성을 극대화하고 아크릴계 수지의 단점인 취약한 내열성을 보강하였고, 가소성 플라스틱과 혼합시 분산이 매우 균일하게 이루어질 수 있는 특징이 있다. 또한 투명성을 요구하는 제품의 난연 보조제로 탁월한 효과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0079] 이하, 실시 예를 통하여 본 발명의 구성 및 효과를 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시 예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들 실시 예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0080] [실시예 1]

[0081] PVDF 라텍스(고형분 60wt%) 1000g이 들어있는 반응기에 및 메틸 메타아크릴레이트 1000g을 투입하여 혼합하였다. 알킬벤젠설폰산염 40g을 추가로 첨가하고, 250 rpm에서 1시간 동안 회전시켜 교반하였다. 상기 반응기에 벤조일퍼옥사이드 5g을 추가하고 70℃에서 중합하여 PVDF 외부의 쉘층을 형성하는 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[0082] 상기 마이크로 캡슐이 형성된 에멀젼액에 응집제로 1N(노르말농도) H_2SO_4를 가하고 500rpm으로 회전하여 마이크로 캡슐을 응집시켜 플럭을 형성하였다. 상기 플럭을 Tg 온도 보다 높은 90 ℃로 10분 가열한 뒤 상온에서 냉각시켜 생성물을 얻고 이를 순수로 수회 세척 후 건조하였다. 건조해서 얻은 생성물을 분쇄하여 평균입경이 0.5 내지 2.00 mm의 투명 난연성 플라스틱 첨가제를 제조하였다. 상기 첨가제 15g과 폴리카보네이트(Polycarbonate)수지(중량 평균 분자량 20,000 g/mol) 3,000g을 SM PLATEK의 TEK30(30㎜Φ, L/D = 48)으로 Barrel 온도를 280~300℃, 스크류 스피드(Screw speed)를 50rpm 조건으로 컴파운딩하여 제조하였다.

[0083] 제조한 조성물을 하기와 같은 방법으로 평가하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0084] 1. 광투과율(%) : 광투과율 측정기(일본국 닛폰 세니츠 코탁(Nippon Senitsu Kodak)를 사용하여 ASTM D1003의 조건으로 쉬트의 광투과율을 측정하였다.

[0085] 2. 탁도 : 탁도 측정기(미국 패시픽 사이어티픽(Pacific Scientific)사 제품)를 사용하여 ASTM D1003의 조건으로 쉬트의 헤이즈(탁도)를 측정하였다

[0086] 3. 드립성 및 난연성(UL) : UL-94의 수직연소시험에 의거하여 수행하였으며, 시편의 두께는 1/8"이다. 이는 수직으로 유지한 크기의 시편에 버너의 불꽃을 10초간 접염한 후의 잔염 시간이나 드립성으로부터 난연성을 평가하는 방법이다. 잔염시간은 착화원을 멀리 떨어뜨린 후 시편이 유염연소를 계속하는 시간의 길이이고, 드립에 의한 면의 착화는 시편의 하단으로부터 약 300mm 아래에 있는 표지용의 면이 시편으로부터의 적하(드립)물에 의해 착화되는 것에 의해 결정되며, 난연성의 등급은 하기 표 1에 따라 나누어진다.

[0087] [표 1]

	V0	V1	V2	HB
각 시료의 잔염시간 (초)	≤ 10초	≤ 30초	≤ 30초	난연불가
5개 시편의 총 잔염시간 (초)	≤ 50초	≤ 250초	≤ 250초	
두번째 접염후 잔진 시간(초)	≤ 30초	≤ 60초	≤ 60초	
드립성(드립에 의한 면의 착화)	무	무	유	

[0088]

[0089] [실시예 2]

[0090] 실시예 1의 제조방법으로 동일하게 진행하되, 메틸 메타아크릴레이트 1000g 대신에 메틸 메타아크릴레이트 500g 및 헥사플루오로이소프로필 메타아크릴레이트 500g을 혼합하여 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제조하였다. 제조한 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 평가하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0091] [실시예 3]

[0092] 실시예 1의 제조방법으로 동일하게 진행하되 헥사플루오로이소프로필 메타아크릴레이트 1000g을 더 추가 및 혼합하여 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제조하였다. 제조한 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 평가하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0093] [실시예 4]

[0094] 실시예 1의 제조방법으로 동일하게 진행하되 메틸 메타아크릴레이트 1000g 대신에 메틸 메타아크릴레이트 1500g과 헥사플루오로이소프로필 메타아크릴레이트 1500g을 혼합하여 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제조하였다. 제조한 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 평가하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0095] [실시예 5]

[0096] 실시예 1의 제조방법으로 동일하게 진행하되 메틸 메타아크릴레이트 1000g 대신에 메틸 메타 아크릴레이트 2000g과 헥사플루오로이소프로필 메타아크릴레이트 2000g을 혼합하여 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제조하였다. 제조한 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 평가하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0097] [실시예 6]

[0098] 실시예 5의 제조방법으로 동일하게 진행하되 아크릴계 이오노머 200g을 추가 및 혼합하여 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제조하였다. 상기 아크릴계 이오노머로는 딕 파인 EN-0440 [고형분 30%, 대일본 잉크 화학공업(주)] 을 사용하였다. 제조한 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 평가하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0099] [실시예 7]

[0100] 실시예 3의 제조방법으로 동일하게 진행하되 PVDF 라텍스 1000g 대신 PVDF 공중합체 [poly(vinylidenedifluoride-co-hexafluoropropylene):PVDF-HFP copolymer] 라텍스 1000g을 이용하여 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제조하였다. 제조한 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 평가하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0101] [실시예 8]

[0102] 실시예 3의 제조방법으로 동일하게 진행하되 PVDF 라텍스 1000g 대신 PVDF 분말 600g 을 이용하여 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제조하였다. 제조한 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 평가하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0103] [실시예 9]

[0104] 실시예 8의 제조방법으로 동일하게 진행하되 PVDF 분말 600g 대신 PVDF 공중합체[poly(vinylidenedifluoride-co-hexafluoropropylene):PVDF-HFP copolymer] 분말 600g 을 이용하여 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제조하였다. 제조한 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 평가하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0105] [실시예 10]

[0106] PVDF 라텍스(고형분 60wt%) 1000g이 들어있는 반응기에 및 메틸 메타아크릴레이트 1000g과 헥사플루오로이소프로필 메타아크릴레이트 1000g을 투입하여 혼합하였다. 현탁안정제로 비닐알코올 10 g을 추가로 첨가하고, 250 rpm에서 1시간 동안 회전시켜 교반하였다. 상기 반응기에 벤조일퍼옥사이드 10g을 추가하고 70℃에서 중합하여 PVDF 외부를 둘러싸는 쉘층을 형성하는 마이크로 캡슐을 제조하였다. 상기 마이크로 캡슐이 형성된 현탁액에 응집제로 1N(노르말농도) H_2SO_4를 가하고 500rpm으로 회전하여 마이크로 캡슐을 응집시켜 플럭을 형성하였다. 상기 플럭을 Tg 온도 보다 높은 90 ℃로 10분 가열한 뒤 상온에서 냉각시켜 생성물을 얻고 이를 순수로 수회 세척 후 건조하여 실시예 1의 동일한 방법으로 물성을 평가하였다.

[0107] [실시예 11]

[0108] 실시예 10의 제조방법으로 동일하게 진행하되 PVDF 라텍스 대신 PVDF 공중합체 [poly(vinylidenedifluoride-co-hexafluoropropylene):PVDF-HFP copolymer] 라텍스 1000g을 이용하여 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제조하였다. 제조한 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 평가하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0109] [실시예 12]

[0110] 실시예 10의 제조방법으로 동일하게 진행하되 PVDF 라텍스 대신 PVDF 분말 600g을 이용하여 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제조하였다. 제조한 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 평가하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0111] [실시예 13]

[0112] 실시예 10의 제조방법으로 동일하게 진행하되 PVDF 라텍스 대신 PVDF 공중합체 [poly(vinylidenedifluoride-co-hexafluoropropylene):PVDF-HFP copolymer] 분말 600g을 이용하여 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제조하였다. 제조한 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 평가하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0113] [비교예 1]

[0114] 실시예 1의 제조방법으로 동일하게 진행하되 메타아크릴레이트 1000g 대신에메틸 메타아크릴레이트 600g 과 부틸아크릴레이트 400g을 혼합하여 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제조한다. 제조한 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 평가하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0115] [비교예 2]

[0116] 비교예 1의 제조방법으로 동일하게 진행하되 PVDF 라텍스 대신에 PTFE 라텍스를 사용하여 투명 난연성 플라스틱 첨가 조성물을 제조하였다. 제조한 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 평가하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0117] [표 2]

구분		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8
구성	PVDF 라텍스	1000g	1000g	1000g	1000g	1000g	1000g		
	PVDF 공중합체 라텍스							1000g	
	PVDF 분말								600g
	PVDF 공중합체 분말								
	PTFE								
	MMA	1000g	500g	1000g	1500g	2000g	2000g	1000g	1000g
	헥사플루오로이소프로필 메타아크릴레이트	0	500g	1000g	1500g	2000g	2000g	1000g	1000g
	BA								
	아크릴계이오노머						200g		
물성	광투과율(%)	84	85	88	90	92	90	90	87
	탁도(Haze)	2.5	2.0	1.8	1.7	1.5	1.6	1.6	1.9
	드립성	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
	UL등급	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0

[0118]

구분		실시예9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	비교예1	비교예2
구성	PVDF 라텍스		1000g				1000g	
	PVDF 공중합체 라텍스			1000g				
	PVDF 분말				600g			
	PVDF 공중합체 분말	600g				600g		
	PTFE							1000g
	MMA	1000g	1000g	1000g	1000g	1000g	600g	600g
	헥사플루오로이소프로필 메타아크릴레이트	1000g	1000g	1000g	1000g	1000g		
	BA						400g	400g
	아크릴계이오노머							
물성	광투과율(%)	88	87	89	86	87	82	78
	탁도(Haze)	1.8	2.0	1.8	2.1	2.0	5	40
	드립성	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
	UL등급	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0

[0119]

[0120] 표 2를 보면, PTFE를 코어층으로 사용한 비교예 2의 난연성 열가소성 수지에 비해, PVDF 또는 PVDF 공중합체를 코어층으로 사용하고 굴절률이 비교적 높은 불소화 (메타)아크릴계 단량체 및 MMA(메틸 메타아크릴레이트)로 쉘층을 형성한 난연성 열가소성 수지의 광투과율이 높고 탁도가 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[0121] 또한 아크릴계 이오노머를 함께 사용한 경우도 광투과율이 높고 탁도가 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[0122] 또한 유화중합 또는 현탁중합 의해 제조하여 얻어진 생성물은 동일하게 광투과율이 높고 탁도가 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[0123] 따라서 본 발명에 의해 제조된 난연성 플라스틱 첨가 조성물은 투명성이 우수하고 분산성이 좋아 드립성(불똥 떨어지는 현상)이 없는 우수한 특성을 가짐을 확인하였다.