(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0079255
(43) 공개일자 2020년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/521 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C09K 21/02 (2006.01) *C09K 21/04* (2006.01)
C09K 21/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/521 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7012583
(22) 출원일자(국제) 2018년10월31일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년04월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/040512
(87) 국제공개번호 WO 2019/093204
국제공개일자 2019년05월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-217770 2017년11월10일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 아데카
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고
(72) 발명자
반노 케이스케
일본국 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5쵸메 2-13 가부시키가이샤 아데카 내
탄지 나오코
일본국 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5쵸메 2-13 가부시키가이샤 아데카 내
요네자와 유타카
일본국 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5쵸메 2-13 가부시키가이샤 아데카 내
(74) 대리인
윤앤리특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **조성물 및 난연성 수지 조성물**

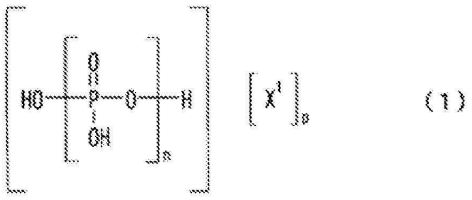
(57) 요 약

수지에 혼합함으로써, 드립 방지 효과와 함께 뛰어난 발열 억제 효과를 가지며, 또한 색조가 뛰어난 수지가 얻어지는 조성물을 제공하는 것. 하기 (A)성분 및/또는 하기 (B)성분, 그리고 하기 (C)성분을 함유하는 조성물. 본 발명의 조성물은 상기 (A)성분 및 상기 (B)성분의 합계 100질량부에 대하여 상기 (C)성분을 0.1~50질량부 함유하는 것이 바람직하다.

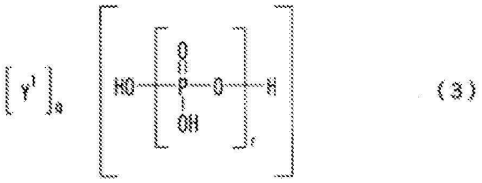
(A)성분: 하기 일반식(1)로 나타내는 (폴리)인산염 화합물.

(B)성분: 하기 일반식(3)으로 나타내는 (폴리)인산염 화합물.

(C)성분: 함수규산마그네슘.



(1)



(3)

(52) CPC특허분류
C08K 3/34 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C09K 21/02 (2013.01)
C09K 21/04 (2013.01)
C09K 21/12 (2013.01)
C08K 2003/2296 (2013.01)

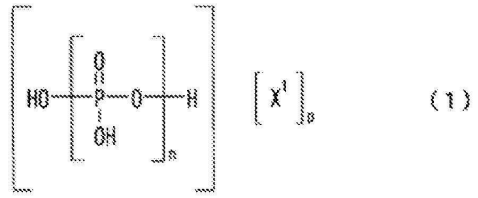
명 세 서

청구범위

청구항 1

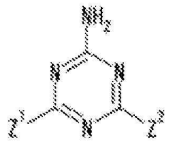
하기 (A)성분 및/또는 하기 (B)성분, 그리고 하기 (C)성분을 함유하는 조성물.

(A)성분: 하기 일반식(1)로 나타내는 (폴리)인산염 화합물.



(1)

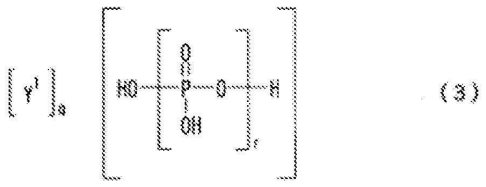
(식 중 n은 1~100의 수를 나타내고, X^1은 암모니아 또는 하기 일반식(2)로 나타내는 트리아진 유도체를 나타내며, p는 $0<p\leq n+2$를 충족하는 수를 나타낸다.)



(2)

(식 중 Z^1 및 Z^2는 각각 독립적으로 $-NR^1R^2$기, 수산기, 메르캅토기, 탄소수 1~10의 직쇄 혹은 분기의 알킬기, 탄소수 1~10의 직쇄 혹은 분기의 알콕시기, 페닐기 및 비닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 기를 나타내고, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄 혹은 분기의 알킬기 또는 메틸올기를 나타낸다.)

(B)성분: 하기 일반식(3)으로 나타내는 (폴리)인산염 화합물.



(3)

(식 중 r은 1~100의 수를 나타내고, Y^1은 $[R^3R^4N(CH_2)_mNR^5R^6]$, 피페라진, 또는 피페라진환을 포함하는 디아민을 나타내며, R^3, R^4, R^5 및 R^6은 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1~5의 직쇄 혹은 분기의 알킬기를 나타내며, m은 1~10의 정수이고, q는 $0<q\leq r+2$을 충족하는 수를 나타낸다.)

(C)성분: 함수규산마그네슘.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (A)성분 및 상기 (B)성분의 합계 100질량부에 대하여 상기 (C)성분을 0.1~50질량부 함유하는, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

추가로 (D)성분: 산화아연을, 상기 (A)성분과 상기 (B)성분의 합계 100질량부에 대하여 0.01~10질량부

함유하는, 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 (E)성분: 실리콘 오일, 에폭시계 커플링제 및 윤활제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을, 상기 (A)성분과 상기 (B)성분의 합계 100질량부에 대하여 0.01~5질량부 함유하는, 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A)성분 및 상기 (B)성분을 함유하고,

상기 (A)성분이 피로인산멜라민이며,

상기 (B)성분이 피로인산피페라진인 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 함유하는 난연제.

청구항 7

수지 100질량부에 대하여 제6항에 기재된 난연제를 10~400질량부 함유하는 난연성 수지 조성물.

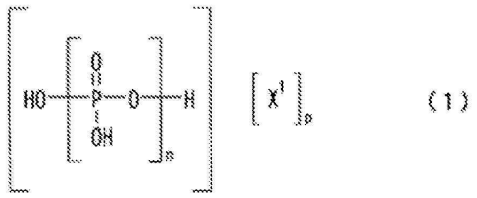
청구항 8

제7항에 기재된 난연성 수지 조성물의 성형품.

청구항 9

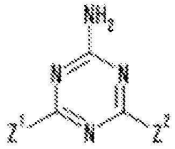
하기 (A)성분 및/또는 하기 (B)성분, 그리고 하기 (C)성분을 함유하는 조성물을 수지와 혼합하는, 수지의 난연화 방법.

(A)성분: 하기 일반식(1)로 나타내는 (폴리)인산염 화합물.



(1)

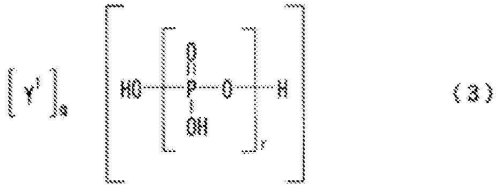
(식 중 n은 1~100의 수를 나타내고, X^1은 암모니아 또는 하기 일반식(2)로 나타내는 트리아진 유도체를 나타내며, p는 $0<p\leq n+2$를 충족하는 수를 나타낸다.)



(2)

(식 중 Z^1 및 Z^2는 각각 독립적으로, $-NR^1R^2$기, 수산기, 메르캅토기, 탄소수 1~10의 직쇄 혹은 분기의 알킬기, 탄소수 1~10의 직쇄 혹은 분기의 알콕시기, 페닐기 및 비닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 기를 나타내고, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄 혹은 분기의 알킬기 또는 메틸올기를 나타낸다.)

(B)성분: 하기 일반식(3)으로 나타내는 (폴리)인산염 화합물.



(3)

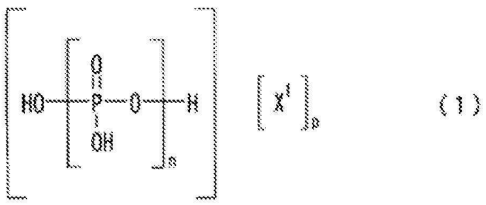
(식 중 r은 1~100의 수를 나타내고, Y^1은 $[R^3R^4N(CH_2)_mNR^5R^6]$, 피페라진, 또는 피페라진환을 포함하는 디아민을 나타내고, R^3, R^4, R^5 및 R^6은 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1~5의 직쇄 혹은 분기의 알킬기를 나타내며, m은 1~10의 정수이고, q는 $0<q\leq r+2$를 충족하는 수를 나타낸다.)

(C)성분: 함수규산마그네슘.

청구항 10

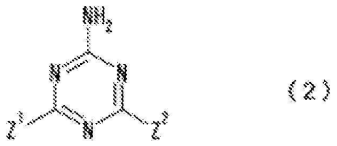
하기 (A)성분 및/또는 하기 (B)성분, 그리고 하기 (C)성분을 함유하는 조성물의 난연제로서의 사용.

(A)성분: 하기 일반식(1)로 나타내는 (폴리)인산염 화합물.



(1)

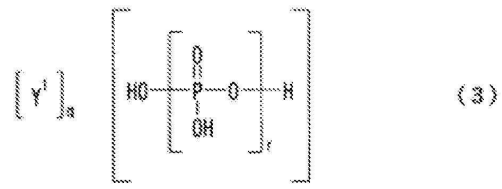
(식 중 n은 1~100의 수를 나타내고, X^1은 암모니아 또는 하기 일반식(2)로 나타내는 트리아진 유도체를 나타내며, p는 $0<p\leq n+2$를 충족하는 수를 나타낸다.)



(2)

(식 중 Z^1 및 Z^2는 각각 독립적으로, $-NR^1R^2$기, 수산기, 메르캅토기, 탄소수 1~10의 직쇄 혹은 분기의 알킬기, 탄소수 1~10의 직쇄 혹은 분기의 알콕시기, 페닐기 및 비닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 기를 나타내고, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄 혹은 분기의 알킬기 또는 메틸올기를 나타낸다.)

(B)성분: 하기 일반식(3)으로 나타내는 (폴리)인산염 화합물.



(3)

(식 중 r은 1~100의 수를 나타내고, Y^1은 $[R^3R^4N(CH_2)_mNR^5R^6]$, 피페라진, 또는 피페라진환을 포함하는 디아민을 나타내며, R^3, R^4, R^5 및 R^6은 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1~5의 직쇄 혹은 분기의 알킬기를 나타

내고, m은 1~10의 정수이며, q는 0<q≤r+2를 충족하는 수를 나타낸다.)

(C)성분: 함수규산마그네슘.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 인산염과 함수규산마그네슘을 함유하는 조성물 및 상기 조성물을 배합한 난연성 수지 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래, 합성 수지는 뛰어난 화학적, 기계적 특성에 의해, 건재, 자동차 부품, 포장용 자재, 농업용 자재, 가전제품의 하우징재, 완구 등에 널리 사용되고 있다. 그러나 대부분의 합성 수지는 가연성 물질이며, 용도에 따라서는 난연화가 불가결했다. 난연화 방법으로는 할로겐계 난연제, 적린이나 (폴리)인산암모늄 등의 폴리인산계 난연제로 대표되는 무기 인계 난연제, 트리아릴인산에스테르 화합물로 대표되는 유기 인계 난연제, 금속수산화물이나 난연조제인 산화안티몬, 멜라민 화합물을 단독 또는 조합하여 사용하는 것이 널리 알려져 있다.

[0003] 특히, 폴리인산이나 피로인산과 질소 함유 화합물의 염을 주성분으로 하는, 연소 시에 표면 팽창층(Intumescent)을 형성하고, 분해 생성물의 확산이나 전열을 억제함으로써 난연성을 발휘시키는 인튜메센트(intumescent)계 난연제가 알려져 있다. 그와 같은 난연제는 예를 들면 특허문헌 1에 기재되어 있다.

[0004] 또한, 특허문헌 2에는 (폴리)인산염과 층상(層狀) 규산염을 함유하는 수지 조성물이 기재되어 있다. 이 수지 조성물은 연소 시의 일산화탄소 농도가 억제된 것이며, 건축재료 용도에 알맞게 사용할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) US2014200292 A1

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개2010-222402호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 한편, 난연성의 요구 수준은 높아지고 있다. 또한, 철도 차량용은 건축 재료용보다도 높은 내연소성 수준이 요구되는 등, 그 용도에 따라 요구되는 난연성의 수준은 다르다. 그리고 수지 재료를 사용하는 다양한 용도에서 수지 조성물에 요구되는 난연 성능의 수준도 점점 높아지고 있다. 예를 들면, UL-94 수직 연소 시험에서의 드립(drip) 방지 효과뿐만 아니라, 콘칼로리미터법에 의한 평가에서의 발열 억제 효과에 대한 요구가 강해지고 있다.

[0007] 그러나 전술한 종래의 난연제는 드립 방지 효과와 함께 발열 억제 효과를 주는 점에서 충분한 것이 아니었다.

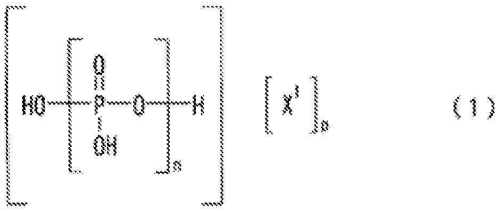
[0008] 따라서, 본 발명의 과제는 수지와 혼합함으로써, 수지에 드립 방지 효과와 함께 발열 억제 효과를 주고, 상기 수지에 뛰어난 난연성을 부여할 수 있는 조성물, 및 상기 조성물과 수지를 함유하고, 뛰어난 난연성을 발휘하는 난연성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하는 구성을 예의 검토한 바, 특정 (폴리)인산염과 함수규산마그네슘을 조합한 조성물을 수지에 혼합함으로써, 놀랍게도 드립 방지 효과뿐만 아니라, 뛰어난 발열 억제 효과가 얻어지는 것을 발견했다.

[0010] 본 발명은 상기의 지견에 기초한 것이며, 하기 (A)성분 및/또는 하기 (B)성분, 그리고 하기 (C)성분을 함유하는 조성물을 제공하는 것이다.

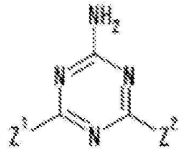
[0011] (A)성분: 하기 일반식(1)로 나타내는 (폴리)인산염 화합물.



(1)

[0012]

[0013] (식 중 n은 1~100의 수를 나타내고, X^1은 암모니아 또는 하기 일반식(2)로 나타내는 트리아진 유도체를 나타내며, p는 $0<p\leq n+2$를 충족하는 수를 나타낸다.)

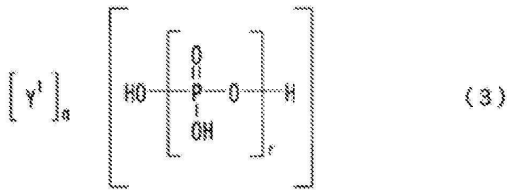


(2)

[0014]

[0015] (식 중 Z^1 및 Z^2는 각각 독립적으로, $-NR^1R^2$기, 수산기, 메르캅토기, 탄소수 1~10의 직쇄 혹은 분기의 알킬기, 탄소수 1~10의 직쇄 혹은 분기의 알콕시기, 페닐기 및 비닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 기를 나타내고, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄 혹은 분기의 알킬기 또는 메틸올기를 나타낸다.)

[0016] (B)성분: 하기 일반식(3)으로 나타내는 (폴리)인산염 화합물.



(3)

[0017]

[0018] (식 중 r은 1~100의 수를 나타내고, Y^1은 $[R^3R^4N(CH_2)_mNR^5R^6]$, 피페라진 또는 피페라진환을 포함하는 디아민을 나타내며, R^3, R^4, R^5 및 R^6은 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1~5의 직쇄 혹은 분기의 알킬기를 나타내고, m은 1~10의 정수이며, q는 $0<q\leq r+2$를 충족하는 수를 나타낸다.)

[0019] (C)성분: 함수규산마그네슘.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 조성물을 함유하는 난연제를 제공하는 것이다.

[0021] 또한, 본 발명은 수지 100질량부에 대하여 상기 난연제를 10~400질량부 함유하는 난연성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 난연성 수지 조성물의 성형체를 제공하는 것이다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 조성물을 수지와 혼합하는, 수지의 난연화 방법을 제공하는 것이다.

[0024] 더욱이 본 발명은 상기 조성물의 난연제로서의 사용을 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면, 수지에 혼합함으로써 드립 방지 효과, 뛰어난 발열 억제 효과, 및 뛰어난 난연성을 부여할 수 있는 조성물, 그리고 상기 조성물과 수지를 함유하고, 뛰어난 난연성을 발휘하는 난연성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 그 바람직한 실시 형태에 기초하여 상세하게 설명한다.

[0027] 한편, 본 명세서에서 난연성이란, 물질이 착화되기 어렵고, 또한 착화되어 연소가 지속되어도 그 연소 속도가 상당히 느리거나, 그 후, 자기소화(自己消火)되는 성질인 것을 의미한다. 바람직하게는 본 명세서의 실시예에 기재되어 있는 UL-94V 규격에 따른 연소성의 평가가 높고, ISO5660에 준거한 콘칼로리미터에 의한 총 발열량 또는 최대 발열 속도가 낮은 것을 의미한다. 구체적으로는 UL-94V 규격에 따른 연소 랭크 중 적어도 V-1의 랭크를 가지는 것, 바람직하게는 V-0의 랭크를 가지는 것을 의미한다. 또한, ISO5660에 준거한 콘칼로리미터의 10분간의 총 발열량이 35MJ·m^{-2} 이하이며, 최대 발열 속도가 85kW·m^{-2} 이하인 것을 의미한다.

[0028] 난연제 조성물이란, 난연제의 1종 이상을 함유하는 조성물을 의미한다.

[0029] 난연성 수지 조성물이란, 난연성을 가지며, 또한 합성 수지를 적어도 1종 함유하는 조성물을 의미한다.

[0030] (폴리)인산아민염에서의 "(폴리)인산"이란, 모노인산 및 폴리인산의 총칭이다.

[0031] 본 발명의 조성물은 (A)성분, 하기 (B)성분 및 하기 (C)성분을 함유하는 조성물이거나, 또는 (A)성분 혹은 하기 (B)성분, 및 하기 (C)성분을 함유하는 조성물인 점이 특징 중 하나이다.

[0032] 본 발명의 조성물의 (A)성분에 대해 설명한다.

[0033] (A)성분으로 사용되는 상기 일반식(1)로 나타내는 (폴리)인산염 화합물은 (폴리)인산과 암모니아의 염, 또는 (폴리)인산과 상기 일반식(2)로 나타내는 트리아진 유도체의 염이다.

[0034] 상기 일반식(2)에서의 Z^1 및 Z^2로 나타내는 탄소수 1~10의 직쇄 또는 분기의 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 제2부틸, 제3부틸, 이소부틸, 아밀, 이소아밀, 제3아밀, 헥실, 시클로헥실, 헵틸, 이소헵틸, 제3헵틸, n-옥틸, 이소옥틸, 제3옥틸, 2-에틸헥실, 노닐, 데실 등의 기를 들 수 있다.

[0035] 상기 일반식(2)에서의 Z^1 및 Z^2로 나타내는 탄소수 1~10의 직쇄 또는 분기의 알콕시기로는 상기 알킬기로부터 유도되는 기를 들 수 있다.

[0036] 또한, Z^1 및 Z^2가 취할 수 있는 $-NR^1R^2$기에서의 R^1 및 R^2로 나타내는 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기의 알킬기로는 상기 알킬기 중 탄소수 1~6의 것을 들 수 있다.

[0037] 상기 일반식(2)로 나타내는 트리아진 유도체의 구체적인 예로는, 멜라민, 아세토구아나민, 벤조구아나민, 아크릴구아나민, 2,4-디아미노-6-노닐-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-하이드록시-1,3,5-트리아진, 2-아미노-4,6-디하이드록시-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-메톡시-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-에톡시-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-프로폭시-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-이소프로폭시-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-메르캅토-1,3,5-트리아진, 2-아미노-4,6-디메르캅토-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다.

[0038] (A)성분으로는 상기 일반식(1)로 나타내는 (폴리)인산염 화합물 중에서도 난연성, 핸들링성, 보존안정성의 점에서 (폴리)인산멜라민염 또는 (폴리)인산암모늄염이 바람직하게 사용된다.

[0039] 상기의 (폴리)인산멜라민염으로는 예를 들면, 오르토인산멜라민, 및 피로인산멜라민 등의 폴리인산멜라민을 들 수 있고, 이들 멜라민염은 1종만 사용되는 경우도 있고, 2종 이상의 혼합물로 사용되는 경우도 있다. 이들 중에서도 본 발명의 (A)성분으로 사용되는 멜라민염은 오르토인산멜라민을 가열 축합시켜 얻어진 피로인산멜라민 및 폴리인산멜라민이 바람직하고, 상기 일반식(1)로 나타내는 (폴리)인산염 화합물에서의 n이 2이고, p가 2이며, X^1이 상기 일반식(2)로 나타내는 트리아진 유도체에서의 Z^1 및 Z^2가 $-NH_2$인 것, 즉 피로인산멜라민을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 멜라민염이 2종류 이상의 혼합물인 경우, 상기 혼합물 중에서의 피로인산멜라민의 질량 기준에서의 함유 비율이 가장 높은 것이 바람직하다. 구체적으로는 혼합물 중에서의 피로인산멜라민의 함유 비율이 90질량% 이상이 바람직하고, 93질량% 이상이 보다 바람직하다.

[0040] 상기의 (폴리)인산암모늄염으로는 (폴리)인산암모늄 단체(單體), 및 (폴리)인산암모늄에 각종 처리를 가한 것으로서, (폴리)인산암모늄을 주성분으로 하는 것(이하, (폴리)인산암모늄염을 주성분으로 하는 화합물이라고 함)을 들 수 있다. 상기 (폴리)인산암모늄 단체로는 예를 들면, 클라리언트사 제품의 엑소릿-AP422, 엑소릿-AP750, 몬산토사 제품의 포스첵-P/30, 포스첵-P/40, 스미또모 가가꾸(주)사 제품의 스미세이프-P 등의 시판품을 사용할

수 있다. (폴리)인산암모늄염을 주성분으로 한다는 것은 (폴리)인산암모늄염에서의 (폴리)인산암모늄염의 함유량이 50질량% 이상, 바람직하게는 70질량% 이상인 것을 의미한다.

[0041] 다음으로, 본 발명의 조성물의 (B)성분에 대해 설명한다.

[0042] (B)성분으로 사용되는 상기 일반식(3)으로 나타내는 (폴리)인산염 화합물은 (폴리)인산과 Y^1로 나타내는 디아민의 염이다. Y^1로 나타내는 디아민은 $R^3R^4N(CH_2)_mNR^5R^6$, 피페라진, 또는 피페라진환을 포함하는 디아민이다.

[0043] R^3, R^4, R^5 및 R^6으로 나타내는 탄소수 1~5의 직쇄 혹은 분기의 알킬기로는 예를 들면, 상기에서 Z^1 및 Z^2로 나타내는 알킬기의 구체예로 든 것 중 탄소수 1~5의 것을 들 수 있다. 피페라진환을 포함하는 디아민으로는 예를 들면, 피페라진의 2, 3, 5, 6번위의 1군데 이상을 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~5의 것)로 치환한 화합물; 피페라진의 1번위 및/또는 4번위의 아미노기를, 아미노기로 치환된 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~5의 것)로 치환한 화합물을 들 수 있다.

[0044] 상기 일반식(3)에서의 Y^1로 나타내는 디아민의 예로는 N,N,N',N'-테트라메틸디아미노메탄, 에틸렌디아민, N,N'-디메틸에틸렌디아민, N,N'-디에틸에틸렌디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디에틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 1,2-프로판디아민, 1,3-프로판디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난, 1,10-디아미노데칸, 피페라진, trans-2,5-디메틸피페라진, 1,4-비스(2-아미노에틸)피페라진, 1,4-비스(3-아미노프로필)피페라진 등을 들 수 있다. 이 화합물로는 모두 시판품을 사용할 수 있다.

[0045] 상기 일반식(3)으로 나타내는 (폴리)인산염 화합물 중에서도 (B)성분으로는 난연성, 취급성, 보존안정성의 점에서 (폴리)인산피페라진염이 바람직하게 사용된다.

[0046] 상기의 (폴리)인산피페라진염으로는 예를 들면, 오르토인산피페라진, 및 피로인산피페라진 등의 폴리인산피페라진을 들 수 있고, 이들 피페라진염은 1종만 단독으로 사용되는 경우도 있고, 2종 이상의 혼합물로 사용되는 경우도 있다. 이들 중에서도 본 발명의 (B)성분으로 사용되는 피페라진염은 오르토인산피페라진을 가열 축합시켜 얻어진 피로인산피페라진 또는 폴리인산피페라진이 바람직하고, 상기 일반식(3)에서의 r이 2이며, q가 1이고, Y^1이 피페라진인 것, 즉, 피로인산피페라진이 특히 바람직하다. (폴리)인산피페라진염이 혼합물인 경우, 상기 혼합물 중에서의 피로인산피페라진의 질량 기준에서의 함유 비율이 가장 높은 것이 바람직하다. 구체적으로는 혼합물 중에서의 피로인산피페라진의 함유 비율이 90질량% 이상이 바람직하고, 93질량% 이상이 보다 바람직하다.

[0047] 본 발명의 조성물은 보다 높은 난연성이 얻어지기 때문에, (A)성분 및 (B)성분을 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명의 조성물이 (A)성분 및 (B)성분을 함유하는 경우, 조성물 중의 (A)성분의 함유량은, (A)성분과 (B)성분의 합계 100질량부 중 바람직하게는 10~50질량부, 보다 바람직하게는 20~40질량부이다. 또한, (B)성분의 함유량은, (A)성분과 (B)성분의 합계 100질량부 중 바람직하게는 90~50질량부, 보다 바람직하게는 80~60질량부이다. (A)성분 및 (B)성분의 함유량을 이 범위로 설정함으로써, 후술할 (C)성분과 조합한 경우에서의 연소 중에 형성되는 인튜메센트에 의한 연소 억제 효과(최대 발열량 억제), 가스 배리어성, 드립 방지성이 뛰어나기 때문에 바람직하다. 또한, (A)성분과 (B)성분을 함유함으로써, 난연성 수지 조성물이 색조가 뛰어난 것이 되기 때문에 바람직하다.

[0048] 또한, 본 발명의 조성물 중 (A)성분과 (B)성분의 합계량이 70~99.9질량%인 것이 바람직하고, 80~99질량%인 것이 보다 바람직하다. (A)성분과 (B)성분의 합계량이 70질량% 이상인 것은 난연성 부여 효과를 높이는 점에서 바람직하고, 99.9질량% 이하인 것이 (C)성분 및 기타 임의성분량을 확보하여 본 발명의 효과를 높이는 점에서 바람직하다.

[0049] 본 발명의 조성물에서의 (A)성분 및 (B)성분의 함유량은 이온 크로마토그래피, ICP 발광 분석, 형광X선 분석, 핵 자기공명 분석(NMR) 등에 의해 측정할 수 있다.

[0050] 다음으로 본 발명의 조성물의 (C)성분에 대해 설명한다.

[0051] 본 발명의 조성물에서의 (C)성분은 함수규산마그네슘이다.

[0052] 함수규산마그네슘의 조성은 다양하며, 분자식, 분자량을 특정할 수는 없다. 함수규산마그네슘은 일반식 $xMgO \cdot ySiO_2 \cdot nH_2O$로 나타내는 광물이며, 예를 들면, 탤크 및 세피올라이트 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 연소 시의

발열 억제와 드립 방지, 연기 저감의 관점에서, 쇄상 점토의 하나인 세피올라이트가 특히 바람직하다. 세피올라이트는 일반적으로는 $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH_2)_4(OH)_4 \cdot 6\sim8H_2O$의 조성식으로 나타내는데, 일의적으로 구조는 특정할 수 없다. 세피올라이트의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 L. Bokobza 외, PolymerInternational, 53, 1060-1065(2004)에 기재되는 바와 같이, 층상의 섬유상 재료이며, 그들 섬유가 서로 점착되어 섬유 다발을 형성하고 있고, 그 섬유 다발이 응집물을 형성하는 형상을 취할 수 있다. 그와 같은 응집물은 공업적 공정, 예를 들면, 미분화 또는 화학적 수식(예를 들면, 유럽 특허170,299호) 등으로 해쇄(解碎) 가능하며, 그로써 직경이 나노미터인 섬유상의 세피올라이트를 얻을 수 있다. 세피올라이트는 표면처리를 실시하지 않은 경우가 있고(무변성 세피올라이트), 표면처리를 실시한 경우가 있다(유기 변성 세피올라이트). 표면처리를 실시하는 경우는 예를 들면, 제4급 암모늄염이나 유기 실란을 사용하여 세피올라이트를 개질할 수 있다. 난연성 및 분체 특성의 점에서 유기 실란으로 표면처리를 실시하는 것이 특히 바람직하다. 유기 실란 세피올라이트의 시판품으로는 예를 들면, 무변성 세피올라이트인 PANGEL HV(구스모토 가세이(주) 제품) 그리고 유기 변성 세피올라이트인 PANGEL B20(구스모토 가세이(주) 제품), PANGEL B40(구스모토 가세이(주) 제품), 밀콘E(쇼와 KDE 제품), 에이드 플러스((주)세피오 재팬), ADINS Clay 80T(Tolsa Group) 및 ADINS Clay SS2 20(Tolsa Group) 등을 들 수 있다. 유기 실란 수식의 유기 변성 세피올라이트로는 예를 들면 ADINS Clay 80T(Tolsa Group) 등을 들 수 있다. (C)성분은 1종을 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0053] 본 발명의 조성물에서, 상기 (C)성분의 함유량은 상기 (A)성분과 상기 (B)성분의 합계 100질량부에 대하여, 0.1~50질량부인 것이 바람직하고, 연소 시의 발열량 억제와 가공성, 연기 저감, 드립 억제의 점에서 0.5~40질량부인 것이 바람직하며, 1~40질량부인 것이 보다 바람직하다. (C)성분의 함유량을 0.1질량부 이상으로 설정함으로써, 드립 방지, 연소 시의 발열량 억제, 인튜메센트 형성, 연기 저감의 이점이 있다. 한편, (C)성분의 함유량을 50질량부 이하로 설정함으로써, 연소 시의 발열량 억제, 가공 시의 가공기의 오염 방지 및 경제적 관점에서 이점이 있다. 본 발명에서, (C)성분의 함유량은 건식 입도 분포계, 습식 입도 분포계, 적외 분광법, 형광X선 분석 등에 의해 측정할 수 있다. 또한, 형상에 대해서는 예를 들면, 주사형 전자현미경이나 투과형 전자현미경 등으로부터 측정할 수 있다.

[0054] 더욱이, 본 발명의 조성물은 (D)성분으로서, 산화아연(ZnO)을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 산화아연은 난연 조제로서 기능한다. 산화아연은 표면처리되어 있는 경우가 있다. 산화아연으로는 시판품을 사용할 수 있다. 산화아연의 시판품으로는 예를 들면, 산화아연 1종(미쓰이금속광업(주) 제품), 부분피막형 산화아연(미쓰이금속광업(주) 제품), 나노파인50(평균 입경 0.02㎛의 초미립자 산화아연: 사카이 가가쿠 고교(주) 제품), 나노파인K(평균 입경 0.02㎛의 규산아연 피막한 초미립자 산화아연: 사카이 가가쿠 고교(주) 제품) 등을 들 수 있다.

[0055] 본 발명의 조성물에서, 상기 (D)성분인 산화아연의 함유량은 난연성의 점에서 상기 (A)성분과 상기 (B)성분의 합계 100질량부에 대하여, 0.01~10질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~8질량부, 더 바람직하게는 1~5질량부이다. 산화아연의 함유량을 0.01질량부 이상으로 설정함으로써 난연성이 보다 양호해진다. 한편, 산화아연의 함유량을 10질량부 이하로 설정함으로써, 가공성에 악영향을 발생시키기 어렵다. 본 발명에서, (D)성분의 함유량은 ICP 발광 분석, 형광X선 분석 등에 의해 측정할 수 있다.

[0056] 본 발명의 조성물은 난연제 분말이 응집되는 것을 방지하고, 보존안정성의 향상과 합성 수지에 대한 분산성 향상이나 난연성 향상을 도모하는 점에서, 추가로 (E)성분으로서, 실리콘 오일, 에폭시계 커플링제 및 윤활제에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다.

[0057] 실리콘 오일의 예로는 폴리실록산의 측쇄, 말단이 모두 메틸기인 디메틸 실리콘 오일, 폴리실록산의 측쇄, 말단이 메틸기이고, 그 측쇄의 일부가 페닐기인 메틸페닐 실리콘 오일, 폴리실록산의 측쇄, 말단이 메틸기이고, 그 측쇄의 일부가 수소인 메틸하이드로겐 실리콘 오일 등이나, 이들의 코폴리머를 들 수 있고, 또한 이들 측쇄 및/또는 말단의 일부에 유기 기를 도입한, 아민 변성, 에폭시 변성, 지환식 에폭시 변성, 카르복실 변성, 카르비놀 변성, 메르캅토 변성, 폴리에테르 변성, 장쇄 알킬 변성, 플로로알킬 변성, 고급지방산 에스테르 변성, 고급지방산 아미드 변성, 실라놀 변성, 디올 변성, 페놀 변성 및/또는 아르알킬 변성시킨 변성 실리콘 오일을 사용할 수 있다.

[0058] 상기 실리콘 오일의 구체예를 들면, 디메틸 실리콘 오일로서 KF-96(신에쓰 가가꾸(주) 제품), KF-965(신에쓰 가가꾸(주) 제품), KF-968(신에쓰 가가꾸(주) 제품) 등을 들 수 있고, 메틸하이드로겐 실리콘 오일로서 KF-99(신에쓰 가가꾸(주) 제품), KF-9901(신에쓰 가가꾸(주) 제품), HMS-151(Gelest사 제품), HMS-071(Gelest사 제품), HMS-301(Gelest사 제품), DMS-H21(Gelest사 제품) 등을 들 수 있으며, 메틸페닐 실리콘 오일의 예로는 KF-50(신에쓰 가가꾸(주) 제품), KF-53(신에쓰 가가꾸(주) 제품), KF-54(신에쓰 가가꾸(주) 제품), KF-56(신에쓰

가가꾸(주) 제품) 등을 들 수 있고, 에폭시 변성품으로는 예를 들면, X-22-343(신에쓰 가가꾸(주) 제품), X-22-2000(신에쓰 가가꾸(주) 제품), KF-101(신에쓰 가가꾸(주) 제품), KF-102(신에쓰 가가꾸(주) 제품), KF-1001(신에쓰 가가꾸(주) 제품), 카르복실 변성품으로는 예를 들면, X-22-3701E(신에쓰 가가꾸(주) 제품), 카르비놀 변성품으로는 예를 들면, X-22-4039(신에쓰 가가꾸(주) 제품), X-22-4015(신에쓰 가가꾸(주) 제품), 아민 변성품으로는 예를 들면, KF-393(신에쓰 가가꾸(주) 제품) 등을 들 수 있다.

[0059] 본 발명의 조성물에서, 실리콘 오일 중에서도 난연제 분말이 응집되는 것을 방지하고, 보존안정성의 향상과 합성 수지에 대한 분산성 향상의 점에서 메틸하이드로겐 실리콘 오일이 바람직하다.

[0060] 에폭시계 커플링제는 난연제 분말의 응집을 방지하고, 보존안정성의 향상을 위함과, 내수성, 내열성을 부여한다는 기능을 가진다. 에폭시계 커플링제로는 예를 들면, 일반식 $A-(CH_2)_k-Si(OR)_3$으로 나타내는 화합물을 들 수 있다. 식 중 A는 에폭시기를 나타내고, k는 1~3의 수를 나타내며, R은 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. A로 나타내는 에폭시기로는 글리시독시기나 3,4-에폭시시클로헥실기를 들 수 있다.

[0061] 에폭시계 커플링제의 구체예로는 예를 들면, 에폭시기를 가지는 실란 커플링제로서, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란 및 글리시독시옥틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0062] 윤활제로는, 유동 파라핀, 천연 파라핀, 마이크로 왁스, 합성 파라핀, 저분자량 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌 왁스 등의 순탄화수소계 윤활제; 할로겐화 탄화수소계 윤활제; 고급지방산 및 옥시지방산 등의 지방산계 윤활제; 지방산아미드 및 비스지방산아미드 등의 지방산아미드계 윤활제; 지방산의 저급 알코올에스테르, 글리세라이드 등의 지방산의 다가 알코올에스테르, 지방산의 폴리글리콜에스테르, 지방산의 지방알코올에스테르(에스테르 왁스) 등의 에스테르계 윤활제; 금속비누, 지방 알코올, 다가 알코올, 폴리글리콜, 폴리글리세롤, 지방산과 다가 알코올의 부분 에스테르, 지방산과 폴리글리콜, 폴리글리세롤의 부분 에스테르계의 윤활제나, 실리콘 오일, 광유 등을 들 수 있다. 이들 윤활제는 1종을 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0063] 난연성 향상의 점에서, 본 발명의 조성물에, (E)성분으로서 실리콘 오일, 에폭시계 커플링제, 및 윤활제에서 선택되는 적어도 1종을 함유시키는 경우, 상기의 (E)성분을 함유하는 효과를 효과적으로 발휘시키는 관점에서, 본 발명의 조성물 중 (E)성분의 함유량은 상기 (A)성분과 상기 (B)성분의 합계 100질량부에 대하여 0.01~5질량부가 바람직하고, 0.01~3질량부가 보다 바람직하다. 본 발명에서 (E)성분의 함유량은 가스 크로마토그래피, 가스 크로마토그래피 질량분석법 등에 의해 측정할 수 있다.

[0064] 특히, 실리콘 오일을 함유시키는 경우의 실리콘 오일의 함유량은 실리콘 오일을 함유하는 것에 의한 상기의 효과를 높이는 점에서, 상기 (A)성분과 (B)성분의 합계 100질량부에 대하여, 0.01~3질량부가 바람직하고, 0.1~1질량부가 보다 바람직하다.

[0065] 특히, 본 발명의 조성물 중에 에폭시계 커플링제를 함유시키는 경우의 에폭시계 커플링제의 함유량은 에폭시계 커플링제를 함유하는 것에 의한 상기의 효과를 높이는 점에서, 상기 (A)성분과 상기 (B)성분의 합계 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~3질량부이며, 보다 바람직하게는 0.1~1질량부이다.

[0066] 본 발명의 조성물에 윤활제를 함유시키는 경우의 윤활제의 함유량은 윤활제를 함유하는 것에 의한 상기의 효과를 높이는 점에서, 상기 (A)성분과 (B)성분의 합계 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~3질량부이고, 보다 바람직하게는 0.1~0.5질량부이다.

[0067] 본 발명에서 사용되는 조성물에는 필요에 따라, 페놀계 산화 방지제, 포스파이트계 산화 방지제, 티오에테르계 산화 방지제, 기타 산화 방지제, 핵제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 가소제, 충전제, 지방산 금속염, 대전 방지제, 안료, 염료 등을 배합할 수 있다. 이들 성분은 본 발명의 조성물에 미리 배합할 수 있고, 합성 수지에 배합할 때에 합성 수지에 배합해도 된다. 상기 성분을 배합함으로써 합성 수지를 안정화시킬 수 있으므로 바람직하다.

[0068] 상기 페놀계 산화 방지제로는 예를 들면, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 2-tert-부틸-4,6-디메틸페놀, 스티렌화페놀, 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-티오비스-(6-tert-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오디에틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2-메틸-4,6-비스(옥틸설파닐메틸)페놀, 2,2'-이소부틸리덴비스(4,6-디메틸페놀), 이소옥틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, N,N'-헥산-1,6-디일비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온아미드, 2,2'-옥사마이드-비스[에틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2-에틸헥실-3-(3',5'-디-tert-부틸-

4'-하이드록시페닐)프로피오네이트, 2,2'-에틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페놀), 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-벤젠프로판산 및 C13-15 알킬의 에스테르, 2,5-디-tert-아밀하이드로퀴논, 힌더드페놀의 중합물(아데카 팔마롤사 제품 상품명 AO.OH.98), 2,2'-메틸렌비스[6-(1-메틸시클로헥실)-p-크레졸], 2-tert-부틸-6-(3-tert-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 2-[1-(2-하이드록시-3,5-디-tert-펜틸페닐)에틸]-4,6-디-tert-펜틸페닐아크릴레이트, 6-[3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸)프로폭시]-2,4,8,10-테트라-tert-부틸벤즈[d,f][1,3,2]-티옥사포스포빈, 헥사메틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 비스[모노에틸(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)포스포네이트]칼슘염, 5,7-비스(1,1-디메틸에틸)-3-하이드록시-2(3H)-벤조푸라논과 o-크실렌의 반응 생성물, 2,6-디-tert-부틸-4-(4,6-비스(옥틸티오)-1,3,5-트리아진-2-일아미노)페놀, DL-a-토코페놀(비타민E), 2,6-비스(α-메틸벤질)-4-메틸페놀, 비스[3,3-비스-(4'-하이드록시-3'-tert-부틸-페닐)부탄산]글리콜에스테르, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 스테아릴(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 디스테아릴(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)포스포네이트, 트리데실-3,5-tert-부틸-4-하이드록시벤질티오아세테이트, 티오디에틸렌비스[(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸), 2-옥틸티오-4,6-디(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페녹시)-s-트리아진, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 비스[3,3-비스(4-하이드록시-3-tert-부틸페닐)부티릭애시드]글리콜에스테르, 4,4'-부틸리덴비스(2,6-디-tert-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(6-tert-부틸-3-메틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-tert-부틸페놀), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)부탄, 비스[2-tert-부틸-4-메틸-6-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-메틸벤질)페닐]테레프탈레이트, 1,3,5-트리스(2,6-디메틸-3-하이드록시-4-tert-부틸벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,3,5-트리스[(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시에틸]이소시아누레이트, 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 2-tert-부틸-4-메틸-6-(2-아크릴로일옥시-3-tert-부틸-5-메틸벤질)페놀, 3,9-비스[2-[3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로파노일옥시]-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸,
트리에틸렌글리콜비스[3-tert-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트], 스테아릴-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산아미드, 팔미틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산아미드, 미리스틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산아미드, 라우릴-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산아미드 등의 3-(3,5-디알킬-4-하이드록시페닐)프로피온산 유도체 등을 들 수 있다. 이들 페놀계 산화 방지제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 이들 페놀계 산화 방지제의 사용량은 수지에 배합했을 때에, 난연성 수지 조성물 100질량부 중 0.001~5질량부가 바람직하고, 0.01~1.0질량부가 보다 바람직하다.

[0069] 상기 포스파이트계 산화 방지제는 예를 들면, 트리페닐포스파이트, 디이소옥틸포스파이트, 헵타키스(디프로필렌글리콜)트리포스파이트, 트리이소데실포스파이트, 디페닐이소옥틸포스파이트, 디이소옥틸페닐포스파이트, 디페닐트리데실포스파이트, 트리이소옥틸포스파이트, 트리라우릴포스파이트, 디페닐포스파이트, 트리스(디프로필렌글리콜)포스파이트, 디이소데실펜타에리트리톨디포스파이트, 디올레일하이드로겐포스파이트, 트리라우릴트리티오포스파이트, 비스(트리데실)포스파이트, 트리스(이소데실)포스파이트, 트리스(트리데실)포스파이트, 디페닐데실포스파이트, 디노닐페닐비스(노닐페닐)포스파이트, 폴리(디프로필렌글리콜)페닐포스파이트, 테트라페닐디프로필렌글리콜디포스파이트, 트리스노닐페닐포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸-5-메틸페닐)포스파이트, 트리스[2-tert-부틸-4-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐티오)-5-메틸페닐]포스파이트, 트리(데실)포스파이트, 옥틸디페닐포스파이트, 디(데실)모노페닐포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨과 스테아르산칼슘염의 혼합물, 알킬(C10)비스페놀A포스파이트, 디(트리데실)펜타에리트리톨디포스파이트, 디(노닐페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 테트라페닐-테트라(트리데실)펜타에리트리톨테트라포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)에틸포스파이트, 테트라(트리데실)이소프로필리덴디페놀디포스파이트, 테트라(트리데실)-4,4'-n-부틸리덴비스(2-tert-부틸-5-메틸페놀)디포스파이트, 헥사(트리데실)-1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)부탄트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)비페닐렌디포스포나이트, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, (1-메틸-1-프로페닐-3-일리덴)트리스(1,1-디메틸에틸)-5-메틸-4,1-페닐렌)헥사트리데실포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)-2-에틸헥실포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)-옥타데실포스파이트, 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-tert-부틸페닐)플루오로포스파이

트, 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-tert-부틸페닐디트리데실)포스파이트, 트리스(2-[(2,4,8,10-테트라키스-tert-부틸디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일)옥시]에틸)아민, 3,9-비스(4-노닐페녹시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스포스피로[5,5]운데칸, 2,4,6-트리-tert-부틸페닐-2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올포스파이트, 4,4'-이소프로필리덴디페놀C12-15알코올포스파이트, 3,9-비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)-3,9-비스-디포스파-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스포스피로[5,5]운데칸, 디페닐(이소데실)포스파이트, 비페닐디페닐포스파이트 등을 들 수 있다. 이들 포스파이트계 산화 방지제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 이들 포스파이트계 산화 방지제의 사용량은 수지에 배합했을 때에, 난연성 수지 조성물 100질량부 중 0.001~5질량부가 바람직하고, 0.01~1.0질량부가 보다 바람직하다.

[0070] 상기 티오에테르계 산화 방지제는 예를 들면, 3,3'-티오디프로피온산, 알킬(C12-14)티오프로피온산, 디(라우릴)-3,3'-티오디프로피오네이트, 3,3'-티오비스프로피온산디트리데실, 디(미리스틸)-3,3'-티오디프로피오네이트, 디(스테아릴)-3,3'-티오디프로피오네이트, 디(옥타데실)-3,3'-티오디프로피오네이트, 라우릴스테아릴티오디프로피오네이트, 테트라키스[메틸렌-3-(도데실티오)프로피오네이트]메탄, 티오비스(2-tert-부틸-5-메틸-4,1-페닐렌)비스(3-(도데실티오)프로피오네이트), 2,2'-티오디에틸렌비스(3-아미노부테노에이트), 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸, 2,2'-티오디에틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2,2'-티오비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-티오비스(6-tert-부틸-p-크레졸), 2-에틸헥실-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)티오아세테이트, 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 4,4'-[티오비스(메틸렌)]비스(2-tert-부틸-6-메틸-1-하이드록시벤질), 비스(4,6-디-tert-부틸페놀-2-일)설파이드, 트리데실-3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질티오아세테이트, 1,4-비스(옥틸티오메틸)-6-메틸페놀, 2,4-비스(도데실티오메틸)-6-메틸페놀, 디스테아릴-디설파이드, 비스(메틸-4-[3-n-알킬(C12/C14)티오프로피오닐옥시]5-tert-부틸페닐)설파이드 등을 들 수 있다. 이들 티오에테르계 산화 방지제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 이들 티오에테르계 산화 방지제의 사용량은 수지에 배합했을 때에, 난연성 수지 조성물 100질량부 중 0.001~5질량부가 바람직하고, 0.01~1.0질량부가 보다 바람직하다.

[0071] 상기 기타 산화 방지제는 예를 들면, N-벤질-α-페닐니트론, N-에틸-α-메틸니트론, N-옥틸-α-헵틸니트론, N-라우릴-α-운데실니트론, N-테트라데실-α-트리데실니트론, N-헥사데실-α-펜타데실니트론, N-옥틸-α-헵타데실니트론, N-헥사데실-α-헵타데실니트론, N-옥타데실-α-펜타데실니트론, N-헵타데실-α-헵타데실니트론, N-옥타데실-α-헵타데실니트론 등의 니트론 화합물, 3-아릴벤조푸란-2(3H)-온, 3-(알콕시페닐)벤조푸란-2-온, 3-(아실옥시페닐)벤조푸란-2(3H)-온, 5,7-디-tert-부틸-3-(3,4-디메틸페닐)-벤조푸란-2(3H)-온, 5,7-디-tert-부틸-3-(4-하이드록시페닐)-벤조푸란-2(3H)-온, 5,7-디-tert-부틸-3-{4-(2-하이드록시에톡시)페닐}-벤조푸란-2(3H)-온, 6-(2-(4-(5,7-디-tert-2-옥소-2,3-디하이드로벤조푸란-3-일)페녹시)에톡시)-6-옥소헥실-6-((6-하이드록시헥사노일)옥시)헥사노에이트, 5-디-tert-부틸-3-(4-((15-하이드록시-3,6,9,13-테트라옥사펜타데실)옥시)페닐)벤조푸란-2(3H)온 등의 벤조푸란 화합물 등을 들 수 있다. 이들 기타 산화 방지제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 이들 기타 산화 방지제의 사용량은 수지에 배합했을 때에, 난연성 수지 조성물 100질량부 중 0.001~5질량부가 바람직하고, 0.01~1.0질량부가 보다 바람직하다.

[0072] 상기 핵제로는 예를 들면, 안식향산나트륨, 4-제3부틸안식향산알루미늄염, 아디프산나트륨, 2나트륨비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실레이트 등의 카르복실산금속염, 나트륨비스(4-제3부틸페닐)포스페이트, 나트륨-2,2'-메틸렌비스(4,6-디제3부틸페닐)포스페이트, 리튬-2,2'-메틸렌비스(4,6-디제3부틸페닐)포스페이트 등의 인산에스테르 금속염, 디벤질리덴소르비톨, 비스(메틸벤질리덴)소르비톨, 비스(3,4-디메틸벤질리덴)소르비톨, 비스(p-에틸벤질리덴)소르비톨, 비스(디메틸벤질리덴)소르비톨, 1,2,3-트리데옥시-4,6:5,7-비스-O-((4-프로필페닐)메틸렌)-노니톨, 1,3:2,4-비스(p-메틸벤질리덴)소르비톨, 1,3:2,4-비스-O-벤질리덴-D-글루시톨(디벤질리덴소르비톨) 등의 다가 알코올 유도체, N,N',N"-트리스[2-메틸시클로헥실]-1,2,3-프로판트리카르복사마이드, N,N',N"-트리시클로헥실-1,3,5-벤젠트리카르복사마이드, N,N'-디시클로헥실-나프탈렌디카르복사마이드, 1,3,5-트리(디메틸이소프로포일아미노)벤젠 등의 아미드 화합물 등을 들 수 있다. 이들 핵제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 이들 핵제의 사용량은 수지에 배합했을 때에, 난연성 수지 조성물 100질량부 중 0.001~5질량부가 바람직하고, 0.01~1.0질량부가 보다 바람직하다.

[0073] 상기 자외선 흡수제는 예를 들면, 2,4-디하이드록시벤조페논, 5,5'-메틸렌비스(2-하이드록시-4-메톡시벤조페논), 2-하이드록시-4-노르말옥톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-도데실옥시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4-메톡시벤조페논 등의 벤조페논계나, 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-

하이드록시-5-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-디쿠밀페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스(4-tert-옥틸-6-벤조트리아졸릴페놀), 2-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-카르복시페닐)벤조트리아졸의 폴리에틸렌글리콜에스테르, 2-[2-하이드록시-3-(2-아크릴로일옥시에틸)-5-메틸페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-5-tert-부틸페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-5-tert-옥틸페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-5-tert-부틸페닐]-5-클로로벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-5-(2-메타크릴로일옥시에틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-tert-부틸-5-(2-메타크릴로일옥시에틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-tert-아밀-5-(2-메타크릴로일옥시에틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-tert-부틸-5-(3-메타크릴로일옥시프로필)페닐]-5-클로로벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-4-(2-메타크릴로일옥시메틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-4-(3-메타크릴로일옥시-2-하이드록시프로필)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-4-(3-메타크릴로일옥시프로필)페닐]벤조트리아졸 등의 벤조트리아졸계나, 페닐살리실레이트, 레조르시놀모노벤조에이트, 2,4-디-tert-부틸페닐-3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 옥틸(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 도데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 테트라데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 헥사데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 옥타데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 베헤닐(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트 등의 벤조에이트계나, 2-에틸-2'-에톡시옥사닐리드, 2-에톡시-4'-도데실옥사닐리드, 2-에틸-2'-에톡시-5'-tert-부틸-옥사닐리드 등의 치환 옥사닐리드계나, 에틸-α-시아노-β,β-디페닐아크릴레이트, 메틸-2-시아노-3-메틸-3-(p-메톡시페닐)아크릴레이트, 테트라키스(α-시아노-β,β-디페닐아크릴로일옥시메틸)메탄 등의 시아노아크릴레이트계나, 2-(2-하이드록시-4-(2-(2-에틸헥사노일옥시)에틸옥시)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-헥실옥시-3-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-헥실옥시페놀, 2-(4,6-디(1,1'-비페닐)4-일)-1,3,5-트리아진-2-일)-5-(2-에틸헥실옥시)페놀 등의 트리아진계를 들 수 있다. 이들 자외선 흡수제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 이들 자외선 흡수제의 사용량은 수지에 배합했을 때에, 난연성 수지 조성물 100질량부 중 0.001~5질량부가 바람직하고, 0.05~0.5질량부가 보다 바람직하다.

[0074] 상기 광 안정제는 예를 들면, 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-tert-부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트, 1-(2-하이드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디놀/석신산디에틸 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트리아진 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-tert-옥틸아미노-s-트리아진 중축합물, 1,5,8,12-테트라키스[2,4-비스(N-부틸-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]-1,5,8,12-테트라아자도데칸, 1,5,8,12-테트라키스[2,4-비스(N-부틸-N-(1,2,2,6,6-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, 비스{4-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸)피페리딜}데칸디오네이트, 비스{4-(2,2,6,6-테트라메틸-1-운데실옥시)피페리딜}카르보네이트, 치바 스페셜티 케미칼즈 제품 TINUVINNOR371, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜메타크릴레이트, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산, 2,2-비스(하이드록시메틸)-1,3-프로판디올 및 3-하이드록시-2,2-디메틸프로파놀의 폴리머, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐에스테르, 1,3-비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 2,4-디트리데실벤젠-1,2,3,4,테트라카르복실레이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 폴리[[6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥산디일[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]]) 등을 들 수 있다. 이들 광 안정제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 이들 광 안정제의 사용량은 수지에 배합했을 때에, 난연성 수지 조성물 100질량부 중 0.001~5질량부가 바람직하고, 0.005~0.5질량부가 보다 바람직하다.

[0075] 상기 가소제로는 예를 들면, 에폭시화 대두유, 에폭시화 아마인유, 에폭시화 지방산 옥틸에스테르 등의 에폭시계나, 메타크릴레이트계나, 디카르복실산과 다가 알코올의 중축합물, 다가 카르복실산과 다가 알코올의 중축합물 등의 폴리에스테르계나, 디카르복실산과 다가 알코올과 알킬렌글리콜의 중축합물, 디카르복실산과 다가 알코

올과 아릴렌글리콜의 중축합물, 다가 카르복실산과 다가 알코올과 알킬렌글리콜의 중축합물, 다가 카르복실산과 다가 알코올과 아릴렌글리콜의 중축합물 등의 폴리에테르에스테르계나, 아디프산에스테르, 석신산에스테르 등의 지방족 에스테르계나, 프탈산에스테르, 테레프탈산에스테르, 트리멜리트산에스테르, 피로멜리트산에스테르, 안식향산에스테르 등의 방향족 에스테르계 등을 들 수 있다. 이들 가소제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 이들 가소제의 사용량은 수지에 배합했을 때에, 난연성 수지 조성물 100질량부 중 0.1~500질량부가 바람직하고, 1~100질량부가 보다 바람직하다.

[0076] 상기 충전제는 예를 들면, 마이카, 탄산칼슘, 산화칼슘, 수산화칼슘, 탄산마그네슘, 수산화마그네슘, 산화마그네슘, 황산마그네슘, 수산화알루미늄, 황산바륨, 유리 분말, 유리 섬유, 알루미나, 티탄산칼륨 위스커, 월라스토나이트, 섬유상 마그네슘옥시설페이트 등을 들 수 있고, 입자경(섬유상에서는 섬유 지름이나 섬유 길이 및 애스펙트비)을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 이들 충전제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 이들 충전제의 사용량은 수지에 배합했을 때에, 난연성 수지 조성물 100질량부 중 1~100질량부가 바람직하고, 3~80질량부가 보다 바람직하다.

[0077] 상기 지방산 금속염의 지방산으로는 예를 들면, 카프르산, 2-에틸헥산산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산, 노나데실산, 아라크산, 헤이코실산, 베헨산, 트리코실산, 리그노세르산, 세로트산, 몬탄산, 멜리스산 등의 포화 지방산, 4-데센산, 4-도데센산, 팔미톨레산, α-리놀렌산, 리놀산, γ-리놀렌산, 스테아리돈산, 페트로셀린산, 올레산, 엘라이드산, 바크센산, 에이코사펜타엔산, 도코사펜타엔산, 도코사헥사엔산 등의 직쇄 불포화 지방산, 트리메스산 등의 방향족 지방산인 것을 들 수 있고, 특히, 미리스트산, 스테아르산, 12-하이드록시스테아르산 등의 포화 지방산이 바람직하다. 지방산 금속염의 금속으로는 예를 들면, 알칼리 금속, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 망간, 철, 아연, 규소, 지르코늄, 이트륨, 바륨 또는 하프늄 등을 들 수 있는데, 특히, 나트륨, 리튬, 칼륨 등의 알칼리 금속이 바람직하다. 이들 지방산 금속염은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 이들 지방산 금속염의 사용량은 수지에 배합했을 때에, 난연성 수지 조성물 100질량부 중 0.001~5질량부가 바람직하고, 0.05~3질량부가 보다 바람직하다.

[0078] 상기 대전 방지제는 예를 들면, 지방산 제4급 암모늄이온염, 폴리아민 4급염 등의 양이온계 대전 방지제나, 고급 알코올인산에스테르염, 고급 알코올 EO 부가물, 폴리에틸렌글리콜지방산에스테르, 음이온형 알킬설폰산염, 고급 알코올황산에스테르염, 고급 알코올에틸렌옥사이드 부가물 황산에스테르염, 고급 알코올에틸렌옥사이드 부가물 인산에스테르염 등의 음이온계 대전 방지제나, 다가 알코올지방산에스테르, 폴리글리콜인산에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르 등의 비이온계 대전 방지제나, 알킬디메틸아미노아세트산베타인 등의 양성형(兩性型) 알킬베타인, 이미다졸린형 양성 활성제 등의 양성 대전 방지제를 들 수 있다. 이들 대전 방지제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 이들 대전 방지제의 사용량은 수지에 배합했을 때에, 난연성 수지 조성물 100질량부 중 0.01~20질량부가 바람직하고, 3~10질량부가 보다 바람직하다.

[0079] 상기 안료는 시판의 안료를 사용할 수도 있고, 예를 들면, 피그먼트 레드 1, 2, 3, 9, 10, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48, 49, 88, 90, 97, 112, 119, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 169, 170, 171, 177, 179, 180, 184, 185, 192, 200, 202, 209, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240, 254; 피그먼트 오렌지 13, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 71이나, 피그먼트 옐로우 1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 20, 24, 55, 60, 73, 81, 83, 86, 93, 95, 97, 98, 100, 109, 110, 113, 114, 117, 120, 125, 126, 127, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 152, 153, 154, 166, 168, 175, 180, 185나, 피그먼트 그린 7, 10, 36이나, 피그먼트 블루 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:5, 15:6, 22, 24, 56, 60, 61, 62, 64나, 피그먼트 바이올렛 1, 19, 23, 27, 29, 30, 32, 37, 40, 50 등을 들 수 있다. 이들 안료는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 이들 안료의 사용량은 수지에 배합했을 때에 난연성 수지 조성물 100질량부 중 0.0001~10질량부가 바람직하다.

[0080] 상기 염료는 시판의 염료를 사용할 수도 있고, 예를 들면, 아조 염료, 안트라퀴논 염료, 인디고이드 염료, 트리아릴메탄 염료, 크산텐 염료, 알리자린 염료, 아크리딘 염료, 스틸벤 염료, 티아졸 염료, 나프톨 염료, 퀴놀린 염료, 니트로 염료, 인다민 염료, 옥사진 염료, 프탈로시아닌 염료, 시아닌 염료 등의 염료 등을 들 수 있다. 이들 염료는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 이들 염료의 사용량은 수지에 배합했을 때에, 난연성 수지 조성물 100질량부 중 0.0001~10질량부가 바람직하다.

[0081] 본 발명의 조성물은 필수 성분의 (A)~(C)성분, 및 필요에 따라 (D)~(E)성분, 그리고 추가로 필요에 따라 다른 임의 성분을 혼합함으로써 얻을 수 있다. 혼합에는 각종 혼합기를 이용할 수 있다. 혼합 시에는 가열해도 된다.

사용할 수 있는 혼합기의 예를 들면, 터블러 믹서, 헨셀 믹서, 리본 블렌더, V형 혼합기, W형 혼합기, 슈퍼 믹서, 나우타 믹서 등을 들 수 있다.

[0082] 본 발명의 조성물은 수지의 난연화에 효과가 있고, 수지용 조성물("수지용 첨가제"라고 불리는 경우도 있음), 특히 난연제로서 유용하다. 본 발명의 조성물은 이를 수지에 배합함으로써, 난연성 수지 조성물(이하, 본 발명의 난연성 수지 조성물이라고도 함)로서 바람직하게 사용된다.

[0083] 본 발명의 조성물에 의해 난연화되는 수지로는 열가소성 수지 및 열경화성 수지 등의 합성 수지를 들 수 있다. 구체적으로는 열가소성 수지로는 폴리올레핀계 수지, 바이오매스 함유 폴리올레핀계 수지, 할로겐 함유 수지, 방향족 폴리에스테르 수지, 직쇄 폴리에스테르 수지, 분해성 지방족, 폴리아미드 수지, 셀룰로오스에스테르계 수지; 폴리카보네이트 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리페닐렌옥사이드계 수지, 폴리페닐렌설파이드계 수지, 아크릴계 수지 등의 열가소성 수지 및 이들의 블렌딩물을 들 수 있다. 한편, 열경화성 수지로는 페놀 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지 등을 들 수 있다.

[0084] 본 발명의 조성물에 의해 난연화되는 별도의 합성 수지로서, 올레핀계 열가소성 엘라스토머, 스티렌계 열가소성 엘라스토머, 폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머, 니트릴계 열가소성 엘라스토머, 나일론계 열가소성 엘라스토머, 염화비닐계 열가소성 엘라스토머, 폴리아미드계 열가소성 엘라스토머, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머 등도 들 수 있다.

[0085] 이들 수지는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 또한 수지는 알로이화되어 있어도 된다.

[0086] 본 발명에서 사용하는 수지는 분자량, 중합도, 밀도, 연화점, 용매에 대한 불용분의 비율, 입체규칙성의 정도, 촉매 잔사의 유무, 원료가 되는 모노머의 종류나 배합 비율, 중합 촉매의 종류(예를 들면, 치글러 촉매, 메탈로센 촉매 등) 등에 관계 없이 사용할 수 있다.

[0087] 이상의 각종 수지 중에서도 뛰어난 난연성을 부여할 수 있는 점에서, 폴리올레핀계 수지 또는 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머가 바람직하다. 폴리올레핀계 수지로는 예를 들면 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 호모 폴리프로필렌, 랜덤 코폴리머 폴리프로필렌, 블록 코폴리머 폴리프로필렌, 임팩트 코폴리머 폴리프로필렌, 하이임팩트 코폴리머 폴리프로필렌, 아이소택틱 폴리프로필렌, 신디오택틱 폴리프로필렌, 헤미아이소택틱 폴리프로필렌, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌, 폴리부텐, 시클로올레핀 폴리머, 스테레오블록 폴리프로필렌, 폴리-3-메틸-1-부텐, 폴리-3-메틸-1-펜텐, 폴리-4-메틸-1-펜텐 등의 α-올레핀 중합체, 에틸렌/프로필렌 블록 또는 랜덤 공중합체, 에틸렌-메틸메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 등의 α-올레핀 공중합체 등을 들 수 있다.

[0088] 또한, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머로는 열가소성 폴리우레탄 수지(TPU)를 들 수 있다. 열가소성 폴리우레탄 수지(TPU)는 분자 구조 중에 우레탄기(-NHCOO-)를 가지는 고무상 탄성체이며, 소프트 세그먼트라고 칭해지는 움직이기 쉬운 장쇄 부분과 하드 세그먼트라고 칭해지는 극히 결정성이 강한 부분으로 이루어지고, 일반적으로 폴리올, 디이소시아네이트, 및 사슬 연장제를 사용하여 조제된다.

[0089] 또한, 열가소성 폴리우레탄 수지는 그 성형 방법에 따라, 액상으로 틀에 주입·경화 반응시키는 주형 타입, 종래의 고무와 동일하게 롤 혼련 후 프레스 성형하는 타입 및 일반 열가소성 수지와 마찬가지로 가공할 수 있는 타입으로 크게 나눌 수 있는데, 본 발명에서는 그것들을 구별하는 것은 아니다.

[0090] 상기 열가소성 폴리우레탄 수지의 구체예로는 에스테르(락톤)계 폴리우레탄 공중합체, 에스테르(아디페이트)계 폴리우레탄 공중합체, 에테르계 폴리우레탄 공중합체, 카보네이트계 폴리우레탄 공중합체, 에테르·에스테르계 폴리우레탄 공중합체를 들 수 있고, 이들 열가소성 폴리우레탄 수지(TPU)는 단독으로 사용해도 되고, 조합하여 사용해도 된다.

[0091] 본 발명의 난연성 수지 조성물에서, 수지의 함유량은 바람직하게는 50~99.9질량%이고, 보다 바람직하게는 60~90질량%이다. 또한, 난연성 수지 조성물이 본 발명의 조성물을 난연제로서 함유하는 경우, 수지 100질량부에 대하여 상기 난연제를 10질량부~400질량부 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~80질량부이다. 난연제의 함유량을 10질량부 이상으로 설정함으로써, 충분한 난연성이 발휘되고, 400질량부 이하로 설정함으로써 수지 본래의 물성이 손상되기 어려워진다.

[0092] 본 발명의 난연성 수지 조성물을 성형함으로써, 난연성이 뛰어난 성형품을 얻을 수 있다. 성형 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 압출 가공, 캘린더 가공, 사출 성형, 롤, 압축 성형, 블로우 성형 등을 들 수 있고, 수

지판, 시트, 필름, 이형품 등의 다양한 형상의 성형품을 제조할 수 있다.

[0093] 본 발명의 난연성 수지 조성물 및 그 성형체는 전기·전자·통신, 일렉트로닉&엔지니어링, 농림수산, 광업, 건설, 식품, 섬유, 의류, 의료, 석탄, 석유, 고무, 피혁, 자동차, 정밀기기, 목재, 건재, 토목, 가구, 인쇄, 악기 등의 폭넓은 산업분야에 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는 프린터, PC, 워드프로세서, 키보드, PDA(소형 정보 단말기), 전화기, 복사기, 팩시밀리, ECR(전자식 금전등록기), 전자계산기, 전자수첩, 카드, 홀더, 문구 등의 사무용품, OA기기, 세탁기, 냉장고, 청소기, 전자레인지, 조명기구, 게임기, 다리미, 코타츠 등의 가전기기, TV, VTR, 비디오카메라, 라디오 카세트, 테이프 리코더, 미니디스크, CD플레이어, 스피커, 액정 디스플레이 등의 AV 기기, 커넥터, 릴레이, 콘덴서, 스위치, 프린트 기판, 코일 보빈, 반도체 밀봉 재료, LED 밀봉 재료, 전선, 케이블, 트랜스, 편향 요크, 분전반, 시계 등의 전기·전자 부품 및 통신기기, OA기기 등의 하우징(프레임, 케이스, 커버, 외장)이나 부품, 자동차 내외장 부재의 용도에 사용된다. 이 중에서도 특히 전선 등의 전자부품이나 자동차 내외장 부재 등의 자동차 부품에 알맞게 사용된다.

[0094] 더욱이, 본 발명의 난연성 수지 조성물 및 그 성형체는 좌석(충전물, 겉감 등), 벨트, 천장 커버, 컴패터블 탑(compatible top), 암레스트, 도어 트림, 리어 패키지 트레이, 카펫, 매트, 선바이저, 휠커버, 매트리스 커버, 에어백, 절연재, 손잡이, 손잡이 끈, 전선피복재, 전기절연재, 도료, 코팅재, 마감재, 바닥재, 구석벽, 카펫, 벽지, 벽장재, 외장재, 내장재, 지붕재, 데크재, 벽재, 기둥재, 발판, 담의 재료, 골조 및 조형, 창문 및 도어 형재, 지붕널, 벽에 붙이는 판자, 테라스, 발코니, 방음판, 단열판, 창문재, 자동차, 하이브리드카, 전기자동차, 차량, 선박, 항공기, 건물, 주택 및 건축용 재료나, 토목재료, 의료(衣料), 커튼, 시트(bed sheet), 합판, 합성섬유판, 융단, 현관 매트, 시트(sheet), 양동이, 호스, 용기, 안경, 가방, 케이스, 고글, 스키판, 라켓, 텐트, 악기 등의 생활용품, 스포츠 용품 등의 각종 용도에 사용된다.

[0095] **실시예**

[0096] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하의 실시예로부터 하등 제한되는 것이 아니다. 한편, 이하의 표 1~2 중의 수치 단위는 질량부이며, 표 1~표 2 중의 최대 발열 속도, 총 발열량의 단위는 모두 $kW \cdot m^{-2}$이다.

[0097] <조성물의 조제>

[0098] · 실시예 No.1~17, 비교예 No.1~2

[0099] 하기 표 1~2에 기재된 성분과, 스테아르산칼슘(고급 지방산 금속염) 0.1질량부, 테트라키스[3-(3,5-디제3부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산메틸]메탄(페놀계 산화 방지제) 0.1질량부, 트리스(2,4-디-제3부틸페닐)포스파이트(인계 산화 방지제) 0.1질량부를 해당 표에 기재된 비율로 배합하고, 헨셀 믹서로 혼합하고, 폴리프로필렌 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 각 실시 수지 조성물 및 비교 수지 조성물로부터 이하의 방법으로 펠릿을 제작하고, 제작한 펠릿으로부터 난연성 평가용 시험편을 제작하고, 이 시험편을 이하의 난연성 평가에 제공했다.

[0100] <펠릿의 제작>

[0101] 폴리프로필렌 수지를 함유하는 실시 수지 조성물 No.1~17 및 비교 수지 조성물 No.1~2를 각각 2축 압출 성형기(가부시키가이샤 이케가이 제품; PCM30)를 이용하여, 실린더 온도 180~220℃, 스크루 속도 150rpm의 조건으로 용융 혼련했다. 다이스로부터 토출된 스트랜드(strand)를 냉각 배스에 의해 냉각하고, 펠리타이저(pelletizer)로 절단함으로써 펠릿을 제작했다.

[0102] <UL-94V 평가용 시험편의 제작>

[0103] 얻어진 펠릿을 (닛세이주시코교사 제품; NEX80-9E)를 이용하여 스크루 설정 온도 210~220℃, 금형 온도 40℃의 조건으로 사출 성형을 실시하고, 길이 127㎜, 폭 12.7㎜, 두께 1.6㎜의 UL-94V 평가용 시험편을 얻었다.

[0104] <최대 발열 속도 평가 및 총 발열량 평가용 시험편의 제작>

[0105] 얻어진 펠릿을 (닛세이주시코교사 제품; NEX80-9E)를 이용하여 스크루 설정 온도 210~220℃, 금형 온도 40℃의 조건으로 사출 성형을 실시하고, 길이 100㎜×100㎜, 두께 3㎜의 최대 발열량 평가 및 총 발열량 평가용 시험편을 얻었다.

[0106] <UL-94V 평가>

[0107] 얻어진 길이 127㎜, 폭 12.7㎜, 두께 1.6㎜의 UL-94V 평가용 시험편을 ISO1210에 준거하여 20㎜ 수직 연소 시험

(UL-94V)을 실시했다. 구체적으로는 시험편을 수직으로 유지하고, 하단에 버너 불을 10초간 접염시킨 후에 불꽃을 제거하고, 시험편에 착화된 불이 꺼지는 시간을 측정했다. 다음으로, 불이 꺼짐과 동시에 두 번째 접염을 10초간 실시하고, 첫 번째와 마찬가지로 하여 착화된 불이 꺼지는 시간을 측정했다. 또한, 낙하하는 불씨에 의해 시험편 아래의 솜이 착화되는지 여부에 대해서도 동시에 평가했다. 첫 번째와 두 번째의 연소 시간, 솜 착화의 유무 등으로부터 UL-94V 규격에 따라 연소 랭크를 매겼다. 연소 랭크는 V-0이 최고인 것이고, V-1, V-2가 됨에 따라 난연성은 저하된다. 단, V-0~V-2의 랭크 중 어느 것에도 해당하지 않는 것은 NR로 한다. 평가 결과를 하기 표 1~2에 기재한다. 연소 랭크 중 V-1 이상의 랭크를 가지는 경우에 난연성이 높다고 평가했다.

[0108] <최대 발열 속도 평가 및 총 발열량 평가>

[0109] 얻어진 길이 100㎜×100㎜, 두께 3㎜의 시험편에 대하여, ISO5660에 준거하여, 콘칼로리미터((주)도요세이키 세이사쿠쇼 제품 CONE III)를 이용하여, 열류 50kW·m^{-2}로 최대 발열 속도 평가(Heat ReleaseRate) 및 총 발열량 평가(Total Heat ReleaseRate)를 실시했다. 평가 결과를 아래 표 1~2에 기재한다. 최대 발열 속도의 값이 작을수록, 또한 총 발열량의 값이 작을수록 난연성이 높다고 평가된다.

[0110] <색조>

[0111] 얻어진 길이 100㎜×100㎜, 두께 3㎜의 시험편의 색조(Y.I)를, 엑스라이트사 제품 Color Eye 7000A를 이용하여 평가했다. 평가 결과를 하기 표 1~2에 기재한다. Y.I의 값이 작을수록 색조가 뛰어나다고 평가된다.

표 1

		실시예 No.																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
수지	폴리프로필렌*1)	70	70	72	72	72	70	70	70	70	70	72	72	72	70	70	70	70
	피로인산멜라민	12	12	11	11	11	12	12		12	12	11	11	11	12	12	12	12
(A)성분	폴리인산암모늄								30									
(B)성분	피로인산피페라진	18	18	17	17	17	18	18		18	18	17	17	17	18	18	18	18
(C)성분	함수규산마그네슘*2)	0.1	1	2	4	10	20	50	5								0.08	52
	함수규산마그네슘*3)									0.1	1	2	4	10	20	50		
(D)성분	산화아연*4)			1.4	1.4	1.4						1.4	1.4	1.4				
(E)성분	실리콘 오일*5)	0.1								0.1								
	에폭시계 커플링제*6)			0.3	0.3	0.3						0.3	0.3	0.3				
	윤활제*7)			0.03	0.03	0.03						0.03	0.03	0.03				
UL-94V		V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1
최대 발열 속도		85	85	84.8	26.8	25.3	40.2	55.3	75	85	85	84.8	26.8	25.5	45.8	60.9	85	85
총 발열량(10분간)		30.9	25	20.4	8.1	8	23.5	24.1	23	30.9	25	23.5	22.3	21.2	24	24.8	30.9	25
색조(Y.I)		21	20.2	16.7	17.1	17.3	18	22.1	19	15	14.1	11.1	13.9	17.3	18	22.1	21	30

*1) JIS K7210에 준거하여 측정된, 하중 2.16kg, 230℃에서의 멜트 플로우 레이트=30g/10min
*2) ADINS Cray 80T(Torsa Group 제품, 유기 실란 수식의 유기 변성 세피올라이트)
*3) ADINS Cray SS2 20(Torsa Group 제품, 유기 실란 수식의 유기 변성 세피올라이트)
*4) 산화아연 1종(미쓰이금속광업주식회사 제품)
*5) KF-99(신에쓰 실리콘 제품)
*6) 분자량 246.4, 비중 1.07(니치비 소지 가부시키가이샤 제품)
*7) 아디프산에테르에스테르계 윤활제[분자량 434, 비중 1.020, SP값 9.2](가부시키가이샤 ADEKA 제품)

[0112]

표 2

		비교예No.	
		1	2
수지	폴리프로필렌*1)	70	68
(A)성분	피로인산멜라민	12	13
	폴리인산암모늄		
(B)성분	피로인산피페라진	18	19
(D)성분	산화아연*4)	1.4	1.4
	에폭시계 커플링제*6)	0.3	0.3
	윤활제*7)	0.03	0.03
UL-94V		V-2	V-2
최대 발열 속도		90	87.4
총 발열량(10분간)		33	30.9
색조(Y.I)		14	14

*1) JIS K7210에 준거하여 측정된, 하중 2.16kg, 230℃에서의 멜트 플로우 레이트=30g/10min
*4) 산화아연 1종(미쓰이금속광업주식회사 제품)
*6) 분자량 246.4, 비중 1.07(니치비 쇼지 가부시키가이샤 제품)
*7) 아디프산에테르에스테르계 윤활제[분자량 434, 비중 1.020, SP값 9.2](가부시키가이샤 ADEKA 제품)

[0113]

[0114] 표 1~2에 나타내는 결과로부터 분명한 바와 같이, (A)성분, (B)성분 및 (C)성분을 함유하는 조성물을 배합한 각 실시예의 수지는 UL-94V 평가, 최대 발열 속도 평가 및 총 발열량 평가 중 어느 난연성 평가에 있어서 뛰어나고, 또한 색조도 뛰어났다. 이에 반하여, (C)성분을 함유하지 않는 조성물을 배합한 각 비교예의 수지는 난연성 평가에 뒤떨어졌다.

[0115] 따라서, 본 발명의 조성물이 높은 난연성을 수지에 부여할 수 있고, 난연제로서 뛰어난 것을 알 수 있다.