



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2009-0016638

(43) 공개일자

2009년02월16일

(51) Int. Cl.

C08L 71/12 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01) H01B 3/44 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2009-7001880

(22) 출원일자

2009년01월29일

심사청구일자

2009년01월29일

번역문제출일자

2009년01월29일

(86) 국제출원번호

PCT/JP2007/064854

국제출원일자

2007년07월30일

(87) 국제공개번호

WO 2008/015991

국제공개일자

2008년02월07일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-212645 2006년08월03일 일본(JP)

(71) 출원인

아사히 가세이 케미칼즈 가부시키키가이샤

일본 1018101 도쿄도 치요다구 칸다 진보초 1-105

(72) 발명자

아라기, 요시후미

일본 1008440 도쿄도 치요다구 유라꾸쵸 1쵸메 1 반 2고

사토, 다카시

일본 1008440 도쿄도 치요다구 유라꾸쵸 1쵸메 1 반 2고

히사스에, 다카히로

일본 1008440 도쿄도 치요다구 유라꾸쵸 1쵸메 1 반 2고

(74) 대리인

이석재, 장수길

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 난연성 수지 조성물

(57) 요약

생산성이 높고, 조성물 중의 난연제가 블리딩아웃하기 어렵고, ABS 수지로 성분이 이행하기 어렵고, 난연 성능이 높고, 예비 유연성이 높은 난연성 수지 조성물의 제공이 본 발명의 과제이다. 구체적으로는, 성분 (A), (B), (C), (D)의 합계량에 대하여, 성분 (A) 폴리페닐렌에테르의 함유량(〈A〉)이 10 중량% 이상 45 중량% 미만, 성분 (B) 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를 주체로 하는 수소 첨가 공중합체의 함유량(〈B〉)이 20 중량% 이상, 성분 (C) 스티렌 수지 및/또는 올레핀 수지의 함유량(〈C〉)이 0 중량% 이상, 성분 (D) 포스핀산 금속염의 함유량(〈D〉)가 2 중량% 이상 포함되는 수지 조성물이다.

특허청구의 범위

청구항 1

성분 (A), (B), (C), (D)의 합계량에 대하여, 성분 (A) 폴리페닐렌에테르의 함유량(〈A〉)이 10 중량% 이상 45 중량% 미만, 성분 (B) 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를 주체로 하는 수소 첨가 공중합체의 함유량(〈B〉)이 20 중량% 이상, 성분 (C) 스티렌 수지 및/또는 올레핀 수지의 함유량(〈C〉)이 0 중량% 이상, 성분 (D) 포스핀산 금속염의 함유량(〈D〉)이 2 중량% 이상인 성분 (A), (B), (C), (D)를 포함하는 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (C)가 스티렌 수지이며, (C)가 3 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (B)가 비닐 방향족 단량체 단위를 주체로 하는 중합체 블록 (B1) 및 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를 주체로 하는 수소 첨가 공중합체 블록 (B2)를 가지며, (B2) 중의 비닐 방향족 단량체 단위가 20 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (B) 중의 비닐 방향족 단량체 단위가 35 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A), (B)의 함유량이 하기 수학식을 만족시키는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

<수학식 1>

$$\langle B \rangle > \langle A \rangle$$

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A), (B)의 함유량이 하기 수학식을 만족시키는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

<수학식 2>

$$\langle B \rangle > 1.5 \times \langle A \rangle$$

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, JIS K6253에 준거하여 측정한 쇼어 A 경도가 95° 이하인 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (E) 포스핀산 금속염 이외의 인계 난연제로서, 질소기 함유 화합물을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 성분 (E)로서 폴리인산멜라민을 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 전선 및 케이블의 피복 재료.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 전선이나 케이블의 피복 재료 등에 이용할 수 있는 난연성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 전선이나 케이블의 피복 재료에는 할로겐 불사용, 저가격, 저비중, 난연성, 내열성, 유연성, 생산성 등이 요구된다. 비특허 문헌 1이나 특허 문헌 1에는, 강직하고 유동성이 낮고, 치수 안정성이나 난연성이 높은 폴리페닐렌에테르, 유연성이 높아 압출 성형하기 쉬운 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를 포함하는 수소 첨가 공중합체, 및 인계 난연제 등을 함유하는 난연성 수지 조성물이 제안되어 있다.
- <3> 이 중에서, 상기 피복 재료에 대한 유연성 및 생산성의 요구에 응하기 위해서는, 조성물 중의 폴리페닐렌에테르의 비율을 낮추는 방법을 들 수 있다. 그러나, 폴리페닐렌에테르를 감량하면 난연성이 저하된다. 한편, 난연성을 개량하기 위해서 난연제를 증량하면, 시간의 경과와 함께 수지 조성물 중의 난연제가 블리딩아웃한다는 문제가 있다.
- <4> 또한, 전선이나 케이블이 ABS 수지나 폴리카보네이트를 포함하는 가전용의 하우징이나 케이스와 접촉하면, 난연제나 가소제가 하우징이나 케이스로 이행한다. 이것은 외관 불량에의 원인이 된다.
- <5> 이러한 난연성 수지 조성물에 관하여 다양한 조성물이 제안되어 있다.
- <6> 특허 문헌 1에는, 난연제로서 인산암모늄염, 금속수산화물 및 인산에스테르의 혼합물이 제안되어 있다. 그러나, 비특허 문헌 2에 기재되어 있는 바와 같이, 인산암모늄염은 일반적으로 내열성이 낮고 흡습성이 높다. 또한, 인산에스테르는 조성물 표면에 블리딩아웃하기 쉽다.
- <7> 특허 문헌 2에는, 폴리페닐렌에테르 15 중량부 이상 내지 45 중량부 미만, 스티렌 중합체 0 내지 30 중량부, 공액 디엔 단량체 단위와 비닐 방향족 단량체 단위를 포함하는 공중합체를 수소 첨가하여 얻어지는 공중합체 블록을 함유하는 수소 첨가 공중합체 10 내지 60 중량부, 및 적인, 인산에스테르, 포스파젠 화합물 또는 포스포르아미드 화합물의 인계 난연제 3 내지 40 중량부를 포함하는 난연성 수지 조성물이 제안되어 있다. 그러나, 예시되어 있는 조성물은, 유연성이 낮고 블리딩아웃하기 쉬워, ABS 등의 다른 수지와 접촉 시에 성분이 이행하기 쉽다는 문제가 있다.
- <8> 특허 문헌 3에는, 인 함유 화합물, 방향족 수지, 질소 함유 화합물, 무기산의 금속염, 및 활성 수소 원자에 대하여 반응성의 관능기를 갖는 화합물 또는 발수성 화합물을 포함하는 난연성 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를 주체로 하는 수소 첨가 공중합체는 개시되어 있지 않다. 따라서 생산성이나 유연성이 충분하지 않다.
- <9> 비특허 문헌 1: 요시다 다카시 저, 「환경친화적 재료의 최선단」, 덴센 소우고우 기주쓰 센터, p.31(2004)
- <10> 비특허 문헌 2: 니지자와 히토시 저, 「고분자의 난연화 기술」, CMC 출판(2002)
- <11> 특허 문헌 1: 국제 공개 제2005/097900호
- <12> 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 제2006-225477호 공보
- <13> 특허 문헌 3: 국제 공개 제2003/046084호

발명의 상세한 설명

- <14> <발명의 개시>
- <15> <발명이 해결하고자 하는 과제>
- <16> 본 발명은 (1) 생산성이 높고, (2) 조성물 중의 난연제가 블리딩아웃하기 어렵고, (3) ABS 등의 다른 수지로 성분이 이행하기 어렵고, (4) 난연성이 높고, (5) 유연성이 높은 것을 동시에 만족시키는 난연성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <17> <과제를 해결하기 위한 수단>

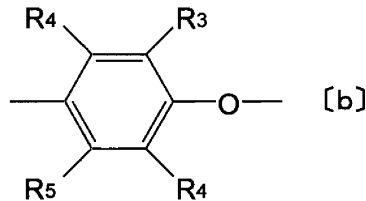
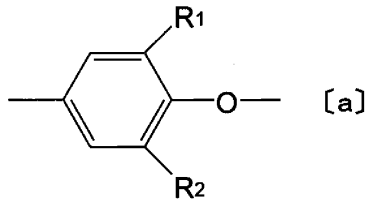
- <18> 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- <19> 즉, 본 발명은 하기와 같다.
- <20> (1) 성분 (A), (B), (C), (D)의 합계량에 대하여, 성분 (A) 폴리페닐렌에테르의 함유량(〈A〉)이 10 중량% 이상 45 중량% 미만, 성분 (B) 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를 주체로 하는 수소 첨가 공중합체의 함유량(〈B〉)이 20 중량% 이상, 성분 (C) 스티렌 수지 및/또는 올레핀 수지의 함유량(〈C〉)이 0 중량% 이상, 성분 (D) 포스핀산 금속염의 함유량(〈D〉)이 2 중량% 이상 포함되는 수지 조성물.
- <21> (2) 성분 (C)가 스티렌 수지이며, (C)가 3 중량% 이상인 것을 특징으로 하는, (1)에 기재된 수지 조성물.
- <22> (3) 성분 (B)가 비닐 방향족 단량체 단위를 주체로 하는 중합체 블록 (B1) 및 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를 주체로 하는 수소 첨가 공중합체 블록 (B2)를 가지며, (B2) 중의 비닐 방향족 단량체 단위가 20 중량% 이상인 것을 특징으로 하는, (1) 또는 (2)에 기재된 수지 조성물.
- <23> (4) 성분 (B) 중의 비닐 방향족 단량체 단위가 35 중량% 이상인 것을 특징으로 하는, (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- <24> (5) 성분 (A), (B)의 함유량이 하기 수학적식을 만족시키는 것을 특징으로 하는, (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

수학식 1

- <25> $\langle B \rangle > \langle A \rangle$
- <26> (6) 성분 (A), (B)의 함유량이 하기 수학적식을 만족시키는 것을 특징으로 하는, (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

수학식 2

- <27> $\langle B \rangle > 1.5 \times \langle A \rangle$
- <28> (7) JIS K6253에 준거하여 측정한 쇼어 A 경도가 95° 이하인, (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- <29> (8) 성분 (E) 포스핀산 금속염 이외의 인계 난연제로서, 질소기 함유 화합물을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는, (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- <30> (9) 성분 (E)로서 폴리인산멜라민을 함유하는 것을 특징으로 하는, (8)에 기재된 수지 조성물.
- <31> (10) (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 포함하는 전선 및 케이블의 피복 재료.
- <32> <발명의 효과>
- <33> 본 발명의 난연성 수지 조성물에 따르면, 생산성이 높고, 조성물 중의 난연제가 블리딩아웃하기 어렵고, ABS 등의 다른 수지로 성분이 이행하기 어렵고, 난연성이 높고, 또한 유연성이 높다는 성질을 동시에 만족시킬 수 있다.
- <34> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- <35> 본 발명은 성분 (A), (B), (C), (D)를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.
- <36> 본 발명의 성분 (A)인 폴리페닐렌에테르로서는, 다음에 나타내는 화학식 [a], [b]를 반복 단위로 하는 단독 중합체, 또는 공중합체를 사용할 수 있다.



<37>

<38> (식 중, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 아릴기, 할로젠, 수소 등의 1가의 잔기이고, R₅, R₆은 동시에 수소는 아님)

<39> 폴리페닐렌에테르의 단독 중합체의 대표예로서는, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-에틸-6-n-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디-n-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-n-부틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-에틸-6-이소프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-클로로에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-히드록시에틸-1,4-페닐렌)에테르 등의 단독 중합체를 들 수 있다.

<40> 폴리페닐렌에테르의 공중합체의 예로서는, 2,6-디메틸페놀과 2,3,6-트리메틸페놀, 또는 o-크레졸과의 공중합체, 또는 2,3,6-트리메틸페놀과 o-크레졸과의 공중합체 등, 페닐렌에테르 구조를 주체로 하여 이루어지는 폴리페닐렌에테르 공중합체를 포함한다.

<41> 또한, 폴리페닐렌에테르 중에는, 본 발명의 주요 취지에 반하지 않는 한, 종래 폴리페닐렌에테르 중에 존재시킬 수도 있는 것이 제안되어 있는 다른 다양한 페닐렌에테르 구조를 부분적으로 포함하고 있어도 상관없다. 소량 공존시키는 것이 제안되어 있는 것의 예로서는, 일본 특허 공개 (소)63-301222호 공보 등에 기재되어 있는, 2-(디알킬아미노메틸)-6-메틸페닐렌에테르 유닛이나, 2-(N-알킬-N-페닐아미노메틸)-6-메틸페닐렌에테르 유닛 등을 들 수 있다.

<42> 또한, 폴리페닐렌에테르의 주쇄 중에 디페노퀴논 등이 소량 결합한 것도 포함된다. 또한, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)2-276823호 공보, 일본 특허 공개 (소)63-108059호 공보, 일본 특허 공개 (소)59-59724호 공보 등에 기재되어 있는, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물에 의해 변성된 폴리페닐렌에테르도 포함한다.

<43> 이들 폴리페닐렌에테르에 스티렌 화합물이 그래프트한 공중합체일 수도 있다. 예를 들면, 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌 등을 폴리페닐렌에테르에 그래프트 중합시켜 얻어지는 공중합체를 들 수 있다.

<44> 또한, 수지 조성물 중의 인을 갖는 난연제에 대한 내블리딩성이나 내열성을 향상시키기 위해서, 폴리페닐렌에테르는 극성기를 갖는 변성제에 의해 변성되어 있더라도 상관없다. 여기서 말하는 변성된 폴리페닐렌에테르란, 분자 구조 내에 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합 또는 3중 결합, 및 1개 이상의 카르복실산기, 산 무수물기, 아미노기, 수산기 또는 글리시딜기 등을 갖는, 1종 이상의 변성 화합물로 변성된 폴리페닐렌에테르를 가리킨다.

<45> 폴리페닐렌에테르의 수평균 분자량은, 난연성과 내열성 면에서 2000 이상이 바람직하고, 생산성 면에서 40000 이하가 바람직하다. 10000 내지 40000의 범위가 보다 바람직하고, 20000 내지 30000의 범위가 더욱 바람직하다. 혼합물의 수평균 분자량이 상기한 범위이면, 가공성 등을 개량하기 위해서 수평균 분자량이 서로 다른 2종 이상을 혼합할 수도 있다.

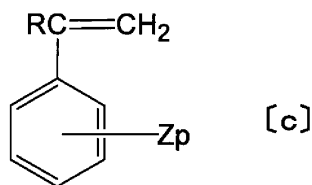
<46> 폴리페닐렌에테르의 성분 (A), (B), (C), (D)의 합계량에 대한 함유량 <A>는, 난연성, 내열성 및 내블리딩성 면에서 10 중량% 이상이 필수이다. 또한, 생산성이나 유연성, 및 저비중 면에서 45 중량% 미만이 필수이다.

15 중량% 내지 40 중량%의 범위가 보다 바람직하고, 15 중량% 내지 30 중량%가 더욱 바람직하고, 15 중량% 내지 25 중량%의 범위가 가장 바람직하다. 저비중이면 경량화가 가능해진다. 그 결과 부피에 대한 비용이 삭감된다.

- <47> 성분 (B)의 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를 주체로 하는 수소 첨가 공중합체란, 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를 주체로 하는 공중합체의 수소 첨가물이다.
- <48> 여기서 「주체로 한다」란 60 중량% 이상을 가리킨다. 상기 수소 첨가 공중합체 (B) 중의 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위의 함유량은 80 중량% 이상이 바람직하고, 90 중량% 이상이 보다 바람직하다.
- <49> 비닐 방향족 단량체의 구체예는, 스티렌, p-메틸스티렌, 3급 부틸스티렌, α-메틸스티렌, 1,1-디페닐에틸렌 등의 단량체를 들 수 있고, 그 중에서도 스티렌이 바람직하다.
- <50> 공액 디엔 단량체 단위의 구체예는, 부타디엔이나 이소프렌 등을 들 수 있으며, 내블리딩성 면에서 부타디엔이 바람직하다.
- <51> 상기 수소 첨가 공중합체 (B)의 수소 첨가율은, 생산성 면에서 공액 디엔 중의 2중 결합 중 50 mol% 이상인 것이 바람직하다. 70 mol% 이상이 보다 바람직하고, 85 mol% 이상이 더욱 바람직하고, 95 mol% 이상이 가장 바람직하다.
- <52> 상기 수소 첨가 공중합체 (B)의 중량 평균 분자량은, 내열성 면에서 5×10^4 이상이 바람직하고, 생산성이나 유연성 면에서 40×10^4 이하가 바람직하다. 7×10^4 내지 30×10^4 의 범위가 보다 바람직하고, 12×10^4 내지 25×10^4 의 범위가 더욱 바람직하다.
- <53> 또한, 난연성 면에서, 상기 수소 첨가 공중합체 (B) 중의 비닐 방향족 단량체 단위가 35 중량% 이상이 바람직하고, 높은 유연성이나 생산성 면에서 80 중량% 이하가 바람직하다. 40 중량% 내지 70 중량%의 범위가 보다 바람직하고, 50 중량% 내지 65 중량%의 범위가 더욱 바람직하다.
- <54> 전선이나 케이블의 유연성 면에서, 상기 수소 첨가 공중합체 (B)의 동적 점탄성 측정에 있어서, $\tan \delta$ 의 피크가 -30℃ 내지 30℃의 범위에 존재하는 것이 바람직하다. -20℃ 내지 20℃의 범위에 존재하는 것이 보다 바람직하다.
- <55> 수소 첨가 공중합체 (B)의 성분 (A), (B), (C), (D)의 합계량에 대한 함유량 는, 유연성, 생산성 및 낮은 비중을 위해, 20 중량% 이상이 필수이다. 난연성, 생산성, 내블리딩성 면에서 85 중량% 이하가 바람직하다. 30 중량% 이상 80 중량% 이하가 보다 바람직하고, 40 중량% 이상 70 중량% 이하가 더욱 바람직하고, 50 중량% 이상이 가장 바람직하다.
- <56> 또한, 유연성이나 생산성 또는 저비중 면에서, 폴리페닐렌에테르의 함유량 <A>와 수소 첨가 공중합체의 함유량 의 관계는, <A> < 를 만족시키는 것이 바람직하다. $1.5 \times \langle A \rangle < \langle B \rangle$ 가 보다 바람직하고, $2 \times \langle A \rangle < \langle B \rangle$ 가 더욱 바람직하고, $2.5 \times \langle A \rangle < \langle B \rangle$ 가 가장 바람직하다.
- <57> 수소 첨가 공중합체 (B)의 제조 방법의 예로서는, 불활성 탄화 수소 용매 중에서 유기 리튬 화합물을 중합 개시제로 하여 스티렌을 중합시키고, 이어서 스티렌과 부타디엔을 공중합시킨다. 또한, 경우에 따라 이들 조작을 반복하거나, 또는 중합계 내에 적당한 커플링제를 유기 리튬 화합물에 대하여 소정량 첨가한다. 이에 따라 미수소 첨가의 공중합체가 얻어진다.
- <58> 상기 반응 용액에 물, 알코올, 산 등을 첨가하여 활성종을 실효시킨다. 다음으로 공액 디엔 중의 불포화 이중 결합을 공지된 방법으로 수소 첨가한다. 용액을, 예를 들면 스틱스트리핑 등을 행하여 중합 용매를 분리하고, 건조시킴으로써 수소 첨가 공중합체 (B)를 얻을 수 있다.
- <59> 수소 첨가 공중합체 (B)에는 임의의 산화 방지제를 첨가할 수도 있다.
- <60> 또한, 내블리딩성, 내열성 및 기계적 강도 면에서, 수소 첨가 공중합체 (B) 중에, 비닐 방향족 단량체 단위를 주체로 하는 중합체 블록 (B1)을 1개 이상 함유하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 중합체 블록 (B1)을 2개 이상 함유하는 것이다.
- <61> 또한, 내블리딩성, 내열성 및 기계적 강도 면에서 수소 첨가 공중합체 (B) 중의 중합체 블록 (B1)의 함유량은 5 중량% 이상이 바람직하다. 유연성이나 생산성 면에서 40 중량% 이하가 바람직하다. 10 중량% 내지 30 중량%

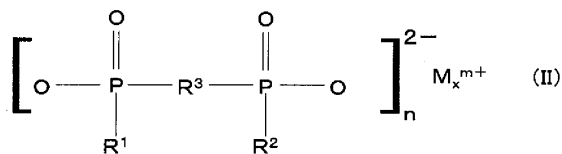
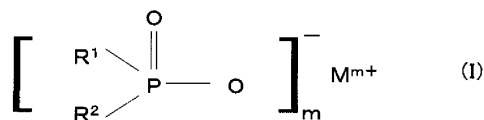
%의 범위가 보다 바람직하고, 10 중량% 내지 25 중량%의 범위가 더욱 바람직하다.

- <62> 비닐 방향족 단량체 단위를 주체로 하는 중합체 블록 (B1)이란, 중량 평균 분자량이 2000 이상인 것을 가리킨다. (B1)의 중량 평균 분자량은 수지 조성물의 내블리딩성, 내열성 및 기계적 강도 면에서 4000 이상이 바람직하고, 생산성이나 유연성 면에서 70000 이하가 바람직하다. 6000 내지 50000의 범위가 보다 바람직하고, 10000 내지 20000의 범위가 더욱 바람직하다.
- <63> 유연성이나 난연성 면에서, 상기 수소 첨가 공중합체 (B) 중에, 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위의 공중합체 블록을 수소 첨가하여 얻어지는 수소 첨가 공중합체 블록 (B2)를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 수소 첨가 공중합체 (B) 중의 공중합체 블록 (B2)의 함유량은 20 중량% 이상이 바람직하다. 40 중량% 이상이 보다 바람직하고, 60 중량% 이상이 더욱 바람직하다.
- <64> 또한, 난연성 및 유연성 면에서, 상기 수소 첨가 공중합체 블록 (B2) 중의 비닐 방향족 단량체 단위의 함유량이 20 중량% 이상이 바람직하고, 유연성 면에서 95 중량% 이하가 바람직하다. 35 중량% 이상 90 중량% 이하가 보다 바람직하고, 45 중량% 이상 80 중량% 이하가 더욱 바람직하다.
- <65> 수소 첨가 공중합체 블록 (B2) 부분의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예로서는, 음이온 중합에 있어서, 비닐 방향족 단량체 및 공액 디엔 단량체를 동시에 첨가하여 공중합하는 방법을 들 수 있다.
- <66> 수소 첨가 공중합체 (B)의 바람직한 구조로서, 하기의 화학식의 것을 들 수 있다.
- <67> $(B1-B2)_n$, $B1-(B2-B1)_n$, $B1-(B2-B1)_n-B2$
- <68> $[(B1-B2)_k]_m-X$, $[(B1-B2)_k-B1]_m-X$
- <69> X는, 예를 들면 사염화규소, 사염화주석, 에폭시화 대두유, 폴리할로젠화 탄화수소 화합물, 카르복실산에스테르 화합물, 폴리비닐 화합물, 비스페놀형 에폭시 화합물, 알콕시실란 화합물, 할로젠화실란 화합물, 에스테르계 화합물 등의 커플링제의 잔기 또는 다관능 유기 리튬 화합물 등의 개시제의 잔기를 나타낸다. n, k 및 m은, 1 이상의 정수, 일반적으로는 1 내지 5이다. 또한, 상기 화학식으로 표시되는 구조체가 임의로 조합될 수도 있다.
- <70> 유연성 등을 개량하기 위해서, 공액 디엔 단량체 단위를 주체로 하는 수소 첨가 블록이 상기 수소 첨가 공중합체 (B) 중에 포함되어 있을 수도 있다.
- <71> 상기 화학식에 있어서, 수소 첨가 공중합체 블록 (B2) 중의 비닐 방향족 단량체 단위의 분포는, 특별히 한정되지 않으며, 랜덤 형상으로 균일하거나, 테이퍼 형상 또는 계단 형상일 수도 있다. 또한, 상기 공중합체 블록 (B2) 중에는, 비닐 방향족 단량체 단위가 균일하게 분포하고 있는 부분 및/또는 테이퍼 형상으로 분포하고 있는 부분이 각각 복수개 공존하고 있을 수도 있다. 또한, 상기 수소 첨가 공중합체 블록 (B2)에는, 비닐 방향족 단량체 단위 함유량이 서로 다른 세그먼트가 복수개 공존하고 있을 수도 있다. 또한, 수소 첨가되지 않은 공액 디엔 화합물에 기초하는 이중 결합의 분포는 특별히 한정되지 않는다.
- <72> 필요에 따라서, 내열성, 생산성 또는 경제성을 개선하기 위해서, 성분 (C)로서, 스티렌 수지 및/또는 올레핀 수지를 첨가할 수 있다.
- <73> 스티렌 수지란, 스티렌 화합물, 스티렌 화합물과 공중합 가능한 화합물을 고무질 중합체 존재 하 또는 비존재 하에 중합하여 얻어지는 중합체이다.
- <74> 스티렌 화합물이란, 하기 화학식 (c)로 표시되는 화합물을 의미한다.



- <75>
- <76> (식 중, R은 수소, 저급 알킬 또는 할로젠을 나타내고, z는 비닐, 수소, 할로젠 및 저급 알킬로 이루어지는 군에서 선택되고, p는 0 내지 5의 정수임)

- <77> 스티렌 화합물의 구체에는, 스티렌, α-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 모노클로로스티렌, p-메틸스티렌, p-tert-부틸스티렌, 에틸스티렌 등을 들 수 있다. 또한, 스티렌 화합물과 공중합 가능한 화합물로서는, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트 등의 메타크릴산에스테르류;
- <78> 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 불포화니트릴 화합물류;
- <79> 무수 말레산 등의 산 무수물 등을 들 수 있다.
- <80> 또한, 고무질 중합체로서는 공액 디엔계 고무, 공액 디엔과 방향족 비닐 화합물의 공중합체 또는 이들의 수소 첨가물 또는 에틸렌-프로필렌 공중합체계 고무 등을 들 수 있다. 본 발명을 위해 바람직한 스티렌 수지는 폴리스티렌 및 고무 강화 폴리스티렌이다.
- <81> 올레핀 수지란, 공지된 것으로, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리이소부틸렌 등의 올레핀계 단량체의 단독 중합체나 에틸렌-프로필렌계 공중합체, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체 등의 올레핀계 단량체를 포함하는 공중합체 등을 들 수 있다.
- <82> 바람직한 올레핀 수지는 저결정성 폴리프로필렌 및 에틸렌-프로필렌계 공중합체이다.
- <83> 스티렌 수지 및/또는 올레핀 수지는 상온에서 액상 성분일 수도 있다.
- <84> 스티렌 수지 및/또는 올레핀 수지 (C)의 성분 (A), (B), (C), (D)의 합계량에 대한 함유량 <C> 는, 생산성 면에서 3 중량% 이상이 바람직하고, 난연성 면에서 40 중량% 이하가 바람직하다. 5 중량% 이상 30 중량% 이하가 보다 바람직하고, 8 중량% 이상 20 중량% 이하가 더욱 바람직하다.
- <85> 성분 (D)의 포스핀산 금속염이란, 하기에 나타낸 화학식 (I)의 포스핀산염 및 화학식 (II)의 디포스핀산염을 가리킨다.



- <86>
- <87> [식 중, R¹ 및 R²는 서로 동일하거나 또는 다르고, 직쇄상의 또는 분지한 C₁ 내지 C₆-알킬 및/또는 아릴이고;
- <88> R³은 직쇄상의 또는 분지한 C₁ 내지 C₁₀-알킬렌, C₆ 내지 C₁₀-아릴렌, -알킬아릴렌 또는 -아릴알킬렌이고;
- <89> M은 Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K 및/또는 양성자화 질소 염기이고;
- <90> m은 1 내지 4이고;
- <91> n은 1 내지 4이고;
- <92> x는 1 내지 4임]
- <93> 이 중에서도, 입수가 용이하다는 점에서, 아연염, 알루미늄염, 티탄염, 지르코늄염, 철염으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1종이 바람직하다. 입수성 면에서 알루미늄염이 보다 바람직하다.
- <94> 포스핀산 금속염(D)에는 그의 응집물 및/또는 일차 입자에 비닐피롤리돈, 아세트산비닐 또는 비닐카프로락탐 또는 이들의 혼합물을 베이스로 하는 중합체 또는 공중합체, 및/또는 에폭시드류, 우레탄, 아크릴레이트, 에스테르, 아마이드, 스테아레이트, 올레핀, 셀룰로오스 유도체 또는 이들의 혼합물을 베이스로 하는 중합체 또는 공중합체인 보조제가 첨가될 수도 있다.
- <95> 포스핀산 금속염(D)의 평균 입경으로서, 취급성 면에서 0.2 μm 이상, 난연성이나 제품 표면의 평활성 면에서 50 μm 이하가 바람직하다. 0.5 μm 이상 40 μm 이하가 보다 바람직하고, 1 μm 이상 10 μm 이하가 더욱 바람직하다.

다.

- <96> 포스핀산 금속염(D)의 성분 (A), (B), (C), (D)의 합계량에 대한 함유량 <D>는, 난연성 면에서 2 중량% 이상이 필수이다. 한편, 유연성 및 생산성 면에서 20 중량% 이하가 바람직하다. 3 중량% 내지 15 중량%의 범위가 보다 바람직하고, 4 중량% 내지 10 중량%의 범위가 더욱 바람직하다.
- <97> 본 발명의 수지 조성물에는 난연성이나 생산성 또는 저가격 등을 목적으로 하여, 포스핀산 금속염 이외의 인계 난연제 (E)를 병용할 수도 있다. 성분 (A), (B), (C), (D), (E)의 합계량에 대한, 포스핀산 금속염 이외의 인계 난연제 (E)의 함유량으로서는, 2 중량% 이상이 바람직하고, 내블리딩성 면에서 25 중량% 이하가 바람직하다. 2 중량% 내지 10 중량%의 범위가 보다 바람직하고, 2 중량% 내지 5 중량%의 범위가 더욱 바람직하다.
- <98> 포스핀산 금속염 이외의 인계 난연제 (E)로서는, 적인, 인산에스테르, 포스파젠 화합물, 질소기 함유 화합물인 포스포아미드 화합물 및 트리아진환 등을 갖는 화합물 등을 들 수 있다.
- <99> 질소기 함유 화합물 중에서도, 난연성 면에서 트리아진환을 갖는 폴리인산멜라민을 병용하는 것이 가장 바람직하다.
- <100> 폴리인산멜라민은, 멜라민과 인산으로부터 형성된다. 예를 들면, 축합 인산이라고 불리는 쇠상 폴리인산, 환상 폴리메타인산과 멜라민의 등물 부가염을 들 수 있다. 이들 폴리인산의 축합도 n에 특별히 제한은 없고, 통상 3 내지 50의 범위이고, 5 내지 30의 것이 일반적이다.
- <101> 폴리인산멜라민의 입경은, 난연성과 분산성 면에서 0.5 μm 이상 40 μm 이하가 바람직하다.
- <102> 인산에스테르의 구체예로서는, 트리페닐포스페이트, 페닐비스도데실포스페이트, 페닐비스네오펜틸포스페이트, 페닐-비스(3,5,5'-트리-메틸-헥실포스페이트), 에틸디페닐포스페이트, 2-에틸-헥실디(p-톨릴)포스페이트, 비스-(2-에틸헥실)p-톨릴포스페이트, 트리톨릴포스페이트, 비스-(2-에틸헥실)페닐포스페이트, 트리-(노닐페닐)포스페이트, 디(도데실)p-톨릴포스페이트, 트리크레실포스페이트, 디부틸페닐포스페이트, 2-클로로에틸디페닐포스페이트, p-톨릴비스(2,5,5'-트리메틸헥실)포스페이트, 2-에틸헥실디페닐포스페이트, 비스페놀A-비스(디페닐포스페이트), 디페닐-(3-히드록시페닐)포스페이트, 비스페놀A-비스(디크레실포스페이트), 레조르신·비스(디페닐포스페이트), 레조르신-비스(디크실레닐포스페이트), 2-나프틸디페닐포스페이트, 1-나프틸디페닐포스페이트, 디(2-나프틸)페닐포스페이트 등을 들 수 있다.
- <103> 이 중에서, 트리페닐포스페이트, 비스페놀A-비스(디페닐포스페이트)를 주성분으로 하는 인산에스테르 화합물(다이하이드라자카부(주), CR741), 레조르신-비스(디크실레닐포스페이트)를 주성분으로 하는 인산에스테르 화합물(다이하이드라자카부(주), PX200) 등의 레조르신류 및 비스페놀A류의 인산에스테르 화합물은, 생산성, 휘발성, 내열성에 있어서 바람직하다.
- <104> 본 발명의 수지 조성물은 생산성, 유연성, 난연성 및 저비중 면에서 성분 (A), (B), (C), (D)의 합계량이 수지 조성물 중의 65 중량% 이상을 만족시키는 것이 바람직하다. 75 중량% 이상이 보다 바람직하고, 85 중량% 이상이 더욱 바람직하고, 90 중량% 이상이 특히 바람직하다.
- <105> 그 밖의 성분으로서, 후술하는 난연 보조제나 그 밖의 첨가제를 사용할 수 있다.
- <106> 본 발명의 수지 조성물은, 필요에 따라, 난연 보조제로서, 수지 조성물 중에 공지된 드립 방지제를 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%의 범위, 보다 바람직하게는, 0.3 중량% 내지 3 중량%의 범위에서 함유한다.
- <107> 드립 방지제의 바람직한 예로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등으로 대표되는 폴리페닐렌에테르 중에서 피브릴 구조를 형성하는 것을 들 수 있다.
- <108> PTFE 중에서도, 분산성이 우수한 것, 예를 들면 물 등의 용액에 PTFE를 유화 분산시킨 것, 또한 아크릴산에스테르계 수지, 메타크릴산에스테르계 수지, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지 등으로 PTFE를 캡슐화 처리한 것은, 변성 폴리페닐렌에테르를 포함하는 성형체에 양호한 표면 외관을 제공하기 때문에 바람직하다. 물 등의 용액에 PTFE를 유화 분산시킨 것의 경우, 특별히 제한은 없지만, PTFE가 1 μm 이하의 평균 입경인 것이 바람직하고, 특히 0.5 μm 이하인 것이 바람직하다.
- <109> 이러한 PTFE로서 시판되어 있는 것의 구체예로서는, 테플론(등록상표) 30J(미쓰이 듀폰 플루오로 케미컬(주)), 폴리플론(등록상표) D-2C(다이킨 가가꾸 고교(주)), 에프론(등록상표) AD1(아사히 글래스(주)) 등을 들 수 있다.

- <110> 또한, 이러한 폴리테트라플루오로에틸렌은, 공지된 방법에 의해서 제조하는 것도 가능하다(미국 특허 제2393967호 명세서 참조). 구체적으로는, 퍼옥시이황산나트륨, 칼륨 또는 암모늄 등의 유리기 촉매를 사용하여, 수성의 용매 중에서, 0.7 내지 7 MPa의 압력 하에, 0 내지 200℃, 바람직하게는 20 내지 100℃의 온도 조건 하에, 테트라플루오로에틸렌을 중합시킨다. 이에 따라, 폴리테트라플루오로에틸렌을 백색의 고체로서 얻을 수 있다.
- <111> 폴리테트라플루오로에틸렌은, 분자량이 10×10^4 이상, 바람직하게는 20×10^4 내지 300×10^4 정도의 것이 바람직하다. 이 때문에, 폴리테트라플루오로에틸렌이 배합된 수지 조성물은 연소시의 드립이 억제된다. 또한, 폴리테트라플루오로에틸렌과 실리콘 수지를 병용하면, 폴리테트라플루오로에틸렌만을 첨가했을 때에 비하여, 더욱 드립을 억제하고, 게다가 연소 시간을 짧게 할 수 있다.
- <112> 또한, 필요에 따라서, 폴리아미드, 폴리에스테르 및 폴리카보네이트 등의 열가소성 수지나 그 밖의 첨가제를 블렌드할 수도 있다.
- <113> 그 밖의 첨가제로서는, 고무상 중합체 등의 배합에 일반적으로 배합되는 것이면 특별히 한정은 없다. 예를 들면 「고무·플라스틱 배합 약품」(리버 다이제스트사 편) 등에 기재된 첨가제도 사용할 수 있다. 구체예로서,
- <114> 나프텐유, 파라핀유 등의 탄화수소유, 액상 공액 디엔, 액상 아크릴니트릴부타디엔 공중합체, 액상 스티렌-부타디엔 공중합체, 액상 폴리부텐, 세박산에스테르, 프탈산에스테르;
- <115> 산화철 등의 금속 산화물의 안료;
- <116> 스테아르산, 베헨산, 스테아르산아연, 스테아르산칼슘, 스테아르산마그네슘, 에틸렌비스스테아로아미드 등의 윤활제;
- <117> 이형제;
- <118> 유기 폴리실록산;
- <119> 힌더드 페놀계 산화 방지제, 인계 열안정제 등의 산화 방지제;
- <120> 힌더드 아민계 광안정제;
- <121> 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 인계 이외의 난연제, 난연 보조제, 대전 방지제;
- <122> 유기 섬유, 유리 섬유, 카본 블랙, 탄소 섬유;
- <123> 금속 위스커 등의 보강제, 착색제 등이 있다.
- <124> 생산성 면에서 탄화수소유를 첨가하는 것이 바람직하다.
- <125> 이들 첨가제는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.
- <126> 수지 조성물을 클로로포름에 용해하고, 극성 칼럼(실리카겔)으로 분취하고, 핵자기 공명 스펙트럼을 측정함으로써, 수지 조성물 중의 각 성분 비율을 구할 수 있다.
- <127> 본 발명의 수지 조성물은, 특히 유연성이 요구되는 용도에 유용하다. 유연성의 지표로서, 쇼어 A 정도가 이용된다. JIS K6253에 준거하여 측정한 값으로서는, 95° 이하가 바람직하다. 90° 이하가 보다 바람직하고, 85° 이하가 더욱 바람직하다.
- <128> 인장 측정(JIS K6251, 시료 두께 2 mm, 인장 속도 500 cm/분)에 있어서의 100% 인장 시의 강도는, 300 kg/cm² 이하가 바람직하다. 150 kg/cm² 이하가 보다 바람직하고, 90 kg/cm² 이하가 더욱 바람직하다. 경도는, 예를 들면, 수지 조성물 중의 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를 주체로 하는 수소 첨가 공중합체(B)의 함유량을 늘리거나, 상기 수소 첨가 공중합체(B) 중의 공액 디엔 단량체 단위의 함유량을 늘리거나, 또는 가소제를 첨가함으로써, 값을 낮출 수 있다.
- <129> 본 발명의 수지 조성물은, 그의 제조 방법에는 특별히 한정은 없고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 벤버리 믹서, 단축 스크류 압출기, 2축 스크류 압출기, 코니더, 다축 스크류 압출기 등의 일반적인 혼화기를 이용한 용융 혼련 방법 등을 사용할 수 있다.
- <130> 폴리페닐렌에테르는 유동성이 낮기 때문에, 수지 조성물의 제조에 있어서는 폴리페닐렌에테르(A)와 스티렌 수지 및/또는 올레핀 수지(C)를 미리 혼합하는 것이 바람직하다. 내블리딩성 면에서 스티렌 수지를 혼합하는 것이 보다 바람직하다. 폴리페닐렌에테르(A)와 스티렌 수지 및/또는 올레핀 수지(C)의 혼합 시에, 포스핀산 금

속염(D)이나 포스핀산 금속염 이외의 인계 난연제 (E)를 첨가할 수도 있다.

- <131> 포스핀산 금속염(D), 포스핀산 금속염 이외의 인계 난연제 (E)나 안료 등을 미리 혼련한 것, 즉 마스터배치를 사용할 수도 있다.
- <132> 본 발명의 수지 조성물은 난연성이 필요로 되는 다양한 용도에 사용할 수 있다. 예를 들면, 가전 부품, 자동차 부품 등의 전선의 피복 재료, 전력 케이블, 통신 케이블, 송전용 케이블 등의 피복 재료나 건축 재료 등에 바람직하게 사용할 수 있다. 이 중에서도 본 발명의 수지 조성물은 전선이나 케이블의 피복 재료 등의 분야에 바람직하게 사용할 수 있다.
- <133> 본 출원은, 2006년 8월 3일 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2006-212645)에 기초하는 것으로, 그 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

실시예

- <134> 이하, 실시예, 및 비교예에 의해 본 발명에 대해서 구체적으로 설명한다. 다만 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <135> (1) 수지 물성의 평가
- <136> (1-1) 결합 단위 함유량
- <137> 스티렌 단량체 단위, 부타디엔의 1,4-결합 단위 및 1,2-결합 단위, 에틸렌 단위 또는 부틸렌 단위량은, 하기 조건으로 핵자기 공명 스펙트럼 해석(NMR)에 의해 측정하였다.
- <138> 측정 기기: JNM-LA400(JEOL 제조, 상품명),
- <139> 용매: 중수소화클로로포름
- <140> 샘플 농도: 50 mg/ml,
- <141> 관측 주파수: 400 MHz,
- <142> 화학적 시프트 기준: TMS(테트라메틸실란),
- <143> 펄스 딜레이: 2.904초,
- <144> 스캔 횟수: 64회,
- <145> 펄스 폭: 45° ,
- <146> 측정 온도: 26℃
- <147> (1-2) 스티렌 중합체 블록 함유량
- <148> 스티렌 중합체 블록 함유량은, 미수소 첨가의 공중합체를 이용하여, 문헌 [I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429(1946)]에 기재된 사산화오스뮴 분해법으로 측정하였다. 미수소 첨가의 공중합체의 분해에는 오스뮴산의 0.1 g/125 ml 3급 부탄올 용액을 이용하였다.
- <149> (1-3) 중량 평균 분자량 및 분자량 분포
- <150> 하기 조건으로 폴리스티렌 환산 분자량으로서 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)를 산출하였다.
- <151> 장치: LC-10(시마즈 세이사꾸쇼 제조, 상품명),
- <152> 칼럼: TSKgelGMHXL(내경 4.6 mm×30 cm) 2개
- <153> 오븐 온도: 40℃,
- <154> 용매: 테트라히드로푸란(1.0 ml/분)
- <155> (1-4) 손실 정접(tan δ)의 피크 온도
- <156> 하기 조건으로 점탄성 스펙트럼을 측정함으로써 구하였다.

- <157> 장치: 점탄성 측정 해석 장치(형식 DVE-V4, 레올로지사 제조)
- <158> 변형: 0.1%,
- <159> 주파수: 1 Hz
- <160> (2) 난연성 수지 조성의 제조
- <161> (2-1) 폴리페닐렌에테르(A)
- <162> 폴리페닐렌에테르: 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르파우더(아사히 카세이 케미컬즈(주) 제조)를 이용하였다.
- <163> (2-2) 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를 주체로 하는 수소 첨가 공중합체 (B)의 제조
- <164> (2-2-1) 수소 첨가 촉매의 제조
- <165> 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를 주체로 하는 공중합체의 수소 첨가 반응에 이용한 수소 첨가 촉매는 하기의 방법으로 제조하였다.
- <166> 질소 치환한 반응 용기에 건조시키고, 정제한 시클로헥산 1 리터를 투입하고, 비스시클로펜타디에닐티타늄디클로라이드 100 밀리몰을 첨가하고, 충분히 교반하면서 트리메틸알루미늄 200 밀리몰을 포함하는 n-헥산 용액을 첨가하고, 실온에서 약 3 일간 반응시켰다.
- <167> (2-2-2) 수소 첨가 공중합체 (1)의 제조
- <168> 내용적이 10 L인 교반 장치 및 자켓 부착된 조형 반응기를 사용하여 배치 중합을 행하였다. 처음에, 시클로헥산 6.4 L, 스티렌 150 g을 첨가하고, 미리 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA)을 후술하는 n-부틸리튬의 Li 몰수의 0.35배몰이 되도록 첨가하고, n-부틸리튬의 Li의 몰수가 13.0 밀리몰이 되도록 첨가하였다. 초기 온도 65℃에서 중합하고, 중합 종료 후, 부타디엔 430 g과 스티렌 420 g을 함유하는 시클로헥산 용액(단량체 농도 22 중량%)를 60분간에 걸쳐서 일정 속도로 연속적으로 반응기에 공급하였다. 상기 중합 종료 후, 벤조산에틸을 n-부틸리튬의 Li 몰수의 0.65배몰이 되도록 첨가하여 공중합체를 얻었다.
- <169> 얻어진 공중합체의 스티렌 함유량은 57 중량%, 공중합체 중의 스티렌을 주체로 하는 중합체 블록의 함유량은 15 중량%, 스티렌 및 부타디엔을 주체로 하는 수소 첨가 공중합체 블록 중의 스티렌 함유율이 49 중량%, 부타디엔 중의 1,2-결합 단위는 22%였다.
- <170> 얻어진 공중합체에, 상기 수소 첨가 촉매를 중합체 100 중량부당 티탄으로서 100 ppm 첨가하고, 수소압 0.7 MPa, 온도 75℃에서 수소 첨가 반응을 행하였다. 얻어진 중합체 용액에, 안정제로서 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트를 수소 첨가 공중합체 100 질량부에 대하여 0.3 질량부 첨가하였다.
- <171> 얻어진 수소 첨가 공중합체의 중량 평균 분자량은 19×10^4 이고, 수소 첨가 공중합체 중에 포함되는 부타디엔의 이중 결합 중의 수소 첨가율은 99%였다. 또한, 점탄성 측정에 의해 얻어진 $\tan \delta$ 피크가 0℃에 존재하였다.
- <172> (2-2-3) 수소 첨가 공중합체 (2)의 제조
- <173> 내용적이 10 L인 교반 장치 및 자켓부 조형 반응기를 사용하여 배치 중합을 행하였다. 처음에, 시클로헥산 6.4 L, 스티렌 80 g을 첨가하고, 미리 TMEDA를 후술하는 n-부틸리튬의 Li 몰수의 0.25배몰이 되도록 첨가하고, n-부틸리튬의 Li의 몰수로서 10밀리몰이 되도록 첨가하였다. 초기 온도 65℃에서 중합하고, 중합 종료 후, 부타디엔 490 g과 스티렌 360 g을 함유하는 시클로헥산 용액(단량체 농도 22 중량%)를 60분간에 걸쳐서 일정 속도로 연속적으로 반응기에 공급하였다. 상기 중합 종료 후, 스티렌 70 g을 함유하는 시클로헥산 용액(단량체 농도 22 중량%)를 10분간에 걸쳐서 첨가하여 공중합체를 얻었다.
- <174> 얻어진 공중합체의 스티렌 함유량은 51 중량%, 공중합체 중의 스티렌을 주체로 하는 중합체 블록의 함유량은 15 중량%, 스티렌 및 부타디엔을 주체로 하는 수소 첨가 공중합체 블록중의 스티렌 함유율이 42 중량%, 부타디엔중의 1,2-결합 단위는 22%였다.
- <175> 얻어진 공중합체에, 상기 수소 첨가 촉매를 중합체 100 중량부당 티탄으로서 100 ppm 첨가하고, 수소압 0.7 MPa, 온도 75℃에서 수소 첨가 반응을 행하였다. 얻어진 중합체 용액에, 안정제로서 옥타데실-3-(3,5-디-t-부

틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트를 수소 첨가 공중합체 100 질량부에 대하여 0.3 질량부 첨가하였다.

- <176> 얻어진 수소 첨가 공중합체의 중량 평균 분자량은 16만이고, 수소 첨가 공중합체 중에 포함되는 부타디엔의 이중 결합 중의 수소 첨가율은 99%였다. 또한, 점탄성 측정에 의해 얻어진 $\tan \delta$ 피크가 -13°C 에 존재하였다.
- <177> (2-3) 성분 (C)의 스티렌 수지 및/또는 올레핀 수지
- <178> 스티렌 수지: 폴리스티렌(등급명: PS1, 아사히 카세이 제조, 상품명)
- <179> 올레핀 수지: 폴리프로필렌(등급명: SA510, 닛본 폴리올레핀 제조, 상품명)
- <180> (2-4) 성분 (D)의 포스핀산금속염
- <181> 포스핀산알루미늄(등급명: 엑솔리트 OP930, 클라리안트사 제조, 상품명)
- <182> (2-5) 성분 (E)
- <183> 인산에스테르:
- <184> (E)-1: CR-733(레조르신-비스(디페닐포스페이트), 다이하찌 가가꾸 제조, 상품명)
- <185> (E)-2: CR-741(비스페놀A-비스(디페닐포스페이트), 다이하찌 가가꾸 제조, 상품명)
- <186> 폴리인산멜라민:
- <187> (E)-3: MELAPUR200/70(시바 스페셜티 케미컬즈 제조, 상품명)
- <188> (2-6) 기타
- <189> 가소제: 파라핀 오일 PW90(이데미쯔 가가꾸 제조, 상품명)
- <190> (3) 수지 조성물 및 피복 전선의 제조 방법
- <191> 표 1에 나타내는 비율로 각 성분을 투입하고, 30 mm ϕ 2축 압출기를 이용하여 혼련 온도 260°C , 회전수 250 rpm에서 용융 혼합하여, 펠릿으로서 수지 조성물을 얻었다.
- <192> 얻어진 펠릿을 이용하여, 온도 280°C , 선속도 200 m/분 또는 150 m/분으로 구리선 1.2 ϕmm , 외경 2 ϕmm 의 피복 전선을 제조하였다.
- <193> (4) 수지 조성물의 실용 물성 평가 방법
- <194> (4-1) 압출 성형성
- <195> (3)에서 얻어진 피복 전선의 표면이 매끄러움을 육안으로 평가하였다.
- <196> <평가 기준>
- <197> ◇: 선속도 200 m/분으로 제조한 피복 전선의 표면이 매우 매끄럽고 요철이 없는 것
- <198> ○: 선속도 150 m/분으로 제조한 피복 전선의 표면이 매우 매끄럽고 요철이 없는 것
- <199> ×: 선속도 150 m/분으로 제조한 피복 전선의 표면이 조면화하고, 요철이 있는 것
- <200> (4-2) 내블리딩성
- <201> 샘플 (3)에서 얻어진 펠릿의 프레스 성형체(압력 100 kg/cm^2 , 두께 1 mm)
- <202> 상기 샘플을 5°C , 20°C 및 40°C 에서 1주간 방치한 후, 성형체 표면을 관찰하였다.
- <203> <평가 기준>
- <204> ○: 어떤 온도에서도 난연제가 블리딩하지 않은 것
- <205> ×: 어느 한 온도에서 블리딩한 것
- <206> (4-3) ABS 등의 다른 수지로의 내성분 이행성
- <207> 샘플: (4-2)에서 얻어진 펠릿의 프레스 성형체 샘플($2.5 \times 50 \times$ 두께 2.0 mm)

- <208> ABS 수지의 사출 성형체 상에 상기 샘플을 중첩하여, 하중 1 kg 하, 60℃ 48시간 후의 접촉부의 ABS면을 육안으로 관찰하였다.
- <209> <평가 기준>
- <210> ○: 외관상, 변화하지 않은 것
- <211> ×: 외관상, 액상 성분이 ABS 표면에 부착되어 있는 것
- <212> (4-4) 난연성
- <213> 샘플: (3)에서 얻어진 피복 전선(구리선 1.2 ϕ mm, 외경 2 ϕ mm)
- <214> UL1581에 준한 VW-1 연소성 시험을 행하였다.
- <215> <평가 기준>
- <216> ◇: 30초 이내에 불이 꺼진 것
- <217> ○: 60초 이내에 불이 꺼진 것
- <218> ×: VW-1 연소 시험에서 불합격인 것
- <219> (4-5) 유연성
- <220> 샘플: (3)에서 얻어진 펠릿의 성형체(두께 2 mm)
- <221> 상기 샘플의 인장 측정(JIS K6251, 인장 속도 500 cm/분)을 행하여, 유연성의 지표로 하였다. 100% 인장 시의 강도가, 350 kg/cm² 이하가 유연하여 바람직하다.
- <222> <평가 기준>
- <223> ◇: 100% 인장 시의 강도가 100 kg/cm² 이하
- <224> ○: 100% 인장 시의 강도가 100 kg/cm²를 초과하고 200 kg/cm² 이하
- <225> △: 100 % 인장 시의 강도가 200 kg/cm²를 초과하고 350 kg/cm² 이하
- <226> ×: 100% 인장 시의 강도가 350 kg/cm²를 초과한 것
- <227> [실시에 1 내지 7, 비교예 1 내지 4]
- <228> 실시예 1 내지 7, 비교예 1 내지 4의 평가 시험 결과를 표 1에 기재한다.
- <229> 성분 (A) 폴리페닐렌에테르 10 중량% 이상 45 중량% 미만, 성분 (B) 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를 주체로 하는 수소 첨가 공중합체 20 중량% 이상, 성분 (C) 스티렌 수지 및/또는 올레핀 수지 0 중량% 이상, 성분 (D) 포스핀산 금속염 2 중량% 이상을 포함함으로써, 비로소 높은 생산성, 높은 내블리딩성, ABS로의 높은 내성분 이행성, 높은 난연성 및 높은 유연성을 달성할 수 있다는 것을 알 수 있다.
- <230> 그 중에서도, 폴리페닐렌에테르 (A)의 1.5배량보다, 비닐 방향족 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를 주체로 하는 수소 첨가 공중합체 (B)의 양이 많으면, 유연성이나 생산성 또는 저비중에 관한 물성이 향상된다는 것을 알 수 있다. 또한, 포스핀산 금속염(D) 및 폴리인산멜라민을 병용하면 더욱 난연성이 향상된다는 것을 알 수 있다.

표 1

(단위: 중량부)

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	실시예 7
(A) 폴리페닐렌에테르	20	20	20	20	20	21	20	21	21	60	35
(B) 수소 첨가 공중합체(1)	59	59	59			57	59	59	64	19	44
수소 첨가 공중합체(2)				59	59						
(C) 폴리스티렌(PS)	10	10	5	10	10	11	10	10	10	10	10
폴리프로필렌(SA510)			5								
(D) 포스핀산 알루미늄	11	7	7	11	6	6					7
(E) -1 인산에스테르 1 * 1		4	4				11		5	11	4
(E) -2 인산에스테르 2 * 2								11			
(E) -3 폴리인산셀라민 * 3					5	5					
가소제 * 4						5			4		
쇼어 A 경도	82	79	78	78	76	76	77	85	79	>95	90
압축 성형성	○	◇	◇	○	○	◇	◇	◇	○	×	○
내불리당성	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○
ABS로의 내성분 이행성	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○
난연성	○	○	○	○	◇	◇	○	×	○	×	△
유연성	○	○	○	◇	◇	◇	○	×	○	×	△
* 1 (E) -1 C R-733 (레조르신-비스(다페닐포스페이트), 다이하제 가가꾸 제조, 상품명)											
* 2 (E) -2 C R-741 (비스페놀 A-비스(다페닐포스페이트), 다이하제 가가꾸 제조, 상품명)											
* 3 (E) -3 M E L A P U R 200/70 (사바 스페셜티 케미컬즈 제조, 상품명)											
* 4 파라핀 오일 PW90C(이데미쯔 가가꾸 제조, 상품명)											

산업상 이용 가능성

본 발명의 난연성 수지 조성물은 전선이나 케이블의 피복 재료 등의 분야에서 바람직하게 이용할 수 있다.