



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0045199  
(43) 공개일자 2017년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)  
C08L 23/08 (2006.01) C08L 23/16 (2006.01)  
C08L 23/22 (2006.01) C08L 27/06 (2006.01)  
C08L 27/24 (2006.01) C08L 47/00 (2006.01)  
E06B 5/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08K 3/04 (2013.01)  
C08K 3/0033 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7002862

(22) 출원일자(국제) 2015년08월27일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2017년02월01일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/074195

(87) 국제공개번호 WO 2016/031905

국제공개일자 2016년03월03일

(30) 우선권주장

JP-P-2014-172997 2014년08월27일 일본(JP)

(71) 출원인

세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤

일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2조메 4-4

(72) 발명자

시마모토 미치오

일본 사이타마켄 하스다시 구로하마 3535 세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 나이

야노 히데아키

일본 사이타마켄 하스다시 구로하마 3535 세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

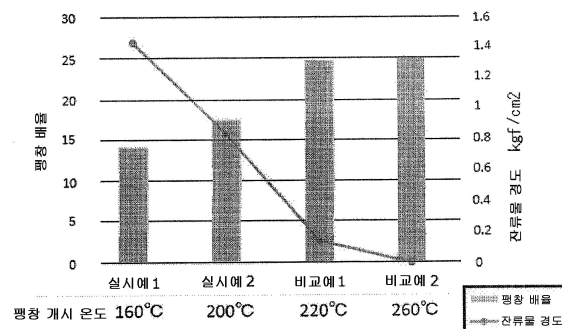
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 수지 조성물

(57) 요약

수지 조성물은, 수지 성분 100 중량부, 열팽창성 흑연 3 ~ 300 중량부, 및 무기 충전재 2 ~ 200 중량부를 함유하고, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가 수지 성분의 분해 개시 온도보다 낮다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*C08L 23/0853* (2013.01)

*C08L 23/16* (2013.01)

*C08L 23/22* (2013.01)

*C08L 27/06* (2013.01)

*C08L 27/24* (2013.01)

*C08L 47/00* (2013.01)

*E06B 5/168* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

수지 성분 100 중량부, 열팽창성 흑연 3 ~ 300 중량부, 및 무기 충전재 2 ~ 200 중량부를 함유하고, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가 수지 성분의 분해 개시 온도보다 낮은 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가, 수지 성분의 분해 개시 온도보다 15 °C 이상 낮은 수지 조성물.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가 200 °C 이하이고, 수지 성분의 분해 개시 온도가 200 °C 보다 높은 수지 조성물.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

수지 성분이 염소화 염화비닐 수지 또는 폴리염화비닐 수지이고, 또한 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도는 215 °C 이하이거나, 또는 수지 성분이 EVA (에틸렌-아세트산비닐 공중합 수지), EPDM, 폴리부텐 및 폴리부타디엔으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나이고, 또한 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도는 300 °C 이하인 수지 조성물.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

인 화합물 (인산에스테르 가소제를 제외한다) 을 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 구비한 내화 부재.

#### 청구항 7

제 6 항에 기재된 내화 부재를 구비한 장치.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] (관련 분야의 상호 참조)

[0002] 본원은, 2014년 8월 27일에 출원한 일본 특허출원 2014-172997호 명세서의 우선권의 이익을 주장하는 것으로, 당해 명세서는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서 중에 원용된다.

[0003] (기술 분야)

[0004] 본 발명은, 내화성의 성형체를 제조할 수 있는 수지 조성물에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0005] 합성 수지는 성형성이 양호하고, 균일한 제품을 대량으로 제조할 수 있기 때문에 건축 재료로서 널리 사용되고

있지만, 합성 수지는 용이하게 용융 또는 연소되어, 가스나 연기를 발생시키므로, 화재시의 안전성을 위하여 발연성이 낮고 내화성의 우수한 재료가 요구되고 있다. 특히, 도어나 창문의 새시에 있어서는, 단순히 재료가 잘 불타지 않을 뿐만 아니라, 설령 불탔다고 하더라도, 그 형상을 유지하고, 화염이 도어나 창밖(뒷측)으로 도는 것을 방지할 수 있는 재료가 요구되고 있다.

[0006] 이와 같은 요구에 대응하는 재료로서, 특허문헌 1, 2 에는 내화 성능을 발현함과 함께, 연소시의 저발연성을 발현하는 염소화폴리염화비닐계 수지 조성물이 기재되어 있고, 이 염소화폴리염화비닐계 수지 조성물은, 염소화폴리염화비닐계 수지, 인 화합물, 중화 처리된 열팽창성 흑연, 및 무기 충전제를 함유하고, 염소화폴리염화비닐계 수지 100 중량부에 대해, 인 화합물과 중화 처리된 열팽창성 흑연의 합계량이 20 ~ 200 중량부, 무기 충전제가 30 ~ 500 중량부, 중화 처리된 열팽창성 흑연 : 인 화합물의 중량비가 9 : 1 ~ 1 : 9 이다.

[0007] 나아가서는, 특허문헌 3 에는, 새시와 같은 단면 형상이 복잡한 이형 성형체를 장시간 안정적으로 압출 성형할 수 있는 염소화폴리염화비닐계 수지 조성물이 기재되어 있고, 이 염소화폴리염화비닐계 수지 조성물은, 염소화폴리염화비닐계 수지 100 중량부, 열팽창성 흑연 3 ~ 300 중량부, 무기 충전제 3 ~ 300 중량부, 및 가소제 20 ~ 200 중량부로 이루어지고, 인 화합물 (인산에스테르 가소제를 제외한다) 을 함유하지 않는다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평9-227747호  
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평10-95887호  
(특허문헌 0003) 일본 특허 제53522017호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 일반적으로, 열팽창성 수지 조성물에서는, 팽창성이 높으면 수지 조성물의 연소 후의 잔류물 경도가 현저하게 저하되기 때문에, 이들을 양립시키는 것은 곤란한 것으로 생각되고 있었지만, 상기의 문헌에서는 이러한 과제에 대해서는 연구되지 않았다.

[0010] 본 발명의 목적은, 고팽창성과 높은 잔류물 경도를 겸비한 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 뜻밖에도, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가 수지 성분의 분해 개시 온도보다 낮은 경우, 나아가서는, 그 차가 큰 경우에, 높은 팽창성과 연소 후의 높은 잔류물 경도가 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하는 데에 도달하였다.

[0012] 본 발명은 이하와 같다.

[0013] 항 1. 수지 성분 100 중량부, 열팽창성 흑연 3 ~ 300 중량부, 및 무기 충전제 2 ~ 200 중량부를 함유하고, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가 수지 성분의 분해 개시 온도보다 낮은 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

[0014] 항 2. 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가, 수지 성분의 분해 개시 온도보다 15 ℃ 이상 낮은, 항 1 에 기재된 수지 조성물.

[0015] 항 3. 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가 200 ℃ 이하이고, 수지 성분의 분해 개시 온도가 200 ℃ 보다 높은, 항 1 또는 항 2 에 기재된 수지 조성물.

[0016] 항 4. 수지 성분이 염소화 염화비닐 수지 또는 폴리염화비닐 수지이고, 또한 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도는 215 ℃ 이하이거나, 또는 수지 성분이 EVA (에틸렌-아세트산비닐 공중합 수지), EPDM, 폴리부텐 및 폴리부타디엔으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나이고, 또한 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도는 300 ℃ 이하인 항 1 ~ 3 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.

[0017] 항 5. 인 화합물 (인산에스테르 가소제를 제외한다) 을 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 항 1 ~ 4 중 어느

한 항에 기재된 수지 조성물.

항 6. 항 1 ~ 5 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 구비한 내화 부재.

항 7. 항 6 에 기재된 내화 부재를 구비한 장치.

### 발명의 효과

본 발명의 수지 조성물은, 장시간 안정적으로 압출 성형할 수 있고, 특히, 새시와 같은 단면 형상이 복잡한 이형 성형체를 장시간 안정적으로 압출 성형할 수 있음과 함께, 얻어진 성형체는 높은 팽창성과 높은 잔류물 경도를 갖기 때문에, 내화성이 우수하다.

### 도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명의 수지 조성물로부터 형성된 성형체를 새시 프레임에 형성한 내화창을 나타내는 개략 정면도이다.

도 2 는 각 시료의 팽창 배율과 잔류물 경도의 관계를 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 명세서에 있어서, 단수형 (a, an, the) 은, 본 명세서에서 별도 명시가 있는 경우 또는 문맥상 분명하게 모순되는 경우를 제외하고, 단수와 복수를 포함하는 것으로 한다.

본 발명의 수지 조성물은, 수지 성분 100 중량부, 열팽창성 흑연 3 ~ 300 중량부, 및 무기 충전제 2 ~ 200 중량부를 함유하고, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가 수지 성분의 분해 개시 온도보다 낮은 것을 특징으로 한다.

본 발명에 사용하는 수지 성분으로는, 열가소성 수지, 열경화성 수지 등의 합성 수지, 또는 고무 등이어도 된다.

열가소성 수지로는, 예를 들어, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리 (1-) 부텐 수지, 폴리펜텐 수지 등의 폴리올레핀 수지류, 폴리스티렌 수지류, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS) 계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리페닐렌 에테르 수지류, 아크릴 수지류, 폴리아미드 수지류, 폴리염화비닐 수지류, 폴리이소부틸렌 수지 등을 들 수 있다.

열경화성 수지로는, 예를 들어, 우레탄 수지, 이소시아누레이트 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 우레아 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 멜라민 수지, 디알릴프탈레이트 수지, 실리콘 수지 등을 들 수 있다.

고무로는, 예를 들어, 천연 고무, 부틸 고무, 실리콘 고무, 폴리클로로프렌 고무, 폴리부타디엔 고무, 폴리이소프렌 고무, 폴리이소부틸렌 고무, 스티렌·부타디엔 고무, 부타디엔·아크릴로니트릴 고무, 니트릴 고무, 에틸렌·프로필렌·디엔 공중합체 등의 에틸렌· $\alpha$ -올레핀 공중합체 고무 등의 고무 수지 등을 들 수 있다.

이들의 합성 수지 및/또는 고무는, 1 종 혹은 2 종 이상을 사용할 수 있다. 수지분 (分) 의 용융 점도, 유연성, 점착성 등의 조정을 위하여, 2 종 이상의 수지분을 블렌드한 것을 베이스 수지로서 사용해도 된다.

상기 수지 성분에는, 내화 성능을 저해하지 않는 범위에서, 가교나 변성이 실시되어도 된다. 상기 수지분의 가교나 변성을 실시하는 경우에는, 미리 수지분에 가교나 변성을 실시해도 되고, 후술하는 인 화합물이나 무기 충전제 등의 다른 성분의 배합시 또는 배합한 후에 가교나 변성을 실시해도 된다.

가교 방법에 대해서는, 특별히 한정되지 않고, 상기 수지분에 대해 통상적으로 실시되는 가교 방법, 예를 들어, 각종 가교제, 과산화물 등을 사용하는 가교 방법, 전자선 조사에 의한 가교 방법 등을 들 수 있다.

일 실시형태에서는, 수지 성분은 염소화 염화비닐 수지를 포함하고, 다른 실시형태에서는, 수지 성분은 EPDM, 폴리부텐 및 폴리부타디엔으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함한다.

염소화 염화비닐 수지는, 염화비닐 수지의 염소화물이고, 염소 함유량은 적어지면 내열성이 저하되고, 많아지면 용융 압출 성형하기 어려워지므로 60 ~ 72 중량% 의 범위인 것이 바람직하다.

염화비닐 수지는 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 임의의 염화비닐 수지이면 되고, 예를 들어, 염화비닐 단독 중합체 ; 염화비닐 모노머와 그 염화비닐 모노머와 공중합 가능한 불포화 결합을 갖는 모노머의 공중합체 ;

염화비닐 이외의 (공)중합체에 염화비닐을 그래프트 공중합한 그래프트 공중합체 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0034] 염화비닐 모노머와 공중합 가능한 불포화 결합을 갖는 모노머로는, 염화비닐 모노머와 공중합 가능하면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의  $\alpha$ -올레핀류 ; 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 비닐에스테르류 ; 부틸비닐에테르, 세틸비닐에테르 등의 비닐에테르류 ; 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산에스테르류 ; 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌 등의 방향족 비닐류 ; N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의 N-치환 말레이미드류 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0035] 염화비닐을 그래프트 공중합하는 (공)중합체로는, 염화비닐을 그래프트 (공)중합하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐-일산화탄소 공중합체, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-부틸아크릴레이트-일산화탄소 공중합체, 에틸렌-메틸메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 폴리우레탄, 염소화폴리에틸렌, 염소화폴리프로필렌 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0036] 염화비닐 수지의 평균 중합도는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 작아지면 성형체의 기계적 물성이 저하되고, 커지면 용융 점도가 높아져 용융 압출 성형이 곤란해지기 때문에, 600 ~ 1500 이 바람직하다.

[0037] 본 발명에 사용하는 EPDM 으로는, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌 및 가교용 디엔 모노머와의 삼원 공중합체를 들 수 있다.

[0038] EPDM 에 사용되는 가교용 디엔 모노머로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 5-프로필리텐-5-노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 5-비닐-2-노르보르넨, 5-메틸렌-2-노르보르넨, 5-이소프로필리텐-2-노르보르넨, 노르보르나디엔 등의 고리형 디엔류, 1,4-헥사디엔, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,5-헵타디엔, 6-메틸-1,5-헵타디엔, 6-메틸-1,7-옥타디엔 등의 사슬형 비공액 디엔류 등을 들 수 있다.

[0039] EPDM 은, 무니 점도 ( $ML_{1+4}$  100  $^{\circ}C$ ) 가 4 ~ 100 의 범위인 것이 바람직하고, 20 ~ 75 의 범위이면 보다 바람직하다.

[0040] 무니 점도가 4 이상이면 유연성이 우수하다. 또 무니 점도가 100 이하인 경우에는 지나치게 단단해지는 것을 방지할 수 있다.

[0041] 또한, 무니 점도는, EPDM 의 무니 점도계에 의한 점도의 척도를 말한다.

[0042] EPDM 은, 가교용 디엔 모노머의 함유량이 2.0 중량% ~ 20 중량% 의 범위인 것이 바람직하고, 5.0 중량% ~ 15 중량% 의 범위이면 보다 바람직하다.

[0043] 2.0 중량% 이상이면, 분자간의 가교가 진행되는 점에서 유연성이 우수하고, 또 20 중량% 이하인 경우에는 내후성이 우수하다.

[0044] 또 폴리부타디엔으로는, 시판품을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 이러한 폴리부타디엔으로는, 예를 들어, 쿠라프렌 LBR-305 (쿠라레사 제조) 등의 호모폴리머 타입, Poly bd (이데미츠 흥산사 제조) 등의 1,2-결합형 부타디엔과 1,4-결합형 부타디엔의 코폴리머 타입, 쿠라프렌 L-SBR-820 (쿠라레사 제조) 등의 에틸렌과 1,4-결합형 부타디엔과 1,2-결합형 부타디엔의 코폴리머 타입 등의 것을 들 수 있다.

[0045] 또 폴리부텐은, ASTM D 2503 에 준거한 방법으로 측정된 중량 평균 분자량이 300 ~ 2000 인 것이 바람직하다.

[0046] 중량 평균 분자량이 300 미만이면, 점도가 낮기 때문에, 성형 후, 성형품 표면에 상기 폴리부텐이 스며나오는 경향이 있다. 또 2000 을 초과하면, 점도가 커지기 때문에 압출 성형이 곤란해지는 경향이 있다.

[0047] 본 발명에 사용하는 폴리부텐으로는, 예를 들어, 이데미츠 석유 화학사 제조 「100R」 (중량 평균 분자량 : 940), 「300R」 (중량 평균 분자량 : 1450), 닛폰 석유 화학사 제조 「HV-100」 (중량 평균 분자량 : 970), AMOCO 사 제조 「H-100」 (중량 평균 분자량 : 940) 등을 들 수 있다.

[0048] 본 발명에 사용하는 수지 성분은, EPDM 에 대해 폴리부텐 및 폴리부타디엔 중 적어도 일방을 첨가한 것이, 성형성 향상의 면에서 바람직하다.

[0049] 수지 성분 100 중량부에 대한 상기 폴리부텐 및 폴리부타디엔 중 적어도 일방의 첨가량은, 1 ~ 30 중량부의 범위인 것이 바람직하고, 3 ~ 25 의 범위이면 보다 바람직하다.



- [0050] 열팽창성 흑연은, 종래 공지된 물질이며, 천연 인상(鱗狀) 그래파이트, 열분해 그래파이트, 키쉬 그래파이트 등의 분말을, 농황산, 질산, 셀렌산 등의 무기산과, 농질산, 과염소산, 과염소산염, 과망간산염, 중크롬산염, 과산화수소 등의 강산화제로 처리하여 그래파이트 중간 화합물을 생성시킨 것으로, 탄소의 층상 구조를 유지한 채의 결정 화합물이다.
- [0051] 열팽창성 흑연은, 산처리하여 얻어진 열팽창성 흑연이 암모니아, 지방족 저급 아민, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토금속 화합물 등으로 중화되어 있어도 된다.
- [0052] 지방족 저급 아민으로는, 예를 들어, 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민 등을 들 수 있다. 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토금속 화합물로는, 예를 들어, 칼륨, 나트륨, 칼슘, 바륨, 마그네슘 등의 수산화물, 산화물, 탄산염, 황산염, 유기산염 등을 들 수 있다. 이와 같이 열팽창성 흑연의 구체예로는, 예를 들어, 닛폰 화성사 제조 「CA-60S」 등을 들 수 있다.
- [0053] 열팽창성 흑연의 입도는, 지나치게 미세해지면 흑연의 팽창도가 작아, 발포성이 저하되고, 지나치게 커지면 팽창도가 크다는 점에서는 효과가 있지만, 수지와 혼련할 때에, 분산성이 나빠 성형성이 저하되고, 얻어진 압출 성형체의 기계적 물성이 저하되므로 20 ~ 200 메시인 것이 바람직하다.
- [0054] 열팽창성 흑연의 첨가량은, 적어지면 내화 성능 및 발포성이 저하되고, 많아지면 압출 성형하기 어려워지고, 얻어진 성형체의 표면성이 나빠지며, 기계적 물성이 저하되므로, 수지 성분 100 중량부에 대해 3 ~ 300 중량부이다.
- [0055] 열팽창성 흑연의 첨가량은, 수지 성분 100 중량부에 대해, 10 ~ 200 중량부의 범위이면 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 수지 조성물은, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가 수지 성분의 분해 개시 온도보다 낮음으로써, 높은 팽창성과 연소 후의 높은 잔류물 경도가 얻어진다. 수지 성분의 분해 개시 온도란, 고체의 수지 성분이 분해되고, 중량 감소가 확인되기 시작하는 온도를 가리킨다. 이 이유로서 이론에 속박되는 것은 바라지 않지만, 수지 조성물을 가열한 경우, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가 수지 성분의 분해 개시 온도보다 낮으면, 수지 성분이 분해되는 것보다 먼저 팽창성 흑연이 팽창을 개시하기 때문에, 팽창성 흑연의 단단한 단열층이 형성되고, 수지 성분의 분해가 지연화되고, 단열층의 간극을 매우도록 수지 성분이 배치되기 때문에, 높은 팽창성을 확보하면서, 높은 잔류물 경도도 유지하는 것으로 생각된다.
- [0057] 예를 들어, 수지 성분이 염소화 염화비닐 수지 또는 폴리염화비닐 수지인 경우, 통상적으로, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도는 215 °C 이하이고, 수지 성분이 EVA, EPDM, 폴리부텐 및 폴리부타디엔으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 경우, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도는 300 °C 이하이다.
- [0058] 일 실시형태에서는, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가, 수지 성분의 분해 개시 온도보다 15 °C 이상 낮다. 다른 일 실시형태에서는, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가, 수지 성분의 분해 개시 온도보다 15 ~ 80 °C 낮다. 다른 실시형태에서는, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가 200 °C 이하이고, 수지 성분의 분해 개시 온도가 200 °C 보다 높다. 다른 실시형태에서는, 수지 조성물은, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도 및 수지 성분의 분해 개시 온도보다 높은 온도에서, 열팽창성 흑연이 팽창 및 수지 성분이 분해되기에 충분한 시간 가열했을 경우에, 가열 후의 수지 조성물의 팽창 배율이 10 을 초과하고, 또한 잔류물 경도가 0.25 kgf/cm<sup>2</sup> 를 초과한다. 특히, 600 °C 에서 30 분 가열했을 경우에, 가열 후의 수지 조성물의 팽창 배율이 10 을 초과하고, 또한 잔류물 경도가 0.25 kgf/cm<sup>2</sup> 를 초과한다. 보다 바람직한 실시형태에서는, 잔류물 경도는 0.3 kgf/cm<sup>2</sup> 이상 2 kgf/cm<sup>2</sup> 이하이다. 더욱 바람직한 실시형태에서는, 잔류물 경도는 0.5 kgf/cm<sup>2</sup> 이상 2 kgf/cm<sup>2</sup> 이하이다. 팽창 배율은 수지 조성물의 시험편의 (가열 후의 시험편의 두께)/(가열 전의 시험편의 두께)로서 산출된다. 잔류물 경도는, 가열 후의 시험편을 공지된 압축 시험기에 걸어 압축하고, 과단점 응력을 측정함으로써 산출되지만, 본원에서는 압축 시험기로 0.25 cm<sup>2</sup> 의 압자로 0.1 cm/초의 속도로 압축하고, 과단점 응력을 측정한 것을 가리킨다.
- [0059] 무기 충전제는, 일반적으로 염화비닐 수지 성형체를 제조할 때에 사용되고 있는 무기 충전제이면, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 실리카, 규조토, 알루미늄, 산화아연, 산화티탄, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화철, 산화주석, 산화안티몬, 페라이트류, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 염기성 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산아연, 탄산바륨, 돈나이트, 하이드로탈사이트, 황산칼슘, 황산바륨, 석고 섬유, 규산칼슘, 텔크, 클레이, 마이카, 몬모릴로나이트, 벤토나이트, 활성 백토, 세피올라이트, 이모골라이트, 세리사이트, 유리 섬유, 유리 비즈, 실리카 벌룬, 질화알루미늄, 질화붕소, 질화규소, 카본 블랙, 그래파이트, 탄소 섬유, 탄소 벌룬, 목탄 분말, 각종 금속 분말, 티탄산칼륨, 황산마그네슘, 티탄산지르코니아납, 알루미늄보레이트, 황화

몰리브덴, 탄화규소, 스테인리스 섬유, 봉산아연, 각종 자성분(磁性粉), 슬래그 섬유, 플라이 애시, 탈수 오니 등을 들 수 있고, 탄산칼슘 및 가열시에 탈수되고, 흡열 효과가 있는 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄 등의 함유 무기물이 바람직하다. 또, 산화안티몬은 난연성 향상의 효과가 있으므로 바람직하다. 이들 무기 충전제는 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0060] 무기 충전제의 첨가량은, 적어지면 내화 성능이 저하되고, 많아지면 압출 성형하기 어려워지고, 얻어진 성형체의 표면성이 나빠지며, 기계적 물성이 저하되므로, 수지 성분 100 중량부에 대해 3 ~ 200 중량부이다.

[0061] 무기 충전제의 첨가량은, 수지 성분 100 중량부에 대해, 10 ~ 150 중량부의 범위이면 바람직하다.

[0062] 상기 서술한 바와 같이, 본 발명의 수지 조성물은, 수지 성분, 열팽창성 흑연, 및 무기 충전제를 함유하는데, 인 화합물(인산에스테르 가소제를 제외한다)을 함유하면, 압출 성형성이 저하되므로, 바람직하게는 인 화합물(인산에스테르 가소제를 제외한다)을 함유하지 않는다. 또한, 후술하는 가소제인 인산에스테르 가소제는 함유해도 된다.

[0063] 압출 성형성을 저해하는 인 화합물은 다음과 같다.

[0064] 적린,

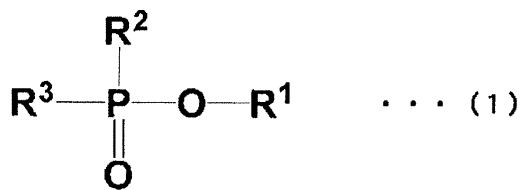
[0065] 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리자일레닐포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 자일레닐디페닐포스페이트 등의 각종 인산에스테르,

[0066] 인산 나트륨, 인산칼륨, 인산마그네슘 등의 인산 금속염,

[0067] 폴리인산암모늄류,

[0068] 하기 화학식 (1)로 나타내는 화합물 등을 들 수 있다.

[0069] [화학식 1]



[0070]

[0071] 식 중,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^3$  은, 수소, 탄소수 1 ~ 16의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 16의 아릴기를 나타내고,

[0072]  $\text{R}^2$  는, 수산기, 탄소수 1 ~ 16의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기, 탄소수 1 ~ 16의 직사슬형 혹은 분기형의 알콕시기, 탄소수 6 ~ 16의 아릴기, 또는 탄소수 6 ~ 16의 아릴옥시기를 나타낸다.

[0073] 상기 화학식 (1)로 나타내는 화합물로는, 예를 들어, 메틸포스포산, 메틸포스포산디메틸, 메틸포스포산디에틸, 에틸포스포산, 프로필포스포산, 부틸포스포산, 2-메틸프로필포스포산, t-부틸포스포산, 2,3-디메틸-부틸포스포산, 옥틸포스포산, 페닐포스포산, 디옥틸페닐포스포네이트, 디메틸포스포핀산, 메틸에틸포스포핀산, 메틸프로필포스포핀산, 디에틸포스포핀산, 디옥틸포스포핀산, 페닐포스포핀산, 디에틸페닐포스포핀산, 디페닐포스포핀산, 비스(4-메톡시페닐)포스포핀산 등을 들 수 있다.

[0074] 폴리인산암모늄류로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 폴리인산암모늄, 멜라민 변성 폴리인산암모늄 등을 들 수 있다.

[0075] 본 발명에 있어서는, 이들의 압출 성형성을 저해하는 인 화합물을 사용하는 것은 아니다.

[0076] 본 발명의 수지 조성물은, 가소제를 추가로 포함해도 된다. 일 실시형태에 있어서, 수지 성분이 염화비닐 수지인 경우, 본 발명의 수지 조성물은 가소제를 포함한다.

[0077] 가소제는, 일반적으로 염화비닐 수지 성형체를 제조할 때에 사용되고 있는 가소제이면, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 디-2-에틸헥실프탈레이트(DOP), 디부틸프탈레이트(DBP), 디헥틸프탈레이트(DHP), 디이소데실프탈레이트(DIDP) 등의 프탈산에스테르 가소제; 디-2-에틸헥실아디페이트(DOA), 디이소부틸아디페이트(DIBA), 디부틸아디페이트(DBA) 등의 지방산 에스테르 가소제; 에폭시화 대두유 등의 에폭시화 에스테르 가소제; 아



디프산에스테르, 아디프산폴리에스테르 등의 폴리에스테르 가소제 ; 트리-2-에틸헥실트리멜리테이트 (TOTM), 트라이소노닐트리멜리테이트 (TINTM) 등의 트리멜리트산에스테르 가소제 ; 트리메틸포스페이트 (TMP), 트리에틸포스페이트 (TEP) 등의 인산에스테르 가소제 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0078] 가소제의 첨가량은, 적어지면 압출 성형성이 저하되고, 많아지면 얻어진 성형체가 지나치게 부드러워지므로, 수지 성분 100 중량부에 대해, 20 ~ 200 중량부이다.

[0079] 본 발명의 수지 조성물에는, 그 물성을 저해시키지 않는 범위에서, 필요에 따라 염화비닐 수지 조성물의 열 성형시에 일반적으로 사용되고 있는, 인 화합물 이외의 열안정제, 활제, 가공 보조제, 열분해형 발포제, 산화 방지제, 대전 방지제, 안료 등이 첨가되어도 된다.

[0080] 열안정제로는, 예를 들어, 삼염기성 황산납, 삼염기성 아황산납, 이염기성 아인산납, 스테아르산납, 이염기성 스테아르산납 등의 납 열안정제 ; 유기 주석메르캅토, 유기 주석말레이트, 유기 주석라우레이트, 디부틸주석말레이트 등의 유기 주석 열안정제 ; 스테아르산아연, 스테아르산칼슘 등의 금속 비누 열안정제 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0081] 활제로는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 파라핀, 몬탄산 등의 왁스류 ; 각종 에스테르 왁스류 ; 스테아르산, 리시놀레산 등의 유기산류 ; 스테아릴알코올 등의 유기 알코올류 ; 디메틸비스아미드 등의 아미드 화합물 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0082] 가공 보조제로는, 예를 들어, 염소화폴리에틸렌, 메틸메타크릴레이트-에틸아크릴레이트 공중합체, 고분자량의 폴리메틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0083] 열분해형 발포제로는, 예를 들어, 아조디카르본아미드 (ADCA), 디니트로소펜타메틸렌테트라민 (DPT), p,p-옥시비스벤젠술포닐하이드라지드 (OBSh), 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN) 등을 들 수 있다.

[0084] 본 발명의 수지 조성물은, 통상적인 방법에 따라, 1 축 압출기, 2 축 압출기 등의 압출기로 130 ~ 170 °C 에서 용융 압출함으로써 장치의 성형체를 얻을 수 있다. 본 발명의 수지 조성물은, 창, 미닫이, 문 (즉 도어), 대문, 땀장지, 및 교창 등의 창호 ; 선박 ; 그리고 엘리베이터 등의 구조체에 내화성을 부여하기 위하여 사용되는데, 특히 본 발명의 수지 조성물은 성형성이 우수하기 때문에, 장치이고 단면 형상이 복잡한 형상에 적합시킨 이형 성형체를 용이하게 얻을 수 있다.

[0085] 따라서, 본 발명에는, 상기의 본 발명의 수지 조성물을 구비한, 성형체를 비롯한 내화 부재, 그리고 이러한 내화 부재를 구비한 창호도 포함된다. 예를 들어, 도 1 은, 본 발명의 수지 조성물로부터 형성된 성형체 (4) 를 부여한, 창호로서의 창 (1) 의 새시 프레임 (2) 을 나타내는 개략도이다. 이 예에서는, 새시 프레임은 2 개 내측 프레임 (2) 과, 내측 프레임 (2) 을 포위하는 1 개의 외측 프레임 (3) 을 갖고, 내측 프레임 (2) 및 외측 프레임 (3) 의 프레임 본체의 각 변을 따라, 내측 프레임 (2) 및 외측 프레임 (3) 의 내부에 성형체 (4) 가 장착되어 있다. 이와 같이 하여, 성형체 (4) 를 형성함으로써, 창 (1) 에 내화성을 부여할 수 있다.

[0086] 실시예

[0087] 이하에 도면을 참조하면서 실시예에 의해 본 발명을 상세하게 설명한다. 또한 본 발명은 이들의 실시예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0088] (실시예 1 ~ 2, 비교예 1 ~ 2)

[0089] 표 1 에 나타낸 소정량의 염소화 염화비닐 수지 (토쿠야마 적수사 제조 「HA-53F」, 중합도 1000, 염소 함유량 64.0 중량%, 분해 개시 온도 230 °C, 이하 「CPVC」라고 한다), 중화 처리된 열팽창성 흑연, 탄산칼슘 (시라이시 칼슘사 제조 「화이트론 BF300」), 삼산화안티몬 (니혼 정광사 제조 「파톡스 C」), 디이소데실프탈레이트 (제이·플러스사 제조 「DIDP」, 이하 「DIDP」라고 한다), Ca-Zn 복합 안정제 (미즈사와 화학사 제조 「NT-231」), 스테아르산칼슘 (사카이 화학사 제조 「SC-100」), 염소화폴리에틸렌 (웨이하이 금홍사 제조 「135A」) 및 폴리메틸 메타크릴레이트 (미즈비시 레이온사 제조 「P-530A」) 로 이루어지는 배합물을 1 축 압출기 (이케가이기관사, 65 mm 압출기) 에 공급하고, 150 °C 에서 단면 형상이 E 자상 (저변의 폭이 100 mm 이고, 저변의 양 단부 및 중앙으로부터 각각 50 mm 의 3 개의 측벽이 늘어져 형성된 형상이고, 저변의 두께는 3.0 mm, 측벽의 두께는 2.0 mm 이다) 의 장치 이형 성형체를 1 m/hr 의 속도로 2 시간 압출 성형하였다.

[0090] 열팽창성 흑연으로서 ADT 사 제조 「ADT501」 (팽창 개시 온도 160 °C) 을 사용한 경우를 실시예 1, ADT 사 제조

「ADT351」(팽창 개시 온도 200 ℃)을 사용한 경우를 실시예 2, 토소사 제조「GREP-EG」(팽창 개시 온도 220 ℃)를 사용한 경우를 비교예 1, 또는 에어 워터사 제조「MZ160」(팽창 개시 온도 260 ℃)을 사용한 경우를 비교예 2 로 하였다.

[0091] (성형성)

[0092] 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2 모두, 표면이 미려한 장척 이형 성형체를 2 시간 압출 성형할 수 있고, 2 시간 압출 성형한 후의 스크루 및 금형으로의 배합물의 부착도 없고, 성형성은 양호하였다.

[0093] (팽창 배율)

[0094] 얻어진 성형체로부터 제작한 시험편 (길이 100 mm, 폭 100 mm, 두께 2.0 mm)을 전기로에 공급하고, 600 ℃에서 30 분간 가열한 후, 시험편의 두께를 측정하고, (가열 후의 시험편의 두께)/(가열 전의 시험편의 두께)를 팽창 배율로서 산출하였다.

[0095] (잔류물 경도)

[0096] 팽창 배율을 측정한 가열 후의 시험편을 압축 시험기 (카토탉사 제조, 「핑거 필링 테스터」)에 공급하고, 0.25 cm<sup>2</sup>의 압자로 0.1 cm/초의 속도로 압축하고, 파단점 응력을 측정하였다.

[0097] 얻어진 성형체의 팽창 배율 및 잔류물 경도의 측정 결과는, 도 2에 나타내는 바와 같다. 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가 수지 성분의 분해 개시 온도보다 낮은 실시예 1, 2에서는, 비교적 높은 팽창 배율과 높은 잔류물 경도가 유지되고 있었지만, 열팽창성 흑연의 팽창 개시 온도가 수지 성분의 분해 개시 온도보다 높은 비교예 1, 2에서는 잔류물 경도가 급격하게 저하되고 있었다.

[0098] (잔류물의 형상 유지성)

[0099] 상기 잔류물 경도는 팽창 후의 잔류물의 경도의 지표가 되지만, 측정이 잔류물의 표면 부분에 한정되기 때문에, 잔류물 전체의 경도의 지표가 되지 않는 경우가 있으므로, 잔류물 전체의 경도의 지표로서 형상 유지성을 측정하였다. 잔류물의 형상 유지성은, 팽창 배율을 측정한 시험편의 양 단부를 손으로 잡고 들어올려, 그 때의 잔류물의 붕괴 용이성을 육안으로 측정한, 시험편이 붕괴되지 않고 들어올려진 경우를 PASS로 평가하고, 시험편이 붕괴되어 들어올려지지 않는 경우를 FAIL로 평가하였다.

표 1

			실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
배 합 물	CPVC		100	100	100	100
	열팽창성 흑연	ADT501	75	75	75	75
		ADT351				
		GREP-EG				
		MZ-160				
	탄산칼슘		27	27	27	27
	삼산화안티몬		10	10	10	10
	DIDP		97	97	97	97
	Ca-Zn복합 안정제		3	3	3	3
	스테아르산칼슘		4.5	4.5	4.5	4.5
잔류물의 형상 유지성	염소화폴리에틸렌		10	10	10	10
	폴리메틸메타크릴레이트		20	20	20	20
			PASS	PASS	FAIL	FAIL

[0100]

[0101] (실시예 3 ~ 22)

[0102] 표 2에 나타난 배합의 성분을 함유하는 배합물을, 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 2에 관하여 상기에 기재한 것과 마찬가지로 1축 압출기에 공급하고, 150 ℃에서 단면 형상이 E자상인 장척 이형 성형체를 1 m/hr의 속도로 2시간 압출 성형하였다.

[0103] 수지 성분으로서, 실시예 3 ~ 6에서는 CPVC, 실시예 7 ~ 10에서는 폴리염화비닐 수지 (중합도 1000, 분해 개시 온도 215 ℃, 「PVC」라고 한다), 실시예 11 ~ 15에서는 에틸렌-아세트산비닐 공중합 수지 (분해 개시 온도 225 ℃, 「EVA」라고 한다), 실시예 16 ~ 20에서는 에틸렌-프로필렌-디엔 고무 (분해 개시 온도 230 ℃, 「EPDM」이라고 한다), 실시예 21, 22에서는 에폭시 수지 (분해 개시 온도 275 ℃, 「에폭시」라고 한다)를 사용

하였다.

- [0104] 폴리인산암모늄은 클라리언트사 제조 「AP422」, 연화제는 이데미츠 홍산 주식회사 제조 「다이아나 프로세스 오일 PW-90」으로 하였다.
- [0105] (성형성)
- [0106] 실시예 3 ~ 22 모두, 표면이 미려한 장치 이형 성형체를 2 시간 압출 성형할 수 있고, 2 시간 압출 성형한 후의 스크루 및 금형으로의 배합물의 부착도 없고, 성형성은 양호하였다.
- [0107] (팽창 배율)
- [0108] 얻어진 성형체로부터 제작한 시험편 (길이 100 mm, 폭 100 mm, 두께 2.0 mm)를 전기로에 공급하고, 600 ℃에서 30 분간 가열한 후, 시험편의 두께를 측정하고, (가열 후의 시험편의 두께)/(가열 전의 시험편의 두께)를 팽창 배율로서 산출하였다.
- [0109] (잔류물 경도)
- [0110] 팽창 배율을 측정한 가열 후의 시험편을 압축 시험기 (카토탉사 제조, 「핑거 필링 테스터」)에 공급하고, 0.25 cm<sup>2</sup>의 압자로 0.1 cm/초의 속도로 압축하고, 파단점 응력을 측정하였다.
- [0111] 실시예 3 ~ 22의 성형체 모두, 실시예 1, 2와 마찬가지로, 비교적 높은 팽창 배율과 높은 잔류물 경도가 유지되고 있었다 (데이터 도시하지 않음).
- [0112] (잔류물의 형상 유지성)
- [0113] 상기 잔류물 경도는 팽창 후의 잔류물의 경도의 지표가 되지만, 측정이 잔류물의 표면 부분에 한정되기 때문에, 잔류물 전체의 경도의 지표가 되지 않는 경우가 있으므로, 잔류물 전체의 경도의 지표로서 형상 유지성을 측정하였다. 잔류물의 형상 유지성은, 팽창 배율을 측정한 시험편의 양 단부를 손으로 잡고 들어올려, 그 때의 잔류물의 붕괴 용이성을 육안으로 측정한, 시험편이 붕괴되지 않고 들어올려진 경우를 PASS로 평가하고, 시험편이 붕괴되어 들어올려지지 않는 경우를 FAIL로 평가하였다.

표 2

		실시예3	실시예4	실시예5	실시예6
배합물	CPVC	100	100	100	100
	열팽창성 흑연	ADT501			
		ADT351			
	폴리인산암모늄	0	100	0	0
	탄산칼슘	5	100	5	5
	삼산화안티몬	5	0	0	0
	DIDP	100	100	100	100
	염소화폴리에틸렌	10	10	10	10
	폴리메틸메타크릴레이트	20	20	20	20
잔류물의 형상 유지성		PASS	PASS	PASS	PASS

		실시예7	실시예8	실시예9	실시예10
배합물	PVC	100	100	100	100
	열팽창성 흑연	ADT501			
		ADT351			
	폴리인산암모늄	50	50	25	0
	폴리인산엘라민	0	0	0	25
	탄산칼슘	50	50	25	25
	DIDP	100	100	100	100
	염소화폴리에틸렌	10	10	10	10
	폴리메틸메타크릴레이트	20	20	20	20
잔류물의 형상 유지성		PASS	PASS	PASS	PASS

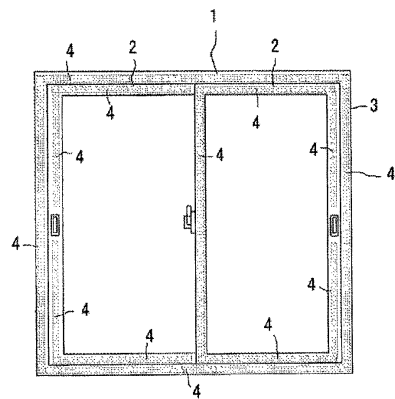
		실시예11	실시예12	실시예13	실시예14	실시예15
배합물	EVA	100	100	100	100	100
	열팽창성 흑연	ADT501				
		ADT351				
	폴리인산암모늄	50	50	25	0	0
	탄산칼슘	50	50	25	25	25
잔류물의 형상 유지성		PASS	PASS	PASS	PASS	PASS

		실시예16	실시예17	실시예18	실시예19	실시예20
배합물	EPDM	100	100	100	100	100
	열팽창성 흑연	ADT501				
		ADT351				
		GREP-EG				
	연화제	30	30	30	30	30
	폴리인산암모늄	50	50	50	0	0
	탄산칼슘	50	50	50	30	30
잔류물의 형상 유지성		PASS	PASS	PASS	PASS	PASS

		실시예21	실시예22
배합물	에폭시	100	100
	열팽창성 흑연	ADT501	
		ADT351	
	폴리인산암모늄	100	100
	탄산칼슘	100	100
잔류물의 형상 유지성		PASS	PASS

도면

도면1



도면2

