



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월06일
(11) 등록번호 10-0756217
(24) 등록일자 2007년08월31일

(51) Int. Cl.

C07F 9/09 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0094104

(22) 출원일자 2004년11월17일

심사청구일자 2004년11월17일

(65) 공개번호 10-2006-0053676

공개일자 2006년05월22일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030082421 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

제일모직주식회사

경상북도 구미시 공단동 290

(72) 발명자

홍상현

경기 군포시 수리동 설악아파트 857동 704호

안성희

서울 성동구 하왕십리동 1052번지 금호베스트빌

102동 503호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박용순

전체 청구항 수 : 총 8 항

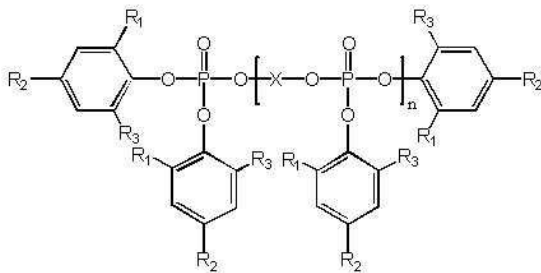
심사관 : 신건일

(54) 캡슐화 인계 난연제 및 이를 포함한 난연성 열가소성 수지조성물

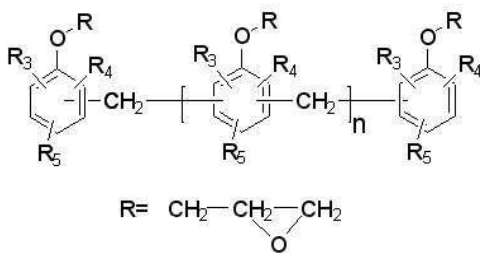
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식1의 방향족 인산 에스테르 화합물을 하기 화학식2의 에폭시 수지로 피복시켜 제조된 캡슐화 인계 난연제를 열가소성 수지에 적용한 것으로서, 휘발성이 개선되고 내열도 및 난연성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

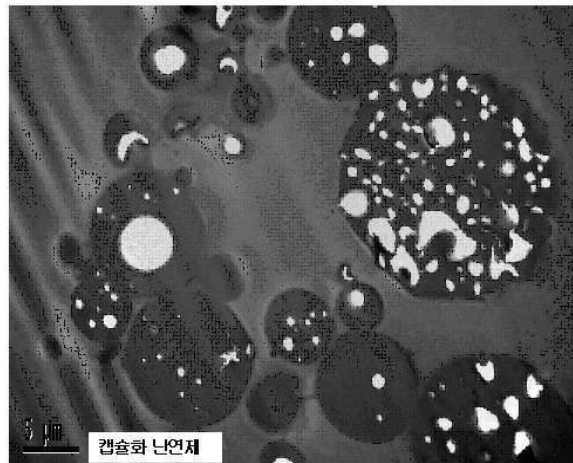
[화학식1]



[화학식2]



대표도 - 도1



(72) 발명자

김중현

서울 종로구 명륜동 아남아파트 101동 1801호

이준영

서울 은평구 불광동 17-496 성삼빌라 5동 401호

백경현

경기 고양시 일산구 일산2동 587-1 삼남아파트 가
동 306호

(56) 선행기술조사문헌

US 4440880 A

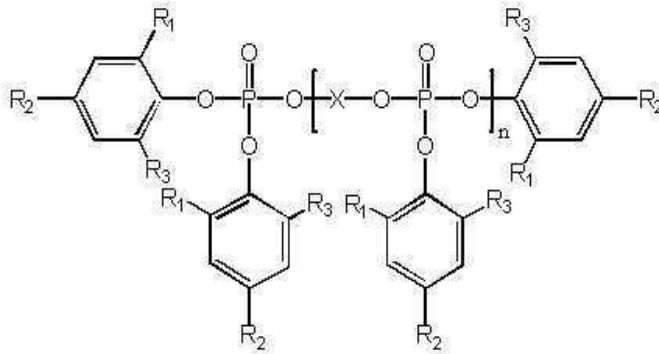
US 5561174 A

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식1의 구조를 갖는 방향족 인산 에스테르 화합물을 에폭시 수지로 피복한 것을 특징으로 하는 캡슐화 인계 난연제.

[화학식1]



단, R1, R2, R3는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C4의 알킬기이고, X는 C6-C20의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴기로써 레소시놀, 히드로퀴놀, 비스페놀-A의 디알콜로부터 유도된 것이며, n의 범위는 0 내지 4이다.

청구항 2

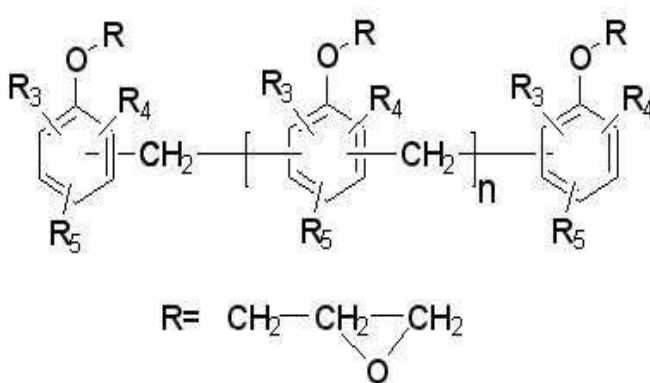
삭제

청구항 3

제 1 항에서,

상기 에폭시 수지는 하기 화학식2의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 캡슐화 인계 난연제.

[화학식2]



단, R3, R4, R5는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C4의 알킬기이고, n의 범위는 1 내지 1000이다.

청구항 4

제 1 항에서,

상기 방향족 인산 에스테르 화합물의 양은 상기 에폭시 수지 대비 25~200wt%인 것을 특징으로 하는 캡슐화 인계 난연제.

청구항 5

제 1 항에서,
 상기 에폭시 수지가 크레졸 노볼락 에폭시 수지인 것을 특징으로 하는 캡슐화 인계 난연제.

청구항 6

제 1 항에서,
 상기 방향족 인산 에스테르 화합물이 트리페닐 포스페이트인 것을 특징으로 하는 캡슐화 인계 난연제.

청구항 7

제1항 및 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에서,
 상기 캡슐화 인계 난연제 1 내지 50중량부 및 열가소성 수지 100중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

청구항 8

제 7 항에서,
 상기 열가소성 수지는 폴리 스티렌 수지(PS 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(ASA 수지), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 수지(SAN 수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(MBS 수지), 아크릴로니트릴-에틸아크릴레이트-스티렌 공중합체 수지(AES 수지), 폴리카보네이트 수지(PC), 폴리 페닐렌에테르 수지(PPE), 폴리 에틸렌 수지(PE), 폴리 프로필렌 수지(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리아미드(PA)계 수지 및 상기 수지들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

청구항 9

제 7 항에서,
 적하 방지제, 가소제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 상용화제, 안료 및 염료, 무기물 첨가제로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <2> 본 발명은 방향족 인산 에스테르 화합물을 에폭시 수지로 피복시켜 캡슐형태로 제조한 캡슐화 인계 난연제 및 이를 포함하는 난연성 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게 방향족 인산 에스테르 화합물을 에폭시 수지로 피복시켜 캡슐화 인계 난연제를 제조한 후 열가소성 수지에 적용하여, 휘발성이 개선되고 내열도 및 난연성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- <3> 열가소성 수지에 난연성을 부여하는 가장 잘 알려진 방법은 할로겐계 난연제를 첨가하여 난연성을 부여하는 것이다. 할로겐계 난연제는 수지의 종류에 관계없이 우수한 난연성을 발휘하지만 가공 시 산성 가스의 발생으로 인하여 금형 등 가공기기의 부식을 유발하며 연소 시에는 다이옥신, 퓨란 및 할로겐화 수소 가스 등 유독성 가스를 발생시킬 위험이 있다.
- <4> 이와 같은 할로겐계 난연제의 문제점을 해결하기 위한 대안으로 인을 포함한 화합물을 첨가하여 수지 조성물에 난연성을 부여하는 방법이 연구되어 왔다. 그러나, 인화합물은 열가소성 수지의 내열성을 저하시키고 쉽게 휘발되어 사출시 성형품의 외관을 나쁘게 하는 등 여러 단점을 가지고 있다.

<5> 따라서, 수지에 포함되는 난연제의 문제점을 해결하고자 난연제를 캡슐화하는 기술이 개발되어 왔다.

<6> US4,440,880에서는 공기 중에서 적인의 안정성을 증가시키기 위하여 멜라민 수지를 이용하여 적인을 캡슐화하는 방법이 제시되어 있다. 또한, 대한민국 특허 2002-0027783에서는 포름알데히드와 멜라민 수지를 이용하여 유기 인계 화합물을 피복시키는 방법이 제시되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<7> 본 발명에서는 방향족 인산 에스테르 화합물이 난연제로 열가소성 수지에 적용될 경우 발생하는 내열도 저하 및 휘발성 문제를 해결하고자, 유화중합을 이용하여 난연제를 에폭시 수지로 캡슐화시킨 캡슐화 인계 난연제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

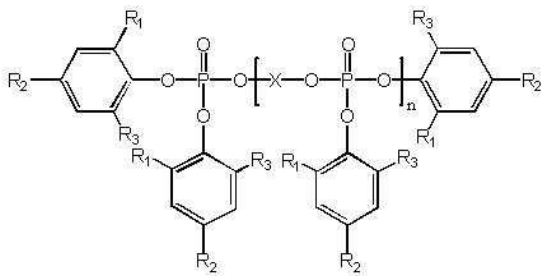
<8> 또한, 상기 캡슐화 인계 난연제를 적용함으로써, 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

<9> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 방향족 인산 에스테르 화합물을 에폭시 수지로 피복한 것을 특징으로 하는 캡슐화 인계 난연제를 제공한다.

<10> 본 발명은 일 실시예로, 상기 방향족 인산 에스테르 화합물이 하기 화학식1의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 캡슐화 인계 난연제를 제공한다.

<11> 화학식1

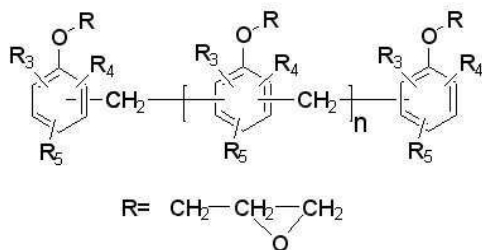


<12>

<13> 단, R1, R2, R3는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C4의 알킬기이고, X는 C6-C20의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴기로써 레소시놀, 히드로퀴놀, 비스페놀-A의 디알콜로부터 유도된 것이며, n의 범위는 0 내지 4이다.

<14> 본 발명은 일 실시예로, 상기 에폭시 수지가 하기 화학식2의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 캡슐화 인계 난연제를 제공한다.

<15> 화학식2



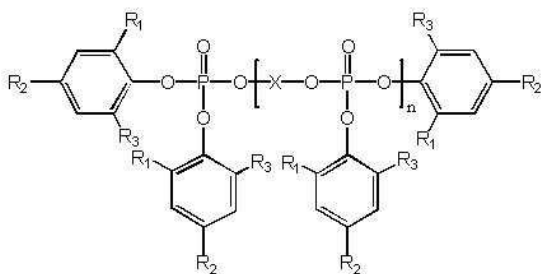
<16>

<17> 단, R3, R4, R5는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C4의 알킬기이고, n의 범위는 내지 1000이다.

<18> 본 발명은 일 실시예로, 상기 방향족 인산 에스테르 화합물의 양은 상기 에폭시 수지 대비 25~200wt%인 것을 특징으로 하는 캡슐화 인계 난연제를 제공한다.

<19> 본 발명은 일 실시예로, 상기 에폭시 수지가 크레졸 노볼락 에폭시 수지인 것을 특징으로 하는 캡슐화 인계 난연제를 제공한다.

- <20> 본 발명은 일 실시예로, 상기 방향족 인산 에스테르 화합물이 트리페닐 포스페이트인 것을 특징으로 하는 캡슐화 인계 난연제를 제공한다.
- <21> 본 발명은 다른 실시예로, 열가소성 수지 100중량부 및 상기 청구항 1 내지 5 중의 어느 한 항의 캡슐화 인계 난연제 1 내지 50중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- <22> 본 발명은 일 실시예로, 상기 열가소성 수지가 폴리 스티렌 수지(PS 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(ASA 수지), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 수지(SAN 수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(MBS 수지), 아크릴로니트릴-에틸아크릴레이트-스티렌 공중합체 수지(AES 수지), 폴리카보네이트 수지(PC), 폴리 페닐렌에테르 수지(PPE), 폴리 에틸렌 수지(PE), 폴리 프로필렌 수지(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리아미드(PA)계 수지 및 상기 수지들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- <23> 본 발명은 일 실시예로, 적하 방지제, 가소제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 상용화제, 안료 및 염료, 무기물 첨가제로 이루어진 군중에서 선택된 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- <24> 이하 본 발명의 수지 조성물의 각 성분들에 대하여 구체적으로 살펴본다.
- <25> (A) 열가소성 수지
- <26> 본 발명에서 사용할 수 있는 열가소성 수지의 종류는 기본적으로 제한이 없으며 보다 구체적인 예를 들면 다음과 같다. 폴리스티렌 수지(PS 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 수지(SAN 수지), 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(ASA 수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(MBS 수지), 아크릴로니트릴-에틸아크릴레이트-스티렌 공중합체 수지(AES 수지), 폴리카보네이트 수지(PC), 폴리 페닐렌에테르 수지(PPE), 폴리 에틸렌 수지(PE), 폴리 프로필렌 수지(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리아미드(PA)계 수지 및 상기 수지들의 공중합체 또는 이들을 혼합한 알로이(alloy)를 포함한다.
- <27> (B) 캡슐화 인계 난연제
- <28> 본 발명의 캡슐화 인계 난연제는 방향족 인산 에스테르 화합물을 에폭시 수지로 피복하여 캡슐화한 것으로, 상기 에폭시 수지에 대하여 상기 방향족 인산 에스테르 화합물은 25~200wt%, 바람직하게는 75%~200wt%이다.
- <29> (1) 방향족 인산 에스테르 화합물
- <30> 본 발명에서 사용하는 방향족 인산 에스테르 화합물은 하기의 화학식1로 나타내어 진다.
- <31> 화학식1



- <32>
- <33> 상기 화학식1에서 R₁, R₂, R₃는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C4의 알킬기이고, X는 C6-C20의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴기로서 레소시놀, 히드로퀴놀, 비스페놀-A 등의 디알콜로부터 유도된 것이다. 또한, n의 범위는 0~4이다.
- <34> 상기 화학식1에 해당되는 화합물로는, n이 0 인 경우 트리페닐포스페이트, 트리카레실포스페이트, 트리자이레닐포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4,6-트리메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4-디터셔리부틸

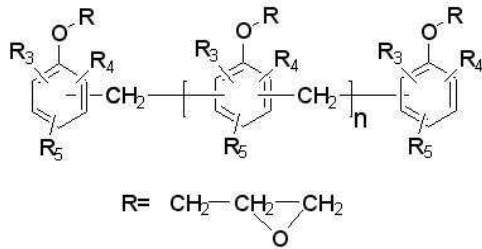
페닐)포스페이트, 트리(2,6-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등이 있으며, n이 1인 경우 레소시놀 비스(디페닐)포스페이트, 레소시놀비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 레소시놀비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 하이드로퀴놀비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 하이드로퀴놀비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등이 있다.

<35> 상기 방향족 인산 에스테르 화합물은 단독으로 사용되거나, 둘 이상의 혼합물로 사용 가능하다.

<36> (2) 에폭시 수지

<37> 본 발명에 사용되는 에폭시 수지는 하기 화학식2의 구조를 갖는다.

<38> 화학식2



<39>

<40> 상기 화학식2에서 R3, R4, R5는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C4의 알킬기이고, n은 1~1000, 바람직하게는 기계적 물성 및 가공성을 고려하여 1~300 범위의 것을 사용한다.

<41> (3) 캡슐화 인계 난연제의 제조 방법

<42> 캡슐화 인계 난연제의 제조는 방향족 인산 에스테르 화합물의 특성 및 제조된 입자의 크기를 고려하여 유화 중합법을 이용하여 제조하였으며, 크게 2단계로 나뉜다. 제1단계는 캡슐의 내부에 들어가게 될 방향족 인산 에스테르 화합물을 포함하는 에폭시 수지를 유화시키는 공정이고, 제2단계는 제조된 유화액을 가교반응에 의하여 네트워크 구조를 갖는 열경화성 캡슐입자로 제조하는 공정이다.

<43> 먼저 에폭시 수지, 방향족 인산 에스테르 화합물과 유화제를 0.5~2시간 동안 80~150℃의 건조오븐 속에서 함께 녹인다. 여기에 사용되는 유화제의 종류에는 제한이 없으나, 안정한 이중 에멀전의 제조를 위해 비이온성 유화제와 음이온성 유화제를 혼합 사용하였다. 두 가지 유화제를 혼합하여 사용할 경우 비이온성 유화제는 입자들의 입체적 안정성(steric stabilization)을 부여하고, 음이온성 유화제의 경우 정전기적 안정성(electrostatic stabilization)을 부여한다.

<44> 다음으로 에폭시 수지, 방향족 인산 에스테르 화합물과 유화제가 혼합된 용액을 50~80℃로 냉각한 후, 경화제를 에폭시와 방향족 인산 에스테르 화합물 대비 0.5~30wt%의 양으로 첨가하여 잘 혼합시킨다. 이때 사용하는 경화제는 아민 화합물, 산무수물, 아마이드 화합물, 페놀수지, 폴리아미드 수지 또는 폴리 설파이드 수지가 가능하지만, 바람직하게는 반응성 및 반응시간을 고려하여 아민류 경화제를 사용한다.

<45> 그런 다음, 유화를 진행시키기 위해 증류수를 천천히 첨가하여 고형분 함량이 20~50vol%가 되게 한 후, 균질화기에서 10,000~24,000rpm의 속도로 교반한다.

<46> 이렇게 유화된 용액을 이중 자켓 반응기 안에서 에폭시 수지 경화를 위해 반응온도 30~120℃ 및 100~1,000rpm의 교반속도로 1~6시간 캡슐화 반응을 진행시킨다.

<47> 반응결과 생성된 입자를 증류수와 유기 용매로 잘 씻은 후 오븐에서 건조시켜 캡슐화 인계 난연제를 얻는다.

<48> 본 발명의 난연성 열가소성 수지 제조에 있어서 용도에 따라 적하방지제, 충격보강제, 가소제, 무기물 첨가제, 열안정제, 산화방지제, 상용화제, 광안정제, 안료 및/또는 염료가 부가될 수 있다. 부가되는 상기 무기물 첨가제로는 석면, 유리섬유, 탈크, 세라믹 및 황산염 등이 있으며, 이들은 본 발명의 열가소성 수지 100중량부에 대하여 0~30중량부로 사용될 수 있다.

<49> 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있다. 단, 하기의 실시예는 본 발명의 예시를 위한 것이지, 발명의 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 따라서, 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

- <50> <실시예>
- <51> 1. 화합물의 준비
- <52> 실시예1 내지 3 및 비교예1 내지 3에서 사용된 열가소성 수지, 캡슐화 인계 화합물 등으로 다음의 것을 준비하였다.
- <53> (A) 열가소성 수지
- <54> (A1) 고무강화 폴리스티렌 공중합체(High Impact Polystyrene)
- <55> 통상의 방법으로 제조한 고무강화 폴리스티렌 수지로, 고무 함량은 9wt%, 고무 입자의 평균 크기는 1.5 μ m, 폴리스티렌의 중량 평균 분자량은 22만인 것을 사용하였다.
- <56> (A2) 그래프트 부타디엔-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지 (g-ABS 수지)
- <57> 부타디엔 고무 라텍스 50중량부에 그래프트 시키는 단량체로 스티렌 36중량부와 아크릴로니트릴 14중량부, 및 탈이온수 150중량부를 첨가한 후, 고형분에 대하여 올레인산칼륨 1.0중량부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.4중량부, 머캅탄계 연쇄이동제 0.2중량부, 포도당 0.4중량부, 황산철 수화물 0.01중량부, 피로포스페이트나트륨염 0.3중량부를 투입하고 5시간 동안 75 $^{\circ}$ C에서 반응시켰다. 그런 다음, 고형분에 대해 황산 0.4중량부를 투입하고 응고시켜 그래프트 부타디엔-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지(g-ABS)분말을 제조하였다.
- <58> (A3) 스티렌 함유 공중합체 수지 (SAN 수지)
- <59> (A31) 아크릴로니트릴 함유량이 25%인 SAN 수지
- <60> 스티렌 75중량부 및 아크릴로니트릴 25중량부에 탈이온수 120중량부, 아조비스이소부티로니트릴 0.15중량부, 트리칼슘포스페이트 0.4중량부 및 머캅탄계 연쇄이동제 0.2중량부를 투입하고 실온에서 80 $^{\circ}$ C까지 90분 동안 승온시킨 다음, 이 온도에서 180분간 반응시켰다. 이를 수세, 탈수 및 건조하여 아크릴로니트릴 함유량이 25%인 공중합체수지(SAN)제조하였다.
- <61> (A32) 아크릴로니트릴 함유량이 13%인 SAN 수지
- <62> 스티렌 87중량부 및 아크릴로니트릴 13중량부에 탈이온수 120중량부, 아조비스이소부티로니트릴 0.1중량부, 1,1'디(터셔리부틸퍼옥시)3,3',5트리메틸시클로헥산 0.2중량부, 트리칼슘포스페이트 0.4중량부 및 머캅탄계 연쇄이동제 0.2중량부를 투입하고 실온에서 80 $^{\circ}$ C까지 90분 동안 승온시킨 후, 이 온도에서 150분간 반응시켰다. 그런다음 다시 95 $^{\circ}$ C까지 승온하고, 120분간 반응시켰다. 이를 수세, 탈수, 건조하여 아크릴로니트릴 함유량이 13%인 공중합체수지(SAN)제조하였다.
- <63> (A4) 폴리카보네이트 수지 (PC 수지)
- <64> 중량 평균 분자량 25,000인 선형 비스페놀-A형 폴리카보네이트를 사용하였다.
- <65> (A5) 폴리페닐렌에테르 수지 (PPE 수지)
- <66> 고무강화 스티렌계 수지만으로는 난연성이 부족하고 내열성이 저하되기 때문에 폴리페닐렌에테르 수지를 첨가하여 사용하였다. 이러한 화합물로는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-에틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디페닐-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체, 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,5-트리에틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체가 있다.
- <67> 바람직하게는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르가 사용되며, 이중에서 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르를 사용한다.
- <68> 폴리페닐렌에테르의 중합도는 특별히 제한되지는 않지만 수지 조성물의 열안정성과 작업성을 고려하여 25 $^{\circ}$ C의 클로로포름 용매에서 측정된 고유점도가 0.2~0.8인 것이 바람직하다.
- <69> (B) 방향족 인산 에스테르 화합물 및 캡슐화 인계 난연제
- <70> (B1) 방향족 인산 에스테르 화합물
- <71> 녹는점이 48-50 $^{\circ}$ C인 흰색 고체 성상의 트리페닐 포스페이트(TPP)(대팔화학)를 사용하였다.

- <72> (B2) 캡슐화 인계 난연제
- <73> 상기 방향족 인산 에스테르를 에폭시 수지로 피복시키기 위해 크레졸 노볼락 에폭시 수지(국도화학, 상품명: YDCN-500-90P) 54g, TPP 54g, 비이온성 유화제로서 폴리옥시프로필렌(Pluronic F127®) 8.0g 및 음이온성 유화제로 SDBS (sodium dodecyl benzene sulfonate) 8.0g을 섞은 후, 1시간 동안 120℃의 건조오븐 속에서 함께 녹였다.
- <74> 다음으로 50~60℃로 냉각하고, 경화제로 1-(2-aminoethyl)piperazine (AEP) 5.4g를 첨가했다. 그 후 역상유화를 진행시키기 위해 증류수 400ml를 첨가한 후 균질화기(Omni, U.S.A)에서 12,000rpm의 교반속도로 5분간 강제유화 시켰다.
- <75> 유화된 용액을 이중자켓 반응기 안에서 에폭시 수지 경화를 위해 반응온도 80 ℃에서 500rpm의 교반속도로 2시간을 유지시켜 캡슐화 반응을 진행시켰다.
- <76> 반응이 완료된 후 증류수 2회 및 메틸 알콜로 2회에 걸쳐 세척작업을 한 후 60℃ 건조오븐 속에서 건조시켜 연노랑 파우더 성상의 캡슐화 인계 난연제를 얻었다.
- <77> 이 때 얻어진 캡슐화 인계 난연제는 인 4.3%, TPP 46%를 함유하는 것으로 측정되었다.
- <78> 도1은 캡슐화 인계 난연제의 TEM 사진이다.
- <79> (C) 적하 방지제
- <80> 적하 방지제로서 불소화 폴리올레핀계 수지(테프론7AJ®, Dupont사, 미국)를 사용하였다.
- <81> 2. 시편의 제조(실시예1 내지 3 및 비교예1 내지 3)
- <82> 상술한 바와 같이 준비된 화합물(A)~(C)를 하기 표1의 중량비로 섞어 통상의 이축 압출기에서 200~280℃범위에서 압출하여 펠렛을 제조했다.
- <83> 제조된 펠렛은 80℃에서 3시간 건조 후, 6 Oz 사출기에서 성형온도 180~280℃, 금형온도 40~80℃의 조건으로 사출하여 난연 시편 및 내열도 시편을 제조하였다.
- <84> 3. 실험
- <85> 제조된 시편은 UL 94 VB 난연 규정에 따라 난연도를 측정하였으며, ASTM D 1525에 준하여 5kgf 하중에서 내열도를 측정하였다. 또한, 휘발량은 수지 펠렛을 250℃에서 5분간 방치하면서 TGA(Thermogravimetric Analysis)를 사용하여 감소된 질량으로부터 측정하였다.

【표 1】

항 목	실시예 1	실시예 2	실시예3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
(A1) 고무강화 폴리스티렌 수지	65	-	-	65	-	-
(A2) g-ABS 수지	-	10	20	-	10	20
(A31) SAN 수지 (AN 함량 25%)	-	15	35	-	15	35
(A32) SAN 수지 (AN 함량 13%)	-	-	15	-	-	15
(A4) PC 수지	-	70	-	-	75	-
(A5) PPE 수지	35	-	30	35	-	30
(B1) TPP	-	-	-	10	14	10
(B2) 캡슐화 TPP	20	28	20	-	-	-
(C) 플루오르 수지	0.1	0.5	0.1	0.1	0.5	0.1
내열도 (°C)	93	96	90	83	85	78
UL94 난연도 (1/8")	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-1
휘발량 (250℃, 5분)	1.1%	1.5%	1.0%	8.5%	11.1%	9.0%

- <86>
- <87> 실시예1 내지 3와 비교예1 내지 3에서 보듯이 난연제로서 TPP를 사용하면 수지의 내열도 저하 및 휘발성 문제가

있으나, 이를 에폭시 수지로 피복시킨 캡슐화 인계 난연제를 사용하면 난연성의 저하 없이 내열도가 우수하고 및 휘발성이 감소하는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

<88> 열가소성 수지 조성물의 난연제로서 방향족 인산 에스테르 화합물을 에폭시 수지로 피복시켜 캡슐 형태로 제조한 캡슐화 인계 난연제를 사용하므로써, 방향족 인산 에스테르 화합물의 휘발성이 개선되고 내열도 및 난연성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 얻을 수 있었다.

도면의 간단한 설명

<1> 도1은 캡슐화 난연제의 TEM 사진이다.

도면

도면1

