

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁸

C08L 23/12 (2006.01)
C08K 5/5399 (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년01월27일
(11) 등록번호 10-0528082
(24) 등록일자 2005년11월04일

(21) 출원번호 10-1998-0044847
(22) 출원일자 1998년10월26일

(65) 공개번호 10-2000-0027029
(43) 공개일자 2000년05월15일

(73) 특허권자 삼성토탈 주식회사
충청남도 서산시 대산읍 독곳리 411-1

(72) 발명자 정인식
대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 107동1001호

홍종수
대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 108동902호

이성만
대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 107동703호

허만생
대전광역시 유성구 구암동 623-12

(74) 대리인 특허법인 원전

심사관 : 이하연

(54) 난연성 폴리프로필렌 수지 조성물

요약

본 발명은 난연성 및 높은 기계적 물성을 나타내는 난연성 폴리프로필렌 수지 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리프로필렌 수지를 주성분으로 하여 변성 폴리올레핀, 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체, 폴리에틸렌 수지, 가교결합제, 가교개시제로 이루어져 있으며, 이차 가공시키거나 연소시킬 때 유독가스가 발생되지 않고, 이차 가공성은 거의 저하되지 않으면서 이차 가공된 제품의 난연성이 높고, 충격강도는 그리 저하되지 않으면서 내열변형성 및 기계적 물성 또한 우수한 난연성 폴리프로필렌 수지 조성물에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 난연성 및 높은 기계적 물성을 나타내는 난연성 폴리프로필렌 수지 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리프로필렌 수지를 주성분으로 하여 변성 폴리올레핀, 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체, 폴리에틸렌 수지, 가교결합제, 가교개시제로 이루어져 있으며, 이차 가공시키거나 연소시킬 때 유독가스가 발생되지 않고, 이차 가공성은 거의 저하되지 않으면서 이차 가공된 제품의 난연성이 높고, 충격강도는 그리 저하되지 않으면서 내열변형성 및 기계적 물성 또한 우수한 난연성 폴리프로필렌 수지 조성물에 관한 것이다.

폴리프로필렌 수지는 우수한 가공특성, 내약품성, 내후성, 기계적 강도로 인해 가정용 전기제품, 건축자재, 내부장식재, 자동차 부품 등의 분야에서 폭넓게 사용되고 있으며 본래 인화성 물질이지만 난연특성을 부여하기 위해 각종 유기계 또는 무기계 난연제가 첨가된다.

이러한 난연제를 포함하는 난연성 폴리프로필렌 수지 조성물로서는 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄 또는 하이드로탈사이트와 같은 함수 무기 화합물을 폴리프로필렌 수지에 가함으로써 수득한 조성물(일본 공개특허공보 제53-92855호, 제54-29350호, 제54-77658호, 제56-26954호, 제57-87462호 및 제60-110738호), 용융지수가 0.01~2.0인 폴리에틸렌, 할로젠 화합물(예 ; 테카브로모디페닐 에테르 또는 도데카클로로-도데카하이드로메타노디벤조사이클로옥텐) 및 분말 활석, 고령토, 천청석, 실리카 및 규조암으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 무기충전재를 폴리프로필렌 수지에 가함으로써 수득한 조성물(일본 특허공보 제55-30739호) 및 암모늄 포스페이트(또는 아민포스페이트), 환구조에 =C=O(또는 =C=S 또는 =NH)가 삽입된 질소 화합물과 알데하이드와의 반응 생성물 또는 1,3,5-트리아진 유도체의 올리고머(또는 중합체)를 폴리프로필렌 수지에 가함으로써 수득한 조성물(일본 공개특허공보 제52-146452호 및 제59-147050호) 등이 있다.

그러나 난연성이 높은 조성물을 제조하기 위해 폴리프로필렌 수지에 수산화마그네슘과 같은 무기화합물을 가함으로써 제조된 조성물은 성형성이 저하되고, 테카브로모 페놀계 화합물을 폴리프로필렌에 가함으로써 수득한 조성물을 사용할 경우에는 성형성은 그리 나쁘지 않으며 조성물의 난연성은 높지만 이차 가공 또는 연소시에 유독 기체가 생성된다는 문제점을 갖고 있다.

또한, 일본 공개특허 공보 제52-146452호 및 제59-147050호에 기술된 조성물을 사용하는 경우에는 조성물의 이차 가공성은 거의 저하되지 않으며 부식기체 및 유독 기체도 거의 생성되지 않는다. 그러나, 이 조성물은 UL Subject 94(Underwrites Laboratories Incorporation)의 "기계부품용 플라스틱 물질에 대한 연소성 시험"중 수직연소시험을 기준으로 한 시험(이후, UL94 수직연소시험으로서 약칭된다)결과 1/16inch 두께에서 V-O의 난연성 등급을 나타내지만 1/32inch 두께에서는 V-O의 높은 난연성 등급을 수득하는 것이 어렵다. 그리고 상기 조성물은 내열변형성과 표면경도가 열세하여 이러한 기계적 물성이 요구되는 부품에 사용하기에 적합하지 않고, 상기 조성물중의 암모늄포스페이트 또는 아민포스페이트는 흡습성이 있으므로 다습조건, 예를 들어 우기 중에 성형제품의 표면상에서 암모늄포스페이트 또는 아민포스페이트의 누출(Breeding)이 심하게 발생한다. 결과적으로, 상기 조성물은 다습 조건하에서 성형제품의 전기절연을 크게 저하시키므로 전기절연물질로서 사용할 수 없는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 상기와 같은 문제를 개선하여 특정량의 변성 폴리올레핀, 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체, 폴리에틸렌 및 선택적으로 가교결합제, 가교개시제를 폴리프로필렌 수지에 가함으로써 조성물을 이차 가공시키거나 연소시킬 때 유독가스가 발생되지 않고, 이차 가공성은 거의 저하되지 않으며, 내열변형성 및 기계적 물성이 우수한 난연성 폴리프로필렌 수지 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 난연성 폴리프로필렌 수지 조성물은 주성분인 폴리프로필렌, 변성 폴리올레핀, 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체, 폴리에틸렌 수지로 이루어져 있으며, 추가로 가교결합제 및 가교개시제가 포함될 수도 있다.

본 발명에 따른 난연성 폴리프로필렌의 바람직한 조성을 예시하면 다음과 같다.

(1) 주성분인 폴리프로필렌 및 하기성분 (A) 내지 (C) [상기 성분들의 총합은 100중량%이다]를 함유하는 난연성 폴리프로필렌 수지 조성물 : (A) 변성 폴리올레핀 2~10중량%, (B) 암모늄폴리포스페이트와 열분해시에 난연성 기체 생성물 및 탄소성 잔사를 생성할 수 있는 하나 이상의 질소유기화합물을 혼합한 혼합물(이후엔 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체로서 약칭한다) 25~40중량%, (C) 폴리에틸렌 수지 7~20중량%.

(2) 주성분인 폴리프로필렌 및 하기성분 (A) 내지 (D) [상기 성분들의 총합은 100중량%이다]를 함유하는 난연성 폴리프로필렌 수지 조성물 : (A) 변성 폴리올레핀 2~10중량%, (B) 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체 25~40중량%, (C) 폴리에틸렌 수지 7~20중량%, (D) 가교결합제 1~10중량%.

(3) 주성분인 폴리프로필렌 및 하기성분 (A) 내지 (E) [상기 성분들의 총합은 100중량%이다]를 함유하는 난연성 폴리프로필렌 수지 조성물 : (A) 변성 폴리올레핀 2~10중량%, (B) 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체 25~40중량%, (C) 폴리에틸렌 수지 7~20중량%, (D) 가교결합제 1~10중량%, (E) 가교개시제 0.05~0.2 중량%.

본 발명에서 사용되는 폴리프로필렌 수지로는 결정성 폴리프로필렌 단독 중합체, 또는 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐 및 1-데센으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 화합물 하나 또는 상기 그룹 중에서 선택된 화합물 둘 이상의 혼합물과 주성분인 폴리프로필렌과의 결정성 공중합체가 사용될 수 있으며, 특히 결정성 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체가 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 변성 폴리올레핀은 폴리올레핀을 불포화 카르본산이나 유도체에 의하여 변성시킨 것이다. 폴리올레핀의 예로는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등이 있다.

상기 폴리올레핀을 변성시키기 위한 불포화 카르본산으로는 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산, 푸마르산, 소르빈산 등이 있고, 불포화 카르본산 유도체로는 산무수물, 에스테르, 아미드, 금속염 등이 있으며, 이들의 예로는 무수말레인산, 아크릴산 메틸, 메틸아크릴산 메틸 등이 있다. 상기 불포화 카르본산이나 그 유도체로써 폴리올레핀을 변성시키는 경우, 상기 물질 을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

폴리올레핀을 변성시키는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 종래의 공지된 방법을 이용할 수 있고, 이는 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있다. 예를 들어 폴리올레핀을 적당한 유기용매에 용해시켜 불포화 카르본산 및/또는 그 유도체와 라디칼 발생제를 첨가하여 혼련가공하는 방법이나 또는 상기의 각 성분을 압출기에 공급하여 그라프트 공중합을 택하는 방법이 이용될 수 있다.

상기 변성 폴리올레핀은 불포화 카르본산 및/또는 그 유도체의 부가량이 변성 폴리올레핀에 대하여 0.01~10.0중량%가 바람직하다. 그러나 변성전의 폴리올레핀이 결정성을 갖는 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌인 경우 그 부가량은 변성 폴리올레핀에 대하여 2.0~10중량%가 더 바람직하다. 변성 폴리올레핀의 수지 조성물내 혼합량은 전체 조성물 중량에 대하여 2~10중량%이다. 변성 폴리올레핀의 혼합량이 2중량% 미만의 경우, 암모늄 폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체가 주성분인 폴리프로필렌과의 상용성이 낮아 표면으로 유출이 되며 1/8inch 두께에서 5V의 난연성 등급을, 1/32inch 두께에서 V-O의 난연성 등급을 취득할 수 없고 기계적 물성저하가 많아진다. 혼합량이 10중량%를 초과하는 경우, 난연성 및 기계적 물성에 어떤 향상도 없다.

본 발명에서 사용되는 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물의 혼합체는 정제 없이 혼합물로 사용될 수 있다. 예를 들어 시판되는 암모늄폴리포스페이트와 질소 유기화합물의 혼합물인 스피름플람(Spimflam)MF82PP(상품명 : Montell Co., Ltd 제조) 또는 호스트플람(Hostflam)AP-750(상품명 : Hoexst Co., Ltd 제조)이 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용되는 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물의 혼합체중 질소 유기화합물은 질소 유기화합물, 폴리프로필렌 수지 및 암모늄폴리포스페이트의 혼합물을 점화 또는 불꽃점화에 의한 열분해시에 비연소성 기체 생성물(예 : 물, 이산화탄소, 암모늄 및 질소) 및 탄소성 잔사를 생성할 수 있는 하나 이상의 질소 유기화합물 또는 반응 생성물이다. 이러한 질소 유기화합물의 예는 에틸렌 우레아, 에틸렌 티오우레아, 히난토인, 헥사아이드로피리미딘-2-온, 피페라진과 디페닐 카보네이트의 반응생성물, 이미다졸린-2온과 이페닐 카보네이트의 반응 생성물, 2-피페라지닐렌-4-모르폴리노-1,3,5-트리아진의 올리고머 또는 중합체 등이다.

암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물의 혼합체의 수지 조성물내 혼합량은 전체 조성물 중량에 대하여 25~40중량%이다. 상기 혼합체의 혼합량이 25중량% 미만의 경우, 1/8inch 두께에서 5V의 난연성 등급을, 1/32inch 두께에서 V-O의 난연성 등급을 취득할 수 없다. 혼합량이 40중량%를 초과하는 경우, 난연성은 향상되거나 가공성 및 기계적 물성이 저하된다.

본 발명에서 폴리에틸렌 수지로서는 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌 및 저밀도 폴리에틸렌이 사용될 수 있는데, 성형 제품의 강성이 저하되는 것을 방지하기 위해 고밀도 폴리에틸렌을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리에틸렌 수지의 혼합량은 전체 조성물 중량에 대하여 7~20중량%, 바람직하게는 10~20중량%이다. 혼합량이 7중량% 미만인 경우 또는 혼합량이 20중량%를 초과하는 경우에는, UL 94 수직 연소 시험에서 1/8inch 두께에서는 5V의 난연성 등급을, 1/32inch 두께에서는 V-0의 난연성 등급을 취득할 수 없다.

본 발명에서 선택적인 첨가제로 사용될 수 있는 가교결합제로는 다작용성 단량체, 옥심 니트로소 화합물, 말레이니드 화합물 등이 예시될 수 있다. 예를 들어, 트리알릴 이소시아누레이트, (디)에틸렌글리콜, 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판, 트리아크릴레이트, 트리메틸올에틸렌, 트리아크릴레이트, 디비닐 피리딘, 퀴논 디옥심, 벤조퀴논 디옥심, p-니트로소페놀, N,N'-m-페닐렌-비스말레이미드 등이 예시될 수 있으며, 바람직하게는 다작용성(메타)아크릴레이트(예: 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트 또는 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트)가 사용된다. 가교결합제의 혼합량은 1.0~10중량%, 바람직하게는 1.0~7.0중량%이다. 1.0중량% 미만인 경우에는 조성물의 연소 중에 방적효과(Drip prevention effect)가 거의 없으며, 혼합량이 10중량%를 초과하는 경우에는 방적 효과가 전혀 향상되지 않는다.

본 발명에서 사용되는 가교개시제로서는 디큐밀 퍼옥사이드, 테르트 부틸 큐밀 퍼옥사이드, 비스 부틸 퍼옥시-아이소프로필 벤젠 등이 예시될 수 있으며, 바람직하게는 분산성 및 가공성이 우수하도록 비스 부틸 퍼옥시-아이소프로필 벤젠이 10중량%의 마스터 배치 형태로 존재하는 제품이 사용된다. 가교개시제의 혼합량은 10중량%의 마스터 배치 형태로서 0.05~0.2중량%가 바람직하다. 혼합량이 0.05중량% 미만인 경우 제조시 가교반응이 형성되지 않아 기계적 물성이 개선되지 않는다. 혼합량이 0.2중량%를 초과하는 경우 제조시 가교반응보다는 분자의 절단으로 기계적 물성이 개선되지 않는다.

또한 일반적으로 산화방지제, 대전방지제, 활제, 안료와 같이 폴리프로필렌 수지에 첨가될 수 있는 여러 가지 종류의 첨가제 및 디스테아릴 티오디프로피오네이트(DSTDP), 유리섬유 등을 본 발명의 조성물과 함께 사용할 수 있다.

본 발명의 난연성 폴리프로필렌 수지 조성물은 하기 방법에 의해 제조될 수 있다. 즉, 지정된 양의 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 변성 폴리올레핀, 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물의 혼합체, 가교결합제, 가교개시제 및 상기한 여러 가지 첨가제를 교반-혼합장치[예: Hensel 혼합기(상표명), 슈퍼 혼합기 또는 텀블러 혼합기]에 충전시키고, 상기 화합물을 1~10분 동안 교반-혼합시킨다. 이 혼합물을 170~220℃의 온도에서 압연기 또는 압출기를 사용하여 용융 및 혼련시켜 펠렛을 수득한다.

본 발명은 하기 실시예 및 비교예에 의하여 보다 구체적으로 이해될 수 있고, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것에 지나지 않으며 본 발명의 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

측정방법

1) 난연성

UL subject 94(Underwrites Laboratories Incorporation)의 "기계부품용 플라스틱 물질의 연소성 시험"중 수직연소시험을 수직상(V-O 또는 5V)에서 수행하는 것을 기준으로 한다.

사용된 시험분의 두께는 1/8inch(실시예 9 내지 15 및 비교예 10 내지 11), 1/32inch(실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 9)이다.

2) 열변형 온도

길이가 127.0mm이고 폭이 12.7mm이고 두께가 6.4mm인 시험시편을 사출성형기를 사용하여 성형시키고, ASTM의 D648 시험규격을 수행하는 것을 기준으로 한다.

3) 표면경도

표면경도: ASTM D785

4) IZOD 충격강도

IZOD 충격강도 : ASTM D256(Notched)

실시예 1

폴리프로필렌 수지로서 에틸렌 11.0중량%를 함유하며, 용융유량(2.16kg의 하중하 230℃에서 10분 동안의 용융수지의 용융 유동량)이 12g/10분인 결정성 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 5.0kg, 변성 폴리올레핀[CP4663(상품명) : 삼성종합화학(주) 제조] 500g, 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체[Spimflam MF82PP(상품명) ; Montel Co., Ltd 제조] 3.5kg, 폴리에틸렌 수지로서 용융유량(2.16kg의 하중하 190℃에서 10분 동안의 용융수지의 용융 유동량)이 8g/10분인 고밀도 폴리에틸렌 [J820A(상품명) : 삼성종합화학(주) 제조] 1.0kg, 디스테아릴 티오디프로피오네이트(DSTDP) 50g 및 첨가제로서 스테아르산 칼슘 10g을 Hensel 혼합기(상품명)에 충전시키고, 3분 동안 교반-혼합시켰다. 생성된 혼합물을 구경이 30mm인 압출기를 사용하여 200℃에서 용융-압출시켜 펠렛을 제조하였다.

비교예 1

폴리프로필렌 수지의 양을 5.5kg으로 대체하고 변성 폴리올레핀을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 성분들을 Hensel 혼합기(상품명)에 충전시키고, 교반-혼합시킨 후 생성된 혼합물을 실시예 1에서와 동일한 조건하에서 용융-압출시켜 펠렛을 제조하였다.

실시예 2 내지 3 및 비교예 2 내지 3

폴리프로필렌 수지 및 변성 폴리올레핀의 혼합량을 표 1에 나타난 양으로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 성분들을 Hensel 혼합기(상품명)에 충전시키고, 교반-혼합시킨 후 생성된 혼합물을 실시예 1에서와 동일한 조건하에서 용융-압출시켜 펠렛을 제조하였다.

실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 수득한 펠렛들을 100℃에서 3시간 동안 건조시키고, 실린더의 최대온도가 220℃로 고정된 사출성형기를 사용하여 성형시켜, 난연성 및 기계적 물성을 시험하기 위한 일정 시험편을 제조한 후, 난연성, 기계적 물성을 측정하여 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1에 나타난 바와 같이 변성 폴리올레핀을 가할 경우, 난연성은 개선되었으며 변성 폴리올레핀의 조성량은 2.0~10중량%가 바람직한 것으로 밝혀졌다.

실시예 4

폴리프로필렌 수지로서 에틸렌 11.0중량%를 함유하며 용융유량(2.16kg의 하중하 230℃에서 10분 동안의 용융수지의 용융 유동량)이 12g/10분인 결정성 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 5.3kg, 변성 폴리올레핀 [CP4663(상품명) : 삼성종합화학(주) 제조] 500g, 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체 [Spimflam MF82PP(상품명) ; Montel Co., Ltd 제조] 3.5kg, 폴리에틸렌 수지로서 용융유량(2.16kg의 하중하 190℃에서 10분 동안의 용융수지의 용융 유동량)이 8g/10분인 고밀도 폴리에틸렌 [J820A(상품명) : 삼성종합화학(주) 제조] 700kg, 디스테아릴 티오디프로피오네이트(DSTDP) 50g 및 첨가제로서 스테아르산 칼슘 10g을 Hensel 혼합기(상품명)에 충전시키고, 3분 동안 교반-혼합시켰다. 생성된 혼합물을 구경이 30mm인 압출기를 사용하여 200℃에서 용융-압출시켜 펠렛을 제조하였다.

비교예 4

폴리프로필렌 수지의 양을 6.0kg으로 대체하고 폴리에틸렌 수지를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 4에서와 동일한 성분들을 Hensel 혼합기(상품명)에 충전시키고, 교반-혼합시킨 후 생성된 혼합물을 실시예 1에서와 동일한 조건하에서 용융-압출시켜 펠렛을 제조하였다.

실시예 5 내지 6 및 비교예 5 내지 6

폴리프로필렌 수지 및 폴리에틸렌 수지의 혼합량을 표 1에 나타난 양으로 대체하는 것을 제외하고는, 실시예 4에서와 동일한 성분들을 Hensel 혼합기(상품명)에 충전시키고 교반-혼합시킨 후, 생성된 혼합물을 실시예 4에서와 동일한 조건하에서 용융-압출시켜 펠렛을 제조하였다.

실시에 4 내지 6 및 비교예 4 내지 6에서 수득한 펠렛들을 100℃에서 3시간 동안 건조시키고, 실린더의 최대온도가 220℃로 고정된 사출성형기를 사용하여 성형시켜 난연성 및 누출 저항성 그리고 기계적 물성을 시험하기 위한 일정 시험편을 제조하였다. 시험편의 난연성 및 기계적 물성을 측정하였고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1에 나타난 바와 같이, 폴리에틸렌 수지를 가할 경우 UL94 수직연소시험에서 난연성이 개선되었다. 1/8inch 두께에서 5V의 난연성 등급을, 1/32inch 두께에서 V-O의 난연성 등급을 수득하기 위해서는 폴리에틸렌 수지의 조성량이 7~20중량%가 바람직한 것으로 밝혀졌다.

실시예 7

폴리프로필렌 수지로서 에틸렌 11.0중량%를 함유하며 용융유량(2.16kg의 하중하 230℃에서 10분 동안의 용융수지의 용융 유동량)이 12g/10분인 결정성 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 6kg, 변성 폴리올레핀[CP4663(상품명 : 삼성중합화학(주) 제조] 500g, 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체[Spimflam MF82PP(상품명) : Montel Co., Ltd 제조] 2.5kg, 폴리에틸렌 수지로서 용융유량(2.16kg의 하중하 190℃에서 10분 동안의 용융수지의 용융 유동량)이 8g/10분인 고밀도 폴리에틸렌[J820A(상품명) : 삼성중합화학(주) 제조] 1.0kg, 디스테아릴 티오디프로피오네이트(DSTDTP) 50g 및 첨가제로서 스테아르산 칼슘 10g을 Hensel 혼합기(상품명)에 충전시키고, 3분 동안 교반-혼합시켰다. 생성된 혼합물을 구경이 30mm인 압출기를 사용하여 200℃에서 용융-압출시켜 펠렛을 제조하였다.

비교예 7

폴리프로필렌 수지의 양을 6.5kg으로 대체하고 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체 조성량을 2.0kg으로 대체하는 것을 제외하고는, 실시예 7에서와 동일한 성분들을 Hensel 혼합기(상품명)에 충전시키고, 교반-혼합시킨 후 생성된 혼합물을 실시예 7에서와 동일한 조건하에서 용융-압출시켜 펠렛을 제조하였다.

실시예 8 및 비교예 8

폴리프로필렌 수지 및 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체의 혼합량을 표 2에 나타난 양으로 대체하는 것을 제외하고는, 실시예 7에서와 동일한 성분들을 Hensel 혼합기(상품명)에 충전시키고, 교반-혼합시킨 후, 생성된 혼합물을 실시예 8에서와 동일한 조건하에서 용융-압출시켜 펠렛을 제조하였다.

실시에 7 내지 8 및 비교예 7 내지 8에서 수득한 펠렛들을 100℃에서 3시간 동안 건조시키고, 실린더의 최대온도가 220℃로 고정된 사출성형기를 사용하여 성형시켜, 난연성 및 기계적 물성을 시험하기 위한 일정 시험편을 제조한 후 난연성 및 기계적 물성을 측정한 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2에 나타난 바와 같이, 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체의 혼합량은 특정함량이 가해져야 하며, 1/8inch 두께에서 5V의 난연성 등급 또는 1/32inch 두께에서 V-O의 난연성 등급을 수득하기 위해서는 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체의 조성량은 25~40중량%가 바람직한 것으로 밝혀졌다.

실시예 9

폴리프로필렌 수지로서 에틸렌 11.0중량%를 함유하며 용융유량(2.16kg의 하중하 230℃에서 10분 동안의 용융수지의 용융 유동량)이 12g/10분인 결정성 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 4.5kg, 변성 폴리올레핀[CP4663(상품명) : 삼성중합화학(주) 제조] 500g, 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체[Spimflam MF82PP(상품명) : Montel Co., Ltd 제조] 3.5kg, 폴리에틸렌 수지로서 용융유량(2.16kg의 하중하 190℃에서 10분 동안의 용융수지의 용융 유동량)이 8g/10분인 고밀도 폴리에틸렌[J820A(상품명) : 삼성중합화학(주) 제조] 1.0kg, 가교결합체(펜타 에리트릴톨 트리아크릴레이트) 250g, 디스테아릴 티오디프로피오네이트(DSTDTP) 50g 및 첨가제로서 스테아르산 칼슘 10g을 Hensel 혼합기(상품명)에 충전시키고 3분 동안 교반-혼합시킨 후, 생성된 혼합물을 구경이 30mm인 압출기를 사용하여 200℃에서 용융-압출시켜 펠렛을 제조하였다.

비교예 9

폴리프로필렌 수지의 양을 3.0kg으로 대체하고 가교결합제를 1.5kg으로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 9에서와 동일한 성분들을 Hensel 혼합기(상표명)에 충전시키고 교반-혼합시킨 후, 생성된 혼합물을 실시예 9에서와 동일한 조건하에서 용융-압출시켜 펠렛을 제조하였다.

실시예 10 내지 11

폴리프로필렌 수지 및 가교결합제의 혼합량을 표 2에 나타난 양으로 대체하는 것을 제외하고는, 실시예 9에서와 동일한 성분들을 Hensel 혼합기(상표명)에 충전시키고 교반-혼합시킨 후, 생성된 혼합물을 실시예 9에서와 동일한 조건하에서 용융-압출시켜 펠렛을 제조하였다.

실시예 9 내지 11 및 비교예 9에서 수득한 펠렛들을 100℃에서 3시간 동안 건조시키고, 실린더의 최대온도가 220℃로 고정된 사출성형기를 사용하여 성형시켜 난연성 및 기계적 물성을 시험하기 위한 일정 시험편을 제조한 후, 난연성 및 기계적 물성을 측정된 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2에 나타난 바와 같이, 가교결합제를 가할 경우 UL94 수직연소시험에서 난연성이 개선되었다. 1/8inch 두께에서는 5V의 난연성 등급을, 1/32inch 두께에서는 V-O의 난연성 등급을 수득하기 위해서는 가교결합제의 조성량이 1.0~10중량%가 바람직한 것으로 밝혀졌다.

실시예 12

폴리프로필렌 수지로서 에틸렌 11.0중량%를 함유하며 용융유량(2.16kg의 하중하 230℃에서 10분 동안의 용융수지의 용융 유동량)이 12g/10분인 결정성 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 4.74kg, 변성 폴리올레핀[CP4663(상표명) : 삼성종합화학(주) 제조] 500g, 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체 [Spimflam MF82PP(상표명) ; Montel Co., Ltd 제조] 3.5kg, 폴리에틸렌 수지로서 용융유량(2.16kg의 하중하 190℃에서 10분 동안의 용융수지의 용융 유동량)이 8g/10분인 고밀도 폴리에틸렌[J820A(상표명) : 삼성종합화학(주) 제조] 1.0kg, 가교결합제 250g, 가교개시제 100g, 디스테아릴티오디프로피오네이트(DSTDP) 50g 및 첨가제로서 스테아르산 칼슘 10g을 Hensel 혼합기(상표명)에 충전시키고, 3분 동안 교반-혼합시켰다. 생성된 혼합물을 구경이 30mm인 압출기를 사용하여 200℃에서 용융-압출시켜 펠렛을 제조하였다.

비교예 10

폴리프로필렌 수지의 양을 4.748kg으로 대체하고 가교개시제를 20g으로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 12에서와 동일한 성분들을 Hensel 혼합기(상표명)에 충전시키고 교반-혼합시킨 후, 생성된 혼합물을 실시예 13에서와 동일한 조건하에서 용융-압출시켜 펠렛을 제조하였다.

실시예 13 내지 14 및 비교예 10 내지 11

폴리프로필렌 수지 및 가교개시제의 혼합량을 표 3에 나타난 양으로 대체하는 것을 제외하고는, 실시예 11에서와 동일한 성분들을 Hensel 혼합기(상표명)에 충전시키고 교반-혼합시킨 후, 생성된 혼합물을 실시예 13에서와 동일한 조건하에서 용융-압출시켜 펠렛을 제조하였다.

실시예 12 내지 14 및 비교예 10 내지 11에서 수득한 펠렛들을 100℃에서 3시간 동안 건조시키고, 실린더의 최대온도가 220℃로 고정된 사출성형기를 사용하여 성형시켜, 난연성 및 기계적 물성을 시험하기 위한 일정 시험편을 제조한 후, 시험편의 난연성 및 기계적 물성을 측정된 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3에 나타난 바와 같이, 가교개시제를 가할 경우 가교결합제와 반응을 형성하여 열변형 온도 및 표면경도가 개선되었다. UL94 수직연소시험에서 난연성을 나타내면서 1/8inch 두께에서는 5V의 난연성 등급을, 1/32inch 두께에서는 V-O의 난연성 등급을 수득하고 열변형 온도 및 표면경도 등 기계적 물성이 개선되기 위해서는 가교개시제의 조성량이 0.05~0.2중량%가 바람직한 것으로 밝혀졌다.

표 1

구분	조성(중량%)				실험결과			
	(A)	(B)	(C)	(P)	난연성 (1/32inch)	열변형 온도(°C)	표면경도 (R-Scale)	IZOD 충격강도 (kg.cm/cm)
실시예 1	5	35	10	50	V-0	122	84	4.1
실시예 2	2	35	10	53	V-0	120	82	4.0
실시예 3	10	35	10	45	V-0	123	85	3.9
비교예 1	0	35	10	55	V-2	113	80	3.8
비교예 2	1	35	10	54	V-2	114	81	3.9
비교예 3	15	35	10	40	V-2	124	83	3.2
실시예 4	5	35	7	53	V-0	125	86	3.5
실시예 5	5	35	10	50	V-0	122	84	4.1
실시예 6	5	35	20	40	V-0	112	78	5.8
비교예 4	5	35	0	60	V-2	126	92	3.0
비교예 5	5	35	3	57	V-2	125	89	3.2
비교예 6	5	35	25	35	측정불가	측정불가	측정불가	측정불가

표 2

구분	조성(중량%)					실험결과			
	(A)	(B)	(C)	(D)	(P)	난연성*	열변형온도(°C)	표면경도 (R-Scale)	IZOD 충격강도 (kg.cm/cm)
실시예 7	5	25	10		60	V-0	120	85	4.3
실시예 8	5	40	10		45	V-0	123	83	3.7
비교예 7	5	20	10		65	V-2	119	90	4.6
비교예 8	5	45	10		40	V-0	121	81	3.0
실시예 9	5	35	10	5	45	5V	122	82	4.2
실시예 10	5	35	10	2.5	47.5	5V	122	81	4.1
실시예 11	5	35	10	10	40	5V	123	83	4.0
비교예 9	5	35	10	20	30	측정불가	측정불가	측정불가	측정불가

표 3

구분	조성(중량%)						실험결과			
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(P)	난연성 (1/8inch)	열변형온도 (°C)	표면경도 (R-Scale)	IZOD 충격강도 (kg.cm/cm)
실시예 12	5	35	10	2.5	0.10	47.4	5V	128	89	4.0
비교예 10	5	35	10	2.5	0.02	47.4	5V	123	82	4.1
실시예 13	5	35	10	2.5	0.05	47.45	5V	126	90	4.0
실시예 14	5	35	10	2.5	0.20	47.3	5V	127	92	3.8
비교예 11	5	35	10	2.5	0.35	47.15	V-0	123	91	3.6

※ 난연성 : 실시예 7 내지 8 및 비교예 7 내지 8의 난연성 시험편은

1/32inch 두께임.

실시예 9 내지 12 및 비교예 9의 난연성 시험편은 1/8inch 두께임.

※ 표 1 내지 3에 있어서,

성분(A) : 변성 폴리올레핀[CP4663(상품명) : 삼성종합화학(주) 제조]

성분(B) : 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체

[Spimflam MF82PP(상품명) ; Montel Co., Ltd 제조]

성분(C) : 폴리에틸렌 수지

[용융지수 8g/10분(190℃), JP20A(상품명), 삼성종합화학(주) 제조]

성분(D) : 가교결합제[펜타 에리트리톨 트리아크릴레이트]

성분(E) : 가교개시제[1,3-비스(t-부틸 퍼옥시-아이소프로필) 벤젠(상품명 :

Perkados 14, Akzo Chem.) 10중량%의 마스터 배치]

성분(P) : 프로필렌 수지로서 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체

(에틸렌 함량 : 11.0중량%, 용융지수 : 12g/10분)

※ 측정불가 : 시험편 제조가 곤란하여 측정이 불가함.

발명의 효과

이상의 실시예 및 비교예에서 볼 수 있는 바와 같이 본 발명에 의하여 제조된 폴리프로필렌 수지 조성물은 난연성이 우수하여 고온하에서 성형제품의 표면상에서 누출을 거의 일으키지 않으며, 성형시키거나 연소시킬 경우 어떤 부식 기체 또는 유독 기체도 발생되지 않고, 또한 IZOD 충격강도가 그리 저하되지 않으면서 내열변형성 및 표면경도 등의 기계적 물성이 우수하여 건축자재, 내부장식재, 전기용품 및 자동차의 부품 등을 제조하는데 사용하기에 바람직하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리프로필렌을 주성분으로 하고, 전체 수지 조성물 중량에 대하여 변성폴리올레핀 2~10중량%, 암모늄폴리포스페이트-질소유기화합물 혼합체 30~40중량%, 폴리에틸렌 수지 7~20중량%를 포함하는 난연성 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 가교결합제를 1~10중량% 더 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 3.

제 2항에 있어서, 가교개시제를 0.05~0.2중량% 더 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 폴리프로필렌 수지 조성물.