

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08L 67/02

(45) 공고일자 2005년04월28일  
(11) 등록번호 10-0485950  
(24) 등록일자 2005년04월20일

(21) 출원번호 10-2003-0018608  
(22) 출원일자 2003년03월25일

(65) 공개번호 10-2004-0083908  
(43) 공개일자 2004년10월06일

(73) 특허권자 엘에스전선 주식회사  
서울특별시 강남구 삼성동 159

(72) 발명자 옥정빈  
서울특별시노원구중계2동상아아파트17동309호

안명진  
서울특별시강남구개포동대칭아파트304동508호

(74) 대리인 손은진

심사관 : 박환돈

(54) 난연성 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물

요약

본 발명에서는, 폴리부틸렌테레프탈레이트 100중량부;에 대하여, 나노복합재 0.5~15 중량부; 수산화마그네슘 3~50 중량부; 산화방지제 5~150 중량부; 및 활제 0.5~10중량부를 포함하는 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물을 개시한다. 본 발명에 따른 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물은, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 우수한 내열성, 전기적 절연성, 내약품성, 내마모성 및 가공성등을 발현하면서도, 기계적 물성을 유지하는 한편, 화재 발생시, 나노복합재의 실리케이트가 입체적인 망상구조를 이루어 차르를 형성시킴에 따라 불의 전파와 수지의 드리핑을 억제함과 동시에, 수산화마그네슘이 고온에서 물을 발생시켜 화염을 억제하고 차르를 형성하여, 결국 종래와 다른 우수한 난연성을 확보하는 효과를 달성한다.

색인어

폴리부틸렌테레프탈레이트,나노복합재, 수산화마그네슘, 산화방지제, 활제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물에 관한 것으로, 상세하게는 기계적 물성을 유지하면서 또한 난연 효과를 극대화한 난연성 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물에 관한 것이다.

본 발명에서 나노복합재란, 당업자에게 그 명확한 의미가 일반적으로 알려진 바와 같이, 층상 구조를 지닌 실리케이트 클레이를 두께가 매우 얇고 길이는 상대적으로 긴 종횡비가 높은 형태로 만든 것을 의미한다.

폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT : PolyButhyleneTerephtalate) 수지는 내열성과 전기적 특성이 뛰어나고, 내약품성, 내마모성등이 탁월하고, 수분흡수율이 낮고, 치수 안정성이 높으며 또한 가공성이 뛰어나 사출과 압출 가공이 모두 가능하다는 장점이 있다.

이러한 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 특성은, 통상 엔지니어링 플라스틱 제품에 요구되는 경량, 낮은 원가, 제조 용이성을 모두 만족한다.

따라서 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지는, 엔지니어링 플라스틱으로서, 전선, 스위치, 커넥터등과 같은 전자부품을 비롯하여, FBT 케이스, 보빈, 커버등에 적용되고, 또한 부가적 용도로 광케이블의 클래드나 칫솔모로도 사용이 가능하며, 그 사용량과 사용범위가 확대되고 있는 추세이다.

상기 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지에는, 용도에 따라서 요구되는 강도등의 기계적 특성을 만족시키기 위해 별도의 처리가 수행되어야 하는데, 예를 들어 유리 섬유나 폴리에스터 엘라스토펜등을 첨가한 수지나 컴파운드를 이용하는 방법이 공지되어 있다

또한 상기 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지에, 용도에 따라서 요구되는 난연성을 만족시키기 위해, 난연제 예를 들어 브롬계, 인계, 질소계등 각종 난연제를 일정량 혼합하는 방법이 공지되어 있다.

그러나 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 기계적 물성 보강을 위해 유리섬유를 혼합하는 방법은, 강도를 소정 부분 향상시키기는 하지만, 동시에 밀도를 상승시키므로, 수지와 이를 이용한 제품의 중량을 증가시키고, 또한 수지 조성물의 가공을 어렵게 하여, 예를 들어 전선의 피복등 용도에는 그 적용이 불가능하다는 문제점이 있다.

이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 나노복합재를 동시에 첨가하는 방법이 시도되고 있는데, 이러한 나노복합재를 적용하는 기존의 방법의 경우 수지 조성물의 기계적 물성을 감소시키는 문제를 야기한다.

이에 폴리에스터 엘라스토펜 등을 고분자 조성물에 혼합하여 나노복합재의 분산으로 인한 기계적 물성의 저하를 상쇄하려는 시도가 있었으나, 이 경우 오히려 내열성과 경도가 감소하게 되어, 해당 물성이 요구되는 제품에는 그 적용이 곤란하다는 문제가 있다.

따라서 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지에, 유리섬유를 적용하고, 그 적용에 따른 중량 상승의 문제 해결을 위해 나노복합재를 적용하며, 그 적용에 따라 발생하게 되는 기계적 물성의 저하를 위해 다시 폴리에스터 엘라스토펜를 적용함으로써 인해 결국 내열성과 경도가 감소하게 되는 등의 비효율적인 방법을 거치지 않고서도, 경량 및 가공성등의 기계적 물성을 유지할 수 있는 방법이 요구되고 있다.

한편, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지에 난연성을 부가하기 위한 방법으로, 브롬계등의 할로겐 난연제를 첨가하는 방법은, 최근 강화되고 있는 환경 규제와 브롬계 난연제의 사용 제한등으로 인해, 장기간 적용에 있어서 곤란하다는 문제점이 있다.

이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 인계 및 멜라민등의 질소계 난연제를 사용하기도 하였으나, 이는 브롬계 난연제에 비하여 효율이 떨어지고, 연기가 상대적으로 심하게 발생하며, 또한 연소 도중 차르 형성이 원활하게 이루어지지 않고, 연소물이 녹아내리는 드리핑 현상을 야기하므로, 난연 시험 방법에 따라서는 그 적용이 불가능하다는 문제가 있다.

그리고 폴리올레핀계 수지에 난연성을 구현하기 위해 널리 사용되는 수산화알루미늄이나 수산화마그네슘등 금속 수산화물 난연제는, 차르 형성과 드리핑 억제 효과는 뛰어나지만, 수산화알루미늄의 경우 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 녹는점보다 분해온도가 낮고, 수산화마그네슘의 경우 가공 온도 즉 200 내지 250℃의 온도범위에서 가수분해가 발생하여 기계적 물성이 급격히 감소할 뿐만 아니라 그 결과 생성된 염이 가공장비의 금속표면에 부착되어 가공장비의 손상등을 유발하기 때문에, 그 적용에 역시 어려움이 있다.

따라서 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지에, 우수한 난연성을 구현하면서도, 상기와 같은 기계적 물성의 감소나 사용상의 제약이 없는 난연화 방법이 요구되고 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

따라서 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로,

본 발명의 목적은 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 우수한 내열성, 전기적 절연성, 내약품성, 내마모성을 발현하면서도, 기계적 물성을 유지할 수 있고, 또한 우수한 난연성과 높은 열변형 온도를 나타내는 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물을 제공하는 것이다.

상기한 본 발명의 목적은, 폴리부틸렌테레프탈레이트 100중량부;에 대하여, 나노복합재 0.5~15중량부; 수산화마그네슘 3~50중량부; 산화방지제 5~150중량부; 및 활제 0.5~10중량부를 포함하는 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물에 의해 달성된다.

그리고 상기 나노복합재는 1~10중량부;인 것이 바람직하고, 몬모릴로나이트(montmorillonite)를 긴 사슬 형태의 탄화수소로 유기 처리한 것이 바람직하고, 석영, 크리스토팔라이트 및 트리디마이트 입자를 함유하는 것이 바람직하고, 비중 1.8g/cm<sup>3</sup>, 두께 0.5~1.5nm 및 길이 100~1000nm인 것이 더욱 바람직하다.

그리고 상기 수산화마그네슘은 5~30 중량부;인 것이 바람직하고, 실란계 유기물로 표면처리한 것이 더욱 바람직하다.

그리고 상기 산화방지제는 10~100중량부;인 것이 바람직하고, 티오프로피오네이트계 및 프로피오노히드라지드계인 것이 더욱 바람직하다.

그리고 상기 활제는 1~5중량부;인 것이 바람직하고, 지방산 금속비누, 아마이드 및 폴리올레핀계 왁스의 혼합물인 것이 더욱 바람직하다.

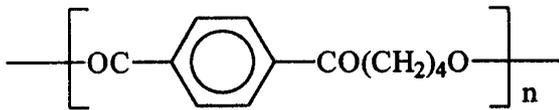
**발명의 구성 및 작용**

이하 본 발명에 따른 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물에 대하여 상세하게 설명한다.

본 발명의 기술적 사상은, 우수한 내열성, 전기적 절연성, 내약품성, 내마모성 및 가공성을 갖는 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지를 이용하되, 별도의 폴리에스테르 엘라스토머나 유리섬유를 적용하는 등 기계적 물성 유지를 위한 우회적인 방법을 취하는 것이 아니라, 상기 수지에 나노복합재를 첨가함에 있어서 기계적 물성의 저하가 없도록 그 혼합비율을 최적화하고, 상기 수지에 수산화마그네슘 난연제를 첨가함에 있어서 염 생성으로 인한 기계적 물성의 저하 및 가공장비의 손상이 없도록 그 혼합 비율을 최적화하는 것에 기초한다.

먼저 본 발명에서의 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 구조는 하기 [구조1]과 같다.

[구조1]



본 발명에서는 상기와 같은 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지에, 나노복합재로, 기계적 물성의 저하가 없는 범위 즉, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 100중량부에 대하여, 0.5~15중량부를 사용하는 것이 바람직하고, 1~10중량부를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

0.5중량부 미만인 경우에는 하기할 수산화마그네슘 난연제와 혼합하였을 때 난연성의 상승 효과가 나타나지 않으며, 15중량부를 초과하는 경우에는 기계적 물성이 저하됨을 알 수 있다.

한편, 0.5 이상 1중량부 미만으로 적용되는 경우에는 난연성의 상승 효과가 나타나지만 상대적으로 그 정도가 작고, 10중량부를 초과하여 15중량부 이하로 사용되는 경우에는 때때로 기계적 물성의 부분적 저하가 관찰된다.

상기 나노복합재는 나트륨, 칼슘, 알루미늄, 마그네슘의 층상 실리케이트 물질인 몬모릴로나이트를 긴 사슬 형태의 탄화수소로 유기 처리하여 사용한다.

이와 같이 몬모릴로나이트의 유기 처리가 있는 경우에는 고분자와의 결합성이 높아진다.

상기 나노복합재는 비중 1.8g/cm<sup>3</sup>, 두께 0.5~1.5nm 길이, 100~1000nm인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

상기와 같이 두께 및 길이범위를 갖는 경우 난연성 향상 및 기계적 물성 저하 방지에 우수하게 된다.

상기 나노복합재는 또한 석영, 크리스토팔라이트, 트리디마이트 입자를 함유하는 것이 바람직한데, 상기 입자들은 고분자와의 상용성이 매우 높을 뿐 아니라, 특히 폴리에스테르계 수지에 적용시 효과가 높다.

본 발명에서는 상기와 같은 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지에, 난연제로, 수산화마그네슘, 특히 실란계 유기물로 표면을 처리하여 고분자와의 상용성을 향상시킨 수산화마그네슘을 적용한다.

상기 수산화마그네슘 난연제는, 폴리부틸렌테레프탈레이트 100중량부에 대하여 3~50중량부인 것이 바람직하고, 5~30중량부인 것이 더욱 바람직하다.

수산화마그네슘 난연제가 3중량부 미만인 경우에는 난연성이 저하되고, 50중량부를 초과하는 경우에는 앞서 언급한 바와 같이 200 내지 250℃의 가공 온도 범위에서 가수분해가 발생하여 기계적 물성이 매우 불량하고, 생성된 염이 가공장비의 금속표면에 부착되어 가공장비의 손상을 유발하게 된다.

또한 상기 수산화마그네슘 난연제는 비표면적 4~6m<sup>2</sup>/g, 비중 2.4g/cm<sup>3</sup> 인 것이 바람직하다.

한편, 제품 상태에서의 특성을 유지하고, 가공성을 향상하기 위해 산화방지제와 활제를 첨가한다.

즉, 본 발명에 따른 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물에는 열안정성과 금속 접촉시의 안정성 및 장기 사용성 등을 감안하여 산화 방지제 그 바람직한 일례로서 티오프로피오네이트계와 프로피오노히드라지드계 산화 방지제를 적용하며, 이때 상기 산화방지제의 함량은 5 내지 150중량부가 바람직하고, 10 내지 100중량부가 더욱 바람직하다.

5중량부 미만의 경우 첨가효과가 없어 상기 열안정성, 금속 접촉시의 안정성 및 장기 사용성등의 효과를 발휘하지 못하고, 150중량부를 초과하는 경우 기계적 특성을 떨어뜨린다.

그리고 5중량부 이상 10중량부 미만인 경우 열안정성의 발현이 만족스럽지 못하며, 100중량부 초과 150중량부 이하인 경우에는 기계적 특성의 특별한 추가적 향상을 기대하기 어렵다.

또한 본 발명에 따른 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물에는 활제를 적용하였으며, 상기 활제로서 지방산 금속 비누와 아미드의 혼합물과 폴리올레핀계 왁스를 동시에 적용하였다. 이때 상기 활제의 함량은 0.5~10중량부가 바람직하고, 1~5중량부가 더욱 바람직하다.

0.5중량부 미만의 경우 첨가효과가 없어 가공성 향상이 없고, 10중량부를 초과하는 경우 내열성에 문제를 일으킨다.

그리고 0.5중량부 이상 1중량부 미만인 경우 가공성의 향상 정도가 미미하며, 5중량부 초과 10중량부 이하인 경우에는 가공성의 추가적 향상이 거의 없다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 하기 실시예에 한정되는 것은 아니라 첨부된 특허청구범위내에서 다양한 형태의 실시예들이 구현될 수 있으며, 단지 하기 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 함과 동시에 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 실시를 용이하게 하고자 하는 것이다.

[실시예]

표 1은 본 실시예의 처방을 나타내는 것이다. 본 실시예에서는 Haake mixer에 banbary rotor를 장치한 후 온도를 250℃로 설정하고 각 성분을 투입하여 15분간 혼련과정을 거친 후 가압 프레스에서 시편을 제작하였다.

표 1.

물질명	중량부
폴리부틸렌테레프탈레이트	100
수산화마그네슘 난연제	20
나노복합제	10
산화 방지제	15
활제	5

표 2는 본 실시예의 산소지수, 차르 생성 및 드리핑을 측정된 결과를 나타내는 것이다.

산소지수는 시편을 장치하고 불을 붙여 1분 이내에 꺼지는 산소농도의 최대값으로 결정하였다. 그리고 이 과정에서 차르의 생성과 드리핑 현상을 관찰하였다.

표 2.

산소지수	38
차르 생성	생성
드리핑	없음

[비교예]

표 3은 본 비교예의 처방을 각각 나타낸 것이다. 본 비교예에서는 서로 다른 난연제를 각각 적용한 3종의 조성물을 만들었다.

시편의 제작은, 상기 실시예와 같이, Haake mixer에 banbary rotor를 장치한 후 온도를 250℃로 설정하고 각 성분을 투입하여 15분간 혼련과정을 거친 후 가압 프레스에서 시편을 제작하였다.

물질명	중량부		
폴리부틸렌테레프탈레이트	100	100	100
수산화마그네슘 난연제	20	-	-
인계 난연제	-	20	-
질소계 난연제	-	-	20
산화방지제	15	15	15
활제	5	5	5

표 4는 비교예들의 산소지수, 차르 생성, 드리핑을 각각 측정한 결과를 나타내는 것이다.

산소지수는 특정한 산소농도에서 시편을 장치하고 불을 붙여 1분 이내에 꺼지는 산소농도의 최대값으로 결정하였다. 그리고 이 과정에서 차르의 생성과 드리핑 현상을 관찰하였다.

**표 4.**

산소지수	29	26	27
차르생성	일부 생성	없음	없음
드리핑	없음	발생	발생

상기 표 3 및 표 4에서 확인할 수 있듯이, 본 실시예와 대비할 때, 비교예1과 같이 수산화마그네슘 난연제를 단독 적용한 경우 차르가 일부 생성되었으나 산소지수가 상대적으로 낮았고, 비교예 2와 3에 나타난 인계 및 질소계 난연제 단독 적용 시 산소지수가 높지 않았으며 차르도 생성되지 않아 난연효과가 떨어짐을 확인할 수 있었다.

**발명의 효과**

본 발명에 따른 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물은, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 우수한 내열성, 전기적 절연성, 내약품성, 내마모성 및 가공성등을 발현하고, 기계적 물성을 유지하는 한편, 화재 발생시, 나노복합재의 실리케이트가 입체적인 망상구조를 이루어 차르를 형성시킴에 따라 불의 전파와 수지의 드리핑을 억제함과 동시에, 수산화마그네슘이 고온에서 물을 발생시켜 화염을 억제하고 차르를 형성하여, 결국 종래와 다른 우수한 난연성을 확보하는 효과를 달성한다.

비록 본 발명이 상기 언급된 바람직한 실시예와 관련하여 설명되어졌지만, 발명의 요지와 범위로 부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 따라서 첨부된 특허청구의 범위는 본 발명의 요지에서 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함할 것이다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

폴리부틸렌테레프탈레이트 100중량부;에 대하여,

나노복합재 0.5~15중량부; 수산화마그네슘 3~50중량부; 산화방지제 5~150 중량부; 및 활제 0.5~10중량부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 상기 나노복합재는,

1~10중량부;인 것을 특징으로 하는 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물.

**청구항 3.**

제 1 항에 있어서, 상기 나노복합재는,

몬모릴로나이트를 긴 사슬 형태의 탄화수소로 유기처리하여 사용하는 것을 특징으로 하는 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물.

**청구항 4.**

제 1 항에 있어서, 상기 나노복합재는,

석영, 크리스토팔라이트 및 트리디마이트 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물.

**청구항 5.**

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노복합재는,

비중  $1.8\text{g/cm}^3$ , 두께  $0.5\sim 1.5\mu\text{m}$  및 길이  $100\sim 1000\text{nm}$ 인 것을 특징으로 하는 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물.

#### 청구항 6.

제 1 항에 있어서, 상기 수산화마그네슘은,  
5~30중량부;인 것을 특징으로 하는 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물.

#### 청구항 7.

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, 상기 수산화마그네슘은,  
실란계 유기물로 표면처리한 것을 특징으로 하는 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물.

#### 청구항 8.

제 1 항에 있어서, 상기 산화방지제는,  
10~100중량부;인 것을 특징으로 하는 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물.

#### 청구항 9.

제 1 항 또는 제 8 항에 있어서, 상기 산화방지제는,  
티오프로피오네이트계 및 프로피오노히드라지드계인 것을 특징으로 하는 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물.

#### 청구항 10.

제 1 항에 있어서, 상기 활제는,  
1~5중량부;인 것을 특징으로 하는 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물.

#### 청구항 11.

제 1 항 또는 제 10 항에 있어서, 상기 활제는,  
지방산 금속비누, 아미드 및 폴리올레핀계 왁스의 혼합물인 것을 특징으로 하는 난연 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물.