

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0077156 (43) 공개일자 2014년06월23일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08L 71/12 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/06 (2006.01) C09K 21/08 (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-7007847 (22) 출원일자(국제) 2012년08월07일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2014년03월25일 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/049814 (87) 국제공개번호 WO 2013/028344 국제공개일자 2013년02월28일 (30) 우선권주장 13/567,420 2012년08월06일 미국(US) 61/527,262 2011년08월25일 미국(US)		(71) 출원인 캠트라 코퍼레이션 미국, 코네티컷 06749, 미들버리, 벤슨 로드 199 (72) 발명자 나라얀, 서브라마니암 미국, 인디애나 47906, 웨스트 라파예트, 파이크 스트리트 711 호젠, 해리, 에이. 미국, 인디애나 47920, 배틀 그라운드, 웨스트 스트리트 206 (74) 대리인 강신섭, 문용호, 이용우

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 브롬화 난연제, 산화 안티몬이 없는 중합체 제형

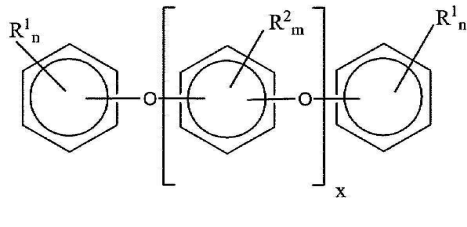
(57) 요약

안티몬이 없는 난연제 조성물은 중합체 수지, 특정 할로겐화 폴리페닐렌 에테르 난연제 및 폴리페닐렌 에테르, 아릴옥시에스테르 또는 아릴옥시카보네이트와 같은 비-브롬화 페녹시 올리고머 또는 중합체를 조합함으로써 제조된다. 본 발명의 안티몬이 없는 난연제 조성물은 또한 통상적으로 안티몬 트리옥사이드 및 다른 난연제를 포함하는 유사한 조성물들보다 더 바람직한 물리적 성질을 갖는다. 특정한 실시형태들에 있어서, AT0가 없는 난연제 HIPS 및 PC/ABS 조성물이 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1

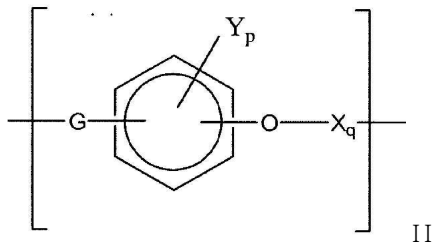
- a) 중합체 수지,
b) 안티몬이 없는 난연제 중합체 조성물의 중량을 기준으로 약 1 내지 약 35 중량%의 식 I의 하나 이상의 올리고머 할로겐화 폴리페닐 에테르



여기서, R^1 은 각각 독립적으로 할로겐 및 알킬로부터 선택되고,

R^2 는 각각 독립적으로 할로겐 및 알킬로부터 선택되고, 단, 적어도 하나의 R^2 는 할로겐이고, n 은 0 내지 5이고, m 은 1 내지 4이며; 및 x 는 1 내지 10이며, 및 상기 에테르의 할로겐 함유량은 적어도 50 중량%인 올리고머 할로겐화 폴리페닐 에테르,

- c) 안티몬이 없는 난연제 중합체 조성물의 중량을 기준으로 1 내지 약 85 중량%의, 식 II의 단량체 단위들을 포함하는 올리고머 또는 중합체 폐녹시 물질로



여기서, q 는 0 또는 1이고; p 는 0 내지 4이고, 예를 들면, p 는 0, 1 또는 2이고;

Y 는 1 내지 12 개의 탄소 원자, 예를 들면, 1 내지 4 개의 탄소 원자의 알킬기이고;

X 는 카르보닐 또는 카르보닐옥시기이고;

G 는 직접 결합, 페닐렌 또는 7 내지 9 개 탄소 원자의 아랄킬렌기인 올리고머 또는 중합체 폐녹시 물질; 및

- d) 0 내지 약 10 중량%의 비-안티몬 난연제 상승제 또는 보조제를 포함하는 안티몬이 없는 난연제 중합체 조성물로서,

상기 난연제 중합체 조성물은 안티몬 화합물들이 없으며, 중합체 수지 a)는 c)의 올리고머 또는 중합체와 동일하지 않은 것을 특징으로 하는 안티몬이 없는 난연제 중합체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

a)는 폴리올레핀; 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 고무 변형 스티렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리아세탈, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 에폭시 수지, 천연 고무, 합성 고무 및 이들의 블렌드 및 공중합체들로부터 선택되는 중합체 수지이고;

b)는 약 65 내지 약 83 중량%의 할로겐 함유량을 갖는, 식 I에 따른 브롬화 페놀성 에테르 올리고머들의 혼합물로서, R^1 및 R^2 는 브롬이고 상기 혼합물은 gc 분석에 의하여 결정된 바와 같이 하기 사항을 포함하는

혼합물이고:

약 30 내지 약 45%의 3-고리 올리고머들,

약 35 내지 약 60%의 4-고리 올리고머들,

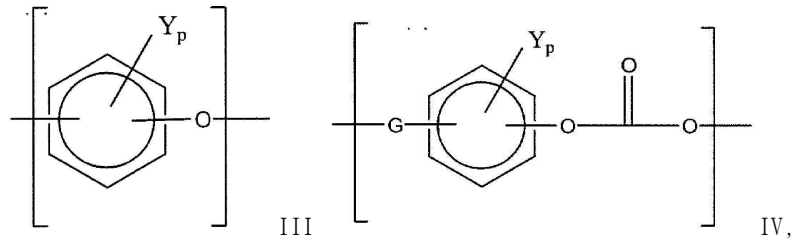
약 1 내지 약 10%의 5-고리 올리고머들,

약 1 내지 약 10%의 6-고리 올리고머들,

약 0.1 내지 약 4%의 7-고리 올리고머들, 및

약 0 내지 약 2.5%의 8-고리 올리고머들; 및

c)는 식 III 및/또는 IV의 단량체 단위들을 포함하는 올리고머 또는 중합체 폐녹시 물질로서

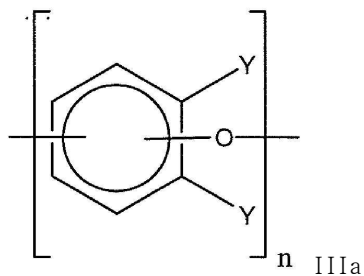


여기서, Y, G 및 p는 상기 정의된 바와 같은 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 폐녹시 물질 c)는 식 IIIa의 폴리페닐렌 에테르이고



여기서, Y는 C₁₋₄ 알킬기이며, n은 약 12 내지 약 500인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서,

a)는 폴리스티렌 수지를 포함하고, b)는 1 내지 10 중량%의 양으로 존재하며, c)는 30 내지 60 중량%의 양으로 존재하는 식 III의 에테르인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서,

a)는 폴리스티렌 수지를 포함하고, b)는 7 내지 15 중량%의 양으로 존재하며, c)는 10 내지 25 중량%의 양으로 존재하는 식 III의 에테르인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서,

a)는 고충격 폴리스티렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서,

a)는 고충격 폴리스티렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제2항에 있어서,

a)는 ABS이고, b)는 약 5 내지 약 25 중량%의 양으로 존재하며, c)는 20 내지 85 중량%의 양으로 존재하는 식 IV의 아릴 카보네이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제2항에 있어서,

a)는 ABS이고, b)는 약 12 내지 약 25 중량%의 양으로 존재하며, c)는 20 내지 50 중량%의 양으로 존재하는 식 IV의 아릴 카보네이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 비-안티몬 난연제 상승제 또는 보조제는 멜라민, 멜라민 염, 실리콘, 또는 금속 산화물, 수산화물, 설페이트, 설파이트, 설피드, 카보네이트, 카바이드, 나이트레이트, 나이트라이드, 나이트라이드, 보레이트, 실리케이트 및 포스페이트로부터 선택된 금속계 상승제인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 비-안티몬 난연제 상승제 또는 보조제는 멜라민, 멜라민 염, 실리콘, 또는 아연, 마그네슘, 알루미늄, 주석, 티타늄 또는 칼슘의 산화물, 수산화물 또는 염으로부터 선택된 금속계 상승제인 것을 특징으로 하는 조성물.

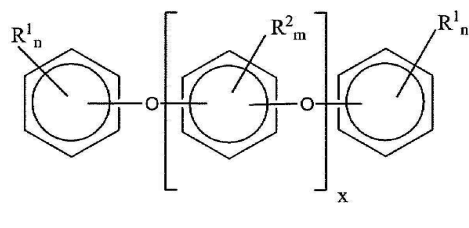
청구항 12

제10항에 있어서,

상기 비-안티몬 난연제 상승제 또는 보조제는 멜라민, 멜라민 염 또는 실리콘이며, 상기 중합체 조성물은 상기 금속계 상승제가 없는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

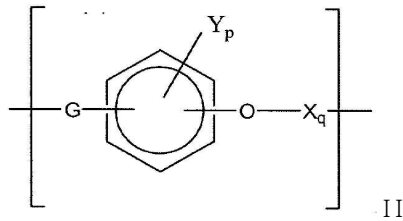
안티몬이 없는 난연제 중합체 수지 조성물의 제조 방법에 있어서, 용융 가공을 수행하는 동안에 상기 안티몬이 없는 난연제 중합체 조성물의 중량을 기준으로 약 1 내지 약 35 중량%의 식 I의 하나 이상의 올리고머 할로겐화 폴리페닐 에테르를 중합체 수지로 혼입하는 단계를 포함하는, 방법으로,



여기서, R¹은 각각 독립적으로 할로젠 및 알킬로부터 선택되고,

R²는 각각 독립적으로 할로젠 및 알킬로부터 선택되고, 단, 적어도 하나의 R²는 할로젠이고, n은 0 내지 5이고, m은 1 내지 4이며; 및 x는 1 내지 10이며, 및 상기 에테르의 할로젠 함유량은 적어도 50 중량%이며,

여기서, 상기 안티몬이 없는 난연제 중합체 조성물의 중량을 기준으로 1 내지 약 85 중량%의, 식 II의 단량체 단위들을 포함하는 올리고머 또는 중합체 폐복시 물질이 상기 중합체 수지 내에 존재하거나 첨가되고,



여기서, q는 0 또는 1이고; p는 0 내지 4이고, 예를 들면, p는 0, 1 또는 2이고;

Y는 1 내지 12 개의 탄소 원자, 예를 들면, 1 내지 4 개의 탄소 원자의 알킬기이고;

X는 카르보닐 또는 카르보닐옥시기이고;

G는 직접 결합, 페닐렌 또는 7 내지 9 개 탄소 원자의 아랄킬렌기이고;

상기 난연제 중합체 조성물은 안티몬 화합물들이 없으며, 상기 중합체 수지는 식 II의 단량체 단위들을 포함하는 올리고머 또는 중합체 폐복시 물질과 동일하지 않은 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 중합체 수지는 폴리올레핀; 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 고무 변형 스티렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리아세탈, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 에폭시 수지, 천연 고무, 합성 고무 및 이들의 블렌드들 및 공중합체들로부터 선택되고;

상기 식 I의 하나 이상의 올리고머 할로겐화 폴리페닐 에테르는 약 65 내지 약 83 중량%의 할로겐 함유량을 갖는, 식 I에 따른 브롬화 페놀성 에테르 올리고머들의 혼합물로서, R¹ 및 R²는 브롬이고 상기 혼합물은 gc 분석에 의하여 결정된 바와 같이 하기 사항을 포함하는 혼합물이고:

약 30 내지 약 45%의 고리 올리고머들,

약 35 내지 약 60%의 4-고리 올리고머들,

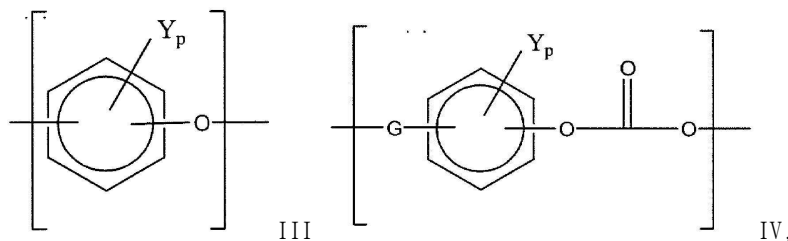
약 1 내지 약 10%의 5-고리 올리고머들,

약 1 내지 약 10%의 6-고리 올리고머들,

약 0.1 내지 약 4%의 7-고리 올리고머들, 및

약 0 내지 약 2.5%의 8-고리 올리고머들; 및

식 II의 단량체 단위들을 포함하는 상기 올리고머 또는 중합체 폐복시 물질은 식 III 및/또는 IV의 모노머 단위들을 포함하는 올리고머 또는 중합체 폐복시 물질로서:



여기서, Y, G 및 p는 상기 정의된 바와 같은 올리고머 또는 중합체 폐복시 물질인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 중합체 수지는 폴리스티렌 또는 ABS를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 중합체 수지는 고충격 폴리스티렌이며, 식 II의 단량체 단위들을 포함하는 상기 올리고머 또는 중합체 폐녹시 물질은 식 III의 에테르인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 중합체 수지는 PC/ABS이며, 식 II의 단량체 단위들을 포함하는 상기 올리고머 또는 중합체 폐녹시 물질은 식 IV의 아릴 카보네이트인 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 출원은 2011년 8월 25일에 출원된 미국 가출원 번호 제61/527,262호의 미국 특허법 제119조(e)의 이익을 주장하며, 그 내용은 본원에 참조로서 포함된다.

[0002] 할로겐화 폴리페닐렌 에테르 난연제 및 폴리페닐렌 에테르, 아릴옥시에스테르 또는 아릴옥시카르보네이트와 같은 비-브롬화 폐녹시 올리고머 또는 중합체를 포함하는 조성물에 있어서 안티몬 상승제 또는 유사한 금속계 상승제를 이용하지 않고, 우수한 난연제 활성을 얻는다.

배경기술

[0003] 공정을 수행하는 동안에 중합체 수지에 난연제를 첨가하는 것은 주지되어 있다. 난연제 첨가제는 일반적으로 3가지 기본적인 메커니즘에 의하여 분류될 수 있다. 기상 난연제는 발열 반응을 더욱 촉진하는 활성 유리 라디칼을 제거하는 유리 라디칼 화염 중독(flame poisoning)에 의하여 기상에서 작동한다. 편재성 할로겐화 난연제(ubiquitous halogenated flame-retardants)는 기상 난연제로서 기능하는 것으로 여겨진다. 종종, 이러한 화합물은 상승제, 예컨대, 안티몬 상승제와 함께 이용된다. 응축상 난연제는 고체상에서 숯의 형성을 촉진하여 가연성 기체를 불꽃으로부터 보호하는 절연층을 형성하고, 휘발하기 쉬운 가연성 기체들이 불꽃속으로 방출하는 것을 감소시킨다. 많은 인 및 실리콘계 난연제는 응축상 난연제로서 기능하는 것으로 여겨진다. 히트 싱크(heat sink) 난연제는 불꽃을 억제하는 물 및/또는 이산화탄소를 방출함으로써 흡열 반응을 통해 작동한다.

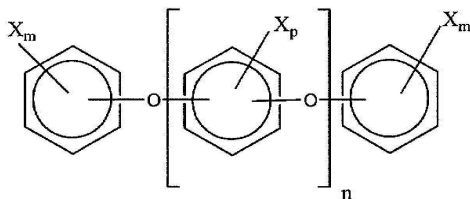
[0004] 올리고머 및 중합체 물질을 포함하는 할로겐화 유기 화합물은 널리 이용되고 있으며, 중합체 수지를 위한 고도로 효과적인 난연제 첨가제이다. 시판중인 브롬화 난연제의 예는 테트라브로모비스페놀 A, 비스(2,3-디브로모프로필 에테르), 헥사브로모시클로도데칸, 트리스(트리브로모네오펜일) 포스페이트, 폴리(펜타브로모벤질 아크릴레이트), 데카브로모디페닐 옥사이드, 트리스(트리브로모페닐) 시아누레이트, 트리스-디브로모프로필 이소시아누레이트, 브롬화 폴리스티렌 및 폴리(브로모스티렌)를 포함한다.

[0005] 열가소성 수지에 있어서 높은 난연 기준, 예를 들면, UL-94-V-0 기준을 만족시키기 위하여, 할로겐화 난연제는 상승제, 가장 흔하게는 안티몬 트리옥사이드(ATO)와 일반적으로 블렌딩된다. 그러나, 자발적인 환경 기준에 순응하기 위하여, 안티몬 트리옥사이드의 사용은 이것이 화학적으로 위험하다고 분류되어 있기 때문에 제한되어 왔다. 또한, 상승제의 사용은 착색에 있어서 문제, 비용 증가로 이어질 수 있으며, 일부 경우에 있어서는 중합체 특성에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 그러므로, 중합체 조성물로부터 안티몬 화합물 및 유사한 상승제를 제한하거나 제거하는 것이 매우 바람직할 것이다.

[0006] 2,6-디메틸페놀의 중합체와 같이 열가소성 폴리페닐렌 옥사이드 수지는 시판중이며, 중합체 첨가제로서 또는 중합체 블렌드, 예컨대, 폴리아미드 블렌드 및 고충격 폴리스티렌, 즉, HIPS의 일부로서 매우 흔하게 접한다.

[0007] 폴리페닐렌 옥사이드(PPO)라고도 하는 폴리페닐렌 에테르(PPE)는 본질적으로 난연성이다. 미국 특허 번호 제 4,888,370호는 폴리아미드에서의 난연제 첨가제로서 PPO의 용도를 개시하고 있다. 미국 공개 특허 출원 번호 제 2010/0292376호는 벤질 포스핀 옥사이드 난연제를 포함하는 중합체 수지에서 난연제 보조제로서 폴리페닐렌 에테르의 용도를 개시하고 있다.

- [0008] PPO는 종종 자기 자신으로는 난연제로서 그다지 효과적이지 않으며, 치수 안정성, 기계적 및 유전 강도 등과 같은 물리적 성질을 개선하기 위하여 중합체 수지에 흔히 첨가된다. PPO가 이용되는 많은 그러한 응용에 있어서, 포스핀산염, 할로겐화 난연제 금속 상승제 등과 같은 다른 난연제 첨가제 또는 패키지는 난연성이 요구되는 경우에 혼입된다.
- [0009] 미국 공개 특허 출원 번호 제2006/0167143호는 상용성 폴리(아릴렌 에테르)/폴리아미드 블렌드, 포스핀산염 난연제 및 멜라민 폴리포스페이트, 붕산아연, 저융점 유리 및 활석으로 이루어진 군으로부터 선택되는 난연제 화제(augment)를 포함하는 조성물을 개시하고 있다.
- [0010] 미국 특허 번호 제420393호는 개선된 기계적 성질 및 양호한 난연성을 갖는 고무-변형 고충격 폴리스티렌과 같이, 스티렌 수지, 폴리페닐렌 에테르 수지, 할로겐화 방향족 난연제 화합물, 안티몬 함유 화합물 및 폴리에스테르들로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제 및 폴리에틸렌을 포함하는 자소성, 열가소성 성형 조성물을 개시하고 있다.
- [0011] 미국 특허 번호 제4,024,093호는 폴리페닐렌 에테르 수지, 비닐 방향족 수지, 방향족 할로겐화 난연제 및 난연제 양의 유기 철을 포함하는 난연제 열가소성 성형 조성물을 개시하고 있다. 미국 특허 번호 제5,143,955호는 폴리페닐렌 에테르 수지, 예컨대, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌) 에테르, 고충격 폴리스티렌 수지, 브롬화 방향족 난연제 및 고분자량 폴리스티렌 수지를 포함하는 조성물을 개시하고 있다.
- [0012] 미국 특허 번호 제7,816,430호는 시아네이트 에스테르 화합물 및/또는 그 예비중합체, 특정 에폭시 수지, 일가페놀 및 폴리페닐렌 에테르 수지를 포함하는, 프린트 배선 기관용 경화성 조성물을 개시하고 있다. 조성물은 브롬화 난연제를 더 포함할 수 있다. 가능한 난연제 목록 중에서 브롬화 폴리페닐렌 에테르가 있다.
- [0013] 널리 이용되는 비스-페놀 A 폴리카보네이트(BPA-PC)와 같은 아릴옥시 카보네이트 및 유사한 물질은 시판중인 열가소성 중합체이다. PC는 플라스틱 물품에서 유일하거나 우세한 중합체로서 이용될 수 있으며, 또한, 다양한 블렌드, 예를 들면, PC-ABS 블렌드에서 용도를 찾는다. 폴리카보네이트는 통상적으로 난연 활성과 연관되어 있지 않다.
- [0014] 할로겐화 폴리페닐 에테르는 알려진 난연제이다. 미국 특허 번호 제3,760,003호는 하기 식의 화합물을 개시하고 있다

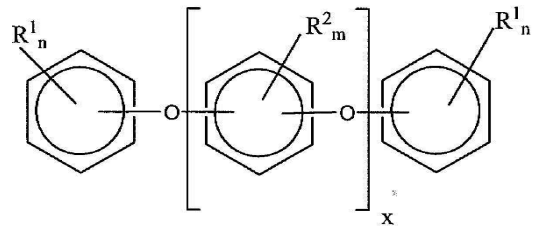


- [0015]
- [0016] 여기서, X는 각각 독립적으로 Cl 또는 Br이고, m은 각각 독립적으로 0 내지 5의 수이고, p는 0 내지 4의 수이며, n은 1 내지 5의 수로서, 폴리에스테르, 폴리스티렌 및 ABS와 같은 중합체 수지에서 난연제로서 유용하다. 그 내용이 본원에 참조로 포함되어 있는, 미국 공개 특허 출원 제2011/0040003호 및 제20110184107호 및 미국 특허 출원 공개 번호 제20120065297호로서 공개된 함께 출원중인 미국 출원 번호 제13/248387호는 난연제로서 브롬화 아릴 에테르 올리고머의 혼합물들을 개시하고 있다.
- [0017] 특정한 이러한 할로겐화 폴리 에테르 난연제는 상승제, 보조제 및 많은 유사한 할로겐화 방향족 난연제와는 상이한 다른 물질과 상호작용할 수 있다는 것을 알게 되었다. 적어도 3 개의 할로겐화 방향족 고리들을 갖는 할로겐화 폴리에테르는 폴리페닐렌 에테르, 아릴 카보네이트 등, 예컨대, 2,6-디메틸페놀 및 방향족 폴리카보네이트의 중합체와 같은 비할로겐화 PPO와 같은 페녹시 함유 물질들과 병용되는 경우 디카브로모디페닐 에테르보다 더 효과적이라는 발견은 매우 놀라운 것이다.
- [0018] 그 결과, 에테르들의 대다수는 적어도 3 개의 할로겐화 방향족 고리 및 비브롬화 폴리페닐렌 옥사이드 에테르 또는 아릴 카보네이트를 포함하는, 할로겐화 폴리에테르들의 혼합물을 포함하는 조성물이 금속계 상승제의 첨가 없이 난연성을 위한 UL-94 V-0 기준을 만족하며 제조될 수 있다는 것을 이제 알게 되었다. 시험된 다른 브롬화 방향족 난연제는 안티몬 트리옥사이드와 같은 금속계 상승제가 첨가되지 않으면 V-0 기준을 달성하지 않는다. 본 발명은 우수한 난연성 및 우수한 물리적 특성을 갖는, ATO를 포함하지 않거나 감소된 수준으로 포함하는 중합체 조성물을 제형하는데 있어서 유연성이 증가하도록 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

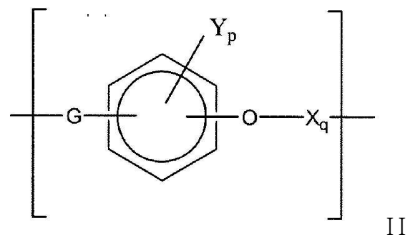
[0019] 본 발명은 하나 이상, 통상적으로는 하나를 초과하는 식 I의 올리고머 할로겐화 폴리페닐 에테르 난연제로서



[0020]

[0021] 여기서, R¹은 각각 독립적으로 할로겐 및 알킬로부터 선택되고, R²는 각각 독립적으로 할로겐 및 알킬로부터 선택되고, 단, 적어도 하나의 R²는 할로겐이고, n은 0 내지 5, 예컨대, 1, 2, 3, 4 또는 5이고; m은 1 내지 4이며, x는 1 내지 10인 올리고머 할로겐화 폴리페닐 에테르 난연제, 및

[0022] 상기 식 I의 난연제와 함께 상승제로서 작용할 수 있는 올리고머 또는 중합체 폐색시 물질, 즉, 식 II의 단량체 단위들을 포함하는 올리고머 또는 중합체로서



[0023]

[0024] 여기서, Y는 1 내지 12 개의 탄소 원자, 예를 들면, 1 내지 4 개의 탄소 원자의 알킬기이고;

[0025] X는 카르보닐 또는 카르보닐옥시기이고;

[0026] G는 직접 결합, 페닐렌 또는 7 내지 9 개 탄소 원자의 아랄킬렌기이고;

[0027] q는 0 또는 1이고; 및

[0028] p는 0 내지 4이고, 예를 들면, p는 0, 1 또는 2인 올리고머 또는 중합체 폐색시 물질을 포함하는, 안티몬이 없는 난연제 중합체 조성물, 예컨대, 열가소성 중합체 조성물을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0029] 일반적으로, 식 I의 할로겐화 아릴 에테르 올리고머들의 할로겐 함량은 적어도 50 중량%이고, 예를 들면, 할로겐으로서 R¹ 및 R²이 브롬인 경우 할로겐화 아릴 에테르 올리고머(들)의 할로겐 함량은 50 내지 약 83 중량%, 예컨대, 약 65 내지 약 83 중량%의 할로겐 함량이다.

[0030] 일부 특정한 실시형태들에 있어서, 올리고머 또는 중합체 폐색시 물질은 폴리페닐렌 에테르이다. 다른 특정한 실시형태들에 있어서, 올리고머 또는 중합체 폐색시 물질은 폐색시 부위들을 포함하는 아릴 카보네이트, 예컨대, 비스-페놀-A-폴리카보네이트이다. 본 발명의 폐색시 물질은 식 I의 난연제와 함께 중합체 수지로 화합될 수 있거나, 이미 식 I의 난연제가 첨가되는, 예컨대 PC-ABS에서의 중합체 블렌드의 일부일 수 있다. 본 발명의 일부 실시형태들에 있어서, 난연제용 상승제로서 작용하는 올리고머 또는 중합체 폐색시 물질은 난연제 중합체 조성물의 대다수의 성분일 수 있으며, 다른 실시형태들에 있어서, 식 I 및 식 II의 화합물들은 함께 전체 조성물의 50% 미만을 나타낼 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 조성물은 안티몬 화합물이 없으며, 많은 실시형태들에 있어서, 산화 철, 유기 철 화합물 등과 같은

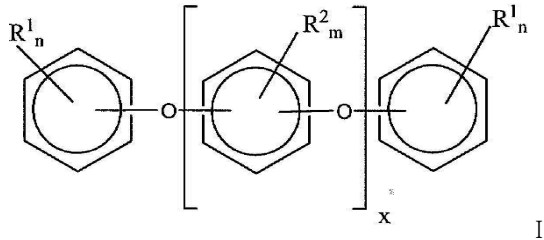
다른 금속계 난연제 상승제도 없다. 특정 실시형태들에 있어서, 금속계 상승제는 존재하지 않는다. 다른 실시형태들에 있어서, 안티몬 또는 철을 함유하지 않는 난연제 상승제가 존재하는데, 특히, 많은 난연제 상승제, 예를 들면, 실리카, 산화 티타늄 등도 다른 목적을 위해서 이용되기 때문이다. 멜라민 유도체들과 같은 유기 상승제도 조성물에 존재할 수 도 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

하기 사항을 포함하는 안티몬이 없는 난연제 중합체 조성물로서,

a) 중합체 수지, 예컨대, 열가소성 중합체 수지,

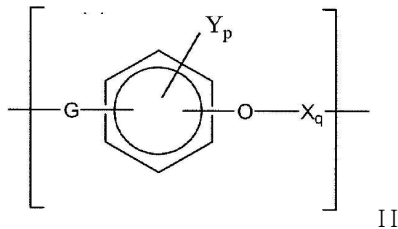
b) 식 I의 하나 이상의 올리고머 할로겐화 폴리페닐 에테르로서



여기서, R^1 은 각각 독립적으로 할로겐 및 알킬로부터 선택되고,

R^2 는 각각 독립적으로 할로겐 및 알킬로부터 선택되고, 단, 적어도 하나의 R^2 는 할로겐이고, n은 0 내지 5, 예컨대, 1, 2, 3, 4 또는 5이고; m은 1 내지 4, 예컨대, 1, 2, 3 또는 4이며; 및 x는 1 내지 10인 올리고머 할로겐화 폴리페닐 에테르, 및

c) 식 II의 단량체 단위들을 포함하는 올리고머 또는 중합체 폐녹시 물질로서



여기서, q는 0 또는 1이고; p는 0 내지 4이고, 예를 들면, p는 0, 1 또는 2이고;

Y는 1 내지 12 개의 탄소 원자, 예를 들면, 1 내지 4 개의 탄소 원자의 알킬기이고;

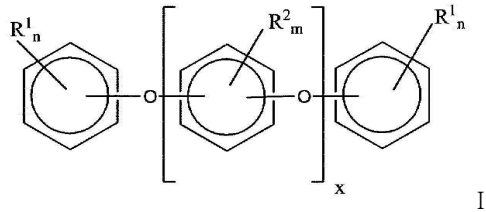
X는 카르보닐 또는 카르보닐옥시기이고;

G는 직접 결합, 페닐렌 또는 7 내지 9 개 탄소 원자의 아탈킬렌기인 올리고머 또는 중합체 폐녹시 물질을 포함하고;

난연제 중합체 조성물은 안티몬 화합물들이 없는 안티몬이 없는 난연제 중합체 조성물이 제공된다.

중합체 수지 a)는 c)의 올리고머 또는 중합체와 동일하지 않다. 특정 실시형태들에 있어서, 중합체 수지 a)는 성분 c)보다 더 많은 중량비의 양으로 존재하고, 다른 실시형태들에 있어서, 성분 c)는 더 많은 양으로 존재한다.

또한, 용융 가공을 수행하는 동안에 식 I의 올리고머 할로겐화 폴리페닐 에테르를 중합체 수지, 예컨대, 열가소성 중합체 수지로 혼입하는 단계를 포함하는, 안티몬이 없는 난연제 중합체 수지 조성물의 제조 방법이 제공되며

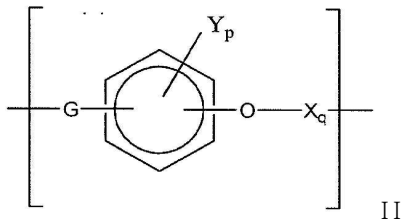


[0047]

[0048] 여기서, R^1 은 각각 독립적으로 할로젠 및 알킬로부터 선택되고,

[0049] R^2 는 각각 독립적으로 할로젠 및 알킬로부터 선택되고, 단, 적어도 하나의 R^2 는 할로젠이고, n 은 0 내지 5, 예컨대, 1, 2, 3, 4 또는 5이고; m 은 1 내지 4, 예컨대, 1, 2, 3 또는 4이며; 및 x 는 1 내지 10이며,

[0050] 여기서, 식 II의 단량체 단위들을 포함하는 올리고머 또는 중합체 폐복시 물질은 중합체 수지 내에 존재하거나 중합체 수지에 첨가되며,



[0051]

[0052] 여기서, Y 는 1 내지 12 개의 탄소 원자, 예를 들면, 1 내지 4 개의 탄소 원자의 알킬기이고;

[0053] X 는 카르보닐 또는 카르보닐옥시기이고;

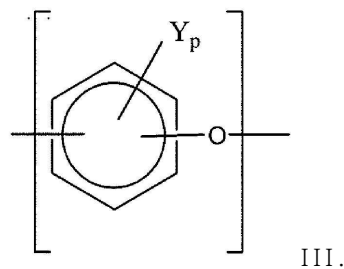
[0054] G 는 직접 결합, 페닐렌 또는 7 내지 9 개 탄소 원자의 아랄킬렌기이고;

[0055] q 는 0 또는 1이고;

[0056] p 는 0 내지 4이고, 예를 들면, p 는 0, 1 또는 2이고;

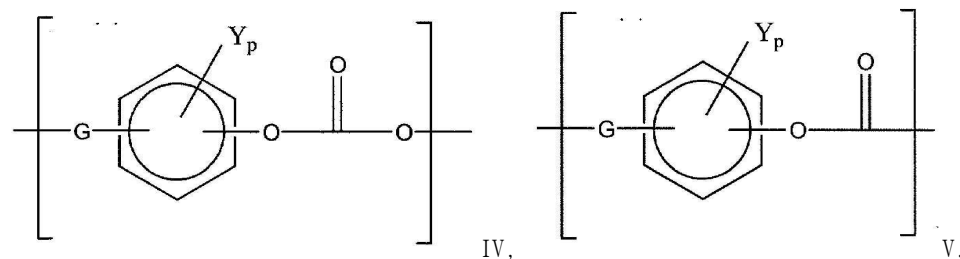
[0057] 여기서 안티몬 화합물들은 중합체 수지 내에 존재하거나 첨가되지 않는다.

[0058] 예를 들면, G 가 직접 결합이고 q 는 0인 경우, 올리고머 또는 중합체 폐복시 물질 c)는 식 III의 단량체 단위들을 포함하는 올리고머 또는 중합체이다



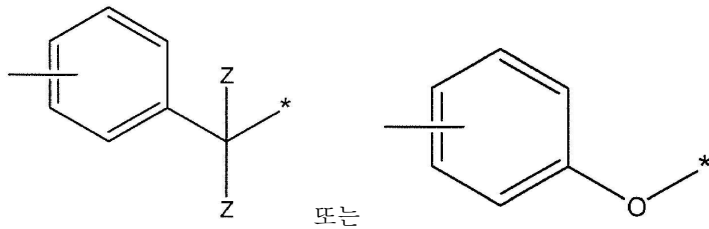
[0059]

[0060] q 가 1인 경우, 올리고머 또는 중합체 폐복시 물질 c)는 식 IV 또는 V의 단량체 단위들을 포함하는 올리고머 또는 중합체이다



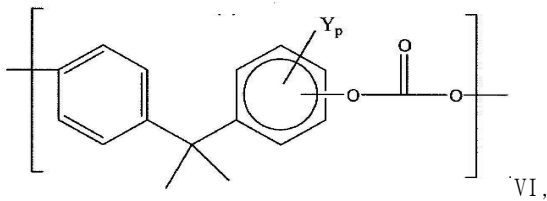
[0061]

[0062] 많은 실시형태들에 있어서, q 가 1인 경우, G 는 예를 들면, 기이다



여기서, Z는 각각 예컨대, 독립적으로, H 또는 메틸이며, 별표는 식 II에서 도시된 페닐 고리에 대한 연결점을 나타낸다.

예를 들면, q가 1인 많은 실시형태에 있어서, 식 VI의 단량체 단위들을 포함하는 올리고머 또는 중합체는 식 VI의 화합물이다,



통상적으로 식 VI의 화합물에서, p는 0이다.

식 I의 할로겐화 에테르 화합물은 알려져 있고, 예를 들면, 이미 참조로 포함되어 있는 미국 공개 특허 출원 번호 제2011/0040003호, 제20110184107호 및 제20120065297호의 수많은 알려진 공정들에 의하여 제조될 수 있다. 통상적으로, 본 발명의 할로겐화 아릴 에테르 성분은 할로겐화 아릴 에테르 올리고머들의 할로겐 함유량이 전체 할로겐화 아릴 에테르 올리고머들의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%인 할로겐화 아릴 에테르 올리고머들의 혼합물을 포함한다. 예를 들면, 할로겐으로서 R^1 및 R^2 이 브롬인 경우, 할로겐화 아릴 에테르 올리고머(들)의 할로겐 함유량은 50 내지 약 83 중량%이다.

통상적으로, R^1 및 R^2 가 염소 또는 브롬과 같은 할로겐, 가장 흔하게는 브롬이며, n 및 m은 적어도 1, 흔하게는 적어도 2이고, 예를 들면, n은 3, 4 또는 5이며, m은 2, 3 또는 4이다. 많은 실시형태들에 있어서, 할로겐화 아릴 에테르는 x는 1 내지 10, 예를 들면, 1 내지 6 또는 1 내지 4인 다양한 길이의 올리고머들의 혼합물을 포함한다. 예를 들면, 할로겐화 아릴 에테르는 x는 1, 2 및 3인 다양한 길이의 올리고머들의 혼합물을 포함한다.

식 I에 있어서 비-단말 아릴 고리들 상에서 서로서로에 대한 에테르 결합은 오르토, 메타 또는 파라일 수 있다. 일부 실시형태들에 있어서, 오르토, 메타 및/또는 파라 결합들의 혼합물들이 존재한다. 일 실시형태에 있어서, 식 I의 비-단말 아릴 고리들 상의 에테르 결합들의 적어도 50%는 서로서로에 대해 메타이다; 다른 실시형태에 있어서, 식 I의 비-단말 아릴 고리들 상의 에테르 결합들의 적어도 50%는 서로서로에 대해 파라이다.

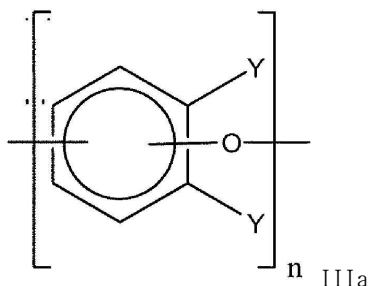
올리고머 할로겐화 폴리페닐 에테르들의 할로겐 함유량은 변할 수 있다. 일부 특정 실시형태들에 있어서, 할로겐은 브롬이며, 브롬 함유량은 약 70 내지 약 82% 또는 약 74 내지 약 80%이다. 특정한 일 실시형태에 있어서, 브롬 함유량은 약 78 내지 약 79%이다.

예를 들면, 식 I의 브롬화 페닐 에테르 올리고머들의 혼합물은 페닐 에테르 올리고머들의 혼합물, 예컨대, R이 수소인 식 I의 화합물을 브롬 및 브롬화 촉매의 혼합물에 첨가함으로써 제조되며, 브롬 함유량은 첨가 시간, 대기 시간 및 반응 온도를 선택함으로써 조절된다.

예를 들면, 에테르 산소를 통해 연결된 3, 4, 5, 6, 7 및 8 개의 페닐 고리들의 개별 올리고머들을 포함하는 페놀성 에테르 올리고머들의 혼합물은 상기 공정에 따라 브롬화된다. 특정한 일 실시형태에 있어서, 페놀성 에테르 올리고머들은 gc 분석에 의해 결정되는 바와 같이, 3-고리 올리고머들을 약 30 내지 약 50%, 4-고리 올리고머들을 30 내지 60%, 5-고리 올리고머들을 1 내지 15% 및 6 이상의 페닐 고리들을 함유하는 올리고머들을 전체 15% 미만으로 포함한다.

본 발명의 브롬화 올리고머들은 본 발명에 따라 이용되는 경우 브롬화 디페닐 에테르보다 더 효과적이라는 것을 감안하면, 디페닐 에테르 물질들의 양이 최소로 유지되며, 많은 실시형태들에 있어서, 본 발명의 조성물은 브롬화 디페닐 에테르의 전체 조성물을 기준으로 0 내지 2 중량% 및 종종 0 내지 1 중량% 이하를 함유한다.

- [0075] 예를 들면, 브롬화 페놀성 에테르 올리고머들은 gc 분석에 의해 결정된 바와 같이, 하기를 포함한다:
- [0076] 약 30 내지 약 45%, 예컨대, 약 35 내지 약 45%의 3-고리 올리고머들,
- [0077] 약 35 내지 약 60%, 예컨대, 약 35 내지 약 55%의 4-고리 올리고머들,
- [0078] 약 1 내지 약 10%, 예컨대, 약 3 내지 약 10%의 5-고리 올리고머들,
- [0079] 약 1 내지 약 10%, 예컨대, 약 3 내지 약 10%의 6-고리 올리고머들,
- [0080] 약 0.1 내지 약 4%, 예컨대, 약 0.1 내지 약 3%의 7-고리 올리고머들, 및
- [0081] 약 0 내지 약 2%, 예컨대, 약 0 내지 약 2.5%의 8-고리 올리고머들.
- [0082] 일 실시형태에 있어서, 상술한 에테르들로부터 상기 공정에 따라 얻어진 브롬화 페닐 에테르 올리고머 조성물은 약 77 내지 약 80%, 일부 경우에는 약 78 내지 약 79%의 브롬 함유량 및 약 145 내지 약 195℃, 일부 경우에는 약 150 내지 약 190℃의 Tg를 갖는다.
- [0083] 성분 c)의 페녹시 물질들은 시판중이거나 수많은 알려진 공정들에 의해 제조될 수 있다. 페녹시 물질은 식 III 또는 IV의 3 내지 9 단량체 단위들을 포함하는 올리고머일 수 있으며, 이들 중 많은 것들은 주지된 물질들이다. 많은 실시형태들에 있어서, 페녹시 물질은 식 II의 적어도 10 개의 단량체 단위들, 일반적으로 10 초과, 종종 100 초과 단량체 단위들을 포함하는 중합체들을 포함한다. 그러한 중합체들도 주지되어 있고, 용이하게 이용가능하고, 용이하게 취급되며 종종 올리고머들보다 중합체 조성물에 적절한 물리적 성질을 부여할 가능성이 더 크다. 많은 실시형태들에 있어서, 페녹시 물질 c)는 약 1,000 내지 약 100,000, 예를 들면, 약 1,500 내지 약 80,000 또는 약 1,500 내지 약 50,000의 중량 평균 분자량을 갖는다.
- [0084] 하나를 초과하는 올리고머 또는 중합체 페녹시 물질은 성분 c)로서 존재할 수 있다. 성분 c)를 구성하는 페녹시 물질들은 단일 중합체일 필요는 없으며 하나 초과와 식 II의 단량체 단위 및/또는 식 II 이외의 다른 단량체 단위들을 포함할 수 있지만, 단량체 단위들의 대다수는 식 II의 단량체 단위이다.
- [0085] 많은 실시형태들에 있어서, 페녹시 물질 c)은 식 III의 단량체들을 포함하는 폴리페닐렌 에테르들로부터 선택된다. 예를 들면, 적당한 폴리페닐렌 에테르들(PPE)은 미국 특허 번호 제4,659,763호의 개시물 및 거기에 있는 참고사항들에 따라 제조될 수 있지만, 본 발명의 PPE들은 미국 특허 번호 제4,659,763호의 바람직한 실시형태들에 의하여 제한되지 않으며, 예를 들면, 거기에 구체적으로 개시된 PPE들보다 더 많거나 더 적은 분자량을 가질 수 있다.
- [0086] 본 발명에서 유용한 PPE들의 예는 폴리(2,6-디라우릴-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2,6-디페닐-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2-메틸-6-페닐-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2,6-디벤질-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2,6-디프로필-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2-에틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2-메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(3-메틸-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2-메틸-6-알릴-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2,3,5,6-테트라메틸-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2,5-디메틸-1,4-페닐렌)에테르 등을 포함한다.
- [0087] 많은 실시형태들에 있어서, 페녹시 물질 c)는 식 IIIa의 폴리페닐렌 에테르이며



- [0088]
- [0089] 여기서, Y는 C₁₋₄ 알킬기이며, n은 약 12 내지 약 500이다. 예를 들면, 본 발명의 상승제 c)는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌)에테르; 폴리(2,6-디프로필-1,4-페닐렌)에테르 및 폴리(2-에틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르로부터 선택된다.
- [0090] 폴리페닐렌 에테르는 공정을 수행하는 동안에 중합체 수지에 첨가될 수 있거나, 브롬화 에테르 난연제가 첨가되

는 폴리머 블렌드의 일부일 수 있다.

- [0091] 특정 실시형태들에 있어서, 성분 c)의 폐녹시 물질은 식 IV의 3 내지 9 단량체 단위들을 포함하는 아릴 카보네이트 올리고머 또는 식 IV의 10 이상의 단량체 단위들을 포함하는 중합체이다. 그러한 카보네이트는 시판중이거나 수많은 알려진 공정들에 의하여 제조될 수 있다. 종종, 폐녹시 물질이 아릴 카보네이트인 경우, 중합체 블렌드, 예컨대, 중합체 수지 a)와의 블렌드의 일부인 중합체 수지이고, 블렌드의 대다수 성분일 수 있다.
- [0092] 중합체 수지 a)는 광범위하게 다양한 중합체들 또는 공중합체들로부터 선택될 수 있다. 예를 들면, 중합체 수지 a)는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 TPO와 같은 폴리올레핀; 성분 c)의 물질과는 동일하지 않은 폴리카보네이트, 폴리스티렌 또는 고무 변형 스티렌, 폴리아미드, 예컨대 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 또는 폴리(에틸렌 나프탈렌디카복실레이트)와 같은 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리아세탈(폴리옥시메틸렌), 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 에폭시 수지, 천연 또는 합성 고무, 또는 예컨대 ABS, PETG 등과 같은 그 블렌드들 또는 공중합체들이다. 중합체들은 충전제 및 유리 섬유와 같은 강화제를 포함할 수도 있다.
- [0093] 명백하게도, 난연제 b)가 추가적인 상승제가 있거나 있지 않고, 유일한 중합체 수지가 아릴 폴리카보네이트 등인 조성물에 블렌딩되는 경우, 우수한 결과를 예측하게 될 것이다.
- [0094] 많은 실시형태들에 있어서, 난연제 중합체 조성물은 예를 들면, 수지로서, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 고무 변형 스티렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(비닐 클로라이드), ABS, PETG 등; 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 고무 변형 스티렌, 폴리아미드, 폴리에스테르 또는 ABS를 포함하는 난연제 열가소성 조성물이다.
- [0095] 일 실시형태에 있어서, 수지는 폴리스티렌, 폴리에스테르 또는 폴리아미드이며, 예를 들면, 중합체는 폴리아미드-6,6, 유리 충전 폴리아미드, HIPS 또는 PET일 수 있다. 특정한 일 실시형태에 있어서, 중합체 수지 a)는 스티렌, 즉, c)에 따라 폴리페닐렌 에테르와 블렌드되어 PPE/HIPS 블렌드를 형성하는 HIPS이거나 a)는 c)에 따라 PC와 블렌드되어 PC-ABS 블렌드를 형성하는 ABS이다.
- [0096] 본 발명의 중합체 조성물은 종종 열 및 광 안정제, 가공 보조제, 착색제, 대전방지제, 형광 증백제, 충전제, 가소제, 성형제 및 기타 흔히 접하는 첨가제와 같은 표준 첨가제도 포함할 것이다. 예를 들면, 혼한 안정제는 페놀성 항산화제, 아민 차단 안정제, 자외선 흡수제, 아인산염, 포스포나이트, 지방산의 알칼리성 금속염, 히드로탈사이트, 에폭시화 대두유, 히드록실아민, 삼차 아민 옥사이드, 락톤, 삼차 아민 옥사이드의 열 반응 생성물, 티오상승제 등을 포함한다.
- [0097] 본 발명의 할로젠화 아릴 에테르 올리고머들 b) 및 페닐 옥사이드 물질 c)는 수지 a)와의 블렌드로서 이미 존재하지 않는다고 해도, 브라벤더(Brabender) 혼합, 압출, 블로우 성형, 사출 성형 등을 포함하는 표준 용융 블렌딩 방법들을 통해 중합체로 혼입된다.
- [0098] 용융 가공은 중합체, 예컨대, 열가소성 중합체가 그 용융점에 가깝거나 초과하여 상승되고 압출, 캐스팅 또는 원하는 형태로 성형되는 광범위하게 다양한 중합체 물품의 간편한 제조 방법이며, 본 난연제를 중합체 수지로 혼입하는 효율적인 방법이다. 용융 가공된 물품들은 전자 하우징, 자동차 부품, 전기 커넥터, 선, 코일 및 보빈 등과 같은 전기 절연체, 압출, 블로잉 또는 캐스팅된 필름, 스펠본드(spunbond) 또는 용융 분사(melt-blown) 섬유, 모노필라멘트, 토우(tows), 직물 등과 같은 성형 물품들을 포함한다.
- [0099] UL-94 V-0 등급을 달성하기 위하여 난연제 조성물에 블렌딩되는 올리고머 할로젠화 폴리페닐 에테르들 b) 및 폐녹시 물질 c)의 양은 존재하는 다양한 중합체 수지들에 따라 변할 수 있다. 난연제 PC-ABS 블렌드들과 같은 일부 실시형태들에 있어서, 블렌드의 중합체 수지들 중 하나는 성분 c)의 상승제로서 작용하는 물질이기도 하다. 이러한 실시형태들 중 일부에 있어서, 상승제로서 역할을 하는 수지의 양은 수지가 블렌드에 추가하는 다른 성질로 인하여 난연성 단독에만 요구될 수 있는 것보다 더 많은 양으로 존재한다. 따라서, 일 예에 있어서, 본 발명은 난연제 PC-ABS 블렌드 조성물에 속하는 것으로서, 조성물의 최대 85 중량%는 본 발명의 성분 c)에서 정의된 바와 같이 폴리카보네이트 물질이다.
- [0100] 일반적으로, 안티몬이 없는 난연제 중합체 조성물은 중합체 수지 a)를 약 1 내지 약 35%, 예컨대, 올리고머 할로젠화 폴리페닐 에테르들 b)의 중합체 조성물을 1 내지 약 25 중량%, 올리고머 또는 중합체 폐녹시 물질 c)를 1 내지 약 85 중량%, 및 임의의 선택적인 비-안티몬 난연제 상승제 또는 보조제를 0 내지 약 10 중량% 포함한다. 적절한 난연성에 요구되는 올리고머 할로젠화 폴리페닐 에테르들 b)의 양은 많은 경우에, 존재하는 폐녹시 물질 c)의 양에 의하여 결정될 것이다. 예를 들면, 일련의 시험들에 있어서, 블렌드의 80%가 PC인

PC/ABS 블렌드는 UL-94-V-0 등급을 달성하기 위하여 b)의 8 중량% 로딩을 필요로 한 반면에, 블렌드의 30%가 PC 인 PC/ABS 블렌드는 동일한 등급을 달성하기 위하여 b)의 22 중량% 로딩을 필요로 한다는 것을 알게 되었다.

- [0101] 예를 들면, 일 실시형태에 있어서, 난연제 중합체 조성물은 하기 사항을 포함한다:
- [0102] a) 중합체 수지, 예를 들면, 폴리올레핀, 성분 c)의 물질이 아닌 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 고무 변형 스티렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리아세탈(폴리옥시메틸렌), 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 에폭시 수지, 천연 고무, 합성 고무 및 이들의 블렌드 및 공중합체들로부터 선택된 중합체;
- [0103] b) 약 1 내지 약 35 중량%의 상술한 바와 같이 식 I의 할로겐화 아릴 에테르 올리고머의 난연제 중합체 조성물, 예를 들면, gc 분석에 의하여 결정된 바와 같이, 하기 사항을 포함하는, 식 I에 따른 브롬화된 페놀성 에테르 올리고머들의 혼합물:
- [0104] 약 30 내지 약 45%, 예컨대, 약 35 내지 약 45%의 3-고리 올리고머들,
- [0105] 약 35 내지 약 60%, 예컨대, 약 35 내지 약 55%의 4-고리 올리고머들,
- [0106] 약 1 내지 약 10%, 예컨대, 약 3 내지 약 10%의 5-고리 올리고머들,
- [0107] 약 1 내지 약 10%, 예컨대, 약 3 내지 약 10%의 6-고리 올리고머들,
- [0108] 약 0.1 내지 약 4%, 예컨대, 약 0.1 내지 약 3%의 7-고리 올리고머들, 및
- [0109] 약 0 내지 약 2%, 예컨대, 약 0 내지 약 2.5%의 8-고리 올리고머들;
- [0110] c) 약 1 내지 약 85 중량%의, 상술한 바와 같이, 식 II의 단량체 단위들을 포함하는 하나 이상의 올리고머 또는 중합체 폐색시 물질, 예를 들면, 식 III의 단량체 단위들을 포함하는 중합체 및/또는 식 VI의 단량체 단위들을 포함하는 중합체; 및
- [0111] d) 0 내지 약 10 중량%의 비-안티몬 난연제 상승제 또는 보조제.
- [0112] 달리 특정되지 않으면, “하나” (“a” 또는 “an”)라는 관사는 하나 또는 하나를 초과하는 것을 의미할 수 있다.
- [0113] 예를 들면, 하기 사항을 포함하는 선행 실시형태의 난연제 중합체 조성물:
- [0114] a) 중합체 수지, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 TPO와 같은 폴리올레핀; 고충격 폴리스티렌(HIPS)와 같은 폴리스티렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아크릴로니트릴, 에폭시 수지, 천연 고무, 합성 고무 및 이들의 블렌드 및 공중합체들로부터 선택된 중합체;
- [0115] b) 1 내지 약 35 중량%, 예컨대, 1 내지 약 30 중량%, 1 내지 25 중량%, 1 내지 20 중량%, 2 내지 15 중량% 또는 3 내지 12 중량%의 식 I의 할로겐화 아릴 에테르 올리고머들;
- [0116] c) 약 5 내지 약 85 중량%, 예컨대, 약 5 내지 약 30 중량%, 약 5 내지 약 25 중량%, 또는 약 10 내지 약 25 중량%의, 식 II의 단량체 단위들을 포함하는 폐색시 물질; 및
- [0117] d) 0 내지 약 10 중량%의 비-안티몬 난연제 상승제 또는 보조제.
- [0118] 예를 들면, 일련의 실시형태들에 있어서, 난연제 중합체 조성물은 하기 사항을 포함한다:
- [0119] a) 상술한 바와 같이 하나 이상의 중합체 수지;
- [0120] b) 약 1 내지 약 20 중량%, 약 2 내지 약 15 중량%, 약 3 내지 약 12 중량%의 식 I의 할로겐화 아릴 에테르 올리고머들;
- [0121] c) 약 1 내지 약 25 중량%, 약 2 내지 약 20 중량%, 약 5 내지 약 20 중량%의, 식 II의 단량체 단위들을 포함하는 폐색시 물질, 예컨대, 식 III의 단량체 단위들을 포함하는 에테르, 예컨대, 식 IIIa의 단량체 단위들을 포함하는 에테르; 또는 식 IV의 단량체 단위들을 포함하는 카보네이트; 및
- [0122] d) 0 내지 약 10 중량%, 0 내지 약 5 중량%, 약 0 내지 약 3 중량%의 비-안티몬 난연제 상승제 또는 보조제.
- [0123] 다른 일련의 실시형태들에 있어서, 난연제 중합체 조성물은 하기 사항을 포함한다:
- [0124] a) 상술한 바와 같이 하나 이상의 중합체 수지;

- [0125] b) 약 1 내지 약 30 중량%, 예컨대, 3 내지 약 25 중량%의 식 I의 할로겐화 아릴 에테르 올리고머들;
- [0126] c) 약 20 내지 약 85 중량%, 예컨대, 약 30 내지 약 80 중량%의, 식 II의 단량체 단위들을 포함하는 페녹시 물질; 및
- [0127] d) 0 내지 약 10 중량%의 비-안티몬 난연제 상승제 또는 보조제.
- [0128] 특정한 실시형태들에 있어서, a)는 폴리올레핀 또는 폴리스티렌, 예컨대, HIPS이고; b)는 1 내지 10 중량%의 양으로 존재하고, 및 c)는 30 내지 60 중량%의 양으로 존재하는 에테르이고; 또는 a)는 폴리올레핀 또는 폴리스티렌, 예컨대, HIPS이고; b)는 7 내지 15 중량%의 양으로 존재하고, 및 c)는 10 내지 25 중량%의 양으로 존재하는 에테르이다.
- [0129] 특정한 다른 실시형태들에 있어서, a)는 폴리올레핀, 폴리스티렌 또는 고무를 포함하는 공중합체 또는 블렌드 및 예컨대, ABS이고; b)는 약 5 내지 약 25 중량%의 양으로 존재하고, c)는 20 내지 85 중량%의 양으로 존재하는 아릴 카보네이트이며; 또는 a)는 폴리올레핀, 폴리스티렌 또는 고무를 포함하는 공중합체 또는 블렌드 및 예컨대, ABS이며, b)는 약 5 내지 약 20 중량%의 양으로 존재하고, c)는 50 내지 80 중량%의 양으로 존재하는 아릴 카보네이트이며; 또는 a)는 폴리올레핀, 폴리스티렌 또는 고무를 포함하는 공중합체 또는 블렌드 및 예컨대, ABS이고, b)는 약 12 내지 약 25 중량%의 양으로 존재하며, c)는 20 내지 50 중량%의 양으로 존재하는 아릴 카보네이트이다.
- [0130] 난연제 조성물은 기타 할로겐화 유기 난연제 및 포스핀 옥사이드 및 인산염, 예컨대, 포스포네이트, 포스피네이트 또는 포스페이트 염과 같은 인계 난연제와 같은 기타 난연제를 함유할 수 있다.
- [0131] 본 발명은 안티몬 상승제들의 존재를 제거하고, 많은 다른 금속계 상승제들의 존재를 현저히 감소시키거나 제거하도록 한다. 알려진 금속계 상승제는, 예를 들면, 금속 산화물, 수산화물, 셀레이트, 셀파이트, 셀피드, 카보네이트, 카바이드, 나이트레이트, 나이트라이드, 나이트라이드, 보레이트, 실리케이트 및 포스페이트를 포함한다. 일 실시형태에 있어서, 난연제 조성물은 산화 철 및 유기 철 화합물들도 없고, 다른 실시형태에 있어서, 조성물은 모든 철 화합물들이 없으며, 특정한 실시형태들에 있어서, 조성물은 모든 금속계 상승제들이 없다.
- [0132] 그러나, 많은 실시형태들에 있어서, 안티몬 또는 철을 함유하지 않는 난연제 상승제가 존재하는데, 특히, 난연제 상승제로서 활성을 갖는 것으로 알려진 많은 화합물들, 예를 들면, 실리카, 산화 티타늄 등도 다른 목적을 위해서 이용되기 때문이다. 본 발명에 있어서, 이러한 선택적인 상승제는 통상적으로 조성물의 약 10 중량% 이하로 존재한다.
- [0133] 통상적으로, 선택적인 비-안티몬 난연제 상승제 또는 보조제 d)는 멜라민, 멜라민 염 및 실리콘과 같은 유기 상승제 및 붕산, 인산, 주석산, 몰리브덴산, 텅스텐산 등과 같은 무기 상승제;
- [0134] 바륨 메타보레이트, 칼슘 오르토보레이트, 칼슘 메타보레이트, 칼슘 파이로보레이트, 트리마그네슘 테트라보레이트, 망가니즈 오르토보레이트, 망가니즈 테트라보레이트, 니켈 디보레이트, 구리 메타보레이트, 아연 보레이트, 아연 메타보레이트, 아연 테트라보레이트, 카드뮴 메타보레이트, 카드뮴 테트라보레이트, 소듐 스타네이트 및 포타슘 스타네이트, 마그네슘 스타네이트, 코발트 스타네이트, 아연 스타네이트, 아연 몰리브데이트, 아연 텅스테이트 등을 포함하는 그러한 산들의 염들;
- [0135] 실리카, 벤토나이트, 산화 알루미늄, 산화 철, 산화 티타늄, 산화 망간, 산화 마그네슘, 산화 지르코늄, 산화 아연, 산화 몰리브덴, 산화 코발트, 산화 비스무트, 산화 크롬, 산화 주석, 산화 안티몬, 산화 니켈, 산화 구리, 산화 바나듐, 산화 텅스텐 등과 같은 금속 산화물;
- [0136] 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 수산화 주석 및 수산화 지르코늄 등과 같은 금속 수산화물;
- [0137] 클레이 등을 포함하는 마그네슘 실리케이트 및 알루미늄 실리케이트;
- [0138] 아연 카보네이트, 마그네슘 카보네이트, 칼슘 카보네이트, 바륨 카보네이트, 아연 셀파이트, 티타늄 나이트라이드, 소듐 셀레이트 등으로부터 선택된다.
- [0139] 예를 들면, 금속 화합물이 선택적인 난연제 상승제로서 존재하는 경우, 이는 종종 아연, 마그네슘, 알루미늄, 주석, 티타늄 또는 칼슘의 산화물, 수산화물 또는 염이다.
- [0140] 본 발명의 난연제 조합 b) 및 c)는 많은 중합체들 및 중합체 블렌드들에서 효과적이다. 폴리페닐렌 에테르 수지들을 포함하는 중합체 블렌드는 알려져 있으며, 본 발명의 특정 실시형태를 나타낸다. 예를 들면, 폴리(2,6-디

메틸 페닐렌 에테르)/고충격 폴리스티렌(PPE/HIPS) 또는 PC/ABS 블렌드에 할로겐화 아릴 에테르들의 첨가로 인해 본 발명의 모든 필요한 성분들을 공급한다, 단, 최종 조성물 내에 안티몬 또는 철 화합물들이 존재하지 않는다. 물론, 선택적인 난연제 상승제 및 다른 표준 중합체 첨가제도 첨가될 수 있지만, 실시예에 도시된 바와 같이, 본 발명의 할로겐화 아릴 에테르들이 다른 할로겐화 난연제들에 걸쳐서 선택되는 경우, 추가적인 상승제는 우수한 난연성을 위해 필요하지 않다.

[0141] 예를 들면, 본 발명의 20% 폴리(2,6-디메틸 페닐렌 에테르) 및 브롬화 아릴 에테르들을 함유하는 PPE/HIPS 중합체 블렌드를 포함하는 조성물이 제조되었고, UL-94 수직 연소 시험 프로토콜에 따라 다른 상업적인 브롬화 난연제를 함유하는 유사한 조성물과 비교되었다. 실험에 있어서, 1/16" 시험 막대는 난연체로서 60에서 83%의 브롬 함유량을 갖는 브롬화 아릴 에테르들의 혼합물을 12 중량% 포함하는 조성물, 난연체로서 디카브로모디페닐 에탄을 12 중량% 포함하는 유사한 조성물, 및 난연체로서 트리스(트리브로모페닐)시아누레이트를 15 중량% 포함하는 유사한 조성물로부터 제조되었다. 안티몬 화합물들 또는 다른 금속계 상승제들은 첨가되지 않았다.

[0142] 본 발명의 조성물은 최고 등급, UL-94 V-0를 달성한 반면에, 다른 조성물들은 완전히 시험을 통과하지 못했다.

[0143] 유사하게는, 30 내지 80%의 PC 및 22 내지 8 중량%의 브롬화 아릴 에테르들을 포함하는 PC-ABS 블렌드들에 대하여 우수한 결과들이 하기 실시예들에서 나타나 있다.

[0144] 폴리페닐렌 에테르들 및 아릴 카보네이트들과의 다른 블렌드들도 난연제 및 안티몬이 없는 중합체 조성물들을 생성하는 본 발명 및 방법들로부터 이득을 얻을 것으로 예상된다.

[0145] 실시예

[0146] 하기 실험들에 대한 표본들을 제조하는데 있어서, 수지, 난연제 및 가공 첨가제를 포함하는 모든 물질들은 우선 균일하게 블렌딩된 후에, 표준 다이를 이용하는, 화합물의 2축 압출기(W/P L/d = 36)의 호퍼(hopper)로 공급되고, 반 도른(Van Dorn) 35 MT 기계상에서 사출 성형을 위해 펠릿화되었다. 시험 막대들은 50%RH/23°C에서 조습되었고, ASTM/UL 방법들에 따라 기계적/열적 성질 및 가연성에 대하여 시험되었다.

[0147] 실시예에 이용된 본 발명의 브롬화 폴리아릴 에테르 난연제는 gc 분석에 의하여 결정된 바와 같이, 하기 사항을 포함하고:

[0148] 약 35 내지 약 45%의 3-고리 올리고머들,

[0149] 약 35 내지 약 55%의 4-고리 올리고머들,

[0150] 약 3 내지 약 10%의 5-고리 올리고머들,

[0151] 약 3 내지 약 10%의 6-고리 올리고머들,

[0152] 약 0.1 내지 약 3%의 7-고리 올리고머들, 및

[0153] 약 0 내지 약 2.5%의 8-고리 올리고머들,

[0154] 및 약 70 내지 약 80 중량%의 브롬을 함유하는, 식 1에 따른 브롬화 페놀성 에테르 올리고머들의 혼합물이다.

[0155] UL-94, 수직 연소 시험에 따른 각각의 가연성 분류에 대한 기준은 다음과 같다:

[0156] V-0: 표본의 장축이 불꽃과 평행하도록 놓은 표본에 있어서, 점화 불꽃을 제거한 이후에 불꽃이 일어나고/나거나 연기가 나는 평균 기간은 10 초를 초과하지 않아야 하고, 수직으로 놓은 표본들 중 어느 것도 탈지면을 점화하는 연소 입자들의 드립들(drips)을 생성하지 않아야 한다.

[0157] V-1: 표본의 장축이 불꽃과 평행하도록 놓은 표본에 있어서, 점화 불꽃을 제거한 이후에 불꽃이 일어나고/나거나 연기가 나는 평균 기간은 30 초를 초과하지 않아야 하고, 수직으로 놓은 표본들 중 어느 것도 탈지면을 점화하는 연소 입자들의 드립들을 생성하지 않아야 한다.

[0158] V-2: 표본의 장축이 불꽃과 평행하도록 놓은 표본에 있어서, 점화 불꽃을 제거한 이후에 불꽃이 일어나고/나거나 연기가 나는 평균 기간은 30 초를 초과하지 않아야 하고, 수직으로 놓은 표본들은 면을 점화하는 연소 입자들의 드립들을 생성한다.

[0159] 실시예 1

[0160] 표 1에 상세히 기술된 바와 같이, 상이한 브롬화 난연제들을 함유하는 일련의 20% 폴리(2,6-디메틸 페닐렌 에테르)/HIPS 제형들은 2축 압출기 내에서 235℃ 및 250 RPM으로 화합시켜 450°F, 200 RPM, 700 psi의 주입 압력 및 600 psi의 보압에서 사출 성형된 펠릿을 얻음으로써 제조되었다.

[0161] 시험 막대들은 UL-94 수직 연소 시험 프로토콜(ASTM D 3801, IEC 707 또는 ISO 1210)을 이용하여 스크리닝되었다. 이 프로토콜에 있어서, 성형된 시험 막대는 2 번의 10 초 불꽃 적용을 거쳤고, 각각의 제형에 대하여 5 개의 시험 막대들이 시험된다. 각각의 불꽃 적용 이후에 막대가 소화하는데 걸린 시간을 메모하고, 막대에 대한 시간 1(T1) 및 시간 2(T2)로 보고하였다. UL-94 수직 연소 시험 프로토콜은 물질들을 낙제 내지 UL-94 V-0의 4 가지 범주로 분류한다. 스크리닝 목적을 위한, 모든 5 가지 성형된 시험 막대들에 대한 T1 및 T2에 대한 평균 연소 시간 및 해당 등급들은 표 1에 열거되어 있다.

표 1

[0162]

ATO가 없는 HIPS 제형 / UL 94 결과들				
	브롬화 폴리아릴 에테르 (본 발명)	디카브로모 디페닐 에테르	디카브로모 디페닐 에탄	트리스 (트리브로모페닐) 시아누레이트
FR, %	12.0	12.0	12.0	15.0
PPE, %	20.0	20.0	20.0	20.0
HIPS, %	62.7	62.7	62.7	59.7
KRATON D1101, %	5.0	5.0	5.0	5.0
ALKANOX 240, %	0.2	0.2	0.2	0.2
PETS 왁스, %	0.1	0.1	0.1	0.1
UL-94 1/16"	V-0	낙제	낙제	낙제
평균 연소 시간	2.6 초	>30 초	>30 초	>30 초

[0163] KRATON D1101은 스티렌 및 부타디엔을 기반으로 하는 선형 트리블록 공중합체이다

[0164] ALKANOX 240은 포스파이트 항산화제이다

[0165] 본 발명의 브롬화 폴리아릴 에테르를 함유하는 상기 ATO가 없는 HIPS 제형 및 디카브로모디페닐 에탄 및 ATO를 함유하는 통상적인 상업적 제형에 대하여 기계적 성질 시험을 수행하였다. 결과는 표 2에 나타나 있는데, 장력, 굴곡, 충격, 열 변형 온도(HDT)를 포함하는 성질은 해당 표준 제형과 비교하여 본 발명의 제형에서 모두 우월하다는 것을 나타내고 있다.

표 2

[0166]

ATO가 없는 제형 대 종래 HIPS 제형		
	브롬화 폴리아릴 에테르(본 발명)	디카브로모 디페닐 에탄
	FR1	FR3
FR %	12.0	12.0
PPE(IV 40), %	20.0	-
ATO, %	-	4.0
HIPS, %	62.7	78.7
KRATON D1101, %	5.0	5.0
ALKANOX 240, %	0.2	0.2
PETS 왁스, %	0.1	0.1
UL-94 1/16" 등급	V-0	V-0
노치드 아이조드 충격 강도, 1/8" J/m	4.4	1.9
가드너 충격, J	6.98	6.16
HDT(℃) @ 1.8MPa	89.5	70.1
비캇 연화 온도, ℃	121.3	97.6
인장 강도, MPa	39.8	24.2
항복 신장율, %	2.43	1.49
파단 신장율, %	27.8	36.0

굴곡 강도, MPa	69.5	37.5
굴곡 탄성율, MPa	2310.3	2068.9
용융 흐름 지수, 200℃/5 kg; g/10 분	0.60	8.38

[0167] 실시예 2

[0168] 실시예 1의 절차에 따라, 상이한 양의 본 발명의 브롬화 폴리아릴 에테르를 함유하는 일련의 ATO가 없는, 33% PPE:HIPS 제형들을 제조하였고 FR 활성화에 대하여 시험하였다. 하중 레벨 연구의 결과를 표 3에 정리한다. UL-94 등급(1/16")은 난연제의 10% 로딩에서 획득한다.

표 3

[0169]

ATO가 없는 1:3 PPE:HIPS에서 본 발명(FR1)의 브롬화 폴리아릴 에테르				
FR1, %	11.00	10.00	9.00	8.00
PPE(IV 40), %	22.25	22.50	22.75	23.00
HIPS, %	66.75	67.50	68.25	69.00
UL-94 등급(1/16")	V-0	V-0	V-1	V-1
평균 연소 시간, 초	3.3	4.2	5.3	5.8

[0170] 실시예 3

[0171] 실시예 1의 절차에 따라, 상이한 양의 본 발명의 브롬화 폴리아릴 에테르를 함유하는 일련의 ATO가 없는, 50% PPE:HIPS 제형들을 제조하였고 FR 활성화에 대하여 시험하였다. 하중 레벨 연구의 결과를 표 4에 정리한다. UL-94 등급(1/16")은 난연제의 5% 로딩에서 획득한다.

표 4

[0172]

ATO가 없는 1:1 PPE:HIPS에서 본 발명(FR1)의 브롬화 폴리아릴 에테르				
FR1, %	6.0	5.0	4.0	3.0
UL-94 등급(1/16")	V-0	V-0	V-1	V-2
평균 연소 시간, 초	3.3	4.2	5.3	5.8

[0173] 본 발명(FR1)의 브롬화 폴리아릴 에테르를 5 중량% 함유하는 상기 ATO가 없는 HIPS 제형 및 난연제가 없는 거의 동일한 제형에 대하여 기계적 성질 시험을 수행하였다. 물리적 성질은 각각의 제형이 유사하지만, FR1이 없는 물질은 물론 난연성 시험을 통과하지 못한다. 그 결과들은 표 5에 나타나 있다.

표 5

[0174]

FR1이 있고 없는 물리적 성질.		
	FR1이 없음	5% FR1
FR 1, %	-	5.0
PPE(IV 40), %	49.75	47.25
HIPS, %	49.75	47.25
ALKANOX 240, %	0.5	0.5
UL-94 1/16" 등급	낙제	V-0
노치드 아이조드 충격 강도, 1/8" J/m	141.0	118.0
리버스 노치드 아이조드 충격 강도, 1/8" J/m	710.8	885.4
HDT(℃) @ 1.8MPa	114.1	115.0
인장 강도, MPa	58.2	57.1
항복 신장율, %	9.0	8.8
파단 신장율, %	18.7	21.9
굴곡 강도, MPa	100.1	100.5
굴곡 탄성율, MPa	2571	2569
용융 흐름 지수, 200℃/5 kg; g/10 분	16.2	20.0

[0175] PC/ABS 블렌드

[0176] 유사하게도 PC/ABS 시스템과 같은 블렌드에서는, (상술한 바와 같이) FR1은 금속 상승제, 즉, ATO에 대한 요구 없이 효과적인 것을 알게 되었다. 종종 상업적인 PC/ABS 블렌드는 PC/ABS가 80/20 또는 85/15 비율로 이용된다. 하중 수준 연구는 이하 표 6에 나타나 있는 V-0 PC/ABS(80/20) 제형에서의 난연제의 효능을 보여주고 있다.

표 6

[0177]

ATO가 없는 PC/ABS(80/20)에서 FR1 성능						
FR1, %	14.0	12.0	10.0	9.0	8.0	7.0
UL-94 등급(1/16")	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
평균 연소 시간	0.6	1.1	1.7	0.9	2.1	3.3

[0178] 표 7은 본 발명의 FR1을 포함하는 ATO가 없는 PC/ABS(80/20) 제형의 난연성 및 물리적 성질을 다른 종래 난연제와 비교한다. FR1를 갖는 제형만이 우월한 물리적 성질이라는 장점이 더해진 적절한 난연성을 제공한다.

표 7

[0179]

난연제 ATO가 없는 PC/ABS(80/20) 제형				
PC/ABS	FR1	FR5	FR6	FR7
FR %	8.0	10.5	8.6	13.0
UL-94 1/16"	V-0	V-2	V-2	V-0
평균 연소 시간, 초	1.7	1.6	2.6	0.6
용융 흐름 지수, 260℃/2.16 kg, g/10 분	9.4	8.6	9.7	33.9
HDT @ 1.8MPa, C	111.8	115.2	112.5	81.7
노치드 아이조드 충격 강도, 1/8" J/m	656.3	208.3	592.7	52.3
인장 강도, MPa	64.6	67.4	64.7	69.8
항복 신장율, %	5.3	5.6	5.5	4.4
파단 신장율, %	40.3	31.7	38.0	23.1
굴곡 강도, MPa	104.7	108.7	106.6	113.0
굴곡 탄성율, MPa	2675.9	2692.4	2691.0	3003.4

[0180] FR1 = 본 발명의 브롬화 폴리아릴 에테르

[0181] FR5 = 브롬화 페녹시 말단 카보네이트 올리고머

[0182] FR6 = 폴리(펜타브로모벤질 아크릴레이트)

[0183] FR7 = 비스페놀-A 비스-(디페닐 포스페이트)

[0184] 표 8은 PC의 열거된 양을 함유하는 PC/ABS에서의 V-0의 UL-94 등급(1/16")을 얻는데 이용된 (상술한 바와 같은) FR1의 양을 보여준다, 예컨대, 30% PC는 PC 대 ABS에 대하여 30/70 비이다.

표 8

[0185]

ATO가 없는UL-94 V-0 PC/ABS/FR1 제형	
%PC	% FR1
80	8
70	10
60	12
50	14
45	16
40	18
30	22