



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월17일
 (11) 등록번호 10-1849822
 (24) 등록일자 2018년04월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 7/28 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
H01B 13/32 (2006.01) *H01B 3/30* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7004324
 (22) 출원일자(국제) 2011년08월31일
 심사청구일자 2016년08월17일
 (85) 번역문제출일자 2014년02월20일
 (65) 공개번호 10-2014-0056282
 (43) 공개일자 2014년05월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/CN2011/079163
 (87) 국제공개번호 WO 2013/029249
 국제공개일자 2013년03월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2004127565 A*
 JP2000322946 A*
 WO2010148574 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 다투 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다투 센터 2040
 (72) 발명자
 주 루 저니
 중국 200240 상하이 상하이 지아오통 유니버시티
 케미스트리 빌딩 룸 302
 구오 데이비드 홍페이
 미국 06259 코네티컷주 프롬프렛 센터 롱메도우
 드라이브 85
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김은경

(54) 발명의 명칭 **와이어 및 케이블용 할로젠-없는 난연성 TPU 조성물**

(57) 요약

본 개시는 난연제-없는 열가소성 내피, 및 조성물의 중량을 기준으로 (a) 10 중량% 내지 90 중량%의 TPU 기재 수지, (b) 5 중량% 내지 90 중량%의 금속 수화물, (c) 2 중량% 내지 50 중량%의 질소-기재 인 난연제, 및 (d) 2 중량% 내지 50 중량%의 액체 포스페이트 개질제를 포함하는 외피 조성물을 포함하고, 상기 외피가 절연 커버링과 접촉하며, 상기 외피가 0 초과 0.8 mm의 두께를 갖는 와이어 또는 케이블을 제공한다.

(72) 발명자

잉 레이

중국 201203 상하이 칭통 로드 블록 7 402 넘버
199

리 빈

중국 200233 상하이 룡 우 로드 1717 90-1102

양 용용

중국 200240 상하이 양 신 로드 레인 282 넘버 25
룸 502

명세서

청구범위

청구항 1

폴리프로필렌을 포함하는 난연제-없는 열가소성 내피, 및
 조성물의 총 중량을 기준으로,

- (a) 30 중량% 내지 50 중량%의 TPU 기재 수지,
- (b) 20 중량% 내지 40 중량%의 금속 수화물,
- (c) 5 중량% 내지 20 중량%의 질소-기재 인 난연제, 및
- (d) 3 중량% 내지 10 중량%의 액체 포스페이트 개질제를 포함하는 외피 조성물을 포함하는 케이블로서,
 상기 외피는 상기 내피와 접촉하고,
 상기 외피는 0 초과 내지 0.8 mm의 두께를 갖는, 케이블.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 금속 수화물이 알루미늄 삼수화물인 케이블.

청구항 4

제1항에 있어서, 질소-기재 인 난연제가 암모늄 폴리포스페이트 (APP), 멜라민 폴리포스페이트 (MPP) 및 피페라진 피로포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 케이블.

청구항 5

제1항에 있어서, 액체 포스페이트 개질제가 레소르시놀 디페놀 포스페이트 (RDP), 비스페놀 A 디포스페이트 (BDP), 트리페놀 포스페이트 (TPP), 트리부톡시에틸 포스페이트 (TBEP), 및 레소르시놀 비스(크실레놀 포스페이트)(XDP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 케이블.

청구항 6

제1항에 있어서, 외피 조성물이 에폭시화 노볼락을 더 포함하는 케이블.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 외피가 0.2 내지 0.6 mm의 두께를 갖는 케이블.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 열가소성 폴리우레탄 (TPU) 조성물을 포함하는 외피를 갖는 케이블에 관한 것이다. 하나의 측면에서 본 발명은 질소-기재 인 난연제 및 금속 수화물을 포함하는 할로겐-없는 난연성 TPU 조성물을 포함하는 케이블 외피에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

[0002] TPU 조성물은 넓은 범위의 가요성(flexibility)을 가질 수 있다. 이들은 사출 성형 내지 압출에서 블로우 성형에 이르는 광범하게 다양한 방법에 의해 제작될 수 있다. 이들은 또한 투명성, 내마모성, 내화학성 및 탄화수소 내성, 그리고 부하-지탱 및 인장 강도의 성능 유익을 제공한다. 따라서, 이들은 난연성을 필요로 하는 많은 응용을 포함한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] TPU 조성물에 사용되는 종래의 난연제는 할로젠-기재의 것이며, 즉 이들은 브롬, 염소 등을 함유한다. 그러나, 이제까지 존재하던 환경 및 안전성의 우려 때문에, 지금은 할로젠-없는 난연제가 선호되지만, 이들은 TPU 조성물의 경우 문제를 일으킬 수 있다. 종래의 그리고 이미 사용가능한 할로젠-없는 난연제, 예를 들어 레소르시놀 비스(디페닐 포스페이트) (RDP) 및 비스페놀-A 비스(디페닐 포스페이트)(BPADP)와 같은 유기 포스페이트를 기재로 하는 것들은 양호한 연기 억제력을 나타내는 난연성 TPU 조성물을 생성하지 않는다. TPU 산업에서 계속 관심을 끄는 것은 양호한 기계적 성질과 난연성을 모두 나타내는 할로젠-없는 TPU 조성물이다.

과제의 해결 수단

- [0004] 하나의 실시양태에서 본 발명은 난연제-없는 열가소성 내피, 및 조성물의 중량을 기준으로,
- [0005] (a) 10 중량% 내지 90 중량%의 TPU 기재 수지,
- [0006] (b) 5 중량% 내지 90 중량%의 금속 수화물,
- [0007] (c) 2 중량% 내지 50 중량%의 질소-기재 인 난연제, 및
- [0008] (d) 2 중량% 내지 50 중량%의 액체 포스페이트 개질제를 포함하는 외피 조성물을 포함하고, 상기 외피가 열가소성 내피와 접촉하며, 상기 외피가 0.1 mm 내지 0.8 mm의 두께를 갖는 케이블이다.
- [0009] 하나의 실시양태에서, 외피 조성물은 산화방지제, UV-안정화제, 가공 보조제 및/또는 금속 산화물, 예를 들어 이산화 티탄과 같은 1종 이상의 첨가제 또는 충전제를 더 포함한다.
- [0010] 모든 실시양태에서, 외피 조성물 중 모든 성분의 총 백분율은 100 중량%이다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 비-이동 시험에 사용된 조립품의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 정의
- [0013] 달리 언급되거나, 문맥으로부터 분명하거나, 당 분야에서 통상적이지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이며, 모든 시험 방법은 본 개시의 출원일 현재 통용되는 것이다. 미국 특허 실무를 위해, 임의의 참고된 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용이 그 전체로, 특히 정의의 개시 (본 개시에 구체적으로 제공된 임의의 정의와 불일치하지 않는 정도까지) 및 당 분야의 일반적 지식에 관하여 참고로 포함된다 (또는 그의 해당 US 버전이 이와 같이 참고로 포함됨).
- [0014] 본 개시에서 숫자 범위는 대략적이며, 따라서 달리 명시되지 않는 한 범위 밖의 값들을 포함할 수 있다. 숫자 범위는 한 단위씩 증가하며 낮은 값과 높은 값을 포함하는 모든 값을 포함하며, 단, 임의의 낮은 값과 임의의 높은 값 사이에는 적어도 두 단위의 간격이 있다. 예를 들어, 분자량, 중량 백분율 등과 같은 조성, 물리적 또는 다른 성질이 100 내지 1,000일 경우, 모든 개개의 값, 예컨대 100, 101, 102 등과, 부분 범위, 예컨대 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등이 분명하게 나열된다. 1보다 작거나 1보다 큰 분수(예, 1.1, 1.5 등)를 포함하는 값을 포함하는 범위의 경우, 한 단위는 적절하다면 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1로 간주된다. 10보다 작은 한 자리 숫자를 포함하는 범위의 경우 (예, 1 내지 5), 한 단위는 전형적으로 0.1로 간주된다. 이들은 구체적으로 의도되는 것의 예일 뿐이고, 나열된 하한 값과 상한 값 사이의 숫자 값의 모든 가능한 조합이 본 개시에 분명하게 언급된 것으로 간주되어야 한다. 숫자 범위는 본 개시에서, 다른 것들 중에서도, 조성물 중 성분의 양으로 제공된다.

- [0015] "와이어" 등의 용어는 전도성 금속, 예를 들어 구리 또는 알루미늄의 단일 가닥, 또는 광학 섬유를 의미한다.
- [0016] "케이블" 등의 용어는 피막, 예를 들어 절연 피막 또는 보호 외피 내 적어도 하나의 와이어 또는 광학 섬유를 의미한다. 전형적으로, 케이블은 2개 이상의 와이어 또는 광학 섬유가, 전형적으로 공통의 절연 내피 및/또는 보호 외피 안에 한데 결합되어 있다. 외피 내부에 있는 개개의 와이어 또는 섬유는 싸이지 않은 것이거나, 싸인 것이거나 절연된 것일 수 있다. 복합 케이블은 전기 와이어와 광학 섬유의 양자를 포함할 수 있다. 케이블 등은 낮은 전압, 중간 전압 및 높은 전압 응용을 위해 고안될 수 있다. 전형적인 케이블 디자인은 USP 5,246,783, 6,496,629 및 6,714,707에 예시되어 있다.
- [0017] "조성물" 등의 용어는 2종 이상의 성분의 혼합물 또는 배합물을 의미한다.
- [0018] 용어 "중합체"(등의 용어)는 동일 또는 상이한 종류의 단량체를 반응시켜 (즉 중합시켜) 제조된 고분자 화합물이다. "중합체"는 단독중합체 및 인터폴리머를 포함한다.
- [0019] "인터폴리머"는 적어도 2종의 상이한 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 상기 일반 용어는, 통상 2종의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 의미하는 데 사용되는 공중합체, 및 2종 초과 상이한 단량체로부터 제조된 중합체, 예를 들어 삼원중합체, 사원중합체 등을 포함한다.
- [0020] "할로겐-없는" 등의 용어는 본 발명의 조성물이 할로겐 함량을 갖지 않거나 실질적으로 갖지 않는, 즉 이온 크로마토그래피 (IC) 또는 유사한 분석 방법에 의해 측정할 때 2,000 mg/kg 미만의 할로겐을 함유하는 것을 의미한다. 상기 양보다 적은 할로겐 함량은 본 발명의 조성물로부터 제작되는 많은 제품, 예를 들어 와이어 또는 케이블 커버링의 효능에 영향을 미치지 않는 것으로 간주된다.
- [0021] "열가소성" 물질은 가열 시 반복해서 연화되어 유동성으로 만들 수 있고 실온으로 식히면 경질 상태로 되돌아올 수 있는 직쇄 또는 분지쇄 중합체이다. 이는 일반적으로 ASTM D638-72의 방법을 사용하여 10,000 psi (68.95 MPa)를 초과하는 탄성률을 갖는다. 뿐만 아니라, 열가소성 물질은 연화된 상태로 가열 시 임의의 소정의 모양을 갖는 물품으로 성형 또는 압출될 수 있다.
- [0022] *HFFR TPU* 조성물
- [0023] 본 개시는 할로겐-없는 난연제 (HFFR) 열가소성 폴리우레탄 (TPU) 조성물로부터 제작된 케이블 외피를 제공한다. HFFR TPU 조성물은 (a) TPU, (b) 금속 수화물, (c) 질소-기재 인 난연제 및 (d) 액체 포스페이트 개질제를 포함한다.
- [0024] (A) 열가소성 폴리우레탄 (TPU)
- [0025] 본 발명의 실시예에 사용되는 열가소성 폴리우레탄은 폴리이소시아네이트 (전형적으로 디-이소시아네이트), 1종 이상의 중합체성 디올, 및 임의로 1종 이상의 2-관능성 사슬 연장제의 반응 생성물이다. 본원에 사용되는 "열가소성"이란 (1) 그 원래 길이를 초과하여 신장되고 이완 시 실질적으로 그 원래 길이까지 수축될 수 있는 능력을 가지며, (2) 열에 노출 시 연화되고 실온으로 냉각 시 실질적으로 그 원래의 상태로 되돌아오는 중합체를 표현한다.
- [0026] TPU는 예비중합체, 반-예비중합체, 또는 1회성 (one-shot) 방법에 의해 제조될 수 있다. 이소시아네이트는 TPU에 경질 부분을 형성하며, 방향족, 지방족, 또는 지환족 이소시아네이트 및 이들 화합물의 2종 이상의 조합일 수 있다. 디-이소시아네이트(OCN-R-NCO)로부터 유래된 구조 단위의 하나의 비제한적 예를 화학식 (I)로 나타낸다:
- [0027] <화학식 I>
- [0028]
$$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—HN—R—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$$
- [0029] (식 중, R은 알킬렌, 시클로알킬렌 또는 아릴렌 기임). 상기 디-이소시아네이트의 대표적인 예는 USP 4,385,133, 4,522,975 및 5,167,899에서 찾아볼 수 있다. 적합한 디-이소시아네이트의 비제한적 예는 4,4'-디-이소시아네이토디페닐-1-메탄, p-페닐렌 디-이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이토메틸)-시클로헥산, 1,4-디-이소시아네이토-시클로헥산, 헥사메틸렌 디-이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디-이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐 디-이소시아네이트, 4,4'-디-이소시아네이토-디시클로헥실메탄, 2,4-톨루엔 디-이소시아네이트, 및

4,4'-디-이소시아네이트-디페닐메탄을 포함한다.

- [0030] 중합체성 디올은 수득되는 TPU에서 연성 부분을 형성한다. 중합체성 디올은 예를 들어 200 내지 10,000 g/mole 범위의 분자량(수 평균)을 가질 수 있다. 1종 초과 중합체성 디올이 사용될 수 있다. 적합한 중합체성 디올의 비제한적 예는 폴리에테르 디올("폴리에테르 TPU"를 생성); 폴리에스테르 디올 ("폴리에스테르 TPU"를 생성); 히드록시-말단 폴리카르보네이트 ("폴리카르보네이트 TPU"를 생성); 히드록시-말단 폴리부타디엔; 히드록시-말단 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체; 디알킬 실록산 및 알킬렌 옥시드, 예컨대 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드의 히드록시-말단 공중합체; 천연 오일 디올, 및 이들의 임의 조합을 포함한다. 상기 중합체성 디올의 1종 이상이 아민-말단 폴리에테르 및/또는 아미노-말단 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체와 혼합될 수도 있다.
- [0031] 2-관능성 사슬 연장제는 사슬 내 2개 이상 10개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 직쇄 및 분지쇄 디올일 수 있다. 그러한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜 등; 1,4-시클로헥산디메탄올; 히드로퀴논비스-(히드록시에틸)에테르; 시클로헥실렌디올 (1,4-, 1,3- 및 1,2-이성체), 이소프로필리덴비스(시클로헥산올); 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 에탄올아민, N-메틸-디에탄올아민 등; 및 이들 중 임의의 것의 혼합물이다. 전기한 바와 같이, 일부 경우에, 2-관능성 연장제의 소량 부분(약 20 당량 백분율 미만)이, 수득되는 TPU의 열가소성을 손상시키지 않고 3-관능성 연장제로 대체될 수 있으며; 그러한 연장제의 예는 글리세롤, 트리메틸올프로판 등이다.
- [0032] 사슬 연장제는 특정 반응물 성분, 경질 및 연질 부분의 원하는 양, 및 양호한 기계적 성질, 예컨대 탄성을 및 인열 강도를 제공하기에 충분한 지수의 선택에 의해 결정된 양으로 폴리우레탄에 도입된다. 상기 폴리우레탄 조성물은 예를 들어 2 내지 25, 바람직하게는 3 내지 20, 더욱 바람직하게는 4 내지 18 중량%의 사슬 연장제 성분을 함유할 수 있다.
- [0033] 임의로, 종종 "사슬 종결제"라고도 불리는, 소량의 모노히드록실 관능성 또는 모노아미노 관능성 화합물이 분자량 조절을 위해 사용될 수 있다. 그러한 사슬 종결제의 예는 프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올이다. 사용될 경우, 사슬 종결제는 전형적으로, 폴리우레탄 조성물을 선도하는 전체 반응 혼합물의 0.1 내지 2 중량%의 소량으로 존재한다.
- [0034] 중합체성 디올 대 상기 연장제의 당량 비율은 TPU 생성물에 대한 원하는 정도에 따라 상당히 변할 수 있다. 일반적으로 말해서, 상기 당량 비율은 약 1:1 내지 약 1:20, 바람직하게는 약 1:2 내지 약 1:10의 각각의 범위 내에 해당한다. 동시에, 이소시아네이트 당량 대 활성 수소 함유 물질의 당량의 전체 비는 0.90:1 내지 1.10:1, 바람직하게는 0.95:1 내지 1.05:1의 범위 내이다.
- [0035] 하나의 실시양태에서 TPU는 적어도 1종의 폴리에테르-기재 또는 폴리에스테르-기재 폴리우레탄이다. 폴리에테르-기재 폴리우레탄을 기반으로 하는 TPU 조성물이 바람직하다.
- [0036] 적합한 TPU의 비제한적 예는 루브리졸 코포레이션(Lubrizol Corporation)으로부터 입수가능한 펠레탄(PELLETHANE)TM 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머; 모두 노베온(Noveon)으로부터 입수가능한 에스탄(ESTANE)TM 열가소성 폴리우레탄, 테코플렉스(TECOFLEX)TM 열가소성 폴리우레탄, 카르보탄(CARBOETHANE)TM 열가소성 폴리우레탄, 테코필릭(TECOPHILIC)TM 열가소성 폴리우레탄, 테코플라스트(TECOPLAST)TM 열가소성 폴리우레탄 및 테코탄(TECOTHANE)TM 열가소성 폴리우레탄; 바스프(BASF)로부터 입수가능한 엘라스톨란(ELASTOLLAN)TM 열가소성 폴리우레탄 및 기타 열가소성 폴리우레탄; 및 바이엘(Bayer), 헌츠만(Huntsman), 루브리졸 코포레이션 및 메르퀸사(Merquinsa)로부터 입수가능한 시판 열가소성 폴리우레탄을 포함한다.
- [0037] 본 발명의 조성물 중 TPU 성분은 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄 및, 임의로, 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌- 또는 프로필렌 공중합체, 스티렌 블럭 공중합체 등을 비제한적으로 포함하는 1종 이상의 추가 열가소성 할로젠-없는 중합체를 포함할 수 있다. 상기 기타 중합체는 조성물의 TPU 수지상 내에 분산되거나, 그와 비연속적 또는 공-연속적일 수 있다.
- [0038] 존재한다면, 상기 기타 중합체는 TPU 성분 및 기타 중합체의 합쳐진 중량을 기준으로 전형적으로 0.1 중량% 내지 50 중량%, 더욱 전형적으로 0.1 중량% 내지 15 중량%, 더 더욱 전형적으로 0.1 중량% 내지 10 중량%의 양으로 존재한다.
- [0039] TPU는 전형적으로 HFFR TPU 조성물의 적어도 10 중량%, 더욱 전형적으로 적어도 20 중량%, 더 더욱 전형적으로 적어도 30 중량%를 차지한다. TPU는 전형적으로 HFFR TPU 조성물의 총 중량을 기준으로 90 중량% 이하, 더욱

전형적으로 80 중량% 이하, 더 더욱 전형적으로 50 중량% 이하를 차지한다.

[0040] (B) 금속 수화물

[0041] 본 발명의 실시예에 사용하기 적합한 금속 수화물은 삼수산화 알루미늄 (ATH 또는 알루미늄 삼수화물로도 알려짐) 및 수산화 마그네슘(이수산화 마그네슘으로도 알려짐)을 비제한적으로 포함한다. 금속 수화물은 천연 유래의 또는 합성의 것일 수 있고, 이들은 단독으로 또는 서로와 조합되고/거나 전형적으로는 소량의 다른 무기 난연제, 예를 들어 탄산 칼슘, 실리카 등과 조합되어 사용될 수 있다.

[0042] 금속 수화물은 전형적으로 HFFR TPU 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 5 중량%, 더욱 전형적으로 적어도 10 중량%, 더 더욱 전형적으로 적어도 20 중량%를 차지한다. 금속 수화물은 전형적으로 HFFR TPU 조성물의 총 중량을 기준으로 90 중량% 이하, 더욱 전형적으로 60 중량% 이하, 더 더욱 전형적으로 40 중량% 이하를 차지한다.

[0043] (C) 질소-기재 인 난연제

[0044] HFFR TPU 조성물은 또한 질소-기재 인 난연제를 포함한다. 질소-기재 인 난연제는 또한 전형적으로 조합된 인-질소 화학종 또는 별도의 성분으로, 1종 이상의 질소 기여 성분을 포함한다.

[0045] 본 발명의 실시예에 사용되는 질소-기재 인 난연제는 인 에스테르 아마이드, 인산 아마이드, 포스폰산 아마이드, 포스핀산 아마이드, 및 멜라민, 및 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 피로포스페이트 및 멜라민 시안우레이트를 포함하는 멜라민 유도체, 및 이들 물질 중 2종 이상의 혼합물을 비제한적으로 포함한다.

[0046] 암모늄 및 피페라진 폴리포스페이트 및 피로포스페이트는, 종종 멜라민 유도체와 같은 난연성 첨가제와 조합하여 널리 사용된다. 하나의 실시양태에서, 질소-기재 인 난연제는 아데카 코퍼레이션(Adeka Corporation)의 제품인 인-질소 기재 난연성 혼합물인 암피네 (AMFINE) FP-2100J를 포함한다. 하나의 실시양태에서, 질소-기재 인 난연제는 부덴하임 코퍼레이션(Budenheim Corporation)의 제품인 인-질소 기재 난연성 혼합물인 부디트 (BUDIT) 3167을 포함한다. FP-2100J 및 부디트 3167은 전형적으로 TPU 및 기타 수지 계에 대하여 양호한 팽대성 (intumescent) 연소 성능을 제공한다.

[0047] 질소-기재 인 난연제는 HFFR TPU 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 1 중량%, 더욱 전형적으로 적어도 2 중량%, 더 더욱 전형적으로 적어도 5 중량%를 차지한다. 질소-기재 인 난연제는 전형적으로 HFFR TPU 조성물의 총 중량을 기준으로 30 중량% 이하, 더욱 전형적으로 20 중량% 이하, 더 더욱 전형적으로 10 중량% 이하를 차지한다.

[0048] (D) 액체 포스페이트 개질제

[0049] HFFR TPU 조성물은 임의로 액체 포스페이트 개질제를 포함한다. 액체 포스페이트 개질제를 HFFR TPU 조성물 내에 도입하는 것은 전체적인 상승적 성질의 장점을 제공하면서 변형 또는 스크래치 화이트닝(whitening)을 크게 감소시킨다. 이들 액체 포스페이트 개질제는 HFFR TPU 조성물과 매우 양호한 상용성을 가지며, 질소-기재 인 난연제와 연소 시너지 효과를 갖는다. 본원에 사용되는 "액체 포스페이트 개질제"는 주위 조건에서 액체 또는 주위 조건에서 저-용점 고체이지만 150°C 미만의 용융 온도를 갖는 포스페이트 난연제를 의미한다.

[0050] 적합한 액체 포스페이트 개질제의 예는 고분자량 레소르시놀 디페닐 포스페이트 (RDP), 비스페놀 A 디포스페이트 (BDP), 트리페놀 포스페이트 (TPP), 트리부톡시메틸 포스페이트 (TBEP), 트리크레실 포스페이트 (TCP), 레소르시놀 비스(크실레놀 포스페이트) (XDP) 및 이들 화합물 중 2종 이상의 혼합물을 포함한다.

[0051] 존재할 경우, 액체 포스페이트 개질제는 전형적으로 HFFR TPU 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 1 중량%, 더욱 전형적으로 적어도 2 중량%, 더 더욱 전형적으로 적어도 3 중량%를 차지한다. 액체 포스페이트는 전형적으로 HFFR TPU 조성물의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이하, 더욱 전형적으로 15 중량% 이하, 더 더욱 전형적으로 10 중량% 이하를 차지한다.

[0052] 하나의 실시양태에서, 액체 포스페이트 개질제는 BDP이다. BDP는 가요성 및 강성의 폴리우레탄 및 폴리이소시아우레이트 발포체, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리비닐 클로라이드, 접착제, 엘라스토머, 셀룰로오스 아세테이트, 니트로셀룰로오스, 에폭시 수지 및 기타 수지에 사용되는 것으로 알려진 시판되는 밝은 색의, 고-비점, 불연성, 저점도 및 저산성 난연성 첨가제이다. BDP는 단일 분자 또는 올리고머, 즉 단지 몇 개의 반복 단위를 갖는 중합체-같은 물질로 존재할 수 있다. 올리고머 형태의 BDP는 일반적으로 분자 당 평균 2개 이상의 포스페이트 및/또는 포스포네이트 에스테르 단위를 갖는다.

[0053] 첨가제 및 충전제

- [0054] 본 발명의 HFFR TPU 조성물은 임의로, 첨가제 및/또는 충전제를 또한 함유할 수 있다. 대표적인 첨가제는 산화방지제, 가공 보조제, 착색제, 자외선 안정화제 (UV 흡수제 포함), 정전방지제, 드립-방지제, 핵형성제, 미끄럼제, 가스제, 윤활제, 점도 조절제, 점착제, 점착방지제, 계면활성제, 증량제 오일, 산 제거제, 및 금속 비활성화제를 비제한적으로 포함한다. 존재한다면, 이들 첨가제는 통상적인 방법 및 통상적인 양으로, 예를 들어 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 이하로부터 10 중량% 이상의 양으로 사용된다.
- [0055] 대표적인 충전제는 각종 금속 산화물, 예를 들어 이산화 티탄; 탄산 마그네슘 및 탄산 칼슘과 같은 금속 탄산염; 이황화 몰리브덴 및 황산 바륨과 같은 금속 황화물 및 황산염; 붕산 바륨, 붕산 메타-바륨, 붕산 아연 및 붕산 메타-아연과 같은 금속 붕산염; 알루미늄 무수물과 같은 금속 무수물; 규조토, 카울린 및 몬모릴로나이트와 같은 클레이; 헌타이트(huntite); 셀라이트; 석면; 분마 미네랄; 및 리토포를 비제한적으로 포함한다. 존재한다면, 이들 충전제는 전형적으로 통상적인 방식 및 통상적인 양으로 예를 들어 조성물 중량을 기준으로 5 중량% 이하로부터 50 중량% 이상의 양으로 사용된다.
- [0056] 하나의 실시양태에서, 본 발명의 HFFR TPU 조성물은 드립방지제를 더 포함한다. 그 예는 트리글리시딜 이소시아우레이트, 에폭시화 노볼락 수지, 및 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 플루오로-기재 수지, 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로알킬비닐에테르의 플루오르화 탄소 수지, 폴리비닐리덴플루오라이드 등 중 1종 이상을 비제한적으로 포함한다.
- [0057] 존재할 경우, 드립방지제는 전형적으로 HFFR TPU 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 0.1 중량%, 더욱 전형적으로 적어도 0.2 중량%, 더 더욱 전형적으로 적어도 0.4 중량%를 차지한다. 존재할 경우, 드립방지제는 전형적으로 HFFR TPU 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 더욱 전형적으로 8 중량% 이하, 더 더욱 전형적으로 5 중량% 이하를 차지한다.
- [0058] 적합한 UV 광안정화제는 입체방해된 아민 광안정화제 (HALS) 및 UV 광흡수제 (UVA) 첨가제를 포함한다. 상기 조성물에 사용될 수 있는 대표적인 HALS는 티누빈 (TINUVIN) XT 850, 티누빈 622, 티누빈® 770, 티누빈® 144, 산두보르(SANDUVOR)® PR-31 및 키마소브 (Chimassorb) 119 FL를 비제한적으로 포함한다. 티누빈® 770은 비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바세이트이고, 약 480 그램/몰의 분자량을 가지며, 시바 사(Ciba, Inc.)(현재 BASF의 부서임)로부터 시판되고, 2개의 2차 아민기를 갖는다. 티누빈® 144는 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)-2-n-부틸-2-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)말로네이트이고, 약 685 그램/몰의 분자량을 가지며, 3차 아민을 함유하고, 역시 시바로부터 입수가 가능하다. 산두보르® PR-31은 프로판디산, [(4-메톡시페닐)-메틸렌]-비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)에스테르이고, 약 529 그램/몰의 분자량을 가지며, 3차 아민을 함유하고, 클라리언트 케미칼즈 사(Clariant Chemicals (India) Ltd.)로부터 입수가 가능하다. 키마소브 119 FL 또는 키마소브 119는 10 중량%의 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘에탄올과의 디메틸 숙시네이트 중합체와 90 중량%의 N,N'-[1,2-에탄디일비스[[[4,6-비스[부틸(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)아미노]-1,3,5-트리아진-2-일]이미노]-3,1-프로판디일]] 비스 [N',N"-디부틸-N',N"-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)]-1이고, 시바 사로부터 시판된다. 대표적인 UV 흡수제 (UVA) 첨가제는 시바 사로부터 시판되는 티누빈 326 및 티누빈 328과 같은 벤조트리아졸 류를 포함한다. HAL과 UVA 첨가제의 배합물도 효과적이다.
- [0059] 산화방지제의 예는 테트라키스[메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로-신나메이트)]메탄과 같은 입체방해된 페놀; 비스[(메타-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)-메틸카르복시에틸)]술폰드, 4,4'-티오비스(2-메틸-6-tert-부틸페놀), 4,4'-티오비스(2-tert-부틸-5-메틸페놀), 2,2'-티오비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 및 티오디에틸렌 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시)히드로신나메이트; 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 및 디-tert-부틸페닐포스포나이트와 같은 포스파이트 및 포스포나이트; 디라우릴티오디프로피오네이트, 디미리스틸티오디프로피오네이트 및 디스테아릴티오디프로피오네이트와 같은 티오 화합물; 각종 실록산; 중합된 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린, n,n'-비스(1,4-디메틸펜틸-p-페닐렌디아민), 알킬화된 디페닐아민, 4,4'-비스(α, α-디메틸벤질)디페닐아민, 디페닐-p-페닐렌디아민, 혼합된 디-아릴-p-페닐렌디아민, 및 기타 입체방해된 아민 분해방지제 또는 안정화제를 비제한적으로 포함한다. 산화방지제는 예를 들어, 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0060] 가공 보조제의 예는 스테아르산 아연 또는 스테아르산 칼슘과 같은 카르복실산의 금속 염; 스테아르산, 올레산 또는 에루스산과 같은 지방산; 스테아르아미드, 올레아미드, 에루스아미드 또는 N,N'-에틸렌 비스-스테아르아미드와 같은 지방 아미드; 폴리에틸렌 왁스; 산화된 폴리에틸렌 왁스; 에틸렌 옥시드의 중합체; 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드의 공중합체; 식물성 왁스; 석유 왁스; 비이온성 계면활성제; 실리콘 유체 및 폴리실록산을 비제한적으로 포함한다.

- [0061] 배합/제작
- [0062] 본 발명의 조성물의 배합은 당업자에게 알려진 표준 방법에 의해 수행될 수 있다. 배합 장비의 예는 내부 배치 믹서, 예컨대 반바리 (Banbury) 또는 볼링 (Bolling) 내부 믹서이다. 그렇지 않으면, 연속적인 단일 또는 이중 나사 믹서, 예컨대 파렐 (Farrel) 연속 믹서, 베르너 앤 플라이더러 (Werner and Pfleiderer) 이중 나사 믹서, 또는 버스 (Buss) 연속 혼련 압출기가 사용될 수 있다. 사용되는 믹서의 종류, 및 믹서의 작동 조건은 점도, 부피 저항, 및 압출된 표면 평활성과 같은 조성물의 성질에 영향을 줄 것이다.
- [0063] TPU와 금속 수화물, 질소-기재 인 난연제 및 임의로 액체 인 개질제 및 첨가제 패키지와 배합 온도는 전형적으로 120 내지 220℃, 더욱 전형적으로 160 내지 200℃이다. 최종 조성물의 다양한 성분이 임의의 순서로, 또는 동시에 서로에 첨가되거나 서로와 배합될 수 있지만, 전형적으로 TPU를 첨가제와 배합하기 전 먼저 1종 이상의 난연제와 배합한다.
- [0064] 일부 실시양태에서, 첨가제는 예비-혼합된 마스터배치로 첨가된다. 그러한 마스터배치는 통상적으로 첨가제를 소량의 TPU와 별도로 또는 함께 분산시키거나, TPU가 예를 들어 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 같은 또 다른 수지와 조합되어 사용될 경우 그 소량의 다른 수지와 함께 분산된다. 마스터배치는 용융 배합 방법에 의해 편리하게 형성된다.
- [0065] 제작 물품
- [0066] 하나의 실시양태에서, 본 발명의 케이블은 난연제-없는 열가소성 내피 및 HFFR TPU 조성물을 포함하는 외피를 포함하며, 여기에서 상기 외피는 열가소성 내피와 접촉한다. 외피는 0 초과 0.8 mm, 바람직하게는 0.2 내지 0.6 mm의 두께를 갖는다. 열가소성 내피는 폴리올레핀, 바람직하게는 폴리프로필렌을 포함할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 HFFR TPU 조성물은 공지된 양 및 공지된 방법(예를 들어, USP 5,246,783 및 4,144,202에 기재된 장비 및 방법)으로 케이블에 적용될 수 있다.
- [0068] 전형적으로, HFFR TPU 조성물은 케이블-피복 다이가 장치된 반응기-압출기에서 제조되고, 조성물의 성분이 배합된 후, HFFR TPU 조성물은 케이블이 다이를 통해 빠져나올 때 케이블의 열가소성 내피 위에 압출된다. 외피는 그 후 전형적으로, 상온 내지 조성물의 용점 아래의 온도에서, 물품이 원하는 정도의 가공에 도달할 때까지 경화 기간을 거친다. 경화는 반응기-압출기에서 시작될 수 있다.
- [0069] 본 발명의 HFFR TPU 조성물을 포함하는 케이블 외피는 할로젠화 난연제를 사용하지 않고 만족스러운 내염 성능을 나타내며 따라서 조성물의 연소 시 환경 및 건강의 우려를 없애준다.
- [0070] 본 발명을 이하의 실시예에 의해 더 상세히 기재한다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.
- [0071] <구체적인 실시예>
- [0072] 물질
- [0073] 본 실시예에 사용된 TPU는 루브리졸 어드밴스트 머티리얼(Lubrizol Advanced Materials)로부터 입수가능한 폴리 에테르 열가소성 폴리우레탄인 에스탄™ 58219이다. 사용 전에, TPU 샘플을 90℃에서 진공 하에 적어도 6시간 동안 예비-건조한다. 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체인 엘박스(ELVAX)® 265는 듀퐁(DuPont)으로부터 입수된 것이며 입수된 대로 사용되었다. BDP는 FP600의 등급명으로 아데카(Adeka)로부터 입수된 것이며 입수된 대로 사용되었다. 질소-기재 인 난연제 FP2100J는 아데카로부터 입수되었고, 부디트® 3167은 부덴하임으로부터 입수되었다. 알루미늄 삼수화물 H42M은 쇼와 카코(Showa Kako)로부터 입수되었고, 진공 하 100℃에서 6시간 동안 예비-건조되었다.
- [0074] 용매-없는 에폭시화 노블락인 덴(DEN)431은 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)로부터 입수가능하다. 산화 티탄(TiO2)은 듀퐁으로부터 R350으로 입수되었다. 산화방지제 어가녹스(IRGANOX)® 1010 및 가공 안정화제 어가포스(IRGAFOS)® 168은 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals)로부터 입수되었다. UV-안정화제 티누빈 866은 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 입수되었다. 컬러 마스터배치 클래리언트 MB는 클래리언트의 제품이다.
- [0075] 제조
- [0076] 표 A에 나타낸 조성물은 이중 나사 압출기 위에서 제조되었고 압출 특성 및 주요 성질에 대하여 평가되었다.

비교예 (CEs) 및 본 발명 실시예(IEs)를 모두 나타낸다. 이하의 단계가 물질의 제조 및 평가에 사용되었다. 50L 들이 고속 믹서에, TPU 수지 및 EVA 및 일부의 산화 알루미늄 삼수화물 충전제를 가하고 10초 동안 혼합한다. 다음, 나머지 산화 알루미늄 삼수화물을 질소-기재 인 난연제 (FP2100J 또는 부디트 3167), 그리고 존재한다면 액체 인 개질제(BDP)와 함께 혼합물에 가한다. 예열된 에폭시화 노볼락을 믹서에 서서히 스푼으로 가한다. 다음, 어가녹스 1010 및 어가포스 168 첨가제를 가한다.

[0077] 일단 모든 성분이 믹서에 가해지면, 이들을 1800 RPM 하에 1분 동안 혼합한다. 다음, 예비-혼합된 배합물을 190°C의 배럴 온도, 40.0 mm의 나사 직경 및 38.6의 L/D, 그리고 약 60 kg/hr의 출력을 갖는 이중 나사 압출기로 압출한다. 마지막으로, 수득되는 펠렛을 120°C에서 6시간 동안 건조시켰다.

[0078] 케이블은 70 mm의 나사 직경 및 21.4의 L/D로 와이어 피복기 위에서 압출된다. TPU 복합체는 0.4 mm의 벽 두께를 갖는 재킷/피막으로 압출되었다. 절연 코어는 표준 A58 데이터 케이블 코어이다. 압출의 선속도는 80 m/min이다.

[0079] 특성화

[0080] 파단 시 인장 강도 및 파단 시 신장률은 실온 및 500 mm/min의 속도에서 ASTM D-638에 따라 측정된다. 인장 시험은 인스트론 (INSTRON) 5565 인장 시험기 상에서 수행된다. 인장 시험을 위한 견본은 용융을 촉진하기 위해 낮은 압력 주기를 이용하여 185°C의 성형 온도에서 제조한 다음 고압에 노출시켜 1.4 x 200 x 200 mm의 플라크(plaque)로 형태화한, 압축 성형된 플라크이다. 상기 성형품을 고압(15 MPa)에서 유지하고, 8분에 걸쳐 실온까지 식혀 플라크를 교체화한다.

[0081] VW-1 시험은 UL 1581-2001에 따라 VW-1 챔버에서 수행된다. 각 샘플 당 5개의 견본을 시험한다. 다음 중 임의의 현상이 나타나면 "불합격"으로 판정될 것이다: (1) 견본 아래의 목면이 점화됨; (2) 플래그가 소각됨; 또는 (3) 화염을 가진 드립이 관찰됨.

[0082] 열 변형 시험은 UL 1581-2001에 따라 수행된다. 각 배합물에 대하여, 2개의 유사 샘플 플라크를 오븐에 넣고 150°C에서 1시간 동안 예열한다. 다음, 예열된 샘플을 150°C에서 1시간 동안 샘플 부하로 압축한다. 추를 제거하지 않고, 압축된 샘플을 23°C의 설정 온도를 갖는 ASTM실에 1시간 동안 더 둔다. 샘플 플라크의 두께 변화를 기록하고, 열 변형 비를 수학적 $HD\% = (D_0 - D_1) / D_0 * 100\%$ (식 중, D_0 는 원래 샘플 두께를 나타내고, D_1 은 변형 공정 후 샘플 두께를 나타냄)에 따라 계산한다. 2개의 유사 샘플에 대하여 계산된 변형 비를 평균한다.

[0083] 비-이동 시험을 도 1에 나타난 조립품으로 수행하였다. 본 발명에 따르는 조성물로 이루어진 2개의 케이블(102)을 2개의 플라스틱 패널(104) 사이에 샌드위치 모양으로 삽입하고, 이를 다시 상기 조립품의 위에 500 g의 부하(108)를 갖는 2개의 유리 패널(106) 사이에 샌드위치 모양으로 삽입한다. 사용된 플라스틱 패널은 PC, ABS 및 PC/ABS이다. 케이블을 각 유형의 3개 패널 위에서 시험한다 (즉, 3회 - 패널 각 종류 당 각 1회). 케이블의 직경은 결정적이지 않다. 약 0.5 mm 내지 약 10 mm의 직경을 갖는 케이블이 사용될 수 있다. 각 패널의 치수는 9 cm x 6 cm이다. 두 케이블은 압축 플레이트(폭 60 mm)를 지나 돌출된다. 다음, 조립품을 50°C, 80% RH에서 48시간 동안 보관한다. 이어서, 플라스틱 패널을 90% 에탄올로 세정한다. 본 개시의 목적을 위해, 조성물은 시험 후 육안 검사에 의해 측정할 때, PC, ABS 및 PC/ABS 패널 위에 잔류물이나 부식이 관찰되지 않을 경우 비-이동 시험에 합격한 것으로 한다.

[0084] <표 A>

CE1-2 및 IE 1-4의 조성 및 성질

조성	CE 1	CE 2	IE 1	IE 2	IE 3	IE 4
TPU 58219	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4
EVA	5	5	5	5	5	5
ATH	40	-	35	30	30	20
BDP	10	10	10	10	10	10
FP2100J	-	40	5	10	-	20
부디트 3167	-	-	-	-	10	-
덴 438	1	1	1	1	1	1
에가포스 168	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
에가눅스 1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TiO ₂	9	9	9	9	9	9
UV886	1	1	1	1	1	1
클래리언트 MB	2	2	2	2	2	2
계	100	100	100	100	100	100

성질	CE 1	CE 2	IE 1	IE 2	IE 3	IE 4
인장 신장률, %	237 ±14	183 ±9	206 ±19	219 ±17	177 ±24	193 ±8
인장 강도, MPa	11.5 ±0.2	10.3 ±0.1	12.0 ±0.2	11.8 ±0.3	10.0 ±0.1	11.7 ±0.4
열 변형, %	24.6	38.1	27.3	21.5	22.7	34.9
비-이동 시험	불합격	합격	합격	합격	합격	합격
VW-1	불합격	불합격	합격	합격	합격	합격
VW-1(합격/총수)	2/5	3/5	5/5	5/5	5/5	5/5
드립/목면 접화	Y	N	N	N	N	N
플래그 조각 면적 ≥25%	N	Y	N	N	N	N

[0085]

[0086] 본 발명 실시예와 대조적으로, CE 1은 질소-기재 인 난연제를 포함하지 않았고, CE 2는 금속 수화물을 포함하지 않았다.

[0087] 케이블 코어가 난연성 첨가제 없이 폴리프로필렌으로 제작된 경우 및 케이블 재킷이 매우 얇아 0.4 mm인 경우, 케이블 재킷이 VW-1 시험에 합격하는 것은 매우 힘들다. 단지 질소-기재 인 난연제 또는 금속 수화물만을 갖는 CE 1 및 CE 2는 VW-1 시험에 불합격이었다.

[0088] 본 발명 실시예 1-4는 IE 1-4가 5개 시험 중 5개를 합격하여 VW-1 시험에 경이적으로 성공적이었던 반면, 비교 예 1-2는 5개 중 각각 2 및 3개 만을 합격했다. 오직 본 발명 실시예만 비-이동 시험에 합격하였고, 25% 미만의 플래그 조각 면적을 가졌으며, 인장 강도, 신장률 및 변형률의 경우 허용되는 값을 가지면서, 드립이 생기거나 목면을 접화시키지 않았다.

[0089] 본 발명을 앞에서 바람직한 실시양태의 기재를 통해 어느 정도 상세히 설명하였으나, 이러한 세부사항은 주로 예시의 목적을 갖는다. 이하의 청구항에 기재된 것과 같은 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않고 당업자에 의해 다수의 변형 및 수정이 가해질 수 있다.

도면

도면1

