

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0056567 (43) 공개일자 2017년05월23일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08K 5/34</i> (2006.01) <i>C08K 5/3417</i> (2006.01) <i>C08K 5/53</i> (2006.01) <i>C08K 5/5399</i> (2006.01) <i>C08L 101/00</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C08K 5/34</i> (2013.01) <i>C08K 5/3417</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2017-7007835 (22) 출원일자(국제) 2015년09월16일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2017년03월22일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/071254 (87) 국제공개번호 WO 2016/042043 국제공개일자 2016년03월24일 (30) 우선권주장 10 2014 218 810.5 2014년09월18일 독일(DE)		(71) 출원인 프라운호퍼 게젤샹프트 쥘리 쾰데룽 데어 안겐 반덴 포르슘 에. 베. 독일 80686 뮌헨 한자슈트라쎄 27 체 (72) 발명자 파엔트너, 루돌프 독일 64668 림바흐, 사카제 3 마즈로우스키, 마르쿠스 독일 65462 긴스하임-구스타프, 바이젠아우어 스 트라쎄 2 (74) 대리인 특허법인 정안

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 난연제로서 유기 옥시이미드 염의 용도, 난연성 플라스틱 물질 조성물, 이들의 제조 방법, 및 성형 부품, 페인트 또는 코팅

(57) 요약

본 발명은 플라스틱용 난연제로서 유기 옥시이미드 염의 용도 및 상응하는 난연성 플라스틱 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 유형의 플라스틱 조성물의 제조 방법 또는 이로부터 제조되는 성형 부품, 성형 화합물, 성형 부품, 페인트 또는 코팅에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/53 (2013.01)

C08K 5/5399 (2013.01)

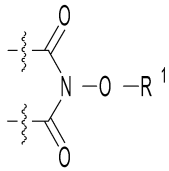
C08L 101/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 구조적 요소 하나 이상을 포함하며,



화학식 I

R¹이 무기 또는 유기 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 플라스틱 물질용 난연제로서 유기 옥시이미드 염의 용도.

청구항 2

제1항에 있어서,

무기 양이온이 금속 양이온, 바람직하게는 1가, 2가 또는 3가 알칼리 금속 양이온, 알칼리 토금속 양이온, 전이 금속 양이온 및/또는 희토류 금속 양이온, 특히 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺ 및/또는 Al³⁺로 이루어진 군으로부터 선택되고,

유기 양이온이 질소 및/또는 인-함유 유기 양이온, 특히 암모늄 양이온, 멜라미늄 양이온 및/또는 포스포늄 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

2개 이상의 상이한 전술한 양이온 및/또는 음이온의 조합인 것을 특징으로 하는, 용도.

청구항 3

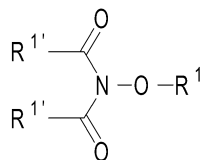
제1항 또는 제2항에 있어서,

유기 옥시이미드 염이 할로젠-프리인 것을 특징으로 하는, 용도.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

유기 옥시이미드 염이 하기 구조를 가지며,



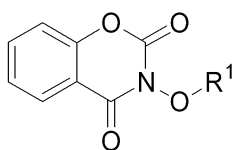
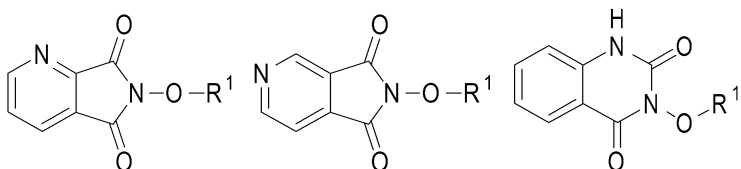
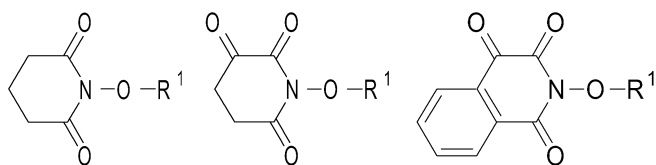
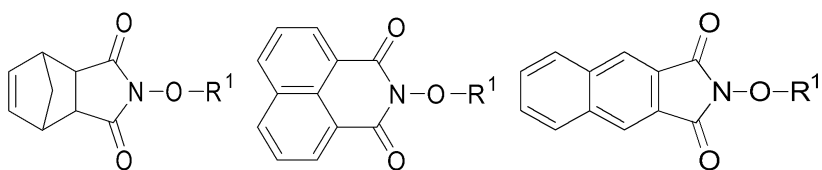
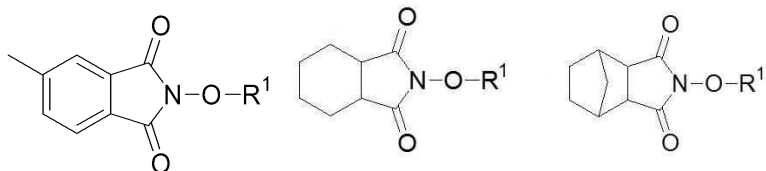
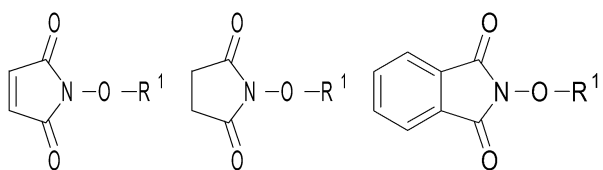
R¹이 상기 정의된 바와 같고, R^{1'}은 각각의 경우에서 동일하거나 상이하며, 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼, 방향족 라디칼, 헤테로방향족 라디칼을 나타내거나, 2개의 라디칼 R^{1'}이 연결되어 고리를 형성하고, 상기 고리는 포화 또는 불포화일 수 있고, 치환 또는 비치환될 수 있고/있거나 하나 이상 또는 2개의 라디칼 R^{1'} 또는 라디칼 R^{1'}이 결합하여 전술한 화학식 I의 추가의 구조적 요소 하나 이상을 포함하는 고리를 형성하는 것을 특징으로 하는, 용도.

청구항 5

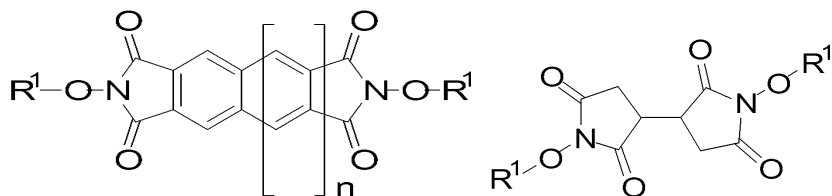
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

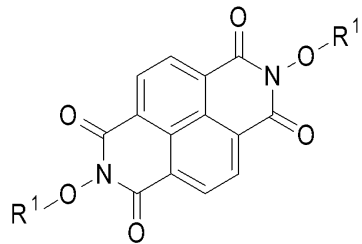
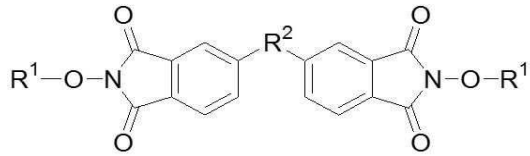
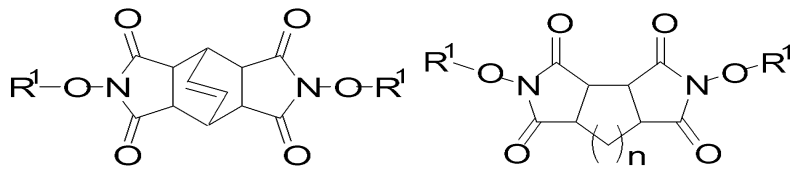
유기 옥시이미드 염이

a) 일반식 I의 구조적 요소를 포함하고, 하기 화학식 중 어느 하나에 따른 구조를 가지고,



b) 일반식 I의 구조적 요소를 포함하고, 하기 화학식 중 어느 하나에 따른 구조를 가지며,

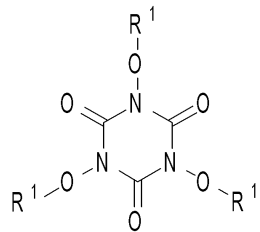




n은 0, 1, 2, 3 또는 4를 의미하고,

R^2 는 임의적으로 치환된 알킬렌-, 사이클로알킬렌-, 아릴렌-, 헤테로아릴렌- 또는 연결(bridging) 아실-라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되거나,

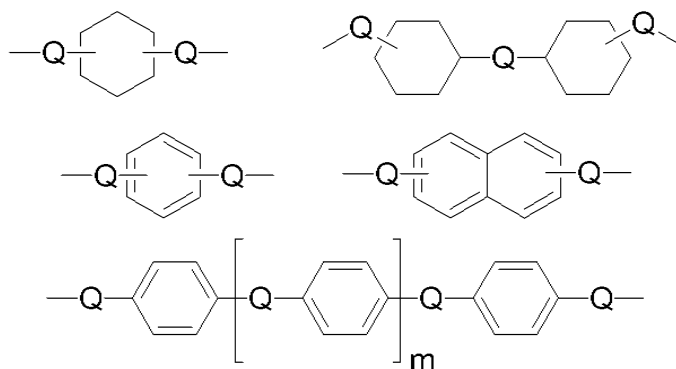
c) 일반식 I의 구조적 요소 3개를 포함하고, 하기 화학식에 따른 구조를 갖는 것을 특징으로 하는, 용도.



청구항 6

제5항에 있어서,

R^2 가 n이 1 내지 18인 $-(CH_2)_n-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(CF_3)-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-NHCO-$, $-CO-$, $-OC(O)O-$ 및 하기 군으로 이루어진 군의 잔기로부터 선택되며,



전술한 군에 함유된 치환족 또는 방향족 고리계가 비치환되거나 하나 이상의 알킬기 및/또는 알콕시기로 치환되고,

Q는 각각의 경우에서 동일하거나 상이하고, 화학 결합 및 n이 1 내지 18인 $-(CH_2)_n-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(CF_3)-$, $-C(CF_3)_2-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-NHCO-$, $-CO-$, $-C(O)-O-$ 의 잔기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

m은 0 또는 1 내지 3인 것을 특징으로 하는, 용도.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

플라스틱 물질이 열가소성 폴리머이고, 특히

- a) 올레핀 또는 디올레핀으로 제조되는 폴리머, 예컨대 폴리에틸렌(LDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE, MDPE, HDPE, UHMWPE), 메탈로센-PE(m-PE), 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리사이클로옥텐, 폴리알킬렌-일산화탄소 코폴리머 및 통계적(statistical) 또는 블록 구조 형태의 코폴리머, 예컨대 폴리프로필렌-폴리에틸렌(EP), EPM 또는 EPDM, 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA), 에틸렌-아크릴에스테르, 예컨대 에틸렌-부틸아크릴레이트, 에틸렌-아크릴산 및 이들의 염(이오노머), 및 터폴리머, 예컨대 에틸렌-아크릴산-글리시딜아크릴레이트, 그라프트 폴리머, 예컨대 폴리프로필렌-그라프트-말레산 무수물, 폴리프로필렌-그라프트-아크릴산, 폴리에틸렌-그라프트-아크릴산, 폴리에틸렌-폴리부틸아크릴레이트-그라프트-말레산 무수물,
- b) 폴리스티렌, 폴리메틸스티렌, 폴리비닐나프탈렌, 스티렌-부타디엔(SB), 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(SEBS), 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌, 스티렌-이소프렌, 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS), 스티렌-부타디엔-아크릴로니트릴(ABS), 스티렌-아크릴로니트릴-아크릴레이트(ASA), 스티렌-에틸렌, 상응하는 그라프트 코폴리머를 포함하는 스티렌-말레산 무수물 코폴리머, 예컨대 부타디엔 상에서의 스티렌, SBS 또는 SEBS 상에서의 말레산 무수물, 및 메틸메타크릴레이트, 스티렌-부타디엔 및 ABS(MABS)로 제조되는 그라프트 코폴리머,
- c) 할로젠-함유 폴리머, 예컨대 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리클로로프렌 및 폴리비닐리덴 클로라이드(PVDC), 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드로 제조되거나 비닐 클로라이드 및 비닐 아세테이트로 제조되는 코폴리머, 클로린화 폴리에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드,
- d) 불포화 에스테르의 폴리머, 예컨대 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트, 예컨대 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리부틸아크릴레이트, 폴리라우릴아크릴레이트, 폴리스테아릴아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴아미드 및 이의 코폴리머 예컨대 폴리아크릴로니트릴-폴리알킬아크릴레이트,
- e) 불포화 알코올 및 유도체로 제조되는 폴리머, 예컨대 폴리비닐 알코올, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐 부티랄,
- f) 폴리아세탈, 예컨대 폴리옥시메틸렌(POM) 또는 예를 들어 부타날을 갖는 이의 코폴리머,
- g) 폴리페닐렌 옥사이드 및 폴리스티렌 또는 폴리아미드와의 블렌드,
- h) 고리형 에테르의 폴리머, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리테트라하이드로푸란,
- i) 하이드록시-말단 폴리에테르 또는 폴리에스테르 및 방향족 또는 지방족 이소시아네이트로 제조되는 폴리우레탄, 특히 선형 폴리우레탄 및 폴리우레아,
- j) 폴리아미드, 예컨대 폴리아미드-6, 6.6, 6.10, 4.6, 4.10, 6.12, 12.12, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12 및 (부분적) 방향족 폴리아미드, 예컨대, 테레프탈산 및/또는 이소프탈산 및 지방족 디아민으로부터 제조되거나 지방족 디카복실산, 예컨대 아디프산 또는 세바스산 및 방향족 디아민, 예컨대 1,4- 또는 1,3-디아미노벤젠으로부터 제조되는 폴리프탈아미드, 상이한 폴리아미드의 블렌드, 예컨대 PA-6 및 PA 6.6 또는 폴리아미드 및 폴리올레핀의 블렌드, 예컨대 PA/PP,
- k) 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에스테르이미드, 폴리(에테르)케톤, 폴리설폰, 폴리 에테르설폰, 폴리아릴설폰, 폴리페닐렌설파이드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리히단토인,
- l) 지방족 또는 방향족 디카복실산 및 디올로 제조되거나 하이드록시카복실산으로 제조되는 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리프로필렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프틸레이트, 폴리-1,4-디메틸옥사이클로헥산 테레프탈레이트, 폴리하이드록시벤조에이트, 폴리하이드록시

나프탈레이트, 폴리락트산

m) 폴리카보네이트, 폴리에스테르카보네이트 및 블렌드 예컨대 PC/ABS, PC/PBT, PC/PET/PBT, PC/PA,

n) 셀룰로오스 유도체, 예컨대 셀룰로오스 나이트레이트, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 프로피오네이트, 셀룰로오스 부티레이트,

o) 엘라스토머릭, 비-열가소성 또는 듀로플라스틱(duroplastic) 플라스틱 물질, 및

p) 2개 이상의 전술한 폴리머의 혼합물, 조합물 또는 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 용도.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

유기 옥시이미드 염이

a) 무기 난연제, 예컨대 $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $AlO(OH)$, $MgCO_3$, 실리케이트 층, 예컨대 몬트모릴로나이트 또는 세피올라이트, 비유기적 또는 유기적으로 개질된 이중 염, 예컨대 Mg-Al 실리케이트, POSS(폴리히드랄 올리고머성 실세스퀴옥산) 화합물, 훈타이트, 하이드로마그네사이트 또는 할로이사이트 및 Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , MoO_3 , 징크 스타네이트, 징크 하이드록시스타네이트,

b) 질소-함유 난연제, 예컨대 멜라민, 멜렘, 멜람, 멜론, 멜라민 유도체, 멜라민 축합 생성물 또는 멜라민 염, 벤조구아나민, 폴리이소시아누레이트, 알란토인, (폴리)포스포젠, 특히 멜라민 시아누레이트, 멜라민 포스페이트, 디멜라민 포스페이트, 멜라민 파이로포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민-메탄 포스포네이트, 멜라민-금속 포스페이트, 예컨대 멜라민 알루미늄 포스페이트, 멜라민 징크 포스페이트, 멜라민 마그네슘 포스페이트, 및 상응하는 파이로포스페이트 및 폴리포스페이트, 폴리-[2,4-(피페라진-1,4-일)-6-(모르폴린-4-일)-1,3,5-트리아진], 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민 보레이트, 멜라민 하이드로브로마이드, 에틸렌 디아민 메탄 포스페이트,

c) 라디칼 형성제, 예컨대 알콕시아민, 하이드록실아민 에스테르, 아조 화합물, 디쿠밀 또는 폴리쿠밀, 하이드록시이미드 또는 이들의 유도체, 예컨대 하이드록시이미드 에스테르 또는 하이드록시이미드 에테르,

d) 인-함유 난연제, 예컨대 무기 또는 유기 포스포네이트, 예컨대 알루미늄 포스포네이트, 포스포네이트 에스테르, 메탄 포스포산의 올리고머성 및 폴리머성 유도체, 적린(red phosphorous), 포스페이트, 예컨대 레조르신 디포스페이트, 비스페놀-A-디포스페이트 및 이들의 올리고머, 트리페닐포스페이트, 에틸렌 디아민 디포스페이트, 포스피네이트 예컨대 하이드로포스포러스산 염 및 이들의 유도체, 예컨대 알킬 포스피네이트 염, 예를 들어, 디에틸포스피네이트 알루미늄 또는 디에틸포스피네이트 징크 또는 알루미늄 포스피네이트, 알루미늄 포스파이트, 알루미늄 포스페이트, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스포릴페난트렌-10-옥사이드(DOPO) 및 이들의 치환된 화합물,

e) 임의적으로 Sb_2O_3 및/또는 Sb_2O_5 와 조합되는 클로린 및 브로민 기재 할로젠-함유 난연제, 예컨대 폴리브로민화 디페닐 옥사이드, 예컨대 데카브로모디페닐 옥사이드, 트리스(3-브로모-2,2-비스(브로모메틸)프로필포스페이트, 트리스(트리브로모네오펜틸)포스페이트, 테트라브로모프탈산, 1,2-비스(트리브로모페녹시)에탄, 헥사브로모사이클로도데칸, 브로민화 디페닐에탄, 트리스-(2,3-디브로모프로필)이소시아누레이트, 테트라브로모비스페놀-A-비스(2,3-디브로모프로필에테르), 에틸렌비스(테트라브로모프탈이미드), 테트라브로모-비스페놀 A, 브로민화 폴리스티렌, 브로민화 폴리부타디엔 또는 폴리스티렌-브로민화 폴리부타디엔 코폴리머, 브로민화 에폭시 수지, 폴리헥타브로모벤질아크릴레이트, 브로민화 폴리페닐렌 에테르,

f) 보레이트, 예컨대 징크 보레이트 또는 칼슘 보레이트,

g) 황-함유 난연제, 예컨대 황 원소, 디설파이드 및 폴리설파이드, 티우람 설파이드, 디티오카바메이트, 머캅토 벤조티아졸 및 설펜아미드,

h) 적하방지제, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌,

i) 실리콘-함유 화합물, 예컨대 폴리페닐실록산, 및

이의 조합물 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 난연제와 조합되어 사용되는 것

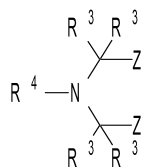
을 특징으로 하는, 용도.

청구항 9

제 8항에 있어서,

라디칼 형성제가 하기 군으로부터 선택되며,

a) 하기 구조식에 따른 N-알콕시아민,

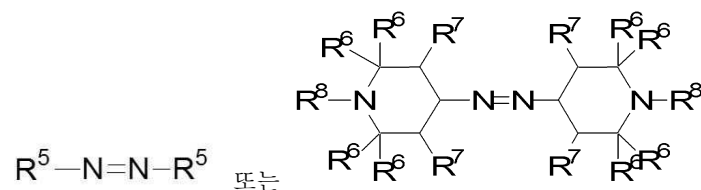


R^3 은 수소 또는 임의적으로 치환된 알킬-, 사이클로알킬-, 아릴-, 헤테로아릴- 또는 아실-라디칼을 나타내며, 특히 C_1 내지 C_4 알킬-라디칼이고,

R^4 는 알콕시-, 아릴옥시-, 사이클로알콕시-, 아랄콕시- 또는 아실옥시-라디칼을 나타내며,

Z는 수소 또는 임의적으로 치환된 알킬-, 사이클로알킬-, 아릴-, 헤테로아릴- 또는 아실-라디칼을 나타내며, 2 개의 라디칼 Z는 임의적으로 에스테르-, 에테르-, 아민-, 아마이드-, 카복시- 또는 우레탄기로 치환될 수 있는 폐쇄 고리를 형성할 수 있고,

b) 하기 구조식에 따른 아조 화합물,



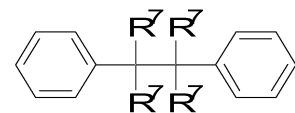
R^5 는 알킬-, 사이클로알킬- 또는 아릴-라디칼을 의미하며,

R^6 은 각각의 경우에서 동일하거나 상이하며, 선형 또는 분지형 알킬-라디칼이며,

R^7 은 각각의 경우에서 동일하거나 상이하며, 수소 또는 선형 또는 분지형 알킬-라디칼이며,

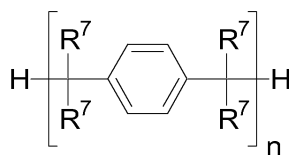
R^8 은 각각의 경우에서 동일하거나 상이하며, 알킬-, 알콕시-, 아릴옥시-, 사이클로알킬옥시-, 아랄콕시- 또는 아실옥시-라디칼이며,

c) 하기 구조식에 따른 디쿠밀,



R^7 은 전술한 의미를 가지며, 바람직하게는 메틸이고, 및/또는

d) 하기 구조식에 따른 폴리쿠밀,



R^7 은 전술한 의미를 가지며, 바람직하게는 메틸이고, $2 < n < 100$ 인 것을 특징으로 하는, 용도.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서,

유기 옥시이미드 염 및 하나 이상의 추가의 난연제가 99:1 내지 1:99의 중량비, 바람직하게는 5:95 내지 50:50, 특히 바람직하게는 10:90 내지 30:70의 중량비로 사용되는 것을 특징으로 하는, 용도.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

유기 옥시이미드 염이 하나 이상의 인-함유 화합물, 특히 포스파이트 또는 포스포나이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 인-함유 화합물과 조합되어 사용되는 것을 특징으로 하는, 용도.

청구항 12

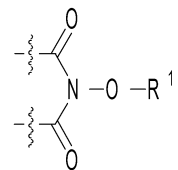
제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

플라스틱 물질에 대해 유기 옥시이미드 염이 0.01 내지 30중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 10중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는, 용도.

청구항 13

a) 60 내지 99.9중량부, 바람직하게는 60 내지 98중량부, 특히 바람직하게는 70 내지 95중량부의 하나 이상의 플라스틱 물질, 특히 하나 이상의 열가소성 폴리머,

b) 하기 화학식 I의 구조적 요소 하나 이상을 포함하는 0.1 내지 40중량부, 바람직하게는 1 내지 25중량부, 특히 바람직하게는 2.5 내지 15중량부의 하나 이상의 유기 옥시이미드 염,



화학식 I

R^1 은 무기 또는 유기 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

c) 난연제가 특히 포스포네이트 또는 (폴리)포스파젠 또는 이의 조합물인 0 내지 25중량부, 바람직하게는 1 내지 20중량부, 특히 바람직하게는 2.5 내지 15중량부의 하나 이상의 추가의 난연제, 및

d) 0 내지 25중량부, 바람직하게는 1 내지 20중량부, 특히 바람직하게는 2.5 내지 15중량부의 하나 이상의 추가의 인-함유 화합물을 포함하거나 이로 이루어진, 난연성 플라스틱 물질 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서,

a) 40중량부 이하의 하나 이상의 강화 물질 또는 충전 물질, 및/또는

b) 페놀계 향산화제, 포스파이트, 산 포집제, 간접 아민, 분산제 및 이의 조합물의 부류(class)로부터 하나 이상의 첨가제 5중량부 이하를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 난연성 플라스틱 물질 조성물.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서,

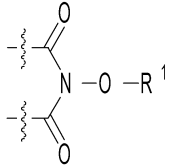
첨가제가 UV 흡수제, 광 안정화제, 안정화제, 하이드록시아민, 벤조푸란온, 조핵제, 충격 강도 강화제, 가소제, 윤활제, 유동성 수정제, 가공보조제, 안료, 착색제, 광학 표백제, 향균 활성 물질, 대전방지제, 슬립제(slip

agent), 블로킹 방지제, 커플링제, 분산제, 상용화제, 산소 포집제, 산 포집제, 마킹 수단 또는 김서림 방지 수단으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 난연성 플라스틱 물질 조성물.

청구항 16

60 내지 99.9중량부, 바람직하게는 60 내지 98중량부, 특히 바람직하게는 70 내지 95중량부의 하나 이상의 플라스틱 물질, 특히 하나 이상의 열가소성 폴리머에

a) 하기 화학식 I의 구조적 요소 하나 이상을 포함하는 0.1 내지 40중량부, 바람직하게는 1 내지 25중량부, 특히 바람직하게는 2.5 내지 15중량부의 유기 옥시이미드 염이 도입되고,



화학식 I

R¹은 무기 또는 유기 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

b) 이와 동시에 또는 이전, 이후에, 0 내지 25중량부, 바람직하게는 1 내지 20중량부, 특히 바람직하게는 2.5 내지 15중량부의 하나 이상의 추가의 난연제, 및/또는

c) 이와 동시에 또는 이전, 이후에, 0 내지 25중량부, 바람직하게는 1 내지 20중량부, 특히 바람직하게는 2.5 내지 15중량부의 인-함유 화합물이 도입되는, 난연성 플라스틱 물질 조성물의 제조 방법.

청구항 17

특히 압출, 사출 성형, 블로우-성형, 프레스 공정으로 제조되는 사출 성형 부품, 포일, 코팅, 발포체(foam), 섬유, 케이블 및 파이프의 형태로서, 예를 들어, 가전 제품 및 전기 제품, 자동차 부품, 소비 용품, 가구, 직물용 제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 난연성 플라스틱 물질 조성물로부터 제조 가능한 성형 부품, 페인트 또는 코팅.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플라스틱 물질용 난연제로서 유기 옥시이미드 염의 용도 및 상응하는 난연성 플라스틱 물질 성형 화합물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 플라스틱 물질 성형 화합물의 제조 방법 및 이로부터 제조되는 성형 부품, 페인트 또는 코팅에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 대부분의 플라스틱 물질은 가연성이며 비교적 쉽게 연소된다. 따라서, 특정 용도에서 플라스틱 물질의 화재 위험을 감소시키거나 배제시키기 위해서, 인화성을 감소시키고 내화성 플라스틱 물질 조성물을 사용하는 것이 절대적으로 필요하다. 이를 위해, 특정 시간 동안 발화를 방지하거나 화재의 확산을 현저하게 지연시키려는 목적으로 일반적으로 난연제가 플라스틱 물질에 첨가된다. 종래의 난연제는 클로린- 및 브로민-함유 화합물(후자는 일반적으로 안티몬 트리옥사이드와의 조합으로), 인-함유, 질소-함유 화합물 및 금속 하이드록사이드, 예컨대 알루미늄 하이드록사이드(ATH) 또는 마그네슘 하이드록사이드(MDH)를 기재로 한다. 최근, 할로젠-프리인 난연제 용액이 독성학 및 환경적 측면에서 선호되고 있다.

[0003] 난연성 플라스틱 물질의 제조에 있어서, 다수의 난연제는 특정 폴리머 및 특정 사용 분야에 대해 일반적으로 기질-특이적으로 사용되며, 이들의 기초를 형성하는 국내 및 국제 표준에 상응한다. 난연성 플라스틱 물질은 예를 들어 전기 및 전자 적용, 운송 분야(기차, 항공기, 자동차), 직물, 실내 장식 가구 및 건설에 사용된다.

[0004] 지난 수년간 개발된 질소 기재의 새로운 난연제 부류, 바람직하게는 폴리올레핀은 선택되는 알콕시아민(예를 들어, WO 99/00450)을 기재로 한다. 알콕시아민의 분할로 인해, 라디칼이 화재 시 생성되며 라디칼은 폴리머의 분해 과정에 개입하여 난연 효과를 일으킨다(C. R. Wilen, R. Pfaendner, J. Appl. Pol. Sci. 2013, 129, 925-

944). 또한, 알콕시 아민과는 별도로 다른 라디칼 발생제가 기술되어 있으며, 이는 아조 화합물(M. Aubert et al. Macromol. Rapid Commun. 2006, 27, 976-981, WO 2005/030852), 하이드라존 및 아진(M. Aubert et al., Pol. Adv. Technol. 2011, 22, 1529-1538), 아조-알콕시아민(M. Aubert et al. Pol. Degr. Stab. 2012, 97, 1438-1446) 아조-포스포네이트(T. Tirri et al., Pol. Degr. Stab. 2012, 97, 375-382) 또는 트리아젠(W. Pawelec et al., Pol. Degr. Stab. 2012, 97, 948-954)과 같은 난연제 또는 난연 시너지스트로 작용한다.

[0005] 또한, 난연제로서 하이드록시이미드 및 폴리머성(polymeric) 이미드를 기재로 하는 새로운 라디칼 발생제의 용도가 특허 출원 DE 10 2013 005 307 또는 미공개 특허 출원 DE 10 2014 210 214에 기술되어 있다.

[0006] 그러나 공지되고 언급된 많은 라디칼 발생제는 효과적인 난연제에 대한 모든 요건, 예컨대 충분한 열 안정성을 충족시키지 못하며, 즉 표준온도에서 플라스틱 물질(배합)에 혼입되는 동안, 실제로 난연제의 목적하지 않은 분해가 발생한다. 이러한 조기(premature) 분해의 결과로, 화재 시 효과가 감소되고/감소되거나, 후속 반응의 결과로, 보호되는 플라스틱 물질의 성질에 부정적으로 영향을 미친다. 따라서, 플라스틱 물질 가공 동안, 즉 일반적으로 300℃ 초과에서 충분히 높은 온도 안정성을 갖지만, 급속한 분해로 인한 화재의 경우 특히 우수한 효과를 달성하는 난연제 또는 난연 시너지스트로 사용될 수 있는 라디칼 발생제가 요구되고 있다.

발명의 내용

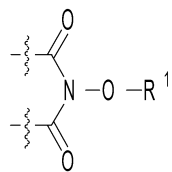
해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 매우 효과적이고 매우 우수한 열 안정성을 갖는 이용 가능한 새로운 난연제 및 시너지적 난연 성분을 제조하는 것이다.

[0008] 이 목적은 청구항 제1항에 따른 유기 이미드 염의 용도, 제13항에 따른 난연성 플라스틱 물질 조성물, 제16항에 따른 난연성 플라스틱 물질 조성물의 제조 방법 및 제17항에 따른 성형 부품, 페인트 또는 코팅에 의해 달성된다. 각각의 종속항은 유리한 개량을 나타낸다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 하기 화학식 I의 구조적 요소 하나 이상을 포함하며,



[0010]

[0011] 화학식 I

[0012] R¹은 무기 또는 유기 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 플라스틱 물질용 난연제로서 유기 옥시이미드 염의 용도에 관한 것이다.

[0013] 용어 "유기 옥시이미드 염"은 유기 옥시이미드로부터 유도되는 염과 동의어로 해석되어야 한다. 이러한 유기 옥시이미드는 예를 들어 이미 전술한 독일에 특허 출원 DE 10 2013 005 307에 기술되어 있다. 유기 옥시이미드의 구조적 원리의 추가적인 설명을 위해, 이 특허 출원의 전문이 참조된다. 이들 유기 옥시이미드로부터, 본 발명에 따라 사용되는 유기 옥시이미드의 염인 유기 옥시이미드 염은 예를 들어 염기와의 전환에 의해 제조될 수 있다.

[0014] 바람직한 양이온 R¹이 하기에 기술된다.

[0015] 무기 양이온은 금속 양이온, 바람직하게는 1가, 2가 또는 3가 알칼리 금속 양이온, 알칼리 토금속 양이온, 전이 금속 양이온 및/또는 희토류 금속 양이온, 특히 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺ 및/또는 Al³⁺로 이루어진 군으로부터 선택된다.

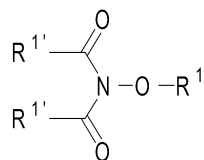
[0016] 바람직한 유기 양이온은 특히 질소 및/또는 인-함유 유기 양이온, 특히 암모늄 양이온, 펄라미늄 양이온 및 포스포늄 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 유기 양이온은 저분자 형태로 존재하거나 폴리머 백본에 결합될 수 있다.

[0017] 마찬가지로, 2개 이상의 상이한 전술한 양이온의 조합이 가능하며, 즉, 유기 옥시이미드 염은 마찬가지로 혼합

염으로서 존재할 수 있다. 예를 들어, 2개 이상의 무기 양이온, 2개 이상의 전술한 유기 양이온, 무기 양이온과 유기 양이온 모두를 갖는 혼합 염의 조합이 고려될 수 있다. 이에 대안적으로 또는 부가적으로, 본 발명과 관련된 염은 또한 2개 이상의 상이한 음이온과의 혼합 염으로서 존재할 수 있다. 예를 들어 2개 이상의 무기 음이온, 2개 이상의 유기 음이온, 및 무기 음이온과 유기 음이온을 모두 갖는 혼합 염의 조합이 있다.

[0018] 유기 옥시이미드 염은 할로젠-프리, 즉 상응하는 화합물이 할로젠 원자를 포함하지 않는 것이 특히 바람직하다.

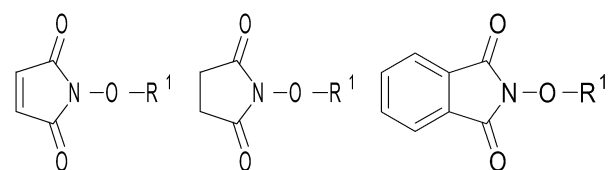
[0019] 유기 옥시이미드 염이 하기 구조를 갖는 것이 더욱 바람직하며,



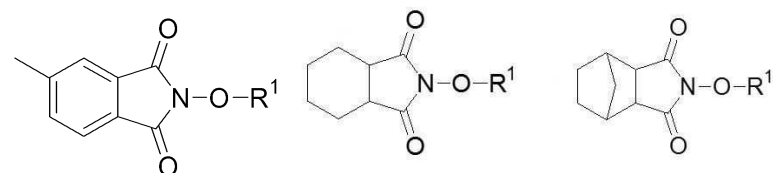
[0020]

[0021] R^1 은 상기 정의된 바와 같고, $\text{R}^{1'}$ 은 각각의 경우에서 동일하거나 상이하며, 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 선형 또는 분지형 알킬렌-라디칼, 방향족 라디칼, 헤테로방향족 라디칼을 나타내거나, 2개의 라디칼 $\text{R}^{1'}$ 이 연결되어 고리를 형성하고, 상기 고리는 포화 또는 불포화일 수 있고, 치환 또는 비치환될 수 있고/있거나 하나 이상 또는 2개의 라디칼 $\text{R}^{1'}$ 또는 라디칼 $\text{R}^{1'}$ 이 결합하여 전술한 화학식 I의 구조적 요소 하나 이상을 포함하는 고리를 형성한다.

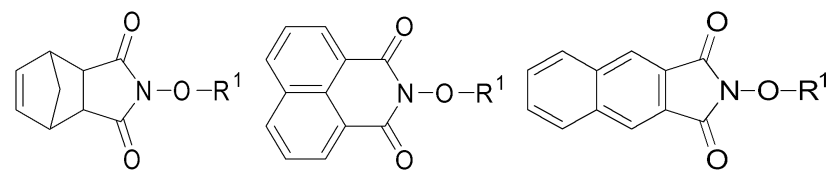
[0022] 본 발명에 따라 사용되는 유기 옥시이미드 염의 바람직한 예가 후술된다. 일반식 I의 구조적 요소 하나만을 포함하는 유기 옥시이미드 염이 고려될 수 있다. 예시로 주어진 화합물은 하기 화합물로부터 선택된다.



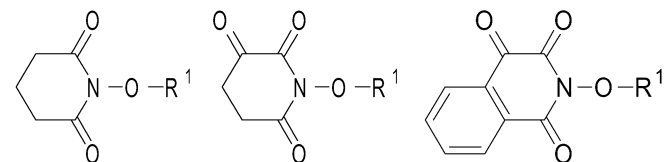
[0023]



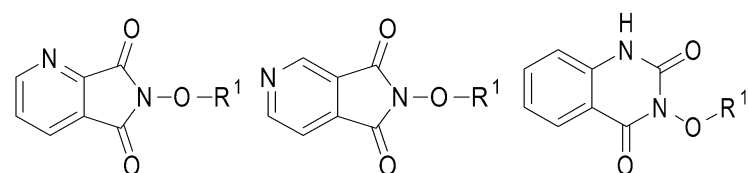
[0024]



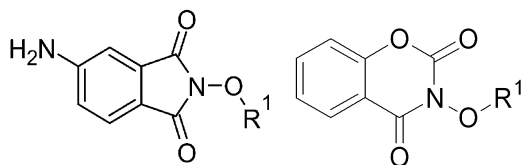
[0025]



[0026]



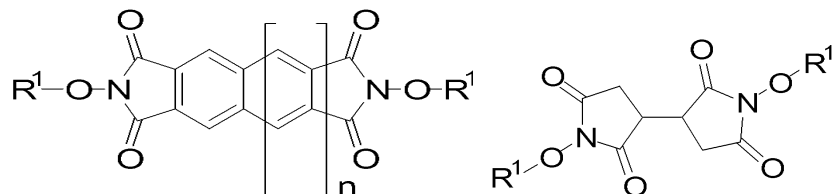
[0027]



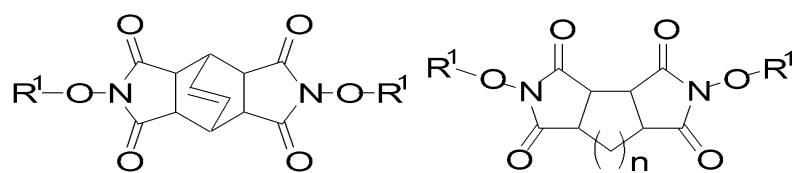
[0028]

[0029]

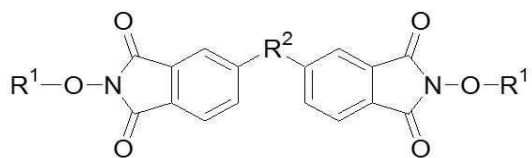
마찬가지로, 일반식 I의 구조적 요소 2개를 포함하는 옥시이미드 염이 고려될 수 있다. 하기 구조식과 상응하는 화합물이 가능하다.



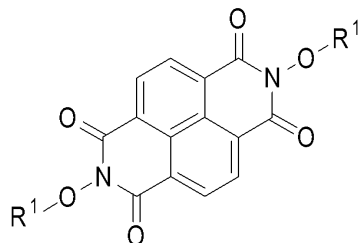
[0030]



[0031]



[0032]



[0033]

[0034]

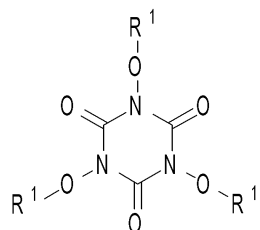
n은 0, 1, 2, 3 또는 4를 의미하고,

[0035]

R²는 임의적으로 치환된 알킬렌-, 사이클로알킬렌-, 아릴렌-, 헤테로아릴렌- 또는 연결(bridging) 아실-라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0036]

하기 화학식에 따른 일반식 I의 구조적 요소 3개를 갖는 옥시이미드 염의 사용이 고려될 수 있다.

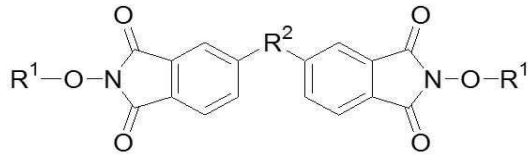


[0037]

[0038]

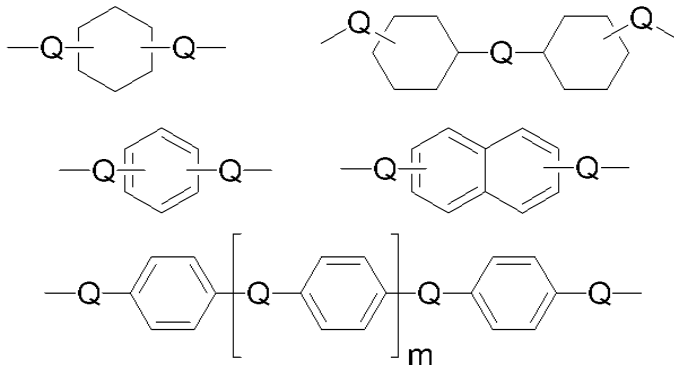
마찬가지로, 다수의 전술한 옥시이미드 염의 조합물 또는 혼합물이 가능하다.

[0039] 하기 화학식에 따른 옥시엄에서,



[0040]

[0041] 잔기 R^2 는 n 이 1 내지 18인 $-(CH_2)_n-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}(\text{CF}_3)-$, $-O-$, $-S-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ 및 하기 군으로 이루어진 군의 잔기로부터 선택되는 것이 바람직하며,



[0042]

[0043] 전술한 군에 함유된 치환족 또는 방향족 고리계는 비치환되거나 하나 이상의 알킬기 및/또는 알콕시기로 치환되고,

[0044] Q는 각각의 경우에서 동일하거나 상이하고, 화학 결합 및 n 이 1 내지 18인 $-(CH_2)_n-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}(\text{CF}_3)-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-O-$, $-S-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 의 잔기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0045] m 은 0 또는 1 내지 3이다.

[0046] 바람직하게는, 보호되는 플라스틱 물질은 열가소성 폴리머이고, 특히 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0047] a) 올레핀 또는 디올레핀으로 제조되는 폴리머, 예컨대 폴리에틸렌(LDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPPE, MDPE, HDPE, UHMWPE), 메탈로센-PE(m-PE), 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리사이클로옥텐, 폴리알킬렌-일산화탄소 코폴리머 및 통계적(statistical) 또는 블록 구조 형태의 코폴리머, 예컨대 폴리프로필렌-폴리에틸렌(EP), EPM 또는 EPDM, 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA), 에틸렌-아크릴에스테르, 예컨대 에틸렌-부틸아크릴레이트, 에틸렌-아크릴산 및 이들의 염(이오노머), 및 터폴리머, 예컨대 에틸렌-아크릴산-글리시딜아크릴레이트, 그라프트 폴리머, 예컨대 폴리프로필렌-그라프트-말레산 무수물, 폴리프로필렌-그라프트-아크릴산, 폴리에틸렌-그라프트-아크릴산, 폴리에틸렌-폴리부틸아크릴레이트-그라프트-말레산 무수물,

[0048] b) 폴리스티렌, 폴리메틸스티렌, 폴리비닐나프탈렌, 스티렌-부타디엔(SB), 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(SEBS), 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌, 스티렌-이소프렌, 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS), 스티렌-부타디엔-아크릴로니트릴(ABS), 스티렌-아크릴로니트릴-아크릴레이트(ASA), 스티렌-에틸렌, 상응하는 그라프트 코폴리머를 포함하는 스티렌-말레산 무수물 코폴리머, 예컨대 부타디엔 상에서의 스티렌, SBS 또는 SEBS 상에서의 말레산 무수물, 및 메틸메타크릴레이트, 스티렌-부타디엔 및 ABS(MABS)로 제조되는 그라프트 코폴리머,

[0049] c) 할로젠-함유 폴리머, 예컨대 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리클로로프로펜 및 폴리비닐리덴 클로라이드(PVDC), 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드로 제조되거나 비닐 클로라이드 및 비닐 아세테이트로 제조되는 코폴리머, 클로린화 폴리에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드,

[0050] d) 불포화 에스테르의 폴리머, 예컨대 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트, 예컨대 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리부틸아크릴레이트, 폴리라우릴아크릴레이트, 폴리스테아릴아크릴레이트, 폴리글리시딜아크릴레이트, 폴리글리시딜메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴아미드 및 코폴리머 예컨대 폴리아크릴로니트릴-폴리알킬아크릴레이트, 폴리메타크릴아미드,

- [0051] e) 불포화 알코올 및 유도체로 제조되는 폴리머, 예컨대 폴리비닐 알코올, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐 부티랄,
- [0052] f) 폴리아세탈, 예컨대 폴리옥시메틸렌(POM) 또는 예를 들어 부타날을 갖는 이의 코폴리머,
- [0053] g) 폴리페닐렌 옥사이드 및 폴리스티렌 또는 폴리아미드와의 블렌드,
- [0054] h) 고리형 에테르의 폴리머, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리테트라하이드로푸란,
- [0055] i) 하이드록시-말단 폴리에테르 또는 폴리에스테르 및 방향족 또는 지방족 이소시아네이트로 제조되는 폴리우레탄, 특히 선형 폴리우레탄, 폴리우레아,
- [0056] j) 폴리아미드, 예컨대 폴리아미드-6, 6.6, 6.10, 4.6, 4.10, 6.12, 12.12, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12 및 (부분적) 방향족 폴리아미드, 예컨대, 테레프탈산 및/또는 이소프탈산 및 지방족 디아민으로부터 제조되거나 지방족 디카복실산, 예컨대 아디프산 또는 세바스산 및 방향족 디아민, 예컨대 1,4- 또는 1,3-디아미노벤젠으로부터 제조되는 폴리프탈아미드, 상이한 폴리아미드의 블렌드, 예컨대 PA-6 및 PA 6.6 또는 폴리아미드 및 폴리오레핀의 블렌드, 예컨대 PA/PP,
- [0057] k) 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에스테르이미드, 폴리(에테르)케톤, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리아릴설폰, 폴리페닐렌설파이드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리히단토인,
- [0058] l) 지방족 또는 방향족 디카복실산 및 디올로 제조되거나 하이드록시카복실산으로 제조되는 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리프로필렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리-1,4-디메틸올사이클로헥산 테레프탈레이트, 폴리하이드록시벤조에이트, 폴리하이드록시나프탈레이트, 폴리락트산(PLA), 폴리하이드록시부티레이트(PHB), 폴리하이드록시발레레이트(PVH),
- [0059] m) 폴리카보네이트, 폴리에스테르카보네이트 및 블렌드 예컨대 PC/ABS, PC/PBT, PC/PET/PBT, PC/PA,
- [0060] n) 셀룰로오스 유도체, 예컨대 셀룰로오스 나이트레이트, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 프로피오네이트, 셀룰로오스 부티레이트,
- [0061] o) 비-열가소성, 엘라스토머릭 또는 듀로플라스틱(duroplastic) 플라스틱 물질,
- [0062] p) 2개 이상의 전술한 폴리머의 혼합물, 조합물 또는 블렌드.
- [0063] a) 내지 o)에 나타난 폴리머가 코폴리머에 관한 경우, 이들은 통계적("랜덤"), 블록- 또는 "테이퍼(tapered)" 구조의 형태로 존재할 수 있다.
- [0064] a) 내지 o)에 나타난 폴리머가 입체규칙성 폴리머에 관한 경우, 이들은 동일배열(isotactic), 정위배열(stereotactic) 뿐 아니라 혼성배열(atactic) 형태 또는 입체블록 구조로 존재할 수 있다.
- [0065] 또한, a) 내지 o)에 나타난 폴리머는 무정형 및 (부분적)결정질 형태를 모두 가질 수 있다.
- [0066] 임의적으로, a) 내지 o)에 언급된 폴리올레핀은 또한 가교결합되어 존재할 수 있으며, 예를 들어 가교결합된 폴리에틸렌을 X-PE라 한다.
- [0067] 언급된 폴리머 a) 내지 o)는 순수 물질(virgin material) 뿐 아니라 재활용의 형태, 예를 들어 생산 폐기물 또는 "사용 후(post-consumer)" 재활용의 형태로 존재할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 난연제가 사용될 수 있는 경우, o)에 더욱 상세하게 열거된 바람직한 듀로메릭(duromeric) 또는 엘라스토머릭, 비-열가소성 플라스틱 물질은 다음과 같다:
- [0069] q) 예를 들어 아민, 무수물, 디시아노디아미드, 머캅탄, 이소시아네이트 기재 경화제 또는 촉매 작용 경화제와 조합되는 이관능 또는 다관능 에폭시 화합물로 이루어진 에폭시 수지,
- [0070] r) 페놀-포름알데히드 수지, 우레아-포름알데히드 수지, 멜라민-포름알데히드 수지와 같은 페놀 수지,
- [0071] s) 불포화 디카복실산 및 디올로 제조되는 불포화 폴리에스테르 수지,
- [0072] t) 실리콘,
- [0073] u) 이관능 또는 다관능 이소시아네이트 및 폴리올로 제조되는 반응 생성물인 폴리우레탄, 폴리우레아,

- [0074] v) 알키드 수지, 알릴 수지.
- [0075] 매우 특히 바람직하게는, 본 발명에 따른 난연제는 폴리올레핀, 바람직하게는 폴리프로필렌 및/또는 폴리에틸렌 및 이들의 코폴리머 및 블렌드의 경우에 사용된다.
- [0076] 더욱 바람직하게는, 유기 옥시이미드 염은 하나 이상의 추가의 난연제와 조합되어 사용된다. 이러한 하나 이상의 추가의 난연제는 바람직하게는
- [0077] a) 무기 난연제, 예컨대 $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $AlO(OH)$, $MgCO_3$, 실리케이트 층, 예컨대 몬트모릴로나이트 또는 세피올라이트, 비유기적 또는 유기적으로 개질된 이중 염, 예컨대 Mg-Al 실리케이트, POSS(폴리헤드랄 올리고머성 실세스퀴옥산) 화합물, 훈타이트, 하이드로마그네사이트 또는 할로이사이트 및 Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , MoO_3 , 징크 스타네이트, 징크 하이드록시스타네이트,
- [0078] b) 질소-함유 난연제, 예컨대 멜라민, 멜렘, 멜람, 멜론, 멜라민 유도체, 멜라민 축합 생성물 또는 멜라민 염, 벤조구아나민, 폴리이소시아누레이트, 알란토인, (폴리)포스파젠, 특히 멜라민 시아누레이트, 멜라민 포스페이트, 디멜라민 포스페이트, 멜라민 파이로포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민-메탄 포스포네이트, 멜라민-금속 포스페이트, 예컨대 멜라민 알루미늄 포스페이트, 멜라민 징크 포스페이트, 멜라민 마그네슘 포스페이트, 및 상응하는 파이로포스페이트 및 폴리포스페이트, 에틸렌 디아민 메탄 포스페이트, 폴리-[2,4-(피페라진-1,4-일)-6-(모르폴린-4-일)-1,3,5-트리아진], 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민 보레이트, 멜라민 하이드로브로마이드,
- [0079] c) 라디칼 형성제, 예컨대 알콕시아민, 하이드록실아민 에스테르, 아조 화합물, 디쿠밀 또는 폴리쿠밀, 하이드록시이미드 또는 이들의 유도체, 예컨대 하이드록시이미드 에스테르 또는 하이드록시이미드 에테르,
- [0080] d) 인-함유 난연제, 예컨대 무기 또는 유기 포스포네이트, 예컨대 알루미늄 포스포네이트, 포스포네이트 에스테르, 메탄 포스포산의 올리고머성(oligomeric) 및 폴리머성 유도체, 적린(red phosphorous), 포스페이트, 예컨대 레조르신 디포스페이트, 비스페놀-A-디포스페이트 및 이들의 올리고머, 트리페닐포스페이트, 에틸렌 디아민 디포스페이트, 포스피네이트 예컨대 하이드로포스포러스산 염 및 이들의 유도체, 예컨대 알킬포스피네이트 염, 예를 들어, 디에틸포스피네이트 알루미늄 또는 디에틸포스피네이트 징크 또는 알루미늄 포스피네이트, 알루미늄 포스파이트, 알루미늄 포스포네이트, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스포틸페난트렌-10-옥사이드(DOPO) 및 이들의 치환된 화합물,
- [0081] e) 임의적으로 Sb_2O_3 및/또는 Sb_2O_5 와 조합되는 클로린 및 브로민 기재 할로젠-함유 난연제, 예컨대 폴리브로민화 디페닐 옥사이드, 예컨대 데카브로모디페닐 옥사이드, 트리스(3-브로모-2,2-비스(브로모메틸)프로필포스페이트, 트리스(트리브로모네오펜틸)포스페이트, 테트라브로모프탈산, 1,2-비스(트리브로모페녹시)에탄, 헥사브로모사이클로데칸, 브로민화 디페닐에탄, 트리스-(2,3-디브로모프로필)이소시아누레이트, 에틸렌비스(테트라브로모프탈이미드), 테트라브로모비스페놀-A-비스(2,3-디브로모프로필에테르), 테트라브로모-비스페놀 A, 브로민화 폴리스티렌, 브로민화 폴리부타디엔 또는 폴리스티렌-브로민화 폴리부타디엔 코폴리머, 브로민화 에폭시 수지, 폴리헥타브로모벤질아크릴레이트, 브로민화 폴리페닐렌 에테르,
- [0082] f) 임의적으로 담체 물질, 예컨대 실리카 상에서의 보레이트, 예컨대 징크 보레이트 또는 칼슘 보레이트,
- [0083] g) 황-함유 난연제, 예컨대 황 원소, 디설파이드 및 폴리설파이드, 티우람 설파이드, 디티오카바메이트, 머캅토 벤조티아졸 및 설펜아미드,
- [0084] h) 적하방지제, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌,
- [0085] i) 실리콘-함유 화합물, 예컨대 폴리페닐실록산,
- [0086] j) 탄소 개질, 예컨대 탄소 나노튜브(CNT) 또는 그래핀, 및
- [0087] 이의 조합물 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0088] e)에 언급된 할로젠-함유 난연제는 흔히 상업적으로 구입 가능한 상업적 제품에 관한 것이며, 예를 들어, Albemarle, Chemtura/Great Lakes 또는 ICL-IP사로부터 구입할 수 있다.
- [0089] 특히, 본 발명에 따라 사용되는 일반식 I에 따른 화합물과 추가의 난연제로서 하나 이상의 라디칼 형성제가 조합되는 경우에 시너지적 효과가 야기된다.

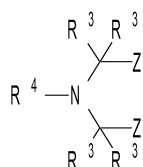
[0090] 본 발명에 있어서 라디칼 형성제는 열 및 광-유도 분해에 의해 라디칼을 생성할 수 있는 화합물이다. 본원에 나타나는 용도에 적합한 라디칼 형성제는 플라스틱 물질 가공 공정 또는 코팅 가공 공정에 대하여 충분한 열 안정성을 가지며, 즉 가공 시 라디칼을 생성하지 않거나 극소량의 라디칼만을 생성하고, 화재 시 발생하는 높은 온도에서만 자발적으로 라디칼을 생성한다. 코팅 및 플라스틱 물질 가공 공정에 대한 각각의 가공 공정 및 온도는 당업자에게 공지되어 있다. 그러나, 플라스틱 물질 가공 공정 및 관련 온도는 또한 기술적 문헌으로부터 추론될 수 있으며, 예컨대 문헌 [H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, Kunststoffe(Plastic materials), 8th edition, Springer 2012]가 있다.

[0091] 라디칼 형성제는 바람직하게는 N-알콕시아민, -C-C- 라디칼 형성제, 아조기(-N=N-)를 갖는 라디칼 형성제, 하이드라진기(-NH-HN-)를 갖는 라디칼 형성제, 하이드라존기(>C=N-NH-)를 갖는 라디칼 형성제, 아진기(>C=N-N=C<)를 갖는 라디칼 형성제, 트리아젠기(-N=N-N<)를 갖는 라디칼 형성제로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0092] 적합한 아조 화합물의 제조는 예를 들어 문헌 [M. Aubert et al. Macromol. Sci. Eng. 2007, 292, 707-714] 또는 WO 2008101845에, 하이드라존 및 아진의 제조는 문헌 [M. Aubert et al., Pol. Adv. Technol. 2011, 22, 1529-1538]에, 트리아젠의 제조는 문헌 [W. Pawelec et al., Pol. Degr. Stab. 2012, 97, 948-954]에 기술되어 있다.

[0093] 라디칼 형성제는 하기 군으로부터 선택되며,

[0094] a) 하기 구조식에 따른 N-알콕시아민,



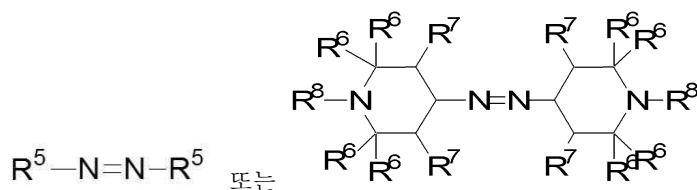
[0095]

[0096] R³은 수소 또는 임의적으로 치환된 알킬-, 사이클로알킬-, 아릴-, 헤테로아릴- 또는 아실-라디칼을 나타내며, 특히 C₁ 내지 C₄ 알킬-라디칼이고,

[0097] R⁴는 알콕시-, 아릴옥시-, 사이클로알콕시-, 아랄콕시- 또는 아실옥시-라디칼을 나타내며,

[0098] Z는 수소 또는 임의적으로 치환된 알킬-, 사이클로알킬-, 아릴-, 헤테로아릴- 또는 아실-라디칼을 나타내며, 2개의 라디칼 Z는 임의적으로 에스테르-, 에테르-, 아민-, 아마이드-, 카복시- 또는 우레탄기로 치환될 수 있는 폐쇄 고리를 형성할 수 있고,

[0099] b) 하기 구조식에 따른 아조 화합물,



[0100]

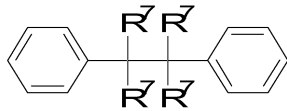
[0101] R⁵는 알킬-, 사이클로알킬- 또는 아릴-라디칼을 의미하고,

[0102] R⁶은 각각의 경우에서 동일하거나 상이하며, 선형 또는 분지형 알킬-라디칼이며,

[0103] R⁷은 각각의 경우에서 동일하거나 상이하며, 수소 또는 선형 또는 분지형 알킬-라디칼이며,

[0104] R⁸은 각각의 경우에서 동일하거나 상이하며, 알킬-, 알콕시-, 아릴옥시-, 사이클로알킬옥시-, 아랄콕시- 또는 아실옥시-라디칼이며,

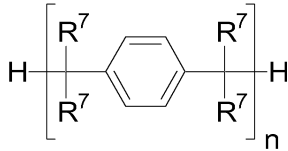
[0105] c) 하기 구조식에 따른 디쿠밀,



[0106]

[0107] R⁷은 전술한 의미를 가지며, 바람직하게는 메틸이고, 및/또는

[0108] d) 하기 구조식에 따른 폴리쿠밀,

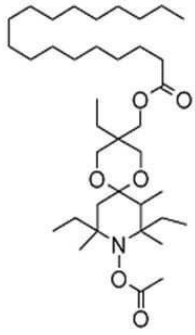


[0109]

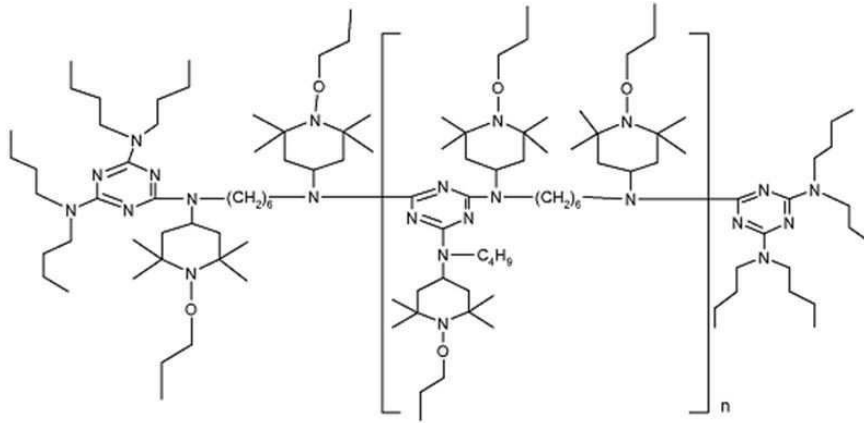
[0110] R⁷은 전술한 의미를 가지며, 바람직하게는 메틸이고, 2<n<100이다.

[0111] 나타낸 구조의 전술한 N-알콕시아민의 전형적인 예는 다음과 같다:

[0112] 1-사이클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-옥타데실아미노피페리딘; 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트; 2,4-비스[(1-사이클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-6-(2-하이드록시에틸아미노-S-트리아진); 비스(1-사이클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아디페이트; 2,4-비스[(1-사이클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-6-클로로-S-트리아진; 1-(2-하이드록시-2-메틸프로폭시)-4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘; 1-(2-하이드록시-2-메틸프로폭시)-4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘; 1-(2-하이드록시-2-메틸프로폭시)-4-옥타데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘; 비스(1-(2-하이드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트; 비스(1-(2-하이드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아디페이트; 2,4-비스{N-[1-(2-하이드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-N-부틸아미노}-6-(2-하이드록시에틸아미노)-S-트리아진); 4-피페리딘올, 2,2,6,6-테트라메틸-1-(운데실옥시)-4,4'-카보네이트; 2,4-비스[(1-사이클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-6-클로로-S-트리아진과 N,N'-비스(3-아미노프로필에틸렌디아민)의 반응 생성물; 4,4'-헥사메틸렌-비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘) 및 2,4-디클로로-6-[(1-사이클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-일)부틸아미노]-S-트리아진의 축합 생성물인 말단이 2-클로로-4,6-비스(디부틸아미노)-S-트리아진으로 폐쇄된 올리고머 화합물; 지방족 하이드록실아민, 예컨대 디스테아릴 하이드록실아민; 및 n이 1 내지 15인 화학식의 화합물.



[0113] 또는



[0114]

[0115] 진술한 화합물은 부분적으로 상업적인 제품이며 다음과 같은 상품명으로 판매되고 있다: FLAMESTAB NOR 116(RTM), TINUVIN NOR 371(RTM), BASF SE의 IRGATEC CR 76(RTM), Clariant사의 Hostavin NOW(RTM) 또는 Adeka사의 ADK Stab LA 81(RTM). 디쿠밀 및 폴리쿠밀은 예를 들어 United Initiators사로부터 구입 가능한 상업적 제품이다.

[0116] 마찬가지로, 황-함유 난연제는 디설파이드 또는 폴리설파이드기(-S-S-) 또는 티올기(-S-H)를 갖는 라디칼 형성제이며, 또한, 티우람 설파이드, 예컨대 테트라메틸티우람 디설파이드, 디티오카바메이트, 예컨대 징크 디에틸 디티오카바메이트 또는 소듐 디메틸디티오카바메이트, 머캅토벤조티아졸, 예컨대 2-머캅토벤조티아졸 및 설펜아미드, 예컨대 N,N-디사이클로헥실-2-벤조티아졸설펜아미드이다.

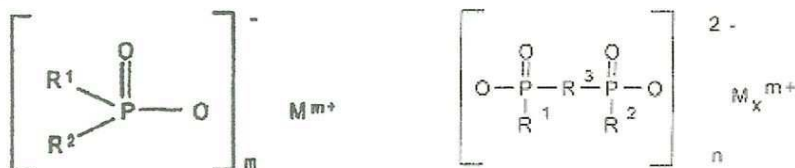
[0117] 폴리설파이드의 예로는 황 원소가 있으며, 다른 폴리설파이드는 예를 들어 US 4218332에 기술되어 있다.

[0118] 디설파이드, 폴리설파이드, 티올, 티우람 설파이드, 디티오카바메이트, 머캅토벤조티아졸 및 설펜아미드는 상업적으로 구입 가능하다.

[0119] 추가의 적합한 라디칼 형성제는 WO 2014/154636에 기술된 바와 같이, 하이드록시이미드 및 이들의 유도체, 예컨대 하이드록시이미드 에스테르 또는 하이드록시이미드 에테르이다.

[0120] 본 발명에 따른 옥시이미드 염과 다른 라디칼 형성제의 조합이 특히 유리하며, 이는 라디칼 형성이 상이한 분해 온도에서 수행될 수 있거나 요건에 따라 조정될 수 있기 때문이다.

[0121] 하나 이상의 추가의 난연제는 특히 인-함유 난연제일 수 있다. 바람직한 인-함유 난연제는 하기 구조의 포스포네이트이다:



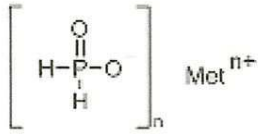
[0122]

[0123] R^1 및 R^2 는 바람직하게는 동일하거나 상이하며, 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_6 알킬 및/또는 아릴로부터 선택되고; M은 Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, Zn 및/또는 양성화 질소 염기, 바람직

하계는 칼슘 이온, 마그네슘 이온, 알루미늄 이온 및/또는 아연 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되며; m은 1 내지 4, 바람직하게는 2 또는 3이고; n은 1 내지 4, 바람직하게는 1 또는 3이며; x는 1 내지 4, 바람직하게는 1 또는 2이다. 특히 바람직한 구현예에서, R¹은 알킬, R²는 알킬 및 M은 Al 또는 Zn이다.

[0124] 본 발명에 따른 포스포네이트의 특히 바람직한 예는 Clariant SE사로부터 상업적으로 구입 가능한 제품 Exolit OP(RTM)이다.

[0125] 더욱 바람직한 인-함유 난연제는 하기 화학식에 따른 구조를 갖는 하이드로포스포러스 산의 금속염이며,

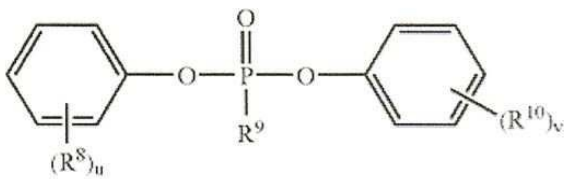


[0126]

[0127] Met는 원소 주기율표의 I, II, III 및 IV 족으로부터 선택된 금속이며, n은 상응하는 금속 이온 Met의 전하에 상응하는 1 내지 4의 수이다. Metⁿ⁺은 예를 들어 Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Ti⁴⁺ 또는 Al³⁺이고, Ca²⁺, Zn²⁺ 및 A³⁺가 특히 바람직하다.

[0128] 전술한 하이드로포스포러스산 염은 예를 들어 Italmatch Chemicals사의 Phoslite(RTM)라는 제품명으로 부분적으로 구입 가능하다.

[0129] 인-함유 난연제의 추가의 바람직한 군은 하기 화학식에 따른 구조의 포스포네이트 또는 포스폰산 디아릴 에스테르이다:



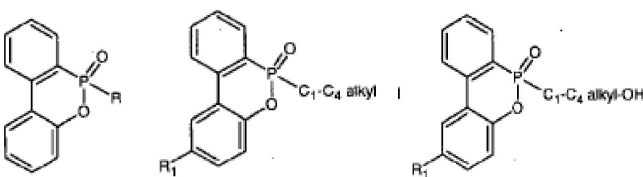
[0130]

[0131] R⁸ 및 R¹⁰은 H, 알킬, 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬이고, R⁹은 C₁ 내지 C₄ 알킬이며, u는 1 내지 5이며, v는 1 내지 5이다.

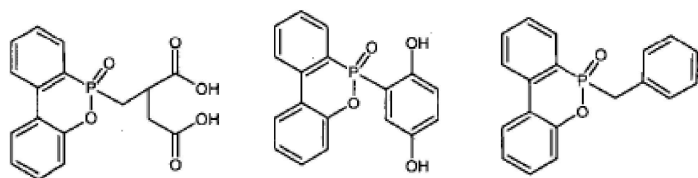
[0132] 상응하는 구조는 또한 포스포네이트 올리고머, 폴리머 및 코폴리머의 형태로 존재할 수 있다. 선형 또는 분지형 포스포네이트 올리고머 및 폴리머는 공지기술로 알려져 있다. 분지형 포스포네이트 올리고머 및 폴리머에 대해서는, 미국 특허 US 2 716 101, US 3 326 852, US 4 328 174, US 4 331 614, US 4 374 971, US 4 415 719, US 5 216 113, US 5 334 692, US 3 442 854, US 6 291 630 B1, US 6 861 499 B2 및 US 7816486 B2가 참조된다. 포스포네이트 올리고머에 대해서는, 미국 특허 출원 US 2005/0020800 A1, US 2007/0219295 A1 및 US 2008/0045673 A1이 참조된다. 선형 포스포네이트 올리고머 및 폴리머에 관해서는 미국 특허 문헌 US 3 946 093, US 3 919 363, US 6 288 210 B1, US 2 682 522 및 US 2 891 915가 참조된다.

[0133] 폴리머성 및 올리고머성 포스포네이트는 예를 들어 FRX Polymers사의 상품명 Nofia(RTM)로 구입 가능하다.

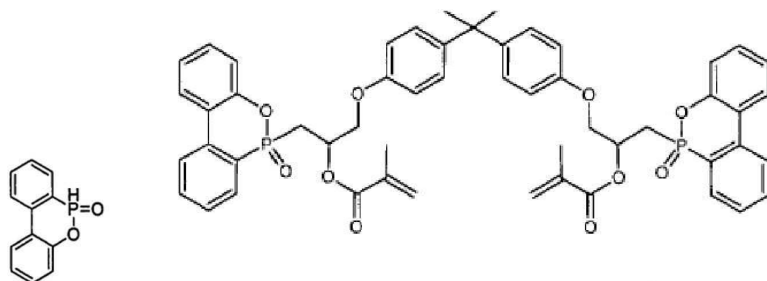
[0134] 인-함유 난연제의 추가의 바람직한 군은 예를 들어 하기 구조를 갖는 옥사 포스포린 옥사이드 및 이들의 유도체를 기재로 하는 화합물이다:



[0135]



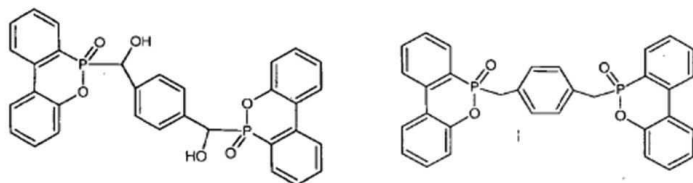
[0136]



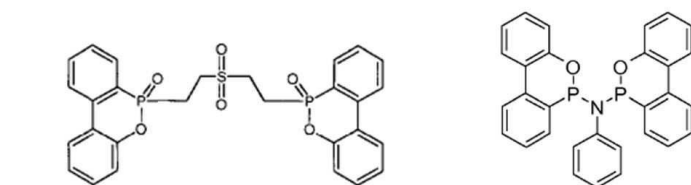
[0137]



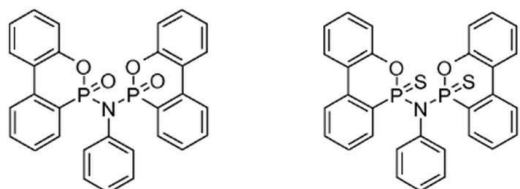
[0138]



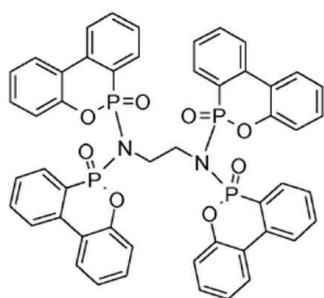
[0139]

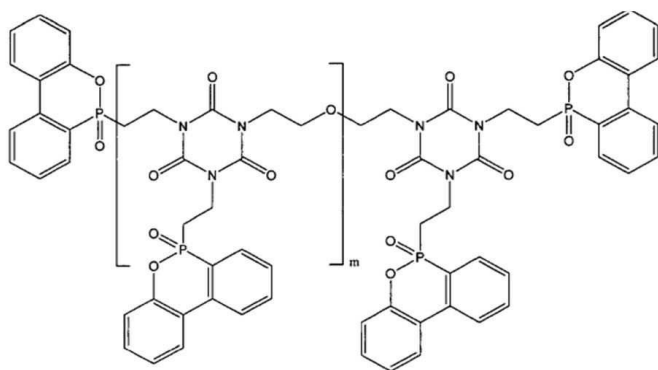


[0140]

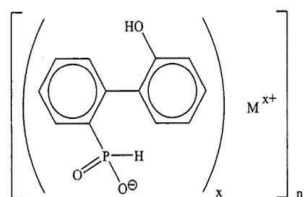


[0141]

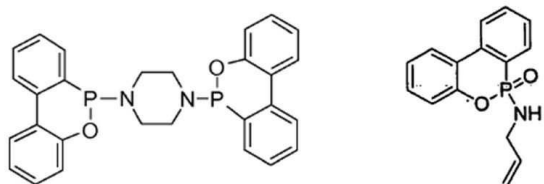




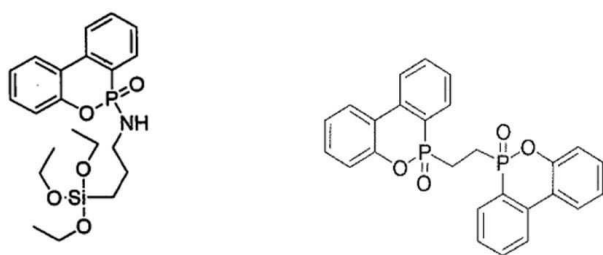
[0142]



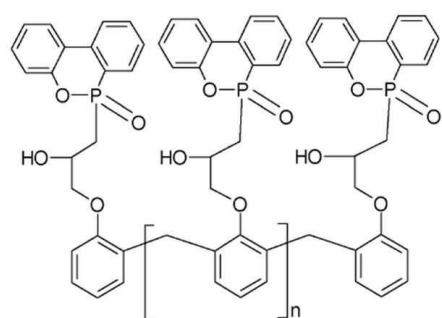
[0143]



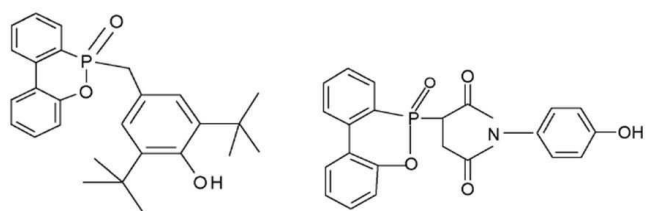
[0144]



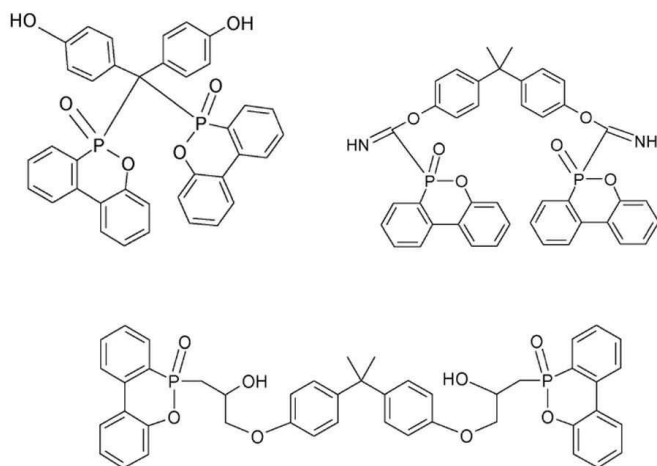
[0145]



[0146]



[0147]



[0148]

[0149]

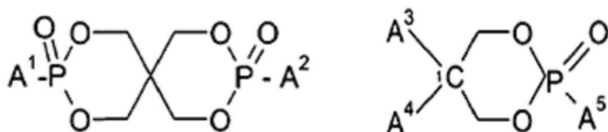
M은 원소 주기율표의 제2족, 제3족, 제12족 또는 제13족으로부터 선택되는 금속이고, x는 2 또는 3이며, n≥10, m은 0 내지 25이며, R은 H, 할로젠 또는 1 내지 32개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 라디칼이며, R¹은 H, C₁ 내지 C₆ 알킬이다.

[0150]

옥사포스포린 옥사이드를 기재로 하는 제품은 예를 들어 Schill 및 Seilacher GmbH사의 Ukanol(RTM)이라는 상품명으로 상업적으로 구입 가능하다. 추가의 화합물은 예를 들어 특허 명세서 WO 2013020696, WO 2010135398, WO 03070736, WO 2006084488, WO 2006084489, WO 2011000019, WO 2013068437, WO 2013072295에 따라 제조될 수 있다.

[0151]

추가의 시너지적인 인-함유 난연제는 하기 화학식 중 어느 하나에 따른 구조의 고리형 포스포네이트이다:



[0152]

[0153]

A¹ 및 A²는 서로 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 직쇄 또는 분지형 알킬기, 치환 또는 비치환 벤질, 치환 또는 비치환 페닐, 치환 또는 비치환 나프틸이고, A³ 및 A⁴는 서로 독립적으로 메틸 또는 에틸이며, A⁵는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기이거나 각각 3개 이하의 메틸기를 가질 수 있는 페닐기 또는 벤질기이다.

[0154]

고리형 포스포네이트는 예를 들어 상품명 Aflammit(RTM)로 Thor GmbH사로부터 구입 가능하거나 EP 2450401에 따라 제조될 수 있다.

[0155]

추가의 시너지적인 인-함유 난연제는 포스파젠, 특히 폴리머성 포스파젠이다. 상응하는 생성물은 예를 들어, Otsuka Chemicals사의 제품명 SPB-100으로 상업적으로 구입 가능하다.

[0156]

하나 이상의 추가의 난연제는 특히 질소-함유 난연제일 수 있다. 바람직한 질소-함유 난연제는 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 시아누레이트, 멜라민-금속 포스페이트, 폴리-[2,4-(피페라진-1,4-일)-6-(모르폴린-4-일)-1,3,5-트리아진] 및 암모늄 폴리포스페이트이다. 이들 화합물은 상업적 제품이며 BASF SE사의 Melapur(RTM), Budenheim Chemical Factory사의 Budit(RTM), Clariant사의 Exolit AP(RTM), J. M. Huber Corporation사의 Safire(RTM) 또는 MCA Technologies GmbH사의 MCA PPM 트리아진의 상품명으로 구입 가능하다.

[0157]

본 발명에 따른 옥시이미드 염과 포스포네이트 및/또는 (폴리)포스파젠의 조합이 매우 특히 바람직하다.

[0158]

유기 옥시이미드 염과 하나 이상의 추가의 난연제의 진술한 조합 용도의 경우, 유기 옥시이미드 염 또는 사용된 유기 옥시이미드 염의 총량에 대한 하나 이상의 추가의 난연제의 중량비가 99:1 내지 1:99, 바람직하게는 5:95 내지 50:50, 특히 바람직하게는 10:90 내지 30:70인 것이 바람직하다.

[0159]

마찬가지로, 진술한 유기 옥시이미드 염이 하나 이상의 인-함유 화합물과 조합되어 사용되는 것이 가능하며 바

람직하다. 인-함유 화합물은 전술한 인-함유 난연제와 동일하지 않다. 이들 인-함유 화합물은 특히 유기 포스파이트 또는 포스포나이트로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 적합한 화합물은 예를 들어 하기와 같다:

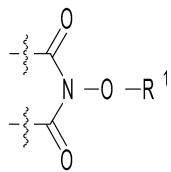
[0160] 트리페닐포스파이트, 디페닐알킬포스파이트, 페닐알킬포스파이트, 트리(노닐페닐)포스파이트, 트리아우틸포스파이트, 트리옥타데실포스파이트, 디스테아릴펜타에리스리톨디포스파이트, 트리스-(2,4-디-*tert*-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-쿠틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-*tert*-부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 디이소데실옥시펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-*tert*-부틸-6-메틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스(*tert*-부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 트리스테아릴솔비톨트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-*tert*-부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-*tert*-부틸-6-메틸페닐)메틸포스파이트, 비스(2,4-디-*tert*-부틸-6-메틸페닐)에틸포스파이트, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-*tert*-부틸-12-메틸디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 2,2'2"-나이트릴로[트리에틸트리스(3,3',5,5'-테트라-*tert*-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트], 2-에틸헥실(3,3',5,5'-테트라-*tert*-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일))포스파이트, 5-부틸-5-에틸-2-(2,4,6-트리-*tert*-부틸펜옥시)-1,3,2-디옥사포스포란.

[0161] 또한, 플라스틱 물질에 대해 유기 옥시이미드염은 0.01 내지 30중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 10중량%로 사용되는 것이 유리하다.

[0162] 또한, 본 발명은

[0163] a) 60 내지 99.9중량부, 바람직하게는 60 내지 98, 특히 바람직하게는 70 내지 95중량부의 하나 이상의 플라스틱 물질, 특히 하나 이상의 열가소성 폴리머,

[0164] b) 하기 화학식 I의 구조적 요소 하나 이상을 포함하는 0.1 내지 40중량부, 바람직하게는 1 내지 25중량부, 특히 바람직하게는 2.5 내지 15중량부의 하나 이상의 유기 옥시이미드 염,



[0165]

[0166] 화학식 I

[0167] R¹은 무기 또는 유기 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0168] c) 0 내지 25중량부, 바람직하게는 1 내지 20중량부, 특히 바람직하게는 2.5 내지 15중량부의 하나 이상의 추가의 난연제, 및

[0169] d) 0 내지 25중량부, 바람직하게는 1 내지 20중량부, 특히 바람직하게는 2.5 내지 15중량부의 하나 이상의 추가의 인-함유 화합물을 포함하거나 이로 이루어진 난연성 플라스틱 물질 조성물에 관한 것이다.

[0170] 조성물에 사용되는 옥시이미드 염 및/또는 난연제는 전술한 옥시이미드 염 또는 난연제에 해당한다. 특히, 난연제가 포스포나이트 또는 (폴리)포스포젠인 것이 바람직하다.

[0171] 또한, 바람직한 구현에는

[0172] a) 40중량부 이하의 하나 이상의 강화 물질 또는 충전 물질, 및/또는

[0173] b) 페놀계 항산화제, 포스파이트, 산 포집제, 간접 아민, 분산제 및 이의 조합물의 부류(class)로부터 하나 이상의 첨가제 5중량부 이하를 추가로 포함하는 플라스틱 물질 조성물을 제공한다.

[0174] 바람직하게는, 난연성 플라스틱 물질 조성물은 또한 UV 흡수제, 광 안정화제, 안정화제, 하이드록시아민, 벤조푸란온, 조해제, 충격 강도 강화제, 가소제, 윤활제, 유동성 수정제, 가공보조제, 안료, 착색제, 광학 표백제, 향균 활성 물질, 대전방지제, 슬립제(slip agent), 블로킹 방지제, 커플링제, 사슬 연장제, 분산제, 상용화제, 산소 포집제, 산 포집제, 마킹 수단 또는 김서림 방지 수단으로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가제를 포함할 수 있다. 바람직한 구현예에서, 조성물은 특히 예를 들어 장쇄산의 염 예컨대 칼슘 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트, 징크 스테아레이트, 칼슘 락테이트, 칼슘 스테아로일-2-락틸레이트 또는 하이드로탈사이트 기재 산

수집기 및/또는 페놀계 향산화제 및 포스파이트 군으로부터의 안정화제 및/또는 간접 아민(HALS) 군으로부터의 광 안정화제 및/또는 분산제를 포함한다.

[0175] 적합한 광 안정화제는 예를 들어 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-하이드록시벤조페논, 벤조산의 에스테르, 아크릴레이트, 옥사이드 및 2-(2'-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진을 기재로 하는 화합물이다.

[0176] 적합한 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸은 예를 들어 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-*tert*-부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-*tert*-부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-*tert*-부틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-*tert*-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸페닐-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-*sec*-부틸-5'-*tert*-부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥틸옥시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-*tert*-아밀-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스(α , α -디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-*tert*-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-*tert*-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-*tert*-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-*tert*-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-*tert*-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-*tert*-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-*tert*-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일페놀]; 2-[3'-*tert*-부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐]-2H-벤조트리아졸와 폴리 에틸렌 글리콜 300의 에스테르 교환 생성물; R은 3'-*tert*-부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일페닐인 $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2-]_2$, 2-[2'-하이드록시-3'-(α , α -디메틸벤질)-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-5'-(α , α -디메틸벤질)페닐]벤조트리아졸이다.

[0177] 적합한 2-하이드록시벤조페논은 예를 들어 2-하이드록시벤조페논의 4-하이드록시-, 4-메톡시-, 4-옥틸옥시-, 4-데실옥시-, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리하이드록시- 및 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체이다.

[0178] 적합한 아크릴레이트는 예를 들어 에틸- α -시아노- β , β -디페닐아크릴레이트, 이소옥틸- α -시아노- β , β -디페닐아크릴레이트, 메틸- α -카보메톡시신나메이트, 메틸- α -시아노- β -메틸-p-메톡시신나메이트, 부틸- α -시아노- β -메틸-p-메톡시신나메이트, 메틸- α -카보메톡시-p-메톡시신나메이트 및 N-(β -카보메톡시- β -시아노비닐)-2-메틸인돌린이다.

[0179] 벤조산의 적합한 에스테르는 예를 들어 4-*tert*-부틸페닐살리실레이트, 페닐살리실레이트, 옥틸페닐살리실레이트, 디벤조일레조르신올, 비스(4-*tert*-부틸벤조일)레조르신올, 벤조일레조르신올, 2,4-디-*tert*-부틸페닐-3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 헥사데실-3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 옥타데실-3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 2-메틸-4,6-디-*tert*-부틸페닐-3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤조에이트이다.

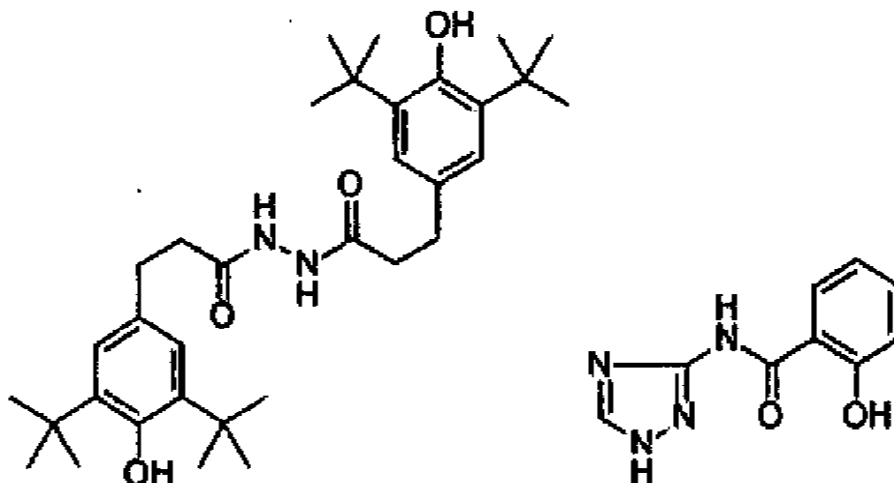
[0180] 적합한 옥사마이드는 예를 들어 4,4'-디옥틸옥시옥사닐리드, 2,2'-디에톡시옥사닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-*tert*-부톡사닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-*tert*-부톡사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸옥사닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥사마이드, 2-에톡시-5-*tert*-부틸-2'-에톡사닐리드 및 이들의 혼합물과 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-*tert*-부톡사닐리드, o- 및 p-메톡시-2가 치환 옥사닐리드의 혼합물, 및 o- 및 p-에톡시-2가 치환 옥사닐리드의 혼합물이다.

[0181] 적합한 2-(2'-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진은 예를 들어 2,4,6-트리스(2'-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2'-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2'-하이드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2'-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2'-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2'-하이드록시-4-트리데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2'-하이드록시-4-(2'-하이드록시-3-부틸옥시프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2'-하이드록시-4-(2'-하이드록시-3-옥틸옥시프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[4-(도데실옥시/트리데실옥시-2'-하이드록시프로폭시)-2'-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2'-하이드록시-4-(2'-하이드록시-3-도데실옥시프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2'-하이드록시-4-헥실옥시)페닐-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2'-하이드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[2'-하이드록시-4-(3-부톡시-2'-하이드록시프로폭시)

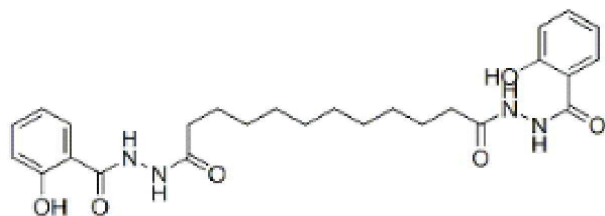
페닐]-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시페닐)-4-(4-메톡시페닐)-6-페닐-1,3,5-트리아진, 2-{2-하이드록시-4-[3-(2-에틸헥실-1-옥시)-2-하이드록시프로필옥시]페닐}-4,6-비스(2,4-디메틸페닐-1,3,5-트리아진이다.

[0182] 적합한 금속 불활성제는 예를 들어 N,N'-디페닐옥사마이드, N-살리실알-N'-살리실로일하이드라진, N,N'-비스(살리실로일)하이드라진, N,N'-비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)하이드라진, 3-살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 비스(벤질리덴)옥살리디하이드라지드, 옥사닐리드, 이소프탈로일디하이드라지드, 세바코일 비스페닐하이드라지드, N,N'-디아세틸아디포일디하이드라지드, N,N'-비스(살리실로일)옥살디하이드라지드, N,N'-비스(살리실로일)티오프로피오닐디하이드라지드이다.

[0183] 특히, 하기 구조가 금속 불활성제로 적합하다:



[0184]



[0185]

[0186] 적합한 페놀계 항산화제는 예를 들어 하기와 같다:

[0187] 알킬화 모노페놀, 예컨대 2,6-디-*tert*-부틸-4-메틸페놀, 2-*tert*-부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-*tert*-부틸-4-메틸페놀, 2,6-디-*tert*-부틸-4-*n*-부틸페놀, 2,6-디-*tert*-부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디사이클로헥틸-4-메틸페놀, 2-(α -메틸사이클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리아이소클로헥실페놀, 2,6-디-*tert*-부틸-4-메톡시메틸페놀, 선형 또는 분지형 노닐페놀, 예컨대 2,6-디노닐-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸운데-1'-실)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸헵타데-1'-실)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리데-1'-실)페놀 및 이들의 혼합물;

[0188] 알킬티오메틸페놀, 예컨대 2,4-디옥틸티오메틸-6-*tert*-부틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-메틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-에틸페놀, 2,6-디도데실티오메틸-4-노닐페놀;

[0189] 하이드로퀴논 및 알킬화 하이드로퀴논, 예컨대 2,6-디-*tert*-부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-*tert*-부틸하이드로퀴논, 2,5-디-*tert*-아밀하이드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,6-디-*tert*-부틸하이드로퀴논, 2,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시아니솔, 3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시아니솔, 3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐스테아레이트, 비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)아디페이트;

[0190] 토코페롤, 예컨대 α -, β -, γ -, δ -토코페롤 및 이들의 혼합물(비타민 E);

[0191] 하이드록실화 티오디페닐 에테르, 예컨대 2,2'-티오비스(6-*tert*-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오비스(4-옥틸페놀), 4,4'-티오비스(6-*tert*-부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-*tert*-부틸-2-메틸페놀), 4,4'-티오비스(3,6-디-*sec*-

아밀페놀), 4,4'-비스(2,6-디메틸-4-하이드록시페닐)디설파이드;

- [0192] 알킬리덴비스페놀, 예컨대 2,2'-메틸렌비스(6-*tert*-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-*tert*-부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(α -메틸사이클로헥실)페놀], 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-사이클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-*tert*-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-*tert*-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(6-*tert*-부틸-4-이소부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[6-(α -메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α , α -디메틸벤질)-4-노닐페놀], 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-*tert*-부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(6-*tert*-부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스(5-*tert*-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-비스(3-*tert*-부틸-5-메틸-2-하이드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스(5-*tert*-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(5-*tert*-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)-3-*n*-도데실머캅토부탄, 에틸렌 글리콜-비스[3,3-비스(3'-*tert*-부틸-4'-하이드록시페닐)부티레이트], 비스(3-*tert*-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)디사이클로헥타디엔, 비스[2-(3'-*tert*-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸벤질)-6-*tert*-부틸-4-메틸페닐]테레프탈레이트, 1,1-비스-(3,5-디메틸-2-하이드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스-(5-*tert*-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)-4-*n*-도데실머캅토부탄, 1,1,5,5-테트라(5-*tert*-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)펜탄;
- [0193] O-, N- 및 S-벤질 화합물, 예컨대 3,5,3',5'-테트라-*tert*-부틸-4,4'-디하이드록시디벤질에테르, 옥타데실-4-하이드록시-3,5-디메틸벤질머캅토아세테이트, 트리데실-4-하이드록시-3,5-디-*tert*-부틸벤질머캅토아세테이트, 트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤질)아민, 비스(4-*tert*-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)디티오테레프탈레이트, 비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤질설파이드, 이소옥틸-3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤질머캅토아세테이트;
- [0194] 하이드록시벤질화 말로네이트, 예컨대 디옥타데실-2,2-비스(3,5-디-*tert*-부틸-2-하이드록시벤질)말로네이트, 디옥타데실-2-(3-*tert*-부틸-4-하이드록시-5-메틸-벤질)말로네이트, 디도데실머캅토에틸-2,2-비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트, 비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]-2,2-비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트;
- [0195] 방향족 하이드록시벤질 화합물, 예컨대 1,3,5-트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,4-비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤질)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 2,4,6-트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤질)페놀;
- [0196] 트리아진 화합물, 예컨대 2,4-비스(옥틸머캅토)-6-(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페녹시)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페녹시)-1,2,3-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-*tert*-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트, 2,4,6-트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐에틸)-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)헥사하이드로-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트;
- [0197] 벤질포스포네이트, 예컨대 디메틸-2,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디에틸-3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-5-*tert*-부틸-4-하이드록시-3-메틸벤질포스포네이트, 3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤질포스포산의 모노에틸에스테르의 칼슘 염;
- [0198] 아실아미노페놀, 예컨대 4-하이드록시라우라닐리드, 4-하이드록시스테아아닐리드, 옥틸-N-(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)카바메이트;
- [0199] β -(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)프로핀산과 일가- 또는 다가 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, *n*-옥탄올, *i*-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리스리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥사마이드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사바이사이클로[2.2.2]옥탄의 에스테르;
- [0200] β -(5-*tert*-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)프로핀산과 일가- 또는 다가 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, *n*-옥탄올, *i*-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리스리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥사마이드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디

올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사바이사이클로[2.2.2]옥탄, 3,9-비스[2-(3-(3-*tert*-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시)-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸의 에스테르;

[0201] β -(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시페닐)프로핀산과 일가- 또는 다가 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리스리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥사마이드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사바이사이클로[2.2.2]옥탄의 에스테르;

[0202] 3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)아세트산과 일가- 또는 다가 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리스리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥사마이드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사바이사이클로[2.2.2]옥탄의 에스테르;

[0203] β -(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)프로핀산, 예컨대 N,N'-비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐)헥사메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐)헥사메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐)헥사메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐)하이드라지드, N,N'-비스[2-(3-[3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시)에틸]옥사마이드(Uniroyal사에서 시판되는 Naugard®XL-1)의 아미드;

[0204] 아스코르브산(비타민 C).

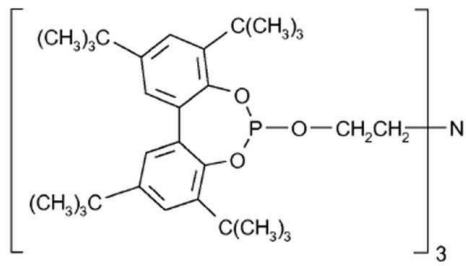
[0205] 특히 바람직한 페놀계 항산화제는 하기와 같다:

[0206] 옥타데실-3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 펜타에리스리톨-테트라키스[3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)이소시아누레이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)이소시아누레이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-*tert*-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, N,N'-헥산-1,6-디일-비스[3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)프로핀산 아미드.

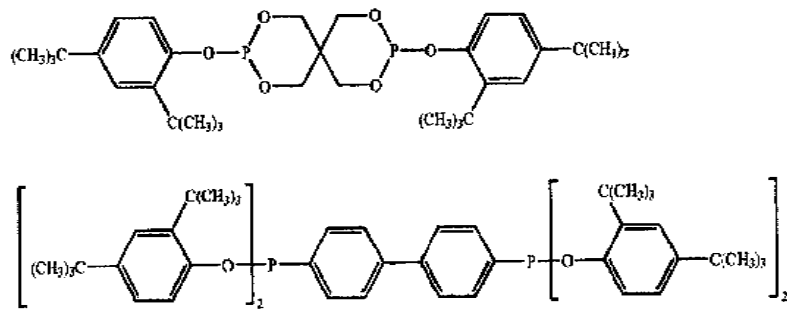
[0207] 적합한 포스파이트/포스포나이트는 예를 들어 하기와 같다:

[0208] 트리페닐포스파이트, 디페닐알킬포스파이트, 페닐디알킬포스파이트, 트리(노닐페닐)포스파이트, 트리아우릴포스파이트, 트리옥타데실포스파이트, 디스테아릴펜타에리스리톨디포스파이트, 트리스-(2,4-디-*tert*-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-쿠밀페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-*tert*-부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 디이소데실옥시펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-*tert*-부틸-6-메틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스(*tert*-부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 트리스테아릴솔비톨트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)-4,4-비페닐렌디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-*tert*-부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-*tert*-부틸-6-메틸페닐)메틸포스파이트, 비스(2,4-디-*tert*-부틸-6-메틸페닐)에틸포스파이트, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-*tert*-부틸-12-메틸-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 2,2'2"-나이트릴로[트리에틸트리스(3,3',5,5'-테트라-*tert*-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트], 2-에틸헥실(3,3',5,5'-테트라-*tert*-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일))포스파이트, 5-부틸-5-에틸-2-(2,4,6-트리-*tert*-부틸페녹시)-1,3,2-디옥사포스포란.

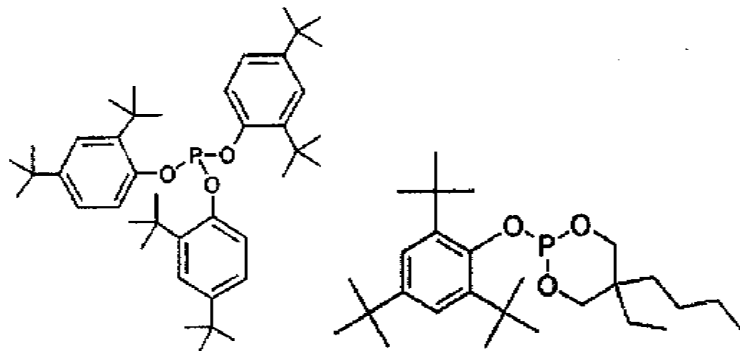
[0209] 특히 바람직한 포스파이트/포스포나이트는 하기와 같다:



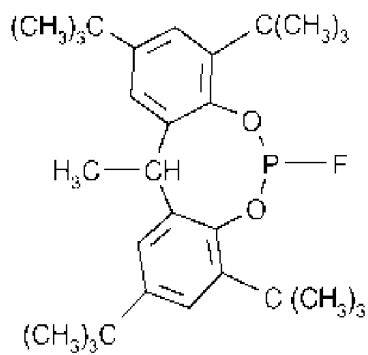
[0210]



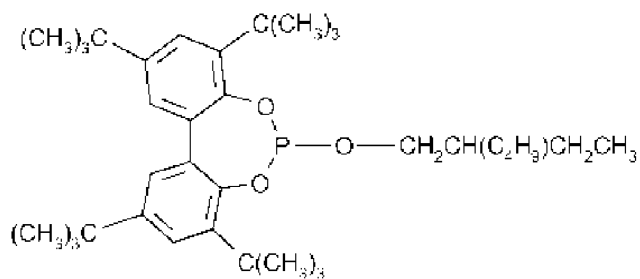
[0211]



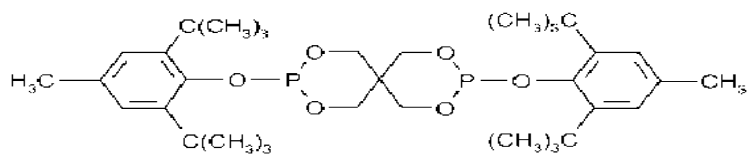
[0212]



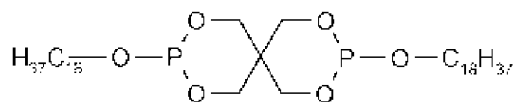
[0213]



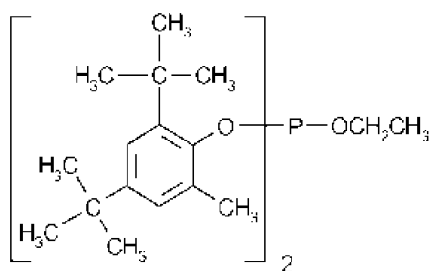
[0214]



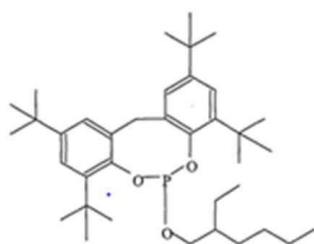
[0215]



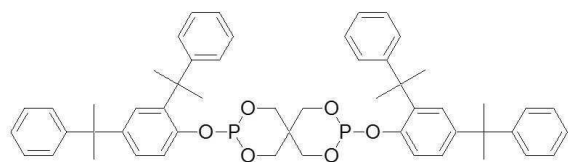
[0216]



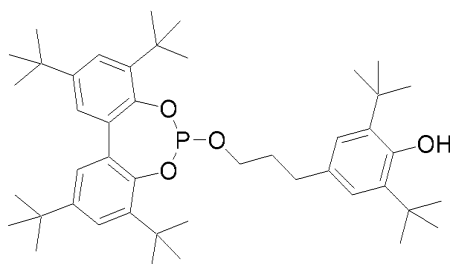
[0217]



[0218]



[0219]

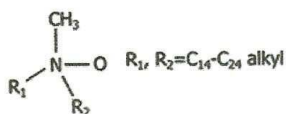


[0220]

[0221] 더욱 적합한 안정화제는 아민계 항산화제이다. 적합한 아민계 항산화제는 예를 들어 하기와 같다:

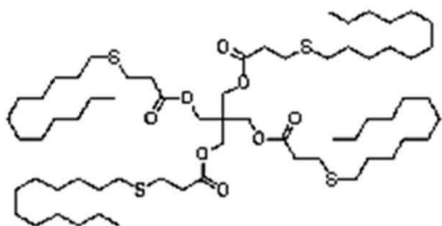
[0222] N,N'-디-이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1,4-디메틸펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-에틸-3-메틸펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-메틸헥틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-디사이클로헥실-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(2-나프틸)-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1-메틸헥틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-사이클로헥실-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 4-(p-톨루엔설퍼모일)디페닐아민, N,N'-디메틸-N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, N-알릴디페닐아민, 4-이소프로폭시디페닐아민, N-페닐-1-나프틸아민, N-(4-tert-옥틸페닐)-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 옥틸화 디페닐아민, 예를 들어 p,p'-디-tert-옥틸디페닐아민, 4-n-부틸아미노페놀, 4-부틸아미노페놀, 4-노나노일아미노페놀, 4-도데카노일아미노페놀, 4-옥타데카노일아미노페놀, 비스(4-메톡시페닐)아민, 2,6-디-tert-부틸-4-디메틸아미노메틸페놀, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,2-비스[(2-메틸페닐)아미노]에탄, 1,2-비스(페닐아미노)프로판, (o-톨릴)비구아나이드, 비스[4-(1',3'-디메틸부틸)페닐]아민, tert-옥틸화 N-페닐-1-나프틸아민, 모노- 및 디알킬화 tert-부틸/tert-옥틸디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 노닐디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 도데실디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 이소프로필/이소헥실디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 tert-부틸디페닐아민의 혼합물, 2,3-디하이드로-3,3-디메틸-4H-1,4-벤조티아진, 페노티아진, 모노- 및 디알킬화 tert-부틸/tert-옥틸페노티아진의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 tert-옥틸페노티아진의 혼합물, N-알릴페노티아진, N,N,N',N'-테트라페닐-1,4-디아미노부트-2-엔 및 이의 혼합물 또는 조합물.

[0223] 더욱 적합한 아민계 항산화제는 하이드록실아민 또는 N-옥사이드(니트론), 예컨대 N,N-디알킬하이드록실아민, N,N-디벤질하이드록실아민, N,N-디라우릴하이드록실아민, N,N-디스테아릴하이드록실아민, N-벤질-α-페닐니트론, N-옥타데실-α-헥사데실니트론, 및 하기 화학식에 따른 Genox EP(Addivant)이다:



[0224]

[0225] 더욱 적합한 안정화제 티오시너지스트(thiosynergists)이다. 적합한 티오시너지스트는 예를 들어 디스테아릴티오디프로피오네이트, 디라우릴디프로피오네이트 또는 하기 화학식에 따른 화합물이다:



[0226]

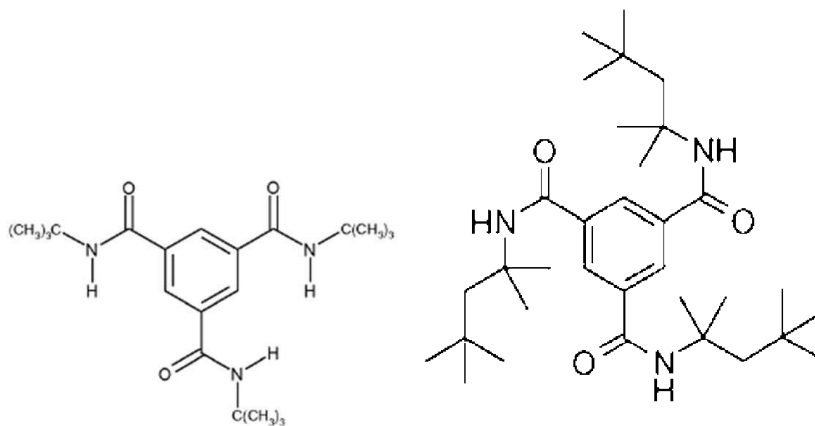
[0227] 특히 폴리아미드에 대한 더욱 적합한 안정화제는 특히 구리 염, 예컨대 구리-(I)-아이오다이드, 구리-(I)-브로마이드 또는 구리 착염, 예컨대 트리페닐포스핀-구리-(I) 착염이다.

[0228] 적합한 간접 아민은 예를 들어 1,1-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)숙시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-n-부틸-3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질말로네이트, 1-(2-하이드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘 및 숙신산의 축합 생성물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민 및 4-tert-옥틸아미노-2,6-디-클로로-1,3,5-트리아진의 선형 또는 고리형 축합 생성물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카복실레이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라진온), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민 및 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 선형 또는 고리형 축합 생성물, 7,7,9,9-테트라메틸-2-사이클로운데실-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소스피로-[4,5]데칸 및 에피클로로하이드린의 반응 생성물이다.

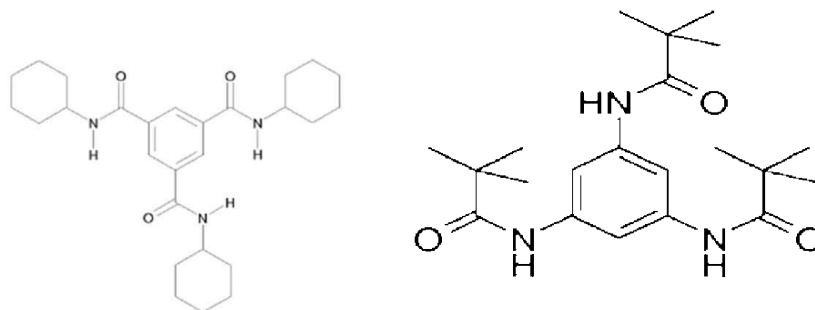
[0229] 적합한 분산제는 예를 들어 하기와 같다:

[0230] 폴리아크릴레이트, 예를 들어 장쇄 측기를 갖는 코폴리머, 폴리아크릴레이트 블록 코폴리머, 알킬아미드: 예를 들어 N,N'-1,2-에탄디일비스옥타데칸아미드 솔비탄 에스테르, 예를 들어 모노스테아릴솔비탄 에스테르, 티타네이트 및 징코네이트, 작용기를 갖는 반응성 코폴리머, 예를 들어 폴리프로필렌-코-아크릴산, 폴리프로필렌-코-말레산 무수물, 폴리에틸렌-코-글리시딜메타크릴레이트, 폴리스티렌-알트-말레산 무수물-폴리실록산: 예를 들어 디메틸실란디올-에틸렌 옥사이드 코폴리머, 폴리페닐실록산 코폴리머, 양친매성 코폴리머: 예를 들어 폴리에틸렌-블록-폴리에틸렌 옥사이드, 덴드리머, 예를 들어 하이드록실기-함유 덴드리머.

[0231] 적합한 조핵제는 예를 들어 탈크, 단일- 및 다작용성 카복실산의 알칼리 또는 알칼린 토염, 예컨대 벤조산, 숙신산, 아티프산, 예를 들어 소듐 벤조에이트, 징크 글리세로레이트, 알루미늄 하이드록시-비스(4-*tert*-부틸)벤조에이트, 벤질리덴솔비톨, 예컨대 1,3:2,4-비스(벤질리덴)솔비톨 또는 1,3:2,4-비스(4-메틸벤질리덴)솔비톨, 2,2'-메틸렌-비스-(4,6-디-*tert*-부틸페닐)포스페이트, 및 트리스아마이드이며, 예를 들어 하기 구조에 따른다.



[0232]



[0233]

[0234] 적합한 충전제 및 강화 물질은 예를 들어 합성 또는 천연물질, 예컨대 칼슘 카보네이트, 실리케이트, 유리 섬유, 유리볼(고체 또는 중공), 탈크, 운모, 카울린, 바륨 설페이트, 금속 옥사이드 및 금속 하이드록사이드, 카본 블랙, 흑연, 탄소 나노튜브, 그래핀, 톱밥 또는 천연 제품, 예컨대 셀룰로오스로 제조된 섬유, 합성 섬유 또는 금속 섬유이다. 더욱 적합한 충전제는 하이드로탈사이트 또는 제올라이트 또는 실리케이트 층, 예컨대 몬트모릴로나이트, 벤토나이트, 베이델라이트, 운모, 핵토라이트, 사포나이트, 버미큘라이트, 레디카이트, 마가다이트, 일라이트, 카올리나이트, 규회석, 애타펄자이트(attapulgate)이다.

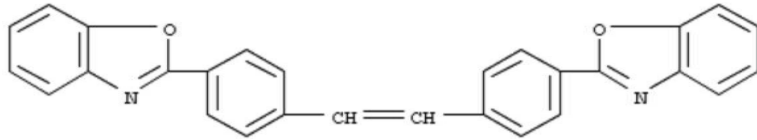
[0235] 폴리에스테르 또는 폴리아미드와 같은 중축합 폴리머의 선형 분자량 증대를 위한 적합한 사슬 연장제는 예를 들어 디에폭사이드, 비스-옥사졸린, 비스-옥사졸론, 비스-옥사진, 디이소시아네이트, 이무수물, 비스-아실락탐, 비스-말레이미드, 디시아네이트, 카보디이미드이다. 더욱 적합한 사슬 연장제는 폴리머성 화합물, 예컨대 폴리스티렌-폴리아크릴레이트-폴리글리시딜(메트)아크릴레이트 코폴리머, 폴리스티렌-말레산 무수물 코폴리머 및 폴리에틸렌-말레산 무수물 코폴리머이다.

[0236] 적합한 안료는 무기 또는 유기계일 수 있다. 적합한 무기 안료는 예를 들어 티타늄 디옥사이드, 징크 옥사이드, 징크 설페이트, 아이언 옥사이드, 울트라마린(ultramarine), 카본 블랙이다. 적합한 유기 안료는 예를 들어 안트라퀴논, 안탄트론, 벤즈이미다졸론(benzimidazolone), 퀴나크리돈, 디케토파이올로파이올

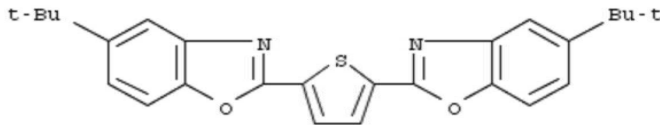
(diketopyrrolopyrrole), 디옥사진, 인단트론, 이소인돌리논, 아조 화합물, 페릴렌, 프탈로시아닌 또는 피란트론이다. 더욱 적합한 안료는 금속을 기재로 하는 효과 안료(effect pigment) 또는 금속 옥사이드를 기재로 하는 진주빛 안료(pearlescent pigment)이다.

[0237] 광학 표백제는 예를 들어 비스벤조옥사졸, 페닐쿠마린 또는 비스(스티릴)비페닐 및 특히 하기 화학식의 광학 표백제이다:

[0238]



[0239]



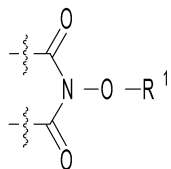
[0240] 적합한 충전 불활성체는 예를 들어 글리시딜-기재 에폭사이드, 예컨대 비스페놀-A-디글리시딜 에테르 또는 비스페놀-F-디글리시딜에테르 및 이들의 올리고머성 또는 폴리머 수지, 폴리실록산, 폴리아크릴레이트, 특히 블록 코폴리머, 예컨대 폴리메타크릴산-폴리알킬렌 옥사이드 또는 폴리스티렌-폴리아크릴레이트-폴리글리시딜(메트)아크릴레이트 코폴리머. 적합한 대전방지제는 예를 들어 에톡시화 알킬아민, 지방산 에스테르, 알킬 설퍼네이트 및 폴리머, 예컨대 폴리에테르 아마이드 또는 코폴리머이며, 이는 아크릴산 염을 포함하고, 예를 들어 폴리에틸렌-폴리아크릴레이트-Na 코폴리머이다.

[0241] 또한, 본 발명은

[0242] 60 내지 99.9중량부, 바람직하게는 60 내지 98, 특히 바람직하게는 70 내지 95중량부의 하나 이상의 플라스틱 물질, 특히 하나 이상의 열가소성 폴리머에

[0243] a) 하기 화학식 I의 구조적 요소 하나 이상을 포함하는 0.1 내지 40중량부, 바람직하게는 1 내지 25중량부, 특히 바람직하게는 2.5 내지 15중량부의 유기 옥시이미드 염이 도입되고,

[0244]



[0245] 화학식 I

[0246] R¹은 무기 또는 유기 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0247] b) 이와 동시에 또는 이전, 이후에, 0 내지 25중량부, 바람직하게는 2.5 내지 15중량부의 하나 이상의 추가의 난연제, 및/또는

[0248] c) 이와 동시에 또는 이전, 이후에, 0 내지 25중량부, 바람직하게는 1 내지 20중량부, 특히 바람직하게는 2.5 내지 15중량부의 인-함유 화합물이 도입되는, 난연성 플라스틱 물질 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0249] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 전술한 난연성 플라스틱 물질 조성물의 제조로부터 제조 가능한 성형 부품, 페인트 또는 코팅에 관한 것으로, 특히 압출, 사출 성형, 블로우-성형, 프레스 공정으로 제조되는 사출 성형 부품, 포일, 코팅, 발포체(foam), 섬유, 케이블 및 파이프의 형태로서, 예를 들어, 가전 제품 및 전기 제품, 자동차 부품, 소비 용품, 가구, 직물용이다.

[0250] 본 발명에 따른 이전에 제시된 유기 옥시이미드 염은 열가소성, 엘라스토머릭 및 듀로메릭 플라스틱 물질용 난연제로서 적합하며, 특히 압출, 사출 성형, 블로우-성형, 캔린더링, 프레스 공정, 방사 공정, 회전 성형(rotomoulding) 또는 브러싱 공정 및 코팅 공정으로 제조되는 사출 성형 부품, 포일 또는 필름, 코팅 또는 페인트, 발포체, 섬유, 케이블 및 파이프, 틀(profile), 중공체, 스트립, 멤브레인, 예컨대 지오멤브레인 또는 접착제의

형태로서, 예를 들어 전기 전자 산업, 건설 산업, 운송 산업용(자동차, 항공기, 선박, 열차), 의료용, 가전 제품 및 전기 제품, 자동차 부품, 소비 용품, 포장재, 가구, 직물용에 관한 것이다. 추가의 사용 분야는 바니시, 페인트 및 코팅이 있다.

[0251] 예를 들어, 본 발명에 따른 조성물은 해양 용도(폰툰(pontoon), 플랜크(plank), 보트), 자동차 용도(범퍼, 배터리, 트럼 부품, 휘발유 탱크, 케이블, 와이어 등), 항공기 부품, 철도 부품, 자전거 및 오토바이 부품, 우주여행 용도(space application), 예컨대 인공위성 부품, 가전 제품용 하우징 부품, 예컨대 컴퓨터, 전화기, 프린터, 오디오 및 비디오 시스템, 플러그, 인쇄 회로, 스위치, 램프셰이드, 냉장고, 커피 기계, 진공청소기, 에너지 생산용 로터 블레이드(rotor blade), 통풍기, 지붕 공사용 포일, 건축(building) 포일, 파이프, 예컨대 폐수 파이프 및 가스 파이프, 연결 부품, 배수 시스템, 틀, 예컨대 창틀 또는 케이블 덕트, 목재 합성물, 가구, 마루, 덮개판, 인공 잔디, 경기장 좌석, 카펫, 그물, 로프, 가구 부품, 매트, 정원 좌석, 병 상자, 컨테이너 및 배럴에 사용될 수 있다.

[0252] 전술한 난연제 및 추가의 첨가제를 플라스틱 물질에 혼입시키는 것은 통상의 가공 방법에 의해 수행되며, 폴리머는 용융되고 난연제 및 첨가제와 바람직하게는 혼합기, 혼련기(kneader) 및 압출기에 의해 혼합된다. 가공 기계로는, 압출기 예컨대 단축 압출기, 이축 압출기, 유성 롤링 압출기, 링 압출기, 동시-혼련기(co-kneader)가 바람직하며, 바람직하게는 진공 탈기 장치가 구비되어 있는 것이 바람직하다. 공정은 공기하에서 또는 임의적으로 불활성 가스 조건하에서 수행될 수 있다. 상이한 난연제 및 첨가제는 액체, 분말, 과립 또는 압축품의 형태 또는 마스터 배치 또는 농축물의 형태로 개별적으로 또는 혼합물로서 첨가될 수 있으며, 이는 예를 들어 본 발명에 따른 조성물의 50 내지 80%를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0253] 본 발명은 후속하는 실시예를 참조하여 더욱 상세하게 설명되지만, 본 발명을 특별한 실시예로 제한하는 것은 아니다.

[0254] 합성예:

[0255] 실시예 1: 소듐 *N*-옥시프탈이미드의 합성

[0256] 문헌(chemistry 137, 1591-1595 (2006)에 대한 월간 저널)과 유사하게, 무수 에탄올(800ml) 중 *N*-하이드록시프탈이미드(61.7g; 378mmol) 용액에 동량의 소듐 하이드록사이드(15.1g; 378mmol)를 교반하면서 첨가한 후, 이를 환류시키면서 2시간 동안 가열하였다. 용액을 냉각시킨 후, 형성된 생성물을 여과하고 무수 에탄올로 세척하였다. 진공 오븐에서 100℃로 12시간 동안 건조시킨 이후에 적색 고체의 생성물을 정량적으로 수득하였다.

[0257] ¹H-NMR(500MHz, D₂O); δ=7.49(dd, J=5.3, 3.0Hz, 1H), 7.35(dd, J=5.3, 3.0Hz, 1H) ppm.

[0258] ¹³C-NMR(126MHz, D₂O); δ=169.11, 133.29, 129.08, 121.44ppm.

[0259] 실시예 2: *N*-옥시프탈이미드 징크 염의 합성

[0260] H₂O(400ml) 중 소듐 *N*-옥시프탈이미드(5.97g; 32.2mmol) 용액에 징크 나이트레이트 헥사하이드레이트(4.8g; 16.1mmol)를 교반하면서 첨가하였다. 약 30분 이후에, 주황색의 침전물이 형성되었고, 이어서 분산액을 실온에서 추가의 12시간 동안 저장하였다. 이후에 생성물을 부흐너 깔때기(Buchner funnel)를 통해 여과하고, H₂O(100ml)로 세척한 후 진공하에서 140℃로 12시간 동안 건조시켰다.

[0261] ¹H-NMR(300MHz, DMSO-*d*₆); δ=7.74-7.40(m, 1H).

[0262] 실시예 3: *N*-옥시프탈이미드 멜라미늄 염의 합성

[0263] 고온의 H₂O(200ml) 중 멜라민(10g; 79.3mmol) 용액에 *N*-하이드록시프탈이미드(12.93g; 79.3mmol)를 첨가한 후, 혼합물을 환류시키면서 3시간 동안 가열하였다. 이후에, 혼합물을 실온에서 추가의 12시간 동안 저장하였다. 주황색의 생성물을 부흐너 깔때기를 통해 여과하고, H₂O(100ml)로 세척한 후 진공하에서 140℃로 12시간 동안 건조시켰다.

[0264] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ =7.82(s, 1H), 6.23(s, 1H).

[0265] 실시예 4: N-옥시프탈이미드 폴리비닐 디아미노트리아진 염의 합성

[0266] 고온의 H_2O (50ml) 중 폴리-2-비닐-4,6-디아미노-1,3,5-트리아진(5g; 36.5mmol)에 N-하이드록시프탈이미드 (5.95g; 36.5mmol)를 교반하면서 첨가하고, 분산액을 환류시키면서 3시간 동안 가열하였다. 이후에, 혼합물을 실온에서 추가의 12시간 동안 저장하였다. 황색의 불용성 생성물을 부호너 깔때기를 통해 여과한 후 진공하에서 140°C 로 12시간 동안 건조시켰다.

[0267] 본 발명에 따른 난연성 플라스틱 물질 혼합물의 제조 및 시험

[0268] 폴리프로필렌 시료(DOW C766-03)의 압출을 11mm 이축 압출기(Thermo Scientific사의 Process 11)에서 190°C 의 온도 및 150rpm의 회전 스크류 속도로 수행하였다. 폴리머 및 첨가제의 목적하는 비율을 먼저 혼합하여 균질화 하고 용적 계량을 통해 압출물로 공급하였다.

[0269] 화재 시험을 위한 시편을 과립으로부터 유압 10t 프레스(Werner & Pfleiderer)를 사용하여 220°C 의 온도 및 2t 의 압력에서 제조하였다. 이 목적을 위해, 과립을 압축 금형에 충전하였고, 이를 미리 예열시킨 프레스로 이동 시켰다. 0.5t의 압력에서, 과립을 먼저 60초 동안 용융시켰다. 용융 시간 종료 이후에, 압력을 2t으로 증가시키고 추가의 3분 동안 일정하게 유지하였다. 접촉 압력을 유지하면서 금형을 60°C 로 냉각시킨 후 시편을 제거하였다. 시편은 표준에 따른 127.5x12.5x1.5mm의 치수를 갖는다.

[0270] 표 1에 포함된 본 발명에 따른 실시예 및 비교예를 DIN EN 60695-11-10에 따라 시험하였고, 연소 시간 및 표준 에 따른 분류를 부여하였다:

표 1

[0271] 폴리프로필렌의 조성 및 화재 시험 결과

실시예	조성 난연제	연소시간 2회 화염 침해된 5개의 시 편의 2차 연소 시간의 합계 (초)	DIN EN 60695-11-10에 따른 분류
비교예 1(공지기술)	15% 디에틸암모늄 포스피네이트	>200	분류되지 않음
비교예 2	20% 디에틸암모늄 포스피네이트	170	분류되지 않음
본 발명에 따른 실시예 3	15% 디에틸암모늄 포스피네이트 2% 소듐 N-옥시프탈이미드(실시예 1)	30.9	V-2
본 발명에 따른 실시예 4	8% 포스포네이트+2% 소듐 N-옥시 프탈이미드(실시예 1)	54.4	V-2
본 발명에 따른 실시예 5	15% 디에틸암모늄 포스피네이트 2% 징크 염(실시예 2)	27.2	V-2
본 발명에 따른 실시예 6	15% 디에틸암모늄 포스피네이트 2% 멜라미늄 염(실시예 3)	27	V-2
본 발명에 따른 실시예 7	10% 포스파젠 5% 멜라미늄 염(실시예 3)	4.2	V-2
본 발명에 따른 실시예 8	15% 디에틸암모늄 포스피네이트 2% 폴리비닐 디아미노트리아진 염 (실시예 4)	33.3	V-2

[0272] 포스파젠(SBP-100, Otsuka Chemical Co., Ltd.)

[0273] 암모늄 디에틸포스피네이트(Exolit OP 1230, Clariant SE)

[0274] 포스포네이트(Aflammit PCO 900, Thor GmbH)

[0275] 본 발명에 따른 실시예는 점화원을 제거한 후 자기-소화되었으며, 놀랍게도 비교예에 비해 연소 시간이 감소되 었고, V-2에 따른 분류가 부여되었다.