



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0081459
(43) 공개일자 2020년07월07일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08K 5/00</i> (2006.01) <i>C08G 18/44</i> (2006.01)
 <i>C08G 18/48</i> (2006.01) <i>C08K 3/26</i> (2006.01)
 <i>C08K 5/134</i> (2006.01) <i>C08K 5/3492</i> (2006.01)
 <i>C08K 5/523</i> (2006.01) <i>C08L 75/06</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08K 5/0066</i> (2013.01)
 <i>C08G 18/44</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7015913
 (22) 출원일자(국제) 2018년11월02일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2020년06월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/080013
 (87) 국제공개번호 WO 2019/086607
 국제공개일자 2019년05월09일</p> <p>(30) 우선권주장
 17199829.7 2017년11월03일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 바스프 에스이
 독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎬 38</p> <p>(72) 발명자
 헨체 올리버 슈테펜
 독일 49448 램퍼르데 엘라스토그란슈트라쎬 60
 뮌헨 올리버
 독일 49448 램퍼르데 엘라스토그란슈트라쎬 60
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 김진희, 김태홍</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **난연제 조성물, 이의 제조 방법 및 이로부터의 물품**

(57) 요약

본 발명은 난연제 조성물, 이의 제조 방법 및 이로부터의 물품에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/48 (2013.01)
C08K 3/26 (2013.01)
C08K 5/1345 (2013.01)
C08K 5/34922 (2013.01)
C08K 5/34924 (2013.01)
C08K 5/523 (2013.01)
C08L 75/06 (2013.01)
C08L 75/08 (2013.01)
C09K 21/00 (2013.01)

(72) 발명자

랑게 탄야

독일 49448 램퍼르데 엘라스토그란슈트라쎄 60

니츠 비르테

독일 49448 램퍼르데 엘라스토그란슈트라쎄 60

필러 자비네

독일 49448 램퍼르데 엘라스토그란슈트라쎄 60

로젠봄 디르크

독일 49448 램퍼르데 엘라스토그란슈트라쎄 60

명세서

청구범위

청구항 1

a) 폴리올,
b) 이소시아네이트,
c) 임의로 사슬 연장제
를 반응시켜 얻어지는 열가소성 폴리우레탄,
난연제, 및
금속 카보네이트 분말
을 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 금속 카보네이트 분말은 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10.0 중량%의 양으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 카보네이트 분말은 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산알루미늄, 탄산아연 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 카보네이트 분말이 탄산칼슘인 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올이 폴리에테르 폴리올 또는 폴리카보네이트 폴리올인 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 난연제가 멜라민, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 보레이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 유도체, 인산의 유도체, 포스폰산의 유도체, 포스핀산의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 7

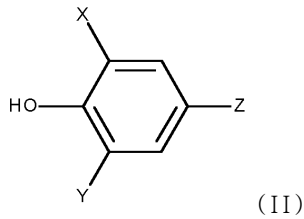
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 난연제가 인산의 유도체 및 멜라민 시아누레이트의 혼합물을 포함하는 것인 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 항산화제, 광안정화제, UV 흡수제, 및 기타 안정화제로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함하는 것인 조성물.

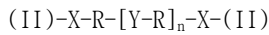
청구항 9

제8항에 있어서, 항산화제가 하기 일반식 (II)의 활성기를 함유하는 것인 조성물:

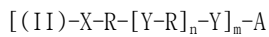


상기 식에서,

X 및 Y는, 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 1~12개 탄소 원자의 직쇄형, 분지형 또는 환형 알킬 라디칼이고, Z는 활성 기를 향산화제의 나머지 분자에 결합시키는 공유결합이며 일반식 (II)의 활성 기는 향산화제가 이하의 구조를 갖도록 연결 잔기(III)에 의해 더 연결된다:



또는



상기 식에서,

X: -O-, -S- 또는 -NH-,

Y: -O- 또는 -S-,

R은 C₂-C₁₂ 알킬렌이고, 알킬렌 라디칼은 직쇄형이거나 분지형이며,

n은 정수이고,

m은 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8이며,

A는 3~20개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소 구조이다.

청구항 10

제9항에 있어서, 향산화제는 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐)프로피오네이트, (N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-히드로신나미드), 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트-말단 폴리에틸렌글리콜, 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트-말단 폴리테트라히드로푸란으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 11

열가소성 폴리우레탄, 난연제 및 금속 카보네이트 분말을 혼합하는 것에 의한 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 물품.

청구항 13

압출, 캘린더링 또는 몰딩으로부터 유래하는 물품을 위한, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 또는 제12항의 방법에 따라 얻어지는 바와 같은 조성물의 용도.

청구항 14

제13항에 있어서, 물품이 절연체인 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 난연제 조성물, 이의 제조 방법 및 이로부터의 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 열가소성 폴리우레탄(또는 TPU)은 일반적으로 우수한 기계적 특성, 높은 내마모성 및 높은 탄성으로 알려져 있다. 이 때문에 매우 다양한 분야에서 적용될 수 있다.

[0003] 난연성 열가소성 폴리우레탄은 널리 공지되어 있고 예컨대 EP 0617079 A2호, WO 2006/121549 A1호 및 WO 2003/066723 A2호, WO 2006/121549 A1호, EP 1491580 A1호, US 2015/0284537 A1호 및 WO 2012/116886 A1호에 개시되어 있다. 본 발명은 우선권 출원으로서 본원에 참조로 포함된 EP 출원 17199829.7호로 출원되었다.

[0004] 기존의 난연성 열가소성 폴리우레탄 조성물은 종종 난연성, 기계적 특성 및 내가수분해성의 요구되는 조합을 나타내지 않는다.

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은 우수한 내가수분해성과 함께 과단 신장율, 내마모성 또는 인열 전과 저항과 같은 우수한 기계적 특성을 갖는 난연성 열가소성 폴리우레탄 조성물을 제공하는 것이었다.

발명의 내용

[0006] **발명의 요약**

[0007] 놀랍게도, 이 목적은 제1항에 따른 조성물, 제11항에 따른 이 조성물의 제조 방법, 제12항에 따른 이 조성물을 포함하는 물품 및 제13항에 따른 조성물의 용도에 의해 달성될 수 있다.

[0008] **발명의 상세한 설명**

[0009] 본 발명의 한 양상은

- [0010] (a) 폴리올,
- [0011] (b) 이소시아네이트, 및
- [0012] (c) 임의로 사슬 연장제

[0013] 를 반응시켜 얻어지는 열가소성 폴리우레탄,

[0014] 난연제, 및

[0015] 금속 카보네이트 분말

[0016] 을 포함하는 조성물인 실시양태 1이다.

[0017] 본 발명 조성물은 더 우수한 내가수분해성과 함께 과단 신장율, 내마모성 또는 인열 전과 저항과 같은 우수한 기계적 특성을 나타낸다.

[0018] **금속 카보네이트 분말**

[0019] 본 발명의 조성물은 하나 이상의 금속 카보네이트 입자(C)를 포함하며, 이는 바람직한 실시양태에서 금속 카보네이트 분말이다. 이 분말은 바람직하게는 ISO 13320:2009에 따른 레이저 회절 분석으로 측정하여 $\geq 1.0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 10.0 \mu\text{m}$ 범위의 체적 평균 입도 D_{50} 을 갖는다. 금속 카보네이트의 첨가로 우수한 내가수분해성이 나타내는 것이 관찰되었다.

[0020] 바람직한 실시양태에서 금속 카보네이트 분말은 ISO 13320:2009에 따른 레이저 회절 분석으로 측정하여 $\geq 1.0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 10.0 \mu\text{m}$ 범위의 체적 평균 입도 D_{50} 을 갖는다.

[0021] 용어 " D_{50} "은 분말 입자의 50%가 더 작은 입자 크기를 갖고 50%가 더 큰 입자 크기를 갖는 직경을 의미한다. 바람직한 실시양태에서 체적 평균 입도 D_{50} 은 ISO 13320:2009에 따른 레이저 회절 분석으로 측정하여 $\geq 1.0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 10.0 \mu\text{m}$ 의 범위이다. 이는 규정된 범위보다 작은 크기의 입자는 취급이 어렵고 더 큰 입자는 불균일한 표면 특성을 나타내기 때문이다.

[0022] 금속 카보네이트 분말은 ISO 13320:2009에 따른 레이저 회절 분석으로 측정하여 바람직하게는 $\geq 1.0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 9.0 \mu\text{m}$, $\geq 1.0 \mu\text{m}$ 내지 ≤ 8.0 , $\geq 1.0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 7.0 \mu\text{m}$, $\geq 1.0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 5.0 \mu\text{m}$ 범위의 체적

평균 입도 D_{50} 을 갖는다.

- [0023] 바람직한 실시양태에서 금속 카보네이트 분말의 BET 표면적은 $\geq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $\leq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위이다. 용어 "BET 표면적"은 Brunauer-Emmett-Teller 이론을 이용하여 측정되는 표면적을 의미한다. 당업자에게 잘 알려진 임의의 적합한 장비가 이 목적을 위해 사용될 수 있다. 바람직하게는, BET 표면적은 $\geq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $\leq 45 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 $\geq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $\leq 40 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 $\geq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $\leq 35 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위이다. 더 바람직하게는, $\geq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $\leq 30 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 $\geq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $\leq 25 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 $\geq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $\leq 20 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 $\geq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위이다. 가장 바람직하게는, $\geq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위이다.
- [0024] 금속 카보네이트 분말 중의 수분 함량은 금속 카보네이트 분말의 중량을 기준으로 ≤ 5.0 중량%, 바람직하게는 ≤ 3.0 중량%, 더 바람직하게는 ≤ 1.0 중량%, 더 바람직하게는 ≤ 0.6 중량%, 가장 바람직하게는 ≤ 0.3 중량%이다.
- [0025] 실시양태 1 또는 실시양태 1의 바람직한 실시양태의 모든 특징을 포함하는 바람직한 실시양태에서 2에서, 금속 카보네이트 분말은 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10.0 중량%의 양으로 존재한다. 더 바람직한 범위는 이하의 범위 군 ≥ 0.1 중량% 내지 ≤ 9.5 중량%, ≥ 0.1 중량% 내지 ≤ 9 중량%, ≥ 0.1 중량% 내지 ≤ 8.5 중량%, ≥ 0.1 중량% 내지 ≤ 8.0 중량%, ≥ 0.5 중량% 내지 ≤ 8.0 중량%, ≥ 0.5 중량% 내지 ≤ 7.5 중량%, ≥ 0.5 중량% 내지 ≤ 7.0 중량%, ≥ 0.5 중량% 내지 ≤ 6.5 중량%, ≥ 0.5 중량% 내지 ≤ 6.0 중량%에서 선택된다. 가장 바람직하게 이 범위는 ≥ 0.5 중량% 내지 ≤ 5.5 중량%, 또는 ≥ 0.5 중량% 내지 ≤ 5.0 중량%이다. 매우 바람직한 실시양태에서, 하나 이상의 금속 카보네이트 입자, 바람직하게는 금속 카보네이트 분말은 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 0.5 중량% 내지 ≤ 2.0 중량% 범위의 양으로 존재한다.
- [0026] 실시양태 1 또는 2, 각각 이들의 바람직한 실시양태의 모든 특징을 포함하는 다른 바람직한 실시양태 3에서, 하나 이상의 금속 카보네이트 입자, 바람직하게는 금속 카보네이트 분말은 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산알루미늄, 탄산아연, 탄산리튬, 탄산베릴륨, 탄산스트론튬, 탄산바륨, 및 탄산루비듐으로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0027] 더 바람직하게는, 금속 카보네이트는 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산알루미늄, 및 탄산아연으로 이루어지는 군에서 선택된다. 더욱 더 바람직하게는 금속 카보네이트는 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 및 탄산알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0028] 실시양태 1 또는 2, 각각 이들의 바람직한 실시양태 중 하나의 모든 특징을 포함하는 바람직한 실시양태 4에서, 금속 카보네이트 분말은 탄산칼슘이다.
- [0029] 바람직한 실시양태에서 금속 카보네이트 분말의 금속 카보네이트 입자는 바람직하게는 ISO 13320:2009에 따른 레이저 회절 분석으로 측정하여 $\geq 1.0 \text{ }\mu\text{m}$ 내지 $\leq 10.0 \text{ }\mu\text{m}$ 범위의 체적 평균 입도 D_{50} 을 갖는다.
- [0030] **폴리올**
- [0031] 용어 폴리올은, 때때로 폴리알콜 또는 이소시아네이트에 대해 반응성인 화합물로도 일컬어지는, 바람직하게는 2개의 히드록실기를 함유하는 중합체 주쇄를 의미한다.
- [0032] 폴리올의 수 평균 분자량(Mn)은 DIN 55672-1에 따라 측정하여 500~4000 g/Mol 범위이다.
- [0033] 본 발명과 관련하여 수 평균 분자량(Mn)은 바람직하게는 DIN 55672-1에 따라 측정된다.
- [0034] 바람직하게는, 폴리올의 수 평균 분자량(Mn)은 500 g/Mol 내지 3800 g/Mol 범위, 더 바람직하게는 600 g/Mol 내지 3800 g/Mol 범위, 더 바람직하게는 700 g/Mol 내지 3600 g/Mol 범위, 더 바람직하게는 800 g/Mol 내지 3400 g/Mol 범위, 더 바람직하게는 900 g/Mol 범위, 더 바람직하게는 3200 g/Mol, 또는 900 g/Mol 내지 3000 g/Mol 범위이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 폴리올의 수 평균 분자량(Mn)은 900~2500 g/Mol 범위이다.
- [0035] 바람직한 실시양태에서 폴리올은 DIN 53240에 따라 측정하여 $\geq 30 \text{ mg KOH/g}$ 내지 $\leq 150 \text{ mg KOH/g}$ 범위의 OH 값을 특징으로 한다. 바람직하게는, OH 값은 $\geq 35 \text{ mg KOH/g}$ 내지 $\leq 150 \text{ mg KOH/g}$ 범위이다. 더 바람직하게는, OH 값은 DIN 53240에 따라 측정하여 $\geq 35 \text{ mg KOH/g}$ 내지 $\leq 140 \text{ mg KOH/g}$ 범위이다. 가장 바람직하게는, OH 값은 DIN 53240에 따라 측정하여 $\geq 40 \text{ mg KOH/g}$ 내지 ≤ 140 , 또는 $\geq 40 \text{ mg KOH/g}$ 내지 ≤ 130 , 또는 $\geq 40 \text{ mg KOH/g}$ 내지 $\leq 120 \text{ mg KOH/g}$ 범위이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 폴리올(a)의 OH 값은 DIN 53240에 따

라 측정하여 바람직하게는 ≥ 45 mg KOH/g 내지 ≤ 120 mg KOH/g 범위이다.

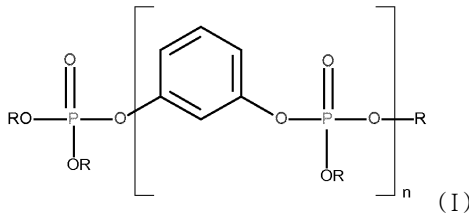
- [0036] 실시양태 1 내지 4, 각각 이들의 바람직한 실시양태 중 어느 것의 조성물인 바람직한 실시양태 5에서, 폴리올은 폴리에테르 폴리올 또는 폴리카보네이트 폴리올이다.
- [0037] 바람직한 폴리에테르 디올은 폴리옥시에틸렌 디올, 폴리옥시프로필렌 디올, 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌)디올, 본원에서 PTHF로서도 일컬어지는 폴리테트라히드로푸란의 군에서 선택된다.
- [0038] 바람직하게는, 폴리에테르 폴리올의 수 평균 분자량(M_n)은 ≥ 500 g/Mol 내지 ≤ 2000 g/Mol, 바람직하게는 ≥ 500 g/Mol 내지 ≤ 1800 g/Mol, 더 바람직하게는 ≥ 500 g/Mol 내지 ≤ 1500 g/Mol, 가장 바람직하게는 ≥ 800 g/Mol 내지 ≤ 1500 g/Mol의 범위이다.
- [0039] 폴리테트라히드로푸란 (PTHF)이 폴리에테르 디올로서 특히 바람직하며, 수 평균 분자량이 ≥ 800 g/Mol 내지 ≤ 1500 g/Mol인 것이 더 바람직하고, ≥ 900 g/Mol 내지 ≤ 1100 g/Mol인 것이 더욱 더 바람직하다.
- [0040] 바람직한 실시양태에서 폴리올은 폴리카보네이트 폴리올이고, 더 바람직하게는 지방족 폴리카보네이트 디올이다. 본원에서 폴리카보네이트 폴리올은 폴리카보네이트 디올이라고도 일컬어진다. 바람직한 실시양태에서 폴리카보네이트 디올은 선형이고 말단 히드록실기를 가진다. 필수 반응물은 글리콜 및 카보네이트이다. 글리콜은 알칸 디올이라고도 일컬어진다. 적합한 글리콜 또는 알칸 디올은 4~40, 및 또는 심지어 4~12개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 디올, 및 분자당 2~20개의 알콕시기를 함유하고 각각의 알콕시기가 2~4개의 탄소 원자를 함유하는 폴리옥시알킬렌 글리콜로부터 선택된다.
- [0041] 바람직한 알칸 디올은 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,6-2,2,4-트리메틸헥산디올, 1,10-데칸디올, 수소화 디리놀레닐글리콜, 수소화 디올레일글리콜로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0042] 더 바람직한 실시양태에서, 폴리카보네이트 디올은 1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 알칸 디올로부터 유도된다.
- [0043] 바람직한 실시양태에서 폴리카보네이트 디올의 수 평균 분자량은 ≥ 1000 g/Mol 내지 ≤ 3000 g/Mol이고, 더 바람직하게는 ≥ 1500 g/Mol 내지 ≤ 2500 g/Mol이며, 가장 바람직하게는 ≥ 1800 g/Mol 내지 ≤ 2200 g/Mol이다.
- [0044] **난연제**
- [0045] 본 발명 조성물은 또한 하나 이상의 1차 난연제를 포함한다.
- [0046] 바람직한 종류의 난연제는 벤조구아나민, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, 이소시아누레이트, 알란토인, 글리콜우릴, 멜라민, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 폴리포스페이트, 디멜라민 포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 멜라민 보레이트, 폴리인산암모늄, 멜라민 폴리인산암모늄, 멜라민 암모늄 피로포스페이트, 멜렘, 멜람, 멜론 및 더 고급의 축합 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 멜라민의 축합 생성물 및 멜라민과 인산의 다른 반응 생성물, 멜라민 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 질소계 화합물이다.
- [0047] 더 바람직하게는, 난연제는 멜라민, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 폴리포스페이트, 디멜라민 포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 멜라민 보레이트, 폴리인산암모늄, 멜라민 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민 암모늄 피로포스페이트, 및 멜라민 유도체로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0048] 가장 바람직하게는, 난연제는 멜라민, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 보레이트, 멜라민 폴리포스페이트 및 멜라민 유도체로 이루어지는 군에서 선택된다. 매우 바람직한 실시양태에서, 난연제(B)는 멜라민 시아누레이트이다. 이하에서 멜라민 시아누레이트는 상호교환적으로 1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온으로서 일컬어진다.
- [0049] 바람직한 실시양태에서 난연제는 동일한 종류 또는 상이한 종류의 하나 초과 난연제의 조합이다.
- [0050] 다른 종류의 난연제는 무기 난연제이고 바람직하게는 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 산화규소 및 산화알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0051] 또 다른 종류의 난연제는 인 함유 난연제이다. 인 함유 난연제는 바람직하게는 21°C에서 액체이다.
- [0052] 인산의 유도체, 포스폰산의 유도체, 또는 포스핀산의 유도체, 또는 2 이상의 상기 유도체의 혼합물이 바람직하

다.

[0053] 인산, 포스폰산 또는 포스핀산의 유도체는 유기 또는 무기 양이온과의 염을 포함하거나 또는 유기 에스테르를 포함하는 것이 바람직하다. 한 바람직한 실시양태에서, 유기 에스테르는 알킬 에스테르를 포함하며, 다른 바람직한 실시양태에서는 아릴 에스테르를 포함한다. 상응하는 인-함유 산의 모든 히드록실기가 에스테르화된 것이 특히 바람직하다.

[0054] 유기 포스페이트 에스테르가 바람직하고, 특히 인산의 트리에스테르가 바람직하고, 트리알킬 포스페이트가 더 바람직하다. 다른 바람직한 실시양태는 트리알릴 포스페이트이고, 트리페닐 포스페이트가 특히 바람직하다.

[0055] 다른 실시양태에서, 인산 에스테르는 하기 일반식 (I)을 가진다:



[0056] 상기 식에서, R은 치환된 알킬, 시클로알킬 또는 페닐기를 나타내고, n은 ≥ 1 내지 ≤ 15 의 범위의 실수이다.

[0058] 일반식 (I)에서 R이 알킬 모이어티인 경우, 바람직하게 사용되는 알킬 모이어티는 1~8개의 탄소 원자를 갖는 것들이다. 시클로알킬기의 바람직한 예로서 시클로헥실 모이어티가 언급될 수 있다. R이 페닐 또는 알킬-치환된 페닐을 나타내는 일반식 (I)의 인산 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, n은 1, 또는 ≥ 3 내지 ≤ 6 의 범위이다. 일반식 (I)의 매우 바람직한 인산 에스테르는 비스(디페닐) 1,3-페닐렌포스페이트, 비스(디크실레닐) 1,3-페닐렌포스페이트, 및 또한 바람직하게는 ≥ 3 내지 ≤ 6 범위의 n의 평균 올리고머화도를 갖는 상응하는 올리고머 생성물이다.

[0059] 매우 바람직한 인산 에스테르는 레조르시놀이고, 더 바람직하게는 레조르시놀 비스(디페닐 포스페이트)(RDP)이다. RDP는 바람직하게는 올리고머로 존재한다.

[0060] 다른 바람직한 인 함유 난연제는 비스페놀 A 비스(디페닐 포스페이트)(BDP) 및 디페닐 크레실 포스페이트(DPC)이다. BPD는 통상 올리고머 형태를 취한다.

[0061] 유기 포스페이트는 유기 또는 무기 양이온과의 염을 포함하거나 또는 포스폰산의 에스테르를 포함한다. 포스폰산의 바람직한 에스테르는 알킬- 또는 페닐포스폰산의 디에스테르이다.

[0062] 다른 바람직한 인 함유 난연제는 일반식 $R_1R_2(P=O)OR_3$ 을 갖는 포스핀산 에스테르이며, 여기서 3개의 유기 기 R_1 , R_2 및 R_3 은 한 바람직한 실시양태에서 모두 동일하거나 또는 다른 바람직한 실시양태에서는 서로 상이하다. 모이어티 R_1 , R_2 및 R_3 은 한 바람직한 실시양태에서 지방족이고 다른 바람직한 실시양태에서는 방향족이며, 더 바람직하게는 1~20개, 보다 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는다. 한 바람직한 실시양태에서, 지방족 기는 1~3개의 탄소 원자를 가진다. 유기 기 중 하나 이상이 지방족인 것이 바람직하고, 모든 유기 기가 지방족인 것이 더 바람직하다. 한 바람직한 실시양태에서, R_1 및 R_2 는 에틸 모이어티이고, 더 바람직하게는 이 실시양태에서 R_3 도 에틸기이거나 메틸기이다. 한 바람직한 실시양태에서, R_1 , R_2 및 R_3 은 동시에 에틸기 또는 메틸기이다.

[0063] 포스핀산의 염인 포스피네이트도 바람직하다. 기 R_1 및 R_2 는 지방족 또는 방향족이고, 1~20개, 바람직하게는 1~10개, 더 바람직하게는 1~3개의 탄소 원자를 갖는다. 모이어티 중 하나 이상이 지방족인 것이 바람직하고, 모든 모이어티가 지방족인 것이 바람직하며, R_1 및 R_2 가 에틸기인 것이 매우 특히 바람직하다. 포스핀산의 바람직한 염은 알루미늄, 칼슘 또는 아연 염이며, 알루미늄이 더 바람직하다.

[0064] 가장 바람직한 포스피네이트는 알루미늄 디에틸 포스피네이트이다.

[0065] 난연제는 단일 물질의 형태로 또는 조성물에서 동일한 종류의 난연제 또는 상이한 종류의 난연제의 여러 물질의 혼합물로 사용된다.

[0066] 바람직하게는 난연제는 ISO 13320:2009에 따른 레이저 회절 분석으로 측정하여 $\leq 100 \mu\text{m}$, 바람직하게는 ≤ 80

μm , 더 바람직하게는 $\leq 60 \mu\text{m}$, 가장 바람직하게는 ≤ 50 의 체적 평균 입도 D_{99} 를 갖는다.

[0067] 또한, 바람직한 실시양태에서 난연제는 $\leq 20 \mu\text{m}$, 바람직하게는 $\leq 16 \mu\text{m}$, 더 바람직하게는 $\leq 12 \mu\text{m}$, 더 바람직하게는 $\leq 8 \mu\text{m}$, 가장 바람직하게는 $\leq 5 \mu\text{m}$ 의 체적 평균 입도 D_{50} 을 갖는다.

[0068] 바람직한 실시양태에서 하나 이상의 1차 난연제(B) 중의 수분 함량은 ≤ 5.0 중량%, 더 바람직하게는 ≤ 3.0 중량%, 더 바람직하게는 ≤ 1.0 중량%, 더 바람직하게는 ≤ 0.6 중량%, 가장 바람직하게는 ≤ 0.3 중량%이다.

[0069] 조성물 중의 난연제의 양은, 상기 개시한 바와 같이, 바람직하게는 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 1 중량% 내지 ≤ 80 중량%의 범위이다. 바람직하게는, 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 5 중량% 내지 ≤ 80 중량%, 또는 ≥ 5 중량% 내지 ≤ 75 중량%, 또는 ≥ 5 중량% 내지 ≤ 70 중량%, 또는 ≥ 5 중량% 내지 ≤ 65 중량%, 또는 ≥ 5 중량% 내지 ≤ 60 중량%의 범위이다. 더 바람직하게는, 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 10 중량% 내지 ≤ 60 중량%, 또는 ≥ 10 중량% 내지 ≤ 55 중량%, 또는 ≥ 10 중량% 내지 ≤ 50 중량%, 또는 ≥ 10 중량% 내지 ≤ 45 중량%의 범위이다. 가장 바람직하게는, 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 15 중량% 내지 ≤ 45 중량%, 또는 ≥ 15 중량% 내지 ≤ 40 중량%, 또는 ≥ 15 중량% 내지 ≤ 35 중량%의 범위이다. 한 실시양태에서, 난연제는 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 15 중량% 내지 ≤ 30 중량%의 범위이다.

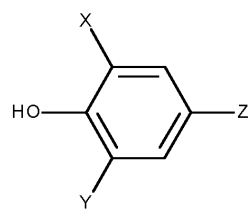
[0070] 실시양태 1 내지 5 중 하나, 각각 이들의 바람직한 실시양태 중 하나의 특징들을 포함하는 다른 바람직한 실시양태 6에서, 난연제는 멜라민, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 보레이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 유도체, 인산의 유도체, 포스폰산의 유도체, 및 포스핀산의 유도체로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0071] 실시양태 1 내지 5 중 하나, 각각 이들의 바람직한 실시양태 중 하나의 특징들을 포함하는 바람직한 실시양태 7에서, 난연제는 인산의 유도체와 멜라민 시아누레이트의 혼합물을 포함한다. 가장 바람직한 인산은 레소르시놀 비스(디페닐 포스페이트)(RDP)이다.

[0072] 실시양태 1 내지 7 중 하나, 각각 이들의 바람직한 실시양태 중 하나의 특징들을 포함하는 바람직한 실시양태 8에서, 조성물은 항산화제, 광안정화제, UV 흡수제, 및 다른 안정화제로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함한다.

[0073] 바람직한 실시양태에서 조성물 중의 하나 이상의 첨가제의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 0.1 중량% 내지 ≤ 10.0 중량%의 범위이다./Mol/Mol/Mol/Mol

[0074] 실시양태 8, 각각 이의 바람직한 실시양태 중 하나의 모든 특징을 포함하는 실시양태인 바람직한 실시양태 9에서, 항산화제는 하기 일반식 (II)의 활성 기를 함유한다:



[0075] (II)

[0076] 상기 식에서,

[0077] X 및 Y는, 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 1~12개 탄소 원자의 직쇄형, 분지형 또는 환형 알킬 라디칼이고,

[0078] Z는 활성 기를 항산화제의 나머지 분자에 결합시키는 공유결합이며 일반식 (II)의 활성 기는 항산화제가 이하의 구조를 갖도록 연결 잔기(III)에 의해 더 연결된다:

[0079] (II)-X-R-[Y-R]_n-X-(II)

[0080] 또는

[0081] [(II)-X-R-[Y-R]_n-Y]_m-A

[0082] 상기 식에서,

[0083] X: -O-, -S- 또는 -NH-,

[0084] Y: -O- 또는 -S-,

- [0085] R은 C₂-C₁₂ 알킬렌이고, 알킬렌 라디칼은 직쇄형이거나 분지형이며,
- [0086] n은 정수이고,
- [0087] m은 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8이며,
- [0088] A는 3~20개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소 구조이다.
- [0089] 실시양태 8, 각각 이의 바람직한 실시양태 중 하나의 모든 특징을 포함하는 바람직한 실시양태 10에서, 향산화제는 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐)프로피오네이트, (N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-히드로신나미드), 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트-말단 폴리에틸렌글리콜, 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트-말단 폴리테트라히드로푸란으로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0090] 바람직한 실시양태에서 조성물은 과립이거나 분말이다.
- [0091] 조성물은, 실시양태에서 개시한 바와 같이, 바람직하게는 DIN 55672-1에 따라 측정하여, 바람직하게는 0.02×10⁶ g/Mol 이상, 더 바람직하게는 0.06×10⁶ g/Mol 이상, 특히 0.08×10⁶ g/Mol 초과와 중량 평균 분자량 M_n을 갖는다. 조성물의 중량 평균 분자량 M_n의 상한은 일반적으로 가공성 및 원하는 특성의 범위에 의해 결정된다. 그러나, 조성물의 수 평균 분자량 M_n은 DIN 55672-1에 따라 측정하여 0.2×10⁶ g/Mol, 바람직하게는 0.15×10⁶ g/Mol을 초과하지 않는다.
- [0092] 바람직한 실시양태에서 본원에 개괄된 바와 같은 실시양태는 ASTM D2240에 따라 측정하여 40 쇼어 A 내지 80 쇼어 D, 바람직하게는 65 쇼어 A 내지 75 쇼어 D, 더 바람직하게는 70 쇼어 A 내지 65 쇼어 D 범위의 쇼어 경도를 가진다.
- [0093] 본 발명의 목적에서, 폴리올(a), 이소시아네이트 및 하나 이상의 사슬 연장제는 또한 개별적으로 또는 함께 구조 성분으로서 일컬어진다.
- [0094] **이소시아네이트**
- [0095] 바람직한 실시양태에서 이소시아네이트는 유기 이소시아네이트이다. 본원에서 사용될 때 폴리이소시아네이트라는 용어는 디이소시아네이트로서도 일컬어지는, 바람직하게는 2개의 N=C=O 기를 포함하는 이소시아네이트를 가리킨다. 다이머 및 트라이머 및 본원에서 고찰된 이소시아네이트의 올리고머도 각각의 이소시아네이트에 의해 포함된다.
- [0096] 이소시아네이트는 바람직하게는 지방족 디이소시아네이트, 지환족 폴리이소시아네이트, 또는 방향족 폴리이소시아네이트이다. 추가의 바람직한 실시양태에서, 이소시아네이트는 디이소시아네이트이다. 이들 바람직한 디이소시아네이트의 대표적인 예는 예컨대 US 4,385,133호, US 4,522,975호 및 US 5,167,899호에서 찾아볼 수 있으며, 이들 문헌은 모두 본원에 참조로 포함된다.
- [0097] 바람직한 실시양태에서, 폴리이소시아네이트는 테트라메틸렌 1,4-디이소시아네이트, 펜타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 데카메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 2-메틸-1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0098] 바람직한 실시양태에서 이소시아네이트는 시클로부탄-1,3-디이소시아네이트, 1,2-, 1,3- 및 1,4-시클로hex산 디이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-메틸시클로hex산 디이소시아네이트, 4,4'- 및 2,4'-디시클로hex실디이소시아네이트, 1,3,5-시클로hex산 트리이소시아네이트, 이소시아네이트메틸시클로hex산 이소시아네이트, 이소시아네이트에틸시클로hex산 이소시아네이트, 비스(이소시아네이트메틸)시클로hex산 디이소시아네이트, 4,4'- 및 2,4'-비스(이소시아네이트-메틸) 디시클로hex산 및 이소포론 디이소시아네이트로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0099] 다른 바람직한 실시양태에서 이소시아네이트는 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨루엔디이소시아네이트, 1,2-, 1,3-, 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 트리페닐 메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트, 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 2,4'-, 4,4'- 및 2,2-비페닐 디이소시아네이트, 2,2'-, 2,4'- 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트, 1,2-, 1,3- 및 1,4-크실릴렌 디이소시아네이트 및 m-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트(TM XD I)로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0100] 다른 바람직한 실시양태에서 이소시아네이트는 디페닐메탄 4,4'-다이소시아네이트, 톨릴렌 2,6-다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 2,2'-다이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,6-다이소시아네이트, 파라페닐렌 2,4-다이소시아네이트, 테트라메틸렌크실렌 2,4-다이소시아네이트, 2-메틸펜타메틸렌 1,5-다이소시아네이트, 2-에틸부틸렌 1,4-다이소시아네이트, 펜타메틸렌 1,5-다이소시아네이트, 부틸렌 1,4-다이소시아네이트 및 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산으로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0101] 더 바람직하게는, 이소시아네이트는 디페닐메탄 4,4'-다이소시아네이트, 톨릴렌 2,6-다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 2,2'-다이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,6-다이소시아네이트, 파라페닐렌 2,4-다이소시아네이트, 테트라메틸렌크실렌 2,4-다이소시아네이트, 2-메틸펜타메틸렌 1,5-다이소시아네이트 및 2-에틸부틸렌 1,4-다이소시아네이트로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0102] 가장 바람직하게는, 이소시아네이트는 디페닐메탄 4,4'-다이소시아네이트, 톨릴렌 2,6-다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 2,2'-다이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,6-다이소시아네이트, 파라페닐렌 2,4-다이소시아네이트 및 테트라메틸렌크실렌 2,4-다이소시아네이트로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0103] 특히 바람직한 실시양태에서, 이소시아네이트는 디페닐메탄 4,4'-다이소시아네이트(이하 MDI로 지칭됨)이다.

[0104] **사슬 연장제**

[0105] 용어 사슬 연장제는 ≥ 50 내지 ≤ 499 g/Mol, 한 바람직한 실시양태에서는 ≥ 50 내지 ≤ 350 g/Mol 범위의 분자량을 갖는 디올을 의미한다. 사슬 연장제는 바람직하게는 2- 및/또는 3가 알콜, 2- 내지 4-작용성 폴리옥시알킬렌 폴리올 및 알킬-치환된 방향족 디아민의 군에서 선택된다.

[0106] 사슬 연장제는 바람직하게는 C_2 - C_{12} 알칸 디올, 또는 C_2 - C_6 알칸 디올이다. 더 바람직하게는 에탄디올, 1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올 및 바람직하게는 1,4-부탄디올의 군에서 선택된다. 바람직한 사슬 연장제 및/또는 가교제는 4~8개의 탄소 원자를 갖는 디알킬렌 글리콜, 바람직하게는 디에틸렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜 및/또는 2-, 3- 또는 4-작용성 폴리옥시알킬렌 폴리올을 더 포함한다.

[0107] 사슬 연장제의 다른 바람직한 실시양태는 바람직하게는 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 분지형 및/또는 불포화 알칸디올이며, 바람직하게는 이들은 1,2-프로판디올, 2-메틸프로판디올-1,3, 2,2-디메틸프로판디올-1,3, 2-부틸-2-에틸프로판디올-1,3, 부텐-2-디올-1,4 및 부틴-2-디올-1,4, 테레프탈산과 2~4개 탄소 원자의 글리콜의 디에스테르, 바람직하게는 테레프탈산 비스-에틸렌 글리콜-1,4 또는 -부탄디올-1,4, 히드로퀴논 또는 레소르시놀의 히드록시알킬렌 에테르, 바람직하게는 1,4-디(β -히드록시에틸)히드로퀴논 또는 1,3-디(β -히드록시에틸)레소르시놀, 2~12개의 탄소 원자를 갖는 알칸올아민, 바람직하게는 에탄올아민, 2-아미노프로판올 및 3-아미노-2,2-디메틸프로판올, N-알킬디아칸올아민, 바람직하게는 N-메틸- 및 N-에틸디아칸올아민의 군에서 선택된다.

[0108] 특정 기계적 특성을 얻기 위해, 알킬-치환된 방향족 폴리아민은 바람직하게는 또한 상기 언급된 저분자량 다가 알콜, 바람직하게는 2가 및/또는 3가 알콜 또는 디알킬렌 글리콜과의 혼합으로 사용된다.

[0109] 특히 바람직하게는, 사슬 연장제(c)는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 히드로퀴논 비스 2-히드록시에틸 에테르, 비스-2(히드록실 에틸)-테레프탈레이트, 글리세린 및 트리에탄올아민으로 이루어지는 군에서 선택된다. 매우 바람직한 실시양태에서, 사슬 연장제(c)는 1,4-부탄디올이다.

[0110] **촉매**

[0111] 바람직한 실시양태에서 조성물 실시양태의 열가소성 폴리우레탄은 촉매 및/또는 보조제 및/또는 첨가제를 더 포함한다.

[0112] 바람직하게는 촉매는 트리에틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N-메틸모르폴린, N,N'-디메틸피페라진, 2-(디메틸아미노에톡시)에탄올 및 디아자비스클로[2.2.2]옥탄으로 이루어진 군에서 선택되는 3급 아민이다. 다른 바람직한 실시양태에서, 촉매는 티탄산에스테르, 철 화합물, 바람직하게는 철(III) 아세틸아세토네이트, 주석 화합물, 바람직하게는 주석 디아세테이트, 주석 디옥토에이트, 주석 디라우레이트 또는 디알킬주석 디아세테이트, 디부틸 주석 디라우레이트, 비스무트가 바람직하게는 산화 상태 2 또는 3, 특히 3으로 존재하는 비스무트 염으로 이루어진 군에서 선택되는 유기금속 화합물이다. 카르복실산의 염이 바람직하다. 사용되는 카르복실산은 바람직하게는 2~14개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 4~12개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산을 포함한다. 적합한 비스

무트 염의 바람직한 예는 비스무트(III)네오데카노에이트, 비스무트 2-에틸헥사노에이트 및 비스무트 옥토노에이트이다.

- [0113] 주석 촉매, 특히 주석 디옥토에이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0114] 촉매의 바람직한 사용량은 하나 이상의 폴리올(a) 100 중량부당 ≥ 0.0001 내지 ≤ 0.1 중량부의 범위이다.
- [0115] 다른 바람직한 실시양태에서, 열가소성 폴리우레탄은 바람직하게는 계면활성제, 충전제, 조색제, 산화 안정화제, 윤활제 및 이형 보조제, 염료 및 안료, 및 임의로 안정화제, 예컨대 가수 분해, 빛, 열 또는 변색으로부터의 보호를 위한 안정화제, 무기 및/또는 유기 충전제, 보강제 및 가소제로 이루어진 군으로부터 선택되는 보조제 및/또는 첨가제를 추가로 포함한다. 적합한 보조제 및 첨가제는 예컨대 문헌[Kunststoffhandbuch [Plastics hand-book], VII권, Vieweg and Hochtlen, Carl Hanser Verlag, Munich 1966 (pp. 103-113)]에서 찾아볼 수 있다.
- [0116] 언급된 조성물의 모든 성분은 단독으로 또는 동일한 종류의 하나 이상의 성분과 조합하여 사용될 수 있다.
- [0117] 한 바람직한 실시양태에서, 본 발명 조성물은 열가소성 폴리우레탄을 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 20 중량% 내지 ≤ 99 중량% 범위의 양으로 포함한다.
- [0118] 바람직하게는, 하나 이상의 열가소성 폴리우레탄(A)은 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 25 중량% 내지 ≤ 99 중량%, 또는 ≥ 25 중량% 내지 ≤ 95 중량%, 또는 ≥ 30 중량% 내지 ≤ 95 중량%, 또는 ≥ 35 중량% 내지 ≤ 95 중량% 범위의 양으로 존재한다. 더 바람직하게는, 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 35 중량% 내지 ≤ 90 중량%, 또는 ≥ 40 중량% 내지 ≤ 90 중량%, 또는 ≥ 45 중량% 내지 ≤ 90 중량%의 범위 내이다. 가장 바람직하게는, 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 50 중량% 내지 ≤ 90 중량%, 또는 ≥ 55 중량% 내지 ≤ 90 중량%, 또는 ≥ 55 중량% 내지 ≤ 85 중량%의 범위 내이다. 한 실시양태에서, 하나 이상의 열가소성 폴리우레탄(A)은 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 60 중량% 내지 ≤ 85 중량% 범위의 양으로 존재한다.
- [0119] **방법**
- [0120] 본 발명의 다른 양상은 열가소성 폴리우레탄, 난연제 및 금속 카보네이트 분말을 혼합하는 것에 의한 상기 개시된 바와 같은 실시양태 1 내지 10, 각각 이들의 바람직한 실시양태 중 하나의 제조 방법이다.
- [0121] 한 바람직한 일 실시양태에서, 상기 방법은:
- [0122] 열가소성 폴리우레탄, 난연제 및 하나 이상의 금속 카보네이트 입자, 바람직하게는 금속 카보네이트 분말을 임의로 하나 이상의 첨가제 및/또는 보조제의 존재하에 혼합하는 단계를 포함한다. 혼합물은 바람직하게는 균질하다.
- [0123] 혼합, 바람직하게는 전단 혼합을 제공할 수 있는 임의의 통상적으로 사용되는 혼합 장치에서 혼합을 실시할 수 있다.
- [0124] 한 실시양태에서 열가소성 폴리우레탄, 바람직하게는 조성물은 과립으로 펠릿화된다. TPU는 $\geq 150^\circ\text{C}$ 내지 215°C 범위의 온도에서 용융된다. 사용되는 구체적인 온도는 사용되는 열가소성 폴리우레탄에 따라 달라질 것이다.
- [0125] 조성물의 성분들은 압출기에 첨가하기 전에 미리 배합될 수 있거나, 또는 압출기에 상이한 스트림으로 및 압출기의 상이한 구역에 첨가되거나 계량될 수 있다.
- [0126] 조성물 실시양태의 열가소성 폴리우레탄에 적합한 제조 방법은 예컨대 본원에 참조로 포함된 EP 0922552 A1호, DE 10103424 A1호 또는 WO 2006/072461 A1호에 추가로 개시되어 있다. 제조 방법은 바람직하게는 벨트 시스템 또는 반응성 압출기에서 실시된다. 일 실시양태에서, 열가소성 폴리우레탄의 모든 성분들은 원샷 공정으로 서로 혼합된다. 다른 바람직한 실시양태에서는, 개별 성분들을 예비 혼합 및/또는 예비 반응시키는데, 바람직하게는 이소시아네이트 및 폴리올을 예비중합체 공정이라고도 일컬어지는 제1 단계에서 예비 혼합하여 예비중합체를 제조하고, 예비중합체를 다른 성분들과 혼합한다. 다른 바람직한 실시양태에서, TPU는 추후 임의로 열가소성 폴리우레탄에 혼합되는 임의로 촉매, 보조제 및/또는 첨가제의 존재하에 제1 단계에서 구조 성분들로부터 제조된다. 제2 단계에서, 난연제 및 금속 카보네이트 분말이 열가소성 폴리우레탄에 도입되고 균질하게 분산되거나 혼합된다. 균질한 분산물 또는 혼합물은 바람직하게는 다수의 가열 구역 및/또는 다수의 공급 포트를 갖는 압출기, 바람직하게는 이축 압출기에서 달성되는 것이 바람직하다.
- [0127] 열가소성 폴리우레탄 각각 조성물은 바람직하게는 반응성 압출기, 벨트 시스템 또는 다른 적합한 장치에 의해,

바람직하게는 과립 형태로 제조된다.

[0128] **와이어의 제조 방법**

[0129] 본 발명의 다른 양상은 상기 기재된 조성물 또는 상기 방법에 따라 수득된 조성물의 절연층을 하나 이상의 전도체, 바람직하게는 금속 전도체 상에 압출하여 와이어 및/또는 케이블 구조물을 얻는 단계를 포함하는 와이어 및/또는 케이블 구조물의 제조 방법에 관한 것이다. 이 구조물은 바람직하게는 DIN ISO 34-1 B(b)에 따라 측정하여 60 kN/m 이상의 인열 전파 저항을 가진다.

[0130] **물품**

[0131] 본 발명의 다른 양상은 청구항 1 내지 10, 각각 이들의 바람직한 실시양태 중 하나에 따른 조성물을 포함하는 물품인 실시양태 12이다.

[0132] 한 바람직한 실시양태에서, 상기 물품은 사출 성형 부품, 캘린더링, 압출, 분말 소결, 또는 몰딩으로부터 유도된 부품을 포함한다. 바람직하게는, 물품은 전선 및/또는 전기 케이블 또는 전선 및/또는 전기 케이블 외피의 절연체이다.

[0133] 바람직한 실시양태에서 물품은

[0134] 하나 이상의 금속 도체, 및

[0135] 실시양태 중 하나에 개괄된 바와 같은 상기 조성물의 절연층

[0136] 을 포함하는 와이어 및/또는 케이블 구조물이다. 와이어 및/또는 케이블 구조물은 바람직하게는 85°C 및 85% 상대 습도에서 3000 시간 및 125°C에서 3000 시간 동안 LV112 및 ISO 6722의 요건을 만족시킨다.

[0137] **용도**

[0138] 본 발명의 다른 양상은 실시양태 13으로서, 캘린더링, 압출, 분말 소결, 또는 몰딩으로부터 유래하는 물품의 제조를 위한, 조성물 실시양태 1 내지 10, 각각 이들의 바람직한 실시양태 중 하나에 개시된 바와 같은 또는 방법 실시양태 11, 각각 이의 바람직한 실시양태에 따라 수득되는 바와 같은 조성물의 용도이다.

[0139] 본 조성물은 높은 난연 성능이 요망되는 임의의 적용예에 사용될 수 있다. 또한, 조성물은 개선된 난연성에 더하여, 넓은 쇼어 경도 범위에 걸쳐 더 양호한 내가수분해성과 더불어 파단 신장율, 내마모성, 인열 전파 저항과 같은 개선된 기계적 특성을 나타내므로, 여러가지 다른 적용예에 사용될 수 있다.

[0140] 바람직한 물품은 필름, 호일, 섬유, 코팅, 실타, 신발창, 롤러, 자동차의 클래딩, 호스, 코팅, 케이블, 프로파일, 라미네이트, 운송 수단 및 건물용 바닥재, 플러그 커넥터, 쿠션, 안장, 케이블 플러그, 폴딩 벨로우즈, 드래그 케이블, 태양광 모듈, 와이퍼 블레이드, 케이블 외피, 가스킷, 구동 벨트, 부직포, 댐핑 또는 댐핑 요소의 군에서 선택된다.

[0141] 다른 바람직한 물품은 자동차 분야, 외장 케이블용 피복, 산업용 로봇 장비, 비금속 외피 케이블, 딥 웰 펌프 케이블 및 기타 다중 도체 어셈블리 및 소비자 제품에 사용하기 위한 것이다.

[0142] 실시양태 14에서 물품은 절연체이다. 더 바람직한 실시양태에서 절연체는 전기 도체용 열 및/또는 전기 절연체 이거나 또는 와이어 및/또는 케이블 구조물에서의 전기 도체 피복이다.

[0143] 본 발명은 대응하는 종속관계 및 결합으로부터 얻어지는 이하의 실시양태 및 실시양태의 조합에 의해 보다 상세히 예시된다:

[0144] 1. (A) 하나 이상의 열가소성 폴리우레탄,

[0145] (B) 하나 이상의 1차 난연제, 및

[0146] (C) 하나 이상의 금속 카보네이트 입자

[0147] 를 포함하는 조성물로서,

[0148] 하나 이상의 열가소성 폴리우레탄(A)이 DIN ISO 7619-1 (3s)에 따라 측정하여 40의 쇼어 A 경도 내지 80의 쇼어 D 경도를 가지며,

[0149] 하나 이상의 금속 카보네이트 입자(C)가 ISO 13320:2009에 따른 레이저 회절 분석으로 측정하여 $\geq 1.0 \mu\text{m}$ 내

지 $\leq 10.0 \mu\text{m}$ 범위의 체적 평균 입도 D_{50} 을 갖는 조성물.

- [0150] 2. 하나 이상의 열가소성 폴리우레탄(A)의 양이 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 20 중량% 내지 ≤ 99 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 실시양태 1에 따른 조성물.
- [0151] 3. 하나 이상의 열가소성 폴리우레탄(A)이
- [0152] (a) 하나 이상의 폴리올,
- [0153] (b) 하나 이상의 이소시아네이트, 및
- [0154] (c) 하나 이상의 사슬 연장제
- [0155] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 실시양태 1 또는 2에 따른 조성물.
- [0156] 4. 하나 이상의 폴리올이 폴리에테르 폴리올(a1) 및 폴리카보네이트 폴리올(a2)로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 실시양태 3에 따른 조성물.
- [0157] 5. 폴리에테르 폴리올(a1)이 산화에틸렌, 산화프로필렌, 산화부틸렌 및 테트라히드로푸란으로 이루어지는 군에서 선택되는 화합물로부터 유도되는 것을 특징으로 하는 실시양태 3 또는 4에 따른 조성물.
- [0158] 6. 폴리카보네이트 폴리올(a2)이 부탄디올, 펜탄디올 및 헥산디올로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 알칸디올로부터 유도되는 것을 특징으로 하는 실시양태 3 내지 5 중 하나 이상에 따른 조성물.
- [0159] 7. 하나 이상의 이소시아네이트(b)가 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 톨릴렌 2,6-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 2,2'-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 파라페닐렌 2,4-디이소시아네이트, 테트라메틸렌스킬렌 2,4-디이소시아네이트, 2-메틸펜타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 2-에틸부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 펜타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 부틸렌 1,4-디이소시아네이트 및 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산으로 이루어지는 군에서 선택되는 디이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 실시양태 3 내지 6 중 하나 이상에 따른 조성물.
- [0160] 8. 하나 이상의 이소시아네이트(b)가 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 실시양태 3 내지 7 중 하나 이상에 따른 조성물.
- [0161] 9. 하나 이상의 사슬 연장제(c)가 물, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 히드로퀴논 비스 2-히드록시에틸 에테르, 비스-2(히드록실 에틸)-테레프탈레이트, 글리세린 및 트리에탄올아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 실시양태 3 내지 8 중 하나 이상에 따른 조성물.
- [0162] 10. 하나 이상의 사슬 연장제(c)가 1,4-부탄디올인 것을 특징으로 하는 실시양태 3 내지 9 중 하나 이상에 따른 조성물.
- [0163] 11. 하나 이상의 1차 난연제(B)가 멜라민, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 보레이트, 멜라민 폴리포스페이트 및 멜라민 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 실시양태 1 내지 10 중 하나 이상에 따른 조성물.
- [0164] 12. 하나 이상의 1차 난연제(B)가 멜라민 시아누레이트인 것을 특징으로 하는 실시양태 1 내지 11 중 하나 이상에 따른 조성물.
- [0165] 13. 하나 이상의 1차 난연제(B)의 양이 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 1 중량% 내지 ≤ 80 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 실시양태 1 내지 12 중 하나 이상에 따른 조성물.
- [0166] 14. 인산의 유도체, 포스폰산의 유도체 및 포스핀산의 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 2차 난연제(B1)를 더 포함하는 실시양태 1 내지 13 중 하나 이상에 따른 조성물.
- [0167] 15. 하나 이상의 2차 난연제(B1)가 레소르시놀 비스(디페닐 포스페이트)(RDP), 비스페놀 A 비스(디페닐 포스페이트)(BDP) 및 디페닐 크레실 포스페이트(DPC)로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 실시양태 14에 따른 조성물.
- [0168] 16. 하나 이상의 2차 난연제(B1)가 레소르시놀 비스(디페닐 포스페이트)(RDP)인 것을 특징으로 하는 실시양태 14 또는 15에 따른 조성물.

- [0169] 17. 하나 이상의 1차 난연제(B) 및 하나 이상의 2차 난연제(B1) 사이의 중량비가 $\geq 1.0:1.0$ 내지 $\leq 5.0:1.0$ 범위인 것을 특징으로 하는 실시양태 1 내지 16 중 하나 이상에 따른 조성물.
 - [0170] 18. 하나 이상의 2차 난연제(B1)가 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 1 중량% 내지 ≤ 80 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 실시양태 1 내지 17 중 하나 이상에 따른 조성물.
 - [0171] 19. 하나 이상의 금속 카보네이트 입자(C)의 체적 평균 입도 D_{50} 이 ISO 13320:2009에 따른 레이저 회절 분석으로 측정하여 $\geq 1.0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 5.0 \mu\text{m}$ 범위인 것을 특징으로 하는 실시양태 1 내지 18 중 하나 이상에 따른 조성물.
 - [0172] 20. 하나 이상의 금속 카보네이트 입자(C)가 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산알루미늄, 탄산아연 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 실시양태 1 내지 19 중 하나 이상에 따른 조성물.
 - [0173] 21. 하나 이상의 금속 카보네이트 입자(C)가 ISO 13320:2009에 따른 레이저 회절 분석으로 측정하여 $\geq 1.0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 5.0 \mu\text{m}$ 범위의 체적 평균 입도 D_{50} 을 갖는 탄산칼슘인 것을 특징으로 하는 실시양태 1 내지 20 중 하나 이상에 따른 조성물.
 - [0174] 22. 하나 이상의 금속 카보네이트 입자(C)가 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 0.1 중량% 내지 ≤ 10.0 중량% 범위의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 실시양태 1 내지 21 중 하나 이상에 따른 조성물.
 - [0175] 23. 항산화제, 광안정화제, UV 흡수제, 및 다른 프로세스 안정화제로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 첨가제(D)를 더 포함하는 실시양태 1 내지 22 중 하나 이상에 따른 조성물.
 - [0176] 24. 하나 이상의 첨가제(D)의 양이 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 0.1 중량% 내지 ≤ 10.0 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 실시양태 1 내지 23 중 하나 이상에 따른 조성물.
 - [0177] 25. 하나 이상의 열가소성 폴리우레탄(A), 하나 이상의 1차 난연제(B) 및 하나 이상의 금속 카보네이트 입자(C)를 임의로 하나 이상의 2차 난연제(B1) 및/또는 하나 이상의 첨가제(D)의 존재하에 혼합하는 단계를 포함하고, 하나 이상의 열가소성 폴리우레탄(A)은 DIN ISO 7619-1 (3s)에 따라 측정하여 40의 쇼어 A 경도 내지 80의 쇼어 D 경도를 가지며,
 - [0178] 하나 이상의 금속 카보네이트 입자(C)는 ISO 13320:2009에 따른 레이저 회절 분석으로 측정하여 $\geq 1.0 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 10.0 \mu\text{m}$ 범위의 체적 평균 입도 D_{50} 을 갖는, 실시양태 1 내지 24 중 하나 이상에 따른 조성물의 제조 방법.
 - [0179] 26. 전기 도체용 열 및/또는 전기 절연체로서 또는 와이어 및/또는 케이블 구조물에서 전기 도체용 피복으로서, 실시양태 1 내지 24 중 하나 이상에 따른 조성물 또는 실시양태 25에 따라 얻어지는 조성물의 용도.
 - [0180] 27. 실시양태 1 내지 24 중 하나 이상에 따른 또는 실시양태 26에서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 물품.
 - [0181] 28. 전선 및/또는 전기 케이블의 절연체 또는 전선 및/또는 전기 케이블 외피인, 실시양태 27에 따른 물품.
 - [0182] 29. (A') 실시양태 1 내지 24 중 하나 이상에 따른 조성물 또는 실시양태 25에 따라 얻어지는 조성물의 절연층을 하나 이상의 금속 도체 상에 압출하여, DIN ISO 7619-1 (3s)에 따라 측정하여 40의 쇼어 A 경도 내지 80의 쇼어 D 경도 범위의 쇼어 경도 및 DIN ISO 34-1 B(b)에 따라 측정하여 60 kN/m 이상의 인열 전파 저항을 갖는 와이어 및/또는 케이블 구조물을 얻는 단계를 포함하는, 와이어 및/또는 케이블 구조물의 제조 방법.
 - [0183] 30. (X) 하나 이상의 금속 도체, 및
 - [0184] (Y) 실시양태 1 내지 24 중 하나 이상에 따른 조성물 또는 실시양태 25에 따라 얻어지는 조성물의 절연층
 - [0185] 을 포함하는 와이어 및/또는 케이블 구조물로서, 와이어 및/또는 케이블 구조물이 85°C 및 85% 습도에서 3000 시간 및 125°C에서 3000 시간 동안 LV112 및 ISO 6722의 요건을 만족하는 와이어 및/또는 케이블 구조물.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0186] 실시예 및 비교예

[0187] 화합물

TPU	Elastollan [®] 1185A10 BASF사에서 입수
1차 난연제	Melapur [®] MC 15 ED BASF사에서 입수
2차 난연제	Fyrolflex [®] RDP Supresta Netherlands B.V.사에서 입수
금속 카보네이트 입자	Calfort [®] 5 S.A. Reverte Productos Minerales사에서 입수
첨가제 1	Irganox [®] 1010 BASF사에서 입수
첨가제 2	Irganox [®] 1098 BASF사에서 입수

[0188]

[0189] 표준 방법

수 평균 분자량 (M_n)	DIN 55672-1
파단 신장율	DIN 53504
밀도	DIN EN ISO 1183-1
인열 전파 저항	DIN ISO 34-1, B(b)
내마모성	DIN 53516
쇼어 경도	DIN ISO 7619-1 (3s)
체적 평균 입도	ISO 13320:2009

[0190]

[0191] 합성

[0192] 각각 35 D의 공정 부분 길이가 10 배럴로 분할된 Berstorff의 이축 압출기 모델 ZE 40 A를 사용하여 혼합물을 제조하였다. 난연제(1차 및 임의로 2차)를 구역(5)에 도입하였다. 상업적인 수중 펠릿화 장치에서 펠릿화를 수행하였다. 이어서, 수득된 펠릿을 60°C 내지 100°C 범위의 온도에서 5 내지 10분의 체류 시간 동안 < 0.03%의 수분 함량까지 유동층 건조기에서 건조시키고, 이어서 80°C에서 15시간 동안 열처리 하였다. 상이한 발명 실시예(I.E.) 및 비교예(C.E.)의 조성은 하기 표 1에 기재되어 있다.

표 1

	C.E. 1	C.E. 2	I.E. 1	I.E. 2	I.E. 3
TPU	66.5 g	80 g	65.5 g	64.5 g	79 g
1차 난연제	25 g	20 g	25 g	25 g	20 g
2차 난연제	7.5 g	--	7.5 g	7.5 g	--
금속 카보네이트 입자	--	--	1.0 g	2.0 g	1.0 g
첨가제 1	0.5 g	0.5 g	0.5 g	0.5 g	0.5 g
첨가제 2	0.5 g	0.5 g	0.5 g	0.5 g	0.5 g

[0193]

[0194] 시험편 제조 및 기계적 특성의 측정

[0195] 혼합부를 갖는 3-구역 스크류 및 1:3의 스크류 비율을 갖는 Arenz 단축 압출기를 사용하여 펠릿으로부터 두께 1.6 mm의 필름을 압출하고 시험편으로서 사용하여 기계적 특성을 측정하였다. 하기 표 2는 본 발명 실시예 및 비교예의 기계적 특성을 기재한 것이다.

표 2

	C.E. 1	C.E. 2	I.E. 1	I.E. 2	I.E. 3
밀도 (kg/m ³)	1230	1210	1230	1230	1210
쇼어 경도 A	89	88	89	89	88
인장 강도 (MPa)	27	43	25	23	42
파단 신장율 (%)	530	510	540	560	530
인열 전파 저항 (kN/m)	59	60	63	62	61
내마모성 (mm ³)	31	32	36	38	33

[0196]

[0197]

내가수분해성의 측정

[0198]

내가수분해성을 평가하기 위해, 시험편을 85℃ 및 85% 상대 습도에서 3000 시간 동안 저장하고, 이어서 기계적 특성을 측정하였다. 결과는 표 3에 요약되어 있다.

표 3

	C.E. 1	I.E. 1	I.E. 2	I.E. 3
습식-고온 85/85/1000 h				
인장 강도 (MPa)	4	11	11	20
인장 강도 변화 (%)	-85	-66	-52	-52
파단 신장율 (%)	100	570	550	630
파단 신장율 변화 (%)	-81	6	-2	19
습식-고온 85/85/3000 h				
인장 강도 (MPa)	3	7	6	12
인장 강도 변화 (%)	-90	-74	-78	-71
파단 신장율 (%)	60	420	400	580
파단 신장율 변화 (%)	-89	-22	-28	9

[0199]

[0200]

상기에서 명백한 바와 같이, 금속 카보네이트 입자를 갖는 시험편, 즉, 본 발명 실시예 1, 2 및 3은 습식-고온 시험 동안 상이한 조건에서 개선된 파단 신장율을 보인다. 실제로, C.E. 1의 경우, 습식-고온 시험에서의 파단 신장율은 530%의 원래 값의 81%가 감소되었다(표 2 참조). 반대로, 금속 카보네이트 입자를 포함하는, I.E. 1, 2 및 3으로 예시된 바와 같은 본 발명 시험편은 파단 신장율의 감소가 매우 더 적음을 보였다. 또한, 본 발명 실시예는 또한 현저한 감소를 나타내는 비교예와 대조적으로 그 각각의 인장 강도에 있어서 개선을 나타낸다.

[0201]

본 발명 조성물로 제조된 와이어 및/또는 케이블 구조물에 대해 와인딩 시험을 행하였다. 이 시험은 본 발명 조성물로 제조된 전기 절연층의 기계적 탄성 및 형상 변형 적용 후의 크레이즈 능력을 분석할 수 있게 한다. "크레이즈"라는 용어는 와이어를 감을 때 크랙이 발생하는 것을 의미한다. 시험 과정에서 와이어를 서러 붙여 여러 번 회전시켜 자체 직경의 주위에 감았다. 내부 표준은 서로 붙여진 최소 3 회전에 걸쳐 코팅의 저항을 부과하는

것이다. 시험은 여러 번 수행하였으며 크레이즈는 보이지 않았다.

[0202]

이 기계적 특성에서의 이러한 개선은 본 발명 조성물을 자동차 산업에서 와이어 및/또는 케이블 구조물 적용에 적합하게 한다.