



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월20일
(11) 등록번호 10-1297876
(24) 등록일자 2013년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 35/06 (2006.01) C08L 71/00 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7006025
(22) 출원일자(국제) 2009년08월20일
심사청구일자 2011년03월15일
(85) 번역문제출일자 2011년03월15일
(65) 공개번호 10-2011-0044299
(43) 공개일자 2011년04월28일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/060786
(87) 국제공개번호 WO 2010/023155
국제공개일자 2010년03월04일
(30) 우선권주장
08163029.5 2008년08월27일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US20030193045 A1*
JP2005133059 A
JP2001521564 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루트비히샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)
(72) 발명자
크니젤 지몬
독일 69221 하이델베르크-도젠하임 프리트란트슈
트라쎄 20
파엔트너 루돌프
독일 64668 림바흐 자크가쎄 3
(74) 대리인
김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 중합체 분산제를 포함하는 난연 조성물

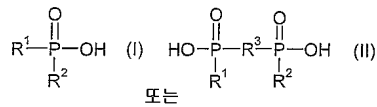
(57) 요약

본 발명은, (a) 포스핀산 염 및 질소 함유 화합물로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 난연 성분; (b) 스티렌-말레산 무수물 공중합체, 장쇄 카복실산 염 및 산성 기로 치환된 지방족 폴리에테르로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 중합체 분산제; 및 (c) 중합체 기질을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 하기 구조식으로 표시되는 포스핀산 염 및 질소 함유 화합물로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 난연 성분;

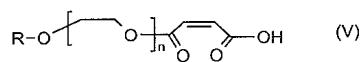


(상기 식에서,

R^1 , R^2 는 직쇄 또는 분지쇄 C_1 - C_8 알킬 라디칼, 수소, 또는 페닐 라디칼을 나타내고;

R^3 은 직쇄 또는 분지쇄 C_1 - C_{10} 알킬렌, 아릴렌, 알킬아릴렌, 또는 아릴알킬렌 라디칼을 나타낸다)

(b) 스티렌-말레산 무수물 공중합체 및 하기 화학식으로 표시되는 산성 기로 치환된 지방족 폴리에테르로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 중합체 분산제; 및



(상기 식에서, R은 C_8 - C_{18} 알킬기를 나타내고, n은 5~10의 수를 나타낸다)

(c) 열가소성 중합체 기질 또는 열경화성 중합체

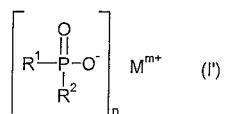
를 포함하는 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 포스핀산(I)의 염이 하기 화학식으로 표시되는 것인 조성물:



상기 식에서,

R^1 , R^2 는 직쇄 또는 분지쇄 C_1 - C_8 알킬 라디칼, 수소, 또는 페닐 라디칼을 나타내고;

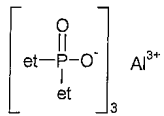
M은 $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{알킬})_4\text{N}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{알킬})_3\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{-C}_4\text{알킬OH})_4\text{N}$, $(\text{C}_2\text{-C}_4\text{알킬OH})_3\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{-C}_4\text{알킬OH})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{-C}_4\text{알킬OH})_2\text{NHCH}_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_4\text{N}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_3\text{NH}$, NH_4 , 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온, 또는 알루미늄, 아연, 철 또는 붕소 이온을 나타내며;

m은 1~3의 수로서, M 상의 양전하의 수를 나타내고;

n은 1~3의 수로서, M^{m+} 에 상응하는 포스핀산 음이온의 수를 나타낸다.

청구항 4

제1항에 있어서, 포스핀산(I)의 염이 하기 화학식으로 표시되는 것인 조성물:



청구항 5

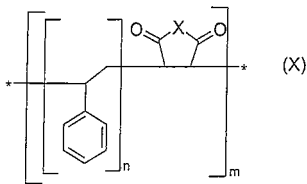
제1항에 있어서, 난연 성분(a)이 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 암모늄 포스페이트, 멜라민 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민 암모늄 파이로포스페이트, 멜라민과 인산의 축합 생성물 및 멜라민과 인산의 다른 반응 생성물 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 질소 함유 화합물인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 난연 성분(a)이 멜라민 시아누레이트인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 스티렌-말레산 무수물 공중합체 성분(b)이 하기 화학식으로 표시되는 것인 조성물:



상기 식에서, -Xⁿ는 -O-, -NH- 또는 -NR-을 나타내고, 여기서 R은 C₁-C₄알킬 또는 아릴을 나타내며, m은 1~50의 수이고, n은 1~5의 수이다.

청구항 8

삭제

청구항 9

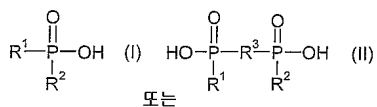
제1항에 있어서, 성분(c)의 중합체 기질이 디아민 및 디카복실산 또는 아미노카복실산 또는 상응하는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드 또는 코폴리아미드인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 중합체 안정화제 및 추가의 난연제로 구성된 군에서 선택되는 추가의 첨가제를 더 포함하며, 상기 추가의 난연제는 인 함유 난연제, 질소 함유 난연제, 할로겐화 난연제 및 무기 난연제로 구성된 군에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 11

(a) 질소 함유 화합물 및 하기 구조식으로 표시되는 포스핀산의 염으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 난연 성분; 및

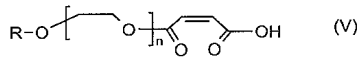


(상기 식에서,

R^1, R^2 는 직쇄 또는 분지쇄 C_1 - C_8 알킬 라디칼, 수소, 또는 페닐 라디칼을 나타내고;

R^3 은 직쇄 또는 분지쇄 C_1 - C_{10} 알킬렌, 아릴렌, 알킬아릴렌, 또는 아릴알킬렌 라디칼을 나타낸다)

(b) 스티렌-말레산 무수물 공중합체 및 하기 화학식으로 표시되는 산성 기로 치환된 지방족 폴리에테르로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 중합체 분산제



(상기 식에서, R은 C_8 - C_{18} 알킬기를 나타내고, n은 5~10의 수를 나타낸다)

를 포함하는 혼합물.

청구항 12

열가소성 중합체 기질 또는 열경화성 중합체에 제11항에 따른 혼합물을 첨가하는 단계를 포함하는, 중합체 기질에 난연성을 부여하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 질소 함유 화합물 또는 포스핀산의 염 및 특정 중합체 분산제의 혼합물을 포함하는 난연 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 난연제는 중합체의 난연성을 향상시키기 위해 중합체 재료(합성 또는 천연)에 첨가된다. 난연제는, 그 조성에 따라, 고체상, 액체상 또는 기체상으로, 화학적으로, 예를 들어 질소 방출에 의해 발포제(spumescent)로서 및/또는 물리적으로, 예를 들어 소포제(foam coverage)를 생성함으로써 작용할 수 있다. 난연제는 연소 과정의 특정 단계 중에, 예를 들어 가열, 분해, 점화 또는 화염 확산 중에 간섭하는 역할을 한다.

[0003] 다양한 중합체 기질에 사용될 수 있는 개선된 특성을 갖는 난연 조성물이 여전히 절실히 요구되고 있다. 안전성 및 환경적 요건에 대한 기준의 증가는 더 엄격한 규제로 이어지고 있다. 특히, 공지된 할로겐 함유 난연제는 더 이상 필요한 모든 요건을 충족시키지 못한다. 따라서, 특히 화염과 관련된 스모크 밀도에 있어서의 더 우수한 성능의 관점에서, 할로겐 비함유 난연제가 바람직하다. 개선된 열적 안정성과 제조 장치의 부식이 적다는 것은 할로겐 비함유 난연 조성물의 또 다른 이점이다.

[0004] 질소 함유 난연제, 특히 멜라민계 난연제는 오래 전부터 알려져 있었고, 몇 가지는 시판되고 있다. 이러한 멜라민 유도체 중 일부는 또한 인을 함유하고 있다. 이러한 난연제에 관한 공보의 예로는 특히 EP-A-782 599, EP-A-1 095 030 및 미국 특허 명세서 제4,010,137호 및 제3,915,777호가 있다.

[0005] 질소 함유 난연제와 인 화합물계 난연제의 조합 역시 공지되어 있다. 이와 관련하여, 특히, 예를 들어 DE-A-197 34 437, DE-A-197 37 727, WO-A-97/39053, EP-A-1 070 754, EP-A-6568 및 DE-A-196 14 424를 참조할 수 있다. 특정 포스페이트 및 포스피네이트와 질소 함유 화합물의 조합 역시 난연제로서 알려져 있으며, 예를 들어 EP-A-484 832, EP-A-545 496, EP-A-707 036, WO-A-01/98401, GB-A-1 468 188 및 EP-A-617 079에 개시되어 있다.

[0006] 개선된 열적 특성과 기계적 특성을 가지고 다양한 중합체 기질에 사용될 수 있는 난연제가 꾸준히 요구되고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

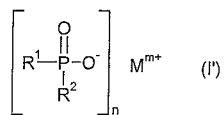
[0007] 본 발명자들은 놀랍게도 난연 조성물의 기계적 특성 및/또는 난연 효율을, 지방산, 지방 아민, 말레산 무수물 중합체 및 이들의 공중합체를 주성분으로 하는 특정 분산제를 첨가하는 것에 의해 개선시킬 수 있다는 것을 발견하였다.

[0008] 본 발명은

[0009] (a) 포스핀산 염 및 질소 함유 화합물로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 난연 성분;

- [0010] (b) 스티렌-말레산 무수물 공중합체, 장쇄 카복실산 염, 장쇄 카복실산 아민 및 산성 기로 치환된 지방족 폴리에테르로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 중합체 분산제; 및
- [0011] (c) 중합체 기질
- [0012] 을 포함하는 조성물, 특히 난연 조성물에 관한 것이다.
- [0013] 본 발명에 따른 조성물은 UL-94(Underwriter's Laboratories Subject 94)에 따른 바람직한 V-0 등급 및 특히 종래의 난연제가 통과하지 못하는 경향이 있는 폴리아미드 유리 섬유 강화 조성물에 대해 관련 테스트 방법에서 다른 탁월한 등급을 얻는다.
- [0014] 본 발명에 따른 조성물은 기계적 특성과 함께 바람직한 난연성을 갖는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 상세한 설명에 있어서, 기계적 안정성은 인장, 굽힘 또는 충격에 의해 유발된 기계적 응력을 견딜 수 있는 능력으로서 정의된다.
- [0015] 상기에 정의된 조성물은 이하의 성분들을 포함한다:
- [0016] 성분 (a)
- [0017] 포스핀산의 염이란 용어는 그 범위 내에 바람직하게는 금속 염, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염, 예를 들어 나트륨, 칼륨, 마그네슘 또는 칼슘 염 또는 철(II), 철(III), 아연 또는 붕소 염을 포함한다.
- [0018] 바람직한 실시형태에 따르면, 이 조성물은 포스핀산의 알루미늄 염을 포함한다.
- [0019] 또 다른 실시형태에 따르면, 염이란 용어는 비금속 염, 예를 들어 포스핀산과 암모니아 또는 아민의 반응에 의해 얻을 수 있는 산 부가염, 예를 들어 $(C_1-C_4\text{알킬})_4N^+$, $(C_1-C_4\text{알킬})_3NH^+$, $(C_2-C_4\text{알킬OH})_4N^+$, $(C_2-C_4\text{알킬OH})_3NH^+$, $(C_2-C_4\text{알킬OH})_2N(CH_3)_2^+$, $(C_2-C_4\text{알킬OH})_2NHCH_3^+$, $(C_6H_5)_4N^+$, $(C_6H_5)_3NH^+$, $(C_6H_5CH_3)_4N^+$, $(C_6H_5CH_3)_3NH^+$ 또는 NH_4^+ 염을 포함한다.
- [0020] 산 부가염 중에서, 암모늄, $(C_1-C_4\text{알킬})_{1-4}$ 암모늄 또는 (2-하이드록시에틸) $_{1-4}$ 암모늄, 예를 들어, 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄 또는 2-하이드록시에틸트리메틸암모늄 염이 특히 바람직하다.
- [0021] 포스핀산이란 용어는, 그 범위 내에, 포스핀산, 즉 $H_2P(=O)OH$ 의 유도체(여기서, 인 원자에 직접 결합된 1개 또는 2개의 수소 원자는 유기 치환기, 특히 C_1-C_6 알킬, 아릴, 예를 들어, 페닐, 아릴- C_1-C_4 알킬, 예를 들어, 벤질 또는 1- 또는 2-펜에틸, 또는 $(C_1-C_4\text{알킬})_{1-3}$ 아릴로 치환됨)를 포함한다.
- [0022] 바람직한 실시형태에 따르면, 적절한 포스핀산은 하기 구조식으로 표시된다:
- $$\begin{array}{ccc} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{R}^1-\text{P}-\text{OH} & \text{(I)} & \text{HO}-\text{P}-\text{R}^3-\text{P}-\text{OH} \quad \text{(II)} \\ | & & | \quad | \\ \text{R}^2 & & \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \end{array}$$
- 또는
- [0023]
- [0024] 상기 식에서,
- [0025] R^1 , R^2 는 직쇄 또는 분지쇄 C_1-C_8 알킬 라디칼, 수소, 또는 페닐 라디칼을 나타내고;
- [0026] R^3 은 직쇄 또는 분지쇄 C_1-C_{10} 알킬렌, 아릴렌, 알킬아릴렌, 또는 아릴알킬렌 라디칼을 나타낸다.
- [0027] 포스핀산이란 용어는, 그 범위 내에, 호변이성체 형태 $HP(OH)_2$ (여기서, 인 원자에 직접 결합된 수소 원자는 유기 치환기, 특히 C_1-C_6 알킬, 아릴, 예를 들어, 페닐, 아릴- C_1-C_4 알킬, 예를 들어, 벤질 또는 1- 또는 2-펜에틸, 또는 $(C_1-C_4\text{알킬})_{1-3}$ 아릴로 치환됨)를 포함한다.

[0028] 특히 바람직한 실시형태에 따르면, 포스핀산(I)의 염은 하기 화학식으로 표시된다:



[0029]

[0030] 상기 식에서,

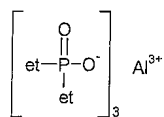
[0031] R^1 , R^2 는 직쇄 또는 분지쇄 C_1 - C_8 알킬 라디칼, 또는 페닐 라디칼을 나타내고,

[0032] M은 $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{알킬})_4\text{N}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{알킬})_3\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{-C}_4\text{알킬OH})_4\text{N}$, $(\text{C}_2\text{-C}_4\text{알킬OH})_3\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{-C}_4\text{알킬OH})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{-C}_4\text{알킬OH})_2\text{NHCH}_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_4\text{N}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_3\text{NH}$, NH_4 , 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온, 또는 알루미늄, 아연, 철 또는 붕소 이온을 나타내며;

[0033] m은 1~3의 수로서, M 상의 양전하의 수를 나타내고;

[0034] n은 1~3의 수로서, M^{m+} 에 상응하는 포스핀산 음이온의 수를 나타낸다.

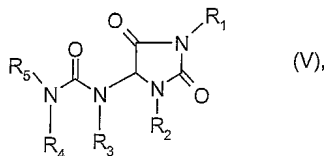
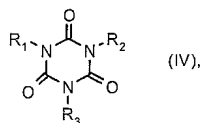
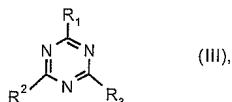
[0035] 매우 바람직한 실시형태는, 포스핀산(I)의 염이 하기 화학식으로 표시되는 것인 조성물에 관한 것이다:



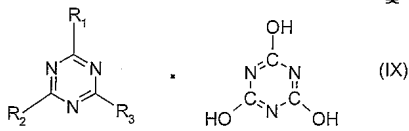
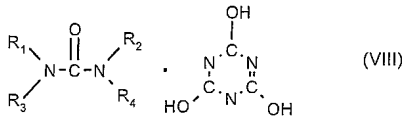
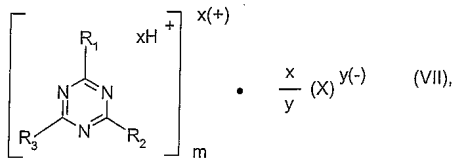
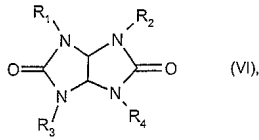
[0036]

[0037] 본 발명에 따른 조성물은 성분 (a)로서 하나 이상의 질소 원자가 존재하는 난연 화합물을 포함한다. 이 난연 화합물은 상기에 정의된 포스핀산 염과 함께 또는 이의 대용물로서(및/또는 관련하여) 조성물 중에 포함된다.

[0038] "하나 이상의 질소 원자가 존재하는 난연 화합물"이라는 정의의 범위에 속하는 적절한 난연 화합물은 하기 화합물로 구성된 군에서 선택된다:



[0039]



[0040]

[0041] 상기 화합물 (III), (VII) 및 (IX)에서,

[0042] R_1 , R_2 또는 R_3 은 서로 독립적으로 치환기로서 하이드록시를 가져도 좋은 C_1 - C_8 알킬, C_5 - C_6 사이클로알킬 및 C_1 - C_4 알킬- C_5 - C_6 사이클로알킬로 구성된 군에서 선택되는 치환기를 나타내거나; C_2 - C_8 알케닐, C_1 - C_8 알콕시, C_2 - C_8 알케닐; C_1 - C_8 알콕시, 아실, 아실옥시, C_6 - C_{12} 아릴, $-O-R^1$ 및 $-N(R^1)R^2$ (여기서, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_4 알킬, C_5 - C_6 사이클로알킬, C_2 - C_8 알케닐, C_2 - C_4 하이드록시알킬 또는 C_6 - C_{12} 아릴을 나타냄)로 구성된 군에서 선택되는 치환기를 나타내거나; 또는

[0043] R_1 , R_2 및 R_3 중 하나는 수소를 나타내고, R_1 , R_2 및 R_3 중 2개는 상기에 정의된 치환기를 나타내거나; 또는

[0044] R_1 , R_2 및 R_3 중 2개는 수소를 나타내고, R_1 , R_2 및 R_3 중 하나는 상기에 정의된 치환기를 나타내며;

[0045] X 는 양성자성 산의 음이온을 나타내고;

[0046] x 는 양성자성 산으로부터 트리아진 화합물로 전달된 양성자의 개수를 나타내는 수이고;

[0047] y 는 양성자성 산으로부터 제거된 양성자의 개수를 나타내는 수이다.

[0048] 단서

[0049] 화합물 (VII)에는, 양성자를 추가할 수 있는 1개의 기가 존재하고;

[0050] R_1 , R_2 및 R_3 이 부분식 $-N(R^1)R^2$ 의 기를 나타내고, R^1 및 R^2 가 수소를 나타내는 화합물 (III)은 제외되며;

[0051] 화합물 (IV), (V), (VI) 및 (VIII)에서,

[0052] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소, 또는 치환기로서 하이드록시를 가져도 좋은 C_1 - C_8 알킬, C_5 - C_6 사이클로알킬 및 C_1 - C_4 알킬- C_5 - C_6 사이클로알킬로 구성된 군에서 선택되는 치환기를 나타내거나; 또는 C_2 - C_8 알케닐, C_1 - C_8 알콕시, C_2 - C_8 알케닐, C_1 - C_8 알콕시, 아실, 아실옥시, C_6 - C_{12} 아릴 및 $-O-R^1$ (여기서, R^1 은 수소, C_1 - C_4 알킬, C_5 - C_6 사이클로알킬, C_2 - C_8 알케닐, C_1 - C_4 하이드록시알킬 또는 C_6 - C_{12} 아릴을 나타냄)로 구성된 군에서 선택되는 치환기를 나타낸다.

[0053] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 조성물은 성분 (a)로서 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민 암모늄 포스페이트, 멜라민 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민 암모늄 파이로포스페이트, 멜라민과 인산의 축합 생성물 및 멜라민과 인산의 다른 반응 생성물 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 질소 화합물을 포함

한다.

- [0054] 화학식 VII의 기호 X는, 예를 들어, 인산, 폴리인산(직쇄 또는 분지쇄), 파이로인산, 포스핀산, 포스폰산 또는 붕산의 음이온을 나타낸다.
- [0055] 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 조성물은 성분 (a)로서 화합물 (III), (VII) 및 (IX)(여기서, R_1 , R_2 또는 R_3 은 서로 독립적으로 C_1 - C_4 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실, C_1 - C_4 하이드록시알킬, C_2 - C_6 알케닐, C_1 - C_4 알콕시, 페닐; 메틸, 메톡시 및 할로젠으로 구성된 군에서 선택되는 1~3개의 치환기로 치환되는 페닐, $-OR^1$ 및 $-N(R^1)R^2$ (여기서, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_4 알킬, 하이드록시- C_2 - C_4 알킬, 사이클로알킬, 메틸사이클로헥실, 페닐, 또는 메틸, 메톡시 및 할로젠으로 구성된 군에서 선택되는 1~3개의 치환기로 치환되는 페닐을 나타냄)로 구성된 군에서 선택되는 치환기를 나타냄)을 포함한다.
- [0056] 특히 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 조성물은 성분 (a)로서 화합물 (III), (VII) 및 (IX)(여기서, R_1 , R_2 및 R_3 중 하나는 수소를 나타내고, R_1 , R_2 및 R_3 중 2개는 상기에 정의된 치환기를 나타내거나; 또는 R_1 , R_2 및 R_3 중 2개는 수소를 나타내고, R_1 , R_2 및 R_3 중 하나는 상기에 정의된 치환기를 나타냄)를 포함한다.
- [0057] 또 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 조성물은 성분 (a)로서 화합물 (IV), (V), (VI) 및 (VIII)(여기서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소, 또는 C_1 - C_4 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실, 하이드록시- C_2 - C_4 알킬, C_2 - C_6 알케닐, C_1 - C_4 알콕시, 페닐; 메틸, 메톡시 및 할로젠으로 구성된 군에서 선택되는 1~3개의 치환기로 치환된 페닐 및 $-OR^1$ (여기서, R^1 은 수소, C_1 - C_4 알킬, 하이드록시- C_2 - C_4 알킬, 사이클로알킬, 메틸사이클로헥실, 페닐, 또는 메틸, 메톡시 및 할로젠으로 구성된 군에서 선택되는 1~3개의 치환기로 치환된 페닐을 나타냄)로 구성된 군에서 선택되는 치환기를 나타냄)을 포함한다.
- [0058] 특히 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 조성물은 성분 (a)로서 벤조구아나민(화학식 III, R_1 = 페닐, R_2 = R_3 = $-NH_2$), 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트(화학식 IV, R_1 = R_2 = R_3 = $-CH_2-CH_2-OH$), 알란토인(화학식 V, R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H), 글리콜우릴(화학식 VI, R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H), 멜라민 포스페이트, 디멜라민 포스페이트, 멜라민 파이로포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 보레이트(화학식 VII 유형 모두), 우레아 시아누레이트(화학식 VIII 유형), 멜라민 시아누레이트(화학식 IX 유형), 멜람 또는 멜렘 포스페이트, 멜람 또는 멜렘 폴리포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트 및 멜라민 암모늄 포스페이트, 파이로포스페이트 및 폴리포스페이트로 구성된 군에서 선택되는 질소 화합물을 포함한다.
- [0059] 상기에 정의되고 기재된 질소 화합물은 공지된 화합물이거나 공지된 방법에 의해 얻을 수 있다. 이들 중 일부는 시판된다.
- [0060] 특히 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 조성물은 성분 (a)로서 화합물 (VII), 화합물 (IX), 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민 암모늄 포스페이트, 멜라민 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민 암모늄 파이로포스페이트, 멜라민과 인산의 축합 생성물 및 멜라민과 인산의 다른 반응 생성물 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 질소 화합물을 포함한다.
- [0061] 매우 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 조성물은 성분 (a)로서 벤조구아나민, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트, 알란토인, 글리콜우릴, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 포스페이트, 디멜라민 포스페이트, 멜라민 파이로포스페이트, 우레아 시아누레이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 보레이트, 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민 암모늄 파이로포스페이트; 멜렘, 멜람, 멜론 및 멜라민과 인산의 고급 축합 화합물 및 다른 반응 생성물로 구성된 군에서 선택되는 멜라민의 축합 생성물 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 질소 화합물을 포함한다.
- [0062] 디멜라민 파이로포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜렘 폴리포스페이트, 멜람 폴리포스페이트 및/또는 이들의 혼합 다중염, 특히 멜라민 폴리포스페이트가 특히 중요하다.
- [0063] 매우 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 조성물은 성분 (a)로서 멜라민 시아누레이트, 예컨대 상표명 MELAPUR MC, MC 15, MC 25 또는 MC 50으로서 시판되는 것, 또는 멜라민 폴리포스페이트, 예컨대 상표명 MELAPUR 200으

로서 시판되는 것을 포함한다.

[0064] 특히 바람직한 실시형태에 따르면, 본 발명은, 성분 (a)가 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량%와 같은 양 또는 이보다 많은 양으로 포함되는 조성물에 관한 것이다.

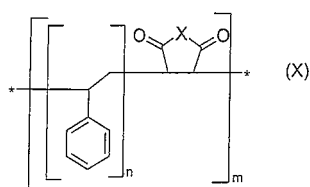
[0065] 성분 (a)는 중합체 기질 (c)에 0.05~35.0 중량%, 바람직하게는 0.1~20.0 중량%의 농도로 혼입된다.

[0066] 성분 (b)

[0067] 적절한 중합체 분산제는 중합체쇄와 하나 이상의 소위 앵커기로 이루어진다. 중합체쇄는 중합체 기질 내에 가용성뿐만 아니라 공간적 안정화를 제공하며, 중합체 시스템과의 상용성을 결정하는 반면, 앵커기는 난연 분자 그 자체와 연관된다.

[0068] 적절한 중합체 분산제는 고체 난연 분자를 흡윤화하는 그 효과를 특징으로 하며, 분산된 난연 입자에 의한 점도 증강을 방지하고, 이러한 입자가 재응집되는 것을 막는다.

[0069] 적절한 중합체 분산제로는, 예를 들어, 제품명 SMA[®] 수지(Sartomer Corp.)로 시판되는 제품, 예컨대 하기 일반식 (X)에 해당하는 스티렌-말레산 무수물 공중합체:



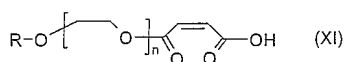
[0070]

[0071] [상기 식에서, -X-는 -O-, -NH- 또는 -NR-(여기서, R은 C₁-C₄알킬 또는 아릴, 특히 페닐임)이고, m은 1~50의 수이며, n은 1~5의 수임], 특히 제품명 SMA[®] 1000P로 시판되는 제품이 있다. 이 제품은 몰비 약 1:1의 저분자량 스티렌, 말레산 무수물 공중합체이다.

[0072] 다른 적절한 제품으로는 소위 스티렌 말레산 무수물 공중합체, 특히 제품 SMA 1000F, 17352P, 2000F, 2000P, 2625F, 2625P, 3000F, 3000P, 3840F, 17352F, 1440, 17352H, 1000H, 2625H, 1440H, 1000H 또는 3000H 또는 소위 스티렌 말레이미드 수지, 특히 제품 SMA 3000I, 4000I 또는 2000I가 있다.

[0073] 또 다른 실시형태에 따르면, 적절한 중합체 분산제는 적절한 분자량 범위가 4,000~20,000인 제품명 Ciba[®] EFKA[®] "Processing aids and surface modifiers for polymer systems"로 시판되는 제품이다.

[0074] 적절한 제품으로는, 하기 화학식 (IX)로 표시되는, 산성 기로 치환된 지방족 폴리에테르:



[0075]

[0076] (상기 식에서, R은 C₈-C₁₈알킬기를 나타내고, n은 5~10의 수를 나타냄), 예컨대 제품명 EFKA[®] 8530의 제품(산성기를 갖는 지방족 폴리에테르)이 있다.

[0077] 다른 적절한 제품으로는

[0078] • EFKA[®] 5054(고분자량 카복실산 염)

[0079] • EFKA[®] 8462(변성 폴리아크릴레이트)

[0080] • EFKA[®] 8530(산성기를 갖는 지방족 폴리에테르)

[0081] • EFKA[®] 8531(변성 폴리에스테르)

[0082] • EFKA[®] 8532(산성 폴리에테르)

- [0083] · EFKA[®] 8533(변성 폴리에테르)
- [0084] · EFKA[®] 8534(고분자량 불포화 카복실산의 부분 아마이드 및 염)
- [0085] · EFKA[®] 8536(폴리카본산 부가체, 음이온성)
- [0086] 이 있다.
- [0087] 상기 조성물 중에 포함되는 성분 (b)의 양은 중요하지 않으며 넓은 범위 내에서 변화될 수 있다. 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 조성물 중에 포함되는 성분 (a)의 양은 0.05~10.0 중량%, 특히 0.5~5.0 중량%의 농도 범위 내이다.
- [0088] 성분 (a)와 (b)의 혼합물은 성분 (c)의 기질에 약 0.1~40.0 중량%, 바람직하게는 0.2~20.0 중량%의 양으로 첨가된다.
- [0089] 성분 (c)
- [0090] 중합체 기질이란 용어는 그 범위 내에 열가소성 중합체 또는 열경화성 중합체를 포함한다.
- [0091] 적절한 합성 중합체 리스트는 이하에 제시된다:
- [0092] 1. 모노올레핀과 디올레핀의 중합체, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부트-1-엔, 폴리-4-메틸펜트-1-엔, 폴리비닐사이클로헥산, 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔과, 사이클로올레핀의 중합체, 예를 들어 사이클로펜텐 또는 노르보넨의 중합체, 폴리에틸렌(임의적으로 가교결합될 수 있음), 예를 들어 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 고밀도 및 고분자량 폴리에틸렌(HDPE-HMW), 고밀도 및 초고분자량 폴리에틸렌(HDPE-UHMW), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), (VLDPE) 및 (ULDPE).
- [0093] 폴리올레핀, 즉, 선행 단락에서 예시한 모노올레핀의 중합체, 바람직하게는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 상이한 방법에 의해, 특히 하기 방법에 의해 제조될 수 있다:
- [0094] (a) (일반적으로 고압과 고온 하에서의) 라디칼 중합.
- [0095] (b) 일반적으로 주기율표의 IVb족, Vb족, VIb족 또는 VIII족의 금속 1종 이상을 포함하는 촉매를 사용한 촉매 중합. 이들 금속은 통상적으로 1종 이상의 리간드, 일반적으로 옥시드, 할라이드, 알코올레이트, 에스테르, 에테르, 아민, 알킬, 알케닐 및/또는 아릴(이들은 π - 또는 σ -배위될 수 있음)을 갖는다. 이들 금속 착물은 유리 형태이거나 또는 기재, 일반적으로 활성 염화마그네슘, 염화티탄(III), 알루미늄 또는 산화규소 상에 고정될 수 있다. 이러한 촉매는 중합 매질에 가용성 또는 불용성일 수 있다. 이러한 촉매는 그 자체가 중합에 사용될 수도 있고, 또는 추가의 활성화제, 통상적으로 금속 알킬, 금속 하이드라이드, 금속 알킬 할라이드, 금속 알킬 옥시드 또는 금속 알킬옥산이 사용될 수도 있으며, 상기 금속은 주기율표의 Ia족, IIa족 및/또는 IIIa족의 원소이다. 상기 활성화제는 경우에 따라 추가의 에스테르, 에테르, 및 아민 또는 실릴 에테르 기에 의해 변성될 수 있다. 이러한 촉매계는 일반적으로 필립스(Phillips), 스탠더드 오일 인디애나(Standard Oil Indiana), 지글러-나타(Ziegler-Natta), TNZ(DuPont), 메탈로센 또는 단일점 촉매(SSC)로 명명된다.
- [0096] 2. 상기 1)에서 언급된 중합체의 혼합물, 예를 들어 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌의 혼합물, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 혼합물(예를 들어 PP/HDPE, PP/LDPE) 및 상이한 유형의 폴리에틸렌의 혼합물(예를 들어 LDPE/HDPE).
- [0097] 3. 모노올레핀 및 디올레핀끼리의 공중합체 또는 모노올레핀 및 디올레핀과 다른 비닐 단량체의 공중합체, 예를 들어 에틸렌/프로필렌 공중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 이것과 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)의 혼합물, 프로필렌/부트-1-엔 공중합체, 프로필렌/이소부틸렌 공중합체, 에틸렌/부트-1-엔 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메틸펜텐 공중합체, 에틸렌/헵텐 공중합체, 에틸렌/옥텐 공중합체, 에틸렌/비닐사이클로헥산 공중합체, 에틸렌/사이클로올레핀 공중합체(예를 들어, 에틸렌/노르보넨, 에컨대 COC), 에틸렌/1-올레핀 공중합체(여기서, 1-올레핀은 동소에서 생성됨); 프로필렌/부타디엔 공중합체, 이소부틸렌/이소프렌 공중합체, 에틸렌/비닐사이클로헥센 공중합체, 에틸렌/알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/알킬 메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 또는 에틸렌/아크릴산 공중합체 및 이들의 염(이오노머)과, 에틸렌과 프로필렌과 디엔(에컨대, 헥사디엔, 디사이클로펜타디엔 또는 에틸리넨노르보넨)의 삼원공중합체; 및 이러한 공중합체끼리의 혼합물 및 이러한 공중합체와 상기 1)에서 언급된 중합체의 혼합물, 예를 들어 폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌 공중합체, LDPE/에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(EVA), LDPE/에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA), LLDPE/EVA,

LLDPE/EAA 및 교호 또는 랜덤 폴리알킬렌/일산화탄소 공중합체 및 이들과 다른 중합체(예를 들어, 폴리아미드)의 혼합물.

[0098] 4. 수소화 변성 수지(예를 들어, 점착 부여제)를 포함한 탄화수소 수지(예를 들어, C₅-C₉) 및 폴리알킬렌과 전분의 혼합물;

[0099] 상기에 언급된 단독중합체 및 공중합체는 신디오택틱, 이소택틱, 헤미이소택틱 또는 어택틱을 비롯한 입체구조를 가질 수 있으며; 여기서 어택틱 중합체가 바람직하다. 입체 블록 중합체도 포함된다.

[0100] 5. 폴리스티렌, 폴리(p-메틸스티렌), 폴리(α-메틸스티렌).

[0101] 6. 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐 톨루엔의 모든 이성체, 특히 p-비닐 톨루엔, 에틸 스티렌의 모든 이성체, 프로필 스티렌, 비닐 비페닐, 비닐 나프탈렌 및 비닐 안트라센, 및 이들의 혼합물을 비롯한 비닐 방향족 단량체로부터 유도된 방향족 단독중합체 및 공중합체. 단독중합체 및 공중합체는 신디오택틱, 이소택틱, 헤미이소택틱 또는 어택틱을 비롯한 입체구조를 가질 수 있으며; 여기서 어택틱 중합체가 바람직하다. 입체 블록 중합체도 포함된다.

[0102] a) 에틸렌, 프로필렌, 디엔, 니트릴, 산, 말레산 무수물, 말레이미드, 비닐 아세테이트 및 비닐 클로라이드 또는 아크릴산 유도체 및 이들의 혼합물로부터 선택된 상기에 언급된 비닐 방향족 단량체 및 공단량체를 비롯한 공중합체, 예를 들어 스티렌/부타디엔, 스티렌/아크릴로니트릴, 스티렌/에틸렌(혼성중합체), 스티렌/알킬 메타크릴레이트, 스티렌/부타디엔/알킬 아크릴레이트, 스티렌/부타디엔/알킬 메타크릴레이트, 스티렌/말레산 무수물, 스티렌/아크릴로니트릴/메틸 아크릴레이트; 고충격 강도의 스티렌 공중합체와 다른 중합체(예를 들어 폴리아크릴레이트)의 혼합물, 디엔 중합체 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원공중합체; 및 스티렌의 블록 공중합체, 예컨대 스티렌/부타디엔/스티렌, 스티렌/이소프렌/스티렌, 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌 또는 스티렌/에틸렌/프로필렌/스티렌.

[0103] b) 6)에서 언급된 중합체의 수소화로부터 유도된 수소화 방향족 중합체, 특히, 종종 폴리비닐사이클로헥산(PVCH)으로 불리는 어택틱 폴리스티렌의 수소화에 의해 제조된 폴리사이클로헥실에틸렌(PCHE)을 포함함.

[0104] c) 6a)에서 언급된 중합체의 수소화로부터 유도된 수소화 방향족 중합체. 단독중합체 및 공중합체는 신디오택틱, 이소택틱, 헤미이소택틱 또는 어택틱을 비롯한 입체 구조를 가질 수 있으며, 여기서 어택틱 중합체가 바람직하다. 입체 블록 중합체도 포함된다.

[0105] 7. 스티렌 또는 α-메틸스티렌과 같은 비닐 방향족 단량체의 그래프트 공중합체, 예를 들어 폴리부타디엔에의 스티렌의 그래프트 공중합체, 폴리부타디엔-스티렌 또는 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체에의 스티렌의 그래프트 공중합체; 폴리부타디엔에의 스티렌 및 아크릴로니트릴(또는 메타크릴로니트릴)의 그래프트 공중합체; 폴리부타디엔에의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메틸 메타크릴레이트의 그래프트 공중합체; 폴리부타디엔에의 스티렌 및 말레산 무수물의 공중합체; 폴리부타디엔에의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물 또는 말레이미드의 그래프트 공중합체; 폴리부타디엔에의 스티렌 및 말레이미드의 그래프트 공중합체; 폴리부타디엔에의 스티렌 및 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 그래프트 공중합체; 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원공중합체에의 스티렌 및 아크릴로니트릴의 그래프트 공중합체; 폴리알킬 아크릴레이트 또는 폴리알킬 메타크릴레이트에의 스티렌 및 아크릴로니트릴의 그래프트 공중합체, 아크릴레이트/부타디엔 공중합체에의 스티렌 및 아크릴로니트릴의 그래프트 공중합체, 및 6)에 열거된 공중합체와 이들의 혼합물, 예를 들어 ABS, MBS, ASA 또는 AES 중합체로서 알려진 공중합체 혼합물.

[0106] 8. 할로젠 함유 중합체, 예컨대 폴리클로로프렌, 염소화 고무, 이소부틸렌-이소프렌의 염소화 및 브롬화 공중합체(할로부틸 고무), 염소화 또는 설포염소화 폴리에틸렌, 에틸렌과 염소화 에틸렌의 공중합체, 에피클로로하이드린 단독중합체 및 공중합체, 특히 할로젠 함유 비닐 화합물의 중합체, 예를 들어 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 및 이들의 공중합체, 예컨대 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 또는 비닐리덴 클로라이드/비닐 아세테이트 공중합체.

[0107] 9. α,β-불포화 산 및 그 유도체로부터 유도된 중합체, 예컨대 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트; 부틸 아크릴레이트에 의해 충격 보강된 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 폴리아크릴로니트릴.

[0108] 10. 9)에서 언급된 단량체끼리 또는 이들과 다른 불포화 단량체의 공중합체, 예를 들어 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴/알킬 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴/알콕시알킬 아크릴레이트 또는 아크

릴로니트릴/비닐 할라이드 공중합체 또는 아크릴로니트릴/알킬 메타크릴레이트/부타디엔 삼원공중합체.

[0109] 11. 불포화 알코올 및 아민 또는 이들의 아실 유도체 또는 아세탈로부터 유도된 중합체, 예를 들어 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 스테아레이트, 폴리비닐 벤조에이트, 폴리비닐 말레에이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리알릴 프탈레이트 또는 폴리알릴 펄라민; 및 이들과 상기 1)에서 언급된 올레핀의 공중합체.

[0110] 12. 환형 에테르의 단독중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리알킬렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 또는 이들과 비스글리시딜 에테르의 공중합체.

[0111] 13. 폴리아세탈, 예컨대 폴리옥시메틸렌, 및 공단량체로서 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리옥시메틸렌; 열가소성 폴리우레탄, 아크릴레이트 또는 MBS에 의해 변성된 폴리아세탈.

[0112] 14. 폴리페닐렌 옥사이드 및 설파이드와, 폴리페닐렌 옥사이드와 스티렌 중합체 또는 폴리아미드의 혼합물.

[0113] 15. 한편으로는 하이드록시 말단 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리부타디엔과 다른 한편으로는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트로부터 유도된 폴리우레탄 및 그 전구체.

[0114] 16. 디아민 및 디카복실산으로부터 및/또는 아미노카복실산 또는 상응하는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드 및 코폴리아미드, 예를 들어 폴리아미드 4, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, m-크실렌 디아민 및 아디프산으로부터 출발하는 방향족 폴리아미드; 변성체로서 엘라스토머를 사용하거나 사용하지 않고 헥사메틸렌디아민 및 이소프탈산 및/또는 테레프탈산으로부터 제조된 폴리아미드, 예를 들어 폴리-2,4,4'-트리메틸헥사메틸렌 테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌 이소프탈아미드; 및 상기에 언급된 폴리아미드와 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오노머 또는 화학적으로 결합 또는 그래프팅된 엘라스토머와의 블록 공중합체; 또는 상기에 언급된 폴리아미드와 폴리에테르, 예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜과의 블록 공중합체; 및 EPDM 또는 ABS에 의해 변성된 폴리아미드 또는 코폴리아미드; 및 처리 중에 축합되는 폴리아미드(RIM 폴리아미드 시스템).

[0115] 17. 폴리우레아, 폴리이미드, 폴리아미드 이미드, 폴리에테르 이미드, 폴리에스테르 이미드, 폴리히단토인 및 폴리벤즈이미다졸.

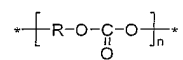
[0116] 18. 디카복실산 및 디올로부터 및/또는 하이드록시카복실산 또는 상응하는 락톤으로부터 유도된 폴리에스테르, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리-1,4-디메틸올사이클로헥산 테레프탈레이트, 폴리알킬렌 나프탈레이트(PAN) 및 폴리하이드록시벤조에이트, 및 하이드록시 말단 폴리에테르로부터 유도된 블록 코폴리에테르 에스테르; 및 폴리카보네이트 또는 MBS에 의해 변성된 폴리에스테르.

[0117] 19. 폴리케톤.

[0118] 20. 폴리설폰, 폴리에테르 설폰 및 폴리에테르 케톤.

[0119] 21. 전술한 중합체의 블렌드(폴리블렌드), 예를 들어 PP/EPDM, 폴리아미드/EPDM 또는 ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/아크릴레이트, POM/열가소성 PUR, PC/열가소성 PUR, POM/아크릴레이트, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 및 공중합체, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS 또는 PBT/PET/PC.

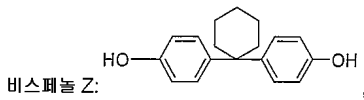
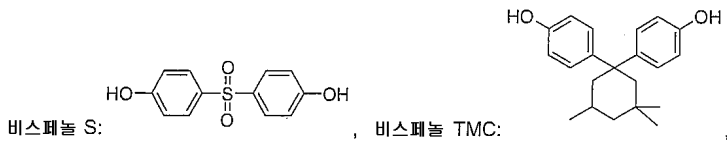
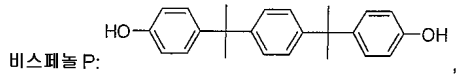
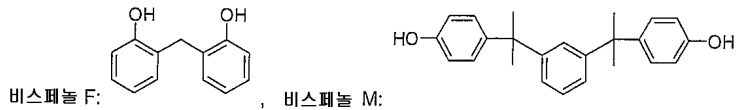
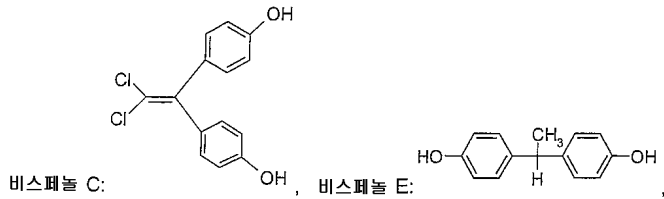
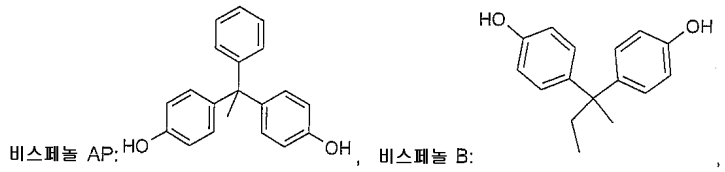
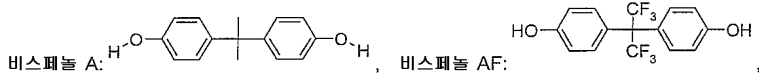
[0120] 22. 하기 일반식에 해당하는 폴리카보네이트:



[0121] 이러한 폴리카보네이트는 계면법 또는 용융법(촉매를 이용한 에스테르 교환반응)에 의해 얻을 수 있다. 이 폴리카보네이트는 그 구조가 분지쇄 또는 직쇄일 수 있고, 임의의 작용성 치환기를 포함할 수 있다. 폴리카보네이트 공중합체 및 폴리카보네이트 블렌드 역시 본 발명의 범위 내에 포함된다. 폴리카보네이트란 용어는 다른 열가소성 물질과의 공중합체 및 블렌드를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 폴리카보네이트의 제조 방법은, 예를 들어, 미국 특허 명세서 제3,030,331호; 제3,169,121호; 제4,130,458호; 제4,263,201호; 제4,286,083호; 제4,552,704호; 제5,210,268호; 및 제5,606,007호로부터 공지되어 있다. 분자량이 상이한 2종 이상의 폴리카보네이트의 조합이 사용될 수 있다.

[0123] 디페놀, 예컨대 비스페놀 A와 카보네이트 공급원의 반응에 의해 얻을 수 있는 폴리카보네이트가 바람직하다. 적절한 디페놀의 예는 다음과 같다:

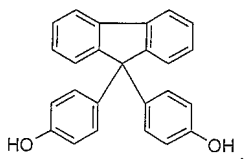
[0124]



[0125]

[0126] 4,4'-(2-노르보닐리덴)비스(2,6-디클로로페놀); 또는

[0127] 플루오렌-9-비스페놀:



[0128]

[0129] 상기 카보네이트 공급원은 카보닐 할라이드, 카보네이트 에스테르 또는 할로포르메이트일 수 있다. 적절한 카보네이트 할라이드는 포스겐 또는 카보닐브로마이드이다. 적절한 카보네이트 에스테르는 디알킬카보네이트, 예컨대 디메틸- 또는 디에틸카보네이트, 디페닐 카보네이트, 페닐-알킬페닐카보네이트, 예컨대 페닐-톨릴카보네이트, 디알킬카보네이트, 예컨대 디메틸- 또는 디에틸카보네이트, 디-(할로페닐)카보네이트, 예컨대 디-(클로로페닐)카보네이트, 디-(브로모페닐)카보네이트, 디-(트리클로로페닐)카보네이트 또는 디-(트리클로로페닐)카보네이트, 디-(알킬페닐)카보네이트, 예컨대 디-톨릴카보네이트, 나프틸카보네이트, 디클로로나프틸 카보네이트 등이다.

[0130]

폴리카보네이트 또는 폴리카보네이트 블렌드를 포함하는 상기에 언급된 중합체 기질은, 이소프탈레이트/테레프탈레이트-레조르시놀 분절이 존재하는 폴리카보네이트 공중합체이다. 이러한 폴리카보네이트는 시판되며, 예를 들어, 렉산(Lexan)[®] SLX(미국 General Electric Co. 제품)가 있다. 성분 (b)의 다른 중합체 기질은, 적절한 상용화제를 포함하는, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리테르, 폴리아미드, 폴리(메트)아크릴레이트, 열가소성 폴리우레탄, 폴리설폰, 폴리아세탈 및 PVC를 비롯한 다종 다양한 합성 중합체를 혼합물 또는 공중합체의 형태로 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체 기질은 폴리올레핀, 열가소성 폴리우레탄, 스티렌 중합체 및 이들의 공중합체로 구성된 수지의 군에서 선택되는 열가소성 중합체를 추가로 포함할 수 있다. 구

체적인 실시형태는 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 폴리아미드(PA), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 글리콜 변성 폴리사이클로헥실렌메틸렌 테레프탈레이트(PCTG), 폴리설폰(PSU), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 열가소성 폴리우레탄(TPU), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴산 에스테르(ASA), 아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-스티렌(AES), 스티렌-말레산 무수물(SMA) 또는 고충격 폴리스티렌(HIPS)을 포함한다.

[0131] 바람직한 실시형태에 따르면, 성분 (c)의 중합체 기질은 디아민 및 디카복실산 또는 아미노카복실산 또는 상응하는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드 또는 코폴리아미드이다.

[0132] 본 발명의 추가적인 실시형태는

[0133] (a) 질소 함유 화합물 및 포스핀산의 염으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 난연 성분; 및

[0134] (b) 스티렌-말레산 무수물 공중합체, 장쇄 카복실산 염 및 산성 기로 치환된 지방족 폴리에테르로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 중합체 분산제

[0135] 를 포함하는 혼합물에 관한 것이다.

[0136] 추가적인 실시형태는 중합체 기질에 상기에 정의된 혼합물을 첨가하는 단계를 포함하는 중합체 기질에 난연성을 부여하는 방법에 관한 것이다.

[0137] 추가 성분

[0138] 본 발명은 또한, 상기에 정의된 성분 (a), (b) 및 (c) 이외에도, 소위 드립 방지제(anti-dripping agent), 중합체 안정화제 및 추가의 난연제, 예컨대 인 함유 난연제, 질소 함유 난연제, 할로겐화 난연제 및 무기 난연제로 구성된 군에서 선택되는 추가의 첨가제를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0139] 바람직한 실시형태에 따르면, 본 발명은 중합체 안정화제 및 추가의 난연제로 구성된 군에서 선택되는 추가의 첨가제를 더 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0140] 또 다른 실시형태에 따르면, 본 발명은 소위 드립 방지제를 추가의 성분으로서 더 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0141] 이러한 드립 방지제는 열가소성 중합체의 용융 흐름을 감소시키고 고온에서 드롭 형성을 억제한다. 미국 특허 명세서 제4,263,201호와 같은 다양한 참고 문헌이 난연 조성물에 드립 방지제를 첨가하는 것에 관해 기재한다.

[0142] 고온에서의 드롭 형성을 억제하는 적절한 첨가제는 유리 섬유, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 고온 엘라스토머, 탄소 섬유, 유리 구체 등을 포함한다.

[0143] 상이한 구조를 갖는 폴리실록산의 첨가는 다양한 참고 문헌(미국 특허 명세서 제6,660,787호, 제6,727,302호 또는 제6,730,720호 참조)에서 제안되었다.

[0144] 안정화제는 할로겐 비함유인 것이 바람직하고, 페놀계 항산화제, 니트로실 안정화제, 니트론 안정화제, 아민 옥시드 안정화제, 벤조푸라논 안정화제, 포스파이트 및 포스포나이트 안정화제, 퀴논 메타이드 안정화제 및 2,2'-알킬리덴비스페놀 안정화제의 모노아크릴레이트 에스테르로부터 선택된다.

[0145] 본 발명 성분으로서의 추가의 난연제는 공지된 성분이거나 시판되는 상품이거나 공지된 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0146] 성분 (a)에 관해 상기에 정의된 것 이외에도, 대표적인 인 함유 난연제로서 예를 들어 이하의 것을 들 수 있다:

[0147] 테트라페닐 레조르시놀 디포스파이트(FYROLFLEX[®] RDP, Akzo Nobel), 테트라키스(하이드록시메틸)포스포늄 설페이트, 트리페닐 포스페이트, 디에틸-N,N-비스(2-하이드록시에틸)아미노메틸 포스포네이트, 인산의 하이드록시알킬 에스테르, 암모늄 폴리포스페이트(APP) 또는 (HOSTAFLAM[®] AP750), 레조르시놀 디포스페이트 올리고머(RDP), 포스포젠 난연제 및 에틸렌디아민 디포스페이트(EDAP).

[0148] 질소 함유 난연제로는, 예를 들어, 이소시아누레이트 난연제, 예컨대 폴리이소시아누레이트, 이소시아누레이트 또는 이소시아누르산의 에스테르가 있다. 대표적인 예로는 하이드록시알킬 이소시아누레이트, 예컨대 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트, 트리스(하이드록시메틸)이소시아누레이트, 트리스(3-하이드록시-n-프로필)이소시아누레이트 또는 트리글리시딜 이소시아누레이트가 있다.

- [0149] 대표적인 유기 할로젠 난연제로는, 예를 들어 이하의 것이 있다:
- [0150] 폴리브롬화 디페닐 옥시드(DE-60F, Great Lakes Corp.), 테카브로모디페닐 옥시드(DBDPO; SAYTEX[®] 102E), 트리스[3-브로모-2,2-비스(브로모메틸)프로필]포스페이트(PB 370[®], FMC Corp.), 트리스(2,3-디브로모프로필)포스페이트, 트리스(2,3-디클로로프로필)포스페이트, 클로렌드산, 테트라클로로프탈산, 테트라브로모프탈산, 폴리-β-클로로에틸 트리포스포네이트 혼합물, 테트라브로모비스페놀 A 비스(2,3-디브로모프로필 에테르)(PE68), 브롬화 에폭시 수지, 에틸렌-비스(테트라브로모프탈이미드)(SAYTEX[®] BT-93), 비스(헥사클로로사이클로펜타디엔)사이클로옥탄(DECLORANE PLUS[®]), 염소화 파라핀, 옥타브로모디페닐 에테르, 헥사클로로사이클로펜타디엔 유도체, 1,2-비스(트리브로모페녹시)에탄(FF680), 테트라브로모비스페놀 A(SAYTEX[®] RB100), 에틸렌 비스(디브로모-노르보난디카복시이미드)(SAYTEX[®] BN-451), 비스(헥사클로로사이클로펜타디엔)사이클로옥탄, PTFE, 트리스(2,3-디브로모프로필)이소시아누레이트 및 에틸렌-비스-테트라브로모프탈이미드.
- [0151] 상기에 언급된 난연제는 통상적으로 무기 산화물 상승제(synergist)와 병용된다. 아연 또는 안티몬 산화물, 예를 들어, Sb₂O₃ 또는 Sb₂O₅가 이 용도에 가장 흔히 사용된다. 붕소 화합물도 적합하다.
- [0152] 상기에 언급된 추가의 난연제류는 상기 유기 중합체 기질의 약 0.5 중량%~약 45.0 중량%의 양으로, 예를 들어 약 1.0 중량%~약 40.0 중량%, 예를 들어 약 5.0 중량%~약 35.0 중량%의 양으로 본 발명의 조성물에 포함되는 것이 유익하다.
- [0153] 상기에 언급한 바와 같이, 본 발명에 따른 조성물은, 예를 들어 안료, 염료, 가소제, 항산화제, 요변성제, 레벨링 조제, 염기성 보조 안정화제, 금속 부동태화제, 금속 산화물, 유기 인 화합물, 추가의 광 안정화제 및 이들의 혼합물, 특히 안료, 페놀계 항산화제, 칼슘 스테아레이트, 아연 스테아레이트, 2-하이드록시-벤조페논의 UV 흡수제, 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸 및/또는 2-(2'-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진 기로부터 선택되는 1종 이상의 통상적인 첨가제를 더 포함할 수 있다. 더 구체적인 예는 다음과 같은 성분이다:
- [0154] 1. 항산화제
- [0155] 알킬화 모노페놀, 예를 들어 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 2-tert-부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디사이클로펜틸-4-메틸페놀, 2-(α-메틸사이클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리아이클로헥실페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메톡시메틸페놀, 측쇄가 직쇄 또는 분지쇄인 노닐페놀, 예를 들어 2,6-디노닐-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸운데스-1'-일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸헵타데스-1'-일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리데스-1'-일)페놀 및 이들의 혼합물.
- [0156] 알킬티오메틸페놀, 예를 들어 2,4-디옥틸티오메틸-6-tert-부틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-메틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-에틸페놀, 2,6-디도데실티오메틸-4-노닐페놀.
- [0157] 하이드로퀴논 및 알킬화 하이드로퀴논, 예를 들어 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-하이드록시페닐 스테아레이트, 비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)아디페이트.
- [0158] 토크페롤, 예를 들어 α-, β-, γ-, δ-토크페롤 및 이들의 혼합물(비타민 E).
- [0159] 하이드록시화 티오디페닐 에테르, 예를 들어 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.
- [0160] 알킬리덴비스페놀, 예를 들어 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'-에틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페놀), 2,2'-에틸렌비스(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)디사이클로펜타디엔, 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.

[0161] 0-, N- 및 S-벤질 화합물, 예를 들어 3,5,3',5'-테트라-tert-부틸-4,4'-디하이드록시디벤질 에테르, 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-하이드록시벤질)설파이드, 이소옥탈-3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질머캅토아세테이트.

[0162] 하이드록시벤질화 말로네이트, 예를 들어 디옥타데실-2,2-비스(3,5-디-tert-부틸-2-하이드록시벤질)말로네이트, 디-옥타데실-2-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸벤질)말로네이트, 디-도데실머캅토에틸-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.

[0163] 방향족 하이드록시벤질 화합물, 예를 들어 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.

[0164] 트리아진 화합물, 예를 들어 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)이소시아누레이드, 1,3,5-트리스(4-tert-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이드, 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)이소시아누레이드.

[0165] 벤질포스포네이트, 예를 들어 디메틸-2,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디에틸-3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-5-tert-부틸-4-하이드록시-3-메틸벤질포스포네이트, 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질포스포산의 모노에틸 에스테르의 칼슘 염.

[0166] 아실아미노페놀, 예를 들어 4-하이드록시라우르아닐리드, 4-하이드록시스테아르아닐리드, 옥틸 N-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)카바메이트.

[0167] β -(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산과 일가 또는 다가 알코올의 에스테르, 예를 들어 β -(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산과 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, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이드, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄의 에스테르(예컨대 Irganox[®] 1076과 같은 시판되는 제품).

[0168] β -(5-tert-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)프로피온산과 일가 또는 다가 알코올의 에스테르, 예를 들어 β -(5-tert-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)프로피온산과 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, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이드, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[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.

[0169] β -(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시페닐)프로피온산과 일가 또는 다가 알코올의 에스테르, 예를 들어 β -(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시페닐)프로피온산과 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸

렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄의 에스테르.

[0170] 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐 아세트산과 일가 또는 다가 알코올의 에스테르, 예를 들어 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐 아세트산과 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄의 에스테르.

[0171] β -(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산의 아마이드, 예를 들어, N,N'-비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)헥사메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)트리메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)하이드라지드, N,N'-비스[2-(3-[3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐]프로피오닐옥시)에틸]옥사미드(Naugard[®] L-1, Uniroyal 제품).

[0172] 아스코르브산(비타민 C)

[0173] 2. 광 안정화제

[0174] 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 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-아틸-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'-하이드

록시페닐]-2H-벤조트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300의 에스테르 교환반응 생성물; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ (여기서, R은 3'-tert-부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일페닐, 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]벤조트리아졸, 예컨대 TINUVIN 234, 326, 329, 350, 360 또는 TINUVIN 1577과 같은 Tinuvin[®] 시리즈로부터 선택되는 시판되는 광 안정화제.

[0175] 2-하이드록시벤조페논, 예를 들어 4-하이드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리하이드록시 및 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

[0176] 치환 및 비치환 벤조산의 에스테르, 예를 들어 4-tert-부틸페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일 레조르시놀, 비스(4-tert-부틸벤조일)레조르시놀, 벤조일 레조르시놀, 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-하이드록시벤조에이트.

[0177] 아크릴레이트, 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-메틸인돌린.

[0178] 니켈 화합물, 예를 들어, n-부틸아민, 트리에탄올아민 또는 N-사이클로헥실디에탄올아민과 같은 추가의 리간드가 있거나 없는 2,2'-티오비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀]의 니켈 착물, 예컨대 1:1 또는 1:2 착물, 니켈

디부틸디티오카바메이트, 4-하이드록시-3,5-디-tert-부틸벤질포스포산의 모노알킬 에스테르, 예를 들어 메틸 또는 에틸 에스테르의 니켈 염, 추가의 리간드가 있거나 없는 케톡심, 예를 들어 2-하이드록시-4-메틸페닐운데실 케톡심의 니켈 착물, 1-페닐-4-라우로일-5-하이드록시피라졸의 니켈 착물.

[0179] 옥사미드, 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)옥사미드, 2-에톡시-5-tert-부틸-2'-에톡사닐리드 및 이것과 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-tert-부톡사닐리드의 혼합물, o- 및 p-메톡시 이치환 옥사닐리드의 혼합물 및 o- 및 p-에톡시 이치환 옥사닐리드의 혼합물.

[0180] 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 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-트리아진.

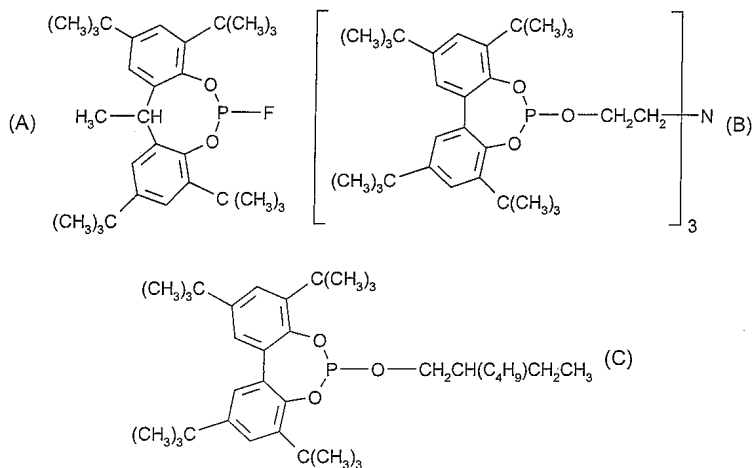
[0181] 3. 금속 불활성화제, 예를 들어 N,N'-디페닐옥사미드, N-살리실알-N'-살리실로일 하이드라진, N,N'-비스(살리실로일)하이드라진, N,N'-비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)하이드라진, 3-살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 비스(벤질리덴)옥살릴 디하이드라지드, 옥사닐리드, 이소프탈로일 디하이드라지드, 세바코일 비스페닐하이드라지드, N,N'-디아세틸아디포일 디하이드라지드, N,N'-비스(살리실로일)옥살릴 디하이드라지드, N,N'-비스(살리실로일)티오프로피오닐 디하이드라지드.

[0182] 4. 추가의 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들어 트리페닐 포스파이트, 디페닐알킬 포스파이트, 페닐디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디큐밀페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 디이소데실옥시펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스(tert-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 솔비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐) 4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-tert-부틸-12H-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-tert-부틸-12-메틸-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 2,2',2''-니트릴로[트리에틸트리(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.

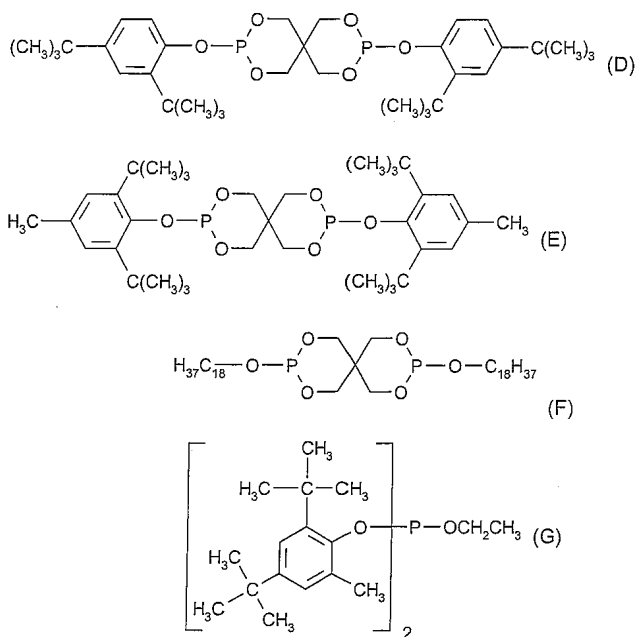
[0183] 하기 포스파이트가 특히 바람직하다:

[0184] 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트(Irgafos[®] 68, Ciba Specialty Chemicals),

[0185] 트리스(노닐페닐) 포스파이트,



[0186]



[0187]

[0188] 5. 추가된 니트론, 예를 들어 N-벤질-알파-페닐니트론, N-에틸-알파-메틸니트론, N-옥틸-알파-헵틸니트론, N-라우릴-알파-운데실니트론, N-테트라데실-알파-트리데실니트론, N-헥사데실-알파-펜타데실니트론, N-옥타데실-알파-헵타데실니트론, N-헥사데실-알파-헵타데실니트론, N-옥타데실-알파-헵타데실니트론, N-헵타데실-알파-헵타데실니트론, N-옥타데실-알파-헥사데실니트론, 수소화 텔로우 아민으로부터 유도된 N,N-디알킬하이드록실아민으로부터 유도된 니트론.

[0189] 6. 티오시너지스트(thiosynergist), 예를 들어 디라우릴 티오디프로피오네이트 또는 디스테아릴 티오디프로피오네이트.

[0190] 7. 과옥시드 스캐빈저, 예를 들어 β-티오디프로피온산의 에스테르, 예를 들어 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르, 머캅토벤즈이미다졸 또는 2-머캅토벤즈이미다졸의 아연 염, 아연 디부틸디티오카바메이트, 디옥타데실 디설파이드, 펜타에리트릴로 테트라키스(β-도데실머캅토)프로피오네이트.

[0191] 8. 폴리아미드 안정화제, 예를 들어 2가 망간의 염 및 요오드 및/또는 인 화합물과 병용되는 구리 염.

[0192] 9. 염기성 보조 안정화제, 예를 들어 멜라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시아디아미드, 트리알릴 시아누레이트, 우레아 유도체, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고급 지방산의 알칼리 금속 염 및 알칼리 토금속 염, 예를 들어 칼슘 스테아레이트, 아연 스테아레이트, 마그네슘 베헤네이트, 마그네슘 스테아레이트, 나트륨 리시놀레이트 및 칼슘 팔미테이트, 안티몬 파이로카테콜레이트 또는 아연 파이로카테콜레이트.

- [0193] 10. 핵형성제, 예를 들어 무기 물질, 예컨대 탈크, 산화금속, 예컨대 이산화티탄 또는 산화마그네슘, 바람직하게는 알칼리 토금속의 포스페이트, 카보네이트 또는 설페이트; 유기 화합물, 예컨대 모노- 또는 폴리카복실산 및 그 염, 예를 들어, 4-tert-부틸벤조산, 아디프산, 디페닐아세트산, 나트륨 숙시네이트 또는 나트륨 벤조에이트; 중합체 화합물, 예컨대 이온성 공중합체(이오노머). 1,3:2,4-비스(3',4'-디메틸벤질리덴)솔비톨, 1,3:2,4-디(파라메틸디벤질리덴)솔비톨 및 1,3:2,4-디(벤질리덴)솔비톨이 특히 바람직하다.
- [0194] 11. 추가 충전제 및 보강제, 예를 들어 탄산칼슘, 실리카이트, 유리 섬유, 유리 벌브, 스테인레스 스틸 섬유, 아라미드 섬유, 석면, 탈크, 카올린, 운모, 황산바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본블랙, 그래파이트, 다른 천연 산물의 1종 이상의 목분 또는 섬유, 합성 섬유.
- [0195] 12. 기타 첨가제, 예를 들어 블랜드 상용화제, 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 레올로지 첨가제, 촉매, 흐름 조절제, 광학 증백제, 방연제, 대전방지제 및 발포제.
- [0196] 13. 추가적인 벤조푸란 및 인돌리논, 예를 들어 미국 특허 명세서 제4,325,863호; 제4,338,244호; 제5,175,312호; 제5,216,052호; 또는 제5,252,643호; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839 또는 EP-A-0591102에 개시된 것들 또는 3-[4-(2-아톡시에톡시)페닐]-5,7-디-tert-부틸벤조푸란-2-온, 5,7-디-tert-부틸-3-[4-(2-스테아로일옥시에톡시)페닐]벤조푸란-2-온, 3,3'-비스[5,7-디-tert-부틸-3-(4-[2-하이드록시에톡시]페닐)벤조푸란-2-온], 5,7-디-tert-부틸-3-(4-에톡시페닐)벤조푸란-2-온, 3-(4-아세톡시-3,5-디메틸페닐)-5,7-디-tert-부틸벤조푸란-2-온, 3-(3,5-디메틸-4-피발로일페닐)-5,7-디-tert-부틸벤조푸란-2-온, 3-(3,4-디메틸페닐)-5,7-디-tert-부틸벤조푸란-2-온, 3-(2,3-디메틸페닐)-5,7-디-tert-부틸벤조푸란-2-온.
- [0197] 상기에 정의된 조성물을 위한 바람직한 추가의 첨가제는 가공처리 안정화제, 예컨대 상기에 언급된 포스파이트 및 페놀계 항산화제 및 광 안정화제, 예컨대 벤조트리아졸이다. 바람직한 구체적인 항산화제는 옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트(IRGANOX 1076)를 포함한다. 구체적인 가공처리 안정화제는 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트(IRGAFOS 168) 및 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)[1,1-비페닐]-4,4'-디일비스포스포나이트(IRGAFOS P-EPQ)를 포함한다. 구체적인 광 안정화제는 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀(TINUVIN 234), 2-(5-클로로(2H)-벤조트리아졸-2-일)-4-(메틸)-6-(tert-부틸)페놀(TINUVIN 326), 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀(TINUVIN 329), 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(tert-부틸)-6-(sec-부틸)페놀(TINUVIN 350), 2,2'-메틸렌비스(6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀)(TINUVIN 360) 및 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-[(헥실)-옥시]-페놀(TINUVIN 1577)을 포함한다.
- [0198] 상기에 언급된 첨가제는 바람직하게는 중합체 기질 (c)의 중량에 대하여 0.01~10.0%, 특히 0.05~5.0%의 양으로 함유된다.
- [0199] 중합체 성분 (c)로의 첨가제 성분 (a) 및 (b)와 임의적인 추가의 성분의 도입은 분말 형태로의 건식 블렌딩, 또는 예를 들어 비활성 용매, 물 또는 오일 중 용액, 분산액 또는 현탁액 형태로의 습식 혼합과 같은 공지된 방법에 의해 수행된다. 첨가제 성분 (a) 및 (b)와 임의적인 추가의 첨가제는, 예를 들어, 성형 전 또는 후에, 또는 용매 또는 현탁액/분산액의 후속 증발을 이용하거나 이용하지 않고 중합체 재료에 용해 또는 분산된 첨가제 또는 첨가제 혼합물을 가함으로써 도입할 수 있다. 이들은 처리 장치(예를 들어, 압출기, 내부 혼합기 등)에, 예를 들어 건조 혼합물 또는 분말로서, 또는 용액 또는 분산액 또는 현탁액 또는 용융물로서 직접 첨가될 수 있다.
- [0200] 중합체 기질 (c)에의 첨가제 성분의 첨가는, 중합체를 용융하고 첨가제와 혼합하는 통상적인 혼합 장치에서 수행할 수 있다. 적합한 장치는 당업자에게 공지되어 있다. 이 장치는 주로 혼합기, 혼련기 및 압출기이다.
- [0201] 이 공정은 바람직하게는 처리 중에 첨가제를 도입함으로써 압출기 내에서 수행한다.
- [0202] 특히 바람직한 처리 장치는 일축 압출기, 상반 회전식 및 동방향 회전식 이축 압출기, 유성형 기어 압출기, 링 압출기 또는 코니더(co-kneader)이다. 진공이 적용될 수 있는 하나 이상의 기체 제거 컴파트먼트가 구비된 처리 장치를 사용할 수도 있다.
- [0203] 적절한 압출기 및 혼련기는, 예를 들어 문헌[Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3-7, ISBN:3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7)]에 기재되어 있다.
- [0204] 예를 들어, 축(스크류) 길이는 1~60 스크류 직경, 바람직하게는 35~48 스크류 직경이다. 축(스크류)의 회전

속도는 바람직하게는 10~600 rpm(분당 회전수), 바람직하게는 25~300 rpm이다.

[0205] 최대 처리량은 축(스크류) 직경, 회전 속도 및 구동력에 따라 달라진다. 본 발명의 방법은 또한 언급된 파라미터를 변경하거나 적량을 공급하는 칭량 장치를 이용함으로써 최대 처리량보다 적은 수준으로 행해질 수도 있다.

[0206] 복수의 성분을 첨가할 경우, 이들 성분을 사전 혼합할 수도 있고 개별적으로 첨가할 수도 있다.

[0207] 또한, 첨가제 성분 (a) 및 (b)와 임의적인 추가의 첨가제를 중합체 기질 (c) 상에 분무할 수 있다. 첨가제 혼합물은 다른 첨가제, 예를 들어 상기에 언급된 통상적인 첨가제, 또는 그 용융물을 희석시켜, 이 혼합물이 중합체 기질 상에 이들 첨가제와 함께 분무될 수 있도록 한다. 중합 촉매의 불활성화 동안의 분무에 의한 첨가가 특히 유익한데; 이 경우, 방출된 증기가 촉매의 불활성화에 이용될 수 있다. 구상 중합 폴리올레핀의 경우, 예를 들어, 분무에 의해, 본 발명의 첨가제를 경우에 따라 다른 첨가제와 함께 적용하는 것이 유익할 수 있다.

[0208] 첨가제 성분 (a) 및 (b)와 임의적인 추가의 첨가제는 또한, 중합체로 도입되는, 예를 들어 약 1.0 중량%~약 40.0 중량%, 바람직하게는 2.0 중량%~약 20.0 중량% 농도의 성분들을 포함하는 마스터 배치("농축물")의 형태로 중합체에 첨가될 수 있다. 중합체는, 마지막으로 첨가제가 첨가될 때의 중합체와 반드시 동일한 구조를 가져야 하는 것은 아니다. 이러한 공정에서, 중합체는 분말, 과립, 용액 및 현탁액의 형태로 또는 격자 형태로 사용될 수 있다.

[0209] 도입은 성형 공정 전에 또는 중에 수행할 수 있다. 본원에 기재된 본 발명의 첨가제를 함유하는 재료는 바람직하게는 성형품, 예를 들어 회전 성형품, 사출 성형품, 프로파일 등과, 특히 섬유, 스펀 멜트 부직포, 필름 또는 발포체의 제조에 사용된다.

[0210] 따라서, 본 발명은 추가로 본 발명의 조성물을 포함하는 성형품 또는 압출품, 섬유, 스펀 멜트 부직포 또는 발포체에 관한 것이다.

[0211] 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것으로, 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 한정하려는 것은 아니다.

[0212] 성분

[0213] 폴리아미드 6(PA 6): Durethan B40E[®], 독일 Lanxess AG 제품;

[0214] 폴리아미드 66 GF(PA 66 GF): Ultramid A3EG5(30% GF), 독일 BASF AG 제품;

[0215] 멜라민 시아누레이트: Melapur MC 50[®](중간 입경 50 μ m), Ciba Specialty Chemicals(=Ciba) 제품;

[0216] 멜라민 폴리포스페이트: Melapur 200[®], Ciba 제품;

[0217] 상이한 지방산 염(장쇄 아미노)의 혼합물: Ciba[®] EFKA[®] 5054, Ciba 제품;

[0218] 산성 기를 갖는 지방족 폴리에테르계 분산제: Ciba[®] EFKA[®] 8530, Ciba 제품;

[0219] 스티렌 말레산 무수물 공중합체: SMA 1000P[®], Sartomer Inc. 제품.

[0220] 난연성을 평가하기 위한 테스트 방법

[0221] 문헌["Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", 5판, 1996년 10월 29일]에 기재된 일반 규칙에 따라 UL 94 테스트를 수행한다. UL 94 V 테스트에 따른 등급은 하기 표에 따른다(시간은 1 개 시험편에 대한 것을 기재함):

등급	잔염 시간	연소시 드립
V-0	<10 s	무
V-1	<30 s	무
V-2	<30 s	유
n.c.(= 분류되지 않음)	>30 s	

[0222]

[0223] 표준 절차/실시에

- [0224] 난연 첨가제를 건식 혼합하여 90℃에서 12시간 이상 동안 진공 하에 건조시킨다. 얻어진 혼합물을 배출 유닛이 구비된 동방향 회전식 Coperion® ZSK 25 WLE 이축 압출기에서 용융 혼합한다.
- [0225] 처리 프로그램 PA 6 조성물: 영역 1~11: 60, 230, 240, 245, 250→250℃; 진공: 200 mbar 미만, 회전 속도: 200 rpm, 처리량 = 8 kg/h;
- [0226] 처리 프로그램 PA 66 GF: 영역 1~11: 50, 240, 280→280℃; 진공: 200 mbar 미만, 회전 속도 = 60 rpm, 처리량 = 8 kg/h.
- [0227] 난연 성분은 측면 공급 유닛을 통해 중합체 용융물에 도입된다. Haake TW-100(표 2 및 3 참조) 상반 회전식 이축 압출기에서 1회의 압출 실험을 수행한다.
- [0228] 처리 프로그램 PA 6 조성물: 중간 온도: 260℃, 진공: 400 mbar 미만, 회전 속도: 100 rpm, 처리량: 1 kg/h.
- [0229] 균질 중합체 스트랜드를 연신하여 수조에서 냉각시킨 뒤 펠릿화한다. 펠릿을 충분히 건조시킨 후(진공 하에 90℃에서 12시간), 제제를 사출 성형 장치(Arburg 370S Allrounder)로 240~275℃의 용융 온도에서 처리하여, 시험편(UL 테스트 바, 두께 1.6 mm; DIN 53448, Form A에 따른 인장 충격 테스트 바)을 얻는다.
- [0230] 25℃ 및 50% 상대 습도에서 24시간 동안 컨디셔닝한 후, 시험편을 테스트하여 상기에 기재된 UL 94-V(Underwriter Laboratories) 테스트를 기초로 분류한다. 인장 충격 테스트 바를, 25J 펜듈럼을 구비한 Zwick PSW 5101 테스트 장치를 사용하여 실온(25℃)에서 인장 충격 강도에 대해 테스트한다.
- [0231] 달리 명시하지 않는다면, 비교가능성을 담보하기 위해 각 시리즈의 모든 실험을 동일한 조건 하에 수행한다(예를 들어, 온도 프로파일, 축의 기하학적 특성, 난연 첨가제의 첨가, 사출 성형 파라미터 등). 모든 양은 그 중량으로 표시하였고, 난연제와 분산제를 포함한 플라스틱 성형 조성물을 기준으로 한 것이다. 연소 시간은 5개 시험편에 대한 연소 시간의 합으로서 제시된다.

표 1

PA 6 조성물 (Coperion® ZSK 25 WLE에서 처리된 Durethan B40 E®)

실시예 1	난연 첨가제	분산제	UL 94	연소 시간 (s)	파단 신도
참조용 조성물 1	-	-	n.c.	635	127.2 %
참조용 조성물 2	9% Melapur MC®	-	V-2	25	12.7 %
실시예 1 본 발명 조성물 1	9% Melapur MC®	1.5% EFKA 8530	V-2	23	45.3 %

- [0232]
- [0233] 표 1에 기록된 결과로부터, 본 발명에 따른 조성물이 연소 거동에 영향을 미치지 않으면서 현저히 개선된 파단 신도를 갖는 중합체를 제공한다는 것을 알 수 있다.

표 2

PA 6 조성물 (Haake TW-100 압출기에서 처리된 Durethan B40 E[®],
알루미늄디에틸포스피네이트)

실시예 2, 3	난연 첨가제	분산제	UL 94	연소 시간 (s)	인장 충격 강도 (KJ/m ²)
참조용 조성물 1	10% Exolit OP 930 [®]	-	n.c.	133	421
실시예 2 본 발명 조성물 1	9% Exolit OP 930 [®]	1.35% SMA 1000 P	n.c.	110	767
실시예 3 본 발명 조성물 2	10% Exolit OP 930 [®]	1.5% SMA 1000 P	V-0	20	634

[0234]

[0235] 표 2에 기록된 결과로부터, 본 발명에 따른 조성물이 현저히 개선된 인장 충격 강도를 갖는 중합체를 제공한다는 것을 알 수 있다.

표 3

PA 6 조성물 (Haake TW-100 압출기에서 처리된 Durethan B40 E[®])

실시예 4, 5	난연 첨가제	분산제	UL 94	연소 시간 (s)	인장 충격 강도 (KJ/m ²)
참조용 조성물 1	-	-	n.c.	635	1021
참조용 조성물 2	3% Melapur MC [®]	-	V-2	8	762
실시예 4 본 발명 조성물 1	3% Melapur MC [®]	0.5% SMA 1000 P	V-2	24	1024
실시예 5 본 발명 조성물 2	3% Melapur MC [®]	0.44% SMA 1000 P	V-2	14	1053

[0236]

[0237] 표 3에 기록된 결과로부터, 본 발명에 따른 조성물이 연소 거동에 영향을 미치지 않으면서 현저히 개선된 인장 충격 강도를 갖는 중합체를 제공한다는 것을 알 수 있다.

표 4

PA 66 GF 조성물 (Coperion® ZSK 25 WLE에서 처리된 Ultramid A3EG5®)

실시예 6, 7	난연 첨가제	분산제	고유 점도	UL 94	연소 시간 (s)
참조용 조성물 1	20% Melapur 200®	-	1.67	V-1	76
참조용 조성물 2	22.5% Melapur 200®	-	1.69	V-1	42
실시예 6 본 발명 조성물 1	20% Melapur 200®	1% EFKA 5054	1.61	V-0	24
실시예 7 본 발명 조성물 2	22.5% Melapur 200®	1% EFKA 5054	1.59	V-0	32

[0238]

[0239] 표 4에 기록된 결과로부터, 본 발명에 따른 조성물이 난연성 및 자기 소화(消火)성을 갖는 중합체를 제공한다는 것을 알 수 있다. 연소 시간을 단축시킬 수 있고, 더 적은 농도의 Melapur 200®을 이용하여 V-0 등급을 얻을 수 있다.