(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C08K 5/5317
C08K 5/5399

(45) 공고일자 2005년10월27일
(11) 등록번호 10-0500180
(24) 등록일자 2005년06월30일

(21) 출원번호 10-1998-0032280
(22) 출원일자 1998년08월08일

(65) 공개번호 10-1999-0023473
(43) 공개일자 1999년03월25일

(30) 우선권주장 197 34 437.2 1997년08월08일 독일(DE)

(73) 특허권자
클라리안트 게엠베하
독일 디-65929 프랑크푸르트 암 마인 브뤼닝스트라쎄 50

(72) 발명자
나쓰 베른트
독일 86152 아우크스부르크 바이 덴 지벤 킨델른 1

반츠케 볼프강
독일 86405 마이팅겐 멘델슈트라쎄 11아

(74) 대리인
김영관
이병호
홍동오

심사관 : 정진성

(54) 중합체용의상승작용성방염성배합물

요약

본 발명은, 성분 A로서 명세서에서 정의하는 화학식 1의 포스핀산염 및/또는 화학식 2의 디포스핀산염 및/또는 이들의 중합체를 함유하고, 성분 B로서 화학식 3 또는 화학식 4의 질소 함유 포스페이트 또는 화합물들의 혼합물을 함유하는, 중합체용, 특히 ABS용 상승작용성 방염성 배합물에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 칼슘, 알루미늄 또는 아연 포스피네이트 및 질소 함유 포스페이트를 함유하는 상승작용성 방염성 배합물에 관한 것이다.

중합체는 종종 인 함유 화합물, 할로겐 함유 화합물 또는 이들의 혼합물을 가함으로써 난연성이 된다. 또한, 인 함유 화합물과 질소 함유 화합물과의 혼합물은 종종 난연제로서 사용되고 있다.

포스핀산의 알칼리 금속염은 이미 폴리에스테르용 난연 첨가제로서 제안되었다(문헌 참조: DE A 제2 252 258호). 이들은 30중량% 이하의 양으로 도입하여야 하고, 공정 기계에 대한 부식 촉진 영향 등의 몇 가지 단점이 있다.

또한, 포스핀산과 알칼리 금속 또는 주기율표의 아그룹 중의 제2 또는 제3 주 그룹으로부터의 금속과의 염이 난연성 폴리아미드 성형재료, 특히 아연염의 제조에 사용되고 있다(문헌 참조: DE-A 제2 447 727호).

특히 칼슘 및 알루미늄 포스피네이트가 폴리에스테르에 유효한 것으로 증명되었다(EP-A 제699 708호). 그러나, 산업 규모에서 이러한 포스피네이트 제법은 비교적 복잡하고 비용이 많이 들며, 생성물의 플라스틱용 난연제로서의 잠재적인 용도가 매우 크게 제한된다.

특허원 PCT/EP97/01664호에는 매우 비휘발성이고 중합체에 특히 우수하고 또한 경제적인 방염 효과를 갖는, 상이한 포스피네이트와 열 안정성 유기 질소 화합물과의 상승작용성 배합물이 기술되어 있다.

또한, 수산화알루미늄 또는 인산알루미늄을, 비록 유기 질소 화합물의 경우에서와 같이 상승작용이 나타나지 않더라도, 난연 첨가제로서 포스핀산염과의 혼합물로 사용할 수 있다(독일 특허원 제197 08 726.4호).

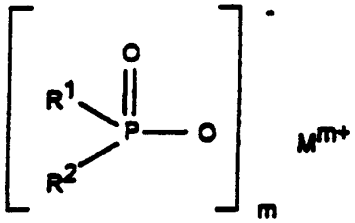
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

놀랍게도, 포스피네이트와 혼합된 질소 함유 순수 무기 포스페이트가 유사하게 우수하거나 어떤 경우에서는 보다 우수한 작용을 가짐을 발견하였다, 또한, 본 발명에 따라 처리된 성형재료는, 입체 장애 아민 및/또는 UV 흡수제를 포함하는 유형의 광 안정화제를 방염 혼합물과 함께 사용하는 경우, 시판 중인 난연성 성형재료에 비하여 광 안정성이 우수하다.

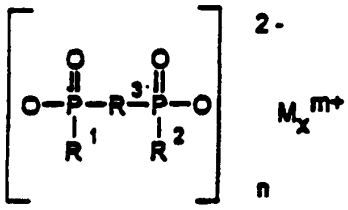
발명의 구성 및 작용

따라서, 본 발명은, 성분 A로서 화학식 1의 포스핀산염 및/또는 화학식 2의 디포스핀산염 및/또는 이들의 중합체를 함유하고, 성분 B로서 화학식 3 또는 화학식 4의 질소 함유 포스페이트를 함유하는 중합체용의 상승작용성 방염성 배합물에 관한 것이다.

[화학식 1]



화학식 2



[화학식 3]

$(NH_4)_yH_{3-y}PO_4$

[화학식 4]

$(NH_4PO_3)_z$

위의 화학식 1, 2, 3 및 4에서,

R^1과 R^2는 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_6-알킬, 바람직하게는 C_1-C_4-알킬(예: 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 3급-부틸 또는 n-펜틸) 또는 페닐이고,

R^3은 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_{10}-알킬렌, 바람직하게는 C_1-C_6-알킬렌(예: 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, 3급-부틸렌, n-펜틸렌, n-옥틸렌 또는 n-도데실렌), C_6-C_{10}-아릴렌(예: 페닐렌 또는 나프틸렌, 바람직하게는 나프틸렌), 알킬아릴렌(예: 메틸페닐렌, 에틸페닐렌, 3급-부틸페닐렌, 메틸나프틸렌, 에틸나프틸렌 또는 3급-부틸나프틸렌) 또는 아릴알킬렌(예: 페닐메틸렌, 페닐에틸렌, 페닐프로필렌 또는 페닐부틸렌)이며,

M은 칼슘, 알루미늄 또는 아연 이온, 바람직하게는 알루미늄 이온이고,

m은 2 또는 3이며,

n은 1 또는 3이고,

x는 1 또는 2이며,

y는 1 내지 3의 정수이고,

z는 임의의 수, 통상적으로 쇄 길이 분포의 평균값이다.

이하, 용어 "포스핀산염"은 포스핀산, 디포스핀산 및 이들의 중합체의 염을 나타낸다.

수성 매질 속에서 제조되는 포스핀산염은 필수적으로 단량체성 화합물이다. 또한, 반응 조건에 따라 중합체성 포스핀산염이 임의의 환경하에 형성될 수 있다.

포스핀산염의 성분으로서 적합한 포스핀산은, 예를 들면, 디메틸포스핀산, 에틸메틸포스핀산, 디에틸포스핀산, 메틸-n-프로필렌포스핀산, 메탄디(메틸포스핀산), 벤젠-1,4-(디메틸포스핀산), 메틸페닐포스핀산 및 디페닐포스핀산이 있다.

본 발명에 따르는 포스핀산염은 EP-A 제699 708호에 보다 상세하게 기술되어 있는 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 포스핀산을 수용액 속에서 금속 카보네이트, 금속 수산화물 또는 금속 산화물과 반응시킨다.

또한, 본 발명의 명세서에서 중합체는, 이에 특별히 참조 문헌으로서 인용되는 특허원 PCT/EP97/01664호의 6면 내지 9면에 기술되어 있다.

중합체에 가해지는 화학식 1의 포스핀산염 또는 화학식 2의 디포스핀산염의 양은 광범위하게 변할 수 있다. 일반적으로, 제조된 중합체 화합물의 중량을 기준으로 하여, 1 내지 30중량%를 사용한다. 최적량은 사용되는 중합체의 성질, 성분 B의 유형 및 포스핀산염 자체의 유형에 따라 좌우되고, 실험으로 쉽게 결정할 수 있다. 3 내지 20중량%, 특히 5 내지 15중량%가 바람직하다.

본 발명에 따르는 포스핀산염은 사용되는 중합체와 목적하는 특성에 따라 상이한 물리적 형태로 사용할 수 있다. 따라서, 포스핀산염을 분쇄하여, 예를 들면, 중합체의 보다 우수한 분산성을 달성하기 위한 미분된 형태로 수득할 수 있다. 경우에 따라, 상이한 포스핀산염의 혼합물도 사용할 수 있다.

본 발명에 따르는 포스핀산염은 열적으로 안정하고, 공정 동안 중합체를 분해시키거나 플라스틱 성형재료의 제조 공정에 영향을 미치지 않는다. 포스핀산염은 중합체에 대한 제조 및 공정 조건하에 비휘발성이다.

중합체 성형재료는, 성분 B로서 화학식 3(모노포스페이트) 또는 화학식 4(폴리포스페이트)의 질소 함유 포스페이트를 함유한다. 모노포스페이트와 폴리포스페이트(예: 디포스페이트, 트리포스페이트 등)간의 전환은 원활하다. 화학식 4의 화합물은 통상적으로 상이한 쇄 길이를 갖는 시판 암모늄 폴리포스페이트를 나타내며, 다양한 공정으로 제조할 수 있다. 단쇄 폴리포스페이트 및 장쇄 폴리포스페이트를 둘 다 사용할 수 있으며, 따라서 z는, 예를 들면, 5 내지 10,000의 값일 수 있다. 쇄 길이가 100을 초과하는 난수용성인 비교적 장쇄 암모늄 폴리포스페이트가 바람직하다.

화학식 3

$(NH_4)_yH_{3-y}PO_4$

화학식 4

$(NH_4PO_3)_z$

위의 화학식 3과 4에서,

y는 1 내지 3의 정수이고,

z는 임의의 수, 통상적으로 쇄 길이 분포의 평균값이다.

중합체에 가해지는 포스페이트(성분 B)의 양은 광범위하게 변할 수 있다. 일반적으로, 중합체 화합물의 중량을 기준으로 하여, 1 내지 30중량%를 사용한다. 최적량은 사용되는 중합체의 성질, 사용되는 포스피네이트(성분 A)의 유형 및 포스페이트 자체의 유형에 따라 좌우되고, 실험으로 쉽게 결정할 수 있다. 3 내지 20중량%, 특히 5 내지 15중량%가 바람직하다.

바람직한 열가소성 중합체는, 예를 들면, HI 폴리스티렌(높은 충격강도를 가짐), 폴리페닐렌 에테르, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트 및 ABS 또는 PC/ABS와 같은 블렌드 또는 폴리블렌드와 같은 산업용 플라스틱이다.

ABS 중합체가 특히 바람직하다.

난연성 성분 A와 성분 B는, 예를 들면, 분말 및/또는 과립으로서 모든 성분을 혼합기로 예비혼합한 다음 이를 배합 장치(예: 쌍축 압풀기)에서 중합체 용융물로 균질화시킴으로써 플라스틱 성형재료에 혼입할 수 있다. 용융물은 통상적으로 압출, 냉각 및 과립화한다. 또한, 성분 A와 성분 B를 계량 유니트를 통해 배합 장치에 직접 개별적으로 도입할 수 있다.

또한, 난연 첨가제 A와 난연 첨가제 B를 제조된 중합체 과립 또는 중합체 분말과 혼합하고 혼합물을 사출 성형기로 직접 가공하여 성형품을 수득할 수 있다.

폴리에스테르의 경우에, 예를 들면, 난연 첨가제 A 및 B를 중축합 동안 폴리에스테르 재료에 가할 수도 있다. 본 발명에 따르고 성분 A 및 B를 포함하는 난연 배합물 이외에, 유리 섬유, 유리 비드 또는 광물질(예: 백악)과 같은 충전제 및 강화재를 성형재료에 가할 수도 있다. 또한, 성형재료는 항산화제, 광 안정화제, 윤활제, 착색제, 핵형성제 또는 대전 방지제와 같은 기타 첨가제를 함유할 수도 있다. 사용할 수 있는 첨가제의 예는 EP-A 제584 567호에 기재되어 있다.

난연성 플라스틱 재료는, 예를 들면, 사출 성형법, 압출법 또는 압착 성형법으로 성형품, 필름, 필라멘트 및 섬유를 제조하는 데 적합하다.

실시예

1. 사용되는 성분

시판 중합체(과립):

ABS I ®노보듀어(Novodur) P2X[제조원: 독일 소재의

바이엘 아게(Bayer AG)]

충전제 또는 강화재를 전혀 함유하지 않는다.

ABS II ®노보듀어 L3FR(제조원: 독일 소재의

바이엘 아게)

브롬 함유 방염성 조성물을 함유한다.

폴리아미드 6(PA 6) ®듀레탄(Durethan) B29(제조원: 독일 소재의

바이엘 아게)

충전제 또는 강화재를 전혀 함유하지 않는다.

폴리아미드 6(PA 6-GV) ®듀레탄 BKV30(제조원: 독일 소재의

바이엘 아게)

유리 섬유 25% 함유

폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT-GV)

®셀라넥스(Celanex) 2300 GV1/30

[제조원: 미국 소재의 훽스트 셀라네제

(Hoechst Celanese)] 유리 섬유 30% 함유

포스핀산염(성분 A, 분말):

디메틸포스핀산의 알루미늄염(이하, DMPAL로 언급함)

메틸에틸포스핀산의 알루미늄염(이하, MEPAL로 언급함)

1-메톡시에틸메틸포스핀산의 알루미늄염(이하, 메톡시-MEPAL로 언급함)

메틸프로필포스핀산의 알루미늄염(이하, MPPAL로 언급함)

암모늄 폴리포스페이트(성분 B, 분말):

®호스타플람(Hostaflam) AP 422[제조원: 독일 소재의 훽스트 아게

(Hoechst AG)]

항산화제:

AO 1: ®호스타녹스(Hostanox) O 10(제조원: 독일 소재의 훽스트 아게),

다핵 페놀

AO 2: ®호스타녹스 PAR 24(제조원: 독일 소재의 훽스트 아게),

포스파이트

광 안정화제:

LS 1: ®호스타빈(Hostavin) N 20(제조원: 독일 소재의 훽스트 아게),

입체 장애 아민, 단량체성

LS 2: ®호스타빈 ARO8(제조원: 독일 소재의 훽스트 아게),

UV 흡수제, 벤조페논형

방염성 성분(포스핀산염, 성분 A) 및 임의의 상승제(암모늄 폴리포스페이트, 성분 B)를 표에 나타낸 비율로 중합체 과립 및 가능하게는 추가로 첨가제와 혼합하고, 190 내지 225℃(ABS) 또는 230 내지 260℃(PA 6, PA 6-GV 및 PBT-GV)에서 이축 압출기[라이스트릿츠(Leistritz) LSM 30/34형]에 혼입시킨다. 균질화시킨 중합체 압출물을 제거하여 수욕 속에서 냉각시킨 다음 과립화한다.

충분히 건조시킨 후, 성형재료를 210 내지 240℃(ABS) 또는 240 내지 270℃(PA 6, PA 6-GV 및 PBT-GV)의 용융 온도에서 사출 성형기[도시바(Toshiba) IS 100 EN형]로 가공하여 시험 검체를 수득하고, 난연성에 대한 시험과 분류를 UL 94 시험[언더롸이터 래보러토리즈(Underwriter Laboratories)]에 근거하여 수행한다. 시험 검체의 가연성은 산소 지수(ASTM D 2863-77에 따르는 LOI)를 측정함으로써 등급을 매긴다.

표 1은 포스핀산염을 ABS, PA 6, PA 6-GV 및 PBT-GV 속의 유일한 방염 성분으로서 사용하는 비교 실시예의 결과를 나타낸다.

포스핀산염을 본 발명에 따르는 상승제와 배합하여 시험한 실시예의 결과는 표 2에 나타낸다. 기재된 모든 양은 중량%이며 방염 처리된 제조된 중합체 화합물의 중량을 기준으로 한다.

[표 1]

비교 실시예: ABS, PA 6, PA 6-GV 및 PBT-GV 속의 유일한 방염성 성분으로서의 포스핀산의 알루미늄염

중합체	MEPAL [%]	DMPAL [%]	MPPAL [%]	메톡시-MEPAL [%]	AO 1 [%]	AO 2 [%]	UL 94에 따른 분류 (1.5mm)	LOI [%]
ABS 1	30						분류 불가능	52.5
ABS 1		30					V-2	51.0
ABS 1			30				V-1	38.0
ABS 1				30			V-1	46.5
PA 6	15						V-0	31.0
PA 6-GV	20						분류 불가능	40.0
PBT-GV	15				0.15	0.20	V-1	48.5
PBT-GV	20				0.15	0.20	V-0	49.5

[표 2]

실시예: ABS, PA 6, PA 6-GV 및 PBT-GV 속의 본 발명에 따르는 상승제와 배합된 포스핀산의 알루미늄염

중합체	MEPAL [%]	DMPAL [%]	MPPAL [%]	메톡시-MEPAL [%]	호스타플람 AP 422 [%]	AO 1 [%]	AO 2 [%]	UL 94에 따른 분류 (1.5mm)	LOI [%]
ABS 1	15				15			V-0	28.5
ABS 1	12.5				12.5			V-0	26.5
ABS 1	10				10			V-2	24.0
ABS 1	7.5				7.5			V-2	23.5
ABS 1		15			15			V-0	30.0
ABS 1			15		15			V-0	27.0
ABS 1				15	15			V-0	27.0
PA 6	10				5			V-0	n.d.*
PA 6-GV	10				5			V-0	n.d.*
PBT-GV	10				5	0.15	0.20	V-0	28.0

*n.d. = 측정되지 않음

표 3은 ABS 속의 본 발명에 따르는 상승작용성 방염성 배합물을 오버헤드 통기없이 55℃±5℃의 흑체(black body)온도에서 수프락스(Suprax) 필터가 장착된 ᴿ선테스트(Suntest) 장치로 인조광에 노출시킨 결과를 브롬 함유 방염 조성물을 함유하는 시판 ABS와 비교하여 나타낸다. 평가 기준은 황색도 지수(YI)로서 측정한 변색이다. 또한, UL 94에 따르는 시험을 수행하고 LOI값을 측정한다.

[표 3]

중합체	MEPAL [%]	호스타플람 AP 422 [%]	LS 1 [%]	LS 2 [%]	UL 94에 따른 분류 (1.6mm)	LOI [%]	0시간 후의 YI	500 시간 후의 YI	1100 시간 후의 YI	1600 시간 후의 YI
ABS 1			0.5	0.5	분류 불가능	19	51	39	48	65
ABS 1	12.5	12.5	0.5	0.5	V-0	26	68	50	52	55
ABS II			0.5	0.5	V-1	25.5	29	94	101	102

실시예는 매우 우수한 방염 효과가 본 발명에 따르는 포스핀산염과 상승제 B를 배합하여 달성됨을 나타낸다. 또한, UV 흡수제와 배합한 입체 장애 아민(HALS = 장애 아민 광 안정화제)을 포함하는 통상적인 광 안정화제의 효력은 손상되지 않는다.

발명의 효과

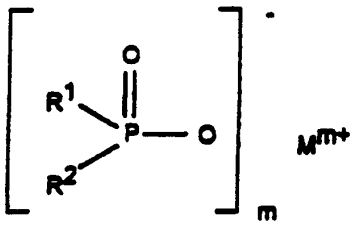
본 발명은 포스핀산염 및/또는 디포스핀산염 및/또는 이들의 중합체를 질소 함유 포스페이트와 배합하여 매우 우수한 방염 효과를 나타내는 중합체용, 특히 ABS용 상승작용성 방염성 배합물을 제공한다.

(57) 청구의 범위

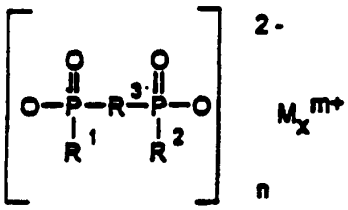
청구항 1.

성분 A로서 화학식 1의 포스핀산염, 화학식 2의 디포스핀산염 및 이들의 중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 함유하고, 성분 B로서 화학식 3 또는 화학식 4의 질소 함유 포스페이트를 함유하는, 중합체용의 상승작용성 방염성 배합물.

화학식 1



화학식 2



화학식 3

$(NH_4)_yH_{3-y}PO_4$

화학식 4

$(NH_4PO_3)_z$

위의 화학식 1, 2, 3 및 4에서,

R^1과 R^2는 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_6-알킬 또는 페닐이고,

R^3은 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_{10}-알킬렌, C_6-C_{10}-아릴렌, 알킬아릴렌 또는 아릴알킬렌이며,

M은 칼슘, 알루미늄 또는 아연 이온이고,

m은 2 또는 3이며,

n은 1 또는 3이고,

x는 1 또는 2이며,

y는 1 내지 3이고,

z는 임의의 수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, R^1과 R^2가 C_1-C_4-알킬이고, R^3이 C_1-C_6-알킬렌 또는 페닐렌이며, M이 알루미늄 이온인 방염성 배합물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 B가, 쇄 길이가 100을 초과하는 암모늄 폴리포스페이트를 포함하는 방염성 배합물.

청구항 4.

제1항에 따르는 방염성 배합물을 사용하여 중합체에 난연성을 부여하는 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 성분 A와 성분 B가 서로 독립적으로, 제조된 중합체 화합물의 중량을 기준으로 하여, 각각 1 내지 30중량%의 농도로 사용되는 방법.

청구항 6.

제4항에 있어서, 성분 A와 성분 B가 서로 독립적으로, 제조된 중합체 화합물의 중량을 기준으로 하여, 각각 3 내지 20중량%의 농도로 사용되는 방법.

청구항 7.

제4항에 있어서, 성분 A와 성분 B가 서로 독립적으로, 제조된 중합체 화합물의 중량을 기준으로 하여, 각각 5 내지 15중량%의 농도로 사용되는 방법.

청구항 8.

제1항에 따르는 방염성 배합물을 함유하는 방염가공된 플라스틱 성형재료.

청구항 9.

제8항에 있어서, 플라스틱이 ABS인 방염가공된 플라스틱 성형재료.

청구항 10.

제4항에 있어서, 중합체가 ABS인 방법.