



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0042159  
(43) 공개일자 2015년04월20일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C08K 3/32</i> (2006.01) <i>C08K 5/00</i> (2006.01)<br/> <i>C08K 5/523</i> (2006.01) <i>C08L 27/06</i> (2006.01)<br/> (21) 출원번호 10-2014-7036953<br/> (22) 출원일자(국제) 2012년07월17일<br/> 심사청구일자 없음<br/> (85) 번역문제출일자 2014년12월30일<br/> (86) 국제출원번호 PCT/IB2012/001392<br/> (87) 국제공개번호 WO 2014/013284<br/> 국제공개일자 2014년01월23일</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>이탈마치 케미칼스 에스피에이</b><br/> 이탈리아, 제노바, 7/13 - 토리 피아네 - 산 베니그노, 비아 피에트로 치에사<br/> (72) 발명자<br/> <b>주첼리 유고</b><br/> 이탈리아, 제노바, 아이-16149 산 베니그노, 토리 피아네, 7/13, 비아 피에트로 치에사, 이탈마치 케미칼스 에스피에이 내<br/> (74) 대리인<br/> <b>김윤배, 이상목, 강철중</b></p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **PVC 난연성 조성물**

**(57) 요약**

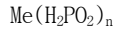
본 발명은 PVC 제제 내에 난연제로서 사용될 수 있고 소망하는 난연제 특징을 계속 유지하면서 동일한 제제 내에서 삼산화 안티몬 또는 임의의 다른 안티몬계 화합물을 완전하게 대체할 수 있는 적어도 하나의 난연제 화합물로 이루어진 가소화 폴리염화비닐 수지 조성물에 관한 것이다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 식을 갖는 적어도 하나의 무기 차아인산염,



(식 중, Me는 금속이고 "n"은 금속 Me의 원자수에 따른 1~4 범위의 정수임.) 추가로 통상적인 첨가제로서 안정화제, 이차 안정화제, 윤활제, 충전제, 착색제를 포함하는 폴리염화비닐(PVC) 수지 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 Me는 원소 주기율표의 I, II, III 및 IV족에 속하는 원자 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 PVC 수지 조성물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 금속 Me는 차아인산 알루미늄, 차아인산 칼슘, 차아인산 망간, 차아인산 마그네슘, 차아인산 아연, 차아인산 바륨 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 PVC 수지 조성물.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 금속 Me는 차아인산 알루미늄, 차아인산 칼슘 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 PVC 수지 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 다음 중 적어도 하나의 추가 성분으로서 1차 가소제, 1차 FR 가소제, 2차 가소제, 2차 FR 가소제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 PVC 수지 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 PVC는 현탁 등급의 PVC, 에멀전 등급의 PVC, 벌크 중합된 PVC, 코폴리머 PVC, 또는 염소화 PVC(CPVC) 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 PVC 수지 조성물.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, 상기 1차 가소제는 프탈레이트 가소제인 것을 특징으로 하는 PVC 수지 조성물.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 1차 가소제는: 디옥틸프탈레이트(DOP), 디이소노닐프탈레이트(DINP), 트리옥틸트리멜리테이트(TOTM), 디이소테실프탈레이트(DIDP), 디이소트리테실프탈레이트(DITP) 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 PVC 수지 조성물.

#### 청구항 9

제5항에 있어서, 상기 1차 가소제는 비프탈레이트 가소제인 것을 특징으로 하는 PVC 수지 조성물.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 안정화제 및 이차 안정화제는 금속염, 비누 또는 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 PVC 수지 조성물.

#### 청구항 11

제5항에 있어서, 상기 1차 FR 가소제는 트리아릴인산 에스테르, 알킬디아릴 인산 에스테르, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 인산 에스테르계 가소제인 것을 특징으로 하는 PVC 수지 조성물.

#### 청구항 12

제5항에 있어서, 상기 2차 가소제는 방향족 탄화수소, 파라핀 오일 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 PVC 수지 조성물.

#### 청구항 13

제5항에 있어서, 상기 2차 FR 가소제는: 염소화 오일, 염소화 파라핀, 브롬화 프탈레이트 또는 비프탈레이트 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 PVC 수지 조성물.

#### 청구항 14

제5항에 있어서, 삼산화 안티몬이 없는 것을 특징으로 하는 PVC 수지 조성물.

#### 청구항 15

하기 식을 갖는 적어도 무기 차아인산염을 가소화의 폴리염화비닐(PVC) 수지 조성물에서 난연제로 사용하는 방법.



(식 중, Me는 금속이고 "n"은 가소화 폴리염화비닐(PVC) 수지 조성물 내에 난연제로서 금속 Me의 원자수에 따른 1~4 범위의 정수임.)

#### 청구항 16

제1항에 기재된 가소화의 폴리염화비닐(PVC) 수지 조성물을 PVC계 화합물의 제조에 사용하는 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 삼산화 안티몬이 없는 난연성 가소화 PVC 조성물에 관한 것이다.

### 배경 기술

폴리염화비닐(PVC)은 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 다음으로 3번째로 가장 널리 생성되는 플라스틱이고, 건설에 사용될 수 있다. 이것은 가장 널리 사용되는 프탈레이트인 가소제를 첨가하여 부드럽고 보다 유연하게 제조될 수 있고, 이 형태로 이것은 의류와 덮개, 고무를 대체하는 전기 케이블 피복, 공기주입식 제품 및 다수의 응용 분야에서 사용된다. 프탈레이트에 대한 지속적인 조사는 가소제 생산자가, 일반적으로 "비프탈레이트 가소제"라 불리는 대체 가능하고 분명하게 안전한 가소제를 연구하고 개발하는데 집중하게 한다.

PVC는 본질적으로 방염성이 있다. PVC는 높은 염소 함량(57중량%)으로 인해, 높은 수준으로 가연성 조정제를 함유하지 않는다면 정상적인 환경에서 연소되지 않을 것이다. 이러한 내연소성은 PVC를 화재 안전이 문제되는 많은 응용분야에서 선택의 재료에 있게된다.

그 자체로서 PVC는 뛰어난 방염성을 갖고 있지만, PVC 폴리머에 유연성을 부여하기 위해 사용되는 대다수의 가소제들은 이러한 중요한 기술적 특징을 손상시킬 수 있다.

따라서, 유연성을 위해서 PVC 폴리머에 가소제를 첨가하고 유연성이 문제되는 많은 다른 응용분야에 사용될 경우, 최종의 PVC 폴리머가 만족스러운 방식으로 적어도 난연성이 있도록 하기 위해서는 적합한 방염제(FR)를 함께 첨가해야 한다.

가장 많이 사용되는 난연제를 이하에 나열하였다.

**삼산화 안티몬**은 다년간 사용되어 온 아마도 가장 중요한 PVC용 난연제이다. 이 기술적 특징을 위한 가장 합리적인 메카니즘은 PVC가 연소될 때 방출하고, 산염화 안티몬이 삼염화 안티몬으로 분해될 때 형성되는 HCl과 삼산화 안티몬이 반응한다는 사실에 기초한 것이다. 삼염화 안티몬은 283℃의 비점을 갖고 PVC 연소 중에 가스상에 관여한다고 생각되므로 화염에 염소 첨가 공급원을 도입하고 있다. 이것은 PVC 내에 삼산화 안티몬의 사용이 일반적으로 연기 레벨을 상승시키는 이유를 설명할 수 있다.

- [0008] 또한, 브롬을 함유하는 PVC 제제 내에 삼산화 안티몬은 이점을 생산한다.
- [0009] PVC 제제 내에 흔히 사용되는 **브롬계 난연제**의 예로는, 예를 들면 US4,397,977에 예시로 기재되어 있는 테트라브로모 디옥틸프탈레이트와 같은 브롬 처리된 프탈레이트 에스테르이다. 거의 모든 브롬 처리된 난연제가 PVC 첨가의 난연제를 제공함에도 불구하고, 이들 난연제 화합물의 사용과 연관된 중요한 문제는 PVC 매트릭스와의 상용성 및 화합물 안정성에 대한 효과이다.
- [0010] **염소화 파라핀**은 유연한 PVC 제제 내에 사용되는 것이 발견된다. 브롬 처리된 프탈레이트 에스테르와 같이, 염소화 파라핀은 유연한 PVC 제제의 제조에 2차 가소제로서 사용되고 연소를 저해하기 위해서 할로겐을 기상으로 방출시키는 작용을 한다. 40%~60% 범위의 염소 함량을 가진 염소화 파라핀은 PVC 제제 내에 흔히 사용되는 것이지만, 그것들은 염소 함량의 다양한 범위에서 이용 가능하다. 70중량%의 염소화로 강제 염소화 파라핀은 그들의 긍정적인 독성 프로파일로 인해 미래에 사용될 가능성이 높다. 염소화 파라핀은 부분적으로 삼산화 안티몬 대신 사용될 수 있다.
- [0011] **붕산 아연**은 부분적으로 삼산화 안티몬을 대신하며 PVC 내에서 난연제 성분으로서 사용될 수 있다.
- [0012] 함수 광물은, 예를 들면 알루미늄 삼수화물 또는 수산화 마그네슘은 PVC 폴리머 내에서 난연제로서 매우 효과적일 수 있다. 그러나, 최종 PVC 제제 내에 이들 성분의 양에 따라, 너무 딱딱하게 되어 최종 생성물의 유연성에 악영향을 미칠 수 있다. 함수 광물은 연소시 구속된 물 그램분자를 방출하여 화염 전면을 급냉시키는 작용을 한다.
- [0013] **인산 에스테르** 가소제는 아마도 PVC 내에서 활발하게 사용된 첫번째 난연성 첨가제이었다. 가소제로서 인산 에스테르를 사용하여 얻어지는 와이어 및 케이블 절연 제품은 2차 세계대전 중에 군수 분야에 사용되었다. 요즘에는, 인산 에스테르 가소제는 맑고 유연한 PVC 제제에서 초기 난연제로서 사용되고 있다. 또한, 이들은 유연한 필름, 시트화, 및 화염 시험 요구 조건이 통상의 무기 난연성 제품으로 부합 수 없는 다른 중요한 응용분야의 제조에 사용되고 있다.
- [0014] 폴리브덴산 아연, 옥타폴리브덴산 암모늄의 **폴리브덴 화합물** 또는 히드록시주석산 아연 또는 주석산의 **주석 화합물**은 연기 부전도성의 이로운 효과를 주는 난연제이다. 이들은 부분적으로 또는 전체적으로 삼산화 안티몬 대신해서 사용될 수 있다.
- [0015] 이들 각각의 재료들이 여러 중요한 결점을 보이고 있지만, 우수한 방염성을 얻기 위해서 난연제의 시너지 조합 또는 시너지 성분의 상이한 조합(EP0317849, JP-A-58-1856-37, FR 2448544, US 6087428, EP 900294, W091/01348 참조) 또는 심지어 삼산화 안티몬의 제외 및/또는 낮은 연기 부전도성을 가진 PVC 난연제 조성물(US 6245846, US 5342874, US 2010/0003879, US 5227417, US 4272427 참조)을 사용하여 여러 가지 문제점들을 해결할 수 있다.
- [0016] 요즘에, 안티몬은 상당히 고가이고, 광산 생산의 2000년 비율로 그것은 30년 이하 동안 허용될 수 있다(소스: 미국 내무부, 미국 지질 조사, 공개 보고 03-019).
- [0017] 환경 및 유독성의 전 세계적인 글로벌 우려를 증가시키는 가장 중요한 것은 유럽에서 잠재적 발암 효과에 대한 물질을 인간에 유해한 물질로서 3개의 카테고리로 분류되는 삼산화 안티몬에 유효하고 상당한 대안으로서 사용될 수 있는 난연제 첨가제를 추구하는 산업을 주도하는 것이다(JOCE, 1994). 최근에, 유럽 의회는 환경에 대하여 실행하고, 전기 장비용 유해 물질을 제한하기 위한 우선순위 목록인 RoHS의 "Annex III"에 삼산화 안티몬을 넣었다.
- [0018] 결과적으로, PVC 제제 내에 삼산화 안티몬을 대신할 수 있는 실제적이고 효과적인 대안 난연제를 발견하는 것이 중요하다.
- 발명의 내용**
- [0019] 본 발명의 목적은 PVC 제제 내에 난연제로서 사용될 수 있고, 소망하는 난연 특성을 계속 유지하면서 동일한 제제 내에서 삼산화 안티몬 또는 임의의 다른 안티몬계 화합물을 완전하게 대체할 수 있는 난연제 화합물을 제공하는 것이다.
- [0020] 본 발명의 추가적인 목적은 동일한 제제 내에서 삼산화 안티몬 또는 임의의 다른 안티몬계 화합물을 대체할 수 있는 PVC 제제에 적합한 난연제 화합물의 사용을 제공하는 것이다.

[0021] 본 발명의 다른 목적은 가공성, 매우 양호한 화학적 및 물리적 특성 및 감소된 연기 밀도를 만족시키는 것을 특징으로 하는 삼산화 안티몬이 없는 난연성의 가소화 PVC 제제를 제공하는 것이다.

[0022] 본 발명의 또 다른 목적은 국제적 요구 조건에 따라 화염을 지연시키고 삼산화 안티몬이나 임의의 다른 안티몬계 화합물이 없는 PVC 물품을 제공하는 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] PVC 제제 내의 필수 성분은: PVC 수지, 1차 가소제, 1차 FR(난연성) 가소제, 2차 가소제 또는 중량제, 2차 FR(난연성) 가소제, 안정화제, 이차 안정화제, 윤활제, 충전제, 착색제, 난연제, 다른 첨가제이다.

[0024] PVC 수지

[0025] PVC 수지의 제조에 사용되는 중합 방법에 따라 함께 그룹화된 다른 종류의 PVC 수지가 있다. 예를 들면, 현탁 등급의 PVC, 에멀전 등급의 PVC, 벌크 중합된 PVC, 코폴리머 PVC, 염소화 PVC(CPVC) 등이 있다.

[0026] 현탁 등급의 PVC는 가장 널리 확산된 타입으로서, 물에 현탁된 모노머 형태에서 염화 비닐의 액적을 중합하여 얻어진다. 중합이 완료될 때, 슬러리를 원심 분리하고 이렇게 얻어진 PVC 케이크를 특수 열 시스템으로 약하게 건조시켜서 불안정한 수지의 열 분해를 방지한다. 입자들은 가소제가 쉽게 흡수되게 다공성 구조를 갖는다. PVC 입자의 구조는 적당한 현탁제 및 중합 촉매를 선택함으로써 조정될 수 있다. 소형의 다공성 타입은 PVC 파이프, 창문, 외장용 자재, 배관과 같은 고부피의 강성 또는 경질 PVC 분야에 광범위하게 사용된다. 현탁 등급의 굵은 입자 크기 및 대형의 다공성 구조는 대신 다량의 가소제를 흡수할 수 있음으로써, 예를 들면 80℃와 같은 비교적 저온에서 건조 배합물을 형성할 수 있다.

[0027] 에멀전 등급의 PVC는 페이스트 등급의 수지에 해당하며 플라스틱화에 대해서 거의 독점적으로 사용된다. 페이스트 등급의 수지는 수중에서 PVC의 에멀전을 분무 건조하여 생성되는 극미세 입자 크기의 PVC이다. 페이스트 등급의 수지는 생성되는데 훨씬 많은 에너지를 필요로 하고 현탁 수지보다 상당히 고가이다. 페이스트 등급의 수지는 그 내에서 유화 화학 물질 및 촉매를 운반한다. 따라서, 그것은 현탁 중합 또는 벌크 중합 PVC보다 순도가 떨어진다. 페이스트 등급의 수지 플라스틱화의 전기적인 특성은 현탁 수지 화합물보다 훨씬 불량하다. 선명도는 현탁액 또는 벌크 PVC에서의 동일한 파라미터보다 불량하다. 페이스트 등급의 수지는 구조가 조밀하여 실온에서 가소제를 더 많이 흡수할 수 없다. 경화시 가소제를 수지로 유도하는데 160-180℃를 초과하는 온도가 요구된다.

[0028] 벌크 중합 PVC는 유화제 또는 현탁제를 사용하지 않기 때문에 PVC 수지의 가장 순수한 형태를 제공하는 중합에 의해 얻어진다. 이렇게 얻어진 PVC 제제는 주로 투명한 응용분야에 사용된다. 이들은 주로 낮은 K값 그룹에서 이용 가능하게 제조된다.

[0029] 코폴리머 PVC는 독특한 특성을 가진 수지의 범위를 제공하기 위해서 염화 비닐을, 예를 들면 비닐 아세테이트와 같은 코모노머와 공중합시킬 때 얻어지며, 이들은 점착제 또는 코팅제로 사용된다.

[0030] PVC 수지는 K값, 분자량 및 중합도의 지표에 의해서 분류된다.

[0031] K70-75는 최고의 기계적 특성을 제공하지만 가공이 보다 어려운 높은 K값 수지이다. 이들은 동일한 연질을 위해서는 더 많은 가소제가 필요하다.

[0032] K65-68은 가장 인기있는 중간 K값 수지이다. 이들은 양호한 기계적 특성 및 가공성을 갖는다.

[0033] K58-60은 낮은 K값 수지이다. 이들의 기계적 특성은 상당히 만족스럽지 않지만, 가공성은 가장 용이하다.

[0034] K50-55는 약간의 수율을 위해서 특별히 만들어진 것이며, 가공성이 가장 용이하다.

[0035] 염소화 PVC(CPVC)는 자유 라디칼 염소화 반응을 통해서 염소화된 PVC이다. 이 반응은 다양한 접근법을 이용하여 열 또는 UV 에너지의 적용으로 일반적으로 개시된다. 이 과정에서, 염소 가스는 자유 라디칼 염소로 분해되어 후 생성 단계에서 PVC와 반응하고, 본질적으로 염소와 함께 PVC 내에서 수소의 한 부분을 대체하게 된다. 이 방법에 따라, 염소의 변화량은 최종 특성을 미세 조정하기 위한 측정 방법을 가능하게 하는 폴리머에 도입된다. 염소 함량은 제조업체마다 달라질 수 있고; 대부분의 상업적인 CPVC 수지는 63%~69%의 염소 함량을 갖지만, 기본은 낮게는 PVC 56.7질량%, 높게는 74질량%로 할 수 있다.

[0036] 1차 가소제

[0037] 가소제는 경질 PVC 수지를 보다 연질로 만든다. 1차 가소제는 PVC 수지와 양호한 상용성을 갖고 다량으로 흡

수될 수 있다. 특별한 경우에, 1차 가소제를 140-150 phr 까지 극히 연질의 제품을 위해 PVC 제제에 넣을 수 있다. Phr은 PVC 수지의 100중량부 당 성분의 중량부로 정의된다. 거의 모든 가소제는 액체이고 가열 믹서를 통해서 현탁 수지에 흡수되어야 한다. 고속 믹서(이것은 혼합하면서 마찰열을 발생함)는 가장 인기있는 타입의 건조 블랜딩 장비이다. PVC용 1차 가소제는 선택이 광범위하다. 가소제로서 만족해야 하는 일부 요구 조건은 다음과 같다: PVC와의 높은 상용성, 양호한 플라스틱 특성, 낮은 휘발성, 양호한 에이징 특성, 비전해질.

[0038] 가장 인기있는 1차 가소제는 프탈레이트 에스테르이다. 프탈산은 각종 알콜과 반응하여 1차 가소제로서 사용할 수 있는 프탈레이트계를 생성하며, 그 중에서 가장 인기가 있는 것은 디옥틸프탈레이트(DOP)이다.. 다른 중요한 1차 가소제는 다음과 같다:

[0039] DINP= 디이소노닐프탈레이트

[0040] TOTM= 트리옥틸트리멜리테이트

[0041] DIDP= 디이소데실프탈레이트

[0042] DITP= 디이소트리데실프탈레이트이다.

[0043] 저온 내성이 요구되는 PVC 화합물은 프탈산 에스테르와 디옥틸아디페이트(DOA), 디옥틸아젤레이트(DOZ) 또는 디옥틸세바케이트(DOS)와 같은 디카르복실산과 조합하여 제조할 수 있다. 알콜의 탄소 원자의 수는 특성을 변경하는데 중요하다.

[0044] 비프탈레이트 가소제는 다년간 사용되는 대표적인 프탈레이트와 비교해서 몇가지 유리한 독성 프로파일로 인해 성장하고 있다. 예를 들면, 디이소노닐 시클로헥산 디카르복실레이트(DINCH)는 장난감의 제조, 의료 기기, 및 식품 포장과 같은 독성에 대한 노출 및 노출 문제가 크게 우려되는 민감한 응용 분야에 사용되기 위해 개발되었다. 구연산염(또는 구연산 에스테르)도 그들의 양성의 독성을 나타내므로 민감한 응용 분야에 사용되는 것이 승인되었다. 구연산염은 의약 정제 코팅, 의료 기기, 식품 포장(즉, 비닐 필름 랩), 및 화장품 제제(즉, 샴푸, 데오드란트, 및 방향제)와 같은 응용 분야에 사용되도록 승인되어 왔다. 테레프탈레이트 가소제는 비프탈레이트 가소제의 또 다른 예이다.

[0045] 1차 FR(난연제) 가소제

[0046] 인산 에스테르계 난연성 가소제가 대부분 가연성의 성분, 즉 가소제 자체의 사용을 효과적으로 대신 및 방지하고 있다. 흔히 이용 가능한 인산 에스테르 가소제는 3가지 주요 타입: 트리알릴 인산 에스테르, 알킬디아릴 인산 에스테르, 및 이들의 혼합물이 있다. 대부분 인산 에스테르 가소제가 1차 가소제로서 사용될 수 있지만, 이들은 최소한의 부가로 소망하는 성능을 얻기 위해서 대개 저가의 프탈레이트 에스테르 가소제와 배합된다. 이 배합물은 표준 가소제보다 상당히 고가일 필요가 있고, 저온 특성이 불량한 것을 특징으로 하는 것이 요구된다. 이들은 비착색이므로 맑은 난연성 제제를 얻을 수 있다는 추가적인 이점을 갖는다.

[0047] 2차 가소제(또는 증량제)

[0048] PVC 제제의 비용을 최적화하기 위해서, 방향족 탄화수소 또는 파라핀유와 같은 2차 가소제(증량제로도 표시함)가 사용된다. 이행성을 일으키는 낮은 상용성과 불량한 저온 특성을 갖고 있기 때문에 2차 가소제를 PVC의 가소제만으로 사용하는 것은 불가능하므로 1차 가소제와 함께 사용해야 한다.

[0049] 2차 FR(난연성) 가소제

[0050] 염소화 파라핀 또는 염소화 오일과 같은 할로젠을 함유하는 2차 가소제가 사용된다. 염소화 파라핀 또는 오일은 난연제 역할을 한다. 염소화 파라핀은 점성이 있고 제한된 상용성을 갖는다. 염소화 파라핀을 사용할 경우, 동일한 정도의 가소화를 보장하기 위해 1차 가소제를 그것과 동일한 염소화 파라핀을 2배로 대체하는 것이 필요하다. 염소화 오일은 낮은 점성이고 가소화 효율은 더 좋지만, 젤화 비율에 악영향을 준다. 특히 삼산화 안티몬과 조합된 염소화 파라핀은 열 및 광 안정성 및 내한성에 부정적인 효과를 갖는다. 또한, 테트라브로모 디옥틸 프탈레이트와 같은 브롬 함유 화합물은 난연제 PVC 제제 내에 2차 가소제로서 사용되는 것이 밝혀졌다. 이러한 브롬 처리된 화합물의 1차 난연제 메카니즘은 연소를 억제하기 위해서 할로젠을 증기상으로 방출시킨다. 연소시 보통 PVC로부터 방출되는 염소보다 브롬이 증기상에서 더 활성을 보이는 경향이 있기 때문에 이러한 가소제를 유연한 PVC 제제에 사용될 경우 종종 난연성의 향상을 나타낸다. 테트라브로모 디옥틸 프탈레이트는 그의 브롬 함량 때문에 연소 중에 다른 가소제보다 더 많은 연기를 생성하는 경향이 있다.

[0051] 안정화제 및 이차 안정화제



- [0052] PVC는 가공을 위해서는 가공 온도에서 요구되는 열의 활성화에 대하여 안정화 되어야 한다. PVC가 순수 폴리머로서 가공될 경우, 성형 또는 압출(150℃-200℃)을 위한 요구되는 온도에서 신속하고 완전하게 분해될 것이다. 열안정화제의 첨가에 의해 필요한 보호가 제공된다. PVC 분자는 열 및 광에 불안정하다. 가열하는 PVC는 기체 상태에서 염산을 유리하여 폴리머 사슬을 파괴한다. HCl은 다량의 부식성 HCl을 방출하여 추가적인 분해를 촉매한다. 이 촉매 반응은 약 100℃에서 시작하지만, 180℃에서 표시된 갈색이 몇 분 후에 발생한다.
- [0053] 대부분의 안정화제는 HCl과 반응하는 금속 원소를 함유하고 추가적인 분해를 억제한다. 이들은 금속염, 비누 또는 복합체이다. 열 안정화제는 탈염화수소 및 자동 산화를 지연시키고 폴리머 쇄의 보다 안정한 기에 대한 구조적인 결함을 대체함으로써 분열을 감소시키고, 방출되는 염화 수소를 제거하며 분해 공정 중에 형성되는 자유라디칼을 차단한다. PVC 안정화제의 주요 클래스는 이차 안정화제, 산화 방지제, 용제, 윤활제 등과 금속 비누의 복합 혼합물이다. 대부분 사용되는 금속 혼합물은 Ba/Zn 및 Ca/Zn이다. 혼합된 금속 안정화제는 액체 또는 고체일 수 있다.
- [0054] 에폭시화 대두유는 때때로 Ca/Zn 안정화제 이외에 사용되는 이차 안정화제의 예이다. 자외선에 대한 노출은 폴리머 사슬을 파괴하지만, 열 분해보다 느리다. UV 안정화제는 일반적으로 290-315 nm 범위의 UV 방사선에 대해 높은 흡수 계수를 갖고, 이들 효과는 비교적 낮은 혼입 레벨에서 발휘한다.
- [0055] 윤활제
- [0056] 윤활제는 가공 첨가제이다. 윤활제 작용 및 효과는 외부와 내부로 나눌 수 있고, 일부 윤활제는 모든 기능을 결합할 수 있다. 외부 윤활제 효과는 고열 PVC 조성물과 가공기의 표면 간의 마찰 및 점착 계수를 감소시키는 것이다. 기본적인 내부 윤활제 효과는 조성물의 내부 마찰을 감소시키는 것이고, 이것은 용융 점도를 감소시킨다. 경질 PVC 조성물은 일반적으로 내부 및 외부 윤활제 모두를 요구하는 반면, 보통 PVC-P에서는 외부 윤활제만을 고려하며, PVC-P와 같은 경우에 가스제는 내부 윤활제도 제공할 것이다.
- [0057] 충전제
- [0058] 특정 광물, 특히 일부 자연적으로 발생하는 규산염 및 천연 탄산염이 대부분 널리 사용되는 PVC용 충전제의 일부이다. 이들은 예를 들면 와이어 및 케이블용 절연 및 채킷 포물리로 사용되며 화합물의 가격을 떨어뜨리고 전기뿐만 아니라 다른 특성을 향상시킨다. 탄산 칼슘은 PVC 질량의 유량 및 가공 동작에 유리한 효과를 제공할 수 있다. 분필, 석회석 및 각종 섬도의 대리석과 같은 주로 탄산 칼슘 타입이 효율적으로 사용된다. 이들의 표면은 처리되거나 처리되지 않을 수 있다. 처리된 표면은 충전제 재료의 가스제 흡수를 감소시킨다.
- [0059] 난연제
- [0060] 고체 미립자의 형태로 존재하는 것들 중에서, 가장 흥미로운 것은 삼산화 안티몬 및 붕산 아연과의 혼합물이다. 이들은 낮은 비율(약 10 phr까지)로 사용하고, PVC의 기계적 및 물리적 특성에 심하게 영향을 미치지 않는다. 삼산화 안티몬은 백색 안료 역할을 한다. 따라서, 그 사용은 PVC 제제의 착색에 극적 효과를 갖는다. 상기 효과는 붕산염과 함께 사용될 경우 부분적으로 감소된다. 삼산화 안티몬 입자 크기는 조등급은 낮은 불투명도로서 안료 특성에서 역할을 하며 부가되는 안료의 사용을 감소시키는 것이 가능하다.
- [0061] 삼산화 안티몬의 안료 특성이 문제가 되는 응용분야에서, 오산화 안티몬 및 안티몬산 나트륨은 이용 가능한 옵션이다. 이들 재료가 삼산화 안티몬보다 더 고가이지만, 그들은 반투명하고 투명한 제제에 모두 사용된다. 삼산화 안티몬을 함유하는 폴리머에 대하여, 이들은 주로 폴리머계 시스템의 것과 유사한 굴절률을 최종 재료에 부여할 수 있다.
- [0062] 기계적 특성뿐만 아니라 PVC의 특정한 다른 특성에 대한 효과가 고려될 수 있도록 알루미늄 또는 수산화마그네슘과 같은 금속 수화물과 함께 실질적인 부가(예를 들면, 약 40-100 phr 또는 그 이상)가 이들 첨가제의 효과를 실현하는데 필수적이다.
- [0063] 놀랍게도, 본 발명의 목적은 차아인산 금속염 또는 무기 포스핀산염이라 명명되는 적어도 무기 차아인산염, 추가로 통상적인 첨가제로 이루어진 가소화 PVC 수지 조성물에 의해 달성된다.
- [0064] 무기 포스핀산염 또는 무기 차아인산염(인 원자가 상태= +1)이라 불리는 차아인산 금속염은 폴리머에 대한 효과적인 할로겐이 없는 난연성 첨가제로서 알려져 있다.
- [0065] 차아인산염은 하기 화학식을 갖는다.

- [0066]  $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_2)_n$
- [0067] 식 중, 'Me'는 금속이고, 'n'은 금속 Me의 원자수에 따른 1~4 범위의 정수이다. 금속은 원소 주기율표의 I, II, III 및 IV족에 속하는 임의의 원자이다.
- [0068] 나트륨 및 칼슘의 차아인산염은 상업적으로 널리 이용할 수 있으며 보통 황색 인에 이에 상응하는 금속 수산화물을 반응시킴으로써 생성되며, 예를 들면:
- [0069]  $\text{P}_4 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{CaHPO}_3 + \text{PH}_3$
- [0070] 칼슘 및 나트륨 이외에 다른 금속의 차아인산염은 금속 수산화물에서 차아인산 반응을 통하거나 이에 상응하는 수용성 금속염과의 교환 반응에 의해서 보통 생성된다(예를 들면, "Hypophosphorus Acid and its salts", Russian Chemical Review, 44(12), 1975 참조).
- [0071] 차아인산염을 함유하는 열가소성 폴리아미드 성형 재료는 종래 기술에 기재되어 있으며, 예를 들면 WO 09/010812 및 WO 2005/075566가 있다.
- [0072] WO 09/010812에 의하면, 무기 수화물 및/또는 유기염으로 코팅된 차아인산염을 포함한 폴리머 조성물, 특히 폴리에스테르 또는 폴리아미드는 양호한 난연 성능을 나타내지만, 동시에 비코팅된 차아인산염을 포함하는 상응하는 폴리머 조성물과 비교해서 폴리머 분해는 감소하는 것으로 나타났다.
- [0073] WO 2005/075566에 의하면, 폴리아미드는 1중량%~30중량% 범위의 적어도 차아인산 알루미늄을 포함시켜서 난연제를 제조하고 있다.
- [0074] 그러나, 차아인산염은 PVC 같은 가소된 폴리머를 함유하는 할로겐의 난연제 성분으로서 알려져 있지 않다.
- [0075] 차아인산염의 선택은 다수의 중요한 요인에 영향을 준다. 특히, 적합한 차아인산염은 약 200℃ 이상의 온도에서 용융 처리를 극복하기에 충분한 열 안정성을 특징으로 한다. 이들이 수화물을 형성할 경우에 이에 상응하는 무수물 형태로 사용되어야 하고 이들의 주위 습도에 연속해서 노출될 경우 습기를 흡수하지 않아야 한다. 이러한 차아인산염의 예로는 차아인산 알루미늄(CAS 7784-22-7), 차아인산 칼슘(CAS 7789-79-9), 차아인산 망간(10043-84-2), 차아인산 마그네슘(CAS 10377-57-8), 차아인산 아연(CAS 15060-64-7), 차아인산 바륨(CAS 171258-64-3)이다. 본 발명의 목적에 가장 바람직한 것은 차아인산 알루미늄 및 차아인산 칼슘이다.
- [0076] 화학식  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ 에 해당하는 차아인산 알루미늄은 현재 낮은 습도 레벨, 고순도 및 열가소성 처리에 적합한 다양한 PSD를 가진 백색 가루 형태로 Italmatch Chemicals Spa("Phoslite IP-A")에 의해 현재 생산되고 있다.
- [0077] 화학식  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 에 해당하는 차아인산 칼슘도 현재 Italmatch Chemicals Spa("Phoslite IP-C")에 의해 생성되고 있다.
- [0078] 대부분의 무수 차아인산염으로서 가연성의 분말인 차아인산 알루미늄 및 차아인산 칼슘은 종종 용이하게 운송 및 조작 작업을 보다 쉽게하기 위해 마스터배치 또는 페이스트 형태로 다른 고체 난연제와 배합된 건조 분말로써 시판되고 있다.
- [0079] 차아인산염은 PVC 제제로 사용될 경우 신규한 난연제이다. 이들은 삼산화 안티몬을 제외한 난연제 PVC 제제를 제공하기 위해 이미 존재하는 1차 및 2차 가소제와 함께 사용되는 것이 가능하다. 여러 기술인 실시예는 본 발명의 범위를 더 명확하게 하는 다음의 실험 부분에 존재한다.
- [0080] (실험 부분)
- [0081] 이미 보고된 예에 있어서, 다음 성분들이 사용되었다:
- [0082] PVC 폴리머: PVC K70(BASF)
- [0083] 1차 가소제: DOP(Palatinol DOP),
- [0084] 1차 FR(난연성) 가소제: 알킬 아릴 인산 에스테르(Santicizer 2148)
- [0085] 2차 FR(난연제) 가소제: 염소화 파라핀(Cereclor 70),
- [0086] 테트라브로모프탈레이트 에스테르(BroFlam 45-Z)



- [0087] 안정화제: Ca/Zn(Repak G-NT/7526)
- [0088] 이차 안정화제: 에폭시화 대두유(Reaaflex EP/6)
- [0089] 난연제(FR):  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (PSD=1-1,5 마이크론), Campine Z(PSD 평균=8-13 마이크론을 가진  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ),
- [0090] 붕산 아연(Firebrake ZB),  $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Martinal OL104)
- [0091] 차아인산 알루미늄: (Phoslite IP-A, 현재 Italmatch Chemicals에 의해 제조), 이하 "IP-A"라 표시
- [0092] 차아인산 칼슘: (Phoslite IP-C, 현재 Italmatch Chemicals에 의해 제조), 이하 "IP-C"라 표시
- [0093] 실시예 및 비교예 1-23

[0094] 표 1, 2 및 3에 보고된 성분을 185℃의 온도 및 60rpm으로 10cc 실험실 뱀버리(Braebender)에서 혼합하였다. 압축 성형된 플라스크는 표에 나타난 두께에서 10분 동안 190℃에서 성형하였다. 난연성은 UL-94 절차에 따라 보고하였다. 실험이 V0, V1 및 V2를 충족하지 않을 경우, NC 분류가 제공되었다. 산소 지수(LOI)는 종종 인화성을 표시하기 위해 제공되었다. 이 장치는 일반적인 화합물이 연소될 수 있도록 다량의 산소가 주변 대기에 어떻게 존재해야 하는가를 나타내고, 그래서 물론 높은 LOI는 내연소성이 양호한 것이다. LOI는 ASTM D2863에 따라 측정되었다.

### 표 1

실시예 및 비교예 1-6

	기능	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	실시예 5	실시예 6
PVC-K70	수지	100	100	100	100	100	100
Palatinol DOP	1차 가소제	50	50	50	50	50	50
Repak G-NT/7526	안정화제	3	3	3	3	3	3
Reaaflex EP/6	2차 안정화제	5	5	5	5	5	5
Phoslite IP-C	난연제(본 발명)					3	
Phoslite IP-A	난연제(본 발명)						3
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	난연제		3				
Firebrake ZB	난연제			3			
Martinal OL104	난연제				50		
UL-94 (1,6mm)		NC	V0	NC	V0	V0	V0
LOI (3mm, %)		23,5	27,5	24	26	25,5	26

- [0095]
- [0096] 표 1에 보고된 실시예 및 비교예에 대한 코멘트
- [0097] 비교예 1은 임의의 난연제를 포함하지 않는 표준 PVC 제제(종래기술에 따르지 않고 본 발명에도 따르지 않음)이 1,6 mm 시험편 상에 UL-94에 따라 분류하지 않은 방법을 나타낸다. 비교예 2 및 4는 삼산화 안티몬 및 수산화 알루미늄을 단독으로 선택한 것을 나타내며, UL-94 V0 분류에 도달하고 LOI를 증가시키는데 효과적이다. 그러나, 수산화 알루미늄이 난연제로서 선택되는 제제일 경우, 제제에 첨가되는 필요한 양은 상당히 많다. 실시예 5 및 6은 수산화 알루미늄의 필요한 양과 비교해서 적은 양의 PVC 제제에 그것들이 첨가될 경우라도 LOI를 증가시키고 UL-94 V0 분류를 도달할 경우 차아인산 알루미늄 및 차아인산 칼슘이 단독으로 선택되는 효과적인 방법을 나타낸 것이다
- [0098] 상기 실험 데이터로부터, PVC 제제에 난연제로서 첨가(단독 또는 혼합으로)될 경우 차아인산 알루미늄 및 차아인산 칼슘이 매우 양호한 효과(UL-94 V0 분류)뿐만 아니라 임의의 난연제가 없이 상응하는 제제에 대해서 상당

히 증가된 LOI 값을 제공할 수 있다는 것이 명백하였다. 또한, 차아인산 알루미늄 및 차아인산 칼슘의 요구되는 양은 동일한 UK-94 V0 분류뿐만 아니라 LOI 값을 도달하기 위해서 상응하는 PVC 제제에 필요한 수산화 알루미늄의 양보다 상당히 작다. 비교예 3이 고려되는 범위에서, 난연제로서 봉산 아연의 단독 존재가 UK-94 V0 분류 및 높은 LOI 값을 상응하는 PVC 제제에 부여하기에 충분하지 않다는 것에 주목해야 한다.

표 2

실시에 및 비교예 6-17:

	기능	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11	비교예 12	비교예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17
PVC-K70	수지	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Palatinol DOP	1차 가소제	45	40	25	25	40	25			45	40	25	
Santicizer 2148	1차 FR 가소제	5	10	25	25	10	25	50	50	5	10	25	50
Repak G-NT/7526	안정화제	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Reaflex EP/6	2차 안정화제	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Phoslie IP-A	난연제 (본 발명)									3	3	3	3
Sb2O3	난연제				3				3				
Firebrake ZB	난연제					3	3						
UL-94 (1.6mm)		NC	V0	V0	V0	NC	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
LOI (3mm, %)		24	25	27	30	25	27,5	30	31	26	27	29	33

표 2에 보고된 실시에 및 비교예에 대한 코멘트

표 2의 비교예 6, 7, 8 및 12에 있어서, FR 1차 가소제 화합물(Santicizer 2148)이 임의의 추가적인 난연제가 없더라도 PVC 제제에 난연제 특징을 부여할 수 있는 방법을 나타낸다. 그러나, FR 1차 가소제는 불량한 저온 특성을 특징으로 하고 그것들은 종종 가연성 특성(LOI)을 촉진하기 위한 시너지로서  $Sb_2O_3$ 가 요구된다.

비교예 9, 10, 11 및 13과 비교된 본 발명에 의한 실시예 14~17은 본 발명의 난연제가  $Sb_2O_3$ 의 사용 없이 1차 FR 가소제를 함유하는 가소된 PVC의 FR 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있는 방법을 나타낸 것이다.

표 3

실시에 및 비교예 18-23:

	기능	비교예 18	비교예 19	비교예 20	비교예 21	실시 예 22	실시 예 23
PVC-K70	수지	100	100	100	100	100	100
Palatinol DOP	1차 가소제	50	50	50	50	50	50
Cereclor 70	2차 FR 가소제	10		10		10	
Bro-Flam 45-Z	2차 FR 가소제		10		10		10
Repak G-NT/7526	안정화제	3	3	3	3	3	3
Reaflex EP/6	2차 안정화제	5	5	5	5	5	5
Phoslite IP-A	난연제(본 발명)					3	3
Sb2O3	난연제			3	3		
UL-94 (1,6mm)		NC	NC	V0	V0	V0	V0
LOI (3mm, %)		24	25	28	29,5	27	27,5

[0103]

[0104]

표 3에 보고된 실시예 및 비교예에 대한 코멘트

[0105]

상기 결과는 본 발명에 의한 실시예 22 및 23이 UK-94 V0 분류에 정렬될 뿐만 아니라 임의의 안티몬계 난연제 화합물이 아주 없는 경우에 상당히 높은 LOI 값을 가질 수 있다는 것을 보여주었다.