	<b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2014-0041577 <b>(43) 공개일자</b> 2014년04월04일
<b>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</b> <i>C08L 77/00</i> (2006.01) <i>C08L 79/08</i> (2006.01) <i>C08K 3/02</i> (2006.01) <i>C08K 5/00</i> (2006.01) <i>C08K 5/3492</i> (2006.01) <i>C08K 5/5313</i> (2006.01)		<b>(71) 출원인</b> <b>바스프 에스이</b> 독일 데-67056 루트빅샤펜
<b>(21) 출원번호</b> 10-2013-7034018		<b>(72) 발명자</b> <b>뮐레르-크리스타도로 안나</b> 독일 64646 헤펜하임 테오도어-호이쓰 슈트라쎄 8 <b>괴니히 알렉산더</b> 독일 76646 브루히잘 운테러 플뤼거 1 <b>로트 미하엘</b> 독일 64686 라우테르탈 팔토어백 5
<b>(22) 출원일자(국제)</b> 2012년05월16일 심사청구일자 <b>없음</b>		<b>(74) 대리인</b> <b>특허법인코리아나</b>
<b>(85) 번역문제출일자</b> 2013년12월20일		
<b>(86) 국제출원번호</b> PCT/EP2012/059106		
<b>(87) 국제공개번호</b> WO 2012/163680 국제공개일자 2012년12월06일		
<b>(30) 우선권주장</b> 11167954.4 2011년05월27일 유럽특허청(EPO)(EP)		

전체 청구항 수 : 총 10 항

#### (54) 발명의 명칭 열가소성 몰딩 조성물

#### (57) 요약

본 발명은 하기 성분을 포함하는 열가소성 몰딩 조성물에 관한 것이다: A) 20 내지 98.99 중량% 의 하나 이상의 폴리아미드, B) 하기 축합 생성물로부터 선택되는, 0.01 내지 40 중량% 의 하나 이상의 분지형 폴리이미드: b1) 분자 당 평균 2 개 초과와 이소시아네이트기를 갖는 하나 이상의 폴리이소시아네이트, 또는 b2) 분자 당 평균 2 개 초과와 아미노기를 갖는 하나 이상의 폴리아민, 및 b3) 분자 당 3 개 이상의 COOH 기를 갖는 하나 이상의 폴리카르복실산 또는 그 무수물[0], C) 하기 군으로부터 선택되는, 1 내지 59 중량% 의 하나 이상의 난연제: c1) 인 난연제, c2) 질소 난연제 및 이들의 혼합물, D) 0 내지 50 중량% 의 추가의 첨가제 (이때, 중량비의 합계는 몰딩 조성물에 대해 100 중량% 임).

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기를 포함하는 열가소성 몰딩 조성물:

- A) 20 내지 98.99 중량% 의 하나 이상의 폴리아미드,
  - B) 하기 축합물로부터 선택되는, 0.01 내지 40 중량% 의 하나 이상의 분지형 폴리아미드
    - b1) 분자 당 평균 2 개 초과 의 이소시아네이트기를 갖는 하나 이상의 폴리이소시아네이트, 또는
    - b2) 분자 당 평균 2 개 초과 의 아미노기를 갖는 하나 이상의 폴리아민, 및
    - b3) 분자 당 3 개 이상 의 COOH 기를 갖는 하나 이상의 폴리카르복실산 또는 그 무수물<sub>[0]</sub>,
  - C) 하기 군으로부터 선택되는, 1 내지 59 중량% 의 하나 이상의 난연제
    - c1) 인-함유 난연제
    - c2) 질소-함유 난연제
 및 이들의 혼합물,
  - D) 0 내지 50 중량% 의 추가의 첨가제,
- 이때, 중량비의 합계는 몰딩 조성물을 기준으로 100 중량% 임.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 선택되는 폴리카르복실산 (b3) 이 분자 당 4 개 이상 의 COOH 기를 갖는 폴리카르복실산 또는 관련 무수물을 포함하는 열가소성 몰딩 조성물.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리이소시아네이트 (b1) 이 올리고머성 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 올리고머성 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 올리고머성 이소포론 디이소시아네이트, 올리고머성 디페닐메탄 디이소시아네이트, 삼량체성 톨릴렌 디이소시아네이트 및 상기 언급된 폴리이소시아네이트의 혼합물로부터 선택되는 열가소성 몰딩 조성물.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리아미드 (B) 가 몰 질량  $M_w$  가 1000 내지 200 000 g/mol 인 폴리아미드로부터 선택되는 열가소성 몰딩 조성물.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리아미드 (B) 의 다분산성  $M_w/M_n$  이 1.4 이상인 열가소성 몰딩 조성물.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리아미드 (B) 의 분지도가 10 내지 99.9% 인 열가소성 몰딩 조성물.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 질소-함유 난연제 c2) 가 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 헤테로시클릭 화합물을 포함하는 열가소성 몰딩 조성물.

### 청구항 8

코팅 물질로서의, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 몰딩 조성물의 용도.

## 청구항 9

섬유, 호일 또는 몰딩의 제조를 위한, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 몰딩 조성물의 용도.

## 청구항 10

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 몰딩 조성물을 포함하는 섬유, 호일 또는 몰딩.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 하기 성분을 포함하는 열가소성 몰딩 조성물에 관한 것이다:

[0002] A) 20 내지 98.99 중량% 의 하나 이상의 폴리아미드,

[0003] B) 하기 축합물로부터 선택되는, 0.01 내지 40 중량% 의 하나 이상의 분지형 폴리이미드

[0004] b1) 분자 당 평균 2 개 초과 의 이소시아네이트기를 갖는 하나 이상의 폴리이소시아네이트, 또는

[0005] b2) 분자 당 평균 2 개 초과 의 아미노기를 갖는 하나 이상의 폴리아민, 및

[0006] b3) 분자 당 3 개 이상의 COOH 기를 갖는 하나 이상의 폴리카르복실산 또는 그 무수물<sub>[10]</sub>,

[0007] C) 하기 군으로부터 선택되는, 1 내지 59 중량% 의 하나 이상의 난연제

[0008] c1) 인-함유 난연제

[0009] c2) 질소-함유 난연제

[0010] 및 이들의 혼합물,

[0011] D) 0 내지 50 중량% 의 추가의 첨가제,

[0012] 이때, 중량비의 합계는 몰딩 조성물을 기준으로 100 중량% 임.

[0013] 본 발명은 추가로 코팅 물질로서 및 섬유, 호일 또는 몰딩의 제조를 위한 열가소성 몰딩 조성물의 용도, 및 또한 상기 열가소성 몰딩 조성물을 포함하는 섬유, 호일 또는 몰딩에 관한 것이다.

[0014] 바람직한 구현예가 청구범위 및 상세한 설명에서 발견될 수 있다. 바람직한 구현예의 조합은 본 발명의 범위 내에 있다.

[0015] 난연성 몰딩 조성물의 요건에 대한 관심이 증가하고 있고, 여기서 특히 주목받는 몰딩 조성물은 용융물에서의 양호한 가공성을 갖는 것들이다. 또한, 양호한 열적 안정성을 갖는 몰딩 조성물에 대한 중요성이 증가하고 있다.

### 배경 기술

[0016] 예로서, EP 0 547 809 A1 은 할로겐화 난연제, 실리케이트 충전제, 네오알콕시 티타네이트 화합물 및 폴리에테르이미드 에스테르를 포함하는 난연성 폴리에스테르 몰딩 조성물을 개시한다.

[0017] EP 0921 161 A1 은 차레로 폴리에테르이미드, 방향족 폴리카르보네이트 및 관능기화 폴리실록산을 포함하는 난연성 몰딩 조성물을 개시한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 목적은 매우 양호한 난연성을 갖는 열가소성 몰딩 조성물을 제공하는 것으로 이루어졌다. 게다가, 몰딩 조성물은 양호한 열적 안정성을 가져야 한다. 특히, 몰딩 조성물의 폴리아미드는 에스테르교환을 저해하도록 안정화되어야 한다. 폴리아미드의 에스테르교환은 특히 손상된 기계적 특성을 유도할 것이다.

- [0019] 그러나, 몰딩 조성물은 할로겐-부재(不在), 특히 브롬- 및 염소-부재여야 한다. 또한, 몰딩 조성물은 높은 방향족 함량을 가져야 하며, 그 결과는 특히 몰딩 조성물이 연소시 급격히 탄화되고, 가열시 드롭(drop)을 형성하지 않는 것일 수 있다.
- [0020] 그 의도는 본원에서 특히 할로겐-함유 난연제를 포함하지 않는 몰딩 조성물을 제공하는 것이었고, 본원에서 특히 주목되는 몰딩 조성물은 염소- 및 브롬-부재이다. 인-함유 난연제의 경우에는, 높은 인 안정성에 대한 요건이 존재한다. 또 다른 의도는 가수분해에 저항적인 몰딩 조성물을 제공하는 것이었다.
- [0021] 게다가, 열가소성 몰딩 조성물은 용융물에서의 양호한 기계적 특성 및 양호한 가공성을 갖는 것으로 의도된다.
- [0022] 따라서, 도입부에 정의된 열가소성 몰딩 조성물이 밝혀졌다.

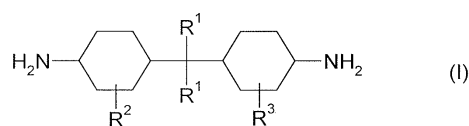
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 맥락에서 "할로겐-부재"는 "International Electronical Commission" (IEC 61249-2-21) 및 "Japan Printed Circuit Association" (JPCA-ES-01-1999)의 정의에 따라 해석되며, 이때 할로겐-부재 물질은 매우 실질적으로는 염소- 및 브롬-부재인 것들이다.
- [0024] 본 발명의 열가소성 몰딩 조성물의 성분 A)는 폴리아미드이다.
- [0025] 폴리아미드는 본원에서 단일- 또는 공중합체일 수 있다. 본 발명은 폴리아미드로서 하나 이상의 선형, 그렇지 않으면 대부분이 분지형인 폴리아미드를 사용할 수 있다. 선형 폴리아미드는 디카르복실산 및 디아민으로부터 제조될 수 있는 것들이다. 다른 한편으로는, 대부분이 분지형인 폴리아미드는 단량체가 2 개 초과인 산기 및/또는 아민기를 포함할 수 있고, 따라서 분지점이 발생할 수 있는 아민 및 카르복실산으로부터 제조될 수 있는 것이다.
- [0026] 본 발명의 열가소성 몰딩 조성물의 폴리아미드는 일반적으로 ISO 307에 따라 25 °C에서 96 중량% 황산 중의 0.5 중량% 용액 중에서 측정되는 고유 점도가 30 내지 350 ml/g, 바람직하게는 40 내지 200 ml/g이다.
- [0027] 바람직한 것은 분자량(중량-평균)이 5000 이상인 반결정 또는 무정형 수지, 예를 들어 US 특허 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 및 3 393 210에 기재된 것들이다.
- [0028] 이들 폴리아미드의 예는 7 내지 13 개의 고리 구성원을 갖는 락탐 유래의 것들, 예를 들어 폴리카프로락탐, 폴리카프릴로락탐 및 폴리라우로락탐, 및 또한 디카르복실산과 디아민과의 반응을 통해 수득한 폴리아미드이다.
- [0029] 사용될 수 있는 디카르복실산은 6 내지 12, 특히 6 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알칸디카르복실산, 및 방향족 디카르복실산이다. 본원에서 언급될 수 있는 산은 몇 개만을 언급하자면 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸디오산, 및 테레프탈산 및/또는 이소프탈산이다.
- [0030] 특히 적합한 디아민은 6 내지 12, 특히 6 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 알칸디아민, 및 또한 m-자일렌디아민, 디(4-아미노페닐)메탄, 디(4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-디(4-아미노페닐)프로판, 2,2-디(4-아미노시클로헥실)프로판 또는 1,5-디아미노-2-메틸헥탄이다.
- [0031] 바람직한 폴리아미드는 폴리헥사메틸렌아디파미드, 폴리헥사메틸렌세바카미드 및 폴리카프로락탐, 및 또한 특히 카프로락탐 단위 함량이 5 내지 95 중량%인 나일론-6/6,6 코폴리아미드이다.
- [0032] 기타 적합한 폴리아미드는 예로서 DE-A 10313681, EP-A 1198491 및 EP 922065에 기재된 바와 같이, 물의 존재 하에 직접 중합으로서 공지된 것에 의해, ω-아미노알킬 니트릴, 예컨대 특히 아미노카프로니트릴(PA 6) 및 헥사메틸렌디아민과의 아디포니트릴(PA 66)로부터 수득가능하다.
- [0033] 또한, 예로서 승온에서 1,4-디아미노부탄과 아디프산과의 축합을 통해 수득가능한 폴리아미드(나일론-4,6)를 언급할 수 있다. 상기 구조의 폴리아미드의 제조 방법은 예로서 EP-A 38 094, EP-A 38 582 및 EP-A 39 524에 기재되어 있다.
- [0034] 기타 적합한 폴리아미드는 임의의 목적하는 혼합비의 복수의 폴리아미드의 혼합물 또는 2 개 이상의 상기 언급된 단량체의 공중합을 통해 수득가능한 것들이다.
- [0035] 게다가, 반방향족 코폴리아미드, 예컨대 PA 6/6T 및 PA 66/6T, 특히 트리아민 함량이 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.3 중량% 미만인 것들이 특히 유리한 것으로 입증되었다(EP-A 299 444 참조).
- [0036] EP-A 129 195 및 129 196에 기재된 방법을 낮은 트리아민 함량을 갖는 바람직한 반방향족 코폴리아미드를 제조

하는데 사용할 수 있다.

- [0037] 바람직한 반방향족 코폴리아미드 A) 는 성분  $a_1$ ) 로서 테레프탈산 및 헥사메틸렌디아민 유래의 단위를 40 내지 90 중량% 포함한다. 소비율의 테레프탈산, 바람직하게는 10 중량% 이하의 사용되는 전체 방향족 디카르복실산은 이소프탈산 또는 기타 방향족 디카르복실산, 바람직하게는 카르복시기가 파라-위치에 있는 것들에 의해 대체될 수 있다.
- [0038] 반방향족 코폴리아미드는 테레프탈산 및 헥사메틸렌디아민 유래의 단위와 함께  $\epsilon$ -카프로락탐 유래의 단위 ( $a_2$ ) 및/또는 아디프산 및 헥사메틸렌디아민 유래의 단위 ( $a_3$ ) 을 포함한다.
- [0039]  $\epsilon$ -카프로락탐 유래의 단위의 비율은 50 중량% 이하, 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 특히 25 내지 40 중량% 이지만, 아디프산 및 헥사메틸렌디아민 유래의 단위의 비율은 60 중량% 이하, 바람직하게는 30 내지 60 중량%, 특히 35 내지 55 중량% 이다.
- [0040] 코폴리아미드는 또한  $\epsilon$ -카프로락탐의 단위, 뿐만 아니라 아디프산 및 헥사메틸렌디아민의 단위를 포함할 수 있고; 상기 경우에, 방향족기가 없는 단위의 비율이 10 중량% 이상, 바람직하게는 20 중량% 이상인 것이 유리하다. 본원에서,  $\epsilon$ -카프로락탐, 및 아디프산 및 헥사메틸렌디아민 유래의 단위의 비에 대한 특정한 제한은 없다.
- [0041] 특히, 수많은 적용에 유리한 것으로 입증되는 폴리아미드는 테레프탈산 및 헥사메틸렌디아민 유래의 단위 (단위  $a_1$ ) 가 50 내지 80 중량%, 특히 60 내지 75 중량% 및  $\epsilon$ -카프로락탐 유래의 단위 (단위  $a_2$ ) 가 20 내지 50 중량%, 바람직하게는 25 내지 40 중량% 인 것들이다.
- [0042] 반방향족 코폴리아미드는 또한 상기 기재된 단위  $a_1$ ) 내지  $a_3$ ) 과 함께 기타 폴리아미드로부터 공지된 추가의 폴리아미드 단위 ( $a_4$ ) 를 종속적 양, 바람직하게는 15 중량% 이하, 특히 10 중량% 이하 포함할 수 있다. 이들 단위는 4 내지 16 개의 탄소 원자를 갖는 디카르복실산, 및 4 내지 16 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 지방족 디아민, 그렇지 않으면 아미노카르복실산 및 각각 7 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 상응하는 락탐 유래일 수 있다. 단지 몇 개의 이들 유형의 적합한 단량체의 예가 언급될 수 있다: 디카르복실산을 대표하는 수베르산, 아젤라산, 세바스산 또는 이소프탈산, 및 디아민을 대표하는 1,4-부탄디아민, 1,5-헵탄디아민, 피페라진, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 2,2-(4,4'-디아미노디시클로헥실)프로판 또는 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 및 락탐을 대표하는 카프릴로락탐, 에난토락탐, 오메가-아미노운데칸산 및 라우로락탐, 및 각각 아미노카르복실산.
- [0043] 반방향족 코폴리아미드 A) 의 용융점은 260 내지 300 °C 초과 범위이고, 상기 높은 용융점은 또한 일반적으로 75 °C 초과, 특히 85 °C 초과인 수반되는 높은 유리 전이 온도를 갖는다.
- [0044] 테레프탈산 및 헥사메틸렌디아민 유래의 단위의 함량이 약 70 중량% 인 테레프탈산, 헥사메틸렌디아민 및  $\epsilon$ -카프로락탐 기재의 이성 (Binary) 코폴리아미드는 300 °C 범위의 용융점 및 110 °C 초과의 유리 전이 온도를 갖는다.
- [0045] 테레프탈산, 아디프산 및 헥사메틸렌디아민 (HMD) 기재의 이성 코폴리아미드는 보다 심지어는 테레프탈산 및 헥사메틸렌디아민으로 구성된 단위가 약 55 중량% 인 비교적 낮은 함량에서도 용융점 300 °C 에 달성하지만, 유리 전이 온도는 아디프산 또는 각각 아디프산/HMD 대신에  $\epsilon$ -카프로락탐을 포함하는 이성 코폴리아미드의 경우에는 그다지 높지는 않다.
- [0046] 포괄적이지 않는 하기 리스트는 본 발명의 목적을 위한 언급된 폴리아미드 A) 및 기타 폴리아미드 A), 및 포함된 단량체를 포함한다.
- [0047] AB 중합체:
- |        |      |                   |
|--------|------|-------------------|
| [0048] | PA 4 | 피롤리돈              |
| [0049] | PA 6 | $\epsilon$ -카프로락탐 |
| [0050] | PA 7 | 에타노락탐             |
| [0051] | PA 8 | 카프릴로락탐            |

[0052]	PA 9	9-아미노펠라르곤산
[0053]	PA 11	11-아미노운데칸산
[0054]	PA 12	라우로락탐
[0055]	PA 9T	노닐디아민/테레프탈산
[0056]	AA/BB 중합체:	
[0057]	PA 46	테트라메틸렌디아민, 아디프산
[0058]	PA 66	헥사메틸렌디아민, 아디프산
[0059]	PA 69	헥사메틸렌디아민, 아젤라산
[0060]	PA 610	헥사메틸렌디아민, 세바스산
[0061]	PA 612	헥사메틸렌디아민, 데칸디카르복실산
[0062]	PA 613	헥사메틸렌디아민, 운데칸디카르복실산
[0063]	PA 1212	1, 12-도데칸디아민, 데칸디카르복실산
[0064]	PA 1313	1, 13-디아미노트리데칸, 운데칸디카르복실산
[0065]	PA 6T	헥사메틸렌디아민, 테레프탈산
[0066]	PA 9T	노닐디아민/테레프탈산
[0067]	PA MXD6	m-자일렌디아민, 아디프산
[0068]	PA 6I	헥사메틸렌디아민, 이소프탈산
[0069]	PA 6-3-T	트리메틸헥사메틸렌디아민, 테레프탈산
[0070]	PA 6/6T	(PA 6 및 PA 6T 참조)
[0071]	PA 6/66	(PA 6 및 PA 66 참조)
[0072]	PA 6/12	(PA 6 및 PA 12 참조)
[0073]	PA 66/6/610	(PA 66, PA 6 및 PA 610 참조)
[0074]	PA 6I/6T	(PA 6I 및 PA 6T 참조)
[0075]	PA PACM 12	디아미노디시클로헥실메탄, 라우로락탐
[0076]	PA 6I/6T/PACM	PA 6I/6T + 디아미노디시클로헥실메탄
[0077]	PA 12/MACMI	라우로락탐, 디메틸디아미노디시클로헥실메탄, 이소프탈산
[0078]	PA 12/MACMT	라우로락탐, 디메틸디아미노디시클로헥실메탄, 테레프탈산
[0079]	PA PDA-T	페닐렌디아민, 테레프탈산
[0080]	그러나, 또한 상기 폴리아미드의 혼합물을 사용할 수 있다.	
[0081]	사용될 수 있는 기타 단량체는 시클릭 디아민, 예컨대 하기 일반식 (I) 의 것들이다:	



- [0082]
- [0083] [식 중, R1 은 수소 또는 C1-C4-알킬기이고, R2 는 C1-C4-알킬기 또는 수소이고, R3 은 C1-C4-알킬기 또는 수소임].
- [0084] 특히 바람직한 디아민 (I) 은 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, 비스(4-아



미노시클로헥실)-2,2-프로판 및 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)-2,2-프로판이다. 1,3- 및 1,4-시클로헥산 디아민 및 이소포론디아민은 기타 디아민 (I) 로서 언급된다.

- [0085] 바람직한 것은 특히 본원에서 기타 무정형 폴리아미드 또는 반결정 폴리아미드와의 무정형 폴리아미드로 만들어진 혼합물이며, 이때 반결정 함량은 A) 100 중량% 를 기준으로 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 35 중량% 일 수 있다.
- [0086] 본 발명의 열가소성 몰딩 조성물은 또한 분지형이고 하기의 축합물로부터 선택되는 하나 이상의 폴리아미드 (B) 를 포함한다:
- [0087] b1) 분자 당 평균 2 개 초과와 이소시아네이트기를 갖는 하나 이상의 폴리이소시아네이트, 또는
- [0088] b2) 분자 당 평균 2 개 초과와 아미노기를 갖는 하나 이상의 폴리아민, 및
- [0089] b3) 분자 당 3 개 이상의 COOH 기를 갖는 하나 이상의 폴리카르복실산 또는 그 무수물<sub>[0]</sub>.
- [0090] 폴리아미드 (B) 는 몰 질량  $M_w$  가 1000 내지 200 000 g/mol 범위, 바람직하게는 2000 g/mol 이상일 수 있다.
- [0091] 폴리아미드 (B) 는 분자 당 2 개 이상의 이미드기, 바람직하게는 분자 당 3 개 이상의 이미드기를 가질 수 있다.
- [0092] 본 발명의 하나의 구현예에서, 폴리아미드 (B) 는 분자 당 1000 개 이하, 바람직하게는 분자 당 660 개 이하의 이미드기를 가질 수 있다.
- [0093] 본 발명의 하나의 구현예에서, 분자 당 이소시아네이트기 및 각각 COOH기의 수에 대한 데이터는 항상 평균 값 (수 평균) 이다.
- [0094] 폴리아미드 (B) 는 구조 및 분자량에 있어서 균일한 분자로 구성될 수 있다. 그러나, 폴리아미드 (B) 가 분자량 및 구조에 있어서 상이한 분자들의 혼합물인 것이 바람직하며, 이는 예로서 다분산성  $M_w/M_n$  이 1.4 이상, 바람직하게는  $M_w/M_n$  이 1.4 내지 50, 바람직하게는 1.5 내지 10 으로 식별가능하다. 다분산성은 공지된 방법에 의해, 특히 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 를 통해 측정될 수 있다. 적합한 표준물의 예는 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA) 이다.
- [0095] 본 발명의 하나의 구현예에서, 폴리아미드 (B) 는 또한 중합체 골격을 형성하는 이미드기와 함께 3 개 이상, 바람직하게는 6 개 이상, 더 바람직하게는 10 개 이상의 말단 또는 펜던트 (pendant) 관능기를 갖는다. 폴리아미드 (B) 의 관능기는 바람직하게는 무수기 또는 산기, 및/또는 자유 또는 캡핑된 NCO 기이다. 폴리아미드 (B) 는 바람직하게는 500 개 이하, 바람직하게는 100 개 이하의 말단 또는 펜던트 관능기를 갖는다.
- [0096] 따라서, 메틸기와 같은 알킬기는 폴리아미드 (B) 분자의 분지를 구성하지 않는다.
- [0097] 폴리이소시아네이트 (b1) 은 분자 당 평균 2 개 초과와 이소시아네이트기를 갖는 임의의 목적하는 폴리이소시아네이트로부터 선택될 수 있으며, 이때 상기는 캡핑된 형태 또는 바람직하게는 자유 형태로 존재한다. 바람직한 것은 삼량체성 또는 올리고머성 디이소시아네이트, 예를 들어 올리고머성 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 올리고머성 이소포론 디이소시아네이트, 올리고머성 톨릴렌 디이소시아네이트, 올리고머성 디페닐메탄 디이소시아네이트 (중합체 MDI 로 공지됨) 및 상기 언급된 폴리이소시아네이트의 혼합물이다. 예로서, 삼량체성 헥사메틸렌 디이소시아네이트로 공지된 화합물은 때로는 순수 삼량체성 디이소시아네이트 형태로 발생하지 않지만, 대신에 평균 관능기화가 분자 당 NCO 기 3.6 내지 4 개인 폴리이소시아네이트 형태로 발생한다. 유사한 고려사항이 올리고머성 테트라메틸렌 디이소시아네이트 및 올리고머성 이소포론 디이소시아네이트에 적용된다.
- [0098] 본 발명의 하나의 구현예에서, 분자 당 2 개 초과와 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트는 하나 이상의 디이소시아네이트 및 하나 이상의 트리이소시아네이트로 만들어진 혼합물, 또는 분자 당 4 개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 하나의 폴리이소시아네이트이다.
- [0099] 본 발명의 하나의 구현예에서, 폴리이소시아네이트 (b1) 은 분자 당 평균 2.2 개, 바람직하게는 2.5 개, 특히 바람직하게는 3.0 개 이상의 이소시아네이트기를 갖는다.
- [0100] 본 발명의 하나의 구현예에서, 폴리이소시아네이트 (b1) 은 올리고머성 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 올리고머성 이소포론 디이소시아네이트, 올리고머성 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 상기 언급된 폴리이소시아네이트의

혼합물로부터 선택된다.

- [0101] 폴리이소시아네이트 (b1) 은 또한 우레탄기와 함께 하나 이상의 기타 관능기, 예를 들어 우레아, 알로파네이트, 비우렛, 카본디이미드, 아마이드, 에스테르, 에테르, 우레토니민, 우레트디온, 이소시아누레이트 또는 옥사졸리딘 기를 가질 수 있다.
- [0102] 제 2 변이법으로, 폴리아민 (b2) 및 폴리카르복실산 b3) 및/또는 폴리카르복실 에스테르 (b3) 을 명세서 US 2010/009206 에 기재된 방법과 유사하게 서로 반응시킬 수 있다.
- [0103] 폴리아민 (b2) 는 분자 당 평균 2 개 초과와 아민기를 갖는 임의의 목적하는 폴리아민으로부터 선택될 수 있으며, 이때 상기는 캡핑된 형태 또는 바람직하게는 자유 형태로 존재할 수 있다.
- [0104] 폴리아민 (b2) 로서 적합한 기타 화합물은 명세서 US 2010/009206 에 기재된 것들, 예를 들어 3,5-디(4-아미노페녹시)아닐린, 3,5-디(3-메틸-1,4-아미노페녹시)아닐린, 3,5-디(3-메톡시-4-아미노페녹시)아닐린, 3,5-디(2-메틸-4-아미노페녹시)아닐린, 3,5-디(2-메톡시-4-아미노페녹시)아닐린, 3,5-디(3-에틸-4-아미노페녹시)아닐린 및 비슷한 물질이다.
- [0105] 기타 적합한 아민은 1,3,5-트리(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3,5-트리(3-메틸-1,4-아미노페녹시)벤젠, 1,3,5-트리(3-메톡시-4-아미노페녹시)벤젠, 1,3,5-트리(2-메틸-4-아미노페녹시)벤젠, 1,3,5-트리(2-메톡시-4-아미노페녹시)벤젠, 1,3,5-트리(3-에틸-4-아미노페녹시)벤젠과 같은 것들이다.
- [0106] 사용될 수 있는 기타 방향족 트리아민은 1,3,5-트리(4-아미노페닐아미노)벤젠, 1,3,5-트리(3-메틸-4-아미노페닐아미노)벤젠, 1,3,5-트리(3-메톡시-4-아미노페닐아미노)벤젠, 1,3,5-트리(2-메틸-4-아미노페닐아미노)벤젠, 1,3,5-트리(2-메톡시-4-아미노페닐아미노)벤젠, 1,3,5-트리(3-에틸-4-아미노페닐아미노)벤젠 등이다.
- [0107] 기타 방향족 트리아민은 1,3,5-트리(4-아미노페닐)벤젠, 1,3,5-트리(3-메틸-1,4-아미노페닐)벤젠, 1,3,5-트리(3-메톡시-4-아미노페닐)벤젠, 1,3,5-트리(2-메틸-4-아미노페닐)벤젠, 1,3,5-트리(2-메톡시-4-아미노페닐)벤젠, 1,3,5-트리(3-에틸-4-아미노페닐)벤젠 및 유사 화합물이다.
- [0108] 기타 적합한 화합물은 1,3,5-트리(4-아미노페닐)아민, 1,3,5-트리(3-메틸-1,4-아미노페닐)아민, 1,3,5-트리(3-메톡시-4-아미노페닐)아민, 1,3,5-트리(2-메틸-4-아미노페닐)아민, 1,3,5-트리(2-메톡시-4-아미노페닐)아민, 1,3,5-트리(3-에틸-4-아미노페닐)아민 및 유사 화합물이다.
- [0109] 기타 예는 트리스(4-(4-아미노페녹시)페닐)메탄, 트리스(4-(3-메틸-4-아미노페녹시)페닐)메탄, 트리스(4-(3-메톡시-4-아미노페녹시)페닐)메탄, 트리스(4-(2-메틸-4-아미노페녹시)페닐)메탄, 트리스(4-(2-메톡시-4-아미노페녹시)페닐)메탄, 트리스(4-(3-에틸-4-아미노페녹시)페닐)메탄 및 비슷한 화합물이다.
- [0110] 기타 적합한 아민은 트리스(4-(4-아미노페녹시)페닐)에탄, 트리스(4-(3-메틸-1,4'-아미노페녹시)페닐)에탄, 트리스(4-(3-메톡시-4-아미노페녹시)페닐)에탄, 트리스(4-(2-메틸-4-아미노페녹시)페닐)에탄, 트리스(4-(2-메톡시-4-아미노페녹시)페닐)에탄, 트리스(4-(3-에틸-4-아미노페녹시)페닐)에탄 등이다.
- [0111] 또한, 명세서 US 2006 0 033 225 A1 에 언급된 폴리아민을 사용할 수 있다. 예로서, 또한 3,3',4,4'-바이페닐테트라민 (TAB), 1,2,4,5-벤젠테트라민, 3,3',4,4'-테트라아미노디페닐 에테르, 3,3',4,4'-테트라아미노디페닐메탄, 3,3',4,4'-테트라아미노벤조페논, 3,3',4-트리아미노디페닐, 3,3',4-트리아미노디페닐메탄, 3,3',4-트리아미노벤조페논, 1,2,4-트리아미노벤젠 및 이들의 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라-산 염, 예컨대 2,4,6-트리아미노피리미딘 (TAP) 을 사용할 수 있다.
- [0112] 선택되는 폴리카르복실산 (b3) 은 분자 당 3 개 이상의 COOH 기를 갖는 지방족 또는 바람직하게는 방향족 폴리카르복실산, 또는 관련 무수물이며, 바람직한 것은 저분자량, 즉 비-중합체성 형태의 것들이다. 2 개의 카르복실산기가 무수물 형태로 존재하고, 세 번째가 자유 카르복실산으로 존재하는 3 개의 COOH 기를 갖는 상기 폴리카르복실산이 또한 여기서 포함된다.
- [0113] 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에서, 선택되는 폴리카르복실산 (b3) 은 분자 당 4 개 이상의 COOH 기를 갖는 폴리카르복실산 또는 관련 무수물을 포함한다.
- [0114] 폴리카르복실산 (b3) 및 이들의 무수물의 예는 1,2,3-벤젠트리카르복실산 및 1,2,3-벤젠트리카르복실 이무수물, 1,3,5-벤젠트리카르복실산 (트리메스산), 바람직하게는 1,2,4-벤젠트리카르복실산 (트리멜리트산), 트리멜리트 무수물 및 특히 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실산 (피로멜리트산) 및 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실 이무수물 (피로멜리트 이무수물), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실 이무수물 및 또



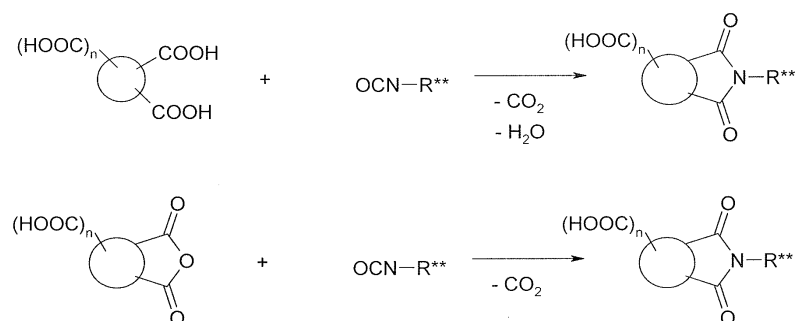
한 벤젠헥사카르복실산 (멜리트산) 및 멜리트산의 무수물이다.

[0115] 기타 적합한 화합물은 멜로판산 및 멜로판 무수물, 1,2,3,4-벤젠테트라카르복실산 및 1,2,3,4-벤젠테트라카르복실 이무수물, 3,3,4,4-바이페닐테트라카르복실산 및 3,3,4,4-바이페닐테트라카르복실 이무수물, 2,2,3,3-바이페닐테트라카르복실산 및 2,2,3,3-바이페닐테트라카르복실 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 및 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실 이무수물, 1,2,4,5-나프탈렌테트라카르복실산 및 1,2,4,5-나프탈렌테트라카르복실 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 및 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실 이무수물, 1,4,5,8-데카히드로나프탈렌테트라카르복실산 및 1,4,5,8-데카히드로나프탈렌테트라카르복실 이무수물, 4,8-디메틸-1,2,3,5,6,7-헥사히드로나프탈렌-1,2,5,6-테트라카르복실산 및 4,8-디메틸-1,2,3,5,6,7-헥사히드로나프탈렌-1,2,5,6-테트라카르복실 이무수물, 2,6-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 및 2,6-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실 이무수물, 2,7-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 및 2,7-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실 이무수물, 2,3,6,7-테트라클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 및 2,3,6,7-테트라클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실 이무수물, 1,3,9,10-페난트렌테트라카르복실산 및 1,3,9,10-페난트렌테트라카르복실 이무수물, 3,4,9,10-페틸렌테트라카르복실산 및 3,4,9,10-페틸렌테트라카르복실 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 및 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 및 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 및 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 및 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 및 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,3-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 및 2,3-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 및 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 및 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 에틸렌테트라카르복실산 및 에틸렌테트라카르복실 이무수물, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 및 1,2,3,4-부탄테트라카르복실 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 및 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실 이무수물, 2,3,4,5-피롤리딘테트라카르복실산 및 2,3,4,5-피롤리딘테트라카르복실 이무수물, 2,3,5,6-피라진테트라카르복실산 및 2,3,5,6-피라진테트라카르복실 이무수물, 2,3,4,5-티오펜테트라카르복실산 및 2,3,4,5-티오펜테트라카르복실 이무수물이다.

[0116] 본 발명의 하나의 구현예는 폴리이미드 (B) 를 합성하는데 US 2,155,687 또는 US 3,277,117 로부터의 무수물을 사용한다.

[0117] 성분 (B) 의 제조는 하기 식에 나타난 메커니즘을 따를 수 있다.

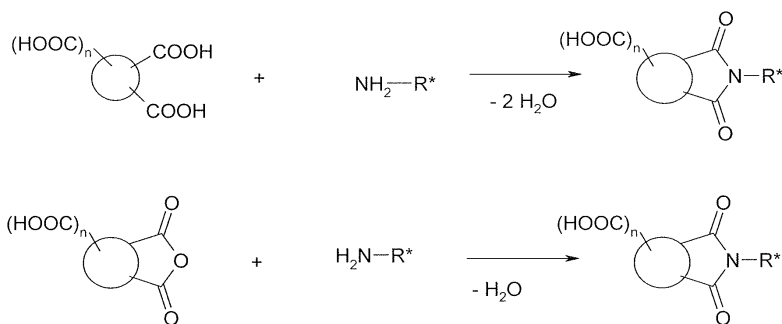
[0118] 폴리이소시아네이트 (b1) 및 폴리카르복실산 (b3) 을 바람직하게는 촉매의 존재 하에 서로 반응시키는 경우, 이미드기는 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O 의 제거로 형성된다. 폴리이소시아네이트 (b1) 및 상응하는 무수물 (b3) 을 서로 반응시키는 경우, 이미드기는 CO<sub>2</sub> 의 제거로 형성된다.



[0119]

[0120] 상기 식에서, R\*\* 는 식에서 임의로는 더 상세하게 명시되지 않은 폴리이소시아네이트 (b2) 라디칼이고, n 은 1 이상의 수이다. 예를 들어, n 이 1 인 경우, 화합물은 트리카르복실산이다. n 이 2 인 경우, 이는 테트라카르복실산이다. (HOOC)<sub>n</sub> 은 C(=O)-O-C(=O) 라디칼 또는 에스테르에 의해 대체될 수 있다.

[0121] 폴리아민 (b2) 및 폴리카르복실산 (b3) 또는 상응하는 무수물 (b3) 을 바람직하게는 촉매의 존재 하에 반응시키는 경우, 이미드 결합은 물의 제거로 형성된다.



상기 식에서, R\* 은 식에서 임의로는 더 상세하게 명시되지 않은 폴리아민 (b2) 라디칼이다. n 은 1 이상의 수이다. 트리카르복실산의 경우에, n 은 1 이다. 테트라카르복실산의 경우에, n 은 2 이다. (HOOC)<sub>n</sub> 은 C(=O)-O-C(=O) 라디칼 또는 에스테르에 의해 대체될 수 있다.

성분 B) 는 예로서 하기 기재된 방법을 통해 제조될 수 있다.

폴리아소시아네이트 (b1) 및 폴리카르복실산 (b3) 을 서로 축합시킴으로써 (바람직하게는 촉매의 존재 하에)  $\text{CO}_2$  및  $\text{H}_2\text{O}$  의 제거로 이미드기가 형성된다. 상응하는 무수물을 폴리카르복실산 (b3) 대신에 사용하는 경우, 이미드기는  $\text{CO}_2$  의 제거로 형성된다.

적합한 촉매는 특히 물 및 브뢴스테드 (Brønsted) 염기, 예를 들어 알칼리 금속 알코올레이트, 특히 나트륨 또는 칼륨의 알칸올레이트, 예를 들어 나트륨 메탄올레이트, 나트륨 에탄올레이트, 나트륨 페놀레이트, 칼륨 메탄올레이트, 칼륨 에탄올레이트, 칼륨 페놀레이트, 리튬 메탄올레이트, 리튬 에탄올레이트 및 리튬 페놀레이트이다.

촉매의 사용량은 폴리이소시아네이트 (b1) 및 폴리카르복실산 (b3) 또는 폴리이소시아네이트 (b1) 및 무수물 (b3) 전체를 기준으로 촉매 0.005 내지 0.1 중량% 범위일 수 있다. 바람직한 것은 촉매 0.01 내지 0.05 중량%의 양이다.

폴리이소시아네이트 (b1) 은 하나 이상의 디이소시아네이트, 예를 들어 톨릴렌 디이소시아네이트 또는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 또는 이소포론 디이소시아네이트와의 혼합물로 사용될 수 있다. 하나의 특정한 변이 방법으로, 폴리이소시아네이트 (b1) 은 상응하는 디이소시아네이트와의 혼합물로 사용되며, 그 예는 헥사메틸렌 디이소시아네이트와의 삼량체성 HDI, 또는 이소포론 디이소시아네이트와의 삼량체성 이소포론 디이소시아네이트, 또는 디페닐메탄 디이소시아네이트와의 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트 (중합체 MDI) 이다.

폴리카르복실산 (b3) 은 하나 이상의 디카르복실산 또는 하나 이상의 디카르복실 무수물, 예를 들어 프탈산 또는 프탈 무수물과의 혼합물로 사용될 수 있다.

본 발명의 하나의 구현에는 폴리이미드 (B) 로서 초분지형 폴리이미드를 사용한다. 본 발명의 맥락상, "초분지형" 은 분지도 (DB), 즉 수지상 (dendritic), 선형 및 말단 연결부의 평균 수의 합계로 나누고 100 을 곱한, 수지상 연결부의 평균 수 + 분자 당 말단기의 평균 수가 10 내지 99.9%, 바람직하게는 20 내지 99%, 특히 바람직하게는 20 내지 95% 인 것을 의미한다. 본 발명의 맥락상, "덴드리머" 는 분지도가 99.9 내지 100% 인 것을 의미한다. "분지도" 의 정의를 위해, [H. Frey et al., *Acta Polym.* 1997, 48, 30] 및 [Sunder et al., *Chem. Eur. J.* 2000, 6 (14), 2499-2506] 을 참조하라. 분지도는 "인버스-게이트(inverse-gated)" <sup>13</sup>NMR 스펙트럼으로 산출될 수 있다.

성분 B) 는 NCO 기 대 COOH 기의 몰비가 1:3 내지 3:1, 바람직하게는 1:2 내지 2:1 범위인 정량적 비율의 폴리이소시아네이트 (b1) 및 폴리카르복실산 (b3) 또는 무수물 (b3) 을 사용함으로써 제조될 수 있다. 식 CO-0-CO 의 무수기는 2 개의 COOH 기로서 계수된다.

성분 B) 는 전형적으로 50 내지 200 °C, 바람직하게는 50 내지 140 °C, 특히 바람직하게는 50 내지 100 °C 범위의 온도에서 제조된다.

화합물 B) 는 용매 또는 용매 혼합물의 존재 하에 제조될 수 있다. 적합한 용매의 예는 N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 자일렌, 페놀, 크레솔 및

케톤, 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤 (MEK), 메틸 이소부틸 케톤 (MIBK), 아세토페논 및 또한 모노- 및 디클로로벤젠, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 및 2 개 이상의 상기 언급된 용매의 혼합물이다. 본원에서, 용매(들)는 전체 합성 시간 동안 또는 단지 합성 부분 동안만 존재할 수 있다.

[0134] 게다가, 성분 B)는 불활성 기체, 예를 들어 아르곤 또는 질소 하에 제조될 수 있다. 특히, 수-민감성 브뢴스테드 염기가 촉매로서 사용되는 경우, 불활성 기체 및 용매를 건조시키는 것이 바람직하다. 물이 촉매로서 사용되는 경우, 용매 및 불활성 기체의 건조가 생략될 수 있다.

[0135] 또한, 성분 B)는 b1)과 b3)과의 반응과 유사하게 및 동일한 조건 하에 b2)와 b3)과의 반응을 통해 제조될 수 있다.

[0136] 또한, 성분 B)는 명세서 US 2006 0 033 225 A1에 기재된 바와 같이, b2)와 b3)과의 반응을 통해 제조될 수 있다.

[0137] 성분 (B)의 하나의 변이법으로, 폴리이미드 (B)의 말단 NCO기는 NCO기에 대해 반응성인 화합물에 의해 캡핑되었다. 예로서, 2차 아민 (b4)가 여기서 사용될 수 있다.

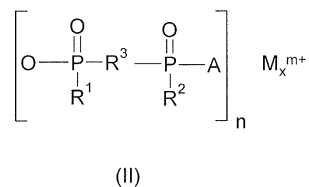
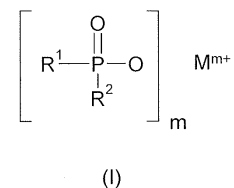
[0138] 유형 NHR'R''의 화합물은 2차 아민 (b4)로서 사용될 수 있으며, 이때 R' 및 R''는 지방족 및/또는 방향족 라디칼일 수 있다. 지방족 라디칼은 선형, 시클릭 및/또는 분지형일 수 있다. R' 및 R''는 동일할 수 있다. 그러나, R' 또는 R''도 수소 원자는 아니다.

[0139] 아민 (b4)로서 적합한 화합물의 예는 디메틸아민, 디-n-부틸아민 또는 디에틸아민 또는 이들의 혼합물이다. 기타 적합한 화합물은 디헥실아민, 디-(2-에틸헥실)아민 및 디시클로헥실아민이다. 바람직한 것은 디에틸아민 및 디부틸아민이다.

[0140] 또한, 성분 (B)는 알코올 (b5)에 의해 캡핑될 수 있다. 본원에서 적합한 화합물은 1차 알코올 또는 이들의 혼합물이다. 1차 알코올 군으로부터의 특히 적합한 화합물은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올 및 이소부탄올이다. 바람직한 것은 메탄올 및 이소부탄올이다.

[0141] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 열가소성 몰딩 조성물은 또한 (C) 하나 이상의 난연제를 포함할 수 있다.

[0142] 인-함유 난연제 c1) 군으로부터의 적합한 화합물은 식 (I)의 포스핀 염 또는/및 하기 식 (II)의 디포스핀 염 또는 그 중합체이다.



[0143]

[0144] [식 중,

[0145] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 동일 또는 상이하고, 선형 또는 분지형인 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 및/또는 아릴이고;

[0146] R<sup>3</sup>은 선형 또는 분지형인 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬렌, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴렌 또는 -알킬아릴렌 또는 -아릴알킬렌이고;

[0147] M은 Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K 및/또는 양성자화 질소 염기이고;

[0148] m은 1 내지 4 이고; n은 1 내지 4 이고; x는 1 내지 4 임].

[0149] 동일 또는 상이한 성분 B의 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸,

n-펜틸 및/또는 페닐이다.

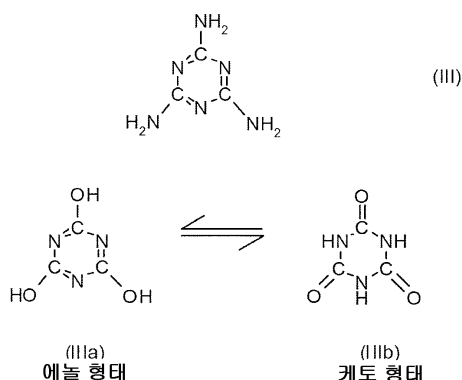
[0150] 성분 B 의  $R^3$  은 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, tert-부틸렌, n-펜틸렌, n-옥틸렌 또는 n-도데실렌, 페닐렌 또는 나프틸렌; 또는 메틸페닐렌, 에틸페닐렌, tert-부틸페닐렌, 메틸나프틸렌, 에틸나프틸렌 또는 tert-부틸나프틸렌; 또는 페닐메틸렌, 페닐에틸렌, 페닐프로필렌 또는 페닐부틸렌이다.

[0151]  $R^1$ ,  $R^2$  가 메틸 또는 에틸이고,  $M = Al$  인 것이 특히 바람직하다.

[0152] 또한, 인이 적합하고, 특히 적린 또는 흑인 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0153] 본 발명은 성분 c2) 로서 질소-함유 난연제를 사용할 수 있다.

[0154] 멜라민 시아누레이트가 바람직하게는 적합하고, 바람직하게는 등몰량의 멜라민 (식 III) 및 시아누르산 또는 이소시아누르산 (하기 식 IIIa 및 IIIb) 의 반응 생성물이다.



[0155]

[0156] 멜라민 시아누레이트는 예로서 90 내지 100 °C 에서 출발 화합물의 수용액의 반응을 통해 수득된다. 시판용 생성물은 평균 입경  $d_{50}$  이 1.5 내지 7  $\mu m$  인 백색 분말이다.

[0157] 기타 적합한 화합물 (또한 때로는 염 또는 부가물로 칭함) 은 멜라민, 멜라민 보레이트, 멜라민 옥살레이트, 멜라민 포스페이트 (1 차), 멜라민 포스페이트 (2 차) 및 멜라민 피로포스페이트 (2 차), 멜라민 네오펜틸 글리콜 보레이트 및 중합체성 멜라민 포스페이트 (CAS 번호 56386-64-2) 이다.

[0158] 바람직한 것은 멜라민, 멜람, 멜렘, 멜론, 암멜린, 암멜리드, 2-우레이도멜라민, 아세토구안아민, 벤조구안아민 및 디아미노페닐트리아진으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 1,3,5-트리아진 화합물 유래의 멜라민 폴리포스페이트 염이며, 그 중에서 평균 축합도를 나타내는 수  $n$  은 20 내지 200 이고, 인 원자의 몰 당 1,3,5-트리아진 함량은 1,3,5-트리아진 화합물 1.1 내지 2.0 mol 이다. 이들 염의  $n$ -값은 일반적으로 40 내지 150 이고, 인 원자에 대한 1,3,5-트리아진 화합물의 몰비는 1.2 내지 1.8 인 것이 바람직하다. 게다가, EP1095030B1 에서와 같이 제조된 염의 수성 슬러리 10 중량% 의 pH 는 일반적으로 4.5 초과, 바람직하게는 5.0 이상이다. pH 는 통상적으로 25 °C 에서 25 g 의 염 및 225 g 의 순수를 300-ml 비이커에 넣고, 수득한 수성 슬러리를 30 분 동안 교반한 후, pH 를 측정함으로써 측정된다. 상기 언급된  $n$ -값, 수-평균 축합도는 31P 고체-상 NMR 로 측정될 수 있다. [J. R. van Wazer, C. F. Callis, J. Shoolery and R. Jones, J. Am. Chem. Soc., 78, 5715, 1956] 은 인접 포스페이트기의 수가 오르토포스페이트, 피로포스페이트 및 폴리포스페이트 사이의 분명한 차이를 허용하는 유일한 화학적 이동으로 제시됨을 개시한다. 게다가, EP1095030B1 은  $n$ -값이 20 내지 200 인 1,3,5-트리아진 화합물의 목적하는 폴리포스페이트 염의 제조 방법을 기재하며, 이때 상기 염의 1,3,5-트리아진 함량은 1,3,5-트리아진 화합물 1.1 내지 2.0 mol 이다. 상기 방법은 오르토포인산에 의해 1,3,5-트리아진 화합물을 그 오르토포스페이트 염으로 전환시킨 후, 탈수 및 열처리시켜 오르토포스페이트 염을 1,3,5-트리아진 화합물의 폴리포스페이트로 전환시키는 것을 포함한다. 상기 열 처리는 바람직하게는 300 °C 이상, 바람직하게는 310 °C 이상의 온도에서 수행된다. 1,3,5-트리아진 화합물의 오르토포스페이트 이외에, 예를 들어 오르토포스페이트 및 피로포스페이트로 만들어진 혼합물을 포함해 기타 1,3,5-트리아진 포스페이트를 동일하게 사용할 수 있다.

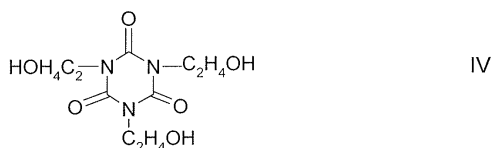
[0159] 적합한 구아니딘 염은 하기이다:

	CAS 번호
G 카르보네이트	593-85-1
1 차 G 시아누레이트	70285-19-7
1 차 G 포스페이트	5423-22-3
2 차 G 포스페이트	5423-23-4
1 차 G 술페이트	646-34-4
2 차 G 술페이트	594-14-9
구아니딘 펜타에리트리톨 보레이트	N.A.
구아니딘 네오펜틸 글리콜 보레이트	N.A.
및 또한 우레아 포스페이트 그린	4861-19-2
우레아 시아누레이트	57517-11-0
암멜린	645-92-1
암멜리드	645-93-2
멜렘	1502-47-2
멜론	32518-77-7

[0160]

[0161] 본 발명의 목적을 위해, 화합물은, 예를 들어 벤조구아닌 그 자체 및 그 부가물 또는 염, 및 또한 질소에서 치환된 유도체 및 그 부가물 또는 염을 포함한다.

[0162] 또 다른 적합한 화합물은 암모늄 폴리포스페이트  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  (식 중, n 은 약 200 내지 1000, 바람직하게는 600 내지 800 임) 및 하기 식 IV 의 트리스(히드록시에틸) 이소시아누레이트 (THEIC)



[0163]

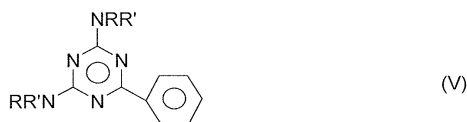
[0164] 또는 임의로는 서로와의 혼합물 중에서 방향족 카르복실산  $\text{Ar}(\text{COOH})_m$  (식 중, Ar 은 1-, 2- 또는 3 핵 방향족 si-원 고리계이고, m 은 2, 3 또는 4 임) 과의 그 반응 생성물이다.

[0165] 적합한 카르복실산의 예는 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 벤젠-1,3,5-트리카르복실산, 벤젠-1,2,4-트리카르복실산, 피로멜리트산, 멜로판산, 프레니트산, 1-나프토산, 2-나프토산, 나프탈렌디카르복실산 및 안트라센카르복실산이다.

[0166] 이들은 EP-A 584 567 의 방법에 따라 트리스(히드록시에틸) 이소시아누레이트를 산, 또는 그 알킬 에스테르 또는 그 할로겐화물과 반응시켜 제조된다.

[0167] 상기 유형의 반응 생성물은 또한 가교를 가질 수 있는 단량체성 및 올리고머성 에스테르의 혼합물이다. 올리고머화도는 통상적으로 2 내지 약 100, 바람직하게는 2 내지 20 이다. 바람직한 것은 인-함유 질소 화합물, 특히  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  또는 멜라민 피로포스페이트 또는 중합체성 멜라민 포스페이트와의 혼합물에서의 THEIC 및/또는 그 반응 생성물의 용도이다. 예를 들어,  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  대 THEIC 의 혼합비는 상기 유형의 성분 B1) 의 혼합물을 기준으로 바람직하게는 90-50:10-50 중량%, 특히 80-50:50-20 중량% 이다.

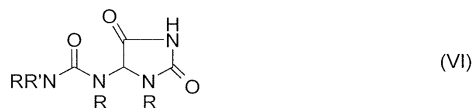
[0168] 기타 적합한 화합물은 하기 식 V 의 벤조구아닌 화합물이다:



[0169]

[0170] [식 중, R 및 R' 는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 라디칼, 바람직하게는 수소 및 특히 인산, 붕산 및/또는 피로인산과의 그 부가물임].

[0171] 바람직한 것은 또한 하기 식 VI 의 알란토인 화합물:



[0172]

[0173] [식 중, R 및 R' 는 식 V 에 정의된 바와 같음], 및 또한 인산, 붕산 및/또는 피로인산과의 그 염, 및 또한 하

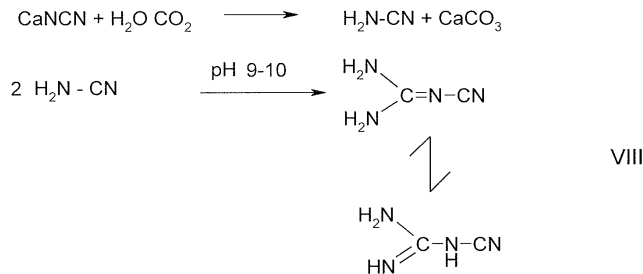
기 식 VII 의 글리콜루릴 및 상기 언급된 산과의 그 염이다:



[식 중, R 은 식 V 에 정의된 바와 같음].

적합한 생성물은 시판되거나, 또는 DE-A 196 14 424 에 따라 수득가능하다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 시아노구아니딘 (식 VIII) 은, 예를 들어 칼슘 시안아미드를 탄산과 반응시켜 수득하며, 이때 생성된 시안아미드를 pH 9 내지 10 에서 이량체화하여 시아노구아니딘을 수득한다.



시중에서 수득가능한 생성물은 용융점이 209 °C 내지 211 °C 인 백색 분말이다.

본 발명의 열가소성 몰딩 조성물은 성분 D)로서 종래적 가공 보조제, 예컨대 안정화제, 산화 지연제, 열에 의한 분해 및 자외선에 의한 분해에 대항하는 제제, 윤활제 및 이형제, 착색제, 예컨대 염료 및 안료, 조핵제, 가소제 등을 포함할 수 있다.

하기는 산화 지연제 및 열 안정화제의 예로서 언급된다: 열가소성 몰딩 조성물의 중량을 기준으로 1 중량% 이하의 농도로 입체적 힌더드 (hindered) 페놀 및/또는 포스파이트 및 아민 (예를 들어, TAD), 히드로퀴논, 방향족 2 차 아민, 예컨대 디페닐아민, 이들 기의 각종 치환된 대표물 및 이들의 혼합물.

하기 UV 안정화제가 언급된다 (이들의 사용량은 일반적으로 열가소성 몰딩 조성물을 기준으로 2 중량% 이하임): 각종 치환된 레조르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸 및 벤조페논.

사용될 수 있는 착색제는 무기 안료, 예컨대 카본 블랙, 및 또한 유기 안료, 예컨대 프탈로시아닌, 퀴나크리돈, 페릴렌 및 또한 염료, 예컨대 안트라퀴논이다.

사용될 수 있는 조핵제는 나트륨 페닐포스피네이트, 알루미늄 산화물 및 규소 이산화물이다.

게다가, 각종 차원의 유리 섬유를 포함하는 유리 입자가 사용될 수 있다.

본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 열가소성 몰딩 조성물은 하기를 포함한다:

20 내지 98.99 중량%, 바람직하게는 25 내지 98 중량%, 특히 바람직하게는 30 내지 88 중량% 의 폴리아미드 (A),

0.01 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 내지 35 중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 30 중량%의 폴리에미드 (B),

1 내지 59 중량%, 바람직하게는 1 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 2 내지 20 중량%의 난연제 (C),

0-50 중량%, 바람직하게는 0 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 30 중량%의 기타 첨가제 (D),

이때, 중량비의 합계는 열가소성 몰딩 조성물을 기준으로 100 중량% 임.

하기 표는 본 발명의 적합한 몰딩 조성물의 일부 예를 제시한다.

표 1.1: 난연제 c1)로서 포스포네이트를 포함하는 몰딩 조성물 (이때, D는 대부분 [즉, 성분 D를 기준으로 50 중량% 초과 정도로] 유리 섬유로 구성).



몰딩 조성물	A	B	C	D
1	70	10	20	0
2	60	20	20	0
3	50	30	20	0
4	80	10	10	0
5	70	20	10	0
6	60	30	10	0
7	45	10	20	25
8	65	20	20	25
9	25	30	20	25
10	55	10	10	25
11	45	20	10	25
12	35	30	10	25

[0194]

[0195]

표 1.2: 난연제 c1)로서 포스피네이트를 포함하는 몰딩 조성물 (이때, D는 대부분 [즉, 성분 D를 기준으로 50 중량% 초과 정도로] 유리 섬유로 구성).

	MC13 (중량%)	MC14 (중량%)	MC15 (중량%)
A: 나일론-6	20 - 98.99	25 - 98	30 - 88
B: 폴리아미드, $M_w$ 2800 g/mol, $M_n$ 1100 g/mol	0.01 - 40	1 - 35	5 - 30
C: DEPAL/MPP 1.5/1 내지 3/1	1 - 59	1 - 40	2 - 20
D: 유리 섬유	0 - 50	0 - 30	0.1 - 30
	MC16 (중량%)	MC17 (중량%)	MC18 (중량%)
A: 나일론-6,6	20 - 98.99	25 - 98	30 - 88
B: 폴리아미드, $M_w$ 2800 g/mol, $M_n$ 1100 g/mol	0.01 - 40	1 - 35	5 - 30
C: DEPAL/MPP 1.5/1 내지 3/1	1 - 59	1 - 40	2 - 20
D: 유리 섬유	0 - 50	0 - 30	0.1 - 30

[0196]

[0197]

표 2.1: 난연제 c1)로서 적린을 포함하는 몰딩 조성물 (이때, D는 대부분 [즉, 성분 D를 기준으로 50 중량% 초과 정도로] 유리 섬유로 구성).

몰딩 조성물	A	B	C	D
19	70	10	7.5	0
20	60	20	7.5	0
21	50	30	7.5	0
22	80	10	15	0
23	70	20	15	0
24	60	30	15	0
25	45	10	7.5	25
26	65	20	7.5	25
27	65	30	7.5	25
28	65	10	15	25
29	25	20	15	25
30	55	30	15	25

[0198]

[0199]

표 2.2: 난연제 c1)로서 적린을 포함하는 몰딩 조성물 (이때, D는 대부분 [즉, 성분 D를 기준으로 50 중량% 초과 정도로] 유리 섬유로 구성).

	MC31 (중량%)	MC32 (중량%)	MC33 (중량%)
A: 나일론-6	20 - 98.99	25 - 98	30 - 88
B: 폴리아미드, $M_w$ 2800 g/mol, $M_n$ 1100 g/mol	0.01 - 40	1 - 35	5 - 30
C: 적린	1 - 59	1 - 40	2 - 20
D: 유리 섬유 및 충격 개질제	0 - 50	0 - 30	0.1 - 30
	MC34 (중량%)	MC35 (중량%)	MC36 (중량%)
A: 나일론-6,6	20 - 98.99	25 - 98	30 - 88
B: 폴리아미드, $M_w$ 2800 g/mol, $M_n$ 1100 g/mol	0.01 - 40	1 - 35	5 - 30
C: 적린	1 - 59	1 - 40	2 - 20
D: 유리 섬유 및 충격 개질제	0 - 50	0 - 30	0.1 - 30

[0200]

[0201]

본 발명의 열가소성 몰딩 조성물은 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 이를 위해, 출발 성분은 예로서 중

래적 혼합기, 예컨대 스크류-기계 압출기, Brabender 혼합기 또는 Banbury 혼합기에서 혼합된 후, 압출된다. 압출물은 냉각되고, 분쇄될 수 있다. 또한, 개별 성분을 예비혼합한 후, 잔존 출발 물질을 개별적으로 및/또는 동시에 혼합물 중에 첨가할 수 있다. 혼합 온도는 일반적으로 240 °C 내지 265 °C 범위이다. 온도는 압출기의 온도를 기준으로 한다.

- [0202] 본 발명의 열가소성 몰딩 조성물은 난연 효과를 나타낸다. 난연성을 보여주기 위해, 몰딩이 제조되었고, 놀랍게도 양호한 가공성에 비추어 등급 V-0 또는 V-1 의 UL 94 화염 시험을 통과하였다.
- [0203] 따라서, 본 발명의 열가소성 몰딩 조성물은 난연성 물질의 산업적 제조에 적합하다.
- [0204] 본 발명의 열가소성 몰딩 조성물의 기계적 특성은 섬유, 호일 및/또는 몰딩의 제조를 위한, 열가소성 몰딩 조성물의 사용을 선호한다. 특히, 열가소성 조성물은, 예를 들어 산업적 목적 또는 소비자 관련 목적을 위한 기기의 구축 및 자동차의 특정한 몰딩의 제조에 적합하다. 따라서, 열가소성 몰딩 조성물은 전자 부품, 하우징 (housing), 하우징부, 보호 커버 날개, 범퍼, 스포일러 (spoiler), 차체부, 감쇠 요소, 스프링, 그립, 충전-공기관 또는 자동차-내용(內用), 예컨대 계기관, 계기관 부, 계기관 지지대, 보호 커버, 통기로, 공기 흡입구, 선루프 레일, 지붕 구조틀, 애드-온 (add-on) 부, 특히 센터 콘솔 (center console) 의 제조에, 또는 사물함 부, 그렇지 않으면 회전속도계용 보호 커버로서 사용될 수 있다.
- [0205] 본 발명의 열가소성 몰딩 조성물은 섬유, 호일 및/또는 몰딩을 위한 코팅 물질로서 사용될 수 있다. 몰딩은 열가소성 조성물로 코팅될 수 있는 3-차원적 물품이다. 이들 코팅 두께는 일반적으로 0.1 내지 3.0 cm, 바람직하게는 0.1 내지 2.0 cm, 매우 특히 바람직하게는 0.5 내지 2.0 cm 범위이다. 상기 유형의 코팅은 당업자에 공지된 방법, 예를 들어 적층, 페인팅, 딥-코팅 (dip-coating) 또는 분무, 또는 기타 적용 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0206] 본 출원을 예시하는데 실시예를 사용한다.
- [0207] 실시예
- [0208] ISO 기준 및 방법
- [0209] DIN ISO 307: 플라스틱 - 폴리아미드 - 점도수의 측정 (2007).
- [0210] DIN EN ISO 11 909: 페인트 및 바니시를 위한 결합제 - 이소시아네이트 수지 - 일반 시험 방법 (ISO 11909:2007); 독일 버전 EN ISO 11909:2007.
- [0211] ISO 4589-2: 플라스틱 - 산소 지수에 의한 연소 거동의 측정 - 파트 2: 주위-온도 시험 (ISO 4589-2:1996 + Amd. 1:2005) 독일 버전 EN ISO 4589-2:1999 + A1:2006.
- [0212] UL 94 화염 시험
- [0213] 폴리아이소시아네이트의 분자량을 겔 투과 크로마토그래피 (검출기로서 굴절계를 사용하는 GPC) 로 측정하였다. 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA) 를 기준으로 사용하였다. 테트라히드로푸란 (THF) 을 달리 명백히 언급되지 않는 한 용매로서 사용하였다.
- [0214] NCO 함량을 DIN EN ISO 11 909 에 따라 적정법으로 측정하고, 이는 중량% 로 언급되었다.
- [0215] 범론
- [0216] 성분 A)
- [0217] 폴리아미드 A.1: ISO 307 에 따라, 25 °C 에서 96 중량% 황산 중의 0.5 중량% 용액에서 측정된 고유 점도 IV 가 150 ml/g 인 나일론-6,6 (BASF SE 로부터의 Ultramid® A27 을 사용하였음).
- [0218] 폴리아미드 A.2: ISO 307 에 따라, 25 °C 에서 96 중량% 황산 중의 0.5 중량% 용액에서 측정된 고유 점도 IV 가 145 ml/g 인 나일론-6 (BASF SE 로부터의 Ultramid® B27 을 사용하였음).
- [0219] 성분 B)
- [0220] 합성예:
- [0221] 물질
- [0222] 폴리아이소시아네이트 (b1.1): 중합체성 디페닐메탄 4,4'-다이소시아네이트 ("중합체 MDI"), 분자 당 2.7 개의 이

소시아네이트기, 25 °C 에서의 점도: 195 mPa · s, Lupranat® M20 W 로서 시판

- [0223] 폴리이소시아네이트 (b1.2): 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트, 분자 당 평균 3.6 개의 이소시아네이트기, BASF SE로부터의 Basonat® HI 로서 시판.
- [0224] 무수물 (b3.1): 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실 이무수물
- [0225] 2 차 아민 (b4.1): n-디부틸아민
- [0226] 1 차 알코올 (b5.1): 메탄올
- [0227] 1 차 알코올 (b5.2): t-부탄올
- [0228] 달리 기재되지 않는 한, 질소 하에 합성을 수행하였다. 나트륨 메탄올레이트를 촉매로서 사용하는 경우, 건조 질소를 선택하였다.
- [0229] 1) 폴리이미드 B.1
- [0230] 1400 ml 의 아세톤 중에 용해시킨 100 g 의 무수물 (b3.1) (0.46 mol) 을 초기 충전으로서 사용하고, 0.1 g 의 물을 부가혼합하였다. 이후, 308 g (0.46 mol) 의 폴리이소시아네이트 (b1.2) 를 20 °C 에서 첨가하였다. 상기 혼합물을 55 °C 로 가열하였다. 12 시간 초과 후에, 과잉의 메탄올 (b5.1) 을 첨가하고, 교반을 2 시간 초과 동안 지속하였다. 이후, 아세톤-메탄올 혼합물을 증류로 제거하였다. 증류 공정 종료시에, 그 잔류물을 질소로 스트리핑 (stripping) 하였다. 상기를 통해 하기 분석 데이터를 갖는 폴리이미드 (B.1) 을 수득하였다:  $M_w = 2100$  g/mol, (용액 THF),  $M_n = 600$  g/mol, 산가 = 41 mg KOH/g.
- [0231] 2) 폴리이미드 B.2
- [0232] 1400 ml 의 아세톤 중에 용해시킨 100 g 의 무수물 (b3.1) (0.46 mol) 을 초기 충전으로서 사용하고, 0.1 g 의 물을 부가혼합하였다. 이후, 150 g (0.224 mol) 의 폴리이소시아네이트 (b1.2) 를 20 °C 에서 첨가하였다. 상기 혼합물을 55 °C 로 가열하고, 상기 온도로 유지하였다. 8 시간 초과 후에, 140 g 의 n-디부틸아민 (b4.1) 을 교반 하에 첨가하고, 상기 혼합물의 교반을 2 시간 초과 동안 지속하였다. 이후, 아세톤을 증류로 제거하였다. 증류 공정 종료 시에, 그 잔류물을 질소로 스트리핑하였다. 상기를 통해 하기 분석 데이터를 갖는 폴리이미드 (B.2) 를 수득하였다:  $M_w = 3800$  g/mol, (용액 THF),  $M_n = 500$  g/mol, 산가 = 62 mg KOH/g.
- [0233] 3) 폴리이미드 B.3
- [0234] 1400 ml 의 N-메틸피롤리돈 중에 용해시킨 480 g 의 무수물 (b3.1) (2.20 mol) 을 초기 충전으로서 사용하고, 0.1 g 의 물을 부가혼합하였다. 상기 혼합물을 80 °C 로 가열하였다. 370 g (1.10 mol) 의 폴리이소시아네이트 (b1.1) 을 80 °C 에서 첨가하였다. 상기 혼합물을 80 °C 에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후, 과잉의 tert-부탄올 (b5.2) 를 50 °C 에서 첨가하였다. 상기 혼합물의 교반을 1 시간 초과 동안 지속하였다. 상기 혼합물을 냉각하고, 실온에서 물에 첨가하였다. 수득한 분말을 140 °C 에서 질소 하에 건조시켰다. 상기를 통해 하기 분석 데이터를 갖는 폴리이미드 (B.3) 을 수득하였다:  $M_w = 2800$  g/mol, (용매 THF),  $M_n = 1100$  g/mol.
- [0235] 성분 C
- [0236] C1) 분자량  $M_w$  이 약 75 000 달톤인, 50 중량% 의 나일론-6,6 중의 50 중량% 의 입자성 적린으로 만들어진 혼합물.
- [0237] C2) 64% 의 알루미늄 디에틸포스페이트 (DEPAL), 31 중량% 의 멜라민 폴리포스페이트 (MPP) 및 아연 보레이트 (5 중량%) 로 만들어진 혼합물.
- [0238] 성분 D)
- [0239] D1) 폴리아미드를 위한 표준 칩드 (chopped) 유리 섬유, 길이 = 4.5 mm, 직경 = 10  $\mu$ m.
- [0240] D2) 59.8 중량% 의 에틸렌, 4.5 중량% 의 아크릴산, 35 중량% 의 n-부틸 아크릴레이트 및 0.7 중량% 의 말레 무수물로 만들어진 에틸렌 공중합체.

- [0241] D3a) 스테아릴 스테아레이트.
- [0242] D3b) 아연 스테아레이트.
- [0243] D3c) Ca 스테아레이트.
- [0244] 열가소성 몰딩 조성물의 제조
- [0245] 열가소성 몰딩 조성물을 260 내지 280 °C 에서 20 g 의 성분 A) 내지 D) 를 처리하는 배치식 (batchwise) 압출을 사용해 제조하였다. 압출기에서 열가소성 몰딩 조성물의 잔류 시간은 3 분 내지 5 분이였다.
- [0246] 이후, 주입 몰딩 단위로 용융물을 성형하여 UL 94 및 LOI 시편을 수득하였다.
- [0247] 적린을 포함하는 몰딩 조성물에 대한 인 안정성 시험.
- [0248] 적린은 물 및 산소의 존재 하에 균형을 잃으며, 수용성 인 화합물을 형성한다. 인의 안정성을 측정하기 위해, 인을 포함하는 몰딩 조성물의 50 x 6 x 4 mm 로 측정되는 시편 (표준 소형 견본) 을 60 °C 에서 수중에 저장하고, 수용액의 인 함량을 적절한 저장 시간 후에 ICP-OES 에 의해 측정하였다.
- [0249] 약 80 g 으로 칭량되는 표준 소형 견본을 300 mL PE 비이커 내에서 칭량하고, 150 g 의 탈이온수로 채웠다. 이후, 물 수준을 비이커에 표시하며, 이를 밀봉하고, 60 °C 로 가열하였다. 추가의 물을 정기적으로 첨가하여 증발량을 대체하였다. 견본을 14/30/50/100 일의 저장 시간 후에 실온으로 냉각하고, 탈이온수를 첨가함으로써 물의 양이 정확히 150 g 이 되게 하고, 짧은 소용돌이 후 분석을 위해 10 mL 를 제거함으로써 용액 중의 인 함량을 측정하였다. 이후, 물을 첨가하여 제거량을 대체하고, 견본을 100 일 만료일까지 다시 적절히 저장한다. 수용액 내의 인 함량을 ICP-OES (유도 결합 플라즈마-광학적 발광 분광법) 의 방식으로 측정하고, 상기는 수중에 존재하는 모든 인 화합물을 포함한다. 인 안정성은 저장 시간의 함수로서 P 의 mg/L 로 기재되었다.
- [0250] 화염 시험의 간략한 설명:
- [0251] 한계 산소 지수 (LOI)
- [0252] LOI 시험을 표준 ISO 4589-2 에 따라 이행한다. 산소 지수는 연소를 위해 연구되는 견본에 대하여 주위 분위기에 존재해야 하는 산소의 최소량을 언급하기 때문에 플라스틱의 연소성의 측정치이다. 따라서, 높은 LOI 를 갖는 플라스틱은 낮은 연소성을 갖지만, 낮은 LOI 는 높은 연소성을 나타낸다. LOI 가 23 초과인 플라스틱은, 이들의 연소가 공기 중에 존재하는 것보다 많은 산소를 요구하기 때문에 낮은 연소성의 플라스틱으로 등급화된다. 시험을 높이 450 내지 500 mm 및 폭 75 내지 100 mm 인 유리 튜브에서 수행한다. 사용되는 시편은 두께 1.6 mm 의 이등분한 화염 견본 (L/W: 125 mm/6.5 mm) 을 포함한다. 질소 및 산소로 만들어진 기체 스트림을 튜브 바닥에서 도입시키는 반면, 상부 말단에서 소형 화염을 시편에 적용한다. 본원에서의 목적은 시편이 중단 없이 3 분 이상 동안 연소되거나, 또는 최저점까지 연소되는 산소의 최소 농도를 밝혀내는 것이다 (Fire Retardancy of polymeric materials; edited by Charles A. Wilkie and Alexander B. Morgan - 2nd edition - Taylor and Francis Group, LLC 2010; pp. 356 ff.).
- [0253] UL 94 시험
- [0254] 본원에 기재된 시험은 수직 견본 배열의 UL 94 시험이다.
- [0255] 사용되는 시편의 차원은 125 mm x 13 mm 이고, 이들은 3 개의 상이한 두께 (0.4 mm, 0.8 mm 및 1.6 mm) 의 주입 몰딩에 의해 제조된다. 시험 전에, 이들을 23 °C/50% 상대 습도의 온도 및 습도의 표준 조건 하에 48 시간 동안 저장하거나, 또는 70 °C 에서 데시케이터 (desiccator) 내에 168 시간 동안 저장한 후, 냉각한다.
- [0256] 시험은 각각이 5 개의 시편을 포함하는 시험 시리즈를 사용한다. 시편을 드래프트 (draft) 없는 시험 챔버에 배열된 현탁기 내에서 클램핑 (clamping) 한다. 시편의 하단면 300 mm 아래에, 차원 50 mm x 50 mm x 6 mm 의 수평 면 지표물이 존재한다. 높이 20 mm 의 불휘염 Bunsen 버너 화염을 시편에 적용한다. 화염을 2 회의 10 초 기간 동안 적용하고, 발화시킨 견본의 소화가 발생하자마자 화염의 제 2 적용이 여기서 개시된다 (Werkstoff-Fuhrer Kunststoffe [Materials guide: Plastics]; ed. by Walter Hellerrich, Gunther Harsch and Siegfried Haenle - 9th edition - Hanser Verlag Munich, Vienna, 2004; pp. 259 ff.).

[0257] UL 94 시험 결과의 등급화:

등급 94 V-0	화염 적용 종료 후 잔염 시간은 10 초를 초과하지 않음; 10 회의 화염 적용 (5 개의 건본) 동안의 잔염 시간의 합계는 <b>50</b> 초 이하임; 먼 지표물의 발화 또는 불뚱 없음; 연소에 의해 완전히 소모되는 건본 없음; 화염 적용 종료 후 건본의 잔광 시간은 30 초를 초과하지 않음
등급 94 V-1	화염 적용 종료 후 잔염 시간은 30 초를 초과하지 않음; 10 회의 화염 적용 (5 개의 건본) 동안의 잔염 시간의 합계는 250 초 이하임; 먼 지표물의 발화 또는 불뚱 없음; 연소에 의해 완전히 소모되는 건본 없음; 화염 적용 종료 후 건본의 잔광 시간은 60 초를 초과하지 않음
등급 94 V-2	불뚱에 의한 지표물의 발화; 화염 적용 종료 후 잔염 시간은 30 초를 초과하지 않음; 10 회의 화염 적용 (5 개의 건본) 동안의 잔염 시간의 합계는 250 초 이하임; 연소에 의해 완전히 소모되는 건본 없음; 화염 적용 종료 후 건본의 잔광 시간은 60 초를 초과하지 않음
등급 94 V--	상기 언급된 기준을 따르지 않음

[0258]

[0259] 화염 시험

[0260] UL 94 화염 시험을 두께 1.6 cm 의 건본에서 기준에 따라 수행하였다.

[0261] 표 3: 화염 시험 결과: 적린을 갖는 몰딩 조성물.

	본 발명의 실시예 1	비교예 1.1
성분 A	45.33% 의 PA-66	65.33% 의 PA-66
성분 B	20% 의 폴리이미드 B.2	-
성분 c1	3.25%	3.25%
성분 c2	-	-
성분 D1	25% 의 유리 섬유	25% 의 유리 섬유
성분 D2	6% 의 에틸렌 공중합체	6% 의 에틸렌 공중합체
성분 D3a	0.07	0.07
성분 D3c	0.35	0.35
UL 94 화염 시험	V-0	V-1

[0262]

[0263] 표 4: 화염 시험 결과: 인-함유 화합물을 갖는 몰딩 조성물 (Exolit OP 1312).

	본 발명의 실시예 2	본 발명의 실시예 3	비교예 2.2
성분 A	44.65% 의 PA-66	44.65% 의 PA-66	64.65% 의 PA-66
성분 B	20% 의 폴리이미드 B.2	20% 의 폴리이미드 B.1	
성분 c1			
성분 c2	10%	10%	10%
성분 D1	25% 의 유리 섬유	25% 의 유리 섬유	25% 의 유리 섬유
성분 D3b	0.35	0.35	0.35
UL 94 화염 시험	V-1	V-1	V--

[0264]

	본 발명의 실시예 4	본 발명의 실시예 5
성분 A	59.65% 의 PA-66	49.65% PA-66
성분 B	15% 의 폴리이미드 B.3	15% 의 폴리이미드 B.3
성분 c1	-	
성분 c2	-	10
성분 D1	25%	25%
성분 D3c	0.35	0.35
UL 94 화염 시험	V-2	V-1

[0265]

	본 발명의 실시예 6	본 발명의 실시예 7	비교예 6.2
성분 A	59.65% 의 PA-6	49.65% 의 PA-6	64.65% 의 PA-6
성분 B	15% 의 폴리이미드 B.3	15% 의 폴리이미드 B.3	-
성분 c1	-	-	-
성분 c2	-	10%	10%
성분 D1	25%	25%	25% (GF)
성분 D3b	0.35	0.35	0.35
UL 94 화염 시험	V-2	V-0	V--

[0266]