



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0030202
 (43) 공개일자 2015년03월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/3492 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7034676
- (22) 출원일자(국제) 2012년12월12일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년12월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/075144
- (87) 국제공개번호 WO 2013/189557
 국제공개일자 2013년12월27일
- (30) 우선권주장
 12172668.1 2012년06월20일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
디에스엠 아이피 어셋츠 비.브이.
 네덜란드 앤엘-6411 티이 헤르렌 헤트 오버룬 1
- (72) 발명자
뤼켄스 뤼디
 네덜란드 앤엘-6110 아아 에흐트 피오 박스 4
디펜스 마르요레인
 네덜란드 앤엘-6110 아아 에흐트 피오 박스 4
- (74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 난연성 폴리아마이드 조성물

(57) 요약

본 발명은, (A) 폴리아마이드 중합체 및 (B) 멜람을 포함하며, 이때 상기 폴리아마이드 중합체가 270°C 이상의 융점을 갖는 반-결정질 반-방향족 폴리아마이드이고, 상기 폴리아마이드 중합체가 8 이상의 탄소/질소(C/N)의 비를 갖는, 난연성 폴리아마이드 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 감소된 블루밍을 나타낸다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 폴리아마이드 중합체 및 (B) 멜람을 포함하며, 이때

상기 폴리아마이드 중합체가 270°C 이상의 용접을 갖는 반-결정질 반-방향족 폴리아마이드이고, 상기 폴리아마이드 중합체가 8 이상의 탄소/질소(C/N)의 비를 갖는, 난연성 폴리아마이드 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반-방향족 폴리아마이드가, 방향족 단량체로부터 유도된 반복 단위를, 폴리아마이드 내 반복 단위의 총 몰수를 기준으로 10 내지 90 몰% 범위의 양으로 포함하는, 난연성 폴리아마이드 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 반-방향족 폴리아마이드가 테레프탈산으로부터 유도된 반복 단위 및 탄소수 8 초과의 다이아민으로부터 유도된 반복 단위를 포함하는, 난연성 폴리아마이드 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 C/N 비가 8 초과, 바람직하게는 9 이상인, 난연성 폴리아마이드 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물이, 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 40 중량%의 멜람을 포함하는, 난연성 폴리아마이드 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물이, 조성물의 총 중량을 기준으로 30 내지 99 중량%의, 8 이상의 탄소/질소(C/N) 비를 갖는 폴리아마이드 중합체(A)를 포함하는, 난연성 폴리아마이드 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물이,

(A) 8 이상의 탄소/질소(C/N) 비를 갖는, 30 내지 98.99 중량%의 폴리아마이드 중합체;

(B) 1 내지 40 중량%의 멜람;

(C) 0 내지 60 중량%의 강화제 및/또는 충전제; 및

(D) 0.01 내지 20 중량%의 하나 이상의 다른 성분

으로 이루어지며, 이때 중량%는 조성물의 총 중량을 기준으로 하는,

난연성 폴리아마이드 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 난연성 폴리아마이드 조성물로 제조된 성형품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 난연성 폴리아마이드 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 난연성 폴리아마이드 조성물은 멜람을 포함하는 무-할로겐 난연성 폴리아마이드 조성물이며, 고온 제품에 사용된다.

배경기술

[0002] 무-할로겐 난연성 폴리아마이드 조성물에 사용되는 난연제는 질소 함유 난연제 예를 들어 멜라민 및 이의 유도체 예컨대 멜라민 시아누레이트 및 멜라민 축합 생성물 예컨대 멜람, 멜램 및 멜론, 및 인-함유 난연제 예를 들어 포스피네이트 예컨대 금속 포스피네이트 및 포스핀산과 질소 화합물의 염을 포함한다. 이러한 조성물의 예는 예를 들어 EP 0 794 976 B1 및 EP 0 996 678 B1에 기재되어 있다. 사용되는 폴리아마이드는 폴리아마이드-46, 폴리아마이드-66 및 폴리아마이드 66/6T/6I를 포함한다. 멜라민 및 멜라민 시아누레이트와 같은 몇 가지 다른 질소 함유 난연제에 비해, 멜라민 축합 생성물은 가공 중에 더 안정하고 덜 휘발성인 이점을 갖는 반면, 인 함유 난연제에 비해, 멜라민 축합 생성물은 덜 부식성인 이점을 갖는다. 이는, 멜라민 축합 생성물을, 무-할로겐 난연제 중합체 조성물을 위한 난연제로서 사용하는 것에 대한 관심을 증가시킨다.

[0003] 난연제로서 멜람을 포함하는 난연제 조성물이 갖는 문제점은 이러한 조성물로부터 형성된 성형품이 장기간 고온 다습한 환경에 노출되었을 때 전형적으로 발생하는 현상인 블루밍(blooming)을 나타낸다는 점이다. 이러한 블루밍은, 성형품의 표면에서 상기와 같은 노출이 있었을 때 형성된 물질이 회색 내지 백색 층으로 변하는 것으로부터 분명하다. 이러한 블루밍 물질은 특히 어두운 색의 성형품에서 분명해진다. 유사하게, 이러한 회색 내지 백색 반점은 멜라민-계 난연제로부터 오는 하나 이상의 성분들로 이루어지거나 또는 이들을 포함한다. 이러한 블루밍은 성형품에 나쁜 외관을 제공하며 종종 원치않는 것이다. 블루밍은 또한 고온에서 처리할 필요가 있는 고 용융 폴리아마이드에서 더 일어나기 쉽다.

발명의 내용

[0004] 따라서, 본 발명의 목적은 멜람의 무-할로겐 난연제로서의 장점을 갖지만 전술한 바와 같은 블루밍의 문제가 없는 무-할로겐 난연성 폴리아마이드 조성물을 제공하는 것이다.

[0005] 이러한 목적은, (A) 폴리아마이드 중합체 및 (B) 멜람을 포함하며, 이때 폴리아마이드 중합체가 270°C 이상의 용점을 갖는 반-결정질 폴리아마이드이고, 폴리아마이드 중합체가 8 이상의 탄소/질소의 비를 갖는, 본 발명에 따른 조성물에 의해 달성된다.

[0006] 8 이상의 탄소/질소의 비를 갖는 폴리아마이드 및 멜람을 포함하는 조성물의 효과는, 멜람 및 8 미만의 탄소/질소의 비를 갖는 폴리아마이드로서 지방족 폴리아마이드 예컨대 폴리아마이드-4,6 및 폴리아마이드 6,6 또는 반-방향족 폴리아마이드 예컨대 폴리아마이드 66/6T/6I를 포함하는 상응하는 조성물에 비해, 블루밍이 감소한다는 점이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 탄소/질소의 비(이를 또한 본원에서 C/N 비로서 약기함)는 폴리아마이드 내 탄소 원자들의 몰수와 폴리아마이드 내 질소 원자들의 몰수의 비에 의해 결정된다.

[0008] 반-방향족 폴리아마이드는, 지방족 단량체로부터 유도된 반복 단위 외에, 방향족 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함한다. 방향족 단량체는 방향족 다이카복실산 및/또는 방향족 다이아민일 수 있다. 이를 방향족 다이카복실산은 적합하게는 지방족 다이아민과 조합되고, 임의로는, 지방족 다이카복실산 및/또는 방향족 다이아민과 조합된다. 방향족 다이아민은 적합하게는 지방족 다이카복실산과 조합되고, 임의로는, 지방족 다이아민 및/또는 방향족 다이카복실산과 조합된다.

[0009] 적합한 방향족 다이카복실산은 예를 들어 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 다이카복실산, 바이페닐 다이카복실산 및 메틸렌 비스페닐 다이카복실산이다. 이를 카복실산은 각각 탄소 원자 수를 다음과 같이 포함한다: 테레프탈산: 8개, 이소프탈산: 8개, 나프탈렌 다이카복실산: 12개, 바이페닐 다이카복실산: 14개, 및 메틸렌 비스페닐 다이카복실산: 15개.

[0010] 적합하게는 방향족 및/또는 지환족 다이카복실산과 조합되는 지방족 다이아민은 선형 및 분지형 지방족 다이아

민을 포함한다. 바람직하게는 이러한 다이아민은 8개 이상의 탄소 원자, 더 바람직하게는 8개 초과의 탄소 원자 예를 들어 9개 이상, 10개 이상, 12개 이상, 14개 이상, 또는 더욱더 바람직하게는 18개 이상의 탄소 원자를 갖는다. 이러한 장쇄 다이아민은, 폴리아마이드 내 C/N 비가 8 이상, 바람직하게는 9 이상, 10 이상 또는 심지어 12 이상인 경우에는, 예를 들어 2 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 단쇄 다이아민과 조합될 수 있다.

[0011] 적합하게는 방향족 및/또는 지환족 다이카복실산과 조합되는 지방족 다이카복실산은 성형 및 분지형 지방족 다이카복실산을 포함한다. 바람직하게는 이러한 다이카복실산은 8개 이상의 탄소 원자, 더 바람직하게는 8개 초과의 탄소 원자 예를 들어 9개 이상, 10개 이상, 12개 이상, 14개 이상, 또는 더욱더 바람직하게는 18개 이상의 탄소 원자를 갖는다. 이러한 장쇄 다이카복실산은, 폴리아마이드 내 C/N 비가 8 이상, 바람직하게는 9 이상, 10 이상 또는 심지어 12 이상인 경우에는, 예를 들어 4 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 단쇄 다이아민과 조합될 수 있다.

[0012] 반-방향족 폴리아마이드는 또한 지환족 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함할 수 있다. 지환족 단량체는 지환족 다이아민 예를 들어 사이클로헥산-다이아민 및 비스(메틸아미노)-사이클로헥산, 또는 지환족 다이카복실산 예를 들어 사이클로헥산 다이카복실산, 또는 이들의 조합일 수 있다. 사이클로헥산-다이아민은 6개의 탄소 원자 및 2개의 질소 원자를 갖고; 비스(메틸아미노)-사이클로헥산은 8개의 탄소 원자 및 2개의 질소 원자를 가지며; 사이클로헥산 다이카복실산은 8개의 탄소 원자를 갖는다.

[0013] 반-방향족 폴리아마이드는 방향족 단량체로부터 유도된 반복 단위를 넓은 범위에 걸쳐 다양한 양으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 이러한 방향족 반복 단위는 폴리아마이드 내 반복 단위의 총 몰 수에 대해 10 내지 90 몰% 범위의 양으로 반-방향족 폴리아마이드에 존재한다. 적합하게는, 상기 양은 10 내지 75 몰% 범위, 더 적절하게는 20 내지 60 몰% 범위이다.

[0014] 본 발명의 바람직한 실시양태는 반-방향족 폴리아마이드가 테레프탈산으로부터 유도된 반복 단위 및 8개 이상의 탄소 원자를 갖는 다이아민으로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 난연성 폴리아마이드 조성물이다. 더 바람직하게는, 상기 반-방향족 폴리아마이드는 테레프탈산으로부터 유도된 반복 단위 및 8개 초과의 탄소 원자를 갖는 다이아민으로부터 유도된 반복 단위를 포함하며, 이때 C/N 비는 8을 초과한다.

[0015] 본 발명에 따른 난연성 폴리아마이드 조성물의 C/N 비는 8 이상, 바람직하게는 9 이상, 더 바람직하게는 10 이상이다.

[0016] 본 발명에 따른 난연성 폴리아마이드 조성물 중의 폴리아마이드는 270°C 이상, 더 바람직하게는 290°C 이상의 용점을 갖는 반 결정질 폴리아마이드이다.

[0017] 본원에서 "용점"이라는 용어는 10°C/분의 가열 및 냉각 속도로 N₂ 분위기 하에서 예비-건조된 샘플을 ASTM D3417-97 E793-85/794-85에 따른 DSC로 측정한 온도로 이해된다. 여기서 T_m은 제 2 가열 사이클에서 가장 높은 용융 피크의 피크 값으로부터 산출된다.

[0018] 종래 기술의 조성물에서 멜람에 의한 블루밍 문제는 상기 조성물이 더 높은 온도에서 예를 들어 배합 중에 및/또는 성형 중에 처리되는 경우에 더 나빠지는 것으로 관찰되었다. 이러한 조성물을 일반적으로 용융 공정에 의해 처리할 때, 특히 높은 용점의 폴리아마이드를 포함하는 조성물은 용점보다 더 높은 온도에서 처리해야 한다. 높은 용점을 갖거나 높은 온도에서 처리되는 폴리아마이드를 포함하는 한편 8 이상의 C/N 비를 갖는 본 발명에 따른 중합체 조성물의 경우, 블루밍의 문제는, 8 미만의 C/N 비를 갖는 폴리아마이드를 포함하는 중합체 조성물에 비해, 높은 처리 온도에도 불구하고 감소된다.

[0019] 본 발명에 따른 난연성 폴리아마이드 조성물 중의 멜람(성분 B) 함량은 넓은 범위에 걸쳐 다양할 수 있으며, 본 발명의 효과는 비교적 낮은 멜람 함량에서 이미 볼 수 있다. 적합하게는, 상기 조성물은 조성물의 총 중량에 대해 1 내지 40 중량%, 바람직하게는 2 내지 35 중량% 또는 심지어 5 내지 30 중량%의 멜람을 포함한다. 실제로, 8 미만의 C/N 비를 갖는 폴리아마이드를 포함하는 중합체 조성물에서의 블루밍 문제는 비교적 낮은 멜람 함량에서 이미 관찰될 수 있고, 심지어 높은 멜람 함량을 갖는 유사한 조성물에 비해 악화될 수 있다. 감소된 블루밍의 본 발명의 효과는 낮은 멜람 함량에서 이미 볼 수 있다.

[0020] 난연성 폴리아마이드 조성물 중의 8 이상의 C/N 비를 갖는 폴리아마이드(성분 A)의 함량은 또한 광범위하게 변할 수 있다. 적합하게는, 상기 조성물은 조성물의 총 중량에 대해 30 내지 99 중량%의 폴리아마이드(A)를 포함한다.

[0021] 본 발명에 따른 조성물은, 성분 (A) 및 (B) 외에, 하나 이상의 추가적인 성분을 포함할 수 있다. 상기 조성물

에 포함되는 적합한 성분은 강화제, 충전제, 안료, 가공 보조제, 안정제 및 기타 무-할로겐 난연성 폴리아마이드 조성물에 사용되는 다른 보조 첨가제로부터 선택된다.

[0022] 본 발명에 따른 조성물은 적합하게는 예를 들어 단지 백색 안료만을 포함하거나 또는 심지어 안료를 전혀 포함하지 않음으로써 밝은 색상을 갖는다. 이는 블루밍이, 생기더라도, 덜 보일 수 있게 한다. 바람직한 실시양태에서, 상기 조성물은 흑색 안료를 포함한다. 흑색 안료에 의해, 감소된 블루밍의 본 발명의 효과가 가장 분명하다.

[0023] 강화제 및 충전제는 넓은 범위에 걸쳐 다양한 양으로 존재할 수 있다. 적합하게는, 이들은 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 60 중량%, 더 구체적으로는 5 내지 40 중량%의 총량으로 포함된다.

[0024] 가공 보조제, 안정제 및 임의의 다른 보조 첨가제가 또한 넓은 범위에 걸쳐 다양한 양으로 존재할 수 있으며, 적합하게는 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%, 더 구체적으로는 0.1 내지 10 중량%의 총량으로 포함된다.

[0025] 본 발명에 따른 조성물의 예는 (A) 8 이상의 탄소/질소(C/N) 비를 갖는 30 내지 98.99 중량%의 폴리아마이드 중합체; (B) 1 내지 40 중량%의 멜람; (C) 0 내지 60 중량%의 강화제 및/또는 충전제; 및 (D) 0.01 내지 20 중량%의 하나 이상의 다른 성분으로 이루어진 조성물이며, 이때 중량%는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0026] 본 발명은 하기 실시예 및 비교 실험에 의해 더욱 예시된다.

DSC에 의한 열 특성 분석(ASTM D3417-97 E793-85/794-85에 따름)

[0028] 용점(T_m) 측정:

[0029] 용점(T_m) 측정은 N_2 분위기에서 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 가열 및 냉각 속도를 사용하여 메틀러 톨레도 스타 시스템(Mettler Toledo Star System)(DSC)에 의해 수행하였다. 상기 측정을 위해, 약 5 mg의 예비-건조된 분말 중합체 샘플을 사용하였다. 예비-건조는 16시간 동안 고 진공, 즉 50 mbar 미만 및 105°C 에서 수행하였다. 상기 샘플을 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 20°C 로부터 최대 온도(T_{max})까지 가열한 후, 즉시 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 냉각시키고, 5분 동안 0°C 로 유지한 다음, $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 다시 T_{max} 로 가열하였다. 용점(T_m)에 대해, 제 2 가열 사이클에서 용점 피크의 피크 값을 구하였다.

물질

[0031] PA-1: PA4T/6T/66(40/50/10 몰/몰); 반-방향족 폴리아마이드; T_m 330°C ; C/N 비 6.1(예컨대, 디에스엠(DSM))

[0032] PA-2: PA-66; 지방족 폴리아마이드; T_m 260°C ; C/N 비 6(예컨대, 디에스엠)

[0033] PA-3: PA10T/6T(82.2/17.8 몰/몰); EP 1 988 113에 따라 제조된 반-방향족 폴리아마이드(예컨대, B6-VK 및 B6-NK); T_m 295°C ; C/N 비 8.65

[0034] PA-4: PA10/4T(90/10 몰/몰); 반-방향족 폴리아마이드; T_m 310°C ; C/N 비 8.7

[0035] FR: 멜람; 순도 99.8%(예컨대, 디에스엠)

[0036] MB-CB: 폴리아마이드 6 중의 카본 블랙(20 중량%)의 마스터배치

조성물 및 시험 샘플의 제조

[0038] 91 중량%의 폴리아마이드, 4 중량%의 마스터배치 카본 블랙 및 5 중량%의 멜람을 포함하는 조성물을, 350°C 의 압출 온도에서 표준 성형 조건을 사용하여 압출기 배합 장치에서 용-용-혼합시켜 제조하였다. 표준 사출 성형 조건을 사용하여 350°C 에서 설정된 압출 온도에서 사출 성형기에서 2 mm의 두께를 갖는 시험 샘플을 제조하였다. 처리 온도를 290°C 로 설정한 것을 제외하고는 PA-2에 의해 실험을 반복하였다.

블루밍 시험

[0040] 시험 샘플을 $85^{\circ}\text{C}/85%$ 상대 습도에서 168시간 동안 컨디셔닝하였다. 이렇게 컨디셔닝된 샘플을 블루밍에 대해 시각적으로 검사하였다. PA-1 및 PA-2(이들 중 하나인 PA-2는 더 낮은 온도에서 가공 처리됨)에 기초한 샘플은 현저한 블루밍을 보인 반면, PA-3에 기초한 샘플은 훨씬 적은 블루밍을 보였고, PA-4에 기초한 샘플은 거의 어떠한 가시적인 블루밍도 나타내지 않았다.