

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0027231 (43) 공개일자 2014년03월06일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08L 77/02</i> (2006.01) <i>C08L 77/06</i> (2006.01) <i>C08K 5/5399</i> (2006.01) <i>C08J 5/00</i> (2006.01) <i>D01F 6/60</i> (2006.01) <i>D01F 6/80</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-7029439 (22) 출원일자(국제) 2012년05월09일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2013년11월06일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/058479 (87) 국제공개번호 WO 2012/152805 국제공개일자 2012년11월15일 (30) 우선권주장 11165454.7 2011년05월10일 유럽특허청(EPO)(EP)		(71) 출원인 바스프 에스이 독일 데-67056 루트빅샤펜 (72) 발명자 페니그, 알렉산더 독일 76646 브루흐잘 운터러 플뤼거 1 (74) 대리인 위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 난연성 열가소성 성형 조성물

(57) 요약

본 발명은 a) 성분 A로서의 1종 이상의 지방족 폴리아미드 또는 코폴리아미드 30 내지 95중량%, b) 성분 B로서의, 3개 이상의 페녹시포스파젠 단위를 갖는 1종 이상의 시클릭 페녹시포스파젠 1 내지 15중량%, c) 성분 C로서의 1종 이상의 (디)포스피네이트 염 3 내지 20중량%, d) 성분 D로서의, 멜라민과 아인산의 1종 이상의 반응 생성물 1 내지 15중량%, e) 성분 E로서의 1종 이상의 금속 보레이트 0 내지 5중량%, f) 성분 F로서의 1종 이상의 충격-개질 중합체 0 내지 20중량%, g) 성분 G로서의 유리 섬유 0 내지 50중량%, 및 h) 성분 H로서의 추가의 첨가제 0 내지 30중량% (여기서 성분 A 내지 H의 총량은 100중량%임)를 포함하는 열가소성 성형 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 성분 A로서의 1종 이상의 지방족 폴리아미드 또는 코폴리아미드 30 내지 95중량%,
- b) 성분 B로서의, 3개 이상의 페녹시포스파젠 단위를 갖는 1종 이상의 시클릭 페녹시포스파젠 1 내지 15중량%,
- c) 성분 C로서의 1종 이상의 (디)포스피네이트 염 3 내지 20중량%,
- d) 성분 D로서의, 멜라민과 아인산의 1종 이상의 반응 생성물 1 내지 15중량%,
- e) 성분 E로서의 1종 이상의 금속 보레이트 0 내지 5중량%,
- f) 성분 F로서의 1종 이상의 충격-개질 중합체 0 내지 20중량%,
- g) 성분 G로서의 유리 섬유 0 내지 50중량%, 및
- h) 성분 H로서의 추가의 첨가제 0 내지 30중량%

를 포함하며, 여기서 성분 A 내지 H의 총량이 100중량%인 열가소성 성형 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 A가 나일론-6, 나일론-6,6 또는 그의 코폴리아미드 또는 블렌드인 열가소성 성형 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 B가 3 및 4개의 페녹시포스파젠 단위를 갖는 시클릭 페녹시포스파젠으로 제조된 혼합물인 열가소성 성형 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 G로서 5 내지 50중량%의 유리 섬유가 존재하는 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 F로서 에틸렌과 아크릴레이트, 아크릴산 및/또는 말레산 무수물의 공중합체가 사용된 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C로서 1종 이상의 알루미늄 디알킬포스피네이트가 사용된 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 D로서 1종 이상의 멜라민 폴리포스페이트가 사용된 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 E로서 0.1 내지 5중량%의 아연 보레이트가 존재하는 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B 내지 E의 총량이 10 내지 40중량%인 열가소성 성형 조성물.

청구항 10

성분 A 내지 H의 혼합을 통해 제1항 내지 제9항에 따른 열가소성 성형 조성물을 제조하는 방법.

청구항 11

성형물, 섬유 또는 호일을 제조하기 위한 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 성형 조성물의 용도.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 성형 조성물로 제조된 성형물, 섬유 또는 호일.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 지방족 폴리아미드 기재의 난연성 열가소성 성형 조성물, 그의 제조 방법 및 성형물, 섬유 또는 호일을 제조하기 위한 그의 용도, 또한 그로부터 제조되는 성형물, 섬유 또는 호일에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 선행 기술에는 난연성 폴리아미드 수지 조성물 중에서의 시클릭 폐녹시포스파젠의 용도가 개시되어 있다. EP-A-2 100 919는 폴리아미드 수지와 함께, 인을 포함하는 난연성 물질 및 유리 섬유를 포함하는 난연성 폴리아미드 수지에 관한 것이다. 인-함유 물질은 멜라민과 인산의 반응 생성물, (디)포스피네이트 염, 또한 포스파젠 화합물, 특히 시클릭 폐녹시포스파젠 화합물로부터 선택되는 것일 수 있다. 실시예는 폐녹시포스파젠의 용도, 또는 대안으로서, MXD6을 주로 포함하는 폴리아미드 중 멜라민 폴리포스페이트 및 알루미늄 에틸메틸포스피네이트의 혼합물의 용도를 나타낸다.

[0003] US-A-2010/0261818은 전기 적용분야에서 사용할 수 있는 할로젠-비함유 난연성 폴리아미드 조성물에 관한 것이다. 폴리아미드 수지는 포스피네이트, 포스파젠, 및 임의로 특정 산화물로부터 선택되는 난연성 상승작용적 화합물을 포함한다. 폐녹시포스파젠이 사용할 수 있는 시클릭 포스파젠의 예이다.

[0004] 이미 공지된 난연성 폴리아미드 조성물의 난연 효과는 아직 모든 적용분야에 있어서 적절하지는 않다. 특히, 성형 조성물은, 두께 0.4mm의 시편에 있어서, 특히 승온에서의 저장 후, UL 94 V0에 부합되지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 폴리아미드를 포함하며, 특히 승온에서의 저장 후, 그의 방화 분류가 이미 공지된 성형 조성물보다 우수한 난연성 열가소성 성형 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은

[0007] a) 성분 A로서의 1종 이상의 지방족 폴리아미드 또는 코폴리아미드 30 내지 95중량%,

[0008] b) 성분 B로서의, 3개 이상의 폐녹시포스파젠 단위를 갖는 1종 이상의 시클릭 폐녹시포스파젠 1 내지 15중량%,

[0009] c) 성분 C로서의 1종 이상의 (디)포스피네이트 염 3 내지 20중량%,

[0010] d) 성분 D로서의, 멜라민과 아인산의 1종 이상의 반응 생성물 1 내지 15중량%,

[0011] e) 성분 E로서의 1종 이상의 금속 보레이트 0 내지 5중량%,

[0012] f) 성분 F로서의 1종 이상의 충격-개질 중합체 0 내지 20중량%,

[0013] g) 성분 G로서의 유리 섬유 0 내지 50중량%, 및

[0014] h) 성분 H로서의 추가의 첨가제 0 내지 30중량%

[0015] 를 포함하며, 여기서 성분 A 내지 H의 총량이 100중량%인 열가소성 성형 조성물을 통해 목적을 달성한다.

[0016] 본 발명에서, 3개 이상의 폐녹시포스파젠 단위를 갖는 1종 이상의 시클릭 폐녹시포스파젠, 1종 이상의 (디)포스

피네이트 염, 및 멜라민과 인산의 1종 이상의 반응 생성물의 특정 정량적 비율의 조합이, 이것이 포함된 폴리아미드 조성물의, 특히 승온에서의 저장 후, 개선된 방화 분류를 야기함을 확인했다. 개선된 방화 분류는 특히 두께 0.4mm의 시험 시편에 있어서, 특히 UL 94에서 나타난다. 두께 0.4mm의 시험 시편에 있어서, 특히 70℃에서 7일 동안의 저장 후, UL 94 V0의 규정 준수가 달성된다.

- [0017] 먼저, 단지 (디)포스피네이트 염 및 멜라민 폴리포스페이트만을 포함하고, 시클릭 페녹시포스파젠을 포함하지 않는 공지된 성형 조성물과 본 발명의 성형 조성물을 비교할 때 이러한 효과가 나타난다. 효과는 단지 (디)포스피네이트 염 및 시클릭 페녹시포스파젠만을 포함하고, 멜라민 폴리포스페이트를 포함하지 않는 성형 조성물과의 비교시 더욱 현저하다.
- [0018] 상기 성분 B, C 및 D의 조합은 따라서, 폴리아미드 조성물의 난연 효과를 현저히 개선시킬 수 있다.
- [0019] 열가소성 성형 조성물의 개별 성분은 아래 기재된다.
- [0020] 성분 A
- [0021] 30 내지 95중량%, 바람직하게는 45 내지 87중량%, 특히 55 내지 80.3중량%의 1종 이상의 지방족 폴리아미드 또는 코폴리아미드가 성분 A로서 사용된다. 본 발명의 한 실시양태에서, 최소량은 46중량%일 수 있다. 성분 E가 아래 기재되는 양으로 존재시, 최대량은 94.9중량%, 바람직하게는 86.8중량%, 특히 79.8중량%이다. 이러한 값의 계산법은, 성분 B 내지 E가 존재할 때, 이의 합계의 최소량과 성분 A의 최대량이 100중량%이라는 사실을 이용한다.
- [0022] 본 발명에서 사용되는 폴리아미드는, 예를 들어 디카르복실산 및 디아민 또는 디카르복실산 및 디아민의 염, 아미노카르복실산, 아미노니트릴, 락탐, 및 그의 혼합물로부터 선택되는 출발 단량체의 반응을 통해 제조된다. 여기서 임의의 바람직한 지방족 폴리아미드의 출발 단량체가 포함될 수 있다. 폴리아미드는 무정형, 결정질 또는 반결정질일 수 있다. 폴리아미드는 또한 각각 임의의 바람직한 적합한 점도 및 분자량을 가질 수 있다. 특히 적합한 폴리아미드는 지방족, 반결정질, 또는 반방향족, 또는 무정형의 임의의 유형의 구조를 갖는다.
- [0023] 이러한 폴리아미드의 고유 점도는, ISO 307에 따라 25℃에서 96중량% 황산 중 0.5중량% 용액에서 측정시, 일반적으로 90 내지 350ml/g, 바람직하게는 110 내지 240ml/g이다.
- [0024] 5000 이상의 분자량 (중량 평균)의 반결정질 또는 무정형 수지가 바람직하고, 이는 아래 미국 특허에서 예로써 기재되어 있다: 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 및 3 393 210. 그의 예는 7 내지 11개의 고리원을 갖는 락탐, 예를 들어 폴리카프로락탐 및 폴리카프릴락탐으로부터 유도되는 폴리아미드, 및 또한 디카르복실산과 디아민의 반응을 통해 수득되는 폴리아미드이다.
- [0025] 사용할 수 있는 디카르복실산은 6 내지 12개, 특히 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알칸디카르복실산, 및 방향족 디카르복실산이다. 여기서 하기 산을 언급할 수 있다: 아디프산, 아젤라산, 세바신산 및 도데칸디오산 (=테칸디카르복실산).
- [0026] 특히 적합한 디아민은 2 내지 12, 특히 6 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알칸디아민, 및 또한 디(4-아미노시클로헥실)메탄 또는 2,2-디(4-아미노시클로헥실)프로판이다.
- [0027] 바람직한 폴리아미드는 폴리헥사메틸렌아디파미드 (PA 66) 및 폴리헥사메틸렌세바카미드 (PA 610), 폴리카프로락탐 (PA 6), 및 또한 나일론-6/6,6 코폴리아미드, 특히 5 내지 95중량%의 카프로락탐 단위의 비율을 갖는 것이다. PA 6, PA 66 및 나일론-6/6,6 코폴리아미드가 특히 바람직하다.
- [0028] 예를 들어, 승온에서 1,4-디아미노부탄과 아디프산의 축합을 통해 수득가능한 폴리아미드 (나일론-4,6)를 언급할 수 있다. 이러한 구조를 갖는 폴리아미드의 제조 방법은, 예를 들어 EP-A 38 094, EP-A 38 582 및 EP-A 39 524에 기재되어 있다.
- [0029] 다른 예는, 상기 언급된 단량체 중 2종 이상의 공중합을 통해 수득가능한 폴리아미드, 및 임의의 바람직한 혼합비의 복수종의 폴리아미드의 혼합물이다.
- [0030] 하기 비-제한적인 리스트는 언급된 폴리아미드 및 또한 본 발명의 목적을 위한 기타 폴리아미드를 포함한다 (단량체는 괄호 안에 기술됨):
- [0031] PA 26 (에틸렌디아민, 아디프산)
- [0032] PA 210 (에틸렌디아민, 세바신산)

- [0033] PA 46 (테트라메틸렌디아민, 아디프산)
- [0034] PA 66 (헥사메틸렌디아민, 아디프산)
- [0035] PA 69 (헥사메틸렌디아민, 아젤라산)
- [0036] PA 610 (헥사메틸렌디아민, 세바신산)
- [0037] PA 612 (헥사메틸렌디아민, 데칸디카르복실산)
- [0038] PA 613 (헥사메틸렌디아민, 운데칸디카르복실산)
- [0039] PA 1212 (1,12-도데칸디아민, 데칸디카르복실산)
- [0040] PA 1313 (1,13-디아미노트리데칸, 운데칸디카르복실산)
- [0041] PA 4 (피롤리돈)
- [0042] PA 6 (ϵ -카프로락탐)
- [0043] PA 7 (에탄올락탐)
- [0044] PA 8 (카프릴락탐)
- [0045] PA 9 (9-아미노노난산)
- [0046] PA11 (11-아미노운데칸산)
- [0047] PA12 (라우로락탐)
- [0048] 이러한 폴리아미드 및 그의 제조는 공지되어 있다. 그의 제조에 대한 상세사항은 문헌 [Ullmanns Enzyklopaedie der Technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4th edition, vol. 19, pp. 39-54, Verlag Chemie, Weinmann 1980] 및 또한 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A21, pp. 179-206, VCH Verlag, Weinheim 1992] 및 또한 [Stoeckhert, Kunststofflexikon [Plastics Encyclopedia], pp. 425-428, Hanser Verlag, Munich 1992 (keyword "Polyamide" [Polyamides] ff.)]에서 당업자가 확인할 수 있다.
- [0049] 나일론-6 또는 나일론-6,6을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0050] 또한 본 발명에서 폴리아미드에 관능화 화합물을 제공하는 것이 가능하며, 여기서 이는 카르복시 또는 아미노 기로의 연결이 가능하며, 예를 들어 1종 이상의 카르복시, 히드록시 또는 아미노 기를 갖는다. 이는 바람직하게는
- [0051] 분지 효과를 갖는 단량체이고, 이는 예를 들어 3개 이상의 카르복시 또는 아미노 기를 가지며,
- [0052] 예를 들어, 에폭시, 히드록시, 이소시아네이트, 아미노 및/또는 카르복시 기를 통해 카르복시 또는 아미노 기로의 연결이 가능하며, 히드록시 기, 에테르 기, 에스테르 기, 아마이드 기, 이민 기, 이미드 기, 할로젠 기, 시아노 기 및 니트로 기, C-C 이중 결합 또는 C-C 삼중 결합으로부터 선택되는 관능기를 갖는 단량체,
- [0053] 또는 카르복시 또는 아미노 기로의 연결이 가능한 중합체 블록이다.
- [0054] 관능화 화합물의 사용으로 넓은 범위 내에서 목적하는대로 생성된 폴리아미드의 특성 프로파일을 조정할 수 있다.
- [0055] 예를 들어, 트리아세톤디아민 화합물을 관능화 단량체로서 사용할 수 있다. 이에 는 바람직하게는 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 또는 4-아미노-1-알킬-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘이 포함되며, 여기서 알킬 기는 1 내지 18개의 탄소 원자를 가지거나 또는 벤질 기로 대체된다. 트리아세톤디아민 화합물의 존재량은 각각의 경우 폴리아미드의 아마이드 기 1몰을 기준으로 바람직하게는 0.03 내지 0.8몰%, 특히 바람직하게는 0.06 내지 0.4몰%이다. 추가적인 상세사항을 위해 DE-A-44 13 177을 참고할 수 있다.
- [0056] 추가의 관능화 단량체로서, 통상적으로 조절제로서 사용되는 화합물, 예를 들어 모노카르복실산 및 디카르복실산을 사용하는 것이 또한 가능하다. 마찬가지로 상세사항을 위해 DE-A-44 13 177을 참고할 수 있다.
- [0057] 성분 B

- [0058] 1 내지 15중량%, 바람직하게는 2 (또는 3) 내지 10중량%, 특히 2.5 (또는 3.5) 내지 7.5중량%, 예를 들어 4 내지 7.5중량%의, 3개 이상의 페녹시포스파젠 단위를 갖는 1종 이상의 시클릭 페녹시포스파젠이 성분 B로서 사용된다. 적절한 페녹시포스파젠이, 예를 들어 US 2010/0261818의 문단 [0051] 내지 [0053]에 기재되어 있다. 특히 화학식 I을 참고할 수 있다. 적절한 시클릭 페녹시포스파젠은 또한 EP-A-2 100 919, 특히 상기 문헌의 문단 [0034] 내지 [0038]에 기재되어 있다. 이는 EP-A-2 100 919의 문단 [0041]에 기재된 바와 같이 제조할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 시클릭 페녹시포스파젠 내 페닐 기는 C₁₋₄-알킬 모이어티로 대체될 수 있다. 비치환된 페닐 모이어티가 포함되는 것이 바람직하다. 시클릭 포스파젠의 추가 설명을 위해, 문헌 [Roempp Chemie-Lexikon [Roempp's chemical encyclopedia], 9th edn., keyword "Phosphazene" [Phosphazenes]]을 참고할 수 있다. 제조 방법은, 예를 들어 PCl₅ 및 NH₄Cl로부터 수득가능한 시클로포스파젠을 통해 진행되고, 여기서 페놀과의 반응이 사용되어 시클로포스파젠 내 염소 기를 페녹시 기로 대체한다.
- [0059] 시클릭 페녹시포스파젠 화합물은, 예를 들어 문헌 ["Phosphorus-Nitrogen Compounds" (Academic Press, 1972), H. R. Allcock] 및 문헌 ["Inorganic Polymers" (Prentice Hall International, Inc., 1992), J. E. Mark, H. R. Allcock and R. West]에 기재된 바와 같이 제조할 수 있다.
- [0060] 성분 B는 바람직하게는 3 및 4개의 페녹시포스파젠 단위를 갖는 시클릭 페녹시포스파젠으로 제조되는 혼합물이다. 여기서 3개의 페녹시포스파젠 단위를 포함하는 고리 대 4개의 페녹시포스파젠 단위를 포함하는 고리의 중량비는 바람직하게는 약 80:20이다. 페녹시포스파젠 단위의 보다 큰 고리도 마찬가지로 존재할 수 있으나, 소량으로 존재할 수 있다. 적합한 시클릭 페녹시포스파젠은 후시미 파마슈티컬 컴파니 리미티드(Fushimi Pharmaceutical Co., Ltd.)로부터 라비틀(Rabitle)® FP-100로 입수가능하다. 이는 용점이 110℃이고, 인 함량이 13.4%이고, 질소 함량이 6.0%인 무광 백색/황색을 띠는 고체이다. 3개의 페녹시포스파젠 단위를 갖는 고리의 비율은 80중량% 이상이다.
- [0061] 성분 C
- [0062] 사용되는 성분 C는 3 내지 20중량%, 바람직하게는 8 내지 17중량%, 특히 12,2 내지 14중량%의 1종 이상의 (디)포스피네이트 염을 포함한다. 적합한 (디)포스피네이트 염의 설명을 위해 EP-A-2 100 919, 특히 문단 [0027] 내지 [0032]을 참고할 수 있다.
- [0063] 적합한 포스피네이트 염은 화학식 $[R^1R^2P(=O)-O]_mM^{m+}$ 을 갖는다. 적합한 (디)포스피네이트는 화학식 $[O-P(=O)R^1-O-R^3-O-P(=O)R^2-O]_nM_x^{m+}$ 이고, 식 중, R¹ 및 R²는 상호 독립적으로 선형 또는 분지형 C₁₋₆-알킬 모이어티 또는 C₆₋₁₀-아릴 모이어티이고, R³은 선형 또는 분지형 C₁₋₁₀-알킬렌 모이어티, C₆₋₁₀-아릴렌 모이어티, C₇₋₁₀-알킬아릴렌 모이어티 또는 C₇₋₁₀-아릴알킬렌 모이어티이고, M은 Ca, Mg, Al 또는 Zn이고, m은 2n=mx로 결정되는 M의 원자이고, n은 1 또는 3의 값이고, x는 1 또는 2의 값이다. m 또는 n의 값이 2 이상인 정도까지, 모이어티 R¹ 내지 R³이 각 위치에서 자유롭게 선택될 수 있다.
- [0064] 적합한 포스핀산 염의 예는, 디메틸포스피네이트, 에틸메틸포스피네이트, 디에틸포스피네이트, 메틸-n-프로필포스피네이트, 메탄디(메틸포스피네이트), 벤젠-1,4-디(메틸포스피네이트), 메틸페닐포스피네이트 및 디페닐포스피네이트이다. 금속 성분 M은 칼슘 이온, 마그네슘 이온, 알루미늄 이온 또는 아연 이온이다.
- [0065] 적합한 포스피네이트 염의 예는 칼슘 디메틸포스피네이트, 마그네슘 디메틸포스피네이트, 알루미늄 디메틸포스피네이트, 아연 디메틸포스피네이트, 칼슘 에틸메틸포스피네이트, 마그네슘 에틸메틸포스피네이트, 알루미늄 에틸메틸포스피네이트, 아연 에틸메틸포스피네이트, 칼슘 디에틸포스피네이트, 마그네슘 디에틸포스피네이트, 알루미늄 디에틸포스피네이트, 아연 디에틸포스피네이트, 칼슘 메틸-n-프로필포스피네이트, 마그네슘 메틸-n-프로필포스피네이트, 알루미늄 메틸-n-프로필포스피네이트, 아연 메틸-n-프로필포스피네이트, 칼슘 메틸페닐포스피네이트, 마그네슘 메틸페닐포스피네이트, 알루미늄 메틸페닐포스피네이트, 아연 메틸페닐포스피네이트, 칼슘 디페닐포스피네이트, 마그네슘 디페닐포스피네이트, 알루미늄 디페닐포스피네이트 및 아연 디페닐포스피네이트이다.
- [0066] 적합한 디포스피네이트 염의 예는 칼슘 메탄디(메틸포스피네이트), 마그네슘 메탄디(메틸포스피네이트), 알루미늄 메탄디(메틸포스피네이트), 아연 메탄디(메틸포스피네이트), 칼슘 벤젠-1,4-디(메틸포스피네이트), 마그네슘 벤젠-1,4-디(메틸포스피네이트), 알루미늄 벤젠-1,4-디(메틸포스피네이트) 및 아연 벤젠-1,4-디(메틸포스피네이트)이다.

트)이다.

- [0067] 포스피네이트 염, 특히 알루미늄 에틸메틸포스피네이트, 알루미늄 디에틸포스피네이트 및 아연 디에틸포스피네이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 알루미늄 디에틸포스피네이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0068] 사용되는 (디)포스피네이트 염의 그레인 크기는 임의의 바람직한 크기일 수 있으며, EP-A-2 100 919 문단 [0032]을 참고한다.
- [0069] 성분 D
- [0070] 사용되는 성분 D는 1 내지 15중량%, 바람직하게는 3 내지 10중량%, 특히 5 내지 7중량%의, 멜라민과 아인산의 1종 이상의 반응 생성물을 포함한다. 성분 D의 설명을 위해, EP-A-2 100 919 문단 [0024] 내지 [0026]을 참고할 수 있다.
- [0071] 멜라민과 아인산의 바람직한 반응 생성물은, 적합한 공정을 통해, 본질적으로 등몰량의 멜라민, 또는 멜라민과 인산, 피로인산 또는 폴리인산의 축합물의 반응으로 수득되는 생성물이다. 질소 하에서 가열하여 멜라민 포스페이트의 축합을 통해 수득될 수 있는, 멜라민 폴리포스페이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 멜라민 폴리포스페이트의 화학식은 $(C_3H_6N_6 HPO_3)_n$ 이다.
- [0072] 멜라민 포스페이트 중 아인산 성분의 예는 오르토인산, 아인산, 하이포아인산, 메타인산, 피로인산, 삼인산 또는 사인산이다. 오르토인산 또는 피로인산과 멜라민의 부가물의 축합을 통해 수득되는 멜라민 폴리포스페이트가 특히 바람직하다. 멜라민 폴리포스페이트의 축합도는 바람직하게는 5 이상이다. 멜라민 폴리포스페이트는 또한, 대안으로서, 폴리인산과 멜라민의 등몰 부가물 염일 수 있다. 시클릭 폴리메타인산, 및 또한 직쇄 폴리인산이 또한 사용될 수 있다. 멜라민 폴리포스페이트 부가물 염은 일반적으로 멜라민과 폴리인산의 혼합물의 수성 슬러리의 반응, 이어 여과, 세정 및 건조에 의한 단리를 통해 수득되는 분말이다. 멜라민 폴리포스페이트의 그레인 크기는 넓은 범위 내에서 조정될 수 있고, 이와 관련하여 EP-A-2 100 919 문단 [0026]을 참고할 수 있다.
- [0073] 성분 E
- [0074] 사용되는 성분 E는 0 내지 5중량%, 바람직하게는 0 내지 3중량%, 특히 0 내지 2중량%의 금속 보레이트를 포함할 수 있다. 아연 보레이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 금속 보레이트가 존재하는 정도에 있어서, 이의 최소량은 바람직하게는 0.1중량%, 바람직하게는 0.2중량%, 특히 0.5중량%이다. 성분 A의 폴리아미드의 가능한 최대량은 아연 보레이트가 존재할 때, 성분 A 내지 H의 총량이 100중량%이도록 하는 방식으로 상응하여 감소한다.
- [0075] 성분 B 내지 E는 상기한 양으로 사용할 수 있다. 열가소성 성형 조성물을 기준으로, 성분 B 내지 E의 총량이 5 내지 50중량%, 바람직하게는 10 내지 40중량%, 특히 20 내지 30중량%인 것이 바람직하다.
- [0076] 본 발명에서 3 또는 4개의 페녹시포스파젠 단위를 갖는 시클로포스파젠과 알루미늄 디에틸포스피네이트, 멜라민 폴리포스페이트, 및 난연제 시스템으로서 아연 보레이트 (존재하는 정도까지)를 조합하는 것이 특히 바람직하다. 이러한 특정 조합은 특히 본 발명의 이점: 개선된 방화 성능, 특히 0.4mm의 시편에 있어서의, 특히 70°C에서 7일 동안의 저장 후, 개선된 UL 94 V0 분류를 야기한다.
- [0077] 성분 F
- [0078] 사용되는 성분 F는 0 내지 20중량%, 바람직하게는 0 내지 10중량%, 특히 0 내지 8중량%의 1종 이상의 충격-개질 중합체를 포함한다. 충격-개질 중합체가 존재하는 정도까지, 최소량은 0.1중량%, 바람직하게는 1중량%, 특히 3중량%이다. 성분 A의 가능한 최대량은, 성분 A 내지 H의 총량이 100중량%이도록 하는 방식으로 상응하여 감소한다. 성분 F를 동시에 사용하는 것이 본질적이지 않으나, 그의 사용은 생성된 폴리아미드 성형 조성물의 개선된 충격 저항성을 야기할 수 있다. 여기서 물질은 성분 A의 폴리아미드에 충격 저항성을 제공하는데 전형적으로 사용되는 충격-개질 중합체이다. 사용되는 물질은 전형적으로 엘라스토머, 예를 들어 천연 또는 합성 고무 또는 또 다른 엘라스토머이다.
- [0079] 언급할 수 있는 유용한 합성 고무는 에틸렌-프로필렌-디엔 고무 (EPDM), 스티렌-부타디엔 고무 (SBR), 부타디엔 고무 (BR), 니트릴 고무 (NBR), 하이드린 고무 (ECO) 및 아크릴레이트 고무 (ASA)이다. 실리콘 고무 또한 유용하고, 폴리옥시알킬렌 고무 및 기타 고무도 유용하다.
- [0080] 언급할 수 있는 열가소성 엘라스토머는 열가소성 폴리우레탄 (TPU), 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체

(SBS), 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 (SIS), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체 (SEBS) 및 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌 블록 공중합체 (SEPS)이다.

- [0081] 수지는 또한 블렌드 중합체로서 사용할 수 있는데, 예에는 우레탄 수지, 아크릴 수지, 플루오로 수지, 실리콘 수지, 이미드 수지, 아미드 이미드 수지, 에폭시 수지, 우레아 수지, 알키드 수지 및 멜라민 수지가 있다.
- [0082] 사용할 수 있는 다른 블렌드 중합체는 에틸렌 공중합체이며, 예에는 WO 2008/074687에 기재된 바와 같은 에틸렌 및 1-옥텐, 1-부텐, 또는 프로필렌으로 제조된 공중합체가 있다. 이러한 에틸렌- α -올레핀 공중합체의 몰 질량은 바람직하게는 10,000 내지 500,000g/mol 범위, 바람직하게는 15,000 내지 400,000g/mol (수-평균 몰 질량) 범위이다. 순수한 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌을 사용하는 것 또한 가능하다.
- [0083] 적합한 폴리우레탄에 있어서, EP-B-1 984 438, DE-A-10 2006 045 869 및 EP-A-2 223 904를 참고할 수 있다.
- [0084] 다른 적합한 열가소성 수지는 JP-A-2009-155436의 문단 [0028]에 열거되어 있다.
- [0085] 성분 F로서 적합한 다른 중합체는 EP-A-2 100 919의 문단 [0044]에 언급된다.
- [0086] 사용되는 성분 F는 특히 바람직하게는 에틸렌 및 아크릴레이트, 아크릴산 및/또는 말레산 무수물의 공중합체를 포함한다. 에틸렌, n-부틸 아크릴레이트, 아크릴산 및 말레산 무수물로 제조되는 공중합체를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 상용하는 공중합체는 바스프 에스이(BASF SE)로부터 루폴렌(Lupolen)® KR1270으로 입수가 가능하다.
- [0087] 성분 G
- [0088] 열가소성 성형 조성물은 성분 G로서 0 내지 50중량%의 유리 섬유를 포함하고, 유리 섬유가 존재하면 그 양은 1 내지 50중량%, 바람직하게는 10 내지 35중량%, 특히 20 내지 30중량%, 예를 들어 약 25중량%이다. 임의의 바람직한 적합한 유리 섬유는 여기서 차핑된(chopped) 유리 또는 로빙 형태로 사용될 수 있다. 차핑된 유리 섬유의 직경은 바람직하게는 약 10 μ m이다. 유리 섬유는 표면-처리, 예를 들어 실란화되었을 수 있다. 유리 섬유를 동시에 사용하는 것이 특히 유리하다.
- [0089] 성분 H
- [0090] 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 성분 H로서 0 내지 30중량%의 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 다른 충전제, 안정화제, 산화 지연제, 열에 의한 분해 및 자외선광에 의한 분해를 상쇄하는 제제, 난연제, 윤활제 및 이형제, 착색제, 예컨대 염료 및 안료, 기백제, 가소제 등을 포함할 수 있다. 가능한 첨가제에 대한 보다 상세한 설명을 위해, WO 2008/074687의 31 내지 37페이지를 참고할 수 있다.
- [0091] 성분 H의 존재량은 바람직하게는 0.1 내지 20중량%이며 (성분 A의 양은 상응하여 감소함), 여기서 성분 H는 안정화제 및 윤활제를 포함한다. 예를 들어, 산화아연을 안정화제로서, 칼슘 스테아레이트를 윤활제로서 사용할 수 있다. 폴리아미드 성형 조성물을 위한 통상적 항산화제, 예를 들어 상표 이르가녹스(Irganox)®로 시판되는 항산화제를 사용할 수 있다.
- [0092] 사용할 수 있는 다른 충전제는 탄소 섬유, 방향족 폴리아미드 섬유, 및 다른 충전제 예컨대 석고 섬유, 합성 칼슘 실리케이트, 카올린, 하소 카올린, 규회석, 탈크 및 백악이다.
- [0093] 성분 B 내지 E의 난연제와 함께 부수적으로 성분 H의 첨가제로서 다른 난연제를 사용하는 것 또한 가능하며, 그 예는 트리아진, 금속 수화물 및 실리콘 기재의 것이다. 트리아진을 기재로 하는 전형적 난연성 물질은 멜라민 시아누레이트이다.
- [0094] 다른 난연성 첨가제 물질은 금속 화합물, 예컨대 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 황산아연, 산화철 및 산화붕소일 수 있으며, 또한 EP-A-2 100 919, 문단 [0046] 내지 [0048]을 참고한다.
- [0095] 다른 상승작용적 난연성 물질은, 예를 들어 US 2010/0261818의 문단 [0064] 및 [0065]에 기재되어 있다.
- [0096] 본 발명의 한 실시양태에서, 성분 B 내지 E 이외의 다른 난연제가 사용되지 않는다.
- [0097] 본 발명의 성형 조성물은 성분 A 내지 H의 혼합을 통해 제조된다. 이러한 목적을 위해 압출기, 예를 들어 단일축 또는 2축 압출기, 또는 다른 통상적 가소화 장치, 예컨대 브라벤더(Brabender) 혼합기 또는 밴버리(Banbury) 혼합기를 사용하는 것이 유리하다.
- [0098] 여기서 개별 성분의 혼합 순서는 자유롭게 선택할 수 있다. 성분 C, D 및 E의 프리믹스를 사용하는 것이 바람직하다.

직하다.

[0099] 본 발명의 성형 조성물은 특히 저장 후 0.4mm의 시편 두께에서 개선된 난연성을 특징으로 한다. 이는 성형물, 섬유 또는 호일을 제조하는데 적합하다.

[0100] 본 발명은 또한 상기 기재된 열가소성 성형 조성물로 제조된 상응하는 성형물, 섬유 또는 호일을 제공한다.

[0101] 하기 실시예는 본 발명에 대한 추가적 설명을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0102] 실시예

[0103] 하기 성분이 본 발명의 조성물에 사용되었다:

[0104] 성분 A: 나일론-6,6 (바스프 에스이로부터의 울트라미드(Ultramid)®A24)

[0105] 성분 B: 헥사페녹시시클로포스파젠 (후시미 컴파니로부터의 라비틀® FP 110)

[0106] 성분 C/D/E: 12.7중량%의 알루미늄 디에틸포스피네이트, 6.3중량%의 멜라민 폴리포스페이트, 및 1중량%의 아연 보레이트로 제조되는 혼합물 (여기서 정량적 데이터는 전체 성형 조성물을 기준으로 하며, 즉, 성형 조성물 중에 존재하는 조합의 양은 20중량%임 (클라리언트(Clariant)로부터의 엑솔리트(Exolit)® OP 1312))

[0107] 성분 G: 유리 섬유 (평균 직경이 10 μ m인 OCF 1110)

[0108] 성분 H: (그레이트 레이크스(Great Lakes)로부터의 항산화제 1098)

[0109] 윤활제: 알루미늄 스테아레이트 (베로커(Baerlocher)로부터의 알루겔(Alugel)® 30 DF)

[0110] 아래 표 1에 시클로포스파젠을 포함하지 않는 비교 성형 조성물 comp1 및 본 발명의 실시예 2, 3 및 4의 본 발명의 성형 조성물의 구성성분을 대조했다.

표 1

실시예	1 [%]	2 [%]	3 [%]	4 [%]
울트라미드 A24E	54.45	51.95	49.45	46.95
GF OCF 1110	25.00	25.00	25.00	25.00
엑솔리트 OP1312	20.00	20.00	20.00	20.00
알루겔 30 DF AL 스테아레이트	0.20	0.20	0.20	0.20
항산화제 98 과립	0.35	0.35	0.35	0.35
FP-110		2.50	5.00	7.50

[0111]

[0112] 배합 공정에는 스크류 속도 370min⁻¹, 처리량 28kg/h, 적용 압력 200mbar abs의 ZSK25 F41 압출기를 사용하였다. 압출기는 280℃의 온도에서 작동시켰다.

[0113] UL 94 연소 시험을 위한 시험 시편을 EP-A-2 100 919에 기재된 바와 같이 제조하였다. 성형물을 두께 0.4mm 및 0.8mm로 제조하였다.

[0114] 성형물의 기계적 특성을 하기 기준에 따라 측정하였다.

[0115] 탄성의 인장 모듈러스는 DIN EN ISO 527-1/-2에 따라 시험하였다.

[0116] 파단 인장 응력은 5mm/min에서 DIN EN ISO 527-1/-2에 따라 시험하였다.

[0117] 파단 인장 변형률은 5mm/min에서 DIN EN ISO 527-1/-2에 따라 시험하였다.

[0118] 샤르피 충격 저항성은 23℃에서 DIN EN ISO 179에 따라 시험하였다.

[0119] 아래 표 2에 기계적 연구 및 연소 시험의 결과를 대조했다. 여기서 두 가지 두께 즉 0.4mm 및 0.8mm에 2d, 23℃, 및 7d, 70℃에서 연소 시험을 수행하였다. 아래 표 2에 그 결과를 대조했다.

표 2

실시예	1 [%]	2 [%]	3 [%]	4 [%]
주입 압력, UL 94, 0.4 mm [bar]	1127.00	1053.00	995.90	943.40
탄성 모듈러스 [MPa]	9530.00	8672.00	8616.00	/
파단 인장 응력 (σ_B) [MPa]	139.65	128.40	125.12	/
파단 인장 변형률 (ϵ_B) [MPa]	2.77	2.94	3.00	/
노치 없는 샤르피, 23°C [kJ/m ²]	61.00	59.80	62.00	/
UL 94, 0.4 mm (2d, 23°C)	1	2	3	4
총 잔염 시간	48.6	27.2	20.1	18.1
시편 아래 면 패드의 점화	2	1	0	0
잔염 시간 > 30sec.	0	0	0	0
UL 94 분류	V2	V2	V0	V0
UL 94, 0.4 mm (7d, 70°C)	1	2	3	4
총 잔염 시간	33.7	48.6	26.2	18.3
시편 아래 면 패드의 점화	3	0	0	0
잔염 시간 > 30sec.	0	0	0	0
UL 94 분류	V2	V0	V0	V0
주입 압력, UL 94, 0.8 mm [bar]	637.7	573.2	484.8	298.5
UL 94, 0.8 mm (2d, 23°C)	1	2	3	4
총 잔염 시간	27.1	21.5	18.3	16.9
시편 아래 면 패드의 점화	0	0	0	0
잔염 시간 > 30sec.	0	0	0	0
UL 94 분류	V0	V0	V0	V0
UL 94, 0.8 mm (7d, 70°C)	1	2	3	4
총 잔염 시간	34.9	22.7	11.8	10.5
시편 아래 면 패드의 점화	0	0	0	0
잔염 시간 > 30sec.	0	0	0	0
UL 94 분류	V0	V0	V0	V0

[0120]

[0121]

UL 94 분류 결과로부터 명백히 보이는 바와 같이, 시클릭 페녹시포스파젠과 알루미늄 디에틸포스피네이트 및 멜라민 폴리포스페이트의 조합은 특히 0.4mm (7d, 70°C)에 있어서 UL 94 분류를 유의하게 개선시킬 수 있다.

[0122]

비교 목적으로, 성분 C/D/E의 혼합물 대신 알루미늄 디에틸포스피네이트 (클라리언트(Clariant)로부터의 엑솔리트® OP 1230)만을 사용하여 또 다른 일련의 실험을 수행했다.

[0123]

성분 A, B, G, H, 및 윤활제는 변화시키지 않고 유지했다. 이러한 비교 성형 조성물 comp1 내지 comp4의 구성 성분을 아래 표 3에 대조했다.

표 3

실시예	comp1	comp2	comp3	comp4
울트라미드 A24E	61.75	59.25	56.75	54.25
OCF DS 1110 유리 섬유	25.00	25.00	25.00	25.00
엑솔리트 OP 1230	12.70	12.70	12.70	12.70
항산화제 1098	0.35	0.35	0.35	0.35
알루겐 30 DF	0.20	0.20	0.20	0.20
라비틀 FP-110		2.50	5.00	7.50

[0124]

[0125]

배합 공정은 표 1의 조성물과 관련하여 설명했다. 연소 시험을 위한 시험 시편의 제조, 및 기계적 특성의 측정 또한 상기한 바와 같이 수행했다.

[0126]

아래 표 4에 기계적 시험 및 연소 시험의 결과를 대조했다. 여기서 화재 시험은 2일 동안 23°C에서 및 7일 동

안 70℃에서 저장한 후 두 상이한 두께 0.4mm 및 0.8mm에 대해 수행했다.

표 4

실시예	comp1	comp2	comp3	comp4
MVR 275 °C 5 kg [cm ³ /10 min]	85.6	106	107	121
탄성 모듈러스 [MPa]	8702	8068	7679	7512
파단 인장 응력 (σ_B) [MPa]	146.2	137.4	132.3	127.3
파단 인장 변형률 (ϵ_B) [MPa]	3.36	3.37	3.35	3.29
노치 없는 샤르피 [kJ/m ²]	69	69.9	70.9	71.1
UL 94 0.4 mm (2d, 23°C)				
분류	V2	V2	V2	V1
총 잔염 시간 [s]	45	55	60	61
총 연소 시간 > 30sec.	0	0	0	0
시편 아래 면 패드의 점화	4	2	1	0
UL 94 0.4 mm (7d, 70°C)				
분류	V--	V2	V2	V1
총 잔염 시간 [s]	34	42	57	74
총 연소 시간 > 30sec.	0	0	0	0
시편 아래 면 패드의 점화	7	3	1	0
UL 94 0.8 mm (2d, 23°C)				
분류	V--	V--	V--	V2
총 잔염 시간 [s]	>147	>157	>142	133
총 연소 시간 > 30sec.	2	1	1	0
시편 아래 면 패드의 점화	0	0	0	0
내화 성능	---	---	---	---
UL 94 0.8 mm (7d, 70°C)				
분류	V--	V--	V1	V--
총 잔염 시간 [s]	>147	>157	133	>115
총 연소 시간 > 30sec.	3	1	0	1
시편 아래 면 패드의 점화	0	0	0	0

[0127]

[0128] "V--"는 UL 94 난연성 시험을 통과하지 못했음을 나타내고; 연소 시간은 30초를 초과한다.