



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월28일
(11) 등록번호 10-1861400
(24) 등록일자 2018년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 77/00 (2006.01) C08K 13/02 (2006.01)
C08K 3/02 (2006.01) C08K 5/5399 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7021720
(22) 출원일자(국제) 2012년01월19일
심사청구일자 2017년01월18일
(85) 번역문제출일자 2013년08월19일
(65) 공개번호 10-2014-0007846
(43) 공개일자 2014년01월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/050780
(87) 국제공개번호 WO 2012/098185
국제공개일자 2012년07월26일
(30) 우선권주장
11151495.6 2011년01월20일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP06263983 A*
JP11323343 A*
W02010001972 A1
JP2006052405 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 67056 루트빅샤펜 암 라인 칼-보쉬-스트라체 38
(72) 발명자
피닉, 알렉산데르
독일 76646 브루흐잘 운터러 플뤼거 1
셰, 쓰치
중국 200433 상하이 양푸 디스트릭트 룬 1202 빌딩 74 잉커우 스트리트 600
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 **난연성 열가소성 성형 컴파운드**

(57) 요약

열가소성 성형 컴파운드는 a) 성분 A로서의, 30 내지 95중량%의 1종 이상의 지방족 폴리아미드 또는 코폴리아미드, b) 성분 B로서의, 1 내지 30중량%의, 3개 이상의 페녹시포스파젠 단위를 갖는 1종 이상의 시클릭 페녹시포스파젠, c) 성분 C로서의, 1 내지 15중량%의 적린, d) 성분 D로서의, 0.1 내지 20중량%의 1종 이상의 충격-개질 중합체, e) 성분 E로서의, 0 내지 50중량%의 유리 섬유, 및 f) 성분 F로서의, 0 내지 30중량%의 부가적 첨가제 (여기서 성분 A 내지 F의 총합은 100중량%임)를 함유한다.

(72) 발명자
우스케, 클라우스
독일 67098 바드 뒤르크하임 하우스너 베그 8아

로쓰, 미하엘
독일 64686 라우테르탈 팔토르벡 5

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 성분 A로서의, 30 내지 95중량%의 1종 이상의 지방족 폴리아미드 또는 코폴리아미드,
 - b) 성분 B로서의, 1 내지 7.5중량%의, 3개의 페녹시포스파젠 단위를 갖는 고리의 비율이 80중량% 이상인, 3 및 4개의 페녹시포스파젠 단위를 갖는 시클릭 페녹시포스파젠으로 제조된 혼합물,
 - c) 성분 C로서의, 1 내지 15중량%의 적린,
 - d) 성분 D로서의, 0.1 내지 20중량%의 1종 이상의 충격-개질 중합체로서, 여기서 에틸렌과 아크릴레이트, 아크릴산 및/또는 말레산 무수물의 공중합체가 사용된 것인 충격-개질 중합체,
 - e) 성분 E로서의, 0 내지 50중량%의 유리 섬유, 및
 - f) 성분 F로서의, 0 내지 30중량%의 윤활제, 이형제 및 안정화제 중 적어도 하나 이상
- 으로 구성되며, 여기서 성분 A 내지 F의 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

삭제

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 E로서 1 내지 50중량%의 유리 섬유가 존재하는 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 0.1 내지 20중량%의 성분 F가 존재하며, 여기서 성분 F가 안정화제 및 윤활제를 포함하는 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 6

성분 A 내지 F의 혼합을 통해 제1항 또는 제2항에 따른 열가소성 성형 조성물을 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 성분 C가 폴리아미드-함유 마스터배치의 형태로 사용되는 것인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 따른 열가소성 성형 조성물로 제조된, 성형물, 섬유 또는 호일로부터 선택된 물품.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술분야

[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.

[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, 일부 화염 시간은 여전히 너무 길다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 폴리아미드를 포함하며, 이미 공지된 성형 조성물과 비교시 단축된 화염 시간을 나타내고 우수한 화재 방지성을 제공하는 것으로 분류되는 난연성 열가소성 성형 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 다음을 포함하는 열가소성 성형 조성물을 통해 목적을 달성한다:

- [0007] a) 성분 A로서의, 30 내지 95중량%의 1종 이상의 지방족 폴리아미드 또는 코폴리아미드,
 - [0008] b) 성분 B로서의, 1 내지 30중량%의, 3개 이상의 폐녹시포스파젠 단위를 갖는 1종 이상의 시클릭 폐녹시포스파젠,
 - [0009] c) 성분 C로서의, 1 내지 15중량%의 적린,
 - [0010] d) 성분 D로서의, 0.1 내지 20중량%의 1종 이상의 충격-개질 중합체,
 - [0011] e) 성분 E로서의, 0 내지 50중량%의 유리 섬유, 및
 - [0012] f) 성분 F로서의, 0 내지 30중량%의 추가의 첨가제
- [0013] (여기서 성분 A 내지 F의 총량은 100중량%임).

[0014] 본 발명에서 시클릭 폐녹시포스파젠과 적린의 조합이 단축된 화염 시간을 제공하며, 화재 방지 분류를 변화시키지 않음을 확인하였다. 본원에서 적린과 시클릭 폐녹시포스파젠의 사용은 폴리아미드 조성물의 난연 효과를 현저하게 개선시킬 수 있다.

[0015] 열가소성 성형 조성물의 개별 성분은 아래 기재된다.

[0016] 성분 A

[0017] 30 내지 95중량%, 바람직하게는 45 내지 84.5중량%, 특히 55 내지 69.5중량%의 1종 이상의 지방족 폴리아미드 또는 코폴리아미드가 성분 A로서 사용된다. 본 발명의 한 실시양태에서, 최소량은 59.5중량%일 수 있다.

[0018] 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 달리 무정형, 임의 유형의 구조를 갖는다.

[0019] 이러한 폴리아미드의 고유 점도는, ISO 307에 따라 25°C에서 96중량% 황산 중 0.5중량% 용액에서 측정시, 일반적으로 90 내지 350ml/g, 바람직하게는 110 내지 240ml/g이다.

- [0020] 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.
- [0021] 사용할 수 있는 디카르복실산은 6 내지 12개, 특히 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알칸디카르복실산이다. 여기서 하기 산을 언급할 수 있다: 아디프산, 아젤라산, 세바신산 및 도데칸디오산 (= 데칸디카르복실산).
- [0022] 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-아미노-시클로헥실)프로판이다.
- [0023] 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.
- [0024] 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.
- [0025] 다른 예는, 상기 언급된 단량체 중 2종 이상의 공중합을 통해 수득가능한 폴리아미드, 및 임의의 바람직한 혼합비의 복수종의 폴리아미드의 혼합물이다.
- [0026] 하기 비-제한적인 리스트는 언급된 폴리아미드 및 또한 본 발명의 목적을 위한 기타 폴리아미드를 포함한다 (단량체는 괄호 안에 기술됨):
- [0027] PA 26 (에틸렌디아민, 아디프산)
- [0028] PA 210 (에틸렌디아민, 세바신산)
- [0029] PA 46 (테트라메틸렌디아민, 아디프산)
- [0030] PA 66 (헥사메틸렌디아민, 아디프산)
- [0031] PA 69 (헥사메틸렌디아민, 아젤라산)
- [0032] PA 610 (헥사메틸렌디아민, 세바신산)
- [0033] PA 612 (헥사메틸렌디아민, 데칸디카르복실산)
- [0034] PA 613 (헥사메틸렌디아민, 운데칸디카르복실산)
- [0035] PA 1212 (1,12-도데칸디아민, 데칸디카르복실산)
- [0036] PA 1313 (1,13-디아미노트리데칸, 운데칸디카르복실산)
- [0037] PA 4 (피롤리돈)
- [0038] PA 6 (ϵ -카프로락탐)
- [0039] PA 7 (에탄올락탐)
- [0040] PA 8 (카프릴락탐)
- [0041] PA 9 (9-아미노노난산)
- [0042] PA11 (11-아미노운데칸산)
- [0043] PA12 (라우로락탐)
- [0044] 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 [Stoekhert, Kunststofflexikon [Plastics encyclopedia], pp. 425-428, Hanser Verlag, Munich 1992 (keyword "Polyamide" [Polyamides]

ff.))에서 당업자가 확인할 수 있다.

- [0045] 나일론-6 또는 나일론-6,6을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0046] 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
- [0047] 분지 효과를 갖는 단량체이고, 이는 예를 들어 3개 이상의 카르복시 또는 아미노 기를 가지며,
- [0048] 예를 들어, 에폭시, 히드록시, 이소시아네이트, 아미노 및/또는 카르복시 기를 통해 카르복시 또는 아미노 기로의 연결이 가능하며, 히드록시 기, 에테르 기, 에스테르 기, 아미드 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,
- [0049] 또는 카르복시 또는 아미노 기로의 연결이 가능한 중합체 블록이다.
- [0050] 관능화 화합물의 사용으로 넓은 범위 내에서 목적하는대로 생성된 폴리아미드의 특성 프로파일을 조정할 수 있다.
- [0051] 예를 들어, 트리아세톤디아민 화합물을 관능화 단량체로서 사용할 수 있다. 이에 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 아미드 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.
- [0052] 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.
- [0053] 성분 B
- [0054] 1 내지 30중량%, 바람직하게는 1.5 내지 15중량%, 특히 2.5 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 페닐기는 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.
- [0055] 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.
- [0056] 성분 B는 바람직하게는 3 및 4개의 페녹시포스파젠 단위를 갖는 시클릭 페녹시포스파젠으로 만들어지는 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.)로부터 라비틀 (Rabitle)® FP-100로 입수가 가능하다. 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.
- [0057] 성분 C
- [0058] 1 내지 15중량%, 바람직하게는 3 내지 9중량%, 특히 5 내지 7중량%, 특히 약 6.5중량%의 적린이 성분 C로서 사용된다. 적린의 설명을 위해, 문헌 [Holleman Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie [Textbook of inorganic chemistry], 1985, p. 624, section 2.1.3.4]을 참고할 수 있다. 적린이 본 발명의 성형 조성물에

첨가되는 형태는, 바람직하게는 폴리아미드 중의 분말 또는 마스터배치이다. 적린의 밀도는 약 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 이다.

- [0059] 성분 D
- [0060] 0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량%, 특히 3 내지 8중량%, 예를 들어 약 6중량%의, 1종 이상의 충격-개질 중합체가 성분 D로서 사용된다. 이에 는 성분 A의 폴리아미드에 충격-저항성을 부여하기 위해 통상적으로 사용되는 충격-개질 중합체가 포함된다. 이에 는 바람직하게는 엘라스토머, 예를 들어 천연 또는 합성 고무 또는 다른 엘라스토머가 포함된다.
- [0061] 유용한 것으로 언급할 수 있는 합성 고무는 에틸렌-프로필렌-디엔 고무 (EPDM), 스티렌-부타디엔 고무 (SBR), 부타디엔 고무 (BR), 니트릴 고무 (NBR), 히드린 고무 (ECO) 및 아크릴레이트 고무 (ASA)이다. 실리콘 고무, 폴리옥시알킬렌 고무 및 다른 고무 또한 유용하다.
- [0062] 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.
- [0063] 블렌드 중합체 형태인 수지를 사용하는 것 또한 가능하며, 예에는 우레탄 수지, 아크릴 수지, 플루오로 수지, 실리콘 수지, 이미드 수지, 아미드이미드 수지, 에폭시 수지, 우레아 수지, 알키드 수지 및 멜라민 수지가 있다.
- [0064] 블렌드 중합체 형태인 에틸렌 공중합체를 사용하는 것 또한 가능하며, 예에는 WO 2008/074687에 기재된 바와 같은 에틸렌 및 1-옥텐, 1-부텐 또는 프로필렌으로 만들어지는 공중합체가 있다. 이러한 에틸렌- α -올레핀 공중합체의 몰 질량은 바람직하게는 10,000 내지 500,000g/mol, 바람직하게는 15,000 내지 400,000g/mol (수평균 몰 질량) 범위이다. 호모폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌을 사용하는 것 또한 가능하다.
- [0065] 적합한 폴리우레탄에 있어서 EP-B-1 984 438, DE-A-10 2006 045 869 및 EP-A-2 223 904를 참고할 수 있다.
- [0066] JP-A-2009-155436의 문단 [0028]에는 다른 적합한 열가소성 수지가 열거된다.
- [0067] 성분 D로서 적합한 다른 중합체는 EP-A-2 100 919의 문단 [0044]에 언급된다.
- [0068] 성분 D로서 에틸렌과 아크릴레이트, 아크릴산 및/또는 말레산 무수물의 공중합체를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 에틸렌, n-부틸 아크릴레이트, 아크릴산 및 말레산 무수물의 공중합체를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 적절한 공중합체는 바스프 에스이(BASF SE)로부터 루폴렌(Lupolen)[®] KR1270으로 입수가능하다.
- [0069] 성분 E
- [0070] 열가소성 성형 조성물은 성분 E로서 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 $10\mu\text{m}$ 이다. 유리 섬유는 표면-처리, 예를 들어 실란화되었을 수 있다.
- [0071] 성분 F
- [0072] 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 성분 F로서 0 내지 30중량%의 추가의 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.
- [0073] 성분 F의 존재량은 바람직하게는 0.1 내지 20중량%이며, 여기서 성분 F는 안정화제 및 윤활제를 포함한다. 예를 들어, 산화아연을 안정화제로서, 칼슘 스테아레이트를 윤활제로서 사용할 수 있다. 폴리아미드 성형 조성물을 위한 통상적 항산화제, 예를 들어 상표 이르가노스(Irganox)[®]로 시판되는 항산화제를 사용할 수 있다.
- [0074] 사용할 수 있는 다른 충전제는 탄소 섬유, 방향족 폴리아미드 섬유, 및 다른 충전제 예컨대 석고 섬유, 합성 칼슘 실리케이트, 카울린, 하소 카울린, 규회석, 탈크 및 백악이다.
- [0075] 성분 B 및 C의 난연제와 함께 부수적으로 성분 F의 첨가제로서 다른 난연제를 사용하는 것 또한 가능하며, 그의 예는 트리아진, 금속 수화물 및 실리콘 기재의 것이다. 트리아진을 기재로 하는 전형적 난연성 물질은 멜라민 시아누레이트이다.

- [0076] 다른 난연성 첨가제 물질은 금속 화합물, 예컨대 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 황산아연, 산화철, 산화붕소 및 금속 보레이트일 수 있으며, 또한 EP-A-2 100 919, 문단 [0046] 내지 [0048]를 참고한다.
- [0077] 부가적 난연제의 예는 (디)포스피네이트 염, 다른 포스포젠 화합물 및 멜라민과 인산의 반응 생성물이다. 멜라민과 인산의 통상적 반응 생성물은 멜라민 폴리포스페이트이다. 적합한 멜라민 폴리포스페이트, (디)포스피네이트 염 및 포스피네이트 염은, 예를 들어 EP-A-2 100 919의 문단 [0023] 내지 [0031]에 기재되어 있다.
- [0078] 다른 상승작용적 난연성 물질은, 예를 들어 US 2010/0261818의 문단 [0064] 및 [0065]에 기재되어 있다.
- [0079] 본 발명의 한 실시양태에서, 성분 B 및 C 이외의 다른 난연제가 사용되지 않는다.
- [0080] 본 발명의 성형 조성물은 성분 A 내지 F의 혼합을 통해 제조된다. 이러한 목적을 위해 압출기, 예를 들어 단 일축 또는 2축 압출기, 또는 다른 통상적 가소화 장치, 예컨대 브라벤더 (Brabender) 혼합기 또는 밴버리 (Banbury) 혼합기를 사용하는 것이 유리하다.
- [0081] 여기서 개별 성분의 혼합 순서는 자유롭게 선택할 수 있다. 성분 C를 폴리아미드-함유 마스터배치 형태로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0082] 본 발명의 성형 조성물은 0.4mm 및 0.8mm의 시편 두께에서 화염 시간의 유의한 감소를 특징으로 한다. 이는 성형물, 섬유 또는 호일을 제조하는데 적합하다.
- [0083] 본 발명은 또한 상기 기재된 열가소성 성형 조성물로 제조된 상응하는 성형물, 섬유 또는 호일을 제공한다.
- [0084] 하기 실시예는 본 발명에 대한 추가적 설명을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0085] 실시예
- [0086] 하기 성분이 본 발명의 조성물에 사용되었다:
- [0087] 성분 A: 나일론-6,6 (바스프 에스이로부터의 울트라미드(Ultramid)®A24)
- [0088] 성분 B: 시클로포스파젠 (후시미 컴파니(Fushimi Co.)로부터의 라비틀® FB 110)
- [0089] 성분 C: 나일론-6,6 마스터배치 중 40% 적린 (이탈매치(Italmatch)로부터의 마스터렛(Masteret)-21440)
- [0090] 성분 D: 에틸렌/n-부틸 아크릴레이트/아크릴산/말레산 무수물 공중합체 (바스프 에스이로부터의 루폴렌® KR 1270)
- [0091] 성분 E: 유리 섬유 (평균 직경이 10 μ m인 OCF 1110)
- [0092] 성분 F: 안정화제/윤활제: 50% 산화아연, 25% 칼슘 스테아레이트, 25% 이르가녹스® 98 향산화제
- [0093] 윤활제: 50% 스테아릴 스테아레이트, 25% 아연 스테아레이트, 25% 칼슘 스테아레이트
- [0094] 아래 표 1에는, 시클로포스파젠을 포함하지 않는 비교 성형 조성물 comp1 및 본 발명의 실시예 2, 3 및 4의 본 발명의 성형 조성물의 구성성분을 대조해 놓았다.

표 1

| 실시예 | comp1 [%] | 2 [%] | 3 [%] | 4 [%] |
|--|-----------|-------|-------|-------|
| 울트라미드 A24E | 50.21 | 47.71 | 45.21 | 42.71 |
| GF OCF 1110 | 26.00 | 26.00 | 26.00 | 26.00 |
| 마스터렛-21440, 이탈매치 | 16.25 | 16.25 | 16.25 | 16.25 |
| 루폴렌 KR 1270 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| 울트라배치 (Ultrabatch) 190X, 그레이트 레이크스 (Great Lakes) | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 |
| 울트라배치 170 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.14 |
| FP-110 시클로포스파젠 | | 2.50 | 5.00 | 7.50 |

[0095]

- [0096] 배합 공정에는 370min⁻¹, 처리속도 28kg/h, 적용 압력 200mbar abs의 ZSK25 F41 압출기를 사용하였다. 압출기는 280℃의 온도에서 조작하였다.
- [0097] UL 94 연소 시험을 위한 시험 시편을 EP-A-2 100 919에 기재된 바와 같이 제조하였다. 성형물을 두께 0.4mm 및 0.8mm로 제조하였다.
- [0098] 성형물의 기계적 특성을 하기 기준에 따라 측정하였다.
- [0099] 탄성의 인장 모듈러스 DIN EN ISO 527-1/-2에 따라 시험하였다.
- [0100] 파단 인장 응력은 5mm/min에서 DIN EN ISO 527-1/-2에 따라 시험하였다.
- [0101] 파단 인장 변형률은 5mm/min에서 DIN EN ISO 527-1/-2에 따라 시험하였다.
- [0102] 샤르피 충격 저항성은 23℃에서 DIN EN ISO 179에 따라 시험하였다.
- [0103] 아래 표 2에는 기계적 연구 및 연소 시험의 결과를 대조하였다. 여기서 두 가지 두께 즉 0.4mm 및 0.8mm에 2d, 23℃, 및 7d, 70℃에서 연소 시험을 수행하였다. 아래 표 2에 그 결과를 대조하였다.

표 2

| | | | | |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 주입 압력, UL 94, 0.4 mm [bar] | 807.5 | 807.5 | 779.3 | 656.2 |
| 탄성 모듈러스 [MPa] | 8453 | 8218 | 8003 | / |
| 파단 인장 응력 (σ _B) [MPa] | 134.9 | 127.0 | 123.2 | / |
| 파단 인장 변형률 (ε _B) [MPa] | 3.2 | 3.3 | 3.0 | / |
| 노치 없는 샤르피, 23°C [kJ/m ²] | 67 | 64.4 | 63.3 | / |
| UL 94, 0.4 mm (2d, 23°C) | comp1 | 2 | 3 | 4 |
| 점화 없는 강하 | | | | |
| 총 잔염 시간 | 24.1 | 19.4 | 16.8 | 12.2 |
| 시편 아래 면 페드의 점화 | 3 | 6 | 4 | 4 |
| 잔염 시간 > 30 sec. | 0 | 0 | 0 | 0 |
| UL 94 분류 | V2 | V2 | V2 | V2 |
| UL 94, 0.4 mm (7d, 70°C) | comp1 | 2 | 3 | 4 |
| 점화 없는 강하 | 5 | 7 | 10 | 1 |
| 총 잔염 시간 | 16.0 | 15.2 | 12.4 | 19.0 |
| 시편 아래 면 페드의 점화 | V1 | 0 | 0 | 4 |
| 잔염 시간 > 30 sec. | 0 | 0 | 0 | 0 |
| UL 94 분류 | V2 | V0 | V0 | V2 |
| 주입 압력, UL 94, 0.8 mm [bar] | 713.8 | 677.7 | 452.9 | 405.5 |
| UL 94, 0.8 mm (2d, 23°C) | comp1 | 2 | 3 | 4 |
| 점화 없는 강하 | 5 | 7 | 10 | 1 |
| 총 잔염 시간 | 30.9 | 26.3 | 18.6 | 14.6 |
| 시편 아래 면 페드의 점화 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 잔염 시간 > 30 sec. | 0 | 0 | 0 | 0 |
| UL 94 분류 | V0 | V0 | V0 | V0 |
| UL 94, 0.8 mm (7d, 70°C) | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 점화 없는 강하 | 2 | 3 | 0 | 0 |
| 총 잔염 시간 | 65.3 | 17.0 | 13.0 | 19.7 |
| 시편 아래 면 페드의 점화 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 잔염 시간 > 30 sec. | 0 | 0 | 0 | 0 |
| UL 94 분류 | V0 | V0 | V0 | V0 |

[0104]

- [0105] 총 잔염 시간 결과에서 명백히 보여지는 바와 같이, 시클릭 페녹시포스파젠과 적린의 조합은 총 잔염 시간을 유의하게 단축시킬 수 있다.