

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0026155 (43) 공개일자 2017년03월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08L 77/00</i> (2006.01) <i>C08J 3/12</i> (2006.01) <i>C08J 5/08</i> (2006.01) <i>C08K 3/22</i> (2006.01) <i>C08K 3/34</i> (2006.01) <i>C08K 5/3492</i> (2006.01) <i>C08K 7/14</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C08L 77/00</i> (2013.01) <i>C08J 3/12</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2016-0105932 (22) 출원일자 2016년08월22일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 15182481.0 2015년08월26일 유럽특허청(EPO)(EP)		(71) 출원인 란세스 도이치란트 게엠베하 독일 50569 쾰른 케네디플라츠 1 (72) 발명자 엔트너, 요헨 독일 50679 쾰른 쥐펜슈트라쎄 6 비엔펠러, 마티아스 독일 47803 크레펠트 요제프-렌데르스-디크 15 (74) 대리인 안철균, 양영준

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아미드 조성물**

(57) 요약

본 발명은 멜라민 시아누레이트, 하석 섬장암 및 유리 섬유를 포함하는 폴리아미드-기재 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08J 5/08 (2013.01)

C08K 3/22 (2013.01)

C08K 3/34 (2013.01)

C08K 5/34924 (2013.01)

C08K 7/14 (2013.01)

C08K 2003/2241 (2013.01)

C08K 2201/005 (2013.01)

C08L 2666/84 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- A) 폴리아미드,
B) 하석 섬장암,
C) 유리 섬유, 및
D) 멜라민 시아누레이트
를 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리아미드 6 또는 폴리아미드 66이 사용된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 표준 ISO 13320에 따른 레이저 회절측정법에 의해 측정시 1 내지 150 μm 범위의 d95를 갖는 하석 섬장암이 사용된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 1 내지 50 mm 범위의 출발 길이를 갖는 유리 장섬유가 사용된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 100 중량부의 성분 A), 10 내지 75 중량부의 성분 B), 2 내지 12 중량부의 성분 C) 및 0.1 내지 40 중량부의 성분 D)를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, E) 이산화티타늄을 추가로 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A) 내지 E)에 더하여 또는 E) 대신에, F) 적어도 하나의 윤활제 및/또는 이형제를 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A) 내지 F)에 더하여 또는 E) 및/또는 F) 대신에, G) 삼산화안티모니, 산화주석, 주석 오르토포스페이트, 티탄산바륨, 산화알루미늄, 구리 히드록시포스페이트, 구리 오르토포스페이트, 칼륨 구리 디포스페이트, 수산화구리, 안티모니 주석 산화물, 삼산화비스무트 및 안트라퀴논의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 레이저 흡수제를 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A) 내지 G)에 더하여 또는 E) 및/또는 F) 및/또는 G) 대신에, H) 멜라민 시아누레이트 이외의 적어도 하나의 추가의 난연제를 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 H)로서 할로겐-무함유 및/또는 인-무함유 난연제가 사용된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A) 내지 H)에 더하여 또는 E) 및/또는 F) 및/또는 G) 및/또는 H) 대신에, 성분 K)로서 성분 B) 및 C) 이외의 적어도 하나의 충전제를 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제3항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 하석 섬장암이 표준 ISO 13320에 따른 레이저 회절측정법에 의해 측정시 1 μm 내지 35 μm 범위의 평균 입자 크기 (d50)를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 하석 섬장암이 미립자의 비-원통형 형태이고 5 미만의 길이-대-두께 비를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 성형 조성물 및 그로부터 제조되는 제품.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 성분을 적어도 하나의 혼합기에서 먼저 혼합하고, 이어서 성형 조성물의 형태가 된 이 혼합물을 적어도 하나의 혼합기 유출구를 통해 직접적으로 추가의 가공에 공급하거나, 또는 스트랜드의 형태로 배출시키고 과립화기를 사용하여 목적하는 길이의 과립으로 절단하고, 성형 조성물 또는 과립의 형태의 조성물에 성형 공정을 수행하는 것을 특징으로 하는 제품의 제조 방법.

청구항 16

폴리아미드-기재 제품의 제조를 위한 하석 섬장암의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 펠라민 시아누레이트, 하석 섬장암(nepheline syenite) 및 유리 섬유를 포함하는 폴리아미드-기재 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그의 처리, 가공 및 사용 거동을 변경하기 위해, 플라스틱 물질은 대부분의 부분에 대해 보조 물질뿐만 아니라 충전제 및 강화 물질이 제공된다. 후자는 강성도, 강도, 내열성, 치수 안정성과 같은 특성을 개선하고 플라스틱 물질을 기재로 하는 제품의 열 팽창을 감소시킨다.

[0003] 플라스틱 조성물에 대해 특히 중요한 것은 광물 또는 아주 매우 다양한 형태로, 예를 들어 유리 섬유, 유리 플록의 형태로 또는 또한 팽창 유리 또는 발포 유리의 형태로 사용되는 유리, 특히 봉규산업 유리 또는 규산업 유리의 충전제 및 강화 물질이다. 충전제 및 강화 물질은 플라스틱 물질의 열 변형 온도에 상당한 영향을 미친다. 예를 들어, 상응하게 높은 길이-대-직경 비를 갖는 섬유질 충전제를 사용하는 경우, 매우 양호한 열 변형 온도가 달성된다. 그러나, 섬유의 비등방성 기하구조는 가공 동안의 섬유의 유동 방향으로의 정렬 및, 그와 연관된 가공 동안의 비등방성 수축을 초래하며, 이는 그 결과 제품의 바람직하지 않은 뒤틀림을 초래한다. 섬유와 연관된 "위킹(wicking)"은 또한 이들 제품의 자기-소화 특성의 열화를 초래하며, 이는, 예를 들어 IEC 60695-2-12 (GWFI)에 따른 글로우 와이어(glow wire) 시험에서 중요하다. 심지어 섬유질 충전제, 예컨대 예를 들어 유리 섬유를 사용하는 경우에도 플라스틱-기재 제품의 충분한 난연성을 보장할 수 있게 하기 위해, 일반적으로 할로겐-기재 또는 인-기재 난연제를 사용하는 것이 필요하다. 할로겐-기재 난연제는 이들이 환경에 축적되기 때문에 공공의 논의 주제이다. 그의 제조가 에너지-집약적이기 때문에 인-기재 난연제는 기꺼이 회피된다. 또한, 인-함유 난연제의 경우에 해당 제품이 전기 부재 또는 전자 부재인 경우에, 전기 접촉시 부식

성 침착의 위험이 존재한다.

- [0004] 비-섬유질 충전제, 특히 활석, 점토 광물, 운모, 팽창 유리 또는 발포 유리가 사용되는 경우에, 등방성 수축이 제품에서 수득되나, 이에 따라 사용하고자 하는 성형 조성물 및 그로부터 제조되는 제품은, 이어서 빈번하게 만족스럽지 못한 열 변형 온도 (<135℃) 또는 더 얇은 벽 두께 (<1 mm)에서의 GWFI 시험에서 불충분한 자기-소화 특성을 갖는다.
- [0005] EP 2 468 810 A1의 실시예 3에는 멜라민 시아누레이트를 포함할 뿐만 아니라 분쇄 유리 및 또한 분쇄 세단된 유리 섬유를 포함하는 폴리아미드-기재 조성물이 기재되어 있다. 이러한 조성물의 단점은 그의 불량한 열 변형 온도 및, 전기 부재, 예컨대, 예를 들어 회로 차단기에서 그와 연관된 상당히 제한된 유용성이다. 또한, 그에서 사용된 분쇄 유리의 유형은 유리를 제조하기 위해 매우 에너지-집약적인 작업 단계를 겪어야 한다.
- [0006] CN 103 013 104 A에는 멜라민 시아누레이트 및 무기 충전제로서 활석을 포함하는 할로젠-무함유 난연제를 기재로 하는 난연성 나일론-6-기재 조성물이 기재되어 있다.
- [0007] DE 20 2014 008 6907 U1에는 멜라민 시아누레이트를 포함할 뿐만 아니라 석영 분말 및 또한 세단된 유리 장섬유를 포함하는 폴리아미드-기재 조성물이 기재되어 있다. 이러한 조성물의 단점은 그에서 사용된 석영이, 그의 높은 경도 때문에 [https://de.wikipedia.org/wiki/Quarz에 따라 모스(Mohs) 경도 7], 공업용 플랜트에서의 증가된 마모뿐만 아니라 유리 섬유에 대한 손상을 초래한다는 점이다. 유리 섬유에 대한 손상은 특히 그로부터 제조되는 제품의 기계적 특성 및 열 변형 온도의 열화를 초래할 수 있다.
- [0008] 그러나, 양호한 열 변형 온도 및 양호한 기계적 특성과 동시에 등방성 수축 거동 및 GWFI 시험에서의 양호한 자기-소화 특성은 복합 구조물의 전자 부재, 특히 RCD 및 소형 회로 차단기 (RCD = 잔류 전류 장치)에서 폴리아미드-기재 조성물을 사용하기 위한 중요한 요건이다.
- [0009] "http://de.wikipedia.org/wiki/Leitungsschutzschalter"에 따라, 구어체로 안전 컷아웃 또는 약칭하여 컷아웃으로서 또한 공지된 소형 회로 차단기 (약칭: MCB)는 전기 설비에서의 과전류 보호 장치이고 저-전압 시스템에서 사용된다. RCD는 잔류 전류 장치를 지칭한다 (http://de.wikipedia.org/wiki/Fehlerstromschalter 참조).
- [0010] 이에 따라, 본 발명의 목적은 전기 산업을 위한 제품의 제조를 위해 적합한 폴리아미드-기재 조성물을 제공하는 것이며, 여기서 이러한 제품은 높은 열 변형 온도와 동시에 낮은 등방성 수축 거동, 심지어 약 0.8 mm의 얇은 벽 두께에서도 IEC60695-2-12에 따른 글로우 와이어 시험에서의 양호한 자기-소화 특성으로 주목할만 하고, 선행 기술과 비교해서, 1% 미만의 폐포 결정질 이산화규소 함량을 갖고, 7 미만의 모스 경도를 갖고 분쇄 유리와 비교해서 에너지-집약적인 용융 공정 없이 수득가능한 조 물질을 사용하여 수득될 수 있다.
- [0011] "http://de.wikipedia.org/wiki/W%C3%A4rmeformbest%C3%A4ndigkeit"에 따라, 열 변형 온도는 플라스틱 물질의 내온성의 척도이다. 그의 점탄성 물질 거동 때문에, 플라스틱 물질에 대해 엄격하게 규정된 상한 사용 온도가 존재하지는 않으며; 그 대신에, 등가의 파라미터가 규정된 하중 하에 사용된다. 그 목적을 위해, 2가지의 표준화된 방법, 열 변형 온도 (HDT) 방법 및 비켓(Vicat) 연화 온도 (VST) 방법이 이용가능하다.
- [0012] DIN EN ISO 75-1,-2,-3 (구: DIN 53461)에 기재된 열 변형 온도의 측정 방법은 직사각형 횡단면의 표준 시험 시편을 사용하며, 이 시편에 바람직하게는 엷지 방향으로 일정한 하중 하에 3점 굽힘을 수행한다. 시험 시편의 높이에 따라, 1.80 (방법 A), 0.45 (방법 B) 또는 8.00 N/mm² (방법 C)의 소위 외부 섬유 응력 σ_f 을 달성하기 위해, 중량 또는/및 스프링을 사용하여 힘 $F = 2 \sigma_f b h^2 / 3L$ 이 적용되며, 상기 식에서 b는 시편의 폭을 나타내고, h는 시편의 높이를 나타내고, L은 지지 거리를 나타낸다. 이어서, 하중을 받은 시편은 120 K/h (또는 50 K/h)의 일정한 가열 속도로 가열된다. 이로써 시편의 편향이 0.2%의 외부 섬유 변형에 도달하는 경우, 연관된 온도는 열 변형 온도 HDT (또는 열 왜곡 온도)이다.
- [0013] DIN EN ISO 306 (구: DIN 53460)에 따른 비켓 연화 온도 (VST)는 바늘 (1 mm²의 원형 횡단면을 가짐)을 사용하여 측정된다. 바늘은 10 N (시험력 A) 또는 50 N (시험력 B)의 시험력의 하중을 받는다. 3 내지 6.4 mm의 허용 두께를 갖는 시험 시편은 50 또는 120 K/h의 규정된 가열 속도에 노출된다. VST는 관통체가 1 mm의 관통의 깊이에 도달하는 경우 도달된다. 표준에 따라, 시험은 오직 열가소성 물질의 경우에만 적용되어야 하고 실제 장기간 사용 한계에 대한 정보를 제공하며, 이는 비켓 온도보다 대략 15 K 아래이다. 경계 조건의 변경으로 4 개의 파라미터 조합이 수득된다:

- [0014] · VST/A50
- [0015] · VST/A120
- [0016] · VST/B50 (비교 시험 (ISO 10350-1)에 대해 바람직한 방법)
- [0017] · VST/B120.
- [0018] "http://de.wikipedia.org/wiki/Schwindung#Schwindung_bei_Gie.C3.9F-harzen"에 따라, 수축은 물질을 제거하거나 압력을 가하지 않으면서 일어나는 물질 또는 작업편의 부피 변화이다. 수축은 건조, 냉각 또는 물질에서의 화학적 또는 물리적 재배열 메커니즘의 결과로서 발생한다. 설치된 부재가 달리 압축 응력에 노출될 수 있고 불충분한 접착이 존재하는 경우에는 다른 부품과 관련하여 간극이 형성되어 습윤화될 수 있기 때문에, 열가소성 물질을 기재로 하는 캐스팅 수지의 경우에 낮은 수축도가 품질 기준이다. 전기 공학/전자 공학에서의 사출 성형된 제품의 경우에, 수축은 수분의 관통 및 감소된 절연 강도를 초래할 수 있다. 등방성 수축은 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 모든 공간 방향으로의 동일한 수축인 것으로서 해석된다. 수축 거동은 또한 본 발명의 범위 내에서 DIN EN ISO 294-4에 따라 시험된다.
- [0019] 산화규소 (SiO_2), 산화나트륨 (Na_2O) 및 산화칼슘뿐만 아니라 임의로 추가의 첨가제를 포함하는 혼합물로부터의 유리의 에너지-집약적 제조는 <http://de.wikipedia.org/wiki/Glas>에 설명되어 있다. 이에 따라, 이 혼합물은, 예를 들어 연속적으로 가동하는 오븐에서 대략 1400°C 이상의 온도에서 균질한 유리 용융물로 전환되어야 한다. 유리를 용융시키기 위해 필요한 에너지는 화석 연료 또는 전기 에너지에 의해 제공되어야 한다.

발명의 내용

- [0020] 놀랍게도, 본 발명에 이르러 하석 섬장암을 하기에 보다 상세히 기재된 형태로 유리 섬유, 멜라민 시아누레이트 및 임의로 이산화티타늄과 조합 사용함으로써, 폴리아미드-기재 조성물이, 하석 섬장암에 에너지-집약적 용융 공정을 수행하여야 할 필요 없이, 열 변형 온도, IEC60695-2-12에 따른 글로우 와이어 시험에서의 난연성 및 등방성 수축 거동과 관련하여 우수한 특성을 갖는 전기 및 전자 물품을 수득한다는 것이 밝혀졌다.
- [0021] 이에 따라, 본 발명은
- [0022] A) 폴리아미드, 바람직하게는 반결정질 폴리아미드, 특히 바람직하게는 폴리아미드 6 또는 폴리아미드 66,
- [0023] B) 하석 섬장암,
- [0024] C) 유리 섬유, 및
- [0025] D) 멜라민 시아누레이트
- [0026] 를 포함하는 조성물을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 명확하게 하기 위해, 본 발명의 범위가 하기에 열거되거나 또는 바람직한 범위로 언급된 일반적인 정의 및 파라미터 모두를 임의의 바람직한 조합으로 포함함을 주목하여야 한다. 명확하게 하기 위해, 추가로 "http://de.wikipedia.org/wiki/Faser-Kunststoff-Verbund"에 따라, 섬유는 다음과 같이 구별된다는 것을 주목하여야 한다:
- [0028] - 0.1 내지 1 mm의 범위의 길이를 갖는 단섬유로서 또한 지칭되는 세단된 섬유,
- [0029] - 1 내지 50 mm의 범위의 길이를 갖는 장섬유,
- [0030] - 길이 $L > 50 \text{ mm}$ 를 갖는 연속 섬유, 및
- [0031] - 전형적으로 70 내지 $200 \mu\text{m}$ 범위의 분쇄 후 길이를 갖는 분쇄 섬유.
- [0032] 본 발명의 범위 내에서 기재된 길이는 출발 길이이다. 따라서, 이들은 임의의 종류의 가공 전, 예를 들어 혼합기에서의 출발 물질, 특히 섬유에 관한 것이다. 본 발명에 따른 조성물의 성형 조성물로의 가공의 범위 내에서, 본 발명에 따라 사용하고자 하는 성분 B) 및 C)뿐만 아니라 임의로 추가의 성분 K)의 충전제가 혼합기에서, 바람직하게는 압출기에서 아주 매우 다양한 힘에 노출됨으로써 섬유의 상부 길이 프로파일이 더 짧은 길이 및 심지어 마이크로미터 범위의 길이로 대체될 수 있다. 이에 따라, 가공의 결과로서, 성분 C)로서 본 발명

에 따라 사용하고자 하는 유리 섬유, 바람직하게는 본 발명에 따라 사용하고자 하는 유리 장섬유는, 본 발명에 따른 제품에서 궁극적으로 0.1 내지 1 mm의 범위, 또는 심지어 μm 범위에 이르는 섬유 길이를 가질 수 있다. 언급된 표준은 본원의 출원 일자에 적용가능한 그의 버전으로 적용된다.

[0033] 이에 따라, 본 발명은 바람직하게는 추가로

[0034] 100 중량부의 성분 A),

[0035] 10 내지 75 중량부의 성분 B),

[0036] 2 내지 12 중량부의 성분 C), 및

[0037] 0.1 내지 40 중량부의 성분 D)

[0038] 를 포함하는 조성물을 제공한다.

[0039] 본 발명에 따른 조성물은 출발 물질로서 사용하고자 하는 성분 A) 내지 D)를 적어도 하나의 혼합기에서 혼합함으로써 추가의 사용을 위해 제조된다. 본 발명에 따른 조성물을 기재로 하는 성형 조성물은 이로써 중간체로서 수득된다. 성형 조성물은 성분 A) 내지 D)로만 이루어질 수 있거나 또는 성분 A) 내지 D)에 더하여 추가의 성분, 바람직하게는 하기 열거된 성분 E) 내지 L) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0040] 한 실시양태에서, 조성물은 성분 A), B), C) 및 D)에 더하여, 또한 E) 이산화티타늄을, 성분 A) 100 중량부를 기준으로 바람직하게는 0.01 내지 30 중량부의 범위의 양으로 포함한다.

[0041] 한 실시양태에서, 조성물은 성분 A) 내지 E)에 더하여 또는 E) 대신에, F) 적어도 하나의 윤활제 및/또는 이형제를, 성분 A) 100 중량부를 기준으로 바람직하게는 0.01 내지 5 중량부의 범위의 양으로 또한 포함한다.

[0042] 한 실시양태에서, 조성물은 성분 A) 내지 F)에 더하여 또는 E) 및/또는 F) 대신에, G) 삼산화안티모니, 산화주석, 주석 오르토포스페이트, 티탄산바륨, 산화알루미늄, 구리 히드록시포스페이트, 구리 오르토포스페이트, 칼륨 구리 디포스페이트, 수산화구리, 안티모니 주석 산화물, 삼산화비스무트 및 안트라퀴논의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 레이저 흡수제를, 성분 A) 100 중량부를 기준으로 바람직하게는 0.01 내지 10 중량부의 범위의 양으로 또한 포함한다.

[0043] 한 실시양태에서, 조성물은 성분 A) 내지 G)에 더하여 또는 E) 및/또는 F) 및/또는 G) 대신에, H) 멜라민 시아누레이트 (= 성분 D)) 이외의 적어도 하나의 추가의 난연제를, 성분 A) 100 중량부를 기준으로 바람직하게는 0.01 내지 60 중량부의 범위의 양으로 또한 포함한다. 할로젠-무함유 및/또는 인-무함유 난연제가 성분 H)로서 바람직하게 사용된다.

[0044] 한 실시양태에서, 조성물은 성분 A) 내지 H)에 더하여 또는 E) 및/또는 F) 및/또는 G) 및/또는 H) 대신에, K) 성분 B) 및 C) 이외의 적어도 하나의 충전제를, 성분 A) 100 중량부를 기준으로 바람직하게는 0.01 내지 60 중량부의 범위의 양으로 또한 포함한다.

[0045] 한 실시양태에서, 조성물은 성분 A) 내지 K)에 더하여 또는 성분 E) 및/또는 F) 및/또는 G) 및/또는 H) 및/또는 K) 대신에, L) 성분 D) 내지 K) 이외의 적어도 하나의 추가의 첨가제를, 성분 A) 100 중량부를 기준으로 바람직하게는 0.01 내지 30 중량부의 범위의 양으로 또한 포함한다.

[0046] 성분 A)로서 폴리아미드 6, 성분 B)로서 하석 섬유, 성분 C)로서 유리 섬유, 바람직하게는 E-유리의 유리 섬유, 특히 바람직하게는 10 μm 내지 12 μm 범위의 평균 섬유 직경 및/또는 4 내지 5 mm 범위의 평균 섬유 길이를 갖는 유리 섬유, 성분 D)로서 멜라민 시아누레이트, 성분 H)로서 에틸렌-비스-스테아릴아미드, 및 성분 L)로서 3,3'-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-N,N'-헥사메틸렌디프로피온아미드를 포함하는 조성물이 특히 바람직하다.

[0047] **성분 A)**

[0048] 조성물은 성분 A)로서 폴리아미드를 포함한다. 바람직하게 사용하고자 하는 폴리아미드는 반결정질 폴리아미드이다. PA 6 [CAS No. 25038-54-4] 또는 PA 66 [CAS No. 32131-17-2]이 특히 바람직하게 사용된다. PA 6 및/또는 PA 66을 기재로 하는 코폴리아미드가 본 발명의 대상에 포함된다.

[0049] 본원의 범위 내에서 사용된 폴리아미드의 식별은 국제 표준에 상응하며, 이러한 경우 처음 숫자(들)는 출발 디아민의 탄소 원자의 개수를 나타내고 마지막 숫자(들)는 디카르복실산의 탄소 원자의 개수를 나타낸다. PA6의 경우에서와 같이, 단지 하나의 숫자만이 제공된 경우, 이는 사용된 출발 물질이 α, ω -아미노카르복실산, 또는

그로부터 유래된 락탐, 예를 들어 PA 6의 경우에서 ϵ -카프로락탐이었음을 의미하며; 추가로 [H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, pages 272 ff, VDI-Verlag, 1976]을 참조한다.

- [0050] 성분 A)로서 사용하고자 하는 폴리아미드 6 또는 폴리아미드 66은 바람직하게는 ISO 307에 따라 25°C에서 96 중량% 황산 중의 0.5 중량% 용액에서 측정된, 80 내지 180 ml/g 범위의 점도 지수를 갖는다.
- [0051] 성분 A)로서 사용하고자 하는 폴리아미드 6은 특히 바람직하게는 언급된 표준 및 상기 언급된 방법에 따라, 85 내지 160 ml/g 범위의 점도 지수, 가장 특히 바람직하게는 90 내지 140 ml/g 범위의 점도 지수를 갖는다.
- [0052] 성분 A)로서 사용하고자 하는 폴리아미드 66은 특히 바람직하게는 상기 언급된 방법에 따라, 110 내지 170 ml/g 범위의 점도 지수, 가장 특히 바람직하게는 130 내지 160 ml/g 범위의 점도 지수를 갖는다.
- [0053] 문헌 [Hans Domininghaus in "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 5th edition (1998), p. 14]에 따라, 열가소성 폴리아미드는 분자 쇠가 어떠한 측쇄 분지도 갖지 않거나 또는 별법으로 더 길거나 또는 더 짧은 길이를 가지며 개수에 있어서 변화하는 폴리아미드인 것으로 해석되며, 이 폴리아미드는 가열되는 경우 연화되고 원하는대로 거의 성형될 수 있다.
- [0054] 성분 A)로서 본 발명에 따라 사용하고자 하는 폴리아미드는 다양한 방법에 의해 제조될 수 있고 매우 상이한 빌딩 블록으로부터 합성될 수 있고, 특정한 적용에서, 단독으로 또는 가공 보조제, 안정화제 또는 또한 중합체 합금 파트너, 바람직하게는 엘라스토머와 조합하여 제공되어 특별히 조정된 특성 조합을 갖는 물질을 제공할 수 있다. 또한 일정 비율의 다른 중합체, 바람직하게는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, ABS와의 블렌드가 적합하며, 이러한 경우 하나 이상의 상용화제가 임의로 사용될 수 있다. 폴리아미드의 특성은, 예를 들어 충격 강도와 관련하여 엘라스토머를 첨가함으로써 개선될 수 있다. 다양한 가능한 조합은 매우 상이한 특성을 갖는 매우 다수의 생성물을 가능하게 한다.
- [0055] 폴리아미드의 제조를 위해 다수의 절차가 공지되어 있으며, 이는 목적하는 최종 생성물에 따라, 상이한 단량체 빌딩 블록, 목적하는 분자량을 확립하기 위한 상이한 쇠 조절제 또는 또한 이후에 수행하고자 하는 후처리를 위한 반응성 기를 갖는 단량체를 사용하는 것이 가능하다.
- [0056] 폴리아미드의 제조를 위해 산업적으로 관련된 방법은 대개 용융 중축합을 통해 진행된다. 본 발명의 범위 내에서, 락탐의 가수분해 중합은 또한 중축합인 것으로 해석된다.
- [0057] 성분 A)로서 본 발명에 따라 바람직하게 사용하고자 하는 폴리아미드 또는 코폴리아미드는 디아민 및 디카르복실산 및/또는 적어도 5개의 고리 구성원을 갖는 락탐 또는 상응하는 아미노산으로부터 출발하여 제조되는 것들이다. 출발 물질로서 바람직하게는 지방족 디카르복실산, 특히 바람직하게는 아디프산, 지방족 디아민, 특히 바람직하게는 헥사메틸렌디아민, 아미노카르복실산, 특히 아미노카프로산, 또는 상응하는 락탐이 고려된다. 복수의 언급된 단량체의 코폴리아미드가 포함된다.
- [0058] 성분 A)로서 바람직하게 사용하고자 하는 PA 6 및 PA 66은 반결정질 폴리아미드이다. DE 10 2011 084 519 A1에 따라, 반결정질 폴리아미드는 ISO 11357에 따라 DSC 방법에 의해 제2 가열에서 그리고 용융 피크의 집적으로 측정된 4 내지 25 J/g 범위의 융합 엔탈피를 갖는다. 대조적으로, 무정형 폴리아미드는 ISO 11357에 따라 DSC 방법에 의해 제2 가열에서 그리고 용융 피크의 집적으로 측정된 4 J/g 미만의 융합 엔탈피를 갖는다.
- [0059] 성분 A)로서 특히 바람직하게 사용하고자 하는 폴리아미드 6은 ϵ -카프로락탐으로부터 수득가능하다. 성분 A)로서 바람직하게 사용하고자 하는 폴리아미드 66은 헥사메틸렌디아민 및 아디프산으로부터 수득가능하다.
- [0060] 중합체 쇠 내의 폴리아미드 기 당 3 내지 11개의 메틸렌 기, 가장 특히 바람직하게는 4 내지 6개의 메틸렌 기가 존재하는, PA 6, PA 66 또는 그의 코폴리아미드를 기재로 하는 대부분의 화합물이 추가로 바람직하다.
- [0061] **성분 B)**
- [0062] 조성물은 성분 B)로서 하석 섬장암 [CAS No. 37244-96-5]을 포함한다. 하석 섬장암은 광물 조장석 ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$), 미사장석 ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) 및 하석 ($\text{Na,K}[\text{AlSiO}_4]$) (CAS No. 1302-72-3)으로 주로 이루어진 자연 발생 암석이다. 하석 섬장암은 비활성이고 6.5의 모스 경도뿐만 아니라 높은 백색도 및 우수한 투명성으로 주목할만 하다. 자연 발생 암석에 대해 통상적이듯이, 본 발명에 따라 사용하고자 하는 하석 섬장암은 다른 광물로 오염될 수 있다. 성분 B)로서 본 발명에 따라 사용하고자 하는 하석 섬장암뿐만 아니라 그에서 통상적인 불순물의 정확한 개시 내용은, 예를 들어 "https://en.wikipedia.org/wiki/Nepheline_syenite"에 주어져 있다. 상업적으로, 하석 섬장암은, 예를 들어 하석 섬장암 334로서 분자식 $1 \text{ K}_2\text{O} \times 3 \text{ Na}_2\text{O} \times 4 \text{ Al}_2\text{O}_3 \times 8 \text{ SiO}_2$ (칼 재거

토닌두스트리에베다르프 게엠베하(Carl Jaeger Tonindustribedarf GmbH) (독일))로 또는 하석 섬장암 550으로서 분자식 $0.56 \text{ Na}_2\text{O} \times 0.44 \text{ K}_2\text{O} \times 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \times 4 \text{ SiO}_2$ (보드머 톤 아게(Bodmer Ton AG) (스위스 아인지델른))로 제공된다.

- [0063] 본 발명에 따라 사용하고자 하는 하석 섬장암은 바람직하게는 자연 침착으로부터, 분쇄 및 후속 시프팅(sifting) 및/또는 체질에 의해 바람직한 입자 크기가 된다. 본 발명은 바람직하게는 성분 B)로서 표준 ISO 13320에 따라 레이저 회절측정법에 의해 측정시 1 내지 150 μm 범위, 바람직하게는 10 내지 100 μm 범위, 특히 바람직하게는 12 내지 70 μm 범위, 가장 특히 바람직하게는 15 내지 35 μm 범위의 d95를 갖는 하석 섬장암을 포함하는 조성물을 제공한다.
- [0064] 상기 언급된 d95에 더하여, 1 내지 35 μm 범위, 바람직하게는 2 내지 20 μm 범위, 특히 바람직하게는 2.5 내지 15 μm 범위, 가장 특히 바람직하게는 3 내지 10 μm 범위의 d50을 갖는 하석 섬장암을 사용하는 것이 특히 바람직하며, 여기서 입자 크기는 표준 ISO 13320에 따라 레이저 회절측정법에 의해 측정된다. 명확하게 하기 위해, 본원의 범위 내에서, 표준 ISO 13320은 본 발명의 출원 일자에 적용가능한 버전으로 사용된다는 것을 주목하여야 한다.
- [0065] d50 및 d95 값, 그의 측정 및 그의 의미와 관련하여, [Chemie Ingenieur Technik (72) p. 273-276, 3/2000, Wiley-VCH Verlags GmbH, Weinheim, 2000]을 참조하며, 그에 따라 d50 값은 입자의 양의 50%가 그 값의 미만에 있는 입자 크기 (중량값)이고 d95 값은 입자의 양의 95%가 그 값의 미만에 있는 입자 크기이다. 여기서, 입자 크기 분포 또는 입자 크기 데이터는 각각의 경우에 열가소성 성형 조성물에 혼입되기 전의 소위 표면-기반 입자 크기에 관한 것이다. 레이저 회절측정법에 의한 입자 크기 측정에 대해, [C.M. Keck, Moderne Pharmazeutische Technologie 2009, Freie Universitaet Berlin, Chapter 3.1.] 또는 [QUANTACHROME PARTIKELWELT NO 6, June 2007, pages 1 to 16]을 참조한다.
- [0066] 하석 섬장암은 바람직하게는 미립자의 비-원통형 형태이고 5 미만, 바람직하게는 3 미만, 특히 바람직하게는 2 미만의 길이-대-두께 비를 갖는다. 값 0은, 물론 제외된다.
- [0067] 하석 섬장암은 바람직하게는 밀에서, 특히 바람직하게는 볼 밀에서, 가장 특히 바람직하게는 철에 의한 오염을 피하기 위해 세라믹 또는 고무로 라이닝된 볼 밀에서 분쇄된다.
- [0068] 분쇄 하석 섬장암은 바람직하게는 윈드 시프터(wind sifter)에서 시프팅되며, 여기서 분급은 하나의 단계 또는 복수의 단계에서 수행될 수 있다.
- [0069] 본 발명에 따라 사용하고자 하는 입자 크기 분포의 모니터링은, 목적하는 입자 크기에 따라, 체 분석법 또는 레이저 빔 기술에 의해 수행될 수 있다.
- [0070] 본 발명의 범위 내에서, 용어 하석 섬장암, 하석 섬장암 분말 및 분쇄 하석 섬장암은 동의어로 사용된다.
- [0071] 분쇄를 위한 출발 물질로서 원칙적으로 임의의 자연 발생 하석 섬장암이 고려된다.
- [0072] 본 발명에 따라 사용하고자 하는 하석 섬장암은 바람직하게는 아미노알킬트리알콕시실란을 기재로 하는 표면 개질 또는 사이징이 제공된다. 별법의 또는 바람직한 실시양태에서, 하석 섬장암은 추가의 실란- 또는 실록산-기재 표면 개질 또는 사이징이 제공될 수 있다. 바람직한 실란 또는 실록산은 글리시딜-, 카르복실-, 알케닐-, 아크릴옥시알킬- 및/또는 메타크릴옥시알킬-관능화된 트리알콕시실란 또는 그의 수성 가수분해물, 및 그의 조합이다.
- [0073] 가장 특히 바람직한 표면 개질은 아미노알킬트리알콕시실란, 특히 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노부틸트리메톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란, 아미노부틸트리에톡시실란 또는 그의 수성 가수분해물을 기재로 하며, 아미노프로필트리에톡시실란이 가장 특히 바람직하다.
- [0074] 아미노알킬트리알콕시실란은 성분 B)로서 사용하고자 하는 표면 코팅을 위한 하석 섬장암을 기준으로 바람직하게는 0.01 중량% 내지 1.5 중량% 범위의 양, 특히 바람직하게는 0.05 중량% 내지 1.0 중량% 범위의 양, 가장 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.5 중량% 범위의 양으로 사용된다.
- [0075] 분쇄를 위해 사용하고자 하는 하석 섬장암은 이미 표면 개질 또는 사이징으로 처리되었을 수 있다. 마찬가지로, 하석 섬장암은 단지 분쇄 후에 표면 개질 또는 사이징으로 처리될 수 있다.
- [0076] 본 발명에 따라 특히 적합한 하석 섬장암으로서 시벨코 스페셜리티 미네랄스 유럽(Sibelco Speciality Minerals Europe) (노르웨이 루드)으로부터의 미넥스(Minex)® S-6이 사용될 수 있으며, 하석 섬장암은 하석 섬장암 암석

의 분쇄 및 후속 시프팅에 의해 수득된 22 μm 의 d95, 7.8 μm 의 d50 및 모스 경도 6을 갖는다.

- [0077] 본 발명에 따라 퀴즈베르케 게엠베하(Quarzwerte GmbH) (독일 프레션)로부터 입수가 가능한 10 μm 의 d95, 3 μm 의 d50 및 모스 경도 6을 갖는 트레미니엑스(TremineX)® 958-600이 마찬가지로 적합하다.
- [0078] 가공의 결과로서, 본 발명에 따른 조성물로부터 제조되는 성형 조성물에서 및 마찬가지로 본 발명에 따른 성형 조성물에서, 및 이어 그로부터 제조되는 제품 또는 성형물에서 하석 섬장암은 그에서 더 작은 d95 또는 d50 값을 가질 수 있다.
- [0079] **성분 C)**
- [0080] 본 발명은 바람직하게는 성분 C)로서 1 내지 50 mm 범위, 특히 바람직하게는 1 내지 10 mm 범위, 가장 특히 바람직하게는 2 내지 7 mm 범위의 출발 길이를 갖는 유리 장섬유를 포함하는 조성물을 추가로 제공한다.
- [0081] 기재된 길이는 출발 길이이고 임의의 종류의 가공 전 유리 장섬유의 길이를 정의한다. 섬유-강화 성형 조성물 또는 플라스틱 물질의 처리 및 성형 동안, 다양한 원인에 기인할 수 있는 섬유 단축이 일반적으로 발생한다 (Turkovich et al., Fibre Fracture in Reinforced Thermoplastic Processing, Polym. Eng. and Sci. 23, 1983, 743 - 749). 가공의 결과로서, 따라서, 성분 C)로서 사용하고자 하는 유리 섬유, 바람직하게는 유리 장섬유는 본 발명에 따른 조성물로부터 제조되는 성형 조성물 또는 제품에서 더 작은 d97 또는 d50 값을 가질 수 있다. 가공 후 유리 장섬유 길이의 산술 평균은 따라서 빈번하게 단지 150 μm 내지 300 μm 범위이다. 섬유 길이는 이미지 분석에 의해, 바람직하게는 SEM 분석을 사용하여 측정된다. 본 발명에 따른 제품에서 섬유 길이를 측정하고자 하는 경우, 섬유는 속슬렛(Soxhlet) 추출에 의해 이들을 함유하는 복합 플라스틱 밖으로 미리 용해시키고 이어서 SEM 분석을 수행한다.
- [0082] 성분 C)로서 바람직하게 사용하고자 하는 유리 섬유는 7 내지 18 μm 범위, 특히 바람직하게는 9 내지 15 μm 범위의 섬유 직경을 갖는다. 횡단면적, 또는 섬유 직경은 본 발명의 범위 내에서 DIN 65571에 따른 적어도 하나의 광학 방법을 사용하여 측정된다. 광학 방법에는 a) 광학 현미경 및 마이크로미터 집안렌즈 (거리 측정, 실린더 측정), b) 후속 면적측정 (횡단면 측정)을 갖는 광학 현미경 및 디지털 카메라, c) 레이저 간섭법 및 d) 투사가 있다.
- [0083] 한 바람직한 실시양태에서, 성분 C)의 유리 섬유에는 적합한 사이징 시스템 또는 접착 촉진제 또는 접착 촉진제 시스템이 제공된다. 실란-기재 사이징 시스템 또는 접착 촉진제가 바람직하게 사용된다.
- [0084] 유리 섬유의 전처리를 위해 특히 바람직한 실란-기재 접착 촉진제는 하기 화학식 I의 실란 화합물이다:
- [0085] <화학식 I>
- [0086] $(X-(CH_2)_q)_k-Si-(O-C_rH_{2r+1})_{4-k}$
- [0087] 상기 식에서,
- [0088] X는 NH_2 , 카르복실, HO 또는 $H_2C \overset{O}{\diagup} CH-CH_2-O$ 를 나타내고,
- [0089] q는 2 내지 10, 바람직하게는 3 내지 4의 정수를 나타내고,
- [0090] r은 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 2의 정수를 나타내고,
- [0091] k는 1 내지 3, 바람직하게는 1의 정수를 나타낸다.
- [0092] 유리 섬유를 위해 특히 바람직한 접착 촉진제는 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노부틸트리메톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란, 아미노부틸트리에톡시실란 및 치환기 X로서 글리시딜 기 또는 카르복실 기, 가장 특히 바람직하게는 카르복실 기를 함유하는 화학식 I의 상응하는 실란의 군으로부터의 실란 화합물이다.
- [0093] 성분 C)로서 사용하고자 하는 유리 섬유의 처리를 위해, 접착 촉진제, 바람직하게는 화학식 I에 따른 실란 화합물은 각각의 경우에 성분 C) 100 중량%를 기준으로 바람직하게는 0.05 내지 2 중량%의 양, 특히 바람직하게는 0.25 내지 1.5 중량%의 양, 가장 특히 바람직하게는 0.5 내지 1 중량%의 양으로 사용된다.
- [0094] "http://www.r-g.de/wiki/Glasfasern"에 따라, 유리 섬유는 용융-방사 공정, 바람직하게는 노즐-인발, 로드-인발 또는 노즐-블로잉 공정에 의해 제조된다. 노즐-인발 공정에서, 고온의 유리 덩어리는 중력을 사용하여 백금

방사 플레이트에서의 수백개의 노즐 구멍을 통해 유동한다. 기본 필라멘트는 3-4 km/분의 속도로 비제한적인 길이로 인발될 수 있다.

[0095] 관련 기술분야의 통상의 기술자는 다양한 유형의 유리 섬유를 구별하며, 본 발명에 따라 바람직하게 사용하고자 하는 유리 섬유의 유형이 여기서 열거된다:

[0096] · E-유리, 최적의 비용/성능 비를 갖는 가장 광범위하게 사용되는 물질 (알앤지(R&G)로부터의 E-유리)

[0097] · H-유리, 감소된 중량을 위한 중공 유리 섬유 (알앤지 중공 유리 섬유 직물 160 g/m² 및 216 g/m²)

[0098] · R, S-유리, 증가한 기계적 요건을 위한 것 (알앤지로부터의 S2-유리)

[0099] · D-유리, 증가한 전기적 요건을 위한 봉규산업 유리

[0100] · C-유리, 증가한 내화확성을 갖는 것

[0101] · 석영 유리, 높은 온도 안정성을 갖는 것

[0102] 추가의 예는 "http://de.wikipedia.org/wiki/Glasfaser"에서 발견할 수 있다. E-유리 섬유가 플라스틱 물질의 강화를 위해 가장 중요하였고 본 발명에 따라 특히 바람직하다. 이는 특별히 전기 산업에서 원래 사용되었기 때문에 E는 전기 유리를 의미한다.

[0103] E-유리의 제조를 위해, 석회석, 카올린 및 붕산을 첨가하여 순수한 석영의 유리 용융물이 제조된다. 이산화규소를 포함할뿐만 아니라, 이들은 또한 여러 금속 산화물을 상이한 양으로 포함한다. 조성이 제품의 특성을 결정한다.

[0104] E-유리의 유리 섬유가 가장 광범위하게 사용되는 강화 물질이다. 강도 특성은 금속 (예를 들어 알루미늄 합금)의 특성에 상응하며, 라미네이트의 비중량은 금속보다 낮다. E-유리 섬유는 불연성이며, 약 400℃ 이하에서 내열성이고 대부분의 화학물질 및 기후 영향에 대해 내성이 있다.

[0105] 성분 D)

[0106] 본 발명에 따른 조성물은 성분 D)로서 멜라민 시아누레이트 [CAS No. 37640-57-6]를 포함한다. 멜라민 시아누레이트는 바람직하게는 등몰량의 멜라민 및 시아누르산 또는 이소시아누르산의 반응 생성물인 것으로 해석된다. 이들은 특히 모든 통상적인 그리고 상업적으로 입수가능한 제품 등급을 포함한다. 예에는 특히 멜라푸르 (Melapur)® MC 25 및 멜라푸르® MC 50 (바스프 에스이(BASF SE) (독일 루트비히스하펜))이 있다. 본 발명에 따라 사용하고자 하는 멜라민 시아누레이트는 바람직하게는 0.1 μm 내지 100 μm 범위, 특히 바람직하게는 0.1 μm 내지 30 μm 범위, 가장 특히 바람직하게는 0.1 μm 내지 7 μm 범위의 평균 입자 직경을 갖는 입자를 포함하고, 공지된 조성물로 표면-처리되거나 또는 코팅되거나 또는 코팅될 수 있다. 이들은 바람직하게는 단량체, 올리고머 및/또는 중합체 형태로 멜라민 시아누레이트에 적용될 수 있는 유기 화합물을 포함한다. 실리콘-함유 화합물, 특히 유기관능화된 실란 또는 유기실록산을 기재로 하는 코팅 시스템이 특히 바람직하게 사용될 수 있다. 무기 성분을 갖는 코팅이 마찬가지로 가능하다.

[0107] 성분 E)

[0108] 성분 E)로서 사용하고자 하는 이산화티타늄 [CAS No. 13463-67-7]은 바람직하게는 90 nm 내지 2000 nm 범위, 특히 바람직하게는 200 nm 내지 800 nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 입자 크기는 레이저 회절측정법에 의해 측정된다 (상기 참조).

[0109] 본 발명에 따라 성분 E)로서 사용하고자 하는 이산화티타늄으로서 적합한 이산화티타늄 안료는 그의 기본 구조가 술페이트 (SP) 또는 클로라이드 (CP) 방법에 의해 제조될 수 있고 아나타제 및/또는 루틸 구조, 바람직하게는 루틸 구조를 갖는 것들이다. 기본 구조가 안정화될 필요는 없으나, 특수 안정화가 바람직하다; CP 기본 구조의 경우에 0.3 내지 3.0 중량% (Al₂O₃으로서 계산됨)의 Al 도핑 및 사염화티타늄의 이산화티타늄으로의 산화 동안 기체 상으로 2% 이상의 과량의 산소에 의한 안정화; SP 기본 구조의 경우에 바람직하게는 Al, Sb, Nb 또는 Zn를 사용한 도핑에 의한 안정화. Al을 사용한 "약간의" 안정화, 또는 보다 많은 양의 Al 도핑의 경우에, 안티 모니로 보상하는 것이 특히 바람직하다. 이산화티타늄이 페인트 및 표면 코팅물, 플라스틱 물질 등에서 백색 안료로서 사용되는 경우, UV 흡수에 의해 발생하는 원치않는 광촉매 반응이 착색된 물질의 분해를 초래하는 것으로 공지되어 있다. 이산화티타늄 안료는 이로써 근자외선 범위의 광을 흡수하여 전자 정공 쌍을 형성하며, 이는 고도로 반응성인 라디칼을 이산화티타늄 표면 상에 발생시킨다. 형성된 라디칼은 유기 매체에서 결합제

분해를 초래한다. 본 발명에 따라, 이산화티타늄의 광활성을 저하시키기 위해, 이산화티타늄은 바람직하게는 무기 후처리되며, 특히 바람직하게는 Si 및/또는 Al 및/또는 Zr의 산화물로 및/또는 Sn 화합물을 사용함으로써 무기 후처리된다.

[0110] 안료 이산화티타늄의 표면은 바람직하게는 화합물 SiO_2 및/또는 Al_2O_3 및/또는 산화지르코늄의 무정형 침전의 산화 수화물로 피복된다. Al_2O_3 셀은 중합체 매트릭스 중의 안료의 분산을 용이하게 하며; SiO_2 셀은 안료 표면에서의 전하 교환을 더 어렵게 하고 이로써 중합체 분해를 방지한다.

[0111] 본 발명에 따라, 이산화티타늄은 바람직하게는 특히 실록산 또는 폴리알콜로의 친수성 및/또는 소수성 유기 코팅이 제공된다.

[0112] 상업적으로 입수가능한 제품에는, 예를 들어 크로노스(Kronos) (미국 델러스)로부터의 크로노스® 2230, 크로노스® 2225 및 크로노스® vlp7000이 있다.

[0113] 이산화티타늄은 직접 분말로서 또는 마스터배치의 형태로 사용될 수 있으며, 마스터배치의 경우에, 폴리아미드-기재 마스터배치가 바람직하다. 별법으로, 폴리카르보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 말레산-무수물-그래프트된 폴리에틸렌 및/또는 말레산-무수물-그래프트된 폴리프로필렌을 기재로 하는 이산화티타늄 마스터배치가 또한 사용될 수 있으며, 또한 마스터배치를 위해 언급된 중합체의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

[0114] 성분 F)

[0115] 본 발명에 따른 조성물의 한 바람직한 실시양태에서 성분 F)로서 사용하고자 하는 윤활제 및/또는 이형제는 바람직하게는 장쇄 지방산, 특히 스테아르산 또는 베헨산, 그의 염, 특히 Ca 또는 Zn 스테아레이트뿐만 아니라 그의 에스테르 유도체 또는 아미드 유도체, 특히 에틸렌-비스-스테아릴아미드, 몬탄 왁스뿐만 아니라 저분자량 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 왁스이다.

[0116] 본 발명의 의미 내에서 몬탄 왁스는 28 내지 32개 탄소 원자의 쇠 길이를 갖는 직쇄 포화 카르복실산의 혼합물이다.

[0117] 본 발명에 따라, 8 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 지방족 카르복실산과 2 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 지방족 포화 알콜 또는 아민의 에스테르 또는 아미드뿐만 아니라 8 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 지방족 카르복실산의 금속 염의 군으로부터의 윤활제 및/또는 이형제를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0118] 가장 특히 바람직하게는, 에틸렌-비스-스테아릴아미드, 스테아르산칼슘 및 에틸렌 글리콜 디몬타네이트의 군으로부터의 적어도 하나의 윤활제 및/또는 이형제가 사용된다.

[0119] 스테아르산칼슘 [CAS No. 1592-23-0] 또는 에틸렌-비스-스테아릴아미드 [CAS No. 110-30-5]가 특히 바람직하게 사용된다.

[0120] 에틸렌-비스-스테아릴아미드 (에머리 올레오케미칼스(Emery Oleochemicals)로부터의 록시올(Loxiol)® EBS)가 가장 특히 바람직하게 사용된다.

[0121] 성분 G)

[0122] 적어도 하나의 레이저 흡수제가 성분 G)로서 사용된다. 문헌 [Kunststoffe 8, 2008, 119 - 121]에 따라, 이는 바람직하게는 플라스틱 제품의 마킹을 위한, 레이저 광 흡수제이다. 성분 G)로서 사용하고자 하는 레이저 흡수제는 바람직하게는 삼산화안티모니, 산화주석, 주석 오르토포스페이트, 티탄산바륨, 산화알루미늄, 구리 히드록시포스페이트, 구리 오르토포스페이트, 칼륨 구리 디포스페이트, 수산화구리, 안티모니 주석 산화물, 삼산화비스무트 및 안트라퀴논의 군으로부터 선택된다. 삼산화안티모니 및 안티모니 주석 산화물이 특히 바람직하다. 삼산화안티모니가 가장 특히 바람직하다.

[0123] 레이저 흡수제, 특히 삼산화안티모니는 직접적으로 분말로서 또는 마스터배치의 형태로 사용될 수 있다. 바람직한 마스터배치는 폴리아미드를 기재로 하는 것들 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌-폴리프로필렌 공중합체, 말레산-무수물-그래프트된 폴리에틸렌 및/또는 말레산-무수물-그래프트된 폴리프로필렌을 기재로 하는 것들이며, 이러한 경우 삼산화안티모니 마스터배치를 위한 중합체는 개별적으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다. 폴리아미드-6-기재 마스터배치의 형태의 삼산화안티모니가 가장 특

히 바람직하게 사용된다.

- [0124] 레이저 흡수제는 개별적으로 또는 복수의 레이저 흡수제의 혼합물의 형태로 사용될 수 있다.
- [0125] 레이저 흡수제는 특정 파장의 레이저 광을 흡수할 수 있다. 실제로, 이러한 파장은 157 nm 내지 10.6 μm 범위이다. 이러한 파장의 레이저의 예는 W02009/003976 A1에 기재되어 있다. 1064, 532, 355 및 266 nm의 파장을 생성할 수 있는 Nd:YAG 레이저, 또는 CO₂ 레이저가 바람직하게 사용된다.
- [0126] **성분 H)**
- [0127] 한 실시양태에서, 본 발명에 따른 조성물은 성분 D)로서 사용하고자 하는 멜라민 시아누레이트에 더하여, 성분 H)로서 성분 D) 이외의 적어도 하나의 난연제, 바람직하게는 할로젠-무함유 및/또는 인-무함유 난연제를 포함할 수 있다.
- [0128] 바람직한 할로젠-무함유 및/또는 인-무함유 난연제는 개별적으로 또는 혼합물로 사용될 수 있는 질소-함유 난연제이다.
- [0129] 바람직한 질소-함유 난연제는 CAS No. 1078142-02-5에 따른 트리클로로트리아진, 피페라진 및 모르폴린의 반응 생성물, 특히 MCA 테크놀로지스 게엠베하(MCA Technologies GmbH) (스위스 비엘-벤젠)로부터의 MCA PPM 트리아진 HF, 및 멜라민의 축합 생성물, 예컨대 예를 들어 멜람, 멜람, 멜론, 또는 이러한 유형의 보다 고도로 축합된 생성물이다. 바람직한 무기 질소-함유 화합물은 암모늄 염이다.
- [0130] 또한, 지방족 및 방향족 술폰산의 염 및 광물성 난연 첨가제, 예컨대 수산화알루미늄 및/또는 수산화마그네슘, Ca-Mg 탄산염 수화물 (예를 들어, DE-A 4 236 122)을 사용하는 것이 가능하다.
- [0131] 산소-, 질소- 또는 황-함유 금속 화합물, 바람직하게는 산화아연, 붕산아연, 주석산아연, 아연 히드록시스탄네이트, 황화아연, 산화몰리브덴, 산화마그네슘, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 산화칼슘, 질화티타늄, 질화붕소, 질화마그네슘, 질화아연, 인산아연, 인산칼슘, 붕산칼슘, 붕산마그네슘 또는 그의 혼합물의 군으로부터의 난연성 상승작용제가 또한 적합하다.
- [0132] 그러나, 한 별법의 실시양태에서, 성분 H)로서 또한, 필요에 따라, 할로젠-함유 및/또는 인-함유 난연제를 사용할 수 있다.
- [0133] 바람직한 할로젠-함유 난연제는 통상의 유기 할로젠 화합물, 특히 바람직하게는 에틸렌1,2-비스테트라브로모프탈이미드, 데카브로모디페닐에탄, 테트라브로모비스페놀 A 에폭시 올리고머, 테트라브로모비스페놀 A 올리고카르보네이트, 테트라클로로비스페놀 A 올리고카르보네이트, 폴리헥사브로모벤질 아크릴레이트, 브롬화된 폴리스티렌 또는 브롬화된 폴리페닐렌 에테르이며, 이들은 단독으로 또는 상승작용제, 특히 삼산화안티모니 또는 오산화안티모니와 조합하여 사용될 수 있다.
- [0134] 바람직한 인-함유 난연제는 적린, 금속 포스피네이트, 특히 알루미늄 포스피네이트 또는 아연 포스피네이트, 금속 포스포네이트, 특히 알루미늄 포스포네이트, 칼슘 포스포네이트 또는 아연 포스포네이트, 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌 10-옥시드의 유도체 (DOPO 유도체), 올리고머를 포함하는 레조르시놀 비스-(디페닐포스페이트) (RDP)뿐만 아니라 올리고머를 포함하는 비스페놀 A 비스-디페닐포스페이트 (BDP), 또한 아연 비스(디에틸포스피네이트), 알루미늄 트리스(디에틸포스피네이트), 멜라민 포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 폴리(인산알루미늄), 멜라민 폴리(인산아연) 또는 페녹시포스페이트 올리고머 및 그의 혼합물이다.
- [0135] 성분 H)로서 사용하고자 하는 추가 난연제는 탄소 형성제, 특히 바람직하게는 페놀-포름알데히드 수지, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리술폰, 폴리테르 술폰 또는 폴리테르 케톤뿐만 아니라 점적 방지제, 특히 테트라플루오로에틸렌 중합체이다.
- [0136] 난연제는 순수한 형태로뿐만 아니라 마스터배치 또는 압축물을 통해 첨가될 수 있다.
- [0137] **성분 K)**
- [0138] 조성물은 성분 K)로서 성분 B) 및 C) 이외의 적어도 하나의 추가의 충전제 또는 강화 물질을 포함한다.
- [0139] 바람직하게는 활석, 운모, 규산염, 무정형 석영 유리, 규회석, 카올린, 무정형 실리카, 나노규모 광물, 특히 바람직하게는 몬모릴로나이트 또는 나노-보에마이트, 탄산마그네슘, 백악, 장석, 황산바륨을 기재로 하는 충전제 및/또는 강화 물질 및/또는 탄소 섬유를 기재로 하는 섬유질 충전제 및/또는 강화 물질, 및 또한 유리의 미처리

된, 표면-개질된 또는 코팅된 구형 충전제 및 강화 물질 중 상이한 2종 이상의 혼합물을 또한 사용할 수 있다. 활석, 운모, 규산염, 규회석, 카올린, 무정형 실리카, 탄산마그네슘, 백악, 장식 및/또는 황산바륨을 기재로 하는 광물 미립자 충전제를 사용하는 것이 바람직하다. 활석, 규회석 및/또는 카올린을 기재로 하는 광물 미립자 충전제를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0140] 침상 광물 충전제가 특히 바람직하게 또한 사용된다. 본 발명에 따라, 침상 광물 충전제는 현저한 침상 특성을 갖는 광물 충전제인 것으로 해석된다. 침상 규회석이 바람직하게 언급될 수 있다. 침상 광물 충전제는 바람직하게는 2:1 내지 35:1 범위, 특히 바람직하게는 3:1 내지 19:1 범위, 가장 특히 바람직하게는 4:1 내지 12:1 범위의 길이:직경 비를 갖는다. 실라스 입도분석기(CILAS GRANULOMETER)를 사용하여 측정된 침상 광물 충전제의 평균 입자 크기는 바람직하게는 20 μm 미만, 특히 바람직하게는 15 μm 미만, 가장 특히 바람직하게는 10 μm 미만이다.

[0141] 그러나, 5 내지 250 μm 범위, 바람직하게는 10 내지 150 μm 범위, 특히 바람직하게는 15 내지 80 μm 범위, 가장 특히 바람직하게는 16 내지 25 μm 범위의 d90을 갖는 입자 크기 분포, 및 0.01 내지 0.5 mm 범위의 길이를 갖는 비-섬유질 및 비-발포 분쇄 유리를 사용하는 것이 또한 특히 바람직하다. 추가로 0.3 내지 10 μm 범위, 바람직하게는 0.5 내지 6 μm 범위, 특히 바람직하게는 0.7 내지 3 μm 범위의 d10을 갖는 비-섬유질 및 비-발포 분쇄 유리가 바람직하게 사용된다. 추가로 3 내지 50 μm 범위, 바람직하게는 4 내지 40 μm 범위, 특히 바람직하게는 5 내지 30 μm 범위의 d50을 갖는 이러한 비-섬유질 및 비-발포 분쇄 유리가 가장 특히 바람직하다.

[0142] d10, d50 및 d90 값, 그의 측정 및 그의 의미와 관련하여, [Chemie Ingenieur Technik (72) p. 273-276, 3/2000, Wiley-VCH Verlags GmbH, Weinheim, 2000]을 다시 참조할 수 있으며, 상기 문헌에 따라 d10 값은 입자의 양의 10%가 그 값의 미만에 있는 입자 크기이고, d50 값은 입자의 양의 50%가 그 값의 미만에 있는 입자 크기 (중앙값)이고, d90 값은 입자의 양의 90%가 그 값의 미만에 있는 입자 크기이다.

[0143] 본 발명에 따라 사용하고자 하는 비-섬유질 및 비-발포 분쇄 유리는 바람직하게는 3 내지 60 μm 범위, 특히 바람직하게는 15 내지 30 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 입자 크기 분포 또는 입자 크기 데이터는 각각의 경우에 열가소성 성형 조성물에 혼입되기 전의 소위 표면-기반 입자 크기에 관한 것이다. 이 결과 유리 입자의 표면적의 직경은 가상의 구형 입자 (구체)의 표면적에 관한 것이다. 이는 안케르스미드(Ankersmid) (그에 함유된 아이테크(EyeTech)® 소프트웨어 및 ACM-104 측정 셀을 갖는 아이 테크®, 안케르스미드 랩(Ankersmid Lab) (네덜란드 우스테르하르트))로부터의 레이저 암흑화 원리에 의해 작동하는 입자 크기 분석기를 사용하여 수행한다. 그러나, 상기 이미 언급된 표준 ISO 13320에 따른 레이저 회절측정법이 입자 크기를 측정하기 위해 또한 사용될 수 있다.

[0144] 본 발명에 따라, 비-섬유질 및 비-발포 분쇄 유리는 바람직하게는 미립자의 비-원통형 형태이고 5 미만, 바람직하게는 3 미만, 특히 바람직하게는 2 미만의 길이-대-두께 비를 갖는다. 값 0은 물론 제외된다.

[0145] 본 발명으로부터의 한계 범위에 대해, 빈번하게 또한 팽창 유리라고 불리는 발포 유리는, 예를 들어 공기 또는 이산화탄소의 유리 버블이 포함된 유리인 것으로 해석된다. 그러나, 비-발포 유리과 달리, 이러한 기체의 포함은 밀도의 감소를 초래한다. 따라서, 비-발포 및 비-섬유질 분쇄 유리는 임의의 기체 포함으로 인한 밀도의 감소를 경험하지 않는다.

[0146] 본 발명으로부터의 한계 범위에 대해, 섬유질 유리는 5 초과와 길이-대-직경 비 (L/D 비)를 갖는 원통형 또는 타원형 횡단면을 갖는 유리 기하구조인 것으로 해석된다. 따라서, 비-발포 및 비-섬유질 분쇄 유리는 5 초과와 길이-대-직경 비 (L/D 비)를 갖는 원통형 또는 타원형 횡단면을 갖는 섬유질 유리에 대해 전형적인 유리 기하구조를 갖지 않는 것을 추가로 특징으로 한다.

[0147] 비-발포 및 비-섬유질 분쇄 유리는 바람직하게는 유리를 밀, 바람직하게는 볼 밀을 사용하여 분쇄하고, 특히 바람직하게는 후속 시프팅 또는 체질함으로써 수득된다. 출발 물질로서 고형화된 유리의 모든 기하구조 형태가 고려된다.

[0148] 비-섬유질 및 비-발포 분쇄 유리를 위한 분쇄를 위해 바람직한 출발 물질은 또한, 특히 유리 제품의 제조 중에 원치않는 부산물 및/또는 규격에서 벗어난 주요 생성물 (소위 오프스펙(offspec) 제품)로서 수득되는 유리 폐기물이다. 이는 특히 창문 유리 또는 병 유리의 제조뿐만 아니라 유리-함유 충전제 및 강화 물질의 제조 중에, 특히 소위 용융물 케이크의 형태로 수득될 수 있는 폐유리, 재활용 유리 및 파손 유리를 특히 포함한다. 유리는 착색될 수 있으며, 출발 물질로서 무색 유리가 바람직하다.

[0149] 분쇄를 위한 출발 유리로서 원칙적으로, 예를 들어 DIN1259-1에 기재된 모든유리 유형이 고려된다. 소다-석회 유리, 플로트(float) 유리, 석영 유리, 납 결정 유리, 봉규산업 유리 A-유리 및 E-유리가 바람직하며, 소다-석회 유리, 봉규산업 유리, A-유리 및 E-유리가 특히 바람직하며, A-유리 및 E-유리가 보다 특히 바람직하고, E-유리가 가장 특히 바람직하다. E-유리의 물리적 데이터 및 조성에 관해, "<http://wiki.r-g.de/index.php?title=Glasfasern>"을 참조할 수 있다. 특히 바람직한 비-섬유질 및 비-발포 분쇄 E-유리는 표 1에 언급된 하기 특징 중 적어도 하나로 주목할만 하다:

[0150] <표 1>

E-유리의 특성	단위	E-유리
밀도	20°C 에서의 g/cm ³	2.6
인장 강도	MPa	3400
인장 탄성 모듈러스	GPa	73
파단 신율	%	3.5-4
화학 조성	단위	값
SiO ₂	%	53-55
Al ₂ O ₃	%	14-15
B ₂ O ₃	%	6-8
CaO	%	17-22
MgO	%	<5
K ₂ O, Na ₂ O	%	<1
다른 산화물	%	대략 1

[0151]

[0152] 비-발포 및 비-섬유질 유리의 제조를 위해, K₂O의 함량이 유리의 모든 성분을 기준으로 2 중량% 이하인 유리 유형이 또한 특히 바람직하다. 비-발포 및 비-섬유질 분쇄 유리는, 예를 들어 비트로미네랄스(VitroMinerals) (미국 조지아주 코빙턴)로부터 구입할 수 있다. 이는 CS-325, CS-500 및 CS-600 사양의 소위 CS 글래스 파우더 (Glass Powder)로서 또는 또한 LA400으로서 공급된다 (또한 "www.glassfillers.com" 또는 [Chris DeArmitt, Additives Feature, Mineral Fillers, COMPOUNDING WORLD, February 2011, pages 28-38] 또는 "www.compoundingworld.com" 참조).

[0153] 추가의 충전제 K)로서 사용하고자 하는 분쇄 유리는 바람직하게는 ASTM C 693에 따라 2400 내지 2700 kg/m³ 범위, 특히 바람직하게는 2400 내지 2600 kg/m³ 범위의 밀도 (벌크 밀도가 아님!)를 갖고, 따라서 발포 유리 (밀도 = 100-165 kg/m³), 발포 유리 과립 (밀도 = 130-170 kg/m³) 및 팽창 유리 (밀도 = 110-360 kg/m³)와 분명히 상이하며, 또한 [AGY product brochure Pub. No. LIT-2006-111 R2 (02/06)]을 참조한다.

[0154] 한 실시양태에서, 비-발포 및 비-섬유질 분쇄 유리는 아미노알킬트리알콕시실란을 기재로 하는 표면 개질 또는 사이징이 제공된다. 별법의 또는 바람직한 실시양태에서, 성분 K)로서 사용하고자 하는 비-발포 및 비-섬유질 분쇄 유리는 추가의 실란- 또는 실록산-기재 표면 개질 또는 사이징, 바람직하게는 글리시딜-, 카르복실-, 알케닐-, 아크릴옥시알킬- 및/또는 메타크릴옥시알킬-관능화된 트리알콕시실란 또는 그의 수성 가수분해물뿐만 아니라 그의 조합이 제공될 수 있다.

[0155] 바람직한 아미노알킬트리알콕시실란은 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노부틸트리메톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란, 아미노부틸트리에톡시실란 또는 그의 수성 가수분해물이며, 아미노프로필트리에톡시실란이 가장 특히 바람직하다.

[0156] 아미노알킬트리알콕시실란은 성분 K)로서 사용하고자 하는 표면 코팅을 위한 비-발포 및 비-섬유질 분쇄 유리를

기준으로 바람직하게는 0.01 중량% 내지 1.5 중량%의 양, 특히 바람직하게는 0.05 중량% 내지 1.0 중량%의 양, 가장 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.5 중량%의 양으로 사용된다.

- [0157] 분쇄를 위한 출발 유리는 이미 표면 개질 또는 사이징 처리되었을 수 있다. 성분 K)로서 사용하고자 하는 비-발포 및 비-섬유질 분쇄 유리는 마찬가지로 분쇄 후 표면 개질 또는 사이징 처리될 수 있다.
- [0158] 특히 각각의 경우에 입자 표면을 기준으로 54 μm 의 d90, 14 μm 의 d50, 2.4 μm 의 d10 및 21 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 E-유리를 기재로 할뿐만 아니라 대략 0.1 중량%의 트리에톡시(3-아미노프로필)실란 사이징제를 포함하는 비-섬유질 및 비-발포 분쇄 유리인 란세스 도이치란트 게엠베하(Lanxess Deutschland GmbH) (켈른)로부터의 MF7900을 사용할 수 있다.
- [0159] 비-발포 및 비-섬유질 분쇄 유리에 더하여, 성분 K)로서 언급된 추가의 충전제 및/또는 강화 물질은 또한 한 바람직한 실시양태에서, 바람직하게는 접착 촉진제 또는 접착 촉진제 시스템으로, 특히 바람직하게는 실란을 기재로 하는 것으로 표면-개질된다. 그러나, 전처리가 절대적으로 필요한 것은 아니다. 상기 이미 기재된 화학식 I의 실란 화합물이 접착 촉진제로서 또한 적합하다.
- [0160] 성분 K)의 처리를 위해, 실란 화합물은 광물 충전제를 기준으로 일반적으로 0.05 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 1.5 중량%, 특히 0.5 내지 1 중량%의 양으로 표면 코팅을 위해 사용된다.
- [0161] 조성물 또는 성형 조성물 또는 제품의 가공의 결과로서, 성분 K)의 충전제는 또한 원래 사용된 형태에서보다 더 작은 d90 또는 d50 값을 가질 수 있다.
- [0162] **성분 L)**
- [0163] 성분 L)로서 사용하고자 하는 바람직한 첨가제는 산화방지제, UV 안정화제, 감마선 안정화제, 가수분해 안정화제, 열 안정화제, 대전방지제, 유화제, 핵형성제, 가소제, 가공 보조제, 유동 보조제, 충격 개질제, 안료 및 엘라스토머 개질제이다. 이러한 첨가제는 단독으로 또는 혼합물로, 또는 마스터배치의 형태로 사용될 수 있다.
- [0164] 산화방지제로서 바람직하게는 로위녹스(Lowinox)[®] HD 98, 3,3'-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-N,N'-헥사메틸렌디프로피온아미드 [CAS No. 23128-74-7]가 사용된다.
- [0165] UV 안정화제로서 바람직하게는 치환된 레조르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸 및 벤조페논이 사용된다.
- [0166] 착색제로서 바람직하게는 무기 안료, 특히 울트라마린 블루(ultramarine blue) [CAS No. 57455-37-5], 산화철, 이산화티타늄 (성분 E)로서 이미 사용되지 않는 한), 황화아연 [CAS No. 1314-98-3] (성분 H)로서 이미 사용되지 않는 한) 또는 카본 블랙 [CAS No. 1333-86-4]이 사용된다. 착색제로서 유기 안료, 특히 바람직하게는 프탈로시아닌, 퀴나크리돈, 또는 페릴렌이 추가로 바람직하게 사용된다. 착색제로서 염료, 특히 바람직하게는 니그로신 [CAS No. 8005-03-6] 또는 안트라퀴논이 추가로 바람직하게 사용된다.
- [0167] 열 안정화제로서 바람직하게는 입체 장애 페놀 및/또는 포스파이트, 히드로퀴논, 방향족 2급 아민, 예컨대 디페닐아민, 치환된 레조르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸 및 벤조페논뿐만 아니라 이들 군의 상이하게 치환된 대표물질 또는 그의 혼합물이 사용된다. 본 발명의 의미 내에서 입체 장애 및 따라서 요구가 엄격한 기는 바람직하게는 입체적으로 요구가 엄격한 기에 의해 치환된 tert-부틸 기, 이소프로필 기, 및 아릴 기이다. 본 발명의 의미 내에서 입체적으로 요구가 엄격한 기는 특히 tert-부틸 기이다. 입체 장애 페놀을 단독으로 또는 포스파이트와 조합하여 사용하는 것이 특히 바람직하며, N,N'-비스[3-(3',5'-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐]헥사메틸렌디아민 [CAS No. 23128-74-7] (예를 들어, 바스프 에스이 (독일 루트비히스하펜)로부터의 이르가녹스(Irganox)[®] 1098)을 사용하는 것이 가장 특히 바람직하다.
- [0168] 핵형성제로서 바람직하게는 소듐 또는 칼슘 페닐포스피네이트, 산화알루미늄 또는 이산화규소뿐만 아니라, 가장 특히 바람직하게는 활석 [CAS No. 14807-96-6]이 사용되며, 이러한 열거는 완전하지 않다.
- [0169] 유동 보조제로서 바람직하게는 적어도 하나의 α -올레핀과, 지방족 알콜의 적어도 하나의 메타크릴산 에스테르 또는 아크릴산 에스테르의 공중합체가 사용된다. α -올레핀이 에텐 및/또는 프로펜으로 이루어지고 메타크릴산 에스테르 또는 아크릴산 에스테르가 알콜 성분으로서 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기를 포함하는 공중합체가 특히 바람직하다. 아크릴산 (2-에틸)-헥실 에스테르 [CAS No. 103-11-7]가 가장 특히 바람직하다. 유동 보조제로서 적합한 공중합체는 그의 조성으로 주목할만 할뿐만 아니라, 또한 그의 낮은 분자량으로 주목할만 하다. 이에 따라, 성분 L)로서 사용하고자 하는, 적어도 하나의 α -올레핀과 지방족 알콜의 적어도 하나의 메타크릴산 에스테르 또는 아크릴산 에스테르의 유동 보조제는 바람직하게는 190°C 및 2.16

kg의 하중 하에 측정된, 100 g/10 분 이상, 바람직하게는 150 g/10 분 이상, 특히 바람직하게는 300 g/10 분 이상의 MFI 값을 갖는 것들이다. 용융 유동 지수인 MFI는 열가소성 물질의 용융물의 유동을 특징화하는 역할을 하고 표준 ISO 1133 또는 ASTM D 1238에 적용된다. 본 발명의 범위 내에서 MFI 또는 MFI와 관련된 모든 데이터는 190°C에서 그리고 2.16 kg의 시험 중량을 이용하는 ISO 1133에 관한 것이다. 유동 보조제로서 특히 바람직하게는 에텐 및 아크릴산 (2-에틸)-헥실 에스테르의 공중합체가 사용된다.

- [0170] 성분 L)로서 바람직하게 사용하고자 하는 가소제는 프탈산 디옥틸 에스테르, 프탈산 디벤질 에스테르, 프탈산 부틸벤질 에스테르, 탄화수소 오일 또는 N-(n-부틸)벤젠술폰아미드이다.
- [0171] 성분 L)로서 사용하고자 하는 엘라스토머 개질제는 바람직하게는 특히
- [0172] L.1 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 30 내지 90 중량%의 적어도 하나의 비닐 단량체, 및
- [0173] L.2 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 70 내지 10 중량%의, < 10°C, 바람직하게는 < 0°C, 특히 바람직하게는 < -20°C의 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 그래프트 기재
- [0174] 의 하나 이상의 그래프트 중합체를 포함한다.
- [0175] 그래프트 기재 L.2는 일반적으로 0.05 내지 10 μm, 바람직하게는 0.1 내지 5 μm, 특히 바람직하게는 0.2 내지 1 μm의 평균 입자 크기 (d50 값)를 갖는다.
- [0176] L.1로서의 단량체는 바람직하게는
- [0177] L.1.1 50 내지 99 중량%의 비닐 방향족 화합물 및/또는 고리 상에서 치환된 비닐 방향족 화합물, 특히 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌, 및/또는 메타크릴산 (C₁-C₈)-알킬 에스테르, 특히 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 및
- [0178] L.1.2 1 내지 50 중량%의 비닐 시아나이드, 특히 불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴, 및/또는 (메트)아크릴산 (C₁-C₈)-알킬 에스테르, 특히 메틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체, 특히 무수물 및 이미드, 특히 말레산 무수물 및 N-페닐-말레이미드
- [0179] 의 혼합물이다.
- [0180] 바람직한 단량체 L.1.1은 단량체 스티렌, α-메틸스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 중 적어도 하나로부터 선택되고, 바람직한 단량체 L.1.2는 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물, 글리시딜 메타크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트 중 적어도 하나로부터 선택된다.
- [0181] 특히 바람직한 단량체는 L.1.1 스티렌 및 L.1.2 아크릴로니트릴이다.
- [0182] 엘라스토머 개질제에서 사용하고자 하는 그래프트 중합체에 적합한 그래프트 기재 L.2는, 예를 들어 디엔 고무, 바람직하게는 EPDM 고무, 즉 에틸렌/프로필렌, 및 임의로 디엔을 기재로 하는 고무, 또한 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무이다. EPDM은 에틸렌-프로필렌-디엔 고무를 나타낸다.
- [0183] 바람직한 그래프트 기재 L.2는 디엔 고무, 특히 부타디엔, 이소프렌 등을 기재로 하는 것, 또는 디엔 고무의 혼합물 또는 디엔 고무의 공중합체 또는 추가의 공중합성 단량체, 특히 L.1.1 및 L.1.2에 따른 것과의 그의 혼합물이며, 단 성분 L.2의 유리 전이 온도는 < 10°C, 바람직하게는 < 0°C, 특히 바람직하게는 < -10°C이다.
- [0184] 특히 바람직한 그래프트 기재 L.2는, 예를 들어 DE-A 2 035 390 (= US-A 3 644 574) 또는 DE-A 2 248 242 (= GB-A 1 409 275) 또는 [Ullmann, Enzyklopaedie der Technischen Chemie, Vol. 19 (1980), p. 280 ff]에 기재된 바와 같은 ABS 중합체 (유화, 괴상 및 현탁 ABS)이며, 여기서 ABS는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌을 나타낸다. 그래프트 기재 L.2의 겔 함량은 바람직하게는 30 중량% 이상, 특히 바람직하게는 40 중량% 이상이다 (톨루엔 중에서 측정됨).
- [0185] 엘라스토머 개질제, 또는 그래프트 중합체는 라디칼 중합, 바람직하게는 유화, 현탁, 용액 또는 괴상 중합, 특히 유화 또는 괴상 중합에 의해 제조된다.
- [0186] 특히 적합한 그래프트 고무는 또한 US-A 4 937 285에 따라 유기 히드로퍼옥시드 및 아스코르브산의 개시제 시스템을 이용하는 산화환원 개시에 의해 제조된 ABS 중합체이다.

- [0187] 공지된 바와 같이, 그래프트 단량체가 그래프트 반응에서 반드시 그래프트 기재 상에 완전히 그래프트되는 것은 아니기 때문에, 본 발명에 따른 그래프트 중합체는 또한 그래프트 기재의 존재 하에 그래프트 단량체의 (공)중합에 의해 획득되는 생성물 및 후처리 동안 동반 형성된 생성물인 것으로 해석된다.
- [0188] 마찬가지로 적합한 아크릴레이트 고무는 그래프트 기재 L.2를 기재로 하며, 이는 바람직하게는 아크릴산 알킬 아크릴레이트의, 임의로 L.2를 기준으로 40 중량% 이하의 다른 중합성 에틸렌계 불포화 단량체와의 중합체이다. 바람직한 중합성 아크릴산 에스테르는 C₁-C₈-알킬 에스테르, 바람직하게는 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로알킬 에스테르, 바람직하게는 할로-C₁-C₈-알킬 에스테르, 예컨대 클로로에틸 아크릴레이트, 글리시딜 에스테르뿐만 아니라 이들 단량체의 혼합물을 포함한다. 코어로서 부틸 아크릴레이트를 갖고 셀로서 메틸 메타크릴레이트를 갖는 그래프트 중합체, 특히 파라로이드(Paraloid)® EXL2300, 다우 코닝 코포레이션(Dow Corning Corporation) (미국 미시건주 미들랜드)이 특히 바람직하다.
- [0189] 가교를 위해, 1개 초과와 중합성 이중 결합을 갖는 단량체가 공중합될 수 있다. 가교 단량체의 바람직한 예는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 불포화 모노카르복실산 및 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 불포화 1가 알콜, 또는 2 내지 4개의 OH 기 및 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 포화 폴리올의 에스테르, 바람직하게는 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트; 다중불포화 헤테로시클릭 화합물, 바람직하게는 트리비닐 시아누레이드 및 트리알릴 시아누레이드; 다관능성 비닐 화합물, 바람직하게는 디- 및 트리-비닐벤젠; 및 또한 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트이다.
- [0190] 바람직한 가교 단량체는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트 및 3개 이상의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 헤테로시클릭 화합물이다.
- [0191] 특히 바람직한 가교 단량체는 시클릭 단량체 트리알릴 시아누레이드, 트리알릴 이소시아누레이드, 트리아크릴로일헥사히드로-s-트리아진, 트리알릴벤젠이다. 가교 단량체의 양은 그래프트 기재 L.2를 기준으로, 바람직하게는 0.02 내지 5 중량% 범위, 특히 0.05 내지 2 중량% 범위이다.
- [0192] 3개 이상의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 시클릭 가교 단량체의 경우에, 그 양을 그래프트 기재 L.2의 1 중량% 미만으로 제한하는 것이 유리하다.
- [0193] 그래프트 기재 L.2의 제조를 위해 아크릴산 에스테르에 더하여 임의로 사용될 수 있는 바람직한 "다른" 중합성 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴로니트릴, 스티렌, α-메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐 C₁-C₆-알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 부타디엔이다. 그래프트 기재 L.2로서 바람직한 아크릴레이트 고무는 60 중량% 이상의 겔 함량을 갖는 유화 중합체이다.
- [0194] L.2에 따른 추가의 바람직하게 적합한 그래프트 기재는 DE-A 3 704 657 (= US 4 859 740), DE-A 3 704 655 (= US 4 861 831), DE-A 3 631 540 (= US 4 806 593) 및 DE-A 3 631 539 (= US 4 812 515)에 기재된 바와 같은, 그래프트-활성 자리를 갖는 실리콘 고무이다.
- [0195] 그래프트 중합체를 기재로 하는 엘라스토머 개질체에 더하여, 그래프트 중합체를 기재로 하지 않고 < 10°C, 바람직하게는 < 0°C, 특히 바람직하게는 < -20°C의 유리 전이 온도를 갖는 엘라스토머 개질체가 마찬가지로 사용될 수 있다. 이는 바람직하게는 블록 공중합체 구조를 갖는 엘라스토머뿐만 아니라 또한 열가소적으로 용융가능한 엘라스토머, 특히 EPM, EPDM 및/또는 SEBS 고무 (EPM = 에틸렌-프로필렌 공중합체, EPDM = 에틸렌-프로필렌-디엔 고무 및 SEBS = 스티렌-에텐-부텐-스티렌 공중합체)를 포함한다.
- [0196] 본 발명에 따라, 폴리아미드 6, 하석 섬장암, 유리 섬유 및 멜라민 시아누레이드를 포함하는 조성물이 특히 바람직하다.
- [0197] 본 발명에 따라, 폴리아미드 6, 하석 섬장암, 유리 섬유, 멜라민 시아누레이드 및 에틸렌-비스-스테아릴아미드를 포함하는 조성물이 특히 바람직하다.
- [0198] 본 발명에 따라, 폴리아미드 6, 하석 섬장암, 유리 섬유, 멜라민 시아누레이드, 에틸렌-비스-스테아릴아미드 및 3,3'-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-N,N'-헥사메틸렌-디프로피온아미드를 포함하는 조성물이 특히 바람직하다.
- [0199] **방법**
- [0200] 본 발명은 추가로 제품, 바람직하게는 전기 부재, 특히 바람직하게는 RCD 장치 및 소형 회로 차단기, 가장 특히

바람직하게는 >16 A의 정격 전류를 갖는 소형 회로 차단기, 특별히 바람직하게는 >32 A의 정격 전류를 갖는 소형 회로 차단기, 가장 특별히 바람직하게는 >64 A의 정격 전류를 갖는 소형 회로 차단기를, GIT (기체 사출 기술), WIT (물 사출 기술) 및 PIT (추진체 사출 기술)의 특수 방법을 포함하는 사출 성형, 프로파일 압출을 포함하는 압출 공정, 또는 블로우 성형에서 본 발명에 따른 조성물을 사용함으로써 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0201] 그러나, 본 발명의 의미 내에서 제품은 또한 보강재, 바람직하게는 연속 섬유 및/또는 장섬유의 보강재를 포함하는 반가공된 제품, 특히 복합물 또는 오버몰딩된 복합물이며, 여기서 본 발명에 따른 조성물은 매트릭스에서 또는 오버몰딩을 위해 사용하고자 하는 사출 성형 조성물에서, 또는 둘 다에서 사용된다. 연속 섬유로 강화되고 열가소성 매트릭스를 갖는 복합물의 제조 방법은, 예를 들어 DE 38 13 694 A1로부터 공지되어 있다. 폴리아미드-기재 복합물 및 그의 제조는, 예를 들어 WO 2011/014754 A1 또는 WO 2014/204522 A1로부터 공지되어 있으며, 오버몰딩된 폴리아미드-기재 복합 구조는, 예를 들어 WO 2011/014751 A1에 기재되어 있다. 이러한 인용의 내용은 그 전문이 본원에 포함된다.

[0202] 그러한 제품의 제조를 위해, 본 발명에 따른 조성물에서의 개별 성분, 즉 성분 A), B), C), D) 및 임의로 추가로 성분 E) 내지 L) 중 적어도 하나를 적어도 하나의 혼합기에서 먼저 혼합하고, 이어서 성형 조성물의 형태가 된 이 혼합물을 적어도 하나의 혼합기 유출구를 통해 직접적으로 추가의 가공에 공급하거나, 또는 후속 가공을 위해 이용가능하게 하기 위해 스트랜드의 형태로 배출시키고 과립화기, 바람직하게는 회전 나이프 실린더를 사용하여 목적하는 길이의 과립으로 절단한다.

[0203] 대부분의 가공장치가 과립의 형태의 플라스틱 물질을 요구하기 때문에, 과립화는 중요한 역할을 한다. 고온 절단과 저온 절단이 원칙적으로 구분된다. 가공법에 따라, 상이한 입자 형상이 수득된다. 고온 절단의 경우에, 과립은 비드 또는 렌즈상 입자 형상으로 수득되며; 저온 절단의 경우에, 과립은 원통형 형상 또는 입방체 형상으로 수득된다. 본 발명에 따른 조성물, 또는 이를 기재로 하는 과립 형태의 성형 조성물은 바람직하게는 저온 절단에 의해 수득된다.

[0204] 관련 기술분야의 통상의 기술자는 본 발명에 따라 사용하고자 하는 조성물에서 성분의 혼합물과 관련하여, 최적의 혼합 결과를 달성하는데 적합한 상이한 혼합기를 자유롭게 사용한다. 압출기가 본 발명의 의미 내에서 바람직한 혼합기이다. 바람직한 압출기는 단축 압출기 또는 이축 압출기뿐만 아니라 각각의 하위군, 가장 특히 바람직하게는 통상의 단축 압출기, 이송식 단축 압출기, 반대방향 회전식 이축 압출기 또는 동방향 회전식 이축 압출기이다. 이들은 [Technische Thermoplaste 4. Polyamide, Eds.: G. W. Becker and D. Braun, Carl Hanser Verlag, 1998, p. 311-314]뿐만 아니라 [K. Brast, dissertation "Verarbeitung von Langfaser-verstaerkten Thermoplasten im direkten Plastifizier-/Pressverfahren", Rheinisch-Westfaelische Technische Hochschule Aachen, 2001, p. 30 - 33]으로부터 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다.

[0205] 본 발명에 따른 제품, 바람직하게는 전기 또는 전자 제품은 성형 조성물 또는 과립의 형태의 본 발명에 따른 조성물로부터 성형 방법에 의해 최종적으로 제조된다. 바람직한 성형 방법은 사출 성형 또는 압출이다.

[0206] 압출 또는 사출 성형에 의해 제품을 제조하는 본 발명에 따른 방법은 바람직하게는 230 내지 330°C 범위의 용융 온도에서, 특히 바람직하게는 250 내지 300°C 범위의 용융 온도에서, 그리고 추가로 바람직하게는 2500 bar 이하의 압력에서, 특히 바람직하게는 2000 bar 이하의 압력에서, 가장 특히 바람직하게는 1500 bar 이하의 압력에서, 특별히 바람직하게는 750 bar 이하의 압력에서 작업한다.

[0207] 사출 성형 방법은 본 발명에 따른 조성물을, 바람직하게는 과립 형태로, 가열된 원통형 공동에서 용융시키고 (가소화하고), 사출 성형 조성물의 형태로 가압 하에 온도-제어 공동으로 사출시키는 것을 특징으로 한다. 조성물을 냉각시킨 (고형화시킨) 후에, 사출 성형물은 이형된다. 다음의 작업 단계로 구분된다:

[0208] 1. 가소화 / 용융

[0209] 2. 사출 단계 (충진 작업)

[0210] 3. 유지 기간 (결정화시 열 수축으로 인한 것)

[0211] 4. 이형.

[0212] 사출 성형기는 클램핑 유닛, 사출 유닛, 구동 및 제어 시스템으로 이루어진다. 클램핑 유닛은 금형을 위한 고정식 및 이동식 클램핑 플레이트, 말단 플레이트뿐만 아니라 이동식 금형 클램핑 플레이트를 위한 기둥 및 구동

장치를 포함한다 (토글(toggle) 연결부 또는 유압식 클램핑 유닛).

- [0213] 사출 유닛은 전기적으로 가열가능한 실린더, 스크류 구동 장치 (모터, 기어) 및 스크류 및 사출 유닛을 변위시키기 위한 유압 시스템을 포함한다. 사출 유닛의 목적은 본 발명에 따라 사용하고자 하는 조성물을, 특히 과립 형태로, 용융시키고, 계량하고, 사출시키고, 이에 대한 보압 (수축으로 인한 것)을 적용하는 것이다. 스크류 내에서의 용융물의 역류 (누설 유동) 문제는 역류 방지 밸브에 의해 해결된다.
- [0214] 이어서, 사출 금형에서, 유입 용융물이 배출되고 냉각되고 따라서 제조하고자 하는 부재가 제작된다. 2개의 반쪽 금형이 항상 필요하다. 사출 성형에서, 다음의 기능 복합체가 구분된다:
- [0215] - 게이트 시스템
- [0216] - 삽입체 성형
- [0217] - 통기
- [0218] - 기기 하우징 및 힘 흡수
- [0219] - 이형 시스템 및 이동의 전달
- [0220] - 온도 제어.
- [0221] 특수 사출 성형 방법 GIT (기체 사출 기술), WIT (물 사출 기술) 및 추진체 사출 기술 (PIT)은 중공 작업편의 제조를 위해 특수화된 사출 성형 방법이다. 표준 사출 성형과 비교시 하나의 차이는 금형 충전 단계의 후반부, 또는 캐스팅 금형이 규정된 정도로 부분적으로 충전된 후에 대해 특수한 작업 단계이다. 방법-특이적 작업 단계에서, 공정 매체는 소위 사출기를 통해 예비성형물의 용융된 코어로 사출되어 공동을 형성한다. 이 공정 매체는 GIT의 경우에는 기체, 일반적으로 질소이고, WIT의 경우에는 물이다. PIT의 경우에는, 추진체가 용융된 코어로 추진되고, 따라서 공동이 형성된다.
- [0222] 사출 성형과 달리, 압출에서 압출기에서 본 발명에 따른 조성물을 포함하는 연속적으로 성형된 플라스틱 스트랜드를 사용하며, 압출기는 열가소성 성형물을 제조하기 위한 기기이다. 하기로 구분된다:
- [0223] - 단축 압출기 및 이축 압출기 및 각각의 하위군,
- [0224] - 통상의 단축 압출기, 이송식 단축 압출기,
- [0225] - 반대방향 회전식 이축 압출기 및 동방향 회전식 이축 압출기.
- [0226] 본 발명의 의미 내에서 프로파일은 그의 전체 길이에 걸쳐 동일한 횡단면을 갖는 (구조) 부품이다. 이들은 프로파일 압출 방법에 의해 제조될 수 있다. 프로파일 압출 방법의 기본적인 방법 단계는 하기와 같다:
- [0227] 1. 열가소성 용융물을 가소화하고 압출기에서 이용가능하게 하고,
- [0228] 2. 열가소성 용융 스트랜드를 압출하고자 하는 프로파일의 횡단면을 갖는 보정 슬리브를 통해 압출시키고,
- [0229] 3. 압출된 프로파일을 보정 테이블에서 냉각시키고,
- [0230] 4. 보정 테이블의 인발 다운스트림을 사용하여 프로파일을 추가로 수송하고,
- [0231] 5. 이전에 연속적이었던 프로파일을 절단 시스템에서 일정 길이로 절단하고,
- [0232] 6. 일정 길이로 절단된 프로파일을 수집 테이블 상에서 수집한다.
- [0233] 폴리아미드 6 및 폴리아미드 66의 프로파일 압출의 설명은 [Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide, Carl Hanser Verlag, Munich 1998, pages 374-384]에 주어져 있다.
- [0234] 본 발명의 의미 내에서 블로우 성형 방법은 바람직하게는 표준 압출 블로우 성형, 3D 압출 블로우 성형, 석션 블로우 성형 방법 및 순차적 공압출이다.
- [0235] 문헌 (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Carl Hanser Verlag, Munich 2006, pages 15 to 17)에 따라, 표준 압출 블로우 성형의 기본적인 방법 단계는 하기와 같다:
- [0236] 1. 열가소성 용융물을 가소화하고 압출기에서 이용가능하게 하고,
- [0237] 2. 하향 방향으로 수직으로 유동 이동 중인 용융물의 방향을 바꾸고 관형 용융 "예비성형물"을 형성하고,

- [0238] 3. 자유롭게 매달린 예비성형물을, 일반적으로 2개의 반쪽 셀로 이루어진 금형인 블로우 금형에 봉입하고,
- [0239] 4. 블로잉 맨드렐(mandrel) 또는 블로잉 핀 (임의로 복수의 블로잉 핀)을 삽입하고,
- [0240] 5. 플라스틱 예비성형물을 블로우 금형의 냉각된 벽에 대해 블로잉시키고, 여기서 플라스틱 물질은 냉각 및 경화되고 성형물의 최종 형상을 띠고,
- [0241] 6. 금형을 개방하고 블로우-성형된 부품을 이형시키고,
- [0242] 7. 블로우 성형물의 양 말단에서 압착된 "파리슨(parison) 폐기물"을 제거한다.
- [0243] 추가의 후속-가공 단계가 이어질 수 있다.
- [0244] 표준 압출 블로우 성형에 의해, 복잡한 기하구조 및 다축 만곡부를 갖는 제품을 또한 제조할 수 있다. 그러나, 수득된 제품은 이어서 높은 비율로 과량의 압착된 물질을 함유하고, 넓은 영역에서 용접 심(weld seam)을 갖는다.
- [0245] 따라서, 3D 블로우 성형으로도 또한 지칭되는, 3D 압출 블로우 성형에서, 용접 심을 피하고 사용된 물질의 양을 감소시키기 위해, 물품의 횡단면에 대한 그의 직경에 있어서 개작된 예비성형물을 특수 장치를 사용하여 변형하고 조작하고, 이어서 직접적으로 블로우 금형 공동에 도입한다. 따라서, 남아 있는 핀치-오프(pinch-off) 엣지가 물품의 말단에서 최소로 감소한다 (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkoerpern", Carl Hanser Verlag, Munich 2006, pages 117-122).
- [0246] 석션 블로우 성형으로도 또한 지칭되는, 석션 블로우 성형 방법에서, 예비성형물은 관형 다이의 노즐로부터 폐쇄된 블로우 금형으로 직접적으로 이송되고, 블로우 금형을 통해 공기 스트림에 의해 "흡입된다". 예비성형물의 하단부가 블로우 금형에서 나온 후에, 예비성형물은 클램핑 요소에 의해 상부 및 하부에서 압착되고, 이어서 블로잉 및 냉각 작업이 이어진다 (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkoerpern", Carl Hanser Verlag, Munich 2006, page 123).
- [0247] **용도**
- [0248] 본 발명은 또한 폴리아미드-기재 제품의 제조를 위한, 특히 높은 열 변형 온도와 함께 동시에 낮은 등방성 수축 거동 및 IEC60695-2-12에 따른 글로우 와이어 시험에서, 바람직하게는 심지어 약 0.8 mm의 얇은 벽 두께에서도 양호한 자기-소화 특성을 달성하기 위한 하석 섭장압의 용도를 제공한다.
- [0249] 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 조성물로부터 본 발명에 따른 제품을 제조하기 위한, GIT (기체 사출 기술), WIT (물 사출 기술) 및 PIT (추진체 사출 기술)의 특수 방법을 포함하는 사출 성형, 프로파일 압출을 포함하는 압출 방법, 블로우 성형, 특히 바람직하게는 표준 압출 블로우 성형, 3D 압출 블로우 성형 방법 또는 석션 블로우 성형 방법에서의 성형 조성물로서의 본 발명에 따른 조성물의 용도를 제공한다.
- [0250] 그러나, 본 발명은 또한 제품, 바람직하게는 전기 부재 또는 전자 부재, 특히 바람직하게는 RCD 장치 및 소형 회로 차단기, 가장 특히 바람직하게는 > 16 A의 정격 전류를 갖는 소형 회로 차단기, 특별히 바람직하게는 > 32 A의 정격 전류를 갖는 소형 회로 차단기, 가장 특별히 바람직하게는 > 64 A의 정격 전류를 갖는 소형 회로 차단기뿐만 아니라 복합 구조물 또는 오버몰딩된 복합 구조물을 제조하기 위한 본 발명에 따른 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0251] **실시예**
- [0252] 상응하는 플라스틱 조성물을 먼저 컴파운딩에 의해 제조하였다. 이를 위해, 표 2에 따른 개별 성분을 이축 압출기 (코페리온 베르너 운트 플라이데러(Coperion Werner & Pfleiderer) (독일 스투트가르트)로부터의 ZSK 25 컴파운더)에서, 240 내지 280℃의 온도에서 혼합하고, 혼합물을 스트랜드의 형태로 배출시키고, 과립화될 수 있을 때까지 냉각시키고, 이어서 과립화하였다. 건조 후에 (일반적으로, 진공 건조 캐비닛에서 70℃에서 2일 동안), 과립을 240 내지 280℃ 범위의 온도에서 각각의 시험을 위한 표준 시험 시편으로 가공하였다.
- [0253] 글로우 와이어 내성은 80 mm의 직경 및 0.75 mm의 두께를 갖는 원형 플레이트 상에서, IEC 60695-2-12에 따른 글로우 와이어 시험 GWF1 (글로우 와이어 가연성 지수)를 사용하여 측정하였다.
- [0254] 열 변형 온도는 80 mm · 10 mm · 4 mm 치수의 시험 시편 상에서, 1.8 MPa의 굴곡 응력 (HDT-A)을 적용하면서 ISO 75-1,-2에 따라 측정하였다.

- [0255] 성형 수축을 각각의 경우에 사출 방향에 대하여 평행으로 그리고 수직으로, ISO 294-4에 따라, 60 mm · 60 mm · 2 mm 치수의 시험 시편 상에서, 260℃의 용융 온도 및 80℃의 금형 온도에서, 600 bar의 보압에서 측정하였다.
- [0256] 이어서, 등방성의 척도로서, 뒤틀림을 사출 방향에 대해 평행의 성형 수축 및 사출 방향에 대해 수직의 성형 수축의 비율로서 계산하였다. 이렇게 계산된 등방성에 대해, 물질은 0.8 초과와 값에서 저-뒤틀림인 것으로 언급될 수 있었다.
- [0257] 예를 들어, 30 중량%의 유리 섬유를 포함하는 상업적 폴리아미드 6은 0.3% / 0.7% [평행/수직]의 성형 수축을 가졌으며, 이는 이어서 상기 식에 따라 단지 0.4의 등방성 값을 제공하였고, 따라서 심한 뒤틀림을 나타내었다.
- [0258] 인용된 표준의 경우에, 본 발명의 출원 일자에 적용가능한 버전을 사용하였다.
- [0259] 하기를 시험에서 사용하였다:
- [0260] 성분 A): 폴리아미드 6 (듀레탄(Durethan)® B26, 란세스 도이치란트 게엠베하 (독일 쾰른))
- [0261] 성분 B): 하석 섬유 (시벨코 스페셜티 미네랄스 유립 (노르웨이 루드)로부터의 미넥스® S-6)
- [0262] 성분 C): 란세스 도이치란트 게엠베하 (독일 쾰른)로부터의 세단된 유리 섬유 CS 7997 [평균 섬유 직경 11 μm, 평균 섬유 길이 4.5 mm, E-유리]
- [0263] 성분 D): 멜라민 시아누레이트 [CAS No. 37640-57-6] (바스프 (독일 루트비히스하펜)로부터의 멜라푸르® MC25)
- [0264] 성분 H): 에머리 올레오케미칼로부터의 록시올® EBS로서의 에틸렌-비스-스테아릴아미드 [CAS No. 110-30-5]
- [0265] 성분 L): 로위녹스® HD 98 - 50 D - TDS, 3,3'-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-N,N'-헥사메틸렌디프로피온아미드 [CAS No. 23128-74-7]
- [0266] <표 2>

성분		1
A	[%]	70.8
B	[%]	20
C	[%]	5
D	[%]	4
H	[%]	0.1
L	[%]	0.1
GWFI (0.75mm)	[°C]	960
HDT A	[°C]	>135
성형 수축 (평행)	[%]	0.6
성형 수축 (수직)	[%]	0.7
등방성 [평행/수직]		0.8

- [0267]
- [0268] 중량%로 나타낸 성분의 양은 총 성형 조성물을 기준으로 하였다.
- [0269] 표 2의 실시예는 본 발명에 따른 조성물이 심지어 단지 0.75 mm 두께를 갖는 시험 시편의 경우에서도 글로우 와이어 시험에서 960℃의 최고 온도를 달성하면서 동시에, 0.8 초과와 등방성으로 매우 낮은 뒤틀림 경향을 가졌고, 그럼에도 불구하고 135℃ 초과와 HDT A에 따른 열 변형 온도를 나타내었다는 것을 보여준다.