



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0041907
(43) 공개일자 2020년04월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 13/04 (2006.01) C08K 3/32 (2006.01)
C08K 5/134 (2006.01) C08K 5/18 (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01) C08K 5/5317 (2006.01)
C08K 5/5393 (2006.01) C08K 7/14 (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08K 13/04 (2013.01)
C08K 3/32 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7007106
(22) 출원일자(국제) 2018년08월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년03월10일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/071443
(87) 국제공개번호 WO 2019/030250
국제공개일자 2019년02월14일
(30) 우선권주장
10 2017 214 045.3 2017년08월11일 독일(DE)
- (71) 출원인
클라리언트 플라스틱 앤드 코팅즈 리미티드
스위스 4132 무텐츠 로타우스슈트라쎄 61
(72) 발명자
바우어 하랄트
독일 50170 케르펜 라우쉬그라벤 36
회롤트 세바스티안
독일 86420 디도르프 라츠폰더 슈트라쎄 30
직켄 마르틴
독일 51149 쾰른 메인슈트라쎄 40에이
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 난연성 폴리아미드 조성물 및 이의 용도

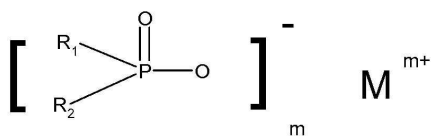
(57) 요약

난연성 폴리아미드 조성물 및 이의 용도

본 발명은:

- 성분 A로서 290℃ 이하의 용점을 갖는 폴리아미드,
- 성분 B로서 필러 및/또는 강화물,
- 성분 C로서 화학식 (I)의 포스핀 염:

화학식 (I)



상기 화학식 (I)에서,

R₁ 및 R₂는 에틸이고,

M은 Al, Fe, TiO_p 또는 Zn이고,

m은 2 내지 3이고,

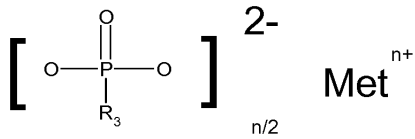
p = (4 - m)/2이다;

- 성분 D로서 에틸부틸포스핀산, 디부틸포스핀산, 에틸헥실포스핀산, 부틸헥실포스핀산 및/또는 디헥실포스핀산의 Al, Fe, TiO_p 및 Zn 염의 그룹으로부터 선택된 화합물,

- 성분 E로서 화학식 (II)의 포스폰 염:

(뒷면에 계속)

화학식 (II)



상기 화학식 (II)에서,

R₃은 에틸이고,

Met는 Al, Fe, TiO_q 또는 Zn이고,

n은 2 내지 3이고,

q = (4 - n)/2이다;

- 성분 F로서 2 내지 200의 평균 축합도를 갖는 멜라민 폴리포스페이트,
- 성분 G로서 입체 장애 페놀성 항산화제, 및/또는
- 성분 H로서 유기 포스파이트 및/또는 유기 포스포나이트

를 포함하는 난연성 폴리아미드 조성물에 관한 것이다.

폴리아미드 조성물은 섬유, 필름 및 성형체의 제조를 위해, 특히 전기 및 전자 부분의 적용을 위해 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/0066 (2013.01)
C08K 5/1345 (2013.01)
C08K 5/18 (2013.01)
C08K 5/521 (2013.01)
C08K 5/5313 (2013.01)
C08K 5/5317 (2013.01)
C08K 5/5393 (2013.01)
C08K 7/14 (2013.01)
C08L 77/06 (2013.01)

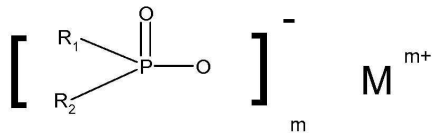
명세서

청구범위

청구항 1

- 성분 A로서 290℃ 이하의 용점을 갖는 폴리아미드,
- 성분 B로서 필러 및/또는 강화물(reinforcers),
- 성분 C로서 화학식 (I)의 포스핀 염(phosphinic salt):

화학식 (I)



상기 화학식 (I)에서,

R₁ 및 R₂는 에틸이고,

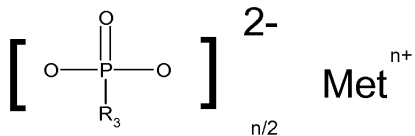
M은 Al, Fe, TiO_p 또는 Zn이고,

m은 2 내지 3이고,

p = (4 - m)/2이다;

- 성분 D로서 에틸부틸포스핀산, 디부틸포스핀산, 에틸헥실포스핀산, 부틸헥실포스핀산 및/또는 디헥실포스핀산의 Al, Fe, TiO_p 및 Zn 염의 그룹으로부터 선택된 화합물,
- 성분 E로서 화학식 (II)의 포스폰 염(phosphonic salt):

화학식 (II)



상기 화학식 (II)에서,

R₃은 에틸이고,

Met는 Al, Fe, TiO_q 또는 Zn이고,

n은 2 내지 3이고,

q = (4 - n)/2이다;

- 성분 F로서 2 내지 200의 평균 축합도(average degree of condensation)를 갖는 멜라민 폴리포스페이트,
 - 성분 G로서 입체 장애 페놀성 항산화제, 및/또는
 - 성분 H로서 유기 포스파이트 및/또는 유기 포스포나이트
- 를 포함하는 난연성(flame-retardant) 폴리아미드 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, M 및 Met가 Al이고, m 및 n이 3이고, 성분 D가 알루미늄 염인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

- 성분 A의 비율이 25중량% 내지 95중량%이고,
- 성분 B의 비율이 1중량% 내지 45중량%이고,
- 성분 C의 비율이 1중량% 내지 35중량%이고,
- 성분 D의 비율이 0.01중량% 내지 3중량%이고,
- 성분 E의 비율이 0.001중량% 내지 1중량%이고,
- 성분 F의 비율이 1중량% 내지 25중량%이고,
- 성분 G의 비율이 0.05중량% 내지 5중량%이고,
- 성분 H의 비율이 0.05중량% 내지 5중량%이고,

여기서, 상기 백분율이 상기 폴리아미드 조성물의 총량을 기준으로 하는, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

- 성분 A의 비율이 25중량% 내지 75중량%이고,
- 성분 B의 비율이 20중량% 내지 40중량%이고,
- 성분 C의 비율이 5중량% 내지 20중량%이고,
- 성분 D의 비율이 0.05중량% 내지 1.5중량%이고,
- 성분 E의 비율이 0.01중량% 내지 0.6중량%이고,
- 성분 F의 비율이 2중량% 내지 10중량%이고,
- 성분 G의 비율이 0.1중량% 내지 1중량%이고,
- 성분 H의 비율이 0.1중량% 내지 1중량%인, 난연성 폴리아미드 조성물.

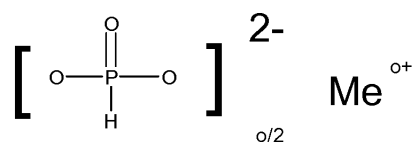
청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리아미드 조성물이 무기 포스포네이트를 추가 성분 I로서 포함하는, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 무기 포스포네이트가 화학식 (III)의 화합물이고:

화학식 (III)



상기 화학식 (III)에서,

Me은 Fe, TiO_r, Zn이거나, 특히 Al이고,

o는 2 내지 3, 바람직하게는 2 또는 3이고,

r = (4 - o)/2이다;

화학식 (III)의 화합물이, 상기 폴리아미드 조성물의 총량을 기준으로 하여, 0.005중량% 내지 10중량%의

양으로, 특히 0.02중량% 내지 5중량%의 양으로 존재하는, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 500 볼트 초과와 국제 전기 표준 회의 규격(International Electrotechnical Commission Standard) IEC-60112/3으로 측정된 비교 추적 지수(comparative tracking index)를 갖는, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 두께 3.2 mm 내지 0.4 mm의 UL94에 따른 V-0 평가를 달성하는, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 두께 0.75-3 mm에서 960℃ 이상의 IEC-60695-2-12에 따른 글로우 와이어 가연성(glow wire flammability)을 갖는, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A가 PA 6, PA 6,6, PA 4,6, PA 12, PA 6,10으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 폴리아미드인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 성분 A가 나일론-6,6이거나, 나일론-6,6 및 나일론-6의 중합체 혼합물을 포함하는, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 성분 A가 적어도 75중량% 정도의 나일론-6,6, 및 최대(at most) 25중량% 정도의 나일론-6으로 이루어진, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 섬유가 성분 B로서 사용되는, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C, D, E 및 F가 미립자 형태로 존재하고, 이들 성분의 중간 입자 크기 d_{50} 이 1 내지 100 μm 인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 멜라민 폴리포스페이트의 평균 축합도가 2 내지 100인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 멜라민 폴리포스페이트가 320℃ 이상의 붕괴(breakdown) 온도를 갖는, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 G가 알킬화 모노페놀, 입체 장애 알킬티오메틸페놀, 입체 장애 하이드록실화 티오디페닐 에테르, 입체 장애 알킬리텐비스페놀, 입체 장애 벤질페놀, 입체 장애 하이드록시벤질화 말로네이트, 입체 장애 하이드록시벤질 방향족, 입체 장애 페놀성 트리아진 화합물, 입체 장애 페놀성 벤질포스포네이트, 알킬 N-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)카바메이트, β -(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피온산과 일가- 또는 다가 알콜과의 에스테르, β -(5-3급-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)프로피온산과 일가- 또는 다가 알콜과의 에스테르, β -(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시페닐)프로피온산과 일가- 또는 다

가 알콜과의 에스테르, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐아세트산과 β -(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산의 일가- 또는 다가 알콜 또는 아미드와의 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 H가 트리아릴 포스파이트, 특히 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 성분 G가 N,N'-비스[3-(3',5'-디-3급-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오닐]-헥사메틸렌디아민이고, 성분 H가 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐) 포스파이트인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 20

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 H가 1,1-비페닐-4,4'-디일비스포스포나이트, 특히 테트라키스(2,4-디-3급-부틸페닐) [1,1-비페닐]-4,4'-디일비스포스포나이트인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 21

제20항에 있어서, 성분 G가 N,N'-비스[3-(3',5'-디-3급-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오닐]-헥사메틸렌디아민이고, 성분 H가 테트라키스(2,4-디-3급-부틸페닐) [1,1-비페닐]-4,4'-디일비스포스포나이트인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 추가 첨가제를 성분 J로서 포함하고, 상기 추가 첨가제가 입체 장애 페놀이 아닌 추가 항산화제, UV 안정화제, 감마선 안정화제, 가수분해 안정화제, 유기 포스파이트가 아닌 항산화제용 공동-안정화제(costabilizers), 정전기방지제, 유화제, 조핵제, 가소제, 가공조제, 충격 조절제(impact modifiers), 염료, 안료 및/또는 성분 C, D, E 및 F 이외의 추가 난연제로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 23

섬유, 필름 및 성형체(shaped bodies)의 제조를 위한, 특히 전기 및 전자 부문에서 적용을 위한 제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 청구된 폴리아미드 조성물의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 난연성 폴리아미드 조성물 및 이로부터 제조된 성형품(moldings)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가연성(Combustible) 플라스틱은 일반적으로 플라스틱 프로세서에 의해 및 일부 경우에 입법자에 의해 만들어진 높은 난연성 요구사항을 달성할 수 있도록 난연제를 함께 갖추어야 한다. 바람직하게는 - 또한 환경적 이유로 - 낮은 수준의 연도 가스만을 형성하는 비할로겐화 난연성 시스템이, 경우에 따라, 사용된다.

[0003] 이들 중에서 난연제, 포스핀산의 염 (포스피네이트)는 열가소성 중합체를 위해 특히 효율적인 것으로 밝혀졌다 (DE 2 252 258 A 및 DE 2 447 727 A).

[0004] 추가로, 전체 시리즈의 중합체 중 난연제로서 포스피네이트 단독보다 더 효율적인 것으로 밝혀진, 포스피네이트와 특정 질소-함유 화합물과의 공지된 시너지 배합물이 있다 (WO-2002/28953 A1, 및 또한 DE 197 34 437 A1 및 DE 197 37 727 A1).

[0005] US 7,420,007 B2는 난연제로서 소량의 선택된 텔로머를 함유하는 디알킬포스피네이트가 중합체를 위해 적합하다고 개시되고, 상기 중합체는 중합체 매트릭스 내로 난연제의 도입시 단지 아주 적은 정도로 열화(degradation)

된다.

[0006] 난연제는 종종 국제 표준에 따라 중합체의 충분한 난연성을 보장하기 위해 고용량으로 첨가되어야 한다. 고온에서 난연성을 요구하는 이들의 화학 반응성 때문에, 난연제는, 특히 더 높은 용량에서, 플라스틱의 가공 안정성을 손상시킬 수 있다. 이는 증가된 중합체 열화, 가교결합 반응, 탈기 또는 변색을 야기할 수 있다.

[0007] WO 2014/135256 A1은 뚜렷하게 개선된 열안정성, 감소된 이동(migration) 경향 및 양호한 전기적 및 기계적 성질을 갖는 폴리아미드 성형 화합물을 개시한다.

[0008] 그러나, 동시에 요구되는 성질, 예를 들면, 양호한 유동성, 양호한 전기 값(good electrical values) 및 효율적인 난연성 모두를, 어떠한 변색 경향도 발생하지 않는 동시에 성취하는 난연성 포스피네이트-함유 폴리아미드 조성물이 지금까지는 없었다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 상기한 모든 성질을 동시에 갖고, 특히 양호한 유동성 (MVR), 양호한 전기 값 (GWFI, CTI) 및 효율적인 난연성 (UL94)을 갖고, 동시에 어떠한 변색 (색상) 경향도 발생하지 않는, 포스피네이트-함유 난연성 시스템 기반의 난연성 폴리아미드 조성물을 제공하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

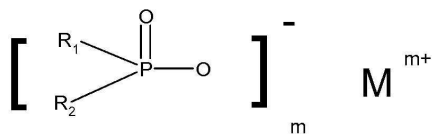
[0010] 따라서, 본 발명은

[0011] - 성분 A로서 290℃ 이하, 바람직하게는 280℃ 이하 및 가장 바람직하게는 250℃ 이하의 용점을 갖는 폴리아미드,

[0012] - 성분 B로서 필러 및/또는 강화물, 바람직하게는 유리 섬유,

[0013] - 성분 C로서 화학식 (I)의 포스핀 염:

[0014] 화학식 (I)



[0015]

[0016] 상기 화학식 (I)에서,

[0017] R₁ 및 R₂는 에틸이고,

[0018] M은 Al, Fe, TiO_p 또는 Zn이고,

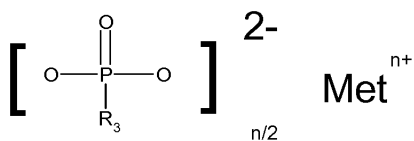
[0019] m은 2 내지 3, 바람직하게는 2 또는 3이고,

[0020] p = (4 - m)/2이다;

[0021] - 성분 D로서 에틸부틸포스핀산, 디부틸포스핀산, 에틸헥실포스핀산, 부틸헥실포스핀산 및/또는 디헥실포스핀산의 Al, Fe, TiO_p 및 Zn 염의 그룹으로부터 선택된 화합물,

[0022] - 성분 E로서 화학식 (II)의 포스폰 염:

[0023] 화학식 (II)



[0024]

[0025] 상기 화학식 (II)에서,

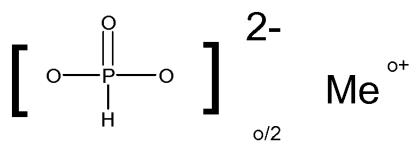
[0026] R₃은 에틸이고,

[0027] Met는 Al, Fe, TiO_q 또는 Zn이고,

- [0028] n은 2 내지 3이고, 바람직하게는 2 또는 3이고,
- [0029] $q = (4 - n)/2$ 이다;
- [0030] - 성분 F로서 2 내지 200의 평균 축합도를 갖는 멜라민 폴리포스페이트,
- [0031] - 성분 G로서 입체 장애 페놀성 항산화제, 및/또는
- [0032] - 성분 H로서 유기 포스파이트 및/또는 유기 포스포나이트
- [0033] 를 포함하는 난연성 폴리아미드 조성물을 제공한다.
- [0034] 본 발명의 폴리아미드 조성물에서, 성분 A의 비율은 전형적으로 25중량% 내지 95중량%, 바람직하게는 25중량% 내지 75중량%이다.
- [0035] 본 발명의 폴리아미드 조성물에서, 성분 B의 비율은 전형적으로 1중량% 내지 45중량%, 바람직하게는 20중량% 내지 40중량%이다.
- [0036] 본 발명의 폴리아미드 조성물에서, 성분 C의 비율은 전형적으로 1중량% 내지 35중량%, 바람직하게는 5중량% 내지 20중량%이다.
- [0037] 본 발명의 폴리아미드 조성물에서, 성분 D의 비율은 전형적으로 0.01중량% 내지 3중량%, 바람직하게는 0.05중량% 내지 1.5중량%이다.
- [0038] 본 발명의 폴리아미드 조성물에서, 성분 E의 비율은 전형적으로 0.001중량% 내지 1중량%, 바람직하게는 0.01중량% 내지 0.6중량%이다.
- [0039] 본 발명의 폴리아미드 조성물에서, 성분 F의 비율은 전형적으로 1중량% 내지 25중량%, 바람직하게는 2중량% 내지 10중량%이다.
- [0040] 본 발명의 폴리아미드 조성물에서, 성분 G의 비율은 전형적으로 0.01중량% 내지 5중량%, 바람직하게는 0.5중량% 내지 1중량%이다.
- [0041] 본 발명의 폴리아미드 조성물에서, 성분 H의 비율은 전형적으로 0.01중량% 내지 5중량%, 바람직하게는 0.5중량% 내지 1중량%이다.
- [0042] 이들 성분 A 내지 G의 비율의 백분율은 상기 폴리아미드 조성물의 총량을 기준으로 한다.
- [0043] - 성분 A의 비율은 25중량% 내지 95중량%이고,
- [0044] - 성분 B의 비율은 1중량% 내지 45중량%이고,
- [0045] - 성분 C의 비율은 1중량% 내지 35중량%이고,
- [0046] - 성분 D의 비율은 0.01중량% 내지 3중량%이고,
- [0047] - 성분 E의 비율은 0.001중량% 내지 1중량%이고,
- [0048] - 성분 F의 비율은 1중량% 내지 25중량%이고,
- [0049] - 성분 G의 비율은 0.05중량% 내지 5중량%이고,
- [0050] - 성분 H의 비율은 0.05중량% 내지 5중량%이고,
- [0051] 여기서, 상기 백분율은 상기 폴리아미드 조성물의 총량을 기준으로 하는, 난연성 폴리아미드 조성물을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0052] - 성분 A의 비율은 25중량% 내지 75중량%이고,
- [0053] - 성분 B의 비율은 20중량% 내지 40중량%이고,
- [0054] - 성분 C의 비율은 5중량% 내지 20중량%이고,
- [0055] - 성분 D의 비율은 0.05중량% 내지 1.5중량%이고,
- [0056] - 성분 E의 비율은 0.01중량% 내지 0.6중량%이고,

- [0057] - 성분 F의 비율은 2중량% 내지 10중량%이고,
- [0058] - 성분 G의 비율은 0.1중량% 내지 1중량%이고,
- [0059] - 성분 H의 비율은 0.1중량% 내지 1중량%인, 난연성 폴리아미드 조성물을 제공하는 것이 특히 바람직하다.
- [0060] 바람직하게 사용되는 성분 C의 염은 M^{m+} 가 Zn^{2+} , Fe^{3+} 또는 특히 Al^{3+} 인 것이다.
- [0061] 바람직하게 사용되는 성분 D의 염은 아연, 철 또는 특히 알루미늄 염이다.
- [0062] 바람직하게 사용되는 성분 E의 염은 Met^{n+} 가 Zn^{2+} , Fe^{3+} 또는 특히 Al^{3+} 인 것들이다.
- [0063] M 및 Met은 Al이고, m 및 n은 3이고, 성분 D의 화합물은 알루미늄 염의 형태를 갖는 난연성 폴리아미드 조성물을 제공하는 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0064] 바람직한 실시형태에서, 상기한 난연성 폴리아미드 조성물은 무기 포스포네이트를 추가 성분 I로서 포함한다.
- [0065] 성분 I로서 본 발명에 따라 사용되는 무기 포스포네이트 또는 그외에 난연제로서 인 산의 염 (포스파이트)의 용도가 공지되어 있다. 예를 들어, WO 2012/045414 A1은 뿐만 아니라 포스핀 염, 또한 인 산의 염 (= 포스파이트)을 포함하는 난연성 배합물을 개시한다.
- [0066] 바람직하게는, 무기 포스포네이트 (성분 I)는 화학식 (IV) 또는 (V)에 따른다:
- [0067] 화학식 (IV)
- [0068] $[(HO)PO_2]_{p/2}^{2-} Kat^{p+}$
- [0069] 화학식 (V)
- [0070] $[(HO)_2PO]_p^{-} Kat^{p+}$
- [0071] 상기 화학식들에서, Kat는 p-가 양이온, 특히 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 양이온, 암모늄 양이온 및/또는 Fe, Zn의 양이온 또는 특히 양이온 Al(OH) 또는 Al(OH)₂를 포함하는 Al의 양이온이고, p는 1, 2, 3 또는 4이다.
- [0072] 바람직하게는, 무기 포스포네이트 (성분 I)는 알루미늄 포스파이트 $[Al(H_2PO_3)_3]$, 이차 알루미늄 포스파이트 $[Al_2(HPO_3)_3]$, 베이직 알루미늄 포스파이트 $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$, 알루미늄 포스파이트 사수화물 $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq]$, 알루미늄 포스포네이트, $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-}\text{헥산디아민})_{1.5} \cdot 12H_2O$, $Al_2(HPO_3)_3^3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ (여기서, $x = 2.27 - 1$ 이다), 및/또는 $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ 이다.
- [0073] 무기 포스포네이트 (성분 I)는 바람직하게는 또한 화학식 (VI), (VII) 및/또는 (VIII)의 알루미늄 포스파이트 및/또는 알루미늄 포스파이트 $[Al(H_2PO_3)_3]$, 이차 알루미늄 포스파이트 $[Al_2(HPO_3)_3]$, 베이직 알루미늄 포스파이트 $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$, 알루미늄 포스파이트 사수화물 $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq]$, 알루미늄 포스포네이트, $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-}\text{헥산디아민})_{1.5} \cdot 12H_2O$, $Al_2(HPO_3)_3^3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ (여기서, $x = 2.27 - 1$ 이다) 및/또는 $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ 을 포함한다:
- [0074] 화학식 (VI)
- [0075] $Al_2(HPO_3)_3 \cdot x(H_2O)_q$
- [0076] 상기 화학식 (VI)에서,
- [0077] q는 0 내지 4이다;
- [0078] 화학식 (VII)
- [0079] $Al_{2.00M_z}(HPO_3)_y(OH)_v \cdot x(H_2O)_w$

- [0080] 상기 화학식 (VII)에서,
- [0081] M은 알칼리 금속 양이온을 나타내고, z는 0.01 내지 1.5이고, y는 2.63 내지 3.5이고, v는 0 내지 2이고, w는 0 내지 4이다;
- [0082] 화학식 (VIII)
- [0083] $Al_{2.00}(HPO_3)_u(H_2PO_3)_t \times (H_2O)_s$
- [0084] 상기 화학식 (VIII)에서,
- [0085] u는 2 내지 2.99이고, t는 2 내지 0.01이고, s는 0 내지 4이다.
- [0086] 바람직한 무기 포스포네이트 (성분 I)는 물에 불용성이거나 약간 가용성인 염이다.
- [0087] 특히 바람직한 무기 포스포네이트는 알루미늄, 칼슘 및 아연 염이다.
- [0088] 보다 바람직하게는, 성분 F는 인 산과 알루미늄 화합물의 반응 생성물이다.
- [0089] 특히 바람직한 성분 F는 CAS 번호 15099-32-8, 119103-85-4, 220689-59-8, 56287-23-1, 156024-71-4 및 71449-76-8를 갖는 알루미늄 포스파이트이다.
- [0090] 바람직하게 사용되는 알루미늄 포스파이트는, 알루미늄 공급원과 인 공급원 및 임의로 템플레이트를 용매 중에서 20-200℃에서 4일 이하의 시간 기간 동안 반응시켜 제조한다. 이러한 목적을 위해, 알루미늄 공급원 및 인 공급원을 1-4 h 동안 혼합하고, 열수 조건하에 또는 환류에서 가열하고, 여과 제거하고, 세척하고, 예를 들면 110℃에서 건조시켰다.
- [0091] 바람직한 알루미늄 공급원은 알루미늄 이소프로폭사이드, 알루미늄 니트레이트, 알루미늄 클로라이드, 알루미늄 하이드록사이드 (예를 들면, 슈도베마이트)이다.
- [0092] 바람직한 인 공급원은 인 산, (산성) 암모늄 포스파이트, 알칼리 금속 포스파이트 또는 알칼리 토금속 포스파이트이다.
- [0093] 바람직한 알칼리 금속 포스파이트는 디나트륨 포스파이트, 디나트륨 포스파이트 하이드레이트, 트리나트륨 포스파이트, 칼륨 하이드로겐포스파이트이다.
- [0094] 바람직한 디나트륨 포스파이트 하이드레이트는 [®]Bruggolen H10 (제조원: Bruggemann)이다.
- [0095] 바람직한 템플레이트는 1,6-헥산디아민, 구아니딘 카보네이트 또는 암모니아이다.
- [0096] 바람직한 알칼리 토금속 포스파이트는 칼슘 포스파이트이다.
- [0097] 여기서, 알루미늄 대 인 대 용매의 바람직한 비는 1:1:3.7 내지 1:2.2:100 mol이다. 알루미늄 대 템플레이트의 비는 1:0 대 1:17 mol이다. 반응 용액의 바람직한 pH는 3 내지 9이다. 바람직한 용매는 물이다.
- [0098] 적용에서, 인 산의 염과 동일한 포스핀산의 염을 사용하는 것을 제공하는 것이 특히 바람직하고, 즉, 예를 들면, 알루미늄 포스파이트를 갖는 알루미늄 디에틸포스피네이트 또는 아연 포스파이트를 갖는 아연 디에틸포스피네이트이다.
- [0099] 바람직한 실시형태에서, 상기한 난연성 폴리아미드 조성물은 성분 I로서, 화학식 (III)의 화합물을 포함한다:
- [0100] 화학식 (III)



[0101]

[0102] 상기 화학식 (III)에서,

[0103] Me은 Fe, TiO_r, Zn이거나, 특히 Al이고,

[0104] o는 2 내지 3, 바람직하게는 2 또는 3이고,

- [0105] $r = (4 - o)/2$ 이다.
- [0106] 바람직하게 사용되는 화학식 (III)의 화합물은 Me^{o+} 가 Zn^{2+} , Fe^{3+} 또는 특히 Al^{3+} 인 것들이다.
- [0107] 성분 I은, 상기 폴리아미드 조성물의 총량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.005중량% 내지 10중량%의 양으로, 특히 0.02중량% 내지 5중량%의 양으로 존재한다.
- [0108] 500 볼트 초과와 국제 전기 표준 회의 규격(International Electrotechnical Commission Standard) IEC-60112/3에 따라 측정된 비교 추적 지수(comparative tracking index)를 갖는, 본 발명의 난연성 폴리아미드 조성물을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0109] 또한 본 발명의 바람직한 난연성 폴리아미드 조성물은 특히 두께 3.2 mm 내지 0.4 mm의 성형품에서 측정된 UL-94에 따른 V-0 평가를 달성한다.
- [0110] 본 발명의 추가의 바람직한 난연성 폴리아미드 조성물은 특히 두께 0.75-3 mm의 성형품에서 측정된 960℃ 이상의 IEC-60695-2-12에 따른 글로우 와이어 가연성 지수(glow wire flammability index)를 갖는다.
- [0111] 본 발명의 폴리아미드 조성물은, 성분 A로서, 290℃ 이하의 용점을 갖는 하나 이상의 폴리아미드를 포함한다. 용점을 10 K/초의 가열 속도로 시차주사열량측정법 (DSC)으로 측정한다.
- [0112] 성분 A의 폴리아미드는 일반적으로 지방족 단독- 또는 코폴리아미드이고, 이는 (사이클로)지방족 디카복실산 또는 이의 폴리아미드-형성 유도체, 예를 들면, 이의 염으로부터, (사이클로)지방족 디아민으로부터 또는 (사이클로)지방족 아미노카복실산 또는 이의 폴리아미드-형성 유도체, 예를 들면, 이의 염으로부터 유도된다.
- [0113] 성분 A로서 본 발명에 따라 사용되는 폴리아미드는 열가소성 폴리아미드이다.
- [0114] 문헌[참조: Hans Domininghaus in "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften" [The Polymers and Their Properties], 5th edition (1998), pages 14]에 따르면, 열가소성 폴리아미드는, 분자쇄가 측쇄 분지를 갖지 않거나 또는 그렇지 않으면 다양한 개수의 더 길거나 더 짧은 길이의 측쇄 분지를 갖고, 가열시 연화되고, 사실상 무한히 성형가능할 수 있는 폴리아미드이다.
- [0115] 성분 A로서 본 발명에 따라 사용되는 폴리아미드는 다양한 방법으로 제조될 수 있고, 매우 상이한 출발 물질로부터 합성될 수 있고, 특정 적용의 경우에, 단독으로 또는 가공조제, 안정화제 또는 그렇지 않으면 중합체성 합금 파트너, 바람직하게는 엘라스토머와 함께 개질되어 특정하게 확립된 성질의 조합을 갖는 물질을 제공한다. 또한 다른 중합체, 바람직하게는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, ABS의 비율의 갖는 혼합물이 적합하고, 이러한 경우, 임의로 하나 이상의 상용시약(compatibilizer)을 사용할 수 있다. 폴리아미드의 성질은, 특히 폴리아미드가 여기에서와 같이 유리 섬유-강화 폴리아미드인 경우, 예를 들면, 내충격성에 관해서는 엘라스토머를 첨가하여 개선될 수 있다. 다수의 가능한 배합물은 광범위하게 다양한 성질을 갖는 매우 대량의 생성물을 가능하게 한다.
- [0116] 다수의 절차가 다양한 단량체 단위, 목적하는 분자량의 확립을 위한 다양한 쇄 이동제, 또는 그렇지 않으면, 목적하는 최종 생성물에 따른 의도된 후기 후처리를 위해 반응성 그룹을 갖는 단량체를 사용하는 폴리아미드의 제조에 대해 공지되어 있다.
- [0117] 폴리아미드의 제조를 위한 산업적으로 적절한 방법은 보통 용융 상태의 중축합으로 진행된다. 이는 또한 중축합으로서 락탐의 가수분해 중합을 포함하는 것을 이해하여야 한다.
- [0118] 성분 A로서 바람직하게 사용되는 폴리아미드는, 지방족 디아민 및 지방족 디카복실산 및/또는 적어도 5 환 원을 갖는 사이클로지방족 락탐 또는 상응하는 아미노 산으로부터 진행하여 제조할 수 있는 반결정성 지방족 폴리아미드이다.
- [0119] 유용한 반응물은 지방족 디카복실산, 바람직하게는 아디프산, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸아디프산, 아젤라산 및/또는 세박산, 지방족 디아민, 바람직하게는 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 노난-1,9-디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 이성질성 디아미노디사이클로헥실메탄, 디아미노디사이클로헥실프로판, 비스아미노메틸사이클로헥산, 아미노카복실산, 바람직하게는 아미노카프르산, 또는 상응하는 락탐을 포함한다. 언급된 단량체 중 2개 이상으로부터 형성된 코폴리아미드가 포함된다. 카프로락탐을 사용하는 것을 제공하는 것이 특히 바람직하고, ϵ -카프로락탐을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0120] 바람직하게는, 본 발명에 따라 사용되는 지방족 단독- 또는 코폴리아미드는 나일론-12, 나일론-4, 나일론-4,6, 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론-6,9, 나일론-6,10, 나일론-6,12, 나일론-6,66, 나일론-7,7, 나일론-8,8, 나일론

-9,9, 나일론-10,9, 나일론-10,10, 나일론-11 또는 나일론-12이다. 예를 들면, 상표명 Nylon[®] (제조원: DuPont), Ultramid[®] (제조원: BASF), Akulon[®] K122 (제조원: DSM), Zytel[®] 7301 (제조원: DuPont); Durethan[®] B 29 (제조원: Bayer) 및 Grillamid[®] (제조원: Ems Chemie)이 공지되어 있다.

- [0121] PA 6, PA 6,6 및 다른 지방족 단독- 또는 코폴리아미드를 기반으로 하는 화합물이 또한 특히 적합하고, 여기서, 중합체쇄 내에 모든 폴리아미드 그룹에 대해 3 내지 11개의 메틸렌 그룹이 존재한다.
- [0122] 난연성 폴리아미드 조성물을 사용하여 제공하는 것이 바람직하고, 여기서, PA 6, PA 6,6, PA 4,6, PA 12, PA 6,10으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 폴리아미드는 성분 A로서 사용된다.
- [0123] 나일론-6,6 또는 나일론-6,6 및 나일론-6의 중합체 혼합물이 성분 A로서 사용되는 난연성 폴리아미드 조성물을 사용하는 것을 제공하는 것이 특히 바람직하다
- [0124] 성분 A가 나일론-6,6 적어도 75중량% 정도 및 나일론-6 최대(at most) 25중량% 정도로 이루어진 난연성 폴리아미드 조성물을 제공하는 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0125] 필러 및/또는 바람직하게는 강화물은 성분 B로서 사용되고, 바람직하게는 유리 섬유이다. 또한 2개 이상의 상이한 필러 및/또는 강화물의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0126] 바람직한 필러는 탈크, 운모, 실리케이트, 석영, 티타늄 디옥사이드, 규회석, 카올린, 무정형 실리카, 나노스케일 미네랄, 보다 바람직하게는 몬트모릴로나이트 또는 나노베마이트, 마그네슘 카보네이트, 초크, 장식, 유리비드 및/또는 바륨 설페이트 기반 광물성 미립자 필러이다. 탈크, 규회석 및/또는 카올린 기반 광물성 미립자 필러를 제공하는 것이 특히 바람직하다.
- [0127] 바늘모양(acicular) 광물성 필러를 사용하여 제공하는 것이 추가로 또한 특히 바람직하다. 바늘모양 광물성 필러는 본 발명에 따라서 매우 확연한 바늘모양 특징을 갖는 광물성 필러를 의미하는 것으로 이해된다. 바늘모양 규회석을 제공하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 광물성은 2:1 내지 35:1, 보다 바람직하게는 3:1 내지 19:1, 특히 바람직하게는 4:1 내지 12:1의 길이 대 직경 비를 갖는다. 성분 B로서 본 발명에 따라 사용되는 바늘모양 광물성 필러의 평균 입자 크기는 바람직하게는 20 μm 미만, 보다 바람직하게는 15 μm 미만, 특히 바람직하게는 10 μm 미만이고, CILAS 과립측정기(granulometer)로 측정하였다.
- [0128] 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 성분 B는 강화물이다. 이들은, 예를 들면, 탄소 섬유 및/또는 유리 섬유 기반 강화물일 수 있다.
- [0129] 필러 및/또는 강화물은, 바람직한 실시형태에서, 표면-개질될 수 있고, 바람직하게는 접착 촉진제 또는 접착 촉진제 시스템, 보다 바람직하게는 실란-계 접착 촉진제 시스템을 사용할 수 있다. 특히 유리 섬유를 사용하는 경우, 실란에 추가하여, 또한 중합체 분산액, 필름 형성제, 분기제 및/또는 유리 섬유 가공조제를 사용할 수 있다.
- [0130] 성분 B로서 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 유리 섬유는 짧은 유리 섬유 및/또는 긴 유리 섬유일 수 있다. 사용되는 짧은 또는 긴 유리 섬유는 초평된 섬유일 수 있다. 짧은 유리 섬유는 또한 연마 유리 섬유 형태로 사용할 수 있다. 추가로, 유리 섬유는 또한 연속사의 형태로, 예를 들면 로빙(roving), 모노필라멘트, 필라멘트 안 또는 쓰레드의 형태로 사용될 수 있거나, 유리 섬유는 텍스타일 패브릭, 예를 들면 유리 직조, 유리 브레이드(glass braid) 또는 유리 매트 형태로 사용될 수 있다.
- [0131] 폴리아미드 매트릭스로 도입 이전 짧은 유리 섬유의 전형적인 섬유 길이는 0.05 내지 10 mm, 바람직하게는 0.1 내지 5 mm의 범위 내에 있다. 폴리아미드 매트릭스로의 도입 후, 유리 섬유의 길이는 감소된다. 폴리아미드 매트릭스 내에 도입 후 짧은 유리 섬유의 전형적인 섬유 길이는 0.01 내지 2 mm, 바람직하게는 0.02 내지 1 mm의 범위 내이다.
- [0132] 개별적인 섬유의 직경은 광범위한 범위 내에서 가변적일 수 있다. 개별적인 섬유의 전형적인 직경은 5 내지 20 μm 의 범위 내에서 가변적이다.
- [0133] 유리 섬유는 임의의 목적하는 횡단면 형태, 예를 들면 원형, 타원형, n-각형(gonal) 또는 불규칙한 횡단면을 가질 수 있다. 모노- 또는 다중 로브(multilobal) 횡단면을 갖는 유리 섬유를 사용할 수 있다.
- [0134] 유리 섬유는 연속사 형태로 또는 초평된 또는 연마 유리 섬유의 형태로 사용될 수 있다.

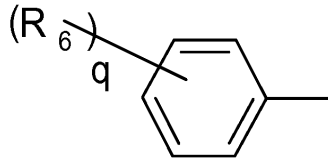
- [0135] 유리 섬유 자체는, 이들의 횡단면 및 길이에 상관없이, 예를 들면, E 유리 섬유, A 유리 섬유, C 유리 섬유, D 유리 섬유, M 유리 섬유, S 유리 섬유, R 유리 섬유 및/또는 ECR 유리 섬유의 그룹으로부터 선택될 수 있고, E 유리 섬유, R 유리 섬유, S 유리 섬유 및 ECR 유리 섬유를 제공하는 것이 특히 바람직하다. 유리 섬유는 바람직하게는, 바람직하게는 필름 형성제로서 폴리우레탄 및 접착 촉진제로서 아미노실란을 포함하여 일정 크기로 제공된다.
- [0136] 특히 바람직하게 사용되는 E 유리 섬유는 하기 화학 조성을 갖는다: SiO_2 50-56%; Al_2O_3 12-16%; CaO 16-25%; $\text{MgO} \leq 6\%$; B_2O_3 6-13%; $\text{F} \leq 0.7\%$; Na_2O 0.3-2%; K_2O 0.2-0.5%; Fe_2O_3 0.3%.
- [0137] 특히 바람직하게 사용되는 R 유리 섬유는 하기 화학 조성을 갖는다: SiO_2 50-65%; Al_2O_3 20-30%; CaO 6-16%; MgO 5-20%; Na_2O 0.3-0.5%; K_2O 0.05-0.2%; Fe_2O_3 0.2-0.4%, TiO_2 0.1-0.3%.
- [0138] 특히 바람직하게 사용되는 ECR 유리 섬유는 하기 화학 조성을 갖는다: SiO_2 57.5-58.5%; Al_2O_3 17.5-19.0%; CaO 11.5-13.0%; MgO 9.5-11.5%.
- [0139] 본 발명에 따라 성분 C로서 사용되는 디에틸포스포산의 염은 공지된 중합체성 성형 화합물용 난연제이다.
- [0140] 성분 D 및 E로서 본 발명에 따라 사용되는 포스핀 및 포스폰 염의 비율을 갖는 디에틸포스포산의 염은 또한 난연제로 공지되어 있다. 이러한 물질의 배합물의 제조는 예를 들면, US 7,420,007 B2에 기재되어 있다.
- [0141] 본 발명에 따라 사용되는 성분 C의 디에틸포스포산의 염은 소량의 성분 D의 염 및 성분 E의 염을 포함할 수 있고, 예를 들면 성분 C, D 및 E의 양으로 기초로 하여, 성분 D 10중량% 이하, 바람직하게는 0.01중량% 내지 6중량%, 및 특히 0.2중량% 내지 2.5중량%이고, 성분 E 10중량% 이하, 바람직하게는 0.01중량% 내지 6중량%, 및 특히 0.2중량% 내지 2.5중량%이다.
- [0142] 성분 E로서 본 발명에 따라 사용되는 에틸포스포산의 염은 또한 예를 들면, WO 2016/065971 A1로부터 중합체성 성형 화합물용 난연제로서 디에틸포스포네이트에 대한 첨가제로서 공지되어 있다.
- [0143] 20 이상의 축합도를 갖는 멜라민의 폴리포스페이트 유도체의 사용은 난연제로서 또한 공지되어 있기 때문에 성분 F로서 본 발명에 따라 사용된다. 예를 들어, DE-102005016195 A1은 99중량% 내지 1중량%의 멜라민 폴리포스페이트 및 1중량% 내지 99중량%의 보유 알칼리도를 갖는 첨가제를 포함하는 안정화된 난연성을 개시한다. 이 문서는 또한 이러한 난연성이 포스핀산 및/또는 포스핀 염과 배합될 수 있음을 개시한다.
- [0144] 바람직한 본 발명의 난연성 폴리아미드 조성물은 성분 F로서, 20 내지 200, 특히 40 내지 150의 평균 축합도를 갖는 멜라민 폴리포스페이트를 포함한다.
- [0145] 또다른 바람직한 범위에서, 평균 축합도는 2 내지 100이다.
- [0146] 추가로 바람직한 본 발명의 난연성 폴리아미드 조성물은 성분 F로서, 320°C 이상, 특히 360°C 이상 및 가장 바람직하게는 400°C 이상의 붕괴(breakdown) 온도를 갖는 멜라민 폴리포스페이트를 포함한다.
- [0147] 성분 F로서, WO 2006/027340 A1 (EP 1 789 475 B1에 상응함) 및 WO 2000/002869 A1 (EP 1 095 030 B1에 상응함)에 공지된 멜라민 폴리포스페이트를 사용하여 제공하는 것이 바람직하다.
- [0148] 20 내지 200, 특히 40 내지 150의 평균 축합도를 갖고, 인 원자의 mole당 1.1 mol 내지 2.0 mol, 특히 1.2 mol 내지 1.8 mol의 멜라민 함량을 갖는 멜라민 폴리포스페이트를 사용하여 제공하는 것이 바람직하다.
- [0149] 또한 > 20의 평균 축합도 (수-평균)를 갖는 멜라민 폴리포스페이트를 사용하여 제공하는 것이 또한 바람직하고, 이의 붕괴 온도는 320°C 초과이고, 1,3,5-트리아진 화합물 대 이의 인의 몰 비는 1.1 미만, 특히 0.8 내지 1.0 이고, 이의 25°C에서 물 중 10% 슬러리의 pH는 5 이상, 바람직하게는 5.1 내지 6.9이다.
- [0150] 추가로 바람직한 실시형태에서, 성분 C, D, E 및 F는 미립자 형태이고, 여기서, 중간 입자 크기 (d_{50})는 1 내지 100 μm 이다.
- [0151] 성분 G로서 본 발명에 따라 첨가된 입체 장애 페놀은 자체 공지된 항산화제이다.
- [0152] 성분 G로서 바람직하게 사용되는 항산화제는 알킬화 모노페놀, 예를 들면, 2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀 또는 2,6-디-3급-부틸-4-메톡시페놀; 입체 장애 알킬티오메틸페놀, 예를 들면, 2,4-디옥틸티오메틸-6-3급-부틸페놀, 입체 장애 하이드록실화 티오디페닐 에테르, 예를 들면, 2,2'-티오비스(6-3급-부틸-4-메틸페놀), 4,4'-티오비스

(6-3급-부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-3급-부틸-2-메틸페놀), 4,4'-티오비스(3,6-디-2급-아밀페놀), 4,4'-비스(2,6-디메틸-4-하이드록시페닐) 디설파이드; 입체 장애 알킬리덴비스페놀, 예를 들면, 2,2'-메틸렌비스(6-3급-부틸-4-메틸페놀; 입체 장애 벤질페놀, 예를 들면, 3,5,3',5'-테트라-3급-부틸-4,4'-디하이드록시디벤질 에테르; 입체 장애 하이드록시벤질화 말로네이트, 예를 들면, 디옥타데실-2,2-비스(3,5-디-3급-부틸-2-하이드록시-벤질)말로네이트; 입체 장애 하이드록시벤질 방향족, 예를 들면, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급-부틸)-4-하이드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,4-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 2,4,6-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)페놀; 입체 장애 페놀성 트리아진 화합물, 예를 들면, 2,4 비스옥틸머캅토-6-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진; 입체 장애 페놀 벤질포스포네이트, 예를 들면, 디메틸 2,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트; 알킬 N-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)카바메이트; β -(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산과 일가- 또는 다가 알콜과의 에스테르; β -(5-3급-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)프로피온산과 일가- 또는 다가 알콜과의 에스테르; β -(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시페닐)-프로피온산과 일가- 또는 다가 알콜과의 에스테르; 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐아세트산과 일가- 또는 다가 알콜과의 에스테르; β -(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산의 아마이드, 예를 들면 N,N'-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐)헥사메틸렌디아민, N,N'-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐)트리메틸렌디아민 또는 N,N'-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐)하이드라진이다.

- [0153] 본 발명에 따라 성분 H로서 첨가된 유기 포스파이트 및/또는 유기 포스포나이트는 공동-안정화제(costabilizer)이고, 이는 항산화제로 자체 공지되어 있다.
- [0154] 유기 포스파이트는 R이 1가 유기 라디칼인 일반 화학식 $P(OR)_3$ 을 갖는다.
- [0155] 유기 포스포나이트는 R 및 R'가 1가 유기 라디칼인 일반 화학식 $PR'(OR)_2$ 를 갖는다.
- [0156] 적합한 유기 포스파이트의 예는 트리아릴 포스파이트, 디아릴 알킬 포스파이트, 아릴 디알킬 포스파이트, 트리알킬 포스파이트이다.
- [0157] 트리아릴 포스파이트의 예는 트리페닐 포스파이트, 특히 트리스(노닐페닐) 포스파이트 또는 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐) 포스파이트이다.
- [0158] 디아릴 알킬 포스파이트의 예는 디페닐 알킬 포스파이트, 특히 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐) 메틸 포스파이트 또는 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐) 에틸 포스파이트이다.
- [0159] 아릴 디알킬 포스파이트의 예는 페닐 디알킬 포스파이트이다.
- [0160] 트리알킬 포스파이트의 예는 C_{12} - C_{18} -트리알킬 포스파이트, 특히 트리라우릴 포스파이트 또는 트리옥타데실 포스파이트이다.
- [0161] 추가로 적합한 유기 포스파이트의 예는 펜타에리트리톨 디포스파이트, 예를 들면, 디스테아릴펜타에리트리톨 디포스파이트, 디이소데실펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 디이소데실옥시펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트 또는 비스(2,4,6-트리스(3급-부틸페닐))펜타에리트리톨 디포스파이트이다.
- [0162] 추가로 적합한 오가노포스파이트는 트리스테아릴소르비톨 트리포스파이트, 2,2',2''-니트릴로-[트리에틸트리스(3,3',5,5'-테트라-3급-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일) 포스파이트] 또는 2-에틸헥실-(3,3',5,5'-테트라-3급-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일) 포스파이트이다.
- [0163] 본 발명에 따라 사용되는 유기 포스포나이트는 성분 H로서 바람직하게는 화학식 IV의 것들이다:
- [0164] 화학식 (IV)
- [0165] $R_4-[P(OR_5)_2]_p$
- [0166] 상기 화학식 (IV)에서,
- [0167] R_4 는 모노- 또는 다가 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 유기 라디칼이고,

[0168] R₅는 화학식 (V)의 구조이다:

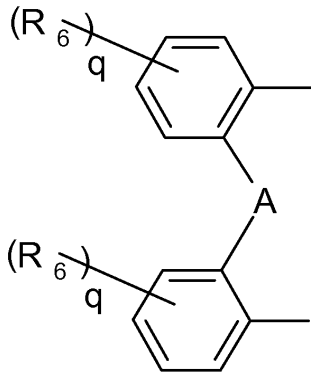
[0169] 화학식 (V)



[0170]

[0171] 2개의 R₅ 라디칼은 구조 (VI)의 브릿징 그룹을 형성한다:

[0172] 화학식 (VI)



[0173]

[0174] 상기 화학식 (VI)에서,

[0175] A는 직접 결합, O, S, 선형 또는 분지형 C₁₋₁₈-알킬렌, 선형 또는 분지형 C₁₋₁₈-알킬리덴이고,

[0176] R₆은 독립적으로 선형 또는 분지형 C₁₋₁₂-알킬, 선형 또는 분지형 C₁₋₁₂-알콕시 및/또는 C₅₋₁₂-사이클로알킬이고,

[0177] q는 0 내지 5이고,

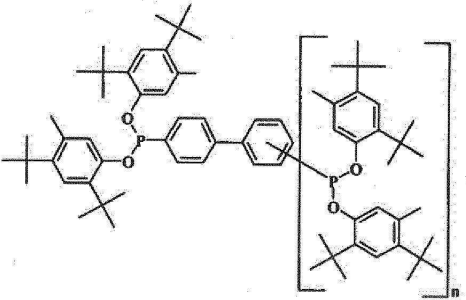
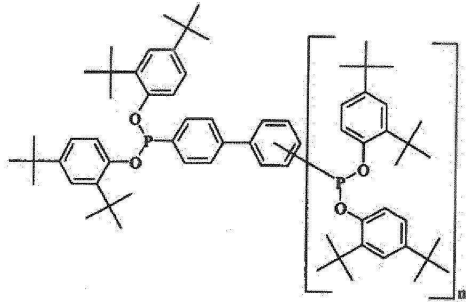
[0178] p는 1 내지 4이다.

[0179] 성분 H로서, 화학식 IV의 포스포나이트를 사용하여 제공하는 것이 바람직하고, 여기서, R₄ 라디칼은 선형 또는 분지형 C₄₋₁₈-알킬, 선형 또는 분지형 C₄₋₁₈ 알킬렌, C₅₋₁₂ 사이클로알킬, C₅₋₁₂-사이클로알킬렌, C₆₋₂₄-아릴 또는 -헤테로아릴, C₆₋₂₄ 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이고, 이는 임의로 또한 추가 치환될 수 있고, R₅는 화학식 (V) 또는 (VI)의 라디칼이고, R₆은 독립적으로 선형 또는 분지형 C₁₋₈-알킬, 선형 또는 분지형 C₁₋₈-알콕시 또는 사이클로헥실이고, A는 직접 결합, O, 선형 또는 분지형 C₁₋₈ 알킬렌, 선형 또는 분지형 C₁₋₈-알킬리덴이고, q는 0 내지 3이고, p는 1 내지 3이다.

[0180] 성분 H로서, 화학식 IV의 포스포나이트를 사용하는 것을 제공하는 것이 특히 바람직하고, 여기서, R₄ 라디칼은 사이클로헥실, 페닐, 페닐렌, 비페닐 또는 비페닐렌이고, R₅는 화학식 V 또는 VI의 라디칼이고, R₆은 독립적으로 선형 또는 분지형 C₁₋₈-알킬, 선형 또는 분지형 C₁₋₈ 알콕시 또는 사이클로헥실이고, A는 직접 결합, O 또는 선형 또는 분지형 C₁₋₆-알킬리덴이고, q는 1 내지 3이고, p는 1 또는 2이다.

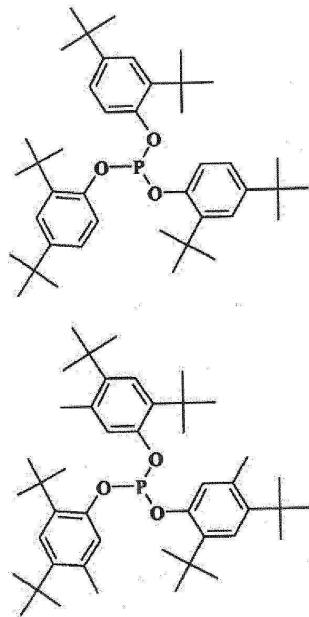
[0181] 특히 바람직한 성분 H는, 상기 정의를 기초로 하여, 방향족 또는 헤테로방향족, 예를 들면, 벤젠, 비페닐 에테르 또는 디페닐 에테르와 인 트리할라이드, 바람직하게는 인 트리클로라이드를, 프리델-크래프트(Friedel-Crafts) 촉매, 예를 들면, 알루미늄 클로라이드, 아연 클로라이드 또는 철 클로라이드의 존재하에 프리델-크래프트 반응시키고, 후속적으로 V 또는 VI 라디칼의 모 페놀과 반응시켜 제조된 화합물이다. 또한 여기에 명시적으로 과잉 인 트리할라이드 및 상기한 페놀로부터 상기 반응 순서의 결과인 포스포이트와의 혼합물이 포함된다.

[0182] 이들 그룹 유기 포스포나이트로부터, 하기 화학식의 화합물을 제공하는 것이 바람직하다:



[0183]

[0184] 여기서, n은 0 또는 1일 수 있고, 이들 혼합물은 임의로 또한 하기 화합물의 비율을 추가로 포함할 수 있다:



[0185]

[0186] 매우 특히 바람직한 성분 H는 1,1-비페닐-4,4'-디일비스포스포나이트이고, 이들 중에서, 특히 테트라키스(2,4-디-3급-부틸페닐) [1,1-비페닐]-4,4'-디일비스포스포나이트 (P-EPQ)이다.

[0187] 성분 G로서, N,N'-비스[3-(3',5'-디-3급-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오닐]헥사메틸렌디아민 (예를 들면, Irganox[®] 1098, BASF)을, 성분 H로서, 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐) 포스파이트 (예를 들면, Irgaphos[®] 168, BASF)를 사용하는 것을 제공하는 것이 특히 바람직하다.

[0188] 성분 G로서, N,N'-비스[3-(3',5'-디-3급-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오닐]헥사메틸렌디아민 (예를 들면, Irganox[®] 1098, BASF) 및, 성분 H로서, 테트라키스(2,4-디-3급-부틸페닐) [1,1-비페닐]-4,4'-디일비스포스포나이트 (예를 들면, Sandostab[®] P-EPQ, Clariant)를 사용하는 것을 제공하는 것이 특히 바람직하다.

[0189] 본 발명의 폴리아미드 조성물은 또한 추가 첨가제를 성분 J로서 포함할 수 있다. 본 발명의 정황에서 바람직한

성분 J는 추가로 입체 장애 페놀이 아닌 항산화제, UV 안정화제, 감마선 안정화제, 가수분해 안정화제, 유기 포스파이트가 아닌 항산화제용 공동-안정화제, 정전기방지제, 유화제, 조색제, 가소제, 가공조제, 충격 조절제, 염료, 안료 및/또는 성분 C, D, E, F 및 I 이외의 추가 난연제이다.

- [0190] 이들은 특히 포스페이트, 예를 들어 멜라민 폴리(금속 포스페이트)를 포함한다. 이러한 목적을 위한 바람직한 금속은 주기율표의 메인 그룹(main group) 2, 메인 그룹 3, 전이 그룹(transition group) 2, 전이 그룹 4 및 전이 그룹 VIIIA의 원소, 및 또한 세륨 및/또는 란타넘이다.
- [0191] 멜라민 폴리(금속 포스페이트)는 바람직하게는 멜라민 폴리(아연 포스페이트), 멜라민 폴리(마그네슘 포스페이트) 및/또는 멜라민 폴리(칼슘 포스페이트)이다.
- [0192] $(\text{멜라민})_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2$, $(\text{멜라민})_2\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$, $(\text{멜라민})_2\text{Zn}(\text{HPO}_4)_2$, $(\text{멜라민})_3\text{Al}(\text{HPO}_4)_3$, $(\text{멜라민})_2\text{Mg}(\text{P}_2\text{O}_7)$, $(\text{멜라민})_2\text{Ca}(\text{P}_2\text{O}_7)$, $(\text{멜라민})_2\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)$, $(\text{멜라민})_3\text{Al}(\text{P}_2\text{O}_7)_{3/2}$ 를 제공하는 것이 바람직하다.
- [0193] 이좌배위자(bidentate) 하이드로겐포스페이트 또는 피로포스페이트 리간드를 갖는 배위 위치로서 4가- 또는 6가 금속 원자를 갖는 콤플렉스 음이온을 포함한 하이드로겐포스파토- 또는 피로포스파토메탈레이트로 공지된 멜라민 폴리(금속 포스페이트)를 제공하는 것이 바람직하다.
- [0194] 축합된 포스페이트의 멜라민-삽입된 알루미늄, 아연 또는 마그네슘 염을 제공하는 것이 또한 바람직하고, 비스멜라민 아연디포스페이트 및/또는 비스멜라민 알루미늄트리포스페이트가 매우 특히 바람직하다.
- [0195] 제5 메인 그룹의 옥소 산의 음이온을 갖는 주기율표의 메인 그룹 2, 메인 그룹 3, 전이 그룹 2, 전이 그룹 4 및 전이 그룹 VIIIA의 원소 및 세륨 및/또는 란타넘의 염을 추가로 제공하는 것이 바람직하다 (포스페이트, 피로포스페이트 및 폴리포스페이트).
- [0196] 알루미늄 포스페이트, 알루미늄 모노포스페이트, 알루미늄 오르토포스페이트 (AlPO_4), 알루미늄 하이드로겐포스페이트 ($\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$) 및/또는 알루미늄 디하이드로겐포스페이트를 제공하는 것이 바람직하다.
- [0197] 칼슘 포스페이트, 아연 포스페이트, 티타늄 포스페이트 및/또는 철 포스페이트를 제공하는 것이 또한 바람직하다.
- [0198] 칼슘 하이드로겐포스페이트, 칼슘 하이드로겐포스페이트 디하이드레이트, 마그네슘 하이드로겐포스페이트, 티타늄 하이드로겐포스페이트 (TIHC) 및/또는 아연 하이드로겐포스페이트를 제공하는 것이 바람직하다.
- [0199] 알루미늄 디하이드로겐포스페이트, 마그네슘 디하이드로겐포스페이트, 칼슘 디하이드로겐포스페이트, 아연 디하이드로겐포스페이트, 아연 디하이드로겐포스페이트 디하이드레이트 및/또는 알루미늄 디하이드로겐포스페이트를 제공하는 것이 바람직하다.
- [0200] 칼슘 피로포스페이트, 칼슘 디하이드로겐피로포스페이트, 마그네슘 피로포스페이트, 아연 피로포스페이트 및/또는 알루미늄 피로포스페이트를 제공하는 것이 특히 바람직하다.
- [0201] 상기한 포스페이트 및 다른 및 유사한 포스페이트를 공급하고, 예를 들면, J.M. Huber Corporation, USA에 의해, Safire[®] Products로서 공급하고; 이들은, 예를 들어, APP Type II, AMPP, MPP, MPyP, PiPyP, PPaz, Safire[®] 400, Safire[®] 600, EDAP 제품을 그 중에서도 포함한다.
- [0202] 추가 포스페이트는, 예를 들면, JP-A-2004204194, DE A-102007036465 및 EP-A-3133112에 언급된 것들이고, 이는 명시적으로 사용가능한 성분 I에 포함된다.
- [0203] 추가 첨가제는 폴리아미드 조성물에 첨가제로서 자체 공지되어 있고, 단독으로 또는 혼합물로 또는 마스터배치의 형태로 사용될 수 있다.
- [0204] 상기한 성분 A, B, C, D, E, F, G, H 및 임의로 I 및/또는 J는 광범위한 상이한 배합물로 프로세싱되어 본 발명의 난연성 폴리아미드 조성물을 제공할 수 있다. 예를 들어, 중축합의 시작 또는 말기에서 또는 후속적인 컴파운딩 조작에서, 성분을 폴리아미드 용융물로 혼합하는 것이 가능하다. 추가로, 개별적인 성분을 후기 스테이지에서야 비로소 첨가하는 프로세싱 조작이 있다. 이는 특히 안료 또는 첨가제 마스터배치를 사용하는 경우에 실행된다. 또한 성분, 특히 가루 형태로 중합체 펠렛에 적용하는 것이 가능하고, 이는 드럼 적용에 의한 건조 조작의 결과로서 가온될 수 있다.

- [0205] 또한 본 발명의 폴리아미드 조성물의 성분 중 2개 이상을 폴리아미드 매트릭스에 도입하기 전에 혼합에 의해 배합할 수 있다. 여기에서 종래의 혼합 유닛을 사용할 수 있고, 여기서, 성분을 적합한 믹서에서, 예를 들면 0 내지 300℃에서 0.01 내지 10 시간 동안 혼합한다.
- [0206] 또한 펠릿을 제조하기 위해 본 발명의 폴리아미드 조성물의 성분 중 2개 이상을 사용할 수 있고, 이어서, 이를 폴리아미드 매트릭스도 도입할 수 있다.
- [0207] 이러한 목적을 위해, 본 발명의 폴리아미드 조성물 중 2개 이상의 성분을 적합한 믹서 또는 디쉬 펠릿화기(dish pelletizer)에서 펠릿화 조제 및/또는 바인더로 프로세싱하여 펠릿을 제공할 수 있다.
- [0208] 첫번째로 형성된 조 생성물(crude product)을 적합한 건조기에서 건조시키거나 열-처리하여 추가로 그레인(grain) 크기를 증가시킬 수 있다.
- [0209] 본 발명의 폴리아미드 조성물 또는 이의 2개 이상의 성분을, 하나의 실시형태에서, 롤 압밀(roll compaction)에 의해 제조할 수 있다.
- [0210] 본 발명의 폴리아미드 조성물 또는 이의 2개 이상의 성분을, 하나의 실시형태에서, 성분을 혼합, 압출, 초핑(chopping) (및 임의로 파쇄(crushing) 및 분류(classifying)) 및 건조 (및 임의로 코팅)하여 제조할 수 있다.
- [0211] 본 발명의 폴리아미드 조성물 또는 이의 2개 이상의 성분을, 하나의 실시형태에서, 분무 과립화로 제조할 수 있다.
- [0212] 본 발명의 난연성 중합체 성형 화합물은 바람직하게는 펠릿 형태, 예를 들면 압출물 또는 화합물 형태이다. 펠릿화 물질은 바람직하게는 원형, 타원형 또는 불규칙한 공간을 갖는 원통형, 비드 형태, 쿠션 형태, 입방체 형태, 직육면체 형태 또는 프리즘 형태이다.
- [0213] 펠릿화 물질의 전형적인 길이-대-직경 비는 1:50 대 50:1, 바람직하게는 1:5 대 5:1이다.
- [0214] 펠릿화 물질은 바람직하게는 0.5 내지 15 mm, 보다 바람직하게는 2 내지 3 mm의 직경, 및 바람직하게는 0.5 내지 15 mm, 보다 바람직하게는 2 내지 5 mm의 길이를 갖는다.
- [0215] 본 발명은 또한 성분 A, B, C, D, E, F, G 및 H 및 임의로 성분 I 및/또는 J를 포함하는 상기한 난연성 폴리아미드 조성물로부터 제조된 성형품을 제공한다.
- [0216] 본 발명의 성형품은 임의의 목적하는 형상 및 형태일 수 있다. 이들의 예는 임의의 목적하는 성형 프로세스, 특히 사출 성형 또는 압출로 본 발명의 난연성 폴리아미드 성형 화합물로부터 수득할 수 있는 섬유, 필름 또는 성형체이다.
- [0217] 본 발명의 난연성 폴리아미드 성형체는 임의의 목적하는 성형 방법으로 제조할 수 있다. 이들의 예는 난연성 폴리아미드 성형 화합물을 사용하여 비교적 높은 온도에서 사출 성형, 압착, 발포 사출 성형, 내부 가스 압력 사출 성형, 취입 성형, 필름 주조, 캘린더링(calendering), 라미네이팅 또는 코팅이다.
- [0218] 성형품은 바람직하게는 사출 성형품 또는 압출물이다.
- [0219] 본 발명의 난연성 폴리아미드 조성물은 섬유, 필름 및 성형체의 제조, 특히 전기 및 전자 부문에서의 적용에 적합하다.
- [0220] 본 발명은 바람직하게는 플러그 커넥터, 전력 분배기에서 전류-베어링 성분 (잔류 전류 보호), 인쇄 회로 기판, 포팅 화합물, 전원 커넥터, 회로 차단기, 램프 하우징, LED 하우징, 커패시터 하우징, 코일 소자 및 통풍기, 접지 접촉(grounding contacts), 플러그, 인/온 인쇄 회로 기판, 플러그용 하우징, 케이블, 연성 회로 기판, 휴대전화용 충전 케이블, 모터 커버 또는 텍스타일 코팅에서 또는 이들을 위한 본 발명의 난연성 폴리아미드 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0221] 본 발명은 또한 바람직하게는 전기/전자 부문을 위한, 특히 인쇄 회로 기판의 부분, 하우징, 필름, 와이어, 스위치, 분배기, 계전기, 레지스터, 커패시터, 코일, 램프, 다이오드, LED, 트랜지스터, 커넥터, 조절기, 기억 소자 및 센서를 위한 컴포넌트의 형태, 넓은-영역 컴포넌트, 특히 개폐 장치 캐비닛을 위한 하우징 컴포넌트의 형태 및 요구되는 기하학을 갖는 복잡한 배치 컴포넌트의 형태의 성형체의 제조를 위한 본 발명의 난연성 폴리아미드 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0222] 본 발명의 성형체의 벽 두께는 전형적으로 10 mm 이하로 존재할 수 있다. 특히 적합한 성형체는 1.5 mm 미만의

벽 두께, 보다 바람직하게는 1 mm 미만의 벽 두께 및 특히 바람직하게는 0.5 mm 미만의 벽 두께를 갖는 것들이다.

[0223] 하기 실시예는 본 발명을 제한하지 않고 본 발명을 설명한다.

[0224] 1. 사용되는 성분

[0225] 시판 폴리아미드 (성분 A):

[0226] 나일론-6,6 (PA 6,6-GV; 255-260°C의 용융 범위): Ultramid[®] A27 (BASF)

[0227] 나일론-6 (217-222°C의 용융 범위): Durethan[®] B29 (Lanxess)

[0228] 나일론-6T/6,6 (310-320°C의 용융 범위): Vestamid[®] HAT plus 1000 (Evonik)

[0229] 유리 섬유 (성분 B):

[0230] PPG HP 3610 유리 섬유, 직경 10 μm, 길이 4.5 mm (제조원: PPG, NL)

[0231] 난연제 FM 1 (성분 C, D 및 E):

[0232] US 7,420,007 B2의 실시예 3에 따라 제조된 0.9 mol%의 알루미늄 에틸부틸포스피네이트 및 0.5 mol%의 알루미늄 에틸포스포네이트를 포함하는 디에틸포스핀산의 알루미늄 염

[0233] 난연제 FM 2 (성분 C, D 및 E):

[0234] US 7,420,007 B2의 실시예 4에 따라 제조된 2.7 mol%의 알루미늄 에틸부틸포스피네이트 및 0.8 mol%의 알루미늄 에틸포스포네이트를 포함하는 디에틸포스핀산의 알루미늄 염

[0235] 난연제 FM 3 (성분 C, D 및 E):

[0236] US 7,420,007 B2에 따른 프로세스에 의해 제조된 0.5 mol%의 알루미늄 에틸부틸포스피네이트 및 0.05 mol%의 알루미늄 에틸포스포네이트를 포함하는 디에틸포스핀산의 알루미늄 염

[0237] 난연제 FM 4 (성분 C, D 및 E):

[0238] US 7,420,007 B2에 따른 프로세스에 의해 제조된 10 mol%의 알루미늄 에틸부틸포스피네이트 및 5 mol%의 알루미늄 에틸포스포네이트를 포함하는 디에틸포스핀산의 알루미늄 염

[0239] 난연제 FM 5 (성분 C):

[0240] DE 196 07 635 A1의 실시예 1과 유사하게 제조된 디에틸포스핀산의 알루미늄 염

[0241] 난연제 FM 6 (성분 C 및 E):

[0242] 8.8 mol%의 알루미늄 에틸포스포네이트를 포함하는 디에틸포스핀산의 알루미늄 염

[0243] 난연제 FM 7 (성분 I):

[0244] DE 102011120216 A1의 실시예 1에 따라 제조된 포스포산의 알루미늄 염

[0245] 난연제 FM 8 (성분 F):

[0246] WO 2000/002869 A1의 실시예에 따라 제조된 멜라민 폴리포스페이트

[0247] 난연제 FM 9 (본 발명 이외):

[0248] WO 2000/002869 A1과 유사하게 제조된 18의 평균 축합도를 갖는 멜라민 폴리포스페이트

[0249] 항산화제 (성분 G)

[0250] N,N'-비스[3-(3',5'-디-3급-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오닐]헥사메틸렌디아민 (Irganox[®] 1098, BASF)

[0251] 공동-안정화제 H 1 (성분 H)

[0252] 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐) 포스파이트 (Irgaphos[®] 168, BASF)

- [0253] 공동-안정화제 H 2 (성분 H)
- [0254] 테트라키스(2,4-디-3급-부틸페닐) [1,1-비페닐]-4,4'-디일비스포스포나이트 (Sandostab[®] P EPQ, Clariant)
- [0255] 2. 난연성 폴리아미드 성형 화합물의 제조, 가공 및 시험
- [0256] 난연제 성분을 향산화제 및 공동-안정화제와 표에 명시된 비로 혼합하고, 2-축 압출기 (Leistritz ZSE 27/44D)의 측면 유입구를 통해 PA 6,6 내로 260 내지 310℃의 온도에서 또는 PA 6 내로 250 내지 275℃에서 또는 PA 6T/6,6 내로 310 내지 330℃에서 도입하였다. 유리 섬유를 두번째 측면 유입구를 통해 첨가하였다. 균질화된 중합체 가닥을 빼내고(drawn off), 수욕(water)에서 냉각하고, 이어서, 펠릿화하였다.
- [0257] 충분한 건조 후, 성형 화합물을 사출 성형 기계 (Arburg 320 C Allrounder) 상에서 250 내지 320℃의 용융 온도에서 시험편으로 프로세싱하고, UL 94 시험 (Underwriter Laboratories)을 사용하여 난연성에 대해 시험하고 분류하였다. 분류 뿐만 아니라, 잔염 시간(afterflame time)을 또한 기록하였다.
- [0258] 성형 화합물의 유동성을 용융 용적 유동 지수 (MVR)를 275℃/2.16 kg에서 확인하여 측정하였다. 더 높은 MVR 값은 사출 성형 프로세스에서 더 우수한 유동성을 의미한다. 그러나, MVR 값의 유의한 상승은 또한 중합체 열화를 나타낼 수 있다.
- [0259] 성형품의 비교 추적 지수를 국제 전기 표준 회의 규격 IEC-60112/3에 따라서 측정하였다.
- [0260] 글로우 와이어 가연성 지수 (GWFI index)는 표준 IEC-60695-2-12에 따라 측정하였다.
- [0261] 성형물의 색상을 시각적으로 평가하였다.
- [0262] 각 시리즈의 모든 시험은, 달리 나타내지 않는 한, 비교가능성에 대해 동일한 조건 (예를 들면, 온도 프로그램, 스크류 기하학 및 사출 성형 파라미터)하에 수행하였다.
- [0263] PA 6,6을 사용한 실시예 1-6, 1a, 1b, 5a 및 비교 실시예 C1-C8
- [0264] PA 6,6 성형 화합물을 사용한 실험 결과를 하기 표 1에 제시된 실시예에 열거한다. 모든 양은 중량%로서 기록하고, 난연제, 첨가제 및 강화물을 포함하는 폴리아미드 성형 화합물을 기초로 한다.

표 1

표 1: PA 6,6 GF 30 시험 결과 (1-6 본 발명; C1-C8 비교; n.d. = 측정되지 않음)

실시에 번호	1	2	3	4	5	6	1a	1b	5a	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
A: 나일론-66	52.8	52.2	52.2	52.8	54.78	52.8	52.8	49.8	49.8	52.8	52.8	52.8	57.8	52.8	52.9	52.9	53.0
B: HP3610 유리 섬유	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
C+D+E: FM 1	12	-	-	-	-	-	8	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 2	-	12	-	-	10	12	-	-	10	-	-	12	12	17	12	12	12
C+D+E: FM 3	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 4	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C: FM5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-
C+E: FM 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-
I: FM 7	-	-	-	-	0.02	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-
F: FM 8	5	5	5	5	5	5	9	4	5	5	5	-	-	-	5	5	5
비교: FM 9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-
G: 황산화제	0.1	0.7	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-
H 1: 공동-안정화제	0.1	0.1	0.7	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	-
H 2: 공동-안정화제	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
UL94 0.4 mm/시간 [sec]	V-0/20	V-0/15	V-0/35	V-0/20	V-0/10	V-0/15	V-0/22	V-0/22	V-0/4	V-0/45	V-0/40	n.d.	V-2/95	V-1/80	V-0/20	V-0/20	V-0/20
GWFI [°C]	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	n.d.	850	900	960	960	960
MVR [cm ³ /10 min.]	4	3	5	4	3.4	2.5	3.6	3.8	3.6	6	6	n.d.	6	6	12	6	14
색상	백색	백색	백색	백색	백색	백색	백색	백색	백색	백색	백색	n.d.	백색	백색	백색	황색	황색
CTI [볼트]	600	600	600	600	600	600	600	600	600	500	500	n.d.	600	600	600	550	500

실시에 1 내지 6, 1a, 1b 및 5a의 본 발명의 폴리아미드 조성물은 0.4 mm에서 UL94 V-0 발화 등급(fire class)을 달성하고, 동시에 CTI 600 볼트 및 GWFI 960°C를 갖고, 변색을 나타내지 않는 성형 화합물이다. 실시에 5 및 5a에서 성분 I의 첨가는 감소된 잔여 시간으로 표현된 또다른 난연성의 개선을 야기한다.

비교 실시예 C1에서 성분 D 및 E의 생략은 연장된 잔여 시간 뿐만 아니라 또한 실시예 1-4와 비교하여 증가된 MVR 값 및 CTI 값의 감소를 야기하였다.

비교 실시예 C2에서 성분 D의 생략은 연장된 잔여 시간 뿐만 아니라 또한 실시예 1-4와 비교하여 증가된 MVR 값 및 CTI 값의 감소를 야기하였다.

비교 실시예 C3에서 성분 F의 더 낮은 축합도를 갖는 성분으로의 대체는 폴리아미드 가닥이 제조 과정에서 발포

되고, 측정을 착수할 수 없는 결과를 가져왔다.

- [0270] 비교 실시예 C4에서 성분 F의 생략은 실시예 2와 비교하여 방화 등급(fire protection class)의 저하 뿐만 아니라 또한 증가된 MVR 값 및 감소된 GWFI 값을 야기하였다.
- [0271] 비교 실시예 C5에서, 실시예 C4와 비교하여 성분 C, D 및 E의 농도 증가는 방화 등급의 개선을 성취하였다. 그러나, 이러한 폴리아미드 조성물은 여전히 실시예 2와 비교하여 더 낮은 방화 등급 및 증가된 MVR 값 및 감소된 GWFI 값을 나타내었다.
- [0272] 비교 실시예 C6에서, 성분 H의 생략시, 뚜렷하게 상승된 MVR 값을 실시예 2와 비교하여 발견하였다.
- [0273] 비교 실시예 C7에서 성분 G의 생략시, 증가된 MVR 값 및 감소된 CTI 및 GWFI 값을 실시예 2와 비교하여 확인하였다. 또한, 제조시 성형품의 색상에 뚜렷한 변화가 있었다.
- [0274] 비교 실시예 C8에서 성분 G 및 H의 생략시, 증가된 MVR 값 및 감소된 CTI 값을 실시예 2와 비교하여 확인하였다. 추가로, 또한 여기에서도 제조시 성형품의 색상에 뚜렷한 변화가 있었다.
- [0275] PA 6을 사용한 실시예 7-12 및 비교 실시예 C9-C16
- [0276] PA 6 성형 화합물을 사용한 실험 결과를 하기 표에 제시된 실시예에 열거한다. 모든 양은 중량%로서 기록하고, 난연제, 첨가제 및 강화물을 포함하는 폴리아미드 성형 화합물을 기초로 한다.

표 2

표 2: PA 6 GF 30 시험 결과 (7-12 본 발명; C9-C16 비교; n.d. = 측정되지 않음)

실시에 번호	7	8	9	10	11	12	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16
A: 나일론-6	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	57.8	52.8	52.9	52.9	53.0
B: HP3610 유리 섬유	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
C+D+E: FM 1	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 2	-	12	-	-	10	12	-	-	12	12	17	12	12	12
C+D+E: FM 3	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 4	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C: FM 5	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-
C+E: FM 6	-	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-
I: FM 7	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F: FM 8	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-	-	5	5	5
비교: FM 9	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-
G: 황산화제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-
H 1: 공동-안정화제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	-
H 2: 공동-안정화제	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
UL94 0.4 mm/시간 [sec.]	V-0/26	V-0/21	V-0/40	V-0/25	V-0/11	V0/22	V0/47	V-0/45	n.d.	V-2/102	V-1/87	V-0/27	V-0/26	V-0/27
GWFI [°C]	960	960	960	960	960	960	960	960	n.d.	850	900	960	660	560
MVR [cm ³ /10 min.]	8	7	9	8	7.5	7	10	9	n.d.	10	10	16	10	18
색상	백색	백색	백색	백색	백색	백색	백색	백색	n.d.	백색	백색	백색	황색	황색
CTI [볼트]	600	600	600	600	600	600	500	500	n.d.	600	600	600	550	500

[0277]

[0278]

실시에 7 내지 12의 본 발명의 폴리아미드 조성물은 0.4 mm에서 UL94 V-0 발화 등급을 달성하고, 동시에 CTI 600 볼트 및 GWFI 960°C를 갖고, 변색을 나타내지 않는 성형 화합물이다. 실시에 11에서 성분 I의 첨가는 감소된 잔여 시간으로 표현된 또다른 난연성의 개선을 야기한다.

[0279]

비교 실시에 C9에서 성분 D 및 E의 생략은 연장된 잔여 시간 뿐만 아니라 또한 실시에 7-10과 비교하여 증가된 MVR 값 및 CTI 값의 감소를 야기하였다.

[0280]

비교 실시에 C10에서 성분 D의 생략은 연장된 잔여 시간 뿐만 아니라 또한 실시에 7-10과 비교하여 증가된 MVR 값 및 CTI 값의 감소를 야기하였다.

[0281]

비교 실시에 C11에서 성분 F의 더 낮은 축합도를 갖는 성분으로의 대체는 폴리아미드 가닥이 제조 과정에서 발

포되고, 측정을 착수할 수 없는 결과를 가져왔다.

- [0282] 비교 실시예 C12에서 성분 F의 생략은 실시예 8과 비교하여 방화 등급의 저하 뿐만 아니라 또한 증가된 MVR 값 및 감소된 GWFI 값을 야기하였다.
- [0283] 비교 실시예 C13에서, 실시예 C12와 비교하여 성분 C, D 및 E의 농도 증가는 방화 등급의 개선을 성취하였다. 그러나, 이러한 폴리아미드 조성물은 여전히 실시예 8과 비교하여 더 낮은 방화 등급 및 증가된 MVR 값 및 감소된 GWFI 값을 나타내었다.
- [0284] 비교 실시예 C14에서 성분 H의 생략시, 뚜렷하게 상승된 MVR 값을 실시예 8과 비교하여 발견하였다.
- [0285] 비교 실시예 C15에서 성분 G의 생략시, 증가된 MVR 값 및 감소된 CTI 및 GWFI 값을 실시예 8과 비교하여 확인하였다. 또한, 제조시 성형품의 색상에 뚜렷한 변화가 있었다.
- [0286] 비교 실시예 C16에서 성분 G 및 H의 생략시, 증가된 MVR 값 및 감소된 CTI 값을 실시예 8과 비교하여 확인하였다. 추가로, 또한 여기에서도 제조시 성형품의 색상에 뚜렷한 변화가 있었다.
- [0287] PA 6,6/PA6을 사용한 실시예 13-18 및 비교 실시예 C17-C24
- [0288] PA 6/PA 6,6 성형 화합물을 사용한 실험 결과를 하기 표에 제시된 실시예에 열거한다. 모든 양은 중량%로서 기록하고, 난연제, 첨가제 및 강화물을 포함하는 폴리아미드 성형 화합물을 기초로 한다.

표 3

표 3: PA 6/PA 6.6 GF 30 시험 결과 (13-18 본 발명; C17-C24 비교; n.d. 측정되지 않음)

실시에 번호	13	14	15	16	17	18	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24
A: 나일론-6,6	37.8	37.8	37.8	37.8	37.8	37.8	37.8	37.8	37.8	42.8	37.8	37.9	37.9	38.0
A: 나일론-6	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
B: HP3610 유리 섬유	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
C+D+E: FM 1	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 2	-	12	-	-	10	12	-	-	12	12	17	12	12	12
C+D+E: FM 3	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 4	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C: FM 5	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-
C+E: FM 6	-	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-
I: FM 7	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F: FM 8	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-	-	5	5	5
비교: FM 9	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-
G: 황산화제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-
H 1: 공동-안정화제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	-
H 2: 공동-안정화제	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
UL94 0.4 mm/시간 [sec.]	V-0/24	V-0/18	V-0/39	V-0/23	V-0/8	V0/17	V-0/47	V-0/45	n.d.	V-2/99	V-1/83	V-0/23	V-0/22	V-0/24
GWFI [°C]	960	960	960	960	960	960	960	960	n.d.	850	900	960	960	960
MVR [cm ³ /10 min.]	6	5	7	6	5.5	4.5	9	8	n.d.	8	8	14	8	16
색상	백색	백색	백색	백색	백색	백색	백색	백색	n.d.	백색	백색	백색	황색	황색
CTI [볼트]	600	600	600	600	600	600	500	500	n.d.	600	600	600	550	500

[0289]

[0290]

실시에 13 내지 18의 본 발명의 폴리아미드 조성물은 0.4 mm에서 UL94 V-0 발화 등급을 달성하고, 동시에 CTI 600 볼트 및 GWFI 960°C를 갖고, 변색을 나타내지 않는 성형 화합물이다. 실시에 17에서 성분 I의 첨가는 감소된 잔여 시간으로 표현된 또다른 난연성의 개선을 야기한다.

[0291]

비교 실시에 C17에서 성분 D 및 E의 생략은 연장된 잔여 시간 뿐만 아니라 실시에 13-16과 비교하여 또한 증가된 MVR 값 및 CTI 용적의 감소를 야기하였다.

[0292]

비교 실시에 C18에서 성분 D의 생략은 연장된 잔여 시간 뿐만 아니라 또한 실시에 13-16과 비교하여 증가된 MVR 값 및 CTI 값의 감소를 야기하였다.

[0293]

비교 실시에 C19에서 성분 F의 더 낮은 축합도를 갖는 성분으로의 대체는 폴리아미드 가닥이 제조 과정에서 발

포되고, 측정을 착수할 수 없는 결과를 가져왔다.

- [0294] 비교 실시예 C20에서 성분 F의 생략은 실시예 14와 비교하여 방화 등급의 저하 뿐만 아니라 또한 증가된 MVR 값 및 감소된 GWFI 값을 야기하였다.
- [0295] 비교 실시예 C21에서, 실시예 C20과 비교하여 성분 C, D 및 E의 농도 증가는 방화 등급의 개선을 성취하였다. 그러나, 이러한 폴리아미드 조성물은 여전히 실시예 14와 비교하여 낮은 방화 등급 및 증가된 MVR 값 및 감소된 GWFI 값을 나타내었다.
- [0296] 비교 실시예 C22에서 성분 H의 생략시, 뚜렷하게 상승된 MVR 값을 실시예 14와 비교하여 발견하였다.
- [0297] 비교 실시예 C23에서 성분 G의 생략시, 증가된 MVR 값 및 감소된 CTI 및 GWFI 값을 실시예 14와 비교하여 확인하였다. 또한, 제조시 성형품의 색상에 뚜렷한 변화가 있었다.
- [0298] 비교 실시예 C24에서 성분 G 및 H의 생략시, 증가된 MVR 값 및 감소된 CTI 값을 실시예 14와 비교하여 확인하였다. 추가로, 또한 여기에서도 제조시 성형품의 색상에 뚜렷한 변화가 있었다.
- [0299] PA 6T/6,6을 사용한 비교 실시예 C25-C31
- [0300] PA 6T/6,6 성형 화합물을 사용한 실험 결과를 하기 표에 제시된 실시예에 열거한다. 모든 양은 중량%로서 기록하고, 난연제, 첨가제 및 강화물을 포함하는 폴리아미드 성형 화합물을 기초로 한다.

표 4

표 4: PA 6T/6,6 GF 30 시험 결과 (n.d. = 측정되지 않음)

실시에 번호	C25	C26	C27	C28	C29	C31	C32
A: 폴리아미드 6T/6,6	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8
B: HP3610 유리 섬유	30	30	30	30	30	30	30
C+D+E: FM 1	-	-	12	-	-	-	-
C+D+E: FM 2	-	-	-	12	-	-	10
C+D+E: FM 3	-	-	-	-	12	-	-
C+D+E: FM 4	-	-	-	-	-	12	-
C: FM 5	12	-	-	-	-	-	-
C+E: FM 6	-	12	-	-	-	-	-
I: FM 7	-	-	-	-	-	-	2
F: FM 8	5	5	5	5	5	5	5
비교: FM 9	-	-	-	-	-	-	-
G: 항산화제	0.1	0.	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
H 1: 공동-안정화제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
UL 94 0.4 mm/시간 [sec.]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
GWFI [°C]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MVR [cm³/10 min.]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
색상	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CTI [볼트]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

[0301]

[0302]

비교 실시예 C25-C32로부터의 어떠한 PA 성형 화합물도 시험편을 생성하지 못하였는데, 그 이유는 PA 성형 화합물이 작업할(workable) 수 없는 상태로 발견되었기 때문이다. 폴리아미드 가닥이 제조 과정에서 발포되었고, 측정에 적합한 어떠한 시험편도 생성하지 못하였다.