



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월13일
 (11) 등록번호 10-1746414
 (24) 등록일자 2017년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 77/06 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)
 C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/524 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7022336
 (22) 출원일자(국제) 2012년01월09일
 심사청구일자 2014년08월11일
 (85) 번역문제출일자 2014년08월11일
 (65) 공개번호 10-2015-0035483
 (43) 공개일자 2015년04월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/CN2012/070128
 (87) 국제공개번호 WO 2013/104098
 국제공개일자 2013년07월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 W02009110480 A1*
 KR1020070120196 A*
 JP2007502891 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 킹파 사이언스 앤 테크놀로지 컴퍼니 리미티드
 중국 광저우 광저우 하이-테크 인더스트리얼 디벨
 록먼트 존 사이언스 시티 케펑 로드 33
 상하이 킹파 테크놀로지 디벨로퍼먼트 컴퍼니 리
 미티드
 중국 상하이 칭푸 디스트릭트 주지아지아오 인더
 스트리얼 파크 강위엔 로드 88호 (우:201714)
 (72) 발명자
룽 지에밍
 중국, 510663 광둥, 광저우 시티, 루어 강 디스트
 릿트, 광저우 하이테크 인더스트리얼 디벨로퍼먼트
 존, 사이언스 시티, 커펑 로드, 넘버 33
지양 수권
 중국, 510663 광둥, 광저우 시티, 루어 강 디스트
 릿트, 광저우 하이테크 인더스트리얼 디벨로퍼먼트
 존, 사이언스 시티, 커펑 로드, 넘버 33
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
윤재승, 이정현

전체 청구항 수 : 총 7 항

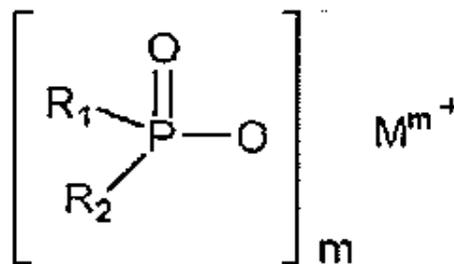
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물, 및 이의 제조 방법 및 용도**

(57) 요약

본원에서는 무할로겐 난연제 폴리아미드 조성물, 및 이의 제조 방법 및 용도가 개시된다. 그러한 무할로겐 난연제 폴리아미드 조성물은 35 내지 71.5%의 반-방향족 폴리아미드, 10 내지 35%의 난연제 및 0 내지 50%의 무기 강화 충전제로부터 제조되며, 반-방향족 폴리아미드의 말단 아미노기 함량은 80 내지 150 mol/t이다. 본 발명의 무할로겐 난연제 폴리아미드 조성물은 양호한 열 안정성을 지니며, 생산 중에 단지 소량의 가스를 방출하고; 금형 오염이 용이하게 형성되지 않고, 무할로겐 난연제 폴리아미드 조성물이 연속적으로 생산될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이 치평

중국, 510663 광둥, 광저우 시티, 루어 강 디스트릭트, 광저우 하이테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 사이언스 시티, 커핑 로드, 넘버 33

옌 시아

중국, 510663 광둥, 광저우 시티, 루어 강 디스트릭트, 광저우 하이테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 사이언스 시티, 커핑 로드, 넘버 33

마이 지예홍

중국, 510663 광둥, 광저우 시티, 루어 강 디스트릭트, 광저우 하이테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 사이언스 시티, 커핑 로드, 넘버 33

췌 지옌

중국, 510663 광둥, 광저우 시티, 루어 강 디스트릭트, 광저우 하이테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 사이언스 시티, 커핑 로드, 넘버 33

닝 카이권

중국, 510663 광둥, 광저우 시티, 루어 강 디스트릭트, 광저우 하이테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 사이언스 시티, 커핑 로드, 넘버 33

차이 통민

중국, 510663 광둥, 광저우 시티, 루어 강 디스트릭트, 광저우 하이테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 사이언스 시티, 커핑 로드, 넘버 33

명세서

청구범위

청구항 1

무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물로서,

질량 백분율로 다음 성분들, 즉,

39.5 내지 71.5%의 반-방향족 폴리아미드;

10 내지 28%의 난연제; 및

0 내지 50%의 무기 강화 충전제로부터 제조되며,

반-방향족 폴리아미드의 말단 아미노기의 함량이 88 내지 102mol/t이고, 반-방향족 폴리아미드의 고유 점도가 1.00dl/g 초과임을 특징으로 하고,

상기 반-방향족 폴리아미드가,

(1) 디카르복실산과 디아민을 반응시켜 반-방향족 폴리아미드 염을 수득하는 단계;

(2) 종결제와 촉매가 첨가되는 것을 요구하는 예비-중합을 원료로서 채취한 반-방향족 폴리아미드 염에 대해서 수행하여 폴리아미드의 예비-중합체를 수득하는 단계; 및

(3) 고체-상 점착성 부여 반응(solid-phase tackifying reaction) 또는 용융 점착성 부여 반응을 예비-중합체에 대해서 수행하여 반-방향족 폴리아미드를 수득하는 단계를 포함하는 방법에 의해서 제조되며,

디카르복실산이 45 내지 100%의 방향족 디카르복실산 및 0 내지 55%의 지방족 디카르복실산을 포함하며, 여기서, 백분율은 몰 백분율이고;

디아민이 지방족 디아민 또는 지환식 디아민인 방법에 의해서 제조되며,

상기 반-방향족 폴리아미드의 말단 카르복실기의 함량은 27 내지 40mol/t이고,

상기 촉매의 사용량이 상기 단계(2)에서의 반-방향족 폴리아미드 염의 0.01 내지 2 질량%이며,

상기 종결제의 사용량이 상기 단계(2)에서의 반-방향족 폴리아미드 염의 0.2 내지 10 질량%임을 특징으로 하는 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

방향족 디카르복실산이 테레프탈산, 이소프탈산, 2-메틸 테레프탈산, 2,5-디클로로-테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-바이페닐디카르복실산 또는 2,2'-바이페닐디카르복실산 중 하나 이상이며;

지방족 디카르복실산이 1,4-석신산, 1,6-아디프산, 1,8-수베르산, 1,9-아젤라산, 1,10-세박산, 1,11-운데칸산 또는 1,12-도데칸산 중 하나 이상이고;

지방족 디아민이 1,4-부탄디아민, 1,6-헥산디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,9-노난디아민, 1,10-데칸디아민, 1,11-운데크-디아민, 1,12-도데카메틸렌디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 3-메틸-1,5-펜탄디아민, 2,4-디메틸-1,6-헥산

디아민, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디아민, 2,4,4-트리메틸-1,6-헥산디아민, 2-메틸-1,8-옥탄디아민 또는 5-메틸-1,9-노난디아민 중 하나이며;

지환식 디아민이 사이클로헥산디아민, 메틸 사이클로헥산디아민 또는 4,4'-디아미노-디사이클로헥실 메탄 중 하나 이상임을 특징으로 하는 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

방향족 디카르복실산이 테레프탈산 또는 이소프탈산이고;

지방족 디카르복실산이 1,4-석신산 또는 1,6-아디프산이며;

지방족 디아민이 1,4-부탄디아민, 1,6-헥산디아민, 1,9-노난디아민 또는 1,10-데칸디아민 중 하나임을 특징으로 하는 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 촉매가 소듐 포스페이트, 소듐 포스파이트, 소듐 하이포포스파이트 또는 포타슘 포스파이트 중 하나이고;

상기 종결제가 부틸아민, n-헥실아민, n-데실아민, n-도데실아민, 아닐린 또는 사이클로헥실아민 중 하나인 것을 특징으로 하는 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서,

단계(2)에서의 예비-중합과 관련하여, 반응물들이 먼저 220℃에서 1 시간(h) 동안 반응하고, 이어서, 반응이 230℃ 및 2Mpa에서 2 시간 동안 수행되며;

단계(3)에서의 고체-상 점착성 부여 반응과 관련하여, 반응물들이 질소 대기하에 260℃에서 12 시간 동안 반응을 특징으로 하는 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 난연제가 디에틸 알루미늄 하이포포스파이트 및/또는 메틸 에틸 알루미늄 하이포포스파이트이고;

상기 무기 강화 충전제가 탄소 섬유, 유리 섬유, 포타슘 티타네이트 섬유, 유리 마이크로비드(glass microbead), 유리 플레이크(glass flake), 툐컴 파우더(talcum powder), 운모, 점토, 카올린, 실리카, 규진(silica dust), 규조토(diatomite), 또는 칼슘 카르보네이트 중 하나 이상임을 특징으로 하는 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 9

삭제

청구항 10

사출 성형, 블로우 몰딩(blow molding), 압출 또는 열성형 방법을 통해서 상기 제 1항, 상기 제 4항 내지 상기 제 8항 중 어느 한 항에 따른 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물로부터 제조됨을 특징으로 하는 성형 제품.

발명의 설명

기술 분야

발명의 분야

본 발명은 개질된 플라스틱의 분야에 속하고, 특히, 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물 및 이의 제조 방법 및

[0001]

[0002]

용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] **발명의 배경**
- [0004] 폴리아미드 수지는 우수한 기계적 강도, 내열성, 내약품성, 내마모성, 자기-윤활성을 지니며, 전자 및 전기 제품, 자동차, 가구, 건축 자재 및 섬유에 널리 사용되며, 가장 중요한 엔지니어링 플라스틱 중 하나가 되고 있다. 자동차 부품 및 전자 및 전기 제품의 구성요소로서 사용되는 재료는 우수한 내열성, 성형성(moldability) 및 낮은 물 흡수성을 지닐 필요가 있어서, 비교적 높은 내열성 및 낮은 물 흡수율을 지니는 다양한 반-방향족 폴리아미드(semi-aromatic polyamide)가 사용될 필요가 있다.
- [0005] 최근에, 환경 보호의 관점에서, 표면실장 무연 솔더(surface mounting lead-free solder)가 고밀도 실장 방법으로서 개발되고 있다. 무연 솔더의 환류 온도는 현재 널리 사용되는 납과 주석 공용 솔더의 그 온도보다 흔히 더 높다. 표면실장 기술(surface mounting technology: SMT)이 이용되는 경우에, 표면실장 부품은 250 내지 260℃의 고온에 노출되어야 한다. 따라서, 무연 솔더가 인쇄회로 기판과 전자 및 전기 부품의 용접에 사용되는 때에, 전자 및 전기 부품을 형성시키기 위해서 사용되는 수지는 더 높은 내열성을 지녀야 한다. 또한, 이전에 항상 사용되었던 할로겐 난연성 재료는 환경 피해가 커서, 환경 친화적인 무할로겐 난연성 재료가 개발되어야 한다.
- [0006] 특허공보 WO 9609344호는 포스포네이트 또는 하이포포스파이트(hypophosphite)와 트리아진 유도체의 혼합물의 난연제의 사용을 개시하고 있으며; 특허 US 6255371호는 하이포포스파이트 또는 디포스피네이트와 멜라민 유도체의 난연제를 함유하는 폴리아미드 또는 폴리에스테르 함유 폴리머 조성물을 개시하고 있지만; 트리아진 유도체 또는 멜라민 유도체의 난연제는 고온에서 불안정하고, 특히 고온 및 고습도 상태하에서 재료 표면으로 석출될 수 있다. 특허 US 5773556호는 폴리아미드와 하이포포스파이트 또는 디포스피네이트를 함유하는 조성물을 개시하고 있다.
- [0007] 상기 무할로겐 난연제는 우수한 내열성을 지니며, 고온-내성 폴리아미드의 가공 공정 동안에 안정하지만, 매우 명백한 문제, 즉, 가공 공정 동안에 매우 명백한 금형 오염 문제를 유발시킨다. 일반적으로, 연속적인 사출성형이 몇 시간 동안 수행된 때에는 주형을 세정할 필요가 있어서, 생산의 연속성이 영향을 받으며, 그러한 현상은 긴급히 해결될 필요가 있다.
- [0008] 일반적으로, 금형 오염은 하이포포스파이트의 난연제에 의해서 유발된다. 그러한 난연제의 존재로 인해서, 폴리아미드 조성물의 열 안정성이 저하되어서, 일련의 문제들, 예컨대, 더 많은 탈기(out-gassing), 심각한 금형 오염, 및 가공 장비의 심각한 부식 등이 발생한다. 따라서, 많은 문헌 및 보고서들은 열 안정화제를 첨가하는 방법을 통한 폴리아미드 조성물의 열 안정성의 개선에 집중하고 있다.
- [0009] 특허 EP1950238호는 색 안정성을 개선시킬 수 있는 난연성 반-방향족 폴리아미드 조성물로서, 1) 하나 이상의 반-방향족 폴리아미드 수지(P), 2) 하이포포스파이트 또는 디포스피네이트를 포함하는 하나 이상의 난연제(fire retardant: FR), 3) 하나 이상의 입체장애 페놀계 안정화제(hindered phenolic stabilizer: HPS), 및 4) 하나 이상의 포스파이트 안정화제(phosphite stabilizer: PS)를 주로 포함하는 난연성 반-방향족 폴리아미드 조성물을 개시하고 있지만; 그러한 난연성 반-방향족 폴리아미드 조성물은 입체장애 아민 안정화제(hindered amine stabilizer: ASHS)를 함유하지 않거나, 모든 안정화제 중의 그러한 안정화제의 함량이 (HPS)+(PS)+(ASHS)의 15% 이하이다. 이러한 특허의 구체예에서, FR은 Exolit® OP1230이고, HPS는 Irganox®1010이고; PS로는 Ultrinox®626을 사용하고, ASHS로는 Nylostab® S-EED를 사용하고 있다. 사실, 그러한 방법은 조성물의 색 안정성에 대한 특성의 효과가 있지만, 가공 공정 동안의 휘발성 물질에 의해서 야기되는 문제들이 근본적으로 해결될 수 없다.
- [0010] 특허공보 US2008068973호는 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물을 개시하고 있으며, 그러한 조성물은 특정한 양의 징크 스테네이트(zinc stannate)를 함유하고 있고 가공 공정 중의 장비의 부식을 감소시킬 수 있다. 특허공보 US200900301241호는 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물을 개시하고 있으며, 그러한 조성물은 특정한 양의 징크 보레이트(zinc borate)를 함유하고 있고 가공 공정 중의 장비의 부식을 감소시킬 수 있다. 상기 두 특허의 본질은 기본적으로 일치한다. 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물의 가공 공정에서 생성된 산성 물질이 첨가된 화합물을 통해서 흡수되어서, 가공 공정 동안의 무할로겐 난연성 재료의 부식 효과가 특정한 범위로 감소될 수 있다.

[0011] 중국특허 제0212683.3호는 15 μ eq/g 이하의 말단 아미노기를 지니는 반-방향족 폴리아미드와 구리 화합물을 함유하는 조성물을 개시하고 있으며, 그러한 조성물은 우수한 내열 성능을 지닌다. 구리 화합물은 CuCl/KI이다. 구체예들에서의 실례들은 약간의 구리 화합물을 함유하는 폴리아미드 수지 또는 유리섬유 보강된 조성물을 나타내고 있지만, 난연제 실례는 없다. 구리 화합물이 아미드기가 산화되는 것을 방지할 수 있다는 상황이 널리 연구되었으며 확정적으로 적용되고 있다. 구리 화합물은 실제로 일부 비-난연제 시스템에서 명백한 효과를 나타내지만, 무할로젠 난연제 시스템에서의 유의수준 효과는 없다. 게다가, 구리 화합물은 할로젠 화합물을 함유하며 무할로젠 시스템에 적합하지 않다.

[0012] 많은 보고서들은 폴리아미드 수지 중의 말단 아미노기의 함량이 적으면 적을수록 폴리아미드의 열 안정성을 더 우수할 것으로 믿고 있다. 말단 아미노기의 함량이 폴리아미드 수지의 50mol/t 미만으로 대부분 조절하기 위해서, 바람직하게는 모노카르복실산이 종결제(terminating agent)로서 사용된다. 비록 특정의 작용 메카니즘은 명확하지 않지만, 실제 적용에서, 산성 제품이 무할로젠 난연성 폴리아미드 조성물에 의해서 고온에서 용이하게 생성됨이 밝혀졌다. 특히, 모노카르복실산-말단 폴리아미드의 경우에, 물질이 폴리아미드의 분해를 가속시킬 수 있어서, 휘발성 물질이 가공 공정 동안에 증가하고, 금형 오염 및 부식의 문제가 추가로 유발되게 한다. 그러한 현상은 열 안정화제 또는 산 흡수제의 첨가를 통해서 무할로젠 난연성 폴리아미드 조성물의 열 안정성을 개선시킴으로써 특정한 범위까지 완화될 수 있다.

발명의 내용

[0013] 발명의 요약

[0014] 종래 기술에서의 결함을 극복하기 위해서, 본 발명은 먼저 무할로젠의 난연성 반-방향족 폴리아미드 조성물을 제공함에 목적이 있다. 그러한 조성물은 양호한 난연성, 우수한 열 안정성, 가공 공정 동안에 휘발성 가스를 거의 생산하지 않음 및 금형 오염 형성의 어려움의 이점을 지닌다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 무할로젠 난연성 폴리아미드 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 추가의 목적은 무할로젠 난연성 폴리아미드 조성물의 용도를 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 목적은 하기 기술적 해법을 통해서 실행될 수 있다.

[0018] 무할로젠 난연성 폴리아미드 조성물은 질량 백분율로 다음 성분들, 즉,

[0019] 35 내지 71.5%의 반-방향족 폴리아미드;

[0020] 10 내지 35%의 난연제; 및

[0021] 0 내지 50%의 무기 강화 충전제로부터 제조된다.

[0022] 바람직하게는, 무할로젠 난연성 폴리아미드 조성물은 질량 백분율로 다음 성분들, 즉,

[0023] 39.5 내지 71.5%의 반-방향족 폴리아미드;

[0024] 10 내지 28%의 난연제; 및

[0025] 0 내지 50%의 무기 강화 충전제로부터 제조된다.

[0026] 무할로젠 난연성 폴리아미드 조성물은 추가로 한산화제, 상승작용제, 열 안정화제, 윤활제, 가소제, 핵제(nucleating agent), 적하 방지제(anti-dripping agent) 또는 안료를 함유할 수 있다.

[0027] 반-방향족 폴리아미드는 모노아민-말단 반-방향족 폴리아미드이고, 말단 아미노기의 함량은 80 내지 150mol/t이고; 이러한 범위 내의 말단 아미노기의 함량을 지니는 반-방향족 폴리아미드는 무할로젠 난연성 폴리아미드 조성물의 가공 공정에서 산성 물질이 생성되는 것을 억제할 수 있고, 추가로 무할로젠 난연성 폴리아미드 조성물의 가공 공정에서의 가스 휘발량 및 부식을 효과적으로 감소시킬 수 있다.

[0028] 반-방향족 폴리아미드 내의 말단 아미노기의 함량은, 바람직하게는, 80 내지 120 mol/t, 특히 바람직하게는, 80 내지 100 mol/t이다. 말단 아미노기의 함량이 150 mol/t 초과인 경우에는, 조성물의 열 안정성이 조성물의 산화로 인해서 불량하게 되고; 말단 아미노기의 농도가 너무 낮은 경우에는 고온에서의 조성물의 휘발성 가스가 증가된다.

[0029] 반-방향족 폴리아미드의 고유 점도는 1.00 dl/g 초과이고, 적절하게 높은 고유 점도가 실제 사용에서 요구되는

기계적 점도에 부합할 수 있으며; 반-방향족 폴리아미드의 용점은 280 내지 320℃이며, 그러한 용점은 280℃보다는 높아서 무연 용접 표면실장 기술(SMT)에서의 온도-내성 조건과 부합하게 하고, 또한 그러한 용점은 320℃보다는 높지 않아서, 적용 공정에서의 가공 온도가 폴리아미드의 분해를 유발시킬 만큼 너무 높지 않음을 확실하게 한다.

- [0030] 반-방향족 폴리아미드는
- [0031] (1) 디카르복실산과 디아민을 반응시켜 반-방향족 폴리아미드 염을 수득하는 단계;
- [0032] (2) 종결제와 촉매가 첨가되는 것을 요구하는 예비-중합을 원료로서 취한 반-방향족 폴리아미드 염에 대해서 수행하여 폴리아미드의 예비-중합체를 수득하는 단계; 및
- [0033] (3) 고체-상 점착성 부여 반응(solid-phase tackifying reaction) 또는 용융 점착성 부여 반응을 예비-중합체에 대해서 수행하여 반-방향족 폴리아미드를 수득하는 단계를 포함하는 방법으로;
- [0034] 디카르복실산이 45 내지 100%의 방향족 디카르복실산 및 0 내지 55%의 지방족 디카르복실산을 포함하며, 여기서, 백분율은 몰 백분율이고;
- [0035] 방향족 디카르복실산은 테레프탈산, 이소프탈산, 2-메틸 테레프탈산, 2,5-디클로로-테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-바이페닐디카르복실산 또는 2,2'-바이페닐디카르복실산 중 하나 이상, 바람직하게는, 테레프탈산, 이소프탈산 또는 4,4'-바이페닐디카르복실산 중 하나 이상, 특히 바람직하게는, 테레프탈산과 이소프탈산이며;
- [0036] 지방족 디카르복실산 단위의 탄소 원자의 수가 4 내지 12이고;
- [0037] 지방족 디카르복실산이 1,4-석신산, 1,6-아디프산, 1,8-수베르산, 1,9-아젤라산, 1,10-세박산, 1,11-운데칸산 또는 1,12-도데칸산 중 하나 이상, 바람직하게는, 1,4-석신산 및/또는 1,6-아디프산이며;
- [0038] 디아민이 지방족 디아민 또는 지환식 디아민이고;
- [0039] 지방족 디아민의 탄소 원자의 수가 4 내지 12이며;
- [0040] 지방족 디아민이 1,4-부탄디아민, 1,6-헥산디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,9-노난디아민, 1,10-데칸디아민, 1,11-운데칸디아민, 1,12-도데카메틸렌디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 3-메틸-1,5-펜탄디아민, 2,4-디메틸-1,6-헥산디아민, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디아민, 2,4,4-트리메틸-1,6-헥산디아민, 2-메틸-1,8-옥탄디아민 또는 5-메틸-1,9-노난디아민 중 하나, 바람직하게는, 1,4-부탄디아민, 1,6-헥산디아민, 1,9-노난디아민 또는 1,10-데칸디아민 중 하나이고;
- [0041] 지환식 디아민이 사이클로헥산디아민, 메틸 사이클로헥산디아민 또는 4,4'-디아미노-디사이클로헥실 메탄 중 하나 이상인 방법에 의해서 제조된다.
- [0042] 단계(2)에서의 예비-중합과 관련하여, 반응물들이 먼저 220℃에서 1 시간(h) 동안 상호작용하고, 이어서, 반응이 230℃ 및 2Mpa에서 2 시간 동안 수행된다.
- [0043] 촉매는 인산, 아인산, 차아인산 또는 이들의 염 또는 에스테르 중 하나, 바람직하게는, 소듐 포스페이트, 소듐 포스파이트, 소듐 하이포포스파이트 또는 포타슘 포스파이트 중 하나이고; 촉매의 사용량은 단계(2)에서의 반-방향족 폴리아미드 염의 0.01 내지 2 질량%, 바람직하게는 0.05 내지 1 질량%이다.
- [0044] 종결제는, 바람직하게는, 지방족 모노아민, 지환식 모노아민 및 방향족 모노아민을 포함한 모노아민이고; 지방족 모노아민은, 바람직하게는, 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, sec-부틸아민, 이소부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-데실아민, n-도데실아민 및 스테아릴아민이며; 지환식 모노아민은 바람직하게는, 사이클로헥실아민이고; 방향족 모노아민은, 바람직하게는, 아닐린, p-톨루이딘, o-톨루이딘, 2,6-디메틸아닐린, 3,4-디메틸아닐린 및 o-에틸아닐린이다. 종결제는 상기 모노아민 중 하나 이상, 가장 바람직하게는, 부틸아민, n-헥실아민, n-데실아민, n-도데실아민, 아닐린 또는 사이클로헥실아민 중 하나이다.
- [0045] 종결제의 사용량은 단계(2)에서의 반-방향족 폴리아미드 염의 0.2 내지 10 질량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 질량%이다. 종결제의 양이 너무 높은 경우에는, 중합체의 분자량이 약간 작고; 종결제의 양이 너무 낮은 경우에는, 중합체의 분자량이 약간 크거나 중합체의 활성 말단기의 함량이 약간 크다.
- [0046] 단계(3)에서의 고체-상 점착성 부여 반응의 경우에, 반응물들은 260℃에서 질소 대기하에 12 시간 동안 반응한

다.

- [0047] 난연제는 도 1에 도시된 구조를 지니는 포스포네이트 또는 도 2에 도시된 구조를 지니는 디포스포네이트이다.
- [0048] 도 1 및 도 2에서, R₁ 및 R₂는 1 내지 6개의 탄소 원자를 지니는 알킬 또는 아릴이고; R₃은 1 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 알킬렌, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 아릴렌, 알킬아릴렌 또는 아릴알킬렌이며; M은 칼슘, 마그네슘, 알루미늄 또는 아연 이온이고; m은 2 또는 3이며; n은 1 또는 3이고; x는 1 또는 2이다.
- [0049] 도 1 및 도 2에서, R₁ 및 R₂는, 바람직하게는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 3차-부틸, n-펜틸 또는 페닐이고; R₃은, 바람직하게는, 메틸렌, 에틸리렌, n-프로필리렌, 이소프로필리렌, n-부틸리렌, 3차-부틸리렌, n-펜틸리렌, n-옥틸리렌, n-운데실리렌 또는 페닐렌 또는 나프틸렌, 메틸페닐렌, 에틸페닐렌, 3차-부틸페닐렌, 메틸 나프틸렌, 에틸 나프틸렌, 3차-부틸 나프틸렌 또는 페닐메틸렌, 페닐에틸렌, 페닐프로필렌 또는 페닐부틸렌이며; m은, 바람직하게는, 알루미늄 이온 또는 아연 이온이다.
- [0050] 난연제는, 바람직하게는, 디에틸 알루미늄 하이포포스파이트 및/또는 메틸 에틸 알루미늄 하이포포스파이트이다.
- [0051] 무기 강화 충전제는 탄소 섬유, 유리 섬유, 포타슘 티타네이트 섬유, 유리 마이크로비드(glass microbead), 유리 플레이크(glass flake), 토텍 파우더(talcum powder), 운모, 점토, 카올린, 실리카, 규진(silica dust), 규조토(diatomite), 또는 칼슘 카르보네이트 중 하나 이상, 바람직하게는, 탄소 섬유, 유리 섬유 또는 포타슘 티타네이트 섬유 중 하나 이상, 특히 바람직하게는, 유리 섬유이다.
- [0052] 유리 섬유를 사용함으로써, 조성물의 성형성이 개선되며, 수지 조성물에 의해서 형성된 성형체의 인장 강도(tensile strength), 굽힘 강도(flexural strength), 굴곡 탄성율(bending modulus) 및 그 밖의 기계적인 성질 뿐만 아니라 열 변형 온도 및 그 밖의 내열 성질이 동시에 개선된다.
- [0053] 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물은 반-방향족 폴리아미드, 난연제 및 무기 강화 충전제를 용융-혼합함으로써 수득되고, 용융-혼합은 싱글-스크류(single-screw) 또는 트윈-스크류(twin-screw) 압출기, 블렌더(blender), 인터널 믹서(internal mixer), 오픈 밀(open mill) 및 그 밖의 용융 혼합기를 사용할 수 있다.
- [0054] 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물은 전자 부품, 예컨대, 커넥터(connector) 등을 제조하기 위해서 사용될 수 있다.
- [0055] 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물은 사출 성형, 블로우 몰딩(blow molding), 압출 또는 열성형에 의해서 성형된 제품으로 제조될 수 있다.
- [0056] 종래 기술과 비교하여, 본 발명은 하기 이점 및 효과가 있다.
- [0057] 본 발명의 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물은 양호한 열 안정성을 지니며, 생산 공정에서 소량의 가스를 방출시키고, 금형 오염을 형성시킬 경향이 더 적고, 연속적인 생산을 실현시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0058] 도 1은 난연제 하이포포스파이트의 구조의 개략도이다.
- 도 2는 난연제 디포스포네이트의 구조의 개략도이다.
- 도 3은 구체예 및 비교예에 의해서 제조된 반-방향족 폴리아미드의 성능 파라미터(performance parameter)를 나타내고 있다.
- 도 4은 구체예 및 비교예에 의해서 제조된 폴리아미드 조성물의 성능 파라미터를 나타내고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0059] **구체예에 대한 상세한 설명**
- [0060] 본 발명은 추가로 하기 구체예와 첨부된 도면과 결부되어 상세히 설명되고 있지만, 본 발명의 실행 방법이 이로 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 본 발명의 구체예에 의해서 사용되는 관련 성능 파라미터의 측정 방법은 다음과 같다:

- [0062] 1. 고유 점도 [η]
- [0063] 0.05, 0.1, 0.3 및 1g/dl의 농도에서의 폴리아미드의 본질 점도(inherent viscosity) η_{inh} 를 25°C의 진한 황산 중에서 각각 측정한다.
- [0064] $\eta_{inh} = [\ln(t_1/t_0)]/C$
- [0065] 상기 식에서, η_{inh} 는 본질 점도(dl/g)를 나타내고, t_0 은 용매의 흐름 통과 시간(flowing-through time)(초)을 나타내며, t_1 은 샘플 용액의 흐름 통과 시간(초)을 나타내고, C는 샘플 용액의 농도(g/dl)를 나타낸다.
- [0066] η_{inh} 의 데이터를 0의 농도로 외삽하여 샘플의 고유 점도[η]를 얻는다.
- [0067] 2. 말단 아미노기의 함량
- [0068] 샘플의 말단 아미노기의 함량을 완전 자동 전위차 적정기를 사용하여 적정한다. 0.5g의 중합체를 채취하고, 45ml의 페놀 및 3ml의 무수 메탄올을 첨가하고, 가열 환류를 수행하고, 시험 샘플의 완전한 용해가 관찰된 후에, 시험 샘플을 실온으로 냉각시키고, 말단 아미노기의 함량을 보정된 염산 표준 용액을 사용하여 적정한다.
- [0069] 3. 말단 카르복실기의 함량
- [0070] 샘플의 말단 카르복실기의 함량을 완전 자동 전위차 적정기를 사용하여 적정한다. 0.5g의 중합체를 채취하고, 50ml의 α -크레졸을 첨가하고, 환류 용해를 수행하고, 냉각 후에 400 μ L의 포름알데하이드 용액을 신속하게 첨가하고, 이어서, 말단 카르복실기의 함량을 보정된 KOH-에탄올 용액을 사용하여 적정한다.
- [0071] 4. 난연제의 시험
- [0072] 무할로젠 난연성 폴리아미드를 120°C에서 4 시간 동안 건조시키고, 이어서, 시험을 위해서 표준에 따라서 사출 성형한다.
- [0073] 두께가 0.8mm인 시험 샘플의 방염성(flame retardance)의 시험을 UL-94 표준에 따라서 수행한다.
- [0074] 5. 무할로젠 난연성 조성물의 휘발성 가스의 검정
- [0075] (1) 사출 성형의 관찰: 무할로젠 난연성 조성물을 사출 성형 기계 상에서 100mm*100mm*1mm의 표준 시험 사각 판으로 사출 성형한다. 사출 성형을 할 때에, 용융 온도는 320°C이고, 금형 온도는 30°C이며, 사출 성형 파라미터를 금형이 용융 조성물로 절반이 충전될 수 있도록 조정하며, 연속적인 성형을 금형에 의해서 50회 수행하고, 용융물로 완전히 충전되지 않는 부분에서의 금형의 표면을 관찰하고, 금형 오염이 금형의 표면 상에서 얻어지면, 그러한 금형 오염을 표 2에 나타내고, 금형 오염을 금형 오염의 양에 따라서 명확하지 않음, 약간 명확함, 명확함 및 심각함의 4 등급으로 나눈다.
- [0076] (2) 대용량 상부공간 샘플링 가스 크로마토그래피-질량 분광분석 방법(large volume headspace sampling gas chromatography-mass spectrometry method)(DHS-GS-MS)을 분석을 위해서 이용한다: 폴리아미드 조성물을 분쇄하고 25-메쉬 및 50-메쉬 스크린에 의해서 스크리닝하고, 1g의 재료를 채취하고, 휘발성 물질의 흡착 및 추출을 위해서 US CDS 8000 타입 대용량 동적 상부공간 샘플링 농축기(US CDS 8000 type large-volume dynamic headspace sampling concentrator)(Tenax-GC 유기 흡착 충전제로 충전된 흡착 트랩을 지님)에 넣는다. 동적 상부공간 샘플링 농축기를 위한 조건을 310°C의 일정한 온도로 15분 동안 설정하고, 이어서, 아르곤에 의해서 흡착된 휘발성 물질을 분리 분석을 위한 가스 크로마토그래피-질량 분광분석(GC-MS) 장치에 붙여 넣는다.
- [0077] GC-MS 전체 이온 전류 크로마토그램을 처리하고, 다양한 물질 이온 피크와 기준선에 의해서 형성된 지역 면적의 합을 조성물의 휘발성 물질의 양을 나타내기 위해서 이용하고, 구체예 4에서의 휘발성 물질의 양을 100인 것으로 설정한다.
- [0078] 구체예 1
- [0079] 반-방향족 폴리아미드의 제조 방법은 다음 단계들을 포함한다:
- [0080] (1) 16.61kg의 테레프탈산(100mol)과 40kg의 디메틸포름아미드를 균일하게 혼합하고, 교반하면서 혼합물을 120°C로 가열하여 용액 A를 수득하고; 추가로, 17.23kg의 1,10-데칸디아민(100mol)과 20kg의 디메틸포름아미드를 균일하게 혼합하고, 교반하면서 80°C로 가열하여 용액 B를 수득하고; 용액 A와 용액 B를 균일하게 혼합하고, 혼합된 용액을 120°C로 가열하고, 동시에 연속적으로 교반하여 완전 반응을 실현시키고; 혼합된 용액에 대해서 원

심분리를 수행하고, 수득한 침전물을 디메틸포름아미드로 세척하고, 이어서, 탈이온수로 몇 회 세척하여 32.28kg의 테칸디아민 테레프탈레이트를 수득한다. 이의 수율은 95.4%이고, 용점은 260℃이다.

[0081] (2) 6769g(20mol)의 테칸디아민 테레프탈레이트, 76.4g(0.8mol)의 아닐린, 6.77g(이는 반-방향족 폴리아미드 염의 0.1 질량%이다)의 소듐 하이포포스페이트 및 2283g의 탈이온수를 자기 커플링 교반기(magnetic coupling stirrer), 응축 튜브, 가스-상 포트(gas-phase port), 충전 포트(charging port) 및 압력 방폭 포트(pressure explosive-proof port)가 장착된 20L의 압력 케틀(pressure kettle) 내로 첨가하고, 질소로 퍼징하고, 이어서, 가열하고; 교반하면서 2 시간 이내에 220℃로 가열하고, 반응 혼합물을 220℃에서 1 시간 동안 교반하고, 이어서, 교반하면서 반응물의 온도를 230℃로 상승시키고; 230℃의 일정한 온도 및 2MPa의 일정한 압력에서 2 시간 동안 계속 반응시키고, 형성된 물을 제거함으로써 압력을 일정하게 유지시키고, 반응의 완료 후에 배출시켜 0.19dl/g의 고유 점도[η]를 지니는 예비-중합체를 얻는다.

[0082] (3) 80℃에서 24 시간 동안 예비-중합에 대한 진공 건조를 수행하고, 이어서, 260℃에서 질소 대기하에 12 시간 동안 고체-상 점착성 부여를 수행하여 폴리테칸 디아민 테레프탈아미드(PA10T) 수지를 수득한다. 이의 고유 점도[η]는 1.21dl/g이고, 말단 아미노기의 함량은 97mol/t이고, 말단 카르복실기의 함량은 41mol/t이고, 얻은 폴리아미드의 코드명은 "PA10T-1"

[0083] 구체예 2

[0084] 반-방향족 폴리아미드의 제조 방법은 하기 단계들을 포함한다:

[0085] (1) 구체예 1에서의 단계(1)와 동일하며, 차이는 원료로 테레프탈산, 이소프탈산 및 1,10-테칸디아민을 사용하고, 두 카르복실산의 나일론 염이 독립적으로 제조된다는 것이고, 각각의 원료의 사용량은 도 3에 도시된 바와 같고, 테칸디아민 테레프탈레이트 및 테칸디아민 이소프탈레이트가 제조된다.

[0086] 단계(2) 및 단계(3): 구체예 1에서의 단계(2) 및 단계(3)와 동일하며, 예비-중합 반응 및 5754g(17mol)의 테칸디아민 테레프탈레이트와 1015g(3mol)의 테칸디아민 이소프탈레이트에 대한 점착성 부여 반응이 수행되고, 얻은 폴리아미드의 코드명은 "PA10T-2"이고, 성능 파라미터는 도 3에 도시된 바와 같다.

[0087] 구체예 3

[0088] 반-방향족 폴리아미드의 제조 방법은 하기 단계들을 포함한다:

[0089] (1) 구체예 2에서의 단계(1)와 동일하며, 차이는 원료로 테레프탈산, 이소프탈산 및 1,6-헥산디아민을 사용하는 것이고, 각각의 원료의 사용량은 도 3에 도시된 바와 같고, 헥산디아민 테레프탈레이트와 헥산디아민 이소프탈레이트가 제조된다.

[0090] 단계(2) 및 단계(3): 구체예 2에서의 단계(2) 및 단계(3)와 동일하며, 예비-중합 반응 및 3388g (12mol)의 헥산디아민 테레프탈레이트 및 2259g(8mol)의 헥산디아민 이소프탈레이트에 대한 점착성 부여 반응이 수행되고, 얻은 폴리아미드의 코드명은 "PA6T-1"이고, 성능 파라미터는 도 3에 도시된 바와 같다.

[0091] 비교예 1

[0092] 반-방향족 폴리아미드의 제조 방법은 구체예 1과 동일한 원료, 공정 단계 및 조건을 채택하고 있으며, 차이는 종결제 아닐린의 사용량이 111.6g(1.2mol)이라는 것이고, 얻은 폴리아미드의 코드명은 "PA10T-3"이고, 성능 파라미터는 도 3에 도시된 바와 같다.

[0093] 비교예 2

[0094] 반-방향족 폴리아미드의 제조 방법은 구체예 1과 동일한 원료, 공정 단계 및 조건을 채택하고 있으며, 차이는 종결제가 벤조산(97.6g, 0.8mol)이라는 것이고, 얻은 폴리아미드의 코드명은 "PA10T-4"이고, 성능 파라미터는 도 3에 도시된 바와 같다.

[0095] 구체예 4 내지 8 및 비교예 3 및 4

[0096] 도 4의 혼합 비율에 따라서, 난연제, 가공 보조제 및 반-방향족 폴리아미드를 미리 균일하게 혼합하고, 이어서, 혼합물과 유리 섬유를 용융 혼합을 위한 트윈-스크류 압출기에 넣고, 유리 섬유를 측면 공급 포트로부터 공급한다. 트윈-스크류 압출기의 스크류 회전 속도는 300rpm이고, 스크류 실린더의 온도는 280 내지 320℃이다. 용융되고 혼합된 재료를 압출기의 금형 포트로부터 압출시키고, 이어서, 물로 급냉시키고 과립화시킨다. 얻은 폴리아미드 조성물의 성능 파라미터는 도 4에 도시된 바와 같다.

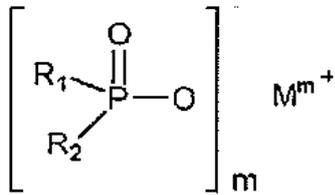
[0097] 도 4에서의 난연제는 디에틸 알루미늄 하이포포스파이트(OP1230, Clariant Company로부터 구매)이고; 유리 섬유는 PREFORMAX 789(Owens Corning Company로부터 구매)이고; 가공 보조제는 산화방지제 및 윤활제를 포함하며, 산화방지제로는 4,4'-비스(α , α' -디메틸벤질)디페닐아민(Naugard445, Chemtura Company로부터 구매)를 사용하고, 윤활제로는 몬탄 왁스(Montan wax)(licowaxOP, Clariant Company로부터 구매)를 사용한다.

[0098] 도 4로부터, 특이적 농도의 말단 아미노기를 지니는 반-방향족 폴리아미드를 사용함으로써 얻은 무할로겐 난연성 폴리아미드 조성물의 열 안정성이 매우 양호하고, 성형 제품의 생산 공정에서 가스가 거의 방출되지 않으며, 금형 오염이 형성되기 쉽지 않고, 연속적인 생산이 실현될 수 있음을 알 수 있다.

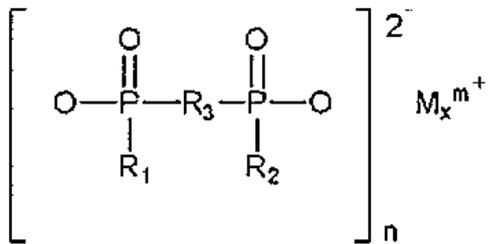
[0099] 상기 구체예는 본 발명의 바람직한 구체예이지만, 본 발명이 그것으로 제한되지 않으며, 본 발명의 사상 및 원리를 벗어나지 않으면서 본 발명에 대해서 이루어진 어떠한 다른 변화, 변경, 치환, 조합 및 단순화가 균등물 범위의 대체 방식으로 여겨져야 하며 본 발명의 보호 범위 내에 있는 것으로 여겨져야 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

	구체예 1	구체예 2	구체예 3	비교예 1	비교예 2
테레프탈산 (mol)	100	85	60	100	100
이소프탈산 (mol)		15	40		
1,10-데칸디아민 (mol)	100	100		100	100
1,6-헥산디아민 (mol)			100		
아닐린 (mol)	0.8	0.8	0.8	1.2	-
벤조산 (mol)	-	-	-	-	0.8
예비-중합체의 점도[η] (dl/g)	0.19	0.17	0.16	0.16	0.17
폴리아미드의 점도[η] (dl/g)	1.21	1.15	1.35	1.05	1.31
말단 아미노기의 함량 (mol/t)	97	102	88	175	27
말단 카르복실기의 함량 (mol/t)	31	40	27	56	64
폴리아미드의 코드명	PA10T-1	PA10T-2	PA6T-1	PA10T-3	PA10T-4

도면4

	구체예 4	구체예 5	구체예 6	구체예 7	구체예 8	비교예 3	비교예 4
PA10T-1 (wt%)	71.5	57.5	39.5				
PA10T-2 (wt%)			-	57.5		-	-
PA6T-1 (wt%)					57.5		
PA10T-3 (wt%)						57.5	
PA10T-4 (wt%)		-		-		-	57.5
난연제 (wt%)	28	12	10	12	12	12	12
유리 섬유	0	30	50	30	30	30	30
가공 보조제 (wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
UL-94 난연제 등급 (0.8mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
금형 오염(시각 관찰)	약간 명확함	명확하지 않음	명확하지 않음	명확하지 않음	명확하지 않음	명확함	심각함
휘발성 물질의 DHS-GC-MS 분석	100	86	68	72	76	250	420