



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0079371
(43) 공개일자 2013년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)	(71) 출원인
<i>C08L 77/00</i> (2006.01) <i>C08K 5/5313</i> (2006.01)	이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
<i>C09K 21/12</i> (2006.01) <i>C08J 5/00</i> (2006.01)	미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시 마아켓트 스트리이트 1007
(21) 출원번호 10-2012-7028206	(72) 발명자
(22) 출원일자(국제) 2011년03월28일	장, 웨이, 더블유.
심사청구일자 없음	중국 201 203 상하이 룸 1202 빌딩 89 잉화 로드 89
(85) 번역문제출일자 2012년10월29일	선, 난지안
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/030146	중국 201 206 상하이 푸동 뉴 디스트릭트 룸 601 빌딩 2 비위안 로드 199
(87) 국제공개번호 WO 2011/126794	(74) 대리인
국제공개일자 2011년10월13일	김영, 양영준, 양영환
(30) 우선권주장 201010139970.1 2010년03월30일 중국(CN)	

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 난연성 폴리아미드 수지 조성물 및 그것을 포함하는 물품

(57) 요 약

폴리아미드 수지, 적어도 하나의 보강제, 및 적어도 하나의 난연제를 포함하는 폴리아미드 수지 조성물이 개시되어 있는데, 여기서 (a) 폴리아미드 수지는 적어도 하나의 지방족 폴리아미드, 및 적어도 하나의 반결정질 반방향족 폴리아미드와 적어도 하나의 무정형 반방향족 폴리아미드를 포함하는 방향족 폴리아미드 블렌드를 포함하고; (b) 폴리아미드 수지의 총 중량을 기준으로, 약 35 내지 약 70 중량%의 적어도 하나의 지방족 폴리아미드 및 약 30 내지 약 65 중량%의 방향족 폴리아미드 블렌드가 폴리아미드 수지 중에 존재하고; (c) 방향족 폴리아미드 블렌드의 총 중량을 기준으로, 약 15 내지 약 80 중량%의 적어도 하나의 반결정질 반방향족 폴리아미드 및 약 20 내지 약 85 중량%의 적어도 하나의 무정형 반방향족 폴리아미드가 방향족 폴리아미드 블렌드 중에 존재한다.

특허청구의 범위

청구항 1

- 폴리아미드 수지, 적어도 하나의 난연제, 및 적어도 하나의 보강제를 포함하는 폴리아미드 수지 조성물로서,
- 폴리아미드 수지는 적어도 하나의 지방족 폴리아미드, 및 적어도 하나의 반결정질 반방향족 폴리아미드와 적어도 하나의 무정형 반방향족 폴리아미드를 포함하는 방향족 폴리아미드 블렌드를 포함하고;
 - 폴리아미드 수지의 총 중량을 기준으로, 약 35 내지 약 70 중량%의 적어도 하나의 지방족 폴리아미드 및 약 30 내지 약 65 중량%의 방향족 폴리아미드 블렌드가 폴리아미드 수지 중에 존재하고;
 - 방향족 폴리아미드 블렌드의 총 중량을 기준으로, 약 15 내지 약 80 중량%의 적어도 하나의 반결정질 반방향족 폴리아미드 및 약 20 내지 약 85 중량%의 적어도 하나의 무정형 반방향족 폴리아미드가 방향족 폴리아미드 블렌드 중에 존재하는 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

- 폴리아미드 수지의 총 중량을 기준으로, 약 40 내지 약 70 중량% 또는 바람직하게는 약 45 내지 약 65 중량%의 적어도 하나의 지방족 폴리아미드, 및 약 30 내지 약 60 중량% 또는 바람직하게는 약 35 내지 약 55 중량%의 방향족 폴리아미드 블렌드가 폴리아미드 수지 중에 존재하고;
- 방향족 폴리아미드 블렌드의 총 중량을 기준으로, 약 20 내지 약 70 중량% 또는 바람직하게는 약 20 내지 약 60 중량%의 적어도 하나의 반결정질 반방향족 폴리아미드, 및 약 30 내지 약 80 중량% 또는 바람직하게는 약 40 내지 약 80 중량%의 적어도 하나의 무정형 반방향족 폴리아미드가 방향족 폴리아미드 블렌드 중에 존재하는 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, (i) 적어도 하나의 지방족 폴리아미드는 폴리아미드 6; 폴리아미드 6,6; 폴리아미드 4,6; 폴리아미드 6,10; 폴리아미드 6,12; 폴리아미드 11; 폴리아미드 12; 폴리아미드 9,10; 폴리아미드 9,12; 폴리아미드 9,13; 폴리아미드 9,14; 폴리아미드 9,15; 폴리아미드 6,16; 폴리아미드 9,36; 폴리아미드 10,10; 폴리아미드 10,12; 폴리아미드 10,13; 폴리아미드 10,14; 폴리아미드 12,10; 폴리아미드 12,12; 폴리아미드 12,13; 폴리아미드 12,14; 폴리아미드 6,14; 폴리아미드 6,13; 폴리아미드 6,15; 폴리아미드 6,16; 폴리아미드 6,13; 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, (ii) 적어도 하나의 반결정질 반방향족 폴리아미드는 폴리아미드 MXD,6; 폴리아미드 12,T; 폴리아미드 10,T; 폴리아미드 9,T; 폴리아미드 6,T/6,6; 폴리아미드 6,T/6,I; 폴리아미드 6,T/D,T; 폴리아미드 6,6/6,T/6,I; 폴리아미드 6/6,T; 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, (iii) 적어도 하나의 무정형 반방향족 폴리아미드는 폴리아미드 6,I/6,T; 폴리아미드 6,I; 폴리아미드 MXD,I/6,I; 폴리아미드 MXD,I/MXD,T/6,I/6,T; 폴리아미드 MXD,I/12,I; 폴리아미드 MXD,I; 폴리아미드 MACM,I/12; 폴리아미드 MACM,I/MACM,T/12; 폴리아미드 6,I/MACM,I/12; 폴리아미드 6,I/6,T/MACM,I/MACM,T; 폴리아미드 6,I/6,T/MACM,I/MACM,T/12; 폴리아미드 MACM,I/MACM,12; 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 적어도 하나의 지방족 폴리아미드는 폴리아미드 6,6을 포함하고; 적어도 하나의 반결정질 반방향족 폴리아미드는 폴리아미드 6,T/6,6을 포함하고; 적어도 하나의 무정형 반방향족 폴리아미드는 폴리아미드 6,I/6,T를 포함하는 폴리아미드 수지 조성물.

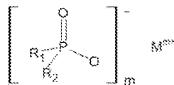
청구항 5

제1항에 있어서, 적어도 하나의 난연제는 폴리아미드 수지의 중량에 대해 약 5 내지 약 45 중량%의 수준으로 폴리아미드 수지 조성물 중에 존재하는 폴리아미드 수지 조성물.

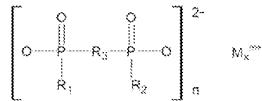
청구항 6

제5항에 있어서, 적어도 하나의 난연제는 하기 화학식 I의 포스피네이트, 하기 화학식 II의 디스포스피네이트, 및 이들의 조합 또는 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 폴리아미드 수지 조성물:

[화학식 I]



[화학식 II]



(여기서, R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 각각의 R_1 및 R_2 는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 알킬 기 또는 아릴이고; R_3 은 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 알킬렌 기, $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 아릴렌 기, 알킬-아릴렌 기, 또는 아릴-알킬렌 기이고; M 은 칼슘 이온, 마그네슘 이온, 알루미늄 이온, 아연 이온, 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고; m 은 2 또는 3의 정수이고; n 은 1 또는 3의 정수이고; x 는 1 또는 2의 정수임).

청구항 7

제6항에 있어서, 적어도 하나의 난연제는 멜라민의 축합 생성물, 멜라민과 인산의 반응 생성물, 멜라민의 축합 생성물과 인산의 반응 생성물, 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 추가로 포함할 수 있는 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 보강제는 폴리아미드 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 약 20 내지 약 60 중량%의 수준으로 폴리아미드 수지 조성물 중에 존재하는 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 난연 상승작용제(flame retardant synergist), 봉산아연, 충격 개질제, 자외광 안정제, 열 안정제, 산화방지제, 유동 향상제, 가공 보조제, 윤활제, 착색제, 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 첨가제를 추가로 포함하는 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 10

제8항의 폴리아미드 수지 조성물을 포함하는 성형품.

청구항 11

제10항에 있어서, 휴대용 전자 장치용 하우징 부품인 성형품.

청구항 12

제11항에 있어서, 휴대용 전자 장치는 휴대폰, 개인 휴대 정보 단말기, 랩톱 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터, 위성 항법 시스템 수신기, 휴대용 게임기, 라디오, 및 카메라 및 카메라 부속품으로 이루어진 군으로부터 선택되는 성형품.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 우수한 표면 외관과, 고온 및 고습 환경에의 노출 후의 높은 광택 유지력(high gloss retention) 둘 모두를 나타내는 난연성 폴리아미드 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 휴대용 전자 장치, 예를 들어 휴대폰, 개인 휴대 정보 단말기, 램프 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터, 위성 항법 시스템 수신기, 휴대용 게임기, 라디오, 카메라 및 카메라 부속품 등은 많은 상이한 환경에서 전세계적으로 점점 더 널리 사용되고 있다. 그러한 장치의 하우징은 빈번한 사용의 가혹함(rigor)을 견딜 수 있고 그의 의도된 작동성을 방해하지 않으면서 까다로운 미적 요구를 충족할 수 있는 재료로 제조되는 것이 흔히 중요하다. 예를 들어, 그러한 하우징 재료는 우수한 강성 및 내충격성을 가지며 낮은 휩(warpage), 높은 치수 안정성, 우수한 표면 외관 및 우수한 난연성을 나타내는 것이 바람직하다. 게다가, 그러한 휴대용 전자 장치는 고온 및 고습 환경에서 사용될 수 있기 때문에, 하우징 재료가 그러한 조건 하에서 높은 광택 유지력을 나타내는 것이 훨씬 바람직하다.
- [0003] 폴리아미드 수지는 그의 우수한 물리적 특성으로 인해 휴대용 전자 장치용 하우징 재료로서 사용되어 왔다.
- [0004] 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2008/0132633호는 비원형 단면을 갖는 섬유질 보강제를 포함하는 폴리아미드 수지 조성물을 개시하는데, 이 조성물은 낮은 휩을 나타낸다. "휘"은 성형 동안 수지의 이방성 수축에 의해 야기될 수 있는 일 방향 이상으로의 성형 부품의 변형을 의미한다.
- [0005] 미국 가특허 출원 제61/164,572호는 반결정질 폴리아미드, 무정형 폴리아미드, 비할로겐화 난연제, 봉산아연, 및 충전제를 함유하는 폴리아미드 수지 조성물을 개시하는데, 이 조성물은 높은 강성 및 경도, 낮은 휩, 및 우수한 외관을 나타낸다.
- [0006] 미국 특허 출원 공개 제2008/0167415호는 높은 노치 충격 강도를 갖는 보강된 폴리아미드 성형 재료를 기술하는데, 이는 지방족 반결정질 폴리아미드, 무정형 폴리아미드 및 비원형 단면을 갖는 섬유질 보강제를 포함한다.
- [0007] 그러나, 종래의 폴리아미드 수지 조성물 중 어느 것도 우수한 표면 외관, 허용가능한 난연성뿐만 아니라, 고온 및 고습 조건 하에서의 높은 광택 유지력을 나타내지 않는 것으로 밝혀졌다.

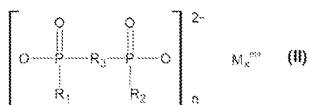
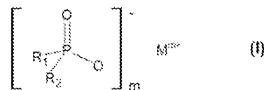
발명의 내용

- [0008] 본 명세서에서는 폴리아미드 수지, 적어도 하나의 난연제 및 적어도 하나의 보강제를 포함하는 폴리아미드 수지 조성물이 제공되며, 여기서 (a) 폴리아미드 수지는 적어도 하나의 지방족 폴리아미드 및 적어도 하나의 반결정질 반방향족 폴리아미드와 적어도 하나의 무정형 반방향족 폴리아미드를 포함하는 방향족 폴리아미드 블렌드를 포함하고; (b) 폴리아미드 수지의 총 중량을 기준으로, 약 35 내지 약 70 중량%의 적어도 하나의 지방족 폴리아미드 및 약 30 내지 약 65 중량%의 방향족 폴리아미드 블렌드가 폴리아미드 수지 중에 존재하고; (c) 방향족 폴리아미드 블렌드의 총 중량을 기준으로, 약 15 내지 약 80 중량%의 적어도 하나의 반결정질 반방향족 폴리아미드 및 약 20 내지 약 85 중량%의 적어도 하나의 무정형 반방향족 폴리아미드가 방향족 폴리아미드 블렌드 중에 존재한다. 또는, 폴리아미드 수지의 총 중량을 기준으로, 약 40 내지 약 70 중량%, 또는 바람직하게는 약 45 내지 약 65 중량%의 적어도 하나의 지방족 폴리아미드 및 약 30 내지 약 60 중량%, 또는 바람직하게는 약 35 내지 약 55 중량%의 방향족 폴리아미드 블렌드가 폴리아미드 수지 중에 존재하고; 방향족 폴리아미드 블렌드의 총 중량을 기준으로, 약 20 내지 약 70 중량%, 또는 바람직하게는 약 20 내지 약 60 중량%의 적어도 하나의 반결정질 반방향족 폴리아미드 및 약 30 내지 약 80 중량%, 또는 바람직하게는 약 40 내지 약 80 중량%의 적어도 하나의 무정형 반방향족 폴리아미드가 방향족 폴리아미드 블렌드 중에 존재한다.
- [0009] 본 발명에 사용되는 적어도 하나의 지방족 폴리아미드는 폴리아미드 6; 폴리아미드 6,6; 폴리아미드 4,6; 폴리아미드 6,10; 폴리아미드 6,12; 폴리아미드 11; 폴리아미드 12; 폴리아미드 9,10; 폴리아미드 9,12; 폴리아미드 9,13; 폴리아미드 9,14; 폴리아미드 9,15; 폴리아미드 6,16; 폴리아미드 9,36; 폴리아미드 10,10; 폴리아미드 10,12; 폴리아미드 10,13; 폴리아미드 10,14; 폴리아미드 12,10; 폴리아미드 12,12; 폴리아미드 12,13; 폴리아미드 12,14; 폴리아미드 6,14; 폴리아미드 6,13; 폴리아미드 6,15; 폴리아미드 6,16; 폴리아미드 6,13; 및 이를 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0010] 본 발명에 사용되는 적어도 하나의 반결정질 반방향족 폴리아미드는 폴리아미드 MXD,6; 폴리아미드 12,T; 폴리아미드 10,T; 폴리아미드 9,T; 폴리아미드 6,T/6,6; 폴리아미드 6,T/6,I; 폴리아미드 6,T/D,T; 폴리아미드 6,6/6,T/6,I; 폴리아미드 6/6,T; 및 이를 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0011] 본 발명에 사용되는 적어도 하나의 무정형 반방향족 폴리아미드는 폴리아미드 6,I/6,T; 폴리아미드 6,I; 폴리아미드 MXD,I/6,I; 폴리아미드 MXD,I/MXD,T/6,I/6,T; 폴리아미드 MXD,I/12,I; 폴리아미드 MXD,I; 폴리아미드

MACM, I/12; 폴리아미드 MACM, I/MACM, T/12; 폴리아미드 6, I/MACM, I/12; 폴리아미드 6, I/6, T/MACM, I/MACM, T; 폴리아미드 6, I/6, T/MACM, I/MACM, T/12; 폴리아미드 MACM, I/MACM, 12; 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0012] 일 실시 형태에서, 폴리아미드 수지 조성물 중에 포함되는 적어도 하나의 지방족 폴리아미드는 폴리아미드 6,6 을 포함하고; 폴리아미드 수지 조성물 중에 포함되는 적어도 하나의 반결정질 반방향족 폴리아미드는 폴리아미드 6, T/6,6 을 포함하고; 폴리아미드 수지 조성물 중에 존재하는 적어도 하나의 무정형 반방향족 폴리아미드는 폴리아미드 6, I/6, T 를 포함한다.

[0013] 추가 실시 형태에서, 폴리아미드 수지 조성물 중에 포함되는 적어도 하나의 난연제는 폴리아미드 수지의 중량에 대해 약 5 내지 약 45 중량%의 수준으로 폴리아미드 수지 조성물 중에 존재한다. 바람직하게는, 적어도 하나의 난연제는 무할로겐(halogen-free)이다. 또는 바람직하게는, 적어도 하나의 무할로겐 난연제는 하기 화학식 I의 포스피네이트, 하기 화학식 II의 디스포스피네이트, 및 이들의 조합 또는 중합체로부터 선택되는 적어도 하나를 포함한다: [화학식 I] 및 [화학식 II]



[0014]

[0015] 여기서, R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 각각의 R_1 및 R_2 는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 기 또는 아릴 기이고; R_3 은 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬렌 기, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴렌 기, 알킬-아릴렌 기, 또는 아릴-알킬렌 기이고; M 은 칼슘 이온, 마그네슘 이온, 알루미늄 이온, 아연 이온, 및 이들의 조합으로부터 선택되고; m 은 2 또는 3의 정수이고; n 은 1 또는 3의 정수이고; x 는 1 또는 2의 정수이다. 그리고, 적어도 하나의 난연제는 멜라민의 축합 생성물, 멜라민과 인산의 반응 생성물, 멜라민의 축합 생성물과 인산의 반응 생성물, 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0016] 또 다른 추가 실시 형태에서, 적어도 하나의 보강제는 폴리아미드 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 약 20 내지 약 60 중량%의 수준으로 폴리아미드 수지 조성물 중에 존재한다. 적어도 하나의 보강제는 유기 충전제, 무기 충전제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 무기 충전제는 유리 섬유, 탄소 섬유, 월라스토나이트의 위스커(whisker), 티탄산칼륨의 위스커, 몬트모렐로나이트, 활석, 운모, 탄산칼슘, 실리카, 점토, 카울린, 유리 분말, 유리 비드, 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 적어도 하나의 보강제는 유리 섬유, 바람직하게는 비원형 단면을 갖는 유리 섬유를 포함할 수 있으며, 여기서 적어도 하나의 보강제는 폴리아미드 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 약 35 내지 약 60 중량%, 또는 바람직하게는 약 40 내지 약 55 중량%의 수준으로 폴리아미드 수지 조성을 중에 존재한다.

[0017] 또 다른 추가 실시 형태에서, 폴리아미드 수지 조성물은 난연 상승작용제(flame retardant synergist), 봉산아연, 다른 중합체, 충격 개질제, 자외광 안정제, 열 안정제, 산화방지제, 유동 향상제, 가공 보조제, 윤활제, 착색제, 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0018] 본 명세서에서는 전술된 폴리아미드 수지 조성물을 포함하는 물품이 추가로 제공된다. 물품은 성형품일 수 있으며, 성형품은 휴대용 전자 장치용 하우징 부품일 수 있다. 그리고, 휴대용 전자 장치는 휴대폰, 개인 휴대정보 단말기, 랩톱 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터, 위성 항법 시스템 수신기, 휴대용 게임기, 라디오, 및 카메라 및 카메라 부속품으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 명세서에서는 폴리아미드 수지, 적어도 하나의 난연제 및 적어도 하나의 보강제를 포함하는 폴리아미드 수지 조성물이 개시되는데, 여기서 폴리아미드 수지는 적어도 하나의 지방족 폴리아미드, 및 적어도 하나의 반결정질 반방향족 폴리아미드와 적어도 하나의 무정형 반방향족 폴리아미드를 포함하는 방향족 폴리아미드 블렌드를 포

함한다. 폴리아미드 수지의 총 중량을 기준으로 약 35 내지 약 70 중량%의 지방족 폴리아미드 및 약 30 내지 약 65 중량%의 방향족 폴리아미드 블렌드가 폴리아미드 수지 중에 존재할 수 있으며, 방향족 폴리아미드 블렌드는 방향족 폴리아미드 블렌드의 총 중량을 기준으로 약 15 내지 약 80 중량%의 적어도 하나의 반결정질 반방향족 폴리아미드 및 약 20 내지 약 85 중량%의 적어도 하나의 무정형 반방향족 폴리아미드를 포함할 수 있다.

리아미드 (폴리아미드 6,6/6,T/6,I); 폴리(카프로락탐-헥사메틸렌 테레프탈아미드) (폴리아미드 6/6,T) 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, 본 발명에 사용되는 반결정질 반방향족 폴리아미드는 폴리아미드 6,T/6,6이다.

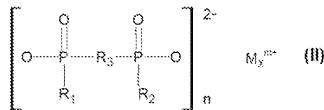
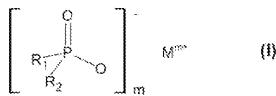
[0028] 본 명세서에서의 용어 "무정형"은 DSC에서 측정된 결정 용융열이 약 1 cal/g 이하임을 의미한다. 본 발명에 사용되는 무정형 반방향족 폴리아미드는 적어도 2가지의 방향족 단량체 성분을 함유하는 폴리아미드일 수 있다. 바람직한 무정형 반방향족 폴리아미드의 예에는 폴리(헥사메틸렌 아이소프탈아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드) (폴리아미드 6,I/6,T) (예를 들어, 폴리아미드 6,I로부터 유도되는 그의 반복 단위가 약 55 몰% 이상인 폴리아미드 6,I/6,T), 폴리(헥사메틸렌 아이소프탈아미드) (폴리아미드 6,I), 폴리(메타자일릴렌 아이소프탈아미드/헥사메틸렌 아이소프탈아미드) (폴리아미드 MXD,I/6,I), 폴리(메타자일릴렌 아이소프탈아미드/메타자일릴렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 아이소프탈아미드) (폴리아미드 MXD,I/MXD,T/6,I/6,T), 폴리(메타자일릴렌 아이소프탈아미드/도데카메틸렌 아이소프탈아미드) (폴리아미드 MXD,I/12,I), 폴리(메타자일릴렌 아이소프탈아미드) (폴리아미드 MXD,I), 폴리(다이메틸다이아미노다이사이클로헥실메탄 아이소프탈아미드/도데칸아미드) (폴리아미드 MACM,I/12), 폴리(다이메틸다이아미노다이사이클로헥실메탄 아이소프탈아미드/다이메틸다이아미노다이사이클로헥실메탄 아이소프탈아미드/도데칸아미드) (폴리아미드 MACM,I/MACM,T/12), 폴리(헥사메틸렌 아이소프탈아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드/다이메틸다이아미노다이사이클로헥실메탄 아이소프탈아미드/다이메틸다이아미노다이사이클로헥실메탄 테레프탈아미드) (폴리아미드 6,I/6,T/MACM,I/MACM,T), 폴리(헥사메틸렌 아이소프탈아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드/다이메틸다이아미노다이사이클로헥실메탄 아이소프탈아미드/다이메틸다이아미노다이사이클로헥실메탄 테레프탈아미드) (폴리아미드 6,I/6,T/MACM,I/MACM,T/12), 폴리(다이메틸다이아미노다이사이클로헥실메탄 아이소프탈아미드/다이메틸다이아미노다이사이클로헥실메탄 도데칸아미드) (폴리아미드 MACM,I/MACM,12) 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, 본 발명에 사용되는 무정형 반방향족 폴리아미드는 폴리아미드 6,I/6,T이다. 예를 들어, 본 발명에 사용되는 폴리아미드 6,I/6,T는 폴리아미드 6,I로부터의 그의 반복 단위를 약 60 몰% 이상, 또는 바람직하게는 약 65 몰% 이상 함유할 수 있다.

[0029] 폴리아미드 수지의 총 중량을 기준으로, 적어도 하나의 지방족 폴리아미드는 약 35 내지 약 70 중량%, 바람직하게는 약 40 내지 약 70 중량%, 더 바람직하게는 약 45 내지 약 65 중량%의 수준으로 폴리아미드 수지 중에 존재할 수 있다. 폴리아미드 수지의 총 중량을 기준으로, 방향족 폴리아미드 블렌드는 약 30 내지 약 65 중량%, 바람직하게는 약 30 내지 약 60 중량%, 더 바람직하게는 약 35 내지 약 55 중량%의 수준으로 폴리아미드 수지 중에 존재할 수 있다. 방향족 폴리아미드 블렌드의 총 중량을 기준으로, 적어도 하나의 반결정질 반방향족 폴리아미드는 약 15 내지 약 80 중량%, 바람직하게는 약 20 내지 약 70 중량%, 더 바람직하게는 약 20 내지 약 60 중량%의 수준으로 블렌드 중에 존재할 수 있으며, 적어도 하나의 무정형 반방향족 폴리아미드는 약 20 내지 약 85중량%, 바람직하게는 약 30 내지 약 80 중량%, 더 바람직하게는 약 40 내지 약 80 중량%의 수준으로 블렌드 중에 존재할 수 있다.

[0030] 적어도 하나의 난연제는 할로겐-함유 화합물 및 무할로겐 화합물 둘 모두를 포함하는 임의의 적합한 난연제일 수 있다. 그러나, 다른 불리한 점 외에도 독성 우려로 인해 무할로겐 난연제가 바람직하다.

[0031] 적합한 무할로겐 난연제에는 적인 (예를 들어, 독일 특허 제1 931 387호 참조), 수산화마그네슘 (예를 들어, 독일 특허 제195 25 873 참조), 질소-함유 난연제 (예컨대, 멜라민 시아누레이트, 예를 들어 유럽 특허 제0 614 933호 참조), 인/질소-함유 난연제 (예컨대, 멜라민-폴리포스페이트, 예를 들어 유럽 특허 제0 782 599호 참조), 인 화합물 (예컨대, 포스핀산 또는 다이포스핀산의 염, 예를 들어 유럽 특허 제0 792 912호 및 미국 특허 출원 공개 제2007/0072970호 참조), 및 이들 중 둘 이상의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0032] 일 실시 형태에서, 적어도 하나의 난연제는 하기 화학식 I의 포스피네이트, 화학식 II의 디스포스피네이트, 및 이들의 조합 또는 중합체로부터 선택되는 적어도 하나를 포함한다: [화학식 I] 및 [화학식 II]



[0033]

[0034] 여기서, R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각의 R_1 및 R_2 는 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬 기 또는 아릴 기이고; R_3 은 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬렌 기, C_6-C_{10} 아릴렌 기, 알킬-아릴렌 기, 또는 아릴-알킬렌 기이고; M 은 칼슘 이온, 마그네슘 이온, 알루미늄 이온, 아연 이온 및 이들의 조합으로부터 선택되고; m 은 2 또는 3의 정수이고; n 은 1 또는 3의 정수이고; x 는 1 또는 2의 정수이다. 바람직하게는, R_1 및 R_2 는 독립적으로 메틸, 에틸, n -프로필, 아이소프로필, n -부틸, tert-부틸, n -펜틸, 및 페닐로부터 선택될 수 있으며; R_3 은 메틸렌, 에틸렌, n -프로필렌, 아이소프로필렌, n -부틸렌, tert-부틸렌, n -펜틸렌, n -옥틸렌, n -도데실렌, 페닐렌, 나프ти렌, 메틸페닐렌, 에틸페닐렌, tert-부틸페닐렌, 메틸나프ти렌, 에틸나프ти렌, tert-부틸나프티렌, 페닐메틸렌, 페닐에틸렌, 페닐프로필렌, 및 페닐부틸렌으로부터 선택될 수 있으며; M 은 알루미늄 및 아연 이온으로부터 선택될 수 있다. 더 바람직하게는, 본 발명에 사용되는 포스피네이트는 알루미늄 메틸에틸포스피네이트, 알루미늄 다이에틸포스피네이트, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 포스피네이트에 더하여, 적어도 하나의 난연제는 멜라민의 축합 생성물, 멜라민과 인산의 반응 생성물, 멜라민의 축합 생성물과 인산의 반응 생성물, 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다. 그러한 난연제는 본 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 제6,255,371호에 개시되어 있다.

[0035] 폴리아미드 수지 조성물 중에, 적어도 하나의 난연제는 폴리아미드 수지의 중량에 대해 약 5 내지 약 45 중량%의 수준으로 존재할 수 있다.

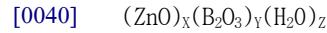
[0036] 폴리아미드 수지 조성물은 하나 이상의 난연 상승작용제를 추가로 포함할 수 있다. 예시적인 난연 상승작용제에는 실리콘, 금속 산화물 (예를 들어, 실리카, 뷔마이트(boehmite), 산화알루미늄, 산화철, 산화티타늄, 산화망간, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 산화아연, 산화몰리브덴, 산화코발트, 산화비스무트, 산화크롬, 산화주석, 산화안티몬, 산화니켈, 산화구리 및 산화텅스텐), 금속 분말 (예를 들어, 알루미늄, 철, 티타늄, 망간, 아연, 몰리브덴, 코발트, 비스무트, 크롬, 주석, 안티몬, 니켈, 구리 및 텉스텐), 및 금속 염 (예를 들어, 메타붕산바륨, 탄산아연, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 및 탄산바륨)이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 바람직한 난연 상승작용제는 뷔마이트 (알루미늄 하이드록사이드 옥사이드 (AlO(OH))) 및/또는 산화알루미늄이다. 하나 이상의 난연 상승작용제는, 사용되는 경우, 적어도 하나의 난연제 및 적어도 하나의 난연 상승작용제의 합한 중량을 기준으로 약 1 내지 약 20 중량%로 존재한다.

[0037] 폴리아미드 수지 조성물의 총 중량을 기준으로, 적어도 하나의 보강제는 약 20 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 35 내지 약 60 중량%, 더 바람직하게는 약 40 내지 약 55 중량%의 수준으로 존재할 수 있다. 적합한 보강제는 섬유질 무기 물질 (예를 들어, 유리 섬유, 탄소 섬유, 및 월라스토나이트 및 티탄산칼륨의 위스커), 무기 충전제 (예를 들어, 다양한 몬트모릴로나이트, 활석, 운모, 탄산칼슘, 실리카, 점토, 카올린, 유리 분말, 및 유리비드), 유기 충전제 (예를 들어, 다양한 유기 또는 중합체 분말), 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 개시된 폴리아미드 수지 조성물의 일 실시 형태에서, 적어도 하나의 보강제는 유리 섬유로부터 선택된다. 바람직하게는, 본 발명에 사용되는 유리 섬유는 비원형 단면을 갖는다.

[0038] 비원형 단면을 갖는 유리 섬유는, 장축이 섬유의 종방향에 수직하게 놓이고 단면에서 최장 직선 거리에 해당하는 유리 섬유를 말한다. 비원형 단면은 또한 장축에 수직한 방향으로 단면에서 최장 직선 거리에 해당하는 단축을 갖는다. 섬유의 비원형 단면은 고치(cocoon)형 형상, 직사각형 형상, 타원형 형상, 반타원형 형상, 대략 삼각형 형상, 다각형 형상; 장방형(oblance) 형상 등을 비롯한 다양한 형상을 가질 수 있다. 당업자에게 이해되는 바와 같이, 단면은 다른 형상을 가질 수 있다. 장축의 길이 대 단축의 길이의 비는 바람직하게는 약 1.5:1 내지 약 6:1이다. 이 비는 더 바람직하게는 약 2:1 내지 5:1, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 3:1 내지 약 4:1이다. 비원형 단면을 갖는 적합한 유리 섬유가 유럽 특허 제0 190 001호 및 유럽 특허 제0 196 194호에 개시되어 있다. 유리 섬유는 긴 유리 섬유, 초평된 섬유 가닥(strand), 밀링된 짧은 유리 섬유의 형태이거나, 당

업자에게 알려진 다른 적합한 형태일 수 있다.

[0039] 폴리아미드 수지 조성물은 봉산아연을 또한 추가로 포함할 수 있다. 용어 "봉산아연"은 하기 화학식을 갖는 하나 이상의 화합물을 의미한다:



[0041] 여기서, X는 2 내지 4의 정수(종점 포함)이고; Y는 1 내지 3의 정수(종점 포함)이고; Z는 0 내지 5의 정수(종점 포함)이다. 봉산아연은 유에스 보락스(US Borax)로부터 상표명 파이어브레이크(Firebrake)(등록상표)로 구매할 수 있다. 봉산아연의 바람직한 형태는 X = 4, Y = 1 및 Z = 1인 것 (파이어브레이크(등록상표) 415); X = 2, Y = 3 및 Z = 3.5인 것 (파이어브레이크(등록상표) 290); 및 X = 2, Y = 3 및 Z = 0인 것 (파이어브레이크(등록상표) 500)이다.

[0042] 봉산아연은 적어도 하나의 난연제의 중량에 대해 약 0.5 내지 약 5 중량%, 또는 바람직하게는 약 1 내지 약 4 중량%, 또는 더 바람직하게는 약 1.2 내지 약 3.7 중량%의 수준으로 존재할 수 있다. 존재하는 봉산아연의 양을 측정할 목적으로, 봉산아연이 수화물일 경우 (즉, Z가 0이 아닐 경우), 봉산아연의 상응하는 무수 형태의 중량이 사용되며, 따라서 봉산아연 화합물 중에 존재하는 ZnO 및 B₂O₃의 양만이, 계산에 사용되는 봉산아연 중량에 기여하는 것으로 여겨진다. 조성물에 사용되는 봉산아연의 양과 관련하여 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "봉산아연"은 당해 화합물의 무수 형태를 말한다.

[0043] 폴리아미드 수지 조성물은 선택적으로 다른 추가 첨가제, 예를 들어 다른 중합체, 충격 개질제, 자외광 안정제, 열 안정제, 산화방지제, 유동 향상제, 가공 보조제, 윤활제, 착색제(염료, 안료, 카본 블랙 등을 포함함), 및 이들 중 둘 이상의 조합을 추가로 포함할 수 있다.

[0044] 본 명세서에 개시된 폴리아미드 수지 조성물은 임의의 공지된 방법을 사용하여 성분들을 용융-블렌딩함으로써 제조될 수 있다. 성분 재료들은 용융-혼합기, 예를 들어 단축 또는 이축 압출기, 블렌더, 혼련기(kneader), 밴버리 혼합기(Banbury mixer) 등을 사용하여 균일하게 혼합되어 수지 조성물을 생성할 수 있다. 또는, 재료의 일부가 용융-혼합기 내에서 혼합될 수 있고, 이어서 재료의 나머지가 첨가되고, 균일해질 때까지 추가로 용융-혼합될 수 있다.

[0045] 본 발명의 조성물은 임의의 공지된 용융-가공 수단, 예를 들어 사출 성형, 블로우 성형, 압출, 또는 열성형을 이용하여 물품으로 형성될 수 있다. 사출 성형을 사용하여 성형된 물품이 가장 바람직하다.

[0046] 실시예(하기 참조)에 의해 입증된 바와 같이, 종래 기술의 폴리아미드 수지 조성물(CE1 내지 CE4 및 CE7)과 비교할 때, 본 명세서에 개시된 폴리아미드 수지 조성물(E1 내지 E4)로 제조된 성형품은 우수한 표면 외관 및 낫은 가연성 둘 모두를 나타낸다. 게다가, 본 명세서에 개시된 폴리아미드 조성물 수지 조성물로 제조된 성형품은 또한 고온 및 고습 조건에 노출된 후에도 우수한 광택 유지력을 갖는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "우수한 표면 외관"은 다양한 충전제, 예를 들어 유리 섬유의 첨가로 인한 가시적 마크(mark)를 갖지 않는 성형품을 말하며; "낫은 가연성"은 UL-94 가연성 등급(언더라이터즈 래버리토리(Underwriters Laboratory))이 V-0인 성형품을 말하며; "고온 및 고습 조건에 노출된 후에 우수한 광택 유지력을 갖는 성형품"은 60°C 및 90% 상대 습도에서 24시간 동안 컨디셔닝된 후에 광택 손실이 없는 성형품을 말한다. 그러한 특성으로 인해, 본 명세서에 개시된 폴리아미드 수지 조성물은, 휴대폰, 개인 휴대 정보 단말기, 랩톱 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터, 위성 항법 시스템 수신기, 휴대용 게임기, 라디오, 카메라 및 카메라 부속품 등과 같은 다양한 휴대용 전자 장치용 하우징 재료에 적합할 수 있다. 따라서, 본 명세서에는 전술된 폴리아미드 수지 조성물을 포함하는 성형품(예를 들어, 다양한 휴대용 전자 장치용 하우징 부품)이 추가로 개시된다.

[0047] 본 발명은 사용되는 제조 및 시험 기술 및 재료에 대한 설명과 함께 본 발명의 하기의 실시예를 참고할 때 더 잘 이해될 것이다.

[0048] 실시예

[0049] 혼성(compounding)

[0050] 26 mm ZSK 이축 압출기 내에서 혼성함으로써 표 1에 나타낸 중합체 조성물을 제조하였다. 유리 섬유 및 난연제를 하류 배럴 내로 측면 공급한 것을 제외하고는, 모든 성분들을 함께 블렌딩하고 압출기의 후방에 첨가하였다. 배럴 온도를 약 300 내지 330°C로 설정하였다. 압출기를 빠져나간 후, 블렌딩 조성물을 냉각시키고 펠릿으로 절단하였다. 펠릿을 0.2 중량%의 몬탄산칼슘으로 표면 코팅하였다.

- [0051] 시험 방법
- [0052] ISO 527-1/2 표준 방법을 사용하여 인장 강도 및 인장 신율을 측정하였다.
- [0053] ISO178-1/2 표준 방법을 사용하여 굴곡 탄성률을 측정하였다.
- [0054] ISO 179/1eA 표준 방법을 사용하여 노치 샤르피 충격 강도(notched charpy impact strength)를 측정하였다.
- [0055] 60°C 및 90% 상대 습도에서 24시간 동안 컨디셔닝된 ISO 플레이트(60 mm X 60 mm, 2 mm 두께)의 표면 광택에 관하여 광택 유지력을 측정하였다. 광학적으로 가시적인 광택 손실이 없는 것은 "O"로서 등급을 매겼으며; 광학적으로 가시적인 광택 손실은 "X"로서 등급을 매겼다.
- [0056] 0.8 mm 두께의 시험 바아(bar)를 사용하여 UL-94 가연성 등급(언더라이터즈 래버리토리)을 측정하였다. 시험 전에, 이 바아를 23°C 및 50% 상대 습도에서 48시간 동안 또는 공기 오븐 내에서 70°C에서 168시간 동안 컨디셔닝하였다.
- [0057] 10 mm 폭 및 2 mm 두께를 갖는 플로우 스파이럴(flow spiral)의 표면 품질에 관하여 표면 외관을 측정하였다. 플로우 스파이럴의 단부에 광학적으로 가시적인 백색 마킹을 갖는 불량한 표면 품질은 "X"로서 등급을 매겼으며; 전체 스파이럴 길이에 걸쳐 광학적으로 가시적인 백색 마킹이 없는 우수한 표면 품질은 "G"로서 등급을 매겼다.
- [0058] 인장 강도, 인장 신율, 굴곡 탄성률, 노치 샤르피 충격 강도, 광택 유지력 및 가연성의 측정을 위한 성형품은 스미토모(Sumitomo) 100T 사출 성형기에서 제조하였는데, 여기서 실린더 온도는 295 내지 310°C로 설정하고 성형 온도는 90°C로 설정하였다. 표면 외관의 측정을 위한 플로우 스파이럴은 스미토모 180T 사출 성형기에서 제조하였는데, 여기서 실린더 온도는 295 내지 310°C로 설정하고 성형 온도는 90°C로 설정하고 사출 압력은 80 MPa로 설정하고 냉각 시간은 6 내지 8초로 설정하였다.
- [0059] 재료:
- [0060] · PA6T/66 - 이.아이. 듀폰 디 네모아(E.I. du Pont de Nemours)로부터 입수 가능한 자이텔(Zytel)(등록상표) HTN 502 HF NC010 (폴리아미드 6,T/6,6);
- [0061] · PA6I/6T - 이.아이. 듀폰 디 네모아로부터 입수 가능한 자이텔(등록상표) HTN 503 NC010 (폴리아미드 6,I/6,T);
- [0062] · PA66 - 이.아이. 듀폰 디 네모아로부터 입수 가능한 자이텔(등록상표) EFE1117 NC010 (폴리아미드 66);
- [0063] · 난연제 - 클라리언트(Clariant)로부터 입수 가능한 알루미늄 다이에틸포스피네이트인 엑솔리트(Exolit)™ OP 1230;
- [0064] · 유리 섬유 - 타원의 비원형 단면을 갖는 니토보 컴퍼니, 리미티드(Nittobo Co., Ltd.)로부터 입수 가능한 니토보(Nittobo) CSG 3PA-820S. 장축의 길이 대 단축의 길이의 비는 4임.
- [0065] · 2,6-NDA - 비피 아모코 케미칼 컴퍼니(BP Amoco Chemical Company)로부터 입수 가능한 2,6-나프탈렌 다이카르복실산;
- [0066] · DDDA - 인비스타(Invista)로부터 입수 가능한 도데칸다이오이산;
- [0067] · 봉산아연 - 유에스 보락스로부터 입수 가능한 화학식, $(\text{ZnO})_2(\text{B}_2\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{3.5}$ 의 봉산아연인 파이어브레이크™ ZB;
- [0068] · 브마이트 - 카와이 세카이 코교(Kawai Sekkai Kogyo)로부터 입수 가능한 셀라술(Celasule) BMT-33;
- [0069] · 착색제 농축물 - 다이니 세이카 컴퍼니, 리미티드(Daini Seika Co., Ltd.)로부터 입수 가능한 PAM(F) 25420 블랙.
- [0070] 실시예 E1 내지 실시예 E4와 비교예 CE1 내지 비교예 CE7
- [0071] E1 내지 E4와 CE1 내지 CE7에서는, 전술된 혼성 공정을 사용하여 (표 1에 열거된 성분들을 갖는) 다양한 폴리아미드 수지 조성물을 제조하였다. 이어서, 폴리아미드 수지 조성물에 (전술된 바와 같은) 다양한 특성 시험을 수행하였으며, 그 결과가 또한 표 1에 작성되어 있다.
- [0072] 일반적으로, 하우징 재료로서 유용하도록 하기 위해서, 조성물은 굴곡 탄성률이 15 GPa 이상이고 노치 샤르피

충격 강도가 11 kJ/m² 이상이어야 한다. 표 1에 나타난 바와 같이, E1 내지 E4의 폴리아미드 조성물(본 명세서에 개시된 폴리아미드 수지 조성물)로 제조된 성형품은 이들 요건을 충족하였다. 게다가, CE1 내지 CE4 및 CE7과 비교할 때, E1 내지 E4의 폴리아미드 수지 조성물로 제조된 성형품은 낮은 가연성을 유지하면서 우수한 광택 유지력 및 우수한 표면 외관 둘 모두를 나타낸다. 게다가, CE5 및 CE6에 의해 입증된 바와 같이, 지방족 폴리아미드 성분이 폴리아미드 수지 중에 30 중량% 이하로 존재할 때, 그것으로 제조된 성형품의 표면 외관은 매우 불량해지며, 따라서 의도된 최종 용도에 바람직하지 않게 된다.

[0073]

[표 1]

	E1	E2	E3	E4	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7
PA6T/66*	3.4	3.4	6.8	10.3	34.4	-	22.1	29.4	15.9	24.1	-
PA6/6T*	10.3	13.7	10.3	6.8	-	-	14.7	7.4	6.3	6.9	10.3
PA66*	20.5	17.1	17.1	17.1	-	35.5	-	-	9.5	3.4	23.9
블렌드 비 ((PA6T/66)/(PA6I/6 T)/(PA66))	10/30/60	10/40/50	20/30/50	30/20/50	100/0/0	0/0/100	60/40/0	80/20/0	50/20/30	70/20/10	0/30/70
난연제*	13	13	13	13	11	13	9	9	14	11	13
유리 섬유*	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
2,6-NDA*	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.5	0.7	0.7	0.7	0.7	-
DDDA*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
불산아연*	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	-	-	-	0.3	0.1	0.3
비타이탄*	1	1	1	1	1.8	-	1.5	1.5	2.3	1.8	1
착색제 '농축물'*	1	1	1	1	1	1	2	2	1	2	1
특성											
인장 강도 (MPa)	184	186	178	169	123	200	N/A**	N/A**	145	155	166
인장 신율 (%)	1.5	1.6	1.4	1.4	0.9	1.8	N/A**	N/A**	1.2	1.2	1.3
굴곡 탄성률 (GPa)	17.9	17.8	18.2	17.2	N/A**	17.8	N/A**	N/A**	16.3	16.4	18.4
노치 샤르피 충격 강도 (kJ/m ²)	12.4	12.6	12.6	11.8	12.2	11.4	N/A**	N/A**	10.0	12	12.7
광택 유지력	○	○	○	○	○	X	X	X	○	X	○
UL-94 가연성 등급	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	N/A**	N/A**	V-1	V-0	V-1
표면 외관	○	○	○	○	X	○	○	X	X	X	○

* 각각의 폴리아미드 수지 조성을 아래에 열거된 각각의 성분의 양은 폴리아미드 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 중량%로서 기록되어 있다.

** N/A는 그 샘플에 대해 시험이 행해지지 않았음을 의미한다.

[0074]