



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월07일
(11) 등록번호 10-2297586
(24) 등록일자 2021년08월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/5313 (2006.01) C08K 13/02 (2006.01)
C08K 13/04 (2006.01) C08K 3/00 (2018.01)
C08K 3/32 (2006.01) C08K 7/14 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08K 5/5313 (2013.01)
C08K 13/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7028030
(22) 출원일자(국제) 2014년02월27일
심사청구일자 2019년02월26일
(85) 번역문제출일자 2015년10월07일
(65) 공개번호 10-2015-0126932
(43) 공개일자 2015년11월13일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/000515
(87) 국제공개번호 WO 2014/135256
국제공개일자 2014년09월12일
- (30) 우선권주장
10 2013 004 046.9 2013년03월08일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌
JP11228818 A*
JP2005506425 A*
JP2010254760 A*
WO2012045414 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
클라리언트 인터내셔널 리미티드
스위스 4132 무텐츠 로타우스슈트라쎄 61
- (72) 발명자
회롤트 제바스티안
독일 86420 디도르프 슈무터슈트라쎄 8체
바우어 하랄트
독일 50170 케르펜 라우쉬그라벤 36
직켄 마르틴
독일 51149 쾰른 마인슈트라쎄 40 아
- (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

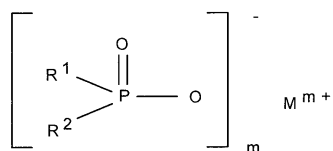
심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **난연성 폴리아미드 조성물**

(57) 요약

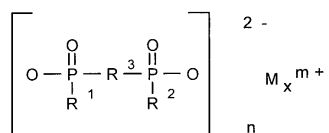
본 발명은, 성분 A로서 하나 이상의 열가소성 폴리아미드 1 내지 96중량%, 성분 B로서 화학식 I의 디알킬포스핀 산 염 및/또는 화학식 II의 디포스핀산 염 및/또는 이들의 중합체 2 내지 25중량%, 성분 C로서 아인산의 염 1 내지 20중량%, 성분 D로서 충전제 또는 보강재 1 내지 50중량%, 성분 E로서 카복실 에스테르 아미드 0 내지 2중량%, 성분 F로서 포스포나이트, 또는 포스포나이트 및 포스페이트의 혼합물 0 내지 1%, 및 성분 G로서 전형적으로 C₁₄ 내지 C₄₀의 쇠 길이를 갖는 장쇄 지방족 카복실산(지방산)의 에스테르 또는 염 0 내지 1중량%를 포함하며 상기 성분들 전체는 항상 100중량%가 되는 난연성 폴리아미드 조성물에 관한 것이다.

화학식 I



(뒷면에 계속)

화학식 II



위의 화학식 I 및 II에서, R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하고, 선형 또는 분지형 C_1 - C_6 -알킬 또는 H이고; R^3 은 선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} -알킬렌; C_6 - C_{10} -아릴렌, C_7 - C_{20} -알킬아릴렌 또는 C_7 - C_{20} -아릴알킬렌이고; M은 Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, 및/또는 양성자화된 질소 염기이고; m은 1 내지 4이고; n은 1 내지 4이고; x는 1 내지 4이다.

(52) CPC특허분류

C08K 13/04 (2013.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 3/32 (2013.01)

C08K 7/14 (2013.01)

C08L 77/06 (2013.01)

C08L 2201/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

난연성 폴리아미드 조성물로서,

성분 A로서 하나 이상의 열가소성 폴리아미드 1 내지 96중량%,

성분 B로서 화학식 I의 디알킬포스핀산 염, 화학식 II의 디포스핀산 염, 및 이들의 중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상 2 내지 25중량%,

성분 C로서 아인산의 염 1 내지 20중량%,

성분 D로서 충전제 또는 보강재 1 내지 50중량%,

성분 E로서 카복실산 에스테르 아미드 0.1 내지 2중량%,

성분 F로서 포스포나이트, 또는 포스포나이트와 포스파이트의 혼합물 0.1 내지 1중량% 및

성분 G로서 C₁₄ 내지 C₄₀의 쇠 길이를 갖는 장쇄 지방족 카복실산(지방산)의 에스테르 또는 염 0.1 내지 1중량%를 포함하고,

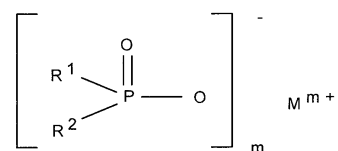
상기 성분들 전체는 항상 100중량%가 되며,

성분 E가 방향족 디- 또는 트리-카복실산 (에스테르)아미드의 유도체이고,

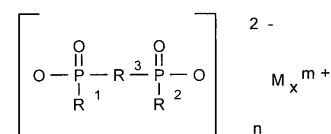
성분 A가 폴리아미드-6,10, 또는 폴리아미드-6,6과 폴리아미드-6으로 만들어진 공중합체 또는 중합체 블렌드이거나, 또는

성분 A가 폴리아미드-6,6과 무정형의 준방향족 폴리아미드와의 블렌드인, 난연성 폴리아미드 조성물.

화학식 I



화학식 II



위의 화학식 I 및 II에서,

R¹ 및 R²는 동일하거나 상이하고, 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬, H 또는 페닐이고;

R³은 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, 3급-부틸렌, n-펜틸렌, 또는 n-옥틸렌; 페닐렌, 또는 나프틸렌; 메틸페닐렌, 에틸페닐렌, 3급-부틸페닐렌, 메틸나프틸렌, 에틸나프틸렌, 또는 3급-부틸나프틸렌; 페닐메틸렌, 페닐에틸렌, 페닐프로필렌 또는 페닐부틸렌이고;

M은 Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, 및/또는 양성자화된 질소 염기이고;

m은 1 내지 4이고;

n은 1 내지 4이고;

x는 1 내지 4이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

성분 A 16 내지 82.7중량%,

성분 B 5 내지 20중량%,

성분 C 2 내지 10중량%,

성분 D 10 내지 50중량%,

성분 E 0.1 내지 2중량%,

성분 F 0.1 내지 1중량%, 및

성분 G 0.1 내지 1중량%

를 포함하는, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

성분 A 26 내지 72.7중량%,

성분 B 5 내지 20중량%,

성분 C 2 내지 10중량%,

성분 D 20 내지 40중량%,

성분 E 0.1 내지 2중량%,

성분 F 0.1 내지 1중량%, 및

성분 G 0.1 내지 1중량%

를 포함하는, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 국제전기표준회의(International Electrotechnical Commission) 규격 IEC 60112/3에 따라 측정된 바, 상기 조성물의 비교 트래킹 지수(Comparative Tracking Index)가 550볼트를 초과하는, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 조성물의 UL 94 분류가 3.2mm 내지 0.4mm의 두께에서 V-0인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 조성물의 글로우 와이어 난연성 지수(Glow Wire Flammability Index)가 IEC 60695-2-12에 따라 0.75mm 내지 3mm 두께에서 960℃인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 A가 75중량% 이상의 폴리아미드-6,6 및 25중량% 이하의 폴리아미드-6으로 구성되는, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 B의 경우, R^1 및 R^2 가 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 메틸, 에틸, n-

프로필, 이소프로필, n-부틸, 3급-부틸, n-펜틸 또는 페닐인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 아인산의 염(성분 C)이 아인산알루미늄[$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3$], $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$, 염기성 아인산알루미늄[$\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 2\text{aq}$], 아인산알루미늄 4수화물[$\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{aq}$], 포스폰산알루미늄, $\text{Al}_7(\text{HPO}_3)_9(\text{OH})_6(1,6\text{-헥산디아민})_{1.5} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (여기서, x는 2.27 내지 1이다), 및/또는 $\text{Al}_4\text{H}_6\text{P}_{16}\text{O}_{18}$ 인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 C의 평균 입자 크기가 0.2 내지 $100\mu\text{m}$ 인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 보강 충전제가 유리 섬유인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 E가 N,N'-비스피페리디닐-1,3-벤젠디카복사아미드 및/또는 N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-1,3-벤젠디카복사아미드인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 포스포나이트(성분 F)가 화학식 IV의 구조인, 난연성 폴리아미드 조성물.

화학식 IV

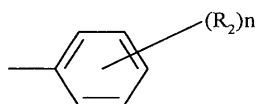


위의 화학식 IV에서,

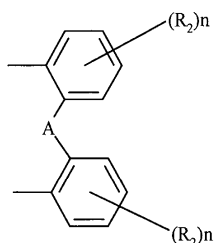
R은 1가 또는 다가 지방족, 방향족, 또는 헤테로방향족 유기 모이어티(moiety)이고,

R_1 은 구조 V의 시스템이거나, 2개의 모이어티 R_1 은 구조 VI의 브릿징 그룹(bridging group)을 형성한다.

구조 V



구조 VI



상기 구조 V 및 VI에서,

A는 직접 결합, O, S, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -알킬렌(선형 또는 분지형), $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -알킬리덴(선형 또는 분지형)이고,

R_2 는 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알킬(선형 또는 분지형), $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알콕시, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -사이클로알킬이고, n은 0 내지 5이고, m은 1 내지 4이다.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 G가 14 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 장쇄 지방산의 알칼리 금속 염; 14 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 장쇄 지방산의 알칼리 토금속 염; 14 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 장쇄 지방산의 알루미늄 염; 14 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 장쇄 지방산의 아연 염; 및 14 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 장쇄 지방산과, 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 및 펜타에리트리톨로부터 선택된 다가 알코올의 반응 생성물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인, 난연성 폴리아미드 조성물.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 따른 조성물을 포함하는 삼차원 물품으로서, 상기 물품이 성형물, 사출 성형된 부품, 압출 조성물, 또는 압출된 부품인, 삼차원 물품.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 난연성 폴리아미드 조성물, 및 또한 상기 난연성 폴리아미드 조성물을 포함하는 성형물에 관한 것이다.

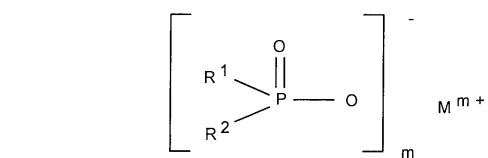
[0002] 다수의 플라스틱의 화학적 조성은 이들을 쉽게 가연성으로 만든다. 플라스틱 프로세서에 의해 그리고 때때로 제정법에 의해 요구되는 엄격한 난연성 요건을 만족시키기 위해, 플라스틱은 일반적으로 난연제에 의해 개질되어야 한다. 광범위한 각종 난연제 및 난연성 상승작용제가 당해 목적을 위해 공지되어 있으며, 또한 상업적으로 이용가능하다. 때때로, 이들은 화재 발생시 연기 농도 및 연기 조성과 관련하여 비교적 유리한 보조적 특성을 갖기 때문에, 또한 환경적 이유 때문에, 비할로겐화 난연제 시스템의 사용이 바람직하였다.

- [0003] 비할로겐화 난연제 중에서, 포스핀산의 염(포스피네이트)은 특히 열가소성 중합체에 대해 특히 효과적인 것으로 입증되었다(제DE-A-2 252 258호 및 제DE-A-2 447 727호). 당해 난연제 부류 중 일부 유도체들은 열가소성 성형 조성물의 기계적 특성에 대해 부작용을 거의 갖지 않기 때문에 특히 유용하다고 간주된다.
- [0004] 또한 특정한 질소-함유 화합물, 특히 멜라민 유도체와 포스피네이트의 상승작용성 배합물이 발견되었고, 매우 많은 중합체들 중의 난연제로서 포스피네이트 단독인 것보다 효과적이다(제WO-A-2002/28953호, 제WO-A-97/01664호, 및 또한 제DE-A-197 34 437호, 및 제DE-A-197 37 727호).
- [0005] 또한 열가소성 중합체 중의 각종 포스피네이트의 난연성 효과는 또한 질소를 포함하지 않는 소량의 무기/미네랄 화합물의 첨가를 통해 현저하게 개선될 수 있고, 상기 첨가는 또한 질소-함유 상승작용제와 배합하여 포스피네이트의 난연성 효과를 개선시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다(제EP-A-0 024 167호, 제WO-A-2004/016684호).
- [0006] 특히 300°C 이상의 가공 온도에서, 포스피네이트-함유 난연제 시스템의 사용은, 중합체 변색, 부분적 중합체 분해, 및 가공 동안의 발연과 초기에 관련된다. 그러나, 이러한 문제들은 염기성 또는 양쪽성 산화물, 수산화물, 탄산염, 규산염, 붕산염 또는 주석산염의 첨가를 통해 경감될 수 있다(제WO-A-2004/022640호).
- [0007] 열가소성 수지는 주로 용융 상태로 가공된다. 구조 및 물리적 상태의 연관된 변화는 거의 모든 플라스틱에서 화학적 구조의 변경을 초래한다. 그 결과는 가교결합, 산화, 분자량 변화, 및 또한 물리적 및 기계적 특성의 부수적 변화일 수 있다. 가공 동안 부작용으로부터 중합체를 보호하기 위해 각각의 플라스틱에 적절한 각종 첨가제가 사용된다.
- [0008] 각종 첨가제를 동시에 사용하는 것이 빈번하게 실시되며, 이들 각각은 특정한 기능을 갖는다: 항산화제 및 안정제는 가공 동안 플라스틱에 대한 부정적인 화학적 효과를 방지하는데 사용되고, 이에 열, UV 광, 풍화, 및 산소(공기)와 같은 외부 효과에 후속적인 장기간 내성을 제공하는데 사용된다. 윤활제는 유동학적 특성을 개선시킬 뿐만 아니라, 플라스틱 용융물이 뜨거운 기계 부품 위로 과도하게 부착하는 것을 방지하고, 안료, 충전제, 및 보강재를 위한 분산제로서 작용한다.
- [0009] 난연제의 사용은 용융 상태로 가공 동안 플라스틱의 안정성에 영향을 줄 수 있다. 국제 표준에 따라 플라스틱의 충분한 난연성을 보장하기 위해 다량의 난연제를 첨가할 필요가 종종 있다. 난연제는 고온에서 난연성 효과에 필요한 화학적 반응성을 갖기 때문에, 이들은 가공 동안 플라스틱의 안정성에 불리한 영향을 미칠 수 있다. 가능한 결과는, 예를 들면, 가교결합 반응, 기체 발생, 변색, 또는 증가된 중합체 분해이다.
- [0010] 폴리아미드는, 예를 들면, 소량의 구리 할라이드, 및 또한 방향족 아민, 및 입체 장애 페놀에 의해 안정화되고, 여기서 주요 인자는 높은 장기간 사용 온도에서 장기간 안정성을 달성하는 것이다[참조: H. Zweifel(ed.): "Plastics Additives Handbook", 5th edition, Carl Hanser Verlag, Munich, 2000, pages 80 to 84].
- [0011] 특히 인-함유 난연제가 폴리아미드 중에 사용되는 경우, 본원에 기재된 안정제의 효과는 특히 가공 동안 발생하는 변색 및 분자량 분해와 같은 효과를 억제하는데 불충분한 것으로 입증되었다.

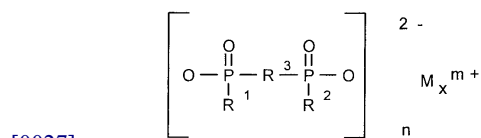
발명의 내용

- [0012] 따라서 본 발명의 목적은 포스피네이트-함유 난연제 시스템계를 기반으로 하는 할로겐-무함유 난연성 열가소성 폴리아미드 조성물(성형 조성물)을 제공하는 것이었고, 이들은 높은 열 안정성을 갖고, 이동 효과를 나타내지 않지만, 동시에 우수한 유동성 및 높은 수준의 전기적 특성(CTI>550V) 및 우수한 난연성(0.4mm 길이에서 UL 94 V-0)을 갖는다.
- [0013] 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 상기 성형 조성물이, 포스피네이트(성분 B) 이외에도 성분 C로서 아인산(포스포산으로도 공지됨)의 염을 포함하는 경우, 포스피네이트-함유 난연성 열가소성 폴리아미드의 열 안정성은 현저하게 개선될 수 있으며, 이동하는 경향성은 현저하게 감소될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이러한 특정한 배합물은 또한 전기적 및 기계적 특성에 관한 폴리아미드의 균형잡힌 특성 프로파일을 보유한다. 폴리아미드 조성물(성형 조성물)은 또한 성분 D로서 충전제 및/또는 보강재를 포함한다. 본 발명의 폴리아미드 조성물은 또한 성분 E로서 카복실산(에스테르) 아미드를 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 폴리아미드 조성물은 또한 성분 F로서 포스포나이트 또는 포스포나이트/포스포이트 혼합물, 및 성분 G로서 장쇄 지방족 카복실산(지방산)의 에스테르 또는 염을 포함할 수 있고, 이들 카복실산의 전형적인 쇠 길이는 C₁₄ 내지 C₄₀이다.

- [0015] 따라서 본 발명은,
- [0016] 성분 A로서 하나 이상의 열가소성 폴리아미드 1 내지 96중량%,
- [0017] 성분 B로서 화학식 I의 디알킬포스핀산 염 및/또는 화학식 II의 디포스핀산 염 및/또는 이들의 중합체 2 내지 25중량%,
- [0018] 성분 C로서 아인산의 염 1 내지 20중량%,
- [0019] 성분 D로서 충전제 또는 보강재 1 내지 50중량%,
- [0020] 성분 E로서 카복실산 에스테르 아미드 0 내지 2중량%,
- [0021] 성분 F로서 포스포나이트, 또는 포스포나이트와 포스파이트의 혼합물 0 내지 1중량% 및
- [0022] 성분 G로서 전형적으로 C₁₄ 내지 C₄₀의 쇠 길이를 갖는 장쇄 지방족 카복실산(지방산)의 에스테르 또는 염 0 내지 1중량%를 포함하고,
- [0023] 상기 성분들 전체는 항상 100중량%가 되는, 난연성 폴리아미드 조성물을 제공한다.
- [0024] 화학식 I



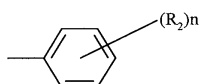
- [0026] 화학식 II



- [0028] 위의 화학식 I 및 II에서,
- [0029] R¹ 및 R²는 동일하거나 상이하고, 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 또는 H이고;
- [0030] R³은 선형 또는 분지형 C₁-C₁₀-알킬렌; C₆-C₁₀-아릴렌, C₇-C₂₀-알킬아릴렌, 또는 C₇-C₂₀-아릴알킬렌이고;
- [0031] M은 Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, 및/또는 양성자화된 질소 염기이고;
- [0032] m은 1 내지 4이고;
- [0033] n은 1 내지 4이고;
- [0034] x는 1 내지 4이다.
- [0035] 상기 난연성 폴리아미드 조성물은
- [0036] 성분 A 15 내지 91.9중량%,
- [0037] 성분 B 5 내지 20중량%,
- [0038] 성분 C 2 내지 10중량%,
- [0039] 성분 D 1 내지 50중량%,
- [0040] 성분 E 0 내지 2중량%,
- [0041] 성분 F 0 내지 2중량%, 및

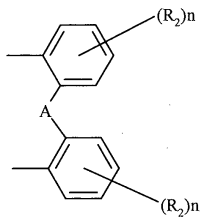
- [0042] 성분 G 0.1 내지 1중량%를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 난연성 폴리아미드 조성물은
- [0044] 성분 A 16 내지 91.8중량%,
- [0045] 성분 B 5 내지 20중량%,
- [0046] 성분 C 2 내지 10중량%,
- [0047] 성분 D 1 내지 50중량%,
- [0048] 성분 E 0 내지 2중량%,
- [0049] 성분 F 0.1 내지 1중량%, 및
- [0050] 성분 G 0.1 내지 1중량%를 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0051] 특히 바람직하게는, 상기 난연성 폴리아미드 조성물은
- [0052] 성분 A 16 내지 82.7중량%,
- [0053] 성분 B 5 내지 20중량%,
- [0054] 성분 C 2 내지 10중량%,
- [0055] 성분 D 10 내지 50중량%,
- [0056] 성분 E 0.1 내지 2중량%,
- [0057] 성분 F 0.1 내지 1중량%, 및
- [0058] 성분 G 0.1 내지 1중량%를 포함한다.
- [0059] 또 다른 바람직한 난연성 폴리아미드 조성물은
- [0060] 성분 A 26 내지 72.7중량%,
- [0061] 성분 B 5 내지 20중량%,
- [0062] 성분 C 2 내지 10중량%,
- [0063] 성분 D 20 내지 40중량%,
- [0064] 성분 E 0.1 내지 2중량%,
- [0065] 성분 F 0.1 내지 1중량%, 및
- [0066] 성분 G 0.1 내지 1중량%를 포함한다.
- [0067] 상기 난연성 폴리아미드 조성물은, 국제전기표준회의(International Electrotechnical Commission) 규격 IEC 60112/3에 따라 측정된 바, 상기 조성물의 비교 트래킹 지수(Comparative Tracking Index)가 550볼트를 초과하는 것이 바람직하다.
- [0068] 상기 난연성 폴리아미드 조성물은 또한 상기 조성물의 UL 94 분류가 3.2mm 내지 0.4mm의 두께에서 V-0이다.
- [0069] 상기 난연성 폴리아미드 조성물의 글로우 와이어 난연성 지수(Glow Wire Flammability Index)는 IEC 60695-2-12에 따라 0.75mm 내지 3mm의 두께에서 960℃인 것이 바람직하다.
- [0070] 상기 폴리아미드(PA)는 PA 6, PA 6.6, PA 4.6, PA 12, PA 6.10, PA 6T/66, PA 6T/6, PA 4T, PA 9T, PA 10T, 폴리아미드 공중합체, 폴리아미드 블렌드, 및 이들의 배합물의 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0071] 성분 A는 나일론-6,6, 또는 나일론-6,6과 나일론-6으로 만들어진 공중합체 또는 중합체 블렌드인 것이 바람직하다.
- [0072] 성분 A는 75중량% 이상의 나일론-6,6 및 25중량% 이하의 나일론-6으로 구성된 것이 바람직하다.
- [0073] 또한 상기 조성물은 나일론-6,6, 및 무정형의 준방향족(semiaromatic) 폴리아미드의 블렌드인 것이 바람직하다.

- [0074] 성분 B의 경우, R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하고, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 3급-부틸, n-펜틸 및/또는 페닐인 것이 바람직하다.
- [0075] 성분 B의 경우, R^3 은 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, 3급-부틸렌, n-펜틸렌, n-옥틸렌, 또는 n-도데실렌; 페닐렌, 또는 나프틸렌; 메틸페닐렌, 에틸페닐렌, 3급-부틸페닐렌, 메틸나프틸렌, 에틸나프틸렌, 또는 3급-부틸나프틸렌; 페닐메틸렌, 페닐에틸렌, 페닐프로필렌 또는 페닐부틸렌인 것이 바람직하다.
- [0076] 아인산의 염(성분 C)은 화학식 III의 구조인 것이 바람직하다.
- [0077] 화학식 III
- [0078] $[HP(=O)O_2]^{2-} M^{m+}$
- [0079] 위의 화학식 III에서,
- [0080] M은 Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, 및/또는 K이다.
- [0081] 아인산의 염(성분 C)은 아인산알루미늄 $[Al(H_2PO_3)_3]$, 2차 아인산알루미늄 $[Al_2(HPO_3)_3]$, 염기성 아인산알루미늄 $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$, 아인산알루미늄 4수화물 $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq]$, 포스폰산알루미늄, $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-}\text{헥산디아민})_{1.5} \cdot 12H_2O$, $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ (여기서, x는 2.27 내지 1이다), 및/또는 $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ 인 것이 바람직하다.
- [0082] 또한, 아인산의 염(성분 C)은, 화학식 I, II, 및/또는 III의 아인산알루미늄으로서, 화학식 I은 $Al_2(HPO_3)_3 \times (H_2O)_q$ 를 포함하고, q는 0 내지 4이고, 화학식 II는 $Al_{2.00}M_z(HPO_3)_y(OH)_v \times (H_2O)_w$ 를 포함하고, M은 알칼리 금속 이온이고, z는 0.01 내지 1.5이고, y는 2.63 내지 3.5이고, v는 0 내지 2이고, w는 0 내지 4이고, 화학식 III은 $Al_{2.00}(HPO_3)_u(H_2PO_3)_t \times (H_2O)_s$ 를 포함하고, u는 2 내지 2.99이고, t는 2 내지 0.01이고, s는 0 내지 4인, 아인산알루미늄이고/이거나; 아인산의 염(성분 C)은 난용성(sparingly soluble) 알루미늄 염 및 외래의 질소-무함유 이온과 화학식 I의 아인산알루미늄의 혼합물, 알루미늄 염과 화학식 III의 아인산알루미늄의 혼합물이거나, 아인산알루미늄 $[Al(H_2PO_3)_3]$, 2차 아인산알루미늄 $[Al_2(HPO_3)_3]$, 염기성 아인산알루미늄 $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$, 아인산알루미늄 4수화물 $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq]$, 포스폰산알루미늄, $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-}\text{헥산디아민})_{1.5} \cdot 12H_2O$, $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ (여기서, x는 2.27 내지 1이다), 및/또는 $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ 인 것이 바람직하다.
- [0083] 성분 C의 평균 입자 크기는 0.2 내지 $100\mu m$ 인 것이 바람직하다.
- [0084] 보강 충전제는 유리 섬유인 것이 바람직하다.
- [0085] 성분 E는 방향족 디- 또는 트리카복실산 (에스테르) 아미드의 유도체인 것이 바람직하다.
- [0086] 성분 E는 N,N'-비스피페리디닐-1,3-벤젠디카복사아미드 및/또는 N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-1,3-벤젠디카복사아미드인 것이 특히 바람직하다.
- [0087] 포스포나이트(성분 F)는 화학식 IV의 구조인 것이 바람직하다.
- [0088] 화학식 IV
- [0089] $R-[P(OR_1)_2]_m$
- [0090] 위의 화학식 IV에서,
- [0091] R은 1가 또는 다가 지방족, 방향족, 또는 헤테로방향족 유기 모이어티(moiety)이고,
- [0092] R_1 은 구조 V의 시스템이거나, 2개의 모이어티 R_1 은 구조 VI의 브릿징 그룹(bridging group)을 형성한다.
- [0093] 구조 V



[0094]

[0095] 구조 VI



[0096]

[0097] 상기 구조 V 및 VI에서,

[0098] A는 직접 결합, O, S, C₁-C₁₈-알킬렌(선형 또는 분지형), 또는 C₁-C₁₈-알킬리덴(선형 또는 분지형)이고,

[0099] R₂는 서로 독립적으로 C₁-C₁₂-알킬(선형 또는 분지형), C₁-C₁₂-알콕시, 및/또는 C₅-C₁₂-사이클로알킬이고, n은 0 내지 5이고, m은 1 내지 4이다.

[0100] 성분 G는 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염, 알루미늄 염, 및/또는 14 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 장쇄 지방산의 아연 염이고/이거나, 14 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 장쇄 지방산과 다가 알코올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 및/또는 펜타에리트리톨의 반응 생성물인 것이 바람직하다.

[0101] 본 발명은 또한 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 난연성 폴리아미드 조성물을 포함하는 삼차원 물품을 제공하고, 상기 물품은 성형물, 사출 성형된 부품, 압출 조성물, 또는 압출된 부품이다.

[0102] 놀랍게도, 본 발명의 난연성 폴리아미드 조성물은 개선된 열 및 가수분해 안정성과 함께 우수한 난연성 효과를 갖는 것으로 밝혀졌다. 카복실산 에스테르 아미드의 첨가는 가공을 개선시킨다. 중합체 분해가 방지되거나 매우 크게 감소되고, 몰드 침착물 또는 백화(efflorescence)가 관찰되지 않는다. 본 발명의 난연성 폴리아미드 조성물은 또한 용융 상태로 가공 동안 아주 적은 변색을 나타낸다.

[0103] 본 발명에서, 조성물은 성분 A로서 하나 이상의 열가소성 폴리아미드를 포함한다.

[0104] 문헌[참조: Hans Domininghaus, "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften" [Plastics and their properties], 5th edition(1998), p. 14] 참조하에, 열가소성 폴리아미드는 결합지를 갖지 않거나 이의 길이 및 수가 각종 결합지를 갖는 분자체인 폴리아미드이고, 이들 폴리아미드는 가열시 연질이 되고 거의 무제한적인 성형성을 갖는다.

[0105] 본 발명에서 바람직한 폴리아미드는 각종 공정으로 제조될 수 있고, 광범위한 각종 구조적 단위로부터 임의의 특정한 적용을 위해 합성될 수 있으며, 단독으로 또는 가공 보조제 또는 안정제와의 배합물로서, 또는 중합체성 합금 파트너, 바람직하게는 엘라스토머와 함께 가공되어 특정하게 조절된 특성 조합의 물질을 제공할 수 있다. 기타 적합한 물질은 기타 중합체, 바람직하게는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, ABS의 내용물과의 블렌드이고, 이 때 임의로 하나 이상의 상용화제를 사용하는 것이 가능할 수 있다. 폴리아미드의 특성은 엘라스토머의 첨가를 통해, 예를 들면, 내충격성에 대해, 특히 보강된 폴리아미드의 경우, 개선될 수 있다. 가능한 다수의 조합은 매우 각종 특성을 갖는 매우 다수의 생성물을 제공할 수 있다.

[0106] 목적하는 최종 생성물에 의해 요구되는 바와 같은, 각종 단량체 단위, 목적하는 분자량 조절을 위한 각종 쇄 절제, 또는 의도된 후처리를 위한 반응성 그룹을 갖는 단량체를 사용하는 폴리아미드의 많은 공지된 제조 방법이 존재한다.

[0107] 폴리아미드 제조를 위한 대부분의 산업적으로 중요한 공정들은 용융 상태의 중축합 방식에 의해 진행된다. 락탐의 가수분해 중합은 또한 본원에서 중축합으로 간주된다.

[0108] 성분 A로서, 디아민 및 디카복실산 및/또는 적어도 5원 고리를 갖는 락탐, 또는 상응하는 아미노산으로부터 출발하여 제조될 수 있는 반결정성 폴리아미드를 사용하는 것이 바람직하다.

[0109] 사용될 수 있는 출발 물질은 지방족 및/또는 방향족 디카복실산, 바람직하게는 아디프산, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸아디프산, 아젤라산, 세바스산, 이소프탈산, 테레프탈산, 지방족 및/또는 방향족 디아민, 바람직하게는 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 1,9-노난디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 이성체 디아미노디사이클로헥실메탄, 디아미노디사이클로헥실프로판, 비스아미노메틸사이클로헥산, 페닐렌디아민, 크실렌디아민, 아미노카복실산, 바람직하게는 아미노카프로산, 또는 상응하는 락탐이다. 언급된 복수의 단량체로

만들어진 코폴리아미드가 포함된다. 카프로락탐을 사용하는 것이 특히 바람직하고, [엡실론]-카프로락탐을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.

- [0110] 특히 적합한 물질은 또한 PA6, PA66, 및 기타 지방족 또는/및 방향족 폴리아미드/코폴리아미드를 기반으로 하고, 중합체 쇠에서 각각의 폴리아미드 그룹에 대해 3 내지 11개의 메틸렌 그룹을 갖는 대부분의 화합물 물질이다.
- [0111] 폴리아미드 및 코폴리아미드는 나일론-12, 나일론-4, 나일론-4.6, 나일론-6, 나일론-6.6, 나일론-6.9, 나일론-6.10, 나일론-6.12, 나일론-6/6.6, 나일론-7.7, 나일론-8.8, 나일론-9.9, 나일론-10.9, 나일론-10.10, 나일론-11, 나일론-12 등인 것이 바람직하다. 이들은, 예를 들면, 상표명 나일론(Nylon)[®], 듀폰(DuPont), 울트라미드(Ultramid)[®], BASF, 아쿨론(Akulon)[®] K122, DSM, 자이텔(Zytel)[®] 7301, 듀폰; 듀레탄(Durethan)[®] B 29, 바이엘(Bayer), 및 그릴라미드(Grillamid)[®], 엠스 케미(Ems Chemie)로 알려져 있다.
- [0112] 다른 바람직한 적합한 물질은 m-크실렌, 디아민, 및 아디프산으로부터 유도된 방향족 폴리아미드; 헥사메틸렌디아민 및 이소- 및/또는 테레프탈산으로부터 제조된 폴리아미드, 및 임의로 개질제로서 엘라스토머, 예를 들면, 폴리-2,4,4-트리메틸헥사메틸렌테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌이소프탈아미드, 상기 언급된 폴리아미드와 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오노머, 또는 화학적으로 결합되거나 그래프트된 엘라스토머, 또는 폴리에테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜과의 블록 공중합체이다. 또한 EPDM- 또는 ABS-개질된 폴리아미드 또는 코폴리아미드; 또한 가공 동안 축합된 폴리아미드가 적합하다("RIM 폴리아미드 시스템").
- [0113] 하나의 바람직한 양태에서, 본 발명의 조성물은, 본 발명에서 사용되는 열가소성 폴리아미드와 함께, 하나 이상의 다른 열가소성 중합체, 특히 바람직하게는 하나 이상의 다른 폴리아미드를 포함한다.
- [0114] 지방족 폴리아미드, 특히 PA 6, PA 66, PA 6T/66, 및 PA 6T/6이 바람직하다. 나일론-6.6 및 나일론-6의 혼합물이 특히 바람직하고, 여기서 각각의 경우 폴리아미드 총량을 기준으로 하여, 나일론-6.6이 > 50%이고 나일론-6이 < 50%인 경우가 바람직하고, 나일론-6이 < 25%인 경우가 특히 바람직하다.
- [0115] 나일론-6.6의 블렌드 및 하나 이상의 준방향족 무정형 폴리아미드의 블렌드가 또한 바람직하다.
- [0116] 하나의 바람직한 양태에서, 통상적인 첨가제, 특히 이형제, 안정제, 및/또는 유동 보조제를 용융 상태에서 열가소성 폴리아미드와 함께 추가로 사용되는 중합체와 혼합하거나, 이의 표면 상에 적용할 수 있다. 성분 A의 열가소성 폴리아미드의 출발 물질은, 예를 들면, 석유화학적 공급원료로부터의 합성, 및/또는 재생가능 공급원료로부터의 화학적 또는 생화학적 공정 방식으로 유도될 수 있다.
- [0117] 또한 본원에서 특정하게 언급되지 않은 기타 난연제 또는 난연성 상승작용제를 사용하는 것이 가능하다. 특히, 질소-함유 난연제, 예를 들면, 멜라민 시아누레이드, 축합된 멜라민(멜렘, 멜론), 또는 멜라민 포스페이트 및 멜라민 폴리포스페이트를 첨가하는 것이 가능하다. 또한 기타 인 난연제, 예를 들면, 아릴 포스페이트, 적린(red phosphorous), 또는 포스파젠을 사용하는 것이 가능하다. 또한 지방족 및 방향족 설폰산의 염, 및 광물성 난연성 첨가제, 예를 들면, 수산화알루미늄 및/또는 수산화마그네슘, 및 Ca Mg 탄산염 수화물(예를 들면, 제DE-A 4 236 122호)를 사용하는 것이 가능하다. 또한 산소-, 질소-, 또는 황-함유 금속 화합물, 바람직하게는 산화아연, 붕산아연, 주석산아연, 아연 하이드록시시스탄네이트, 황화아연, 산화몰리브덴, 이산화티탄, 산화마그네슘, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 산화칼슘, 질화티탄, 질화붕소, 질화마그네슘, 질화아연, 인산아연, 인산칼슘, 붕산칼슘, 붕산마그네슘, 또는 이들의 혼합물 그룹으로부터의 난연성 상승작용제를 사용하는 것이 가능하다.
- [0118] 바람직하게는 적합한 기타 난연성 첨가제는 탄화제, 특히 바람직하게는 페놀-포름알데히드 수지, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리에테르 설폰, 폴리에테르 케톤, 및 또한 적하방지제, 특히 테트라플루오로에틸렌 중합체이다.
- [0119] 난연제는 순수한 형태로, 및 또한 마스터배치(masterbatch) 또는 컴팩테이트(compactate) 방식으로 첨가될 수 있다.
- [0120] 성분 B는 디에틸포스핀산의 알루미늄 또는 아연 염인 것이 바람직하다.
- [0121] 화학식 I의 아인산알루미늄의 경우, q는 0.01 내지 0.1인 것이 바람직하다.
- [0122] 화학식 II의 아인산알루미늄의 경우, z는 0.15 내지 0.4이고, y는 2.80 내지 3이고, v는 0.1 내지 0.4이고, w는

0.01 내지 0.1인 것이 바람직하다.

- [0123] 화학식 III의 아인산알루미늄의 경우, u는 2.834 내지 2.99이고, t는 0.332 내지 0.03이고, s는 0.01 내지 0.1인 것이 바람직하다.
- [0124] 또 다른 바람직한 양태에서, 본 발명의 난연성 폴리아미드 조성물은 성분 D로서 하나 이상의 충전제 또는 보강재를 포함할 수 있다.
- [0125] 바람직하게는 활석, 운모, 실리케이트, 석영, 이산화티탄, 규회석, 카올린, 무정형 실리카, 나노규모 광물, 특히 바람직하게는 몬모릴로나이트 또는 나노보마이트, 탄산마그네슘, 백악, 장석, 황산바륨, 유리 비드를 기반으로 한 상이한 충전제 및/또는 보강재, 및/또는 탄소 섬유 및/또는 유리 섬유를 기반으로 한 섬유성 충전제 및/또는 보강재 중 둘 이상의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 활석, 운모, 실리케이트, 석영, 이산화티탄, 규회석, 카올린, 무정형 실리카, 탄산마그네슘, 백악, 장석, 황산바륨, 및/또는 유리 섬유를 기반으로 한 광물성 미립자 충전제를 사용하는 것이 바람직하다. 활석, 규회석, 카올린, 및/또는 유리 섬유를 기반으로 한 광물성 미립자 충전제를 사용하는 것이 특히 바람직하고, 이 중에서 유리 섬유가 특히 바람직하다.
- [0126] 또한 침상 광물성 충전제를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명에서, 침상 광물성 충전제라는 표현은 매우 명확한 침상 특성을 갖는 광물성 충전제를 의미한다. 침상 규회석이 바람직할 수 있다. 광물의 길이:직경 비율이 2:1 내지 35:1, 특히 3:1 내지 19:1, 특히 4:1 내지 12:1인 것이 바람직하다. 본 발명의 침상 광물의 평균 입자 크기는, CILAS 입자측정기로 측정된 바, 20 μ m 미만, 특히 15 μ m 미만, 특히 10 μ m 미만인 것이 바람직하다.
- [0127] 하나의 바람직한 양태에서, 충전제 및/또는 보강재는 바람직하게는 커플링제 또는 커플링제 시스템, 특히 바람직하게는 실란제에 의해 표면-개질될 수 있다. 그러나, 전처리 필수적이지 않다. 특히 유리 섬유가 사용되는 경우, 실란 이외에, 중합체 분산액, 필름-형성제, 분지화제, 및/또는 유리-섬유-가공 보조제를 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0128] 본 발명에서 성분 D로서 매우 특히 바람직하게 사용되는 유리 섬유는 섬유 직경이 일반적으로 7 내지 18 μ m, 바람직하게는 9 내지 15 μ m이고, 절단되거나 분쇄된 유리 섬유 형태로 첨가된다. 이들 섬유는 적합한 크기 시스템 및 커플링제 또는 커플링제 시스템, 바람직하게는 실란제를 갖추고 있을 수 있다.
- [0129] 본 발명의 조성물은 또한 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 본 발명의 목적을 위해 바람직한 첨가제는 항산화제, UV 안정제, 감마-방사선 안정제, 가수분해 안정제, 정전기방지제, 유화제, 핵형성제, 가스제, 가공 보조제, 충격 개질제, 염료, 및 안료이다. 첨가제는 단독으로 또는 혼합물로, 또는 마스터배치 형태로 사용될 수 있다.
- [0130] 적합한 항산화제의 예는 알킬화된 모노페놀, 예를 들면, 2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀; 알킬티오메틸페놀, 예를 들면, 2,4-디옥틸티오메틸-6-3급-부틸페놀; 하이드로퀴논 및 알킬화된 하이드로퀴논, 예를 들면, 2,6-디-3급-부틸-4-메톡시페놀; 토코페롤, 예를 들면, α -토코페롤, β -토코페롤, γ -토코페롤, δ -토코페롤, 및 이의 혼합물 (비타민 E); 하이드록실화된 티오디페닐 에테르, 예를 들면, 2,2'-티오비스(6-3급-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오비스(4-옥틸페놀), 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; 알킬리덴비스페놀, 예를 들면, 2,2'-메틸렌비스(6-3급-부틸-4-메틸페놀); O-, N-, 및 S-벤질 화합물, 예를 들면, 3,5,3',5'-테트라-3급-부틸-4,4'-디하이드록시디벤질 에테르; 하이드록시벤질화된 말로네이트, 예를 들면, 디옥타데실 2,2-비스(3,5-디-3급-부틸-2-하이드록시벤질)말로네이트; 하이드록시벤질방향족, 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; 트리아진 화합물, 예를 들면, 2,4-비스옥틸머캅토-6-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진; 벤질 포스포네이트, 예를 들면, 디메틸 2,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트; 아실아미노페놀, 4-하이드록시라우라미드, 4-하이드록시스테아르아닐리드, 옥틸 N-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)카바메이트; 1가 또는 다가 알코올과 β -(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산의 에스테르; 1가 또는 다가 알코올과 β -(5-3급-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)프로피온산의 에스테르; 1가 또는 다가 알코올과 β -(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시페닐)프로피온산의 에스테르; 1가 또는 다가 알코올과 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐아세트산의 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, N,N'-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐)하이드라진이다.

- [0131] 단독으로 또는 포스파이트와의 배합물로서 입체 장애 페놀을 사용하는 것이 특히 바람직하고, N,N'-비스[3-(3',5'-디-3급-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오닐]헥사메틸렌디아민(예를 들면, BASF SE(독일 루트비히스하펜)의 이르가녹스(Irganox)[®] 1098)의 사용이 매우 특히 바람직하다.
- [0132] 적합한 UV 흡수제 및 광 안정제의 예는 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 예를 들면, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸; 2-하이드록시벤조페논, 예를 들면, 4-하이드록시, 4-메톡시, 4-옥톡시, 4-테실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4-트리하이드록시, 또는 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체; 임의로 치환된 벤조산의 에스테르, 예를 들면, 4-3급-부틸페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레소르시놀, 비스(4-3급-부틸벤조일)레소르시놀, 벤조일레소르시놀, 2,4-디-3급-부틸페닐 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 헥사테실 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 옥타테실 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 2-메틸-4,6-디-3급-부틸페닐 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트; 아크릴레이트, 예를 들면, 에틸/이소옥틸 α -시아노- β , β -디페닐아크릴레이트, 메틸 α -카보메톡시신나메이트, 메틸/부틸 α -시아노-메틸-p-메톡시신나메이트, 메틸 α -카보메톡시-p-메톡시신나메이트, N-(β -카보메톡시- β -시아노비닐)-2-메틸인돌린이다.
- [0133] 사용되는 바람직한 착색제는 무기 안료, 특히 이산화티탄, 울트라마린 블루, 산화철, 황화아연, 또는 카본 블랙, 및 또한 유기 안료, 바람직하게는 프탈로시아닌, 퀴나크리돈, 페릴렌, 및 또한 염료, 바람직하게는 니그로신 및 안트라퀴논이다.
- [0134] 적합한 폴리아미드 안정제의 예는 요오다이드와의 배합물로서 구리 염 및/또는 인 화합물이고; 2가 망간의 염이 또한 적합하다.
- [0135] 적합한 염기성 공동안정제(costabilizer)는 펄라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 트리알릴시아누레이드, 우레아 유도체, 하이드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고지방산의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염, 예를 들면, Ca 스테아레이트, Zn 스테아레이트, Mg 베헤네이트, Mg 스테아레이트, Na 리시놀레이트, K 팔미테이트, 안티몬 피로카테콜레이트, 또는 주석 피로카테콜레이트이다.
- [0136] 적합한 핵형성제의 예는 4-3급-부틸벤조산, 아디프산, 및 디페닐아세트산, 산화알루미늄 및 이산화규소이고, 또한 매우 특히 바람직하게는 활석 분말이고, 당해 목록은 배타적이지 않다.
- [0137] 유동 보조제로서, 지방족 알코올의 하나 이상의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트와 하나 이상의 α -올레핀의 공중합체가 사용되는 것이 바람직하다. 여기서, α -올레핀이 에텐 및/또는 프로펜으로 구성되고, 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트가, 알코올 성분으로서, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 그룹을 포함하는 공중합체가 특히 바람직하다. 2-에틸헥실 아크릴레이트가 매우 특히 바람직하다. 본 발명에서 유동 보조제로서 적합한 공중합체의 특징은 이들의 조성 및 저분자량이다. 따라서, 본 발명에서 열 분해로부터 보호되는 조성물에 적합한 공중합체는 특히, 2.16kg 로딩하에 190℃에서 측정된 바, 100g/10분 이상, 바람직하게는 150g/10분 이상, 특히 바람직하게는 300g/10분 이상의 MFI 값을 갖는 것들이다. MFI(융용 유동 지수)는 열가소성 수지의 용융물의 흐름 특성화를 제공하고, 표준 ISO 1133 및 ASTM D 1238의 대상이 된다. 본 발명의 목적을 위해, MFI 및 MFI와 관련된 모든 데이터는 시험 중량 2.16kg으로 190℃에서 ISO 1133를 기준으로 하고/하거나 이에 따라 균일하게 측정/결정된다.
- [0138] 사용되는 가소제는 바람직하게는 디옥틸 프탈레이트, 디벤질 프탈레이트, 부틸 벤질 프탈레이트, 탄화수소 오일, 및 N-(n-부틸)벤젠설포나미드이다.
- [0139] 그러나, 본 발명은 또한 본 발명에 기재된 조성물로부터 사출 성형을 통해 또는 압출을 통해 수득될 수 있는 생성물, 바람직하게는 섬유, 호일, 또는 성형물을 제공한다.
- [0140] 적합한 포스피네이트(성분 B)는 본원에 참조로서 인용되는 제PCT/W097/39053호에 기재되어 있다. 특히 바람직한 포스피네이트는 알루미늄, 칼슘, 및 아연 포스피네이트이다.
- [0141] 바람직한 아인산의 염(성분 C)은 물에 불용성이거나 물에 난용성인 염이다.
- [0142] 특히 바람직한 아인산의 염은 알루미늄, 칼슘, 및 아연 염이다.
- [0143] 성분 C는 아인산의 반응 생성물 및 알루미늄 화합물의 반응 생성물인 것이 특히 바람직하다.
- [0144] 하기 CAS 번호의 아인산알루미늄이 바람직하다: 15099-32-8, 119103-85-4, 220689-59-8, 56287-23-1, 156024-71-4, 71449-76-8, 및 15099-32-8.

- [0145] 아인산알루미늄의 입자 크기는 0.2 내지 100 μm 인 것이 바람직하다.
- [0146] 바람직한 아인산알루미늄은 20 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4일 이하의 기간 동안 용매 중에서, 필요한 경우, 주형(template)과 함께, 알루미늄 공급원과 인 공급원의 반응을 통해 제조된다. 이를 위해, 알루미늄 공급원 및 인 공급원을 1 내지 4시간 동안 혼합하고, 열수 조건하에 또는 환류하에 가열하고, 고체를 여과에 의해 단리하고, 세척하고, 예를 들면, 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시킨다.
- [0147] 바람직한 알루미늄 공급원은 알루미늄 이소프로폭사이드, 질산알루미늄, 염화알루미늄, 수산화알루미늄(예를 들면, 슈도비마이트)이다.
- [0148] 바람직한 인 공급원은 아인산, (산성) 아인산암모늄, 알칼리 금속 아인산염, 또는 알칼리 토금속 아인산염이다.
- [0149] 바람직한 알칼리 금속 포스파이트는 디나트륨 포스파이트, 디나트륨 포스파이트 하이드레이트, 트리나트륨 포스파이트, 칼륨 수소포스파이트이다.
- [0150] 바람직한 디나트륨 포스파이트 하이드레이트는 브뤼게만(Brueggemann)으로부터의 ®브뤼골렌(Bueggolen) H10이다.
- [0151] 바람직한 주형은 1,6-헥산디아민, 구아니딘 카보네이트, 및 암모니아이다.
- [0152] 바람직한 알칼리 토금속 아인산염은 아인산칼슘이다.
- [0153] 본원에서 바람직한 알루미늄:인:용매 비율은 1:1:3.7 내지 1:2.2:100몰이다. 알루미늄:주형 비율은 1:0 내지 1:17몰이다. 바람직한 반응 용액의 pH는 3 내지 9이다. 바람직한 용매는 물이다.
- [0154] 사용된 포스핀산 염 및 아인산 염이 동일한 것, 예를 들면, 알루미늄 디알킬포스피네이트가 아인산알루미늄과 함께 사용되는 것 또는 아연 디알킬포스피네이트가 아인산아연과 함께 사용되는 것이 특히 바람직하다.
- [0155] 성분 G는 14 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 장쇄 지방산의 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염, 알루미늄 염, 및/또는 아연 염이고/이거나 다가 알코올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 및/또는 펜타에리트리톨과 14 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 장쇄 지방산의 반응 생성물인 것이 바람직하다. 이는 알루미늄, 칼슘, 또는 아연 스테아레이트, 또는 칼슘 몬타네이트인 것이 특히 바람직하다.
- [0156] 기타 난연제는 바람직하게는 아릴 포스페이트, 포스포네이트, 하이포아인산 염, 또는 적린이다.
- [0157] 포스포나이트의 경우, 하기 잔기가 바람직하다:
- [0158] R은 C₄-C₁₈-알킬(선형 또는 분지형), C₄-C₁₈-알킬렌(선형 또는 분지형), C₅-C₁₂-사이클로알킬, C₅-C₁₂-사이클로알킬렌, C₆-C₂₄-아릴 및 -헤테로아릴, C₆-C₂₄-아릴렌 및 -헤테로아릴렌이고, 이들은 또한 추가의 치환을 갖을 수 있고;
- [0159] R₁은 구조 V 또는 VI의 시스템이고,
- [0160] R₂는 서로 독립적으로 C₁-C₈-알킬(선형 또는 분지형), C₁-C₈-알콕시, 사이클로헥실이고;
- [0161] A는 직접 결합, O, C₁-C₈-알킬렌(선형 또는 분지형), C₁-C₈-알킬리텐(선형 또는 분지형)이고,
- [0162] n은 0 내지 3이고,
- [0163] m은 1 내지 3이다.
- [0164] 포스포나이트의 경우, 하기 잔기가 특히 바람직하다:
- [0165] R은 사이클로헥실, 페닐, 페닐렌, 비페닐, 및 비페닐렌이고,
- [0166] R₁은 구조 V 또는 VI의 시스템이고,
- [0167] R₂는 서로 독립적으로 C₁-C₈-알킬(선형 또는 분지형), C₁-C₈-알콕시, 사이클로헥실이고,
- [0168] A는 직접 결합, O, C₁-C₆-알킬리텐(선형 또는 분지형)이고,
- [0169] n은 1 내지 3이고,

[0170] m은 1 또는 2이다.

[0171] 청구범위에 따른 화합물은 화학식 VII의 포스파이트와의 배합물로서 또한 청구된다.

[0172] 화학식 VII

[0173] $P(OR_1)_3$

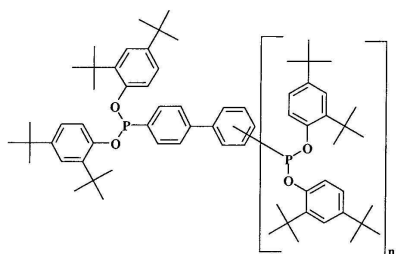
[0174] 위의 화학식 VII에서,

[0175] R_1 의 정의는 상기 제공된 것들이다.

[0176] 청구범위를 기반으로 한, 프리델-크래프트(Friedel-Craft) 촉매, 예를 들면, 염화알루미늄, 염화아연, 염화철 등의 존재하에, 방향족 또는 헤테로방향족, 예를 들면, 벤젠, 비페닐, 또는 디페닐 에테르와 인 트리할라이드, 바람직하게는 인 트리클로라이드의 프리델-크래프트 반응, 및 화학식 II 및 III의 구조하의 페놀과의 후속적인 반응을 통해 생성된 화합물이 특히 바람직하다. 본원에 분명하게 포함된 물질은 또한 과량의 인 트리할라이드 및 상기 기재된 페놀에서 언급된 반응 순서 후 발생하는 포스파이트와의 이들 혼합물이다.

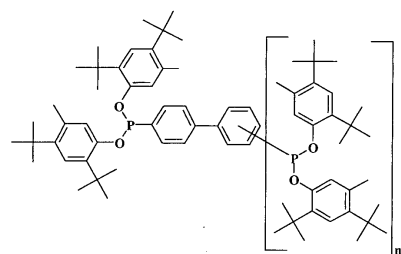
[0177] 당해 그룹의 화합물 중에서, 하기 화학식 VIII 및 IX의 구조가 차례로 바람직하다:

[0178] 화학식 VIII



[0179]

[0180] 화학식 IX



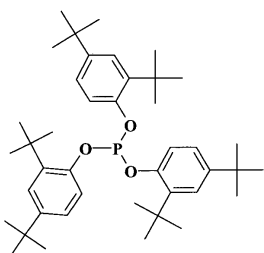
[0181]

[0182] 위의 화학식 VIII 및 IX에서,

[0183] n은 0 또는 1일 수 있고,

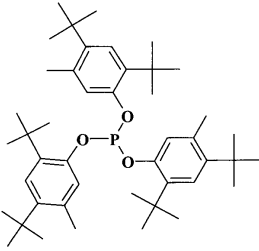
[0184] 이들 혼합물은 또한 각각 화합물 X 및 화합물 XI의 내용을 임의로 포함할 수 있다.

[0185] 화합물 X



[0186]

[0187] 화합물 XI



[0188]

[0189] 적합한 성분 G는 전형적으로 C₁₄ 내지 C₄₀의쇄 길이를 갖는 장쇄 지방족 카복실산(지방산)의 에스테르 또는 염이다. 에스테르는 익숙한 다가 알코올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 또는 펜타에리트리톨과 카복실산의 반응 생성물이다. 언급된 카복실산과 사용될 수 있는 염은 특히 알칼리 금속 또는 알칼리토금속 염, 알루미늄 염, 및 아연 염이다.

[0190] 성분 G는 스테아르산의 에스테르 또는 염, 예를 들면, 글리세롤 모노스테아레이트 또는 칼슘 스테아레이트인 것이 바람직하다.

[0191] 성분 G는 몬탄 왁스 산과 에틸렌 글리콜의 반응 생성물인 것이 바람직하다.

[0192] 반응 생성물은 에틸렌 글리콜 모노-몬탄 왁스 산 에스테르, 에틸렌 글리콜 디-몬탄 왁스 산 에스테르, 몬탄 왁스 산, 및 에틸렌 글리콜의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0193] 성분 G는 몬탄 왁스 산과 칼슘 염의 반응 생성물인 것이 바람직하다.

[0194] 반응 생성물은 1,3-부탄디올 모노-몬탄 왁스 산 에스테르, 1,3-부탄디올 디-몬탄 왁스 산 에스테르, 몬탄 왁스 산, 1,3-부탄디올, 칼슘 몬타네이트, 및 칼슘 염의 혼합물인 것이 특히 바람직하다.

[0195] 상기 언급된 첨가제는 광범위한 각종 공정 단계로 플라스틱에 도입될 수 있다: 폴리아미드의 경우, 중합/중축합공정의 매우 초기 또는 이의 말기에, 또는 후속적인 조합 공정에서, 첨가제를 중합체 용융물 내로 혼합하는 것이 가능하다. 또한 첨가제의 첨가를 후속적인 단계로 지연시키는 가공 방법이 있다. 이의 실시는 안료 마스터 배치 또는 첨가제 마스터배치를 사용하는 경우에 특히 사용된다. 또한 드럼 중에서 특히 분체 첨가제를 중합체 펠렛에 적용할 가능성이 있고, 이의 가능한 온도는 건조 공정에 의해 상승되었을 수 있다.

[0196] 최종적으로, 본 발명은 또한 본 발명의 난연성 중합체 성형 조성물을 비교적 고온에서 사출 성형(예를 들면, 아르버그 올 라운더(Arburg All rounder) 사출 성형기에서) 및 압축, 발포체(foam) 사출 성형, 성형, 내부-기체-압력 사출 성형, 블로우 성형, 필름 캐스팅, 캘린더링, 라미네이션, 또는 코팅을 통해 가공하여 난연성 중합체 성형물을 수득하는, 난연성 중합체 성형물의 제조 방법을 제공한다.

[0197] 카보디미드가 또한 존재할 수 있다.

[0198] 실시예

[0199] 1. 사용된 성분

[0200] 상업적으로 이용가능한 폴리아미드(성분 A):

[0201] 나일론-6,6(PA 6.6-GR): 울트라미드[®] A27(BASF AG, D)

[0202] 나일론-6,T/6.6: 자이텔[®] HTN FE 8200(듀퐁, USA)

[0203] 나일론-6: 듀레탄[®] B29(랑세스 아게(Lanxess AG), D)

[0204] 나일론-6,T/6.I(무정형): 그리보리(Grivory)[®] G21, EMS 그리보리, CH

[0205] 나일론-6,10: 울트라미드[®] S, BASF AG, D

[0206] 난연제(성분 B):

- [0207] 디에틸포스포산의 알루미늄 염, 하기 DEPAL로 지칭함.
- [0208] 난연제(성분 C):
- [0209] 아인산의 알루미늄 염, 하기 PHOPAL로 지칭함.
- [0210] 비교: MPP, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라퍼(Melapur)[®] 200/70, BASF AG, D
- [0211] 성분 D:
- [0212] PPG HP 3610 유리 섬유, 직경 10 μ m, 길이 4.5mm(PPG, NL)
- [0213] 방향족 디- 또는 트리카복실산 에스테르/아미드(성분 E):
- [0214] 나일로스탭(Nylostab)[®] S-EED(클라리안트 프로두크테 (도이칠란트) 게엠베하(Clariant Produkte(Deutschland) GmbH), D)
- [0215] (* 나일로스탭 S-EED는 N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,3-벤젠디카복사아미드이다)
- [0216] 포스포나이트(성분 F):
- [0217] 산도스탭(Sandostab)[®] P-EPQ, 클라리안트 프로두크테 (도이칠란트) 게엠베하, D
- [0218] 왁스 성분(성분 G):
- [0219] 리코몬트(Licomont)[®] CaV 102(몬탄 왁스 산의 Ca 염), 클라리안트 프로두크테 (도이칠란트) 게엠베하, D
- [0220] 리코왁스(Licowax)[®] E(몬탄 왁스 산의 에스테르), 클라리안트 프로두크테 (도이칠란트) 게엠베하, D
- [0221] 2. 난연성 폴리아미드 성형 조성물의 제조, 가공 및 시험
- [0222] 난연제 성분을 표에 기재된 비율로 포스포나이트, 및 윤활제 및 안정제와 혼합하고, 이축 압출기(라이스트리츠(Leistritz) ZSE 27/440)의 사이드 공급 방식으로, 각각 260 내지 310℃ 온도에서 PA 6.6로, 250 내지 275℃에서 PA 6로, 공급하였다. 유리 섬유를 제2 사이드 공급 방식으로 가하였다. 균질한 중합체 스트랜드를 배출하고, 수욕조에서 냉각시킨 다음, 펠렛화하였다.
- [0223] 적절한 건조 후, 성형 조성물을 사출-성형기(아르버그 320 C 올라운더)에서 250 내지 300℃의 용융 온도에서 가공하여 시험 표본을 획득하고, 시험하고, UL 94 시험을 기준으로 난연성에 대해 분류하였다(미국보험협회 안전시험소(Underwriters Laboratories)).
- [0224] 성형 조성물의 유동성은 275℃/2.16kg에서 용융 용적 지수(MVR) 측정을 통해 측정하였다. 더 높은 MVR 값은 사출 성형 공정에서 더 우수한 유동성을 의미한다. 그러나, MVR 값의 가파른 상승은 또한 중합체 분해를 나타낼 수 있다.
- [0225] 본 발명의 모든 일련의 실험은, 달리 기재되지 않는 한, 비교를 위해 동일한 조건하에 수행하였다(온도 프로그램, 스크류 기하학, 사출 성형 파라미터 등)
- [0226] 본 발명 실시예 IE1 내지 IE3은 본 발명의 난연제-안정제 혼합물이 사용된 결과를 열거한다. 모든 양은 중량%로 기재되고, 난연제, 첨가제, 및 보강재를 포함한 플라스틱 성형 조성물을 기준으로 한다.

표 1

PA 66 GF 30 실험 결과. CE1 내지 CE3은 비교 실시예이고, IE1 내지 IE3은 본 발명의 폴리아미드 성형 조성물이다.

| | CE1 | CE2 | CE3 | IE1 | IE2 | IE3 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A: 나일론-6,6 | 49.55 | 49.55 | 49.55 | 49.55 | 39.55 | 49.30 |
| A: 나일론-6 | | | | | 10 | |
| D: HP3610 유리 섬유 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| B: DEPAL | 20 | 12 | 15 | 15 | 17 | 17 |
| C: PHOPAL | | | | 5 | 3 | 7 |
| MPP | | 8 | 5 | | | |
| E: SEED | | | | | | 0.25 |
| G: CaV 102 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| F: P-EPQ | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| UL 94 0.4mm | V-1 | V-0 | V-1 | V-0 | V-0 | V-0 |
| GWFI [°C] | 850 | 960 | 960 | 960 | 960 | 960 |
| MVR 275 °C/2.16kg | 4 | 21 | 12 | 5 | 13 | 12 |
| 백화* | 없음 | 뚜렷함 | 약간 | 없음 | 없음 | 없음 |
| 색 | 백색 | 회색 | 회색 | 백색 | 백색 | 백색 |
| 표면 | 거칠 | 거칠 | 거칠 | 거칠 | 매끈함 | 매끈함 |
| CTI [볼트] | 600 | 550 | 550 | 600 | 600 | 600 |
| 내충격성 [kJ/m²] | 60 | 63 | 62 | 61 | 60 | 63 |
| 노치 내충격성 [kJ/m²] | 12 | 11 | 12 | 12 | 12 | 14 |

* 14일, 습도 100%, 70°C

[0227]

[0228]

오직 본 발명의 폴리아미드, 유리 섬유, DEPAL, 및 PHOPAL의 배합물만이 0.4mm에서 UL 94 화염 분류 V-0를 달성하고, 동시에 CTI 600볼트, 60kJ/m²를 초과하는 내충격성, 10kJ/m²를 초과하는 노치 내충격성을 갖고, 변색과 백화를 나타내지 않는 폴리아미드 성형 조성물을 제공한다. 나일론-6의 첨가(본 발명 실시예 IE2) 및 나일로스 탭 SEED의 첨가(본 발명 실시예 IE3)는 또한 더 우수한 유동성(더 높은 MVR) 및 보다 매력적인 표면을 생성한다. PHOPAL 부재하의 DEPAL의 사용(CE1)은 V-0를 달성하지 않고, MPP와 DEPAL의 배합물이 V-0를 달성함에도 불구하고, 폴리아미드 성형 조성물은 변색 및 백화를 나타낸다. 또한 달성된 CTI는 600V가 아니다.

표 2

PA 6 GF 30 실험 결과. CE4 내지 CE6는 비교 실시예이고, IE4 내지 IE7은 본 발명의 폴리아미드 성형 조성물이다.

| | CE4 | CE5 | CE6 | IE4 | IE5 | IE6 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A: 나일론-6 | 49.55 | 49.55 | 49.55 | 49.55 | 49.55 | 49.30 |
| D: HP3610 유리 섬유 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| B: DEPAL | 20 | 12 | 15 | 15 | 17 | 17 |
| C: PHOPAL | | | | 5 | 3 | 7 |
| MPP | | 8 | 5 | | | |
| E: SEED | | | | | | 0.25 |
| G: 왁스 E | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| F: P-EPQ | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| UL 94 0.4mm | V-1 | V-0 | V-1 | V-1 | V-0 | V-0 |
| MVR 250 °C/2.16kg | 5 | 12 | 9 | 5 | 5 | 11 |
| 백화* | 없음 | 뚜렷함 | 약간 | 없음 | 없음 | 없음 |
| 색 | 백색 | 회색 | 회색 | 백색 | 백색 | 백색 |
| 표면 | 거칠 | 거칠 | 거칠 | 거칠 | 거칠 | 매끈함 |
| CTI [볼트] | 600 | 550 | 500 | 600 | 600 | 600 |
| 내충격성 [kJ/m²] | 61 | 59 | 60 | 63 | 63 | 65 |
| 노치 내충격성 [kJ/m²] | 11 | 9.8 | 10 | 11 | 11 | 14 |

* 14일, 습도 100%, 70°C

[0229]

[0230]

나일론-6 실험에 의해 유사한 상황이 드러난다: 오직 본 발명의 나일론-6과 유리 섬유, DEPAL, PHOPAL, 및 SEED의 배합물만이 0.4mm에서 UL 94 V-0, CTI 600V, 변색 없음 및 백화 없음, 우수한 유동성, 및 우수한 기계적 특성을 동시에 갖는 성형 조성물을 제공한다.

표 3

나일론-6,6/T/6,I 블렌드 및 나일론-6,10

| | CE7 | CE8 | IE7 | IE8 | IE9 | IE10 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A1: 나일론-6,6 | 35.55 | | 35.55 | | 34.30 | |
| A2: 나일론-6,T/6,I | 15 | | 15 | | 15 | |
| A3: 나일론-6,10 | | 49.55 | | 49.55 | | 49.30 |
| D: HP3610 유리 섬유 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| B: DEPAL | 15 | 12 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| C: PHOPAL | | | 5 | 5 | 5 | 5 |
| MPP | 5 | 8 | | | | |
| E: SEED | | | | | 0.25 | 0.25 |
| G: CaV 102 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| F: P-EPQ | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| UL 94 0.4mm | V-1 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| MVR 275℃/2.16kg | 25 | 23 | 7 | 6 | 12 | 15 |
| 백화* | 무렷함 | 무렷함 | 없음 | 없음 | 없음 | 없음 |
| 색 | 백색 | 회색 | 백색 | 백색 | 백색 | 백색 |
| 표면 | 거칠 | 거칠 | 거칠 | 거칠 | 매끈함 | 매끈함 |
| CTI [볼트] | 600 | 550 | 550 | 600 | 600 | 600 |
| 내충격성 [kJ/m ²] | 60 | 65 | 62 | 61 | 60 | 63 |
| 노치 내충격성 [kJ/m ²] | 12 | 13 | 12 | 12 | 12 | 14 |

* 14일, 습도 100%, 70℃

[0231]

[0232]

나일론-6,10 실험에 의해 드러난 상황은 PA6의 것과 유사하다: 오직 본 발명의 나일론-6과 유리 섬유, DEPAL, PHOPAL, 및 SEED의 배합물만이 0.4mm에서 UL 94 V-0, CTI 600V, 변색 없음 및 백화 없음, 우수한 유동성, 및 우수한 기계적 특성을 동시에 갖는 성형 조성물을 제공한다.

[0233]

나일론-6,6과 무정형의 준방향족 폴리아미드(6T/6I)의 블렌드에서, 매우 높은 MVR에 의해 식별될 수 있는 분해의 개시가 DEPAL + MPP에서 관찰된다. 대조적으로, 본 발명의 DEPAL 및 PHOPAL의 배합물은 분해 없음, UL 94 V-0, 및 CTI 600V를 나타낸다. SEED의 첨가는 유동성 및 표면 품질을 개선시킬 수 있다.

표 4

PA 6T/66 GF 30로부터의 실험 결과

| | CE9 | CE10 | IE11 | IE12 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| A: 나일론-6,T/6,6 | 57.55 | 54.55 | 57.55 | 54.30 |
| D: HP3610 유리 섬유 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| B: DEPAL | 12 | 12 | 12 | 12 |
| MPP | | 3 | | |
| C: PHOPAL | | | 3 | 3 |
| E: SEED | | | | 0.25 |
| G: CaV 102 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| F: P-EPQ | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| UL 94 0.8mm | V-1 | n.d.* | V-0 | V-0 |
| CTI[V] | 600 | n.d.* | 600 | 600 |
| MVR 325℃/2.16kg | 13 | n.d. | 8 | 17 |
| 내충격성 [kJ/m ²] | 40 | n.d. | 45 | 47 |
| 노치 내충격성 [kJ/m ²] | 8 | n.d. | 12 | 13 |

* 압출 동안 분해, 중합체 스트랜드가 수득되지 않음

[0234]

[0235]

DEPAL + MPP 시스템은 나일론-6,T/6,6에서 사용될 수 없다: 합성을 마치기 전에 심각한 분해가 관찰된다. 중합체 스트랜드에서 발포체가 발생하고, 펠렛화가 없을 수 있다. 대조적으로, DEPAL, PHOPAL, 및 유리 섬유를 함유하는 본 발명의 폴리아미드는 우수한 가공성을 제공하고 UL 94 V-0 및 CTI 600V를 달성한다. 또 다시, SEED의 첨가는 유동성 및 표면 품질을 개선시킬 수 있다.