



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월29일
 (11) 등록번호 10-1389597
 (24) 등록일자 2014년04월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/32 (2006.01) *C08K 9/02* (2006.01)
C09K 21/04 (2006.01) *C09C 1/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7000874
 (22) 출원일자(국제) 2007년07월13일
 심사청구일자 2012년06월15일
 (85) 번역문제출일자 2010년01월14일
 (65) 공개번호 10-2010-0049018
 (43) 공개일자 2010년05월11일
 (86) 국제출원번호 PCT/IB2007/001976
 (87) 국제공개번호 WO 2009/010812
 국제공개일자 2009년01월22일
 (56) 선행기술조사문헌

US6503969 B1
 US20050101708 A1
 US6420459 B1

전체 청구항 수 : 총 21 항

(73) 특허권자
이탈마치 케미칼스 에스피에이
 이탈리아, 제노바, 7/13 - 토리 피아네 - 산 베니그노, 비아 피에트로 치에사
 (72) 발명자
주첼리, 우고
 이탈리아 제노바 아이-16149 산 베니그노 토리 피아네 7/13 비아 피에트로치에사 이탈마치 케미칼스 에스피에이 내
 (74) 대리인
강철중, 김윤배

심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 **할로젠-프리 내염성 첨가제**

(57) 요약

본 발명은 단독으로 또는 기타 내염제 및 임의로 추가의 통상의 성분들과 결합하여, 중합체 조성물에 대한 내염제로 유용한 할로젠-프리 내염성 첨가제, 특히 무기 수화물 및/또는 유기 염으로 코팅된 하이포아인산 금속염을 포함하는 할로젠-프리 내염성 첨가제에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 알칼리-금속 또는 알칼리-토금속 수화물;
- (b) 하이드로탈사이트; 및
- (c) 알칼리-금속 또는 알칼리-토금속 유기산염으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물로 표면-코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 하이포아인산 금속염.

청구항 2

제1항에 있어서, 하이포아인산 천연 또는 합성, 알칼리-금속염 및 알칼리-토금속염으로부터 선택되는 것인 하이포아인산 금속염.

청구항 3

제2항에 있어서, 마그네슘 하이포포스파이트, 칼슘 하이포포스파이트 및 알루미늄 하이포포스파이트로부터 선택되는 것인 하이포아인산 금속염.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 수산화 마그네슘, 합성 하이드로탈사이트, 붕산 나트륨, 붕산 칼륨, 스테아르산 나트륨 및 스테아르산 칼슘으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물로 표면-코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 하이포아인산 금속염.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하이포아인산 금속염/하나 또는 그 이상의 화합물 (a) 내지 (c)의 비는 100/1 내지 5/1 (w/w)인 것을 특징으로 하는 하이포아인산 금속염.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 하이포아인산 금속염의 제조방법으로, 하이포아인산 금속염을, 하이포아인산 금속염과 제1항에 따른 하나 이상의 화합물 (a) 내지 (c)를 밀접하게 접촉시키고, 이어서 이와 같이 얻어지는 생성물을 여과하고 건조시킴에 의해 표면 코팅시키는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 용매 중에서 수행되는 것인 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 하이포아인산 금속염의 제조방법으로, 하이포아인산 금속염을, 밀링 기계에서 기계적으로 연마하고 그리고 임의로 저속 또는 고속 기계 혼합기에서 혼합함에 의해 표면 코팅시키는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 결합제가 첨가되는 것인 제조방법.

청구항 10

유리 섬유 강화 또는 비강화, 열가소성 중합체 조성물, 폴리에스테르 또는 폴리아미드 중의 내염제로서 사용하기 위한 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 하이포아인산 금속염.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른, 하나 이상의 하이포아인산 금속염을 포함하는 중합체 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 따른 적어도 하나의 하이포아인산 금속염으로 이루어진 중합체 조성물로서, 알루미늄 하이포포스파이트 또는 제1항에 따른 화합물로 표면-코팅된 알루미늄 및 마그네슘 하이포포스파이트의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 중합체 조성물/표면-코팅된 하이포아인산 금속염의 비가 50/1 내지 1/1 (w/w)의 범위로 변하는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 중합체 조성물/표면-코팅된 하이포아인산 금속염의 비가 20/1 내지 3/1 (w/w)의 범위로 변하는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 15

제11항에 있어서, 에폭시 수지 및 유기 결합제로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택한 것을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 따른 적어도 하나의 하이포아인산 금속염으로 이루어진 중합체 조성물로서, 제1항에 따른 화합물로 표면-코팅된 하이포아인산 금속염을 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 17

제11항에 있어서, 중합체는 폴리에스테르 및 폴리아미드로부터 선택되는 것인 중합체 조성물.

청구항 18

제11항에 있어서, 중합체는 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT)인 중합체 조성물.

청구항 19

제11항에 있어서, 질소 함유 내염제를 추가로 포함하는 것인 중합체 조성물.

청구항 20

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른, 하나 이상의 표면-코팅된 하이포아인산 금속염을 포함하는 중합체 조성물용 내염성 첨가제.

청구항 21

제11항에 따른 중합체 조성물로 제조된 제품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 단독으로 또는 기타 내염제 및 임의로 추가의 통상의 성분들과 결합하여, 중합체 조성물에 대한 내염제로 유용한, 할로젠-프리 내염성 첨가제, 특히 무기 수화물 및/또는 유기 염으로 코팅된 하이포아인산(hypophosphorous acid) 금속염을 포함하는 할로젠-프리 내염성 첨가제에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 할로젠 프리 내염성 첨가제는 열가소성 중합체 시장에서 관심이 증가되고 있다. 이들 제품의 기본적인 요구사항은 컴파운딩 및 몰딩 조건에서의 양호한 가공성, 고체 상태에서의 양호한 기계적 성질 및 강화 및 비강화 중합

체에서의 양호한 방염성이다.

- [0003] 하이포아인산 금속염, 또한 하이포포스파이트(hypophosphites) 또는 무기 포스피네이트(inorganic phosphinates) (인 원자가 상태 = +1)가 중합체에 대한 효과적인 할로겐 프리 내염제로 알려져 있다. 포스핀산염을 함유하는 가소성 폴리에스테르 몰딩 재료가 본 분야에 기재되어있고, 예를 들면, WO 03/014212 (US 71692812에 대한 대응) 및 WO 99/57187 (US 6,503,969에 대한 대응)을 참조하라.
- [0004] WO 03/014212에 따라, 바람직한 입자 크기 분포를 갖는 포스핀산염과 질소 내염제의 혼합물을 포함하는, 바람직하기는 미리 혼합되고 그리고 나서 용융물에 공급되는 폴리에스테르는 몰딩 조성물에 특히 바람직한 성질의 세트를 제공한다.
- [0005] WO 99/57187에 따라, 포스핀산염과 질소 함유 내염제의 혼합물을 포함하는, 멜라민 시아누레이트가 없는 폴리에스테르는 양호한 내염성을 나타낸다.
- [0006] 상기 문헌들에 기재된 포스핀산염은 외관상 양호한 내염 특성을 나타내지만, 동시에 그들은 그들이 첨가되는 중합체 조성물의 열화를 가져온다.
- [0007] 사실, 상기의 첨가제들은, 특히 중합체의 그리고 첨가제의 화학적 특성에 따라 중합성 구조물과 화학적으로 상호작용하여 분해 또는 가교를 일으킨다. 가교 및 분해는, 이들이 중합체의 유동학 및 중합체 몰딩의 결과로서의 기계적 성질에 변화를 가져오므로 당연히 열가소성 처리에 있어서 원하지 않는 현상이다. 예를 들면, 열가소성 중합체의 가교는 용융물의 점도 증가를 가져오고, 따라서 용융물이 연속적으로 전단력을 받는다면 온도가 상승된다. 온도는 첨가제 스스로의 분해뿐 아니라 이 반응의 속도를 가속하는데 근본적인 역할을 한다. 가교가 높다면, 열가소성은 소위 열경화성 중합체로 복귀한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 하나의 목적은 매우 양호한 가공 습성 및 기계적 성능을 나타내는 할로겐 프리 내염성 첨가제를 제공하여, 선행 기술의 첨가제의 결점을 극복하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 놀랍게도 하이포아인산 금속염에 특정 표면 코팅을 제공함으로써 중합체 조성물에 대한 내염성 첨가제의 더 나은 수행을 가져온다는 것을 발견하였다.

발명의 효과

- [0010] 따라서, 본 발명의 한 면에 따라, 본 발명의 주제는 다음으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물로 표면-코팅되어있는 것을 특징으로 하는 하이포아인산 금속염이다:
- [0011] (a) 알칼리-금속 또는 알칼리-토금속 수화물;
- [0012] (b) 하이드로탈사이트 또는 하이드로탈사이트-유사 화합물; 및
- [0013] (c) 알칼리-금속 또는 알칼리-토금속 유기산 염.
- [0014] 본 발명의 하이포아인산 금속염은 이하 "표면 코팅된 하이포아인산 금속염" 또는 "표면-코팅된 하이포포스파이트 염"으로 명명되고 그리고 천연 또는 합성 알칼리-금속 및 알칼리-토금속염과 같은 하이포아인산의 어느 금속염, 예를 들면, 마그네슘 하이포포스파이트, 칼슘 하이포포스파이트 및 알루미늄 하이포포스파이트를 포함한다.
- [0015] 본 발명에 따르면, 용어 "알칼리-금속 또는 알칼리-토금속 수화물"은 예를 들면, 수산화 마그네슘과 수산화 알루미늄을 포함한다.
- [0016] 본 발명에 따르면, 용어 "하이드로탈사이트" 및 "하이드로탈사이트-유사 화합물"은 알루미늄-마그네슘-하이드로카보네이트, 임의로 그들의 수화물 및 유도체로 제조된 천연 또는 합성 화합물을 말한다.
- [0017] 하이드로탈사이트-유사 화합물의 예는 층상의 이중 소화물 또는 음이온성 클레이로 알려져 있고, 그것의 화학적 조성물은 일반식 $M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2 A^{n-}_{x/n} yH_2O$ 으로 표시될 수 있고, 여기서 M^{II} 및 M^{III} 은 이가 및 삼가 금속 양이온이

고 A^{n-} 는 n-가의 음이온이다. 상업적으로 이용가능한 합성 하이드로탈사이트 유도체의 한 예는, 교와(Kyowa)에 의해 제공되는 DHT-4A이다.

- [0018] 본 발명에 따르면, 용어 "알칼리 금속 또는 알칼리-토금속 유기산 염"은 어느 천연 또는 합성 유기산 알칼리-금속 또는 알칼리-토금속염을 의미한다. 용어 "유기산"은 벤조산과 같은 유기산, 지방산 C8-C22, 예를 들면, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베헨산 또는 혼합물과 같은 지방족산을 포함한다.
- [0019] 바람직한 알칼리-금속 또는 알칼리-토금속 유기산 염은 스테아르산 나트륨, 스테아르산 마그네슘, 스테아르산 칼슘, 벤조산 나트륨 및 벤조산 칼륨이다.
- [0020] 바람직한 구현예에 따라, 바람직한 화합물 (a) 내지 (c)는 스테아르산 마그네슘, 스테아르산 나트륨 및 그들의 혼합물이다.
- [0021] 바람직한 구현예에 따라, 하이포아인산 금속염은 수산화 마그네슘, 합성 하이드로탈사이트, 벤조산 나트륨, 벤조산 칼륨, 스테아르산 나트륨 및 스테아르산 칼슘으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물에 의해 표면 코팅된다.
- [0022] 또한 다양한 하이포아인산 금속염들이 혼합되고 상기 하나 이상의 화합물 (a) 내지 (c)에 의해 표면 코팅되어, 본 발명에 따른 유익한 내연성 첨가제를 제공한다.
- [0023] 본 발명에 따라, 하이포아인산 금속염은, 바람직하기는 물과 같은 용매 중에서, 하이포아인산 금속염과 하나 이상의 상기 화합물 (a) 내지 (c)을 밀접하게 접촉시키고, 이어서 이와 같이 얻어진 화합물을 여과하고 그리고 건조시킴에 의해 표면 코팅된다.
- [0024] 선택적으로, 하이포아인산 금속염은 밀링 기계에서 기계적으로 연마하고 및 임의로 건조 분말들을 저속 또는 고속 기계적 혼합기에서 혼합하여 표면 코팅된다.
- [0025] 하이포아인산 금속염 대 화합물 (a) 내지 (c)의 비는 바람직하기는 100/1 내지 5/1 (w/w)의 범위, 더욱 바람직하기는 100/1 내지 10/1 (w/w)의 범위이다.
- [0026] 하이포아인산 금속염을 상기 (a) 내지 (c)로부터 선택된 화합물로 표면 코팅하는 방법은 본 발명의 추가의 면을 나타낸다.
- [0027] 필요에 따라, 결합제가 본 발명의 표면 코팅 공정에 하이포아인산 금속염의 표면에 코팅 화합물의 정착을 개선하기 위해 사용될 수 있다. 결합제의 예시적 예는 합성 또는 천연 왁스, 변형 왁스, 액체 탄화수소 또는 에폭시 수지와 같은 유기 결합제이다.
- [0028] 본 발명의 방법의 바람직한 설명이 본 출원의 실험부에서 제공된다.
- [0029] 본 발명의 표면-코팅된 하이포아인산 금속염은 본 분야의 공지 화합물과 비교하여 개선된 내염 성능을 나타낸다. 이들은 단독으로 또는 추가의 통상적인 내염제와 결합하여, 또는 가공보조제, 가공 및 열 안정화제, UV 안정화제, 점적방지제, 안료, 이형제, 핵제, 무기 충전제, 섬유 등과 함께 사용될 수 있다.
- [0030] 더욱 특별히, 이들은 유리하기는 유리 섬유 강화 또는 비강화, 열가소성 중합체 조성물, 폴리에스테르 또는 폴리아미드와 같은 중합체 조성물 및 그것으로 제조된 제품에 첨가될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 표면-코팅된 하이포아인산 금속염을 포함하는 중합체 조성물은 개선된 가공 성능을 나타내고, 즉, 이들은 고온에서 장기간 동안 중합체의 분자량 변화를 줄이면서 성형될 수 있다.
- [0032] 또한, 표면-코팅된 하이포아인산 금속염을 포함하는 중합체 조성물은, 성형된 중합체 조성물의 충격, 장력 및 휨 성질이 신규한 내염제의 첨가에 의해 오직 최소한의 영향을 받기 때문에 양호한 기계적 성질을 나타낸다.
- [0033] 본 발명의 표면-코팅된 하이포아인산 금속염의 내염성은 UL 94에 따라 V0로 평가되고 글로우 와이어 시험을 통과한다.
- [0034] 내염성 및 비교 시험의 상세 항목은 실험 부분에 보고된다.
- [0035] 그들을 내염제로 사용하기 위해, 본 발명의 표면-코팅된 하이포아인산 금속염은 중합체 조성물에 중합체 조성물/표면-코팅된 하이포아인산 금속염의 비가 50/1 내지 1/1의 범위, 바람직하기는 20/1 내지 3/1의 범위, 예를 들면 5/1 내지 4/1 (w/w)의 범위로 첨가될 수 있다.

- [0036] 하나 이상의 본 발명의 표면-코팅된 하이포아인산 금속염을 포함하는 중합체 조성물은 본 발명의 추가의 주제를 나타낸다.
- [0037] 본 발명의 중합체 조성물은 본 발명에 따른 다양한 표면-코팅된 하이포아인산 금속염을 포함할 수 있다.
- [0038] 바람직한 구현예에 따라, 본 발명의 중합체 조성물은 추가로 에폭시 수지 및/또는 유기 결합제를 포함한다.
- [0039] 본 발명에 따라, 본 발명의 중합체 조성물은 추가로 질소 함유 내염제를 포함한다.
- [0040] 또 다른 바람직한 구현예에 따라, 중합체 조성물은 PBT (폴리부틸렌테레프탈레이트) 수지이다. 본 발명의 중합체 조성물은 매우 다양한 제품을 제조하기에 적합하다. 이와 같은 제품은 본 발명의 또 다른 주제를 나타낸다.
- [0041] 본 발명은 비-제한적 방법으로 다음의 실시예에 의해 설명될 것이다.
- [0042] 다음의 실험 부분에서, "실시예"는 본 발명의 표면-코팅된 하이포아인산 금속염에 관한 것이고, 반면, "비교예"는 본 분야의 공지 내염제 화합물에 관한 것이다. 동일한 방법으로, "시험예"는 본 발명의 지정된 표면-코팅된 하이포아인산 금속염을 이용하여 실시한 조사를 의미하고, "비교시험예"는 본 분야의 공지 내염제 화합물을 사용하여 실시한 조사를 의미한다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0043] **실험부**
- [0044] 실시예에서 다음의 성분들이 사용되었다:
- [0045] *상업적으로 이용가능한 중합체:*
- [0046] 30% 글래스 충전된 폴리아미드 6.6 (Latamid 6.6 GF30, by Lati)
- [0047] 폴리부틸렌테레프탈레이트(Niblan V 100, by Soredi)
- [0048] 30% 글래스 충전된 폴리부틸렌테레프탈레이트 (Niblan F30, by Soredi)
- [0049] *광택제:*
- [0050] 펜타에리트리톨모노스테아레이트 (Loxiol P861, by Cognis), PTS
- [0051] 에틸렌 비스 스테라미드 (EBS, by Croda)
- [0052] *안정화제:*
- [0053] 힌더드 페놀 열 안정화제 (Irganox 1098, Ciba)
- [0054] *하이포포스파이트:*
- [0055] 알루미늄 하이포포스파이트 (IP-A, by Italmatch Chemicals)
- [0056] 마그네슘 하이포포스파이트, 무수성 (IP-G, by Italmatch Chemicals)
- [0057] 칼슘 하이포포스파이트 (IP-C, by Italmatch Chemicals)
- [0058] *FR 상승제:*
- [0059] 멜라민 시아누레이트 (Melagard MC25, by Italmatch Chemicals)
- [0060] *표면 코팅제:*
- [0061] 물에 쉽게 분산되도록 변형된 액체 에폭시 수지 (Epikote 255, by Hexion)
- [0062] 토라미드 - 에폭시 수지용 경화제
- [0063] 수산화마그네슘 (Magnifin H5 및 H10 by Martinsweerk; Kisuma 5 A by Kisuma Chemicals)
- [0064] 산화 마그네슘 (Sigma Aldrich), MgO
- [0065] 산화 아연 (Sigma Aldrich), ZnO
- [0066] 합성 하이드로탈사이트 (DHT-4A, Kyowa)

- [0067] 벤조산 나트륨 (Velsicol), Na 벤조산염
- [0068] 벤조산 칼륨 (ProBenz PG, by Velsicol), K 벤조산염
- [0069] 스테아르산 나트륨 (Undesa), Na 스테아르산염
- [0070] 보론산 아연 (Borax)
- [0071] 황화아연(Sachtolith HDS by Sachtleben), ZnS
- [0072] 탄산 칼슘 (Sigma Aldrich), CaCO₃
- [0073] 스테아르산 칼슘 (Sogis), Ca 스테아르산염

[0074] **비교예 1**

[0075] Epikote 255 에폭시 수지 10 그램을 기계적으로 교반하면서 탈이온수 30 cc에 분산시키고, 탈이온수 300 cc에 분산된 IP-A 200 그램에 첨가하였다. 현탁액을 15분 동안 교반하고, 그리고 나서 탈이온수 30 cc에 현탁된 토라미드 10 그램을 추가로 첨가하고 최종 현탁액을 80℃에서 4시간 동안 기계적으로 교반시키면서 놔두었다. 고형물을 여과하고, 세척하고 120℃의 진공 오븐에서 건조시켜 분말 209 그램을 얻었다. SETARAM 기기 모델 STA 92-16.18을 사용하여 공기 10℃의 주사속도로 측정된 분말의 열중량분석은 330℃에서 DTG 피크를 나타내고, 이것은 동일 조건(330℃)에서 순수한 IP-A와 실질적으로 동일하다.

[0076] **실시예 2**

[0077] Epikote 255 에폭시 수지 10 그램을 기계적으로 교반하면서 탈이온수 30 cc에 분산시키고, 탈이온수 300 cc에 분산된 IP-A 200 그램과 Magnifin H5 10 그램에 첨가하였다. 현탁액을 15분 동안 교반하고, 그리고 나서 탈이온수 30 cc에 현탁된 토라미드 10 그램을 추가로 첨가하고 최종 현탁액을 80℃에서 4시간 동안 기계적으로 교반시키면서 놔두었다. 고형물을 여과하고, 세척하고 120℃의 진공 오븐에서 건조시켜 분말 214 그램을 얻었다.

[0078] **실시예 3**

[0079] 실험실 세라믹 볼 밀 병 모델 Giuliani에 IP-A 180 mg과 Magnifin 5 그램을 도입하였다. 병을 30분 동안 작업 하도록 놔두고 분말을 따라 버렸다.

[0080] 공기 중에서 10℃의 주사 속도로 SETARAM 기기 모델 STA 92-16.18로 측정된 분말의 열중량분석은 346℃에서 DTG 피크를 나타냈고, 이것은 동일 조건(331℃)에서 순수한 IP-A 보다 더 높았다.

[0081] **실시예 4-12, 20, 24-38 및 비교예 13-19, 21-23**

[0082] 실시예 3과 동일한 실험실 밀과 동일한 공정에서, 다양한 표면 코팅된 하이포포스파이트를 다음의 성분들과 양을 이용하여 제조하였다:

실시예 번호	비교예 번호	하이포포스파이트	표면코팅
4		IP-A=180 grams	Magnifin H5=10 grams
5		IP-A=180 grams	Magnifin H5=20 grams
6		IP-A=180 grams	Magnifin H5=40 grams

[0083]

7		IP-A=180 grams	DHT-4A=20 grams
8		IP-A=180 grams	Na 벤조에이트 = 20 grams
9		IP-A=180 grams	K 벤조에이트 = 20 grams
10		IP-A=180 grams	Na 스테아레이트=20 grams
11		IP-A=180 grams	Ca 스테아레이트 =5 grams
12		IP-A=180 grams	Ca 스테아레이트=10 grams
	13	IP-A=180 grams	Melagard MC25=40 grams
	14	IP-A=180 grams	Melagard MC25=20grams
	15	IP-A=180 grams	Zn Borate=40 grams
	16	IP-A=180 grams	CaCO3=20 grams
	17	IP-A=180 grams	CaCO3=40 grams
	18	IP-A=180 grams	ZnS=10 grams
	19	IP-A=180 grams	ZnS=40 grams
20		IP-M=180 grams	Magnifin H5=5 grams
	21	IP-M=180 grams	Zn Borate=40 grams
	22	IP-M=180 grams	ZnO =20 grams
	23	IP-M=180 grams	MgO =20 grams
24		IP-M=68 grams; IP-A= 120 grams	Magnifin H5=12 grams
25		IP-C=180 grams	Magnifin H5=5 grams
26		IP-C=180 grams	DHT-4A=5 grams
27		IP-C=180 grams	Ca 스테아레이트 =5 grams
28		IP-C=180 grams	Ca 스테아레이트=10 grams
29		IP-C=240 grams	Magnifin H5=20 grams
30		IP-G=240 grams	Magnifin H5=20 grams
31		IP-A=240 grams	Magnifin H5=20 grams
32		IP-A= 260 grams; IP-G= 30 grams	Magnifin H5=10 grams
33		IP-A=200 grams; IP-G=90 grams	Magnifin H5=10 grams
34		IP-A= 295 grams	Magnifin H5=5 grams
35		IP-A=240 grams	Magnifin H5=20 grams
36		IP-A=240 grams	Magnifin H10=20 grams

[0084]

37		IP-A=250 grams	Magnifin H10= 10 grams
38		IP-A=250 grams	Magnifin H10=5 grams

[0085]

[0086]

시험예 및 비교시험예 38 - 69

[0087]

표 1에서, 실험실 토크 로미터 가소제 모델 Brabender (50 그램 챔버)에서 30% 글래스 충전된 PA 6.6의 용융 안정성의 결과를 나타내었다. 중합체와 첨가제를 기계에 도입하고, 토크를 다양한 온도에서 시간의 함수로 기록하였다. 폴리아미드의 가교는 샘플 자체의 연소와 함께 토크의 극적인 단계적 증가를 가져왔다.

[0088]

칼럼 1에는 하이포포스파이트 유형이 기록되어 있고, 칼럼 2 및 3에는 사용된 첨가제와 폴리머의 양이 기록되어 있다.

- [0089] 칼럼 5, 6, 7에는 시간이 분 단위로 기록되어, 다양한 온도에서 시험의 종결을 표시한다. 시간의 랩이 클수록 공정 안정성이 우수하다.
- [0090] 칼럼 7은 시험예 번호를 기록하고 칼럼 8은 비교시험예 번호를 기록한다.
- [0091] 실시예 39는 유리 섬유 강화된 폴리아미드 6.6이 첨가제 없이 최대 310℃에서 안정하다는 것을 나타낸다.
- [0092] 시험예 40은 IP-A가 폴리아미드의 용융 안정성에 영향을 미치고 300℃에서 용융물이 화염으로 즉시 연소한다는 것을 나타낸다.
- [0093] 비교예 41은 에폭시드 표면 코팅이 (비교예 40과 비교하여) 단독으로 사용될 때 알루미늄 하이포포스파이트의 용융 안정성을 개선하지 않지만, 수산화마그네슘 코팅의 성능을 개선하여 하이포포스파이트 표면에 더 나은 점착을 허용하는 것을 나타낸다(비교예 41, 실시예 42 참조).
- [0094] 시험예 43-46은 용융 안정성에 대한 수산화마그네슘 코팅의 개선을 나타낸다.
- [0095] 시험예 47-52는 합성 하이드로탈사이트, 벤조산 나트륨 및 칼륨, 스테아르산 나트륨 및 칼슘의 개선을 나타낸다. 스테아르산 나트륨(실시예 50)은 특히 효과적인데, 효과적인 표면 코팅과 부분적인 왁스 행동의 그것의 이중 특성이 수산화마그네슘과 함께 혼합된 코팅에 유용하고, 하이포포스파이트 입자에 대한 코팅의 점착성을 개선하기 때문이다.
- [0096] 비교시험예 53-59는 멜라민 시아누레이트, 붕산 아연, 칼슘 카보네이트 및 황화아연이 효과적이지 않다는 것을 나타낸다.
- [0097] 비교시험예 60 및 시험예 61은 수산화마그네슘이 마그네슘 하이포포스파이트의 용융 안정성에 효과적이라는 것을 나타내는 반면, 비교시험예 62-64는 붕산아연, 산화아연 및 황화아연은 효과적이지 않음을 나타낸다.
- [0098] 시험예 65는 수산화 마그네슘 코팅이 또한 알루미늄 및 마그네슘 하이포포스파이트의 혼합물에 사용될 때 또한 효과적임을 나타낸다.
- [0099] 시험예 66-70은 수산화마그네슘, 합성 하이드로탈사이트 및 스테아르산 칼슘이 칼슘 하이포포스파이트의 PA 6.6로의 열안정성 개선에 효과적임을 나타낸다.

[0100] 표 1:

칼럼1	칼럼2	칼럼3	칼럼4	칼럼5	칼럼6	칼럼7	칼럼8
하이포포스파이트 종류	하이포포스파이트 양	PA 6,6 GF 30%	290°C	300°C	310°C	실시예 N°	비교예 N°
---	---	50 grams	>15 min	> 15 min	> 15 min		39
IP-A	9 grams	41 grams	6 min	B	ND		40
비교예 1	9,5 grams	40,5 grams	5 min	ND	ND		41
실시예 2	10 grams	40 grams	10 min	ND	ND	42	
실시예 3	9,25 grams	40,75 grams	8 min	ND	ND	43	
실시예 4	9,5 grams	40,5 grams	8 min	ND	ND	44	
실시예 5	10 grams	40 grams	> 15 min	8 min	ND	45	
실시예 6	11 grams	39 grams	> 15 min	> 15 min	ND	46	
실시예 7	10 grams	40 grams	ND	4 min	ND	47	
실시예 8	10 grams	40 grams	> 15 min	11 min	ND	48	
실시예 9	10 grams	40 grams	> 15 min	9 min	ND	49	
실시예 10	10 grams	40 grams	> 15	>15	ND	50	
실시예 11	9,25 grams	40,75 grams	7 min	ND	ND	51	
실시예 12	9,5 grams	40,5 grams	8 min	ND	ND	52	
비교예 13	11 grams	39 grams	4 min	ND	ND		53
비교예 14	10 grams	40 grams	4 min	ND	ND		54
비교예 15	11 grams	39 grams	3 min	ND	ND		55
비교예 16	10 grams	40 grams	4 min	ND	ND		56
비교예 17	11 grams	39 grams	4 min	ND	ND		57
비교예 18	9,5 grams	40,5 grams	5 min	ND	ND		58
비교예 19	11 grams	39 grams	4 min	ND	ND		59
IP-M	9 grams	41 grams	9 min	ND	ND		60
실시예 20	9,25 grams	40,75 grams	>15 min	ND	ND	61	
비교예 21	11 grams	39 grams	8 min	ND	ND		62
비교예 22	10 grams	40 grams	6 min	ND	ND		63
비교예 23	10 grams	40 grams	10 min	ND	ND		64
실시예 24	10 grams	40 grams	8 min	6 min	ND	65	
IP-C=9 grams	9 grams	41 grams	3 min	ND	ND		66
실시예 25	9,25 grams	40,75 grams	>15 min	> 15min	8 min	67	
실시예 26	9,25 grams	40,75 grams	ND	8 min	ND	68	
실시예 27	9,25 grams	40,75 grams	7 min	ND	ND	69	
실시예 28	9,5 grams	40,5 grams	11 min	ND	ND	70	

[0101]

[0102] 범례:

[0103] B= 즉시 연소

[0104] ND = 측정 안함

[0105] **시험예 및 비교시험예 71-79**

[0106] 표 2에 기재된 성분들은 250-270°C의 범위의 온도 프로파일로 압출된 20 mm 트윈나사에서 혼합되었다. 중합체를 압출하기 전 하룻밤 120°C의 오븐에서 건조시켰다. 동일 조건에서 화합물을 2회 건조 후, 다양한 두께로 펠렛을 사출성형하고, 5개의 시편을 24시간 동안 230°C 및 50% 습도로 컨디셔닝하였다. 가연성을 UL-94 과정에 따라 기록하였다. 시험이 V0, V1, V2에 맞지 않으면, NC 분류가 제공되었고, 이것이 샘플을 압출 또는 주입할 수 없다면, ND 분류로 간주하였다.

[0107] 비교시험예 71-74는 알루미늄, 칼슘 및 마그네슘 하이포포스파이트의 개개의 효과를 나타낸다. 알루미늄 하이포

포스파이트는 매우 효과적이고(비교예 72), 그러나 용융시 충분히 안정하지 않다. 사실, 연소 및 화염에 기인하여 사출성형 또는 주입성형 기계가 수분 동안 멈춘다. 마그네슘 하이포포스파이트가 만족스런 용융 안정성을 나타낼 때 (비교예 74), 칼슘 하이포포스파이트는 전혀 압출 가능하지 않다 (비교시험예 73).

[0108] 시험예 76-78은 수산화마그네슘 코팅된 알루미늄 및 마그네슘 하이포포스파이트는 코팅되지 않은 것과 비교하여 만족스런 내연성 및 개선된 용융 안정성을 가져온다는 것을 나타낸다.

[0109] 표 2

	비교예 71	비교예 72	비교예 73	비교예 74	비교예 75	실시에 76	실시에 77	실시에 78
PA 6,6 GF 30%								
Irganox 1098	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
EBS	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
IP-A		18%			6%			
IP-C			18%					

[0110]

IP-M				18%	14%			
실시에 5						20%		
실시에 6							22%	
실시에 24								20%
UL-94 3,2mm	NC	V0	ND	V0	V0	V0	V0	V0
UL-94 1,6mm	NC	V0	ND	NC	V0	V0	V0	V0
UL-94 0,8mm	NC	V0	ND	NC	NC	V0	NC	ND
290°C 에서의 Brabender 용융 안정성 (분)	>15	6	2	10	6	>15	>15	8
300°C 에서의 Brabender 용융 안정성 (분)	>15	B*	B*	8	B*	8	>15	6

[0111]

[0112] * 연소, 화염 있음.

[0113] ND = 측정 안함

[0114] NC = 분류 안함

[0115] **시험예 및 비교시험예 79-87**

[0116] 표 3에 기록된 성분들은 210-230°C 범위의 온도 프로파일에서 압출된 20 mm 트윈 나사에서 혼합되었다. 중합체들을 압출하기 전 120°C의 오븐에서 밤새도록 건조시켰다. 동일한 조건에서 화합물을 2회 건조한 후, 펠렛을 다양한 두께로 사출성형하고, 5개의 시편을 24시간 동안 23°C 및 50% 습도로 컨디셔닝하였다. 가연성을 UL-94 과정에 따라 기록하였다. 시험이 V0, V1, V2에 맞지 않으면, NC로 분류되었고, 샘플을 압출 또는 주입할 수 없다면, ND로 분류되는 것으로 간주하였다.

[0117] 250°C, 2.16 kg 하중에서 용융 흐름 지수(MFI)를 측정하고 혼합 후 및 표의 모든 조성물에 대해 동일한 조건하에서 210-230°C에서 트윈 나사 압출기로 3회 및 5회 압출 단계 후 기록하였다.

[0118] 5회 경과 후와 혼합 후의 값들의 MFI의 차이는 Delta MFI로 기록하였고 이들은 열화의 본질을 나타낸다(숫자가 클수록, 중합체의 열화가 크다)

[0119] 비교시험에 79-82는 질소 내염성 상승제와의 혼합물에서 비코팅 하이포인산염의 결과를 나타낸다. 내염제 성능은 만족스럽지만, Delta MFI는 가장 좋은 경우에서 비교시험에 79(블랭크)보다 3배 높다.

[0120] 비교시험에 83 및 시험에 84는 내염제 및 중합체 열화의 두 가지면 모두에서, 압출기에서 분말의 단순한 혼합과 비교하여 연마 중 표면 코팅의 긍정적인 효과를 나타낸다.

[0121] 시험에 85-87은, 특히 알루미늄 하이포포스파이트 또는 본 발명에 따른 코팅된 알루미늄 및 마그네슘 하이포포스파이트의 혼합물을 사용함에 의해, 중합체의 열화를 감소시키고 우수한 내염성 성능을 유지하는 것이 가능하다는 것을 나타낸다.

[0122] 표 3:

	비교예 79	비교예 80	비교예 81	비교예 82	비교예 83	실시에 84	실시에 85	실시에 86	실시에 87
PBT GF 30%									
PTS	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
IP-A		12%			12%				
IP-C			12%						
IP-M				12%					
Magnifin H5					1%				
실시예 31						13%			
실시예 32							15%		
실시예 33								15%	
실시예 34									15%
Melagard MC25		12%	12%	12%	11%	11%	5%	5%	5%
UL-94 3,2mm	NC	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V0	V0
UL-94 1,6mm	NC	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-0	V0	V0
UL-94 0,8mm	NC	V-2	NC	NC	V2	V2	V2	V2	V2

[0123]

MFI	22	20	48	21	24	25	20	19	22
3회 압출후 MFI	24	36	160	26	30	25	22	21	24
5회 압출후 MFI	26	50	>230	33	38	32	25	23	28
Delta MFI (5 ext-0 ext)	4	30	> 200	12	14	7	5	4	6

[0124]

[0125] NC = 분류되지 않음

[0126] **시험예 및 비교시험예 88-92**

[0127] 표 4에 기재된 성분들을 210-230℃의 범위의 온도 프로파일에서 압출된 20 mm 트윈나사에서 혼합하였다. 중합체들을 압출하기 전 120℃의 오븐에서 밤새도록 건조시켰다. 동일한 조건에서 화합물을 2회 건조시킨 후, 펠렛을 다양한 두께로 주입성형하고, 5개의 시편을 24시간 동안 23℃ 및 50% 습도로 컨디셔닝하였다. 가연성을 UL-94 과정에 따라 기록하였다. 시험이 V0, V1, V2에 맞지 않으면, NC 분류가 제공되었고, 이것이 샘플을 압출 또는

주입할 수 없다면, ND 분류로 간주하였다.

[0128] 용융 흐름 지수(MFI) 측정을 250℃에서 2.16 kg 하중에서 실시하고 혼합 후 및 표의 모든 조성물에 대해 동일한 조건하에서 210-230℃에서 트윈 나사 압출기로 3회 및 5회 압출 단계 후 기록하였다.

[0129] 5회 경과 후와 혼합 후의 값들의 MFI의 차이는 Delta MFI로 기록하였고 이들은 열화의 본질을 나타낸다(숫자가 클수록, 중합체의 열화가 크다).

[0130] 기계적 성질을 Instron 45045 기기를 사용하여, 표의 모든 처방에 대해 동일한 조건에서 표준 ISO 527-1 및 ISO 179-1에 따라 측정하였다.

[0131] 샤르피 충격, 파단시 인장강도, 파단시 신장 및 굴곡탄성률을 시험에 89-92에 대해 나타내었고 시험에 88과 비교했을 때 매우 바람직하였다.

[0132] 표 4

	비교예 88	실시에 89	실시에 90	실시에 91	실시에 92
PBT (비충진)					
PTS	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
IP-A	18 %				
실시에 35		18%			
실시에 36			18%		
실시에 37				18%	
실시에 38					18%
Melagard MC-25	6 %	6%	6%	6%	6%
샤르피 충격 23°C (KJ/m2)	2,05	2,02	2,40	2,17	2,09
파단시 인장강도 (Mpa)	45,6	49,1	48,9	49,7	49,2
파단시 신장 (%)	2,5	3,4	3	3,4	2,8
모듈 E (Mpa)	3441	3439	3410	3393	3453
UL-94 3,2 mm	V0	V0	V0	V0	V0
UL-94 1,6 mm	V2	V2	V2	V0	V0
UL-94 0,8 mm	V2	V2	V2	V2	V2
MFR 250°C	20,0	20,1	20,9	25,8	25,4
MFI 250°C , 3회 압출후	26,8	20,3	25,4	27,2	29,7
MFI 250°C , 5회 압출후	35,9	32,2	31,1	31,3	35,1
Delta MFI (5 ext-0 ext)	15,9	12,1	10,3	5,5	9,7

[0133]