



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월04일
 (11) 등록번호 10-1925174
 (24) 등록일자 2018년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 77/00 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) *C08K 3/32* (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7026259
 (22) 출원일자(국제) 2013년01월31일
 심사청구일자 2018년01월31일
 (85) 번역문제출일자 2014년09월19일
 (65) 공개번호 10-2014-0129224
 (43) 공개일자 2014년11월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/051834
 (87) 국제공개번호 WO 2013/124128
 국제공개일자 2013년08월29일
 (30) 우선권주장
 12156181.5 2012년02월20일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2009511687 A
 US04208317 A
 US03883475 A
 JP2000053870 A

(73) 특허권자
바스프 에스이
 독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 갈-보쉬-슈트
 라쎄 38
 (72) 발명자
로스 미첼
 독일 64686 라우터탈 팔토르베그 5
우스케 클라우스
 독일 67098 바트 뒤르크하임 하우제너 베그 8아
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김진희

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 **난연성 폴리아미드를 위한 안정화제로서 CuO/ZnO 화합물**

(57) 요약

본 발명은

- A) 열가소성 폴리아미드 10 내지 99.8 중량%,
- B) 적린(red phosphorus) 0.1 내지 60 중량%,
- C) 구리와 아연 및 지지체 물질을 포함하는 촉매 0.05 내지 5 중량%,
- D) 충격 개질제(impact modifier) 0 내지 40 중량%,
- E) 추가 첨가제 0 내지 60 중량%

를 포함하고, 여기서 A) 내지 E)의 중량 백분율의 총합이 100%인 열가소성 모울딩 조성물을 제공한다.

(72) 발명자
쉬미츠 마티아스
독일 69469 바인하임 빈터가쎄 35 (1)

밍게스 크리스토프
독일 76835 부르바일러 암 쉘버 18

명세서

청구범위

청구항 1

- A) 열가소성 폴리아미드 10 내지 99.8 중량%,
 - B) 적린(red phosphorus) 0.1 내지 60 중량%,
 - C) 30 내지 70 중량%의 CuO, 15 내지 60 중량%의 ZnO, 1 내지 35 중량%의 지지체 물질, 및 0 내지 10 중량%의 추가 조촉매의 혼합물[여기서 중량 백분율의 총합이 100 중량%임]을 촉매 C)로서 포함하는 촉매 0.05 내지 5 중량%,
 - D) 충격 개질제(impact modifier) 0 내지 40 중량%,
 - E) 추가 첨가제 0 내지 60 중량%
- 를 포함하고, 여기서 A) 내지 E)의 중량 백분율의 총합이 100%인 열가소성 모울딩 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

- A) 20 내지 98 중량%,
- B) 0.5 내지 40 중량%,
- C) 0.1 내지 2 중량%,
- D) 1 내지 30 중량%,
- E) 0 내지 50 중량%

를 포함하는 열가소성 모울딩 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 C)의 BET 표면적이 1 내지 350 m²/g인 열가소성 모울딩 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 C)의 지지체 물질은 산화알루미늄, 산화규소, TiO₂, MgO, 또는 산화철, 이산화지르코늄, 알루미늄노실리케이트, 점토, 제올라이트, 규조토, 히드로탈사이트, 또는 발연 실리카로 구성되거나, 또는 이들의 혼합물로 구성되는 것인 열가소성 모울딩 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매 C)의 추가 조촉매로서, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류, Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, B, Si, Ge, P, Bi, Co, Fe, Ni, W, Mo, Mn, K, Mg, Ca, Cu, Zn, Al, 또는 이들의 혼합으로부터 선택된 원소 또는 산화물을 포함하는 열가소성 모울딩 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 C)는 히드로탈사이트, 또는 아연 또는 알칼리 토금속의 산화물 또는 수산화물 또는 염을 기초로 한 산 제거제(acid scavenger)와의 혼합물로 사용되는 것인 열가소성 모울딩 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 혼합비(중량비)가 10:1 내지 1:10인 열가소성 모울딩 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 C)로서,
 30 내지 65 중량%의 CuO,
 15 내지 60 중량%의 ZnO,
 10 내지 35 중량%의 이산화알루미늄,
 0 내지 5 중량%의 추가 조촉매
 를 포함하고, 여기서 중량 백분율의 총합이 100 중량%인 열가소성 모울딩 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 D)는 0.1 내지 20 중량%의 작용성 모노머를 포함하는 에틸렌 코폴리머로 구성되는 것인 열가소성 모울딩 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 D)는 카르복실산, 무수물, 카르복실산 에스테르, 카르복스아미드, 카르복스아미드, 아미노, 히드록시, 에폭시, 우레탄 및 옥사졸린 기, 및 이들의 혼합의 군으로부터 선택된 작용성 모노머를 포함하는 것인 열가소성 모울딩 조성물.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 섬유, 필름 및 모울딩의 제조에 사용되는 것인 열가소성 모울딩 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 따른 열가소성 모울딩 조성물로부터 얻을 수 있는 섬유, 필름 또는 모울딩.

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은
- [0002] A) 열가소성 폴리아미드 10 내지 99.8 중량%,
- [0003] B) 적린(red phosphorus) 0.1 내지 60 중량%,
- [0004] C) 구리와 아연 및 지지체 물질을 포함하는 촉매 0.05 내지 5 중량%,
- [0005] D) 충격 개질제(impact modifier) 0 내지 40 중량%,
- [0006] E) 추가 첨가제 0 내지 60 중량%
- [0007] 를 포함하고, 여기서 A) 내지 E)의 중량 백분율의 총합이 100%인 열가소성 모울딩 조성물(thermoplastic molding compositions)에 관한 것이다.
- [0008] 또한, 본 발명은 섬유, 필름 및 모울딩을 제조하기 위한 그러한 유형의 모울딩 조성물의 용도에 관한 것이며, 그리고 그와 같이 얻을 수 있는 임의의 유형의 모울딩, 섬유 및 필름에 관한 것이다.

배경 기술

- [0009] 열가소성 물질에, 특히 강화 또는 충전된 폴리아미드에 적린을 첨가하는 것은 효과적인 방화를 유도하는 것으로 공지되어 있다(DE-A-1931387). 그러나, 바람직하지 못한 조건, 예를 들어 상승된 온도 또는 수분, 또는 알칼리 또는 산소의 존재 하에서, 적린은 분해 생성물, 예컨대 포스핀 및 1가 내지 5가 인의 산을 생성하는 경향이 있다. 열가소성 물질, 예를 들어 폴리아미드 내에 혼입된 적린이 그 폴리머 내로의 매립 결과로서 열적 산화로부 터의 실질적인 보호를 갖지만, 여기서 그럼에도 불구하고 분해 생성물의 생성은 장기간에 걸쳐 여전히

발생한다. 이는 불리한 점인데, 왜냐하면 펠릿이 사출 성형 공정에서 올바르게 처리되지 않는 경우, 결과로 생성된 포스핀이 이상한 냄새 문제를 야기할 수 있고 게다가 독성이기 때문이다. 동시에 생성된 아인산은 모울딩의 표면 상에 침착될 수 있고, 구체적인 결과로 모울딩은 내적저항(tracking resistance)이 감소하게 된다. 그래서, 플라스틱용 난연제로서 사용된 적린의 안정성을 개선시키고자 하는 시도들은 부족하지 않게 있어 왔다. 예를 들어, 아연, 마그네슘 또는 구리의 산화물 또는 수산화물의 첨가를 통해 안정화 효과가 달성될 수 있다. DE-A-2625691에서는, 금속 산화물을 통한 상기 안정화 이외에도, 인 입자를 코팅하는데 폴리머가 사용된다. 그러나, 상기 코팅 또는 캡슐화 공정은 매우 복잡하고, 더구나 그 시스템의 안정화 효과는 항상 만족스러운 것이 아니다.

[0010] CuO/ZnO을 기초로 한 촉매는 상업적으로 이용가능하고 일반적으로 합성 가스 촉매로서 사용되거나 가스 정화에 사용된다: 예를 들면, DE-A 37 17 111, DE-A 43 01 469, WO 2002/94435, WO 2004/22223, 및 WO 2007/093526을 참조할 수 있다.

발명의 내용

[0011] 그러므로, 본 발명의 목적은 효과적인 방식으로 안정화되어 있는 적린을 난연제로서 포함하는 열가소성 모울딩 조성물을 개발하는 것이다. 더구나, 그 안정화제는 가공 동안 우수한 안정성 및 플라스틱 용융물 중의 매우 균일한 분산성을 특징으로 하도록 의도된다. 더구나, 그 의도는 금속 전도체 상의 접촉 침착물의 형성의 원인이 되는 휘발성 인 화합물의 방출을 감소 또는 제거하기 위한 것이다.

[0012] 따라서, 도입부에서 정의된 모울딩 조성물을 발견하게 되었다. 바람직한 실시양태들은 종속항에 제시되어 있다.

[0013] 놀랍게도, 심지어는 소량으로 상기 촉매를 안정화제로서 포함하는 열가소성 모울딩 조성물은 요구된 특성에 매우 우수한 순응성을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명의 모울딩 조성물은, 성분 A)으로서, 하나 이상의 폴리아미드 10 내지 99.8 중량%, 바람직하게는 20 내지 98 중량%, 특히 30 내지 90 중량%를 포함한다.

[0015] 본 발명의 모울딩 조성물의 폴리아미드는 일반적으로 ISO 307에 따라 25°C에서 황산 96 중량% 농도 황산 중의 0.5 중량% 농도의 용액 중에서 측정된, 90 내지 350 ml/g, 바람직하게는 110 내지 240 ml/g의 고유 점도를 갖는다.

[0016] 예를 들어, 다음의 미국 특허: 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 및 3 393 210에 기술된, 5000 이상의 분자량(중량 평균)을 지닌 반결정질 또는 비결정질 수지가 바람직하다.

[0017] 그 수지의 예로는 7 내지 13개의 고리 구성원을 갖는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드, 예를 들면 폴리카프로락탐, 폴리카프릴로락탐 및 폴리라우로락탐이 있으며, 그리고 또한 디카르복실산과 디아민의 반응을 통해 얻어지는 폴리아미드가 있다.

[0018] 사용될 수 있는 디카르복실산으로는 6 내지 12개의 탄소 원자, 특히 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알칸디카르복실산이 있다. 여기서, 단지 예로서만, 언급될 수 있는 산은 아디프산, 아젤라산, 세바크산, 도데칸디산 및 테레프탈산 및/또는 이소프탈산이다.

[0019] 특히 적합한 디아민으로는 6개 내지 12개의 탄소 원자, 특히 6개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알칸디아민, 또는 그 밖에 m-크실릴렌디아민(예를 들면, Ultramid(등록상표) X17(BASF SE), 여기서 MXDA 대 아디프산의 몰비는 1:1임), 디(4-아미노페닐)메탄, 디(4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-디(4-아미노페닐)프로판, 2,2-디(4-아미노시클로헥실)프로판, 또는 1,5-디아미노-2-메틸헨탄이 있다.

[0020] 바람직한 폴리아미드로는 폴리헥사메틸렌디아디프아미드, 폴리헥사메틸렌세바크아미드 및 폴리카프로락탐이 있으며, 그리고 또한 나일론-6/6,6 코폴리아미드, 특히 카프로락탐 단위 5 내지 95 중량%의 비율을 갖는 것(예, Ultramid(등록상표)C31, BASF SE)이 있다. 다른 적합한 폴리아미드는, 예를 들어 DE-A 10313681, EP-A 1198491 및 EP 922065에 기술된 바와 같이, 물의 존재 하의 직접 중합으로서 공지되어 있는 것을 통해 ω-아미노알킬니트릴, 예를 들어 아미노카프로니트릴(PA-6) 및 헥사메틸렌디아민을 지닌 아디포니트릴(PA 66)로부터 얻을 수 있다.

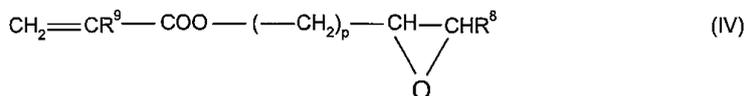
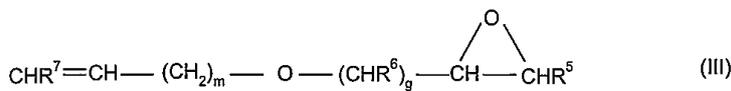
- [0021] 또한, 예를 들어, 상승된 온도에서 1,4-디아미노부탄과 아디프산의 축합을 통해, 얻을 수 있는 폴리아미드(나일론-4,6)도 언급될 수 있다. 이러한 구조의 폴리아미드를 위한 제조 공정은, 예를 들면 EP-A 38 094, EP-A 38 582, 및 EP-A 39 524에 기술되어 있다.
- [0022] 다른 적합한 예로는 상기 언급된 모노머들 중 하나 이상의 공중합을 통해 얻을 수 있는 폴리아미드, 및 임의의 원하는 혼합비로 이루어진 2 이상의 폴리아미드의 혼합물이 있다. 특히 바람직한 것은 나일론-6,6과 다른 폴리아미드의 혼합물, 특히 나일론-6/6,6 코폴리아미드이다.
- [0023] 특히 유리한 것으로 입증된 다른 코폴리아미드로는 반방향족 코폴리아미드, 예컨대 PA 6/6T 및 PA 66/6T가 있으며, 여기서 이들의 트리아민 함량은 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.3 중량% 미만이다((EP-A 299 444 참조). 고온에 저항성이 있는 다른 폴리아미드로는 EP-A 19 94 075로부터 공지된 것(PA 6T/6I/MXD6)이 있다.
- [0024] EP-A 129 195 및 129 196에 기술된 공정이 저 함량의 트리아민을 지닌 바람직한 반방향족 코폴리아미드를 제조하는데 이용될 수 있다.
- [0025] 포괄적이지 않지만, 하기 목록은 본 발명의 목적상 언급된 폴리아미드 A) 및 다른 폴리아미드 A), 및 포함된 모노머를 포함한다.
- [0026] AB 폴리머:
- [0027] PA 4: 피롤리돈
- [0028] PA 6: ϵ -카프로락탐
- [0029] PA 7: 에탄올락탐
- [0030] PA 8: 카프틸로락탐
- [0031] PA 9: 9-아미노펠라르곤산
- [0032] PA 11: 11-아미노운데칸산
- [0033] PA 12: 라우로락탐
- [0034] AA/BB 폴리머:
- [0035] PA 46: 테트라메틸렌디아민, 아디프산
- [0036] PA 66: 헥사메틸렌디아민, 아디프산
- [0037] PA 69: 헥사메틸렌디아민, 아젤라산
- [0038] PA 610: 헥사메틸렌디아민, 세바크산
- [0039] PA 612: 헥사메틸렌디아민, 데칸디카르복실산
- [0040] PA 613: 헥사메틸렌디아민, 운데칸디카르복실산
- [0041] PA 1212: 1,12-도데칸디아민, 데칸디카르복실산
- [0042] PA 1313: 1,13-디아미노트리데칸, 운데칸디카르복실산
- [0043] PA 6T: 헥사메틸렌디아민, 테레프탈산
- [0044] PA 9T: 1,9-노난디아민, 테레프탈산
- [0045] PA MXD6: m-크실렌디아민, 아디프산
- [0046] PA 6I: 헥사메틸렌디아민, 이소프탈산
- [0047] PA 6-3-T: 트리메틸헥사메틸렌디아민, 테레프탈산
- [0048] PA 6/6T: (PA 6 및 PA 6T 참조)
- [0049] PA 6/66: (PA 6 및 PA 66 참조)

- [0050] PA 6/12: (PA 6 및 PA 12 참조)
- [0051] PA 66/6/610: (PA 66, PA 6 및 PA 610 참조)
- [0052] PA 6I/6T: (PA 6I 및 PA 6T 참조)
- [0053] PA PACM 12: 디아미노디시클로헥실메탄, 라우로락탐
- [0054] PA 6I/6T/PACM: PA 6I/6T로서 + 디아미노디시클로헥실메탄
- [0055] PA 12/MACMI: 라우로락탐, 디메틸디아미노디시클로헥실메탄, 이소프탈산
- [0056] PA 12/MACMT: 라우로락탐, 디메틸디아미노디시클로헥실메탄, 테레프탈산
- [0057] PA PDA-T: 페닐렌디아민, 테레프탈산
- [0058] 바람직한 난연제 B)는 원소 적린, 특히 유리 섬유 강화 모울딩 조성물과 조합된 것이다. 그것은 미처리된 형태로 사용될 수 있다.
- [0059] 그러나, 특히 적합한 제제는 그 인이 저 분자량 액체 물질, 예컨대 실리콘 오일, 파라핀 오일 또는 프탈산 에스테르(특히, 디옥틸 프탈레이트, EP 176 836 참조) 또는 아디프산 에스테르에 의해, 또는 폴리머 또는 올리고머 화합물, 예컨대 페놀 수지 또는 아미노플라스틱에 의해, 또는 그 밖에 폴리우레탄(EP-A 384 232, DE-A 196 48 503 참조)에 의해 표면 처리되어 있는 것들이다. 이러한 "감감제(減感劑: phlegmatizing agent)"로 구성된 양은 일반적으로 B)의 100 중량% 기준으로 0.05 내지 5 중량%이다.
- [0060] 또한, 적린의 농축물, 예를 들면 폴리아미드 또는 엘라스토머 중의 것도 난연제로서 적합하다. 특히 적합한 농축물 폴리머로는 폴리올레핀 호모폴리머 및 폴리올레핀 코폴리머가 있다. 그러나, 그 농축물 폴리머의 비율은 - 폴리아미드가 열가소성 물질로서 전혀 사용되지 않는 경우 - 본 발명의 모울딩 조성물 내 성분 A) 및 성분 B)의 중량 기준으로 35 중량%를 초과해서는 안된다.
- [0061] 바람직한 농축물 조성물은
- [0062] B₁) 폴리아미드 또는 엘라스토머 30 내지 90 중량%, 바람직하게는 45 내지 70 중량%, 및
- [0063] B₂) 적린 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 30 내지 55 중량%
- [0064] 이다.
- [0065] 마스터배치에 사용된 폴리아미드는, 모울딩 조성물이 비상용성 현상에 의해 또는 용점 차이에 의해 야기된 임의의 부작용을 경험하지 않도록, A)와 다를 수 있거나, 바람직하게는 A)와 동일할 수 있다.
- [0066] 모울딩 조성물 중에 분산된 그 인 입자의 평균 입자 크기(d₅₀)는 0.0001 내지 0.5 mm, 특히 0.001 내지 0.2 mm의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0067] 본 발명의 모울딩 조성물 내 성분 B)의 함량은 성분 A) 내지 성분 E)의 총합을 기준으로 0.1 내지 60 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 40 중량%, 특히 1 내지 15 중량%이다.
- [0068] 본 발명의 모울딩 조성물은, 성분 C)로서, Cu, Zn 및 지지체 물질을 포함하는 촉매 0.05 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%, 특히 0.1 내지 1.5 중량%, 매우 특히 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%를 포함한다.
- [0069] 해당 기술 분야의 당업자의 실제적인 목적에 있어서, 그 조성물은 실제로 촉매 효과를 갖지 않는다는 사용 설명서에 따라 사용된다고 할지라도 그럼에도 불구하고 종종 "촉매"라고 칭하는 흡착 조성물 또는 흡수 조성물과 관련이 있다.
- [0070] 성분의 BET 표면적은 바람직하게는 1 내지 350 m²/g, 특히 10 내지 250 m²/g, 특히 바람직하게는 20 내지 150 m²/g이다(ISO 9277에 따라 질소 하에 실시함).
- [0071] 적합한 불활성 지지체 물질로는 산화알루미늄, 이산화규소, 이산화티탄, 산화마그네슘, 산화철, 이산화지르코늄, 알루미늄노실리케이트, 점토, 제올라이트, 규조토, 히드로탈사이트, 발연 실리카, 또는 이들의 혼합물이 있으며, 바람직한 것은 산화알루미늄 및/또는 이산화지르코늄이다.
- [0072] 본 발명의 촉매는 구리를 포함하고, 여기서 구리는 어느 정도로는 금속 Cu로서 존재하고 그 외에는 산화구리

(I)의 형태 또는 산화구리(II)의 형태로 존재한다.

- [0073] CuO로서 계산된, 바람직한 촉매 혼합물 내에 존재하는 촉매 Cu의 양은 CuO 30 중량% 이상, 바람직하게는 35 중량% 이상, 특히 40 중량% 이상, 그리고 최대 70 중량%, 바람직하게는 최대 65 중량%이고, 이들 각각은 촉매 조성물의 총량을 기준으로 한다.
- [0074] ZnO의 바람직한 양은 ZnO 15 내지 60 중량%, 바람직하게는 15 내지 55 중량%, 특히 15 내지 48 중량%이다.
- [0075] 지지체 물질의 바람직한 비율은 1 내지 35 중량%, 바람직하게는 10 내지 35 중량%, 특히 13 내지 30 중량%이고, 바람직하게는 이산화알루미늄 및/또는 이산화지르코늄에 대하여 주어질 것이다.
- [0076] 게다가, 촉매 C)는, 혼합물 내에, 추가 조촉매 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0 내지 2 중량%, 특히 0 내지 1 중량%를 포함한다.
- [0077] 그 조촉매는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류, Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, B, Si, Ge, P, Bi, 또는 이들의 혼합, 바람직하게는 Co, Fe, Ni, W, Cr, Mo, Mn, K, Mg, Ca, Cu, Zn 또는 Al로부터 선택된 원소 또는 산화물이다.
- [0078] 특히 바람직한 촉매 C)는
- [0079] 3 내지 65 중량%, 바람직하게는 35 내지 65 중량%의 CuO,
- [0080] 15 내지 60 중량%, 바람직하게는 15 내지 55 중량%의 ZnO,
- [0081] 10 내지 35 중량%, 바람직하게는 13 내지 30 중량%의 이산화알루미늄,
- [0082] 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0 내지 2 중량%의 조촉매
- [0083] 의 혼합물이고, 여기서 중량 백분율의 총합은 100 중량%이다.
- [0084] 본 발명의 촉매의 형상 및 형태는 필요에 따라 선택될 수 있으며, 그 예로는 타블릿, 링, 스타, 웨이곤-휠 및 압축물, 예컨대 실린더, 펠릿 또는 스트랜드 형태, 바람직하게는 성분 C)으로서 환형 타블릿 또는 타블릿 또는 파우더 형태가 있다.
- [0085] 본 발명의 촉매의 제조는 그 촉매를 "산화" 형태로 생성하고, 즉 촉매 내 구리는 Cu를 지닌 혼합물 내에서 산화 구리의 형태를 취한다.
- [0086] 촉매 C)의 제조는 해당 기술 분야의 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들면 상응하는 염을 알칼리 침전제 시약과 함께 침전시킨 후, 고형분을 상승된 온도에서 건조 및 하소 처리함으로써 달성될 수 있다(DE-A 37 17 111 참조).
- [0087] DE-A 43 01 469에서와 같은 또다른 제조 방법은 Al₂O₃ 매트릭스내 구조 M-Al₂O₄의 스피넬을 금속염 용액으로 수성 함침시키고, 상응하는 금속 산화물과 니딩(kneading)하고, 이어서 하소 처리하는 것을 이용한다(DE-A 43 01 469 참조).
- [0088] 추가 제조 방법은 WO 2002/94435, WO 2004/22223 및 WO 2007/093526에서 확인할 수 있다.
- [0089] 바람직한 촉매 C)는, 모듈딩 조성물 중에, 히드로탈사이트, 또는 아연 또는 알칼리 토금속의 산화물 또는 수산화물 또는 염을 기초로 한 산 제거제(acid scavenger)와 함께 사용된다.
- [0090] 그 혼합비(중량비)는 10:1 내지 1:10, 특히 5:1 내지 1:5이다.
- [0091] 적합한 산 제거제로는 ZnO, 붕산아연(Zn borate), 주석산아연(Zn stannate), MgO, Mg(OH)₂, ZnCO₃, MgCO₃, CaCO₃, Mg Ca 카보네이트 A100H가 있으며, 여기서 특히 바람직한 것은 ZnO, 염기성 ZnCO₃, Mg(OH)₂ 또는 CaCO₃이다.
- [0092] 모듈딩 조성물은, 성분 D)로서, 0 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 특히 2 내지 20 중량%인 양의 엘라스토머성 폴리머(또한, 종종 충격 개질제, 엘라스토머 또는 고무라고도 칭함)를 포함한다.
- [0093] 그 폴리머는 매우 일반적으로 다음의 모노머: 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 이소부텐, 이소프렌, 클로로프렌, 비닐 아세테이트, 스티렌, 아크릴로니트릴 및 알콜 성분 내에 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 중 2 이상으로 구성된 것이 바람직한 코폴리머이다.

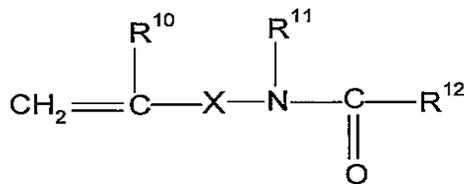
- [0094] 이러한 유형의 폴리머는, 예를 들어 문헌[Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. 14/1, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, Germany, 1961], pages 392-406] 및 문헌[the monograph by C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Applied Science Publishers, London, 1977]에서 기술되어 있다.
- [0095] 그러한 엘라스토머의 몇가지 바람직한 유형이 이하 설명된다.
- [0096] 그러한 엘라스토머의 바람직한 유형은 에틸렌-프로필렌(EPM) 고무 및 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 고무로서 알려진 것들이다.
- [0097] EPM 고무는 일반적으로 잔류 이중 결합을 실제로 갖지 않고, 반면에 EPDM 고무는 100개의 탄소 원자 당 1 내지 20개의 이중 결합을 가질 수 있다.
- [0098] 언급될 수 있는 EPDM 고무에 대한 디엔 모노머의 예로는 공역 디엔, 예컨대 이소프렌 및 부타디엔, 5 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 비공역 디엔, 예컨대 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔 및 1,4-옥타디엔, 시클릭 디엔, 예컨대 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 시클로옥타디엔 및 디시클로펜타디엔, 그리고 또한 알케닐노르보르넨, 예컨대 5-에틸디엔-2-노르보르넨, 5-부틸리덴-2-노르보르넨, 2-메틸알릴-5-노르보르넨 및 2-이소프로페닐-5-노르보르넨, 및 트리시클로디엔, 예컨대 3-메틸트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]-3,8-데카디엔, 및 이들의 혼합물이 있으며, 바람직한 것은 1,5-헥사디엔, 5-에틸리덴노르보르넨 및 디시클로펜타디엔이다. EPDM 고무의 디엔 함량은 그 고무의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.5 내지 50 중량%, 특히 1 내지 8 중량%이다.
- [0099] EPM 고무 및 EPDM 고무는 또한 반응성 카르복실산에 의해 또는 이의 유도체에 의해 그래프트화될 수 있는 것도 바람직하다. 그 산 및 유도체의 예로는 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 유도체, 예컨대 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 그리고 또한 말레산 무수물이 있다.
- [0100] 에틸렌과 아크릴산 및/또는 메타크릴산 및/또는 이들 산의 에스테르와의 코폴리머는 바람직한 고무의 또다른 군이다. 그 고무는 또한 디카르복실산, 예컨대 말레산 및 푸마르산 또는 이들 산의 유도체, 예컨대 에스테르 및 무수물, 및/또는 에폭시기를 포함하는 모노머도 포함할 수 있다. 디카르복실산 유도체를 포함하거나 에폭시기를 포함하는 그러한 모노머는 디카르복실산기 및/또는 에폭시기를 포함하고 하기 일반식 I 또는 II 또는 III 또는 IV를 갖는 모노머 혼합물을 상기 모노머에 첨가함으로써 고무 내로 혼입되는 것이 바람직하다.



- [0101]
- [0102] 상기 식 중에서, R¹ 내지 R⁹는 수소이거나, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, m은 0 내지 20의 정수이며, g는 0 내지 10의 정수이고, p는 0 내지 5의 정수이다.
- [0103] 라디칼 R¹ 내지 R⁹는 수소인 것이 바람직하고, 여기서 m은 0 또는 1이고, g는 1이다. 상응하는 화합물은 말레산, 푸마르산, 말레산 무수물, 알릴 글리시딜 에테르 및 비닐 글리시딜 에테르이다.
- [0104] 화학식 I, II 및 IV의 바람직한 화합물은 말레산, 말레산 무수물, 및 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트, 예컨대 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트, 및 3급 알콜에 의한 에스테르, 예컨대 tert-부틸 아크릴레이트이다. 후자가 유리 카르복시기를 갖고 있지 않지만, 그의 거동은 유리 산의 것과 유사하고, 그러므

로 그 후자는 잠재(latent) 카르복시기를 지닌 모노머라고 칭한다.

- [0105] 그 코폴리머는 50 내지 98 중량%의 에틸렌, 0.1 내지 20 중량%의 에폭시기 및/또는 메타크릴산을 포함하는 모노머 및/또는 무수물 기를 포함하는 모노머, 잔량의 (메트)아크릴레이트로 구성되는 것이 유리하다.
- [0106] 특히 바람직한 것은
- [0107] 50 내지 98 중량%, 특히 55 내지 95 중량%의 에틸렌,
- [0108] 0.1 내지 40 중량%, 특히 0.3 내지 20 중량%의 글리시딜 아크릴레이트 및/또는 글리시딜 메타크릴레이트, (메트)아크릴산 및/또는 말레산 무수물, 및
- [0109] 0.1 내지 45 중량%, 특히 5 내지 40 중량%의 n-부틸 아크릴레이트 및/또는 2-에틸헥실 아크릴레이트
- [0110] 로 구성된 코폴리머이다.
- [0111] 다른 바람직한 (메트)아크릴레이트로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸 및 tert-부틸 에스테르가 있다.
이들과 함께 사용될 수 있는 코모노머는 비닐 에스테르 및 비닐 에테르이다.
- [0112] 상기 기술된 에틸렌 코폴리머는 자체 공지된 공정에 의해, 바람직하게는 고압 및 상승된 온도에서의 랜덤 공중합에 의해 제조될 수 있다. 적당한 공정들은 잘 알려져 있다.
- [0113] 다른 바람직한 엘라스토머로는 에멀션 폴리머가 있으며, 이의 제조는, 예를 들면 문헌[Blackley, the monograph "Emulsion Polymerization"]에 기술되어 있다. 사용될 수 있는 유화제 및 촉매는 자체 공지되어 있다.
- [0114] 기본적으로, 균일하게 구조화된 엘라스토머 또는 그 밖에 셀 구조를 지닌 것들을 사용하는 것이 가능하다. 그 셀 유형 구조는 개별 모노머의 첨가 순서에 의해 결정된다. 그 폴리머의 형태는 또한 그러한 첨가 순서에 의해서도 영향을 받는다.
- [0115] 본원에서, 단지 예로서만, 엘라스토머의 고무 분획의 제조의 경우, 언급될 수 있는 모노머로는 아크릴레이트, 예컨대 n-부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트, 상응하는 메타크릴레이트, 부타디엔 및 이소프렌, 그리고 또한 이들의 혼합물이 있다. 이러한 모노머는 다른 모노머, 예컨대 스티렌, 아크릴로니트릴, 비닐 에테르 및 다른 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 폴리올 아크릴레이트와 공중합될 수 있다.
- [0116] 엘라스토머의 연질 상 또는 고무 상(10°C 이하의 유리 전이 온도를 지님)은 코어, 외부 엔벨로프 또는 중간 셀 (구조가 2개 초과인 셀을 갖는 엘라스토머의 경우)일 수 있다. 하나 초과인 셀을 갖는 엘라스토머는 고무 상으로 구성된 하나 초과인 셀을 가질 수도 있다.
- [0117] 엘라스토머의 구조에서, 고무 상 이외에, 하나 이상의 경질 성분(20°C 이상의 유리 전이 온도를 지님)이 포함되어 있는 경우, 그 성분은 일반적으로 주요 모노머로서 스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 또는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트의 중합에 의해 제조된다. 상기 성분 이외에도, 또한 비교적 적은 비율의 다른 코모노머를 사용하는 것도 가능하다.
- [0118] 몇몇 경우에는서 표면에서 반응성 기를 갖는 에멀션 폴리머를 사용하는 것이 유리한 것으로 입증되었다. 이러한 유형의 기의 예로는 에폭시, 카르복시, 잠재 카르복시, 아미노 및 아마이드 기가 있으며, 그리고 또한 하기 일반식의 모노머의 부수적인 사용에 의해 도입될 수 있는 작용기도 있다.



- [0119]
- [0120] 상기 식 중에서, 치환기들은 다음과 같이 정의될 수 있는데,
- [0121] R¹⁰은 수소 또는 C₁-C₄-알킬 기이고,

- [0122] R¹¹은 수소, C₁-C₈-알킬 기 또는 아릴 기, 특히 페닐이며,
- [0123] R¹²는 수소, C₁-C₁₀-알킬 기, C₆-C₁₂-아릴 기, 또는 -OR¹³이고,
- [0124] R¹³은 C₁-C₈-알킬 기 또는 C₆-C₁₂-아릴 기이며, 그리고 O를 포함하는 기 또는 N를 포함하는 기에 의한 치환을 임의로 가질 수 있고,
- [0125] X는 화학 결합, C₁-C₁₀-알킬렌 기, 또는 C₆-C₁₂-아릴렌 기, 또는 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---Y} \end{array}$ 이며,
- [0126] Y는 O-Z 또는 NH-Z이고,
- [0127] Z는 C₁-C₁₀-알킬렌 또는 C₆-C₁₂-아릴렌 기이다.
- [0128] EP-A 208 187에 기술된 그래프트 모노머는 또한 표면에 반응성 기를 도입하는데도 적합하다.
- [0129] 언급될 수 있는 다른 예로는 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 치환된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예컨대 (N-tert-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, (N,N-디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, (N,N-디메틸아미노)메틸 아크릴레이트 및 (N,N-디에틸아미노)에틸 아크릴레이트가 있다.
- [0130] 고무 상의 입자는 또한 가교결합될 수도 있다. 가교결합 모노머의 예로는 1, 3-부타디엔, 디비닐벤젠, 디알릴 프탈레이트 및 디히드로디시클로펜타디에닐 아크릴레이트가 있으며, 그리고 또한 EP-A 50 265에 기술된 화합물도 있다.
- [0131] 또한, 그래프트-결합 모노머로서 공지된 모노머, 즉 중합 동안 상이한 속도로 반응하는 2 이상의 중합가능한 이중 결합을 갖는 모노머를 사용하는 것도 가능하다. 이러한 유형의 화합물로는 하나 이상의 반응성 기가 다른 모노머와 거의 동일한 속도로 중합하고, 반면에 다른 반응성 기(또는 반응성 기들)가 예를 들어 현저히 보다 느리게 중합하는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상이한 중합 속도는 고무 내의 불포화 이중 결합의 특정 비율을 생성한다. 이어서, 또 다른 상이 그러한 유형의 고무 상에 그래프트화되는 경우, 그 고무 내에 존재하는 이중 결합의 적어도 일부는 그래프트 모노머와 반응하여 화학 결합을 형성하고, 즉 그래프트화된 상은 그래프트 베이스에 화학 결합하는 정도를 적어도 일부 갖는다.
- [0132] 이러한 유형의 그래프트-결합 모노머의 예로는 알릴기를 포함하는 모노머, 특히 에틸렌계 불포화 카르복실산의 알릴 에스테르, 예를 들어 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 디알릴 말레에이트, 디알릴 푸마레이트 및 디알릴 이타코네이트, 및 이들 디카르복실산의 상응하는 모노알릴 화합물이 있다. 이들 이외에도, 광범위한 다른 적합한 그래프트-결합 모노머가 있다. 본원에서, 추가 상세한 설명에 대해서는, 예를 들어 미국 특허 4 148 846을 참조할 수 있다.
- [0133] 충격 개질 폴리머 내의 그러한 가교결합 모노머의 비율은 일반적으로 충격 개질 폴리머를 기준으로 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하이다.
- [0134] 일부 바람직한 에멀션 폴리머는 하기 표 1에 열거되어 있다. 우선적으로, 본원에서는 하기 표 1의 구조를 갖는, 코어 및 하나 이상의 외부 셸을 지닌 그래프트 폴리머가 언급될 수 있다.

표 1

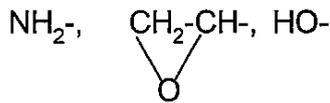
유형	코어를 위한 모노머	엔벨로프를 위한 모노머
I	1,3-부타디엔, 이소프렌, n-부틸 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 또는 이들의 혼합물	스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트
II	I로서, 하지만 가교결합제를 부수적으로 사용한 것	I로서
III	I 또는 II로서	n-부틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 에틸헥실 아크릴레이트

IV	I 또는 II로서	I 또는 III로서, 하지만 본원에서 설명된 바와 같이 반응성 기를 갖는 모노머를 부수적으로 사용한 것
V	스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴레이트, 또는 이들의 혼합물	메틸 코어에 대하여 I 또는 II로 설명된 바와 같은 모노머로 구성된 제1 엔벨로프, 그 엔벨로프에 대하여 I 또는 IV로 기술된 바와 같은 제2 엔벨로프

- [0136] 구조가 하나 초과인 셀을 갖는 그래프트 폴리머 대신에, 또한 1,3-부타디엔, 이소프렌 및 n-부틸 아크릴레이트로 구성되거나 이들의 코폴리머로 구성된 균일, 즉 단일 셀의 엘라스토머도 사용하는 것이 가능하다. 이들 생성물도 마찬가지로 가교결합 모노머 또는 반응성 기를 갖는 모노머를 부수적으로 사용함으로써 제조될 수 있다.
- [0137] 바람직한 에틸렌 폴리머의 예로는 n-부틸 아크릴레이트-(메트)아크릴산 코폴리머, n-부틸 아크릴레이트-글리시딜 아크릴레이트 또는 n-부틸 아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트 코폴리머, n-부틸 아크릴레이트로 구성되거나 부타디엔을 기초로 하는 내부 코어와 상기 언급된 코폴리머로 구성된 외부 엔벨로프를 지닌 그래프트 폴리머, 및 에틸렌과 반응성 기를 제공하는 코모노머와의 코폴리머가 있다.
- [0138] 기술된 엘라스토머는 또한 다른 통상적인 공정에 의해, 예를 들어 현탁 중합에 의해 제조될 수도 있다.
- [0139] 또한, DE-A 37 25 576, EP-A 235 690, DE-A 38 00 603 및 EP-A 319 290에 기술된 바와 같이, 실리콘 고무도 바람직하다.
- [0140] 특히 바람직한 고무 D)는, 상기 기술된 바와 같이, 작용성 모노머를 포함하는 에틸렌 코폴리머이고, 여기서 그 작용성 모노머는 카르복실산, 무수물, 카르복실산 에스테르, 카르복사미드, 카르복사이미드, 아미노, 히드록시, 에폭시, 우레탄, 및 옥사졸린 기, 및 이들 기의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0141] 그 작용기의 비율은 D) 100 중량%를 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 10 중량%, 특히 0.3 내지 7.0 중량%이다.
- [0142] 특히 바람직한 모노머는 에틸렌계 불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산으로 구성되거나 그러한 유형의 산의 작용성 유도체로 구성된다.
- [0143] 기본적으로, 아크릴산 또는 메타크릴산의 1차, 2차 및 3차 C₁-C₁₈-알킬 에스테르가 적합하지만, 1 내지 12개의 탄소 원자, 특히 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 에스테르가 바람직하다.
- [0144] 그 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸 및 tert-부틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 및 데실 아크릴레이트 및 상응하는 메타크릴레이트가 있다. 이들 중에서, n-부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0145] 이러한 에스테르 대신하거나 이러한 에스테르 이외에도, 또한 올레핀 폴리머는 에틸렌계 불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산의 산-작용성 및/또는 잠재 산-작용성 모노머를 포함하거나, 또는 에폭시 기를 갖는 모노머를 포함하는 것도 가능하다.
- [0146] 언급할 수 있는 모노머의 다른 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 상기 산들의 3차 알킬 에스테르, 특히 tert-부틸 아크릴레이트 및 디카르복실산, 예컨대 말레산 및 푸마르산, 및 상기 산들의 유도체가 있으며, 그리고 또한 이들의 모노에스테르도 있다.
- [0147] 잠재 산-작용성 모노머는 중합 조건 하에 그리고 올레핀 폴리머의 모듈딩 조성물 내로의 혼입 동안 유리 산 기를 형성하는 화합물이다. 언급될 수 있는 그 예로는 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 디카르복실산의 무수물, 특히 말레산 무수물, 및 상기 언급된 산의 3차 C₁-C₁₂-알킬 에스테르, 특히 tert-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 메타크릴레이트가 있다.
- [0148] 산-작용성 또는 잠재 산-작용성 모노머 및 에폭시기를 포함하는 모노머는 일반식 I-IV의 화합물을 모노머 혼합물에 첨가하는 것을 통해 올레핀 폴리머 내로 혼입되는 것이 바람직하다.
- [0149] 에틸렌 코폴리머의 용융 지수는 일반적으로 1 내지 80 g/10 min의 범위에 있다(2.16 kg 하중으로 190°C에서 측정됨).
- [0150] 상기 에틸렌- α -올레핀 코폴리머의 물 질량은 10,000 내지 500,000 g/mol, 바람직하게는 15,000 내지 400,000

g/mol이다(Mn, PS 보정을 이용하여 1,2,4-트리클로로벤젠 중에서의 GPC에 의해 측정됨).

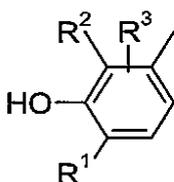
- [0151] 하나의 구체적인 실시양태에서는, "단일 부위 촉매"로서 공지되어 있는 것에 의해 제조되는 에틸렌- α -올레핀 코폴리머가 사용된다. 추가적인 상세한 설명은 US 5,272,236에서 확인할 수 있다. 이러한 경우, 에틸렌- α -올레핀 코폴리머의 분자량 분포는 폴리올레핀의 경우 좁은데, 4보다 작고, 바람직하게는 3.5보다 작다.
- [0152] 사용되는 바람직한 상업적으로 이용가능한 제품 B로는 Exxon, Kraton 및 DuPont으로부터 구입가능한 Exxelor(등록상표) VA 1801 또는 1803, Kraton(등록상표) G 1901 FX, 또는 Fusabond(등록상표) N NM493 D 또는 Fusabond(등록상표) A560이 있으며, 그리고 또한 Mitsui로부터 구입가능한 Tafmer(등록상표) H 7010도 있다.
- [0153] 또한, 당연히 상기 열거된 고무 유형들의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.
- [0154] 본 발명의 모울딩 조성물은, 성분 E)로서, 60 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하의 추가 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0155] 언급될 수 있는 섬유 충전제 또는 미립자 충전제로는 탄소 섬유, 유리 섬유, 유리 비드, 비결정질 실리카, 칼슘 실리케이트, 칼슘 메타실리케이트, 탄산마그네슘, 카올린, 백악(chalk), 분말 석영, 마이카, 황산바륨, 및 장석(feldspar)이 있으며, 사용될 수 있는 그 양은 1 내지 50 중량%, 특히 5 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다.
- [0156] 언급될 수 있는 바람직한 섬유 충전제는 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 및 티탄산칼륨 섬유이고, E 유리의 형태인 유리 섬유가 특히 바람직하다. 이것은 로빙(roving)으로 또는 세단(chopped) 유리의 상업적으로 이용가능한 형태로 사용될 수 있다.
- [0157] 섬유 충전제는 열가소성 물질과의 상용성을 개선하기 위해서 실란 화합물에 의해 표면 전처리될 수 있다.
- [0158] 적합한 실란 화합물은 하기 일반식을 갖고,
- [0159] $(X-(CH_2)_n)_k-Si-(O-C_mH_{2m+1})_{4-k}$
- [0160] 상기 식 중 치환기의 정의는 다음과 같은데,



- [0161] X는 O이며,
- [0162] n은 2 내지 10, 바람직하게는 3 내지 4의 정수이고,
- [0163] m은 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 2의 정수이며,
- [0164] k는 1 내지 3, 바람직하게는 1의 정수이다.
- [0165] 바람직한 실란 화합물로는 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노부틸트리메톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란 및 아미노부틸트리에톡시실란이 있으며, 그리고 또한 치환기 X로서 글리시딜 기를 포함하는 상용하는 실란도 있다.
- [0166] 표면 코팅에 일반적으로 사용되는 실란 화합물의 양은 0.01 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.025 내지 1.0 중량%, 특히 0.05 내지 0.5 중량%이다(성분 E)를 기준으로 함).
- [0167] 침상 광물 충전제가 또한 적합하다.
- [0168] 본 발명의 목적상, 침상 광물 충전제는 강력하게 발달된 침상 특성을 지닌 광물 충전제이다. 예로는 침상 규회석이 있다. 이 광물은 8:1 내지 35:1, 바람직하게는 8:1 내지 11:1의 L/D(길이 대 직경) 비율을 갖는 것이 바람직하다. 그 광물 충전제는, 필요한 경우, 상기 언급된 실란 화합물에 의해 전처리될 수 있지만, 그 전처리는 필수적인 것이 아니다.
- [0169] 언급될 수 있는 다른 충전제로는 카올린, 하소 카올린, 규회석, 탈크 및 백악이 있으며, 그리고 또한 층상 또는 침상 나노필러가 있고, 그 양은 0.1 내지 10%인 것이 바람직하다. 이러한 목적에 바람직한 물질로는 보헤마이트, 벤토나이트, 몬트모릴로나이트, 베르미큘라이트(vermiculite), 헥토라이트 및 라포나이트가 있다. 그 층상 나노필러는 종래 기술 방법에 의해 유기 개질되어, 유기 결합제와의 우수한 상용성을 그 자체에 부여하게 된다. 본 발명의 나노복합체에 층상 또는 침상 나노필러를 첨가하는 것은 기계 강도에서의 부가적인 증가를

부여한다.

- [0170] 본 발명의 모울딩 조성물은, 성분 E)로서, 0.05 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%, 특히 0.1 내지 1 중량%의 윤활제를 포함할 수 있다.
- [0171] 바람직한 것은 Al의 염, 알칼리 금속의 염, 또는 알칼리 토금속의 염, 또는 10 내지 44개의 탄소 원자, 바람직하게는 12 내지 44개의 탄소 원자를 갖는 지방산의 에스테르 또는 아미드이다.
- [0172] 금속 이온은 알칼리 토금속 및 Al인 것이 바람직하고, Ca 또는 Mg인 것이 특히 바람직하다.
- [0173] 바람직한 금속 염으로는 칼슘 스테아레이트 및 칼슘 몬타네이트가 있으며, 그리고 또한 알루미늄 스테아레이트도 있다.
- [0174] 또한, 임의의 소정 혼합비로 이루어진, 다양한 염들의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.
- [0175] 카르복실산은 일염기성 또는 이염기성일 수 있다. 언급될 수 있는 것의 예로는 펠라르곤산, 팔미트산, 라우르산, 마르가르산, 도데칸디온산, 베헨산, 특히 바람직하게는 스테아르산, 카프르산이 있으며, 그리고 또한 몬탄산(30 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 지방산들의 혼합물)도 있다.
- [0176] 지방족 알콜은 1가 내지 4가일 수 있다. 알콜의 예로는 n-부탄올, n-옥탄올, 스테아릴 알콜, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 펜타에리트리톨이 있으며, 글리세롤 및 펜타에리트리톨이 바람직하다.
- [0177] 지방족 아민은 일염기성 또는 삼염기성일 수 있다. 아민의 예로는 스테아릴아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디(6-아미노헥실)아민, 특히 바람직하게는 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민이 있다. 바람직한 에스테르 또는 아미드로는 상응하게 글리세롤 디스테아레이트, 글리세롤 트리스테아레이트, 에틸렌디아민 디스테아레이트, 글리세롤 모노팔미테이트, 글리세롤 트리라우레이트, 글리세롤 모노베헤네이트, 및 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트가 있다.
- [0178] 또한, 임의의 소정 혼합비로 이루어진, 다양한 에스테르들 또는 아미드들의 혼합물, 또는 조합된 에스테르와 아미드의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.
- [0179] 본 발명의 모울딩 조성물은, 성분 E)로서, 0.05 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%, 특히 0.1 내지 1 중량%의 Cu 안정화제, 바람직하게는 할로겐화구리(I), 특히 1:4의 혼합비로 이루어진, 알칼리 금속 할라이드, 바람직하게는 KI와의 혼합물인 것, 또는 입체 장애 페놀, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0180] 사용된 1가 구리의 바람직한 염으로는 아세트산구리(I), 염화구리(I), 브롬화구리(I), 및 요오드화구리(I)가 있다. 또한, 포스핀 착물(구체적으로 비스(트리페닐포스핀)고리 요오다이드)도 존재할 수 있다. 이 물질들은 폴리아미드를 기준으로 5 내지 500 ppm, 바람직하게는 10 내지 250 ppm의 양으로 구리를 포함한다.
- [0181] 유리한 특성들은 특히 구리가 폴리아미드 중의 분자 분포로 존재하는 경우에 얻어진다. 이는 폴리아미드를 포함하고, 1가 구리의 염을 포함하며, 그리고 알칼리 금속 할라이드를 포함하는 농축물이 균일한 고용체(solid, homogeneous solution)의 형태로 모울딩 조성물에 첨가되는 경우에 달성된다. 예를 들면, 전형적인 농축물은 폴리아미드 79 내지 95 중량% 및 요오드화구리 또는 브롬화구리와 요오드화칼륨으로 구성된 혼합물 21 내지 5 중량%로 구성된다. 균일한 고용체 내의 구리 농도는 그 고용체의 총 중량을 기준으로 0.3 내지 3 중량%, 특히 0.5 내지 2 중량%이고, 요오드화칼륨에 대한 요오드화구리(I)의 몰비는 1 내지 11.5, 바람직하게는 1 내지 5이다.
- [0182] 농축물에 적합한 폴리아미드로는 호모폴리아미드 및 코폴리아미드, 특히 나일론-6 및 나일론-6,6이 있다.
- [0183] 적합한 입체 장애 페놀 E)는 기본적으로 페놀 구조를 갖고 페놀 고리 상에 하나 이상의 벌크한 기를 갖는 모든 화합물이다.
- [0184] 예를 들어, 하기 화학식의 화합물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.



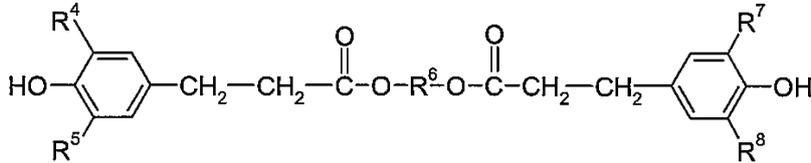
[0185]

[0186] 상기 식 중에서, R¹ 및 R²는 알킬기, 치환된 알킬기, 또는 치환된 트리아졸기이고, 라디칼 R¹ 및 R²는 동일하거나 상이할 수 있으며, R³은 알킬기, 치환된 알킬기, 알콕시기, 또는 치환된 아미노기이다.

[0187] 상기 언급된 유형의 향산화제는 예를 들면 DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617)에 기술되어 있다.

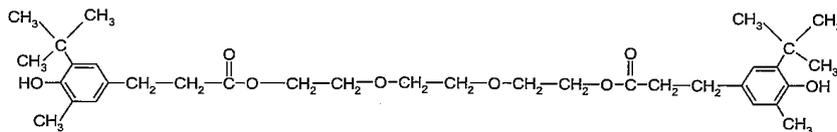
[0188] 바람직한 입체 장애 페놀의 또다른 군은 치환된 벤젠카르복실산으로부터, 특히 치환된 벤젠프로피온산으로부터 유도된 것들에 의해 제공된다.

[0189] 이러한 부류로부터 유래된 특히 바람직한 것은 하기 화학식의 화합물이다:

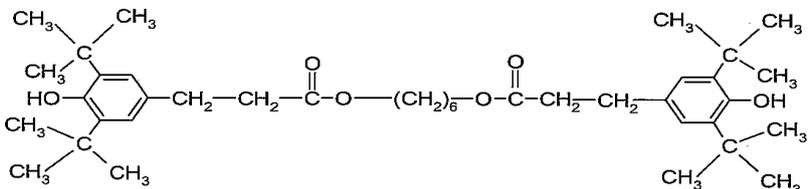


[0190] 상기 식 중에서, R⁴, R⁵, R⁷ 및 R⁸은, 서로 독립적으로, 치환(이 치환의 하나 이상이 벌크한 기임)을 자체 가질 수 있는 C₁-C₈-알킬기이고, R⁶은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖고 주쇄가 C-O 결합도 가질 수 있는 2가 지방족 라디칼이다.

[0192] 이러한 화학식에 상응하는 바람직한 화합물로는 다음과 같은 것들이 있다.



[0193] (Irganox(등록상표) 245, BASF SE)



[0195] (Irganox(등록상표) 259, BASF SE)

[0197] 다음의 화합물들 모두는 입체 장애 페놀의 예로서 언급되어야 한다: 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 1,6-헥산디올 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 디스테아릴 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 2,6,7-트리옥사-1-포스파바이시클로[2.2.2.]옥트-4-일메틸 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐-3,5-디스테아릴티오트리아질아민, 2-(2'-히드록시-3'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2,6-디-tert-부틸-4-히드록시메틸페놀, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀), 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질디메틸아민.

[0198] 매우 효과적인 것으로 입증되어 바람직하게 사용되는 화합물로는 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 1,6-헥산디올 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트(Irganox(등록상표) 259), 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]가 있으며, 그리고 또한 N,N'-헥사메틸렌비스-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나미드(Irganox(등록상표) 1098), 및 매우 우수한 적합성을 갖는 상기 기술된 제품 Irganox(등록상표) 245(BASF SE)도 있다.

[0199] 개별로 또는 혼합물로 사용될 수 있는 향산화제로 구성된 양은 모듈링 조성물의 성분 A) 내지 E)의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%, 특히 0.1 내지 1 중량%이다.

- [0200] 몇몇 실예에서는, 페놀 히드록시기에 대하여 오르토-위치에서 하나보다 많지 않은 입체 장애 기를 갖는 입체 장애 페놀이, 특히 장기간에 걸쳐 확산 광 중에서의 보관시 염색견뢰도(colorfastness)를 평가하는 경우, 매우 유리한 것으로 입증되었다.
- [0201] 본 발명의 모울딩 조성물은, 성분 E)로서, 0.05 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%, 특히 0.25 내지 1.5 중량%의 니그로신을 함유할 수 있다.
- [0202] 니그로신으로는 일반적으로 울 염색 및 울 인쇄에서, 실크의 검정 염색에서, 그리고 피혁, 신발용 크림, 바니시, 플라스틱, 표백 락커(stoving lacquer), 잉크 등의 착색에서 사용된, 인들린과 관련되고 다양한 형태(수용성, 유용성, 스피릿 용해성)를 취하는 검정색 또는 회색 페나진 염료(아진 염료)의 군이 있으며 그리고 또한 현미경 검사용 염료가 있다.
- [0203] 니그로신은 공업적으로 니트로벤젠, 아닐린 및 아닐린 히드로클로라이드를 금속 철 및 FeCl₃과 함께 가열하는 것을 통해 얻어진다(그 명칭은 라틴어 니거 = 검정으로부터 유래됨).
- [0204] 성분 E)는 유리 염기의 형태로 사용될 수 있거나, 그 밖에 염의 형태(예, 염산염)로 사용될 수 있다.
- [0205] 니그로신에 관한 추가적인 상세한 설명은, 예를 들면 문헌[the electronic encyclopedia Roempp Online, Version 2.8, Thieme-Verlag Stuttgart, 2006, keyword "Nigrosin"]에서 확인할 수 있다.
- [0206] 본 발명의 열가소성 모울딩 조성물은, 성분 E)로서, 통상적인 가공 보조제, 예컨대 안정화제, 산화 지연제, 열에 의한 분해 및 자외선에 의한 분해를 중지하는 첨가제, 윤활제 및 이형제, 착색제, 예컨대 염료 및 안료, 핵형성제, 가소제 등을 포함할 수 있다.
- [0207] 산화 지연제 및 열 안정화제의 예로는 입체 장애 페놀 및/또는 포스파이트 및 아민(예, TAD), 히드로퀴논, 방향족 2차 아민, 예컨대 디페닐아민, 이들 군의 다양한 치환된 구성원, 및 이들의 혼합물이 있으며, 그 농도는 열가소성 모울딩 조성물의 중량을 기준으로 1 중량% 이하이다.
- [0208] 언급될 수 있는 것으로 그 사용량이 모울딩 조성물을 기준으로 2 중량% 이하인 UV 안정화제로는 일반적으로 다양한 치환된 레조르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸, 및 벤조페논이 있다.
- [0209] 착색제로서 첨가될 수 있는 물질로는 무기 안료, 예컨대 이산화티탄, 울트라마린 블루, 산화철, 카본 블랙이 있으며, 그리고 또한 유기 안료, 예컨대 프탈로시아닌, 퀴나크리돈, 퍼릴렌, 그리고 또한 염료, 예컨대 안트라퀴논이 있다.
- [0210] 핵 형성제로서 사용될 수 있는 물질로는 나트륨 페닐포스피네이트, 산화알루미늄, 이산화규소가 있으며, 그리고 또한 바람직하게는 탈크 분말도 있다.
- [0211] 본 발명의 열가소성 조성물은 자체 공지된 공정에 의해, 출발 성분들을 통상적인 혼합 장치, 예컨대 스크류 기반 압출기, 브라벳더 혼합기, 또는 밴버리 혼합기에서 혼합한 후, 그 혼합물을 압출하는 공정에 의해 제조될 수 있다. 그 압출물은 냉각되어 펠릿화될 수 있다. 또한, 개별 성분들을 예비 혼합한 후, 잔류 출발 물질을 개별로 및/또는 유사하게 혼합물의 형태로 첨가하는 것도 가능하다. 그 혼합 온도는 일반적으로 230 내지 320°C이다.
- [0212] 또 다른 바람직한 조작 모드에서는, 성분 B) 및 성분 C) 그리고 또한 필요한 경우 성분 D) 및 성분 E)가 프리폴리머와 혼합될 수 있고, 배합될 수 있으며 그리고 펠릿화될 수 있다. 이어서, 결과로 생성된 펠릿은 소정의 점도가 달성될 때까지 성분 A)의 용점 이하의 온도에서 연속식으로 또는 बै치식으로 비활성 가스 하에 고체 상 응결된다.
- [0213] 본 발명의 열가소성 모울딩 조성물은 우수한 난연성 및 매우 우수한 인 안정성을 특징으로 한다. 그러므로, 이러한 재료는 섬유, 호일 및 임의의 유형의 모울딩을 제조하는데 적합하다. 몇가지 예로는 다음의 것들이 언급된다: 플러그 커넥터, 플러그, 플러그 부품, 케이블 하니스(harness) 부품, 회로 마운트, 회로 마운트 부품, 입체적 사출 성형된 회로 마운트, 전기 커넥터 부재, 및 메카트로닉 부품.
- [0214] 본 발명에서 열가소성 모울딩 조성물로부터 제조될 수 있는 모울딩 또는 반제품은, 예를 들면 자동차 산업, 전기 산업, 전자 산업, 통신 산업, 정보 기술 산업, 오락 산업, 또는 컴퓨터 산업에서, 차량 또는 다른 운송에서, 선박에서, 항공에서, 가정에서, 오피스 장비에서, 스포츠에서, 의료에서, 그리고 또한 일반적으로 증가된 방화를 요구하는 건축의 물품 및 부품에서 사용될 수 있다.
- [0215] 개선된 유동성 폴리아미드는 주방 장비용 부품, 예를 들면 화이어, 스무딩 다리미, 버튼을 제조하기 위한 주방

및 가정 부문의 응용분야에서 그리고 또한 정원 및 레저 부문의 응용분야에서 사용될 수 있다.

- [0216] 실시예
- [0217] 다음의 성분들을 사용하였다:
- [0218] 성분 A:
- [0219] ISO 307에 따라 25℃에서 96 중량% 황산 중의 0.5 중량% 용액 중에서 측정된, 고유 점도 IV 150 mL/g을 지닌 나일론-6,6(Ultramid A27, BASF SE를 사용함).
- [0220] 성분 B:
- [0221] 59.8 중량%의 에틸렌, 35 중량%의 n-부틸 아크릴레이트, 4.5 중량%의 아크릴산, 및 0.7 중량%의 말레산 무수물 (성분 D)로 제조된, 용융 지수 MFI(190/2.16) 10 g/10 min을 지닌 올레핀 폴리머 중의, 평균 입자 크기(d_{50}) 10 내지 20 μm 의 적린의 50% 농축물.
- [0222] 성분 C/1: 상업적으로 이용가능한 산화아연(비교용).
- [0223] 성분 C/2:
- [0224] Cu/Zn/Al 산화물 혼합물 촉매:
- [0225] 40 중량%의 CuO
- [0226] 40 중량%의 ZnO
- [0227] 20 중량%의 Al_2O_3
- [0228] (Puristar(등록상표) R3-12, BASF SE)
- [0229] BET 표면적: $70 \text{ m}^2/\text{g}$
- [0230] 성분 E/1:
- [0231] 폴리아미드용 표준 세단 유리 섬유, 길이 = 4.5 mm, 직경 = 10 μm .
- [0232] 성분 E/2:
- [0233] N,N'-헥사메틸렌비스-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나미드(Irganox(등록상표) 1098).
- [0234] 성분 E/3:
- [0235] Ca 스테아레이트.
- [0236] 본 발명에서 기술된 인 안정성 개선들의 증거를 제공하기 위해서, 적당한 플라스틱 모울딩 조성물은 배합을 통해 제조하였다. 이를 위해서, 개별 성분들을 처리량 20 kg/h 및 플랫 온도 프로파일 약 270℃를 사용한 ZSK 26(Berstorff) 트윈-스크류 압출기에서 혼합하고, 스트랜드의 형태로 압출하고, 펠릿화 가능할 때까지 착색하고, 펠릿화하였다.
- [0237] 인 침착에 대한 플라스틱 부품의 시험:
- [0238] 플라스틱 견본(125 x 12.5 x 1.6 mm)을 반으로 나누고, 각 절반을 10 ml 유리 비이커에 넣었다. 은 콘택트 재료 (10 x 50 x 0.125 mm)를 짧은 시험관에 넣었다. 이어서, 3개의 견본을 100 ml 스크류-캡 병에 넣고, 물 5 ml를 첨가하고, 그 밀봉된 시스템을 70℃의 건조 오븐에 넣었다. 28일 후에, 시험관을 꺼내고, 그 정상부에 이르기까지 물을 채워 넣고, 전체 내용물을 유리 비이커에 넣었다. 여기에 진한 염산 5 ml를 첨가하고, 이 혼합물을 거의 증발 건조시켰다. 이어서, 금속 견본을 꺼내고, 물로 행구고, 그 잔류물과 황산 1 ml를 혼합하고, 이 혼합물을 다시 거의 증발 건조시켰다. 이어서, 회석하기 위해서 물 20 ml를 사용하고, 5% 칼륨 퍼옥소디설페이트 용액 4 ml를 첨가하고, 이 혼합물을 30 분 동안 가열하였다. 이어서, 몰리브덴 블루를 사용하여, 플라스틱 견본 당 인 μg 로 인을 광도계로 측정하였다.
- [0239] 하기 표 2에는 모울딩 조성물의 구성 및 측정 결과를 기재하였다.

표 2

성분[중량%]	비교예	본 발명의 실시예
A	60.6	61.05
B + D	12	12
E/1	26	26
C/1	0.7	-
C/2	-	0.25
E/2 + E/3 (50:50)	0.7	0.7
70℃에서 28일 후 인 침착 (견본 당 인 μg)	150	7

[0240]