(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월04일
(11) 등록번호 10-2702442
(24) 등록일자 2024년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/5353 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/5353 (2013.01)
C08K 5/0066 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7003166
(22) 출원일자(국제) 2019년08월12일
심사청구일자 2022년06월23일
(85) 번역문제출일자 2021년01월29일
(65) 공개번호 10-2021-0042314
(43) 공개일자 2021년04월19일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2019/071616
(87) 국제공개번호 WO 2020/035458
국제공개일자 2020년02월20일
(30) 우선권주장
10 2018 119 835.3 2018년08월15일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
US19945726066 A1
US19894873180 A1
US19894873180 A1

(73) 특허권자
케미쉐 파브릭 부덴하임 카게
독일, 55257 부덴하임, 라인스트라쎄 27
(72) 발명자
파쓰벤더 비르기트
독일 55122 마인츠 카니지우스슈트라쎄 12
푸테러 토마스
독일 55218 잉겔하임 안 데어 그리스뮐레 35
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

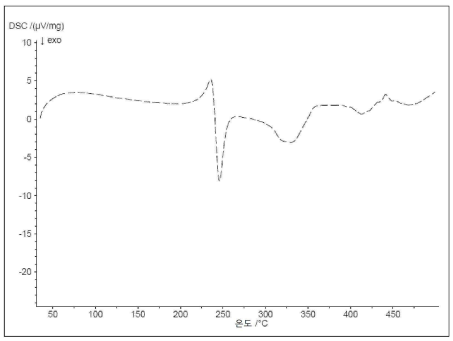
전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **포스포네이트 난연제를 함유하는 중합체 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 중합체 물질 및 아미노메틸 비스포스포네이트를 기반으로 하는 인-함유 난연제를 함유하는 조성물, 상기 조성물의 제조 방법, 난연제의 용도, 및 난연제의 선택된 구조에 관한 것이다.

대 표 도



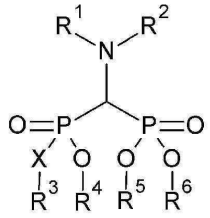
(52) CPC특허분류
C08L 67/00 (2013.01)
C08L 75/04 (2013.01)
C08K 2201/019 (2013.01)
(72) 발명자
베름터 헨드릭
독일 65346 엘트필레 춤 슈타인모르겐 26
바이쓰 헤르베르트
독일 71665 파이힝겐 안 데어 엔츠 콘스브루히슈트라쎄 8/3
램지 크리스토프
독일 55218 잉겔하임 임 헤르슈텔 15
아커만 니클라스
독일 55246 마인츠-코슈트하임 호흐하이머슈트라쎄 64

명 세 서

청구범위

청구항 1

중합체 물질을 포함하고, 할로겐-비함유 난연제를 전체 조성물에 대해서 1 내지 40 중량% 의 양으로 포함하는 조성물로서, 상기 난연제는 하기 화학식 (I) 의 화합물, 이의 상응하는 암모늄 염, 이의 상응하는 포스포네이트 염, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 조성물:



(I)

[식 중,

(i) R^1 및 R^2 는 동일한 또는 상이한 치환기이고,

선형, 분지형 또는 시클릭의 알킬, 알케닐, 알키닐,

비치환된 페닐, 알킬-치환된 페닐,

최대 4 개의 핵을 함유하는 단핵 방향족, 최대 4 개의 핵을 함유하는 다핵 방향족,

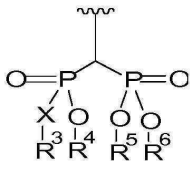
최대 4 개의 핵을 함유하는 단핵 헤테로방향족, 최대 4 개의 핵을 함유하는 다핵 헤테로방향족,

실릴 알코올, 알릴 알코올, 알킬 알코올 및 아릴 알코올

로 이루어진 군에서 선택되며, 또는

(ii) N 원자를 포함하는 R^1 및 R^2 는, 탄소, 산소, 황, 인, 규소 및 질소에서 선택되는 4-8 개의 고리 원자를 함유하는 포화, 단일-불포화 또는 다중-불포화 헤테로사이클을 형성하고,

상기 헤테로사이클 상에서, 고리 원자로서 질소 원자를 포함하는 경우, 이들 질소 원자는 H, 알킬, 아릴, 또는 하기 구조 (II) 를 갖는 메틸 비스포스포네이트기로 치환되며:



(II)

상기 헤테로사이클 상에서, 고리 원자로서 탄소, 인 또는 규소를 포함하는 경우, 이들 원자는 H, 알킬, 아릴, $-NH_2$, -NHR, $-NR_2$, -OH, -OR, =O, -I, -Cl 및 -Br (R = 알킬, 아릴) 로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 가질 수 있고,

-X- 는 -O- 또는 단일 결합이고,

(i) R^3, R^4, R^5 및 R^6 은 동일한 또는 상이한 치환기이고,

H, 선형, 분지형 또는 시클릭의 알킬, 알케닐, 알키닐,

비치환된 페닐, 알킬-치환된 페닐,

최대 4 개의 핵을 함유하는 다핵 방향족,

최대 4 개의 핵을 함유하는 단핵 헤테로방향족, 최대 4 개의 핵을 함유하는 다핵 헤테로방향족,

실릴 알코올, 알릴 알코올, 알킬 알코올, 아릴 알코올, 및

양이온으로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 양이온은

Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, NH_4^{+}, 또는

멜라민, 이의 축합 생성물, 멜람, 멜렘, 멜론, 우레아, 구아니딘, 모르폴린 및 피페라진으로 이루어진 군에서 선택되는 아민 화합물의 암모늄 이온이고,

(ia) R^1 및 R^2 가 메틸인 경우,

R^3, R^4, R^5 및 R^6 은 동일한 또는 상이한 치환기이고,

선형, 분지형 또는 시클릭의 알킬, 알케닐, 알키닐,

비치환된 페닐, 알킬-치환된 페닐,

최대 4 개의 핵을 함유하는 다핵 방향족,

최대 4 개의 핵을 함유하는 단핵 헤테로방향족, 최대 4 개의 핵을 함유하는 다핵 헤테로방향족,

실릴 알코올, 알릴 알코올, 알킬 알코올, 아릴 알코올, 및

양이온으로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 양이온은

Mg^{2+}, Ca^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, 또는

멜라민, 이의 축합 생성물, 멜람, 멜렘, 멜론, 우레아, 구아니딘, 모르폴린 및 피페라진으로 이루어진 군에서 선택되는 아민 화합물의 암모늄 이온이고,

(ii) -X- 가 -O- 인 경우,

포스포네이트기의 P 원자를 포함하는, $-OR^3$ 및 $-OR^4$, $-OR^5$ 및 $-OR^6$, 또는 양쪽 모두는 4-10 개의 원자의 고리 크기를 갖는 시클릭 포스폰산 에스테르를 형성하고,

(iii) -X- 가 단일 결합인 경우,

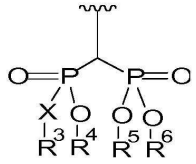
포스피네이트기의 P 원자를 포함하는, R^3 및 $-OR^4$, $-OR^5$ 및 $-OR^6$, 또는 양쪽 모두는 4-10 개의 원자의 고리 크기를 갖는 시클릭 포스폰산 에스테르를 형성한다].

청구항 2

제 1 항에 있어서, N 원자를 포함하는 R^1 및 R^2 가 모르폴린 또는 피페리딘 고리를 형성하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, R^1 및 R^2 가 동일한 또는 상이한 치환기이고, 상기 치환기 중 1 개 이상은 멜라민이며, 상기 아미노기의 질소 원자는 H, 알킬, 아릴, 또는 하기 구조 (II) 를 갖는 메틸 비스포스포네이트기로 치환되는 것을 특징으로 하는 조성물:



(II)

.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 건조 난연제가 320 ℃ 의 온도 초과, 335 ℃ 의 온도 초과, 또는 350 ℃ 의 온도 초과에서 10 중량% 의 질량 손실에 도달하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 난연제의 인 함량이 19.5 중량% 이상, 20 중량% 이상, 21.5 중량% 이상, 또는 23.5 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 기 R^3, R^4, R^5 및 R^6 중 1 개 이상, 2 개 이상, 3 개 이상, 또는 4 개가 양이온 또는 H 이고,

상기 양이온은

Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, NH_4^+, 또는

멜라민, 이의 축합 생성물, 멜람, 멜렘, 멜론, 우레아, 구아니딘, 모르폴린 및 피페라진으로 이루어진 군에서 선택되는 아민 화합물의 암모늄 이온인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 기 R^3, R^4, R^5 및 R^6 중 1 개 이상이 유기 기이고, 상기 각각의 유기 기는 3 개 초과의 탄소 원자를 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 중합체 물질이 폴리비닐부티랄 (PVB), 폴리프로필렌 (PP), 폴리에틸렌 (PE), 폴리아미드 (PA), 폴리에스테르, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리우레탄 (PU), 폴리우레아, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리아세탈, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리옥시메틸렌, 폴리비닐 아세탈, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴 에스테르 (ASA), 폴리카보네이트, 폴리에테르술폰, 폴리술포네이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리우레아, 포름알데히드 수지, 멜라민 수지, 폴리에테르케톤, 폴리비닐 클로라이드, 폴리락티드, 폴리실록산, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리(이미드), 비스말레이미드-트리아진, 열가소성 폴리우레탄, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 (EVA), 상기에서 언급한 중합체의 공중합체 및 상기에서 언급한 중합체의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 열가소성 물질인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 물질이 전체 조성물에 대해서 3 중량% 이상, 5 중량% 이상, 10 중량% 이상 또는 15 중량% 이상의 양으로, 또는

전체 조성물에 대해서 35 중량% 이하, 30 중량% 이하 또는 25 중량% 이하의 양으로 난연제를 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

질소 염기, 멜라민 유도체, 포스페이트, 피로포스페이트, 폴리포스페이트, 유기 또는 무기 포스피네이트, 유기

또는 무기 포스포네이트, 및 상기에서 언급한 화합물의 유도체

에서 선택되거나,

암모늄 폴리포스페이트,

멜라민, 멜라민 수지, 멜라민 유도체, 실란, 실록산, 폴리실록산, 실리콘 또는 폴리스티렌으로 코팅된 또는 코팅되고 가교 결합된 암모늄 폴리포스페이트 입자,

멜라민, 멜람, 멜렘, 멜론, 암멜린, 암멜리드, 2-우레이도멜라민, 아세토구아나민, 벤조구아나민, 디아미노페닐 트리아진, 멜라민 염, 멜라민 부가물, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 보레이트, 멜라민 오르토포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 디멜라민 피로포스페이트, 알루미늄 디에틸포스피네이트, 멜라민 폴리포스페이트를 포함하는 1,3,5-트리아진 화합물,

올리고머성 또는 중합체성 1,3,5-트리아진 화합물,

1,3,5-트리아진 화합물의 폴리포스페이트,

구아닌, 피페라진 포스페이트, 피페라진 폴리포스페이트, 에틸렌디아민 포스페이트, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 보로포스페이트, 1,3,5-트리히드록시에틸 이소시아누레이트, 1,3,5-트리글리시딜 이소시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 및 상기에서 언급한 화합물의 유도체

에서 선택되는,

하나 이상의 난연성 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 탄산 칼슘, 실리케이트, 탈크, 클레이, 마이카, 실리카, 황산 칼슘, 황산 바륨, 수산화 알루미늄, 유리 섬유, 유리 구체, 목분, 셀룰로오스 분말, 활성탄 및 흑연에서 선택되는 하나 이상의 충전제를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 물질을 50 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상의 양으로 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

난연제가 중축합 또는 중부가에 의해 중합체 물질에 도입되는 중합체 물질의 공-축합 성분 또는 공-부가 성분이며, 상기 중합체 물질은 폴리에스테르 또는 폴리우레탄인 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 제조 방법.

청구항 14

기 R^3, R^4, R^5 및 R^6 중 1 개 이상이 H 또는 양이온이고,

상기 양이온은

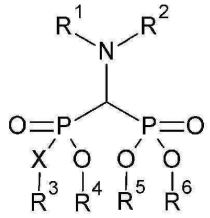
Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, NH_4^+, 또는

멜라민, 이의 축합 생성물, 멜람, 멜렘, 멜론, 우레아, 구아니딘, 모르폴린 및 피페라진으로 이루어진 군에서 선택되는 아민 화합물의 암모늄 이온

인 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에서 정의한 바와 같은 난연제.

청구항 15

난연성 특성을 갖는 중합체 물질을 제공하기 위한 난연제로서 사용되는 것을 특징으로 하는, 하기 화학식 (I)을 갖는 화합물, 이의 상응하는 암모니아 염, 이의 상응하는 포스포네이트 염, 또는 이들의 혼합물:



(I)

[식 중,

(i) R^1 및 R^2 는 동일한 또는 상이한 치환기이고,

선형, 분지형 또는 시클릭의 알킬, 알케닐, 알키닐,

비치환된 페닐, 알킬-치환된 페닐,

최대 4 개의 핵을 함유하는 단핵 방향족, 최대 4 개의 핵을 함유하는 다핵 방향족,

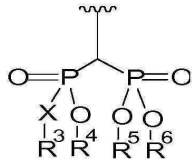
최대 4 개의 핵을 함유하는 단핵 헤테로방향족, 최대 4 개의 핵을 함유하는 다핵 헤테로방향족,

실릴 알코올, 알릴 알코올, 알킬 알코올 및 아릴 알코올

로 이루어진 군에서 선택되며, 또는

(ii) N 원자를 포함하는 R^1 및 R^2 는, 탄소, 산소, 황, 인, 규소 및 질소에서 선택되는 4-8 개의 고리 원자를 함유하는 포화, 단일-불포화 또는 다중-불포화 헤테로사이클을 형성하고,

상기 헤테로사이클 상에서, 고리 원자로서 질소 원자를 포함하는 경우, 이들 질소 원자는 H, 알킬, 아릴, 또는 하기 구조 (II) 를 갖는 메틸 비스포스포네이트기로 치환되며:



(II)

상기 헤테로사이클 상에서, 고리 원자로서 탄소, 인 또는 규소를 포함하는 경우, 이들 원자는 H, 알킬, 아릴, $-NH_2$, -NHR, $-NR_2$, -OH, -OR, =O, -I, -Cl 및 -Br (R = 알킬, 아릴) 로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 가질 수 있고,

-X- 는 -O- 또는 **단일 결합**이고,

(i) R^3, R^4, R^5 및 R^6 은 동일한 또는 상이한 치환기이고,

H, 선형, 분지형 또는 시클릭의 알킬, 알케닐, 알키닐,

비치환된 페닐, 알킬-치환된 페닐,

최대 4 개의 핵을 함유하는 다핵 방향족,

최대 4 개의 핵을 함유하는 단핵 헤테로방향족, 최대 4 개의 핵을 함유하는 다핵 헤테로방향족,

실릴 알코올, 알릴 알코올, 알킬 알코올, 아릴 알코올, 및

양이온으로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 양이온은

Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, NH_4^+, 또는

멜라민, 이의 축합 생성물, 멜람, 멜렘, 멜론, 우레아, 구아니딘, 모르폴린 및 피페라진으로 이루어진 군에서 선택되는 아민 화합물의 암모늄 이온이고,

(ii) -X- 가 -O- 인 경우,

포스포네이트기의 P 원자를 포함하는, $-OR^3$ 및 $-OR^4$, $-OR^5$ 및 $-OR^6$, 또는 양쪽 모두는 4-10 개의 원자의 고리 크기를 갖는 시클릭 포스폰산 에스테르를 형성하고,

(iii) -X- 가 단일 결합인 경우,

포스피네이트기의 P 원자를 포함하는, R^3 및 $-OR^4$, $-OR^5$ 및 $-OR^6$, 또는 양쪽 모두는 4-10 개의 원자의 고리 크기를 갖는 시클릭 포스폰산 에스테르를 형성한다].

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 중합체 물질 및 아미노메틸 비스포스포네이트를 기반으로 하는 인-함유 난연제를 함유하는 조성물, 상기 조성물의 제조 방법, 난연제의 용도, 뿐만 아니라, 난연제의 선택된 구조에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 중합체 물질에 난연제 특성을 제공하기 위한 수많은 물질이 알려져 있으며; 이들은 단독으로, 또는 유사한 또는 부가적인 난연제 특성을 제공하는 다른 물질과 조합하여 사용될 수 있다. 할로겐화된 유기 화합물, 금속 수산화물, 유기 또는 무기 포스페이트, 포스포네이트 또는 포스피네이트, 뿐만 아니라, 1,3,5-트리아진 화합물의 유도체 및 이들의 혼합물은 가장 잘 알려진 난연제 중 하나이다. 이들 난연제는 저분자량 및 고분자량 물질로 구분될 수 있다. 저분자량 난연제 첨가제와 달리, 고분자량 물질, 즉, 중합체성 난연제, 예컨대 Clariant 로부터의 할로겐화된 폴리올 Exolit OP 550 은 유리하게는 중합체 물질에서 단지 무시할 만한 가소화 효과 및 낮은 이동 능력을 갖지만, 이들은 종종 기술적인 공정 동안에, 특히 이들이 낮은 용융 능력을 가질 때, 보호할 중합체 물질과 혼합하는 것이 더욱 어렵다. 또한, 중합체 물질의 경화는 고분자량 난연제가 첨가될 때, 손상될 수 있다.

[0003] 그러므로, 사용되는 대부분의 난연제는 저분자량 화합물이다. 이 분야에 있어서, 인-함유 화합물은 특히 효율적인 것으로 입증되었다. 중합체 물질에 있어서, 화재 발생시, 이들은 팽창성이라고 하는 방대한 보호 층으로 확장될 수 있다. 여기에서, 산소의 공급을 억제하는 단리 층이 형성되며, 이는 중합체 물질이 추가로 연소되는 것을 방지한다. 또한, 고체 상에서의 난연 작용은 중합체 물질의 탄화량의 증가 또는 무기 유리의 형성에 기인할 수 있다. 기체 상 메커니즘은 또한 난연 활성에 기여하며, 여기에서 중합체 물질의 연소 과정은 인 화합물의 연소로 인해 발생하는 PO 라디칼과의 라디칼 조합에 의해 실질적으로 느려진다. 가장 중요한 인-함유 화합물은 할로겐화된 포스페이트 트리스(2-클로로에틸)포스페이트 (TCEP) 및 트리스(2-클로로이소프로필)포스페이트 (TCPP) 이다. 그러나, 이들의 사용과 관련된 잠재적인 독성 및 생태학적인 문제 때문에, 특히 이러한 유형의 포스페이트는 생물 축적의 영향을 받지만, 도시 하수 처리 시설은 이들을 폐수로부터 제거하는 것이 어려울 수 있기 때문에, 이들의 사용은 점점 더 제한되고 있다. 또한, 이들은, 화재 발생시 HX 기체 및 다른 독성 화합물의 생성 및 방출을 유도하는 할로겐을 함유한다. 특히, 전자 분야에 있어서, 이러한 유형의 부식성 연소 기체는 주요한 위험을 구성한다.

[0004] 포스페이트-함유 난연제의 대안은 할로겐화된 및 할로겐-비함유 포스포네이트이다. 포스페이트와 비교하여, 이들은 특히 현저한 난연성 기체 상 활성을 나타낸다. DE 2 128 060 은 폴리우레탄에서의, 난연제로서 최대 23.2 중량% 의 인 함량을 갖는 아미노메탄 포스폰산 에스테르의 용도를 기재하고 있다. 아미노메탄 포스폰산 에스테르는 헥사메틸렌 테트라아민 및 디알킬 또는 디아릴 포스포네이트로부터 생성된다. 이들 포스포네이트를 사용하기 위해서, 이들은 폴리우레탄-형성 혼합물의 폴리올 성분에 다른 임의로 요구되는 첨가제와 함께 용해되며, 이것에 폴리이소시아네이트가 첨가된다. NH 기를 함유하는 에스테르는 이소시아네이트기에 첨가함으로써 중합체 물질에 혼입된다.

[0005] EP 0 001 996 은 중합체 물질, 특히 폴리우레탄에서 난연성 첨가제로서 주로 사용되는 N,N-비스-(2-히드록실알킬)아미노메탄 포스폰산 디메틸에스테르의 생성에 관한 것이다. 이들을 합성하기 위해서, 디메틸포스파이트와 옥사졸리딘의 혼합물은 촉매로서 H-산 화합물에 첨가된다. 생성물은 말단 2 차 히드록시기를 가지며, 따

라서 폴리우레탄-형성 혼합물의 폴리올 성분에 첨가할 때, 중합체 물질에 혼입될 수 있다. 이어서, 첨가된 H-산 물질은 중합체 물질에 잔류하며, 이는 특성을 손상시킬 수 있다. 대안적으로, 폴리올 성분에 첨가하기 전에, 이들은 포스폰산 에스테르로부터 이들을 분리할 수 있도록 하기 위해서, 이들의 상응하는 알칼리 염으로 변형되어야 한다.

[0006] CA 2 027 078 은 발포체, 열가소성 수지 및 듀로플라스틱에서 난연제로서 사용될 수 있는 아미노메탄 포스폰산 아릴에스테르에 관한 것이다. 상응하는 화합물은 아민과 트리알킬 또는 트리아릴포스파이트 및 파라포름알데히드의 반응에 의해 생성된다. 생성물은 압출 공정에서 가공될 중합체 물질에, 또는 중축합 반응에서 공-축합 성분의 첨가제로서 첨가될 수 있다.

[0007] 문헌 [Liu et al., Ind. Eng. Chem. Res. (2017), 56, 8789-8696] 은 DOPO (9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드), 파라포름알데히드 및 피페라진으로부터 생성되는, 난연제 작용을 갖는 DOPO 유도체를 개시하고 있다. 이들은 할로겐-비함유이며, 폴리카보네이트에 사용할 때 난연 작용을 가진다. 그러나, 이들 화합물은 또한 상기에서 언급한 문헌에서와 같이, P-CH_2N 기의 약한 P-C 결합으로 인해, 낮은 열 안정성을 나타낸다. P-C 결합은 근본적으로 화학적 및 열적으로 안정하지만, α-아미노기는 균질 분해에 의해 생성되는 탄소 라디칼을 안정화시켜, 비교적 낮은 온도에서도 이들 난연제에서 P-C 결합의 절단이 발생한다. 균질 분해에 의해 형성되는 3 차 아민은 낮은 몰 질량을 갖기 때문에, 이것은 휘발성 성분으로서 빠져나가, 상응하는 질량 손실을 가져온다. 난연제가 중합체 물질에 매립되는 경우, 아민의 방출로 인해, 보다 많은 발연이 형성될 수 있다. 낮은 분해 온도로 인해, 난연제는 이것이 혼입되는 중합체 물질을 성형하는 공정 동안에도 부분적으로 분해된다. 이들 난연제의 추가의 단점은, 이들의 낮은 인 함량으로 인해, 이들이 중합체 물질에 고농도로 첨가되어야 하며, 그 결과, 중합체 물질의 가공성, 유연성 및 다른 제품 특성이 심각하게 손상된다는 것이다.

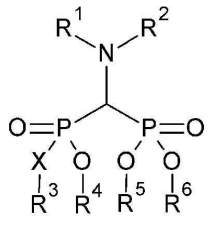
발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 이 배경에 비추어 볼 때, 본 발명은 종래 기술로부터 공지된 물질과 유사한 또는 심지어 보다 양호한 난연제 특성을 갖는 할로겐-비함유 난연제를 가지는 중합체 물질을 갖는 조성물을 제공하는 것을 목표로 하며, 이는 상기 조성물에서 보다 적은 농도로 사용될 수 있고, 동시에 양호한 난연 작용을 가지며, 공지의 난연제보다 더 높은 온도에서, 바람직하게는 가공 및/또는 제조 온도보다 훨씬 높은 온도에서, 그리고 중합체 물질의 분해 온도에서 또는 이의 바로 아래 온도에서만 분해되고, 상기 분해는 상기 중합체 물질에서 보다 낮은 발연 밀도 및/또는 보다 낮은 발연 독성을 유도한다.

과제의 해결 수단

[0009] 이러한 목적은 중합체 물질, 특히 열가소성 또는 듀로플라스틱 중합체 물질을 포함하고, 할로겐-비함유 난연제를 전체 조성물에 대해서 1 내지 40 중량% 의 양으로 함유하고/하거나 결합시킨 조성물에 의해 본 발명에 따라서 달성되며, 상기 난연제는 하기 화학식 (I) 의 화합물, 이의 상응하는 암모늄 염, 이의 상응하는 포스포네이트 염, 또는 이들의 혼합물이다:



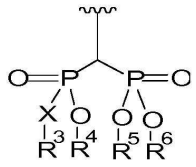
(I)

[0010]

[0011] [식 중,

[0012] (i) R^1 및 R^2 는 동일한 또는 상이한 치환기이고, 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐 및 알키닐, 비치환된 및 알킬-치환된 페닐, 최대 4 개의 핵을 함유하는 단핵 및 다핵 방향족, 최대 4 개의 핵을 함유하는 단핵 또는 다핵 헤테로방향족, 실릴, 알릴, 알킬 또는 아릴 알코올로 이루어진 군에서 선택되며, 또는

[0013] (ii) N 원자를 포함하는 R^1 및 R^2 는 함께, 탄소, 산소, 황, 인, 규소 및 질소에서 선택되는 4-8 개의 고리 원자를 함유하는 포화 또는 단일-불포화 또는 다중-불포화 헤테로사이클을 형성하고, 상기 헤테로사이클 상에서, 고리 원자로서 질소 원자를 포함하는 경우, 이들 질소 원자는 H, 알킬, 아릴, 또는 하기 구조 (II) 를 갖는 메틸 비스포스포네이트기로 치환되며:



[0014] (II)

[0015] 상기 헤테로사이클 상에서, 고리 원자로서 탄소, 인 또는 규소를 포함하는 경우, 이들 원자는 H, 알킬, 아릴, $-NH_2$, -NHR, $-NR_2$, -OH, -OR, =O, -I, -Cl, -Br (R = 알킬, 아릴) 로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 가질 수 있고,

[0016] **-X-** 는 산소 원자, **-O-** 이거나, 또는 **-X-** 는 단일 결합이고,

[0017] (i) R^3, R^4, R^5 및 R^6 은 동일한 또는 상이한 치환기이고, H, 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐 및 알키닐, 비치환된 및 알킬-치환된 페닐, 최대 4 개의 핵을 함유하는 다핵 방향족, 최대 4 개의 핵을 함유하는 단핵 또는 다핵 헤테로방향족, 실릴, 알릴, 알킬 또는 아릴 알코올, 양이온으로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 양이온은 Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, NH_4^+, 또는 멜라민 또는 이의 축합 생성물, 바람직하게는 멜람, 멜렘, 멜론, 우레아, 구아니딘, 모르폴린 및 피페라진으로 이루어진 군에서 선택되는 아민 화합물의 암모늄 이온이고,

[0018] (ia) R^1 및 R^2 가 메틸인 경우, R^3, R^4, R^5 및 R^6 은 동일한 또는 상이한 치환기이고, 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐 및 알키닐, 비치환된 및 알킬-치환된 페닐, 최대 4 개의 핵을 함유하는 다핵 방향족, 최대 4 개의 핵을 함유하는 단핵 또는 다핵 헤테로방향족, 실릴, 알릴, 알킬 또는 아릴 알코올, 양이온으로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 양이온은 Mg^{2+}, Ca^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, 또는 멜라민 또는 이의 축합 생성물, 바람직하게는 멜람, 멜렘, 멜론, 우레아, 구아니딘, 모르폴린 및 피페라진으로 이루어진 군에서 선택되는 아민 화합물의 암모늄 이온이고,

[0019] 및/또는

[0020] (ii) **-X-** 가 산소 원자, **-O-** 인 경우, 포스포네이트기의 P 원자를 포함하는 $-OR^3$ 및 $-OR^4$ 는 함께 및/또는 $-OR^5$ 및 $-OR^6$ 은 함께, 4-10 개의 원자의 고리 크기를 갖는 시클릭 포스폰산 에스테르를 형성하고,

[0021] 및/또는

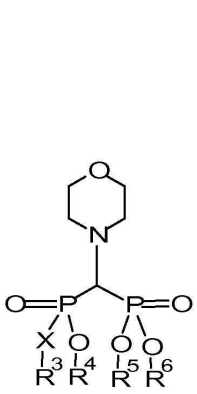
[0022] (iii) **-X-** 가 단일 결합인 경우, 포스피네이트기의 P 원자를 포함하는 R^3 및 $-OR^4$ 는 함께, 4-10 개의 원자의 고리 크기를 갖는 시클릭 포스핀산 에스테르를 형성하고, 및/또는 포스포네이트기의 P 원자를 포함하는 $-OR^5$ 및 $-OR^6$ 은 함께, 4-10 개의 원자의 고리 크기를 갖는 시클릭 포스폰산 에스테르를 형성한다].

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

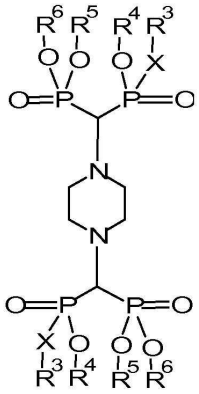
[0023] 본 발명에 따른 난연제는 DE 31 33 308 A1 에 기재된 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 이 방법에 따르면, 알킬아미노메탄 디포스폰산 또는 이들의 아크릴 유도체는, 아세트산 무수물 또는 아세틸 클로라이드 및 인산으로부터의 반응 생성물을 알킬 포름아미드와 화학양론적 비율로 반응시킬 때, 매우 양호한 수율로 수득될 수 있다. 가능한 한 높은 수율을 수득하기 위해서, 제 1 반응 단계의 반응 온도, 즉, 아세트산 무수물 또는 아세틸 클로라이드와 인산의 반응은 40 ℃ 내지 60 ℃ 에서 수행된다. 유리체인 아세트산 무수물 또는 아세틸 클로라이드와 인산 대신에, 제 1 반응 단계에서, 삼염화 인과 아세트산의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 모노알킬 및 디알킬 포름아미드, 예를 들어, 메틸 및 디메틸 포름아미드, 에틸 및 디에틸 포름아미드, 뿐만 아

니라, 모르폴린, 피페리딘, 피롤리딘, 옥사졸리딘 및 알칸올아민의 포르밀 화합물이 적합한 알킬 포름아미드로서 기술될 수 있다.

[0024] 바람직한 구현예에 있어서, N 원자를 포함하는 R^1 및 R^2 는 함께, 모르폴린 또는 피페리딘 고리, 특히 바람직하게는 화학식 (II) 및 (III) 을 갖는 구조를 형성한다:



(II)

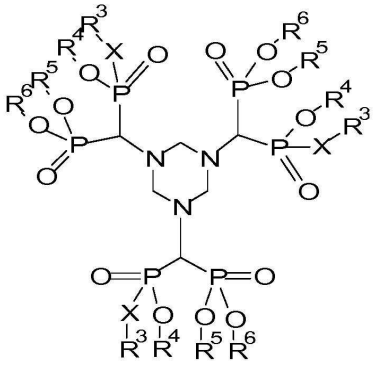


(III)

[0025]

[0026] 바람직하게는, 이들 구조에 있어서, X = -O- 이고, R^3, R^4, R^5 및 R^6 은 H, Na^+, NH_4^+, Zn^{2+} 또는 Al^{3+} 이다. 특히 바람직한 구현예에 있어서, 기 R^3, R^4, R^5 및 R^6 은 모두 H 이다. 또다른 바람직한 구현예에 있어서, 기 R^3, R^4, R^5 및 R^6 중 3 개는 나트륨이며, 1 개의 기는 H 이다.

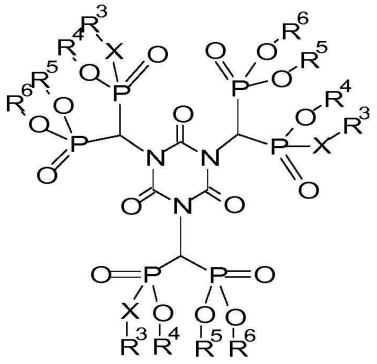
[0027] 또다른 구현예에 있어서, N 원자를 포함하는 R^1 및 R^2 는 함께, 1,3,5-트리아진 시클로헥산 고리, 특히 바람직하게는 화학식 (IV) 를 갖는 구조를 형성한다:



(IV)

[0028]

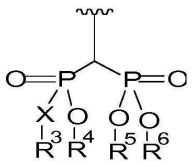
[0029] 또다른 바람직한 구현예에 있어서, N 원자를 포함하는 R^1 및 R^2 는 함께, 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리시클로헥산 고리, 특히 바람직하게는 화학식 (V) 를 갖는 구조를 형성한다:



(V)

[0030]

[0031] 또다른 바람직한 구현예에 있어서, R^1 및 R^2 는 동일한 또는 상이한 치환기이고, 상기 치환기 중 1 개 이상은 멜라민이며, 상기 아미노기의 질소 원자는 H, 알킬, 아릴, 또는 하기 구조 (II) 를 갖는 메틸 비스포스포네이트기로 치환된다:



(II)

[0032]

[0033] 특히 바람직하게는, 아미노기의 각각의 질소 원자에 대한 치환기 중 하나는 H 이고, 다른 하나는 구조 (II) 를 갖는 메틸 비스포스포네이트기이다. 또다른 바람직한 구현예에 있어서, 각각의 질소 원자에 대한 두 치환기 모두는 구조 (II) 를 갖는 메틸 비스포스포네이트기이다.

[0034] 본 발명에 따른 난연제는, 질소에 대해 위치 α 에서의 탄소가 1 개의 포스포네이트기로만 치환되는, 종래 기술로부터의 공지의 포스포네이트보다 더 높은 열 안정성을 가진다. 이것은 분해 온도가 비교 가능한 공지의 포스포네이트보다 더 높다는 것을 의미한다. 본 발명의 맥락에 있어서, "분해 온도" 는 난연제의 건조 샘플의 질량 손실이 2 중량% 에 도달하는 온도를 의미하는 것으로 이해해야 한다. 예로서, 아미노트리메틸렌 포스폰산 (ATMP, CAS: 6419-19-8) 은 176.4 ℃ 에서 2 중량% 의 질량 손실에 이미 도달하였다 (도 5 참조). 상응하는 질량 손실은 유의하게 높은 온도에서 본 발명에 따른 포스포네이트로만 수득된다 (도 2 및 4 참조).
온도의 함수로서 샘플의 질량 손실은 열중량 분석에 의해 결정될 수 있다. 이 경우에 있어서, "건조" 는 난연제의 수분 함량이 < 0.5 중량% 인 것을 의미한다. 난연제의 수분 함량은, 예를 들어, 비색 Karl Fischer 적정법 또는 NIR 분광법과 같은, 당업자에게 친숙한 방법을 사용하여 결정될 수 있다. 본 발명에 따른 난연제는, 압출에 통상적으로 사용되는 가공 온도에서 분해되지 않으며, 화재 동안에 발생하는 고온에서만 분해되어 난연제 작용을 하기 때문에, 압출에 의해 가공될 중합체 물질에 혼입하기에 특히 적합하다.

[0035] 또한, 본 발명에 따른 난연제는 유리하게는 낮은 발연 발생을 또한 가진다. 이것은 분해 후에 보다 높은 잔류 질량으로 나타난다.

[0036] 본 발명자들은 본 발명에 따른 난연제의 증가된 열 안정성이 이의 특정한 구조에 기인한다고 생각한다. 원칙적으로, 아미노메탄 포스포네이트의 열 분해 동안에, 초기에, P-CH_2N 기의 약한 P-C 결합이 파괴된다. P-C 결합은 원칙적으로 화학적 및 열적으로 안정하지만, α 아미노기는 균질 분해에 의해 생성되는 탄소 라디칼을 안정화시켜, 아미노메탄 포스포네이트에서의 P-C 결합이 보다 낮은 온도에서도 파괴된다. 종래 기술로부터의 화합물에 있어서, α 아미노기는 비교적 저분자량을 갖기 때문에, 균질 분해 후에, 상응하는 아민은 기체 생성물로서 빠져나갈 수 있다. 아민의 이탈은 반응의 열역학적 추진력을 구성하며, 따라서 이것이 발생하는 것이 바람직하다. 본 발명의 난연제에 있어서, 추가의 포스포네이트기는 아미노기에 대해 위치 α 에서 탄소 라디칼에 결합된다. 이러한 방식으로, 아민은 보다 높은 분자량을 가지며, 따라서 원칙적으로, 이것은 실질적으로 보다 적은 정도로 빠져나갈 것이다. 아민은 보다 낮은 온도에서 빠져나갈 수 있기 때문에, 이들은 보다 낮은 질량을 가져야 하며, 이는 제 2 포스포네이트기에 대한 P-C 결합이 균질 분해적으로 절단되는 경우에만 달성될 수 있다. 이 경우에 있어서, 특히 불안정한 탄소 음이온이 생성될 것이기 때문에, 이 반응은

발생하지 않거나, 또는 실질적으로 발생하지 않는다. 상응하게, 중합체 물질에서의 분해 동안에, 유의하게 낮은 아민 방출이 발생하며, 따라서 보다 낮은 발연 발생이 또한 관찰된다. 또한, 결합 절단 후에, 아민은 즉시 빠져나가지 않기 때문에, 역 반응, 즉, 출발 화합물을 형성하기 위한 2 개의 라디칼의 조합이 또한 가능하다. 상기에서 언급한 효과는 종래 기술로부터의 화합물만큼 유리하지 않은 P-C 결합의 절단에 기여하여, 본 발명에 따른 아미노메탄 포스포네이트는 유의하게 높은 열 안정성을 나타낸다.

[0037] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 분해 온도, 즉, 2 중량% 의 건조 난연제의 질량 손실은 200 ℃ 의 온도 초과, 특히 바람직하게는 220 ℃ 의 온도 초과, 가장 특히 바람직하게는 245 ℃ 의 온도 초과에서만 도달된다.

[0038] 아미노기에 대해 위치 α 에서 탄소 원자는 포스포네이트기로 이중으로 치환되기 때문에, 본 발명에 따른 난연제는 공지의 종래 기술의 포스포네이트보다 더 높은 인 함량을 가진다. 인-함유 난연제의 난연성 효과는 인 함량이 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 따라서, 유효성, 즉, 사용되는 난연제의 단위 질량 당 난연성 효과는 본 발명에 따른 난연제의 경우에 특히 높다. 중합체 물질에서의 난연제의 낮은 농도에서도, 양호한 난연성 효과가 수득될 수 있다. 동시에, 중합체 물질의 특성, 특히 가공성 및 파단시 확장은 거의 영향을 받지 않는다. 바람직한 구현예에 있어서, 난연제의 인 함량은 19.5 중량% 이상, 바람직하게는 20 중량% 이상, 특히 바람직하게는 21.5 중량% 이상, 가장 바람직하게는 23.5 중량% 이상이다. 본 발명에 따른 난연제의 인 함량을 높이기 위해서, 기 R^1-R^6 은 유리하게는 가능한 한 낮은 질량을 가진다.

[0039] 특히, 유리하게 촉매화된 중합 반응의 하나 이상의 성분에 대한 첨가제로서 첨가되는 경우, 본 발명에 따른 난연제는 염으로서 또는 에스테르로서, 특히 바람직하게는 염으로서 사용되는 것이 유리할 수 있다. 이것은 난연제의 유리 산 기와 상기 성분, 예를 들어 반응을 위한 촉매와의 임의의 가능한 상호 작용을 방지한다. pH-민감성 중합체 물질, 즉, 산의 작용에 의해 구조가 변성 및/또는 분해되는 중합체 물질에서도, 본 발명에 따른 난연제는 유리하게는 염 또는 에스테르로서 사용된다. 또한, 이러한 유형의 적용을 위해, 염 형태는 물에 용해되며, 어떠한 방식으로든 폴리올과 균질하게 혼합된다. 난연제가 에스테르로서 사용되는 경우, 이것은 또한 소수성이 부여되기 때문에, 매트릭스에 보다 양호하게 결합될 수 있으며, 이는 다시 기계적 특성을 보다 양호하게 할 수 있고, 중합체로부터의 이동을 보다 줄일 수 있다.

[0040] 그러므로, 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 기 R^3, R^4, R^5 및 R^6 중 1 개 이상, 바람직하게는 2 개 이상, 특히 바람직하게는 3 개 이상, 가장 바람직하게는 4 개는 양이온이고, 상기 양이온은 Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, NH_4^+, 또는 멜라민 또는 이의 축합 생성물, 바람직하게는 멜람, 멜렘, 멜론, 우레아, 구아니딘, 모르폴린 및 피페라진으로 이루어진 군에서 선택되는 아민 화합물의 암모늄 이온이다. Na^+ 및 Ca^{2+} 가 특히 바람직하다. Na^+ 의 사용은 낮은 몰 질량을 가지며, 따라서 난연제에서의 인의 질량 비율을 가능한 한 높게 유지시킬 수 있기 때문에, 가장 특히 바람직하다.

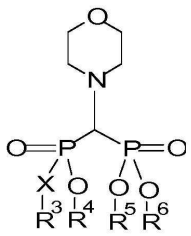
[0041] 특히, 보호될 중합체가 비-극성 폴리올레핀이 아니라, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아 또는 폴리에스테르와 같은 극성 중합체인 경우, 산으로서 본 발명에 따른 난연제를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 특히, 공-축합/부가 성분을 사용하는 경우, 난연제는 유리하게는 산이다. 그러므로, 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 기 R^3, R^4, R^5 및 R^6 중 1 개 이상, 바람직하게는 2 개 이상, 특히 바람직하게는 3 개 이상, 가장 바람직하게는 4 개는 H 이다. 예로서, 본 발명에 따른 난연제는 유리하게는 공-부가 성분으로서 폴리우레탄 발포 공정에서 산의 형태로 사용될 수 있다. 이 이론에 얽매이지 않고, 본 발명자들은 이소시아네이트와 포스폰산기의 반응으로 인해, 난연제가 중합체에 혼입되어, 폴리우레탄의 분해 거동에 대해 긍정적인 효과를 갖는, 특히 안정한 P-OC(=O)-N 기를 형성한다고 생각한다. 이것은 또한 중부가에 의해 제조되는 다른 중합체, 예를 들어 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리우레아에 대한 경우에도 마찬가지이다. 여기에서도, 포스폰산기는 상기 성분 중 하나와 반응하며, 따라서 중합체에 혼입된다. 따라서, 특히 바람직하게는, 본 발명에 따른 난연제는 이들 중합체의 제조에서 공-부가 성분으로서 산의 형태로 사용된다.

[0042] 유사하게, 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 난연제는 중축합 반응에서 공-축합 성분으로서 산의 형태로 사용된다. 본 발명자들은 포스폰산기가 축합 반응의 성분의 히드록시 또는 아미노기와 반응하며, 이러한 방식으로 중합체에 혼입된다고 생각한다. 따라서, 본 발명에 따른 난연제는 바람직하게는 폴리에스테르, 폴리카보네이트 및 폴리아미드의 제조에서 공-축합 성분으로서 산의 형태로 사용된다.

[0043] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 기 R^3 및/또는 R^4 및/또는 R^5 및/또는 R^6 은 2 개 초과의 탄소 원자를 함유하는 유기 기이다. 단쇄 탄소기, 특히 메틸을 갖는 포스폰산 에스테르은 종래 기술로부터 공지되어 있다. 그러나, 이들은 분해 조건하에서 알킬화 효과를 가질 수 있기 때문에, 이들은 매우 독성일 수 있다. 예로서, 인간 DNA 는 영구적으로 손상될 수 있다. 그러나, 알킬화 효과는 사슬 길이가 증가함에 따라 급격히 감소한다.

[0044] 난연제가 도입될 수 있는 중합체 물질은 바람직하게는 폴리비닐부티랄 (PVB), 폴리프로필렌 (PP), 폴리에틸렌 (PE), 폴리아미드 (PA), 폴리에스테르, 예컨대 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리우레탄 (PU), 열가소성 폴리우레탄 (TPU), 폴리우레아, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리아세탈, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리옥시메틸렌, 폴리비닐 아세탈, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴 에스테르 (ASA), 폴리카보네이트, 폴리에테르술폰, 폴리술포네이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리우레아, 포름알데히드 수지, 멜라민 수지, 폴리에테르케톤, 폴리비닐 클로라이드, 폴리락티드, 폴리실록산, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리(이미드), 비스말레이미드-트리아진, 열가소성 폴리우레탄, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 (EVA), 폴리락티드 (PLA), 폴리히드로부티르산 (PHB), 상기 중합체의 공중합체 및/또는 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 특히 바람직하게는, 본 발명에 따른 난연제는 상기에서 언급한 중합체 물질의 발포체, 특히 바람직하게는 폴리우레탄 발포체에서 사용된다. 이와 관련하여, 난연제는 바람직하게는 폴리올 성분의 첨가제 또는 공-축합/부가 성분으로서 첨가된다. 난연제가 첨가제로서 첨가되는 경우, 이것은 유리하게는 염 또는 에스테르로서 사용된다. 난연제가 공-축합/부가 성분으로서 첨가되는 경우, 이것은 바람직하게는 산으로서 사용된다.

[0045] 특히 바람직하게는, 이러한 목적을 위해 사용되는 난연제에 있어서, N 원자를 포함하는 R^1 및 R^2 는 함께 모르폴린 고리를 형성하며, 따라서 하기 화학식 (II) 의 구조를 갖는 난연제가 수득된다:



(II)

[0046]

[0047] 이들 포스포네이트는 난연성 효과를 나타낼 뿐만 아니라, 이들은 폴리우레탄 발포를 촉진할 수 있는 것으로 관찰되었다.

[0048] 바람직한 구현예에 있어서, 중합체 물질은 전체 중합체 조성물에 대해서 1.5 중량% 이상 또는 5 중량% 이상 또는 10 중량% 이상 또는 15 중량% 이상의 양으로, 및/또는 35 중량% 이하 또는 30 중량% 이하 또는 25 중량% 이하의 양으로 난연제를 함유한다.

[0049] 이들 양으로, 한편으로는 중합체 조성물의 양호한 난연제 작용이 보장되며, 다른 한편으로는 중합체 물질의 가공 및 물질 특성이 약간만 영향을 받는다.

[0050] 본 발명에 따른 난연제는 유리하게는 다른 난연제, 예를 들어 또다른 메커니즘에 의해 난연시키는 것들과 조합하여 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 난연제와 다른 난연제의 상호 작용에 의해, 상승 효과, 즉, 개별 성분의 난연 작용의 단순 합계를 넘어서는 효과가 수득될 수 있다.

[0051] 바람직한 구현예에 있어서, 중합체 물질은 바람직하게는 질소 염기, 멜라민 유도체, 포스페이트, 피로포스페이트, 폴리포스페이트, 유기 및 무기 포스피네이트, 유기 및 무기 포스포네이트, 및 상기에서 언급한 화합물의 유도체에서 선택되는, 바람직하게는 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민, 멜라민 수지, 멜라민 유도체, 실란, 실록산, 폴리실록산, 실리콘 또는 폴리스티렌, 코팅된 및/또는 코팅된 및 가교 결합된 암모늄 폴리포스페이트 입자, 뿐만 아니라, 1,3,5-트리아진 화합물, 예를 들어 멜라민, 멜람, 멜렘, 멜론, 암멜린, 암멜리드, 2-우레이도멜라민, 아세토구아나민, 벤조구아나민, 디아미노페닐트리아진, 멜라민 염 및 부가물, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 보레이트, 멜라민 오르토포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 디멜라민 피로포스페이트, 알루미늄 디에틸포스피네이트, 멜라민 폴리포스페이트, 올리고머성 및 중합체성 1,3,5-트리아진 화합물 및 1,3,5-트리

아진 화합물의 폴리포스페이트, 구아닌, 피페라진 포스페이트, 피페라진 폴리포스페이트, 에틸렌디아민 포스페이트, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 보로포스페이트, 1,3,5-트리히드록시에틸 이소시아누레이트, 1,3,5-트리글리시딜 이소시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 및 상기에서 언급한 화합물의 유도체에서 선택되는 하나 이상의 추가의 난연성 성분을 함유한다. 바람직한 구현예에 있어서, 중합체 물질은 분산성을 개선하기 위해서, 추가의 난연성 성분으로서 왁스, 실리콘, 실록산, 지방 또는 미네랄 오일을 함유한다.

[0052] 바람직하게는, 중합체 물질은 본 발명에 따른 난연제 외에도, 추가의 난연제 성분으로서 포스페이트, 특히 암모늄 폴리포스페이트를 함유한다. 포스페이트의 고체 상 활성은 통상적으로 포스포네이트의 활성보다 높지만, 다른 한편으로는 포스포네이트는 보다 높은 기체 상 활성을 갖기 때문에, 특히 양호한 난연 작용은 조합을 사용하여 달성될 수 있다.

[0053] 바람직한 구현예에 있어서, 중합체 물질에서의 본 발명에 따른 난연제와 하나 이상의 추가의 난연제 성분의 비율은 1:18 내지 1:1, 바람직하게는 1:9 내지 1:4 및 특히 바람직하게는 1:6 내지 1:4 이다. 이들 비율은 또한 추가의 난연제 성분으로서 암모늄 폴리포스페이트를 사용하는 경우에도 유효하다.

[0054] 보다 바람직하게는, 본 발명에 따른 난연제 외에도, 중합체 물질은 탄산 칼슘, 실리케이트, 예컨대 탈크, 클레이 또는 마이카, 카올린 또는 규회석, 실리카, 황산 칼슘 및 황산 바륨, 수산화 알루미늄, 유리 섬유 및 유리 구체, 뿐만 아니라, 목분, 셀룰로오스 분말 및 활성탄 및 흑연에서 선택되는 다른 충전제를 함유하는 것이 바람직하다. 이들 충전제는 중합체 물질에 추가의 바람직한 특성을 부여할 수 있다. 특히, 중합체 물질의 가격은 이러한 방식으로 감소될 수 있으며, 중합체 물질은 착색될 수 있거나, 또는 이의 기계적 특성은, 예를 들어 유리 섬유로 강화시킴으로써 개선될 수 있다.

[0055] 본 발명의 또다른 구현예에 있어서, 중합체 물질은 < 1500 중량ppm, 바람직하게는 < 900 중량ppm 의 전체 할로겐 함량을 가진다. 할로겐 함량은 연소 이온 크로마토그래피 (CIC) 와 같은, 당업자에게 친숙한 분석 방법을 사용하여 결정될 수 있다. 공지된 난연제에서는, 많은 할로겐이 원하지 않는 무기적 및 유기적으로 결합된 할로겐의 형태로 도입되기 때문에, 특히 낮은 할로겐 함량은 종래 기술의 난연제와 비교해서 유리하다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "할로겐-비함유" 는 할로겐에 의한 소량의 오염이 상기 최대량에 포함될 수 있도록 한다. 아무튼, 할로겐 함량은 할로겐의 불리한 영향을 회피하기 위해서, 일반적으로 낮게 유지되어야 한다.

[0056] 난연제가 변환 공정에서 보호될 중합체 물질에 혼입되는 경우, 난연제의 혼입 동안에, 분산제가 유리하게 사용된다. 그러므로, 본 발명의 또다른 구현예에 있어서, 분산제는 본 발명에 따른 난연제의 중량에 대해서 0.01 내지 10 중량% 의 양으로, 바람직하게는 0.1 내지 5.0 중량% 의 양으로 본 발명에 따른 중합체 물질에서 사용되며, 상기 분산제는 바람직하게는 올레아미드 및 에루카미드와 같은 지방산 모노아미드, 지방산 비스아미드 및 지방산 알칸올아미드를 포함하는 지방산 아미드에서, 글리세롤 에스테르 및 왁스 에스테르를 포함하는 지방산 에스테르에서, C16 내지 C18 지방산에서, 세틸 및 스테아릴 지방산 알코올을 포함하는 지방산 알코올에서, 천연 및 합성 왁스 폴리에틸렌 왁스 및 산화된 폴리에틸렌 왁스에서, 및 금속 스테아레이트, 바람직하게는 Ca, Zn, Mg, Ba, Al, Cd 및 Pb 스테아레이트에서 선택된다. 상기에서 언급한 분산제의 첨가는 난연제의 투여 능력, 중합체 물질의 압출성, 및 중합체 물질 내의 분산된 난연제의 균질성을 개선시킨다.

[0057] 본 발명의 또다른 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 난연제는 < 0.6 중량%, 바람직하게는 < 0.4 중량% 의 자유 수분 함량 (수분 함량) 을 가진다. 보다 낮은 수분 함량은 또한 난연제의 투여 능력, 중합체 물질의 압출성, 및 중합체 물질 내의 분산된 난연제의 균질성을 개선시키며, 또한 가수분해에 의해 지배되는 분해를 방지한다.

[0058] 난연제는 다양한 수단을 사용하여 중합체 물질에 도입될 수 있다. 우선, 난연제는 성형 공정 동안에 중합체 물질에 혼입될 수 있다. 예를 들어, 중합체 물질이 압출에 의해 가공되는 경우, 난연제는 예를 들어 마스터배치에 의해 압출 공정에 첨가될 수 있다. 본 발명의 맥락에서의 "마스터배치" 는 난연제 및 임의로 추가의 첨가제를 최종 적용에서보다 더 높은 농도로 함유하는 과립 또는 분말 형태의 중합체 물질이다. 본 발명에 따른 중합체 물질을 제조하기 위해서, 마스터배치는 최종 생성물에서의 난연제의 원하는 농도에 상응하는 양 또는 비율로 마스터배치에 함유되는 난연제를 갖지 않는 다른 중합체 물질과 조합된다. 마스터배치는 높은 공정 신뢰성을 보장하고, 가공 및 투여가 매우 용이하다는 점에서, 페이스트, 분말 또는 액체 형태의 다양한 물질의 첨가에 비해 이점을 가진다. 난연제는 압출에 의해 중합체 물질에 균일하게 분포된다.

[0059] 또다른 구현예에 있어서, 난연제는 중축합 또는 중부가에 의한 중합체 물질의 제조에 사용되는, 중합체 물질의 공-축합 성분 또는 공-부가 성분이다. 난연제는 이러한 방식으로 중합체 물질 상에 결합될 수 있다. 중

합체에 대한 난연제의 혼입은 적합한 분석 기술, 특히 ^{31}P NMR 분광법을 사용하여 확인할 수 있다. 특히 바람직한 구현예에 있어서, 중합체 물질은 폴리에스테르 또는 폴리우레탄이다. 상응하는 절차는, 난연제가 중합체 물질에 단단히 결합되고, 따라서 중합체 물질로부터 거의 빠져나갈 수 없거나 또는 전혀 빠져나갈 수 없다는 이점을 가지며, 즉, "침출" 이 특히 낮다.

[0060] 본 발명은 또한 기 R^3, R^4, R^5 및 R^6 중 1 개 이상이 H 또는 양이온인 것을 특징으로 하는 화학식 I 을 갖는 화합물, 이의 상응하는 암모니아 염, 이의 상응하는 포스포네이트 염, 또는 이들의 혼합물인 난연제를 포함하며, 상기 양이온은 Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, NH_4^+, 또는 멜라민 또는 이의 축합 생성물, 바람직하게는 멜람, 멜렘, 멜론, 우레아, 구아니딘, 모르폴린 및 피페라진으로 이루어진 군에서 선택되는 아민 화합물의 암모늄 이온이다.

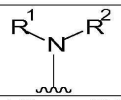
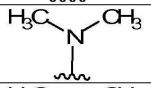
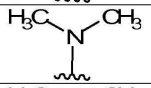
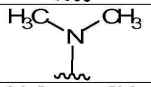
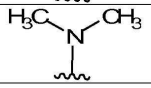
[0061] 본 발명은 또한 중합체 물질, 특히 열가소성 중합체를 난연성으로 만들기 위한 난연제로서의, 화학식 I 에 따른 화합물, 이의 상응하는 암모니아 염, 이의 상응하는 포스포네이트 염, 또는 이들의 혼합물의 용도를 포함한다.

[0062] 실시예

[0063] 다음에, 본 발명에 따른 난연제의 특정한 구현예, 본 발명에 따른 조성물의 제조의 예의 도움으로, 뿐만 아니라, 난연제의 예의 도움으로, 및 첨부된 도면의 도움으로 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

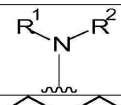
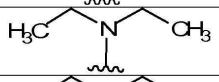
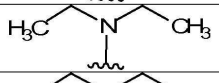
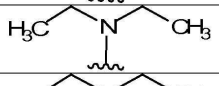
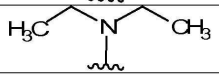
[0064] **본 발명에 따른 난연제의 특정한 구현예**

[0065] **디메틸기를 갖는 구현예**

#		X	R^3	R^4	R^5	R^6
1		-O-	H	H	H	H
2		-O-	에틸	에틸	에틸	에틸
3		-O-	부틸	부틸	부틸	부틸
4		-O-	H	Na	Na	Na

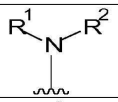
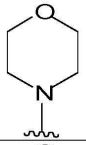
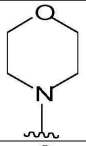
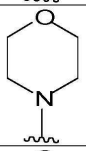
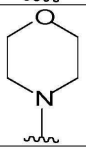
[0066]

[0067] **디에틸기를 갖는 구현예**

#		X	R^3	R^4	R^5	R^6
5		-O-	H	H	H	H
6		-O-	에틸	에틸	에틸	에틸
7		-O-	부틸	부틸	부틸	부틸
8		-O-	H	Na	Na	Na

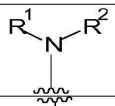
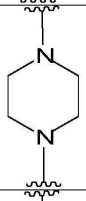
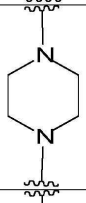
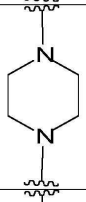
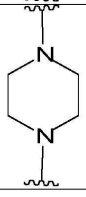
[0068]

[0069] 모르폴린, MOMP 를 갖는 구현예

#		X	R^3	R^4	R^5	R^6
9		-O-	H	H	H	H
10		-O-	에틸	에틸	에틸	에틸
11		-O-	부틸	부틸	부틸	부틸
12		-O-	H	Na	Na	Na

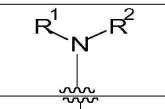
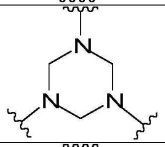
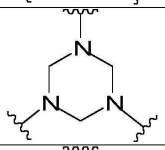
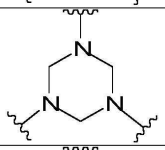
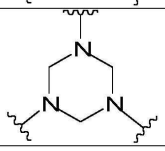
[0070]

[0071] 피페라진, PIMP 를 갖는 구현예

#		X	R^3	R^4	R^5	R^6
13		-O-	H	H	H	H
14		-O-	에틸	에틸	에틸	에틸
15		-O-	부틸	부틸	부틸	부틸
16		-O-	H	Na	Na	Na

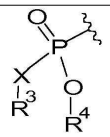
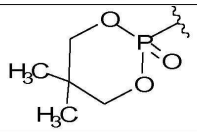
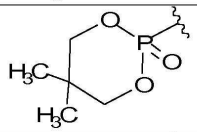
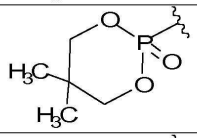
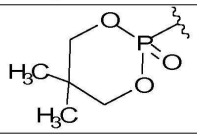
[0072]

[0073] 1,3,5-트리아진 시클로헥산 고리를 갖는 구현예

#		X	R^3	R^4	R^5	R^6
17		-O-	H	H	H	H
18		-O-	에틸	에틸	에틸	에틸
19		-O-	부틸	부틸	부틸	부틸
20		-O-	H	Na	Na	Na

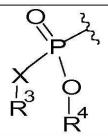
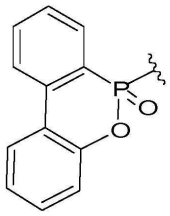
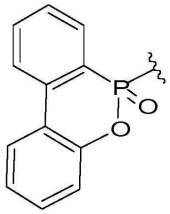
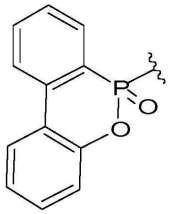
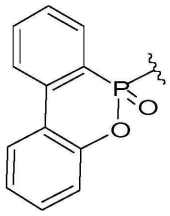
[0074]

[0075] 시클릭 포스폰산 에스테르를 갖는 구현예

#	R^1	R^2	X		R^5	R^6
21	에틸	에틸	단일 결합		H	H
22	에틸	에틸	단일 결합		Na	Na
23	에틸	에틸	단일 결합		에틸	에틸
24	에틸	에틸	단일 결합		부틸	부틸

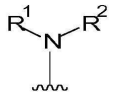
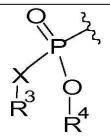
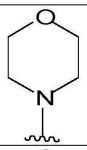
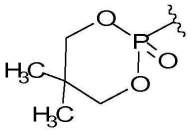
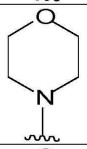
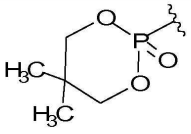
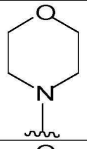
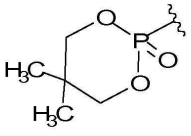
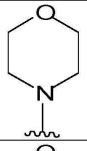
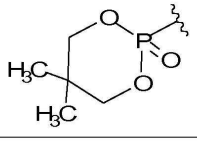
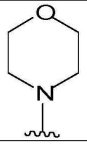
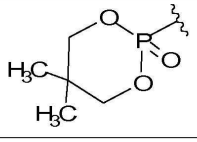
[0076]

[0077] 시클릭 포스핀산 에스테르를 갖는 구현예

#	R^1	R^2	X		R^5	R^6
25	에틸	에틸	단일 결합		H	H
26	에틸	에틸	단일 결합		Na	Na
27	에틸	에틸	단일 결합		에틸	에틸
28	에틸	에틸	단일 결합		부틸	부틸

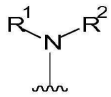
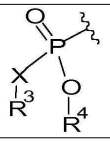
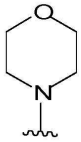
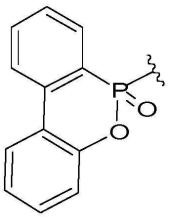
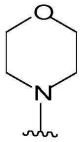
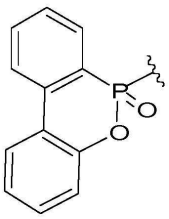
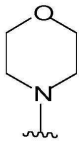
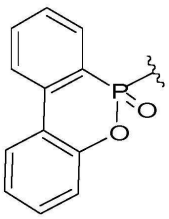
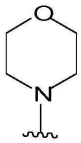
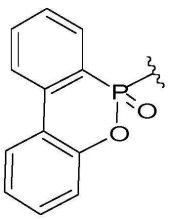
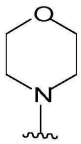
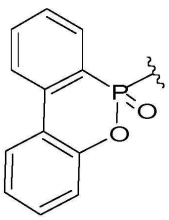
[0078]

[0079] **모르폴린 및 시클릭 포스폰산 에스테르를 갖는 구현예**

#		X		R^5	R^6
29		단일 결합		H	H
30		단일 결합		Na	Na
31		단일 결합		에틸	에틸
32		단일 결합		부틸	부틸
33		단일 결합		R^3	R^4

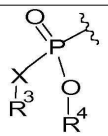
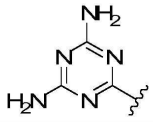
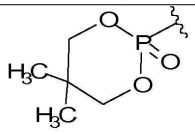
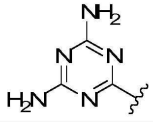
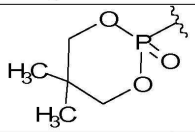
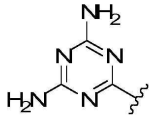
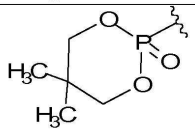
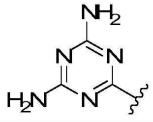
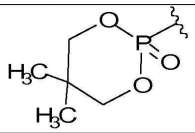
[0080]

[0081] **모르폴린 및 시클릭 포스핀산 에스테르를 갖는 구현예**

#		X		R^5	R^6
34		단일 결합		H	H
35		단일 결합		Na	Na
36		단일 결합		에틸	에틸
37		단일 결합		부틸	부틸
38		단일 결합		R^3	R^4

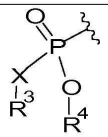
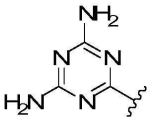
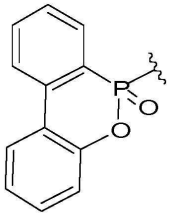
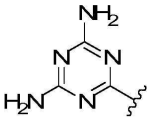
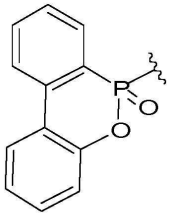
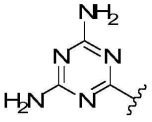
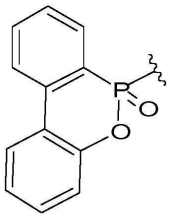
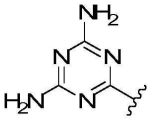
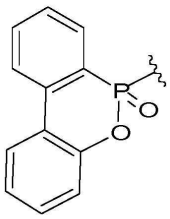
[0082]

[0083] **멜라민 및 시클릭 포스폰산 에스테르를 갖는 구현예**

#	R^1	R^2	X		R^5	R^6
39		H	단일 결합		H	H
40		H	단일 결합		Na	Na
41		H	단일 결합		에틸	에틸
42		H	단일 결합		부틸	부틸

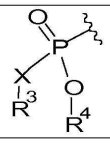
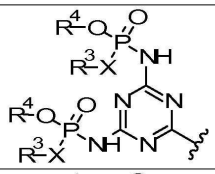
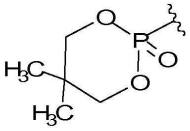
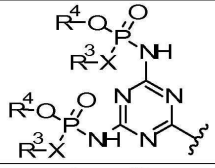
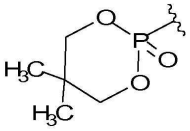
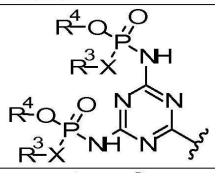
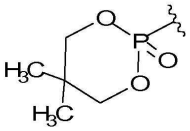
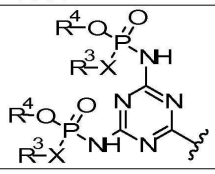
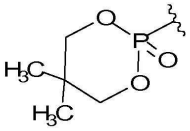
[0084]

[0085] **멜라민 및 시클릭 포스폰산 에스테르를 갖는 구현예**

#	R^1	R^2	X		R^5	R^6
43		H	단일 결합		H	H
44		H	단일 결합		Na	Na
45		H	단일 결합		에틸	에틸
46		H	단일 결합		부틸	부틸

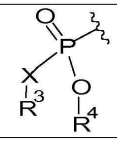
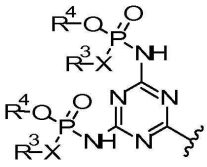
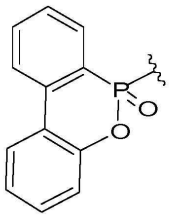
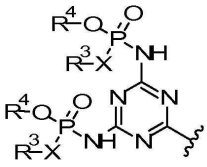
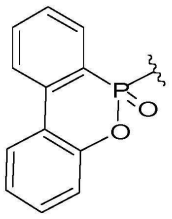
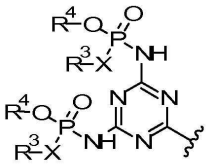
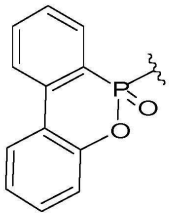
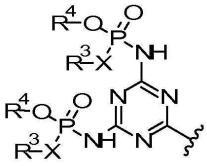
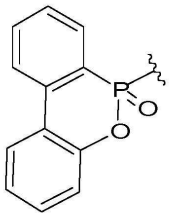
[0086]

[0087] **멜라민 및 시클릭 포스폰산 에스테르를 갖는 구현예**

#	R^1	R^2	X		R^5	R^6
47		H	단일 결합		H	H
48		H	단일 결합		Na	Na
49		H	단일 결합		에틸	에틸
50		H	단일 결합		부틸	부틸

[0088]

[0089] **멜라민 및 시클릭 포스폰산 에스테르를 갖는 구현예**

#	R^1	R^2	X		R^5	R^6
51		H	단일 결합		H	H
52		H	단일 결합		Na	Na
53		H	단일 결합		에틸	에틸
54		H	단일 결합		부틸	부틸

[0090]

[0091] **본 발명에 따른 조성물의 제조의 예**

[0092] **출발 물질:**

명칭	제조사	순도 /M_n	CAS
4-포르밀모르폴린	Alfa Aesar	99%	4394-85-8
N,*N*-디메틸포름아미드	Merck KGaA	≥ 99%	68-12-2
포스폰산	Alfa Aesar	99+%	4394-85-8
아세트산 무수물	Merck KGaA	≥ 98%	108-24-7
메틸렌 디페닐이소시아네이트 (MDI)	Sigma Aldrich	M_n~340	9016-87-9
폴리올	Sigma Aldrich	M_n~4000	9082-00-2
펜탄	Sigma Aldrich	무수, ≥ 99	109-66-0
에틸렌 글리콜	Sigma Aldrich	무수, 99.8	107-21-1

[0093]

[0094] **추가의 난연제:**

[0095] Budit 240: WO 2014/124933 의 실시예 1 에 따라서 제조된, 인-함유, 부분적으로 가교 결합된 폴리아크릴레이트

[0096] Budit 315: Chemische Fabrik Budenheim KG 로부터의 멜라민 시아누레이트

[0097] 10 Budit 342: Chemische Fabrik Budenheim KG 로부터의 멜라민 폴리포스페이트

[0098] Budit 667: Chemische Fabrik Budenheim KG 로부터의 암모늄 폴리포스페이트를 기반으로 하는 팽창성 난연제계

[0099] TCPP: Sigma Aldrich 로부터의 트리스(2-클로로이소프로필)포스페이트, TCPP (CAS: 13674-84-5)

[0100] OP 550: Clariant AG 로부터의 인-함유 폴리올, Exolit OP 550 (CAS: 184538-58-7)

[0101] **측정 방법:**

[0102] 동적 시차 열량계 (DSC) 측정은 동시적인 열중량 분석 및 시차 주사 열량계 (STA/TG-DSC) 용 기기인, Netzsch Geratebau GmbH 로부터의 모델 STA409 PC/3/H Luxx 를 사용하여, 질소 분위기 하에 25 ℃ 내지 500 ℃ 의 범위에서 10 K/min 의 가열 속도로 수행하였다. 샘플의 중량은 대략 15 mg 이었다. 분석에는 NETZSCH Proteus 소프트웨어를 사용하였다.

[0103] 열중량 분석 (TGA) 은 동시적인 열중량 분석 및 시차 주사 열량계 (STA/TG-DSC) 용 기기인, Netzsch Geratebau GmbH 로부터의 모델 STA409 PC/3/H Luxx 를 사용하여, 질소 분위기 하에 25 ℃ 내지 800 ℃ 의 범위에서 10 K/min 의 가열 속도로 수행하였다. 샘플의 중량은 12-15 mg 이었다. TGA 곡선을 분석하기 위해서, NETZSCH Proteus 소프트웨어를 사용하였다.

[0104] **실시예 1: 모르폴린 메틸아미노 디포스폰산 (MOMP-H_4) 의 합성**

[0105] 0.1 mol 의 4-포르밀모르폴린을 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 0.2 mol 의 포스폰산 및 30 mL 의 아세트산 무수물과 혼합하였다. 반응 용액을 65 ℃ 에서 90 분 동안 교반하였다. 다음에, 형성된 아세트산, 뿐만 아니라, 과량의 물을 ~30 mbar 의 감압하에 회전 증발기에서 제거하고, 잔류물을 건조 캐비넷에서 4 시간 동안 85 ℃ 에서 잔류 용매로부터 제거하였다.

[0106] **실시예 2: 피페라진 디(메틸아미노 디포스폰산) (PIMP-H_4) 의 합성**

[0107] 0.28 mol 의 포스폰산을 250 mL 둥근 바닥 플라스크에서 31 mL 의 탈염수에 교반하면서 용해시켰다. 이를 위해서, 15 min 의 기간에 걸쳐, 30 mL 의 탈염수 중의 0.07 mol 의 디포르밀 피페라진의 용액을 적하하였다. 적하 동안에, 몇 도의 온도 상승이 관찰되었다. 적하를 완료한 후, 반응 혼합물을 환류하에서 추가로 3 h 동안 교반하였다. 용액을 냉각시킨 후, 회전 증발기를 사용하여 과량의 물을 제거하였다. 포화 피페라진 용액을 액체 증류 잔류물에 적하하였다. 열이 발생함에 따라 무정형 백색 침전물이 형성되었다.

[0108] **실시예 3: 디메틸 메틸아미노 디포스폰산 (DAMP-H_4) 의 합성**

[0109] 0.9 mol 의 디메틸포름아미드를 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 1.8 mol 의 포스폰산 및 225 mL 의 아세트산 무수물과 혼합하였다. 반응 용액을 90 ℃ 에서 90 분 동안 교반하였다. 다음에, 형성된 아세트산, 뿐만 아니라, 과량의 물을 ~300 mbar 의 감압하에 회전 증발기에서 제거하고, 잔류물을 건조 캐비넷에서 4 시간 동안 85 ℃ 에서 잔류 용매로부터 제거하였다.

[0110] **실시예 4: 모르폴린 메틸아미노 디포스폰산의 트리나트륨 염 (MOMP-H-Na_3) 의 수용액의 합성**

[0111] 0.289 mmol 의 모르폴린 메틸아미노 디포스폰산 (MOMP-H_4) 을 50 mL 의 탈염수에 용해시키고, 0.867 mmol 의 NaOH 를 첨가하였다. 이 용액에 대해 ~9 의 pH 가 수득되었다.

[0112] **실시예 5: 모르폴린 메틸아미노 디포스폰산 테트라에틸 에스테르 (MOMP-Et_4) 의 합성**

[0113] MOMP-Et_4 를 제조하기 위해서, 0.1 mol 의 모르폴린을 반응기에 넣고, 교반하였다. 추가로 0.1 mol 의 트리에톡시메탄을 적하하였다. 다음에, 0.2 mol 의 디에틸포스파이트를 첨가하였다. 혼합물을 120 ℃ 로 가열하고, 이 온도에서 4 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료한 후, 생성물을 50 mbar 및 150 ℃ 에서 진공 증류에 의해 정제하였다.

[0114]

명칭	제조사	순도	CAS	몰 질량
모르폴린	Merck	≥99.0%	110-91-8	87.12g/mol
트리에톡시메탄	Alfa Aesar	98%	122-51-0	148.20g/mol
디에틸 포스파이트	Acros Organics	98%	762-04-9	138.10g/mol

[0115] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 기 R^3, R^4, R^5 및 R^6 은 모두 양이온 또는 유기 기, 특히 바람직하게는 에틸이며, 이는 적절하게 치환된 화합물이 폴리우레탄 발포체 합성에서 촉매로서 작용할 수 있기 때문이다. 이러한 유형의 화합물의 사용은 폴리우레탄의 합성을 가속화하며, 또한 제조된 중합체의 난연제 특성을 개선하기 때문에 특히 유리하다. MOMP-H_4 와 같은 P-OH 기를 갖는 화합물은 아마도 쯔비터이온 (PO^-/NH^+) 의 형태로 존재하기 때문에, 예를 들어, 상응하는 촉매 작용을 나타내지 않으며, 이의 4 차 아미노기는 임의의 촉매 특성을 나타내지 않는다.

[0116] 발포체 형성의 개시 시간으로서 알려진 시간은, 예를 들어, 하기의 시험에서 나타낸 바와 같이, MOMP-H_4 와 같은 P-OH 기를 갖는 화합물과 비교해서, 적절하게 치환된 화합물을 사용할 때 유의하게 더 짧다.

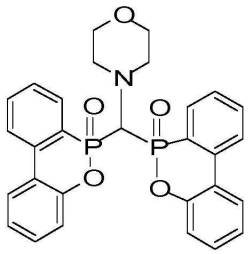
[0117] 일반적인 방법: 폴리올 (22.5 g) 을 촉매 (에틸렌 글리콜, 1.05 g), 펜탄 (4.5 g) 및 각각의 난연제와 1000 rpm 으로 혼합하였다. 분산기의 스위치를 끈 상태에서 이소시아네이트 (MDI, 60.0 g) 를 첨가하고, 혼합물을 1500 rpm 으로 10 초 동안 교반한 후, 즉시 기울여 따랐다.

[0118]

난연제	충전 [php]*	발포체 형성까지의 시간 [s]
없음	0	15
MOMP-H_4	7.5	15
MOMP-H_4	5.0	10
MOMP-H_4	2.5	5
MOMP-Et_4	10	0-1
Exolit OP 550	7.5	15
Exolit OP 550	2.5	15
TCPP	7.5	10
TCPP	2.5	10

[0119] * php - 폴리올 100 부당 부

[0120] **실시예 6: 모르폴린 메틸아미노 디-DOPO (MOM-$DOPO_2$) 의 합성**

[0121] 

[0122]

명칭	MP	BP	M
DOPO (Metadynea DOP11 S25)	~120°C	~400°C	216.18g/mol
4-FM (AlfaAesar >98%)	20°C	240°C	115.13g/mol
Ac_2O (Merck >98%)	-73°C	139°C	102.09g/mol
MOM-$DOPO_2$	n.a.	n.a.	529.47g/mol
물	0°C	100°C	18.02g/mol
아세트산	17°C	118°C	60.05g/mol

[0123] 이 반응은, 4-포르밀모르폴린 (4-FM) 상의 포르밀 관능기로부터 및 DOPO 분자의 P-H 기로부터 생성물 MOM-$DOPO_2$ 를 형성하며, H_2O 를 제거하는 축합 반응이었다. 이를 위해서, 40 g 의 DOPO 를 250 mL 플라스크에서 100 mL 의 아세트산 무수물 (Ac_2O) 에 용해시키고, 혼합물을 120 ℃ 로 가열하였다. 이 온도에 도달했을 때, 10 g 의 4-FM 을 첨가하였다. 5 시간 후, 이것을 80 mL 의 물로 중화시키고, 주변 환경의 온도에서 냉각시켰다. 냉각 후, 백색 고체가 침전되었으며, 이것을 여과 제거하고, 물로 세정하였다. 아세트산이 추가의 부산물로서 형성되었다.

[0124] **실시예 7: 모르폴린 메틸아미노 디포스폰산 Zn 염 (MOMP-H_2Zn) 의 합성**

[0125] Zn 염 (1:1) 을 제조하기 위해서, 50.0 g (0.191 mol) 의 MOMP 를 500 g 의 H_2O 에 분산시키고, 14.6 g 의 ZnO

(0.191 mol) 를 첨가하였다. 반응 혼합물을 95 ℃ 로 가열하고, 이 온도에서 4 시간 동안 교반하였다. 다음에, 배치를 50 ℃ 로 냉각시키고, 고체를 모액으로부터 분리하였다. 필터 케이크를 주변 공기 중에서 120 ℃ 에서 건조시켰다.

[0126]

명칭	제조사	순도 /M_n	CAS
MOMP	실시예 1 참조		
ZnO	Alfa Aesar	min. 99.0%	1314-13-2
H_2O dist.			

[0127] **실시예 8: 피페라진 디메틸아미노 디포스폰산 (PIMP-H_4) 의 합성**

[0128]

명칭	제조사	순도	CAS	몰 질량
1,4-디포르밀피페라진	Alfa Aesar	98+%	4164-39-0	142.16g/mol
아세트산 무수물	VWR	AnalaR NORMAPU	108-24-7	102.09g/mol
인산	Alfa Aesar	97%	13598-3-2	82.0g/mol
H_2O dist.				
NaOH 용액, 50%			1310-73-2	39.997g/mol
황산	Merck	95-97%	7664-93-9	98.08g/mol

[0129] 0.1 mol 의 1,4-디포르밀피페라진 및 0.1 mol 의 아세트산 무수물을 반응기에 넣고, 교반하였다. 혼합물을 120 ℃ 로 가열하였다. 별도로, 0.4 mol 의 인산을 0.3 mol 의 아세트산 무수물에 용해시켰다. 이어서, 이 용액을 반응기에 적하하였다. 다음에, 추가의 0.5 mol 의 아세트산 무수물을 첨가하고, 배치를 135 ℃ 로 가열하였다. 30 분의 반응 시간 후, 2.1 mol 의 물을 적하하였다. 추가로 40 분의 반응 시간 후, 배치를 실온으로 냉각시켰다. 다음에, 70 mL 의 수산화 나트륨 용액을 첨가하였다. 생성물을 모액으로부터 분리하고, 물에 용해시켰다. 다음에, 용액을 황산으로 다시 침전시키고, 생성물을 여과 제거하고, 세정하고, 건조시켰다.

[0130] **난연제의 예:**

[0131] 조성물

[0132] 난연제 특성을 시험하고, 본 발명에 따른 난연제 조성물을 다양한 중합체로 분류하기 위해서, IEC/DIN EN 60695-11-10 표준화된 시험편 상에서 UL94 시험을 수행하였다.

[0133] UL94-V 시험

[0134] 측정 당 5 개의 시험편을 수직 위치에 고정하고, Bunsen 버너 화염을 자유로운 말단에 고정하였다. 이와 관련하여, 시험편 아래에 배치된 코튼 울 패드의 도움으로, 연소 시간 및 또한 연소 부분의 적하를 평가하였다. 2 cm 높이의 Bunsen 버너 화염에 의한 시험 및 화염 처리의 정확한 실행은 문헌 [Underwriter Laboratories, Standard UL94] 로부터의 프로토콜에 따라서 수행하였다.

[0135] 결과를 난연제 등급 V-0 내지 V-2 로 분류하였다. 이와 관련하여, V-0 은 5 개의 시험한 시험편에 대한 총 연소 시간이 50 초 미만이었으며, 시험편의 빛나는 성분 또는 연소 성분의 적하에 의해 코튼 울 패드에 불이 붙지 않았음을 의미한다. 분류 V-1 은 5 개의 시험한 시험편의 총 연소 시간이 50 초 초과 250 초 미만이었지만, 또한 코튼 울 패드에 불이 붙지 않았음을 의미한다. V-2 는 5 개의 시험한 시험편의 총 연소 시간이 250 초 미만이었지만, 5 개의 시험 중 1 개 이상에서 시험편 성분의 적하에 의해 코튼 울 패드에 불이 붙었음을 의미한다. 약어 NC 는 "분류할 수 없음" 을 나타내며, 250 초 초과의 총 연소 시간이 측정되었음을 의미한다. 분류할 수 없음의 많은 경우에 있어서, 시험편은 완전히 연소되었다.

[0136] UL94-HB 시험

[0137] 측정 당 3 개 이상의 시험편을 수평 위치에 고정하고, Bunsen 버너 화염을 자유로운 말단에 고정하였다. 이와 관련하여, 연소 속도 및 총 연소 길이를 평가하였다. 2 cm 높이의 Bunsen 버너 화염에 의한 시험 및 연

소 처리에 대한 정확한 절차는 문헌 [Underwriter Laboratories, Standard UL94] 에 의해 설명된 바와 같았다.

[0138] 결과를 발화 지연제 분류 HB 로 분류한다. 분류 "HB" 는 2 개의 표시 사이의 연소 속도, 즉, 연소 말단으로부터 첫번째 25 mm, 연소 말단으로부터 100 mm 떨어진 두번째 표시 사이의 연소 속도가 40 mm/min 미만이었음을 의미한다. 또한, 화염 전면은 100 mm 표시를 넘지 않았다. 약어 NC 는 "분류할 수 없음" 을 나타내며, 75 mm 의 길이에 걸쳐, 연소 속도 > 40 mm/min 또는 총 연소 길이가 > 100 mm 였음을 의미한다.

[0139] **실시예 9: 폴리프로필렌에서의 MOMP-H_4 의 난연성 특성**

[0140] 중합체

[0141] 난연제 조성물을 제조하기 위해서, 하기의 중합체 물질을 하기의 실시예에서 사용하였다:

[0142] Borealis AG 로부터의 폴리프로필렌 (PP) HD120 MO

[0143] 폴리프로필렌에 대해 정상적인 압출 조건하에서, Thermo Fisher Scientific Inc. 로부터의 이축 압출기인 Process 11 모델의 도움으로, 대략 3 × 1 × 1 mm 의 입자 크기를 갖는 과립을 제조하였다. 대략 5-7 kg/h 의 처리량 및 450-500 rpm 의 스크류 속도로, 190-220 ℃ 의 압출 구역에서의 온도에서 압출 공정을 수행하였다. 후속하는 핫 프레싱에서 양호한 품질의 UL94-호환성 시험편을 수득하였다. 시험편의 두께는 1.6 또는 3.2 mm 였다. 압출 공정 동안에, 실시예 1 에 따라서 제조한 포스포네이트를 중합체 물질에 혼입시켰다.

[0144] 표 1:

#	PP [%]	두께 [mm]	MOMP [%]	Budit 667	Budit 240	UL94	t_1	t_2	$t_{합계}$
0	100	1.6	0	-	-	N.C.	376*	-*	376
1	75	1.6	25	-	-	N.C.	95	70	165
2	72.5	1.6	27.5	-	-	V-2	9	54	63
3	75	3.2	25	-	-	V-0.	4	6	10
4	72.5	3.2	27.5	-	-	V-0	4	4	8
5	75	3.2	-	25	-	V-0	5	5	10
6	75	1.6	-	-	25	N.C	231	34	265
7	72.5	1.6	-	-	27.5	N.C	227	28	255

[0145]

[0146] **실시예 10: 폴리우레탄 (PU) 에서의 MOMP-H_4 의 난연제 특성**

[0147] 난연제 조성물을 제조하기 위해서, 하기의 성분을 발포 반응에서 함께 반응시켰다:

[0148] 폴리올: 22.5 g

[0149] 촉매 (에틸렌 글리콜): 1.05 g

[0150] 펜탄: 4.5 g

[0151] 이소시아네이트 (MDI): 60 g

[0152] 본 발명에 따른 난연제를 반응 전에 폴리올 성분에 첨가하였다. 하기 표에 나타낸 난연제의 중량 비율은 폴리올, 촉매, 난연제 및 이소시아네이트의 질량의 합계에 대한 것이다.

#	PU [%]	난연제 [%]	충전 [%]	UL94 -HB	$t_{합계}$
0	100	-	-	N.C.	50
1	98.2	MOMP-H_4	1.8	HB	7
2	98.2	MOMP-2K#	1.8	N.C.	30
3	91.8	MOMP-2K#	8.2	N.C.	20
4	98.2	DAMP-H_4	1.8	HB	4
5	98.2	TCPP	1.8	N.C.	26
6	97.1	OP 550	2.9	HB	32
7	97.4	MOMP-Et_4	2.6	HB	4
8**	97.4	MOMP-Et_4	2.6	HB	6

[0153]

[0154] # MOMP-H_4 의 이중 칼륨 염

[0155] ** 촉매 없음

[0156] **실시예 11: 열가소성 폴리우레탄 (TPU) 에서의 MOMP-H_4 의 난연제 특성**

[0157] 하기의 실시예에서의 난연제 조성물을 제조하기 위해서, 하기의 중합체 물질을 사용하였다:

[0158] BASF SE 로부터의 열가소성 폴리우레탄 (TPU) Elastollan 1185 A

[0159] TPU 에 대해 정상적인 압출 조건하에서, Thermo Fisher Scientific Inc. 로부터의 이축 압출기인 Process 11 모델의 도움으로, 대략 3 × 1 × 1 mm 의 입자 크기를 갖는 과립을 제조하였다. 대략 5 kg/h 의 처리량 및 300 rpm 의 스크류 속도로, 205 ℃ 의 압출 구역에서의 온도에서 압출 공정을 수행하였다. 후속하는 핫 프레싱에서 양호한 품질의 UL94-호환성 시험편을 수득하였다. 시험편의 두께는 0.8 mm 였다. 압출 공정 동안에, 실시예 1 에 따라서 제조한 포스포네이트를 중합체 물질에 혼입시켰다.

#	TPU [%]	Budit 315 [%]	Budit 342 [%]	Budit 240[%]	MOMP [%]	충전 [%]	UL94	t_1	t_2	$t_{합계}$	Info
0	100	-	-	-	-	0	N.C.	323~	-~	323	butc *
1	90	-	5	-	5	10	V-2	4	2	6	4/5 ditc#
2	90	5	-	-	5	10	V-0	2	4	6	-
3	90	-	-	-	10	10	V-0	9	5	14	-
4	90	10	-	-	-	10	V-0	3	5	8	-
5	90	-	10	-	-	10	V-2	11	5	16	5/5 ditc#
6	90	5	-	5	-	10	V-2	3	1	4	5/5 ditc#

[0160]

[0161] * butc = 클램프까지 연소된 시험편

[0162] # ditc = 점적 점화 코튼 울

[0163] ~ 1 차 점화 후에 시험편이 이미 연소되었기 때문에, 2 차 화염 처리가 가능하지 않음

[0164] **실시예 12: 열가소성 폴리아미드 (PA) 에서의 MOMP-H_2Zn 의 난연제 특성**

[0165] 하기의 실시예에서의 난연제 조성물을 제조하기 위해서, 하기의 중합체 물질을 사용하였다:

[0166] 폴리아미드 6 : Ultramid B3S (BASF)

[0167] PA 용 유리 섬유 (GF) : CS7928 (Lanxess)

[0168] PA6 에 대해 정상적인 압출 조건하에서, Thermo Fisher Scientific Inc. 로부터의 이축 압출기인 Process 11 모델의 도움으로, 대략 3 × 1 × 1 mm 의 입자 크기를 갖는 과립을 제조하였다. 대략 5 kg/h 의 처리량 및 300 rpm 의 스크류 속도로, 280 ℃ 의 압출 구역에서의 온도에서 압출 공정을 수행하였다. 후속하는 핫 프레싱에서 양호한 품질의 UL94-호환성 시험편을 수득하였다. 시험편의 두께는 0.8 mm 였다. 압출 공정 동안에, 실시예 7 에 따라서 제조한 포스포네이트 (MOMP-H_2Zn) 를 중합체 물질에 혼입시켰다.

[0169]

#	PA6 [%]	GF [%]	Budit 611 [%]	Exolit** [%]	MOMP-H_2Zn	Budit 341 [%]	UL94 - V	t_1 [s]	t_2 [s]	$t_{합계}$ [s]	Info
0	44.8	30	23	2.2			V0	8	10	18	
1	55	30			15		N.C.	243	~		butc
2	50	30			20		V0	12	5	17	
3	45	30			25		V0	6	2	8	
4	45	30			17.5	7.5	V0	9	9	18	

[0170] * butc = 클램프까지 연소된 시험편

[0171] ** Exolit OP 1230

[0172] ~ 1 차 점화 후에 시험편이 이미 연소되었기 때문에, 2 차 화염 처리가 가능하지 않음

[0173] **도면의 설명:**

[0174] 첨부된 도면은 열중량 측정을 나타내며, 이는 다음을 보여준다:

[0175] 도 1: DAMP-H_4 의 시차 주사 열량 측정

[0176] 도 2: DAMP-H_4 의 열중량 측정

[0177] 도 3: MOMP-H_4 의 시차 주사 열량 측정

[0178] 도 4: MOMP-H_4 의 열중량 측정

[0179] 도 5: ATMP 의 시차 주사 열량 측정

[0180] 도 6: ATMP 의 열중량 측정

[0181] 도 7: MOMP-Et_4 의 시차 주사 열량 측정

[0182] 도 8: MOMP-Et_4 의 열중량 측정

[0183] 도 9: MOMP-$DOPO_2$ 의 시차 주사 열량 측정

[0184] 도 10: MOM-$DOPO_2$ 의 열중량 측정

[0185] 도 11: MOMP-H_2Zn 의 시차 주사 열량 측정

[0186] 도 12: MOMP-H_2Zn 의 열중량 측정

[0187] 도 13: PIMP 의 시차 주사 열량 측정

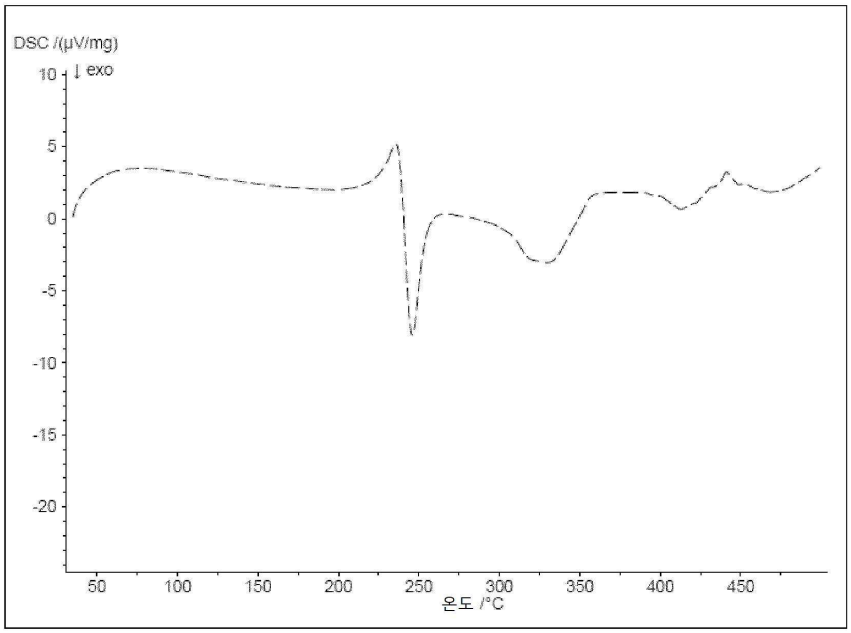
[0188] 도 14: PIMP 의 열중량 측정

물질	1 % 중량 손실	2 % 중량 손실	500 ℃ 에서의 잔류 질량
MOMP-H_4	251.7°C	276.9°C	64.29%
DAMP-H_4	244.5°C	273.1°C	71.41%
ATMP-H_4	176.4°C	193.9°C	72.43%
MOMP-Et_4	101.7°C	117.1°C	19.58%
MOM-$DOPO_2$	305.5°C	318.9°C	7.50%
MOMP-H_2Zn	375.0°C	382.3°C	78.75%
PIMP-H_4	199.3	245.4	71.63%

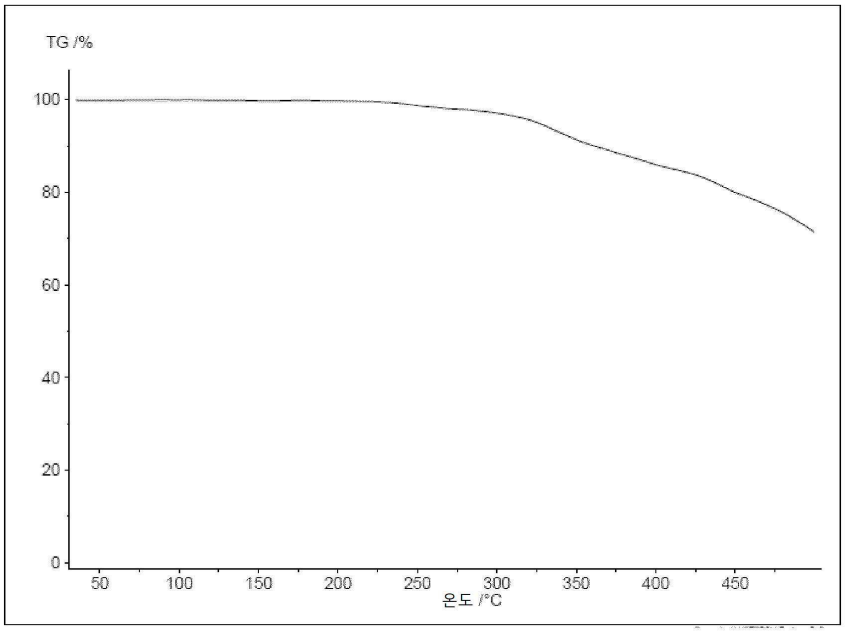
[0189]

도면

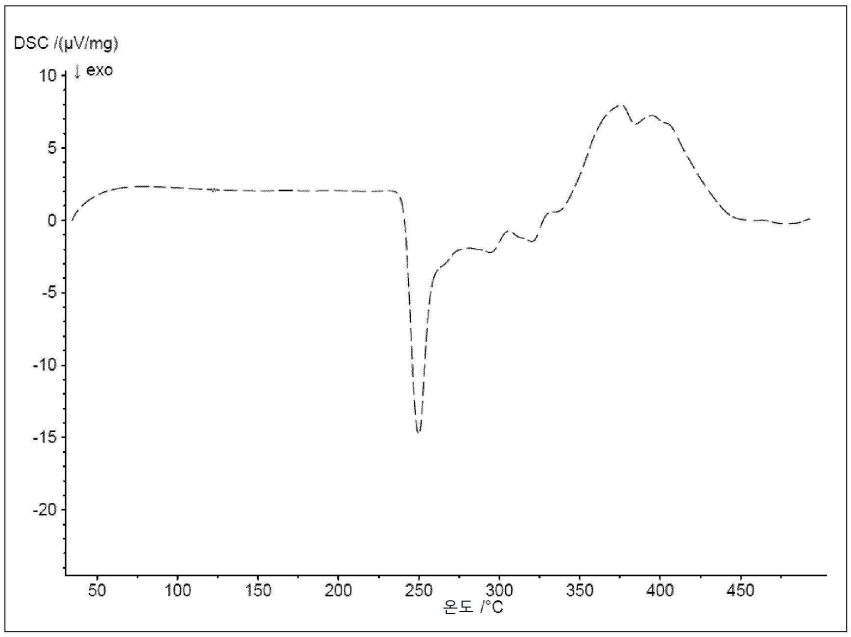
도면1



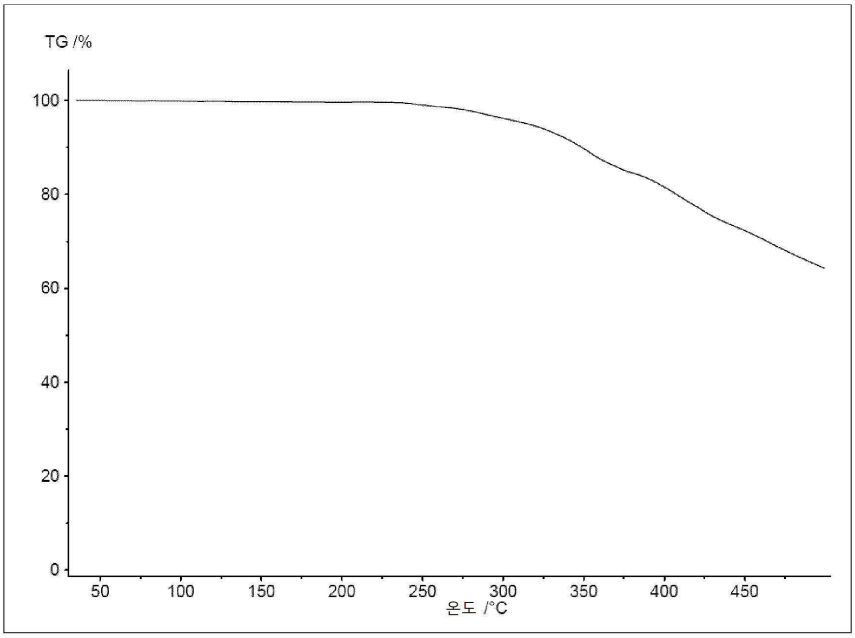
도면2


TG /%
100
80
60
40
20
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
온도 /°C

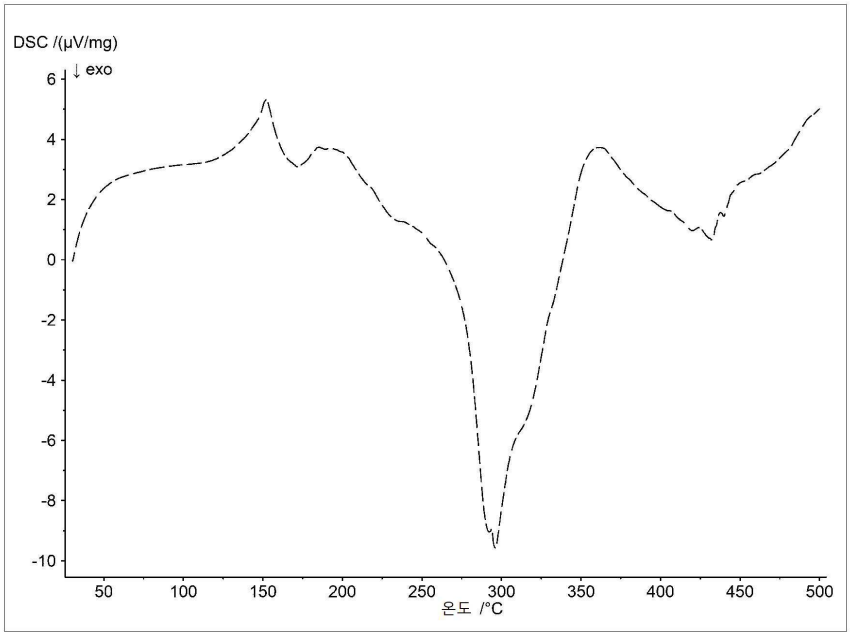
도면3


DSC /(μV/mg)
↓ exo
10
5
0
-5
-10
-15
-20
50
100
150
200
250
300
350
400
450
온도 /°C

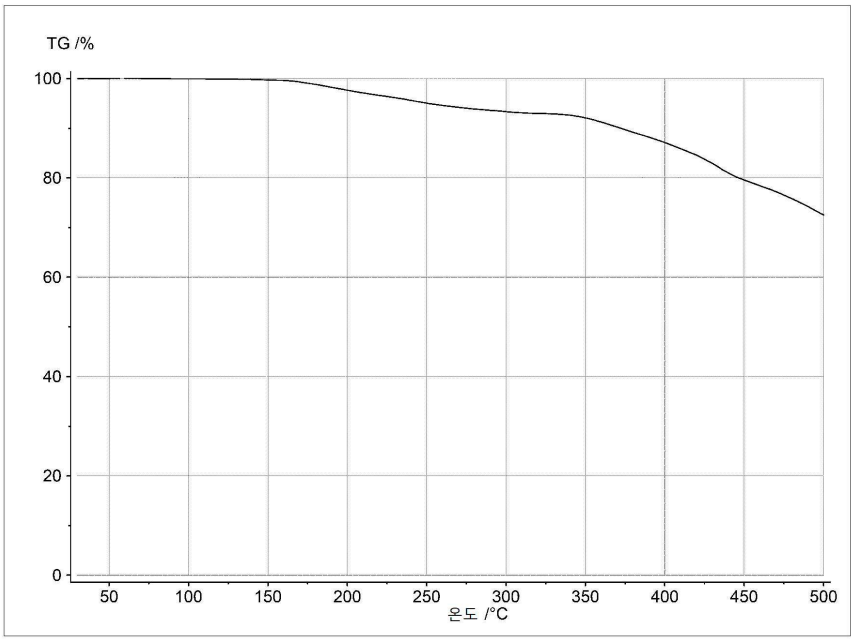
도면4


TG /%
100
80
60
40
20
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
온도 /°C

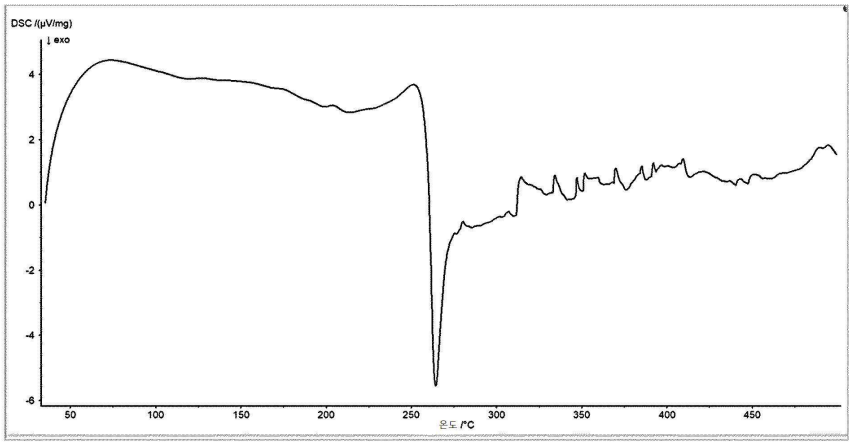
도면5


DSC /(μV/mg)
↓ exo
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
온도 /°C

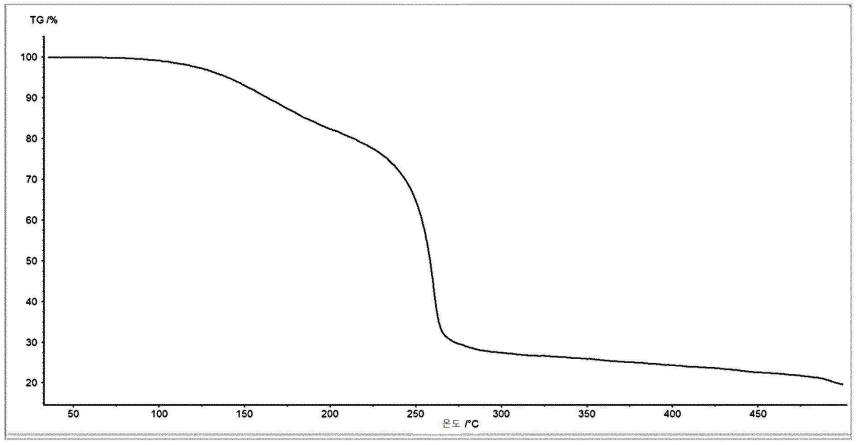
도면6


TG /%
100
80
60
40
20
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
온도 /°C

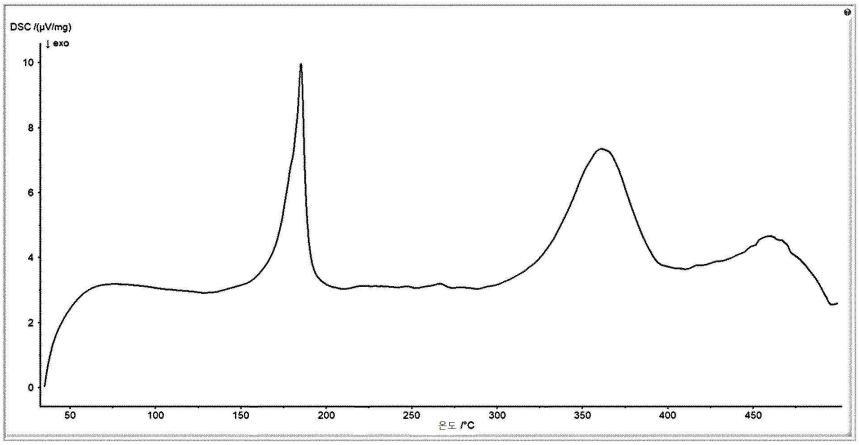
도면7


DSC /(μV/mg)
↓ exo
4
2
0
-2
-4
-6
50
100
150
200
250
300
350
400
450
온도 /°C

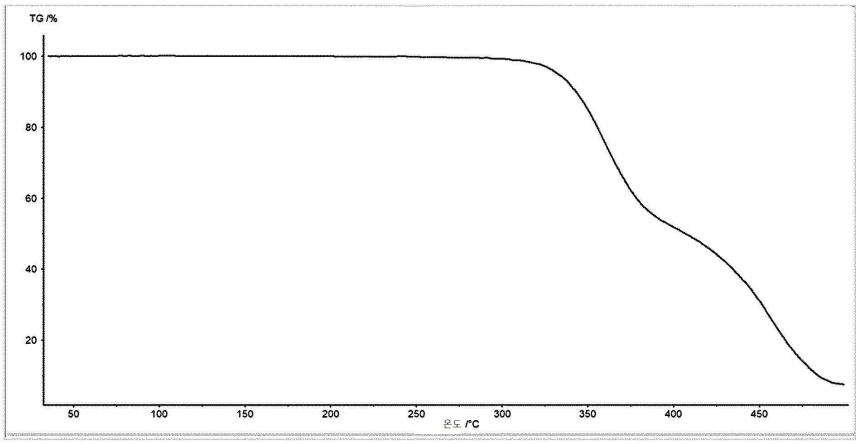
도면8


TG /%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
50
100
150
200
250
300
350
400
450
온도 /°C

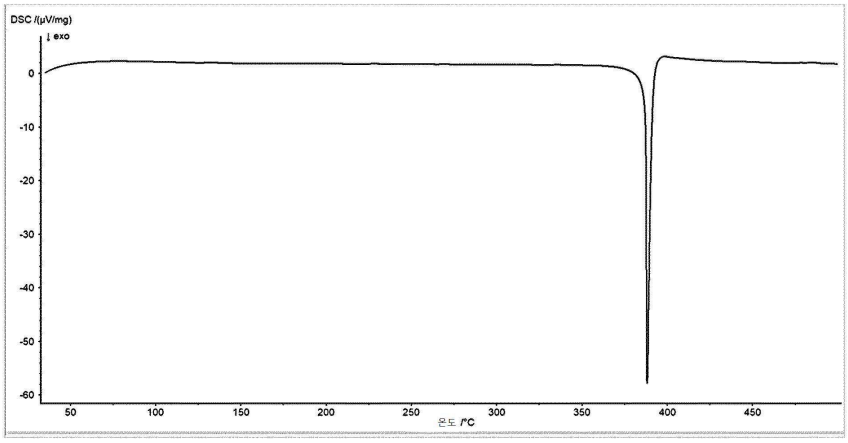
도면9



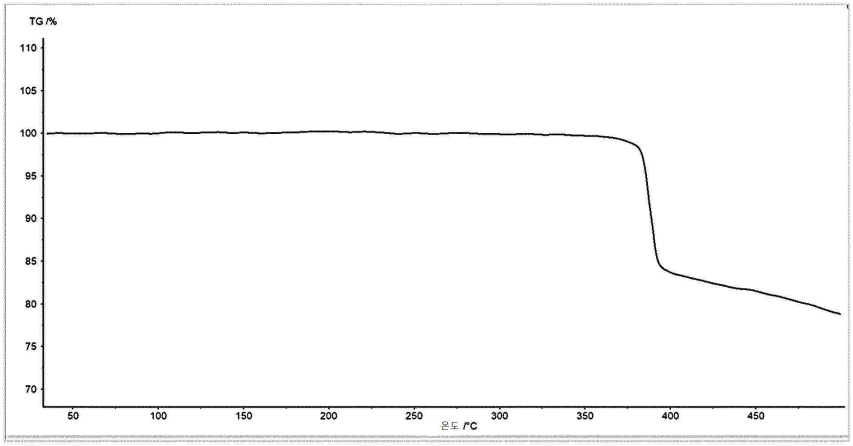
도면10



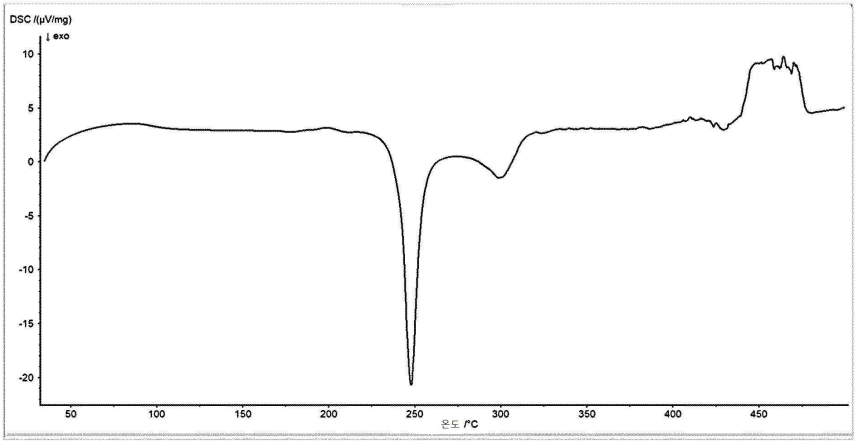
도면11



도면12



도면13



도면14

