

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C01B 25/40

(45) 공고일자 1999년06월01일

(11) 등록번호 10-0190204

(24) 등록일자 1999년01월19일

(21) 출원번호	10-1991-0020338	(65) 공개번호	특 1992-0014710
(22) 출원일자	1991년11월15일	(43) 공개일자	1992년08월25일
(30) 우선권주장	91-12,900 1991년01월10일 일본(JP) 91-188,096 1991년07월02일 일본(JP)		
(73) 특허권자	চিত্তোগাবুসিকিগাইশা 고토 기치		
(72) 발명자	일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3초메 6반 32고 후쿠무라 치카시 일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 야하타니시쿠 에이노마루 2초메 4-15 이노우에 코지 일본국 가나가와켄 요코하마시 이즈미쿠 야요이다이 51-1 이와타 마사오 일본국 가나가와켄 요코하마시 가나자와쿠 오츠토모초 10-3 나리타 노리아키 일본국 가나가와켄 요코하마시 가나자와쿠 오츠토모초 10-1 다나가 마사야 일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 고쿠라키타쿠 히아가리 3초메 4-11-204		
(74) 대리인	이병호, 최달용		

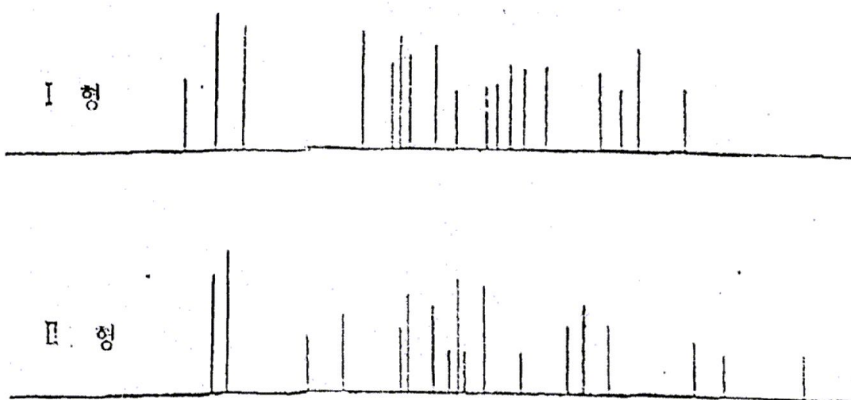
심사관 : 정훈

(54) 2형 폴리인산암모늄 미립자의 제조방법

요약

본 발명은 II형의 결정구조를 가지며 입자직경 10 $\mu$ m이하가 80중량% 이상인 결정표면이 평활하고 미세한 폴리인산암모늄(APP) 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

II형 폴리인산암모늄 미립자의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 따르는 I형과 II형 폴리인산암모늄의 X선 회절 패턴이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 II형 결정구조를 가지며 입자 직경 10 $\mu$ m 이하가 80중량% 이상인 결정 표면이 평활하고 미세한 폴리인산암모늄 (APP)과 이의 제조방법에 관한 것이다.

보다 상세하게는, 올레핀 수지 및 성형품 또는 섬유 등에 본 발명품을 내부 첨가시킬 때, 당해 올레핀 수지 및 성형품 또는 섬유 등의 기계적 특성의 저하가 적으며, 입자 직경이 작아지고 비표면적이 증가하는데도 불구하고 종래 제품과 동등한 내블리드 (bleed)성, 난연성을 부여하는 APP 미립자와 이의 제조방법에 관한 것이다.

APP가 인산염 함유물과 암모니아화 촉합제로 이루어진 혼합물을 가열 촉합시켜 수득되는 것은 잘 알려져 있다. 그러나, 공지된 APP는 난연 성능을 부여할 목적으로 올레핀 수지 및 성형품 또는 섬유 등에 첨가시킬 때,

1. 입자 직경이 큰 것에 기인한 난연 성능의 고르지 못함과 기계적 성능의 저하,
2. I형 결정 구조에 유래하는 내블리드성의 저하,
3. 과도한 기계 분쇄에 따르는 APP결정 표면의 왜곡화에 기인하는 내블리드성의 저하 및
4. APP 5% 열수 현탁 용해액의 점성 부족에 기인하는 내블리드성의 저하 등 불편한 문제가 생긴다.

예를 들면, 일본국 특허공보 제(소)53-11280호 명세서에 따르는 APP의 입자 직경은  $63\mu\text{m}$  이하가 94%(평균 입자 직경  $15\mu\text{m}$ )로 입자 직경이 크며 미세화시킬 목적으로 기계적으로 분쇄 하는데 따라 결정 표면이 왜곡화되어 상기한 1. 및 3.의 불편함이 생긴다. 또한, 일본국 특허공보 제(소)53-15478호 및 제(소)49-30356호에 따르는 APP는 I형 결정 구조를 갖는다. 본 발명은 불편한 문제점이 해결된 APP 미립자와 이의 제조방법을 제공 하려고 한다.

본 발명은 하기한 (1) 내지 (8)로 구성된다.

(1) II형 결정 구조를 가지며 입자 직경  $10\mu\text{m}$  이하가 80중량% 이상인 합성된 폴리인산암모늄(이하, APP라고 한다)미립자.

(2) (1)에 있어서,  $80^{\circ}\text{C}$ 의 온수로 용해시킨 5% 수용액 점도가 500cp 이상인 APP 미립자.

(3) 인산암모늄과 무수 인산의 균등 물량을 암모니아 가스 분위기하에 상승된 온도에서 반응시킴으로써 APP를 제조하는 방법에 있어서, 반응온도를  $250^{\circ}\text{C}$  이상으로 하고 원료를 용융 상태로 한 다음, 당해 반응물에 암모니아를 공급하는 화합물을 첨가 함으로써 암모니아를 순식간에 공급하여 결정화시킴을 특징으로 하는 (1)에 기재된 APP 미립자의 제조방법.

(4) (3)에 있어서, 암모니아를 공급하는 화합물이 요소, 탄산 암모늄, 카바민산암모늄 등 가열에 의해 암모니아 가스를 발생시키는 물질 및 이들의 혼합물 또는 이들의 수용액임을 특징으로 하는 APP 미립자의 제조방법.

(5) 인산암모늄과 무수 인산의 거의 균등한 물량을 암모니아 가스 분위기하에 상승된 온도에서 반응시킴으로써 폴리인산암모늄을 제조하는 방법에 있어서, 질소 가스 분위기하에서 암모니아 가스를 공급하지 않는 제1단계 반응 공정, 암모니아 가스(또는 가열시, 암모니아 가스를 발생시키는 물질, 이하 암모니아 화제라고 한다)를 화학량론적 양의 30 내지 90%를 순식간에 공급하는 제2단계 반응공정 및 당해 화학량론적 양의 잔여 암모니아량 이상의 암모니아 가스로 서서히 부가 숙성시키는 제3단계 반응 공정의 3단계를 경유하여 결정화를 실시함을 특징으로 하는 II형 폴리인산 암모늄 미립자의 제조방법.

(6) (5)에 있어서, 질소 가스 분위기하에서 암모니아를 공급하지 않는 제1단계 반응공정에 있어서, 반응 온도 250 내지  $320^{\circ}\text{C}$ 를 10분 이상 유지시키는 제조방법.

(7) (5)에 있어서, 화학량론적 양의 90% 이하의 암모니아를 순식간에 공급하는 제2단계 반응공정에 있어서, 공급 소요 시간을 5 내지 30분 동안으로 하는 제조방법.

(8) (5)에 있어서, 암모니아를 서서히 부가 숙성시키는 제3단계 반응공정에 있어서, 분위기 온도  $240^{\circ}\text{C}$  이상을 30분 이상에 걸쳐 유지함을 특징으로 하는 제조방법.

본 발명의 구성과 효과에 관해 하기에 설명한다.

본 발명의 APP 미립자는 반응과정에서 II형 구조를 유지시키면서 결정 성장을 억제시킨 입자 직경  $10\mu\text{m}$  이하가 80중량% 이상인 제품이다. I형, II형 결정 구조란 제1도에 도시된 바와 같이 각각 JCPDS 카드에 기재된 No. 220061, No. 220062의 X선 회절 패턴을 갖는 제품이다.

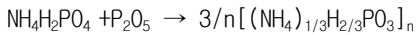
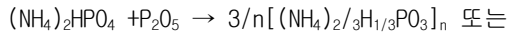
본 발명의 APP 미립자는 인산암모늄과 무수 인산( $\text{P}_2\text{O}_5$ )의 대략적인 균등 물량을 가스상 암모니아 분위기하에 상승된 온도에서 가열함으로써 제조할 때에 II형 구조를 형성시키는 제1단계 반응공정, 암모니아화제로써 미세한 결정 핵을 생성시키는 제2단계 반응공정 및 가스상 암모니아의 분위기하에 열 숙성시킨 다음, 냉각시키는 제3단계 반응공정에 따라 수득된다. 본 발명의 II형 구조를 형성시키는 제1단계 반응공정이란 대략적인 균등 물량의 인산 암모니아와 무수 인산을 질소 가스 분위기하에  $250^{\circ}\text{C}$  이상, 바람직하게는 270 내지  $320^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 가열, 용융, 교반시키는 것이다. 인산암모니아와 무수 인산의 몰비는 대략적으로 균등한 몰이 바람직하며 대략적인 균등 몰비 이외에서는 I형 APP가 혼입된다. 또한, 반응온도가  $250^{\circ}\text{C}$  이하이고 제1단계 반응공정 이전에서는 I형 및 기타 형의 APP가 부생되며 5% 열수 용액의 점성이 이상적으로 저하되어 불편해진다.

본 발명의 암모니아를 공급하는 화합물(이하, 암모니아화제라고 한다)이란 가스상 암모니아, 요소, 탄산 암모니아, 카바민산 암모니아 등 가열에 의해 암모니아 가스를 발생시키는 물질 또는 이들의 혼합물 및 이들의 수용액이다. 본 발명의 암모니아화제에 의해 미세한 결정핵을 생성시키는 제2단계 반응공정이란 II형 구조를 형성시킨 제1반응공정에서 수득된 초기용융 반응액을 교반, 혼련중 또는 분무하에 화학량론적으로 필요한 암모니아량의 30 내지 90%를 순식간에 공급할 수 있는 양의 암모니아화제를 가하여 순식간에 결정화시키는 것이다. 암모니아화제의 첨가량이 너무 많으면 I형 및 기타 형의 APP가 부생되며 5% 열수 용액의 점도가 저하된다. 또한, 너무 적으면 원하는 입자 직경보다 큰 APP가 수득된다. 본 발명의

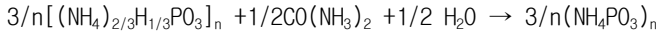
제3단계 반응공정이란 제2단계 반응공정에서 수득된 과립상 분말에 대해 250℃, 바람직하게는 270 내지 320℃ 에서 1 내지 10시간 동안, 바람직하게는 2 내지 5시간 동안 교반 처리를 지속시키는 것이다.

반응은 공지된 반응식에서 유래되지만, 본 발명의 II형 APP 미립자는 하기에 기재한 2단계의 반응에 따라 진행된다.

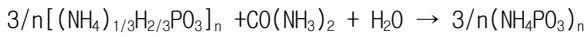
제1단계 반응공정 : 초기 용융반응



제2단계 반응공정 : 중기 결정화 반응



또는



(단, n 1000이다)

본 발명의 APP는 II형 결정 구조를 가지며 결정 표면이 평활하고, 또한 입자 직경이 작으므로(10μm 이하가 80중량% 이상이다) 올레핀 수지 및 성형품 또는 섬유 등에 내부 첨가시킬 때에 치밀하게 분산된다. 따라서, 기계적 강도가 향상된다. 관련해서 공지된 방법에 따르는 II형 APP 및 시판되는 II형 APP(Exolit 422)는 입자 직경 63μm 이하가 94% 이며 평균입자 직경이 15μm로 본 발명의 APP보다 확실히 크다. 또한, 이러한 APP는 기계적 분쇄에 의해 미립자화시킬 수 없는 특성을 갖고 있다. 초과격 분쇄, 예를 들면, 볼 밀 등으로 수시간에 걸쳐 분쇄함으로써 미립자화시킨 제품은 결정이 길이방향으로 갈라지거나 결정 표면에 상처가 생겨 평활성을 잃고 왜곡된다.

본 발명의 APP는 II형 결정구조를 가지며, 또한 결정의 표면이 평활하므로 올레핀 수지 및 성형품 또는 섬유 등에 내부 첨가시켜 고온 고습 분위기에 노출시킬 때, 당해 올레핀 수지 및 성형품 또는 섬유 등의 표면에 내부 첨가시킨 당해 APP의 용출이 보이지 않는다. 본 발명의 APP는 분자량이 약 300만인 고분자이며 열수 용해액은 높은 점성을 나타낸다. 예를 들면, 5% 열수 용해액의 점도는 100내지 10000cp이다. 이와 같이 본 발명의 APP 미립자는 수지용, 섬유용, 제지용, 도료용 등의 난연제로서 적절하게 사용할 수 있다. 하기에 실시예를 기재한다.

[실시예]

사용된 원재료 및 물성 평가는 하기에 따른다.

[원료]

인산암모니아 : 오히라가가쿠고교(주)제 공업용 인산일암모니아 및 인산이암모니아

무수인산 : 라사고교(주)제 무수 인산(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

요소 : 우베고산(주)제 입상 요소

탄산암모니아 : 시약 일급

시판 II형 APP : 쉵스트사제 Exolit 422

I형 APP : 자사 합성품

폴리프로필렌 수지 : 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체(에틸렌 함유량 8.5중량%, 용융유량 20g/10분)

폴리에틸렌 수지 : 찻소(주)제 M680(용융지수 6.5g/10분)

에틸렌-프로필렌 고무 : 닛폰고세이 고무(주)제(EP 02P)

난연조제 : 2-피페라지닐렌-4-모르폴리노-1, 3, 5-트리아진 중합체

[물성 측정법]

(1) 입자 직경 및 입도 분포

스톡스 침강식을 원리로 한 입도분포 측정기.

호리바세이사쿠쇼제 CAPA-500

(2) 5% 용해액 점도

APP 5g을 80℃ 열수 95g에 현탁시키고, 동일한 온도를 유지하여 5분 동안 교반, 용해시키고 25℃까지 냉각시킨 일부를 도교게이키(주)제 점도 측정기 VISCONIC[EMD]으로 측정.

(3) 분자량

분자량이 이미 알려진 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 옥사이드를 기준물질로서 워터즈사제 고속 액체 크로마토그래피로 측정.

(4) 결정형태

X선 회절법

(5) 연소성

UL-94(Underwriters Laboratories)에 준하여 실시한다. UL-94에서는 수직 연소시험을 채용하고 이의 평가는 난연성에 따라 V-2, V-1 및 V-0으로 구분한다. 또한, 면의 착화율에 관해서는 시험편의 하방 30cm에 설치한 외과용 탈지면에 용융물을 낙하하여 외과용 탈지면이 착화하는지의 여부를 확인한다.

(6) 블리드 시험

80℃ RH 80%의 항온습습기에 시험편(세로 100mm, 가로 100mm, 두께 2mm)을 일정 기간 동안 노출시킨 다음, 80℃ 열풍 건조기로 2시간 동안 건조시키고 실온에서 데시케이터에 하루밤낮 방치시킨 샘플을 JIS K6911에 준하여 표면 전기저항치를 측정하며 시험에 제공된 시점부터 표면 전기 저항치의 저하가 보이는 시점까지를 내블리드 유지일수로 한다.

(7) 아이조드 충격시험(노치 부착)

JIS K7110에 준거

(8) 듀폰법 낙하추 충격시험

50 × 50 × 2mm인 시험편을 사용하여 JIS K-5400-8.3.2항에 기재된 장치를 사용하고, 샘플 온도가 10℃이며 끝부분 곡률반경이 1/4in인 격심(擊芯)을 사용하며, 격심 수령대 내부직경이 3/2in인 조건으로 격심 하중과 낙하 높이를 변화시켜 평가한다.

[실시예 1]

290 내지 300℃로 가열, 승온시킨 총 용량이 5ℓ인 탁상 혼련기에 질소 가스 분위기를 유지시키면서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 660g(5몰), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 710g(5몰)의 혼합물을 넣고 가열, 교반시킨다. 5분 후에 전량이 용융되어 286℃ 용융액으로 된다. 20분이 경과한 다음에 점성인 액체에 76.9%의 요소액(80℃) 195g(부생 NH<sub>3</sub>로서 5몰)을 5분 동안 분무 첨가시킨다. 반응물은 순식간에 고체화되어 과립상 분말로 된다. 이어서, 합계 2.5시간 동안 암모니아 가스 분위기하에 250 내지 270℃에서 교반, 가열처리를 실시하여 분말상 APP 1460g을 수득한다. 이의 일부를 주사형 전자현미경으로 관찰한 바, 입자 직경이 4 내지 10μm인 단결정 및 단결정이 복수개인 응집체이다. 이러한 응집체를 단결정으로 분리하기 위해 분쇄기(호소카와 마이크론제 AP-B형)로써 암모니아 분위기하에서 조분쇄시킨다. 수득된 제품의 물성을 표 1에 기재한다.

[실시예 2]

초기 용융반응 분위기하에 NH<sub>3</sub> 가스를 사용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하다. 결과를 표 1에 기재한다.

[실시예 3]

초기 용융반응시에 NH<sub>3</sub> 가스를 사용하고 반응을 270 내지 300℃에서 실시하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 한다.

결과를 표 1에 기재한다.

[실시예 4 내지 6]

실시예 1에서 반응액에 분무첨가하는 암모니아화제가 하기의 종류와 양인 것 이외에는 실시예 1과 동일하다.

암모니아화제의 종류		양
실시예 4	요소	150g
실시예 5	탄산암모니아	240g
실시예 6	요소	75g
	탄산암모니아	120g

결과를 표 1에 기재한다.

[비교실시예 1]

250℃로 가열 승온시킨 총용량이 5ℓ인 탁상 혼련기에 NH<sub>3</sub>가스 분위기를 유지시키고 NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> 288g(2.5몰)과 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 150g(2.5몰)의 혼합물을 넣어 가열 교반시킨다. 반응물은 반응식  $n\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + n\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow (\text{NH}_4\text{PO}_3)_n + n\text{CO}_2 + 2n\text{NH}_3$  (1)에 나타난 바와 같이 다량의 가스(CO<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub>) 발생을 수반하면서 약 1시간 후에 과립품으로 수득된다. 수득된 물질을 실시예 1과 동일하게 분쇄기로 조분쇄시킨다. 결과를 표 1에 기재한다.

[비교실시예 2]

290 내지 300℃로 가열, 승온시킨 총 용량이 5ℓ 인 탁상 혼련기에 NH<sub>3</sub>가스 분위기를 1시간당 112ℓ (5몰)로 통기시키면서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HP0<sub>4</sub> 660g(5몰)과 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 710g(5몰)의 혼합물을 넣고 가열, 교반시킨다. 5분 후에 전량이 용융되며 점성인 상태를 경유하여 90분 후에 분말상 APP를 수득한다. 수득된 APP를 실시예 1과 동일하게 단결정으로 분리하기 위해 분쇄기로 조분쇄시킨다.

결과를 표 1에 기재한다.

[비교실시예 3]

비교실시예 2에서 수득된 물질의 평균입자 직경은 12.5μm이므로 실시예 1과 동일한 입자 직경으로 할 목적으로 다시 진동 불 밀(췌오가고키제 B-1형)에 APP가 40%인 메탄올 슬러리 750g을 넣고 3시간 동안 분쇄시킨다. 이의 일부를 주사형 전자 현미경으로 관찰한 바, 입자 직경이 작아지지 않고 길이 방향으로 갈라지거나 비틀리거나 하며 결정 표면의 평활성이 상실되어 있다. 이러한 물질의 물성을 표 1에 기재한다.

[비교실시예 4]

시판되는 II형 APP(헥스트사제 Exolit 422)를 그대로 사용한다.

[ 표 1 ]

물성 실시예	결정 형태	입자직경 분포		5% 용해액 점도(cp)	평균 분자량 × 10 <sup>4</sup>
		평균 (μm)	10μm 이하(%)		
실시예 1	II	6.4	82	7150	235
실시예 2	II	6.5	82	5690	220
실시예 3	II	6.3	82	7245	247
실시예 4	II	7.0	81	4250	235
실시예 5	II	6.3	81	2483	
실시예 6	II	7.0	83	3840	259
비교실시예 1	I	17.0	3	5	4
비교실시예 2	II	12.5	33	17000	311
비교실시예 3	II	8.4	50	2890	
비교실시예 4	II	15.0	22	690	235

[실시예 7 및 비교실시예 5 내지 8]

폴리프로필렌 수지로서 에틸렌 함유량이 8.5중량%이며 용융 유량(온도 230℃, 하중 2.16kg을 가할 때에 10분 동안의 용융수지 토출량)이 20g/10분인 결정성 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 70중량%, APP[성분(c)]로 실시예 1에서 합성시킨 것 20중량%, 2-피페라지닐렌-4-모르폴리노-1,3,5-트리아진 중합체[성분(D)] 10중량%, 기타 첨가제로서 2,6-디-t-부틸-p-크레졸 0.15중량%, 디미리스틸-β, β'-티오디프로피오네이트 0.2중량% 및 스테아르산 칼슘 0.1중량%를 쿡킹 믹서(상품명)에 넣고 1분 동안 교반 혼합시킨다. 수득된 혼합물을 미니맥스(상품명)로써 용융 혼련온도 210℃에서 압출시켜 펠렛화한다.

또한, 비교실시예 5, 6, 7 및 8로서, 비교실시예 5는 성분(C)인 APP로 Exolit(등록 상표) 422(헥스트사제)를 사용하며 비교실시예 6은 성분(C)인 APP로 비교실시예 1에서 합성한 I형 결정형을 갖는 APP를 사용하며 비교실시예 7은 비교실시예 3에서 합성한 물질을 사용하며 비교실시예 8은 성분(C) 및 성분(D) 대신에 APP[성분(C)]로 Exolit(등록상표) 422를 사용하여 성분(D)와 혼합시킨 물질인 MF82/PP[성분(E)](상품명)(몬티플로스사제)를 30중량%로 배합하고 그 외에는 실시예 7에 준거한 배합 비율로 각 실시예 및 비교 실시예에서 수득한 펠렛을 사용하여 프레스의 최고 온도를 210℃로 설정한 열프레스 성형기로써 블리드 시험용의 소정의 시험편을 각각 성형시킨다. 당해 시험편을 사용하여 블리드 시험의 측정을 실시한다. 그 결과를 표 2에 기재한다.

[실시예 8]

폴리프로필렌 수지로서 에틸렌 함유량이 8.5중량%이며 용융 유량(온도 230℃, 하중 2.16kg을 가할 때에 10분 동안의 용융수지 토출량)이 20g/10분인 결정성 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 50중량%, 폴리에틸렌 수지[성분(A)]로서 용융지수(온도 190℃, 하중 2.16kg을 가할 때에 10분 동안의 용융수지 토출량)가 6.5g/10분인 에틸렌 단독 공중합체[치토 폴리에티(상표) M680, 치토(주)제]를 10중량%, 에틸렌계 합성 고무 또는 탄성중합체[성분(B)]로서 에틸렌-프로필렌 고무[JSR EP(상표) 02P, 닛폰고세이고무(주)제]를 10중량%, APP[성분(C)]로 실시예 1에서 합성한 것 21중량%, 2-피페라지닐렌-4-모르폴리노-1,3,5-트리아진 중합체 [성분(D)]를 통상적으로 알려진 분쇄기로 분쇄시킨 것(평균입자 직경 4 $\mu$ ) 8중량%, 실란 커플링제[성분(F)]로서 비닐트리메톡시실란 1중량%, 기타 첨가제로서 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸 0.15중량%, 디미리스틸- $\beta$ ,  $\beta'$ -티오디프로피오네이트 0.2중량% 및 스테아르산 칼슘 0.1중량%를 헨셀 혼합기(상품명)에 넣고 3분 동안 교반, 혼합시킨다. 수득된 혼합물을 구경 45mm의 압출기로써 용융 혼련 온도 200℃에서 용융, 혼련, 압출하여 펠렛화 한다.

수득된 펠렛을 100℃의 온도에서 3시간 동안 건조시킨 다음, 당해 펠렛을 사용하여 실린더의 최고 온도를 220℃로 설정한 사출 성형기에서 난연성, 아이조드 충격강도, 듀폰 충격 강도용 소정 시험편을 각각 성형시킨다. 당해 시험편을 사용하여 난연성, 아이조드 충격강도, 듀폰 충격 강도를 측정한다. 그 결과를 표 3에 기재한다.

[실시예 9]

APP[성분(C)]로 실시예 4에서 수득한 물질을 사용하는 것 이외에는 실시예 8에 준거하여 교반, 혼합, 용융, 혼련, 압출, 펠렛화 및 성형하여 각 측정에 제공한다. 결과를 표 3에 기재한다.

[비교실시예 9 및 10]

비교실시예 9 및 10으로서 비교실시예 9는 APP[성분(C)]로 Exolit(등록상표) 422(헥스트사제)를 사용하며 비교실시예 10은 성분 (C) 및 성분(D) 대신에 APP[성분(C)]로 Exolit(등록상표) 422를 사용하여 성분(D)와 혼합시킨 물질인 MF82/PP[성분(E)](상품명) (몬티플로스사제)를 29중량%로 배합하고 그 외에는 실시예 8에 준거한 배합 비율로 각 배합 성분을 헨셀 혼합기(상품명)에 넣고 실시예 8에 준거하여 교반, 혼합, 용융, 혼련 압출, 펠렛화 및 성형하여 각 측정에 제공한다. 결과를 표 3에 기재한다.

[ 표 2]

	성분(C) (중량%)	성분(D) (중량%)	성분(E) (중량%)	성분(G) (중량%)	내블리드 유지일수 (일)
실시예 7	C1 20	10	0	70	21
비교실시예 5	C2 20	10	0	70	21
비교실시예 6	C3 20	10	0	70	3
비교실시예 7	C4 20	10	0	70	3
비교실시예 8	0	0	30	70	21

성분(C) : 폴리인산암모늄,

C1 : 실시예 1에서 합성한 것,

C2 : Exolit(등록상표) 422(헥스트사제),

C3 : 비교실시예 1에서 합성한 것,

C4 : 비교실시예 3에서 합성한 것,

성분(D) : 2-피페라지닐렌-4-모르폴리노-1,3,5-트리아진 중합체,

성분(E) : Exolit(등록상표) 422와 2-피페라지닐렌-4-모르폴리노-1,3,5-트리아진 중합체의 혼합물(몬티플로스사제),

성분(G) : 폴리프로필렌 수지로서 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체

(에틸렌 함유량 8.5중량%, 용융유량 20g/10분).

[표 3]

	성분(A) (중량%)	성분(B) (중량%)	성분(C) (중량%)	성분(D) (중량%)	성분(E) (중량%)	성분(F) (중량%)	성분(G) (중량%)	연소성 0.8mm	아이조드 충격강도 (kg · cm/cm)	듀폰 충격강도 (10℃)
실시예 8	10	10	C1 21	8	0	1	50	V-O	5.5	81.0
실시예 9	10	10	C2 21	8	0	1	50	V-O	5.6	79.5
비교실시예 9	10	10	C3 21	8	0	1	50	V-O	4.4	33.5
비교실시예 10	10	10	0	0	29	1	50	V-O	3.7	19.0

성분(A) : 폴리에틸렌 수지, 칫소(주)제 M680(용융지수 6.5g/10분),

성분(B) : 에틸렌-프로필렌 고무, 닛폰고세이고무(주)제(EP 02P),

성분(C) : 폴리인산암모늄

C1 : 실시예 2에서 합성한 APP,

C2 : 실시예 4에서 합성한 APP,

C3 : Exolit(등록상표) 422(헥스트사제),

성분(D) : 2-피페라지닐렌-4-모르폴리노-1,3,5-트리아진의 중합체,

성분(E) : Exolit(등록상표) 422와 2-피페라지닐렌-4-모르폴리노-1,3,5-트리아진 중합체의 혼합물(MF82/PP, 몬티플로스사제),

성분(F) : 비닐트리메톡시실란,

성분(G) : 폴리프로필렌 수지로서 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체

(에틸렌 함유량 8.5중량%, 용융유량 20g/10분).

[실시예 10]

290 내지 300℃로 예열한 총 용량이 5ℓ 인 탁상 혼련기에 질소 가스 분위기를 유지하면서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 660g(5몰)과 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 710g(5몰)의 혼합물을 넣고 가열, 교반시킨다. 5분 후에 전량이 용융 되어 286℃ 용융 액으로 된다.

이러한 액을 동일한 온도로 유지, 교반시키면서 20분이 경과한 다음, 76.9%(80℃) 요소액 97.5g(화학량론적으로 필요한 부생 암모니아양의 50%에 상당)을 7분 동안 분무 첨가시킨다. 계속해서 2ℓ /분의 암모니아 가스를 공급하면서 2시간 동안 250 내지 270℃에서 교반, 숙성시키고 소량의 응집체를 함유한 분말상 APP 1450g을 수득한다. 응집체를 단결정으로 분리하기 위해 분쇄기(호소카와미크론제 AP-B형)로 조분쇄시킨다. 수득된 물질의 물리적 특성을 표 5에 기재한다.

[실시예 11 내지 15 및 비교실시예 11 내지 15]

286℃ 용융액을 유지시키는 시간 및 76.9% 요소액 첨가량, 첨가 소요시간을 하기 표 4에 기재된 것으로 하는 것 이외에는 실시예 10과 동일하다. 수득된 물질의 물리적 특성을 표 5에 기재한다.



[표 4]

	286℃ 용융액 유지시간	76.9% 요소액	
		첨가량(주 1)	첨가 소요시간
실시예 11	20분	176g(90%)	7분
실시예 12	20분	146g(75%)	7분
실시예 13	20분	58.5g(30%)	7분
실시예 14	10분	97.5g(50%)	7분
실시예 15	240분	97.5g(50%)	7분
비교실시예 11	0 내지 5분	176g(90%)	7분
비교실시예 12	20분	195g(100%)	7분
비교실시예 13	20분	48.8g(25%)	7분
비교실시예 14	20분	97.5g(50%)	30분
비교실시예 15	20분	97.5g(50%)	60분

주 1 : 화학량론적으로 필요한 부생 암모니아양과 그의 %

[표 5]

물성 실시예 번호	결정 형태	입자 직경		비표면적	평활성
		평균 직경	10 $\mu$ m 이하 (%)		
실시예 10	II	6.8	80	0.75	평활
실시예 11	II	6.4	83	0.82	평활
실시예 12	II	6.8	82	0.78	평활
실시예 13	II	8.0	75	0.70	평활
실시예 14	II	6.8	81	0.75	평활
실시예 15	II	6.8	79	0.73	평활
비교실시예 11	II + I	6.5	80	1.08	왜곡
비교실시예 12	II	6.5	84	1.10	왜곡
비교실시예 13	II	10.5	45	0.65	평활
비교실시예 14	II	11	40	0.60	평활
비교실시예 15	II	12	35	0.50	평활



[실시에 16 및 비교실시에 16]

폴리프로필렌 수지로서 에틸렌 함유량이 8.5중량%이고, 용융 유량(온도 230℃, 하중 2.16kg을 가할 때에 10분 동안의 용융수지 토출량)이 20g/10분인 결정성 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 70중량%에, 실시예 10 내지 15 및 비교실시예 11 내지 15에서 수득한 각종 APP 20% 및 화합물(N)인 2-피페라지닐렌-4-모르폴리노-1,3,5-트리아진 중합체 10중량%, 또한 수지 안정화제로서 2,6-디- t-부틸-p-크레졸 0.15중량%, 디미리스틸-β, β'-티오디프로피오네이트 0.20중량% 및 스테아르산칼슘 0.10중량%를 쿡킹 믹서(상품명)에 넣고 1분 동안 교반, 혼합시킨다. 수득된 혼합물을 미니 맥스(상품명)로 용융, 혼련시키고 온도 210℃에서 압출하여 펠렛화 한다. 이와 같이 수득된 각 펠렛을 프레스 온도 210℃로 설정한 열프레스 성형기로써 블리드 시험용의 소정의 시험편을 각각 성형 시킨다. 당해 시험편을 사용하여 블리드 시험 측정을 실시한다. 그 결과를 표 6에 기재한다.

[표 6]

사용된 APP의 종류	내블리드 유지일수
실시예 10에서 합성한 물질	21일
실시예 11에서 합성한 물질	21일
실시예 12에서 합성한 물질	21일
실시예 13에서 합성한 물질	21일
실시예 14에서 합성한 물질	21일
실시예 15에서 합성한 물질	21일
비교실시예 11에서 합성한 물질	3일
비교실시예 12에서 합성한 물질	3일
비교실시예 13에서 합성한 물질	21일
비교실시예 14에서 합성한 물질	21일
비교실시예 15에서 합성한 물질	21일

(57) 청구의 범위

청구항 1

II형 결정 구조를 가지며 입자 직경 10μm 이하가 80중량% 이상인 합성된 폴리인산암모늄(이하, APP라고 한다)미립자.

청구항 2

제1항에 있어서, 80℃의 온수로 용해시킨 5% 수용액 점도가 500cp 이상인 APP 미립자.

청구항 3

인산암모늄과 무수 인산의 균등 물량을 암모니아 가스 분위기하에 상승된 온도에서 반응시킴으로써 APP를 제조하는 방법에 있어서, 반응온도를 250℃ 이상으로 하고 원료를 용융 상태로 한 다음, 당해 반응물에 암모니아를 공급하는 화합물을 첨가함으로써 암모니아를 순식간에 공급하여 결정화시킴을 특징으로 하는 제1항에 기재된 APP 미립자의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 암모니아를 공급하는 화합물이 요소, 탄산, 암모늄, 카바민산암모늄 등 가열에 의해 암모니아 가스를 발생시키는 물질 및 이들의 혼합물 또는 이들의 수용액임을 특징으로 하는 APP 미립자의 제조방법.

청구항 5

인산암모늄과 무수 인산의 거의 균등한 물량을 암모니아 가스 분위기하에 상승된 온도에서 반응시킴으로써 폴리인산 암모늄을 제조하는 방법에 있어서, 질소 가스 분위기 하에서 암모니아 가스를 공급하지 않는 제1단계 반응공정, 암모니아 가스 (또는 가열시, 암모니아 가스를 발생시키는 물질, 이하 암모니아화

제라고 한다)의 화학량론적 양의 30 내지 90%를 순식간에 공급하는 제2단계 반응공정 및 당해 화학량론적 양의 잔여 암모니아량 이상의 암모니아 가스로 서서히 부가 숙성시키는 제3단계 반응 공정의 3단계를 경유하여 결정화를 실시함을 특징으로 하는 II형 폴리인산암모늄 미립자의 제조방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 질소 가스 분위기하에서 암모니아를 공급하지 않는 제1단계 반응공정에 있어서, 반응온도 250 내지 320℃를 10분 이상 유지시키는 제조방법.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, 화학량론적 양의 90% 이하의 암모니아를 순식간에 공급하는 제2단계 반응공정에 있어서, 공급 소요 시간을 5 내지 30분 동안으로 하는 제조방법.

#### 청구항 8

제5항에 있어서, 암모니아를 서서히 부가 숙성시키는 제3단계 반응공정에 있어서 분위기 온도 240℃ 이상을 30분 이상에 걸쳐 유지함을 특징으로 하는 제조방법.

### 도면

도면1

