(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0052474
(43) 공개일자 2025년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 21/12 (2006.01) *C07F 9/142* (2006.01)
C07F 9/38 (2024.01) *C08K 5/5317* (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 21/12 (2013.01)
C07F 9/142 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7011086(분할)
(22) 출원일자(국제) 2019년12월18일
심사청구일자 2025년04월04일
(62) 원출원 특허 10-2021-7018526
원출원일자(국제) 2019년12월18일
심사청구일자 2022년12월13일
(85) 번역문제출일자 2025년04월04일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/067184
(87) 국제공개번호 WO 2020/132075
국제공개일자 2020년06월25일
(30) 우선권주장
62/782,948 2018년12월20일 미국(US)
62/923,446 2019년10월18일 미국(US)

(71) 출원인
란세스 코포레이션
미국 펜실베니아 15275 피츠버그 알아이디씨 파크 웨스트 드라이브 111
(72) 발명자
보니하디, 사이먼, 제이.
미국 06708 코네티컷주 워터베리 태프트 포인트 34 유닛 73
리, 줄리아, 웨
미국 06770 코네티컷주 노거턱 스프링 스트리트 270 아파트먼트 14
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

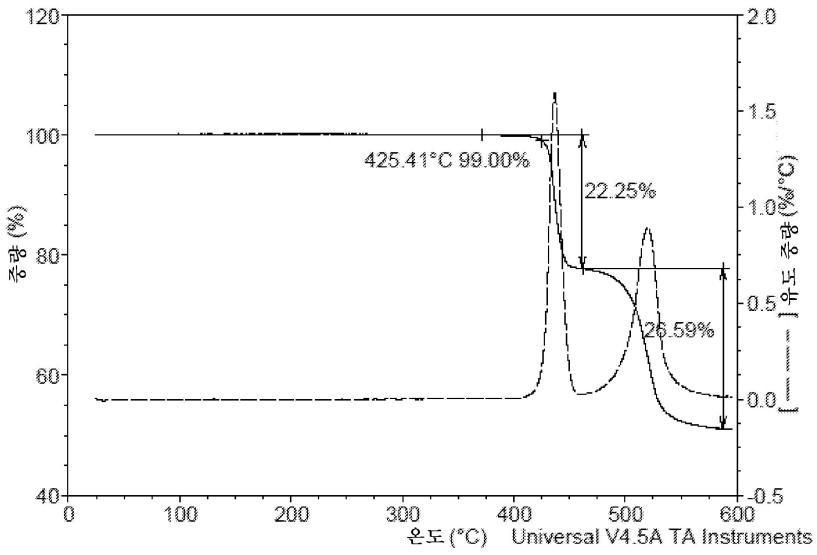
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **인-함유 난연제를 제조하는 방법 및 중합체 조성물에서의 그의 용도**

(57) 요 약

반응 온도에서 금속 또는 적합한 금속 화합물 및 상기 금속 또는 적합한 금속 화합물에 대해 화학량론적 과량의 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산 또는 피로포스폰산을 포함하는 혼합물을 반응시키는 것으로, 여기서 상기 포스폰산 또는 피로포스폰산은 반응 온도에서 용융된 상태로 존재하는 것에 의해, 인-함유 난연제가 제조된다. 생성되는 난연성 생성물의 화학적 조성은 뛰어난 난연성으로 이어져, 고도의 열적 안정성을 나타낸다. 본 개시내용의 난연제는 예를 들어 광범위한 적용분야에 걸쳐 고온에서 처리되는 중합체 조성물, 특히 열가소성 수지에 유용하다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C07F 9/3808 (2013.01)
C08K 5/5317 (2013.01)
C08L 67/02 (2013.01)
C08L 77/00 (2013.01)
(72) 발명자
허, 칭량
미국 06410 코네티컷 체셔 해리슨 로드 250
샤르마, 라메쉬
미국 06410 코네티컷주 체셔 리지뷰 플레이스 70

명 세 서

청구범위

청구항 1

인-함유 난연제를 제조하는 방법이며,

반응 온도에서 금속 또는 금속 화합물 및 상기 금속 또는 금속 화합물에 대해 화학량론적 과량의 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산을 포함하는 혼합물을 반응시키는 것을 포함하며, 여기서:

- 상기 금속은 다가양이온을 형성할 수 있거나, 또는 상기 금속 화합물은 화학식 $M_p^{(+)y}X_q$로 표시되는 것이며, 여기서 M은 금속이고, (+)y는 금속 양이온의 전하를 나타내고, y는 2 이상이고, X는 음이온이고, p 및 q의 값은 전하 균형 금속 화합물을 제공하는 것이고;

- 혼합물 중 상기 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산 대 상기 금속 또는 금속 화합물의 몰비는 4:1을 초과하며;

- 상기 반응 온도는 105℃ 이상이고;

- 상기 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산은 상기 반응 온도에서 용융된 상태로 존재하는 것인

방법.

청구항 2

인-함유 난연제를 제조하는 방법이며,

반응 온도에서 금속 또는 금속 화합물 및 상기 금속 또는 금속 화합물에 대해 화학량론적 과량의 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 피로포스폰산을 포함하는 혼합물을 반응시키는 것을 포함하며, 여기서:

- 상기 금속은 다가양이온을 형성할 수 있거나, 또는 상기 금속 화합물은 화학식 $M_p^{(+)y}X_q$로 표시되는 것이며, 여기서 M은 금속이고, (+)y는 금속 양이온의 전하를 나타내고, y는 2 이상이고, X는 음이온이고, p 및 q의 값은 전하 균형 금속 화합물을 제공하는 것이고;

- 혼합물 중 상기 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 피로포스폰산 대 상기 금속 또는 금속 화합물의 몰비는 2:1을 초과하며;

- 상기 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 피로포스폰산은 상기 반응 온도에서 용융된 상태로 존재하는 것인

방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 반응 온도가 40℃ 이상인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 몰비가 8:1 이상인 방법.

청구항 5

제2항 또는 제3항에 있어서, 몰비가 4:1 이상인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 혼합물이, M이 금속이고, (+)y가 금속 양이온의 전하를 나타내고, y가 2, 3 또는 4이고, X가 음이온이고, p 및 q의 값이 전하 균형 금속 화합물을 제공하는 것인 화학식 $M_p^{(+)y}X_q$로 표시되는 금속 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, y가 3인 방법.

청구항 8

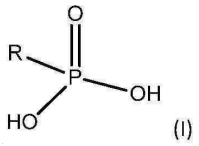
제7항에 있어서, M이 Al, Ga, Sb, Fe, Co, B 및 Bi로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 금속 화합물이 알루미나, 알루미늄 트리클로라이드, 알루미늄 트리히드록시드, 알루미늄 이소프로폭시드, 알루미늄 카르보네이트, 알루미늄 아세테이트, 철(III) 옥시드, 철(III) 클로라이드, 철(III) 이소프로폭시드 및 철(III) 아세테이트로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산이 화학식 (I)로 표시되는 것인 방법:

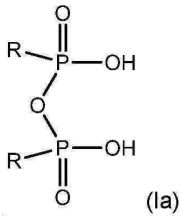


(I)

여기서, R은 H, C_{1-12} 알킬, C_{6-10} 아릴, C_{7-18} 알킬아릴 또는 C_{7-18} 아릴알킬이며, 여기서 상기 알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬은 비치환되거나, 또는 할로겐, 히드록실, 아미노, C_{1-4} 알킬아미노, 디-C_{1-4} 알킬아미노, C_{1-4} 알콕시, 카르복시 또는 C_{2-5} 알콕시카르보닐에 의해 치환된다.

청구항 11

제2항에 있어서, 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 피로포스폰산이 화학식 (Ia)로 표시되는 것인 방법:



(Ia)

여기서, R은 H, C_{1-12} 알킬, C_{6-10} 아릴, C_{7-18} 알킬아릴 또는 C_{7-18} 아릴알킬이며, 여기서 상기 알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬은 비치환되거나, 또는 할로겐, 히드록실, 아미노, C_{1-4} 알킬아미노, 디-C_{1-4} 알킬아미노, C_{1-4} 알콕시, 카르복시 또는 C_{2-5} 알콕시카르보닐에 의해 치환된다.

발명의 설명

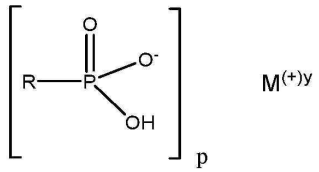
기 술 분 야

[0001] 본 출원은 2018년 12월 20일자 U.S. 가출원 제62/782,948호 및 2019년 10월 18일자 U.S. 가출원 제62/923,446를 우선권 주장하며, 이들 둘 다는 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0002] 금속 또는 적합한 금속 화합물을 화학량론적 과량의 포스폰산 또는 피로포스폰산과 반응시키는 것을 포함하는 과정에 의해, 고도로 효과적이며 열적으로 안정한 인-함유 난연제가 제조된다. 많은 실시양태에서 1종 또는 주로 1종인 화합물로 생성되는 생성 난연제의 화학적 조성은 뛰어난 난연성으로 이어져, 고도의 열적 안정성을 나타낸다. 본 개시내용의 난연제는 예를 들어 광범위한 적용분야에 걸쳐 고온에서 처리되는 중합체 조성물, 특히 열가소성 수지에 유용하다.

배 경 기 술

[0003] 포스폰산 염, 즉 바로 아래 화학식의 화합물은 많은 중합체 조성물에서 난연제로 알려져 있다:



[0004]

[0005] (여기서, R은 임의의 치환된 알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 기이며, p는 통상적으로 1 내지 4의 수이고, M은 금속이며, y는 통상적으로 1 내지 4의 수이고, 이에 따라 $M^{(+)y}$는 (+)y가 양이온에 공식적으로 할당되는 전하를 나타내는 금속 양이온임).

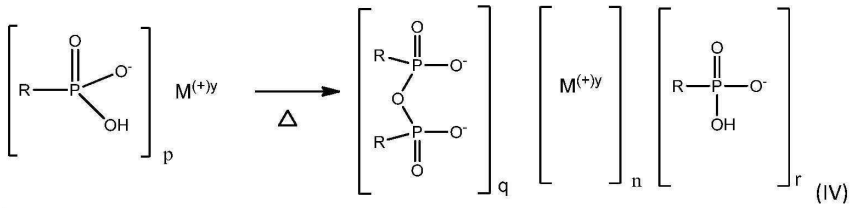
[0006] US 2007/0029532호에 개시되어 있는 바와 같이, 폴리에스테르 및 폴리아미드의 처리 동안 직면하는 온도, 예컨대 260 또는 270℃를 상회하는 온도에서의 공정 중 중합체를 손상시키는 포스폰산 염의 분해가 알려져 있다.

[0007] US 특허 5,053,148호는 승온에서 포스폰산 염을 가열하는 것에 의해 취성인 내열성의 발포체가 수득될 수 있다고 개시하고 있다.

[0008] US 특허 9,745,449호의 비교 실시예 1 및 2에서는, 10 내지 25 중량%의 메틸포스폰산 알루미늄 염을 포함하는 유리 충전 폴리아미드 조성물이 승온에서 처리되었었다. 냉각시 취성이며 마쇄 후 먼지가 발생하고 성형될 수 없는 최종 생성물 물질을 생성하는 중합체 분해에 부합하는 토크(torque)의 감소가 컴파운딩 동안 관찰되었었다. 젤 투과 크로마토그래피 (GPC) 및 시차 주사 열량법 (DSC)에 의한 컴파운딩된 물질의 분석은 추가적인 분해의 증거를 제공하였다. 관찰된 원하는 중합체 특성의 상실은 US 2007/0029532호에서 제안된 중합체의 분해 및 US 특허 5,053,148호에서 형성된 취성 발포체와 일맥상통하는 것이다.

[0009] 따라서, 250℃, 260℃, 270℃ 또는 그 이상과 같은 고온에서 처리되거나 차후에 거기에 노출되는 많은 중합체들에서 사용하기에, 단순 포스폰산 염은 적합하지 않은데, 그것이 중합체를 손상시키는 과정을 통하여 그와 같은 온도에서 화학적 변환을 겪기 때문이다. 이는 예컨대 압출기에서의 컴파운딩 동안, 또는 고온 적용시 염이 중합체 중에 존재하는 동안 발생할 수 있다.

[0010] 반면, US 특허 9,745,449호는 일반적으로 다른 물질의 부재하에서 충분히 높은 온도로 포스폰산 염을 가열하는 것이 중합체 기재에 혼입되었을 때 뛰어난 난연 활성을 나타내는 다른 더 열적으로 안정한 물질로 염을 열적으로 변환시킨다고 개시하고 있다. 승온, 예컨대 240℃, 250℃, 260℃, 270℃ 또는 그 이상으로 중합체 조성물 중에서 처리되었을 때, 열적으로 변환된 물질은 고온에서 분해되지 않음은 물론, 그것이 중합체의 분해를 야기하지도 않는데, 이는 난연 활성을 나타내기는 하지만 종종 처리 동안 중합체를 분해시키는 지금까지 알려진 포스포네이트 염에 비해 중요한 장점이다. 상기 열적으로 변환된 물질은 하기 실험식 (IV)로 표시되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 것으로 기술되어 있다:



[0011] (IV)

[0012] (여기서, R은 알킬 또는 아릴이며, M은 금속이고, q는 1 내지 7, 예컨대 1, 2 또는 3의 수이며, r은 0 내지 5, 예컨대 0, 1 또는 2의 수이고, y는 1 내지 7, 예컨대 1 내지 4의 수이며, n은 1 또는 2이고, 단 2(q)+r = n(y)임).

[0013] 그러나, US 특허 9,745,449호의 과정 및 물질로는 일반적으로 사용 전에 마쇄, 분쇄 또는 기타 그와 같은 물리적 처리를 필요로 하는 고체 덩어리 형태로의 생성물의 제조; 수용성이거나 열적으로 불안정한 화합물을 함유하는 생성물 혼합물의 형성; 및 생성되는 생성물의 인 대 금속 비를 조절하는 데에 있어서의 어려움과 같은 과제에 직면하게 된다. 더하여, US 특허 9,745,449호의 실시예는 포스폰산의 중간 금속 염이 제조된 다음 건조된 염이 200℃를 초과하는 온도로 가열되는 몇 개의 단계로 인-함유 난연제를 제조하는 것에 대해 기술하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 개시내용은 상기에 나타낸 과제들을 해소하면서도 US 특허 9,745,449호에 기술되어 있는 것과 같은 중간물염의 생성 또는 사용을 필요로 하지 않는 인-함유 난연제를 수득한다.

과제의 해결 수단

[0015] **[발명의 개요]**

[0016] 본 개시내용에 따라, 인-함유 난연제는 반응 온도에서 금속 또는 적합한 금속 화합물 및 상기 금속 또는 적합한 금속 화합물에 대해 화학량론적 과량의 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산을 포함하는 혼합물을 반응시키는 것을 포함하는 방법에 의해 제조되며, 여기서:

[0017] 상기 금속은 다가양이온(polycation) (즉, 화학식 $M^{(+)y}$에 의해 그의 상응하는 양이온 형태로 표시되는 금속, 여기서 M은 금속이고, (+)y는 금속 양이온의 전하를 나타내고, y는 2 이상임)을 형성할 수 있거나, 또는 상기 적합한 금속 화합물은 화학식 $M_p^{(+)y}X_q$로 표시되는 것이며, 여기서 M은 금속이고, (+)y는 금속 양이온의 전하를 나타내고, y는 2 이상이고, X는 음이온이고, p 및 q의 값은 전하 균형 금속 화합물을 제공하는 것이고;

[0018] 혼합물 중 상기 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산 대 상기 금속 또는 적합한 금속 화합물의 몰비는 4:1을 초과하고;

[0019] 상기 반응 온도는 105℃ 이상이며;

[0020] 상기 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산은 상기 반응 온도에서 용융된 상태로 존재한다.

[0021] 역시 개시되는 것은 반응 온도에서 금속 또는 적합한 금속 화합물과 화학량론적 과량의 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 피로포스폰산을 포함하는 혼합물을 반응시키는 것을 포함하는 인-함유 난연제의 제조 방법이며, 여기서:

[0022] 상기 금속은 다가양이온 (즉 상기와 같은 화학식 $M^{(+)y}$에 의해 그의 상응하는 양이온 형태로 표시되는 금속)을 형성할 수 있거나, 또는 상기 적합한 금속 화합물은 화학식 $M_p^{(+)y}X_q$로 표시되는 것이며, 여기서 M은 금속이고, (+)y는 금속 양이온의 전하를 나타내고, y는 2 이상이고, X는 음이온이고, p 및 q의 값은 전하 균형 금속 화합물을 제공하는 것이고;

[0023] 혼합물 중 상기 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 피로포스폰산 대 상기 금속 또는 적합한 금속 화합물의 몰비는 2:1을 초과하고;

[0024] 상기 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 피로포스폰산은 상기 반응 온도에서 용융된 상태로 존재한다.

[0025] 본 개시내용의 방법에서, 본원에서 기술되는 바와 같이 화학량론적 과량으로 사용되는 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산 또는 피로포스폰산은 반응을 위한 반응물 겸 용매로 작용한다. 종종, 반응 생성물은 슬러리로 형성되는데, 생성되는 본 발명의 난연성 생성물이 반응 혼합물로부터 침전되기 때문이다. 반응 후 남는 과량의 포스폰산 또는 피로포스폰산은 여과 및/또는 예컨대 물을 사용한 세척에 의해 임의의 있을 수 있는 부산물과 함께 제거될 수 있다. 많은 실시양태에서, 실질적으로 순수한 난연성 물질, 예컨대 본질적으로 난연 활성을 갖는 단일 화합물 또는 본질적으로 활성 화합물들의 혼합물을 포함하는 난연제가 제조된다. 금속 또는 금속 화합물 기준 전환율은 통상적으로 높으며, 생성물은 용이하게 단리되어, 원할 경우 임의로 추가 정제될 수 있다.

[0026] 본 발명의 방법은 US 특허 9,745,449호에서 발견되는 것과 같이 과정에서 관찰되는 어려움을 극복하는데, 예를 들어 수용성이거나 열적으로 불안정한 화합물의 생성이 감소되거나 방지되며, 통상적으로 분말 또는 소형 입자로서 결정화되는 난연성 생성물이 직접적으로 용이하게 처리가능한 형태로, 즉 마쇄, 과립화 또는 기타 그와 같은 물리적 처리를 요구하거나 필요로 하지 않으면서 제조될 수 있기 때문이다. 또한, 많은 실시양태에서, 본 개시내용에 따라 제조되는 최종 난연성 물질은 본원에서 추가 설명되는 바와 같이 단순 금속 포스포네이트에서 나타나는 것에 비해 더 높은 인 대 금속 비를 가진다. 제조되는 난연제에서의 높은 인 대 금속 비는 더 큰 효율로 이어지며, 그에 따라 난연성 물질이 열가소성 수지로 컴파운딩될 때 더 낮은 적재 수준을 가능하게 할 수 있다.

[0027] 본 개시내용의 추가적인 실시양태로는, 반응 온도에서 금속 또는 적합한 금속 화합물을 몰 과량의 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산과 반응시키는 것을 포함하며, 여기서 상기 반응 온도는 약 150℃ 이상이고, 상기 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산은 상기 반응 온도에서 용융된 상태로 존재하며, 상기 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산 대 상기 금속 또는 적합한 금속 화합물의 몰비는 4:1을 초과하는 인-함유 난연제의 제조 방법이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 실시양태에서, 상기 반응 온도는 약 150℃ 내지 약 300℃, 예컨대 약 150℃ 내지 약 280℃, 약 160℃ 내지 약 260℃, 또는 약 160℃ 내지 약 220℃의 범위이다. 일 실시양태에서, 상기 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산 대 상기 금속 또는 적합한 금속 화합물의 몰비는 약 5:1 내지 약 30:1의 범위이다. 일 실시양태에서, 적합한 금속 화합물은 금속 옥시드, 할라이드, 알콕시드, 히드록시드, 카르복실레이트 또는 포스포네이트이다. 일 실시양태에서, 적합한 금속 화합물은 알루미나, 알루미늄 트리클로라이드, 알루미늄 트리히드록시드 또는 알루미늄 이소프로폭시드이다.

[0028] 기타 실시양태로는, 본원에서 개시되는 방법에 따라 제조되는 인-함유 난연제; (i) 중합체 및 (ii) 본 개시내용의 인-함유 난연제를 포함하는 난연성 중합체 조성물; 본 개시내용의 난연제를 거기에 혼입시키는 것에 의한 중합체의 난연성의 향상 방법; 및 본 개시내용의 난연제를 포함하는 난연성 조성물을 중합체에 혼입하기 위한 방법이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 상기 개요는 어떠한 방식으로도 청구된 본 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다. 또한, 전기한 일반적인 설명 및 하기하는 상세한 설명 모두는 오로지 예시적이며 설명을 위한 것으로, 청구한 바와 같은 본 발명을 제한하는 것은 아니라는 것이 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 개시내용의 실시예 1에 따라 제조되는 대표적인 난연성 물질의 열중량측정법 분석 (TGA) 결과를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 달리 특정되지 않는 한, 본 출원에서의 단수 표현은 "하나 또는 하나 초과"를 의미한다.

[0032] 본 출원에서의 "알킬"이라는 용어는 문맥상 달리 지정되지 않는 한 "아릴알킬"을 포함한다.

[0033] 본 출원에서의 "아릴"이라는 용어는 문맥상 달리 지정되지 않는 한 "알킬아릴"을 포함한다.

[0034] 본원에서 사용될 때의 "포스폰산"이라는 용어는 문맥상 달리 지정되지 않는 한 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산을 지칭한다.

[0035] 본원에서 사용될 때의 "피로포스폰산"이라는 용어는 문맥상 달리 지정되지 않는 한 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 피로포스폰산을 지칭한다.

[0036] 본원에서 사용될 때, 금속 또는 적합한 금속 화합물 대비 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산 또는 피로포스폰산의 "화학량론적 과량"은 금속 또는 적합한 금속 화합물과 포스폰산 또는 피로포스폰산 사이의 반응에 화학량론적으로 요구되는 것을 초과하는 포스폰산 또는 피로포스폰산의 양을 지칭한다. 본원에서 기술되는 바와 같이, 화학량론적 과량은 통상적으로 반응 혼합물 중 포스폰산 또는 피로포스폰산 대 금속 또는 적합한 금속 화합물의 몰비로 표시된다.

[0037] 본 개시내용의 일 측면에 따라, 금속 또는 적합한 금속 화합물과 화학량론적 과량의 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 포스폰산은 반응되어 인-함유 난연제를 형성한다. 반응 온도는 105℃ 이상이며, 포스폰산은 상기 반응 온도에서 용융된 상태로 존재하고, 반응 혼합물 중 포스폰산 대 금속 또는 적합한 금속 화합물의 몰비는 4:1을 초과한다. 반응에서, 금속은 산화되며, 화학식 $M^{(+)y}$에 의해 그의 상응하는 양이온 형태로 표시될 수 있고, 여기서 M은 금속이고, (+)y는 금속 양이온의 전하를 나타내고, y는 2 이상이다. 적합한 금속 화합물은 화학식 $M_p^{(+)y}X_q$로 표시될 수 있으며, 여기서 M은 금속이고, (+)y는 금속 양이온의 전하를 나타내고, y는 2 이상이고, X는 음이온이고, p 및 q의 값은 전하 균형 금속 화합물을 제공하는 것이다.

[0038] 또 다른 측면에서, 상기와 같은 금속 또는 적합한 금속 화합물과 화학량론적 과량의 비치환 또는 알킬 또는 아릴 치환된 피로포스폰산은 반응되어 인-함유 난연제를 형성한다. 피로포스폰산은 상기 반응 온도에서 용융된 상태로 존재하며, 반응 혼합물 중 피로포스폰산 대 금속 또는 적합한 금속 화합물의 몰비는 2:1을 초과한다.

[0039] 많은 실시양태에서, 반응 혼합물 중 포스폰산 대 금속 또는 적합한 금속 화합물의 몰비는 5:1 이상, 예컨대 약 6:1 이상, 약 8:1 이상 또는 약 10:1 이상이다. 약 12:1 이상, 약 15:1 이상, 약 20:1 이상, 약 25:1 이상, 약 30:1 이상, 또는 그 사이의 임의의 범위와 같은 포스폰산 대 금속 또는 적합한 금속 화합물의 더 큰 몰 과량이 반응 혼합물에 사용될 수 있다. 금속 또는 적합한 금속 화합물 대비 더 큰 몰 과량의 포스폰산이 사용될 수도 있다. 예를 들어, 상기 몰비는 약 50:1 이하, 약 100:1 이하, 약 300:1 이하, 약 500:1 이하, 또는 그 사이의 임의의 범위일 수 있다. 그러나, 이해하고 있을 바와 같이, 소정의 커다란 몰 과량에서는 공정 효율이 훼손될 수 있는데, 예를 들어 반응 혼합물로부터의 생성물 침전이 방해될 수 있다. 많은 실시양태에서, 몰비는 약 8:1, 약 10:1, 약 12:1 또는 약 16:1 내지 약 100:1 또는 약 50:1, 예컨대 약 10:1, 약 15:1 또는 약 20:1 내지 약 50:1 또는 약 40:1의 범위이다.

[0040] 많은 실시양태에서, 반응 혼합물 중 피로포스폰산 대 금속 또는 적합한 금속 화합물의 몰비는 3:1 이상, 예컨대 약 4:1 이상, 약 6:1 이상 또는 약 8:1 이상이다. 종종, 약 10:1 이상, 약 12:1 이상, 약 15:1 이상, 약 18:1 이상, 약 20:1 이상, 또는 그 사이의 임의의 범위와 같은 피로포스폰산 대 금속 또는 적합한 금속 화합물의 더 큰 몰 과량이 반응 혼합물에 사용된다. 금속 또는 적합한 금속 화합물 대비 더 큰 몰 과량의 피로포스폰산이 사용될 수도 있다. 예를 들어, 상기 몰비는 약 30:1 이하, 약 50:1 이하, 약 100:1 이하, 약 250:1 이하, 또는 그 사이의 임의의 범위일 수 있다. 그러나, 이해하고 있을 바와 같이, 소정의 커다란 몰 과량에서는 공정 효율이 훼손될 수 있는데, 예를 들어 반응 혼합물로부터의 생성물 침전이 방해될 수 있다. 많은 실시양태에서, 몰비는 약 4:1, 약 5:1, 약 6:1 또는 약 8:1 내지 약 50:1 또는 약 25:1, 예컨대 약 5:1, 약 8:1 또는 약 10:1 내지 약 25:1 또는 약 20:1의 범위이다.

[0041] 본 개시내용에 따른 인-함유 난연제를 생성시키기 위한 반응 온도는 포스폰산 또는 피로포스폰산이 반응 온도에서 용융된 상태로 존재하도록 선택되어야 한다. 예를 들어, 포스폰산 및 피로포스폰산 (예컨대 알킬 치환된 포스폰산 또는 피로포스폰산)은 종종 실온에서 고체이며 (예컨대 메틸 포스폰산은 약 105℃에서 용융되며, 에틸 포스폰산은 약 62℃에서 용융됨), 그에 따라 적격인 반응 혼합물을 형성시키기 위해서는 일반적으로 포스폰산 또는 피로포스폰산을 가열하여 액화된 물리적 상태 (즉, 용융된 상태)를 초래하는 것이 적절하다. 관련 기술분야 통상의 기술자라면, 포스폰산 또는 피로포스폰산이 용융된 상태로 존재하는 원하는 반응 온도가 선택되는 반응물 및 열역학적 조건에 따라 달라질 수 있다는 것을 알고 있을 것이다.

[0042] 반응 온도는 또한 반응 생성물에서의 일음이온성 및/또는 이음이온성 피로포스폰산 리간드의 형성을 촉진하도록 선택되어야 한다. 포스폰산의 경우, 105℃ 이상의 반응 온도가 사용된다. 특정 이론에 얽매이는 것은 아니나, 반응 온도는 탈수 반응(들)을 통하여 피로포스폰산 리간드를 생성시키도록 선택된다. 많은 실시양태에서, 금속 또는 적합한 금속 화합물 및 포스폰산은 105℃ 초과, 예컨대 약 115℃ 이상, 약 120℃ 이상, 약 130℃ 이상, 약 140℃ 이상, 약 150℃ 이상, 약 160℃ 이상, 약 170℃ 이상, 약 180℃ 이상, 약 200℃ 이상, 약 220℃ 이상, 약 240℃ 이상, 약 260℃ 이상, 약 280℃ 이상, 또는 그 사이의 임의의 범위의 온도에서 반응된다. 반응 온도는 약 350℃ 이하, 약 400℃ 또는 그 이상 이하와 같이, 상기한 것에 비해 더 높을 수 있으나, 통상적으로 그것은 포스폰산의 비점에 대처하지 못하거나 그것을 초과한다. 예를 들어, 반응 온도는 약 150℃ 내지 약 300℃, 예컨대 약 150℃ 내지 약 280℃, 약 160℃ 내지 약 260℃ 또는 약 160℃ 내지 약 240℃의 범위일 수 있다. 많은 실시양태에서, 반응 온도는 약 110℃ 내지 약 350℃, 약 115℃ 내지 약 300℃, 약 125℃ 내지 약 280℃ 또는 약 140℃ 내지 약 260℃의 범위이다. 탈수 반응(들)을 통하여 물이 형성되는데, 이는 잠재적으로 바람직하지 않은 역반응 (가수분해)으로 이어질 수 있다. 따라서, 일부 실시양태에서, 반응 시스템은 반응으로부터의 물의 제거, 예컨대 연속 제거를 촉진하도록 설계된다. 예를 들어, 반응 온도는 반응으로부터 적어도 일부 또는 원하는 양 (예컨대, 대부분, 실질적으로 전부, 또는 전부)의 물을 비등 제거하는 데에 필요한 정도로 물의 비점을 상회하도록 선택될 수 있다. 기체 퍼지(purge), 진공 및/또는 기타 공지의 수단들과 같은 추가적인 수단이 반응 시스템으로부터의 물의 제거를 촉진하는 데에 사용될 수 있다.

[0043] 피로포스폰산에는 탈수가 필요하지 않기 때문에, 피로포스폰산의 반응 온도는 포스폰산에 대하여 상기한 것에 비해 더 낮을 수 있다. 일반적으로, 피로포스폰산을 사용하는 경우에 적합한 반응 온도를 선택하는 것과 관련한 제한 기준은 피로포스폰산이 반응 온도에서 용융된 상태로 존재한다는 요건이다. 종종, 금속 또는 적합한 금속 화합물과 피로포스폰산은 20℃ 이상의 온도에서 반응된다. 많은 실시양태에서, 금속 또는 적합한 금속 화합물과 피로포스폰산은 20℃ 초과, 예컨대 약 40℃ 이상, 약 60℃ 이상, 약 80℃ 이상, 약 100℃ 이상, 약 140℃ 이상, 약 180 ° C 이상, 약 200℃ 이상, 또는 그 사이의 임의의 범위의 온도에서 반응된다. 반응 온도는 약 300℃ 이하, 약 400℃ 또는 그 이상 이하와 같이, 상기한 것에 비해 더 높을 수 있으나, 통상적으로 그것은 피로포스폰산의 비점에 대처하지 못하거나 그것을 초과한다. 많은 실시양태에서, 반응 온도는 약 25℃ 내지 약

350℃, 약 25℃ 내지 약 280℃, 약 30℃ 내지 약 260℃, 약 40℃ 내지 약 260℃, 약 60℃ 내지 약 260℃, 약 80℃ 내지 약 240℃, 약 100℃ 내지 약 240℃, 약 110℃ 내지 약 240℃ 또는 약 120℃ 내지 약 240℃의 범위이다. 예를 들어 피로포스폰산과 반응시키는 데에 사용되는 금속 화합물에 따라서는, 반응으로부터 물리 생성될 수 있다. 상기한 바와 같이, 일부 실시양태에서, 반응 시스템은 반응으로부터의 물의 제거, 예컨대 연속 제거를 촉진하도록 설계된다. 예를 들어, 반응 온도는 반응으로부터 적어도 일부 또는 원하는 양 (예컨대, 대부분, 실질적으로 전부, 또는 전부)의 물을 비등 제거하는 데에 필요한 정도로 물의 비점을 상회하도록 선택될 수 있다. 기체 퍼지, 진공 및/또는 기타 공지의 수단들과 같은 추가적인 수단이 반응 시스템으로부터의 물의 제거를 촉진하는 데에 사용될 수 있다.

[0044] 종종, 반응이 진행되면서, 생성물이 슬러리로 형성되는데, 생성되는 난연성 생성물이 생성물 반응 혼합물로부터 침전되기 때문이다. 따라서, 반응은 통상적으로 그와 같은 침전을 달성하기에 충분한 시간 동안 전개된다. 일반적으로, 금속 또는 적합한 금속 화합물을 기준으로, 난연성 생성물로의 적어도 실질적인 전환을 달성하는 데에 요구되는 시간량은 반응 온도에 따라 달라지게 되는데, 일반적으로 온도가 더 높을수록 더 짧은 반응 시간으로 이어지게 된다. 많은 실시양태에서, 금속 또는 적합한 금속 화합물과 포스폰산 또는 피로포스폰산은 약 0.1 내지 약 48시간, 예컨대 약 0.2 내지 약 36시간, 약 0.5 내지 약 30시간, 약 1시간 내지 약 24시간, 예컨대 약 1시간 내지 약 12시간, 약 1시간 내지 약 8시간 또는 약 2시간 내지 약 5시간 동안 반응 온도로 가열되지만, 다른 기간이 사용될 수도 있다.

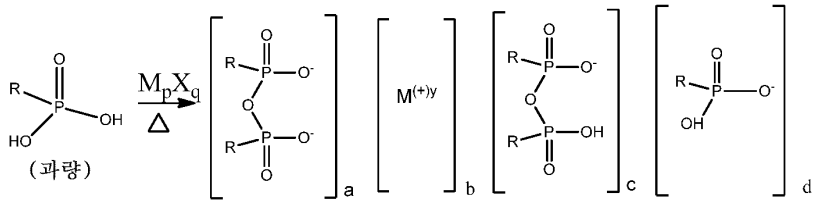
[0045] 금속 또는 적합한 금속 화합물과 몰 과량의 포스폰산 또는 피로포스폰산은 반응 혼합물을 형성시키는 데에 적합한 어떠한 방식으로도 조합될 수 있다. 예를 들어, 포스폰산 또는 피로포스폰산과 금속 또는 금속 화합물은 예컨대 균질한 반응 혼합물을 형성시키기 위하여 서로 혼합 (예컨대 교반)될 수 있다. 일부 실시양태에서는, 금속 또는 적합한 금속 화합물이 반응 온도로 사전가열되어 있는 포스폰산 또는 피로포스폰산에 첨가된다. 일부 실시양태에서, 포스폰산 또는 피로포스폰산은 예컨대 질소 분위기 또는 감압/진공하에서 사전-가열되고, 용융시 교반된다. 또 다른 실시양태에서, 금속 또는 금속 화합물은 반응의 발열 특성으로 인한 반응 온도의 커다란 변화를 야기하지 않으면서 가능한 한 빠르게 첨가된다. 일부 실시양태에서, 포스폰산 또는 피로포스폰산과 금속 또는 적합한 금속 화합물은 포스폰산을 사전가열하지 않으면서, 또는 포스폰산 또는 피로포스폰산을 액화하기에 충분한 가열 없이 조합되며, 차후에 성분들이 반응 온도로 가열된다. 금속 또는 적합한 금속 화합물, 또는 포스폰산 또는 피로포스폰산의 전체 양은 한번에 모두 또는 일부분씩 반응에 첨가될 수 있다. 몰 과량으로 사용되는 포스폰산 또는 피로포스폰산이 반응물 겸 용매로 작용하기 때문에 추가적인 용매는 필요하지 않지만, 원할 경우 추가적인 용매가 사용될 수도 있다. 일부 실시양태에서, 본원에서 개시되는 몰비의 저부 경계이거나 그에 가까운 포스폰산 또는 피로포스폰산 대 금속 또는 적합한 금속 화합물의 몰비를 사용하는 경우, 추가적인 용매가 사용된다.

[0046] 일부 실시양태에서, 난연성 생성물로의 원하는 전환, 예컨대 완전하거나 실질적으로 완전한 전환이 달성된 후, 생성물 반응 혼합물은 과량의 포스폰산 또는 피로포스폰산을 액화된 상태로 유지하기 위하여 과량의 포스폰산 또는 피로포스폰산의 용융 온도 초과 또는 이상의 온도로 냉각된다. 과량의 포스폰산 또는 피로포스폰산은 여과/세척에 의해 제거되고, 임의로 회수될 수 있다. 회수된 과량의 포스폰산 또는 피로포스폰산은 예를 들어 금속 또는 적합한 금속 화합물이 포스폰산 또는 피로포스폰산과 반응 하는 반응기로 다시 재순환될 수 있다. 반응 생성물로의 전환 후, 과량의 포스폰산 또는 피로포스폰산을 용해시키거나 달리 그것을 제거하는 것을 돕기 위하여, 용매, 예컨대 물, 알콜 및/또는 또 다른 적합한 (예컨대 극성인) 액체가 임의로 첨가될 수 있다. 난연성 생성물은 종종 여과에 의해 단리되며, 임의로 추가적인 후처리 (예컨대 세척, 건조, 체질 등)가 이어진다. 일반적으로 분말 또는 소형 입자의 형태인 생성되는 난연성 생성물은 용이하게, 즉 사용 전에 마쇄, 분쇄 또는 다른 그와 같은 물리적 처리를 요구하거나 필요로 하지 않으면서 처리가능하다. 본 개시내용의 방법에 따라 난연성 물질을 분말 또는 소형 입자로서 "직접적으로" 제조하는 것은 예를 들어 여과, 체질, 세척, 건조 등에 의해 반응 생성물을 처리하는 것을 포함할 수 있는 난연성 생성물의 단리 (예컨대 과량의 포스폰산 또는 피로포스폰산 또는 나머지 용매로부터 난연성 생성물을 분리하는 것)와 같은 반응 생성물의 후처리를 가능하게 한다는 것이 이해되어야 한다. 반응 후, 종종 슬러리인 생성되는 생성물 반응 혼합물은 과량 포스폰산의 용융 온도로, 또는 그것을 약간 초과하여 냉각될 수 있으며, 슬러리는 물과 조합될 수 있다. 물/슬러리 혼합물은 필요할 경우 형성되었을 수 있는 임의의 커다란 덩어리를 붕괴시키기 위하여 교반될 수 있다. 고체 생성물은 여과에 의해 단리되고, 임의로 물로 세척된 후, 건조됨으로써, 분말 또는 소형 입자 형태의 생성물을 수득할 수 있다. 일부 경우에서, 생성물은 입자 크기를 정제하기 위하여 체질될 수 있다.

[0047] 본 개시내용의 방법은 1종 이상의 금속 및 1종 이상의 한-자리 및/또는 두-자리 피로포스폰산 리간드를 포함하

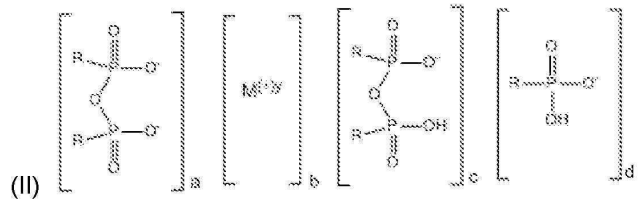
는 난연제를 수득한다. 일부 실시양태에서 포스포네이트 리간드를 추가적으로 포함하는 화합물이 생성될 수는 있으나, 모든 실시양태에서, 피로포스폰산 일음이온성 리간드 및/또는 피로포스폰산 이음이온성 리간드를 포함하는 화합물이 수득된다.

[0048] 상기 방법은 난연성 화합물들의 혼합물을 수득할 수 있지만, 많은 실시양태에서, 금속 포스포네이트 염의 열 처리를 포함하는 선행 기술 방법에 의해 수득되는 화합물들의 혼합물과는 대조적으로, 상기 방법은 적어도 70%, 80%, 85%, 90%, 95%, 98% 또는 그 이상의 전환율, 또는 그 사이의 임의의 범위와 같은 금속 또는 금속 화합물 기준 고도의 전환율에 따라 1종 또는 주로 1종인 화합물로서 난연성 물질을 수득한다. 난연성 생성물 중에 포스포네이트 리간드가 존재할 수 있는 일반적인 실시양태에서, 반응은 일반적으로 하기에 나타낸 바와 같이 진행된다:

[0049] 

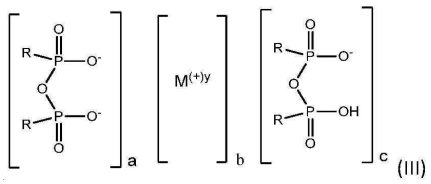
[0050] (여기서, M은 금속 양이온이며, (+)y는 양이온의 전하를 나타내는 바, 예를 들어 M은 이양이온성, 삼양이온성, 사양이온성, 오양이온성 금속이고; X는 음이온성 리간드 또는 금속에 결합되는 리간드이며, M과 X의 화학량론(즉 p와 q)은 전하 균형 화합물을 제공하고; R은 H, 알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬이며; a, b, c 및 d는 그들이 반응 생성물 중에서 서로에 대해 상응하는 성분들의 비를 나타내고, y, a, b, c 및 d는 전하 균형 생성물을 제공하는 값이며, 단 y는 2 이상이고, a 또는 c 중 하나만이 0일 수 있음 (종종 c는 0이 아님)). 일부 실시양태에서, 계수 d를 갖는 상기 포스폰산 리간드는 존재할 경우 이음이온으로 존재할 수 있다. 많은 실시양태에서, d는 0이다.

[0051] 다른 측면에서, 통상적으로 분말 또는 소형 입자 형태의 본 개시내용에 따라 제조되는 난연성 생성물은 하기 실험식 (II)의 화합물 또는 서로 다른 화합물들의 혼합물을 포함한다:

[0052] 

[0053] (여기서, R은 H, 알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 기이며, a, b, c 및 d는 화합물 내에서 서로에 대해 상응하는 성분들의 비를 나타내고, a는 일반적으로 0 내지 8, 예컨대 0 내지 6, 0 내지 4 또는 0 내지 2의 수이며, c는 일반적으로 0 내지 10, 예컨대 0 내지 8, 0 내지 6, 0 내지 4 또는 0 내지 2의 수이고, d는 일반적으로 0 내지 6, 예컨대 0 내지 4 또는 0 내지 2의 수이며, M은 금속이고, y는 2 내지 5, 예컨대 2, 3 또는 4, 종종 2 또는 3의 수이며, $M^{(+)y}$는 (+)y가 양이온에 공식적으로 할당되는 전하를 나타내는 금속 양이온임). a, b, c, d 및 y의 값은 가변적일 수 있으나, 전하-균형 방정식 2(a)+c+d=b(y)를 충족하게 되며, a 또는 c 중 하나만이 0일 수 있다. 많은 실시양태에서, c는 0이 아니다. 이음이온성 포스폰산 리간드가 화합물에 존재하는 경우, 전하 균형 방정식은 2(a)+c+d+2(d)=b(y)가 된다. b의 값은 그것이 선행 방정식을 충족해야 한다는 점에서만 제한되지만, 많은 실시양태에서 b는 1 내지 4, 예컨대 1 또는 2의 수이다. 일부 실시양태에서, a는 0, 1 또는 2 (예컨대 0 또는 1)이며, c는 1 또는 2이고, d는 0, 1 또는 2 (예컨대 0 또는 1)이며, 생성물은 전하 균형이다.

[0054] 많은 실시양태에서, 하기에서와 같이 d는 0이다:

[0055] 

[0056] (여기서, R, M, y, a, b 및 c는 상기한 바와 같으며, 생성물 전하 균형 방정식은 2(a)+c=b(y)가 됨).

[0057] 종종, 상기 화학식 (II) 및 (III)의 c는 0이 아니다 (예컨대 c는 1 내지 10, 1 내지 8, 1 내지 6, 1 내지 4, 또는 1 또는 2임).

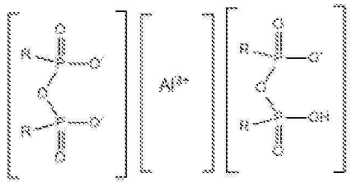
[0058] 본 개시내용의 방법에 따라, 놀랍게도, 이양이온성 또는 삼양이온성 금속을 사용하는 경우와 같은 많은 실시양태에서, 상기 화학식의 c가 0이 아니고 생성물이 관련 기술분야에 기술되어 있는 인-함유 난연제와 비교하였을 때 난연성을 제공하는 데에 더 바람직한 인 원자 대 금속 원자 (즉 P 대 M)의 비를 갖는 난연성 화합물이 생성된다는 것이 발견되었다. 예를 들어, 삼양이온성 금속 (예컨대 알루미늄) 및 이양이온성 금속 (예컨대 아연)은 각각 3-치환 및 2-치환 전하 균형 화합물을 형성하는 것으로 알려져 있다. 관련 기술분야에 나타나 있는 바와 같이, 트리스-포스포네이트 알루미늄 염 - 3:1의 인 대 알루미늄 비를 가짐 - 및 디-포스포네이트 아연염 - 2:1의 인 대 아연 비를 가짐 -은 난연제로 알려져 있다. 그러나, 본 개시내용의 피로포스폰산 리간드 형성에 따르면, 특히 상기 화학식의 c가 0이 아닌 경우, 난연성 생성물에서의 인 대 금속의 비는 더 높다. 예를 들어, 본원에서 개시되는 실시예에서 입증되는 바와 같이, 본 개시내용의 방법을 사용하는 경우, 생성되는 난연성 생성물에서의 인 대 알루미늄의 비 또는 인 대 철의 비는 4:1이었다. 그와 같은 더 높은 인 대 금속 비는 높은 효율로 이어져, 열가소성 중합체로 컴파운딩될 때 감소된 적재량을 가능하게 할 수 있다.

[0059] 소정의 특정 실시양태에서, 화학식 (III)의 y는 2이며 (즉 $M^{(+)y}$가 본원에서 기술되는 바와 같은 이양이온성 금속임), a는 0이고, b는 1이며, c는 2이다. 특정 실시양태에서, 상기 이양이온성 금속 M은 Mg, Ca 또는 Zn이다. 다른 실시양태에서, 화학식 (III)의 y는 3이며 (즉 $M^{(+)y}$가 본원에서 기술되는 바와 같은 삼양이온성 금속임), a는 1이고, b는 1이며, c는 1이다. 특정 실시양태에서, 상기 삼양이온성 금속 M은 Al, Ga, Sb, Fe, Co, B 및 Bi로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 상기 삼양이온성 금속 M은 Al, Fe, Ga, Sb 또는 B이다.

[0060] 무기 배위 화합물들이 그렇듯이, 상기한 반응의 반응 생성물 및 실험식 (II) 및 (III) 화합물들은 반응 생성물 또는 화합물이 배위 중합체, 복합체 염, 특정 원자가가 공유되는 염 등을 포함할 수 있도록 이상화된다.

[0061] 예를 들어, 많은 실시양태에서, 실험식 (II) 및 (III)은 배위 중합체의 단량체 단위 (즉 배위 내용물)를 나타내며, 그에 따라 연장된 배위 중합체 구조는 본 개시내용의 난연성 화합물을 형성한다.

[0062] 일 예에서, M이 Al이고 y가 3인 경우, 실험식 (III)의 화합물은 하기 실험식 (IIIa)에 따라 생성된다:

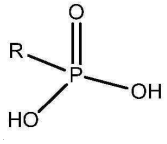
[0063] 
(IIIa)

[0064] 본원에서 나타내는 바와 같이, 실험식에서의 아래첨자 a, b 및 c의 부재는 아래첨자가 각각 1이라는 것을 표시하는 것으로, 1:1:1의 성분비 (실험식 (IIIa)의 경우, 이음이온성 피로포스폰산 리간드, 금속 원자 및 일음이온성 피로포스폰산 리간드의 1:1:1 비)를 의미한다. 이와 같은 예에서, 실험식 (IIIa)는 배위 중합체의 반복되는 단량체 단위 (즉 배위 내용물)를 나타내며, 그에 따라 연장된 배위 중합체 구조는 본 개시내용의 난연성 화합물을 형성한다.

[0065] 종종, 많은 실시양태에서 본원에서 기술되는 바와 같은 연장된 배위 중합체인 실험식 (II) 또는 (III)의 화합물은 난연성 생성물의 중량을 기준으로 적어도 75%, 85%, 90%, 95%, 98% 또는 그 이상, 또는 그 사이의 임의의 범위와 같이, 난연성 생성물의 전부, 실질적으로 전부 또는 적어도 대부분을 구성한다.

[0066] 실험식 (II) 또는 (III) (예컨대 (IIIa))의 화합물은 적어도 70%, 80%, 85%, 90%, 95%, 98% 또는 그 이상의 전환율, 예컨대 적어도 70 내지 95%의 전환율과 같은 금속 또는 금속 화합물 기준 높은 전환율로 제조될 수 있다. 이러한 특정 실시양태에서, M은 알루미늄 (즉 반응 생성물이 본원에서 기술되는 것들과 같은 알루미늄 또는 1종 이상의 알루미늄 화합물을 사용하여 제조됨) 또는 철 (즉 반응 생성물이 본원에서 기술되는 것들과 같은 철 또는 1종 이상의 철 화합물을 사용하여 제조됨)이다.

[0067] 본 발명의 방법에서 사용되는 포스폰산은 하기 화학식 (I)로 표시될 수 있다:



[0068] (I)

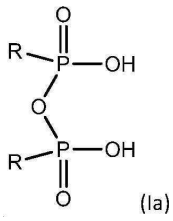
[0069] (여기서, R은 H, 알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬임). 많은 실시양태에서, R은 H, C_{1-12} 알킬, C_{6-10} 아릴, C_{7-18} 알킬아릴 또는 C_{7-18} 아릴알킬이며, 여기서 상기 알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬은 비치환되거나, 또는 할로겐, 히드록실, 아미노, C_{1-4} 알킬아미노, 디-C_{1-4} 알킬아미노, C_{1-4} 알콕시, 카르복시 또는 C_{2-5} 알콕시카르보닐에 의해 치환된다. 일부 실시양태에서, 상기 알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬은 비치환 C_{1-12} 알킬, C_6 아릴, C_{7-10} 알킬아릴 또는 C_{7-10} 아릴알킬, 예를 들어 C_{1-6} 알킬, 페닐 또는 C_{7-9} 알킬아릴이다. 일부 실시양태에서, R은 치환 또는 비치환 C_{1-6} 알킬, C_6 아릴, C_{7-10} 알킬아릴 또는 C_{7-12} 아릴알킬, 예컨대 C_{1-4} 알킬, C_6 아릴, C_{7-9} 알킬아릴 또는 C_{7-10} 아릴알킬이다. 많은 실시양태에서, R은 비치환 C_{1-12} 알킬, 예컨대 C_{1-6} 알킬이다. 많은 실시양태에서, 더 저급인 알킬 포스폰산, 예컨대 메틸-, 에틸-, 프로필-, 이소프로필-, 부틸-, t-부틸- 등이 사용된다.

[0070] 알킬로서의 R은 특정 수의 탄소를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기일 수 있으며, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실과 같은 비분지형 알킬, 그리고 이소프로필, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 에틸 헥실, t-옥틸 등과 같은 분지형 알킬이 포함된다. 예를 들어, 알킬로서의 R은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸 및 t-부틸로부터 선택될 수 있다. 많은 실시양태에서, R은 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필, 예를 들어 메틸 또는 에틸이다.

[0071] 종종, R이 아릴인 경우, 그것은 페닐이다. 알킬아릴로서의 R의 예에는 1종 이상의 알킬 기, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸 등으로부터 선택되는 기에 의해 치환된 페닐이 포함된다. 아릴알킬의 R의 예에는 예를 들어 벤질, 페네틸, 스티릴, 큐밀, 페노프로필 등이 포함된다.

[0072] 많은 실시양태에서, R은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 페닐 및 벤질로부터 선택된다.

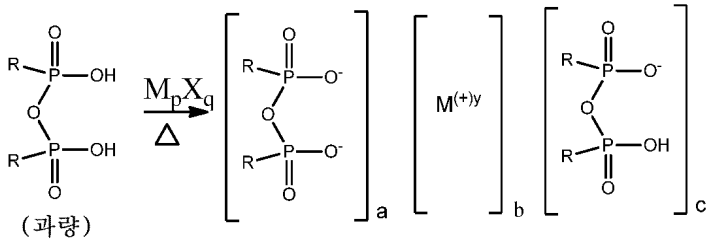
[0073] 본 발명의 방법에서 사용되는 피로포스폰산은 하기 화학식 (Ia)로 표시될 수 있다:



[0074] (Ia)

[0075] (여기서, R은 화학식 (I)에 대하여 상기에서 개시된 것과 동일함).

[0076] 피로포스폰산과 적합한 금속 화합물을 사용하는 일반적인 반응식은 하기와 같이 표시될 수 있다:



[0077] (과량)

[0078] (여기서, R, M, X, p, q, y, a, b 및 c는 본원에서 기술되는 바와 같음).

[0079] 본 개시내용의 방법은 포스폰산 및/또는 피로포스폰산의 혼합물이 반응 온도에서 용융된 상태로 존재하는 한, 1종을 초과하는 포스폰산, 1종을 초과하는 피로포스폰산, 또는 포스폰산과 피로포스폰산의 조합을 사용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 포스폰산 또는 피로포스폰산은 제자리에서 생성된다. 예를 들어, 포스폰산 또는 피로

포스폰산은 예컨대 더 고급 올리고머 포스폰산 및/또는 고리형 포스폰산 무수물 개시 물질의 가수분해에 의해 제조될 수 있다.

[0080] 본원에서 사용될 때, "적합한 금속 화합물" 등은 화학식 $M_p^{(+)y}X_q$의 화합물을 지칭하며, 여기서 M은 다가양이온을 형성할 수 있는 금속, 예컨대 2+, 3+, 4+ 또는 5+, 통상적으로는 2+, 3+ 또는 4+의 양이온을 형성하는 금속이고, X는 금속 M과의 전하 균형 화합물을 제공하는 임의의 음이온이다. X의 적합한 예에는 금속 M과 함께 옥시드, 할라이드, 알콕시드, 히드록시드, 카르보네이트, 카르복실레이트 및 포스포네이트를 형성하는 음이온이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. p 및 q의 값은 전하 균형 금속 화합물, 예를 들어 알루미나 Al_2O_3를 제공한다. 일부 실시양태에서는, 비치환 금속 M이 본원에서 기술되는 바와 같이 사용된다. 적합한 금속 (M)의 예에는 Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ge, B, Al, Si, Ti, Cu, Fe, Co, Ga, Bi, Mn, Sn 또는 Sb가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일부 실시양태에서, M은 Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ga, B, Al, Si, Ti, Cu, Fe, Sn 또는 Sb로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, M은 Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, B, Al, Si, Ti, Fe, Sn 또는 Sb로부터 선택되며, 예를 들어 M은 Mg, Zn, Ca, Fe 또는 Al일 수 있다.

[0081] 적합한 금속 화합물에는 금속-산소 결합, 금속-질소 결합, 금속-할로겐 결합, 금속-수소 결합, 금속-인 결합, 금속 황 결합, 금속 붕소 결합 등을 갖는 화합물, 예를 들어 Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ge, B, Al, Si, Ti, Cu, Fe, Co, Ga, Bi, Mn, Sn 또는 Sb의 옥시드, 할라이드, 알콕시드, 히드록시드, 카르복실레이트, 카르보네이트, 포스포네이트, 포스피네이트, 포스포나이트, 포스페이트, 포스파이트, 니트레이트, 니트라이트, 보레이트, 히드리드, 술포네이트, 술페이트, 술피드 등, 예를 들어 Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ga, B, Al, Si, Ti, Cu, Fe, Sn 또는 Sb의 옥시드, 히드록시드, 할라이드 또는 알콕시드; 예컨대 Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, B, Al, Si, Ti, Fe, Sn 또는 Sb의 옥시드, 히드록시드, 할라이드 또는 알콕시드, 예를 들어 Mg, Zn, Ca, Fe 또는 Al의 옥시드, 히드록시드, 할라이드 또는 알콕시드가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0082] 일부 실시양태에서, 상기 금속 또는 적합한 금속 화합물의 금속 M은 알루미늄 또는 철이다. 일부 실시양태에서, 적합한 금속 화합물은 알루미늄의 할라이드, 옥시드, 히드록시드, 알콕시드, 카르보네이트, 카르복실레이트 및 포스포네이트로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 적합한 금속 화합물은 알루미늄의 할라이드, 옥시드, 히드록시드 및 알콕시드로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 적합한 금속 화합물은 알루미나, 알루미늄 트리클로라이드, 알루미늄 트리히드록시드, 알루미늄 이소프로폭시드, 알루미늄 카르보네이트 및 알루미늄 아세테이트로부터 선택된다. 다른 실시양태에서, 적합한 금속 화합물은 철의 할라이드, 옥시드, 알콕시드, 카르보네이트 및 아세테이트로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 적합한 금속 화합물은 철(III) 옥시드, 철(III) 클로라이드, 철(III) 이소프로폭시드 및 철(III) 아세테이트로부터 선택된다.

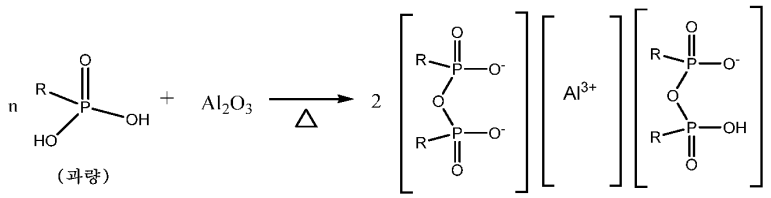
[0083] 특정 실시양태에서, R은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 또는 부틸이며, M은 Al, Fe, Zn 또는 Ca이다. 다른 실시양태에서, X는 산소, 히드록시, 알콕시 또는 할로겐이다.

[0084] 본원에서 기술되는 바와 같은 반응은 반드시는 아니지만 감압 또는 진공하에서 전개될 수 있다.

[0085] 종종 슬러리로 나타나는 본원에서 기술되는 반응으로부터 형성되는 생성물 반응 혼합물은 액체 (예컨대 물)와 조합된 후, 형성되었을 수 있는 임의의 덩어리를 붕괴시키기 위하여 원하는 대로 교반될 수 있다. 고체 생성물은 여과에 의해 단리되고, 임의로 세척 및 건조됨으로써, 분말 또는 소형 입자 형태의 생성물을 수득할 수 있다. 일부 경우에서, 생성물은 입자 크기를 정제하기 위하여 체질될 수 있다.

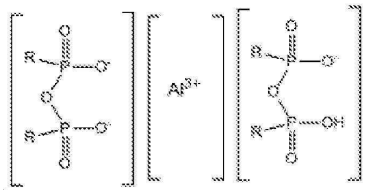
[0086] 본원에서 기술되는 바와 같은 반응은 임의로 시딩 물질에 의해 촉진될 수 있다. 예를 들어, 시딩 물질의 사용은 난연성 생성물로의 전환을 달성하기 위한 시간을 감소시킬 수 있으며, 생성물의 물리적 특징에 있어서의 일관성 증가로 이어질 수 있다. 종종, 시딩 물질은 반응 온도로의 가열시 또는 그 후에 반응 혼합물에 첨가된다. 일부 실시양태에서, 시딩 물질은 본 개시내용의 방법에 따라 제조되는 난연성 물질, 예컨대 본원에서 기술되는 바와 같은 실험식 (II), (III) 또는 (IIIa)의 난연성 화합물을 포함한다. 시딩 물질은 원하는 입자 크기를 가지도록 선택되거나 정제될 수 있다.

[0087] 일부 실시양태에서, 적합한 금속 화합물은 알루미나이며, 난연성 물질은 하기와 같이 제조된다:



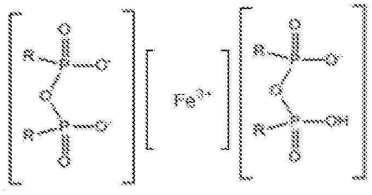
[0088]

[0089] 일 예에서는, C_1-C_{12} 알킬 포스폰산 (예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, 부틸 또는 t-부틸 포스폰산)과 같은 포스폰산이 용융시 (예컨대 질소하에서) 교반하면서 그의 융점인 105℃로, 또는 그것을 초과하여, 예컨대 115℃, 125℃, 140℃, 150℃, 160℃, 180℃, 200℃, 220℃ 또는 240℃, 또는 그 이상으로 가열된다. Al의 옥시드, 히드록시드, 할라이드, 알콕시드, 카르보네이트 또는 카르복실레이트, 예컨대 알루미나, 알루미늄 트리클로라이드, 알루미늄 트리히드록시드, 알루미늄 이소프로폭시드, 알루미늄 카르보네이트 또는 알루미늄 아세테이트가 교반하면서 본원에서 기술되는 바와 같은 포스폰산 대 금속 화합물의 몰비, 예컨대 5:1 이상, 10:1 이상 또는 15:1 이상과 같은 화학량론적 과량의 포스폰산에 첨가된다. 통상적으로, 반응이 진행되면서 슬러리가 형성되며, 예컨대 여과, 세척 등에 의해 고체 난연성 생성물이 단리됨으로써, 분말 또는 소형 입자 형태의 생성물을 수득할 수 있다. 고체 생성물을 단리하기 전에, 과량 포스폰산의 융점 초과 또는 이상으로 생성물 반응 혼합물을 냉각하는 것, 및 액체, 예컨대 물과 조합하는 것과 같은 생성물 반응 혼합물에 대한 추가적인 후처리가 수행되고, 임의로 상기한 바와 같이 교반될 수 있다. 고체 난연성 생성물은 여과에 의해 단리된 후, 임의로 추가적인 용매를 사용하여 세척되고, 건조됨으로써, 분말 또는 소형 입자 형태의 생성물을 수득할 수 있다. 난연성 생성물은 하기의 실험식에 따라 4:1 비로 인 및 알루미늄을 함유한다:



[0090]

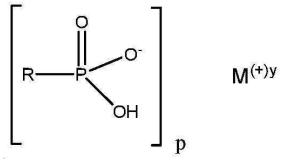
[0091] 다른 예에서는, 철 또는 적합한 철 화합물, 예컨대 철의 할라이드, 옥시드, 알콕시드, 카르보네이트 또는 아세테이트, 예를 들어 철(III) 옥시드, 철(III) 클로라이드, 철(III) 이소프로폭시드 또는 철(III) 아세테이트를 사용하여 바로 위에서 기술된 예가 수행된다. 난연성 생성물은 하기의 실험식에 따라 4:1 비로 인 및 철을 함유한다:



[0092]

[0093] 종종, 상기 실험식의 화합물 (많은 실시양태에서 본원에서 기술되는 바와 같은 연장된 배위 중합체임)은 난연성 생성물의 중량을 기준으로 적어도 75%, 85%, 90%, 95%, 98% 또는 그 이상, 또는 그 사이의 임의의 범위와 같이, 난연성 생성물의 전부, 실질적으로 전부 또는 적어도 대부분을 구성한다.

[0094] 일부 실시양태에서, 적합한 금속 화합물은 금속 포스포네이트 염이다. 상기 금속 포스포네이트 염 중 금속은 본원에서 기술되는 바와 같은 금속 M일 수 있다. 적합한 금속 화합물은 하기 화학식의 금속 포스포네이트 염일 수 있다:



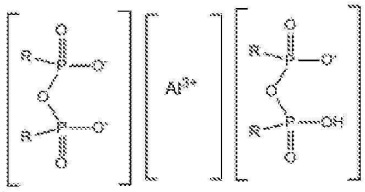
[0095]

[0096] (여기서, R 및 M은 상기한 바와 같으며, p는 2 내지 5, 예컨대 2, 3 또는 4의 수이고, y는 2 내지 5, 예컨대 2,

3 또는 4의 수이며, 그에 따라 $M^{(+)y}$는 금속 양이온이고, 여기서 (+)y는 형식적으로 양이온에 할당되는 전하를 나타냄). 통상적으로, 상기 금속 포스포네이트 염은 전하 균형이다 (즉 p=y임). 금속 포스포네이트 염은 관련 기술분야에 알려져 있는 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0097] 일부 실시양태에서, 금속 포스포네이트 염은 포스폰산용 용매 (예컨대 물)을 사용한 개시 금속 화합물과 포스폰산의 반응으로부터 제조된다. 상기 개시 금속 화합물은 본원에서 기술되는 적합한 금속 화합물에 따른 화합물일 수 있다. 일부 실시양태에서, 개시 금속 화합물과 포스폰산은 실온 또는 그 부근의 온도, 또는 약 0 내지 약 20℃ 범위의 온도에서 반응된다. 생성되는 금속 포스포네이트 염은 이후 본원 발명의 방법에 따른 적합한 금속 화합물로 사용될 수 있다.

[0098] 예를 들어, 알킬 포스폰산, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, 부틸 또는 t-부틸 포스폰산과 같은 포스폰산과 용매 (예컨대 물)는 교반됨으로써 균질 용액을 형성할 수 있다. 임의의 편리한 물 대 포스폰산 비, 예를 들어 중량을 기준으로 10:1 내지 1:10, 더욱 통상적으로는 5:1 내지 1:5가 사용될 수 있는데, 2:1 내지 1:2 혼합물을 사용하여 우수한 결과가 달성되었다. 용액은 예컨대 약 0 내지 약 20℃ 범위로 냉각될 수 있으며, 금속 옥시드, 할라이드, 알콕시드 또는 히드록시드와 같은 개시 금속 화합물이 포스폰산과의 반응을 위하여 첨가된다. 금속 포스포네이트 염이 형성되며, 이후 그것은 본원 개시 방법에 따른 적합한 금속 화합물로 사용된다. 예를 들어, 별도의 반응기에서, 몰 과량의 본원에서 기술되는 바와 같은 포스폰산 (예컨대 금속 포스포네이트 염 대비 5:1 몰비의 포스폰산)이 용융된 상태로 사전가열된 후, 난연성 생성물을 형성시키기 위하여 금속 포스포네이트 염과 반응된다. 적합한 금속 화합물로서 알루미늄 포스포네이트 염을 포함하는 실시양태에서, 난연성 생성물은 하기의 실험식에 따라 4:1의 인 대 알루미늄 비로 인 및 알루미늄을 함유한다:

[0099] 

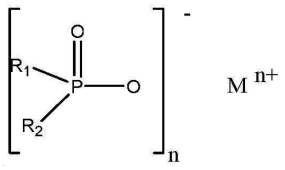
[0100] 종종, 상기 실험식의 화합물 (많은 실시양태에서 본원에서 기술되는 바와 같은 연장된 배위 중합체임)은 난연성 생성물의 중량을 기준으로 적어도 75%, 85%, 90%, 95%, 98% 또는 그 이상, 또는 그 사이의 임의의 범위와 같이, 난연성 생성물의 전부, 실질적으로 전부 또는 적어도 대부분을 구성한다.

[0101] 본 발명의 난연제는 관련 기술분야에 알려져 있는 바와 같은 다양한 다른 난연제 및/또는 상승작용제 또는 난연성 아주반트와 함께 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 난연제는 하기로부터 선택되는 1종 이상의 물질과 배합될 수 있다: 카본 블랙, 흑연, 탄소 나노튜브, 실록산, 폴리실록산; 폴리페닐렌 에테르 (PPE), 포스핀 옥시드 및 폴리포스핀 옥시드, 예컨대 벤질계 포스핀 옥시드, 폴리벤질계 포스핀 옥시드 등; 멜라민, 멜라민 유도체 및 멜라민 축합 생성물, 멜라민 염 예컨대 비제한적으로 멜라민 시아누레이트, 멜라민 보레이트, 멜라민 포스페이트, 멜라민 금속 포스페이트, 멜람, 멜렘, 멜론 등; 점토를 포함한 무기 화합물, 금속 염 예컨대 히드록시드, 옥시드, 옥시드 히드레이트, 보레이트, 카르보네이트, 술페이트, 포스페이트, 포스파이트, 하이포포스파이트, 실리케이트, 혼합 금속 염 등, 예컨대 활석 및 기타 마그네슘 실리케이트, 칼슘 실리케이트, 알루미노실리케이트, 중공 튜브로서의 알루미노실리케이트 (드라고나이트(DRAGONITE)), 칼슘 카르보네이트, 마그네슘 카르보네이트, 바륨 술페이트, 칼슘 술페이트, 할로이사이트(HALLOYSITE) 또는 붕소 포스페이트, 칼슘 몰리브데이트, 박리형(exfoliated) 버미큘라이트, 아연 스탄네이트, 아연 히드록시스탄네이트, 아연 술피드 및 아연 보레이트, 아연 몰리브데이트 (또는 그의 복합체, 예컨대 켐가드(Kemgard) 911B), 아연 몰리브데이트/마그네슘 히드록시드 복합체 (예컨대 켐가드 MZM), 아연 몰리브데이트/마그네슘 실리케이트 복합체 (켐가드 911C), 칼슘 몰리브데이트/아연 복합체 (예컨대 켐가드 911A), 아연 포스페이트 (또는 그의 복합체, 예컨대 켐가드 981), 마그네슘 옥시드 또는 마그네슘 히드록시드, 알루미늄 옥시드, 알루미늄 옥시드 히드록시드 (보에마이트), 알루미늄 트리히드레이트, 실리카, 주석 옥시드, 안티모니 옥시드 (III 및 V) 및 안티모니 옥시드 히드레이트, 티타늄 옥시드, 그리고 아연 옥시드 또는 아연 옥시드 히드레이트, 지르코늄 옥시드 및/또는 지르코늄 히드록시드 등.

[0102] 달리 특정되지 않는 한, 본 출원의 문맥에서, 금속 포스페이트, 멜라민 포스페이트, 멜라민 금속 포스페이트 등에서와 같이 "포스페이트 염"에서 성분으로 사용될 때의 "포스페이트"라는 용어는 포스페이트, 히드로겐 포스페이트, 디히드로겐 포스페이트, 피로포스페이트, 폴리포스페이트, 또는 인산 축합 생성물 음이온 또는 다가음이온을 지칭한다.

[0103] 마찬가지로, 달리 특정되지 않는 한, 본 출원의 문맥에서, 금속 포스파이트 등에서와 같이 "포스파이트 염"에서 성분으로 사용될 때의 "포스파이트"라는 용어는 포스파이트 또는 히드로겐 포스파이트를 지칭한다.

[0104] 본 발명의 난연제는 할로겐화 난연제, 알킬 또는 아릴 포스핀 옥시드 난연제, 알킬 또는 아릴 포스페이트 난연제, 알킬 또는 아릴 포스포네이트, 알킬 또는 아릴 포스피네이트, 및 알킬 또는 아릴 포스핀산의 염과 같은 다른 난연제와도 배합될 수 있다. 일부 실시양태에서, 난연제는 본 개시내용에 따른 난연제와 하기 화학식 포스핀산 염 (예컨대 알루미늄 트리스(디알킬포스피네이트))의 혼합물을 포함한다:

[0105] 

[0106] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 본원에서 기술되는 바와 같은 R에 따른 기일 수 있으며, M은 본원에서 기술되는 바와 같은 금속 (예컨대 Al 또는 Ca)이고, n은 2 내지 7, 예컨대 2 내지 4, 종종 2 또는 3인 수이다.

[0107] 많은 실시양태에서, 본 개시내용에 따른 난연성 중합체 조성물은 (i) 중합체, (ii) 본 개시내용의 난연성 물질 및 (iii) 1종 이상의 추가적인 난연제 및/또는 1종 이상의 상승작용제 또는 난연성 아주반트를 포함한다.

[0108] 예를 들어, 일부 실시양태에서, 상기 난연성 중합체 조성물은 1종 이상의 추가적인 난연제, 예컨대 할로겐화 난연제, 포스핀 옥시드 난연제, 알킬 또는 아릴 포스포네이트, 또는 알킬 또는 아릴 포스피네이트의 염, 예컨대 알루미늄 트리스(디알킬포스피네이트) 예컨대 알루미늄 트리스(디에틸포스피네이트)를 포함한다.

[0109] 일부 실시양태에서, 난연성 중합체 조성물은 1종 이상의 상승작용제 또는 난연성 아주반트, 예컨대 멜라민, 멜라민 유도체 및 멜라민 축합 생성물 (예컨대 멜람, 멜렘, 멜론), 멜라민 염, 포스핀 옥시드 및 폴리포스핀 옥시드, 금속 염 예컨대 히드록시드, 옥시드, 옥시드 히드레이트, 보레이트, 포스페이트, 포스포네이트, 포스파이트, 실리케이트 등, 예컨대 알루미늄 히드로겐 포스파이트, 멜렘 또는 멜라민 금속 포스페이트, 예컨대 멜라민 금속 포스페이트를 포함하며, 여기서 금속은 알루미늄, 마그네슘 또는 아연을 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 1종 이상의 추가적인 난연제, 상승작용제 또는 난연성 아주반트는 알루미늄 트리스(디알킬포스피네이트), 알루미늄 히드로겐 포스파이트, 메틸렌-디페닐포스핀 옥시드-치환된 폴리아릴 에테르, 크실릴렌비스(디페닐포스핀 옥시드), 4,4'-비스(디페닐포스피닐메틸)-1,1'-비페닐, 에틸렌 비스-1,2-비스-(9,10-디히드로-9-옥시-10-포스파페난트렌-10-옥시드)에탄, 멜렘, 멜람, 멜론 또는 디멜라민 아연 피로포스페이트를 포함한다.

[0110] 특정 실시양태는 무할로겐 중합체 조성물을 제공한다. 그와 같은 실시양태에서, 할로겐 함유 난연제 또는 상승작용제는 가능한 한 많이 배제되게 된다.

[0111] 본 개시내용의 난연성 물질은 본 발명의 난연제 중량 대 추가적인 난연제, 상승작용제 및/또는 아주반트 총 중량을 기준으로 100:1 내지 1:100의 범위로 추가적인 난연제, 상승작용제 또는 아주반트와 조합될 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 개시내용의 난연성 물질은 본 발명의 난연제 중량 대 추가적인 난연제, 상승작용제 및/또는 아주반트의 총 중량을 기준으로 10:1 내지 1:10의 범위, 예를 들어 7:1 내지 1:7, 6:1 내지 1:6, 4:1 내지 1:4, 3:1 내지 1:3 및 2:1 내지 1:2 범위의 중량비로 존재한다. 본 발명의 난연제는 종종 예컨대 본 발명의 난연성 물질 중량 대 추가적인 난연제, 상승작용제 및/또는 아주반트의 총 중량을 기준으로 10:1 내지 1.2:1의 비 또는 7:1 내지 2:1 비의 조합의 주 성분이지만, 예컨대 1:10 내지 1:1.2의 비 또는 1:7 내지 1:2의 비로서 본 발명의 물질이 혼합물의 부차 성분일 수도 있다.

[0112] 본 발명의 열적으로 안정한 난연제는 분해되거나 중합체의 물리적 특성에 부정적인 영향을 받지 않으면서 고온 폴리아미드 및 폴리테레프탈레이트 에스테르와 같은 고온에서의 열가소성 중합체에 컴파운딩될 수 있으며, 난연 활성이 뛰어나다. 본 발명의 난연제는 다른 중합체에서, 다른 상승작용제와 함께, 그리고 통상적인 중합체 첨가제와 함께 사용될 수 있다.

[0113] 본 발명의 난연성 조성물 중 중합체는 관련 기술분야에 알려져 있는 임의의 중합체, 예컨대 폴리올레핀 단독중합체 및 공중합체, 고무, 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 포함한 폴리에스테르, 에폭시 수지, 폴리우레탄, 폴리술폰, 폴리이미드, 폴리페닐렌 에테르, 스티렌계 중합체 및 공중합체, 폴리카르보네이트, 아크릴 중합체, 폴리아미드, 폴리아세탈 및 생분해성 중합체일 수 있다. 서로 다른 중합체들의 혼합물, 예컨대 폴리페닐렌 에테르/스티렌계 수지 블렌드, 폴리비닐 클로라이드/아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 (ABS) 또는 다른 충격 개질 중합체,

예컨대 메타크릴로니트릴 및 α-메틸스티렌 함유 ABS, 그리고 폴리에스테르/ABS 또는 폴리카르보네이트/ABS 및 폴리에스테르 또는 폴리스티렌 더하기 일부 다른 충격 개질제가 사용될 수도 있다. 그와 같은 중합체들은 시중에서 구입가능하거나, 또는 관련 기술분야에 잘 알려져 있는 수단에 의해 제조된다.

[0114] 본 발명의 난연제는 고온에서 처리 및/또는 사용되는 열가소성 중합체, 예를 들어 고충격 폴리스티렌 (HIPS)을 포함한 스티렌계 중합체, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리페닐렌 에테르 등에서 특히 유용하다.

[0115] 예를 들어, 중합체는 폴리에스테르-시리즈 수지, 스티렌계 수지, 폴리아미드-시리즈 수지, 폴리카르보네이트-시리즈 수지, 폴리페닐렌 옥시드-시리즈 수지, 비닐-시리즈 수지, 올레핀계 수지, 아크릴계 수지, 에폭시 수지 또는 폴리우레탄일 수 있다. 중합체는 열가소성 또는 열경화성 수지일 수 있으며, 강화된 것, 예컨대 유리 강화된 것일 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합체는 열가소성 폴리우레탄이다. 일부 실시양태에서, 중합체는 열경화성 에폭시 수지이다. 1종을 초과하는 중합체 수지가 존재할 수도 있다. 특정 실시양태에서, 중합체는 조작된 중합체, 예컨대 열가소성이거나 강화된 열가소성 중합체, 예컨대 유리 강화된 열가소성 중합체, 예컨대 임의로 유리 충전된 폴리에스테르, 에폭시 수지 또는 폴리아미드, 예를 들어 유리-충전된 폴리에스테르 예컨대 유리 충전된 폴리알킬렌 테레프탈레이트 또는 유리 충전된 폴리아미드이다.

[0116] 폴리에스테르-시리즈 수지에는 예를 들어 디카르복실산 성분 및 디올 성분의 중축합, 및 히드록시카르복실산 또는 락톤 성분의 중축합에 의해 수득되는 호모폴리에스테르 및 코폴리에스테르, 예를 들어 방향족 포화 폴리에스테르-시리즈 수지, 예컨대 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트가 포함된다.

[0117] 폴리아미드 (PA)-시리즈 수지에는 디아민 및 디카르복실산으로부터 유래하는 폴리아미드; 필요에 따라 디아민 및/또는 디카르복실산과의 조합으로 아미노카르복실산으로부터 수득되는 폴리아미드; 그리고 필요에 따라 디아민 및/또는 디카르복실산과의 조합으로 락탐으로부터 유래하는 폴리아미드가 포함된다. 폴리아미드에는 또한 적어도 2종의 서로 다른 종류의 폴리아미드 구성 성분으로부터 유래하는 코폴리아미드가 포함된다. 폴리아미드-시리즈 수지의 예에는 지방족 폴리아미드 예컨대 PA 46, PA 6, PA 66, PA 610, PA 612, PA 11 및 PA 12, 방향족 디카르복실산, 예컨대 테레프탈산 및/또는 이소프탈산 및 지방족 디아민, 예컨대 헥사메틸렌디아민 또는 노나메틸렌디아민으로부터 수득되는 폴리아미드, 및 방향족 및 지방족 디카르복실산 모두, 예컨대 테레프탈산 및 아디프산 모두, 그리고 지방족 디아민, 예컨대 헥사메틸렌디아민 등으로부터 수득되는 폴리아미드가 포함된다. 이들 폴리아미드는 단독 또는 조합으로 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합체는 PA 6를 포함한다. 일부 실시양태에서, 중합체는 PA 66을 포함한다. 일부 실시양태에서, 중합체는 폴리프탈아미드를 포함한다.

[0118] 적어도 280℃의 융점을 갖는 폴리아미드는 예컨대 고온에서 뛰어난 치수 안정성을 가지며 매우 우수한 난연 특성을 갖는 전기 및 전자공학 산업용 성형 물품의 제조를 가능하게 하는 성형 조성물을 제조하는 데에 광범위하게 사용되고 있다. 이와 같은 유형의 성형 조성물은 예를 들어 전자공학 산업에서 소위 표면 탑재 기술 SMT에 따른 인쇄 회로 기판상에 탑재되는 부품을 제조하는 데에 요구되고 있다. 이와 같은 적용분야에서, 상기 부품은 치수 변화 없이 짧은 시간 기간 동안 270℃까지의 온도를 견뎌야 한다.

[0119] 그와 같은 고온 폴리아미드에 폴리아미드 4,6과 같이 알킬 디아민 및 디산으로부터 제조되는 특정 폴리아미드가 포함되기는 하지만, 많은 고온 폴리아미드는 방향족 및 반-방향족 폴리아미드, 즉 방향족 기를 포함하는 단량체로부터 유래하는 단독중합체, 공중합체, 삼원중합체 또는 더 고급의 중합체이다. 단일 방향족 또는 반-방향족 폴리아미드가 사용될 수 있거나, 또는 방향족 및/또는 반-방향족 폴리아미드들의 블렌드가 사용된다. 상기 폴리아미드 및 폴리아미드 블렌드가 지방족 폴리아미드를 포함한 다른 중합체와 블렌딩되는 것 또한 가능하다.

[0120] 이러한 고온 방향족 또는 반-방향족 폴리아미드의 예로는 폴리아미드 4T, 폴리(m-크실릴렌 아디프아미드) (폴리아미드 MXD,6), 폴리(도데카메틸렌 테레프탈아미드) (폴리아미드 12,T), 폴리(데카메틸렌 테레프탈아미드) (폴리아미드 10,T), 폴리(노나메틸렌 테레프탈아미드) (폴리아미드 9,T), 헥사메틸렌 아디프아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드 코폴리아미드 (폴리아미드 6,T/6,6), 헥사메틸렌 테레프탈아미드/2-메틸펜타메틸렌 테레프탈아미드 코폴리아미드 (폴리아미드 6,T/D,T); 헥사메틸렌 아디프아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 이소프탈아미드 코폴리아미드 (폴리아미드 6,6/6,T/6,I); 폴리(카프로락탐-헥사메틸렌 테레프탈아미드) (폴리아미드 6/6,T); 헥사메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 이소프탈아미드 (6,T/6,I) 공중합체 등이 포함된다.

[0121] 이에 따라, 본 발명의 특정 실시양태는 고온, 예컨대 280℃ 이상, 300℃ 이상, 일부 실시양태에서는 320℃ 이상, 예컨대 280 내지 340℃에서 용융되는 폴리아미드, 예컨대 폴리아미드 4,6, 및 상기한 방향족 및 반-방향족 폴리아미드를 포함하는 조성물, 고온 폴리아미드 및 본 발명의 난연성 물질을 포함하는 물품, 상기 조성물의

제조 방법, 및 상기 물품의 성형 방법에 관한 것이다.

[0122] 본원에서 기술되는 바와 같이, 본 개시내용의 많은 실시양태에서, 난연성 중합체 조성물은 (i) 중합체, (ii) 본 개시내용의 난연제 및 (iii) 1종 이상의 추가적인 난연제 및/또는 1종 이상의 상승작용제 또는 난연성 아주반트를 포함한다. 따라서, 난연제 (ii) 단독이 중합체 시스템에서 뛰어난 활성을 나타내기는 하지만, (iii) 다른 난연제, 상승작용제 및 아주반트로부터 선택되는 1종 이상의 화합물과의 조합으로 그것이 사용될 수도 있다. 대표적인 화합물 (iii)에는 할로겐화 난연제, 알킬 또는 아릴 포스핀 옥시드, 알킬 또는 아릴 폴리포스핀 옥시드, 알킬 또는 아릴 포스페이트, 알킬 또는 아릴 포스포네이트, 알킬 또는 아릴 포스피네이트, 알킬 또는 아릴 포스핀산의 염, 카본 블랙, 흑연, 탄소 나노튜브, 실록산, 폴리실록산, 폴리페닐렌 에테르, 멜라민, 멜라민 유도체, 멜라민 축합 생성물, 멜라민 염, 금속 히드록시드, 금속 옥시드, 금속 옥시드 히드레이트, 금속 보레이트, 금속 카르보네이트, 금속 술페이트, 금속 포스페이트, 금속 포스포네이트, 금속 포스파이트, 금속 하이포포스파이트, 금속 실리케이트, 및 혼합 금속 염이 포함된다. 예를 들어, 1종 이상의 화합물 (iii)은 알루미늄 트리스(디알킬포스피네이트), 알루미늄 히드로겐 포스파이트, 벤질계 포스핀 옥시드, 폴리벤질계 포스핀 옥시드, 멜람, 멜렘, 멜론, 멜라민 포스페이트, 멜라민 금속 포스페이트, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 보레이트, 활석, 점토, 칼슘 실리케이트, 알루미노실리케이트, 중공 튜브로서의 알루미노실리케이트, 칼슘 카르보네이트, 마그네슘 카르보네이트, 바륨 술페이트, 칼슘 술페이트, 붕소 포스페이트, 칼슘 몰리브데이트, 박리형 버미큘라이트, 아연 스탄네이트, 아연 히드록시스탄네이트, 아연 술피드, 아연 보레이트, 아연 몰리브데이트, 아연 포스페이트, 마그네슘 옥시드, 마그네슘 히드록시드, 알루미늄 옥시드, 알루미늄 옥시드 히드록시드, 알루미늄 트리히드레이트, 실리카, 주석 옥시드, 안티모니 옥시드 (III 및 V), 안티모니 (III 및 V) 옥시드 히드레이트, 티타늄 옥시드, 아연 옥시드, 아연 옥시드 히드레이트, 지르코늄 옥시드 및 지르코늄 히드록시드로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 1종 이상의 화합물 (iii)은 알루미늄 트리스(디메틸포스피네이트), 알루미늄 트리스(디에틸포스피네이트), 알루미늄 트리스(디프로필포스피네이트), 알루미늄 트리스(디부틸포스피네이트), 메틸렌-디페닐포스핀 옥시드-치환된 폴리아릴 에테르, 크실릴렌비스(디페닐포스핀 옥시드), 1,2-비스-(9,10-디히드로-9-옥시-10-포스파페난트렌-10-옥시드)에탄, 4,4'-비스(디페닐포스피닐메틸)-1,1'-비페닐, 멜람, 멜렘, 멜론 및 디멜라민 아연 피로포스페이트로부터 선택될 수 있다.

[0123] 일부 실시양태에서, 난연성 상승작용제는 멜람, 멜렘, 멜론, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 폴리포스페이트 및 멜라민-폴리(금속 포스페이트) (예컨대 멜라민-폴리(아연 포스페이트) (사파이어 400))로부터 선택되는 물질을 포함한다. 일부 실시양태에서, 상승작용제는 트리아진-기재 화합물, 예컨대 트리클로로트리아진, 피페라진 및 모르폴린의 반응 생성물, 예컨대 폴리-[2,4-(피페라진-1,4-일)-6-(모르폴린-4-일)-1,3,5-트리아진]/피페라진 (MCA® PPM 트리아진 HF)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 상승작용제는 금속 하이포포스파이트, 예컨대 알루미늄 하이포포스파이트 (예컨대 이탈매치 포스라이트(Italmatch Phoslite)® IP-A)를 포함한다. 일부 실시양태에서, 상승작용제는 유기 포스피네이트, 예컨대 알루미늄 디알킬포스피네이트, 예컨대 알루미늄 디에틸포스피네이트 (엑솔리트(Exolit) OP)를 포함한다.

[0124] 일부 실시양태에서, 난연성 중합체 조성물은 히드로탈사이트 점토, 금속 보레이트, 금속 옥시드 및 금속 히드록시드로부터 선택되는 1종 이상의 화합물, 예컨대 금속이 아연 또는 칼슘인 금속 보레이트, 금속 옥시드 및 금속 히드록시드를 포함한다.

[0125] 중합체 조성물 중 본 발명의 난연제의 농도는 당연히 최종 중합체 조성물에서 발견되는 난연제, 중합체 및 다른 성분들의 정확한 화학적 조성에 따라 달라진다. 예를 들어, 중합체 배합물의 유일한 난연성 성분으로 사용되는 경우, 본 발명의 난연제는 최종 조성물의 총 중량의 중량을 기준으로 1 내지 50%, 예컨대 1 내지 30%의 농도로 존재할 수 있다. 통상적으로, 유일한 난연제로 사용되는 경우, 적어도 2%, 예를 들어 3% 이상, 5% 이상, 10% 이상, 15% 이상, 20% 이상 또는 25% 이상의 본 발명의 물질이 존재하게 된다. 많은 실시양태에서, 본 발명의 난연제는 45% 이하의 양으로 존재하는 반면, 다른 실시양태에서, 본 발명의 난연제의 양은 중합체 조성물 중 40% 이하, 예컨대 35% 이하이다. 다른 난연제 또는 난연성 상승작용제와의 조합으로 사용되는 경우, 더 적은 본 발명의 물질이 필요할 수 있다.

[0126] 어떠한 공지의 컴파운딩 기술도 본 개시내용의 난연성 중합체 조성물을 제조하는 데에 사용될 수 있는데, 예를 들어 난연제는 블렌딩, 압출, 섬유 또는 필름 형성 등에 의해 용융된 중합체에 도입될 수 있다. 일부 경우에서, 난연제는 중합체 형성 또는 경화 시점에 중합체에 도입되는데, 예를 들어 본 발명의 난연제는 가교결합 전에 폴리우레탄 예비중합체에 첨가될 수 있거나, 또는 폴리아미드 형성 전에 폴리아민 또는 알킬-폴리카르복실 화합물에, 또는 경화 전에 에폭시 혼합물에 그것이 첨가될 수 있다.

[0127] 본 발명의 난연성 중합체 조성물은 종종 관련 기술분야에서 빈번하게 만나게 되는 일반적인 안정화제 또는 기타 첨가제들 중 1종 이상, 예컨대 페놀계 산화방지제, 차폐 아민 광 안정화제 (HALS), 자외선 흡수제, 포스파이트, 포스포나이트, 지방산의 알칼리성 금속 염, 히드로탈사이트, 금속 옥시드, 보레이트, 에폭시화된 대두 오일, 히드록실아민, 3급 아민 옥시드, 락톤, 3급 아민 옥시드의 열 반응 생성물, 티오상승작용제, 염기성 공동-안전화제, 예를 들어 멜라민, 멜렘 등, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 트리알릴 시아누레이트, 우레아 유도체, 히드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 히드로탈사이트, 고급 지방산의 알칼리 금속 염 및 알칼리토 금속 염, 예를 들어 Ca 스테아레이트, 칼슘 스테아로일 락테이트, 칼슘 락테이트, Zn 스테아레이트, Zn 옥토에이트, Mg 스테아레이트, Na 리시놀레에이트 및 K 팔미테이트, 안티모니 피로카테콜레이트 또는 아연 피로카테콜레이트, 핵화제, 정화제 등을 함유하게 된다.

[0128] 다른 첨가제, 예를 들어 가소제, 윤활제, 에멀션화제, 색소, 염료, 광학 증백제, 기타 방염제, 대전방지제, 발포제, 점적-방지제, 예컨대 PTFE 등이 존재할 수도 있다.

[0129] 임의로, 중합체는 충전제 및 강화제, 예를 들어 칼슘 카르보네이트, 실리케이트, 유리 섬유, 활석, 카올린, 운모, 바륨 술페이트, 금속 옥시드 및 히드록시드, 카본 블랙 및 흑연을 포함할 수 있다. 충전제 또는 강화제가 최종 조성물의 중량을 기준으로 50 중량%를 초과하는 농도로 존재하는 배합물을 포함하여, 그와 같은 충전제 및 강화제는 종종 비교적 높은 농도로 존재할 수 있다. 더 통상적으로, 충전제 및 강화제는 총 중합체 조성물의 중량을 기준으로 약 5 내지 약 50 중량%, 예컨대 약 10 내지 약 40 중량% 또는 약 15 내지 약 30 중량%로 존재한다.

[0130] 일부 실시양태에서, 본 개시내용의 난연성 중합체 조성물은 카본 블랙, 흑연, 탄소 나노튜브, 실록산, 폴리실록산, 활석, 칼슘 카르보네이트, 마그네슘 카르보네이트, 바륨 술페이트, 칼슘 술페이트, 칼슘 실리케이트, 마그네슘 실리케이트, 알루미노실리케이트 중공 튜브 (드라고나이트), 할로이사이트, 붕소 포스페이트, 칼슘 몰리브데이트, 박리형 버미큘라이트, 아연 스탄네이트, 아연 히드록시스탄네이트, 아연 술피드, 아연 보레이트, 아연 몰리브데이트 (또는 그의 복합체, 예컨대 켐가드 911B), 아연 몰리브데이트/마그네슘 히드록시드 복합체 (예컨대 켐가드 MZM), 아연 몰리브데이트/마그네슘 실리케이트 복합체 (켐가드 911C), 칼슘 몰리브데이트/아연 복합체 (예컨대 켐가드 911A), 아연 포스페이트 (또는 그의 복합체, 예컨대 켐가드 981) 등; 2, 4, 12, 13, 14, 15족 (준)금속의 히드록시드, 옥시드 및 옥시드 히드레이트, 예컨대 마그네슘 옥시드 또는 마그네슘 히드록시드, 알루미늄 옥시드, 알루미늄 옥시드 히드록시드 (보에마이트), 알루미늄 트리히드레이트, 실리카, 실리케이트, 주석 옥시드, 안티모니 옥시드 (III 및 V) 및 옥시드 히드레이트, 티타늄 옥시드, 및 아연 옥시드 또는 아연 옥시드 히드레이트, 지르코늄 옥시드 및/또는 지르코늄 히드록시드 등; 멜라민 및 우레아 기재 수지 예컨대 멜라민 시아누레이트, 멜라민 보레이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 폴리페닐렌 에테르 (PPE) 등; 및 예컨대 히드로탈사이트, 보에마이트, 카올린, 운모, 몬모릴로나이트, 왈라스토나이트, 나노점토 또는 유기 개질된 나노점토를 포함한 점토 등으로부터 선택되는 임의의 1종 이상의 물질과 배합된다.

[0131] 일부 실시양태에서, 본 개시내용의 난연성 중합체 조성물은 아연 보레이트, 아연 스탄네이트, 폴리실록산, 카올린, 실리카, 마그네슘 히드록시드, 아연 몰리브데이트 복합체 (예컨대 켐가드 911B), 아연 몰리브데이트/마그네슘 히드록시드 복합체 (예컨대 켐가드 MZM), 아연 몰리브데이트/마그네슘 실리케이트 복합체 (켐가드 911C), 칼슘 몰리브데이트/아연 복합체 (예컨대 켐가드 911A), 아연 포스페이트 복합체 (예컨대 켐가드 981), 및 멜라민-폴리(금속 포스페이트) (예컨대 멜라민-폴리(아연 포스페이트) (사파이어 400))로부터 선택되는 임의의 1종 이상의 물질과 배합된다.

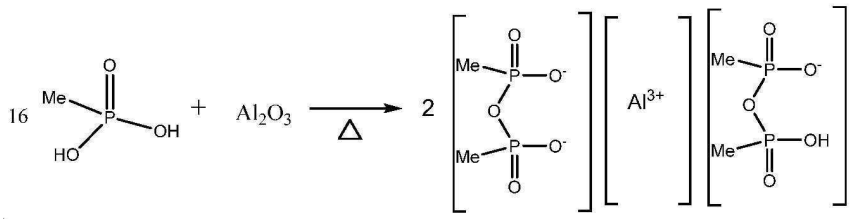
[0132] 일부 실시양태에서, 중합체 (예컨대 본원에서 기술되는 것) 및 본 개시내용의 난연제 이외에, 난연성 중합체 조성물은 임의로 본원에서 기술되는 것과 같은 추가적인 첨가제와 함께, 멜람, 그리고 아연 보레이트, 아연 스탄네이트, 아연 몰리브데이트 복합체, 아연 몰리브데이트/마그네슘 히드록시드 복합체, 아연 몰리브데이트/마그네슘 실리케이트 복합체, 칼슘 몰리브데이트/아연 복합체, 아연 포스페이트 복합체, 및 아연 옥시드로부터 선택되는 임의의 1종 이상의 물질을 포함한다.

[0133] 일부 실시양태에서, 중합체 (예컨대 본원에서 기술되는 것) 및 본 개시내용의 난연제 이외에, 난연성 중합체 조성물은 임의로 본원에서 기술되는 것과 같은 추가적인 첨가제와 함께, 멜론, 그리고 아연 보레이트, 아연 스탄네이트, 아연 몰리브데이트 복합체, 아연 몰리브데이트/마그네슘 히드록시드 복합체, 아연 몰리브데이트/마그네슘 실리케이트 복합체, 칼슘 몰리브데이트/아연 복합체, 아연 포스페이트 복합체, 및 아연 옥시드로부터 선택되는 임의의 1종 이상의 물질을 포함한다.

[0134] 추가적인 비-제한적 개시내용은 하기하는 실시예에서 제공된다.

[0135] **[실시예]**

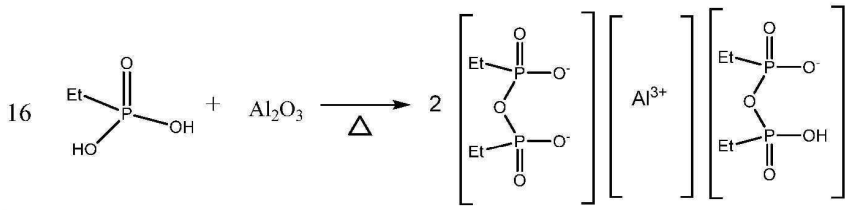
[0136] 실시예 1



[0137]

[0138] 3-목 250 mL 플라스크에 114.6 g의 메틸포스폰산을 충전한 다음, 그것을 가열하였다. 105℃에서 메틸포스폰산이 용융되면, N_2 블랭킷(blanket)하에서 강한 교반을 개시하였다. 메틸포스폰산을 240℃로 가열하고, 대규모 발열을 야기하지 않으면서 가능한 한 빠르게 7.78 g의 알루미나를 첨가하였다. 그것이 과량 메틸 포스폰산의 융점 바로 위인 ~110℃가 될 때까지 슬러리를 냉각한 다음, 첨가 속도가 과도한 스팀 형성을 야기하지 않도록 보장하면서 250 mL의 H_2O에 첨가하였다. 생성되는 혼합물을 교반함으로써 형성되었을 수 있는 임의의 커다란 덩어리를 붕괴시키고, 생성물을 여과에 의해 단리한 후, 추가 750 mL의 H_2O를 사용하여 세척하고, 건조함으로써, 87%의 수율로 미세 무색 결정으로서의 45.08 g의 생성물을 수득하였다. 상기 생성물 실험식은 순수한 결정질 생성물을 형성하는 배위 중합체의 반복되는 단량체 단위 (즉 배위 내용물)를 나타낸다. 생성물의 열중량측정법 분석 (TGA)을 도 1에 나타내었다.

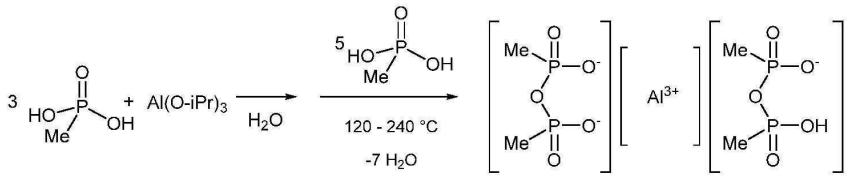
[0139] 실시예 2



[0140]

[0141] 3-목 250 mL 플라스크에 149.8 g의 에틸포스폰산을 충전하고, 그것을 용융시까지 62℃로 가열하였다. N_2 블랭킷하에서 강한 교반을 개시하고, 에틸포스폰산을 240℃로 가열한 후, 대규모 발열을 야기하지 않으면서 가능한 한 빠르게 6.9 g의 알루미나를 첨가하였다. 슬러리를 ~80℃로 냉각한 다음, 첨가 속도가 과도한 스팀 형성을 야기하지 않도록 보장하면서 250 mL의 H_2O에 첨가하였다. 생성되는 혼합물을 교반함으로써 형성되었을 수 있는 임의의 커다란 덩어리를 붕괴시키고, 생성물을 여과에 의해 단리한 후, 추가 750 mL의 H_2O를 사용하여 세척하고, 건조함으로써, 84%의 수율로 미세 무색 결정으로서의 49.07 g의 생성물을 수득하였다. 상기 생성물 실험식은 순수한 결정질 생성물을 형성하는 배위 중합체의 반복되는 단량체 단위 (즉 배위 내용물)를 나타낸다.

[0142] 실시예 3

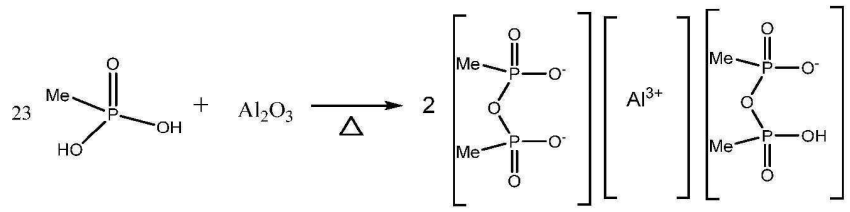


[0143]

[0144] 수지 케틀(kettle)에 83 g의 메틸포스폰산을 충전하고, 그것을 120℃로 가열하였다. 물의 존재하에 50 g의 메틸 포스폰산 및 35.4 g의 알루미늄 트리스(이소프로폭시드)로부터 제조된 중간 물질을 시럽으로서 수지 케틀에 첨가하였다. 생성되는 용액은 5:1 몰비의 메틸포스폰산:알루미늄 메틸포스폰산 중간물을 함유하였는데, 그것을 기계식 교반을 동반하여 240℃로 가열하였다. 고체가 형성된 후 약 30분 동안 240℃에서 교반을 계속하였다. 500 mL의 H_2O를 첨가하고, 16시간 동안 혼합물을 교반하였는데, 그 동안 균일한 슬러리가 제조되었다. 상기와 같이, 생성물을 여과에 의해 단리한 후, 추가 750 mL의 H_2O를 사용하여 세척하고, 건조함으로써, 93%의 수율로

미세 무색 결정으로서의 64.3 g의 생성물을 수득하였다. 상기 생성물 실험식은 순수한 결정질 생성물을 형성하는 배위 중합체의 반복되는 단량체 단위 (즉 배위 내용물)를 나타낸다.

[0145] 실시예 4

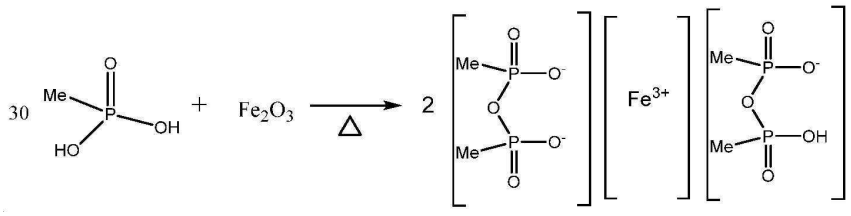


[0146]

[0147] 3-목 1 L 플라스크에 1305 g의 메틸포스폰산을 충전한 다음, 그것을 가열하였다. 105℃에서 메틸포스폰산이 용융되면, 진공하에서 강한 교반을 개시하였다. 메틸포스폰산을 180℃로 가열하고, 대규모 발열 또는 과도한 거품형성을 야기하지 않으면서 가능한 한 빠르게 61 g의 알루미나를 첨가하였다. 그것이 과량 메틸 포스폰산의 융점 바로 위인 ~110℃가 될 때까지 슬러리를 냉각한 다음, 첨가 속도가 과도한 스팀 형성을 야기하지 않도록 보장하면서 1 L의 H_2O에 첨가하였다. 생성되는 혼합물을 교반함으로써 형성되었을 수 있는 임의의 커다란 덩어리를 붕괴시키고, 생성물을 여과에 의해 단리한 후, 추가 1.5 L의 H_2O를 사용하여 세척하고, 건조함으로써, 84%의 수율로 미세 무색 결정으로서의 408 g의 생성물을 수득하였다. 상기 생성물 실험식은 순수한 결정질 생성물을 형성하는 배위 중합체의 반복되는 단량체 단위 (즉 배위 내용물)를 나타낸다.

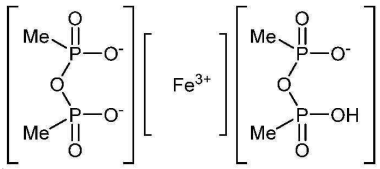
[0148] 실시예 1-4 각각으로부터의 생성물은 4:1의 P 대 Al 비를 가졌다 (ICP 원소 분석).

[0149] 실시예 5



[0150]

[0151] 1 L 반응 용기에 1412.6 g의 메틸포스폰산을 충전한 다음, 250 RPM으로 교반하면서 질소 퍼지 (4 L/분)하에 165℃로 그것을 가열하였다. 78.2 g의 철 옥시드를 대규모 발열을 야기하지 않으면서 일부씩 첨가하였다. 반응 혼합물을 165℃에서 약 24시간 동안 가열하였다. 다음에, 오프-호이트(off-white) 색상의 슬러리 생성물을 함유하는 생성물 반응 혼합물을 약 130℃로 냉각하고, 빙수조에서 냉각되는 비커 중 1.5 L의 물에 부었다. 생성물을 여과에 의해 단리한 후, 추가 500 mL × 3의 물로 세척하고, 건조함으로써, 83%의 수율로 미세한 오프-화이트 색상의 결정을 수득하였다. 생성물은 하기의 실험식에 따른 4:1의 인 대 철 비를 가졌다 (ICP 원소 분석):

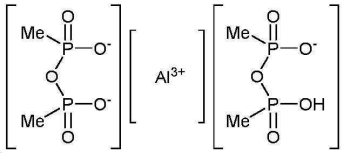


[0152]

[0153] 상기 생성물 실험식은 순수한 결정질 생성물을 형성하는 배위 중합체의 반복되는 단량체 단위 (즉 배위 내용물)를 나타낸다.

[0154] 실시예 6

[0155] 중합체 조성물을 제조하고, UL-94 시험하에서 난연 활성에 대하여 평가하였다. 상기 실시예 1, 3 및 4에 따라 제조된 난연제 (하기와 같이 나타냄)를 함유하는 폴리아미드 6,6; 폴리아미드 6, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT) 및 고온 폴리아미드의 유리 충전된 중합체 조성물에 대하여, 0.8 mm 두께에서의 UL-94 V-0 등급을 측정하였다:

[0156] 

[0157] <표 1> 0.8 ㎜에서 UL-94 V-0 등급을 갖는 조성물들

기재	유리 섬유	본 발명의 FR	멜람	멜라민 시아누레이트
PA 6,6	30%	12.5%	10%	-
PA6	25%	15%	-	10%
PBT	25%	15%	15%	-
고온 나일론	25%	18%	-	-

[0158]

[0159] 유리 충전된 PA 66, PBT 및 폴리프탈아미드 중에서 다양한 상승작용제와 조합된 상기 실시예 1, 3 및 4에 따라 제조된 난연제를 함유하는 추가적인 중합체 조성물들을 제조하고, 0.8 ㎜ 두께에서 UL-94 시험하에 평가하였다. 결과는 표 2 (PA 66), 표 3 (PBT) 및 표 4 (폴리프탈아미드)에 제공하였다. 본 발명의 난연제를 함유하지 않는 샘플 15, 20 및 22는 UL-94 시험에 실패하였다.

[0160] <표 2> PA66

샘플 배합물	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
PA 66 중량%	47.5	46.5	46.5	46.3	45	50	40.3	45.3	45.3	46.3	70
유리 중량%	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
본 발명의 FR 중량%	12.5	10	10	12.2	14	12	13.7	13.7	13.7	13.7	-
멜람 중량%	10	10	10	10	10	-	-	-	-	-	-
멜렘 중량%	-	-	-	-	-	-	16	-	-	-	-
멜론 중량%	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-
멜라민 폴리포스페이트 중량%	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-
엑솔리트 OP 1230 중량%	-	3.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
엑솔리트 OP 1400 중량%	-	-	3.5	-	-	-	-	-	-	-	-
PPM 트리아진 HF 중량%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
아연 보레이트 중량%	-	-	-	1.5	-	-	-	1	-	-	-
아연 스탄네이트 중량%	-	-	-	-	1	-	-	-	1	-	-
1/32" (0.8 mm)에서의 UL 94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-1	실패

[0161]

[0162] <표 3> PBT

샘플 배합물	16	17	18	19	20
PBT 중량%	50	50	50	45	75
유리 중량%	25	25	25	25	25
본 발명의 FR 중량%	15	16	15	15	-
멜람 중량%	10	9	9	15	-
폴리실록산 중량%	-	-	1	-	-
1/32"에서의 UL 94	V-0	V-0	V-0	V-0	실패

[0163]

[0164] <표 4> 폴리프탈아미드 (고온 폴리아미드)

샘플 배합물	21	22
폴리프탈아미드 중량%	57	70
유리 중량%	25	30
본 발명의 FR 중량%	18	-
1/32"에서의 UL 94	V-0	실패

[0165]

[0166] 실시예 7

[0167] PA 66 중에 상기 실시예 5에 따라 제조된 난연제를 함유하는 중합체 조성물을 제조하고, 0.8 ㎜ 두께에서의 UL-94 시험하에서 난연 활성에 대하여 평가하였다. 결과는 표 5에 제공하였다. 본 발명의 난연제를 함유하지 않는 샘플 24는 UL-94 시험에 실패하였다.

[0168] <표 5> PA 66

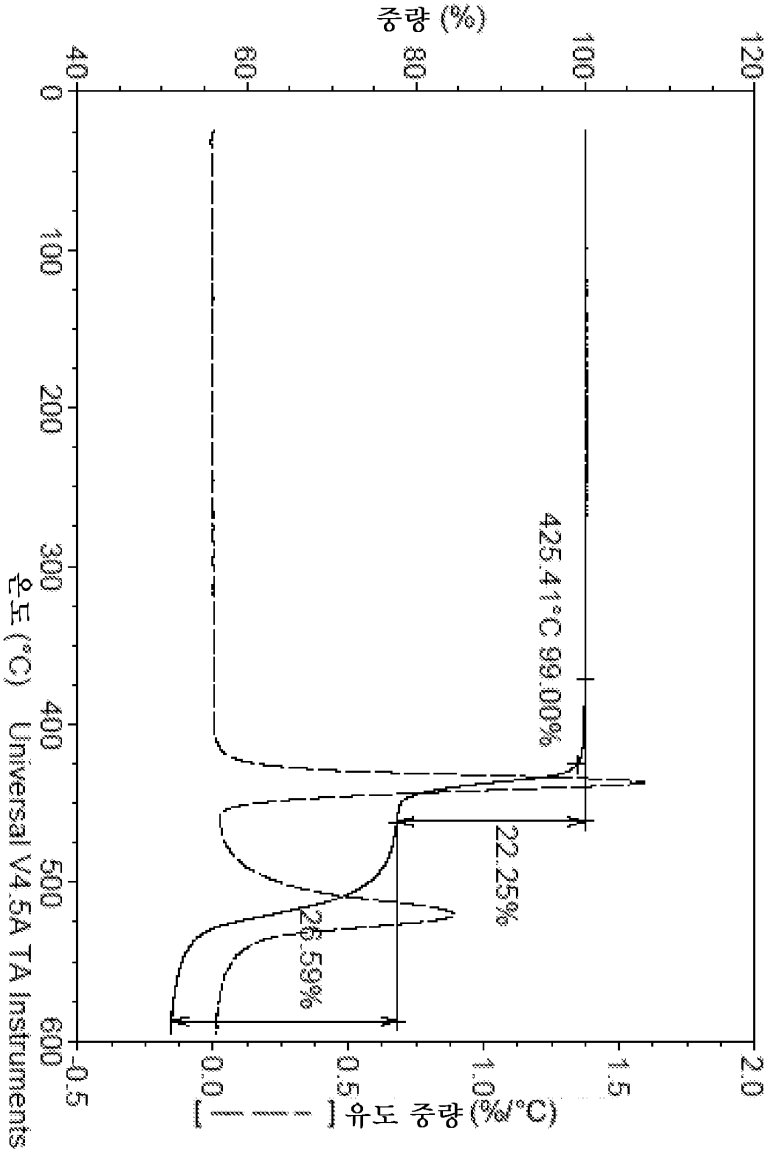
샘플 배합물	23	24
PA 66 중량%	45	70
유리 중량%	30	30
본 발명의 FR 중량%	15	-
멜람 중량%	10	-
1/32" (0.8 mm)에서의 UL 94	V-0	실패

[0169]

[0170] 본 발명의 구체적인 실시양태들을 예시하고 기술하기는 하였지만, 관련 기술분야 통상의 기술자라면, 명세서의 고찰 및 본 개시내용의 실시시, 청구되는 바와 같은 본 발명의 영역에서 벗어나지 않고도 다양한 변형 및 변화들이 이루어질 수 있다는 것을 알게 될 것이다. 따라서, 명세서 및 실시예는 단지 대표적인 것으로 간주되고, 본 발명의 진정한 영역은 하기 청구범위 및 그의 등가물에 의해 표시되는 것으로 하고자 한다.

도면

도면1


중량 (%)
온도 (°C)
Universal V4.5A TA Instruments
425.41°C 99.00%
22.25%
20.59%
유도 중량 (%/°C)