

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0049992

(43) 공개일자 2020년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 21/06 (2006.01) C07C 315/06 (2006.01)

C07C 317/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 21/06 (2013.01)

C07C 315/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0130956

(22) 출원일자 2018년10월30일

심사청구일자 2018년10월30일

(71) 출원인

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

김진수

대전광역시 유성구 오룡1길 39

서영범

경기도 여주시 대신면 여양로 914-57 (가산리)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법****(57) 요약**

본 발명은 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에서 제공되는 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법은, 불순물인 K_2SO_4 를 선택적으로 제거할 수 있고, 최종 SO_4^{2-} 이온 함량을 1% 미만, 바람직하게 0.2% 미만, 보다 바람직하게 0.06% 미만으로 할 수 있는 바, 이로부터 향상된 난연성과 내충격성의 고순도 술포네이트계 난연제가 제공될 수 있는 유용한 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

C07C 317/14 (2013.01)

(72) 발명자

원종찬

대전광역시 서구 청사로 70 104동 1105호(월평동,
누리아파트)

이중현

대전광역시 유성구 신성남로 77-11 301호

김성희

경기도 수원시 장안구 만석로20번길 25, 623동
1004호(SK한화아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 IP18-02

부처명 대전광역시

연구관리전문기관 (재)대전테크노파크

연구사업명 산업계수탁정산과제

연구과제명 폴리카보네이트용 비할로겐타입 설폰네이트계 금속염 난연제 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

디페닐 술폰(DPS)와 술폰화제(SO₃)를 반응시켜, 디페닐술폰 술폰산 (HSS)을 제조하는 단계;

상기 제조 단계 후, KOH를 첨가하여 포타슘 디페닐술폰 술폰네이트 (KSS)를 제조하는 단계; 및

상기 제조 단계 후, 얻어진 KSS를 먼저 수용액으로 만든 후, 여기에 수산화성 유기용매를 첨가하여, K₂SO₄를 선택적으로 제거하는 단계;를 포함하는 고순도 술폰네이트계 난연제의 제조방법.

청구항 2

디페닐 술폰(DPS)와 술폰화제(SO₃)를 반응시켜, 디페닐술폰 술폰산 (HSS)을 제조하는 단계;

상기 제조 단계 후, KOH를 첨가하여 포타슘 디페닐술폰 술폰네이트 (KSS)를 제조하는 단계; 및

상기 제조 단계 후, 얻어진 KSS를 물과 수산화성 유기용매의 혼합 용매를 첨가하여, K₂SO₄를 선택적으로 제거하는 단계;를 포함하는 고순도 술폰네이트계 난연제의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

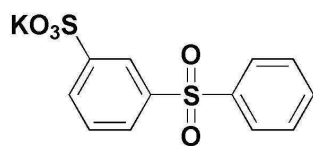
상기 고순도 술폰네이트계 난연제는 SO₄²⁻ 이온 함량이 0.2% 미만인 것을 특징으로 하는, 고순도 술폰네이트계 난연제의 제조방법.

청구항 4

제1 또는 제2항에 있어서,

상기 KSS는 하기 화학식 1의 화합물인 것인, 고순도 술폰네이트계 난연제의 제조방법:

[화학식 1]



청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 수산화성 유기용매는 IPA(이소프로판올), 아세톤, 에탄올, t-부탄올, THF, 및 디옥산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 고순도 술폰네이트계 난연제의 제조방법

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 혼합 용매는, 물과 수산화성 유기용매의 부피비가 0.8-1.2 : 0.8-1.2인 것을 특징으로 하는, 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 K_2SO_4 를 선택적으로 제거하는 단계는 승온 및 냉각을 통하여 K_2SO_4 를 석출시키는 단계를 포함하는 것인, 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 방법은 추가적으로, 상기 K_2SO_4 를 선택적으로 제거하는 단계 후, 얻어진 여액을 수산화성 유기용매, 또는 물과 수산화성 유기용매의 혼합 용매에 첨가하여, 잔여 K_2SO_4 를 제거하는 단계;를 적어도 1회 이상 더 포함하는 것인, 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법.

청구항 9

불순물이 함유된 포타슘 디페닐술포 술포네이트 (KSS)에 대해 물을 첨가하여 수용액을 만드는 단계;

상기 수용액에 수산화성 유기용매를 첨가하여 K_2SO_4 를 석출시키는 단계; 및

상기 단계 후, 얻어진 혼합물을 여과하여 K_2SO_4 를 제거하는 단계;를 포함하는 포타슘 디페닐술포 술포네이트 (KSS)의 정제 방법.

청구항 10

불순물이 함유된 포타슘 디페닐술포 술포네이트 (KSS)에 대해 물과 수산화성 유기용매의 혼합 용매를 첨가하여 K_2SO_4 를 석출시키는 단계; 및

상기 단계 후, 얻어진 혼합물을 여과하여 K_2SO_4 를 제거하는 단계;를 포함하는 포타슘 디페닐술포 술포네이트 (KSS)의 정제 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 K_2SO_4 를 석출시키는 단계는, 승온 및 냉각을 통하여 수행되는 것인, 포타슘 디페닐술포 술포네이트 (KSS)의 정제 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항의 제조방법으로부터 제조된, 고순도 술포네이트계 난연제.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, KSS에 함유되는 불순물인 K_2SO_4 를 선택적으로 제거하여 고순도 술포네이트계 난연제를 제공하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 폴리카보네이트 수지는 탄산 에스터형 구조의 고분자 화합물의 총칭으로 기계적 성질이 뛰어나고 온도 변화에 의한 강도 변화가 적기 때문에 기계, 전기, 부품, 헬멧 등에 사용되며 특히 유리에 가까운 투명도를 지니고 있어 조명분야에도 사용되고 있다. 이에 여러 특성을 부여하기 위하여 사용되는 부원료로 인해 투명성능이 저하되고 물성 또한 변하게 된다.
- [0004] 특히, 난연성을 부여하기 위해 난연제를 첨가하는데 투명성을 유지하면서 난연성을 획득할 수 있는 난연제는 제한적이다. 예를 들어 비할로겐 타입의 인계 난연제를 사용하면 난연성 효과를 발현하기 위해서는 다량의 인계 난연제를 첨가해야 되며 따라서 투명성과 충격강도 등 기본 물성이 저하되는 현상이 나타난다. KSS (Potassium diphenylsulfone sulfonate)는 소량의 첨가 (1중량% 이하)만으로도 폴리카보네이트의 기본 물성을 크게 저해하지 않으면서 UL94V0의 난연성을 획득할 수 있는 대표적인 비할로겐타입 술포네이트계 금속염 난연제이다.
- [0005] GE사의 특허 “Process for Preparing Aryl Sulfone Sulfonic Acids” (미국특허 4620950, 1986)에 나타난 바와 같이 1) 출발물질인 DPS (diphenyl sulfone)를 가열하여 용융시킨 상태에서, 2) 120-130 °C의 온도를 유지하면서 액상의 SO_3 를 적가하여 술포화된 HSS (diphenylsulfone sulfonic acid)을 합성하고, 3) KOH를 이용하여 HSS를 중화하여 KSS (potassium diphenylsulfone sulfonate)를 제조하는 방법이 알려져 있다. 액상의 SO_3 의 폭발 위험성 및 저장과 관련된 문제점을 피하기 위하여 액상의 SO_3 대신 발연황산에 포함된 SO_3 를 술포화제로 사용할 수 있다.
- [0006] 본 발명자들은 상기의 술포화제 (SO_3)를 사용하여 HSS를 제조하는 경우, 공정 중 황산이 발생하게 되어, 후속되는 KOH 중화 단계에서 불순물인 K_2SO_4 가 생성되고, 생성된 K_2SO_4 는 술포네이트계 난연제의 순도를 저하시킬 뿐 아니라, 난연제 성능을 저하시킴을 확인하였다.
- [0007] 따라서, 향상된 난연제 성능의 고순도 술포네이트계 난연제를 제조하기 위해서는, 불순물인 K_2SO_4 를 선택적으로 완전히 제거할 수 있는 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 고순도 술포네이트계 난연제를 제공함에 있어, 불순물인 K_2SO_4 를 선택적으로 완전히 제거할 수 있는, 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 제조방법으로부터 향상된 난연제 성능의 고순도 술포네이트계 난연제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0014] 발명의 일 측면에서,
- [0015] 디페닐 술포(DPS)와 술포화제(SO_3)를 반응시켜, 디페닐술포 술포산 (HSS)을 제조하는 단계;

- [0016] 상기 제조 단계 후, KOH를 첨가하여 포타슘 디페닐술폰 술포네이트 (KSS)를 제조하는 단계; 및
- [0017] 상기 제조 단계 후, 얻어진 KSS를 먼저 수용액으로 만든 후, 여기에 수혼화성 유기용매를 첨가하여, K_2SO_4 를 선택적으로 제거하는 단계;를 포함하는 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법이 제공된다.
- [0018] 또한, 발명의 다른 측면에서,
- [0019] 디페닐 술폰(DPS)와 술포화제(SO_3)를 반응시켜, 디페닐술폰 술포산 (HSS)을 제조하는 단계;
- [0020] 상기 제조 단계 후, KOH를 첨가하여 포타슘 디페닐술폰 술포네이트 (KSS)를 제조하는 단계; 및
- [0021] 상기 제조 단계 후, 얻어진 KSS를 물과 수혼화성 유기용매의 혼합 용매를 첨가하여, K_2SO_4 를 선택적으로 제거하는 단계;를 포함하는 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법이 제공된다.
- [0023] 나아가, 발명의 다른 측면에서,
- [0024] 상기 제조방법으로부터 얻어지는, 향상된 난연제 성능의 고순도 술포네이트계 난연제가 제공된다.

발명의 효과

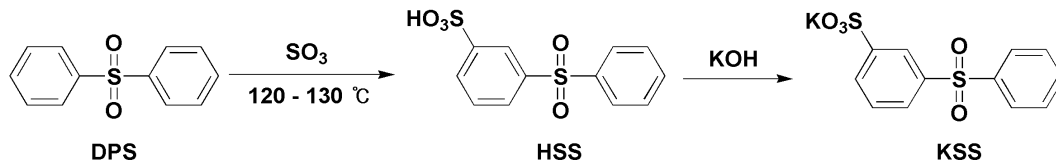
- [0026] 본 발명에서 제공되는 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법은, 불순물인 K_2SO_4 를 선택적으로 제거할 수 있고, 최종 SO_4^{2-} 이온 함량을 1% 미만, 바람직하게 0.2% 미만, 보다 바람직하게 0.06% 미만으로 할 수 있는 바, 이로부터 향상된 난연성과 내충격성의 고순도 술포네이트계 난연제가 제공될 수 있는 유용한 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0029] 단, 이하 설명은 발명의 이해를 돕기 위해서 제시하는 것이며, 본 발명이 이하 설명의 내용으로 제한되지 않는다.
- [0031] 본 발명의 일 측면에서,
- [0032] 디페닐 술폰(DPS)와 술포화제(SO_3)를 반응시켜, 디페닐술폰 술포산 (HSS)을 제조하는 단계;
- [0033] 상기 제조 단계 후, KOH를 첨가하여 포타슘 디페닐술폰 술포네이트 (KSS)를 제조하는 단계; 및
- [0034] 상기 제조 단계 후, 얻어진 KSS를 먼저 수용액으로 만든 후, 여기에 수혼화성 유기용매를 첨가하여, K_2SO_4 를 선택적으로 제거하는 단계;를 포함하는 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법이 제공된다.
- [0036] 본 발명의 다른 측면에서,
- [0037] 디페닐 술폰(DPS)와 술포화제(SO_3)를 반응시켜, 디페닐술폰 술포산 (HSS)을 제조하는 단계;
- [0038] 상기 제조 단계 후, KOH를 첨가하여 포타슘 디페닐술폰 술포네이트 (KSS)를 제조하는 단계; 및
- [0039] 상기 제조 단계 후, 얻어진 KSS를 물과 수혼화성 유기용매의 혼합 용매를 첨가하여, K_2SO_4 를 선택적으로 제거하는 단계;를 포함하는 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법이 제공된다.
- [0041] 하기 반응식 1과 같이, SO_3 와 DPS를 반응시켜 HSS를 제조한 후, 이를 KOH로 중화함으로써 얻어지는 술포네이트

포타슘 금속염인 KSS의 제조방법은,

[반응식 1]



SO₃로 표시되는 술폰화제로, 액상의 SO₃를 사용하는 경우, 폭발 위험성 및 저장과 관련된 문제점이 있고, 이보다 는 황산에 삼산화황(SO₃)을 흡수시킨 발연황산(fuming sulfuric acid)을 사용하는 것이 바람직하다.

그러나, 이러한 발연황산의 경우, 공정 중 황산이 발생되고, 후속되는 KOH 중화 단계에서, 불순물인 K₂SO₄를 생성하게 되고, 결과적으로 불순물 K₂SO₄로부터 KSS의 순도가 저하되고, 난연성 및 내충격성과 같은 기능적인 특성 면에서도 크게 저하되는 문제가 있다(하기 표 1 참조).

한편, 종래 기술로 액상 SO₃를 사용한 초기의 KSS 제조방법만이 개시된 바 있을 뿐이고, 술폰화제로 액상 SO₃를 대신하여 발연황산을 사용하는 제조방법에 있어서, 불순물 K₂SO₄로부터 야기되는 문제점(KSS의 순도 저하, 난연성 및 내충격성 등의 기능적 측면에서의 저하)에 대하여 인식하거나, 이를 개선하기 위한 방법에 대하여 개시한 문헌은 없었다.

이러한 배경하에, 본 발명의 고순도 술폰네이트계 난연제의 제조방법은 불순물인 K₂SO₄를 선택적으로 제거하여 고순도의 KSS를 제공할 수 있고, 이로부터 난연성 및 내충격성 등의 난연제의 기능적 측면이 향상된 고순도 술폰네이트계 난연제를 제공할 수 있는 바, 유용하다.

이하, 본 발명의 고순도 술폰네이트계 난연제의 제조방법을 상세하게 설명한다.

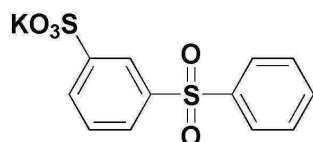
본 발명의 고순도 술폰네이트계 난연제의 제조방법에 있어서,

상기 디페닐 술폰(DPS)과 술폰화제(SO₃)를 반응시켜, 디페닐술폰 술폰산 (HSS)을 제조하는 단계는 종래 알려진 바와 같이 수행하거나, 이로부터 당업자가 용이 변경/수정할 수 있는 방법이라면 제약 없이 본 발명에 포함되고, 한편 상기 술폰화제 예를 들어 발연황산일 수 있으나, 불순물로 K₂SO₄를 야기할 수 있는 것이라면 제한 없이 본 발명에 포함된다.

한편, 상기 KOH를 첨가하여 포타슘 디페닐술폰 술폰네이트 (KSS)를 제조하는 단계 역시 종래 알려진 바와 같이 수행하거나, 이로부터 당업자가 용이 변경/수정할 수 있는 방법이라면 제약 없이 본 발명에 포함된다.

여기서, 상기 KSS는 하기 화학식 1의 화합물로 이해될 수 있다.

[화학식 1]



나아가, 본 발명의 고순도 술폰네이트계 난연제의 제조방법에 있어서,

상기 K₂SO₄를 선택적으로 제거하는 단계는,

- [0061] 얻어진 KSS를 물과 수산화성 유기용매의 혼합 용매를 첨가하거나, 또는
- [0062] 얻어진 KSS를 먼저 수용액으로 만든 후, 여기에 수산화성 유기용매를 첨가하여, K_2SO_4 를 선택적으로 제거하는 단계로 이해될 수 있다.
- [0063] 여기서, 상기 K_2SO_4 를 선택적으로 제거하는 것은, 불순물인 K_2SO_4 가 거의 녹지 않는 수산화성 유기용매를 사용하는 것으로부터 K_2SO_4 를 석출시켜 제거하는 것으로 이해될 수 있고, 이에 제한되지 않으나, 상기 수산화성 유기용매는, 통상적으로 알려져 있는 수산화성 유기용매를 사용할 수 있고, K_2SO_4 와 같은 염을 거의 녹이지 않는 특징을 갖는 수산화성 유기용매라면 제한 없이 본 발명에 포함되고, 예를 들어, 수산화성 유기용매는 수산화성 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-프로필 알콜, 이소프로필 알콜, 3급-부틸 알콜, 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜; 디메틸술포사이드; 디메틸포름아미드; N-메틸피롤리돈; 수산화성 에테르, 예를 들어 테트라히드로푸란; 수산화성 니트릴, 예를 들어 아세토니트릴; 수산화성 케톤, 예를 들어 아세톤 또는 메틸 에틸 케톤; 디메틸 아세트아미드 또는 둘 이상의 상기 언급된 수산화성 유기용매의 혼합물일 수 있으나, 일 측면에서, 최종 얻어지는 KSS로부터 용매를 보다 용이하게 제거하기 위하여, 상대적으로 저비점인 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 고비점인 에틸렌글리콜, DMF, NMP 등 보다는, 바람직하게 메탄올, 에탄올, IPA(이소프로판올), t-부탄올과 같은 알콜류, 아세톤, THF, 디옥산, 등의 수산화성 유기용매 또는 이의 2종 이상의 혼합 유기용매를 사용할 수 있다.
- [0065] 발명의 일 측면에서, 먼저 KSS의 제조방법으로부터 얻어진 KSS를 물에 녹여 수용액을 제조할 수 있다. 여기서 KSS 수용액은, KSS를 함유하는 수용액이라면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어 상기 얻어진 KSS를 모두 녹일 수 있을 정도의 물을 사용한 KSS 수용액 내지 KSS 포화 수용액일 수 있다. 만들어진 KSS 수용액에는 여전히 불순물, 예를 들어 염, 구체적으로, K_2SO_4 가 함유되어 있다. 이를 제거하기 위하여, 상기 수용액에 후속적으로 수산화성 유기용매가 첨가된다. 이로부터 K_2SO_4 와 같은 염은 잘 녹지 못하고, 석출될 수 있다.
- [0066] 또 다른 측면에서, 상기 수산화성 유기용매를 물과 먼저 혼합하여 혼합 용매를 제조한 후, 여기에 상기 얻어진 KSS를 첨가할 수 있다. 여기서, 특별히 제한되지 않으나, 물과 수산화성 유기용매의 혼합 비율은, K_2SO_4 를 석출시키는 목적에 맞게 조정된 비율일 수 있고, 예를 들어, 물 : 수산화성 유기용매의 부피비가 0.1-2 : 0.1-2, 또는 0.5-1.5 : 0.5-1.5, 또는 0.7-1.4 : 0.7-1.4, 또는 바람직하게 약 1 : 1의 부피비일 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 구체예에서, 하기 실험예 1과 같이, 물과 수산화성 유기용매의 혼합 용매를 사용하여 K_2SO_4 를 제거하여 고순도 KSS를 얻었다. 구체적으로, 물과 IPA, 아세톤, 에탄올, t-부탄올, THF, 또는 디옥산을 1:1의 부피로 혼합한 혼합 용매를 사용하였고, 각각의 KSS 수율, HPLC 성분 분석, 잔여 SO_4^{2-} 함량을 비교한 결과, 모두 73% 이상의 KSS 수율, 0.2% 이하의 SO_4^{2-} 함량을 나타냈고, 특히, IPA, 아세톤 에탄올, 디옥산을 물과 각각 1:1 부피비로 혼합하여 사용한 실시예에서, 0.06% 이하의 잔여 SO_4^{2-} 함량을 확인하였고, 이로부터 거의 완전하게 K_2SO_4 가 제거되었음을 확인하였다.
- [0069] 본 발명의 또 다른 측면에서,
- [0070] 이에 제한되지 않으나, 본 발명의 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법을 통하여 제조되는, 고순도 술포네이트계 난연제는 SO_4^{2-} 이온 함량이 2% 미만, 1.5% 미만, 1% 미만, 0.5% 미만, 0.3% 미만, 0.2% 미만, 0.1% 미만, 0.08% 미만, 0.07% 미만, 0.06% 미만일 수 있고, 또는 SO_4^{2-} 이온 함량이 아예 없거나, 또는 0%에 수렴할 수 있다.
- [0071] 이로부터, 본 발명에서 제공되는 고순도 술포네이트계 난연제는 불순물인 K_2SO_4 함유로부터 나타나는 난연성 저하의 문제 및 내충격성 저하의 문제를 개선시킬 수 있는 바, 본 발명은 향상된 난연성과 내충격성의 고순도 술포네이트계 난연제를 제공한다.

- [0073] 본 발명의 일 구체예에서,
- [0074] 발연황산을 술폰화제로 KSS 난연제를 제조하였고, 후속 공정으로 먼저 물을 첨가하여 KSS를 녹인 후, 이어서 IPA(이소프로판올)를 첨가하여 교반시키는 것으로부터, 침전된 K_2SO_4 불순물을 여과 분리할 수 있었다.
- [0075] 다른 구체예에서,
- [0076] 발연황산을 술폰화제로 KSS 난연제를 제조하였고, 후속 공정으로 물과 IPA의 혼합 용매를 첨가하여 교반시키는 것으로부터, 침전된 K_2SO_4 불순물을 여과 분리할 수 있었다.
- [0077] 또 다른 측면에서,
- [0078] 발연황산을 술폰화제로 KSS 난연제를 제조하고, 후속 공정으로 추가의 용매 없이 IPA만을 첨가하여 교반시키는 것으로부터, 침전된 K_2SO_4 불순물을 여과 분리할 수 있다.
- [0080] 한편, 본 발명의 상기 고순도 술폰네이트계 난연제의 제조방법을 수행함에 있어, 불순물인 K_2SO_4 석출을 보다 용이하게 하기 위하여 승온 및 냉각 등의 온도를 조절하거나, 추가적으로 또 다른 용매를 더 사용하는 등의 통상의 기술자가 본 발명 기술로부터 용이 변경/수정 가능한 정도의 방법은, 모두 본 발명의 범주에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0082] 본 발명의 일 측면에서,
- [0083] 상기 K_2SO_4 를 선택적으로 제거하는 단계는 승온 및 냉각을 통하여 K_2SO_4 를 석출시키는 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0084] 여기서, 상기 승온은 용매의 비점 이하의 온도까지의 승온일 수 있고, 예를 들어, 약 40℃, 약 50℃, 약 60℃ 내지 80℃, 또는 약 70℃로의 승온일 수 있다.
- [0085] 이어서, 상기 승온후 냉각은, K_2SO_4 석출이 확인되는 온도로의 냉각이라면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 약 40℃ 이하, 약 30℃ 이하, 약 0℃ 내지 약 30℃, 또는 실온 또는 그 이하로의 냉각일 수 있다.
- [0087] 다른 한편, 고순도 술폰네이트계 난연제의 제조방법에 있어서,
- [0088] 추가적으로, 상기 K_2SO_4 를 선택적으로 제거하는 단계 후, 얻어진 여액을 수산화성 유기용매, 또는 물과 수산화성 유기용매의 혼합 용매에 혼합하여, 잔여 K_2SO_4 를 제거하는 단계;를 적어도 1회 이상 더 포함할 수 있다.
- [0089] 이는, 잔여 K_2SO_4 를 제거하기 위하여 사용자가 선택적으로 수행할 수 있는 것으로 이해될 수 있다.
- [0091] 본 발명의 다른 측면으로,
- [0092] 불순물이 함유된 포타슘 디페닐술폰 술폰네이트 (KSS)에 대해 물을 첨가하여 수용액을 만드는 단계;
- [0093] 상기 수용액에 수산화성 유기용매를 첨가하여 K_2SO_4 를 석출시키는 단계; 및
- [0094] 상기 단계 후, 얻어진 혼합물을 여과하여 K_2SO_4 를 제거는 단계;를 포함하는 포타슘 디페닐술폰 술폰네이트 (KSS)의 정제 방법이 제공될 수 있다.
- [0096] 나아가, 본 발명의 또 다른 측면으로,
- [0097] 불순물이 함유된 포타슘 디페닐술폰 술폰네이트 (KSS)에 대해 물과 수산화성 유기용매의 혼합 용매를 첨가하여 K_2SO_4 를 석출시키는 단계; 및

- [0098] 상기 단계 후, 얻어진 혼합물을 여과하여 K_2SO_4 를 제거는 단계;를 포함하는 포타슘 디페닐술폰 술포네이트 (KS S)의 정제 방법이 제공될 수 있다.
- [0100] 여기서, 상기 정제 방법은, 종래 알려진 또는 본 발명 실시예와 같이 술포화제를 사용하여 HSS를 제조하고, 이를 KOH 를 사용하여 KSS를 제조하는 공정에서 발생할 수 있는 불순물을 정제할 수 있는 방법으로 이해될 수 있다.
- [0101] 일례로, 상기 불순물은 K_2SO_4 를 포함하는 것으로, 특히 상기 정제 방법으로부터 K_2SO_4 를 선택적으로 제거할 수 있다.
- [0103] 상기 정제 방법은, 상술한 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법에서, K_2SO_4 를 선택적으로 제거하는 단계와 같이 이해될 수 있다.
- [0104] 상기 K_2SO_4 를 K_2SO_4 를 석출시키는 단계는,
- [0105] 불순물이 함유된 KSS를 물과 수산화성 유기용매의 혼합 용매에 첨가하거나, 또는 불순물이 함유된 KSS를 먼저 수용액으로 만든 후, 여기에 수산화성 유기용매를 첨가하여, K_2SO_4 가 석출되는 것으로 이해될 수 있다.
- [0106] 여기서, 상기 수산화성 유기용매로는, 통상적으로 알려져 있는 수산화성 유기용매를 사용할 수 있고, K_2SO_4 와 같은 염을 거의 녹이지 않는 특징을 갖는 수산화성 유기용매라면 제한 없이 본 발명에 포함되고, 바람직하게 메탄올, 에탄올, IPA(이소프로판올), t-부탄올과 같은 알콜류, 아세톤, THF, 디옥산, 등의 수산화성 유기용매 또는 이의 2종 이상의 혼합 유기용매를 사용할 수 있다.
- [0107] 한편, 특별히 제한되지 않으나, 물과 수산화성 유기용매의 혼합 용매를 사용하는 경우, 이의 혼합 비율은, 예를 들어, 물 : 수산화성 유기용매의 부피비로 0.1-2 : 0.1-2, 또는 0.5-1.5 : 0.5-1.5, 또는 0.7-1.4 : 0.7-1.4, 또는 바람직하게 약 1 : 1일 수 있다.
- [0108] 또한, 상기 K_2SO_4 를 석출시키는 단계는, 승온 및 냉각을 통하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0109] 여기서, 상기 승온 및 냉각은, 상기 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법에서 설명된 바와 같이 온도를 설정할 수 있다.
- [0111] 본 발명은, K_2SO_4 가 제거된 고순도 술포네이트계 난연제를 제공한다.
- [0112] 여기서, 상기 고순도 술포네이트계 난연제는, 불순물인 K_2SO_4 가 0.2% 미만인, 또는 0.1% 미만인, 또는 0.6% 미만인 KSS를 포함하는 것으로 이해될 수 있고, 이로부터 보다 향상된 난연성과 내충격성을 갖는 난연제가 제공될 수 있다.
- [0114] 이하, 본 발명을 하기 제조예 및 실시예를 통하여, 보다 상세히 설명한다.
- [0116] <제조예 1> 술포네이트계 난연제의 제조
- [0117] DPS (Diphenyl sulfone, 30 g, 0.137 mol)을 반응기에 넣고 130 °C에서 용융시켰다. 65% 발연황산을 증류하여 제조한 액상의 SO_3 (7.2 g)을 용융된 DPS에 120 - 130 °C 온도 범위에서 30분에 걸쳐 적가하여 술포화된 HSS를 합성하였다.
- [0118] 합성 반응 종료 후, HSS가 포함된 상기의 혼합용융물을 얼음물(100 g)에 첨가하였다. 이 때 석출된 미반응 DPS (6.3 g, 0.029 mol)을 여과하여 제거하였다.
- [0119] 이후, HSS가 녹아있는 여액에 KOH (8.8 g, 0.16 mol)를 넣고 중화 (pH 6.5~7.5) 후, 감압회전증발기를 이용하

여 건조하여 술포네이트계 난연제를 40.0 g을 제조하였다.

[0120] 얻어진 난연제를 IC 분석한 결과, 술포네이트계 난연제에 SO_4^{2-} 이온 함량은 3.5 %로 확인되었다.

[0122] <실시예 1> 고순도 술포네이트계 난연제의 제조

[0123] 온도계와 컨덴서, 마그네틱 스테어링 바가 장착되어 있는 250 mL 3구 플라스크에 물 (50 g)과 IPA (39 g)를 넣어 혼합한 후, 상기 제조예 1에서 얻은 술포네이트계 난연제 15 g (SO_4^{2-} 이온 함량: 3.5%)을 넣고 70 °C로 승온하고, 이 온도에서 30분간 교반한 후, 실온으로 냉각하였다.

[0124] 석출된 고체와 액체를 여과 분리하고, 여액을 감압 농축하여 물을 제거하여, 고순도 술포네이트계 난연제 (11 g)를 얻었다.

[0125] 이를 IC 분석한 결과, SO_4^{2-} 이온 함량은 0.2% 미만으로 확인되었다.

[0127] <제조예 2> 술포네이트계 난연제의 제조

[0128] DPS (Diphenyl sulfone, 250 g, 1.145 mol)을 반응기에 넣고 130 °C로 온도를 올려 DPS를 용융시켰다. 65% 발연황산 (140.9 g)을 용융된 DPS에 120-130 °C 온도 범위에서 60분에 걸쳐 적가하여 술포화된 HSS를 합성하였다.

[0129] 합성 반응 종료 후, HSS가 포함된 상기의 혼합용융물을 실온의 물(1.45 Kg)에 첨가하였다. 이 때 석출된 미반응 DPS (40 g, 0.183 mol)을 여과하여 제거하였다.

[0130] 이후, HSS가 녹아있는 여액에 KOH (129 g, 2.3 mol)을 넣고 중화 (pH 6.5~7.5)후 감압회전증발기를 이용하여 건조하여 화학식 1의 술포네이트계 난연제를 430.6 g을 제조하였다.

[0131] 얻어진 난연제를 IC 분석한 결과, 술포네이트계 난연제에 포함된 SO_4^{2-} 이온 함량은 12.5%인 것으로 확인되었다.

[0133] <실시예 2> 고순도 술포네이트계 난연제의 제조

[0134] 상기 제조예 2에서 얻은 술포네이트계 난연제 50 g (SO_4^{2-} 이온 함량: 12.5 %)을 물 (84 g)에 녹인 후 IPA (66.0 g)를 적가하여 30분간 교반한 후, 침전된 고체 (K_2SO_4)를 여과하여 분리하고 여액을 감압 농축하여 물을 제거하고 술포네이트계 난연제 (38.6 g)를 백색 고체로 얻었다.

[0135] 이를 IC 분석한 결과, SO_4^{2-} 이온 함량은 0.2% 미만으로 확인되었다.

[0137] <제조예 3> 술포네이트계 난연제의 제조

[0138] DPS (Diphenyl sulfone, 500 g, 2.291 mol)를 제조예 2와 동일한 방법을 수행하여, 술포네이트계 난연제 수용액 (KSS)을 제조하였다.

[0140] <실시예 3> 고순도 술포네이트계 난연제의 제조

[0141] 상기 제조예 3의 난연제 수용액에 IPA (1.14 Kg)를 추가하고 70 °C로 승온하여 30분간 교반한 후, 침전된 고체 (K_2SO_4)를 여과하여 분리하였다.

[0142] 여액을 IPA 21.68 L가 들어있는 반응기에 교반하면서 천천히 적가하였다. 침전된 고체를 여과하여 분리 후 감압 농축하여 50 °C로 진공오븐에서 1일간 건조하여 SO_4^{2-} 이온 함량이 0.2% 미만인 고순도의 술포네이트계 난연제 (469.3 g)를 얻었다.

[0144] <실시예 4> 고순도 술포네이트계 난연제의 제조

[0145] 상기 제조예 3의 난연제(KSS) 수용액 중 95.8 g (KSS 27.28 g 포함)을 취하여 IPA를 52 g을 추가하고 70 ℃로 승온하여 30분간 교반한 후, 침전된 고체 (K₂SO₄)를 여과하여 분리하였다. 여액을 회전증발기에서 감압 농축한 후 생성된 고체를 50 ℃로 진공오븐에서 1일간 건조하여 SO₄2- 이온 함량이 0.06%인 고순도의 술포네이트계 난연제 (20.5 g)를 얻었다.

[0147] <실시예 5> 고순도 술포네이트계 난연제의 제조

[0148] 상기 제조예 3의 난연제(KSS) 수용액의 28 중 95.8 g (KSS 27.28 g 포함)을 취하여 아세톤 52 g을 추가하고 70 ℃로 승온하여 30분간 교반한 후, 침전된 고체 (K₂SO₄)를 여과하여 분리하였다. 여액을 회전증발기에서 감압 농축한 후 생성된 고체를 50 ℃로 진공오븐에서 1일간 건조하여 SO₄2- 이온 함량이 0.03%인 고순도의 술포네이트계 난연제 (20.5 g)를 얻었다.

[0150] <실시예 6> 고순도 술포네이트계 난연제의 제조

[0151] 상기 제조예 3의 난연제(KSS) 수용액 중 95.8 g (KSS 27.28 g 포함)을 취하여 에타올을 52 g을 추가하고 70 ℃로 승온하여 30분간 교반한 후, 침전된 고체 (K₂SO₄)를 여과하여 분리하였다. 여액을 회전증발기에서 감압 농축한 후 생성된 고체를 50 ℃로 진공오븐에서 1일간 건조하여 SO₄2- 이온 함량이 0.04%인 고순도의 술포네이트계 난연제 (19.9 g)를 얻었다.

[0153] <실시예 7> 고순도 술포네이트계 난연제의 제조

[0154] 상기 제조예 3의 난연제(KSS) 수용액 중 95.8 g (KSS 27.28 g 포함)을 취하여 t-부탄올을 52 g을 추가하고 70 ℃로 승온하여 30분간 교반한 후, 침전된 고체 (K₂SO₄)를 여과하여 분리하였다. 여액을 회전증발기에서 감압 농축한 후 생성된 고체를 50 ℃로 진공오븐에서 1일간 건조하여 SO₄2- 이온 함량이 0.1%인 고순도의 술포네이트계 난연제 (20.3 g)를 얻었다.

[0156] <실시예 8> 고순도 술포네이트계 난연제의 제조

[0157] 상기 제조예 3의 난연제(KSS) 수용액 중 95.8 g (KSS 27.28 g 포함)을 취하여 THF를 52 g을 추가하고 70 ℃로 승온하여 30분간 교반한 후, 침전된 고체 (K₂SO₄)를 여과하여 분리하였다. 여액을 회전증발기에서 감압 농축한 후 생성된 고체를 50 ℃로 진공오븐에서 1일간 건조하여 SO₄2- 이온 함량이 0.1%인 고순도의 술포네이트계 난연제 (22.6g)를 얻었다.

[0159] <실시예 9> 고순도 술포네이트계 난연제의 제조

[0160] 상기 제조예 3의 난연제(KSS) 수용액 중 95.8 g (KSS 27.28 g 포함)을 취하여 디옥산 52 g을 추가하고 70 ℃로 승온하여 30분간 교반한 후, 침전된 고체 (K₂SO₄)를 여과하여 분리하였다. 여액을 회전증발기에서 감압 농축한 후 생성된 고체를 50 ℃로 진공오븐에서 1일간 건조하여 SO₄2- 이온 함량이 0.04%인 고순도의 술포네이트계 난연제 (20.4 g)를 얻었다.

[0162] <실험예 1> 고순도 술포네이트계 난연제의 특성 평가

[0163] 본 발명 고순도 술포네이트계 난연제의 특성 평가를 위하여, 다음과 같이 실험하였다.

[0164] 실시예 2를 사용하고, 이축압출기를 이용하여 난연제 함량별 컴파운딩을 실시하여(0.2/0.3 wt%), 난연 PC를 제작하였다.

[0165] Base PC: PC-1070(MI : 7), 성형 온도: 245 ~ 275℃

[0166] 그 후, 사출 성형기를 이용하여 시편을 성형하였다.

[0167] 성형 온도: 260 ~ 290℃

[0168] 이후, 하기 표 1의 평가 항목(난연성 투명성 및 내충격성)을 각각의 평가 방법과 평가 기준으로 평가하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 1

[0170]

평가 항목	평가 방법		평가 기준
난연성	UL94	V-Test (2.5T)	V-0
투명성	ASTM D1003	전광선투과율(1.5T)	85% 이상
내충격성	ASTM D256	IZOD 충격강도(1/8")	65 kg · cm/cm

표 2

[0172]

평가 항목	단위	실시예 2
		0.3%
난연제 (2.5T)	등급	V-0
전광선투과율 (1.5T)	%	91
IZOD 충격강도 (1/8")	kg · cm/cm	91.6

[0174] 표 2에서 확인되는 바와 같이, 본 발명 실시예 2의 난연제는 평가 기준(V-0)의 기준 등급 이상임이 확인되는 바, 종래의 불순물이 함유된 난연제 대비 우수하고, 내충격성 역시 종래 대비 현저히 상승되었음을 확인할 수 있었다.

[0176] 따라서, 본 발명 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법으로부터, 난연제의 KSS 순도를 높일 수 있고 우수한 난연성, 투명성 및 내충격성의 확보가 가능함을 알 수 있다.

[0178] <실험예 2> 고순도 술포네이트계 난연제의 성분 분석

[0179] 상기 실시예 4-9에서 K₂SO₄를 여과 제거한 후, 얻어진 여액 중의 함유 성분을 분석하고, 최종 얻어진 KSS 수율을 확인하여, 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0181]

실시예	KSS		HPLC(%)				IC(%)
	시료명	수율(%)	DPS	KSS	DKSS	isomer	SO ₄ ²⁻
4	IPA:물(1:1)	75.29	1.02	80.03	16.26	2.69	0.0594
5	아세톤:물(1:1)	75.15	0.95	76.83	19.76	2.46	0.0269
6	에탄올:물(1:1)	73.02	1.00	70.97	25.71	2.32	0.0379
7	t-부탄올:물(1:1)	74.49	0.97	74.42	22.19	2.42	0.115
8	THF:물(1:1)	82.92	1.04	77.45	18.84	2.67	0.105

9	디옥산:물(1:1)	74.67	1.04	76.40	20.00	2.56	0.0415
---	------------	-------	------	-------	-------	------	--------

[0183] 표 3에서 확인되는 바와 같이, 본 발명 실시예 4-9는 모두 종래 기존제품 대비 KSS 순도가 높고, SO_4^{2-} 함량이 보다 적은 바, K_2SO_4 불순물이 제거된 고순도의 KSS가 제조되었음을 확인할 수 있고, 특히, 실시예 4, 5, 6, 9의 경우 0.06% 미만의 SO_4^{2-} 함량이 확인되었다.

[0185] 따라서, 본 발명 고순도 술포네이트계 난연제의 제조방법으로부터, K_2SO_4 불순물이 거의 완전하게 제거될 수 있고, 이로부터 고순도의 KSS를 얻을 수 있으며, 우수한 난연성, 투명도 및 내충격성의 특성을 가지는 난연제가 제공될 수 있음을 알 수 있다.