



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월15일
 (11) 등록번호 10-1979057
 (24) 등록일자 2019년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01B 25/26 (2006.01) C01B 15/16 (2006.01)
 C01B 25/12 (2006.01) C01B 25/165 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7030501
 (22) 출원일자(국제) 2012년04월06일
 심사청구일자 2017년03월06일
 (85) 번역문제출일자 2014년10월30일
 (65) 공개번호 10-2015-0005570
 (43) 공개일자 2015년01월14일
 (86) 국제출원번호 PCT/CN2012/073582
 (87) 국제공개번호 WO 2013/149396
 국제공개일자 2013년10월10일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020120095932 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 로디아 오퍼레이션스
 프랑스 75009 파리 튀 드 클리쉬 25
 (72) 발명자
 메티비에, 파스칼
 중국 201108 상하이 민항 디스트릭트 신광 인더스
 트리얼 존 진 두 로드 3966
 리, 준리
 중국 201108 상하이 민항 디스트릭트 신광 인더스
 트리얼 존 진 두 로드 3966
 무, 안
 중국 201108 상하이 민항 디스트릭트 신광 인더스
 트리얼 존 진 두 로드 3966
 (74) 대리인
 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 차아인산염의 제조 방법

(57) 요약

P₄를 [C⁺ OH⁻]로 정의되는 수산화물염, 또는 수산화물염 전구체; 및 촉매와의 반응에 의한, [C⁺ 하이포포스파이트⁻] (C⁺는 [C⁺ 하이포포스파이트⁻]염의 양이온 모이어티임)로 정의되는 차아인산염의 제조 방법을 개시한다.

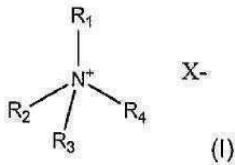
명세서

청구범위

청구항 1

P₄를 [C⁺ OH⁻]로 정의되는 수산화물염, 또는 수산화물염 전구체; 및 촉매와 반응시켜, [C⁺ 하이포포스파이트⁻](C⁺는 [C⁺ 하이포포스파이트⁻]염의 양이온 모이어티이며, 무기 원소임)로 정의되는 차아인산염을 제조하는 방법이고,

촉매는 하기 화학식(I)의 4차 암모늄염인 방법:



(화학식에서:

- R¹, R², R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로 유기 탄화수소기를 나타내고,
- X는 유기 또는 무기 음이온임).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방법은 차아인산염/아인산염의 몰비가 1.5를 초과하는 차아인산염 및 아인산염을 생성가능하게 하는 것인 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, R¹, R², R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비-분지형 알킬기를 나타내는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, X는 OH, 할로겐 원자, 설페이트, 카보네이트 또는 알킬레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 화학식(I)의 화합물은 수산화테트라부틸암모늄, 염화테트라부틸암모늄, 브롬화테트라부틸암모늄, 염화벤질코늄, 수산화테트라에틸암모늄, 염화테트라메틸암모늄, 수산화테트라메틸암모늄, 브롬화테트라에틸암모늄, 브롬화세트리모늄, 염화디메틸디옥타데실암모늄, 염화벤질트리메틸암모늄, 브롬화벤질트리메틸암모늄, 아세트산테트라부틸암모늄 및 수산화테트라프로필암모늄으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 촉매의 몰비는 P₄의 몰을 기준으로 0.1% 내지 40% 범위에 속하는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 4차 암모늄염의 몰비는 P₄의 물을 기준으로 10% 내지 40% 범위에 속하는 것인 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

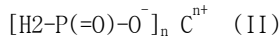
삭제

청구항 12

제1항에 있어서, [C⁺OH⁻]/P₄의 몰비는 0.5 내지 4 범위에 속하는 것인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 차아인산염은 하기에 정의되는 화학식(II)의 화합물인 방법:



(화학식에서:

- n은 1 내지 5 범위에 속하고;
- C는 양이온임).

청구항 14

제1항에 있어서, 반응은 50℃ 내지 150℃ 범위에 속하는 온도에서 수행되는 것인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 반응의 pH는 7을 초과하는 것인 방법.

청구항 16

제1항, 제2항, 제8항, 및 제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한 차아인산염 및 인산염의 블렌드.

청구항 17

- a) 수용액 및/또는 고체 상태인 차아인산염 출발물질을 pH 4 내지 11로 조절된 pH 값 하에서 적어도 1회 세척하고, 차아인산염을 물에 혼화가능한 유기 용매로 적어도 1회 세척하는 단계; 및
 - b) 감압 하에서 상기 단계(a)의 세척 공정(들) 이후에 수득된 차아인산염을 건조시켜 휘발성 물질을 제거하는 단계
- 를 포함하는, 제1항, 제2항, 제8항, 및 제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따라 수득되는 차아인산염을 안정화시키는 방법.

청구항 18

제1항, 제2항, 제8항, 및 제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 차아인산염 1종 이상을 포함하는 열가소성 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적어도 P₄와 촉매를 사용한 차아인산염의 제조 방법에 관한 것이다. 사용가능한 염기는, 바람직하게, 본 발명에서 촉매로도 사용될 수 있는 수산화물염 또는 수산화물염 전구체이다.

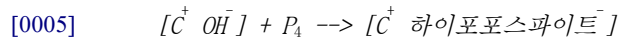
배경 기술

[0002] 차아인산염, 특히 차아인산 칼슘은 미국 특허 제5225052호에서 교시된 바와 같이, 예를 들어 알칼리 조건 하에서 수산화 칼슘 또는 산화 칼슘 및 물과 반응되는 백린(P₄)으로부터 제조될 수 있다. 칼슘염을 차아인산과 반응시키거나 또는 중국 특허 CN101332982에 교시된 바와 같이 간단히 석회로부터 차아인산 칼슘을 획득할 수도 있다. 예를 들어, 석회 현탁액은 차아인산을 통해 간단히 중화시키고, 불순물들은 여과에 의하여 제거하면, 전술한 것과 동일한 방식으로 생성물이 단리된다. 이온 교환 공정에 의하여 다른 금속 차아인산염 또는 산으로부터 차아인산 칼슘을 수득하는 것도 가능하다.

발명의 내용

[0003] 제1 구현예에서, 본 발명은 적어도 P₄와 촉매를 사용한 차아인산염의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 P₄를 [C⁺ OH⁻]로 정의되는 수산화물염, 또는 수산화물염 전구체; 및 촉매와의 반응에 의한 [C⁺ 하이포포스파이트⁻] (C⁺는 [C⁺ 하이포포스파이트⁻]염의 양이온 모이어티임)로 정의되는 차아인산염의 제조 방법에 관한 것이다.

[0004] 본 발명의 반응은 아래와 같이 정의될 수 있다:



[0006] 본 방법은 차아인산염 뿐만 아니라, 부산물로서 인산염이 생성되도록 허용한다. 본 발명에 따른 상기 방법은 차아인산염 / 인산염의 몰비가 1.5 초과, 바람직하게는 1.6 이상, 더 바람직하게는 1.7 이상, 특히 2.0 이상이 되도록 허용하여, 반응의 선택도를 높인다.

[0007] 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 수득가능한, 차아염소산염과 인산염의 블렌드에 관한 것이다.

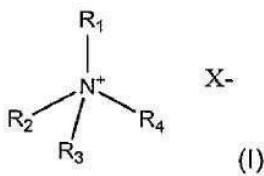
[0008] 일반 정의에 따르면, 염은 산과 염기의 중화 반응의 결과 생성되는 이온성 화합물이다. 염은 (+) 전하를 띠는 이온인 양이온과 (-) 전하를 띠는 이온인 음이온으로 구성되므로, 본 생성물은 전기적으로 중성이다.

[0009] P₄는 6개의 단일 P-P 결합으로 구성된, "백린"으로도 불리는 사인(tetraphosphorus)이다.

[0010] 본 발명에 정의되는 바와 같이 촉매는 다른 시제들과는 달리 반응 자체에 의해 소모되지 않으면서 본 발명의 반응의 속도를 변화시키는 물질이다.

[0011] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 촉매는 바람직하게 4차 암모늄염 또는 포스포늄염이다.

[0012] 더 바람직하게, 본 발명의 4차 암모늄염 촉매는 하기 화학식(I)의 4차 암모늄염이다:



[0013]

[0014] 화학식에서:

[0015] - R¹, R², R³ 및 R⁴는, 서로 독립적으로, 유기 탄화수소기를 나타내고,

[0016] - X는 유기 또는 무기 음이온이다.

[0017] R¹, R², R³ 및 R⁴는, 서로 독립적으로, 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비-분지형 알킬기를 나타낸다. 또한 R¹, R², R³ 및 R⁴는, 서로 독립적으로, 6 내지 18개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴기, 알킬아릴기 또는 아릴알킬기를

나타낼 수 있다. 상기 유기 탄화수소기는 분지형 또는 비-분지형, 포화 또는 불포화될 수 있다. 상기 기는 특히 지방족기 또는 방향족기일 수 있다.

- [0018] 바람직한 일 구현예에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 서로 독립적으로, 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 이례테면 메틸, 에틸, 프로필, 및 부틸을 나타낸다.
- [0019] 앞서 정의된 바와 같이, X는 유기 또는 무기 음이온이며, OH, 할로젠 원자, 설페이트, 카보네이트 또는 알킬레이트일 수 있다. 할로젠 원자는 예를 들어 F, Cl, Br 또는 I일 수 있다. 알킬레이트 음이온은 예를 들어 아세테이트일 수 있다. X는 바람직하게 OH이거나, 또는 Cl 또는 Br과 같은 할로젠이다.
- [0020] 화학식(I)의 화합물은 바람직하게 수산화테트라부틸암모늄, 염화테트라부틸암모늄, 브롬화테트라부틸암모늄, 염화벤잘코늄, 수산화테트라에틸암모늄, 염화테트라메틸암모늄, 수산화테트라메틸암모늄, 브롬화테트라에틸암모늄, 브롬화세트리모늄, 염화디메틸디옥타데실암모늄, 염화벤질트리메틸암모늄, 브롬화벤질트리메틸암모늄, 아세트산테트라부틸암모늄, 및 수산화테트라프로필암모늄으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0021] 촉매의 바람직한 몰비는 P_4 의 물을 기준으로 0.1 내지 40% 범위에 속할 수 있다. 촉매의 바람직한 몰비는 $[C^+ OH^-]$ 의 물을 기준으로 0.1 내지 40% 범위에 속할 수 있다. 4차 암모늄염의 바람직한 몰비는 P_4 의 물을 기준으로 10 내지 40% 범위에 속한다.
- [0022] C^+ 는 $[C^+ \text{하이포포스파이트}^-]$ 염의 양이온 모이어티이며; 무기 원소, 이례테면 금속, 알칼리 토금속, 알칼리 금속 또는 4차 암모늄염 또는 4차 포스포늄염을 나타낼 수 있다. C^+ 는 바람직하게 알칼리 토금속(이례테면, Ca 또는 Mg), 알칼리 금속(이례테면, Li, Na 또는 K), 4차 암모늄염 또는 4차 포스포늄염이다.
- [0023] 앞서 정의된 바와 같이, $[C^+ OH^-]$ 의 수산화물염 전구체를 본 발명의 방법에 사용할 수 있다. 이러한 수산화물염 전구체는 예를 들어 산화물 전구체일 수 있으며, 이례테면 물의 존재 하에 수산화칼슘을 수득가능하게 하는 산화칼슘일 수 있다.
- [0024] $[C^+ OH^-]$ 는, 화학식(I)의 촉매로서 가령 4차 암모늄염과 같이, 본 반응에 사용되는 촉매일 수 있다는 것을 주지해야 한다.
- [0025] $[C^+ OH^-]/P_4$ 의 바람직한 몰비는 0.5 내지 4, 더 바람직하게는 1.0 내지 2.0 범위에 속한다.
- [0026] 본 발명에 따른 조성물 내에 존재하는 차아인산염은 바람직하게 하기에 정의되는 화학식(II)의 화합물이다:
- [0027] $[H_2P(=O)-O^-]_n C^{m+}$ (II)
- [0028] 화학식에서:
- [0029] - n은 1 내지 5 범위에 속하고, 더 바람직하게는 1, 2 또는 3이고;
- [0030] - C는 양이온, 바람직하게는 알칼리 토금속(이례테면, Ca 또는 Mg), 알칼리 금속(이례테면, Li, Na 또는 K), 4차 암모늄염 또는 4차 포스포늄염이다.
- [0031] 차아인산염은 더 바람직하게 차아인산 나트륨, 차아인산 테트라부틸암모늄, 차아인산 테트라메틸암모늄, 차아인산 테트라메틸암모늄, 차아인산 칼슘, 차아인산 알루미늄, 차아인산 란타넘, 및 차아인산 세슘으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0032] 본 발명의 반응은 50 내지 150°C, 바람직하게는 80 내지 120°C 범위에 속하는 온도에서 수행될 수 있다. 반응 동안의 압력은 예를 들어 0.5 내지 1.5 bar일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 방법은 용매의 존재 하에 또는 부재 하에 수행될 수 있다. 바람직한 용매는 물 또는 알코올과 같은 극성 용매이다.
- [0034] 반응의 pH는 일반적으로 알칼리성으로, 즉 7을 초과하고, 특히 7.1 내지 14 범위에 속한다.
- [0035] 차아인산염의 품질은 ARC(단열 반응 열량계) 및 TGA(열중량 분석)와 같은 열 분석기구들을 이용하여 잔존하는 불순물들을 검출함으로써 결정될 수 있다.

- [0036] 반응이 끝나면, 예컨대 여과법, 원심분리법, 추출법, 결정화법, 증류법 또는 분별법과 같은 여러 방식의 정제 방법으로 일부 불순물 또는 부산물을 제거하는 것이 전적으로 가능하다. 특히 인산염은 여과법에 이어 결정화법을 통해 제거가능하다.
- [0037] 본 발명의 반응은 연속식, 반-연속식 또는 불연속식으로 수행될 수 있다. 상기 반응은 예를 들어 교반식 반응기, 응축기가 구비된 교반식 반응기, 관형 반응기, 또는 관류 흐름 반응기에서 행해질 수 있다.
- [0038] $[C^+ OH^-]$ 로 정의되는 염기 수산화물염을 회분식 또는 연속식으로 첨가할 수 있다는 것을 주지해야 한다.
- [0039] 본 발명에서 제조되는 상태 그대로의 차아인산염을 추가로 안정화시켜, 특히 플라스틱 분야에서 사용할 수 있다. 상기 차아인산염을 안정화시키는 방법은
- [0040] a) 수용액 및/또는 고체 상태인 차아인산염 출발물질을 pH 4 내지 11, 바람직하게는 5 내지 8로 조절된 pH 값 하에서 적어도 1회, 바람직하게는 2 또는 3회 세척하고, 결국에는 차아인산염을 물에 혼화가능한 유기 용매로 적어도 1회 세척하는 단계; 및
- [0041] b) 감압 하에서 상기 단계(a)의 세척 공정(들) 이후에 수득된 차아인산염을 건조시켜 휘발성 물질을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0042] 제1 가능한 구현예에 따르면, a) 단계에서 사용된 차아인산염 출발물질을 수용액 형태로, 반응기에 채운 후, 미네랄 또는 유기산과 혼합시킴으로써 pH가 4 내지 6.5, 바람직하게는 5 내지 6의 값으로 설정되는 슬러리를 수득할 수 있다. 이와 관련하여 사용되는 산은 바람직하게는 차아인산, 시트르산, 말레산, 아세트산, 염화수소산 및 황산을 포함한 군에서 선택되며, 더 바람직하게, 상기 산은 차아인산이다.
- [0043] 다른 구현예에 따르면, 대안으로 a) 단계의 차아인산염 출발물질을 수용액 형태이며, 이를 반응기에 채운 후, 미네랄 또는 유기염기와 혼합시켜 pH가 7.5 내지 11 사이, 바람직하게는 8 내지 10 사이의 값으로 설정되는 슬러리를 수득할 수 있다. 이 경우, 염기는 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 산화칼슘, 산화마그네슘 및 수산화마그네슘을 포함하는 군에서 선택되며, 더욱더 바람직하게, 염기는 수산화칼슘 및/또는 산화칼슘이다.
- [0044] 차아인산염을 안정화시키는 공정은 회분식, 연속식 또는 반연속식일 수 있으며, 비활성 분위기 하에서 폐쇄 또는 개방 시스템에서 수행될 수 있다. 이러한 비활성분위기는 예컨대, 이산화탄소, 아르곤 또는 질소일 수 있다. 차아인산염을 안정화시키는 공정은 대기압 하, 가압 하 또는 진공중에서 수행될 수 있다.
- [0045] 본 발명에서 사용된 열 안정화된 차아인산염의 품질을 점검하는 한 가지 방식은 생성물을 단독으로 또는 플라스틱과 혼합하여 고온에서 안정성 시험을 수행하고 상기 시험이 수행되는 동안 생성된 포스핀의 양을 측정하는 것이다. 상기 생성물이 폴리아미드와 같은 플라스틱과 혼합시에 생성되는 포스핀의 양을 측정할 수도 있다.
- [0046] 본 발명에 따라 제조되는 차아인산염은 특히 중합체 조성물에서, 바람직하게는 열가소성 중합체 조성물에서 난연제로 사용될 수 있다. 이에 따라 본 발명은 또한 전술된 바와 같은 방법으로 제조되는 차아인산염을 1종 이상 포함하는 열가소성 조성물에 관한 것이다.
- [0047] 전형적으로, 본 발명의 난연성 중합체 조성물에 존재하는 중합체는 폴리페닐렌 에테르, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 에폭시 수지, 페놀성 수지, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 스티렌 아크릴로니트릴(SAN), 폴리스티렌(이를테면, 고강도 폴리스티렌(HIPS)), 폴리페닐렌 에테르(이를테면, PPO), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 할로젠화 중합체(이를테면, 폴리비닐클로라이드(PVC)), 및 이들 중합체의 혼합물 및 블렌드로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0048] 폴리아미드는 바람직하게 PA66, PA6, PA11, PA12, PA6.10, 고온 폴리아미드, 이를테면 PPA, PA4.6, PA9T, PA66.6T, PA10T, PA6.6T 및 폴리아미드의 블렌드, 이를테면 PA/PET, PA/ABS 또는 PA/PP이다. 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)일 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 하기 실시예는 본 발명의 구현예를 설명하고자 포함되었다. 당업자라면 이하 실시예들에 개시되는 기법이 본 발명을 실제로 잘 시행되도록 본 발명가에 의해 발견된 기법을 나타낸다는 것을 이해할 것이다.

[0050] 실험 부분

가열하여, 발생된 포스핀을 가스 주머니로 수거하였다. 반응이 완료되었을 때, 반응 혼합물을 냉각시켰다. 농축 HCl을 사용하여 모든 고형물을 용해시킨 다음, 0.4 g의 H₃PO₄(85%)를 P-NMR의 내부 표준물질로 첨가하였다. P-NMR 분석 결과, 상기 혼합물에 43.5%의 차아인산염과 18.9%의 인산염이 2.3의 비로 함유되어 있는 것으로 드러났다.

[0065] P-NMR(300 MHz, D₂O, 디커플링): δ 11.98 (차아인산염), 4.52 (아인산염), -0.414 (인산염)

[0066] 냉각용 응축기와 자석 교반기가 구비된 플라스크를 아르곤 흐름 하에 두고, 배출되는 가스를 가스 주머니로 수거하였다. 아르곤 보호 하에, 상기 플라스크에 0.66 g(0.021mol)의 P₄ 및 30.4g의 H₂O를 충전하였다. 그런 후에는 3.38 g(0.013 mol)의 Bu₄NOH(10% 수용액)을 첨가하고, 이에 생성되는 혼합물을 95℃까지 4시간 동안 가열하여, 발생된 포스핀을 가스 주머니로 수거하였다. 반응이 완료되었을 때, 반응 혼합물을 냉각시켰다. 농축 HCl을 사용하여 모든 고형물을 용해시킨 다음, 0.4 g의 H₃PO₄(85%)를 P-NMR의 내부 표준물질로 첨가하였다. P-NMR 분석 결과, 상기 혼합물에 22.6%의 차아인산염과 9.3%의 인산염이 2.43의 비로 함유되어 있는 것으로 드러났다.

[0067] P-NMR(300 MHz, D₂O, 디커플링): δ 11.98 (차아인산염), 4.52 (아인산염), -0.414 (인산염)

[0068] 냉각용 응축기와 자석 교반기가 구비된 플라스크를 아르곤 흐름 하에 두고, 배출되는 가스를 가스 주머니로 수거하였다. 아르곤 보호 하에, 상기 플라스크에 0.38 g(0.012mol)의 P₄ 및 9.43g의 H₂O를 충전하였다. 그런 후에는 4.9 g(0.019 mol)의 Bu₄NOH(10% 수용액)을 첨가하고, 이에 생성되는 혼합물을 95℃까지 4시간 동안 가열하여, 발생된 포스핀을 가스 주머니로 수거하였다. 반응이 완료되었을 때, 반응 혼합물을 냉각시켰다. 농축 HCl을 사용하여 모든 고형물을 용해시킨 다음, 0.4 g의 H₃PO₄(85%)를 P-NMR의 내부 표준물질로 첨가하였다. P-NMR 분석 결과, 상기 혼합물에 34.1%의 차아인산염과 11.8%의 인산염이 2.89의 비로 함유되어 있는 것으로 드러났다.

[0069] P-NMR(300 MHz, D₂O, 디커플링): δ 11.98 (차아인산염), 4.52 (아인산염), -0.414 (인산염)

[0070] 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

P ₄ (몰)	Bu ₄ NOH (몰)	H ₂ O (몰)	Bu ₄ NOH/P ₄	Bu ₄ NOH/H ₂ O	차아인산염 (%)	전환도	차아인산염/ 아인산염의 비
0.005	0.007	2.381	1.400	0.003	43.5	62.4	2.30
0.021	0.013	1.688	0.619	0.008	22.6	31.9	2.43
0.012	0.019	0.523	1.583	0.036	34.1	45.9	2.89

[0072] 반응에 한 화합물을 수산화물염 및 촉매로서 사용하여 차아인산염/아인산염의 비가 높아지는 것으로 드러났다.