



(72) 발명자

**이선애**

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

**홍상현**

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

**고창홍**

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

**주범준**

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

**김진환**

경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교  
(천천동)

**유익현**

경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교  
(천천동)

**보 티하이**

경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교  
(천천동)

**지앙 탄키우**

경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교  
(천천동)

**엔구엔 티티이항**

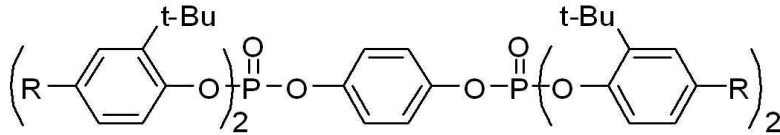
경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교  
(천천동)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 인계 화합물:

[화학식 1]



(상기 식에서, R은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬기, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>의 아릴기임).

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 인계 화합물은 물에 용해시켜 75 % 농도로 하여 93°C에서 48 시간 교반 후 산가 변화가 0.5 mg KOH/g 미만이고, 280°C에서 1 시간 방치 전후 산가 변화가 0.1 mg KOH/g 미만인 것을 특징으로 하는 인계 화합물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 인계 화합물은 350 °C에서 열중량 분석에 의하여 측정된 중량 손실이 5.5 % 이하인 것을 특징으로 하는 인계 화합물.

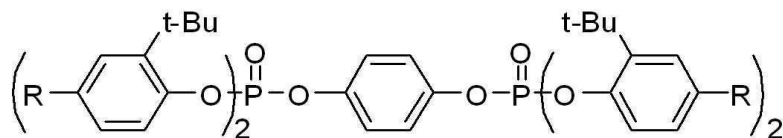
**청구항 4**

포스포러스 옥시클로라이드 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 반응시키고; 그리고

상기 반응물에 하이드로퀴논을 반응시키는;

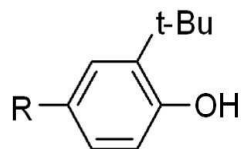
단계로 포함하여 이루어지는 하기 화학식 1로 표시되는 인계 화합물의 제조방법:

[화학식 1]



(상기 식에서, R은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬기, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>의 아릴기임).

[화학식 2]



(상기 식에서, R은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬기, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>의 아릴기임).

**청구항 5**

제1항 내지 제3항중 어느 한 항의 인계 화합물을 포함하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 열가소성 수지 100 중량부; 및 상기 인계 화합물 0.1 내지 50 중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

**청구항 7**

제5항에 있어서, 상기 열가소성 수지는 폴리 스티렌 수지(PS 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(ASA 수지), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 수지 (SAN 수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(MBS 수지), 아크릴로니트릴-에틸아크릴레이트-스티렌 공중합체 수지(AES 수지), 폴리카보네이트 수지(PC), 폴리 페닐렌에테르 수지(PPE), 폴리페닐렌설파이드 수지(PPS), 폴리 에틸렌 수지 (PE), 폴리 프로필렌 수지 (PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리(메타)아크릴계 수지, 폴리아미드(PA)계 수지로 이루어진 군으로부터 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

**청구항 8**

제5항에 있어서, 상기 열가소성 수지는 폴리카보네이트 수지이며, 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 상기 인계 화합물 1 내지 10 중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

**청구항 9**

제5항에 있어서, 상기 열가소성 수지는 폴리카보네이트 수지와 고무변성 방향족 비닐계 중합체 수지의 블렌드이며, 상기 블렌드 100 중량부에 대하여 상기 인계 화합물 10 내지 25 중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

**청구항 10**

제5항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 난연제, 난연보조제, 활제, 가소제, 열안정제, 적하방지제, 산화방지제, 상용화제, 광안정제, 안료, 염료 및 무기물 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 신규 인계 화합물, 그 제조방법 및 이를 포함하는 난연성 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 특정 위치에 tert-부틸기를 갖는 phenol 및 Hydroquinone linker를 함유하도록 하여 난연성, 내열성 및 충격강도를 향상시킬 수 있는 신규 인계 화합물, 그 제조방법 및 이를 포함하는 난연성 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

- [0002] 최근 플라스틱 고분자 또는 합성수지의 용도가 차량, 건축자재, 항공기, 철도, 가전제품 등 다양해지고 있으며 각종 기능성 첨가제에 대한 개발이 급속히 진행됨에 따라 그 응용범위는 폭발적으로 증가하고 있다. 그러나 플라스틱 자체는 쉽게 연소가 일어날 수 있는 특성을 가지고 있으며 화재에 대한 저항성이 없다. 따라서, 플라스틱은 외부의 발화원에 의하여 쉽게 연소가 일어날 수 있고, 화재를 더욱 확산되게하는 역할을 할 수 있다. 이러한 점을 감안하여 미국, 일본 및 유럽 등의 국가에서는 전자제품의 화재에 대한 안전성을 보장하기 위하여 난연규격을 만족하는 고분자 수지를 사용하도록 법으로 규제하고 있다.
- [0003] 고분자의 난연화 방법으로는 디자인 또는 분자구조 설계를 통한 열적으로 안정한 수지를 합성하는 방법, 종래의 고분자를 화학적으로 개량하는 방법(반응형), 난연제를 블렌딩하거나 또는 컴파운드함으로써 물리적으로 첨가하는 방법(첨가형), 난연제를 코팅하거나 또는 페인팅하는 방법 등이 있다. 가장 많이 적용되고 있는 공지된 난연화 방법은 고분자 수지에 난연제를 첨가하는 것이다. 첨가형 난연제는 구성 성분에 따라서 할로겐계, 인계, 질소계, 실리콘계, 무기계 난연제로 분류된다.
- [0004] 할로겐계 난연제는 수지내 고분자의 연소과정 중 기체상에서 발생하는 라디칼과의 반응을 통해 연소과정의 연쇄반응을 억제하는 역할을 한다. 할로겐계 화합물로는 폴리브로모디페닐에테르, 테트라브로모비스페놀 A, 브롬치환된 에폭시 화합물 및 염소화 폴리에틸렌 등을 주로 사용하고, 안티몬계 화합물로는 삼산화 안티몬과 오산화 안티몬을 주로 사용한다. 브롬계 난연제는 특히 전기, 전자 분야에서 독보적인 물성과 가격 그리고 뛰어난 난연성으로 인해 가장 널리 사용되고 있으나 환경문제에 대한 논란이 끊이지 않고 있다. 이로 인해, RoHS (전기 전자제품 유해물질 사용제한 지침)가 발효되고, 이에 따라 일명 데카로 불리우는 범용 브롬계 난연제 중 일부가 사용이 중단되어 사용량이 현격하게 줄고 있다.
- [0005] 인계 난연제는 최근에 요구되는 친환경적 난연제로 환경규제에 대응할 수 있는 비할로겐계의 대표적인 난연제로 두각을 나타내고 있다. 이러한 인계 난연제는 고체상의 반응에서 우수한 난연효과를 나타내며 특히 산소를 다량 함유하는 플라스틱에 효과가 있다. 인계 난연제는 포스페이트, 포스핀옥사이드, 포스파이트, 포스포네이트 등으로 분류가 되며 최근에는 레조시놀비스페놀포스페이트와 비스페놀비스디페닐포스페이트 같은 방향족 인산 에스테르를 주로 사용한다.
- [0006] 인계 난연제를 사용할 경우 난연성 향상 및 수지의 유동 증가로 인한 가공의 용이 등 장점이 있으나 수지 자체의 내열성을 떨어뜨리는 경향이 있다.
- [0007] 최근 합성수지의 응용 범위가 자동차 및 항공기 등으로 확대 되고 있으며 전자 재료에서도 고집적화가 진행됨에 따라 좀 더 높은 내열성을 가진 수지들이 요구되고 있다. 그에 따라 기존 인산에스테르계 난연제로는 가공 시 가스 발생, 분해, 외관 문제 등과 같은 문제점이 발생한다.
- [0008] 일본 특허 JP 1991-211293에 의하면 두 포스페이트 연결 부분의 레조시놀을 히드로퀴논 혹은 비페놀로 치환한 구조를 개시하고 있으나, 열변형온도 향상이 미미하고, 가수분해가 일어나는 문제가 있다.
- [0009] 영국특허 GB 2325933에 의하면 2,4-디터트부틸페놀을 도입함으로써 난연성을 유지한 채 내열도와 충격 강도가 향상될 수 있다고 보고하였으나 합성과정의 복잡하기 때문에 실제 응용하기에 한계가 있을 뿐만 아니라, 실제 난연성이나 내열성의 개선 효과는 미미하고 유동성이 저하될 뿐만 아니라, 가수분해되는 단점이 있다.
- [0010] 이에 본 발명자들은 기존의 화합물에 비해 쉽게 합성할 수 있으며, 난연성, 내열성 및 충격강도가 우수하며 유동성이 저하되지 않고, 내가수분해성을 갖는 새로운 인계 화합물과 이를 이용하여 우수한 난연성을 나타내면서도 내열도와 충격강도가 뛰어나며, 가공 시 문제점(가스 발생, 분해, 외관 문제 등)이 발생하지 않는 친환경적인 난연성 열가소성 수지 조성물을 개발하기에 이른 것이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0011] 본 발명의 목적은 종래의 방향족 인산 에스테르의 낮은 열안정성과 가수분해성을 개선한 새로운 인계 화합물을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 우수한 난연성, 내열성 및 충격강도를 발현하면서 유동성이 저하되지 않고, 가스 발

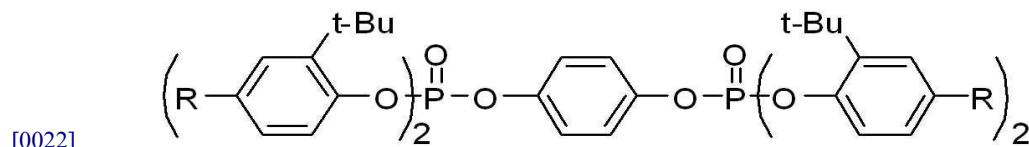
생, 분해, 외관 문제 등과 같은 가공 시 문제점이 발생하지 않는 새로운 인계 화합물을 제공하는 것이다.

- [0013] 본 발명의 또 다른 목적은 수지의 가공이나 연소시에 환경오염을 야기하는 할로겐화 가스를 배출하지 않아 친환경적인 인계 화합물을 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 목적은 우수한 내가수분해성을 갖는 인계 화합물을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 목적은 열가소성 수지에 적용시 난연성, 충격강도, 내열성, 유동성, 내가수분해성 등의 우수한 물성발란스를 발현할 수 있는 인계 화합물을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 인계 화합물을 적용하여 난연성 뿐만 아니라, 내열도, 내가수분해성 및 충격강도가 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 목적은 난연성, 내가수분해성 및 내열성이 우수하여 전기/전자 및 자동차/항공기 등의 재료 성형품으로 적용될 수 있는 고내열 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 인계 난연제를 용이하게 합성할 수 있는 방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0019] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0020] 본 발명의 한 관점은 하기 화학식 1로 표시되는 인계 화합물에 관한 것이다:

[0021] [화학식 1]



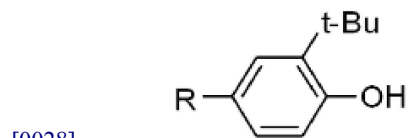
[0023] (상기 식에서, R은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬기, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>의 아릴기임).

[0024] 구체예에서, 상기 인계 화합물은 물에 용해시켜 75 % 농도로 하여 93°C에서 48 시간 교반 후 산가 변화가 0.5 mg KOH/g 미만이고, 280°C에서 1 시간 방치 전후 산가 변화가 0.1 mg KOH/g 미만일 수 있다.

[0025] 상기 인계 화합물은 350 °C에서 열중량 분석에 의하여 측정된 중량 손실이 5.5 % 이하일 수 있다.

[0026] 본 발명의 다른 관점은 상기 인계 화합물의 제조방법에 관한 것이다. 하나의 구체예에서는 포스포러스 옥시클로라이드, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 하이드로퀴논을 반응시켜 제조될 수 있다. 다른 구체예에서는 포스포러스 옥시클로라이드 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 반응시키고; 그리고 상기 반응물에 하이드로퀴논을 반응시키는 단계로 포함하여 이루어질 수 있다.

[0027] [화학식 2]



[0029] (상기 식에서, R은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬기, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>의 아릴기임).

[0030] 상기 인계 화합물은 우수한 난연성 및 내열성과 충격강도를 발현하여 열가소성 수지의 난연제로 적합하게 사

용될 수 있다.

- [0031] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 인계 화합물을 포함하는 난연성 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0032] 구체예에서 상기 열가소성 수지 조성물은 열가소성 수지 100 중량부; 및 상기 인계 화합물 0.1 내지 50 중량부를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0033] 상기 열가소성 수지는 폴리 스티렌 수지(PS 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(ASA 수지), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 수지 (SAN 수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(MBS 수지), 아크릴로니트릴-에틸아크릴레이트-스티렌 공중합체 수지(AES 수지), 폴리카보네이트 수지(PC), 폴리 페닐렌에테르 수지(PPE), 폴리페닐렌설파이드 수지(PPS), 폴리 에틸렌 수지 (PE), 폴리 프로필렌 수지 (PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리(메타)아크릴계 수지, 폴리아미드(PA)계 수지 등일 수 있다.
- [0034] 하나의 구체예에서 상기 열가소성 수지는 폴리카보네이트 수지이며, 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 상기 인계 화합물 1 내지 10 중량부를 포함할 수 있다.
- [0035] 다른 구체예에서, 상기 열가소성 수지는 폴리카보네이트 수지와 고무변성 방향족 비닐계 중합체 수지의 블렌드이며, 상기 블렌드 100 중량부에 대하여 상기 인계 화합물 10 내지 25 중량부를 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 열가소성 수지 조성물은 난연제, 난연보조제, 활제, 가소제, 열안정제, 적하방지제, 산화방지제, 상용화제, 광안정제, 안료, 염료 및 무기물 첨가제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0037] 본 발명은 종래의 방향족 인산 에스테르의 낮은 열안정성과 가수분해성을 개선할 수 있고, 우수한 난연성, 내열성 및 충격강도를 발현하면서 유동성이 저하되지 않으며, 가스 발생, 분해, 외관 문제 등과 같은 가공 시 문제점이 발생하지 않으며, 수지의 가공이나 연소시에 환경오염을 야기하는 할로겐화 가스를 배출하지 않아 친환경적이고, 우수한 내가수분해성을 가지며, 열가소성 수지에 적용시 난연성, 충격강도, 내열성, 유동성, 내가수분해성 등의 우수한 물성발란스를 발현할 수 있는 인계 화합물 및 이를 이용함으로써, 난연성, 내가수분해성 및 내열성이 우수하여 전기/전자 및 자동차/항공기 등의 재료 성형품으로 적용될 수 있는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

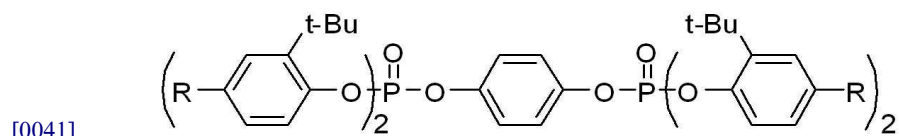
**도면의 간단한 설명**

- [0038] 제1도는 실시예 1에서 제조된 인계 화합물의 H-NMR 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0039] 본 발명의 인계 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[0040] [화학식 1]



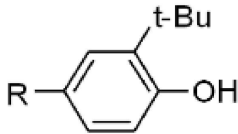
- [0042] (상기 식에서, R은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬기, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>의 아릴기임).

- [0043] 바람직하게는 상기 R은 수소 또는 선형 알킬기이며, 더욱 바람직하게는 상기 R은 수소, 메틸기, 에틸기이며, 가장 바람직하게는 상기 R은 수소이다.

- [0044] 본 발명의 인계 화합물은 tert-부틸기가 Ortho 위치에 도입되며, Hydroquinone linker를 함유하는 것을 특징으로 한다. 이와 같이 tert-부틸기가 Ortho 위치에 도입됨으로서, 2,4-, 2,6-, 2,4,6-, 2,3,5,6-, 3,5-, 4-, 2,3,4,5,6- 등과 같이 다른 위치에 tert-부틸기가 도입된 경우보다 월등한 난연성과 내열성 및 내가수분해성을 부여할 수 있는 것이다. 이중 바람직하게는 상기 화학식 1과 같이 tert-부틸기가 2- 위치에만 도입되는 것이다.
- [0045] 만일 Ortho 위치에 t-부틸기가 아닌 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기와 같은 다른 알킬기 도입시, 충분한 난연성을 달성할 수 없으며, 가공시 난연제가 휘발될 수도 있고, 내가수분해성을 가지기 힘들다.
- [0046] 상기 인계 화합물은 물에 용해시켜 75 % 농도로 하여 93°C에서 48 시간 교반 후 산가 변화가 0.5 mg KOH/g 미만이고, 바람직하게는 0.3 미만, 예를 들면 0.01 내지 0.25 mg KOH/g이다.
- [0047] 본 발명에서 산가는 시료 0.5~20 g 를 디메틸설폭사이드(50ml)에 녹이고 BTB 용액을 1~2ml 첨가 한 후 0.1N NaOH 용액으로 적정하며 측정하여 하기 식에 의해 구한 것을 의미한다.
- [0048] 산가 = ((0.1N-NaOH 용액 소비 ml) \* (0.1N-NaOH 용액 Factor) \* 5.61) / 시료량(g)
- [0049] 또한, 280°C에서 1 시간 방치 전후 산가 변화가 0.1 mg KOH/g 미만, 바람직하게는 0.05 미만, 예를 들면 0 내지 0.01 mg KOH/g이다.
- [0050] 상기 인계 화합물은 350 °C에서 열중량 분석에 의하여 측정된 중량 손실이 5.5 % 이하, 바람직하게는 0.1 내지 5 % 일 수 있다.

[0051] 상기 인계 화합물은 포스포러스 옥시클로라이드, 하기 화학식 2로 표시되는 2-터셔리부틸페놀계 화합물 및 하이드로퀴논을 반응시켜 제조될 수 있다.

[0052] [화학식 2]



[0053] (상기 식에서, R은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬기, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>의 아릴기임).

- [0055] 구체예에서는 포스포러스 옥시클로라이드 및 상기 화학식 2로 표시되는 2-터셔리부틸페놀계 화합물을 먼저 반응시킨 후, 상기 반응물에 하이드로퀴논을 반응시키는 단계로 제조될 수 있다.
- [0056] 예를 들면 포스포러스 옥시클로라이드와 2-터셔리부틸페놀을 반응시켜 디2-터셔리부틸페닐 클로로포스페이트를 제조하고; 그리고 상기 디2-터셔리부틸페닐 클로로포스페이트에 하이드로퀴논을 반응시키는 단계로 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0057] 구체예에서, 상기 포스포러스 클로라이드계 화합물과 터셔리부틸페놀의 반응은 루이스 산 촉매를 사용하거나 염기 촉매를 사용할 수도 있다.
- [0058] 상기 루이스 산 촉매로는 금속 염화물이나 금속 산화물이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 마그네슘 클로라이드, 알루미늄 클로라이드, 칼슘 클로라이드 등의 금속 염화물이 사용될 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 사용하는 양은 0.1-10 mol %이다. 상기 범위에서 반응속도가 우수하고 반응 후 촉매 제거에도 유리하다. 바람직하게는 0.5-5 mol% 보다 바람직하게는 1-2 mol%이다.

[0059] 상기 염기 촉매로는 유기아민 화합물을 사용한다. 바람직하게는 피리딘, 루티딘과 같은 방향족 아민과 트리알킬아민류의 삼가아민 등이 사용될 수 있다. 이중 바람직하게는 피리딘 혹은 트리에틸아민이다. 이 때 사용하는 염기 촉매의 양은 사용되는 원료의 염소 원소 양에 대해 1-3 당량, 바람직하게는 1.1-2 당량, 보다 바람직하게는 1.2-1.5 당량이다. 상기 범위에서 반응의 완결성을 높일 수 있으며, 부산물을 최소화 할 수 있다.

[0060] 사용 가능한 용매는 110-200°C의 끓는점을 가지고 히드록시가 없는 비양성자성 유기 용매이다. 바람직하게는 방향족 화합물로 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠이며 보다 바람직하게는 톨루엔, 크실렌, 클로로

벤젠이다. 110℃보다 낮은 끓는점의 용매에서는 반응이 매우 느리게 진행되며 200℃보다 높은 끓는점을 가지는 용매는 반응 후 완전히 건조시키기 어렵고 제품의 색상이 변질되는 단점이 있다. 이들 용매는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

- [0061] 상기 포스포러스 클로라이드계 화합물과 터셔리부틸페놀계 화합물의 반응 온도는 80?170 ℃, 바람직하게는 100?160 ℃로 한다.
- [0062] 상기 포스포러스 클로라이드계 화합물과 터셔리부틸페놀계 화합물을 반응시키면 터셔리부틸페닐 클로로포스페이트계 화합물이 중간체로 수득된다. 이후 상기 중간체에 하이드로퀴논을 투입하여 반응시킨다. 이때 포스포러스 클로라이드계 화합물 1 당량에 대하여 하이드로퀴논 0.5?2 당량을 반응시키는 것이 바람직하다. 상기 당량비로 적용시 반응의 완결성을 높일수 있으며, 부산물을 최소화 할 수 있다.
- [0063] 상기 인계 화합물은 우수한 난연성, 내가수분해성 및 내열성과 충격강도를 발현하여 열가소성 수지의 난연제로 적합하게 사용될 수 있다. 특히 산소를 함유하는 열가소성 수지에 바람직하게 적용될 수 있다.
- [0064] 본 발명의 다른 관점은 상기 인계 화합물을 포함하는 난연성 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 열가소성 수지 조성물은 열가소성 수지 100 중량부; 및 인계 화합물 0.1 내지 50 중량부를 포함하여 이루어질 수 있다. 상기 열가소성 수지 조성물은 1.5mm 두께에서의 UL-94 vertical에 의한 난연도가 V-1 혹은 V-0이고, 열변형온도가 90 ℃ 이상, 바람직하게는 90.5-135 ℃ 일 수 있다.
- [0065] 상기 열가소성 수지는 방향족 비닐계 수지, (메타)아크릴레이트계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드 수지, 폴리염화비닐계 수지, 폴리에테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지 등이 사용될 수 있다. 구체예에서, 상기 열가소성 수지는 폴리 스티렌 수지(PS 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(ASA 수지), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 수지 (SAN 수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(MBS 수지), 아크릴로니트릴-에틸아크릴레이트-스티렌 공중합체 수지(AES 수지), 폴리카보네이트 수지(PC), 폴리 페닐렌에테르 수지(PPE), 폴리페닐렌설파이드 수지(PPS), 폴리 에틸렌 수지 (PE), 폴리 프로필렌 수지 (PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리(메타)아크릴계 수지, 폴리아미드(PA)계 수지 등이 사용될 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.
- [0066] 한 구체예에서, 상기 열가소성 수지는 폴리카보네이트 수지일 수 있다. 폴리카보네이트 수지가 기초수지로 사용될 경우 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 인계 화합물 1 내지 10 중량부, 바람직하게는 3 내지 6 중량부를 포함할 수 있다.
- [0067] 다른 구체예에서 상기 열가소성 수지는 폴리카보네이트 수지와 고무변성 방향족 비닐계 중합체 수지의 블렌드일 수 있다. 상기 블렌드가 기초수지로 사용될 경우 폴리카보네이트 수지와 고무변성 방향족 비닐계 중합체 수지의 블렌드 100 중량부에 대하여 인계 화합물 10 내지 25 중량부, 바람직하게는 10 내지 20 중량부를 포함할 수 있다.
- [0068] 또한 상기 열가소성 수지 조성물은 각각의 용도에 따라 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 난연제, 난연보조제, 활제, 가소제, 열안정제, 적하방지제, 산화방지제, 상용화제, 광안정제, 안료, 염료 및 무기물 첨가제 등을 사용할 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 무기물 첨가제의 바람직한 예로는 석면, 유리섬유, 탈크, 세라믹 또는 황산염 등을 들 수 있다. 상기 첨가제는 기초수지 100 중량부에 대하여 30 중량부 이하로 사용할 수 있다. 또한 난연성 개선을 위해 상기에 설명한 인계 화합물에 할로겐 함유 유기 화합물, 시아누레이트 화합물, 금속염, 불소화 폴리올레핀 등과 같이 일반적으로 널리 상용화된 난연제 및 난연 보조제를 추가로 사용할 수 있다.
- [0069] 난연 보조제로 사용 가능한 금속염은 통상적으로 널리 알려진 술폰산 금속염 및 술폰 술폰산 금속염 등이 있으며, 적하 방지제로 사용 가능한 불소화 폴리올레핀계 수지는 종래의 이용가능한 수지로서 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/비닐리덴플루오로라이드 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체 등을 들 수 있다. 이들은 서로 독립적으로 사용될 수도 있고, 서로 다른 2종 이상이 병용될 수도 있다.
- [0070] 본 발명에 따른 난연성 열가소성 수지 조성물은 수지 조성물을 제조하는 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 구성 성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후, 압출기 내에서 용융 압출하여 펠렛 또는

칩 형태로 제조할 수 있다.

[0071] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 난연성이 우수하면서도, 내열성이 뛰어난 물성을 갖기 때문에, 예를 들면, TV, 오디오, 핸드폰, 디지털 카메라, 내비게이션, 세탁기, 컴퓨터, 모니터, MP3, 비디오 플레이어, CD 플레이어, 세척기와 같은 전기·전자 제품의 하우징 및 사무자동화 기기 기타 대형 사출물 제조에 널리 이용될 수 있다.

[0072] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물을 이용하여 플라스틱 성형품을 성형하는 방법에는 특별한 제한이 없으며, 예를 들어, 압출, 사출 혹은 캐스팅 성형 방법 등이 적용될 수 있다. 상기 성형은 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 용이하게 실시될 수 있다.

[0073] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

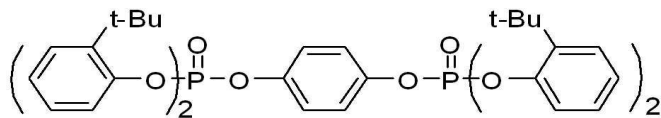
[0074] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0075] **실시예**

[0076] **실시예 1**

[0077] Phosphorus oxychloride(Aldrich 제조) 2당량, 2-t-Butylphenol(Aldrich 제조) 4당량과 Triethylamine 4.4당량을 톨루엔 (Phosphorus oxychloride 투입량 대비 10배)에 투입한 뒤 130°C로 승온 후 10시간 이상 교반하였다. 반응이 완료 되면 상온으로 온도를 내리고 Hydroquinone(Samchun 제조) 1당량 및 Triethylamine(Samchun 제조) 2.2당량과 함께 초기 투입량의 절반으로 톨루엔(Samchun 제조)을 투입하였다. 반응기를 130°C로 승온 후 10시간 이상 교반하였다. 반응 완료 후 상온으로 온도를 내리고 물(톨루엔 전체 투입량의 절반)을 투입하여 3회 세척하였다. 물층은 버리고 유기층을 감압제거하였다. 메탄올을 투입하여 70°C로 승온 하여 모두 녹인 후, 영하 0°C 이하로 감온 하여 재결정하였다. 여과 후 수득된 인계 화합물은 흰색 고체의 성상을 가졌으며 수율 97%로 수득하였다. H-NMR 사진(Bruker 사 300MHz)은 도 1에 나타내었으며, 하기 화학식 1-1의 구조를 확인하였다.

[0078] [화학식 1-1]



[0079]

[0080] 제조된 화합물에 대해 하기의 방법으로 내가수분해성 및 내열성을 측정하였다.

[0081] (1) 내가수분해성: 인계 화합물 75g 에 distilled water 25g을 용해시킨 다음, 93°C×48h 조건으로 교반 후 전후 산가 비교를 하였다. 산가 ( mg KOH/g)는 시료 0.5~20 g 를 디메틸설폭사이드(50ml)에 녹이고 BTB 용액을 1~2ml 첨가 한 후 0.1N NaOH 용액으로 적정하며 측정하여 하기 식에 의해 구하였다.

[0082] 산가 = ((0.1N-NaOH 용액 소비 ml) \* (0.1N-NaOH 용액 Factor) \* 5.61) / 시료량(g)

[0083] (2) 내열성 :

[0084] (a) 인계 화합물 10g에 대하여, 280°C×1h 조건으로 방치 후 전후 산가 비교한 것이다. 산가는 상기 방법과 동일하게 구하였다.

[0085] (b) 200°C, 250°C, 300°C 및 350 °C에서 열중량분석(TGA)에 의해 중량손실(%) 을 구하였다.

[0086] **비교예 1**

[0087] 실시예 1에서 제조된 인계 화합물 대신 비스페놀비스디페닐포스페이트(중국 Yoke사 BDP)를 사용하여 상기와 동일한 방법으로 내가수분해성 및 내열성 평가를 하였다.

[0088] **비교예 2**

[0089] 실시예 1에서 제조된 인계 화합물 대신 일본 다이하치社(Daihachi)의 PX-200(상품명)을 사용하여 상기와 동일한 방법으로 내가수분해성 및 내열성 평가를 하였다.

**표 1**

[0090]

		실시예 1	비교예 1	비교예 2
내가수분해성 (산가변화: mg KOH/g)		0.24	0.91	2.20
내열성 (산가변화: mg KOH/g)		0.00	0.89	1.19
중량손실(%)	200°C	0.6	1.0	0.4
	250°C	0.6	1.6	0.7
	300°C	1.3	4.1	4.2
	350°C	4.9	17.6	19.5

[0091] **실시예 2**

[0092] 상기 실시예 1에서 제조된 인계 화합물(화학식 1-1) 5 중량부와 중량 평균 분자량이 25,000 g/mol인 비스페놀-A형의 폴리카보네이트(일본 테이진(Teijin)사 제조, PANLITE L-1250W) 100 중량부를 투입하고 통상의 이축 압출기를 이용하여 압출한 후, 압출물을 펠렛 형태로 제조하고, 상기 펠렛을 80 °C에서 2시간 동안 건조한 후, 성형온도 200?280 °C, 금형온도 40?80 °C에서 10 oz 사출기를 이용하여 시편을 제조하였다.

[0093] **비교예 3**

[0094] 실시예 2에서 사용한 인계 화합물 대신 일본 다이하치社(Daihachi)의 PX-200(상품명)(A')를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

**표 2**

[0095]

	실시예 2	비교예 3
난연도 (UL94, 1/8")	V-0	V-1
내열도 (VST, °C)	130.4	128.1
IZOD (1/8", kgf?cm/cm)	13.2	11.4

[0096] \* VST (Vicat Softening Temperature)를 ISO R 306 규정에 따라서 측정하였다. 추의 무게는 5kg으로 하였다

[0097] \* IZOD : 1/8" 두께에서 ASTM D-256 규격에 의거하여 측정되었다(kgf?cm/cm).

[0098] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 인계 화합물은 기존 화합물 PX-200을 사용한 비교예 3 보다

난연도, 내열도 및 충격강도가 월등히 향상된 것을 알 수 있었다.

[0099] 실시예 3~6

[0100] 상기 실시예 1에서 제조된 인계 화합물(화학식 1-1)에 기초수지로 중량 평균 분자량이 25,000 g/mol인 비스페놀-A형의 폴리카보네이트(일본 테이진(Teijin)사 제조, PANLITE L-1250W)와 제일모직(주)의 고무강화 스티렌계 수지인 CHT의 블렌드를 사용하여 하기 표 3의 함량으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

표 3

	실시예			
	3	4	5	6
폴리카보네이트 수지	80	80	80	80
고무변형 방향족 비닐계 중합체	20	20	20	20
인계 화합물(화학식 1-1)	12	14	16	18
난연도 (UL94, 2mm)	V-0	V-0	V-0	V-0
난연도 (UL94, 1.5mm)	V-1	V-0	V-0	V-0
내열도 (HDT, °C)	96.2	93.2	91.2	90.6

[0102] 비교예 4~7

[0103] 실시예 3~6에서 사용한 인계 화합물(화학식 1-1) 대신 비스페놀비스디페닐포스페이트(중국 Yoke사 BDP)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3~6과 동일하게 수행하였다. 결과는 표 4에 나타내었다.

표 4

	비교예			
	4	5	6	7
폴리카보네이트 수지	80	80	80	80
고무변형 방향족 비닐계 중합체	20	20	20	20
인계 화합물(BDP)	12	14	16	18
난연도 (UL94, 2mm)	V-0	V-0	V-0	V-0
난연도 (UL94, 1.5mm)	V-2	V-1	V-0	V-0
내열도 (HDT, °C)	92.5	87.7	84.2	81.5

[0105] 비교예 8~11

[0106] 실시예 3~6에서 사용한 인계 화합물(화학식 1-1) 대신 일본 다이하치社(Daihachi)의 PX-200(상품명)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3~6과 동일하게 수행하였다. 결과는 표 5에 나타내었다.

표 5

	비교예			
	8	9	10	11
폴리카보네이트 수지	80	80	80	80
고무변형 방향족 비닐계 중합체	20	20	20	20
인계 화합물(BDP)	12	14	16	18
난연도 (UL94, 2mm)	V-0	V-0	V-0	V-0
난연도 (UL94, 1.5mm)	V-1	V-0	V-0	V-0
내열도 (HDT, °C)	90.6	87.2	85.2	83.2

[0108] 상기 표 3~5에 나타난 바와 같이, 고무변형 방향족 비닐계 중합체를 사용한 조성물에서도 본 발명의 조성물은 비교예 4~11에 비해 우수한 내열도 및 난연도를 갖는 것을 알 수 있다.

[0109] 물성평가 방법

[0110] (1) 난연성: 2mm 및 1.5mm 두께의 시편에 대하여 UL-94 vertical 난연규정에 따라 난연성을 측정하였다.

[0111] (2) 내열도 : HDT ( Heat Distortion Temperature)를 ASTM D648 (1/4", 18.5 kgf/cm<sup>2</sup>, 120 °C/hr)에 따라 측정하였다

[0112] 이상 첨부된 도면 및 표를 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야 한다.

**도면**

**도면1**

