



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0090773
(43) 공개일자 2013년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 21/12 (2006.01) C08K 9/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7031938
(22) 출원일자(국제) 2011년06월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년12월06일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/059242
(87) 국제공개번호 WO 2011/154332
국제공개일자 2011년12월15일
(30) 우선권주장
10165101.6 2010년06월07일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 데-67056 루트빅샤펜
(72) 발명자
쉐, 쓰치
중국 200433 상하이 양푸 디스트릭트 룸 1202 빌딩 74 잉커우 스트리트 600
드러허, 쟁
독일 70372 스투트가르트 쾨니크-카를-스트라쎄 87
헤르브스트, 하인츠
독일 79541 피라흐 프리드리히스트라쎄 2
(74) 대리인
위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 중합제용 캡슐화 난연제

(57) 요약

본 발명은 1종 이상의 할로겐 무함유 방염제 및 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 함유하며, 코어 내에 방염제를 갖고 쉘 내에 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 갖는 코어/쉘 입자 또는 방염제 및 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 실질적으로 균질한 분포를 갖는 입자일 수 있는 입자의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 1종 이상의 할로겐 무함유 방염제 및 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 함유하는 입자, 상기 입자를 함유하는 중합체 성형 컴파운드, 1종 이상의 열가소성 또는 열경화성 중합체, 및 중합체 성형 컴파운드에서의 또는 중합체 성형 컴파운드를 방염하기 위한 상기 입자의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

적어도

(A) 1종 이상의 난연제 및 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체 화합물을 포함하는 수성 유화액을 제조하는 단계,

(B) 입자의 코어(core)에 1종 이상의 난연제가 존재하고 입자의 셸(shell)에 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물이 존재하는 코어-셸 입자를 형성하는 단계, 및

(C) 임의로는 단계 (B)로부터의 코어-셸 입자를 건조시키는 단계,

또는

(D) 물, 1종 이상의 극성 용매, 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제, 및 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체 화합물을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계,

(E) 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 포함하고 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제를 포함하는 입자를 얻기 위해, 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체 화합물을 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물로 전환시키는 단계, 및

(F) 임의로는 단계 (E)로부터의 입자를 건조시키는 단계

를 포함하는, 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제 및 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 포함하는 입자를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제가 트리페닐포스핀, 디페닐(o-톨릴)포스핀, 트리부틸포스핀 옥사이드, 트리옥틸포스핀 옥사이드, 디페닐 포스파이트, 트리페닐 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 디메틸 메틸포스포네이트, 디옥틸 페닐포스포네이트, 트리페닐 포스페이트, 트리톨릴 포스페이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는

레조르시놀 비스(디페닐 포스페이트), 비스페놀 A 비스(디페닐 포스페이트), 폴리(m-페닐렌 메틸포스포네이트) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

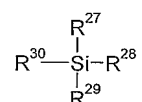
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물이 SiO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, SiO_2 화합물을 위해 사용되는 전구체 화합물이 하기 화학식 9의 화합물을 포함하는 것인 방법.

<화학식 9>



상기 식에서, R^{27} , R^{28} , R^{29} 및 R^{30} 은 서로 독립적으로 수소, 알킬 잔기, 아릴 잔기, 알킬옥시 잔기 및/또는 아릴 옥시 잔기이다.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (B)에서 코어-셸 입자가 유화액의 pH 변경을 통해 형성되는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (D)에서 1종 이상의 극성 용매가 1종 이상의 알코올인 방법.

청구항 7

적어도 1종의 할로젠 무함유 난연제, 및 SiO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 1종의 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 포함하는 입자.

청구항 8

제7항에 있어서, 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제가 코어에 존재하고 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물이 셸에 존재하는 코어-셸 입자인 입자.

청구항 9

제7항에 있어서, 포함된 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제 및 포함된 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 분포가 본질적으로 균질한 입자.

청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서, 코어 물질의 농도가 입자의 총 중량을 기준으로 50 중량% 초과인 입자.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 입자 및 1종 이상의 열가소성 또는 열경화성 중합체를 포함하는 중합체 성형 조성물.

청구항 12

입자 및 1종 이상의 열가소성 또는 열경화성 중합체의 혼합을 통한 제11항에 따른 중합체 성형 조성물의 제조 방법.

청구항 13

중합체 성형 조성물에서의 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 입자의 용도.

청구항 14

중합체 성형 조성물에 난연성을 제공하기 위한 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 입자의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제를 포함하고 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 포함하며, 코어(core) 내에 난연제 및 셸(shell) 내에 금속 산화물 또는 반금속 산화물이 있는 코어-셸 입자, 또는 난연제 및 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 분포가 본질적으로 균질한 입자일 수 있는 입자의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제를 포함하고 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 포함하는 입자, 상기 입자를 포함하고 1종 이상의 열가소성 또는 열경화성 중합체를 포함하는 중합체 성형 조성물, 및 또한 중합체 성형 조성물에서의 또는 중합체 성형 조성물에 난연성을 제공하기 위한 상기 입자의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 난연제를 포함하고 기타 물질을 포함하는 복합 물질은 선행 기술에 공지되어 있다.

[0003] 문헌 [PMSE Preprints (2008), 98, 533 to 535]에는 코어-셸 구조의 마이크로캡슐이 개시되어 있다. 트리스(2,6,7-트리옥사-1-포스파비시클로[2.2.2]옥탄-1-옥소-4-메탄올) 포스페이트 (삼량체)가 상기 마이크로캡슐의 코어 내에 난연제로서 존재한다. 멜라민 수지는 상기 마이크로캡슐의 셸을 형성한다.

- [0004] JP 2000263733호에는 포스페이트를 포함하는 마이크로캡슐을 포함하는 페놀계 수지 래커로 섬유상 기질을 함침시키는 방법이 개시되어 있다.
- [0005] 문헌 [Donghua Daxue Xuebao, Ziran Kexue Ban (2007), 33(6), 701 to 705]에는 유화 중합을 통해 얻을 수 있는, 코어 물질로서 수용성 디메틸 메틸포스포네이트 (DMMP) 및 셸 물질로서 PVA 및 GA (글루타르알데히드)의 아세탈화 생성물을 포함하는 코어-셸 입자가 개시되어 있다.
- [0006] 선행 기술에는 바람직하게는 수불용성인, 할로젠 무함유 난연제를 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물, 예를 들어 SiO_2 , TiO_2 및/또는 ZnO 와 조합으로 포함하는 임의의 입자가 개시되어 있지 않다. 더구나, 예를 들어, 실리카가 졸-겔 방법을 통해 형성되는 방법도 개시되어 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 따라서, 선행 기술에 비추어, 본 발명의 목적은 액체 할로젠 무함유 난연제를 자유 유동 분말로 전환시키기 위해, 액체 할로젠 무함유 난연제를 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 사용하여 결합시키는 것이다. 그러면, 결합된 형태의 액체 할로젠 무함유 난연제는 유리하게는 중합체 성형 조성물에 사용할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적은 적어도
- [0009] (A) 1종 이상의 난연제 및 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체 화합물을 포함하는 수성 유화액을 제조하는 단계,
- [0010] (B) 입자의 코어에 1종 이상의 난연제가 존재하고 입자의 셸에 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물이 존재하는 코어-셸 입자를 형성하는 단계, 및
- [0011] (C) 임의로는 단계 (B)로부터의 코어-셸 입자를 건조시키는 단계,
- [0012] 또는
- [0013] (D) 물, 1종 이상의 극성 용매, 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제, 및 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체 화합물을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계,
- [0014] (E) 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 포함하고 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제를 포함하는 입자를 얻기 위해, 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체 화합물을 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물로 전환시키는 단계, 및
- [0015] (F) 임의로는 단계 (E)로부터의 입자를 건조시키는 단계
- [0016] 를 포함하는, 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제 및 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 포함하는 입자의 제조를 위한 본 발명에 따른 방법을 통해 달성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명의 2가지 별법의 방법의 개별 단계는 하기 상세히 설명한다:
- [0018] 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제를 포함하고 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 포함하는 입자의 제조를 위한 본 발명의 방법 1은 적어도
- [0019] (A) 1종 이상의 난연제 및 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체 화합물을 포함하는 수성 유화액을 제조하는 단계,
- [0020] (B) 입자의 코어에 1종 이상의 난연제가 존재하고 입자의 셸에 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물이 존재하는 코어-셸 입자를 형성하는 단계, 및
- [0021] (C) 임의로는 단계 (B)로부터의 코어-셸 입자를 건조시키는 단계
- [0022] 를 포함한다.

[0023] 단계 (A):

[0024] 본 발명의 방법 1의 단계 (A)는 1종 이상의 난연제를 포함하고 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체 화합물을 포함하는 수성 유화액을 제조하는 것을 포함한다.

[0025] 본 발명에서는 바람직하게는 수불용성인 할로겐 무함유 난연제를 사용한다. 본 발명의 또다른 바람직한 실시양태에서는 표준 조건하에, 즉, 25℃의 온도에서 및 약 1 bar (a)의 압력에서 액체인 할로겐 무함유 난연제를 사용한다.

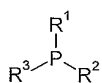
[0026] 또다른 실시양태에서, 본 발명에 사용할 수 있는 난연제는 표준 조건하에서 고체이나, 100℃ 미만에서 용융한다. 본 발명에 사용할 수 있는 난연제는 일반적으로 수불용성이다.

[0027] 본 발명의 목적을 위해, "할로겐 무함유"는 본 발명에 사용할 수 있는 난연제가 할로겐, 즉, 플루오린, 염소, 브로민 및 아이오딘으로부터 선택된 원자를 포함하지 않음을 의미한다. 본 발명의 목적을 위해, "원자가 없음"은 상기 원자의 양이 분석에 의한 검출의 문턱값(threshold) 미만임을 의미한다.

[0028] 본 발명의 바람직한 난연제는 액체 할로겐 무함유, P-함유 난연제이다. 상기 난연제는 당업자에게 널리 공지되어 있다.

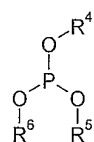
[0029] 본 발명에서 하기 화학식 1 내지 6에 상응하는 난연제를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

화학식 1



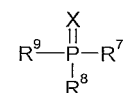
[0030]

화학식 2



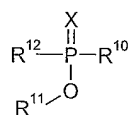
[0031]

화학식 3



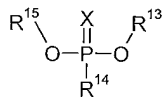
[0032]

화학식 4



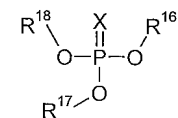
[0033]

화학식 5



[0034]

화학식 6



[0035]

[0036] 상기 식에서, $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}, \text{R}^{14}, \text{R}^{15}, \text{R}^{16}, \text{R}^{17}, \text{R}^{18}$ 및 X는 서로 독립적으로 하기와 기재된 바와 같다:

[0037] $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}, \text{R}^{14}, \text{R}^{15}, \text{R}^{16}, \text{R}^{17}, \text{R}^{18}$ 은 서로 독립적으로 수소, 히드록시기, 또는 각각 임의로는 관능기를 갖는 아릴, 알킬 및/또는 시클로알킬 잔기이다.

[0038] X는 서로 독립적으로 산소 또는 황이다.

[0039] 본 발명에서 아릴 잔기는 6개 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 6개 내지 18개의 탄소 원자의 모 골격을 갖고, 방향족 고리 또는 복수의 축합된 방향족 고리로 구성된 잔기이다. 적합한 모 골격의 예로는 페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 페난트레닐이 있다. 상기 모 골격은 치환기를 갖지 않을 수 있으며, 이때 치환될 수 있는 모든 탄소 원자는 이에 따라 수소 원자를 갖거나, 또는 모 골격 상의 치환가능한 위치 중 하나, 복수 또는 모두에 치환기를 가질 수 있다. 적합한 치환기의 예로는 알킬 잔기, 바람직하게는 1개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 잔기, 특히 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 이소프로필, 아릴 잔기, 바람직하게는 $\text{C}_6 - \text{C}_{22}$ -아릴 잔기, 특히 바람직하게는 $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ -아릴 잔기, 매우 특히 바람직하게는 $\text{C}_6 - \text{C}_{14}$ -아릴 잔기, 즉, 치환되거나 미치환된 잔기일 수 있는 페닐, 나프틸, 페난트레닐 또는 안트라세닐 모 골격을 갖는 아릴 잔기, 및 헤테로아릴 잔기, 바람직하게는 1개 이상의 질소 원자를 포함하는 헤테로아릴 잔기, 특히 바람직하게는 피리딜 잔기, 및 알케닐 잔기, 바람직하게는 1개의 이중 결합을 갖는 알케닐 잔기, 특히 바람직하게는 1개의 이중 결합 및 1개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 잔기가 있다.

[0040] 특히 바람직한 아릴 잔기는 페닐, 알킬-치환된 페닐, 나프틸 및 알킬-치환된 나프틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

[0041] 본 발명에서 알킬 잔기는 바람직하게는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 잔기, 특히 바람직하게는 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 잔기, 매우 특히 바람직하게는 1개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 잔기이다. 상기 알킬 잔기는 분지형 또는 비분지형 잔기일 수 있고 임의로는 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 N, O, Si 또는 S에 의한 중단부를 가질 수 있다. 상기 알킬 잔기는 더구나 아릴기와 관련하여 언급된 치환기 중 하나 이상에 의해 치환될 수 있다. 알킬 잔기가 하나 이상의 아릴기를 갖는 것이 마찬가지로 가능하다. 여기서, 상기 나열된 아릴기 중 임의의 것이 적합하다. 더구나, 알킬 잔기/잔기들이 하나 이상의 관능기를 갖는 것도 가능하며, 히드록시알킬 잔기 또는 시아노알킬 잔기가 바람직하다.

[0042] 특히 바람직한 알킬 잔기는 메틸, 에틸, 프로필, 예컨대 n-프로필 및 이소프로필, 부틸, 예컨대 n-부틸, 이소부틸 및 tert-부틸, 및 옥틸 및 그의 이성질체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

[0043] 본 발명에서 시클로알킬 잔기는 바람직하게는 3개 내지 20개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 3개 내지 10개의 탄소 원자, 매우 특히 바람직하게는 3개 내지 8개의 탄소 원자, 예를 들어 3개, 4개, 5개 또는 6개의 탄소 원자를 갖는 환형 잔기이다. 상기 시클로알킬 잔기는 치환기를 가지거나 치환기를 가지지 않을 수 있고 임의로는 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 N, O, Si 또는 S에 의한 중단부를 가질 수 있다. 시클로알킬 잔기는 아

릴기와 관련하여 언급된 치환기 중 하나 이상에 의해 치환될 수 있다. 시클로알킬 잔기가 하나 이상의 아릴기를 갖는 것이 마찬가지로 가능하다. 여기서, 상기 나열된 아릴기 중 임의의 것이 적합하다. 더구나, 시클로알킬 잔기/잔기들이 하나 이상의 관능기를 갖는 것도 가능하다.

[0044] 특히 바람직한 시클로알킬 잔기는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸 및 시클로헥실, 및 이들의 알킬-치환된 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

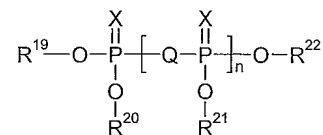
[0045] 본 발명에서 R^1 내지 R^{18} 로 언급되는 모든 잔기는 관능기를 가질 수 있다.

[0046] 본 발명에 적합한 관능기는 예로서 카르보닐기, 바람직하게는 카르복실산기, 케토기, 알데히드기, 에스테르기, 아미노기, 아미드기, 히드록시기, 시아노기, 티오기 및 SCN기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

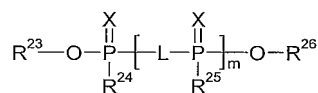
[0047] 본 발명에 특히 바람직한 화학식 1 내지 6의 화합물은 트리페닐포스핀 (화학식 1, R^1 , R^2 및 R^3 이 페닐인 경우), 디페닐(o-톨릴)포스핀 (화학식 1, R^1 , R^2 가 페닐이고, R^3 이 o-톨릴인 경우), 트리부틸포스핀 옥사이드 (화학식 3, R^7 , R^8 및 R^9 가 부틸이고, X가 산소인 경우), 트리옥틸포스핀 옥사이드 (화학식 3, R^7 , R^8 및 R^9 가 옥틸이고, X가 산소인 경우), 디페닐 포스파이트 (화학식 5, R^{13} 및 R^{15} 가 페닐이고, R^{14} 가 수소이고, X가 산소인 경우), 트리페닐 포스파이트 (화학식 2, R^7 , R^8 및 R^9 가 페닐인 경우), 트리스(노닐페닐) 포스파이트 (화학식 2, R^7 , R^8 및 R^9 가 노닐페닐인 경우), 디메틸 메틸포스포네이트 (화학식 5, R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 가 메틸이고, X가 산소인 경우), 디옥틸 페닐포스포네이트 (화학식 5, R^{13} 및 R^{15} 가 옥틸이고, R^{14} 가 페닐이고, X가 산소인 경우), 트리페닐 포스페이트 (화학식 6, R^{16} , R^{17} 및 R^{18} 이 페닐이고, X가 산소인 경우), 트리톨릴 포스페이트 (화학식 6, R^{16} , R^{17} 및 R^{18} 이 o-톨릴이고, X가 산소인 경우), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

[0048] 더구나, 본 발명에서 바람직하게는 하기 화학식 7 및/또는 8에 상응하는 난연제를 사용하는 것도 가능하다.

화학식 7



화학식 8



[0051] 상기 식에서, R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , X, Q, L, n 및 m은 서로 독립적으로 다음과 같다:

[0052] R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} 및 R^{26} 은 서로 독립적으로 수소 또는 임의로는 관능기를 갖는 아릴, 알킬 및/또는 시클로알킬 잔기이다.

[0053] X는 서로 독립적으로 산소 또는 황이다.

[0054] Q 및 L은 서로 독립적으로 P 원자의 결합, 또는 각각 추가 기 Q 또는 L에 대한 결합을 제공하는 2개 이상의 히드록시 관능기를 갖는 유기기이다.

[0055] 본 발명의 방법의 바람직한 한 실시양태에서, 화학식 7 및 8의 화합물에서 각각 Q 및/또는 L은 레조르시놀, 히드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 말단 히드록시기, 예를 들어 페놀계 기를 갖는 폴리카르보네이트 분절, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 서로 독립적으로 선택된다. 상기 화합물 내의 수소 원자는 P에 결합 시

분할된다. 이는 당업자에게 공지되어 있다.

[0056] 화학식 7 또는 8의 화합물에 존재하는 아릴, 알킬 및/또는 시클로알킬 잔기가 관여하는 한, 화합물 1 내지 6과 관련하여 상기 제공된 정보가 적용된다.

[0057] R^{19} , R^{20} , R^{21} 및 R^{22} 는 바람직하게는 페닐 또는 알킬-치환된 페닐이다. R^{23} , R^{24} , R^{25} 및 R^{26} 은 바람직하게는 메틸, 페놀, 페닐 또는 알킬-치환된 페닐이다.

[0058] n은 일반적으로 서로 독립적으로 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 10의 정수이다.

[0059] m은 일반적으로 서로 독립적으로 1 내지 1000의 정수, 바람직하게는 1 내지 25의 정수이다.

[0060] 화학식 7 및 8의 난연 첨가제는 개별 화합물로서, 바람직하게는 n 및 m에 대해 다양한 값을 갖는 화합물들의 혼합물로서 존재할 수 있다.

[0061] 본 발명에서 화학식 7 또는 8의 특히 바람직한 화합물은 레조르시놀 비스(디페닐 포스페이트) (화학식 7, R^{19} , R^{20} , R^{21} 및 R^{22} 가 페닐이고, X가 산소이고, Q가 레조르시놀이고, n이 1 내지 7인 경우), 비스페놀 A 비스(디페닐 포스페이트) (화학식 7, R^{19} , R^{20} , R^{21} 및 R^{22} 가 페닐이고, X가 산소이고, Q가 비스페놀 A이고, n이 1 내지 5인 경우), 폴리(m-페닐렌 메틸포스포네이트) (화학식 8, R^{23} 및 R^{26} 이 페놀이, R^{24} 및 R^{25} 가 메틸이고, L이 레조르시놀이고, X가 산소인 경우), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

[0062] 본 발명에서, 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물이 제조되는 입자에 존재한다. 본 발명은 당업자에게 공지되고 1종 이상의 난연제를 포함하는 입자를 제조하기에 적합한 것 중 임의의 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 사용할 수 있다.

[0063] 바람직한 한 실시양태에서, 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물은 당업자에게 공지된 졸-겔 방법을 통해 각각 제조할 수 있는 금속 산화물 또는 반금속 산화물로부터 선택된다. 특히 바람직한 한 실시양태에서, 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물은 SiO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

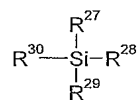
[0064] 상기 언급된 금속 산화물 및 반금속 산화물을 위한 전구체 화합물은 바람직하게는 개별 단량체 단위이거나, 전구체 화합물은 복수의 단량체 단위로 구성될 수 있다.

[0065] 특히 바람직한 한 실시양태에서, SiO_2 를 본 발명의 방법에서 사용한다.

[0066] 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체는 당업자에게 공지된 졸-겔 방법에서 상응하는 금속 산화물 또는 반금속 산화물로 전환될 수 있는 화합물이다. 적합한 화합물은 일반적으로 상기 언급된 졸-겔 방법을 통해 목적하는 금속 산화물 또는 반금속 산화물로 전환시킬 수 있는 전구체 화합물 중 임의의 것이다.

[0067] 바람직한 한 실시양태에서, SiO_2 를 위해 사용되는 전구체 화합물은 하기 화학식 9의 화합물을 포함한다:

화학식 9



[0069] 상기 식에서, R^{27} , R^{28} , R^{29} 및 R^{30} 은 서로 독립적으로 수소, 알킬 잔기, 아릴 잔기, 알킬옥시 잔기 및/또는 아릴옥시 잔기이다.

[0070] 화학식 9의 화합물 내의 알킬 잔기 및/또는 아릴 잔기가 관여하는 한, 상기 정보가 적용된다. 본 발명에서 화학식 9의 화합물 내에 임의로 존재하는 알킬옥시 잔기 및/또는 아릴옥시 잔기는 산소 원자에 의한 Si 원자에의 연결을 갖는다는 점에서 상기 언급된 알킬 잔기 및/또는 아릴 잔기와 상이하다.

- [0071] 화학식 9의 화합물에서, 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 예컨대 n-프로필 또는 이소프로필, 부틸, 예컨대 n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 페닐, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 예컨대 n-프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 예컨대 n-부톡시, 이소부톡시 또는 tert-부톡시, 또는 페녹시로부터 서로 독립적으로 선택되는 R^{27} , R^{28} , R^{29} 및 R^{30} 이 특히 바람직하다.
- [0072] SiO_2 를 위한 특히 바람직한 전구체 화합물은 테트라알콕시실란, 예를 들어 테트라메톡시실란 (TMOS), 테트라에톡시실란 (TEOS), 메틸트리알콕시실란, 예를 들어 메틸트리메톡시실란 (MTMS), 메틸트리에톡시실란 (MTES) 및 페닐트리알콕시실란, 예를 들어 페닐트리메톡시실란 (PTMS) 및 페닐트리에톡시실란 (PTES), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다. 본 발명에서 상기 언급된 화합물 중 2종 이상의 혼합물이 바람직하며, 예로는 테트라에톡시실란 (TEOS) 및 페닐트리에톡시실란 (PTES)의 혼합물이 있다. 특히 바람직하게 사용되는 상기 혼합물 내의 TEOS 대 PTES의 정량 비는 예로서 1:1 내지 10:1, 바람직하게는 6:1 내지 3:1이다.
- [0073] 본 발명의 방법 1의 단계 (A)는 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체 화합물 중 1종 이상의 난연제를 포함하는 수성 유화액을 제조하는 것을 포함한다.
- [0074] 유화액은 일반적으로 유화액을 제조하기 위해 당업자에게 공지된 방법 중 임의의 것에 의해, 예를 들어 적절한 양의 개별 성분들의 조합을 통해 단계 (A)에서 제조할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 방법의 단계 (A)에서 제조되는 유화액은 수성이고, 이에 따라 물이 존재하는 주 용매 또는 분산 매질이다.
- [0076] 바람직한 한 실시양태에서, 단계 (A)의 수성 유화액은 1종 이상의 계면활성제, 특히 바람직하게는 비이온성 계면활성제, 예를 들어 알코올 에톡실레이트, 예를 들어 C_{12} -알코올 기재 알코올 에톡실레이트, 예를 들어, $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2O)_6OH$, 알킬페놀 에톡실레이트, 예를 들어 옥틸페놀 에톡실레이트, 지방산 에톡실레이트, 예를 들어 $RCOO-(CH_2CH_2O)_nH$ (식 중 $R = 12$ 내지 18), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있다.
- [0077] 본 발명의 유화액을 위한 유화제로서 적합한 전형적인 비이온성 계면활성제는 예로서 소르비탄 에스테르 및 이들의 에톡시화 유도체, 소르비탄의 지방산 에스테르 (스판(Span) 제품으로 공지됨) 및 이들의 에톡시화 유도체 (트윈(Tween) 제품으로 공지됨)이며, 예로는 폴리옥시에틸렌소르비탄의 모노라우르산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄의 모노올레이트, 및 폴리옥시에틸렌소르비탄의 모노스테아레이트가 있다.
- [0078] 본 발명에서 비이온성 계면활성제 또는 비이온성 계면활성제의 혼합물이 사용된다면, 이들의 농도는 예로서, 각 경우 물과 비혼화성인 상을 기준으로, 0.05 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 2 중량%이며, 여기서 상기 물과 비혼화성인 상은 본 발명에서 1종 이상의 비수용성 난연제에 의해 형성되는 상이다.
- [0079] 단계 (A)의 수성 유화액은 바람직하게는 1종 이상의 비극성 용매를 추가로 포함할 수 있다. 그러나, 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 전구체 화합물 중에 거의 가용성인 난연제가 사용되는 경우 비극성 용매의 존재가 필요하지 않다.
- [0080] 비극성 용매라는 용어는 유전 상수가 15 미만인 용매를 의미하기 위해 당업자에 의해 일반적으로 사용된다.
- [0081] 본 발명의 방법의 바람직한 한 실시양태에서, 단계 (A)에서 임의로 사용되는 비극성 용매는 유전 상수가 낮고, 예를 들어 15 미만이고, 물과 혼화성이 아닌 용매이다. "물과 혼화성이 아닌"은 물과의 조합이 2개의 지속적인 상을 형성함을 의미한다.
- [0082] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 비극성 용매의 예로는 벤젠 (C_6H_6), 사염화탄소 (CCl_4), 디에틸 에테르 ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$), 펜탄, 시클로펜탄, 헥산, 시클로헥산, 톨루엔, 1,4-디옥산, 클로로포름, 테트라히드로푸란, 디클로로메탄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 있다.
- [0083] 본 발명의 방법 1의 단계 (A)의 유화액의 개별 성분은 일반적으로 생각할 수 있는 임의의 순서로 서로 혼합할 수 있다.
- [0084] 방법 1의 단계 (A)의 바람직한 한 실시양태에서, 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제를 먼저 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체 화합물의 용액 중에 용해시킨다. 이어서, 임의적인 1종 이상의 비이온성 계면활성제를 바람직하게는 물 중에 용해시킨 후, 상기 수용액을 유기 용액과 혼합한다.

- [0085] 단계 (A)의 유화액을 제조하기 위한 상기 언급한 성분은 일반적으로 당업자에게 공지된 간단한 혼합기 또는 교반기를 사용하여 혼합할 수 있다. 바람직한 한 실시양태에서, 단계 (A)는 성분의 효과적인 혼합 달성을 목표로 유화액을 고전단력에 노출시켜 수행한다. 바람직한 한 실시양태에서, 단계 (A)의 유화액은 고전단력 또는 고전단속도에 노출시켜 제조한다. 전단속도는 바람직하게는 5000 내지 10,000 rpm이다.
- [0086] 또다른 바람직한 실시양태에서, 고압 균질화 방법을 수행할 수 있다. 고압을 통해 유화액에 소모한 에너지는 다수의 상이한 유동학적 효과, 예를 들어 공동화, 난류, 전단 및 충격을 유발할 수 있으며, 이는 균질한 분포의 나노액적의 형성을 촉진한다.
- [0087] 예로서, 본 발명의 방법의 단계 (A)는 균질화 밸브 또는 분쇄 챔버를 사용하여, 임의로는 고압, 예를 들어 500 내지 2000 bar, 바람직하게는 800 내지 1500 bar에 노출시켜 수행할 수 있다. 고압 균질화기의 예는 마이크로 유동화기이다.
- [0088] 단계 (B):
- [0089] 목적하는 오일 액적 크기를 갖는 유화액이 유화 단계 (A)에서 형성되면, 방법의 단계 (B)에서 바람직하게는 적합한 pH의 확립을 통해, 예를 들어 산 또는 염기의 첨가를 통해 졸-겔 전구체의 가수분해 및 중축합을 오일-물 상 경계에서 유도한다.
- [0090] 본 발명의 방법 1의 단계 (B)는 입자의 코어에 1종 이상의 난연제가 존재하고 입자의 쉘에 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물이 존재하는 코어-셸 입자를 형성하는 것을 포함한다.
- [0091] 단계 (B)는 일반적으로 단계 (A)에서 사용되고 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물과 관련된 1종 이상의 전구체 화합물을 상응하는 금속 산화물 또는 반금속 산화물로 전환시키는, 당업자에게 공지된 방법 중 임의의 것을 통해 수행할 수 있다.
- [0092] 본 발명의 방법의 바람직한 한 실시양태에서, 코어-셸 입자는 유화액 내의 pH 변화를 통해 단계 (B)에서 형성된다.
- [0093] 본 발명에서 pH는 산 또는 염기의 첨가를 통해 변경할 수 있고, 이는 초기 유화액의 pH에 따라 좌우된다. 바람직한 한 실시양태에서, pH가 2 내지 6인 유화액을 제공하기 위해, 산을 단계 (B)에서 첨가한다. 또다른 실시양태에서, pH가 8 내지 12인 유화액을 얻기 위해, 염기를 본 발명의 방법의 단계 (B)에서 첨가한다.
- [0094] pH를 확립하기 위해 본 발명의 방법 1의 단계 (B)에서 사용할 수 있는 산의 예로는 할로젠화수소산, 예컨대 염화수소산 (HCl), 브롬화수소산 (HBr), 아이오드화수소산 (HI) 및 이들의 용액이 있다. 기타 적합한 산은 할로젠 옥소 산, 예컨대 하이포아염소산, 아염소산, 과염소산 (HClO₄) 및 과아이오드산 (HIO₄)이다. 황산 (H₂SO₄), 플루오로황산, 질산 (HNO₃), 인산 (H₃PO₄), 플루오로안티몬산, 플루오로붕산, 헥사플루오로인산 및 크롬산 (H₂CrO₄)도 또한 본 발명에 적합하다. 상기 산은 바람직하게는 수용액으로 사용된다.
- [0095] 바람직한 염기의 예로는 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 또는 수산화칼륨, 알칼리 토금속 수산화물, 예컨대 수산화칼슘, 또는 암모니아가 있다. 수산화나트륨, 수산화칼륨 또는 암모니아를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 상기 염기는 바람직하게는 수용액으로 사용된다.
- [0096] 바람직한 한 실시양태에서, 본 발명의 방법 1의 단계 (B)에서 바람직하게는 상기 언급된 산 또는 염기 중 1종 이상의 수용액을 사용하여 단계 (A)로부터의 유화액을 특정 pH로 조정한다. 상기 pH는 예로서 2 내지 12, 바람직하게는 2 내지 6, 또는 8 내지 12이다. 8 내지 10의 pH를 확립하는 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0097] 단계 (B)는 일반적으로 10 내지 80℃의 온도에서 수행할 수 있다. 바람직한 한 실시양태에서, 단계 (B)는 적어도 2시간 동안, 예를 들어 2 내지 16시간 동안 수행한다.
- [0098] 바람직한 한 실시양태에서, 본 발명에서 제조되는 입자의 코어 내에 액체 할로젠 무함유 난연제와 함께 존재하는 다른 성분은 없다. 특히 바람직한 한 실시양태에서, 1종 이상의 액체 할로젠 무함유 난연제의 농도는, 코어의 총 중량을 기준으로, 50 중량% 이상, 특히 바람직하게는 60 중량% 이상이다.
- [0099] 바람직한 한 실시양태에서, 본 발명에서 제조하고자 하는 입자의 코어는 액체 코어이고, 상기 코어는 매우 특히 바람직하게는 액체 유성 코어이다.
- [0100] 본 발명에서 제조하고자 하는 코어-셸 입자의 코어에 존재하는 1종 이상의 액체 난연제의 바람직한 양은, 각 경우 전체 입자를 기준으로, 50 내지 99 중량%, 특히 60 내지 90 중량%이다. 본 발명에서 제조하고자 하는 코어-

셀 입자의 코어에 존재하는 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 바람직한 양은, 각 경우 전체 입자를 기준으로, 1 내지 50 중량%, 특히 10 내지 40 중량%이다. 바람직한 한 실시양태에서, 1종 이상의 난연제 및 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 총량은 100 중량%이다.

[0101] 단계 B)에 이어 당업자에게 공지된 방법 단계, 예를 들어 원심분리, 여과, 증발, 수성 매질 중 재현탁, 또는 투석이 따를 수 있다. 방법의 상기 임의적인 단계는 본 발명의 유화액의 액체 성분으로부터 생성된 코어-셀 입자를 단리하도록 작용한다.

[0102] 단계 (C):

[0103] 본 발명의 방법 1의 임의적인 단계 (C)는 단계 (B)로부터의 코어-셀 입자를 건조시키는 것을 포함한다.

[0104] 본 발명의 임의적인 단계 (C)는 단계 (B)로부터 얻어진 코어-셀 입자가 추가 가공을 위해, 예를 들어 중합체 성형 조성물의 제조를 위해 지나치게 높은 비율의 물 또는 기타 유기 용매를 갖는 경우 바람직하게 수행한다.

[0105] 본 발명에서, 단계 (C)는 당업자에게 공지된 방법 중 임의의 것, 예를 들어 건조 분무를 사용하여 수행할 수 있다.

[0106] 본 발명의 방법 1을 통해 제조되는 입자의 직경은 예로서 0.1 내지 100 μm , 바람직하게는 0.2 내지 20 μm , 특히 바람직하게는 0.5 내지 5 μm 이다. 본 발명에서, 직경은 본 발명에서 제조되는 입자 내의 최대 거리를 의미한다.

[0107] 본 발명은 또한 적어도 단계 (D), (E) 및 (F)를 포함하는 방법 2를 제공한다. 상기 단계는 하기 상세히 설명한다:

[0108] 단계 (D):

[0109] 단계 (D)는 물, 1종 이상의 극성 용매, 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제, 및 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체 화합물을 포함하는 혼합물을 제조하는 것을 포함한다.

[0110] 본 발명의 단계 (D)에서는 1종 이상의 극성 용매를 사용한다. 본 발명에서는 당업자에게 공지된 극성 용매 중 임의의 것을 사용할 수 있다. 본 발명에서 극성 용매는 유전 상수가 15 초과인 용매이다.

[0111] 본 발명의 방법의 특히 바람직한 한 실시양태에서, 단계 (D)에서의 1종 이상의 극성 용매는 1종 이상의 알코올이다.

[0112] 적합한 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 예컨대 n-프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 예컨대 n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 펜탄올, 예컨대 n-펜탄올, 이소펜탄올, tert-펜탄올, 메틸펜탄올, n-헥산올, 디메틸부탄올, 에틸부탄올, n-헵탄올, n-옥틸 알코올, n-노닐 알코올, n-데실 알코올 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

[0113] 혼합물에 존재하는 1종 이상의 극성 용매의 양은, 각 경우 전체 혼합물을 기준으로, 일반적으로 10 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 30 내지 40 중량%이다.

[0114] 물도 또한 본 발명의 방법 2의 단계 (D)에서 제공되는 혼합물에 존재한다. 일반적으로 존재하는 물의 양은, 각 경우 전체 혼합물을 기준으로, 5 내지 35 중량%, 바람직하게는 10 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 25 중량%이다.

[0115] 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제가 관여하는 한, 그리고 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체 화합물이 관여하는 한, 방법 1의 단계 (A)에 관한 상기 정보가 적용된다.

[0116] 혼합물에 존재하는 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제의 양은, 각 경우 전체 혼합물을 기준으로, 일반적으로 5 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 25 중량%이다.

[0117] 혼합물에 존재하는 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체 화합물의 양은, 각 경우 전체 혼합물을 기준으로, 일반적으로 10 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 30 내지 40 중량%이다.

[0118] 본 발명의 방법 2의 단계 (D)의 혼합물에 존재하는 성분들의 양은 총 100 중량%이다.

[0119] 바람직한 한 실시양태에서, 본 발명의 방법 2의 단계 (D)에서 제조된 혼합물은 완충 용액을 포함할 수 있다.

- [0120] 본 발명의 목적을 위해, 완충 용액은 약산 및 그의 짝염기, 또는 약염기 및 그의 짝산의 혼합물이다. 완충 용액이 사용되면, 소량의 강산 또는 강염기가 사용되는 경우 pH 변화는 단지 작을 수 있다. 완충 용액은 용액의 pH를 거의 일정한 값으로 유지하기 위해 사용된다. 완충 용액의 예로는 염산 및 염화나트륨, 시트르산 및 시트르산 나트륨, 아세트산 및 아세트산 나트륨, K_2HPO_4 및 KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 및 NaH_2PO_4 , 및 붕사 및 수산화나트륨, 바람직하게는 붕사 및 수산화나트륨의 수용액이 있다.
- [0121] 본 발명의 방법 2의 단계 (D)의 혼합물에 존재하는 모든 성분은 당업자에게 공지된 방식으로, 예를 들어 자석 교반기를 사용하여 서로 혼합할 수 있다.
- [0122] 여기서 교반기 속도는 일반적으로 100 내지 600 rpm, 바람직하게는 200 내지 500 rpm, 특히 바람직하게는 약 300 rpm이다. 교반 시간은 충분히 길고, 예를 들어 2 내지 10분이다.
- [0123] 단계 (E):
- [0124] 본 발명의 방법 2의 단계 (E)는 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 포함하고 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제를 포함하는 입자를 얻기 위해, 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체 화합물을 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물로 전환시키는 것을 포함한다.
- [0125] 본 발명의 방법의 단계 (E)에서 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 1종 이상의 전구체 화합물의 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물로의 전환은 당업자에게 공지된 방법 중 임의의 것에 의해 실시할 수 있다.
- [0126] 바람직한 한 실시양태에서, 단계 (E)는 단계 (D)로부터의 혼합물의 가열을 통해 실시한다. 상기 실시양태에서, 혼합물을 일반적으로 30 내지 100℃, 바람직하게는 40 내지 80℃의 온도로 가열한다. 가열 공정은 당업자에게 공지된 반응기 중 임의의 것에서, 예를 들어 당업자에게 공지된 교반 가열판에서 실시할 수 있다. 단계 (E)에서의 가열 방법은 바람직하게는 용매, 즉, 물 및/또는 극성 용매의 방출을 허용한다.
- [0127] 단계 (E)에서 가열은 바람직하게는 액체 혼합물로부터 겔을 형성한다.
- [0128] 겔 형성 후, 본 발명의 방법 2의 단계 (E)에서 건조를 또한 실시할 수 있다. 상기 건조는 바람직하게는 존재하는 용매, 즉, 물 및/또는 극성 용매를 입자로부터 제거하기 위해 수행한다. 상기 임의적인 건조 공정을 수행하는 경우, 겔의 노화가 또한 일어나, 입자를 형성한다. 건조 공정은 일반적으로 100 내지 200℃의 온도에서, 예를 들어 분무 건조기에서 실시한다.
- [0129] 본 발명의 방법의 단계 (D)에서 본질적으로 균질한 혼합물이 생성되기 때문에, 단계 (E)에서는 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제 및 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 본질적으로 균질한 분포로 포함하는 입자를 형성한다.
- [0130] 단계 (F):
- [0131] 본 발명의 방법의 임의적인 단계 (F)는 단계 (E)로부터의 입자를 건조시키는 것을 포함한다.
- [0132] 본 발명의 방법의 바람직한 한 실시양태에서, 단계 (F)를 수행한다.
- [0133] 단계 (F)에서, 물을 제거하기 위해 B-290 소형 분무 건조기 (뷔히(Buechi; 스위스 소재))를 사용하여, 단계 (E)로부터의 각각의 시험편을 각각 먼저 분무 건조시켜 물을 제거한다. 분무 건조 공정을 위해 사용되는 조건은 바람직하게는 다음과 같다: 주입구 온도, 예로서 약 80 내지 150℃, 바람직하게는 110 내지 130℃, 예를 들어 120℃; 배출구 온도, 예로서 약 40 내지 65℃, 바람직하게는 45 내지 60℃, 예를 들어 55℃. 한 쌍의 유체 노즐을 사용하는 것이 바람직하다. 질소를 분무 기체로 사용하는 것이 추가로 바람직하다.
- [0134] 단계 (F)에서 얻어진 미세한 분말의 입자 크기는 예로서 0.1 내지 50 μm , 바람직하게는 0.5 내지 20 μm , 특히 바람직하게는 1 내지 5 μm 이다.
- [0135] 본 발명은 또한 적어도 1종의 할로젠 무함유 난연제 및 SiO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 금속 산화물 또는 반금속 산화물을 포함하는 입자를 제공한다.
- [0136] 할로젠 무함유 난연제 및 상기 언급된 금속 산화물 또는 반금속 산화물이 관여하는 한, 본 발명의 방법 1 및 2에 관해 상기 제공된 정보가 적용된다. 특히 바람직한 한 실시양태에서, 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물은 SiO_2 이다. 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제는 특히 바람직하게는 트리페닐포스핀, 디페닐(o-톨릴)포

스핀, 트리부틸포스핀 옥사이드, 트리옥틸포스핀 옥사이드, 디페닐 포스파이트, 트리페닐 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 디메틸 메틸포스포네이트, 디옥틸 페닐포스포네이트, 트리페닐 포스페이트, 트리톨릴 포스페이트, 레조르시놀 비스(디페닐 포스페이트), 비스페놀 A, 비스(디페닐 포스페이트), 폴리(m-페닐렌 메틸 포스포네이트) (화학식 8) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

[0137] 바람직한 한 실시양태에서, 본원은 또한 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제가 코어에 존재하고 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물이 셸에 존재하는 코어-셸 입자인 본 발명의 입자를 제공한다. 상기 실시양태에서, 입자 내의 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제의 양은, 각 경우 전체 입자를 기준으로, 바람직하게는 50 중량% 초과, 특히 바람직하게는 70 중량% 초과이다.

[0138] 셸의 평균 두께 대 캡슐의 평균 직경의 비는 바람직하게는 1 : 20 내지 1 : 200, 특히 바람직하게는 1 : 50 내지 1 : 100이다.

[0139] 또다른 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 또한 포함된 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제 및 1종 이상의 금속 산화물 또는 반금속 산화물이 본질적으로 균질하게 분산되어 있는 본 발명의 입자를 제공한다. 상기 실시양태에서, 입자 내의 1종 이상의 할로젠 무함유 난연제의 양은, 각 경우 전체 입자를 기준으로 70 중량% 초과이다.

[0140] 본 발명에서 제조되는 입자의 이점은 공정 기법의 관점에서 액체 난연제를 사용하는 경우 가능한 것보다 이들을 중합체 성형 조성물에 보다 용이하게 도입할 수 있다는 것이다. 예로서, 본 발명의 입자의 사용은 성형 조성물을 제조하기 위해 사용되는 툴링(tooling)에 대한 점착 영향을 피할 수 있다. 또다른 이점은, 본 발명의 입자를 중합체 성형 조성물에 사용하는 경우에, 난연제를 액체 형태보다는 금속 산화물 또는 반금속 산화물과 결합된 형태로 사용하기 때문에 난연제의 바람직하지 않은 가스화 영향을 피하는 것이 가능하다는 것이다. 또한, 사용되는 난연제는 자유 형태보다 본 발명의 형태로 보다 효과적인 난연 작용을 갖는다. 본 발명은 또한 액체 난연제를 사용할 경우 발생할 수 있는 중합체 성형 조성물로부터의 난연제의 누출(leaching out) 유형을 방지할 수 있다.

[0141] 본 발명은 또한 본 발명의 입자를 포함하고 1종 이상의 열가소성 또는 열경화성 중합체를 포함하는 중합체 성형 조성물을 제공한다.

[0142] 당업자에게 공지된 중합체 중 임의의 것이 본 발명의 중합체 성형 조성물에 존재할 수 있으며, 예로는 폴리에스테르, 에컨대 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트), 폴리(시클로헥센디메틸렌 테레프탈레이트), 또는 알킬 이산(diacid), 예를 들어 아디프산으로부터 유도된 폴리에스테르, 폴리아미드, 에컨대 나일론-6, 나일론-6,6 또는 다른 유형의 폴리아미드, 폴리올레핀, 에컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알코올), 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌), 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 에폭시 수지, 임의로는 가교된 불포화 폴리에스테르, 및 상기 중합체의 혼합물 및 상기 중합체의 각각의 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 있다.

[0143] 본 발명의 중합체 성형 조성물에 일반적으로 존재하는 본 발명의 입자의 양은, 각 경우 전체 중합체 성형 조성물을 기준으로, 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%이다.

[0144] 질소 함유 상승작용제가 본 발명의 중합체 성형 조성물에 임의로 존재할 수 있으며, 예로는 멜라민, 멜람, 멜렘, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 폴리포스페이트, 암모늄 포스페이트, 암모늄 피로포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트 및 이들의 혼합물이 있다. 바람직하게 존재하는 상기 질소 함유 상승작용제의 양은, 각 경우 전체 중합체 성형 조성물을 기준으로, 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 30 중량%이다.

[0145] 기타 상승작용제, 에컨대 폴리(테트라플루오로에틸렌), 산화아연, 붕산아연, 실리카, 실리카이트, 에폭사이드 및 이들의 혼합물이 또한 고려할 수 있듯이, 적하방지 시약인 본 발명의 중합체 성형 조성물에 임의로 존재할 수 있다. 상기 첨가제에 바람직하게 존재하는 양은, 각 경우 전체 중합체 성형 조성물을 기준으로, 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 4 중량%이다.

[0146] 기타 할로젠 무함유 난연제가 본 발명의 중합체 성형 조성물에 임의로 존재할 수 있다. 임의로 존재하는 상기 기타 할로젠 무함유 난연제의 양은 예로서 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 0 내지 20 중량%이다. 예로서, 상기 난연제는 금속 포스페이트 또는 금속 히드록사이드이다.

[0147] 예를 들어, 난연 효과, 기계적 특성, 전기적 특성 또는 화학적 및 가수분해 특성 등을 개선하기 위해, 기타 중

합체 첨가제가 본 발명의 중합체 성형 조성물에 임의로 존재할 수 있다. 상기 중합체는 예로서 에폭시 중합체, 폴리아크릴레이트, 고무, 실리콘, 말레산 무수물 개질된 중합체 등을 포함한다. 상기 첨가제의 바람직한 존재량은, 각 경우 전체 중합체 성형 조성물을 기준으로, 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 20 중량%이다.

[0148] 유리 섬유가 또한 본 발명의 중합체 성형 조성물에 임의로 존재할 수 있다. 상기 유리 섬유의 바람직한 존재량은, 각 경우 전체 중합체 성형 조성물을 기준으로, 0 내지 80 중량%, 바람직하게는 15 내지 30 중량%이다.

[0149] 임의로 존재하는 기타 첨가제는 윤활제, 기백제, 안정화제, 가교제 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

[0150] 본 발명은 또한 입자 및 1종 이상의 열가소성 또는 열경화성 중합체의 혼합을 통한 본 발명의 중합체 성형 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[0151] 열가소성 중합체를 사용하는 경우, 혼합 방법은 일반적으로 당업자에게 공지된 방법 중 임의의 것을 사용할 수 있으며, 예로는 용융물 상태로의 혼합이 있다. 당업자에게 공지된 혼합기, 혼련기, 압출기 및 블렌더, 바람직하게는 압출기를 사용하는 것이 가능하다. 다양한 직경 및 용량의 단축 또는 이축 압출기를 사용할 수 있다. 개별 성분을 바람직하게는 용융물 중에서 서로 혼합한다. 이어서, 생성된 열가소성 성형 조성물을, 예를 들어 초핑(chopping)에 의해 펠렛으로 전환시킬 수 있다. 본 발명에서 예를 들어 사출 성형을 통해 상기 펠렛으로부터 성형물을 제조하는 것이 가능하다. 상기 방법은 당업자에게 공지되어 있다.

[0152] 열경화성 중합체, 예를 들어 에폭시 수지 또는 임의로는 가교된, 불포화 폴리에스테르를 사용하는 경우에, 성분들을 혼합 및 경화를 포함하는 표준 방법으로, 또는 다른 공지된 방법으로 서로 반응시킬 수 있다. 상기 언급된 방법은 당업자에게 공지되어 있다.

[0153] 본 발명은 또한 중합체 성형 조성물에서의 본 발명의 입자의 용도를 제공한다.

[0154] 본 발명은 또한 중합체 성형 조성물에 난연성을 제공하기 위한 본 발명의 입자의 용도를 제공한다.

[0155] 본 발명의 용도가 관여하는 한, 본 발명의 입자 및 본 발명의 성형 조성물에 관하여 상기 제공된 정보가 적용된다.

[0156] 실시예:

[0157] 실시예에서 하기 약어가 사용된다:

[0158] TEOS 테트라에톡시실란

[0159] PTES 페닐트리에톡시실란

[0160] RDP 비스(디페닐 포스페이트)

[0161] PMP 폴리(m-페닐렌 메틸포스포네이트)

[0162] PC 폴리카르보네이트

[0163] SAN 76 중량%의 스티렌 및 24 중량%의 아크릴로니트릴을 포함하는 폴리스티렌-아크릴로니트릴

[0164] ABS 38 중량%의 스티렌, 12 중량%의 아크릴로니트릴 및 50 중량%의 부타디엔을 포함하는 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌)

[0165] PTFE 폴리(테트라플루오로에틸렌)

[0166] 울트라듀어(Ultradur) B4300 G6 30 중량%의 유리 섬유를 포함하는 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 수지. 페놀/o-디클로로벤젠, 1 : 1 혼합물 중 0.5 중량% 농도 용액에 대해 측정시 상기 수지의 고유 점도는 130 ml/g이다.

[0167] MC 멜라민 시아누레이트

[0168] 실리카는 에어로졸(Aerosol) 8200으로 사용하였다.

[0169] 실시예 1: 코어-셸 구조체 내 RDP의 캡슐화

[0170] 12 g의 RDP를 실온에서 12 g의 TEOS 용액 중에 용해시켰다. 0.6 g의 트윈 80을 144 g의 물 중에 용해시켰다.

오일 상을 고압 균질화기 (M-110 F 마이크로유동화기, 마이크로플루이딕스(Mikrofluidix))를 사용하여 1분 동안 500 bar의 압력에서 물 상과 균질화시켰다. 완성된 유화액을 자석 교반기 (300 rpm)가 구비된 1 L 유리 비커로 옮겼다. 8 g의 시트르산-수산화나트륨 용액-염화나트륨 완충 용액 (pH 4)을 촉매로서 첨가하고, 유화액을 10시간 동안 교반하였다. 현탁액을 분무 건조기에 의해 건조시키고, 미세한 분말을 얻었다.

[0171] 블루웨이브(Bluewave) (마이크로트랙 S3500 블루웨이브(Microtrack S3500 Bluewave), 마이크로트랙(Microtrack))를 사용하여 입자 크기 분포를 측정하였으며, 이는 $D50 = 0.5 \mu\text{m}$, $D90 = 1.0 \mu\text{m}$ 인 것으로 관측되었다.

[0172] 잔여 수분 및 계면활성제를 제거하기 위해 생성물을 진공에서 20분 동안 280℃에서 소성하였다. 최종 생성물을 하기 실시예에서 화합물 A로 사용하였다. 소성 후, 화합물 A는 7.9 중량%의 인을 포함하였으며, 이는 73 중량%의 RDP 충전 수준을 나타내었다.

[0173] **실시예 2: 코어-셸 구조체 내 RDP의 캡슐화**

[0174] 12 g의 RDP를 실온에서 9 g의 TEOS 용액 및 3 g의 PTES 용액 중에 용해시켰다. 0.6 g의 트윈 80을 144 g의 물 중에 용해시켰다. 오일 상을 고압 균질화기 (M-110 F 마이크로유동화기, 마이크로플루이딕스)를 사용하여 1분 동안 500 bar의 압력에서 물 상과 균질화시켰다. 완성된 유화액을 자석 교반기 (300 rpm)가 구비된 1 L 유리 비커로 옮겼다. 8 g의 시트르산-수산화나트륨 용액-염화나트륨 완충 용액 (pH 4)을 촉매로서 첨가하고, 유화액을 16시간 동안 교반하였다. 현탁액을 분무 건조기에 의해 건조시키고, 미세한 분말을 얻었다.

[0175] 블루웨이브 (마이크로트랙 S3500 블루웨이브, 마이크로트랙)를 사용하여 입자 크기 분포를 측정하였으며, 이는 $D50 = 0.6 \mu\text{m}$, $D90 = 1.2 \mu\text{m}$ 인 것으로 관측되었다.

[0176] **실시예 3: 매트릭스 구조체 내의 RDP의 캡슐화**

[0177] 20 g의 RDP를 실온에서 30 g의 TEOS 용액 및 10 g의 PTES 용액 중에 용해시켰다. 혼합물을 20 g의 에탄올 중에 용해시켰다. 오일 상을 20 g의 시트르산-수산화나트륨 용액-염화나트륨 완충 용액 (pH 4)에 첨가하였다. 용액을 자석 교반기 (300 rpm)로 2분 동안 교반하였다. 용액을 10시간 동안 40℃의 온도를 사용하는 교반 가열판으로 옮겼다. 현탁액을 분무 건조기에 의해 건조시키고, 미세한 분말을 얻었다. 블루웨이브 (마이크로트랙 S2500 블루웨이브, 마이크로트랙)를 사용하여 입자 크기 분포를 측정하였으며, 이는 $D50 = 1.0 \mu\text{m}$, $D90 = 1.6 \mu\text{m}$ 인 것으로 관측되었다.

[0178] **실시예 4: 매트릭스 구조체 내 PMP의 캡슐화**

[0179] 13 g의 PMP를 60℃에서 10 g의 TEOS 용액 및 3 g의 PTES 용액 중에 용해시켰다. 혼합물을 에탄올에 즉시 첨가하였다. 60 g의 시트르산-수산화나트륨 용액-염화나트륨 완충 용액 (pH 4)을 60℃로 가열하였다. 오일 상을 60℃에서 수성 상과 혼합하고, 혼합물을 2분 동안 교반하였다. 용액을 10시간 동안 80℃의 온도를 사용하는 교반 가열판으로 옮겼다. 현탁액을 분무 건조기에 의해 건조시키고, 미세한 분말을 얻었다. 블루웨이브 (마이크로트랙 S3500 블루웨이브, 마이크로트랙)를 사용하여 입자 크기 분포를 측정하였으며, 이는 $D50 = 1.5 \mu\text{m}$, $D90 = 2.5 \mu\text{m}$ 인 것으로 관측되었다.

[0180] 잔여 수분 및 계면활성제를 제거하기 위해 생성물을 진공에서 20분 동안 280℃에서 소성하였다. 최종 생성물을 하기 실시예에서 화합물 B로 사용하였다. 소성 후, 화합물 B는 12.9 중량%의 인을 포함하였으며, 이는 72 중량%의 PMP 충전 수준을 나타내었다.

[0181] **실시예 5: FR PC/ABS에서의 RDP의 사용 (비교예)**

[0182] 표 1은 FR PC/ABS 조성을 나타낸다. 물질을 280℃에서 3분 동안 17 ml 소형압출기에서 80 rpm의 스크류 회전 속도를 사용하여 혼합한 후, 1.6 mm 치수의 UL 94 시험편을 제조하기 위해 사출 성형 공정에서 15 bar의 압력하에 사출 금형에 주조하였다. 생성된 시험편은 UL 94 조건 (2회의 순차적인 화염 적용은 10초 유지됨)에 따라 시험하였고, 유염 액적(flaming drop) 없이 자소성을 달성함으로써 V-0에 대한 요건을 충족시켰다. 혼합 공정 동안, RDP는 공급부에 부착되었고 계량하기 어려웠다. 시험편의 열 변형온도는 85℃로 낮았고, 이는 RDP의 가소제 영향을 나타낸다.

[0183] **실시예 6: FR PC/ABS에서의 코어-셸 구조를 갖는 캡슐화된 RDP (화합물 A)의 사용**

[0184] 화합물 A를 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다. 표 1은 FR PC/ABS 조성을 나타낸다. 물질의 가공 및 시험 방법은 실시예 5에서와 동일하였다. 화합물 A를 분말 형태로 사용하였고 이는 계량이 용이하였다. 시험편

은 유염 액적 없이 자소성을 생성하였고 V-0으로 분류가능하였다. 시험편의 열 변형 온도는 92℃였고, 이는 캡슐화가 액체 RDP의 가스제 영향을 완화시킬 수 있음을 나타낸다.

표 1

FR PC/ABS의 조성 및 특성

	실시예 5 (비교예)	실시예 6
PC	73.8	69.6
SAN	9	8.5
ABS	6.7	6.4
PTFE	0.5	0.5
RDP	10	-
화합물 A	-	15
UL 94	V-0	V-0
연소 거동	자소성	자소성
HDT/A (°C)	85	92

실시예 7: FR PBT에서의 PMP의 사용 (비교예)

표 2는 FR PBT 조성을 나타낸다. 물질을 260℃에서 3분 동안 17 ml 소형압출기에서 80 rpm의 스크류 회전 속도를 사용하여 혼합한 후, 1.6 mm 치수의 UL 94 시험편을 제조하기 위해 사출 성형 공정에서 15 bar의 압력하에 사출 금형에 주조하였다. 혼합 공정 동안, PMP는 공급부에 부착되는 경향을 나타내었고 계량하기 어려웠다. 용융물 상태의 사출 공정 동안 금형 충전 비는 60%였다. 생성된 시험편을 UL 94에 따라 시험하고 완전 연소시켰으며, 상응하는 UL 94 부류는 V-0이었다. PMP의 가스제 영향에 의해, 복합물의 유리 전이 온도는 표준 PBT의 유리 전이 온도 (40℃)보다 현저히 낮은 27℃였다.

실시예 8: FR PBT에서의 PMP의 사용 (비교예)

표 2는 실시예 9에서와 같은 실리카 및 PMP 적재 수준을 갖는 FR PBT 조성을 나타낸다. 물질의 가공 및 시험 방법은 실시예 7에서와 동일하였다. 혼합 공정 동안, PMP는 공급부에 부착되는 경향을 나타내었고 계량하기 어려웠다. 용융물 상태의 사출 공정 동안 금형 충전 비는 실시예 7에서보다 적은 50%였고, 이는 실리카의 존재가 중합체의 용융 점도를 증가시킴을 나타낸다. 생성된 시험편을 UL 94에 따라 시험하여 임의의 유염 액적 없이 자소성을 달성하였으며, 이에 따라 V-0 분류를 달성하였다. 복합물의 유리 전이 온도는 30℃였다.

실시예 9: FR PBT에서의 매트릭스 구조를 갖는 캡슐화된 PMP (화합물 B)의 사용

화합물 B를 실시예 5에 기재된 바와 같이 제조하였다. 표 2는 FR PBT 조성을 나타낸다. 물질의 가공 및 시험 방법은 실시예 7에서와 동일하였다. 화합물 B는 미세분말이었고 계량이 용이하였다. 금형 충전 비는 실시예 7에서와 동일하나 실시예 8에서보다는 더 높은 60%였고, 이는 캡슐화된 PMP의 용융 점도 변화가 없음을 나타낸다. 생성된 시험편을 UL 94에 따라 시험하여 임의의 유염 액적 없이 자소성을 달성하였으며, 이에 따라 실시예 7에서보다 훨씬 더 양호한 결과인 V-0 분류를 달성하였다. 캡슐화된 PMP는 액체 PMP보다 더 양호한 난연제이다. 복합물의 유리 전이 온도는 실시예 7 및 8에서보다 높은 36℃였는데, 이는 PMP의 캡슐화가 그의 가스화 영향을 완화시키기 때문이다.

표 2

FR PBT의 조성 및 특성

	실시예 7 (비교예)	실시예 8 (비교예)	실시예 9
PBT 울트라도르(Ultrador) B6400 G6	75	70	70
MC	15	15	15
PMP	10	11	-
실리카	-	4	-
화합물 B	-	-	15
UL 94 1.6 mm	V--	V-0	V-0
연소 거동	완전 연소	자소성	자소성
유염 액적	예	아니오	아니오
용융 금형 충전 비	60%	50%	60%
유리 전이 온도 (°C)	27	30	36

[0192]