



등록특허 10-2249957



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월11일
(11) 등록번호 10-2249957
(24) 등록일자 2021년05월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/5333 (2006.01) *C07F 9/38* (2006.01)
C07F 9/40 (2006.01) *C07F 9/53* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) *C08K 5/53* (2006.01)
C08K 5/5317 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08K 5/5333 (2013.01)
C07F 9/3808 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7010456
- (22) 출원일자(국제) 2014년07월23일
심사청구일자 2019년07월11일
- (85) 번역문제출일자 2015년04월22일
- (65) 공개번호 10-2016-0037128
- (43) 공개일자 2016년04월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/047754
- (87) 국제공개번호 WO 2015/013370
국제공개일자 2015년01월29일
- (30) 우선권주장
61/857,741 2013년07월24일 미국(US)
14/337,500 2014년07월22일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
KR1020120023695 A*
JP2006507400 A*
EP0393421 A2
WO2012088080 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

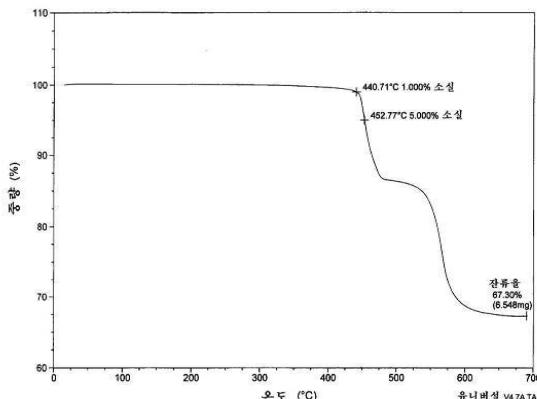
전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 김종규

(54) 발명의 명칭 인 함유 난연제

(57) 요 약

200°C 초과의 온도에서 가열된 특정 포스폰산염은, 열 안정적이고, 고효율이며, 중합체에서 난연첨가제로서 사용되기에 매우 적당한 난연제 재료를 생성한다. 본 발명의 난연제는 조성물 중에서 단독 난연제로서 사용될 수 있거나, 또는 기타 다른 난연제, 상승제 또는 보조제와 합하여져 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도2

(52) CPC특허분류

C07F 9/3839 (2013.01)

C07F 9/40 (2013.01)

C07F 9/5329 (2013.01)

C07F 9/5333 (2013.01)

C08K 5/0066 (2013.01)

C08K 5/53 (2013.01)

C08K 5/5317 (2013.01)

C08L 101/00 (2013.01)

(72) 발명자

팀버레이크, 래리, 디.

미국, 인디애나 47906, 웨스트 라피엣, 이스트 나
바호 스트리트 108

나라얀, 서브라마니암

미국, 인디애나 47906, 웨스트 라피엣, 피크 스트
리트 711

필딩, 윌리엄, 알.

미국, 인디애나 47909, 웨스트 라피엣, 에식스 스
트리트 907

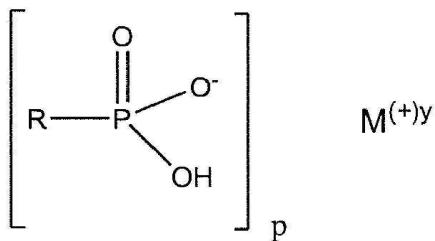
명세서

청구범위

청구항 1

- a) 열경화성 또는 열가소성 중합체,
- b) 상기 열경화성 또는 열가소성 중합체에 통합되기 전에, 화학식 I의 화합물 하나 이상을 220°C 이상의 온도에서 0.01 시간 내지 20 시간 동안 가열하는 것을 포함하는 방법에 의해 얻어진 난연제 재료 1 중량% 내지 50 중량%(난연제 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 함);
를 포함하는 난연제 중합체 조성물.

[화학식 I]



(상기 식 중, R은 치환되지 않은 C₁₋₁₂ 알킬이며;

M은 금속이며,

y는 1 내지 4의 수이고, M^{(+)y}는 금속 양이온이며, (+)y는 양이온에 형식적으로 할당된 전하를 나타내고, p는 1 내지 4의 수임)

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 I에서 M은 Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, B, Al, Si, Ti, Sn 또는 Sb인 난연제 중합체 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 I에서 M은 Al 또는 Ca인 난연제 중합체 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 화학식 I에서 R은 치환되지 않은 C₁₋₆ 알킬인 난연제 중합체 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, R은 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필인 난연제 중합체 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 화학식 I에서 M은 Al 또는 Ca인 난연제 중합체 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제6항에 있어서, 상기 열경화성 또는 열가소성 중합체는 폴리올레핀 동종 중합체, 폴리올레핀 공중합체, 고무, 에폭시 수지, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리설폰, 폴리이미드, 폴리페닐렌 에테르, 스티렌 중합체, 스티렌 공중합체, 폴리탄산염, 아크릴 중합체, 폴리아미드, 폴리아세탈, 에폭시 수지, 생분해성 중합체 또는 이것들의 배합물 중 하나 이상을 포함하는 난연제 중합체 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 열경화성 또는 열가소성 중합체는 폴리페닐렌에테르/스티렌 수지 배합물, ABS, 폴리염화비닐/ABS 배합물, 메타크릴로니트릴 함유 ABS, α -메틸스티렌 함유 ABS, 폴리에스테르/ABS, 폴리탄산염/ABS, 충격 개질 폴리에스테르 또는 충격 개질 폴리스티렌 중 하나 이상을 포함하는 난연제 중합체 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 열경화성 또는 열가소성 중합체는 스티렌 중합체, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 에폭시 수지, 폴리탄산염, 폴리아미드 또는 폴리우레탄 중 하나 이상을 포함하는 난연제 중합체 조성물.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 열경화성 또는 열가소성 중합체는 강화제를 추가로 포함하는 난연제 중합체 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 열경화성 또는 열가소성 중합체는 폴리테레프탈산알킬렌, HIPS, 에폭시 수지 또는 폴리아미드를 포함하는 난연제 중합체 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 열경화성 또는 열가소성 중합체는 폴리테레프탈산부틸렌, 폴리테레프탈산에틸렌, 유리충전 폴리테레프탈산부틸렌, 유리 충전 폴리테레프탈산에틸렌, 유리 강화 에폭시 수지, 열가소성 폴리아미드 또는 유리 충전 열가소성 폴리아미드를 포함하는 난연제 중합체 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 열가소성 폴리아미드 또는 유리 충전 열가소성 폴리아미드는 나일론 46, 나일론 4T, 나일론 6T/66 공중합체 또는 나일론 9T를 포함하는 난연제 중합체 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, (c) 하나 이상의 추가 난연제 및/또는 하나 이상의 상승제 또는 난연 보조제를 추가로 포함하는 난연제 중합체 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 할로겐화된 난연제, 산화 알킬 또는 아릴 포스핀 난연제, 인산 알킬 또는 아릴 난연제, 포스폰산 알킬 또는 아릴, 알킬포스핀산 알킬 또는 아릴, 또는 알킬 또는 아릴 포스핀산의 염들을 포함하는 하나 이상의 추가 난연제들을 포함하는 난연제 중합체 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 하나 이상의 추가 난연제는 알루미늄 트리스(디알킬포스핀산염)을 포함하는 난연제 중합체 조성물.

청구항 17

제14항에 있어서, 멜라민, 멜라민 유도체, 멜라민 축합 생성물, 멜라민염, 산화포스핀, 폴리산화포스핀 또는 금속 수산화물, 산화물, 산화수화물, 붕산염, 인산염, 아인산염 또는 규산염을 포함하는 하나 이상의 상승제 또는 난연 보조제를 포함하는 난연제 중합체 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 하나 이상의 상승제 또는 난연 보조제는 아인산수소알루미늄, 산화벤질포스핀, 폴리산화벤질포스핀, 인산멜램 또는 인산멜라민금속염(여기서, 금속은 알루미늄, 아연 또는 마그네슘을 포함함)을 포함하는 난연제 중합체 조성물.

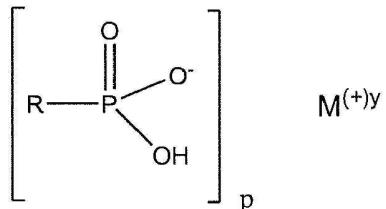
청구항 19

제14항에 있어서, 알루미늄 트리스(디알킬포스핀산염), 아인산수소알루미늄, 메틸렌-산화디페닐포스핀-치환 폴리아릴에테르, 자일릴렌비스(산화디페닐포스핀), 1,2-비스-(9,10-디하이드로-9-옥시-10-포스파페난트렌-10-산화물)에탄, 4,4' -비스(디페닐포스피닐메틸)-1,1' -비페닐, 멜램 또는 피로인산아연디멜라민을 포함하는, 하나 이상의 추가 난연제, 상승제 또는 난연 보조제를 포함하는 난연제 중합체 조성물.

청구항 20

하기 화학식 I의 화합물 하나 이상을, 220°C 이상의 온도에서 가열하여, 난연제 재료를 제조한 다음, 난연제 재료를 중합체 수지에 통합하는 단계를 포함하는, 중합체의 난연성을 증가시키는 방법.

[화학식 I]



(상기 식 중, R은 치환되지 않은 C₁₋₁₂ 알킬이며;

M은 금속이며,

y는 1 내지 4의 수이고, M⁽⁺⁾_y는 금속 양이온이며, (+)_y는 양이온에 형식적으로 할당된 전하를 나타내고,

p는 1 내지 4의 수임).

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 출원은 2013년 7월 24일에 출원된 미국 가출원 제61/857,741호 및 2014년 7월 22일에 출원된 미국 출원 제14/337,500호의 35 USC 119(e)에 따른 이익을 주장하며, 이들의 개시 내용은 본원에 참조로 포함되어 있다.

배경 기술

[0002]

중합체, 예를 들어 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리탄산염, 폴리아미드, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 그리고 기타 다른 열가소성 또는 열경화성 중합체 수지에 빈번하게, 인 함유 화합물, 할로겐 함유 화합물 또는 이것들의 혼합물을 통합함으로써 더 많은 난연제로 만들어진다. 예를 들어, 미국 특허 제3,689,602호는 플라스틱용 난연 첨가제로서 할로겐화된 인산 에스테르를 개시한다.

[0003]

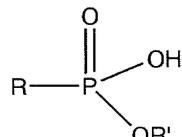
몇몇 중합체들은 고온, 예를 들어 200°C, 220°C, 250°C 이상의 온도에서 가공되는데, 다수의 공지되어 있는 난연제들은 휘발성이 지나치게 크고, 충분히 열 안정적이지 못하여, 가공시 부작용 등이 있으므로 이러한 조건 하에는 적당하지 않다. 특정 유기 인 난연제 화합물, 예를 들어 몇몇 인산염 에스테르는 또한 가소화 효과를 나타낼 수도 있는데, 이 가소화 효과는 이 인산염 에스테르가 첨가되는 중합체의 기계적 특성들에 악영향을 미칠 수 있다. 뿐만 아니라, 화합물, 예를 들어 몇몇 인산염들은 가수 분해에 비교적 불안정적이므로, 다양한 인산 화합물들이 원치않게 형성될 수 있다.

[0004]

인 함유 산의 염들은, 특히 열가소성 중합체에 대한 공지된 난연 첨가제이다. 미국 특허 제3,894,986호는 포스폰산의 알칼리 염, 예를 들어 에탄-포스폰산의 1나트륨 염 또는 알칸-포스폰산의 모노-메틸 에스테르의 나트륨 염을 함유하는 난연제 열가소성 폴리에스테르를 개시한다. 미국 특허 제4,972,011호는 알킬포스폰산의 알루미늄 염 또는 알칸-포스폰산의 모노알킬 에스테르, 즉 화학식 Ia의 화합물의 염을 개시하며, 여기서 R은 예를 들어 하나 이상의 할로 또는 하이드록시 기로 치환되거나 치환되지 않는 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필 등이고; R'는 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필이다.

[0005]

[화학식 Ia]



[0006]

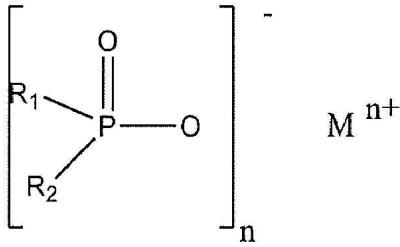
DE 제3833977호는 고압 및 120°C 내지 200°C의 온도에서 물 중 포스핀산디메틸메틸과 금속 산화물 또는 수산화물을 반응시켜 제조된 화학식 Ia의 화합물의 금속 염을 개시하는데; 여기에는 고압 멸균기 내 190°C 이하의 온도와 고압 하에 수용액 중에서 진행되는 반응들이 예시되어 있다. 이러한 염과 아민, 예를 들어 에틸렌 디아민 및 멜라민의 부가물들, 그리고 열가소성 재료에 있어서 이 부가물들의 난연제로서의 용도도 또한 개시되어 있다.

[0008]

포스핀산의 염, 즉 화학식 II의 화합물도 또한 열가소성 중합체에 대한 공지된 난연 첨가제이며, 여기서 R₁ 및 R₂는 알킬 또는 탄소계 방향족이다.

[0009]

[화학식 II]



[0010]

[0011]

M^{n} 이 Mg , Ca , Al , Sb , Sn , Ge , Ti , Zn , Fe , Zr , Ce , Bi , Li , Na , K 또는 양성자화 질소 염기로부터 선택되는 염들이 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제5,780,534호 및 제6,013,707호는 화학식 II의 포스핀산칼슘과 포스핀산알루미늄, 예를 들어 디메틸포스핀산, 에틸메틸포스핀산, 디에틸포스핀산, n -프로필메틸포스핀산, n -프로필에틸포스핀산, 디- n -프로필포스핀산, 디이소프로필포스핀산 또는 디페닐포스핀산의 칼슘 및 알루미늄 염이 폴리에스테르에 특히 효과적임을 개시한다.

[0012]

다수의 난연제계들에서와 마찬가지로, 인 함유 산 유도체들의 성능은 기타 다른 난연제, 상승제 및 보조제가 존재함으로 인하여 증강될 수 있다. 미국 특허 제6,472,448호는, 옥시알킬화된 알킬포스폰산과 폴리인산산암모늄의 혼합물이 난연제로서 존재하는 난연제 강성 폴리우레탄을 개시한다.

[0013]

미국 특허 제6,365,071호는 A) 상기 화학식 II의 포스핀산염, 예를 들어 디메틸포스핀산알루미늄, 메틸에틸포스핀산알루미늄 및 메틸프로필포스핀산알루미늄과, B) 질소 화합물, 예를 들어 알란토인, 즉 (2,5-디옥소-4-이미다졸리디닐)우레아, 벤조구아나민, 글리콜우릴, 즉 테트라하이드로이미다조[4,5-d]이미다졸-2,5-디온, 시아누르산 우레아, 시아누르산 멜라민 및 인산 멜라민을 포함하는, 열가소성 중합체, 예를 들어 공업용 플라스틱, 특히 폴리에스테르용인 상승 작용성 난연제 혼합물을 개시한다.

[0014]

미국 특허 제6,255,371호는 A) 상기 화학식 II의 포스핀산염, 예를 들어 M 이 칼슘, 마그네슘, 알루미늄 및/또는 아연인 포스핀산디에틸파, B) 멜라민, 예를 들어 폴리인산멜라민, 폴리인산멜람 및 폴리인산멜렘의 축합 또는 반응 생성물을 포함하는 난연제 혼합물을 개시한다.

[0015]

미국 특허 제6,547,992호는 포스핀산염과, 질소를 포함하지 않는 소량의 무기 및/또는 광물 화합물을 포함하는, 열가소성 중합체용인 난연제 혼합물을 개시한다. WO 제2012/045414호는, A) M^{n} 이 Mg , Ca , Al , Sb , Sn , Ge , Ti , Zn , Fe , Zr , Ce , Bi , Li , Na , K 또는 양성자화된 질소 염기로부터 선택되는 상기 화학식 II의 포스핀산염; B) 인산의 금속 염; 및 기타 다른 선택적인 성분들을 포함하는 난연제 조성물을 개시한다.

[0016]

예를 들어 상기 미국 특허 제6,365,071호와 제6,255,371호에 언급된 포스핀산염들은 열 안정적이며, 가공 동안 중합체를 분해하지 않을 뿐만 아니라 플라스틱 조성물을 제조하는 방법에 영향을 미치지 않는다고 한다. 포스핀산염은 열가소성 중합체의 통상의 제조 조건 및 가공 조건 하에서 휘발성이지 않다. 그러나, 이러한 재료가 반드시 모든 중합체계에 사용되기 적당한 것은 아니며, 이 재료는 가공시 문제를 일으킬 수 있거나, 또는 특정 중합체에 필요한 난연제 효능을 가지지 않을 수도 있다. 첨가제 농도가 낮을 때 더 큰 효능을 가지고, 매우 바람직한 물리적 특성들을 가지는 난연제 중합체 조성물의 제조에 사용될 때 개선된 가공성을 나타내는 난연제에 대한 필요는 여전히 존재한다.

[0017]

포스폰산염, 즉 화학식 Ia에 따른 화합물의 금속 염은 또한 열 안정적인 것으로 보고되고 있지만, 이는 물론 상대적인 용어이다. 미국 특허 출원 제2007/0029532호에 개시되어 있는 바와 같이, 이와 같은 포스폰산염은 폴리에스테르와 폴리아미드의 가공 동안에 도달되는 온도에서 분해되어, 상기 방법에서 중합체가 손상되는 것이 널리 알려져 있다.

[0018]

미국 특허 제5,053,148호는 포스폰산염 또는 금속 포스폰산염 전구체들을 200°C 초과의 온도로 가열함으로써 얻어진, 예를 들어 절연재 및/또는 단열재로서 유용한 내열성 발포체를 개시한다. 또한 상기 특허에는 기타 다른 기재들을 팽창시키거나 이 기재들을 다공성으로 만들기 위한 이러한 반응의 사용이 개시되어 있다. 이와 같은 기재들로서는, 예를 들어 열가소성 중합체 또는 플라스틱, 예를 들어 방향족 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리황화물, 폴리아미드, 폴리탄산염, 폴리이미드, 폴리실록산 또는 폴리포스파젠을 포함하는데, 이 기재들은 발포 공법에 금속 포스폰산염 및/또는 이의 전구체와의 혼합물로서 도입될 수 있다.

[0019]

미국 특허 제5,053,148호는 “발포 공정”에 따라서 금속 포스폰산염과 폴리아미드의 혼합물을 가열함으로써 다

공성 폴리아미드가 제조될 수 있음을 시사할 수 있지만, 미국 특허 제5,053,148호는 고온에서 포스폰산염의 분해로 공업용 열가소성 소재로서 “유용성이 떨어지는 취성 조성물”을 생성한다는 미국 특허 출원 제2007/0029532호의 개시 내용을 전혀 다루거나 부인하지 않는다. 미국 특허 제5,053,148호는, 금속 포스폰산염과 중합체, 예를 들어 폴리아미드를 가열함으로써 다공성 발포체가 제조될 수 있음을 시사하는 것 이외에, 예시되지 않은 재료의 특성으로서 어떠한 것들이 있을 수 있는지에 관한 언급도 포함하지 않는다.

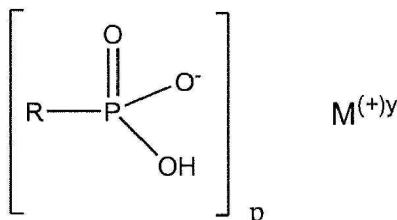
[0020] 알킬포스폰산 금속 염의 존재 하에 특정 열가소성 수지를 열 가공할 때의 어려운 점과, 이에 의하여 얻어진 중합체 조성물의 열악한 물리적 특성들은 실험을 통해 확인된 바 있다. 그러나 200°C 초과의 온도에서 특정 알킬포스폰산 금속 염, 예를 들어 알루미늄 염, 칼슘 염, 아연 염 등을 가열함으로써 얻어진 생성물들은 400°C 초과의 온도에서 열 안정적이며, 얻어진 중합체 조성물의 생성된 물리적 특성에 악영향을 미치지 않고 열가소성 중합체 수지에 열적으로 통합될 수 있음이 현재 밝혀졌다. 뿐만 아니라, 본 발명의 난연제를 포함하는 중합체 조성물, 예를 들어 열경화성 또는 열가소성 조성물은 단독으로, 또는 기타 다른 난연제, 상승제 또는 보조제와 함께 사용될 때 뛰어난 난연제 활성을 나타낸다는 것이 밝혀졌다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 화학식 I의 화합물은,

[0022] [화학식 I]



[0023] (상기 식 중, y 는 1 내지 7, 예를 들어 1 내지 4의 수이고, M 은 형식 전하 $(+)$ y 를 띠는 금속 양이온이며, p 는 1 내지 7, 예를 들어 1 내지 4의 수이고, R 은 예를 들어 알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬임)

[0025] 200°C 초과의 온도, 예를 들어 220°C 내지 250°C 이상의 온도, 예를 들어 200°C, 220°C 또는 250°C 내지 400°C의 온도에서 가열되어 400°C 이상의 온도에서 통상적으로 열 안정적인 상이한 화학 종을 형성하는 반응을 거치며, 중합체에 있어서 난연 첨가제로서 사용되기에 매우 적당하다. 이러한 반응 생성물들은 개선된 난연 특성을 가지고, 화학식 I의 화합물과 관련되어 있으며, 중합체 수지의 물리적 특성에 악영향을 미치지 않으면서 중합체 수지, 예를 들어 폴리아미드로 더 용이하게 가공된다. 현 시점에서 작용 기작은 불명확하지만, 본 발명의 재료가 포스핀산염, 즉 화학식 II의 화합물과 함께, 2개의 재료들이 상이하고 상보적인 활성을 가질 수 있는 가능성을 시사하는 방식으로 사용될 때 뛰어나고 놀라운 결과들이 얻어진다.

과제의 해결 수단

[0026] 본 발명은 화학식 I의 화합물의 열처리에 의해 얻어진 생성물을 포함하는 난연제; 난연제, 난연제와 기타 다른 난연제들 또는 난연성 상승제의 상승 배합물, 예를 들어 본 발명의 난연제와 포스핀산염의 배합물을 제조하는 방법; 및 본 발명의 난연제 또는 상승 배합물을 포함하는 중합체 조성물을 제공한다.

[0027] 또한, 화학식 I의 화합물들을 화학적으로 변형시키는 조건 하에서 이 화합물들을, 상기 기술된 바와 같은 본 발명의 열 안정성 난연제 재료로 가열하는 단계, 및 이와 같이 제조된 열 안정성 난연제를, 예를 들어 고온에서 중합체와 난연제를 용융 가공함으로써 중합체 수지에 통합하는 단계를 포함하는, 난연제 중합체를 제조하는 방법도 제공된다. 구체적 구현예는 화학식 I의 화합물을 가열함으로써 제조된 열 안정성 난연제가 화학식 II의 포스핀산염 및/또는 기타 다른 상승제들과 함께 중합체 수지에 첨가되는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 난연제를 포함하는 중합체 조성물, 예를 들어 열경화성 또는 열가소성 조성물은 단독으로, 또는 기타 다른 난연제, 상승제 또는 보조제와 함께 사용될 때 뛰어난 난연제 활성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은, 실시예 1의 난연제 재료에 대한 출발 재료인 비교예 1에 따라서 제조된 트리스-[메틸포스폰산]알루미늄 염의 열 분석 데이터를 나타낸다.
- 도 2는, 실시예 1의 난연제 재료의 열 분석 데이터를 나타낸다.

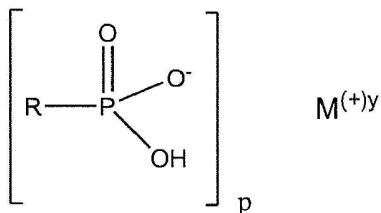
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명의 하나의 구현에는

a) 열경화성 또는 열가소성 중합체, 예를 들어 열가소성 중합체,

b) 하나 또는 둘 이상의 포스폰산염, 즉 화학식 I의 화합물을

[화학식 I]



[0034]

(상기 식 중, R은 알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 기이고, p는 1 내지 7, 예를 들어 1 내지 4의 수, 예를 들어 1, 2, 3 또는 4이며, M은 금속이고, y는 1 내지 7, 예를 들어 1 내지 4의 수, 예를 들어 1, 2, 3 또는 4 (종종 2 또는 3임)이며, $\text{M}^{(+)y}$ 는 금속 양이온이고, $(+)^y$ 는 양이온에 형식적으로 할당된 전하를 나타냄)

[0035] 200°C 이상의 온도, 예를 들어 220°C 이상의 온도, 일반적으로는 250°C 이상의 온도, 예를 들어 250°C 내지 400°C 또는 260°C 내지 360°C의 온도에서 가열함으로써 얻어진 난연제 재료 1 중량% 내지 50 중량%(난연제 조성물의 총 중량을 기준으로 함); 및

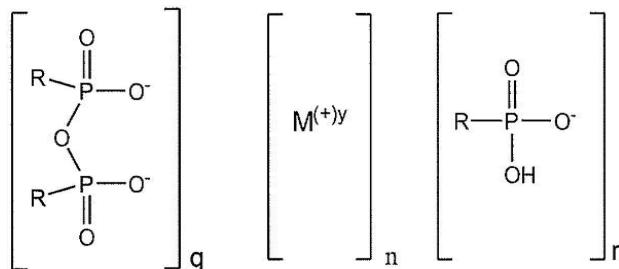
c) 선택적인 추가 난연제 또는 난연성 상승제;

를 포함하는 난연제 중합체 조성물이다.

[0039] 예를 들어 화학식 I에 있어서, y가 1인 $\text{M}^{(+)y}$ 는 1가 양이온, 예를 들어 Li^+ , Na^+ 또는 K^+ 를 나타내고, y가 2인 $\text{M}^{(+)y}$ 는 2가 양이온, 예를 들어 Mg^{++} , Ca^{++} 또는 Zn^{++} 등을 나타내며, y가 3인 $\text{M}^{(+)y}$ 는 3가 양이온, 예를 들어 Al^{+++} 등을 나타낸다. 유기 금속 종에서와 마찬가지로 상기 화학식들은 이상화된 것이고, 출발 재료들은 착염, 또는 특정 원자가가 공유되는 염, 예를 들어 하나의 산소 음이온이 2개의 금속 양이온 사이에서 공유되는 염을 포함할 수 있다. 통상적으로 출발 염은 균형을 이루며 하전되는데, 즉, p = y인 화학식 I의 화합물의 경우, 예를 들어 $\text{M}^{(+)y}$ 가 Na^+ 일 때 p는 1이고, M이 Al^{+++} 일 때 p는 3인 것과 같은 식이다.

[0040] 이론에 국한되는 것을 원하는 것은 아니지만, 분광 분석 데이터 및 기타 다른 분석 결과는, 본 발명의 온도 처리 범위 내에서 화학식 I의 화합물의 열처리로 실험식 IV로 일반적으로 표시되는 것으로 여겨지는 화합물과, 이의 복합 탈수 생성물을 포함하는 재료가 생성됨을 시시하며,

[0041] [실험식 IV]



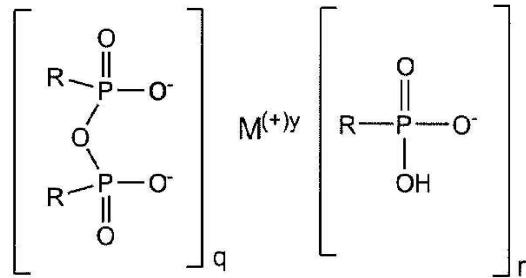
[0042]

상기 식 중, R 및 M은 화학식 I에 정의된 바와 같고, q는 1 내지 7의 수, 예를 들어 1, 2 또는 3이며, r은 0 내

지 5의 수, 예를 들어 0, 1 또는 2이고(종종 0 또는 1임), y는 1 내지 7, 예를 들어 1 내지 4의 수이며, n은 1 또는 2이되, 다만 $2(q) + r = n(y)$ 이다. 통상적으로 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물의 열처리로, 둘 이상의 화합물을 포함하는 재료가 생성되는데, 이때 이와 같은 화합물을 중 하나 이상은 일반적으로 실험식 IV로 표시되는 것과 이의 복합 탈수 생성물인 것으로 여겨진다. 유기 금속 종에서와 마찬가지로, 실험식 IV는 이상화된 것이고, 생성물은 중합체 염, 칙염, 특정 원자가가 공유되는 염 등을 포함할 수 있다.

[0044] 예를 들어 M이 알루미늄인, 즉 M이 Al인 화학식 I의 화합물이 본 발명에 따라서 가열될 때, 원소 분석은, q는 1이고, r은 1이며, n은 1이고, y는 3인 실험식 IV의 생성물, 즉 M은 Al이고, q는 1이며, r은 1이고, y는 3인 실험식 IV의 생성물의 형성을 시사한다.

[0045] [실험식 IVa]



[0046]

[0047] 본 발명에 따라서 얻어진 난연제 재료는 화학식 I의 출발 포스폰산염보다 더 열 안정적이고, 더 큰 난연 활성을 나타내며, 다양한 중합체 수지에서 개선된 가공성을 나타낸다.

[0048] 본 발명의 난연제 조성물의 중합체는 당업계에 공지된 임의의 중합체, 예를 들어 폴리올레핀 등종 중합체 및 공중합체, 고무, 폴리에스테르, 에폭시 수지, 폴리우레탄, 폴리테레프탈산알킬렌, 폴리설론, 폴리이미드, 폴리페닐렌 에테르, 스티렌 중합체 및 공중합체, 폴리탄산염, 아크릴 중합체, 폴리아미드, 폴리아세탈, 에폭시 수지 및 생분해성 중합체일 수 있다. 상이한 중합체들의 혼합물, 예를 들어 폴리페닐렌에테르/스티렌 수지 배합물, 폴리염화비닐/ABS 또는 기타 다른 충격 개질 중합체, 예를 들어 메타크릴로니트릴 및 α-메틸스티렌 함유 ABS, 그리고 폴리에스테르/ABS 또는 폴리탄산염/ABS, 및 폴리에스테르와 몇몇 기타 다른 충격 개질제도 또한 사용될 수 있다. 이와 같은 중합체는 시판되고 있거나, 아니면 당업계에 널리 알려진 방법에 의해 만들어진다.

[0049] 본 발명의 난연제는 특히 고온에서 가공 및/또는 사용되는 열가소성 중합체, 예를 들어 스티렌 중합체, 예를 들어 HIPS, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리탄산염, 폴리아미드, 폴리우레탄 및 폴리페닐렌 에테르 등에 유용하다.

[0050] 예를 들어, 상기 중합체는 폴리에스테르 계열 수지, 스티렌 수지, 폴리아미드 계열 수지, 폴리탄산염 계열 수지, 폴리산화페닐렌 계열 수지, 비닐 계열 수지, 올레핀 수지, 아크릴 수지, 에폭시 수지 또는 폴리우레탄일 수 있다. 중합체는 열가소성 또는 열경화성 수지일 수 있으며, 강화된 것, 예를 들어 강화 유리일 수 있다. 둘 이상의 중합체 수지가 존재할 수 있다. 구체적 구현예에서, 중합체는 공업용 중합체, 예를 들어 열가소성 또는 강화 열가소성 중합체, 예를 들어 강화 유리 열가소성 중합체, 예를 들어 선택적으로는 유리 충전 폴리에스테르, 에폭시 수지 또는 폴리아미드, 예를 들어 유리 충전 폴리에스테르, 예를 들어 유리 충전 폴리테레프탈산알킬렌, 또는 유리 충전 폴리아미드이다.

[0051] 폴리에스테르 계열 수지는, 예를 들어 디카복실산 성분과 디올 성분의 중축합과, 하이드록시카복실산 또는 락톤 성분의 중축합에 의해 얻어지는 호모폴리에스테르 및 코폴리에스테르, 예를 들어 방향족 포화 폴리에스테르 계열 수지, 예를 들어 폴리테레프탈산부틸렌 또는 폴리테레프탈산에틸렌을 포함한다.

[0052] 폴리아미드 계열 수지는 디아민과 디카복실산으로부터 유도되는 폴리아미드; 필요에 따라서 디아민 및/또는 디카복실산과 함께, 아미노카복실산으로부터 얻어지는 폴리아미드; 그리고 필요에 따라서 디아민 및/또는 디카복실산과 함께 락탐으로부터 유도되는 폴리아미드를 포함한다. 폴리아미드는 또한 2가지 이상의 상이한 종류의 폴리아미드 구성 성분들로부터 유도되는 코폴리아미드를 포함한다. 폴리아미드 계열 수지의 예로서는 지방족 폴리아미드, 예를 들어 나일론 46, 나일론 6, 나일론 66, 나일론 610, 나일론 612, 나일론 11 및 나일론 12, 방향족 디카복실산, 예를 들어 테레프탈산 및/또는 이소프탈산과, 지방족 디아민, 예를 들어 헥사메틸렌디아민 또는 노나메틸렌디아민으로부터 얻어지는 폴리아미드, 그리고 방향족 및 지방족 디카복실산 둘 다, 예를 들어 테레프탈산과 아디프산 둘 다와, 지방족 디아민, 예를 들어 헥사메틸렌디아민 등으로부터 제조되는 폴리아미드를 포함한

다. 이러한 폴리아미드는 단독으로 사용될 수 있거나 함께 사용될 수 있다.

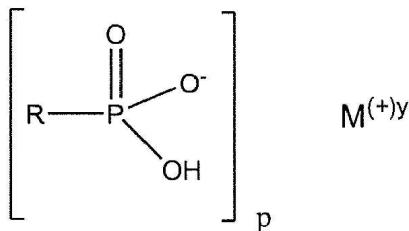
[0053] 본 발명의 하나의 구현예에서, 중합체는 통상적으로 고온, 예를 들어 300°C 이상의 온도, 몇몇 구현예에서는 320°C 이상의 온도, 예를 들어 340°C 이상의 온도에서 가공되는 폴리아미드를 포함한다. 고온 폴리아미드의 예로서는 열가소성 수지, 예를 들어 나일론 46, 나일론 4T, 나일론 6T/66 공중합체, 나일론 9T 등을 포함한다.

[0054] 난연제(b)는 중합체계 중에서 단독 난연제로서, 또는 기타 다른 난연제, 상승제 또는 보조제와 함께 뛰어난 활성을 나타낸다. 중합체 조성물 중 본 발명의 난연제의 농도는 물론 최종 중합체 조성물에서 관찰되는 난연제, 중합체 및 기타 다른 성분들의 정확한 화학 조성에 따라서 달라진다. 예를 들어, 본 발명의 난연제가 중합체 제형의 유일한 난연 성분으로서 사용되면, 이 난연제는 최종 조성물 총 중량의 1 중량% 내지 50 중량%, 예를 들어 1 중량% 내지 30 중량%의 농도로 존재할 수 있다. 통상적으로, 본 발명의 재료가 단독 난연제로서 사용될 때, 본 발명의 재료는 2% 이상, 예를 들어 3% 이상, 5% 이상, 10% 이상, 15% 이상, 20% 이상 또는 25% 이상 존재할 것이다. 다수의 구현예에서, 본 발명의 난연제는 중합체 조성물의 45% 이하의 양으로 존재하는 반면, 다른 구현예에서 본 발명의 난연제는 중합체 조성물의 40% 이하, 예를 들어 35% 이하의 양으로 존재한다. 명백하게 본 발명의 난연제 재료가 기타 다른 난연제들 또는 난연 상승제들과 함께 사용될 때, 이 난연제 재료는 그 필요량이 감소되어야 할 것이다.

[0055] 임의의 공지된 화합 기법이 본 발명의 난연제 조성물을 제조하는 데 사용될 수 있는데, 예를 들어 난연제는 배합, 압출, 섬유 또는 필름 형성 등에 의해 용융 중합체에 도입될 수 있다. 몇몇 경우에 있어서, 난연제는 중합체 형성 또는 경화시에 중합체에 도입되는데, 예를 들어 본 발명의 난연제는 가교 전에 폴리우레탄 예비 중합체에 첨가될 수 있거나, 본 발명의 난연제는 폴리아미드 형성 전에 폴리아민 또는 알킬-폴리카복실 화합물에 첨가될 수 있거나, 경화 전에 에폭시 혼합물에 첨가될 수 있다.

[0056] 본 발명의 다른 구현예는 난연제 재료, 그리고 난연제 재료와 기타 다른 성분들의 상승 배합물에 관한 것이다. 본 발명의 난연제는, 하나 또는 둘 이상의 포스폰산염, 즉 화학식 I의 화합물을 200°C 이상의 온도, 예를 들어 220°C 이상의 온도, 일반적으로는 250°C 이상의 온도, 예를 들어 250°C 내지 400°C 또는 260°C 내지 360°C의 온도에서 가열함으로써 얻어지며,

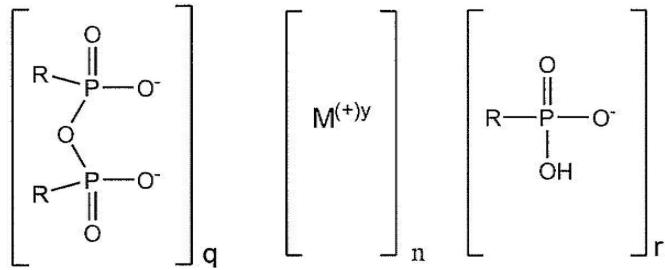
[화학식 I]



[0058]

상기 식 중, R은 알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 기이고, p는 1 내지 7, 예를 들어 1 내지 4의 수, 예를 들어 1, 2, 3 또는 4이며, M은 금속이고, y는 1 내지 7, 예를 들어 1 내지 4의 수, 예를 들어 1, 2, 3 또는 4 이므로, $\text{M}^{(+)}y$ 는 금속 양이온이며, (+)y는 양이온에 형식적으로 할당된 전하를 나타낸다. 상기 진술된 바와 같이, 상기 열거된 온도에서 화학식 I의 화합물을 가열함으로써 생성된 재료는 화합물 또는 화합물의 혼합물로 여겨지고, 이러한 화합물 중 하나 이상은 일반적으로 실험식 IV로 표시되는 것으로 여겨지며,

[실험식 IV]

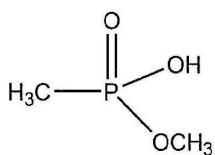


[0061] 상기 식 중, R 및 M은 화학식 I에 대하여 정의된 바와 같고, q는 1 내지 7의 수, 예를 들어 1, 2 또는 3이며, r은 0 내지 5의 수, 예를 들어 0, 1 또는 2이고(종종 0 또는 1임), y는 1 내지 7, 예를 들어 1 내지 4의 수, 예

를 들어 1, 2, 3 또는 4이며, n은 1 또는 2이되, 다만 $2(q) + r = n(y)$ 이다.

[0063]

화학식 I의 포스포산염은 공지되어 있으며, 이것의 다양한 제조 방법이 당업계에 기술되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 출원 제2006/0138391호는, R이 수소, C₁₋₁₈ 알킬, C₅₋₆ 사이클로알킬, C₂₋₆ 알케닐, C₆₋₁₀ 아릴 또는 C₇₋₁₁ 아랄킬(이때, 알킬, 알케닐, 아릴 또는 아랄킬은 할로젠, 하이드록실, 아미노, C₁₋₄ 알킬아미노, 디-C₁₋₄ 알킬아미노, C₁₋₄ 알콕시, 카복시 또는 C₂₋₅ 알콕시카보닐로 치환될 수 있거나 치환되지 않을 수 있음)이고; M이, 예를 들어 주기율표의 IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IVA, VA 또는 VII 족 원소, 예를 들어 Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Ge, B, Al, Cu, Fe, Sn 또는 Sb 등으로부터 선택될 수 있는 화학식 I의 화합물을 개시한다. 미국 특허 출원 제2006/0138391호에 있어서 상기 화학식 I에 해당하는 화합물 중 어느 것도 200°C 초과의 온도로 가열되거나 고온에서 중합체 수지로 화합되지 않음이 주목된다. 미국 특허 출원 제2006/0138391호에 실제로 예시된 유일한 염은 메틸 메틸포스포산의 알루미늄 염, 즉 상기 화학식 Ia의 화합물의 염(식 중, R 및 R'는 메틸임), 즉



이다.

[0064]

본 발명의 난연제의 출발 재료, 즉 화학식 I의 화합물은 편리하게 미국 특허 출원 제2006/0138391호에 개시된 염들과 당업계에 다른 곳에서 공지된 염들로부터 선택될 수 있다. 본 발명에 유용한 화학식 I의 화합물은 또한 미국 특허 출원 제2006/0138391호에서 살펴볼 수 없는 기타 다른 R기들, 예를 들어 알킬로 치환된 아릴을 포함할 수도 있으며, 상기 출원에서 구체적으로 언급되지 않은 금속 양이온들을 포함하는 화학식 I의 화합물이 출발 재료로 유용할 수 있다.

[0065]

본 발명의 몇몇 구현예에서, 화학식 I의 염은 R이 C₁₋₁₂ 알킬, C₆₋₁₀ 아릴, C₇₋₁₈ 알킬아릴 또는 C₇₋₁₈ 아릴알킬 기인 화합물을 포함하는데, 여기서 상기 기들은 미국 특허 출원 제2006/0138391호에 기술된 바와 같이 추가로 치환되지만, R은 종종 치환되지 않는 C₁₋₁₂ 알킬, C₆₋₁₀ 아릴, C₇₋₁₈ 알킬아릴 또는 C₇₋₁₈ 아릴알킬이다. 예를 들어 R은 치환되거나 치환되지 않는(통상적으로는 치환되지 않는) C₁₋₆ 알킬, C₆ 아릴, C₇₋₁₀ 알킬아릴, 또는 C₇₋₁₂ 아릴알킬, 예를 들어 C₁₋₄ 알킬, C₆ 아릴, C₇₋₁₉ 알킬아릴 또는 C₇₋₁₀ 아릴알킬이다.

[0066]

본 발명의 가장 일반적인 구현예에서, M⁽⁺⁾는 거의 임의의 금속 양이온일 수 있지만, M은 일반적으로 Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ge, B, Al, Si, Ti, Cu, Fe, Sn 또는 Sb, 예를 들어 Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, B, Al, Si, Ti, Sn 또는 Sb로부터 선택되고, 다수의 구현예에서, M은 Li, K, Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, B, Al, Sn 또는 Sb이며, 특정 구현예에서 M은 Al, Zn 또는 Ca이다. 예를 들어 M이 Al 또는 Ca일 때 우수한 결과들이 달성된다.

[0067]

알킬인 R은 특정 개수의 탄소를 가지는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기로서, 예를 들어 비분지형 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 햄틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실파, 비분지형 알킬, 예를 들어 이소프로필, 이소-부틸, sec-부틸, t-부틸, 에틸, 헥실 및 t-옥틸 등을 포함한다. 예를 들어, 알킬인 R은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸이고, R은 종종 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필, 예를 들어 메틸이다.

[0068]

통상적으로 R이 아릴일 때, 이 R은 폐닐 또는 나프ти닐, 예를 들어 폐닐이다. 알킬아릴인 R의 예로서는 하나 이상의 알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸 및 t-부틸 등으로부터 선택되는 기로 치환되는 폐닐을 포함한다. 아릴알킬인 R의 예로서는, 예를 들어 벤질, 폐네틸, 스티릴, 쿠밀 및 펜프로필 등을 포함한다.

[0069]

하나의 구현예에서, R은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 폐닐 또는 벤질, 예를 들어 메틸 또는 폐닐이다.

[0070]

특정 구현예에서, 예를 들어 출발 재료는, R이 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 벤질 또는 폐닐이고, M은 Al, Zn 또는 Ca이며, p는 2 또는 3인 화학식 I의 화합물이다. 하나의 구체적 구현예에서, R은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 또는 폐닐이고, p는 3이며, M은 Al이고; 다른 구체적 구현예에서, R은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프

로필 또는 페닐이고, p는 2이며, M은 Zn 또는 Ca, 예를 들어 Ca이다.

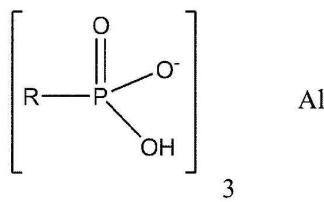
[0071] 화학식 I의 포스폰산염을 본 발명의 난연제로 전환시키는데 소요되는 시간은, 다양한 요인들, 예를 들어 출발 포스폰산염의 화학 구조, 반응 온도, 기타 다른 반응 조건 등에 따라서 달라질 것이다. 예를 들어 고온은 반응 시간을 더 짧게 할 수 있다. 반응 동안 물이 생성되며, 물 흡수체 또는 진공의 존재는 또한 반응 시간을 감소시킬 수 있다. 반응 용기 디자인, 가열 동안 기타 다른 재료들의 존재 등도 또한 반응 시간에 영향을 줄 수 있다.

[0072] 양호한 전환은, 예를 들어 200°C 이상, 220°C 이상 또는 250°C 이상의 온도에서 20 시간 이하, 통상적으로는 12 시간 미만의 시간 동안 화학식 I의 포스폰산염을 가열함으로써 빈번하게 얻어진다. 특정 경우, 시간은 극도로 짧을 수 있는데, 출발 재료로의 열 전달을 매우 효율적으로 만드는 반응 용기 또는 환경에 고온, 예를 들어 250°C 내지 400°C, 또는 400°C 초과 온도의 사용으로 반응 시간을, 예를 들어 0.2 시간 미만, 0.1 시간 미만, 또는 0.01 시간 이하로 많이 단축시킬 수 있으며, 측정되는 전체 반응 시간은 수 초 또는 그 이하일 수 있다.

[0073] 상기 진술된 바와 같이 완전한 전환에 필요한 시간은 온도에 따라 달라질 것이지만, 일반적으로 본 발명의 난연제로의 완전한 전환은, 200°C 내지 400°C의 온도에서 0.01 시간 또는 0.2 시간 내지 20 시간 동안, 0.1 시간 또는 0.2 시간 내지 12 시간 동안, 또는 1 시간 내지 8 시간 동안 출발 포스폰산염을 가열함으로써 얻어진다. 예를 들어 화학식 I의 포스폰산염을 250°C 내지 400°C에서 가열하는 것은 12 시간 미만, 예를 들어 1 시간 내지 8 시간의 가열 시간을 필요로 할 것이다. 출발 포스폰산염이 260°C 내지 340°C에서 1 시간 내지 6시간 동안, 예를 들어 2 시간 내지 6 시간 동안 가열될 때 우수한 결과들이 얻어졌다.

[0074] 예를 들어, 트리스-[메틸포스폰산]알루미늄 염, 즉 R이 메틸인 화학식 III의 수용성 고체 화합물은 250°C 내지 320°C의 온도에서 2 시간 내지 6 시간 동안 가열되어, 출발 재료와는 대조적으로 수용성이 아니고, 400°C가 넘는 온도에서 안정적인 고체 재료를 형성된다. 그러나 실시예들에서 살펴볼 수 있는 바와 같이 더 높은 반응 온도가 사용될 수 있는데, 280°C에서 4 시간 동안 가열되면 우수한 결과들이 얻어진다.

[0075] [화학식 III]



[0076]

[0077] 이와 유사하게, 트리스-[에틸포스폰산]알루미늄 염, 즉 R이 에틸인 화학식 III의 화합물, 또는 트리스-[페닐포스폰산]알루미늄 염, 즉 R이 페닐인 화학식 III의 화합물을 상기와 유사한 조건 하에서 가열하면, 유사한 에틸 및 페닐 함유 난연제 재료를 생성하게 된다.

[0078] 일반적으로 출발 재료로서 선택되어 사용된 포스폰산 금속 염과 이 염들의 혼합물을 단독으로(즉, 기타 다른 재료들 없이) 가열된다. 그러나, 비록 반응 동안 출발 재료로부터 물이 제거되는 것으로 여겨지는 바, 통상적으로 첨가되는 물은 존재하지 않게 되지만, 이러한 염들은, 예를 들어 비활성 담체, 다른 난연제 또는 기타 다른 잠재적 첨가제 등의 존재 하에서 가열될 수 있었다. 예를 들어, 출발 재료는 200°C 초과로 가열하기 전 기타 다른 난연성 재료, 중합체 안정화제 또는 기타 다른 공지된 중합체 첨가제와 혼합될 수 있었다. 비활성 담체로서 소량의 중합체의 존재 하에서 염의 열 변형이 또한 일어날 수 있었지만, 출발 염의 전환이 기타 다른 재료의 존재로 인해 방해되는 상황이 생기지 않도록 주의가 기울여져야 한다. 예를 들어, 중합체 또는 기타 다른 재료는 반응 온도 하에서 용융되어 염을 코팅할 수 있거나, 또는 심지어 염과 반응하여 원치않는 결과들을 초래할 수 있다.

[0079] 다수의 구현예에서, 화학식 I의 화합물은 기타 다른 성분들의 부재 하에서 열 처리를 거친다. 만일 반응 동안 중합체 또는 기타 다른 비활성 담체가 존재하면, 이것들은 포스폰산 금속 염의 양보다 적은 양, 예를 들어 포스폰산 금속 염과 중합체의 조합물의 50 중량% 미만 또는 25 중량% 미만, 통상적으로 10 중량% 미만, 예를 들어 5 중량% 미만 또는 0 중량% 내지 2 중량% 미만으로 존재한다. 반응에서 화학식 I의 염은 물을 방출하는 것으로 여겨지므로, 고온에서 물의 존재 하에서 불안정적인 재료, 예를 들어 가수 분해될 수 있는 중합체의 존재 하에서, 염은 200°C 초과의 온도로 가열되지 않도록 하는 것이 바람직하다.

[0080] 본 발명에 따르면, 화학식 I의 포스폰산 금속 염은 보호될 중합체 벌크에 통합되기 전 열에 더 안정적인 상이한

난연제 재료로 열 변형된다. 역시 난연제인 것으로 알려져 있는 화학식 I의 염들과는 대조적으로, 본 발명의 난연제는 200°C 초과의 가공 온도에서 안정적이며, 예를 들어 반응과 절단에 취약한 결합들을 함유하는 중합체들, 예를 들어 폴리에스테르 및 폴리아미드에 악영향을 미칠 수 있는 반응을 진행시키지 않는다.

[0081] 예를 들어, 폴리프탈산알킬렌, 폴리아미드 및 기타 다른 다수의 축합 중합체는 고온에서 가공된다. 고온에서 화학식 I의 염들은 물을 분명히 방출하는 반응을 겪는데, 이로써 에스테르 또는 아미드 결합에 가수 분해가 일어날 수 있었으며, 이로 말미암아 사슬이 절단되고, 분자량이 감소하게 되며, 원하는 물리적 특성들이 소실된다. 비교예 1에서는, 고온에서 화학식 I의 염을 유리 충전 폴리아미드에 화합하고자 하는 시도가 행하여 졌는데, 이 때 중합체는 분해가 되었다. 화학식 I의 염의 열처리 동안 물의 제거로 상기에서 관찰된 분해가 일어나는 것인지 여부는 알려져 있지 않지만, 실시예 1, 2 및 3에서 제조된 본 발명의 난연제들은 주목될만한 분해가 일어나지 않고 상기와 동일한 유리 충전 폴리아미드에 성공적으로 통합되었다.

[0082] 본 발명의 난연제는 당업계에 알려진 다양한 기타 다른 난연제들, 상승제들 또는 난연 보조제들과 함께 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 난연제는 카본 블랙, 흑연, 탄소 나노튜브, 실리콘; 폴리페닐렌에테르(PPE), 산화포스핀 및 폴리산화포스핀, 예를 들어 산화벤질포스핀 및 폴리산화벤질포스핀 등; 멜라민, 멜라민 유도체 및 축합 생성물, 멜라민 염, 예를 들어 시아누르산멜라민, 봉산멜라민, 인산멜라민 및 인산멜라민금속염 등(이에 한정되는 것은 아님); 무기 화합물, 예를 들어 점토, 금속 염, 예를 들어 수산화물, 산화물, 산화 수화물, 봉산염, 탄산염, 황산염, 인산염, 아인산염, 차아인산염, 규산염, 혼합 금속 염 등, 예를 들어 황석과 기타 다른 규산마그네슘, 규산칼슘, 알루미노규산염, 동공형 티브로서의 알루미노규산염(드래고나이트(DRAGONITE)), 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산바륨, 황산칼슘, 할로이사이트(HALLOYSITE) 또는 인산붕소, 몰리브덴산칼슘, 밈포 질석, 주석산 아연, 하이드록시주석산 아연, 황화아연 및 봉산아연, 몰리브덴산아연(케가드(KEMGARD) 911A/B), 인산아연(케가드 981), 산화마그네슘 또는 수산화마그네슘, 산화알루미늄, 수산화산화알루미늄(뵈마이트(Boehmite)), 알루미늄 3수화물, 실리카, 산화주석, 산화안티몬(III 및 V) 및 산화안티몬 수화물, 산화티타늄, 그리고 산화아연 또는 산화아연 수화물, 산화지르코늄 및/또는 수산화지르코늄 등으로부터 선택되는 재료 하나 이상과 합하여져 제형화될 수 있다.

[0083] 달리 특정되지 않는 한, 본 출원의 내용 중 용어 “인산염(phosphate)”은 “인산염(phosphate salt)”(예를 들어, 금속 인산염, 인산멜라민, 인산멜라민금속염 등)의 구성 성분으로서 사용될 때, 인산염, 인산수소, 인산2수소, 피로인산염, 폴리인산염 또는 인산 축합 생성물 음이온 또는 다가 음이온을 말한다.

[0084] 이와 유사하게 달리 특정되지 않는 한, 본 출원의 내용 중 용어 “아인산염(phosphite)”은 “아인산염(phosphite salt)”(예를 들어, 금속 아인산염 등)의 구성 성분으로서 사용될 때, 아인산염 또는 아인산수소를 말한다.

[0085] 본 발명의 난연제는 또한 기타 다른 난연제, 예를 들어 할로겐화된 난연제, 산화 알킬 또는 아릴 포스핀 난연제, 인산 알킬 또는 아릴 난연제, 포스폰산 알킬 또는 아릴, 알킬 또는 아릴 포스핀산염, 그리고 알킬 또는 아릴 포스핀산의 염들과 합하여져 제형화될 수도 있다. 하나의 구체적 구현예는 본 발명의 난연제와 화학식 II의 포스핀산염, 예를 들어 알루미늄 트리스(디알킬포스핀산염)의 상승 혼합물을 제공한다.

[0086] 그러므로 다수의 구현예에서, 본 발명에 따른 난연제 중합체 조성물은 중합체(a)와 난연제(b)를 포함하고, 하나 이상의 추가 난연제(c) 및/또는 하나 이상의 상승제 또는 난연 보조제를 추가로 포함한다.

[0087] 예를 들어 몇몇 구현예에서, 본 난연제 중합체 조성물은 하나 이상의 추가 난연제, 예를 들어 할로겐화된 난연제, 산화포스핀 난연제, 포스폰산 알킬 또는 아릴이나, 포스핀산의 알킬 또는 아릴의 염, 예를 들어 알루미늄 트리스(디알킬포스핀산염), 예를 들어 알루미늄 트리스(디에틸포스핀산염)을 포함한다.

[0088] 몇몇 구현예에서, 본 난연제 중합체 조성물은 하나 이상의 상승제 또는 난연 보조제, 예를 들어 멜라민, 멜라민 유도체 및 축합 생성물, 멜라민 염, 산화포스핀 및 폴리산화포스핀, 금속 염, 예를 들어 수산화물, 산화물, 산화수화물, 봉산염, 인산염, 아인산염 및 규산염 등, 예를 들어 아인산수소알루미늄, 인산멜램 또는 인산멜라민금속염, 예를 들어 금속이 알루미늄, 마그네슘 또는 아연을 포함하는 인산멜라민금속염을 포함한다. 특정 구현예에서, 하나 이상의 추가 난연제, 상승제 또는 난연 보조제는 알루미늄 트리스(디알킬포스핀산염), 아인산수소알루미늄, 메틸렌-산화디페닐포스핀-치환 폴리아릴에테르, 자일릴렌비스(산화디페닐포스핀), 4,4' -비스(디페닐포스페닐메틸)-1,1' -비페닐, 에틸렌 비스-1,2-비스-(9,10-디하이드로-9-옥시-10-포스파페난트렌-10-산화물)에탄, 멜램 또는 피로인산아연디멜라민을 포함한다.

[0089] 하나의 구체적 구현예는 본 발명의 난연제와 알루미늄 트리스(디에틸포스핀산염)을 포함하는 상승 혼합물에 관

한 것이다.

[0090] 예를 들어, 본 발명의 난연제는, 본 발명의 난연제 중량 대 추가 난연제, 상승제 및 보조제의 총 중량의 비를 100:1 내지 1:100의 범위로 추가의 난연제, 상승제 또는 보조제와 합하여질 수 있다. 추가의 난연제, 상승제 또는 보조제에 따라서, 난연제 중량 대 추가의 난연제, 상승제 및/또는 보조제 중량의 비를 10:1 내지 1:10의 범위로 사용할 경우 우수한 결과가 얻어질 수 있으며, 예를 들어 7:1 내지 1:7, 6:1 내지 1:6, 4:1 내지 1:4, 3:1 내지 1:3 그리고 2:1 내지 1:2의 중량비로 사용되는 것이 유리하다. 본 발명의 난연제는 통상적으로 본 발명의 난연제 재료 중량 대 추가 난연제, 상승제 및/또는 보조제 중량의 비를, 예를 들어 10:1 내지 1.2:1 또는 7:1 내지 2:1로 합하는 다량 성분이지만, 본 발명의 재료는 또한 난연제 중량 대 추가 난연제, 상승제 및/또는 보조 상승제 중량의 비를, 예를 들어 1:10 내지 1:1.2 또는 1:7 내지 1:2로 합하는, 혼합물의 미량 성분일 수도 있다.

[0091] 본 발명의 난연제 중합체 조성물은 또한 통상적으로 당업계에서 빈번히 사용되는 통상의 안정화제들 또는 기타 다른 첨가제들 중 하나 이상, 예를 들어 폐놀계 항산화제, 장애 아민 광안정화제(HALS), 변색 방지제, 아인산염, 포스포나이트, 지방산의 알칼리 금속 염, 하이드로탈사이트, 금속 산화물, 봉산염, 에폭시화 대두유, 하이드록실아민, 3차 산화아민, 락톤, 3차 산화아민의 열 반응 생성물, 티오시너지스트, 염기성 공안정화제, 예를 들어 멜라민, 멜램 등, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 시아누르산트리알릴, 우레아 유도체, 하이드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 하이드로탈사이트, 고급 지방산의 알칼리 금속 염 및 알칼리토 금속 염, 예를 들어 스테아르산칼슘, 젖산스테아로일칼슘, 젖산칼슘, 스테아르산아연, 옥탄산아연, 스테아르산마그네슘, 리시놀레산나트륨 및 팔미트산칼륨, 피로카테콜산안티몬 또는 피로카테콜산아연, 조핵제 및 정화제 등을 포함할 것이다.

[0092] 기타 다른 첨가제, 예를 들어 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 염료, 형광 발광제, 기타 다른 방염제, 정전기 방지제, 발포제 및 적하 방지제(anti-drip agent), 예를 들어 PTFE 등도 존재할 수 있다.

[0093] 선택적으로 본 발명의 중합체는 충전제 및 강화제, 예를 들어 탄산칼슘, 규산염, 유리 섬유, 활석, 카올린, 운모, 황산바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본 블랙 및 흑연을 포함할 수 있다. 충전제 또는 강화제는 최종 조성물의 중량을 기준으로 50 중량% 초과의 농도로 존재하는 제형을 포함하여, 이와 같은 충전제 및 강화제는 종종 비교적 높은 농도로 존재한다. 더 통상적으로, 충전제와 강화제는 전체 중합체 조성물의 중량을 기준으로 5 중량% 내지 50 중량%, 예를 들어 10 중량% 내지 40 중량% 또는 15 중량% 내지 30 중량%로 존재한다.

실시예

비교예 1

[0096] 질소 하에서 탈이온수 210 ml 중 메틸포스폰산 96.0 g(1.00 mol) 용액에, 에톡시화알루미늄 54.1 g(0.334 mol)을 천천히 첨가하였다. 그 다음, 이 반응 혼합물을 실온에서 16 시간 동안 교반하였다. 이후 상기 용액을 진공 중 100°C에서 농축 및 건조시켜, 투명하고 무색인 고체를 수득하였다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 열 분석 결과는 물 1 몰이 약 250°C에서 소실되기 시작함을 나타내었다. 원소 분석: 29.8% P, 9.0% Al; 추정치 29.8% P, 8.7% Al.

[0097] 브라벤더(Brabender) 측정 헤드 3피스가 장착된 하아케 레오코드 90(Haake Rheocord 90)을 사용하여 염 20부와 유리 30 부를 폴리아미드 66 50 부로 화합하였다. 화합 동안 토크의 감소가 관찰되었는데, 이는 중합체가 분해되어, 젖은 신문지와 유사한 재료(냉각되었을 때 부서지기 쉬워지며, 분쇄 후 가루가 됨)가 생성됨을 의미한다. 성형될 수 없었던 화합 재료를 젤 투과 크로마토그래피(GPC) 및 시차 주사 열량계(DSC)로 분석한 결과, 분해에 대한 추가의 증거를 제공하였다.

실시예 1 - 메틸포스폰산 알루미늄 염으로 제조된 난연제, FR-INV1

[0099] 질소 하에서 탈이온수 210 ml 중 메틸포스폰산 48.0 g(500 mmol)의 냉각 용액에, 에톡시화알루미늄 27.0 g(167 mmol)을 천천히 첨가하였다. 그 다음, 반응물을 실온으로 가온시키고 나서, 16 시간 동안 교반하였다. 이후 상기 용액을 진공 중 100°C에서 농축 및 건조시켜, 투명하고 무색인 고체를 수득하였다. 열 분석 결과는 물 1 몰이 250°C에서 소실되기 시작함을 나타내었다. 상기 무색의 고체를 280°C에서 4 시간 동안 가열한 결과, 도 2에 나타낸 바와 같이 400°C보다 높은 온도에서 안정적인 회백색 고체가 생성되었다. 원소 분석: 31.5% P, 9.0% Al.

비교예 2

[0101] 탈이온수 150 ml 중 에틸포스폰산 37.9 g(344 mmol)의 교반 용액에, 탈이온수 150 ml 중 염화알루미늄 6수화물

27.7 g(115 mmol) 용액을 첨가하였다. 그 다음, 상기 용액을 진공 중에서 농축시켜 물과 HCl을 제거하였다. 130°C의 진공 오븐 내에서 건조시켜 백색 분말을 수득하였다. 열 분석 결과는 물 1 몰이 약 200°C에서 소실되기 시작함을 나타내었다. 원소 분석: 25.0% P, 6.9% Al.

[0102] 하아케 레오코드 90을 사용하여 염 20 부와 유리 30 부를 폴리아미드 66 50 부로 화합하였다. 화합이 진행되는 내내 토크가 낮은 것이 관찰되었는데, 이는 중합체가 분해되어, 반응 후 제형이 보울로부터 바깥쪽으로 팽윤되며, 방출 기체로 인해 밤포되는 재료(냉각되었을 때 부서지기 쉬워지며, 분쇄 후 가루가 됨)가 생성됨을 의미할 수 있었다. 성형될 수 없었던 화합 재료를 GPC 및 DSC로 분석한 결과, 분해에 대한 추가의 증거를 제공하였다.

실시예 2 - 에틸포스폰산 알루미늄 염으로 제조된 난연제, FR-INV2

[0104] 탈이온수 500 mL 중 에틸포스폰산 149.5 g(1.36 mol)의 교반된 용액에, 탈이온수 250 mL 중 염화알루미늄 6수화물 109.3 g(0.453 mol) 용액을 첨가하였다. 그 다음, 상기 용액을 진공 중 130°C에서 농축 및 건조시켜, 물과 HCl을 제거하였다. 열 분석 결과는 물 1 몰이 180°C에서 소실되기 시작함을 나타내었다. 상기 건조된 염을 225°C에서 3 시간 동안 가열시켜, 약 400°C에서 안정적인 백색 분말을 수득하였다. 원소 분석: 27.3% P, 7.6% Al.

실시예 3 - 에틸포스폰산 칼슘 염으로 제조된 난연제, FR-INV3

[0106] 탈이온수 250 mL 중 에틸포스폰산 52.1 g(473 mmol)의 교반된 용액에, 수산화칼슘 17.5 g(236 mmol)을 천천히 첨가하였다. 그 다음, 상기 용액을 진공 중 100°C에서 농축 및 건조시켰다. 열 분석 결과는 물 1 몰이 220°C에서 소실되기 시작함을 나타내었다. 상기 건조된 염을 290°C에서 3시간 동안 가열시켜, 400°C보다 높은 온도에서 안정적인 백색 분말을 수득하였다. 원소 분석: 25.3% P, 16.3% Ca.

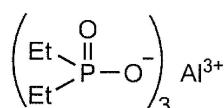
[0107] 하아케 레오코드 90을 사용하여 실시예 1, 2 및 3으로부터 제조된 난연제들과 다양한 상승제들을 포함하는 제형들을 유리와 함께 폴리아미드 66으로 화합한 다음, 베이비플라스틱 미니-몰더(BabyPlast Mini-Molder)를 이용하여 1/16" 바늘로 성형한 다음, 이 바늘을 대상으로 표준 UL94 수직 연소 테스트(Vertical Burn Test)를 수행하였다. 제형들과 결과들은 이하 표 1에 열거되어 있다.

표 1

FR 데이터												
제형	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
나일론 66	56.3	45	53.8	57.5	50.7	53	50.3	51.7	46.3	53.8	54.4	45
유리	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
FR-INV1	13.7	25	13.7	10	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7		
FR-INV2												15.6
FR-INV3												15
SYN1			2.5	2.5								
SYN2					5.6							
SYN3						3.3						
SYN4							6					
SYN5								4.6				
SYN6									10			
SYN7										2.5		
SYN8												10
UL 94	V-1	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0

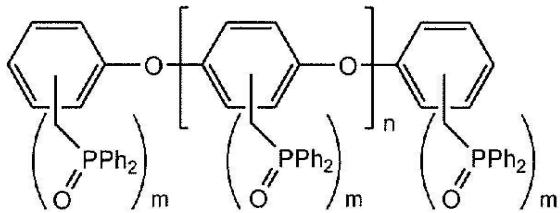
[0109] FR 제형에 사용된 상승제:

[0110] SYN1: 알루미늄 트리스(디에틸포스핀산염), 엑솔릿(Exolit)[®] OP 1230



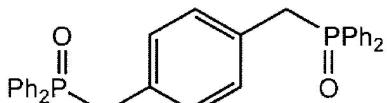
[0111]

[0112] SYN2: 메틸렌-산화디페닐포스핀-치환된 폴리아릴에테르



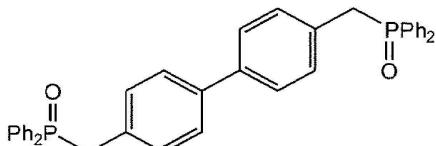
[0113]

[0114] SYN3: p-자일릴렌비스(산화디페닐포스핀)



[0115]

[0116] SYN4: 4,4' -비스(디페닐포스피닐메틸)-1,1' -비페닐

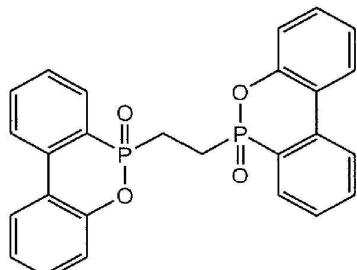


[0117]

[0118] SYN5: 1,2-비스-(9,10-디하이드로-9-옥시-10-포스파페난트렌

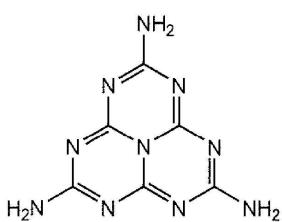
[0119]

-10-산화물)에탄



[0120]

[0121] SYN6: 멜램, 텔라칼(Delacal)[®] NFR HP



[0122]

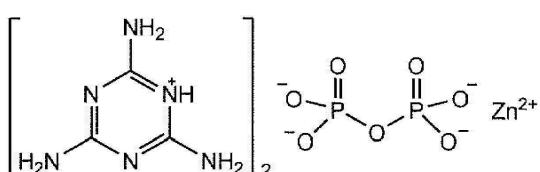
[0123] SYN7: 아인산수소알루미늄

[0124]

$\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$

[0125]

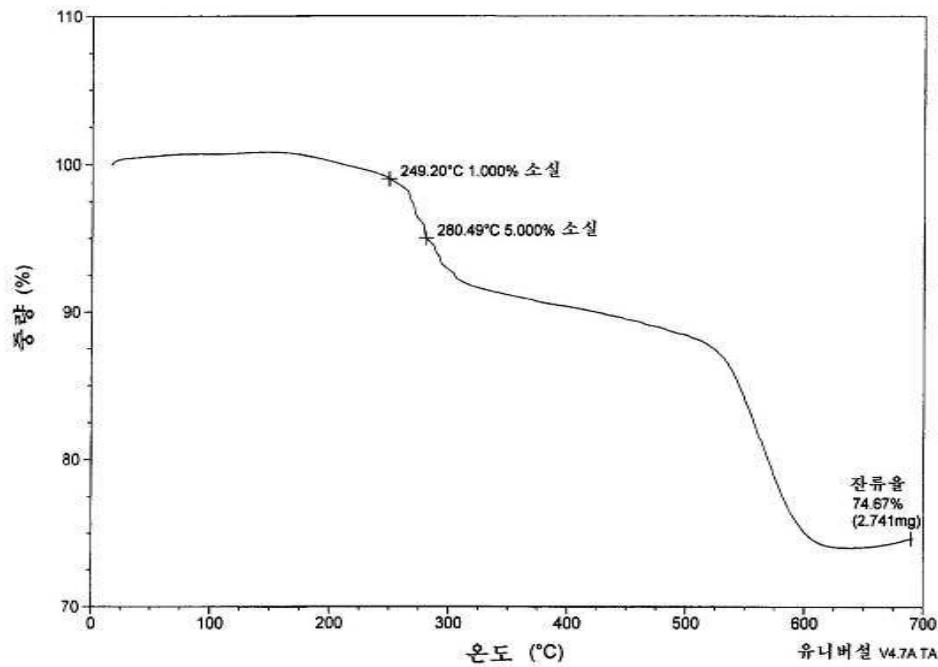
SYN8: 피로인산아연디멜라민, 사파이어(Safire)[®] 400



[0126]

도면

도면1



도면2

