



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0032514
(43) 공개일자 2015년03월26일

- | | |
|---|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>C08G 69/40</i> (2006.01) <i>C08G 79/02</i> (2006.01)
<i>C08J 5/00</i> (2006.01) <i>C08L 77/00</i> (2006.01)
<i>C08L 85/02</i> (2006.01) <i>C08K 5/5399</i> (2006.01)
<i>C08L 77/06</i> (2006.01) | (71) 출원인
에프알엑스 폴리머스, 인코포레이티드
미국 매사추세츠주 01824 첼름스포드 텐파이크 로드 200 |
| (21) 출원번호 10-2014-7015671 | (72) 발명자
프라이탁 디터
독일 47802 크레펠트 하센하이데 10
고 편 |
| (22) 출원일자(국제) 2012년11월12일
심사청구일자 없음 | 미국 매사추세츠주 01851 로웰 #13 프린스턴 블러바드 737
(뒷면에 계속) |
| (85) 번역문제출일자 2014년06월10일 | (74) 대리인
장훈 |
| (86) 국제출원번호 PCT/US2012/064664 | |
| (87) 국제공개번호 WO 2013/071230
국제공개일자 2013년05월16일 | |
| (30) 우선권주장
61/558,296 2011년11월10일 미국(US) | |

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 난연성 폴리아미드 조성을

(57) 요 약

본원은 지배적인 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머, 및 용융 가공성을 손상하지 않는, 폴리아미드 및 코폴리아미드에서 난연성 첨가제로서의 상기 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머의 용도를 기재한다 그 외의 중요한 특성, 예를 들면 강도, 탄성률, 염색성, 및 열 안정성이 유지된다.

(72) 발명자

정 유미

미국 매사추세츠주 01719 박스버러 #2 힐 로드
1238

카콤바 라워노

미국 매사추세츠주 02139 캠브리지 아파트먼트 3
에이모리 스트리트 124

특허청구의 범위

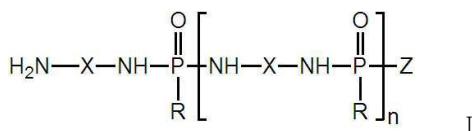
청구항 1

아미노 말단 기를 갖는 적어도 하나의 포스폰아미드 올리고머, 및 하나 이상의 폴리아미드, 코폴리아미드 또는 이들의 조합을 포함하는 중합체 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

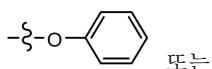
상기 포스폰아미드 올리고머는 화학식 I의 화합물을 포함하는, 조성물:



(R은 C1 내지 C20 알킬기, 또는 선택적으로 치환된 아릴기이고;

X는 방향족기 또는 지방족기이고;

Z는



$-\xi-\text{NH}-\text{X}-\text{NH}_2$ 이고; 및

n은 1 내지 약 20의 정수이다.)

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 포스폰아미드 올리고머의 유용한 말단기 중 적어도 50%가 아민기인, 중합체 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 포스폰아미드 올리고머는 폴리스티렌 규격을 사용해서 약 200 g/mole 내지 약 10,000 g/mole의 분자량을 갖는, 중합체 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 조성물은 약 2 중량% 내지 약 50 중량%의 포스폰아미드 올리고머를 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 하나 이상의 폴리아미드, 코폴리아미드, 또는 이들의 조합은 폴리헥사메틸렌 아디파미드, 폴리헥사메틸렌 세바카미드, 폴리카프로락탐, 및 코폴리아미드 6/66, 나일론-4, 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론-6,10, 나일론-6,9, 나일론-6,12, 나일론-4,6, 나일론-12,12, 나일론-11, 나일론-12, m-크실릴렌 디아민 및 아디프산으로부터 제조된 방향족 폴리아미드; 헥사메틸렌 디아민 및 테레프탈산 및/또는 이소테레프탈산으로부터 제조된 폴리아미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 중합체 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

하나 이상의 엘라스토머를 더 포함하는 중합체 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 하나 이상의 엘라스토머는 폴리-2,4,4-트리메틸헥사메틸렌-테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌이소프탈아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 하나 이상의 폴리아미드, 코폴리아미드, 또는 이들의 조합을 블록 공중합체를 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 블록 공중합체는 폴리헥사메틸렌 아디파미드, 폴리헥사메틸렌 세바카미드, 폴리카프로락탐, 및 코폴리아미드 6/66, 나일론-4, 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론-6,10, 나일론-6,9, 나일론-6,12, 나일론-4,6, 나일론-12,12, 나일론-11, 나일론-12, m-크실릴렌 디아민 및 아디프산으로부터 제조된 방향족 폴리아미드; 헥사메틸렌 디아민 및 테레프탈산 및/또는 이소테레프탈산으로부터 제조된 폴리아미드, 및 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오노머, 화학적으로 결합되거나 그래프트된 엘라스토머, 또는 폴리에테르, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜 또는 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 폴리아미드, 코폴리아미드 또는 이들의 조합을 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 하나 이상의 폴리아미드, 코폴리아미드, 또는 이들의 조합은 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체 (EPDM) 또는 아크릴로니트릴 부타디엔 스티レン (ABS)으로부터 유도된 단량체를 더 포함하는, 중합체 조성물.

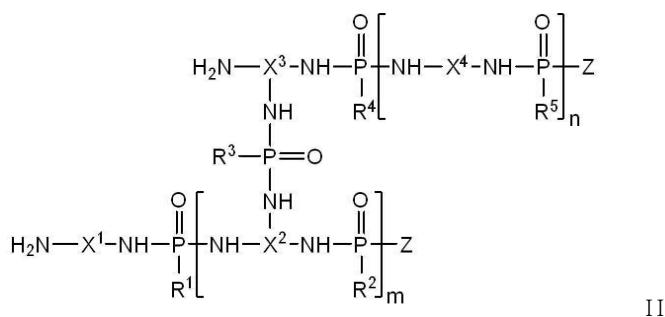
청구항 12

제1항에 있어서,

상기 조성물이 균일한 조성물인, 중합체 조성물.

청구항 13

화학식 II의 화합물을 포함하는 포스포아미드 올리고머:

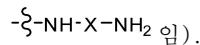
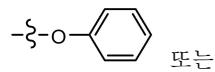


(R1, R2, R3, R4, 및 R5는 각각 개별적으로 C1 내지 C20 알킬기, 또는 선택적으로 치환된 아릴기이고;

X1, X2, X3, 및 X4는 각각 개별적으로 방향족기, 시클로알킬기, 또는 지방족기이고;

n 및 m은 0 내지 약 20의 정수이고; 및

각각의 Z는 독립적으로:



청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 포스폰아미드 올리고머의 유용한 말단기 중 적어도 50%가 아민기인, 중합체 조성물.

청구항 15

아민-함유 단량체 및 포스포네이트 단량체를 혼합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및

진공하에서 상기 반응 혼합물을 가열하는 단계

를 포함하는 포스폰아미드 올리고머의 제조방법.

청구항 16

제 14항에 있어서,

상기 반응 혼합물은 중합 촉매를 더 포함하는 것인, 포스폰아미드 올리고머의 제조방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

가열 단계는 약 250 mmHg 내지 약 50 mmHg의 초기 압력에서 수행되는 것인 포스폰아미드 올리고머의 제조방법.

청구항 18

제 14 항에 있어서,

가열 단계는 약 10 mmHg로부터 약 5 mmHg까지 서서히 또는 단계별로 감소되는 압력에서 수행되는 것인, 포스폰아미드 올리고머의 제조방법.

청구항 19

제 14 항에 있어서,

가열 단계는 약 175°C 내지 약 300°C에서 수행되는 것인 포스폰아미드 올리고머의 제조방법.

청구항 20

제 14 항에 있어서,

가열 단계는 약 10 시간 내지 약 40 시간 동안 수행되는 것인, 포스폰아미드 올리고머의 제조방법.

청구항 21

제 14 항에 있어서,

상기 아민-함유 단량체는 약 10% 내지 약 50% 과잉의 물량으로 제공되는, 포스폰아미드 올리고머의 제조방법.

청구항 22

복수의 아미노 말단 기를 갖는 적어도 하나의 포스폰아미드 올리고머, 및 하나 이상의 폴리아미드 또는 이들의 조합을 포함하는 중합체 조성물

을 포함하는 물품.

청구항 23

제 21 항에 있어서,

상기 물품은 자립형 필름 및 시트, 섬유, 폼, 성형된 물품, 코팅된 기판, 접착제, 및 섬유 강화된 복합재로 이루어진 군으로부터 선택되는, 물품.

청구항 24

제 21 항에 있어서,

상기 물품은 전자기기, 자동차 부품, 의류 또는 직물류를 제조하는 데에 사용되는 폐브릭, 카펫 섬유, 의류, 덮개, 에어백, 타이어, 컨베이어 벨트, 및 호스로부터 선택되는, 물품.

명세서

기술 분야

[0001] 관련출원의 상호참조

[0002] 본 출원은 2011년 11월 10일에 출원된, "Thermoplastic Polyurethanes with Exceptional Fire Resistance" 명칭의, 미국 가출원 제61/558,296에 대한 우선권을 주장하며, 상기 문현을 본원에 참조로 포함하였다.

[0003] 정부 투자: 해당 없음

[0004] 공동연구계약 단체: 해당 없음

[0005] 컴팩트 디스크에 제출된 자료의 참조를 통한 결합: 해당 없음

배경 기술

[0006] 해당 없음

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 난연성 수지 조성물을 제공하기 위해서, 폴리아미드 또는 코폴리아미드에 결합된, 지배적인 아미노-말단 포스폰아미드 올리고머를 포함한다. 본 발명은, 개질되지 않은 호스트 폴리아미드의 강도, 탄성률, 염색성 및 열 안정성을 상당히 손상시키지 않으면서, 용융-혼합법을 통해 난연성 및 가공성의 조합을 달성한다.

도면의 간단한 설명

[0008] 해당 없음

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명의 조성물들 및 방법들을 기재하기 전에, 본 발명은 기재된 구체적인 공정, 조성물 또는 방법은 다양화될 수 있으므로, 본 발명은 이들에 한정되지 않는 것을 이해해야 한다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 구체적인 설명 또는 구현예를 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위를 한정하는 것을 의도하지 않으며, 본 발명은 첨부된 청구범위에 의해서만 한정된다는 것을 이해해야 한다. 본원에 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는, 달리 정의되어 있지 않으면, 당업자가 일반적으로 알고 있는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에 기재되는 방법 및 재료와 유사하거나 동일한 임의의 방법 및 재료는 본 발명의 구현예를 실행 또는 시험하는데 사용될 수 있지만, 여기서는 바람직한 방법, 장치, 및 재료를 설명하기로 한다. 본원에 언급되는 모든 공보는

그 전체로 본원에 참조로 통합된다. 여기서의 어느 것도 선발명으로 인해 본 발명이 이러한 개시물보다 선행하는 것이 아니라는 것을 시인하는 것으로 해석해서는 안 된다.

[0010] 또한, 본원 및 첨부된 청구범위에서 사용되는 바와 같이, 단수 형태 "하나의", 및 "상기"은 문맥에서 달리 명확하게 표시되지 않으면, 복수의 형태를 포함하는 것을 유의해야 한다. 따라서, 예를 들면, "하나의 연소 챔버"에 대한 언급은 "하나 이상의 연소 챔버" 및 당업자에게 공지된 그 상당한 것들 등에 대한 표현이다.

[0011] 본원에서 사용된 바와 같이, "약"은 사용된 수치의 ±10%를 의미한다. 따라서, 약 50%는 45% 내지 55%의 범위 내에 있음을 의미한다.

[0012] 본원에서 사용되는 "난연성(flame retardant)", "불연성(flame resistant)", "내화성의(fire resistant)" 또는 "내화성(fire resistance)"은, 조성물이 적어도 27의 한계 산소 지수를 나타낸다는 것을 의미한다. "난연성", "불연성", "내염성" 또는 "내화성"은 직물 조성물의 화염 관련 규격 ASTM D6413-99, 화염 지속 시험 NF P 92-504, 및 불연성 섬유류 및 직물류의 유사한 규격들을 가리킬 수도 있다. 내화성은, 또한 UL 시험(Subject 94)에 따라 연소 후 시간을 측정함으로써 시험될 수도 있다. 이 시험에서, 시험된 재료는, 10개의 시편으로 얻어진 결과를 바탕으로, UL-94 V-0, UL-94 V-1 및 UL-94 V-2로 분류된다. 간단히 말해, 이들 UL-94-V 분류의 각각에 대한 기준은 다음과 같다:

[0013] UL-94 V-0: 점화 화염의 제거 후 각각의 표본의 전체 화염 연소는 10초를 초과하지 않아야 하고, 시편은 흡수성 탈지면을 점화하는 어떠한 점적물(drip)도 방출하지 않아야 한다.

[0014] UL-94 V-1: 점화 화염의 제거 후 각각의 표본의 전체 화염 연소는 30초를 초과하지 않아야 하고, 시편은 흡수성 탈지면을 점화하는 어떠한 점적물도 방출하지 않아야 한다.

[0015] UL-94 V-2: 점화 화염의 제거 후 각각의 표본의 전체 화염 연소는 30초를 초과하지 않고, 시편은 흡수성 탈지면을 점화하는 화염 입자를 방출한다.

[0016] 내화성은 또한 연소 후 시간을 측정함으로써 시험될 수 있다. 이들 시험 방법은, 불에 노출될 때 재료의 표면 가연성을 측정하기 위해서, 소정 수준의 복사 열 에너지까지 노출될 때 재료의 표면 가연성을 측정하고 비교하기 위한 실험실의 시험 절차를 제공한다. 상기 시험은, 평가하고자 하는 재료 또는 어셈블리를 가능한 한 대표할 수 있는 정도까지 작은 표본을 사용해서 실시된다. 화염이 표면에 따라 이동하는 속도는, 시험하에서 재료, 제품, 또는 어셈블리의 물성 및 열 특성, 표본 실장 방법 및 배향, 불 또는 열 노출의 형태 및 수준, 공기의 이용가용성, 및 주위 외함(enclosure)의 특성에 의존한다. 다른 시험 조건으로 대체되거나, 최종 용도의 조건이 변경되면, 상기 시험에 의해서 또는 상기 시험으로부터 측정하고자 하는 화재-시험-반응 특징의 변화를 항상 예측할 수 있는 것은 아니다. 따라서, 결과는 이러한 절차에 기재된 화재 시험 노출 조건에 대해서만 유효하다.

[0017] 폴리아미드 및 코폴리아미드에 난연성을 부여하는 여러 연구가 시도되어 왔으며, 이에 대한 성공도는 상황에 따라 달랐다. 일반적으로, 특히 용융 가공성부터 그 외의 중요한 특성을 손상시키는 일없이, 폴리아미드 및 코폴리아미드에 난연성을 부여하는 것은 굉장히 큰 도전과제였다. 첫째, 폴리아미드 또는 코폴리아미드와 혼합할 수 있고/있거나 폴리아미드 또는 코폴리아미드 매트릭스에 균일하게 분산될 수 있는 난연성 첨가제를 선택하는 것이 필요하다. 둘째, 가공 중에, 난연성 첨가제로 인해 폴리아미드의 용융 점도가 종종 허용할 수 없을 정도로 증가한다. 최악의 경우에, 난연제와 폴리아미드 사이에서 화학 반응이 일어나고, 조성물이 빠르게 경화하면서, 용융 가공성이 손실된다. 용융 가공성을 유지하는 것 이외에, 그 외의 중요한 특성, 예를 들면 호스트 폴리아미드의 강도, 탄성률, 염색성 및 열 안정성이 상당히 저하되지 않도록 하는 것이 중요하다.

[0018] 최근에, 단독으로 또는 질소 화합물, 예를 들면 멜라민 유도체와 조합된, 포스피네이트 염이 난연성 첨가제로서 주목을 받고 있다. 적색 인이 난연제로서 사용될 수도 있는데, 적색 인은 폴리아미드 및 코폴리아미드와 관련된 높은 처리 온도를 견딜 수 있기 때문이다. 이러한 두 접근 방법에서, 폴리아미드에서 허용가능한 난연 거동을 달성하는 데에 필요한 첨가제의 양은 충분히 많아서 조성물의 용융 점도를 증가시킨다. 금속 포스피네이트 및 멜라민 유도체의 경우에, 이들은 수지에서 용출되어 주위 환경으로 나올 수 있는 작은 비반응성 분자이다. 적색 인의 경우에, 이는 높은 온도에서 반응성이 크고, 독성이 있어서 처리하기 위험하다.

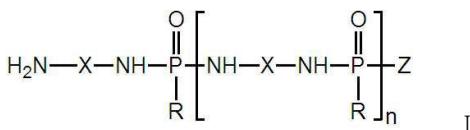
[0019] 폴리아미드에 난연성을 부여하기 위한 그 외의 접근 방법은 멜라민 유도체 또는 폴리포스폰아미드와 결합된 인-함유 중합체의 사용을 포함한다. 이러한 접근 방법에는 고분자량 비반응성 중합체가 사용되며, 난연성

을 달성하기 위해, 많은 함량/loading level)의 고분자량 비반응성 중합체가 요구되므로, 통상 조성물의 용융점도가 증가하는데, 이는 바람직하지 않으며 제약이 된다.

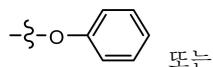
[0020] 따라서, 개질되지 않은 폴리아미드과 비교해서, 용융 가공성, 강도, 탄성률, 염색성 및 열 안정성을 상당히 손상시키지 않고, 폴리아미드 및 코폴리아미드에 난연성을 제공하는 것이 필요하다.

[0021] 본 발명의 구현예는 규격화된 난연 요건을 만족시키고 기계적 특성 및 가공성을 손상시키지 않으면서, 첨가제를 함유하는 금속과 관련된 독성, 용융 가공성 및 용출 문제를 해결하는 난연성 폴리아미드 조성물을 제조하기 위해서, 공지된 폴리아미드와 결합될 수 있는 포스폰아미드 올리고머에 관한 것이다. 그 외의 구현예에서, 난연성 조성물은 하나 이상의 추가의 첨가제를 더 포함할 수 있고, 이러한 첨가제로는 난연성 첨가제, 충진제, 염료, 항산화제, 적하 방지제, 윤활제, C₄ 염, 예를 들면, 페플루오로부탄 슬픈산 소다음 또는 포타슘 염, 및 폴리아미드 및 코폴리아미드와 일반적으로 사용되는 그 외의 첨가제가 사용될 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또 다른구현예는, 본 발명에 기재되는 포스폰아미드 올리고머를 하나 이상의 폴리아미드와 예컨대 용융 혼합함으로써 난연성 중합체 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0022] 구현예는 특정 포스폰아미드에 한정되지 않는다. 공지된 다양한 포스폰아미드가 아미노 말단을 포함하도록 다시 제제할 수 있으며, 그 경우 이들 모두는 본 발명에 포함된다. 구체적인 구현예에서, 본 발명의 아미노 말단 포스폰아미드는 일반 화학식 I의 구조를 가질 수 있다:

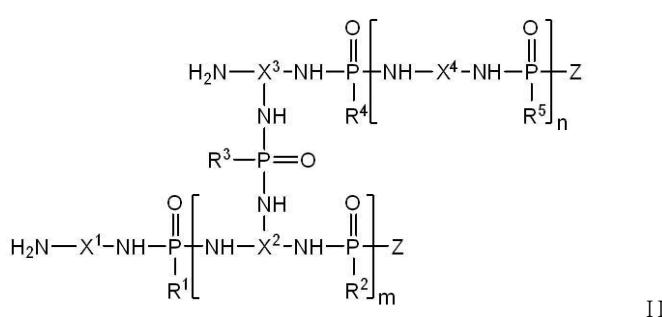


[0023] 여기서, R은 C₁ 내지 C₂₀ 알킬, 또는 선택적으로 치환된 아릴기이고, X는 방향족기, 시클로알킬기, 또는 지방족기이고, n은 1 내지 약 20의 정수이고, Z는:

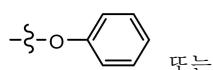


- ξ -NH-X-NH₂ 이다.

[0027] 그 외의 구현예에서, 포스폰아미드 올리고머는 화학식 II의 화합물을 포함할 수 있다:



[0029] 여기서, R^{1~5}은 각각 개별적으로 C₁ 내지 C₂₀ 알킬, 또는 선택적으로 치환된 아릴기이고, X^{1~4}는 각각 개별적으로 방향족기, 시클로알킬기, 또는 지방족기이고, n 및 m은 0 또는 1 내지 약 20의 정수이고, 각각의 Z는 독립적으로:



- ξ -NH-X-NH₂ 이다.

[0032] 일부 구현예에서, m 및 n은 각각 독립적으로 약 0 내지 약 10일 수 있다. 그 외의 구현예에서, m 및 n은 0 또는 1 내지 약 4의 정수일 수 있어서, 분지화 또는 잠재적인 분지화가 제한되고, n은 1 내지 약 20의 임의의 정수일 수 있다.

[0033] 구체적인 구현예에서, X^{1-4} 를 포함하는 아민-함유 부분을 포함하는, 식 I 및 II에서 제공되는 각각의 -NH-X-NH-은 아민-함유 단량체로부터 유도될 수 있고, 아민-함유 단량체로는 모든 공지된 디아민, 트리아민, 또는 폴리아민-함유 단량체를 포함한다. 특정한 구현예에서, 각각의 -NH-X-NH-는 동일한 아민-함유 단량체로부터 유도될 수 있고, 그 외의 구현예에서, 각각의 -NH-X-NH-는 2개 이상의 다른 아민-함유 단량체로부터 유도될 수 있다. 예시적 아민-함유 단량체로는 알칸디아민, 알칸트리아민, 아릴아민, 시클로알킬아민, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고, 다양한 구현예에서, 알칸디아민, 알칸트리아민, 아릴아민, 시클로알킬아민은 약 6개 내지 약 12개 또는 약 20개의 탄소원자를 가질 수 있다. 구체적인 구현예에서, 알칸디아민, 알칸트리아민, 아릴아민, 시클로알킬아민은 약 6개 내지 약 8개의 탄소원자를 가질 수 있다. 적합한 디아민, 트리아민 및 폴리아민의 더 구체적인 비제한적 예로는 m-크실릴렌디아민, 디(4-아미노페닐)메탄, 디(4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-디(4-아미노페닐)프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,3-비스-(아미노메틸)-시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)-시클로헥산, 2,5-비스(아미노메틸)-비시클로-[2,2,1]헵탄 및/또는 2,6-비스-(아미노메틸)-비시클로[2,2,1]헵탄, 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 알칸의 비스-(4-아미노시클로헥실)유도체, 및 p-크실릴렌-디아민, 2,2-디(4-아미노시클로헥실)프로판, 및 이들 디아민의 트리아민 유도체, 그 임의의 혼합물 또는 조합을 포함한다. 특정한 구현예에서, -NH-X-NH-는 하기에 기재된, 폴리에테르 아민 또는 제파민(Jeffamine)으로부터 유도될 수 있다.

[0034] 이러한 포스폰아미드 올리고머의 중량 평균 분자량 (M_w)은 중합체 사슬에 포함되는 단량체의 수를 바탕으로 다양할 수 있고, 구현예에서 약 200 g/mol 내지 약 10,000 g/mol 또는 약 500 g/mol 내지 약 7,500 g/mol 일 수 있다. (모두 폴리스티렌(PS) 규격에 대해서 표시됨). 다양한 구현예의 포스폰아미드 올리고머는 적어도 50%의 유용한 말단 기를 포함하고(말단 기로는 아민기를 포함), 일부 구현예에서 포스폰아미드는, 유용한 말단 기의 총 수에 기초해서, 약 50% 내지 약 100%, 약 60% 내지 약 90%, 약 60% 내지 약 80%, 또는 아민 말단 기의 이러한 예시적 범위 사이의 임의의 범위를 가질 수 있다.

[0035] 이러한 구현예의 포스폰아미드 올리고머는 아민-함유 단량체 및 포스포네이트 단량체를 혼합하고 진공 하에서 이 혼합물을 가열함으로써 제조될 수 있다. 일부 구현예에서, 반응 혼합물은 중합 촉매, 예를 들면 마그네슘 클로라이드를 더 포함할 수 있다. 일반적으로, 포스폰아미드 올리고머가 제조될 때 생성되는 휘발성 성분, 예를 들면, 폐놀을 제거하는 데 충분한 진공압을 적용한다. 일부 구현예에서, 진공압은 단계별로 적용될 수 있으며, 중합 공정 내내, 진공압을 증가시키고, 반응 압력을 1회 이상 감소시키며, 그 외의 구현예에서는, 중합 반응 내내 압력을 서서히 감소시킬 수 있다. 그 외의 구현예에 의하면, 동일한 중합 방법에서 진공압 증가 및 압력 감소를 모두 단계적으로 서서히 수행할 수 있다. 예를 들면, 일부 구현예에서는, 진공압을 적용해서 약 250 mmHg 내지 약 50 mmHg의 초기 압력을 생성할 수 있고, 압력을 단계별로 또는 서서히 감소시킬 수 있거나, 둘 다 수행하여 단계별로 서서히 감소시켜 약 10 mmHg 내지 약 5 mmHg까지 낮출 수 있다. 그 외의 예시적 구현 예에서, 초기 압력은 약 250 mmHg 내지 약 150 mmHg일 수 있고, 이 압력은 약 40 mmHg로부터 약 80 mmHg까지 감소한 후, 다시 약 20 mmHg 내지 약 5 mmHg까지 감소해서 진공 3 단계를 포함한 방법을 형성한다. 그 외의 방법은 3 단계보다 많을 수 있고, 그 외의 방법은 3 단계보다 적을 수 있다. 예를 들면, 중합 반응 내내 압력을 약 250 mmHg 또는 150 mmHg로부터 약 10 mmHg 또는 약 5 mmHg까지 서서히 감소시킬 수 있다.

[0036] 반응 온도는 중합 반응이 일어날 수 있는 임의의 온도에 유지될 수 있다. 예를 들면, 일부 구현예에서, 반응 온도는 175°C 내지 약 300°C일 수도 있고, 그 외의 구현예에서, 반응 온도는 약 200°C 내지 약 250°C 또는 275°C일 수 있다. 일부 구현예에서, 중합 반응 내내 일정한 반응 온도를 유지할 수도 있고, 그 외의 구현예에서, 반응 온도는 중합 반응 동안 다양한 시점에서 변경될 수 있다. 구체적인 구현예에서, 압력이 감소함에 따라, 단계적으로 반응 온도가 증가할 수 있다. 예를 들면, 상기 예시적 구현예와 관련하여, 압력이 약 250 mmHg 내지 약 150 mmHg인 경우에, 초기의 반응 온도는 약 175°C 내지 약 220°C일 수 있다. 압력이 약 40 mmHg로부터 약 80 mmHg까지 감소하는 경우에, 반응 온도는 약 200°C로부터 약 230°C까지 증가할 수 있고, 압력이 약 20 mmHg로부터 약 5 mmHg까지 감소하는 경우에, 반응 온도는 약 220°C로부터 약 275°C까지 증가할 수 있다.

[0037] 반응 시간은 중합 반응이 충분히 이루어지는데 필요한 임의의 시간량일 수 있고, 반응물, 촉매, 반응 온도 및 압력 등에 따라 다를 수 있다. 당업자는 이러한 고려사항들에 따라 반응시간을 변경시킬 수 있다. 일반적으로, 총 반응 시간은 약 10 시간 내지 약 40 시간일 수도 있고, 일부 구현예에서, 총 반응 시간은 약 15 시간 내지 약 25 시간일 수 있다. 다양한 단계 또는 다양한 온도 및 압력 간격에 대한 반응 시간도 다를 수 있고, 각각의 단계 또는 간격은 개별적으로 약 2 시간 내지 약 20 시간일 수 있다. 특정한 구현예에서, 온도가 더 낮고 압력이 더 높은 제1단계 또는 간격은 약 2 시간 내지 약 6 시간이고, 온도가 증가하고 압력이 감소되는 그 다음 단계 또는 간격은 10 시간 내지 25 시간일 수 있다. 상기 검토된 바와 같이, 당업자는 각각의 단계 또는 간격에

대한 반응 시간을 변경 및 결정 할 있다.

[0038] 일부 구현예에서, 아민-함유 단량체는 포스폰아미드 올리고머에서 아민 말단 기의 수를 증가시키기 위해서 몰 과잉으로 제공될 수 있다. 상기 검토한 바와 같이, 아민-함유 단량체는 해당 분야에 공지되어 있는 임의의 디아민, 트리아민 또는 폴리아민일 수 있다. 구체적인 구현예에서, 아민-함유 단량체는 적어도 10% 과잉의 몰량으로 제공될 수도 있고, 그 외의 구현예에서, 아민-함유 단량체는 약 10% 내지 약 50%, 약 10% 내지 약 30%, 또는 약 10% 내지 약 25% 과잉의 몰량으로 제공될 수 있다. 임의의 이론에 한정되는 것을 바라지는 않지만, 아민-함유 단량체를 포스폰산 디에스테르와 혼합시키고, 10% 과잉의 몰량으로 제공하는 경우, 얻어진 올리고머 포스폰아미드는 포스포네이트 에스테르 말단 기에 대해서 약 5% 과잉의 아미노 말단 기를 가질 수 있다. 그 외의 구현예에서, 반응 혼합물은 분자화제를 포함할 수도 있고, 알킬 디아릴포스포네이트-함유 단량체에 대한 아민의 비율은 얻어진 올리고머 포스폰아미드에 초과량의 아민 말단 기가 포함되도록 보장하기 위해 조절될 수 있다.

[0039] 상기 기재된 방법 이외에, 아미노-말단 포스폰아미드는 디아민, 트리아민, 및 폴리아민과 포스폰산 디할라이드의 반응으로부터 제조될 수 있다.

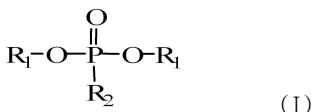
[0040] 다양한 구현예에서, 아민-함유 단량체는 임의의 공지된 디아민, 트리아민, 또는 폴리아민-함유 단량체 일 수 있다. 예시적 아민-함유 단량체로는 알칸디아민, 알칸트리아민, 아릴아민, 시클로알킬아민, 또는 임의의 조합을 포함하고, 다양한 구현예에서, 알칸디아민, 알칸트리아민, 아릴아민, 시클로알킬아민은 약 6개 내지 약 12개 또는 약 20 개의 탄소원자를 가질 수 있다. 구체적인 구현예에서, 알칸디아민, 알칸트리아민, 아릴아민, 시클로알킬아민은 약 6개 내지 약 8개의 탄소원자를 가질 수 있다. 적합한 디아민, 트리아민 및 폴리아민의 더 구체적인 비제한적 예로는 3-크실릴렌디아민, 디(4-아미노페닐)메탄, 디(4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-디(4-아미노페닐)프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,3-비스-(아미노메틸)-시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)-시클로헥산, 2,5-비스(아미노메틸)-비시클로-[2,2,1]헵탄 및/또는 2,6-비스-(아미노메틸)-비시클로[2,2,1]헵탄, 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 알칸의 비스-(4-아미노시클로헥실) 유도체, 및 p-크실릴렌-디아민, 2,2-디(4-아미노시클로헥실)프로판, 및 이러한 디아민의 트리아민 유도체, 그 임의의 혼합물 또는 조합을 포함한다.

[0041] 구체적인 구현예에서, 아민-함유 단량체는 폴리에테르 아민, 예를 들면, 제파민일 수 있다. 제파민은 해당 분야에서 잘 공지되어 있으며, 모든 폴리에테르 아민 또는 제파민이 본 발명의 포스폰아미드 올리고머의 제조에 사용될 수 있다. 구체적인 구현예에서, 아민-함유 단량체는 하기 제공되는 구조의 제파민일 수 있다.

명칭	구조	x	평균 분자량
D230		~2.5	230
D2000		~33	2000
T403		n = 1 (x+y+z) = 5-6 R = CH2CH3	440

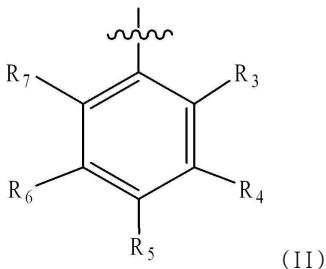
[0042]

[0043] 특정한 구현예에서, 포스포네이트-함유 단량체는 일반 화학식(I)의 디아릴 알킬 또는 아릴포스포네이트 또는 선택적으로 치환되는 디아릴 알킬- 또는 아릴포스포네이트일 수 있다:



[0044]

[0045] 여기서 R₂는 C₁-C₂₀ 알킬 또는 선택적으로 치환된 아릴기일 수도 있고, R₁은 일반 화학식(II)의 아릴기 또는 치환된 아릴기일 수도 있고:



[0046]

[0047] 여기서, R₃, R₄, R₅, R₆, 및 R₇는 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬기, 방향족기 또는 아릴기, 트리플루오로메틸, 니트로, 시아노, 할라이드(F, Cl, Br, I), C₁-C₂₀알킬 에테르, C₁-C₂₀ 알킬 에스테르, 벤질 할라이드, 벤질 에테르, 방향족 또는 아릴 에테르, 이들의 선택적으로 치환된 형태를 포함하지만 이들에 한정되지 않는 임의의 치환체일 수 있고, R₃, R₄, R₅, R₆, 및 R₇는 기본적으로 반응에 의해서 영향을 받지 않는다. 특정한 구현예에서, 디아릴 알킬포스포네이트는 디페닐메틸 포스포네이트일 수 있다.

[0048] 상기 기재된 아미노 말단 포스폰아미드 및 올리고머 아미노 말단 포스폰아미드는 적어도 하나의 아미노 말단을 포함할 수도 있고, 특정한 구현예에서, 아미노 말단 포스폰아미드 및 올리고머 아미노 말단 포스폰아미드는 2 개 이상의 아미노 말단을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 올리고머 아미노 말단 포스폰아미드의 분자량은 실질적으로 동일할 수 있다. 그 외의 구현예에서, 올리고머 아미노 말단 포스폰아미드는 다양한 분자량을 갖는 화학종들의 통계적 혼합물에 존재할 수 있다. 이러한 통계적인 혼합물에서, 아미노기는 동일한 분자의 양 말단에 존재하거나 그 분자의 일단에 존재하거나, 다른 분자들의 어느 말단에도 존재하지 않는다. 구체적인 구현 예에서, 지배적인 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머는 말단 기의 총량에 대해서 적어도 50%의 아미노 말단 기를 포함할 수 있다.

[0049] 본원에 기재된 포스폰아미드 올리고머는, 중요한 물리적, 기계적, 및 가공 특성을 손상시키지 않고 UL 또는 이와 대등한 규격화 불연성 등급 성능 요건을 만족시키면서, 독성 및 침출 문제점들을 해결한다. 이는, 반응성 단량체, 올리고머 또는 중합체, 및 유효량의 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머의 조성물을 형성함으로써 달성된다. 아미노 말단 포스폰아미드는 방염이 적절히 이루어지도록 하는 임의의 적합한 양으로 제공될 수 있으며, 그 양은 최종 조성물의 약 50 중량% 이하일 수 있다. 일부 구현예에서, 아미노 말단 포스폰아미드는 최종 조성물의 약 10중량% 내지 약 30중량%일 수 있다. 일부 구현예에서, 올리고머 아미노-말단 포스폰아미드는 호스트 수지와 함께 경화될 수 있고, 그 외의 구현예에서, 올리고머 아미노 말단은 호스트 수지와 사전에 반응될 수 있다.

[0050] 구체적인 구현예에서, 난연성 폴리아미드 혼합물에서 폴리아미드는 지방족 폴리아미드 또는 방향족 폴리아미드, 또는 지방족-방향족 폴리아미드일 수 있다. 폴리아미드는 폴리헥사메틸렌 아디파미드, 폴리헥사메틸렌 세바카미드, 폴리카프로락탐, 및 카프로락탐 단위가 5 내지 95 중량%를 차지하는 코폴리아미드 6/66일 수도 있다. 그 외의 구현예에서, 폴리아미드 및 코폴리아미드는, 예를 들면, 나일론-4, 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론-6,10, 나일론-6,9, 나일론-6,12, 나일론-4,6, 나일론-12,12, 나일론-11, 나일론-12, m-크실렌 디아민 및 아디프산에 기반한 방향족 폴리아미드; 헥사메틸렌 디아민 및 테레프탈산 및/또는 이소테레프탈산으로부터 제조된 폴리아미드일 수 있다. 일부 구현예에서, 폴리아미드는 엘라스토머, 예를 들면, 폴리-2,4,4-트리메틸헥사메틸렌-테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌이소프탈아미드를 더 포함할 수 있다. 상기 폴리아미드과, 예를 들면 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오모노, 화학적으로 결합되거나 그래프트된 엘라스토머, 또는 폴리에테르, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜 또는 그 조합의 블록 공중합체가 사용될 수도 있고, 일부 구현예에서, 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체(EPDM) 또는 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS)는, 가공 중에 응축될 수 있는 개질된 폴리아미드 또는 코폴리아미드를 제조하기 위해서 사용될 수 있다.

[0051] 코폴리아미드는 2개 이상의 전술된 단량체, 및 다수의 폴리아미드를 임의의 원하는 혼합비로 혼합한 혼합물을 공중합함으로써 얻어질 수 있다. 구체적인 구현예에서, 폴리아미드는 부분 방향족 코폴리아미드, 예를 들면 나일론-6/6T 및 나일론-6,6/6T일 수 있고, 여기서 트리아민 함량은 0.5 중량% 미만 또는 0.3 중량% 미만이다. 일부 구현예에서, 코폴리아미드는 불규칙하게 배열된 단량체 단위를 갖는 랜덤 코폴리아미드일 수도 있고,

그 외의 구현예에서, 코폴리아미드는 블록 코폴리아미드일 수 있으며, 이 경우에는, 단량체 단위를 순차적으로 첨가됨에 따라 블록 코폴리아미드의 일부는 상이한 단량체 단위로부터 유도된다. 구체적인 구현예에서, 블록 코폴리아미드는, 폴리헥사메틸렌 아디파미드, 폴리헥사메틸렌 세바카미드, 폴리카프로락탐, 및 코폴리아미드 6/66, 나일론-4, 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론-6,10, 나일론-6,9, 나일론-6,12, 나일론-4,6, 나일론-12,12, 나일론-11, 나일론-12, m-크실렌 디아민 및 아디프산으로부터 제조된 방향족 폴리아미드; 헥사메틸렌 디아민 및 테레프탈산 및/또는 이소테레프탈산으로부터 제조된 폴리아미드, 및 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오노머, 화학적으로 결합된, 또는 그라프트중합된 엘라스토머, 또는 폴리에테르, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 폴리아미드, 코폴리아미드 또는 이들의 조합으로부터 유도될 수 있다.

[0052]

폴리아미드와 혼합되는 포스폰아미드 올리고머의 양은 적절한 난연성 및 허용가능한 특성을 제공하기에 충분한 임의의 양일 수 있다. 예를 들면, 일부 구현예에서, 폴리아미드 혼합되는 지배적인 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머의 양은 호스트 폴리아미드에 대해 약 2 중량% 내지 약 50 중량% 또는 약 3 중량% 내지 약 40 중량%일 수 있고, 그 외의 구현예에서, 폴리아미드와 혼합되는 지배적인 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머의 양은 호스트 수지에 대해 약 5중량% 내지 약 20중량%일 수 있다. 그 외의 구현예에서, 본 발명의 난연성 폴리아미드 조성물은 하나 이상의 경화제, 추가의 난연성 첨가제, 충진제, 적하방지제, 안정화제, 및 중합체와 통상 함께 사용되는 그 외의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0053]

난연성 폴리아미드 제형은 난연성 중합체 조성물을 제조하는 데에 충분한 양의 지배적인 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머를 포함하고, 중요한 안전성, 환경, 제조 요건 및 소비자 사용 요구사항들에 부합하면서, 다양한 소비자 제품에 필요한 UL(Underwriters Laboratory) 또는 유사한 규격화된 내화성 등급을 일반적으로 충족하거나 능가할 수 있다. 예를 들면, 소비자 전자기기 및 그 외의 소비자 제품은 UL 또는 그 외의 규격화된 기준에 의해서 명시된 바와 같이 구체적인 내화성 규격을 충족해야 한다. 전자기기 및 제품은 본 발명의 구현예에 따른 난연성 폴리아미드 조성물을 포함할 수 있는, 공중합체, 공중합체 조성물, 충전된 공중합체 및 섬유 강화된 공중합체 조성물로 구성될 수 있는, 회로판, 하우징, 또는 그 외의 부품 또는 하위 부품을 종종 함유한다. 이러한 조성물로부터 제작되는 부품은 내화성에 대한 V-0 또는 유사한 기준을 충족시키며, 그 외의 특성, 예를 들면, Tg, 열 변형 온도(HDT), 및 계면 접착성을 손상시키지 않는다. 또한, 본 발명의 난연성 폴리아미드 조성물은 독성 및 침출 문제점을 해결한다.

[0054]

본 발명의 그 외의 구현예는 난연성 폴리아미드를 제조하기 위한 방법을 포함한다. 일반적으로 이러한 방법은 일반적으로 적어도 하나의, 지배적인 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머를 하나 이상의 폴리아미드와 용융 혼합하는 단계를 포함한다. 용융 혼합 단계는 임의의 혼합 기술에 의해, 예를 들면, 용융 혼합 단계는 Brabender 혼합기 또는 압출기에서 실시될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 방법은 용융 혼합 후 혼합물을 압출하는 단계 및 얻어진 재료를 펠렛으로 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 그 외의 구현예에서, 상기 방법은 롤러에서 용융 혼합된 재료를 압축해서 필름을 형성하는 단계, 필름을 스판캐스팅하는 단계 또는 필름을 송풍-성형하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 방법은 용융 혼합된 재료를 제조 물품으로 성형하는 단계를 포함할 수 있다. 임의의 이론에 한정되기를 바라지는 않지만, 본 발명의 지배적인 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머는 아미노기 전이 반응을 어느 정도 거쳐, 용융 혼합 중에 폴리아미드 또는 코폴리아미드 주체에 포함되며, 이에 따라, 공유 결합된 아미노기 전이된 올리고머는 호스트 중합체의 매트릭스에 포함된다.

[0055]

본 발명의 또 다른 구현예는 본 발명의 난연성 폴리아미드로부터 제조된 또는 난연성 폴리아미드를 포함하는 제조 물품을 포함하고, 예를 들면 독립적인 필름 및 시트, 섬유, 폼, 성형된 물품, 코팅된 기판, 접착제, 또는 섬유 강화된 복합재를 포함하지만, 이들에 한정되지 않는다. 차후, 이들 물품은, 직물류, 의류, 전자기기, 자동차, 화학제품, 에너지 및 그 외의 산업적 분야들에 사용되는 다양한 구성요소에서 사용될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 난연성 폴리아미드는 다양한 소비 상품, 예를 들면, 전자기기, 자동차 부품, 의류의 제조에 사용되는 패브릭 또는 직물류에 포함될 수 있다. 구체적인 구현예에서, 본원에 기재된 난연성 폴리아미드는 카펫 섬유, 의류, 의자 씨우개(upholstery), 에어백, 타이어, 커베이어 벨트, 호스, 등에서 사용될 수 있다.

[0056]

실시예

[0057]

본 발명은 특정한 바람직한 구현예를 참조해서 매우 상세하게 기재되지만, 그 외의 방식도 가능하다. 따라서, 첨부된 청구범위의 사상 및 범위는 본 명세서에 포함되는 방식 및 바람직한 설명으로 한정되지 않는다. 본 발명의 다양한 측면을 하기의 비제한적 실시예를 참조로 설명하기로 한다.

[0058] 재료

[0059] 제파민 디아민(D230 및 T403)은 Huntsman Petrochemical Corporation로부터 구입했다. m-크실릴렌 디아민 및 헥사메틸렌 디아민은 Sigma-Aldrich로부터 구입했다. 디페닐 메틸 포스포네이트(DPP)는 미국 특허 7,888,534 B2 및 미국 특허 7,928,259 B2에서 언급된 방법을 이용하여 제조했다.

[0060] 방법

[0061] GPC: 겔투과 크로마토그래피법(GPC)으로 굴절률 검출기를 사용해서 테트라하이드로푸란 내 ~0.5 (w/v)% 중합체의 용액을 측정함으로써 분자량 분포를 구했다. 캘리브레이션 (calibration)은 공지된 분자량의 선형 폴리스티렌(PS) 규격으로 검량했다. 중량 평균 분자량(M_w), 수평균 분자량(M_n) 및 다분산도(M_w/M_n)(PD 라고 함)는 WinGPC 소프트웨어를 사용해서 크로마토그램으로부터 평가했다.

[0062] DSC: 시차주사 열량계(DSC)를 사용하여 유리전이온도 (T_g)는 측정했다. 재료를 10°C/min 내지 250°C의 속도로 가열했다. 시료를 이 온도에서 10분동안 유지한 후, 시료의 온도를 40°C/min 의 속도로 10°C까지 낮추었다. T_g 는 ½ Cp 방법을 바탕으로 제2 가열 사이클 (10°C/min 속도로 250°C까지) 중 결정했다.

[0063] GC-MS: 기체 크로마토그래피-질량 분석기(GC-MS)에 폐놀 부산물 분석을 통해 반응을 감시했다.

[0064] $^1\text{H-NMR}$: 핵자기공명 분석기를 사용하여, 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머를 분석했다.

[0065] ICP-OES: 유도 결합 플라즈마 분광 분석기(ICP-OES)를 사용하여 인 중량 %을 구하였다.

[0066] 실시예1

[0067] 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머의 합성

[0068] 276.0 g (1.2 mol)의 제파민 D230, 297.8 g (1.2 mol)의 디페닐메틸 포스포네이트(DPP) 및 3.05 g (0.03 mol)의 마그네슘 클로라이드를 1 L 둑근 바닥 플라스크에서 혼합하고, 14 시간 동안 교반하면서 200°C까지 가열했다. 진공압을 6 시간에 걸쳐서 60 mmHg까지 서서히 감소시키고, 4시간 동안 40 mmHg에 유지한 후, 4시간동안 10 mmHg까지 감소시켰다. 중류 칼럼은 115°C에서 14 시간동안 유지했다. 플라스크를 열음으로 냉각시키고, 중류액을 수집했다. 14 시간 후, 충분한 진공압을 적용하고(<0.5 mmHg), 및 온도를 2.5 시간에 걸쳐서 240°C까지 높였다. 고점성 액체(320.6 g)로서의 생성물이 분리되었다. 중류액의 GC-MS 분석 결과, 전체 폐놀 170.3 g (1.8 mol), 잔류 디아민 23.2 g (0.1 mol), 잔류 DPP 53.7 g (0.2 mol)을 수집했다. Anal. % P, 10.0 wt. %.

[0069] 실시예2

[0070] 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머의 합성

[0071] 175.0 g (0.39 mol)의 제파민 T403, 124.1 g (0.5 mol)의 DPP 및 1.24 g (0.013 mol)의 마그네슘 클로라이드를 500 mL 둑근 바닥 플라스크에서 혼합하고, 14 시간 동안 교반하면서 200°C까지 가열했다. 진공압을 3 시간에 걸쳐서 25 mmHg, 그 다음에 11시간 동안 5 mmHg까지 서서히 감소시켰다. 중류 칼럼은 115°C에 유지했다. 플라스크를 열음으로 냉각시키고, 중류액을 수집했다. 14 시간 후, 충분한 진공압을 200°C에서 4.5 시간동안 적용했다(<0.5 mmHg). 고체(219.1 g)로서의 생성물이 분리되었다. 중류액의 GC-MS 분석 결과, 전체 폐놀 72.3 g (0.77mol)이 수집되었고, 잔류 트리아민 또는 DPP은 수집되지 않았다. Anal. % P, 7.3wt. %. $^1\text{H-NMR}$: 방향족 5H(2.6), 지방족 C-CH₃ 16H (10.6). DPP의 방향족 프로톤에 대한 트리아민의 지방족 CH₃ 프로톤의 비교 및 80% 수율로 폐놀이 얻어짐은 양쪽 아민 위치에서 반응해서 Mn 약 760의 올리고머가 생성되었음을 시사한다.

[0072] 실시예3

[0073] 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머의 합성

[0074] 84.46 g (0.62 mol)의 m-크실릴렌 디아민, 153.89 g (0.62 mol)의 DPP 및 0.156 g (1.64 mmol)의 마그네슘 클로라이드를 500 L 둑근 바닥 플라스크에서 혼합하고, 14 시간 동안 교반하면서 250°C까지 가열했다. 진공압을 4 시간에 걸쳐서 40 mmHg, 그 다음에 6시간 동안 4 mmHg까지 서서히 감소시켰다. 10시간 후, 충분한 진공압을 250°C에서 4 시간동안 적용했다(<0.3 mm Hg). 중류 칼럼은 120°C에 유지했다. 플라스크를 열음으로 냉각시키고, 중류액을 수집했다. 고체(121g)로서의 생성물이 분리되었다. 중류액의 GC-MS 분석 결과, 전체 폐놀 112.53 g (1.2 mol)이 수집되었고, 잔류 디아민 또는 DPP은 수집되지 않았다. Anal. % P, 12.5wt. %.

[0075] 실시예4

[0076] 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머의 합성

133.2 g (0.93 mol)의 헥사메틸렌 디아민, 229.5 g (0.93 mol)의 DPP 및 0.234 g 마그네슘 클로라이드를 500 L 둑근 바닥 플라스크에서 혼합하고, 16 시간 동안 교반하면서 208°C까지 가열했다. 진공압을 6 시간에 걸쳐서 40 mmHg, 그 다음에 6시간 동안 4 mmHg까지 서서히 감소시켰다. 12시간 후, 충분한 진공압을 208°C에서 4 시간동안 적용했다(<0.3 mm Hg). 중류 칼럼은 120°C에 유지했다. 플라스크를 얼음으로 냉각시키고, 중류액을 수집했다. 고체(175 g)로서의 생성물이 분리되었다. 중류액의 GC-MS 분석 결과, 수집된 전체 폐놀은 170.0 g (1.81 mol)이고, 잔류 디아민 또는 DPP은 수집되지 않았다. Anal. % P, 13.2wt.

[0078] 실시예5

[0079] 용융 혼합된 조성물

[0080] 실시예 1 내지 4에서 제조된, 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머는 폴리아미드 6,6 및 43% 유리 섬유 (PolyramPlustek PA303G43, PA 6,6 GF)-합유 폴리아미드와 용융-혼합했다. 블렌딩하기 전에, 이들 폴리아미드를 실시예 3에서 제조된 포스폰아미드와 65°C에서 오븐에서 진공하에서 밤새 건조하고 추가의 포스폰아미드를 15°C에서 오븐에서 진공하에서 밤새 건조했다. Brabender 용융 혼합기에서, 40 g의 PA 6,6를 3분동안 270°C에서 용융했다. 이PA 용융물에, 10 g의 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머 및 0.1 g의 Irganox B 900을 첨가한 후, 5분 동안 혼합했다. 아미노 말단 포스폰아미드 올리고머가 PA 6,6과 잘 혼합되는 것이 뚜렷하게 보였으며, 용융 점도의 증가는 관찰되지 않았다. 가공중에 (5분) 토크의 증가가 관찰되지 않았다. 육안으로 검사하였을 때, 혼합물은 균질하게 보였다. 단단한 고체 재료로서의 생성물이 분리되었다.

난연성 시험

[0082] 얻어진 블렌드를 압축 성형으로 성형해서 시편을 형성했다. 상단을 수직 방향으로 고정시킨 시편의 하단에 규격 화염을 10초 동안 적용시켜 샘플을 연소시켰다. 불꽃이 사라질 때까지 시편이 연소하는데 걸린 시간을 측정했다(제1 연소 시간). 그 직후, 시편에 규격 화염을 10초 동안 적용해서 다시 연소시켰다. 불꽃이 사라질 때까지 시편이 연소하는데 걸린 시간을 측정했다(제2 연소 시간). 4개의 시편들에 대해서 상기 측정을 반복했다. 화염이 제거된 직후에 블렌드의 모든 샘플이 저절로 꺼졌다. 용융 혼합 상태 및 난연성 시험 결과를 표 1에 요약하였다.

표 1. 용융 혼합 조건 및 난연성 시험 결과

용융 혼합된 재제	실시예 5A	실시예 5B	실시예 5C	실시예 5D
PA 6,6 (g)			40	40
PA 6,6 GF (g)	40	40		
Irganox B 900 (g)	0.1	0.1	0.1	0.1
실시예 1 의 포스폰아미드(g)	10			
실시예 2 의 포스폰아미드(g)		10		
실시예 3 의 포스폰아미드(g)			10	
실시예 4 의 포스폰아미드(g)				10
최종 재제 내 P의 중량%	1.5	2.0	2.5	2.6
Brabender 처리 조건				
온도 (°C)	270	270	270	270
속도(RPM)	50	50	50	50
PA 6,6 용융시간(분)	3	3	3	3
PA+포스폰아미드 혼합 시간(분)	5	5	5	5
혼합물 최대 토크(Nm)				
난연성				
연소 시간(초)	<1	<1	<1	<1

[0083]

비교예6

용융 혼합된 조성물

하이드록실 말단 포스포네이트 중합체 및 올리고머(FRXPolymers Nofia HM1100, Nofia OL5000 및 Nofia OL1001)를, 폴리아미드 6,6(Sigma-Aldrich) 및 폴리아미드-함유 43% 유리 섬유(PolyramPlusTek PA303G43, PA 6,6 GF)와 용융-혼합했다. 블렌딩하기 전에, 폴리아미드 및 포스포네이트를 각각 65°C 및 80°C에서 오븐에서 진공하에서 밤새 건조했다. Brabender 용융 혼합기에서 40g의 PA 6,6를 270°C에서 3분 동안 용융했다. PA 용융물에, 10 g의 포스포네이트 및 0.1 g의 Irganox B 900를 첨가한 후, 5분동안 혼합했다. Nofia OL5000 및 Nofia OL1001 (올리고머 생성물)는 폴리아미드와 혼합되지 않았으며, 상분리가 관찰되면서, 비균질 혼합물이 생성되었다. Nofia HM1100 (중합체 생성물)은 PA 6,6과 잘 혼합되고, 용융 점도의 증가가 보이지 않는다.

난연성 시험

얻어진 혼합물은 압축 성형으로 성형해서 시편을 형성했다. 표본의 상단에서 수직으로 파지된 표본은 규격 화염을 표본의 하단에 10초 동안 적용해서 연소시켰다. 불꽃이 사라질 때까지 시편의 연소에 필요한 시간을 측정했다(제1 연소 시간). 그 직후, 시편에 규격 화염을 10초 동안 적용해서 다시 연소시켰다. 불꽃이 사라

질 때까지 시편의 연소에 필요한 시간을 측정했다(제2 연소 시간). 4개의 시편에 대해서 측정을 반복했다. 용융 혼합 조건 및 난연성 시험 결과의 요약은 표 2에 제공된다. 모든 혼합물의 연소 시간은 1초 미만 내지 63초의 범위이고, 폴리아미드와 포스포네이트의 불화합성에 의해서, 폴리아미드 매트릭스에서 포스포네이트 중합체의 분포가 비균일한 것을 나타낸다. 명백하게, 표본이 포스포네이트가 풍부한 영역에서 점화되는 경우, 짧은 연소 시간이 관찰되어 포스포네이트의 유효성을 난연성 첨가제로서 나타냈다. 그러나, 일부 경우에, 매우 긴 연소 시간은, 점화된 특정한 부분에서 포스포네이트 부분의 낮은 농도에 의해서 설명될 수 있는 것만 기록되었다. 포스포네이트 올리고머가 상기 기재된 폴리아미드와 혼합된 경우, 이러한, 포스포네이트와 폴리아미드의 불화합성은 이미 시각적으로 관찰되었다. 포스포네이트 중합체가 폴리아미드와 혼합되는 경우에 상분리가 관찰되지 않더라도, 이러한 혼합물의 광범위한 연소 시간에 의해서 나타낸 바와 같이, 일부 영역은 포스포네이트가 풍부하고, 그 외의 영역은 포스포네이트가 부족한 비균질 혼합물이 얻어졌다. 이러한 결과는, 모든 시료가 매우 짧은 화염 시간을 나타내는데, 이것은 폴리아미드와 포스폰아미드의 균질한 혼합물을 나타내는 실시예 5의 결과와 매우 다르다.

표 2. 용융 혼합 조건

용융 혼합된 제제	비교예 6A	비교예 6B	비교예 6C
PA 6,6 (g)		40	40
PA 6,6 GF (g)	40		
Irganox B 900 (g)	0.1	0.1	0.1
Nofia HM1100 (g)	10		
Nofia OL5000 (g)		10	
Nofia OL1001 (g)			10
최종 제제 내 P의 중량%	1.5	2.0	2.5
Brabender 처리 조건			
온도 (°C)	270	270	270
속도(RPM)	50	50	50
PA 6,6 용융시간(분)	3	3	3
PA+포스폰아미드 혼합 시간(분)	5	5	5
난연성			
연소 시간(초)	<1 ~ 20	<1 ~ 55	<1 ~ 63