(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0037230
(43) 공개일자 2023년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 21/04 (2006.01) *C01G 49/06* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *C09K 21/14* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 21/04 (2013.01)
C01G 49/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0120276
(22) 출원일자 2021년09월09일
심사청구일자 2021년09월09일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
심상은
인천광역시 연수구 송도문화로28번길 81, 105동 903호
황소산
인천광역시 미추홀구 한나루로463번길 56, 1층
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 공간

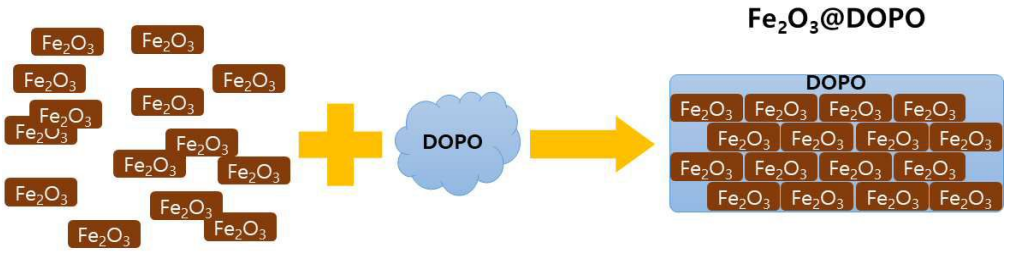
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **난연제의 제조방법, 이에 따라 제조된 DOPO가 코팅된 산화철을 포함하는 난연제 및 이를 포함하는 고분자 소재**

(57) 요 약

본 발명은 난연제의 제조방법에 관한 것으로서, 산화철을 기재로 하여 DOPO를 코팅하여 간단한 공정에 의한 난연성, 내화성 및 단열성을 갖는 난연제를 제조할 수 있어 생산용이성 및 공정효율이 향상되고, 상기 제조방법으로 제조된 난연제의 경우 복합한 합성공정 없이 고분자에 충전되어 사용될 수 있어, 가공성 및 공정효율이 향상된 난연제의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
C09K 21/14 (2013.01)
C08L 2201/02 (2013.01)
(72) 발명자
박경준
경기도 수원시 팔달구 덕영대로697번길 47 주공아파트 307동 1704호

서진성
대전광역시 서구 관저중로 33, 114동1305호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415172966
과제번호	20010265
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	첨단산업분야 수요대응 250도C 고내열 난연성 친환경 실리콘계 발포 탄성소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국바이오젠(주)
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

고분자 소재에 적용되어 고분자 소재의 난연성을 증가시키는 난연제의 제조방법으로서,

용매에 산화철을 첨가한 후 DOPO를 첨가하거나 또는 용매에 DOPO를 첨가한 후 산화철을 첨가하거나 또는 용매에 산화철과 DOPO를 함께 첨가하여 교반함으로써, DOPO가 코팅된 산화철을 제조하는 제1단계;

상기 DOPO가 코팅된 산화철을 여과 및 건조하는 제2단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연제의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제2단계에서 DOPO가 코팅된 산화철의 DOPO/산화철의 중량비는 0.1 내지 0.3 의 범위 내인 것을 특징으로 하는 난연제의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 산화철은 Fe_3O_4, Fe_2O_3 및 FeO으로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상이고,

상기 DOPO는 DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide), DOPO-HQ(6-(2,5-Dihydroxyphenyl)-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorine-6-oxide) 및 DOPO-DDP ([(6-Oxido-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-yl) methyl] butanedioic acid)로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 난연제의 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 기재된 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 DOPO가 코팅된 산화철을 포함하는 난연제.

청구항 5

제4항의 난연제가 고분자 소재에 혼합되어 난연성, 내화성 및 단열성이 향상된 것을 특징으로 하는 고분자 소재.

청구항 6

Fe_3O_4, Fe_2O_3 및 FeO으로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 이상의 산화철; 및 상기 산화철 표면에 코팅된 DOPO 층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 7

제6항의 난연제가 고분자 소재에 혼합되어 난연성, 내화성 및 단열성이 향상된 것을 특징으로 하는 고분자

소재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 난연제의 제조방법에 관한 것으로서, 산화철 기재에 DOPO를 코팅하여 단열성, 난연성 및 내후성을 향상시킴은 물론이고, 가공성을 향상시켜 해당 성능이 요구되는 다양한 분야에 효율적으로 적용될 수 있는 난연제의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 플라스틱 고분자 또는 합성수지의 용도가 매우 다양해짐에 따라 기능성 첨가제의 연구도 활발히 진행되고 있다. 특히 화재 발생시 건축 내장재의 연소에 따른 유독 가스로 인해 2차 인명피해가 급증함에 따라 난연제 및 난연성 고분자 물질의 개발의 필요성이 증대되고 있다.

[0003] 난연제는 연소하기 쉬운 성질을 가진 플라스틱을 물리, 화학적으로 개선하여 연소가 원활히 진행되지 못하도록 첨가하는 물질을 의미하는 것으로서, 주요 난연제로는 알루미늄트리하이드레이트와 같은 금속 수화물 무기계 난연제와 브롬 또는 염소를 함유하고 있는 할로겐계화합물, 인산 에스테르를 중심으로 하는 인계화합물과 멜라민 시아누레이트와 같은 질소계 화합물 등이 있다. 이 중 할로겐계 난연제, 특히 브롬 함유 난연제는 기체상에서 발생하는 라디칼을 안정화시켜 난연효과를 나타내는 난연제로서 난연효율이 높고 가격이 저렴한 등 장점으로 인하여 널리 응용되고 있다.

[0004] 그러나 할로겐계 난연제는 80년대 중반 이후 유럽을 중심으로 할로겐 화합물의 발암 물질 발생 가능성이 제기된 이래로 독성여부가 현재까지 계속적인 논란의 대상이 되고 있고, 열분해시 혹은 연소시에 대량의 연기와 부식성의 유독가스(예를 들어 폴리브롬화 디벤조푸란, 다이옥신 등)를 생성할 수 있어 환경적 측면에서 문제를 발생시킨다.

[0005] 따라서, 무공해한 할로겐 미함유 친환경 난연제의 대안으로 현재 인계 난연제가 주목을 받고 있다. 유기 인 함유 난연제는 연소과정에서 적은 연기, 무독성 등 장점을 가지며 사용시에는 더욱 친환경적이므로, 할로겐 함유 난연제를 대체할 수 있는 중요한 제품 중 하나로 알려져 있으며, 대표적인 인계 난연제로는 적인, 인산에스테르 또는 포스페이트, 포스포네이트, 포스피네이트, 포스옥사이드, 포스파젠 등이 있다.

[0006] 그러나, 최근 난연 고분자 재료의 경우에는 난연성능 및 친환경성은 물론이고, 난연제와 기지와의 우수한 상용성, 재료의 물리기계적 성능, 전기적 성능, 가공성능에 과도하게 영향을 주지 않으면서 쉽게 이전 또는 삼출되지 않는 물성 또한 요구되고 있는 실정인데 반해, 현재 유기 인 함유 난연제는 BDP, RDP, TPP 등 대다수가 액체로, 이들의 난연 효율이 높지 않고 내열성이 떨어짐은 물론이고 쉽게 가수 분해되고 폴리머와의 상용성이 좋지 않으므로 가공에 어려움이 존재한다.

[0007] 따라서, 인을 함유한 난연제를 포함하여 난연, 내열성 및 친환경성을 향상시키면서도 이들과 폴리머와의 상용성 향상을 통한 가공성 향상을 위해 Phosphophenanthrene 골격의 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphophenanthrene-10-oxide, DOPO)를 인 함유 난연제 합성의 중간체로 사용하고 있다. DOPO는 풍부한 탄소원과 산원 (acid source)을 가지며, 분자중의 활성 수소는 반응중심으로써 다양한 관능기와 반응할 수 있으며 일련의 인 함유 난연제를 합성하는 중간체로서, 화학반응에 의해 난연성을 갖는 난연제 또는 조성물을 형성한다.

[0008] 일 예로 한국 등록특허 제10-1843630호(공고일: 2018.03.29.)는 난연성을 갖는 DOPO 에테르화페놀 조성물의 제조방법에 관한 것으로서, 알칸올 에테르화 비스페놀 A와 DOPO를 반응시키는 제1 반응시스템과, 상기 제1반응시스템에 퀴논류 화합물을 첨가하여 상기 제1 반응시스템의 DOPO와 반응시키는 제2 반응시스템 과정에 의해 난연성을 갖는 DOPO 에테르화페놀 조성물을 제조하고 있다.

[0009] 그러나, 선행문헌과 같이 난연제인 DOPO를 중간체로서 사용하여 고분자 또는 화학성분과의 화학반응에 의해 난연성을 갖는 조성물을 제조하는 경우는 합성공정이 복잡하고 여러 단계를 거쳐 이루어짐에 따라 경제성 및 공정효율이 감소된다.

[0010] 그 외 난연제로서 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화안티몬, 수산화주석, 산화주석, 산화몰리브덴 등의 금속 수산화물이 있다. 이들의 경우 연소시 발열량이 매우 적기 때문에 환경 측면에서 양호한 난연화 기술을 나타

낸다. 그러나 난연제로서 효과를 발휘하기 위해서는 50중량% 이상 첨가되어야 하며, 이로 인해 수지의 물성이 저하되는 단점이 있다.

[0011] 따라서, 최근에는 DOPO 및 금속수산화물 통합에 의한 난연제가 개발되고 있다. 일 예로, "Flame-retardant effect of a phenethyl-bridged DOPO derivative and layered double hydroxides for epoxy resin"에서는 난연성 에폭시 수지 화합물을 phenethyl-bridged DOPO유도체(DiDOPO)와 MgAl-층상 이중 수산화물(OLDH)의 통합에 의해 제조함을 개시하고 있다. 그러나, 선행문헌의 경우 에폭시 수지, DiDOPO 및 OLDH를 단계적으로 반응시켜 난연성을 갖는 복합체를 제조하고 있어 난연성을 갖는 복합체의 제조공정이 여전히 복잡하여 경제성 및 공정효율이 저하된다.

[0012] 본 발명은 이러한 종래 문제점을 개선하기 위하여, DOPO를 포함한 난연제를 간소화된 공정으로 제조할 수 있는 방법을 개발하고자 노력하던 중, DOPO의 코팅소재로서 산화철을 이용하면, 상기와 같은 복잡한 공정이 아니더라도 쉽게 DOPO를 코팅할 수 있음을 발견하고 이 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-1843630호 (공고일: 2018.03.29.)

비특허문헌

[0014] (비특허문헌 0001) Flame-retardant effect of a phenethyl-bridged DOPO derivative and layered double hydroxides for epoxy resin(RSC Adv., 2017, 7, 46236.46245)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 이러한 종래 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 산화철을 기재로 하여 DOPO가 코팅된 난연제의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0016] 또한, 상기 방법에 의해 제조된 난연성, 내화성 및 단열성이 향상된 DOPO가 코팅된 산화철을 포함하는 난연제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0017] 또한, 상기 DOPO가 코팅된 산화철을 포함하는 난연제가 고분자 소재에 혼합되어 난연성, 내화성 및 단열성이 향상된 것을 특징으로 하는 고분자 소재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0018] 또한, 산화철 및 상기 산화철 표면에 코팅된 DOPO 층을 포함하는 난연제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0019] 또한, 상기 산화철 및 상기 산화철 표면에 코팅된 DOPO 층을 포함하는 난연제가 고분자 소재에 혼합되어 난연성, 내화성 및 단열성이 향상된 것을 특징으로 하는 고분자 소재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0020] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 용매에 산화철을 첨가한 후 DOPO를 첨가하거나 또는 용매에 DOPO를 첨가한 후 산화철을 첨가하거나 또는 용매에 산화철과 DOPO를 함께 첨가하여 교반함으로써, DOPO가 코팅된 산화철을 제조하는 제1단계; 상기 DOPO가 코팅된 산화철을 여과 및 건조하는 제2단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연제의 제조방법을 제공한다.

[0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제2단계에서 DOPO가 코팅된 산화철의 DOPO/산화철의 중량비는 0.1 내지 0.3의 범위 내의 범위일 수 있다.

[0022] 또한 상기 산화철은 Fe_3O_4, Fe_2O_3, FeO으로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상이고,

[0023] 상기 DOPO는 DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide), DOPO-HQ(6-(2,5-

Dihydroxyphenyl)-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorine-6??oxide) 및 DOPO-DDP ([(6-Oxido-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-yl) methyl] butanedioic acid)로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0024] 또한 본 발명은 상기 본 발명에 따른 난연제의 제조방법으로 제조된 난연제 및 상기 Fe_3O_4, Fe_2O_3, FeO으로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 이상의 산화철; 및 상기 산화철 표면에 코팅된 DOPO층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 난연제를 제공한다. 또한, 상기 난연제가 고분자 소재에 혼합되어 난연성, 내화성 및 단열성이 향상된 것을 특징으로 하는 고분자 소재를 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명은 산화철을 기재로 하여 상기 산화철상에 DOPO를 코팅하는 간소화된 공정에 의하여, 난연성, 내화성 및 단열성을 갖는 난연제를 제조하고 있고 공정효율, 생산용이성 및 경제성을 현저히 향상시키며, 특히, 본 발명에 따라 제조된 난연제의 경우 종래 DOPO를 난연성 첨가제로서 고분자 소재에 적용 및 난연특성을 발현하도록 하기 위해 DOPO와 상기 고분자 소재의 복잡한 합성이 요구되었던 문제를 해결하여 본 발명의 난연제는 난연성 첨가제로서 고분자 소재에 혼합될 시 복잡한 합성공정 없이도 난연성, 내화성 및 단열성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 DOPO가 코팅된 산화철 난연제의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화철과 DOPO가 코팅된 산화철의 SEM 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 DOPO를 코팅한 산화철의 표면 및 성분을 SEM-EDX로 분석하여 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 산화철과 DOPO가 코팅된 산화철의 입도비율을 분석하여 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 산화철을 충진한 실리콘 폼 복합체 및 DOPO가 코팅된 산화철을 충진한 실리콘 폼 복합체에 대한 가스토치 내화 테스트 후의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0028] 본 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0029] DOPO는 난연성 및 내화성을 나타내기는 하나, 이는 첨가제로서 화합물에 첨가될 경우 난연 및 내화성의 효율을 충분히 나타낼 수 없거나 또는 경화되지 않아 복합체로서의 형성에 어려움이 있다. 따라서 DOPO를 적용하여 난연 및 내화성을 나타내도록 하기 위하여 일반적으로 수지 또는 다른 성분들과 DOPO를 합성하여 난연 및 내화성을 갖는 조성물로서 제조한다.

[0030] 그러나, 상기 합성공정이 복잡하고, 다양한 고분자에 적용하는데 어려움이 있다. 따라서, 본 발명은 DOPO를 적용하여 난연성 및 내화성을 가지면서도 합성공정이 불필요한 DOPO를 포함한 난연제의 제조방법, 즉, 산화철 표면에 DOPO를 코팅하여 난연성, 내화성 및 단열성을 갖도록 한 난연제의 제조방법을 제공한다.

[0031] 본 발명은 일 측면으로, 고분자 소재에 적용되어 고분자 소재의 난연성을 증가시키는 난연제의 제조방법으로서, 용매에 산화철을 첨가한 후 DOPO를 첨가하거나 또는 용매에 DOPO를 첨가한 후 산화철을 첨가하거나 또는 용매에 산화철과 DOPO를 함께 첨가하여 교반함으로써, DOPO가 코팅된 산화철을 제조하는 제1단계; 상기 DOPO가 코팅된 산화철을 여과 및 건조하는 제2단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연제의 제조방법을 제공한다.

[0032] 본 발명에 있어서 제 1 단계는 용매에 산화철을 첨가한 후 DOPO를 첨가하거나 또는 용매에 DOPO를 첨가한 후 산화철을 첨가하거나 또는 용매에 산화철과 DOPO를 함께 첨가하여 교반함으로써, DOPO가 코팅된 산화철을 제조하는 단계로서, 상기 용매는 DOPO가 용해될 수 있고, 산화철과 교반가능한 물질인 경우 제한없이 사용될 수 있어 특정 물질로 한정되지 않으며, DOPO 난연제의 종류에 따라 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아세톤, 톨루엔, 다이메틸포름아마이드 및 자일렌으로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 에

탄올일 수 있다.

[0033] 상기 산화철은 Fe_3O_4, Fe_2O_3 및 FeO으로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상으로, 상기 용매 100 중량부에 대해 5 내지 20 중량부로 첨가된다. 이는, 산화철이 5 중량부 미만으로 첨가될 때에는 용매의 사용량이 지나치게 많아 비경제적이며, 20 중량부를 초과할 시에는 산화철의 함량이 과도하여 필요로 하는 DOPO의 함량도 늘어나게 되어 오히려 분산성을 감소시켜 산화철에 DOPO가 균일하게 코팅되지 않을 수 있다.

[0034] 또한, 이때 상기 산화철의 입자크기(D_{50})는 500 ㎚ 이하인 것이 바람직하다.

[0035] 상기 DOPO는 DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide), DOPO-HQ(6-(2,5-Dihydroxyphenyl)-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorine-6-oxide) 및 DOPO-DDP ([(6-Oxido-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-yl) methyl] butanedioic acid)로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상으로, 상기 산화철을 기재로 하여 상기 산화철에 코팅되어, DOPO가 코팅된 산화철로 제조된다.

[0036] 구체적으로, DOPO는 일반적으로 난연성 및 내화성을 갖는 물질이나 난연제로서 고분자 소재에 충전될시 난연 및 내화성능이 저하되거나 또는 경화되지 않는 등의 문제가 발생되므로 난연제로서 첨가될 수 없어, DOPO는 고분자 소재와 합성공정을 통해 하나의 조성물로서 제조되어 난연 및 내화성을 나타내나, 본 발명의 경우 이러한 DOPO를 산화철 기재에 코팅하여 DOPO가 코팅된 산화철의 난연제로 제조함으로써, 난연성, 내화성 및 단열성을 가짐은 물론이고, 난연제로서 고분자 소재에 충전될 수 있도록 한다.

[0037] 이때, 상기 DOPO가 코팅된 산화철에 있어서, DOPO/산화철의 중량비는 0.1 내지 0.3의 범위내이다. DOPO/산화철의 중량비가 0.1 미만인 경우 DOPO 코팅이 원활하게 이루어지지 않아 산화철 입자가 충분히 성장할 수 없고, 0.3을 초과할 경우에는 산화철 입자가 과도하게 커져서 난연 및 내화성능이 오히려 저하될 수 있고 과량의 DOPO가 촉매독 등으로 작용하여 고분자 수지의 경화를 늦추거나 방해할 수 있다.

[0038] 또한, 도 1은 본 발명에 따른 DOPO가 코팅된 산화철 난연제의 모식도를 나타낸 것으로서, 도 1에 도시된 바와 같이 산화철 표면에 DOPO가 코팅되면서 산화철 표면의 반데르발스 힘이 증가하여 자가조립으로 인해 산화철의 입자크기(D_{50})가 DOPO가 코팅되기 전 산화철의 입자크기(D_{50})와 비교하여 크게 증가하게 되고, 이에 따라 향상된 단열성을 나타내게 된다.

[0039] 본 발명에 있어서, 제 3단계는 상기 제조된 DOPO가 코팅된 산화철을 여과 및 건조하는 단계로서, 세척, 여과 및 건조는 일반적으로 알려진 방법에 의해 실시될 수 있어 특별히 한정되지 않는다.

[0040] 본 발명은 상기 산화철을 기재로 하여, 상기 산화철에 DOPO를 코팅함으로써, DOPO에 의한 내화성, 난연성을 나타냄은 물론이고 단열성 또한 갖도록 한다.

[0041] 상기 방법으로 제조된 DOPO가 코팅된 산화철을 포함하는 난연제는 난연성, 내화성 및 단열성을 나타냄은 물론이고, 상기 난연제를 충전제로서 고분자 소재에 혼합함으로써, 난연성, 내화성 및 단열성을 향상된 고분자 소재를 제조할 수 있으며, 특히 상기 과정에서 난연제와 고분자 소재와의 복잡한 합성공정이 불필요하여 공정효율 및 가공성을 향상시킬 수 있다. 이때 고분자 수지는 열경화성 수지일 수 있고, 상기 열경화성 수지의 예로서는, PDMS(Polydimethylsiloxane), 폴리우레탄(Polyurethane), 에폭시레진(Epoxy resin) 등 일 수 있다.

[0042] 본 발명은 다른 일 측면으로, Fe_3O_4, Fe_2O_3, FeO으로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 이상의 산화철; 및 상기 산화철 표면에 코팅된 DOPO층;을 포함하는 것을 특징으로 하는, 난연제를 제공한다. 상기 산화철 및 DOPO층에 있어서, DOPO/산화철의 중량비는 전술한 바와 같이 0.1 내지 0.3 의 범위 내이다.

[0043] 또한 이때, DOPO는 DOPO(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide), DOPO-HQ(6-(2,5-Dihydroxyphenyl)-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorine-6 -oxide) 및 DOPO-DDP ([(6-Oxido-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-yl) methyl] butanedioic acid)로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0044] 본 발명의 산화철 및 DOPO층을 포함한 난연제는 난연성, 내화성 및 단열성을 가지므로, 난연성, 내화성 및 단열성을 부여하는 충전제로서 고분자 수지에 혼합되어 난연성, 내화성 및 단열성이 향상된 고분자 소재를 제공할 수 있다.

[0045] 이하, 본 발명을 실시예로서 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0046] **<제조예>**

[0047] **1. 난연분말 제조**

[0048] 제조예 1: DOPO + Fe_2O_3

[0049] 상온에서 50 g의 에탄올에 입자 크기(D_{50})이 180 nm 인 산화철(Fe_2O_3) 5 g을 도입하고 5분간 교반 후 DOPO 0.5 g을 첨가한 후 2 시간 동안 교반한다. 이후 필터링과 건조과정을 거쳐 DOPO가 코팅된 산화철을 제조하였다.

[0050] 제조예 2: Fe_2O_3

[0051] 입자크기(D_{50})가 180 nm인 제조예 1에서 사용한 것과 동일한 산화철(Fe_2O_3)을 제조예 2로서 준비하였다.

[0052] 제조예 3: DOPO + ATH

[0053] 상온에서 50 g의 에탄올에 입자 크기(D_{50})이 180 nm 인 ATH ($Al(OH)_3$) 5 g을 도입하고 5분간 교반 후 DOPO 0.5 g을 첨가한 후 2 시간 동안 교반한다. 이후 필터링과 건조과정을 거쳐 제조예 3을 제조하였다.

[0054] 제조예 4: ATH

[0055] 입자크기(D_{50})이 180 nm인 제조예 3에서 사용한 것과 동일한 ATH ($Al(OH)_3$)을 제조예 4로서 준비하였다.

[0056] 제조예 5: DOPO + MDH

[0057] 상온에서 50 g의 에탄올에 입자 크기(D_{50})이 180 nm 인 MDH ($Mg(OH)_2$) 5 g을 도입하고 5분간 교반 후 DOPO 0.5 g을 첨가한 후 2 시간 동안 교반한다. 이후 필터링과 건조과정을 거쳐 제조예 5를 제조하였다.

[0058] 제조예 6: MDH

[0059] 입자크기(D_{50})이 180 nm인 제조예 3에서 사용한 것과 동일한 MDH ($Mg(OH)_2$)를 제조예 6으로 준비하였다.

[0060] **2. 난연 분말의 물성분석**

[0061] **(1) 입자크기 분석**

[0062] 하기 표 1은 상기 제조예 1 내지 6에서 제조한 난연 분말의 조성 및 이들 각각에 대해 입도 분석기(Zeta size analysis: ELS-Z)로 측정한 난연 분말의 입도(D_{50})를 나타낸 것이고, 도 4는 이들 중 제조예 1 및 2에 대한 입도 분포를 그래프로 나타낸 것이다.

표 1

[0063]

	에탄올 (g)	Fe_2O_3 (g)	ATH (g)	MDH (g)	DOPO (g)	입자크기(D_{50}) (nm)
제조예 1	50	5	-	-	0.5	830
제조예 2	-	5	-	-	-	181
제조예 3	50	-	5	-	0.5	2030
제조예 4	-	-	5	-	-	2560
제조예 5	50	-	-	5	0.5	3251
제조예 6	-	-	-	5	-	3714

[0064] 상기 표 1 및 도 4를 참고하면, DOPO를 산화철에 코팅한 제조예 1의 경우는 DOPO가 코팅되지 않은 산화철 제조예 2와 비교하여 입자 크기가 증가하였고, D_{50}의 수치는 4.6배 증가하였다.

[0065] 이러한 결과는 DOPO 코팅에 의한 산화철의 자가 조립에 따른 것으로, DOPO가 산화철 표면에 코팅되면서 산화철 입자간의 반데르발스 힘이 증가하여 산화철 입자간의 자가 조립(Self assemble)이 일어나 DOPO 코팅 후 산화철 입자크기가 증가하게 된다.

[0066] 한편, $Al(OH)_3$에 DOPO를 적용한 제조예 3의 경우에는 $Al(OH)_3$에 DOPO가 코팅되지 않고 오히려 분산제 역할을 하여 $Al(OH)_3$만을 포함한 제조예 4 보다 입도크기가 작다.

[0067] 또한, $Mg(OH)_2$에 DOPO를 적용한 제조예 5의 경우에도 $Mg(OH)_2$에 DOPO가 코팅되지 않고 오히려 분산제 역할을 하

여 $Mg(OH)_2$만을 포함한 제조예 6 보다 입도크기가 작다.

[0068] **(2) SEM 분석**

[0069] 도 2는 상기 제조한 제조예 1 및 2의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

[0070] 이를 참고하면, Fe_2O_3(제조예 2)는 일반적 산화철과 같이 1차 입도가 나노수준으로 작게 나타난 반면, Fe_2O_3에 DOPO이 코팅된 Fe_2O_3@DOPO(제조예 1)의 경우에는 마이크로 수준으로 자가 조립에 의해 입자 크기가 증가함을 보여준다.

[0071] **(3) SEM-EDX 분석**

[0072] 도 3은 DOPO를 코팅한 산화철(제조예 1)의 표면 성분을 SEM-EDX로 분석하여 나타낸 SEM 사진과 원소를 정량분석하여 나타낸 것이다.

[0073] 이를 통해, Fe_2O_3에 DOPO가 코팅되었으며, Fe_2O_3는 마이크로 수준으로 입자가 크고 자가조립 형태를 나타냄을 확인할 수 있고, 이때 표면 성분으로 인을 0.6 wt%(0.6 atomic%)로 함유하는 것으로 나타나, DOPO를 코팅한 산화철은 표면에 인이 코팅됨을 확인할 수 있었다.

[0074] **3. 복합체 제조**

[0075] 재료

[0076] Vinyl Polymer는 Vinyl terminated polydimethylsiloxane를 의미하고, 한국바이오젠사의 RF-VN을 사용하였으며, OH polymer는 Silanol-terminated polydimethylsiloxane를 의미하고, 한국바이오젠사의 RF-OH를 사용하였다.

[0077] 백금 촉매는 Shinetsu사의 pl-56를 사용하였으며, H polymer는 Hydride terminated polydimethylsiloxane를 의미하고 한국바이오젠사의 RF-HD를 사용하였다.

[0078] 실시예 1

[0079] 상온에서 Vinyl Polymer 100 phr, OH polymer 60 phr, 백금 촉매 0.8 phr을 섞어 A 제를 만들고 H polymer 40 phr, 지연제로서 2,4,6,8-Tetramethyl tetravinylcyclo tetrasiloxane(VD4, sigma aldrich/87927) 0.0022 phr, 제조예 1에서 제조된 난연제 15 phr 을 섞어 B제를 만든다. A제와 B제를 2분간 교반한 후 몰드에 넣고 80도 오븐에 넣어 20 분 동안 발포 및 경화를 진행한다.

[0080] 비교예 1

[0081] 상온에서 Vinyl Polymer 100 phr, OH polymer 60 phr, 백금 촉매 0.8 phr을 섞어 A 제를 만들고 H polymer 40 phr, 지연제(VD4) 0.0022 phr, 제조예 2에서 제조된 난연제 15 phr 을 섞어 B제를 만든다. A제와 B제를 2분간 교반한 후 몰드에 넣고 80도 오븐에 넣어 20 분 동안 발포 및 경화를 진행한다.

[0082] 비교예 2

[0083] 상온에서 Vinyl Polymer 100 phr, OH polymer 60 phr, 백금 촉매 0.8 phr을 섞어 A 제를 만들고 H polymer 40 phr, 지연제(VD4) 0.0022 phr, 제조예 2에서 제조된 난연제 15 phr, DOPO 0.5 phr 을 섞어 B제를 만든다. A제와 B제를 2분간 교반한 후 몰드에 넣고 80도 오븐에 넣어 20 분 동안 발포 및 경화를 진행한다.

[0084] 비교예 3

[0085] 상온에서 Vinyl Polymer 100 phr, OH polymer 60 phr, 백금 촉매 0.8 phr을 섞어 A 제를 만들고 H polymer 40 phr, 지연제(VD4) 0.0022 phr, 제조예 3에서 제조된 난연제 15 phr 을 섞어 B제를 만든다. A제와 B제를 2분간 교반한 후 몰드에 넣고 80도 오븐에 넣어 20 분 동안 발포 및 경화를 진행한다.

[0086] 비교예 4

[0087] 상온에서 Vinyl Polymer 100 phr, OH polymer 60 phr, 백금 촉매 0.8 phr을 섞어 A 제를 만들고 H polymer 40 phr, 지연제(VD4) 0.0022 phr, 제조예 4에서 제조된 난연제 15 phr 을 섞어 B제를 만든다. A제와 B제를 2분간 교반한 후 몰드에 넣고 80도 오븐에 넣어 20 분 동안 발포 및 경화를 진행한다.

[0088] 비교예 5

[0089] 상온에서 Vinyl Polymer 100 phr, OH polymer 60 phr, 백금 촉매 0.8 phr을 섞어 A 제를 만들고 H polymer 40 phr, 지연제(VD4) 0.0022 phr, 제조예 4에서 제조된 난연제 15 phr, DOPO 0.5 phr 을 섞어 B제를 만든다. A제와 B제를 2분간 교반한 후 몰드에 넣고 80도 오븐에 넣어 20 분 동안 발포 및 경화를 진행한다.

[0090] 비교예 6

[0091] 상온에서 Vinyl Polymer 100 phr, OH polymer 60 phr, 백금 촉매 0.8 phr을 섞어 A 제를 만들고 H polymer 40 phr, 지연제(VD4) 0.0022 phr, 제조예 5에서 제조된 난연제 15 phr 을 섞어 B제를 만든다. A제와 B제를 2분간 교반한 후 몰드에 넣고 80도 오븐에 넣어 20 분 동안 발포 및 경화를 진행한다.

[0092] 비교예 7

[0093] 상온에서 Vinyl Polymer 100 phr, OH polymer 60 phr, 백금 촉매 0.8 phr을 섞어 A 제를 만들고 H polymer 40 phr, 지연제(VD4) 0.0022 phr, 제조예 6에서 제조된 난연제 15 phr 을 섞어 B제를 만든다. A제와 B제를 2분간 교반한 후 몰드에 넣고 80도 오븐에 넣어 20 분 동안 발포 및 경화를 진행한다.

[0094] 비교예 8

[0095] 상온에서 Vinyl Polymer 100 phr, OH polymer 60 phr, 백금 촉매 0.8 phr을 섞어 A 제를 만들고 H polymer 40 phr, 지연제(VD4) 0.0022 phr, 제조예 6에서 제조된 난연제 15 phr, DOPO 0.5 phr 을 섞어 B제를 만든다. A제와 B제를 2분간 교반한 후 몰드에 넣고 80도 오븐에 넣어 20 분 동안 발포 및 경화를 진행한다.

[0096] 비교예 9

[0097] 상온에서 Vinyl Polymer 100 phr, OH polymer 60 phr, 백금 촉매 0.8 phr을 섞어 A 제를 만들고 H polymer 40 phr, 지연제(VD4) 0.0022 phr을 섞어 B제를 만든다. A제와 B제를 2분간 교반한 후 몰드에 넣고 80도 오븐에 넣어 20 분 동안 발포 및 경화를 진행한다.

[0098] 비교예 10

[0099] 상온에서 Vinyl Polymer 100 phr, OH polymer 60 phr, 백금 촉매 0.8 phr을 섞어 A 제를 만들고 H polymer 40 phr, 지연제(VD4) 0.0022 phr, DOPO 0.5 phr 을 섞어 B제를 만든다. A제와 B제를 2분간 교반한 후 몰드에 넣고 80도 오븐에 넣어 20 분 동안 발포 및 경화를 진행한다.

[0100] **4. 복합체의 물성평가**

[0101] 상기 제조된 복합체(실시예 1 및 비교예 1 내지 10)에 대하여 하기 방법에 따라 열전도도도, 난연 및 내화 성능을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다. 또한, 상기 내화성을 시각적으로 판단하기 위하여 상기 내화 테스트 후의 실시예 1 및 비교예 1의 상태를 촬영하여 도 5에 나타내었다.

[0102] - 열전도도 측정방법: ASTM E1461에 준하여 열전도도(수평방향: Λ⊥) 측정

[0103] - 난연성능 측정방법: 가스토치와 10 cm 거리에서 1 cm x 10 cm x 5 T 시편을 두고 토치를 점화한 후 시편에 불이 붙기 시작하는 시간을 확인하였다.

[0104] - 내화성능 측정방법: 가스토치와 10 cm 거리에 10 cm x 10 cm x 2 T 시편을 두고 토치를 점화한 후 시편이 관통되는 시간을 확인하였다.

표 2

[0105]

	충진제						DOPO	경화	열전도도 (W/mK)	난연 테스트 (초)	내화 테스트 (초)
	제조예1	제조예2	제조예3	제조예4	제조예5	제조예6					
실시예1	15							O	0.22	60	150
비교예1		15						O	0.27	45	120
비교예2		15					0.5	X	-	-	-
비교예3			15					O	0.36	37	45
비교예4				15				O	0.35	36	43
비교예5				15				X	-	-	-
비교예6					15			O	0.37	43	120
비교예7						15		O	0.36	44	122
비교예8						15	0.5	X	-	-	-
비교예9	-	-	-	-	-	-	-	O	0.17	20	60
비교예10							0.5	X	-	-	-

[0106] 상기 표 2 및 도 5를 참고하면, DOPO가 코팅된 산화철 충진제가 충진된 고분자 수지(실시예 1)는 산화철만을 충진한 고분자 수지(비교예1)와 비교하여 단열성 증가에 의해 열전도도가 약 18% 감소하고, 난연성 및 내화성이 각각 25% 및 20% 증가하였음을 확인할 수 있고, 도 5의 내화성 실험 후의 상태를 통해서도 DOPO가 코팅된 산화철이 충진된 고분자 수지의 경우 단열, 난연 및 내화성이 증가됨을 확인할 수 있었다.

[0107] 한편, 산화철을 충진하고 DOPO를 직접 투입한 고분자 수지(비교예 2)의 경우는 DOPO가 촉매독으로 작용하여 경화가 전혀 이루어지지 않았다.

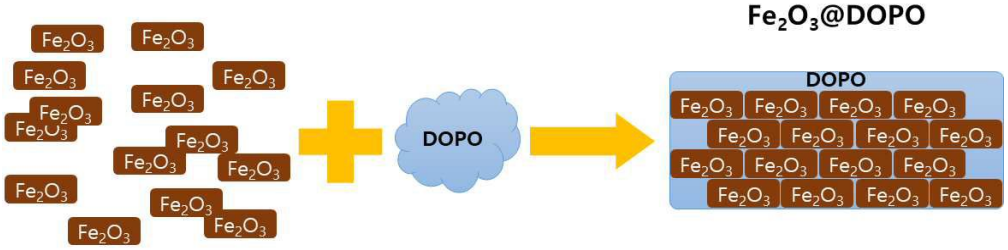
[0108] 이러한 결과로부터, DOPO 및 산화철 각각이 난연성 및 열안정성을 가지되, 이들 각각을 충진제로서 또는 복합체 제조 과정 시 첨가하는 것만으로는 난연성이나 열안정성이 충분하지 않으며, DOPO, 산화철, 또는 DOPO와 산화철을 충진하되 별도의 성분으로 각각 충진한 경우에는 고분자 수지의 단열, 난연 및 내화성을 향상시킬 수 없음을 알 수 있다.

[0109] DOPO 난연제는 본래 단독사용이 불가능하여 고분자 모노머등의 유기물질과 복잡한 합성 공정을 거쳐야 고분자 수지에 적용할 수 있다. 본 발명은 DOPO 난연제를 사용한 합성 과정 생략으로 인한 공정의 단순성으로 경제성과 생산의 용이성을 고려한다면 본 발명의 DOPO 난연제가 코팅된 산화철 제조 방법이 종래의 기술 보다 월등히 우수하다는 것을 증명한다.

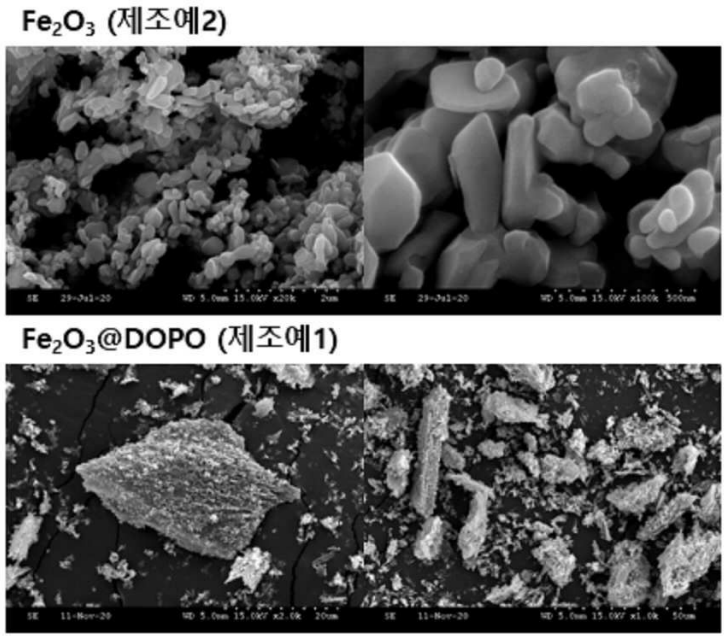
[0110] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아닌 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 상기 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해되어야 한다.

도면

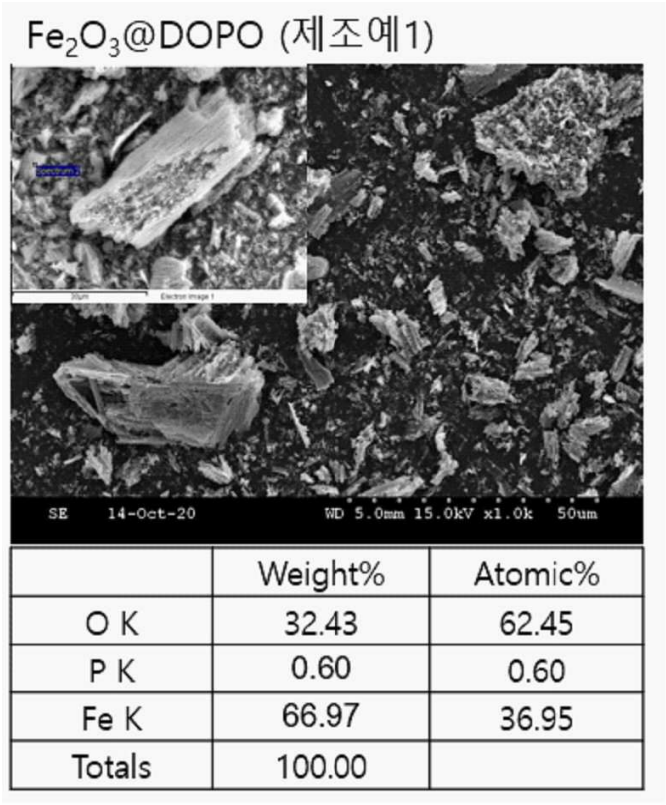
도면1



도면2

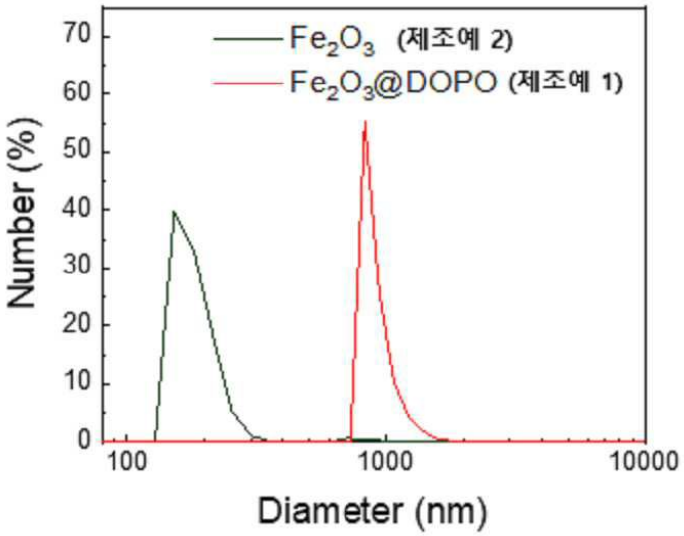


도면3

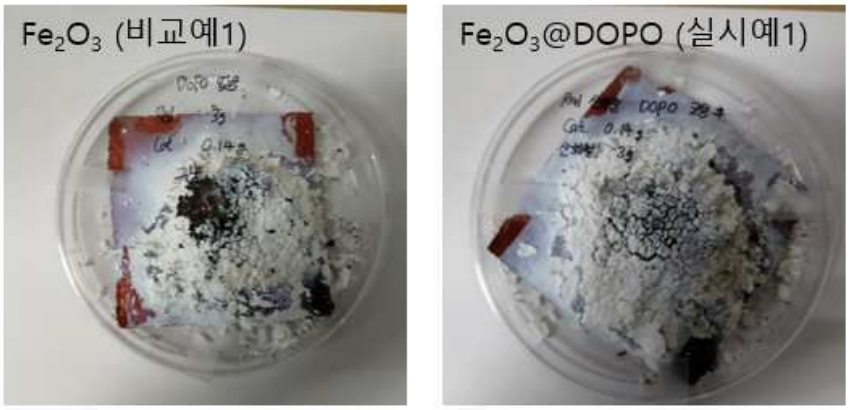


	Weight%	Atomic%
O K	32.43	62.45
P K	0.60	0.60
Fe K	66.97	36.95
Totals	100.00	

도면4


Fe2O3 (제조예 2)
Fe2O3@DOPO (제조예 1)
Number (%)
70
60
50
40
30
20
10
0
100
1000
10000
Diameter (nm)

도면5


Fe2O3 (비교예1)
Fe2O3@DOPO (실시예1)