



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월04일
 (11) 등록번호 10-1381709
 (24) 등록일자 2014년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 9/141 (2006.01) *C09K 21/12* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0067689
 (22) 출원일자 2010년07월14일
 심사청구일자 2012년03월28일
 (65) 공개번호 10-2012-0007117
 (43) 공개일자 2012년01월20일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020070112167 A*
 US19402225285 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 에스케이이노베이션 주식회사
 서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
 (72) 발명자
장원석
 대전광역시 유성구 엑스포로 325, (주)SK대덕기술
 원 기숙사 316호 (원촌동)
김원엽
 대전광역시 서구 문예로 174, 샘머리아파트 114동
 1104호 (둔산동)
김명래
 대전광역시 유성구 배울2로 24, 테크노밸리 306동
 1702호 (관평동)
 (74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 4 항

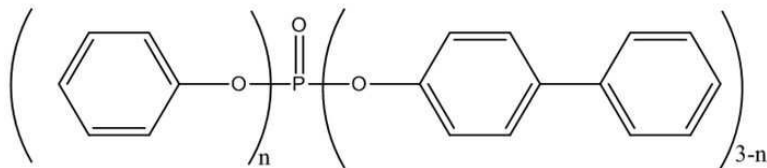
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 **비페닐-4-일 디페닐 포스페이트 조성물의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 수지의 가소제 또는 난연제로서 유용한 Biphenyl-4-yl Diphenyl Phosphate 조성물을 제조함에 있어서, 염화포스포릴(POCl_3), 4-페닐페놀(4-phenylphenol) 및 촉매를 혼합하여 반응시키는 제 1 탈염산 반응 단계; 및 페놀을 더 추가하여 반응시키는 제 2 탈염산 반응 단계;를 포함하여 하기 화학식 1의 $0.60 \leq C_{n=2} \leq 0.95$ ($C_{n=2}$ 은 화학식 1에서 $n=2$ 인 조성물)이 되도록 제조하는 방법을 제공한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, n은 0 내지 3의 정수)

특허청구의 범위

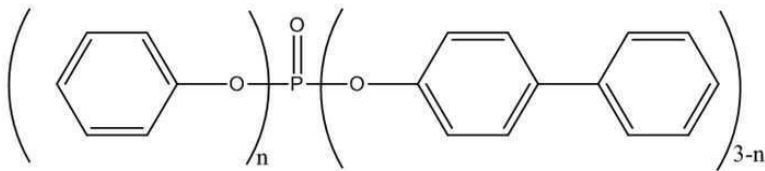
청구항 1

염화포스포릴(POCl_3), 4-페닐페놀(4-phenylphenol) 및 촉매를 혼합하여 $-20^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ 에서 반응시키는 제 1 탈염산 반응 단계; 및

페놀을 더 추가하여 $20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 에서 반응시키는 제 2 탈염산 반응 단계;

를 포함하는 하기 화학식 1의 $0.60 \leq C_{n=2} \leq 0.95$ ($C_{n=2}$ 은 화학식 1에서 $n=2$ 인 조성물)인 것을 특징으로 하는 비페닐-4-일 디페닐 포스페이트(Biphenyl-4-yl Diphenyl Phosphate) 조성물의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, n 은 0 내지 3의 정수)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 염화포스포릴은 제 1 탈염산 반응단계의 4-페닐페놀 및 제 2 탈염산 반응단계의 페놀의 합과의 몰비가 1 : 2.7 ~ 1 : 3.0이 되도록 함유하는 특징으로 하는 디페닐 포스페이트(Biphenyl-4-yl Diphenyl Phosphate) 조성물의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제 1 탈염산 반응 단계의 4-페닐페놀과 제 2 탈염산 반응단계의 페놀의 몰비는 1 : 1.8 ~ 1 : 3.0인 것을 특징으로 하는 디페닐 포스페이트(Biphenyl-4-yl Diphenyl Phosphate) 조성물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 촉매는 무수염화알루미늄, 무수불화알루미늄, 무수염화마그네슘, 무수불화마그네슘, 무수염화망간, 무수불화망간, 무수염화제일철, 무수염화제이철, 무수불화제일철, 무수불화제이철 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 디페닐 포스페이트(Biphenyl-4-yl Diphenyl Phosphate) 조성물의 제조 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 범용 수지의 난연제, 가소제 또는 감광재료로서 유용하게 사용되는 비페닐-4-일 디페닐 포스페이트(Biphenyl-4-yl Diphenyl Phosphate, 이하 'BDP' 라 함) 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 할로겐계 난연제의 대안으로 현재 인계 난연제가 주로 사용되고 있으며, 인계 난연제에는 적인, 인산에스테르 또는 포스페이트, 포스포네이트, 포스피네이트, 포스핀옥사이드, 포스파젠 등이 있다.

[0003] 적인은 인으로만 이루어진 화합물로 가공 중에 포스핀(PH₃) 발생 가능성으로 인하여 제한적으로 사용되거나 표면 코팅을 하여 사용되고 있으며, 다른 색상을 구현하기에 어려움이 있어 용도에 한계를 갖고 있다.

[0004] 가장 많이 적용되고 있는 구조는 포스페이트이며 난연 기구에 따르면 인계 난연제는 할로겐계 난연제와 달리 고상에서의 난연 효과가 중요하기 때문에 연소 시에 char 형성을 하지 않는 스티렌계, 아크릴계, 올레핀계 고분자 자체에 난연성을 부여하는 것이 곤란하여 대부분 char 형성이 용이한 고분자인 PC, PPE, 페놀수지와 블렌드하여 사용되고 있다.

[0005] 인산에스테르계 난연제는 수지에 대하여 가소제로 사용이 가능하며, 초기에는 폴리우레탄용 가소제 및 난연제 용도로 사용되었다. 트리페닐포스페이트(Triphenylphosphate; TPP)가 PPE계 및 PC계 블렌드에 대하여 PC/ABS와 PPO/HIPS에 광범위하게 난연제로 사용되기 시작하였으며, 할로겐 논란 이후로 관심이 더욱 높아지게 되었다. 상기 TPP의 경우는 휘발성이 매우 높기 때문에 난연 수지 제조 가공 중 휘발하여 가스 몰림 또는 탄화와 같은 외관 불량을 일으킬 수 있으며, 휘발된 가스가 사출품의 모서리 부분에 침적되어 시간이 지남에 따라 크랙으로 발전될 가능성이 있다. 상기 TPP의 대체물로 휘발성을 개선한 분자량을 높인 구조인 레조르시놀 비스디페닐포스페이트(resorcinol bis(diphenylphosphate); RDP)가 적용되었으나, 상대적으로 내가수분해성이 좋지 않은 단점이 있다. 이에 대하여 연결쇄로 레조르시놀 대신 비스페놀을 적용한 bisphenol bis(diphenylphosphate)가 내가수분해성이 양호하고 가격적으로 경쟁력이 있기 때문에 현재 가장 널리 사용된다. 그러나, 상기 bisphenol bis(diphenylphosphate)는 가공하기 어려운 단점이 있고, 가소화가 불충분하게 되는 문제가 발생할 수 있다.

발명의 내용

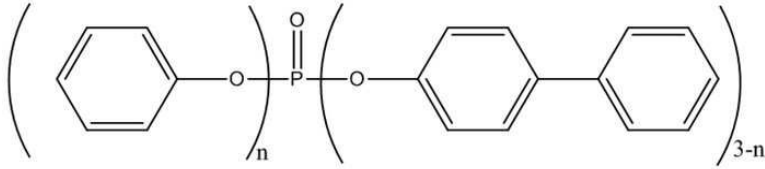
해결하려는 과제

[0006] 이에 본 발명자들은 할로겐화 은사진 감광재료, 액정 화상 표시장치에 유용한 셀룰로오스 트리아세테이트 필름의 가소제 또는 할로겐 프리타입(Halogen free type)의 수지의 난연제로서 유용한 비페닐-4-일 디페닐 포스페이트(Biphenyl-4-yl Diphenyl Phosphate; BDP) 조성물을 제공한다. 상기 BDP 조성물은 트리페닐포스페이트(TPP), BDP, 비스(파라비페닐)페닐 포스페이트(DBP), 트리비페닐 포스페이트(TBP)를 포함한다. 본 발명은 상기 조성물이 가소제로 이용되는 경우 TPP의 조성비율이 높으면 수지의 기계적 특성이 저하되고, DBP의 조성비율이 높으면 가소화 효과가 불충분하게 되는 등의 문제가 발생하기 때문에 BDP의 조성비율을 높여 수지의 기계적 특성이 저하되지 않으면서 가소화 효과도 뛰어나도록 제조하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 수지의 가소제 또는 난연제로서 유용한 Biphenyl-4-yl Diphenyl Phosphate 조성물은 염화포스포릴(POCl₃), 4-페닐페놀(4-phenylphenol) 및 촉매를 혼합하여 반응시키는 제 1 탈염산 반응 단계; 및 페놀을 더 추가하여 반응시키는 제 2 탈염산 반응 단계;를 포함하여 하기 화학식 1의 0.60 ≤ C_{n=2} ≤ 0.95 (C_{n=2}은 화학식 1에서 n=2인 조성물)이 되도록 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010]

(상기 화학식 1에서, n은 0 내지 3의 정수)

[0011]

이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0012]

본 발명은 상기 화학식 1로 나타내어지는 BDP 조성물을 제조함에 있어서, 염화포스포릴(POCl_3), 4-페닐페놀(4-phenylphenol) 및 촉매를 혼합하여 반응시키는 제 1 탈염산 반응 단계; 및 페놀을 더 추가하여 반응시키는 제 2 탈염산 반응 단계;를 포함한다.

[0013]

상기 제 1탈염산 반응 단계에서 염화포스포릴은 제 1 탈염산 반응단계의 4-페닐페놀 및 제 2 탈염산 반응단계의 페놀의 함과의 몰비가 1 : 2.7 ~ 1 : 3.0이 되도록 함유되도록 조절한다. 상기 몰비가 낮으면 BDP의 수율이 저하되고, 상기 몰비를 초과하면 페놀류가 미반응으로 잔류할 우려가 있다.

[0014]

또한 본 발명에서 상기 제 1 탈염산 반응 단계의 4-페닐페놀과 제 2 탈염산 반응단계의 페놀의 몰비는 1 : 1.8 ~ 1 : 3.0이 되도록 조절한다. 상기 범위의 몰비 미만을 사용하게 되면 염화 가스의 휘발이 발생할 우려가 있으며, 초과하여 사용하면 4-페닐페놀의 미반응 잔유물이 발생하게 된다.

[0015]

상기 제 1탈염산 반응 단계의 촉매는 무수염화알루미늄, 무수불화알루미늄, 무수염화마그네슘, 무수불화마그네슘, 무수염화망간, 무수불화망간, 무수염화제일철, 무수염화제이철, 무수불화제일철, 무수불화제이철 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 어느 하나를 포함한다.

[0016]

상기 제 1 탈염산 반응 단계는 $-20^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ 에서 이루어지는 것을 특징으로 한다. 상기 반응온도가 0°C 를 초과하게 되면 탈염산 반응에 의하여 발생하는 염산 가스와 염화포스포릴의 휘발이 발생하거나 미반응 페놀류가 잔류할 수 있으며, 제조되는 BDP 조성물의 선택성이 감소할 수 있다.

[0017]

또한, 상기 제 2 탈염산 반응 단계는 $20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 에서 이루어지는 것이 바람직하며, $25^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 에서 실시하는 것이 보다 바람직하다. 상기 반응온도를 벗어나게 되면 반응 속도가 저하되거나 미반응에 의한 잔유물이 발생할 수 있다.

[0018]

상기에서 보는 바와 같이 본 발명은 트리페닐 포스페이트(이하 'TBP' 라 함) 및 트리비페닐 포스페이트(이하 'TBP' 라 함)의 함량을 조절한 BDP 조성물로서 수지의 가소제 또는 난연제 역할이 부여되면서도 기계적 강도의 향상 및 열적 특성의 우위를 나타낼 수 있는 장점이 있다.

발명의 효과

[0019]

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 BDP 조성물은 생산 비용을 절감할 수 있으며, 트리페닐 포스페이트(TPP) 및 트리비페닐 포스페이트(TBP)를 각각 1wt% 미만으로 생성시킬 수 있어 기계적 강도를 향상시키면서도 열적 특성이 매우 뛰어난 장점이 있다. 또한, 본 발명에 따른 BDP 조성물은 범용 수지의 난연제, 할로겐화 은사진 감광재료 또는 액정 화상 표시장치에 유용한 셀룰로오스 트리아세테이트 필름의 가소제로서 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020]

이하의 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 일예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0021]

(실시예1)

[0023]

교반기가 설치된 3L의 유리 반응기에 용매로써 디클로로메탄을 투입하고, 내부 온도를 측정할 수 있도록 온도계를 설치한다. 그리고 반응기 내부를 질소 가스로 치환하고 온도를 0°C 로 낮추면서 교반을 시작한다. 온도가 0°C 까지 낮아지면, 여기에 염화포스포릴 869g(5.67몰), 4-페닐페놀 963g(5.67몰), 무수염화망간 및 염기를 투입,

적가한다.

- [0024] 상기 교반은 2시간 실시하며, 4-페닐페놀이 모두 소진되어 반응이 진행된다면, 페놀 1067g(11.33몰)을 추가하여 적가한다. 상기 페놀 적가 후 반응기의 온도는 25℃로 승온시킨다. 상기 반응이 종료되면 물로 수 차례 수세 후 염화마그네슘으로 건조한다. 건조된 반응물을 감압, 증류하여 과량의 용매를 제거함으로써 원하는 BDP 조성물을 얻는다. 이때, 수득한 BDP 조성물은 액체 크로마토그래피를 이용하여 정량하여 분석한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0025] (실시예 2)
- [0026] 실시예 1과 같은 방식으로 실시하되, 염화포스포릴과 4-페닐페놀의 몰비가 1:0.7이 되도록 하여 BDP 조성물을 수득하고, 액체 크로마토그래피를 이용하여 정량하여 분석한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0027] (실시예 3)
- [0028] 실시예 1과 같은 방식으로 실시하되, 0℃에서 교반 반응하던 것을 -20℃에서 교반 반응시키도록 하여 BDP 조성물을 수득하고, 액체 크로마토그래피를 이용하여 정량하여 분석한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0029] (실시예 4)
- [0030] 실시예 3과 같은 방식으로 실시하되, 염화포스포릴과 4-페닐페놀의 몰비가 1:1.1이 되도록 하고, 페놀을 1014g(10.77몰) 적가하여 BDP 조성물을 수득하고, 액체 크로마토그래피를 이용하여 정량하여 분석한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0031] (실시예 5)
- [0032] 실시예 1과 같은 방식으로 실시하되, 25℃에서 교반 반응하던 것을 50℃에서 교반 반응시키도록 하여 BDP 조성물을 수득하고, 액체 크로마토그래피를 이용하여 정량하여 분석한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0033] (비교예1)
- [0034] 실시예 1과 같은 방식으로 실시하되, 무수염화망간 촉매를 넣지 않고 BDP 조성물을 수득하고, 액체 크로마토그래피를 이용하여 정량하여 분석한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0035] (비교예2)
- [0036] 실시예 1과 같은 방식으로 실시하되, 염화포스포릴과 4-페닐페놀의 몰비가 1:1.5이 되도록 하고, 페놀은 683g(8.51몰) 넣어 BDP 조성물을 수득하고, 액체 크로마토그래피를 이용하여 정량하여 분석한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0037]
- [0038] (비교예3)
- [0039] 실시예 1과 같은 방식으로 실시하되, 0℃에서 교반 반응하던 것을 25℃에서 교반 반응시키도록 하여 BDP 조성물을 수득하고, 액체 크로마토그래피를 이용하여 정량하여 분석한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0040] 액체 크로마토그래피 분석결과
- [0041] 상기의 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3의 BDP 조성물의 함량을 Agilent 1200 HPLC 로 측정하여 하기 표에

나타내었다. 상기 측정 조건은 아세토니트릴/물=85/15, 투입량 10 μ l, 오븐 온도 40 $^{\circ}$ C, 전체 유량 1.0 ml/분, 측정 시간은 20분으로 하였다.

[0042] [표 1] 액체 크로마토그래피 분석결과

	TPP(wt%)	BDP(wt%)	DBP(wt%)	TBP(wt%)	미확인 물질 (wt%)
실시예1	5.2	79.0	14.8	0.0	1.0
실시예2	20.9	67.0	10.0	0.0	2.1
실시예3	0.5	85.4	13.6	0.0	0.5
실시예4	0.3	93.2	6.0	0.0	0.5
실시예5	5.0	80.2	13.8	0.0	1.0
비교예1	13.0	65.4	20.2	0.1	1.3
비교예2	0.7	62.5	31.5	3.8	1.5
비교예3	34.8	43.0	15.4	5.0	1.8

[0043]

[0044] 상기 표에서 볼 수 있듯이 본 발명에 따른 실시예는 비페닐-4-일 디페닐 포스페이트를 60~95wt% 함유하는 BDP 조성물임을 확인할 수 있었으며, 이에 따른 기계적 물성의 향상 및 가소화 효과를 기대할 수 있다.