



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월14일

(11) 등록번호 10-1747294

(24) 등록일자 2017년06월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 21/14 (2006.01) **C08G 79/02** (2016.01)
C08K 13/02 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7007271
- (22) 출원일자(국제) 2011년08월05일
 심사청구일자 2016년08월05일
- (85) 번역문제출일자 2013년03월22일
- (65) 공개번호 10-2013-0105635
- (43) 공개일자 2013년09월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/063567
- (87) 국제공개번호 WO 2012/025362
 국제공개일자 2012년03월01일
- (30) 우선권주장
 10 2010 035 103.2 2010년08월23일 독일(DE)

- (56) 선행기술조사문현
 KR1020100052488 A

- (73) 특허권자
제이. 엠. 후버 코포레이션
 미국 조지아주 애틀랜타 캠벨랜드 블러바드 3100
 (72) 발명자
코스틀러, 한스-귄터
 독일 64646 헤펜하임 게르하르트-하웁트만-스트라
 췌 11
다페, 트룹티
 독일 64673 츠빙겐베르크 베츠바하 34
베너, 불프강
 독일 64673 츠빙겐베르크 베츠바하 34
 (74) 대리인
특허법인 남앤드남, 양영환

전체 청구항 수 : 총 25 항

심사관 : 서대종

- (54) 발명의 명칭 **트리아진-삽입된 금속 포스페이트를 함유하는 난연성 조성물**

(57) 요약

본 발명은 (a) 개방형 골격 구조를 갖고, 하기 화학식 I의 하나 이상의 단량체 단위를 포함하는, 하나 이상의 트리아진-삽입된 금속 포스페이트, 및 (b) (a)와 상이한 하나 이상의 난연 성분을 포함하는 난연성 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 그의 용도, 화학식 I의 특정 화합물, 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

<화학식 I>



명세서

청구범위

청구항 1

(a) 하기 화학식 I의 하나 이상의 단량체 단위를 갖는 하나 이상의 트리아진-삽입된 금속 포스페이트, 및

(b) (a)가 아닌 하나 이상의 추가의 난연 성분

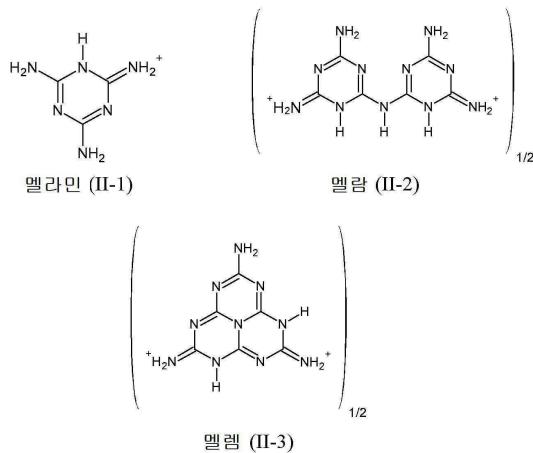
을 포함하는 난연성 조성물:

<화학식 I>



상기 식에서,

$(A-H)^{(+)}$ 는 하기 화학식 II-1, II-2 또는 II-3의 트리아진 유도체이고,



각각의 M은 독립적으로 Cu, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, TiO, ZrO, VO, B, Si, Al, Sb, La, Ti, Zr, Ce 또는 Sn이 있고,

a는 1 내지 6이고,

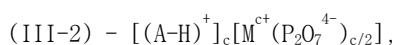
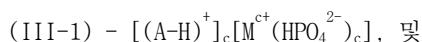
b는 1 내지 14이고,

m은 1 내지 4이고,

x₁, x₂, x₃, y는 0 내지 12이고, 여기서 변수 x₁, x₂, x₃ 중 적어도 하나는 0을 초과하고, p는 0 내지 5이고,

여기서 a + mb는 x₁ + 2x₂ + 3x₃ + y와 같고,

단, 하나 이상의 단량체에서 하기 식의 화합물들은 제외된다:



식 중, M은 Ca, Mg, Zn 또는 Al이고, c는 금속의 산화수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 추가의 성분 (b)가 성분 (a)의 금속 포스페이트가 아닌 금속 화합물 및 하나 이상의 금속-비함유 인 화합물 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 조성물.

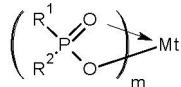
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, $(A-H)^{(+)}$ 가 화학식 II-1이고, M이 Zn 또는 Al인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 하나 이상의 금속 화합물 (b)가 금속 옥시드, 금속 히드록시드, 금속 포스페이트, 금속 피로포스페이트, 히드로탈사이트, 양이온성 또는 음이온성 개질된 유기점토, 스타네이트 또는 몰리브데이트 염, 금속 보레이트 또는 하기 화학식 III의 금속 포스파네이트인 것을 특징으로 하는 조성물:

<화학식 III>



상기 식에서, R^1 및 R^2 는 각각 수소 또는 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 라디칼 또는 폐닐 라디칼이고, Mt는 Ca, Mg, Zn 또는 Al이고, m은 2 또는 3이다.

청구항 5

제2항에 있어서, 하나 이상의 금속 화합물 (b)가 디안티모니 트리옥시드, 디안티모니 테트록시드, 디안티모니 웬록시드 또는 산화아연인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제2항에 있어서, 하나 이상의 금속 화합물 (b)가 마그네슘 히드록시드 (브루사이트), 알루미늄 트리히드록시드 (ATH, 김사이트) 또는 알루미늄 모노히드록시드 (보에마이트)인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제2항에 있어서, 하나 이상의 금속 화합물 (b)가 마그네슘 알루미늄 히드록소 카르보네이트 또는 칼슘 알루미늄 히드록소 카르보네이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제2항에 있어서, 하나 이상의 금속 화합물 (b)가 알킬 술페이트- 또는 지방산 카르복실레이트-개질된 히드로탈사이트 또는 장쇄 4급 암모늄-개질된 점토 미네랄인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제2항에 있어서, 하나 이상의 금속 화합물 (b)가 암모늄 햅타몰리브레이트, 암모늄 옥타몰리브레이트, 아연 스타네이트 또는 아연 히드록시스타네이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제2항에 있어서, 하나 이상의 금속 화합물 (b)가 알칼리 금속 보레이트, 알칼리 토금속 보레이트 또는 아연 보레이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제2항에 있어서, 하나 이상의 금속 화합물 (b)가 칼슘 포스파네이트, 마그네슘 포스파네이트, 아연 포스파네이트 또는 알루미늄 포스파네이트 (하이포포스파이트), 칼슘 폐닐(벤젠)포스파네이트, 마그네슘 폐닐(벤젠)포스파네이트, 아연 폐닐(벤젠)포스파네이트 또는 알루미늄 폐닐(벤젠)포스파네이트, 또는 칼슘 디에틸(에탄)포스파네이트, 마그네슘 디에틸(에탄)포스파네이트, 아연 디에틸(에탄)포스파네이트 또는 알루미늄 디에틸(에탄)포스파네이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

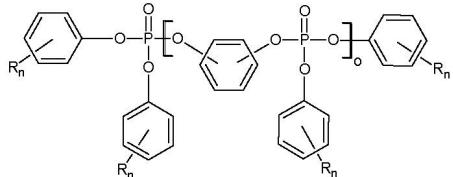
제2항에 있어서, 하나 이상의 금속-비함유 인 화합물 (b)가 적린(red phosphorus), 올리고머성 포스페이트 에스

테르, 올리고머성 포스포네이트 에스테르, 시클릭 포스포네이트 에스테르, 티오피로포스포릭 에스테르, 멜라민 폴리포스페이트 또는 암모늄 폴리포스페이트, 히드록시알킬포스핀 옥시드, 테트라키스(히드록시알킬)포스포늄 염, 포스폴란(옥시드) 유도체 또는 디히드로포스폴(옥시드) 유도체, 또는 포스포나이트 에스테르인 것을 특징으로 하는 조성물.

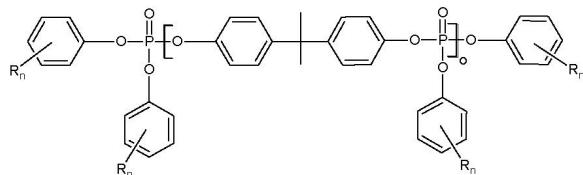
청구항 13

제2항에 있어서, 하나 이상의 금속-비합유 인화합물이 하기 화학식 IV 또는 하기 화학식 V의 올리고머성 포스페이트 에스테르인 것을 특징으로 하는 조성물:

<화학식 IV>



<화학식 V>

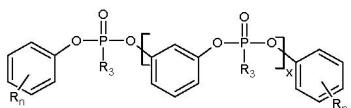


상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 수소, C₁-C₄ 알킬 또는 히드록실이고, n은 1 내지 3이고, o는 1 내지 10이다.

청구항 14

제2항에 있어서, 하나 이상의 금속-비합유 인화합물이 하기 화학식 VI의 올리고머성 포스포네이트 에스테르인 것을 특징으로 하는 조성물:

<화학식 VI>

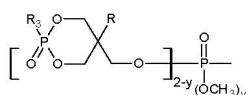


상기 식에서, R_3 은 메틸 또는 페닐이고, x 는 1 내지 20이고, R , n 은 각각 제13항에 정의된 바와 같다.

청구항 15

제2항에 있어서, 하나 이상의 금속-비합유 인화합물이 하기 화학식 VII의 시클릭 포스포네이트 에스테르인 것을 특징으로 하는 조성물:

<화학식 VII>



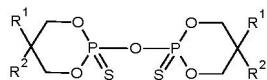
상기 식에서, R은 수소, C₁~C₄ 일정 또는 히드록실이고, R₃은 메틸 또는 페닐이고, v는 0 또는 2이다.

청구항 16

제2항에 있어서. 하나 이상의 금속-비금속이 화합물이 하기 화학식 VIII의 티오피로포스포릭 에스테르인 것을

특징으로 하는 조성물:

<화학식 VIII>

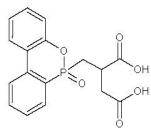


상기 식에서, R^1 및 R^2 는 각각 수소 또는 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_6 -알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼이다.

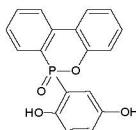
청구항 17

제2항에 있어서, 하나 이상의 금속-비합유 인화합물이 벤젠모노페닐 에스테르 유도체 형태의 포스포나이트 에스테르로서, 또는 하기 화학식 IX 또는 X의 DOPD 유도체 (9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌 10-옥시드 또는 6H-디벤조(c,e)(1,2)옥사포스포린-6-온 유도체)로서 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물:

<화학식 IX>



<화학식 X>



청구항 18

제2항에 있어서, 폴리올, 아미노우라실, 다면체 올리고머성 실세스퀴옥산 화합물, 트리스히드록시에틸 이소시아누레이트, 멜라민 시아누레이트 및 팽창성 흑연 중 하나 이상이 추가로 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 폴리올이 웨타에리트리톨, 디웨타에리트리톨 또는 트리웨타에리트리톨이고, 아미노우라실이 1,3-디메틸-6-아미노우라실이고, 다면체 올리고머성 실세스퀴옥산 화합물이 메톡시실란계인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체 또는 중합체 혼합물 중의 하나 이상의 트리아진-삽입된 금속 포스페이트 (a) 및 성분 (b)의 농도가 가공될 중합체를 기준으로 0.1 내지 60 중량%인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 21

제1항 또는 제2항에 따른 조성물을 중합체, 종이, 텍스타일 또는 목재 플라스틱 복합재 (WPC)에서의 난연제로서 사용하는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 중합체가 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 알콜, ABS 및 폴리우레탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 열가소성 물질이거나, 또는 에폭시 수지, 페놀 수지 및 멜라민 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된 열경화성 물질인 것을 특징으로 하는 방법.

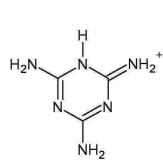
청구항 23

하기 화학식 I의 화합물:

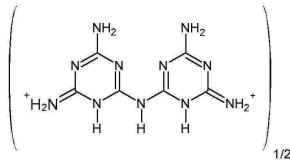
<화학식 I>



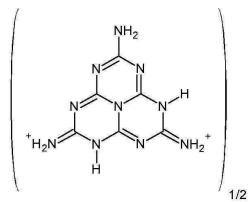
상기 식에서, $(A-H)^{(+)}$ 는 하기 화학식 II-1, II-2 또는 II-3의 트리아진 유도체이고,



멜라민 (II-1)



멜람 (II-2)



멜램 (II-3)

각각의 M은 A1이고;

a는 2이고,

b는 1이고,

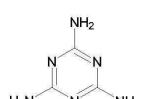
m은 3이고,

x_1 은 0 또는 1이고, x_2 는 0 또는 2이고, x_3 은 1 또는 0이고, y는 2 또는 0이고, p는 0 내지 5이고,

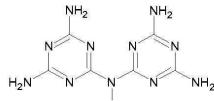
여기서 $a + mb = x_1 + 2x_2 + 3x_3 + y$ 와 같다.

청구항 24

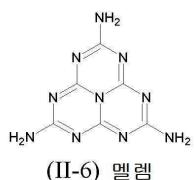
하기 화학식 II-4, II-5 또는 II-6의 트리아진인 화합물 (A)를 화학식 $H_a^{(+)} [M_b^{m+} (H_2PO_4)_{x1}^{(-)} (HPO_4)_{x2}^{2(-)} (PO_4)_{x3}^{3(-)} (PO_3)_y^{(-)}]^{(a-)} * pH_2O$ (여기서, 각각의 M은 A1임)의 산성 금속 포스페이트와 반응시키는 단계를 포함하는, 제23항에 따른 화합물의 제조 방법:



(II-4) 멜라민



(II-5) 멜람



(II-6) 멜램

청구항 25

제24항에 있어서, 반응을 물 중에서 20 내지 90°C에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 개방형 골격 구조를 가지며 트리아진-삽입된 금속 포스페이트를 포함하는 난연성 조성물, 그의 용도, 상기 금속 포스페이트 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 예를 들어, 이온 교환에 의해서 제조된 친유기성 시트 실리케이트는 나노복합물을 수득하기 위해서 열가소성 재료용 및 열경화성 물질용 충전제 재료로서 사용될 수 있다고 공지되어 있다. 적합한 친유기성 시트 실리케이트를 충전제 재료로서 사용하는 경우, 이러한 방식으로 제조된 성형물의 물성 및 기계적 특성이 상당히 개선된다. 특히, 적어도 동등한 인성을 가지면서, 경직도의 증가가 흥미롭다. 특히, 박리 형태의 시트 실리케이트를 포함하는 나노복합물이 우수한 특성을 나타낸다. 이러한 나노복합물은 난연제 또는 상승작용제로서 바람직하게 사용된다.

[0003] WO-A 00/44669에는 천연 또는 합성 시트 실리케이트, 또는 상기 실리케이트와 임의적인 4급 시클릭 멜라민 화합물의 염의 혼합물 또는 상기 염들의 혼합물을 처리하여 제조된 친유기성 시트 실리케이트가 개시되어 있다.

[0004] 유사한 고려사항이 또한 개방형 골격 구조를 갖는 친유기성 금속 포스페이트 (문헌 ["A Review of Open framework Structures", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1996, 26, 135-151]에서의 정의 참고), 특히 멜라민-삽입된 것 (삽입물은 또한 함입(inclusion) 화합물로 지칭됨, 문헌 [ROEMPP, *Chemielexikon*, 9th ed., 1995, G. Thieme, Vol. 3, p. 2005]에서의 정의 참고)에 적용될 것이다.

[0005] 이 문헌은 개방형 골격 구조를 갖지 않는 다양한 멜라민 포스페이트, 예를 들어 문헌 [*Magn. Reson. Chem.* 2007, 45, p. 231-246]의 멜라민 오르토포스페이트, 문헌 [*J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 15069-15076]의 비스 멜라민 디(페로)포스페이트 및 문헌 [*J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 13529-13537]의 멜라민 폴리포스페이트를 기재한다. 난연제로서의 그의 용도가 상기 2번째 문헌에 언급되어 있다.

[0006] 특정 멜라민 금속 포스페이트가 WO-A 2009/015772에 기재되어 있다. 그러나, 이를 화합물은 알루미늄 화합물이 나타내는 바와 같이, 폴리아미드에 혼입하기에 불충분한 단지 제한된 고유 (열적) 안정성을 보유한다 (실시예 7 및 8 참고).

[0007] 멜라민-삽입된 (충상) 지르코늄 포스페이트가 문헌 [*Solid State Sciences* 2009, 11, 1007-1015]로부터 공지되어 있다. 그러나, 중합체 첨가제로서, 특히 난연제로서의 용도는 이 문헌에 기재되어 있지 않다. 다른 멜라민이 삽입된 충상 (금속) 포스페이트는 이 문헌에 기재되어 있지 않다.

[0008] (충상) 알루미늄 트리포스페이트 내에 α , ω -알칸디아민을 삽입하는 것은 문헌 [*J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem.* 1999, 34 401-412]에 공개되어 있다.

[0009] 알루미늄 트리포스페이트의 충 구조는 문헌 [*Chem. Commun.* 2006, 747-749]에 기재되어 있다. 에틸렌디아민-아연 포스페이트 부가물에 대한 개방형 네트워크 구조는 문헌 [*Zeolites and Related Microporous materials* 1994, 2229-2236]으로부터 공지되어 있다.

[0010] 에틸렌디아민비스(아연 포스페이트)는 US 5994435 및 US6207735에서 난연제로서 청구되어 있다. JP 8269230에는 아민-아연 포스페이트가 기재되어 있으며, 이것에는 또한 음이온 HPO_4 , H_2PO_4 , $Zn_2(HPO_4)_3$ 및 $Zn_4[(PO_4)_2(HPO_4)_2]$ 가 포함된다. 특히 JP9040686, JP10259275, JP11152373, JP11199708, JP11246754, JP11269187, JP11293155, JP2000063562, JP2000063563, JP2000154283, JP2000154287, JP2000154324 및 JP2001031408에는 에틸렌디아민-아연 포스페이트의 구체적인 실시양태의 제조 방법 및 에틸렌디아민-아연 포스페이트의 조합이 기재되어 있다. 그러나, 이 방법은, 과량의 H_3PO_4 를 사용하거나, $Zn(en)_3$ 착물로부터 제조되므로, 비경제적이다. JP9169784 및 JP2001011462에는 난연제로서의 디에틸렌트리아민 또는 피페라진-아연 포스페이트 착물이 공개되어 있다.

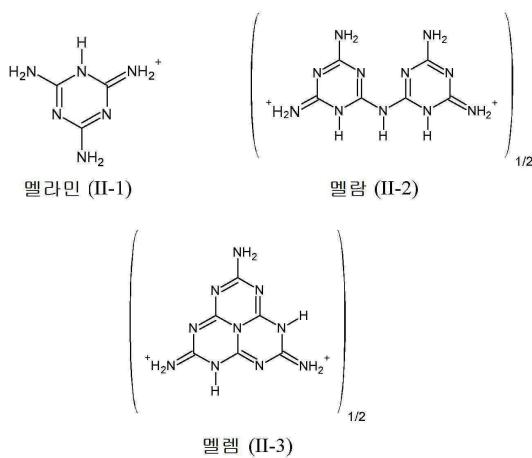
- [0011] 개방형 골격 구조를 갖는 무기 포스페이트는 문헌 [Angew. Chem. 1999, 111, 3466-3492]에서의 논문에 기재되어 있다.
- [0012] 언급된 선행 기술 화합물의 단점은 제한된 고유 (열적) 안정성, 및 중합체 물질에 혼입된 후 유발되는 바람직하지 않은 기계적 특성이다.

발명의 내용

- [0013] 본 발명의 목적은 고유 (열적) 안정성이 높고, 혼입 후 중합체에 뛰어난 기계적 특성을 부여하는 난연성 조성물을 제공하는 것이다.
- [0014] 이러한 목적을 특히
- [0015] (a) 하기 화학식 I의 하나 이상의 단량체 단위를 갖는 하나 이상의 트리아진-삽입된 금속 포스페이트, 및
- [0016] (b) (a)가 아닌 하나 이상의 추가의 난연 성분
- [0017] 을 포함하는 난연성 조성물의 제공에 의해서 성취되었다.
- [0018] <화학식 I>



- [0019]
- [0020] 상기 식에서, $(A-H)^{(+)}$ 는 화학식 II-1, II-2 또는 II-3의 트리아진 유도체이고,



- [0021]
- [0022] 각각의 M은 독립적으로 Cu, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, TiO, ZrO, VO, B, Si, Al, Sb, La, Ti, Zr, Ce 또는 Sn^o]고,
- [0023] a는 1 내지 6이고,
- [0024] b는 1 내지 14이고,
- [0025] m은 1 내지 4이고,
- [0026] x_1 , x_2 , x_3 , y는 0 내지 12이고, 변수 x_1 , x_2 , x_3 중 적어도 하나는 0을 초과하고, p는 0 내지 5이고,
- [0027] $a + mb = x_1 + 2x_2 + 3x_3 + y$ 와 같다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 화학식 I의 트리아진-삽입된 금속 포스페이트 (a)를 포함하는 난연성 조성물은 개방형 골격 구조를 갖는다. 트리아진 유도체 및 유사한 멜론(melon)이 카본 니트리드 (C_3N_4)_x를 위한 화학적 전구체로서 공지되어 있다.
- [0029] 바람직하게는 (수성) 산성 금속 포스페이트와 멜라민의 직접 반응 및 상응하는 전구체로부터의 후속 예비처리에 의해서 제조된, 특히 개방형 골격 구조를 갖는 트리아진-삽입된 금속 포스페이트는 우수한 분산 작용 및 계면

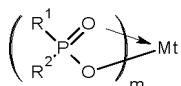
접착성과 함께, 가공시 높은 열적 안정성을 나타낸다. 이들 시스템은 놀랍게도 다수의 중합체 및 충전제에 대한 우수한 접착성과 함께, 우수한 총 분리를 특징으로 한다. 추가로, 개방형 골격 구조를 갖는 본 발명의 트리아진-삽입된 금속 포스페이트가 중합체의 기계적 특성을 개선시키기 위한 뛰어난 충전제일 뿐만 아니라 난연제로서도 작용한다는 것은 놀라운 것이다. 개방형 골격 구조를 갖는 트리아진이 삽입된 (금속) 포스페이트는 또한 사슬 (리본) 포스페이트 (카테나(catena) 유형), 시트 포스페이트 (사다리 유형 또는 필로(phyllo) 유형 - 모두 1-D 구조를 가짐), 층상 포스페이트 (2-D 구조를 가짐) 또는 3-D 포스페이트 (체올라이트 유형)로 구성될 수 있다.

[0030] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 난연성 조성물은 (A-H)⁽⁺⁾가 II-1이고, M이 Zn 또는 Al인 성분 (a)를 포함한다.

[0031] 바람직하게는, 성분 (b)는 성분 (a)의 금속 포스페이트가 아닌 하나 이상의 금속 화합물, 및/또는 하나 이상의 금속-비함유 인화합물이다.

[0032] 이러한 하나 이상의 금속 화합물 (b)는 바람직하게는 금속 옥시드, 금속 히드록시드, 금속 포스페이트, 금속 피로포스페이트, 히드로탈사이트, 양이온성 또는 음이온성 개질된 유기점토, 스타네이트 또는 몰리브레이트 염, 금속 보레이트 또는 화학식 III의 금속 포스피네이트이거나, 또는 화학식 $M^{m+}[H_2PO_2]_m^{m-}$ 의 하이포포스파이트 염 (여기서, M은 Al, Ca, Mg 및 Zn이고, m은 2 또는 3임)이다.

[0033] <화학식 III>



[0034] [0035] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 각각 수소 또는 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_6 -알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼이고, Mt는 Ca, Mg, Zn 또는 Al이고, m은 2 또는 3이다.

[0036] 유기점토는 양이온 교환을 기초로 친유기성 개질된 점토 미네랄 (주로 몬모릴로나이트), 예컨대 트리에탄올-탈로우-암모늄 몬모릴로나이트 및 트리에탄올-탈로우-암모늄 헥토라이트 (문헌 [Dr. G. Beyer; Konf. Fire Resistance in Plastics 2007])을 의미하는 것으로 이해된다. 음이온성 유기점토는 알칼리 금속 로지네이트, 불포화 지방산 염 또는 포화 지방산 염, 및 장쇄 알킬로 치환된 술포네이트 및 술페이트와의 음이온 교환을 기초로 친유기성 개질된 히드로탈사이트이다.

[0037] 특히 바람직한 금속 옥시드는 디안티모니 트리옥시드, 디안티모니 테트록시드, 디안티모니 웬톡시드 또는 산화아연이다.

[0038] 특히 바람직한 금속 히드록시드는 수산화알루미늄 (ATH) 또는 갑사이트 (히드라질라이트), 알루미늄 옥소 히드록시드 (보에마이트) 및 수산화마그네슘 (MDH, 브루사이트), 및 히드로마그네사이트이다. 갑사이트 및 보에마이트 이외에, 수산화알루미늄의 기타 다형체, 즉, 베이어라이트, 노드스트란다이트 및 디아스포어가 또한 언급될 수 있다.

[0039] 바람직한 금속 포스페이트는 금속 피로포스페이트이다. 알루미늄 피로포스페이트 및 아연 피로포스페이트, 및 아연 트리포스페이트 및 알루미늄 트리포스페이트, 및 유사하게 알루미늄 메타포스페이트 및 알루미늄 오르토포스페이트가 바람직하다.

[0040] 바람직한 히드로탈사이트는 마그네슘 알루미늄 히드록소카르보네이트 및 칼슘 알루미늄 히드록소카르보네이트이다.

[0041] 양이온성 또는 음이온성 개질된 유기점토 중에서, 알킬 술페이트- 또는 지방산 카르복실레이트-개질된 히드로탈사이트 또는 장쇄 4급 암모늄-개질된 점토 미네랄이 특히 바람직하다.

[0042] 스타네이트 및 몰리브레이트 염 중에서, 아연 스타네이트, 아연 히드록시 스타네이트, 암모늄 헵타몰리브레이트 및 암모늄 옥타몰리브레이트가 특히 바람직하다. 마찬가지로, 다른 몰리브레이트 (폴리몰리브레이트 포함), 예컨대 칼슘 아연 몰리브레이트, 염기성 아연 몰리브레이트 및 칼슘 몰리브레이트를 언급할 수 있다.

[0043] 바람직한 보레이트는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 보레이트, 및 아연 보레이트이다. 또한, 알루미늄 보레이

트, 바륨 보레이트, 칼슘 보레이트, 마그네슘 보레이트, 망가니즈 보레이트, 멜라민 보레이트, 칼륨 보레이트 및 아연 보로포스페이트를 언급할 수 있다.

[0044] 금속 포스페이트 중에서, 칼슘 포스페이트, 마그네슘 포스페이트, 아연 포스페이트 또는 알루미늄 포스페이트가 바람직하다. 칼슘 폐닐(벤젠)포스페이트, 마그네슘 폐닐(벤젠)포스페이트, 아연 폐닐(벤젠)포스페이트 또는 알루미늄 폐닐(벤젠)포스페이트, 및 칼슘 디에틸(에탄)포스페이트, 마그네슘 디에틸(에탄)포스페이트, 아연 디에틸(에탄)포스페이트 또는 알루미늄 디에틸(에탄)포스페이트가 특히 바람직하다.

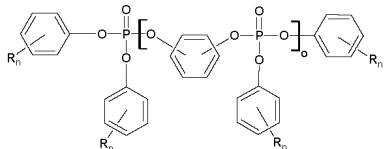
[0045] 하이포포스파이트 중에서, 마그네슘, 칼슘, 아연 및 알루미늄 염이 특히 바람직하다.

[0046] 본 발명의 추가의 바람직한 측면은 성분 (b)로서 하나 이상의 금속-비함유 인 화합물을 포함하는 난연성 조성물에 관한 것이다.

[0047] 이러한 하나 이상의 금속-비함유 인 화합물 (b)는 적린(red phosphorus), 올리고머성 포스페이트 에스테르, 올리고머성 포스포네이트 에스테르, 시클릭 포스포네이트 에스테르, 티오피로포스포릭 에스테르, 멜라민 피로포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트, 멜라미늄 폐닐포스포네이트 및 이들의 모노에스테르 염 (WO2010/063623), 멜라민 벤젠포스페이트 (WO2010/057851), 히드록시알킬포스핀 옥시드 (WO2009/034023), 테트라카스(히드록시메틸)포스포늄 염 및 포스폴란 또는 포스폴 유도체, 및 가교 구성원으로서 피페라진을 갖는 비스포스포르아미데이트, 또는 포스포나이트 에스테르이다.

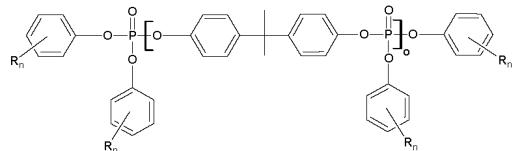
[0048] 올리고머성 포스페이트 에스테르는 화학식 IV 또는 화학식 V의 화합물이다.

[0049] <화학식 IV>



[0050]

<화학식 V>



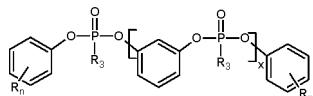
[0052]

[0053] 상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 수소, C1-C4 알킬 또는 히드록실이고, n은 1 내지 3이고, o는 1 내지 10이다.

[0054] Rn이 H이고 가교 구성원의 구성성분으로서 레소르시놀 또는 히드로퀴논을 갖는 올리고머, 및 Rn이 H이고 가교 구성원의 구성성분으로서 비스페놀 A 또는 비스페놀 F를 갖는 올리고머가 특히 바람직하다.

[0055] 올리고머성 포스포네이트 에스테르는 바람직하게는 화학식 VI의 화합물로 특징화된다.

[0056] <화학식 VI>



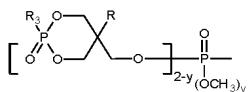
[0057]

[0058] 상기 식에서, R3은 메틸 또는 폐닐이고, x는 1 내지 20이고, R, n은 각각 상기에 정의된 바와 같다.

[0059] Rn이 H이고 가교 구성원의 구성성분으로서 레소르시놀 또는 히드로퀴논을 갖는 올리고머가 특히 바람직하다.

[0060] 시클릭 포스포네이트 에스테르는 바람직하게는 하기 화학식 VII을 갖는다.

[0061] <화학식 VII>



[0062]

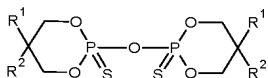
[0063] 상기 식에서, y 는 0 또는 2이다. 비스[5-에틸-2-메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-5-일)메틸]메틸 포스포네이트
P,P'-디옥시드가 특히 바람직하다.

[0064]

티오피로포스포릭 에스테르는 바람직하게는 하기 화학식 VIII로 특징화된다.

[0065]

<화학식 VIII>



[0066]

2,2'-옥시비스[5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난]2,2'-디술피드가 특히 바람직하다.

[0068]

히드록시알킬포스핀 옥시드 중에서, 이소부틸비스(히드록시메틸)포스핀 옥시드 및 에폭시 수지와 이들의 조합이 특히 바람직하다 (WO-A 2009/034023).

[0069]

테트라키스(히드록시알킬)포스포늄 염은 종에서 테트라키스(히드록시메틸)포스포늄 염이 특히 바람직하다.

[0070]

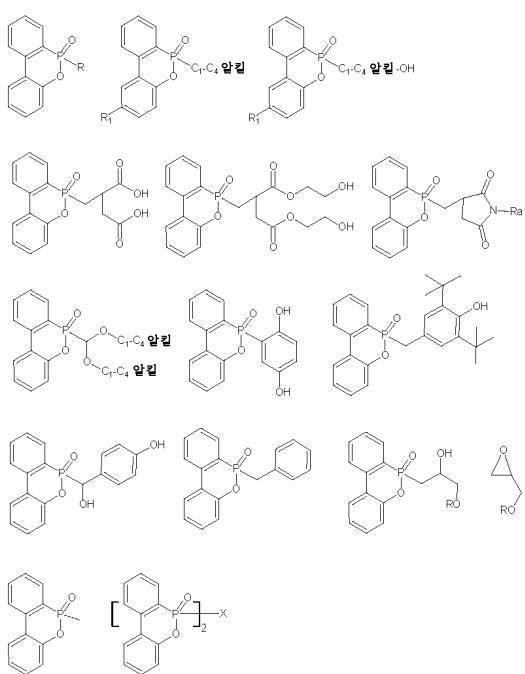
포스폴란 또는 포스폴 유도체 중에서, 디히드로포스폴(옥시드) 유도체 및 포스폴란(옥시드) 유도체, 및 이들의
영어 풀이 바랍니다 (EP 089 296 및 EP 1024 166).

[0071]

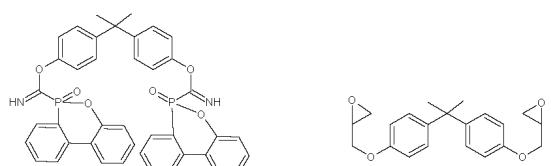
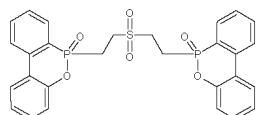
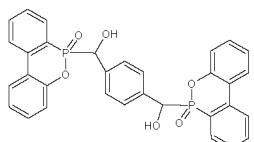
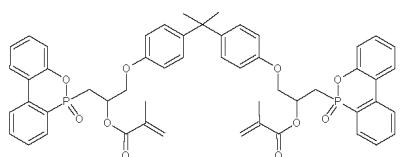
비스포스포르아미데이트 중에서, 가교 구성원으로서 피페라진을 갖는 비스(디오르토크실릴)에스테르가 특히 바람직하다.

[0072]

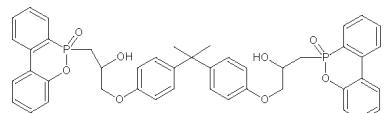
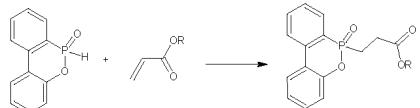
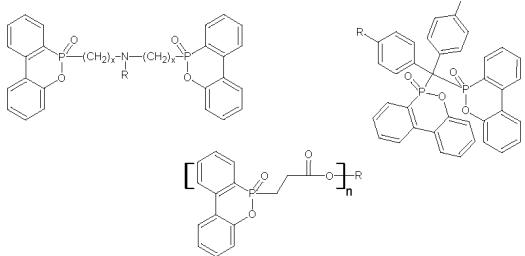
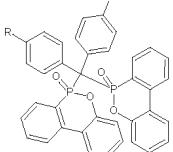
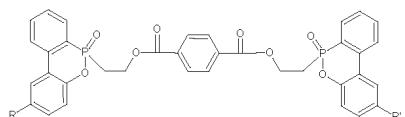
포스포나이트 에스테르 중에서, 페닐 벤젠포스피네이트 및 PH-관능화 유도체 및 이들의 DOPD 유도체가 바람직하다.



[0074]

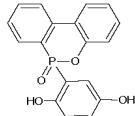
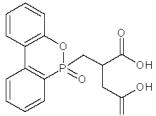


[0075]



[0076]

[0077] 하기 화합물이 특히 바람직하다.



[0078]

DOPO는 또한 히드로옥사포스파안트라센(온) 옥시드로 대체될 수 있다. 이의 개요는 WO-A 2008/119693에서 발견할 수 있다.

[0080]

추가의 첨가제 (상승작용제)에는 폴리올, 아미노우라실, 트리스(히드록시에틸) 이소시아누레이트 (THEIC), 멜라민 (이소)시아누레이트, POSS 화합물 및 팽창성 흑연이 포함된다.

[0081]

폴리올 중에서, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 트리펜타에리트리톨이 특히 바람직하다.

[0082]

아미노우라실 중에서, 1-메틸-6-아미노우라실 및 1,3-디메틸-6-아미노우라실이 특히 바람직하다.

[0083]

POSS 화합물 (다면체 올리고머성 실세스퀴옥산) 및 유도체는 문헌 [Polymer, Vol. 46, pp 7855-7866]에 상세히 기재되어 있다. 본 발명에서는 메틸실록산을 기재로 하는 POSS 유도체가 바람직하다.

[0084]

또한, 트리스(히드록시에틸) 이소시아누레이트 폴리테레프탈레이트, 및 또한 피페라진-1,4-디일 가교 구성원 및 모르폴린-1-일 말단기를 갖는 트리아진 중합체가 또한 존재할 수 있다.

[0085]

또한, 다음 첨가제가 존재할 수 있다: 비스아진펜타에리트리틸 디포스페이트 염, 헥사아릴옥시트리포스파젠, 폴리아릴옥시포스파젠 및 실록산 (R_2SiO)_r 또는 ($RSiO_{1.5}$)_r.

[0086]

금속 옥시드, 예컨대 이산화티타늄, 이산화규소, 점토 미네랄, 예컨대 카올리나이트, 무스코바이트, 파이로필라이트, 벤토나이트 및 탈크, 및 다른 미네랄, 예컨대 웰라스토나이트, 석영, 운모, 장석.

[0087]

또한, 돌로마이트, 벤토나이트, 헌타이트, 또는 실리카 및 이의 천연 또는 합성 실리케이트 미네랄이 추가로 중합체 중에 존재할 수 있다.

[0088]

또한, 적어도 하나의 본 발명의 금속 포스페이트 이외에, 거품 형성제가 중합체에 첨가될 수 있다. 거품 형성제에는 멜라민, 멜라민-포름알데히드 수지, 우레아 유도체, 예컨대 우레아, 티오우레아, 구안아민, 벤조구안아민, 아세토구안아민 및 숙시닐구안아민, 디시안디아미드, 구아니딘 및 구아니딘 술파메이트, 및 다른 구아니딘 염 또는 알란토인 및 글리콜루릴이 포함된다.

[0089]

추가로, 적어도 하나의 본 발명의 금속 포스페이트를 포함하는 중합체는 또한 특히 폴리테트라플루오로에틸렌을 기재로 하는 점적방지제를 포함할 수 있다. 상기 점적방지제의 농도는 가공될 중합체를 기준으로 0.01 내지 15 중량%이다.

[0090]

또한, 추가의 성분을 적어도 하나의 본 발명의 금속 포스페이트를 포함하는 중합체에 또한 첨가할 수 있고, 이의 예는 충전제 및 강인화제, 예컨대 유리 섬유, 유리 비드 또는 미네랄 첨가제, 예컨대 백악이다. 추가의 첨가제는 항산화제, 광 안정화제, 윤활제, 안료, 핵제 및 정전기 방지제일 수 있다.

[0091]

본 발명은 또한 개방형 골격 구조를 갖는 본 발명의 트리아진-삽입된 금속 포스페이트의 중합체, 종이, 텍스타일 또는 목재 플라스틱 복합재 (WPC)에서의 난연제로서의 용도에 관한 것이다.

[0092]

본 발명의 난연제는 합성, 특히 열가소성 중합체에 난연성을 부여하기에 매우 적합하다.

[0093]

본 발명의 특정 실시양태는 적어도 하나의 본 발명의 금속 포스페이트의 중합체에서의 난연제로서의 용도에 관한 것이며, 상기 중합체는 바람직하게는 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 알콜, ABS 및 폴리우레탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 열가소성 물질, 또는 바람직하게는 에폭시 수지 (경화제를 가짐), 폐놀 수지 및 멜라민 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 열경화성 물질이다.

[0094]

적어도 하나의 본 발명의 금속 포스페이트가 난연제로서 사용된 중합체가 열가소성 물질이면, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리올레핀 또는 폴리에스테르가 바람직하다.

[0095]

적어도 하나의 본 발명의 금속 포스페이트가 난연제로서 사용된 중합체가 열경화성 물질이면, 에폭시 수지가 바

람직하다.

[0096] 또한, 본 발명의 금속 포스페이트가 난연제로서 사용되는 하나 이상의 중합체, 특히 열가소성 물질 및/또는 열경화성 물질의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0097] 상기 중합체의 예는 하기와 같다.

[0098] 1) 모노- 및 디올레핀의 중합체, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부텐-1, 폴리-4-메틸펜тен-1, 폴리비닐시클로헥산, 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔, 및 시클로올레핀의 중합체, 예를 들어 시클로펜텐 또는 노르보르넨의 중합체 및 폴리에틸렌 (가교된 것 포함), 예를 들어 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 또는 고분자량을 갖는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE-HMW), 초-고분자량을 갖는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE-UHMW), 중밀도 폴리에틸렌 (MDPE), 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), (VLDPE) 및 (ULDPE), 및 에틸렌과 비닐 아세테이트의 공중합체.

[0099] 2) 폴리스티렌, 폴리(p-메틸스티렌), 폴리(α -메틸스티렌).

[0100] 3) 폴리부타디엔-스티렌 또는 폴리부타디엔과 (메트)아크릴로니트릴의 공중합체 및 그래프트 공중합체, 예를 들어 ABS 및 MBS.

[0101] 4) 할로겐화 중합체, 예를 들어 폴리클로로프렌, 폴리비닐 클로라이드 (PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드 (PVDC), 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 또는 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트의 공중합체.

[0102] 5) 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리메틸 메트아크릴레이트 (PMMA), 폴리아크릴아미드 및 폴리아크릴로니트릴 (PAN).

[0103] 6) 불포화 알콜과 아민 또는 이들의 아실 유도체 또는 아세탈의 중합체, 예를 들어 폴리비닐 알콜 (PVA), 폴리비닐 아세테이트, 스테아레이트, 벤조에이트 또는 말레이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리알릴 프탈레이트 및 폴리알릴멜라민.

[0104] 7) 시클릭 에테르의 단독중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리알킬렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리프로필렌 옥시드 및 이들과 비스글리시딜 에테르와의 공중합체.

[0105] 8) 폴리아세탈, 예컨대 폴리옥시메틸렌 (POM), 및 폴리우레탄- 및 아크릴레이트-개질된 폴리아세탈.

[0106] 9) 폴리페닐렌 옥시드, 솔피드, 및 이들과 스티렌 중합체 또는 폴리아미드의 혼합물.

[0107] 10) 디아민과 디카르복실산 및/또는 아미노카르복실산 또는 상응하는 락탐으로부터 유래된 폴리아미드 및 코폴리아미드, 예를 들어 나일론 4, 나일론 6, 나일론 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 12/12, 나일론 11, 나일론 12, m-크실릴렌디아민과 아디프산으로부터 유래된 방향족 폴리아미드, 및 EPDM 또는 ABS로 개질된 코폴리아미드. 폴리아미드 및 코폴리아미드의 예는 ε -카프로락탐, 아디프산, 세박산, 도데칸산, 이소프탈산, 테레프탈산, 핵사메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 2,2,4-트리메틸핵사메틸렌디아민, 2,4,4-트리메틸핵사메틸렌디아민, m-크실릴렌디아민 또는 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄으로부터 유래됨.

[0108] 11) 폴리우레아, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에스테르이미드, 폴리히단토인 및 폴리벤즈이미다졸.

[0109] 12) 디카르복실산과 디알콜 및/또는 히드록시카르복실산 또는 상응하는 락تون으로부터 유래된 폴리에스테르, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리-1,4-디메틸시클로헥산 테레프탈레이트, 폴리알킬렌 나프탈레이트 (PAN) 및 폴리히드록시벤조에이트, 폴리락트산 에스테르 및 폴리글리콜산 에스테르.

[0110] 13) 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트.

[0111] 14) 폴리케톤.

[0112] 15) 상기한 중합체의 혼합물 또는 엘로이, 예를 들어, PP/EPDM, PA/EPDM 또는 ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PBC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/AS, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/아크릴레이트, POM/열가소성 PU, PC/열가소성 PU, POM/아크릴레이트, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/N6,6 및 공중합체, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS 또는 PBT/PET/PC, 및 또한 TPE-O, TPE-S 및 TPE-E.

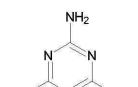
- [0113] 16) 열경화성 물질, 예컨대 PF, MF 또는 UF 또는 이들의 혼합물.
- [0114] 17) 에폭시 수지 - 열가소성 물질 및 열경화성 물질.
- [0115] 18) 폐놀 수지.
- [0116] 19) PLA, PHB 및 전분을 기재로 하는 목재 플라스틱 복합재 (WPC) 및 중합체.
- [0117] 중합체 또는 중합체 혼합물 중의 청구된 하나 이상의 트리아진-삽입된 금속 포스페이트 (a) 및 성분 (b)의 농도는 가공될 중합체를 기준으로 바람직하게는 0.1 내지 60 중량%이다.
- [0118] 따라서, 적어도 하나의 본 발명의 금속 포스페이트를 첨가하여 난연성이된 재료는 가공되어 섬유, 필름, 캐스트 물품을 제공할 수 있고, 표면 처리용으로 사용될 수 있다.
- [0119] 적어도 하나의 본 발명의 금속 포스페이트는 또한 섬유, 필름, 텍스타일 또는 다른 산업용 재료의 표면 처리 (함침)용으로 사용될 수 있다.
- [0120] 본 발명은 추가로 개방형 골격 구조를 갖는 본 발명의 트리아진-삽입된 금속 포스페이트의 페인트, 접착제, 캐스팅 수지, 코팅, 요변성제 및 중합체용 난연제를 제조하기 위한 용도에 관한 것이다.
- [0121] 따라서, 본 발명의 추가의 측면은 본 발명의 조성물의 중합체, 종이, 텍스타일 또는 목재 플라스틱 복합재 (WPC)에서의 난연제로서의 용도이다. 특히, 중합체는 바람직하게는 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 알콜, ABS 및 폴리우레탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 열가소성 물질이거나, 또는 바람직하게는 에폭시 수지, 폐놀 수지 및 멜라민 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 열경화성 물질이다.
- [0122] 본 발명은 추가로 적어도 하나의 본 발명의 금속 포스페이트의 중합체에서의 충전제로서의 용도에 관한 것이다.
- [0123] 본 발명의 추가의 측면은 화학식 I의 화합물이다.
- [0124] <화학식 I>
- [0125]
$$(A - H)_a^{(+)} [M_b^{m+} (H_2PO_4)_{x1}^{(-)} (HPO_4)_{x2}^{2(-)} (PO_4)_{x3}^{3(-)} (PO_3)_y^{(-)}]^{(a-)} * pH_2O$$
- [0126] 상기 식에서, $(A - H)^{(+)}$ 는 화학식 II-1, II-2 또는 II-3의 트리아진 유도체이고,
- 멜라민 (II-1)

멜암 (II-2)

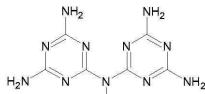
멜암 (II-3)
- [0127]
- [0128] 각각의 M은 독립적으로 A1이고,
- [0129] a는 2이고,
- [0130] b는 1이고,
- [0131] m은 3이고,
- [0132] x_1 은 0 또는 1이고, x_2 는 0 또는 2이고, x_3 은 1 또는 0이고, y는 2 또는 0이고, p는 0 내지 5이고, 여기서 $a + mb$ 는 $x_1 + 2x_2 + 3x_3 + y$ 와 같다.
- [0133] 본 발명은 추가로 본 발명의 금속 포스페이트의 제조 방법을 제공하며, 여기서, 물질 (A)를 화학식

$H_a^{(+)}$ [M_b^{m+} (H_2PO_4) $_{x1}^{(-)}$ (HPO_4) $_{x2}^{2(-)}$ (PO_4) $_{x3}^{3(-)}$ (PO_3) $_y^{(a)}$ * pH_2O]의 산성 금속 포스페이트와 반응시킨다.

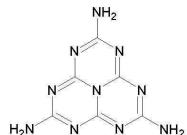
- [0134] 특히, 본 발명은 화학식 II-4, II-5 또는 II-6의 트리아진인 화합물 (A)를 화학식 $H_a^{(+)}$ [M_b^{m+} (H_2PO_4) $_{x1}^{(-)}$ (HPO_4) $_{x2}^{2(-)}$ (PO_4) $_{x3}^{3(-)}$ (PO_3) $_y^{(a)}$ * pH_2O (여기서, 각각의 M은 Al임)의 산성 금속 포스페이트와 반응시키는 단계를 포함하는, 상기에 언급된 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.



(II-4) 멜라민



(II-5) 멜람



(II-6) 멜렘

[0135]

- [0136] 본 발명의 금속 포스페이트를 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법에서, 반응은 물 중에서 바람직하게는 20 내지 90°C, 보다 바람직하게는 20 내지 60°C, 가장 바람직하게는 20 내지 40°C에서 수행할 수 있다.

[0137]

- 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 상기에 기재된 방법에 의해서 수득될 수 있는 화합물을 제공한다.

[0138]

- 보다 특별하게는, 상기 화합물은, 실험 조성이 멜라민 알루미늄 포스페이트 [$(\text{멜라민}-\text{H})_2^+$ $[\text{AlP}_3\text{O}_{10}]^{2(-)}$]_z이고, ^{31}P MAS NMR 이동값(shift) (δ ppm)이 -10.6 ppm, -22.0 ppm, -24.5 ppm 및 -27.6 ppm을 갖고, ^{27}Al NMR 스펙트럼에서 40 ppm 근처에서 단일 이동값을 나타낸다는 것을 주목할 만하다. 보다 특별하게는, 실험 조성은 멜라민 아연 포스페이트 [$(\text{멜라민}-\text{H})_2^+$ $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]^{2(-)}$]_z이고, ^{31}P MAS NMR 이동값 (δ ppm)은 +6.2 ppm, +3.7 ppm, +2.0 ppm, -2.5 ppm, -5.5 ppm, -8.2 ppm, -10.7 ppm, -12.1 ppm, -22.2 ppm 및 -24.7 ppm이다.

[0139]

- 혼합기 내에서 분말 및/또는 과립 형태로 미리 혼합하고, 이어서 (다른 장치 중에서 이축 압출기 내에서) 컴파운딩에 의해서 중합체 용융물 중에서 균일화함으로써 특정 금속 포스페이트를 제조할 수 있다. 금속 포스페이트는 또한 가능하게는 가공 중에 직접 첨가될 수 있다.

[0140]

- 개방형 골격 구조를 갖는 트리아진-삽입된 금속 포스페이트의 제조를 위한 금속 포스페이트에는 특히 하기 화학식의 시트 포스페이트가 포함된다.

[0141]

- $M(H_2PO_4)_3$ 및 $M(H_2PO_4)_2$ (M은 Al, La, Zn 또는 Mn임) 또는

[0142]

- $M(HPO_4)_2*nH_2O$ 또는

[0143]

- $M(H_2PO_4)(PO_4)*nH_2O$ (M은 Ti, Zr, Sn 및 Ce임) 및

[0144]

- 축합 포스페이트, 예컨대 화학식 $H_2\text{AlP}_3\text{O}_{10}$ 및 $H_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ 의 트리포스페이트 또는 피로포스페이트.

[0145]

- 그러나, 시스템은 수성 산성 금속 염 용액 중에서 템플레이트로서의 멜라민과의 반응을 통해서 최적으로 제조된다. 대안의 방법은 트리아진 포스페이트와 수성 금속 염 용액의 반응으로 이루어진다 (문헌 [Angew. Chem., 1999, 111, 3688-3692] 참고).

[0146]

- 이렇게 제조된 개방형 골격 구조를 갖는 금속 포스페이트는 착물 리간드로서 오르토포스페이트 ($H_x\text{PO}_4$ 유형, 여기서, x는 2, 1 또는 0임), 피로포스페이트 또는 트리포스페이트를 가지며, 격자 층 사이 또는 공극 내에는 양성자화된 형태의 멜라민 (멜라민 양이온)이 삽입되어 있고, 층 구조의 경우에는 층 간격이 넓어진다.

[0147]

- 추가 가공에서, 본 발명의 트리아진-삽입된 금속 포스페이트를 적합한 중합체 매트릭스 내에 혼입한다. 물질로서 사용될 수 있는 적합한 중합체는 그 자체로 공지되어 있다. 혼입을 위해서, 열가소성 중합체 및 열경화성 중합체 시스템, 고무 및 텍스타일이 바람직하다.

[0148] 멜라민이 삽입물로서 바람직하다.

[0149] 리간드로서 오르토포스페이트를 사용하는 경우, $(A-H)^{(+)}$ 가 $(MeI-H)^{(+)}$ (멜라민 양이온)인 신규한 삽입물은 예를 들어 하기와 같이 표현될 수 있다.

1. $(MeI-H)_2^{(+)} [Mn_3^{2(+)}(PO_4)_2^{3(-)}(PO_3)_2^{1(-)}(H_2O)_2]^{2(-)}$
2. $(MeI-H)^{(+)} [Zr^{4(+)}(HPO_4)^{2(-)}(PO_4)^{3(-)}]^{(-)}$
3. $(MeI-H)^{(+)} [Zn^{2(+)}(PO_4)^{3(-)}(H_2O)_4]^{(-)}$
4. $(MeI-H)_2^{(+)} [Zn^{2(+)}(H_2PO_4)_2^{(-)}(HPO_4)^{2(-)}]^{2(-)}$
5. $(MeI-H)^{(+)} [Zn_2^{2(+)}(H_2PO_4)_2^{(-)}(PO_4)^{3(-)}]^{(-)}$
6. $(MeI-H)_2^{(+)} [Zn_2^{2(+)}(H_2PO_4)_2^{(-)}(HPO_4)_2^{2(-)}]^{2(-)}$
7. $(MeI-H)_2^{(+)} [Zn_6^{2(+)}(HPO_4)^{2(-)}(PO_4)_4^{3(-)}]^{2(-)}$
8. $(MeI-H)_4^{(+)} [Zn_6^{2(+)}(HPO_4)_2^{2(-)}(PO_4)_4^{3(-)}]^{4(-)}$
9. $(MeI-H)_2^{(+)} [Zn_4^{2(+)}(HPO_4)_2^{2(-)}(PO_4)_2^{3(-)}]^{2(-)}$
10. $(MeI-H)^{(+)} [Zn_4^{2(+)}(PO_4)_3^{3(-)}]^{(-)}$
11. $(MeI-H)_2^{(+)} [Zn_2^{2(+)}(HPO_4)_3^{2(-)}]^{2(-)}$
12. $(MeI-H)^{(+)} [Zn_2^{2(+)}(HPO_4)^{2(-)}(PO_4)^{3(-)}]^{(-)}$
13. $(MeI-H)^{(+)} [Zn^{2(+)}(H_2PO_4)^{(-)}(HPO_4)^{2(-)}]^{(-)}$
14. $(MeI-H)_3^{(+)} [Al^{3(+)}(PO_4)_2^{3(-)}]^{3(-)}$
15. $(MeI-H)_2^{(+)} [Al_5^{3(+)}(HPO_4)^{2(-)}(PO_4)_5^{3(-)}]^{2(-)}$
16. $(MeI-H)_2^{(+)} [Al_4^{3(+)}(HPO_4)^{2(-)}(PO_4)_4^{3(-)}]^{2(-)}$
17. $(MeI-H)^{(+)} [Al^{3(+)}(HPO_4)_2^{2(-)}]^{(-)}$
18. $(MeI-H)^{(+)} [Al^{3(+)}(HPO_4)_2^{2(-)}H_2O]^{(-)}$
19. $(MeI-H)^{(+)} [Al_2^{3(+)}Co^{2(+)}(PO_4)_3^{3(-)}]^{(-)}$
20. $(MeI-H)^{(+)} [Co^{2(+)}(PO_4)^{3(-)}]^{(-)}$
21. $(MeI-H)^{(+)} [Sn^{2(+)}(PO_4)^{3(-)}]^{(-)}$
22. $(MeI-H)_2^{(+)} [Zr_2^{4(+)}(PO_4)_3^{3(-)}(PO_3)^{(-)}]^{2(-)}$ (오르토- 및 피로포스페이트로 구성된 혼합 유형)
23. $(MeI-H)_4^{(+)} [Zn_2^{2(+)}(PO_4)^{3(-)}(PO_3)_5^{(-)}]^{4(-)}$ (메타- 및 피로포스페이트로 구성된 혼합 유형)
24. $(MeI-H)^{(+)} [Zn_2^{2(+)}(PO_4)^{3(-)}(PO_3)_2^{(-)}]^{(-)}$ (메타- 및 피로포스페이트로 구성된 혼합 유형)
25. $(MeI-H)_2^{(+)} [Zn_2^{2(+)}(PO_4)^{3(-)}(PO_3)_3^{(-)}]^{2(-)}$ (메타- 및 피로포스페이트로 구성된 혼합 유형)
26. $(MeI-H)_4^{(+)} [Zn_{12}^{2(+)}(PO_4)_9^{3(-)}(PO_3)^{(-)}]^{4(-)}$ (오르토- 및 피로포스페이트로 구성된 혼합 유형)
27. $(MeI-H)_4^{(+)} [Zn_6^{2(+)}(PO_4)_5^{3(-)}(PO_3)^{(-)}]^{4(-)}$ (오르토- 및 피로포스페이트로 구성된 혼합 유형)
28. $(MeI-H)_2^{(+)} [Zn_4^{2(+)}(PO_4)_3^{3(-)}(PO_3)^{(-)}]^{2(-)}$ (오르토- 및 피로포스페이트로 구성된 혼합 유형)
29. $(MeI-H)_4^{(+)} [Zn_4^{2(+)}(PO_4)_3^{3(-)}(PO_3)_3^{(-)}]^{4(-)}$ (피로포스페이트 유형)
30. $(MeI-H)_2^{(+)} [Zn_4^{2(+)}(PO_4)_3^{3(-)}(PO_3)^{(-)}]^{2(-)}$ (오르토- 및 피로포스페이트로 구성된 혼합 유형)
31. $(MeI-H)_2^{(+)} [Zn_2^{2(+)}(PO_4)^{3(-)}(PO_3)_3^{(-)}]^{2(-)}$ (메타- 및 피로포스페이트로 구성된 혼합 유형)
32. $(MeI-H)_4^{(+)} [Al_{10}^{3(+)}(PO_4)_{11}^{3(-)}(PO_3)^{(-)}]^{4(-)}$ (오르토- 및 피로포스페이트로 구성된 혼합 유형)
33. $(MeI-H)_4^{(+)} [Al_8^{3(+)}(PO_4)_9^{3(-)}(PO_3)^{(-)}]^{4(-)}$ (오르토- 및 피로포스페이트로 구성된 혼합 유형)
34. $(MeI-H)^{(+)} [Al^{3(+)}(PO_4)^{3(-)}(PO_3)^{(-)}]^{(-)}$ (피로포스페이트 유형)
35. $(MeI-H)_2^{(+)} [Al^{3(+)}(H_2PO_4)^{(-)}(HPO_4)_2^{2(-)}]^{2(-)}$
36. $(MeI-H)_2^{(+)} [Zn^{2(+)}(PO_4)^{3(-)}(PO_3)^{(-)}]^{2(-)}$ (피로포스페이트 유형)
37. $(MeI-H)_2^{(+)} [Al^{3(+)}(PO_4)^{3(-)}(PO_3)_2^{(-)}]^{2(-)}$ (트리포스페이트 유형)

[0150]

[0151] 열처리에 의해서 아쿠오(aquo) (착화된) 물을 제거할 수 있다.

[0152] 35, 36, 37의 특허 바람직하다. 36, 37의 매우 특히 바람직하다.

[0153] 본 발명은 추가로 난연성의 변형성(deformable) 중합체의 제조 방법을 제공하며, 여기서, 적어도 하나의 본 발명의 트리아진-삽입된 금속 포스페이트는 중합체 내에서 박리된다.

[0154] 본 발명은 추가로 금속 표면을 코팅하여 항부식성 보호 효과를 성취한다.

[0155] 도 1은 예를 들어 알루미늄 트리포스페이트 ($Al(H_2P_3O_{10})$ 총 \oplus = 멜라민의 양이온)에서 멜라민의 삽입 모델로부터의 격자 단면을 나타낸다.

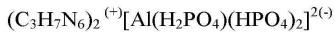
[0156] 본 발명을 하기의 실시예에서 상세하게 설명한다.

[0157] 사용된 물질: 멜라민 (DSM); 알루미늄 트리스(디히드로젠포스페이트) (물 중의 50% 용액) (프라이온 도이치란트

(PRAYON Deutschland)), 산화아연, 오르토-인산 (알드리치)

[0158] 실시예 1: 비스멜라민 알루미노디히드로젠포스페이트 비스(히드록젠포스페이트)의 합성

[0159] (생성물 A) - 전구체 화합물



(**a** = 2, **M** = Al, **b** = 1, **m** = 3, **x**₁ = 1, **x**₂ = 2, **x**₃ = 0, **y** = 0, **p** = 0)

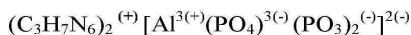
[0161] 교반 및 가열하면서 (40 내지 60°C), 멜라민 100.9 g (0.8 mol)을 물 2.4 l 중에 용해시켰다. 이 용액에, 알루미늄 트리스(디히드로젠포스페이트) (물 중의 50% 용액) 254.4 g (0.4 mol)을 적가하여, 농후한 슬러리를 형성하였다. 이어서, 이것을 30분 동안 교반하고, 실온으로 냉각하고, 형성된 백색 침전물을 흡입 여과에 의해서 제거하고, 물로 세척하고, 120°C에서 일정한 중량으로 건조하였다

[0162] 수율: 211.7 g, 이론적으로 92.8%에 상응함.

[0163] 원소 분석: C: 12.7% (12.6%); H: 3.3% (3.2%); N: 29.9% (29.5%); Al: 4.7% (4.7%); P: 16.4% (16.3%) (이론치)

[0164] 실시예 2: 비스멜라민 알루미노트리포스페이트의 합성

[0165] (생성물 B)



(**a** = 2, **M** = Al, **b** = 1, **m** = 3, **x**₁ = 0, **x**₂ = 0, **x**₃ = 1, **y** = 2, **p** = 0)

[0167] 5시간 동안 자주 혼합하면서, 생성물 (A)를 280°C에서 거의 일정한 중량으로 가열하였다. 생성된 백색 생성물은 하기 조성을 가졌다.

[0168] 원소 분석: C: 13.5% (13.5%); H: 2.6% (2.6%); N: 30.1% (31.5%); Al: 5.1% (5.1%); P: 17.5% (17.4%) (이론치)

[0169] ³¹P MAS NMR 이동값 (δ ppm): -10.6 ppm, -22.0 ppm, -24.5 ppm 및 -27.6 ppm (도 2 참고). 본 발명에서, 도 2는 비스멜라민 알루미노트리포스페이트 (생성물 B)의 정량적인 ³¹P NMR 스펙트럼 (v_{MAS} =20 KHz, ¹H-디커플링)을 나타낸다.

[0170] ²⁷Al NMR 스펙트럼: 40 ppm 근처에서 단일 이동값 (도 4 참고, v_{MAS} =20 KHz).

[0171] 비교 실시예 3: 트리스멜라민 알루미노트리스(히드로젠포스페이트) 2수화물의 합성

[0172] (생성물 C) - 전구체 화합물



(**a** = 3, **M** = Al, **b** = 1, **m** = 3, **x**₁ = 0, **x**₂ = 3, **x**₃ = 0, **y** = 0, **p** = 2).

[0174] 교반 및 가열하면서, 멜라민 94.6 g (0.75 mol)을 물 2.3 l 중에 용해시켰다. 이 용액에 알루미늄 트리스(디히드로젠포스페이트) (물 중의 50% 용액) 159.0 g (0.25 mol)을 적가하였고, 이것은 부피가 큰 슬러리를 형성하였다. 이어서, 이것을 30분 동안 교반하고, 실온으로 냉각하고, 형성된 백색 침전물을 흡입 여과에 의해서 제거하고, 물로 2회 세척하고, 120°C에서 일정한 중량으로 건조하였다. 수율: 174.0 g, 이론적으로 95.0%에 상응함.

[0175] 원소 분석: C: 14.8% (14.8%); H: 3.5% (3.9%); N: 33.8% (34.4%) (이론치)

[0176] 실시예 4: 생성물 C로부터의 생성물 B의 합성

[0177] 210°C에서 5시간 동안 후속 열처리한 것을 제외하고는, 실시예 3에서와 같이 생성물 C를 제조하였다. 이것은 트리스멜라민 알루미노트리스(디히드로젠포스페이트) 1수화물을 전구체로 생성하였다.

[0178] $(C_3H_7N_6)_3^{(+)}[Al(HPO_4)_3]^{3(-)} \cdot H_2O$.

- [0179] 수율: 165.7 g, 이론적으로 92.8%에 상응함.
- [0180] 원소 분석: C: 15.1% (15.1%); H: 4.3% (3.7%); N: 35.1% (35.3%) (이론치)
- [0181] 280°C에서 6시간 동안 새로 열처리하여 이 전구체로부터 생성물 B를 수득하였고, 25%의 중량 감소가 일어났다. 이 결과는 비스멜라민 알루미노트리포스페이트의 생성이다.
- [0182] $(C_3H_7N_6)_2^{(+)}[Al^{3(+)}(PO_4)^{3(-)}(PO_3)_2^{(-)}]^{2(-)}$ (정량 수율)
- [0183] 원소 분석: C: 13.4% (13.5%); H: 4.0% (2.6%); N: 29.7% (31.5%) (이론치)
- [0184] 이것은 생성물 C를 사용하여 생성물 B에 대한 대안의 경로가 가능함을 나타낸다. 그러나, 이 방법은 사용되는 멜라민의 약 1/3이 열처리에 의해서 다시 제거되기 때문에 실시하기에 비경제적이다.
- [0185] 그러나, 열처리를 생략한다면, 상당한 양의 멜라민이 승화되기 때문에, 폴리아미드, 폴리카르보네이트 및 폴리 에스테르 내로의 혼입이 매우 어려워진다. 그러나, 실시예 2에 따라서 제조된 생성물 B를 사용하는 경우, 이러한 어려움은 발생하지 않는다.
- [0186] 실시예 5: 비스멜라민 진크오디포스페이트
- [0187] (생성물 D)
- [0188] $(C_3H_7N_6)_2^{(+)}[Zn^{2(+)}(PO_4)^{3(-)}(PO_3)_2^{(-)}]^{2(-)}$
 $(\mathbf{a} = 2, \mathbf{M} = Zn, \mathbf{b} = 1, \mathbf{m} = 2, \mathbf{x}_1 = 0, \mathbf{x}_2 = 0, \mathbf{x}_3 = 1, \mathbf{y} = 1, \mathbf{p} = 0)$.
- [0189] 상기 방법에 의해서 수득된 생성물 D를 280°C에서 5시간 동안 건조하였고, 대략 6.0%의 중량 손실이 발생하였다.
- [0190] 원소 분석: C: 15.1% (14.6%); H: 2.8% (2.9%); N: 34.0% (34.1%); Zn: 12.6% (13.3%); P: 12.2% (12.2%) (이론치)
- [0191] ^{31}P MAS NMR 이동값 (δ ppm): +6.2 ppm, +3.7 ppm, +2.0 ppm, -2.5 ppm, -5.5 ppm, -8.2 ppm, -10.7 ppm, -12.1 ppm, -22.2 ppm 및 -24.7 ppm. (도 3 참고). 본 발명에서, 도 3은 비스멜라민 진크오디포스페이트 (생성물 D)의 정량적인 ^{31}P NMR 스펙트럼 ($v_{MAS}=20$ KHz)을 나타낸다.
- [0192] 실시예 6: 전구체 생성물 A 및 C의 정적 열처리:
- [0193] 결과를 표 1에 요약한다.

표 1

전구체 생성물의 열처리

	생성물 A (%)	생성물 C (%)
	100	100
200°C/2 h	94.9	93.9
240°C/2 h	91.4	86.0
280°C/2 h	89.5	82.4
300°C/2 h	85.9	77.7
300°C/4 h	82.7	76.0

- [0194]
- [0195] 표 1로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 생성물 A는 선행 기술의 생성물 C (WO-A 2009/015772)보다 훨씬 더 열적으로 안정하다. 이러한 특성은 예측할 수 없는 놀라운 것이었다.

- [0196] 실시예 7: 열처리 생성물 B, D 및 MPP (펠라민 폴리포스페이트, 선행 기술)의 정적 열처리
 [0197] 결과를 표 2에 요약한다.

표 2

열처리 생성물의 열처리

	생성물 B(%)	생성물 D(%)	생성물 MPP(%)
	100	100	100
200°C/2 h	99.8	99.2	99.1
240°C/2 h	99.5	98.9	98.9
280°C/2 h	98.3	97.4	98.0
300°C/2 h	94.3	94.1	91.3
300°C/4 h	89.7	92.7	83.7

[0198]

[0199] 표 2로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 생성물 B 및 D는 선행 기술의 MPP보다 훨씬 더 열적으로 안정하다. 이러한 특성은 예측할 수 없는 놀라운 것이었다.

[0200] PVC에서의 성능 평가

I. 밀링된 시트의 제조:

[0202] 표 1에 따라서 제조된 건조 혼합물 (R-1, R-2)을 각각 특정된 온도에서 5분 동안 콜린 분석 실험용 롤 밀 (모델: W100E, 제조: 2005, 콜린) (롤 직경: 110 mm, 15 rpm, 마찰: -15%) 내에서 가소화한다. 이렇게 수득된 필름 (두께 0.3 mm)으로 추가의 시험을 수행한다.

II. 정적 열 시험 (SHT)의 수행:

[0204] I에 따라서 밀링된 시트를 시험 스트립 (15 mm x 15 mm)으로 절단한다. 메트라스타트(METRASTAT) IR 700 시험 오븐 (닥터 스타퍼 게엠베하(DR. STAPFER GmbH), 뒤셀도르프) 내에서 이들을 상당히 탈색될 때까지 특정된 온도에 둔다. 이어서, 스펙트로-가이드 칼로리미터(Spectro-Guide colorimeter) (BYK-가드너(BYK-GARDNER))를 사용하여 DIN 53381에 따라서 YI (황색도 지수)를 측정하고, 열을 가하지 않은 밀링된 시트의 YI (0분 값)와 비교한다. 결과를 표에 요약한다. 특정 시간에서 YI가 작을수록, 색상 특성이 우수하다.

III. 난연성 시험의 수행:

[0206] 상기에서 제조된 밀링된 시트를 가공하여 압착된 슬래브(slab) (120 x 100 x 3 mm)를 제공하고, UL94를 기초로 하여 난연성 시험에 적용한다. UL94 시험은 문헌 ["Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", 5th edition, October, 1996]에 기재되어 있다.

IV. 기계적 특성의 측정:

[0208] ASTM D412에 따라서 인스트론(Instron) 5569 (5 kN 측면 조임 그립(side action grip))에 의해서 기계적 특성을 측정한다.

V. NMR 측정의 수행:

[0210] 매직 앵글 스피닝(magic angle spinning) (MAS) 조건 하에서, 4.7 T 자석 및 2.5 mm 회전자용 이중 공명 샘플 헤드를 갖는 브루커 어밴스(Bruker Avance) II 200 고체 상태 MAS 스펙트로미터 상에서 모든 측정을 수행한다. 사용된 회전 주파수 ν_{MAS} 는 상응하는 측정에 대해서 특정화된다. 화학적 이동값은 IUPAC에서 현재 권고되는 표준 물질 (^{27}Al : D_2O 중의 1.1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; ^{31}P : 85% 인산)을 기준으로 기록하고, 스펙트로미터 보정은 TMS의 양성자 공명으로부터의 표준화 이동값 스케일로 수행한다.

[0211] 하기 제제를 시험하였다.

[0212] 실시예 8: 가요성 PVC의 시험:

[0213] 하기 건조 혼합물을 제조하였다 (표 3) - 출발의 중량은 중량부를 기준으로 한다.

표 3

제제

성분	(R-1)	(R-2)
PVC (에비풀(Evipol) SH 7020) K값 = 70	100	100
가소화제 (DINP) ¹⁾	50	50
아연 스테아레이트	0.6	0.6
히드로말시트 ²⁾	2.9	2.9
향산화제 (비스페놀 A)	0.5	0.5
난연제 1 (ATH) ³⁾	60	25
난연제 2 (생성물 B)	--	5
난연 효과 (연소 시간(초), 3번 점화 후)	0/1/1	0/1/1

[0214]

1) 디이소노닐 프탈레이트, 예를 들어, 바스프(BASF) 제품

2) 소르바시드(Sorbacid) 911, 예를 들어 수드 케미(SUED CHEMIE) 제품

3) 알루미늄 트리히드록시드, 아피랄(APYRAL) 40CD, 예를 들어 나발테크(NABALTEC) 제품

[0218]

표 3으로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 제제 (R-2)의 성능은 선행 기술 실시예 (R-1)에 대등하였다.

표 4

II에 따른 SHT (200°C)

시간 (분)	(R-1)	(R-2)
3	10.3	5.8
6	10.0	5.5
9	11.0	5.7
12	11.5	6.4
15	12.9	7.4
18	13.9	8.6
21	15.5	10.3
24	18.8	12.7
27	22.0	15.8
30	25.8	19.3
33	31.7	24.9
36	40.3	33.3
39	52.9	44.5
42	70.5	62.7
45	95.3	76.7
48	110.8	85.5
51	117.2	89.2
54	118.4	90.9
57	117.6	91.3
60	115.72	92.4

[0219]

[0220]

표 4로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 제제 (R-2)는 특히, 초기 색상과 관련하여, 본 발명이 아닌 제제 (R-1)보다, 상당히 우수한 색상 특성을 갖는다.

표 5

기계적 특성

	인장 강도 [MPa]	파괴 변형 [%]	영률 [MPa]
(R-1)	13.64	331.38	33.59
(R-2)	15.24	368.45	25.27

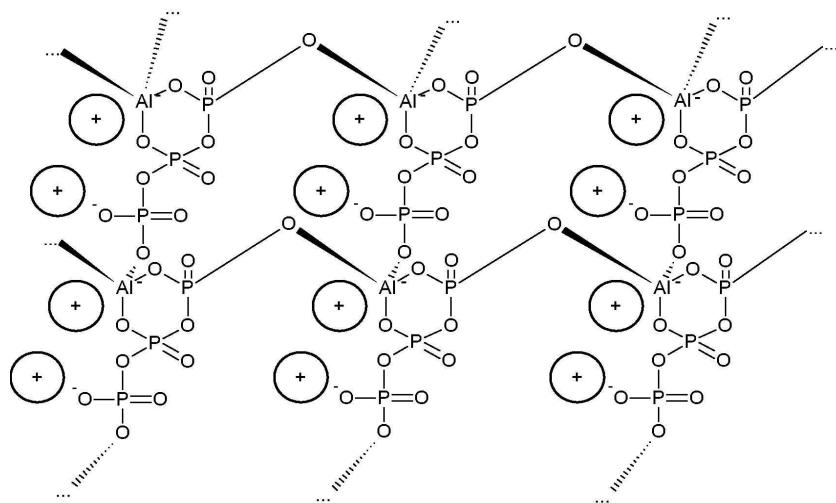
[0221]

[0222]

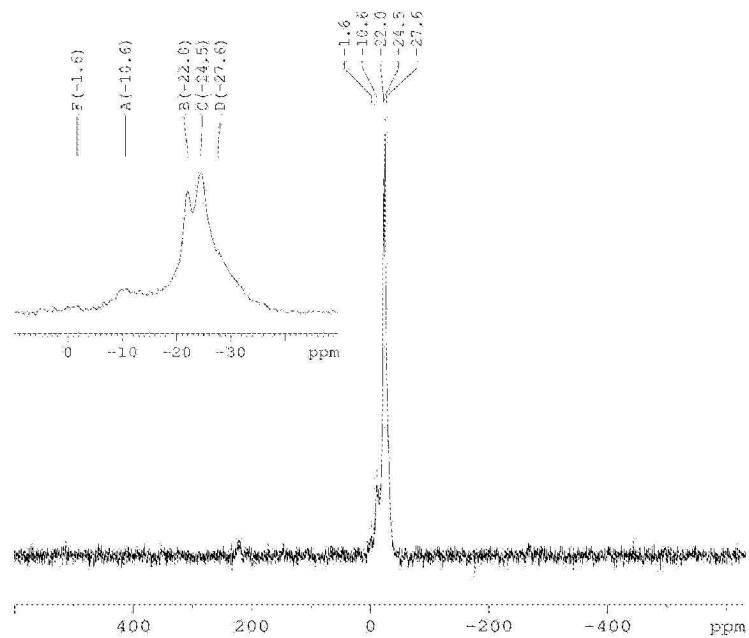
표 5는 본 발명의 제제 (R-2)의 기계적 특성이 선행 기술 (R-1)에 비해서 실제로 개선되었음을 나타낸다.

도면

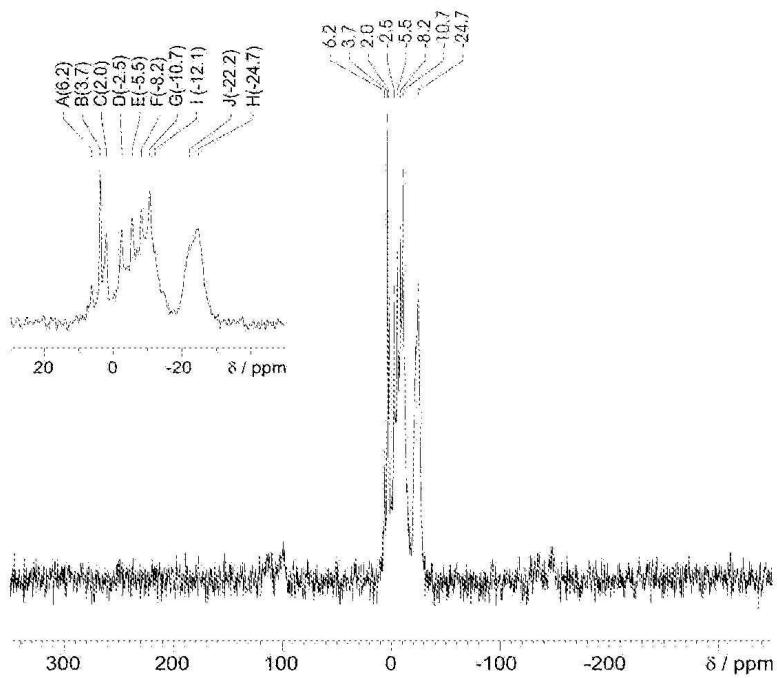
도면1



도면2



도면3



도면4

