



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월22일

(11) 등록번호 10-1555007

(24) 등록일자 2015년09월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 9/36 (2006.01) *C07F 9/32* (2006.01)
D03D 15/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0067110

(22) 출원일자 2014년06월02일

심사청구일자 2014년06월02일

(56) 선행기술조사문헌

DE000001292654 A

KR1020120056477 A

JP2005187975 A

WO2004079080 A1

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

김경만

대전시 유성구 유성대로 783번길 38, 월드컵패밀리 106동 2002호

장정규

경기도 광명시 금하로527번길 9-1

(74) 대리인

한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 N, N' -비스 [(히드록시알킬)아미노메틸]포스핀산 화합물 유도체 및 그 용도

(57) 요약

본 발명은 N,N' -비스[(히드록시알킬)아미노메틸]포스핀산 화합물 유도체 및 그 용도에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 포스핀산 화합물에 아민 유도체 및 히드록시기를 도입하고 이를 질소계 염기로 중화함으로써, 환경 친화적이며 우수한 난연성을 가지는 N,N' -비스[(히드록시알킬)아미노메틸]포스핀산 화합물 유도체에 관한 것이다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 S2060238

부처명 산업통산자원부

연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 중소기업 기술개발사업

연구과제명 (P)REACH 대응 고온공정 가소성 수지용 차아인산계 난연소재의 상용화기술개발(2차)

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.06.25 ~ 2014.06.24

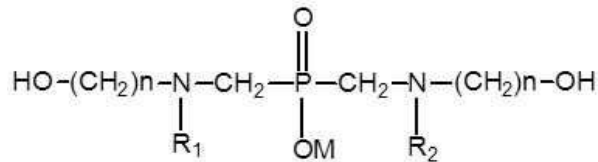
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 N,N' -비스[(히드록시알킬)아미노메틸]포스핀산 화합물 유도체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R1 및 R2는 같거나, H, C1-C2의 알킬, 말단에 히드록시기를 갖는 C1-C5의 알칸올, 페닐 및 알킬 치환된 페닐로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,

n은 1-5의 정수이고,

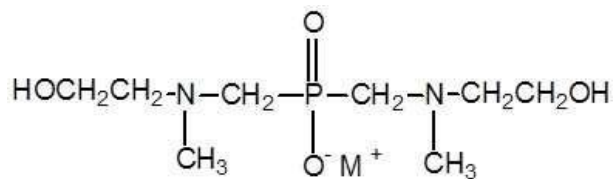
M은 질소 성분을 갖는 염기성인 암모니아, 2가 암모늄 인산염, 탄산수소암모늄염, 탄산암모늄염, 탄소수 1-5개의 2차 디알킬아민, 탄소수 1-5개의 3차 알킬아민, 구아니딘, 벤조구아니딘, 디시안디아마이드 및 염기성을 갖는 N-메틸올레이티드 질소화합물로서 N-메틸올레이티드 우레아, 디히드록시에틸우레아, N-메틸올레이티드 멜라민 수지 및 2 관능성의 글리옥살(Glyoxal) 수지에서 선택되는 어느 하나이다.

청구항 2

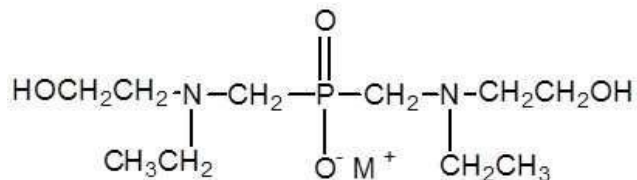
청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유도체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 화합물:

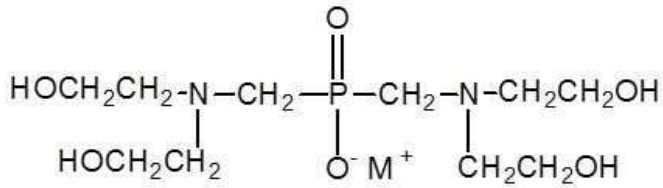
[화학식 2]



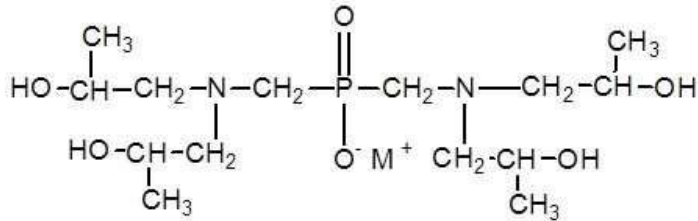
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 2 내지 상기 화학식 5에서,

M은 질소 성분을 갖는 염기성인 암모니아, 2가 암모늄 인산염, 탄산수소암모늄염, 탄산암모늄염, 탄소수 1~5개의 2차 디알킬아민, 탄소수 1~5개의 3차 알킬아민, 구아니딘, 벤조구아니딘, 디시안디아마이드 및 염기성을 갖는 N-메틸올레이티드 질소화합물로서 N-메틸올레이티드 우레아, 디히드록시에틸우레아, N-메틸올레이티드 멜라민 수지 및 2 관능성의 글리옥살(Glyoxal) 수지에서 선택되는 어느 하나이다.

청구항 3

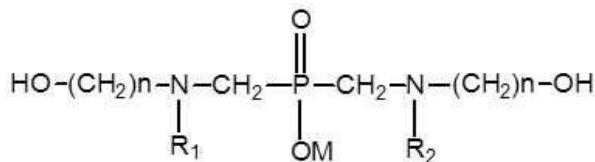
청구항 1에 있어서,

상기 화합물 유도체는 pH 6 내지 9의 범위인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

포스핀산 화합물에 아민 유도체를 할로젠을 포함하지 않는 산 촉매 하에 반응시키고, 질소 성분을 갖는 염기로 중화하여 하기 화학식 1로 표시되는 N,N' -비스[(히드록시알킬)아미노메틸]포스핀산 화합물 유도체를 제조하는 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R1 및 R2는 같거나, H, C1~C2의 알킬, 말단에 히드록시기를 갖는 C1~C5의 알칸올, 페닐 및 알킬치환된 페닐로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,

n은 1~5의 정수이고,

M은 질소 성분을 갖는 염기성인 암모니아, 2가 암모늄 인산염, 탄산수소암모늄염, 탄산암모늄염, 탄소수 1~5개의 2차 디알킬아민, 탄소수 1~5개의 3차 알킬아민, 구아니딘, 벤조구아니딘, 디시안디아마이드 및 염기성을 갖는 N-메틸올레이티드 질소화합물로서 N-메틸올레이티드 우레아, 디히드록시에틸우레아, N-메틸올레이티드 멜라민 수지 및 2 관능성의 글리옥살(Glyoxal) 수지에서 선택되는 어느 하나이다.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 아민 유도체는 N-메틸-N-에탄올아민, N-에틸-N-에탄올아민, N-프로필-N-에탄올아민, N-이소프로필-N-에탄올아민, N,N-디이소프로판올아민 및 N,N-디에탄올아민으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 3 중에서 선택되는 어느 한 항의 화합물을 포함하는 난연제.

청구항 7

청구항 6의 난연제를 포함하는 난연 소재.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 난연 소재는 고분자 섬유, 수성 접착제 또는 수성 도료인 것을 특징으로 하는 난연 소재.

청구항 9

청구항 6의 난연제를 포함하는 난연 용액에 고분자 섬유를 침지하고 패딩하는 단계;

상기 패딩된 고분자 섬유를 열처리하여 경화시키는 단계; 및

상기 경화된 고분자 섬유를 수세하여 건조시키는 단계;

를 포함하는 고분자 섬유의 방염 처리 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 고분자 섬유는 폴리에스테르, 나일론, 아크릴 및 폴리우레탄으로 이루어진 합성 섬유; 아세테이트 반합성 섬유; 레이온 재생 섬유; 면, 마, 실크 및 양모로 이루어진 천연섬유로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 섬유의 방염 처리 방법.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 경화시키는 단계에서 열처리는 70 내지 200 °C의 온도 범위에서 열처리 하는 것을 특징으로 하는 고분자 섬유의 방염 처리 방법.

청구항 12

청구항 9에 있어서,

상기 난연 용액은 N-메틸올 아미노 레진을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 섬유용 방염 처리 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 N-메틸올 아미노 레진은 상기 N-메틸올 아미노 레진은 N-메틸올레이티드 멜라민, N-메틸올레이티드 우레아, N-메틸올레이티드 구아니딘, N-메틸올레이티드 트리아존, 디히드록시메틸 및 2 관능성의 글리옥살 (Glyoxal) 수지로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고분자 섬유용 방염 처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 N,N' -비스[(히드록시알킬)아미노메틸]포스핀산 화합물 유도체 및 그 용도에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 포스핀산 화합물에 아민 유도체 및 히드록시기를 도입하고 이를 질소계 염기로 중화함으로써, 환경 친화적이며 우수한 난연성을 가지는 N,N' -비스[(히드록시알킬)아미노메틸]포스핀산 화합물 유도체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

고분자 섬유는 쉽게 화염에 노출되어 불에 타기 쉽기 때문에 이로 인한 인명 피해의 위험에 대비하여 방염 처리를 하고 있다. 종래에 고분자 섬유에 방염성을 제공하는 방법으로는 1,2,5,6,9,10-헥사브로모시클로로디칸(HBCD) 등의 할로겐화 사이클로알칸 화합물과 포스포네이트 화합물을 혼합하여 사용하는 난연 가공 방법이 사용되어 왔다. 그러나 브롬계 방염제는 화재 시 발생하는 할로겐계 유독 가스로 인한 인명 피해와 폐기시 환경오염의 원인이 되고 있다. 최근, 지구 환경의 보호, 생활 환경의 보호 등에 관심이 높아지면서 할로겐 원소를 함유하지 않은 비할로겐계 화합물을 이용한 난연제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003]

현재 할로겐계 방염제들을 대체하는 난연제로서 포스포젠계 화합물, 적린과 무기 난연제, 포스페이트계 인 화합물 또는 레소닐놀 비스(디페닐 포스페이트) 등의 인 화합물들을 계면활성제나 수용성 고분자에 분산시킨 난연제를 제안하고 있으나, 이에 대한 난연성 효과가 그다지 우수하지 않다. 또한 펜타에리트리톨계 난연제도 제안되고 있으나, 펜타에리트리톨의 구조상 쉽게 가수분해되어 안정성이 부족하고, 이로 인한 난연성이 부족하여 다른 여러 가지 난연제를 혼합한 조성물이 제안되고 있다.

[0004]

종래 난연성 또는 방염성을 갖는 조성물로서 국제공개특허 제2008-078013호에서는 비스(아미노메틸)포스핀산 유도체와 이를 이용한 방염제에 대한 조성물이 공지되어 있으나, 내구성이나 열안정성이 미흡한 문제가 있다.

[0005]

또한, 한국공개특허 제2013-0113199호에서는 감연성과 난연성을 가지는 디알킬아미노알킬 포스포닉산 및 디알킬아미노알킬 포스포닉산 화합물 유도체에 관해 공지되어 있으나, 염산 존재 하에 염산염 화합물을 제조하여 환경 친화적인 비할로겐 난연제를 충분히 만족하지 못하고, 섬유에 대한 난연성과 내구성도 충분하지 않다.

[0006]

따라서 연소 시에 할로겐 등의 유해한 가스나 잔사를 발생하지 않으면서 동시에 우수한 난연성 및 여러번의 세탁에도 견딜 수 있는 내구성 또는 내세탁성을 확보할 수 있는 화합물에 대한 연구가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007]

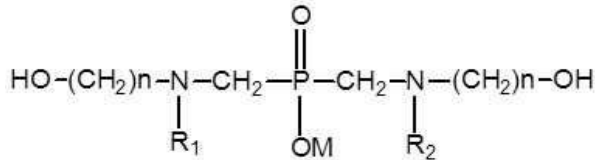
본 발명의 목적은 할로겐 원소를 함유하지 않은 비할로겐계의 환경친화적이면서 난연성이 우수한 N,N' -비스[(히드록시알킬)아미노메틸]포스핀산 화합물 유도체를 제공하는데 있다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 화합물 유도체를 함유한 난연제를 이용하여 내구성이 우수한 난연 섬유를 제공하기 위한 처리 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 N,N' -비스[(히드록시알킬)아미노메틸]포스핀산 화합물 유도체를 포함한다.

[0010] [화학식 1]

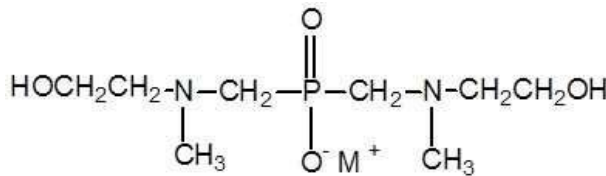


[0011]

[0012] 상기 화학식 1에서, R1 및 R2는 같거나, H, C1-C2의 알킬, 말단에 히드록시기를 갖는 C1-C5의 알칸올, 페닐 및 알킬 치환된 페닐로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, n은 1~5의 정수이고, M은 질소 성분을 갖는 염기성인 암모니아, 2가 암모늄 인산염, 탄산수소암모늄염, 탄산암모늄염, 탄소수 1~5개의 2차 디알킬아민, 탄소수 1~5개의 3차 알킬아민, 구아니딘, 벤조구아니딘, 디시안디아마이드 및 염기성을 갖는 N-메틸올레이트드 질소화합물로서 N-메틸올레이트드 우레아, 디히드록시에틸우레아, N-메틸올레이트드 멜라민 수지 및 2 관능성의 글리옥살(Glyoxal) 수지로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.

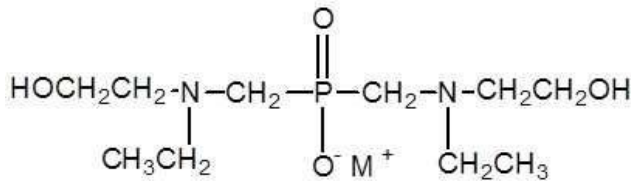
[0013] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유도체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

[0014] [화학식 2]



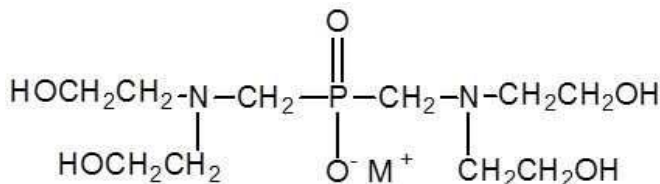
[0015]

[0016] [화학식 3]



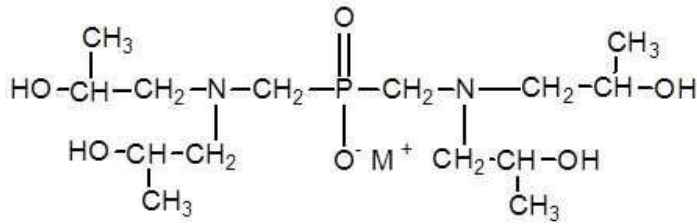
[0017]

[0018] [화학식 4]



[0019]

[0020] [화학식 5]



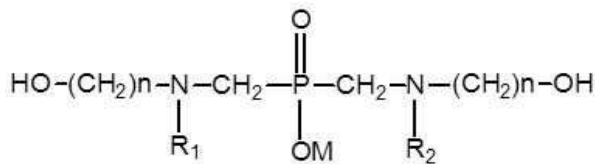
[0021]

[0022] 상기 화학식 2 내지 상기 화학식 5에서, M은 질소 성분을 갖는 염기성인 암모니아, 2가 암모늄 인산염, 탄산수소암모늄염, 탄산암모늄염, 탄소수 1~5개의 2차 디알킬아민, 탄소수 1~5개의 3차 알킬아민, 구아니딘, 벤조구아니딘, 디시안디아마이드, 및 염기성을 갖는 N-메틸올레이티드 질소화합물로서 N-메틸올레이티드 우레아, 디히드록시에틸우레아, 3-관능성 이상의 N-메틸올레이티드 멜라민 수지 및 2 관능성의 글리옥살(Glyoxal) 수지로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.

[0023] 상기 화합물 유도체는 pH 6 내지 8의 범위인 것일 수 있다.

[0024] 본 발명은 포스핀산 화합물에 아민 유도체를 할로겐을 포함하지 않는 산 촉매 하에 반응시키고, 질소 성분을 갖는 염기로 중화하여 하기 화학식 1로 표시되는 N,N'-비스[(히드록시알킬)아미노메틸]포스핀산 화합물 유도체를 제조하는 방법을 포함한다.

[0025] [화학식 1]



[0026]

[0027] 상기 화학식 1에서, R1 및 R2는 같거나, H, C1~C2의 알킬, 말단에 히드록시기를 갖는 C1~C5의 알칸올, 페닐 및 알킬치환된 페닐로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, n은 1~5의 정수이고, M은 질소 성분을 갖는 염기성인 암모니아, 2가 암모늄 인산염, 탄산수소암모늄염, 탄산암모늄염, 탄소수 1~5개의 2차 디알킬아민, 탄소수 1~5개의 3차 알킬아민, 구아니딘, 벤조구아니딘, 디시안디아마이드, 및 염기성을 갖는 N-메틸올레이티드 질소화합물로서 N-메틸올레이티드 우레아, 디히드록시에틸우레아, 3-관능성 이상의 N-메틸올레이티드 멜라민 수지 및 2 관능성의 글리옥살(Glyoxal) 수지로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.

[0028] 상기 화학식 1의 화합물은 포스핀산과 아민 유도체로 제조될 수 있으며, 이때 아민 유도체는 N-메틸-N-에탄올아민, N-에틸-N-에탄올아민, N-프로필-N-에탄올아민, N-이소프로필-N-에탄올아민, N,N-디이소프로판올아민 및 N,N-디에탄올아민으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

[0029] 본 발명은 상기 화합물을 포함하는 난연제를 포함한다.

[0030] 본 발명은 상기 난연제를 포함하는 난연 소재를 포함한다.

[0031] 상기 난연 소재는 고분자 섬유, 수성 접착제 또는 수성 도료인 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 고분자 섬유의 방염 처리 방법은 상기 난연제를 포함하는 난연 용액에 고분자 섬유를 침지하고 패딩하는 단계; 상기 패딩된 고분자 섬유를 열처리하여 경화시키는 단계; 및 상기 경화된 고분자 섬유를 수세하여 건조시키는 단계;를 포함한다.

[0033] 상기 고분자 섬유는 폴리에스테르, 나일론, 아크릴 및 폴리우레탄으로 이루어진 합성 섬유; 아세테이트 반합성 섬유; 레이온 재생 섬유; 면, 마, 실크 및 양모로 이루어진 천연섬유로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

[0034] 상기 경화시키는 단계에서 열처리하는 70 내지 200 °C의 온도 범위에서 열처리하는 것일 수 있다.

[0035] 상기 난연 용액은 셀룰로오스계 면섬유에 대한 내구성을 위하여 N-메틸올 아미노 레진을 더 포함하는 것일 수

있다.

[0036] 상기 N-메틸을 아미노 레진은 N-메틸올레이티드 펠라민, N-메틸올레이티드 우레아, N-메틸올레이티드 구아니딘, N-메틸올레이티드 트리아존, 디히드록시에틸 및 2 관능성의 글리옥살(Glyoxal) 수지로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.

발명의 효과

[0037] 본 발명에 따른 N,N' -비스[(히드록시알킬)아미노메틸]포스핀산 화합물 유도체는 할로겐 원소를 함유하지 않은 비할로겐계 화합물을 도입함으로써 환경친화적이며, 난연성이 우수한 효과가 있다.

[0038] 특히, 본 발명의 화합물은 차아인산 화합물에 인-탄소 결합을 갖는 유도체를 도입함으로써 기상 난연성을 주는 효과가 있다.

[0039] 또한 본 발명의 화합물은 질소계 염기로 중화함으로써 질소기의 발포에 의해 기상 난연성을 향상시켜 기존의 난연제 대비 우수한 난연성을 확보할 수 있고, 아민계 염기를 처리하여 반응 후 잔존하는 포름알데히드를 효과적으로 제거할 수 있다.

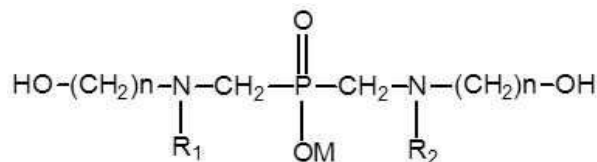
[0040] 이를 이용하여 내구성 또는 내세탁성이 우수한 섬유를 가공할 수 있으며, 이 밖에도 수성 도료, 수정 접착제 및 난연 가공이 필요한 산업용 자재 등에 활용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하에서는 본 발명을 실시예 등을 통하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0042] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 N,N' -비스[(히드록시알킬)아미노메틸]포스핀산 화합물 유도체를 포함한다.

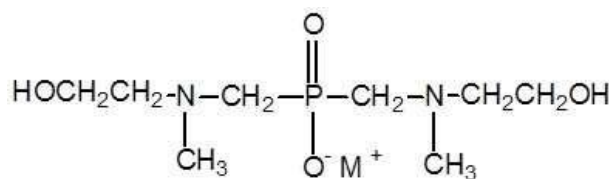
[0043] [화학식 1]



[0044] 상기 화학식 1에서, R1 및 R2는 같거나, H, C1~C2의 알킬, 말단에 히드록시기를 갖는 C1~C5의 알칸올, 페닐 및 알킬 치환된 페닐로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, n은 1~5의 정수이고, M은 질소 성분을 갖는 염기성인 암모니아, 2가 암모늄 인산염, 탄산수소암모늄염, 탄산암모늄염, 탄소수 1~5개의 2차 디알킬아민, 탄소수 1~5개의 3차 알킬아민, 구아니딘, 벤조구아니딘, 디시아나디아마이드 및 염기성을 갖는 N-메틸올레이티드 질소화합물로서 N-메틸올레이티드 우레아, 디히드록시에틸우레아, N-메틸올레이티드 펠라민 수지 및 2 관능성의 글리옥살(Glyoxal) 수지로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.

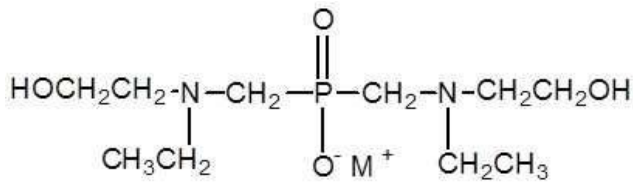
[0046] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유도체는 하기 화학식 2 내지 하기 화학식 5로 표시되는 화합물들 중에서 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

[0047] [화학식 2]



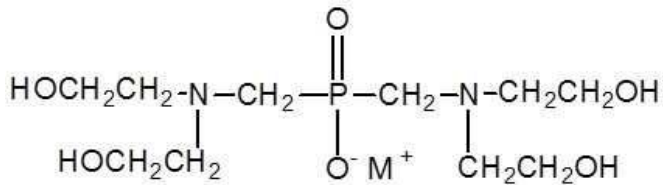
[0048]

[0049] [화학식 3]



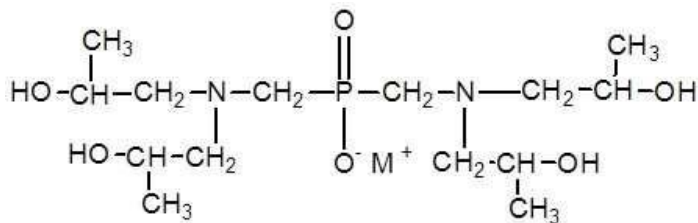
[0050]

[0051] [화학식 4]



[0052]

[0053] [화학식 5]



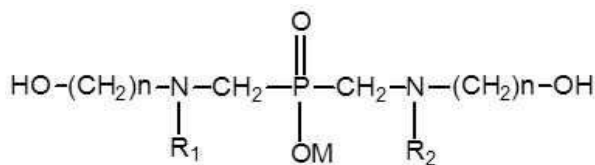
[0054]

[0055] 상기 화학식 2 내지 화학식 5에서, M 은 질소 성분을 갖는 염기성인 암모니아, 2가 암모늄 인산염, 탄산수소암모늄염, 탄산암모늄염, 탄소수 1~5개의 2차 디알킬아민, 탄소수 1~5개의 3차 알킬아민, 구아니딘, 벤조구아니딘, 디시안디아마이드 및 염기성을 갖는 N-메틸올레이티드 질소화합물로서 N-메틸올레이티드 우레아, 디히드록시에틸우레아, N-메틸올레이티드 멜라민 수지 및 2 관능성의 글리옥살(Glyoxal) 수지로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.

[0056] 상기 화합물 유도체는 pH 6 내지 9의 범위인 것일 수 있다. 이때 상기 화합물의 pH가 6 보다 낮으면 섬유 방염 처리시 염료 등이 탈색될 수 있고, 반대로 pH가 9 보다 높으면 방염 처리 후 변색이 되는 문제가 있을 수 있다.

[0057] 본 발명은 포스핀산 화합물에 아민 유도체를 할로젠을 포함하지 않는 산 촉매 하에 반응시키고, 질소 성분을 갖는 염기로 중화하여 하기 화학식 1로 표시되는 N,N' -비스[(히드록시알킬)아미노메틸]포스핀산 화합물 유도체를 제조하는 방법을 포함한다.

[0058] [화학식 1]



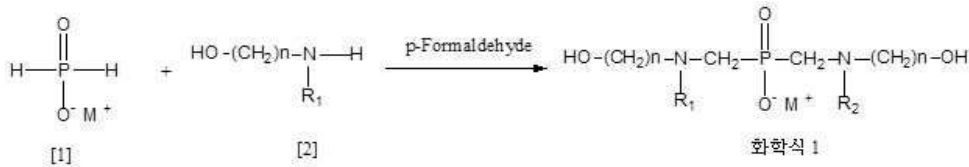
[0059]

[0060] 상기 화학식 1에서, R1 및 R2는 같거나, H, C1~C2의 알킬, 말단에 히드록시기를 갖는 C1~C5의 알칸올, 페닐 및 알킬 치환된 페닐로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, n은 1~5의 정수이고, M은 질소 성분을 갖는 염기성인 암모니아, 2가 암모늄 인산염, 탄산수소암모늄염, 탄산암모늄염, 탄소수 1~5개의 2차 디알킬아민, 탄소수 1~5개의 3차 알킬아민, 구아니딘, 벤조구아니딘, 디시안디아마이드 및 염기성을 갖는 N-메틸올레이티드 질소화합물로서 N-메틸올레이티드 우레아, 디히드록시에틸우레아, N-메틸올레이티드 멜라민 수지 및 2 관능성의 글리옥살(Glyoxal) 수지로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.

[0061] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 반응식에 나타낸 바와 같이 차아인산 화합물[1]을 출발 물질로 2 당량

의 알킬 또는 에탄올이 치환된 2차 에탄올 아민 유도체 [2]와 2 당량의 파라포름알데히드 또는 수용성 포름알데히드 존재 하에 반응시켜 상기 화합물을 제조할 수 있다.

[0062] [반응식]



[0063] [0064] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 포스핀산 화합물 [1]에 아민 유도체 및 히드록시기를 도입하고, 이를 질소계 염기로 중화하여 제조된 차아인산 유도체의 아민염 화합물로서, 상기 아민 유도체는 질소기의 발포에 의해 기상 난연성을 향상시키기 위해 도입하였고, 상기 히드록시기는 셀룰로오스계 면직물과의 친화성 확보를 위해 도입하였다. 특히, 본 발명의 화합물은 질소계 염기로 중화하여 반응 후 잔존하는 포름알데히드를 효과적으로 제거함으로써 환경친화적으로 난연성을 발휘시킬 수 있다.

[0065] 상기 포스핀산 화합물은 아인산 및 차아인산으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다. 바람직하게는 차아인산 화합물을 사용하는 것이 좋다.

[0066] 상기 반응식에서 화합물 [2]로 표시되는 아민 유도체는 N-메틸-N-에탄올아민, N-에틸-N-에탄올아민, N-프로필-N-에탄올아민, N-이소프로필-N-에탄올아민, N,N-디이소프로판올아민 및 N,N-디에탄올아민으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있으나, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[0067] 상기 반응은 촉매 없이 80 내지 130 °C의 고온에서 반응할 수 있으나, 산 촉매 하에서 반응시키는 것이 유리하다. 상기 산 촉매는 염산, 브롬산, 인산, 황산, 아황산, 메탄설폰산 및 파라-톨루엔설폰산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이때 상기 산 촉매는 할로겐을 함유하지 않는 인산, 황산, 아황산, 메탄설폰산, 파라-톨루엔설폰산 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[0068] 상기 화학식 1에서 M은 질소 성분을 갖는 염기로서 무기계 염기 또는 유기계 염기 화합물로 이루어져 있다. 이때, 상기 무기계 염기로는 암모니아 및 2가 암모늄 이온염을 포함하고, 유기계 염기로는 탄산수소암모늄, 탄산암모늄염, 탄소수 1~5개의 2차 디알킬아민, 탄소수 1~5개의 3차 알킬아민 이온, 구아니딘, 디시안디아마이드 및 염기성을 갖는 N-메틸올레이트드 질소화합물로서 N-메틸올레이트드 우레아, 디히드록시에틸우레아, N-메틸올레이트드 멜라민 수지 및 2 관능성의 글리옥살(Glyoxal) 수지를 포함하는 어느 하나이다.

[0069] 상기 화학식 1에서 M은 질소 성분을 갖는 염기로서의 아민 유도체의 함량은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 대비 2 당량 내지 5 당량인 것일 수 있다. 이때 상기 아민 유도체의 함량이 2 당량 보다 적으면 과량의 포름알데히드와 반응하여 pH가 6 보다 낮아질 수 있으며, 또한 섬유에 방염 처리시 염료 등이 탈색될 수 있고 난연성이 저하되는 문제가 있을 수 있다. 반대로 5 당량 보다 많으면 pH가 8 보다 높아져 방염 처리 후 변색이 되는 문제가 있을 수 있다.

[0070] 본 발명은 상기 화합물을 포함하는 난연제를 포함한다.

[0071] 본 발명은 상기 난연제를 포함하는 난연 소재를 포함한다.

[0072] 상기 난연 소재는 예컨대 고분자 섬유, 수성 접착제 또는 수성 도료인 것일 수 있다. 이 밖에도 난연 가공이 필요한 산업용 자재 및 의류 등의 백 코팅(Back coating) 난연 소재로 이용될 수 있으며, 특히 자동차 씨트용 백 코팅 난연 소재에 활용될 수 있다.

[0073] 본 발명의 고분자 섬유의 방염 처리 방법은 상기 난연제를 포함하는 난연 용액에 고분자 섬유를 침지하고 패딩하는 단계; 상기 패딩된 고분자 섬유를 열처리하여 경화시키는 단계; 및 상기 경화된 고분자 섬유를 수세하여 건조시키는 단계;를 포함한다.

[0074] 본 발명의 화합물을 섬유에 처리하여 내구성을 주기 위한 방염처리 방법은 두 가지 방법에 의해 수행할 수 있다.

[0075] 첫번째 방법은 열처리 공정에 의해 난연제가 섬유의 분자 구조 내에 침투되어 고착되어 섬유에 난연성을 부여시킬 수 있다. 즉, 열처리 공정에 의해 섬유의 치밀한 분자배열이 이완되어, 비결정 영역 내에 난연제를 침투 및 확산시켜 고분자 섬유의 난연성이 증대되고 난연제의 고착성을 강화시킬 수 있다. 두번째 방법은 셀룰로오스계

섬유의 표면에 존재하는 수산기 등의 관능기와 본 발명의 난연제를 결합시키는 방법에 의해 난연제를 섬유의 표면에 부착시키는 방법이 있을 수 있다. 이때 섬유의 관능기와 난연제를 결합시켜 주는 가교 역할을 하는 N-메틸올 아미노 레진 등을 사용하여 수행할 수 있다.

[0076] 상기 N-메틸올 아미노 레진은 셀룰로오스계 섬유의 내세탁성 또는 내구성을 높이는데 유용하다. 또한 본 발명의 수용성 난연제의 친수성을 감소시켜 내세탁성을 높여 주는 역할을 하는데 유용할 수 있다. 이때 상기 N-메틸올 아미노 레진은 N-메틸올레이트드 멜라민, N-메틸올레이트드 우레아, N-메틸올레이트드 구아니딘, N-메틸올레이트드 트리azon, 디히드록시에틸 및 2 관능성의 글리옥살(Glyoxal) 수지로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

[0077] 상기 고분자 섬유는 폴리에스테르, 나일론, 아크릴 및 폴리우레탄으로 이루어진 합성 섬유; 아세테이트 반합성 섬유; 레이온 재생 섬유; 면, 마, 실크 및 양모로 이루어진 천연섬유로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있으나, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[0078] 상기 고분자 섬유의 형태는 실, 직물, 편물, 부직포, 끈 및 로프로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 형태인 것일 수 있으나, 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0079] 상기 N-메틸올 아미노 레진은 난연제 함량 대비 10 내지 70 중량% 범위에서 사용할 수 있다. 바람직하게는 15 내지 50 중량% 범위에서 사용하는 것이 좋다.

[0080] 상기 난연제의 함량은 고분자 섬유 대비 10 내지 30 중량%인 것일 수 있다. 이때 상기 난연제의 함량이 10 중량% 보다 적으면 충분한 방염제 올리고머가 존재하지 않아 방염성 저하에 문제가 있을 수 있으며, 반대로 30 중량% 보다 많으면 방염성이 부여된 섬유가 뻣뻣해져 촉감이 나빠지는 문제가 있을 수 있다.

[0081] 상기 경화시키는 단계에서 열처리하는 70 내지 200 °C의 온도 범위에서 열처리하여 상기 난연제를 고분자 섬유에 고착시킬 수 있다. 이때 열처리 온도가 70 °C 보다 낮으면 섬유 분자 중 비결정 영역이 난연제를 구성하는 인계 화합물 입자를 받아들일 수 있는 정도로 이완 또는 팽창하는데 문제가 있을 수 있다. 반대로 열처리 온도가 200 °C 보다 높으면, 고분자 섬유의 강도가 저하되고, 열 변성이 발생하는 문제가 있을 수 있다. 바람직하게는 100 내지 180 °C의 온도 범위에서 열처리하는 것이 좋다.

[0082] 상기 고분자 섬유의 방염 처리 방법은 상기 고분자 섬유를 침지하고 패딩시킨 후 90 °C에서 약 3 분간 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 이는 건조 과정을 거침으로써 경화 반응의 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0083] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 이온성을 가지고 있으며, 물에 잘 녹는 수용성 화합물로서 섬유의 내세탁성을 높이기 위하여 방염 처리 시 섬유표면 처리제를 포함할 수 있다.

[0084] 또한, 본 발명의 방염 처리된 고분자 섬유에 대하여, 난연성 이외의 내광견뢰도 등이 요구되는 경우에는 벤조트리아졸계, 벤조페논계 등의 자외선 흡수제나 종래부터 사용되고 있는 다른 섬유용 가공제를 사용하여 난연성을 손상시키지 않는 정도로 병용할 수 있다. 이러한 섬유용 가공제로는 대전 방지제, 발수발유제, 오염 방지제, 경마감제, 태깅조정제, 유연제, 향균제, 수분 흡수제, 슬립 방지제 등을 포함할 수 있다.

[0085] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠으나, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0086] 합성예 1

[0087] 50% 포스피닉산 39.6 g, 인산 30 g 및 2-(메틸아미노)에탄올 45.06 g을 반응기에 혼합하고, 100 °C로 가열 교반하였다. 그런 다음 포름알데히드 48.69 g을 첨가하여 반응시켜 상기 화학식 2로 표시되는 N,N' -비스[(2-히드록시에틸 메틸아미노)메틸]포스핀산 화합물을 합성하였다. 상기 화합물의 구조는 ¹H-NMR 과 EDS를 이용하여 확인하였고 이를 하기 표 1에 나타내었다.

[0088] 합성예 2

[0089] 50% 포스피닉산 39.6 g, 황산 30 g 및 2-(에틸아미노)에탄올 54 g을 반응기에 혼합하는 것을 제외하고, 상기 합

상에 1과 동일한 방법으로 실시하여 상기 화학식 3으로 표시되는 N,N'-비스[(2-히드록시에틸에틸아미노)메틸]포스핀산 화합물을 합성하였다. 상기 화합물의 구조는 ¹H-NMR로 확인하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0090] 합성에 3

[0091] 50% 포스피닉산 39.6 g, 질산 30 g 및 디에탄올아민 63 g을 반응기에 혼합하는 것을 제외하고, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 실시하여 상기 화학식 4로 표시되는 N,N'-비스[디(2-히드록시에틸아미노)메틸]포스핀산 화합물을 합성하였다. 상기 화합물의 구조는 ¹H-NMR로 확인하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0092] 합성에 4

[0093] 50% 포스피닉산 39.6 g, 황산 30 g 및 디소프로필아민 80 g을 반응기에 혼합하는 것을 제외하고, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 실시하여 상기 화학식 5로 표시되는 N,N'-비스[디(2-히드록시프로필아미노)메틸]포스핀산 화합물을 합성하였다. 상기 화합물의 구조는 ¹H-NMR로 확인하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	R ₁	R ₂	¹ H NMR (D ₂ O)
화학식 2	-CH ₃	H	δ 2.76(s, 6H), 3.09~3.27 (m, 8H), 3.60-3.64 (t, 4H)
화학식 3	-CH ₂ CH ₃	H	δ 0.88~0.93(t, 6H), 3.00~3.11(m, 12H), 3.49-3.52(t, 4H)
화학식 4	-CH ₂ CH ₂ OH	H	δ 3.18~3.27(m, 12H), 3.56~3.59 (m, 8H)
화학식 5	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₃	δ 0.9~0.93(2dd, 12H), 2.99~3.28(m, 12H), 3.91~3.94 (m, 4H)

[0094]

[0095] 제조실시에 1

[0096] 상기 합성에 1에서 제조된 화학식 2로 표시되는 화합물 40 g을 물 80 g으로 희석하고 암모니아수를 가하여 중화하고, N,N'-디메틸올레이트 에틸렌 우레아 6 g을 첨가하고 물로 희석하여 농도가 25 중량% 되도록 난연제를 제조하고 pH를 측정할 때 pH 6.97 이었다.

[0097] 섬유는 난연처리는 면 섬유 및 폴리에스테르 섬유 시료를 350 mm x 250 mm 크기로 각각 3 개씩 준비한 후, 상기 섬유 시료들에 상기 난연제(25 중량%)가 잘 스며들도록 침지시켰다. 그 다음 상기 섬유 시료들을 꺼내 1.5 기압 하에 패딩기계를 이용하여 패딩비를 픽업율 80%로 조절한 후 압착하였다. 그 다음 패딩된 섬유 시료들을 105 ℃의 항온 건조기에서 1 시간 동안 건조시킨 후, 테시케이터에 1 시간 보관하여 면 섬유 및 폴리에스테르 섬유의 방염 처리를 각각 완료하였다. 여기에서 패딩률은 다음과 같이 정의된다.

[0098] [패딩률 = (압착 후 시료 무게 - 시초 시료 무게)/시초 시료 무게]

[0099] 제조실시에 2

[0100] 상기 합성에 2에서 제조된 화학식 3으로 표시되는 화합물 40 g을 물 80 g으로 희석하고 탄산수소암모늄염을 가하여 중화하고 N-메틸올레이트 멜라민 수지 6 g을 첨가하고 농도가 25 중량% 되도록 물로 희석하여 난연제를 제조하고 pH를 측정할 때 pH 7.3 이었다. 섬유의 난연처리는 상기 제조실시에 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0101] 제조실시에 3

[0102] 상기 합성예 3에서 제조된 화학식 4로 표시되는 화합물 40 g을 물 80 g으로 희석하고 탄산수소암모늄염을 가하여 중화하고 N-메틸올레이티드 우레아 6 g을 첨가하고 농도가 25 중량% 되도록 물로 희석하고 pH를 측정한 바 pH 6.87 이었다. 섬유의 난연처리는 상기 제조실시에 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0103] 제조실시에 4

[0104] 상기 합성예 4에서 제조된 화학식 5로 표시되는 화합물 40 g을 물 80 g으로 희석하고 디에틸아민을 가하여 중화하고 N-메틸올레이티드 구아니딘 6 g을 첨가하고 농도가 25 중량% 되도록 물로 희석하여 난연제를 제조하고 난연제의 pH를 측정한 바 pH 6.6 이었다. 섬유의 난연처리는 상기 제조실시에 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0105] 제조실시에 5

[0106] 상기 합성예 1에서 제조된 화학식 2로 표시되는 화합물 40 g을 물 80 g으로 희석하고 2가 인산암모늄을 가하여 중화하고 N-메틸올레이티드 구아니딘 6 g을 첨가한 후 농도가 25 중량% 되도록 물로 희석하여 난연제를 제조하고 난연제의 pH를 측정한 바 pH 6.69 이었다. 섬유의 난연처리는 상기 제조실시에 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0107] 제조실시에 6

[0108] 상기 합성예 3에서 제조된 화학식 4로 표시되는 화합물 40 g을 물 80g으로 희석하고 2가 인산암모늄을 가하여 중화하고, N,N' -디메틸올레이티드 에틸렌 우레아 6g을 첨가하고 물로 희석하여 농도가 25 중량% 되도록 난연제를 제조하고 pH를 측정한 바 pH 7.3 이었다. 섬유의 난연처리는 상기 제조실시에 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0109] 비교예 1

[0110] 상기 합성예 1에서 제조된 화학식 2로 표시되는 화합물 40 g에 물 80 g으로 희석하고 20% 수산화나트륨을 가하여 중화하고, N,N' -디메틸올레이티드 에틸렌 우레아 6 g을 첨가하고 물로 희석하여 농도가 25 중량% 되도록 난연제를 제조하고 pH를 측정한 바 6.95 이었다. 섬유의 난연처리는 상기 제조실시에 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0111] 비교예 2

[0112] 상기 합성예 3에서 제조된 화학식 4로 표시되는 화합물 40 g에 물 80 g으로 희석하고 20% 수산화칼륨을 가하여 중화하고 농도가 25 중량% 되도록 물로 희석하여 pH를 측정한 바 pH 6.95 이었다. 섬유의 난연처리는 상기 제조실시에 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0113] 실험예 1: 방염 처리된 폴리에스테르 섬유의 난연성 평가

[0114] 상기 제조실시에 1~6 및 상기 비교예 1, 2에서 제조된 방염 가공이 완료된 각각의 폴리에스테르 섬유 시료들의 난연성 효과를 확인하기 위해 이를 이용한 난연제인 상기 제조실시에 1~6 및 상기 비교예 1, 2에 대해 연소시험기(모델명: C0-871)를 사용하여 방염성능을 측정하였다. 상기 시험 규격은 KS K0580이고 45 ° 경사법에 의해 측정하였으며, 소방시설 설치 유지 및 안전관리에 관한 법률 시행령(2012.09.14)에 준하는 탄화면적 및 탄화길이 판정 기준에 의거하여 실시하였다. 이에 판정 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구 분	탄화면적 (cm ²)	탄화길이 (cm)	판정
제조실시에 1	5.94	3.53	합격
제조실시에 2	6.4	3.3	합격

제조실시에 3	7.3	3.4	합격
제조실시에 4	6.8	3.3	합격
제조실시에 5	6.0	3.3	합격
제조실시에 6	8.2	10.8	합격
비교예 1	107.6	17.8	불합격
비교예 2	121	18.5	불합격
* 판정 기준: 1) 탄화면적 합격기준 30 이내 2) 탄화길이 합격기준 20 이내			

[0116] 상기 표 2의 결과에 의하면, 상기 제조실시에 1~6에서 제조된 방염 처리된 폴리에스테르 섬유는 상기 비교예 1, 2 대비 탄화면적 및 탄화길이 방염성능 기준에 부합되는 것으로 나타났다. 이것으로 보아 상기 제조실시에 1~6에서 제조된 폴리에스테르 섬유는 질소 성분을 갖는 염기를 도입함으로써 상기 비교예 1, 2에 비해 난연성이 월등히 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0117] 실험예 2: 방염 처리된 면 섬유의 난연성 평가

[0118] 상기 제조실시에 1, 3, 5, 6 및 상기 비교예 1, 2에서 제조된 방염 가공이 완료된 각각의 면 섬유 시료들의 난연성 효과를 확인하기 위해 이를 이용한 난연제인 상기 제조실시에 1, 3, 5, 6 및 상기 비교예 1, 2에 대해 연소시험기(모델명: C0-871)를 사용하여 방염성능을 측정하였다. 상기 시험 규격은 KS K0580이고 45 ° 경사법에 의해 측정하였으며, 소방시설 설치 유지 및 안전관리에 관한 법률 시행령(2012.09.14)에 준하는 탄화면적 및 탄화길이 판정 기준에 의거하여 실시하였다. 이에 판정 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0119]

구 분	탄화면적 (cm ²)	탄화길이 (cm)	판정
제조실시에 1	29.6	8.53	합격
제조실시에 3	30.0	8.5	합격
제조실시에 5	24.4	7.8	합격
제조실시에 6	28.0	7.8	합격
비교예 1	65.3	18.1	불합격
비교예 2	157	18.0	불합격
* 판정 기준: 1) 탄화면적 합격기준 30 이내 2) 탄화길이 합격기준 20 이내			

[0120] 상기 표 3의 결과에 의하면, 본 발명의 화합물들이 암모니아수 등 질소계 염기를 첨가하여 중화한 상기 제조실시에 1, 3, 5, 6 에서 제조된 면 섬유는 나트륨 및 칼륨 등 무기염을 사용하여 중화시킨 상기 비교예 1, 2에 비해 탄화면적 및 탄화길이 방염성능 기준에 부합되는 것으로 나타났다. 이는 상기 실험예 1과 동일하게 상기 제조실시에 1, 3, 5, 6에서 제조된 면 섬유의 난연성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0121] 실험예 3: 방염 처리된 폴리에스테르 섬유의 내세탁성 평가

[0122] 방염 처리된 폴리에스테르 섬유의 내세탁성을 평가하기 위하여 상기 제조실시에 1에서 시험한 것과 동일한 방염 처리된 폴리에스테르 섬유를 40±3 °C의 온수에서 중성세제를 사용하여 세탁시간 30분, 행균 2회, 탈수 1 회의 방법으로 5회 세탁 및 건조하였다. 이에 세탁된 상기 폴리에스테르 섬유의 방염성능을 측정된 결과 탄화면적 6.23 (cm²), 탄화길이 3.98 (cm) 유지하여 합격 판정으로 내세탁성 또는 내구성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0123]

[0124] 실험예 4: 방염 처리된 면 섬유의 내세탁성 평가

[0125] 방염 처리된 면 섬유의 내세탁성을 평가하기 위하여 상기 제조실시에 5에서 시험한 것과 동일한 방염 처리된 면 섬유를 40±3 °C의 온수에서 중성세제를 사용하여 세탁시간 30분, 행균 2회, 탈수 1회의 방법으로 5회 세탁 및

건조하였다. 이에 세탁된 상기 면 섬유의 방염성능을 측정한 결과 탄화면적 $29.3 \text{ (cm}^2\text{)}$, 탄화길이 8.98 (cm) 유지하여 합격 관점으로 내세탁성 또는 내구성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0126]

따라서 본 발명의 화합물은 할로겐 원소를 함유하지 않은 비할로겐계 화합물을 도입함으로써 환경 친화적이며 우수한 난연성을 확보할 수 있다.