



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월24일
(11) 등록번호 10-0977689
(24) 등록일자 2010년08월18일

(51) Int. Cl.
C08K 3/22 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7014087
(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년01월05일
심사청구일자 2008년04월15일
(85) 번역문제출일자 2006년07월13일
(65) 공개번호 10-2007-0003821
(43) 공개일자 2007년01월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/000035
(87) 국제공개번호 WO 2005/068558
국제공개일자 2005년07월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00009707 2004년01월16일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP15138146 A
Chem. Mater., 2001, 13 (10), pp 3507-3515,
Publication Date (Web): September 20, 2001
전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자
오츠카 가가쿠 가부시키키가이샤
일본 오사카 오사카시 추오구 오테도리 3초메
2-27
(72) 발명자
야마모토 미노루
일본 도쿠시마켄 도쿠시마시 가와우치쵸 가가스노
463 오츠카가가쿠 가부시키키가이샤 나이
스즈키 다이ске
일본 도쿠시마켄 도쿠시마시 가와우치쵸 가가스노
463 오츠카가가쿠 가부시키키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 김수미

(54) 난연제 및 난연성 수지 조성물

(57) 요약

층상 티탄산염을 산 또는 온수로 처리하고, 이어서 유기 염기성 화합물을 작용시키거나, 또는 층상 티탄산염을 산 또는 온수로 처리하는 공정과 유기 염기성 화합물을 작용시키는 공정을 원 포트로 실시하고 층간을 팽윤 또는 박리하여 얻어지는 나노 시트화 층상 티탄산으로 이루어지는 난연제인 것을 특징으로 하고 있고, 이 나노 시트화 층상 티탄산을 수지 100 중량부에 대해서 0.5 ~ 50 중량부 함유시킨 난연성 수지 조성물인 것을 특징으로 하고 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

수지에 첨가하여 난연성을 부여하기 위한 난연제로서, (i) 유기 염기성 화합물과, 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물 또는 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물을 층간에 삽입한 나노 시트화 층상 티탄산, 또는 (ii) 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물 또는 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물을 층간에 삽입한 나노 시트화 층상 티탄산으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

나노 시트화 층상 티탄산이 층상 티탄산염을 산 또는 온수로 처리하고, 이어서 (i) 유기 염기성 화합물, 및 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물 또는 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물을 작용시키거나, 또는 (ii) 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물 또는 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물을 작용시켜, 층간을 팽윤 또는 박리하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

나노 시트화 층상 티탄산이 층상 티탄산염을 산 또는 온수로 처리하는 공정과, (i) 유기 염기성 화합물, 및 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물 또는 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물, 또는 (ii) 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물 또는 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물을 작용시키는 공정을 원 포트로 실시하고 층간을 팽윤 또는 박리하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

층상 티탄산염이 일반식 $A_xM_y\Box Ti_{2-(y+z)}O_4$ (식 중, A 및 M 은 서로 다른 1 ~ 3 개의 금속, $\Box$ 는 Ti 의 결함 부위를 나타낸다. x 는 $0 < x < 1.0$ 을 만족하는 정(正)의 실수이고, y 및 z 는 각각 $0 < y+z < 1.0$ 을 만족하는 0 또는 정의 실수이다) 로 표시되는 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 8

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

층상 티탄산염이 $K_{0.5\sim0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_{3.85\sim4}$ 로 표시되는 것을 특징으로 하는 난연제.

청구항 9

제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 나노 시트화 층상 티탄산을 수지 100 중량부에 대해서 0.5 ~ 50 중량부 함유시킨 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

나노 시트화 층상 티탄산의 수지 중에 있어서의 어스펙트비 (Z) 가 50 ~ 100000 의 범위인 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

나노 시트화 층상 티탄산에 추가하여, 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물을 수지 100 중량부에 대해서 0.01 ~ 50 중량부 더 함유시킨 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

나노 시트화 층상 티탄산에 추가하여, 할로젠을 함유하지 않는 유기계 또는 무기계 난연제를 수지 100 중량부에 대해서 0.01 ~ 50 중량부 더 함유시킨 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

수지가 열경화성 수지인 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

수지가 열가소성 수지인 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 15

제 9 항에 있어서,

수지가 생분해성 수지인 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 16

제 9 항에 있어서,

수지가 엔지니어링 플라스틱인 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 17

제 9 항에 있어서,

수지가 고무류인 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 18

제 9 항에 있어서,

UL94 난연 시험에 있어서 V-0 또는 V-1 인 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

청구항 19

제 9 항에 기재된 난연성 수지 조성물을 성형한 것을 특징으로 하는 수지 성형품.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 난연제 및 난연성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리메타크릴레이트, 에폭시 수지 등의 수지류는 그 전기적 절연성, 강도, 경량성, 내열성, 내수성 및 내약품성에 의해, 예를 들면 전기 제품의 패키지, 건재, 섬유, 일용 잡화 등에 이르기까지 폭넓게 사용되고 있다. 그러나, 이들 일반 수지는 탄소, 수소 및/또는 산소를 구성 주성분으로 하는 것으로, 용이하게 발화되고 연소하여 대량의 불길, 열, 유독한 연기 등을 발생시키므로, 그 용도는 현저하게 한정되어 있다. 따라서, 여러 가지의 난연제가 개발되고 있고, 유기계 난연제로는 할로겐계 난연제 및 인계 난연제 등이 알려져 있다. 무기계 난연제로는 산화 안티몬 화합물, 수산화 마그네슘 및 수산화 알루미늄 등의 금속 수산화물, 붕소 화합물 등이 알려져 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용된다. 할로겐계 난연제와 산화 안티몬 화합물과 같이, 2종 이상의 혼합물을 조합하여 사용하면 상승 효과가 발휘되는 것도 알려져 있다. 예를 들면, 특허 문헌 1에서는 할로겐계 난연제와 산화 안티몬 화합물을 함유하는 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 고온이 된 경우나, 가공시에 유독한 할로겐 (브롬 및 염소) 가스를 발생한다는 문제가 있다. 또, 산화 안티몬 화합물은 유독하고 안티몬 중독을 일으킬 가능성이 있어 환경상, 건강상의 이유에서 바람직하지 않다.

[0003] 특허 문헌 2에서는 인계 난연제가 개시되어 있다. 그러나, 단독으로 충분한 난연 효과를 얻고자 하면, 수지 100 중량부에 대해서 10 중량% 이상 사용할 필요가 있고, 이 때문에, 고온 하에서의 수지의 가수 분해가 생겨 수지의 물성을 저하시킨다.

[0004] 또, 수산화 마그네슘 및 수산화 알루미늄도 충분한 난연성을 얻기 위해서는 다량으로 배합할 필요가 있어 기계적 강도의 저하를 초래한다.

[0005] 또한, 무기 층상 화합물 (몬모릴로나이트 등의 규산염) 을 난연제로서 사용하는 것이 제안되어 있다. 특허 문헌 3에서는 층상 점토 광물/할로겐계 난연제/산화 안티몬의 조합이 제안되어 있다. 특허 문헌 4에서는 층상 점토 광물/인산 에스테르계 난연제/산화 안티몬의 조합이 제안되어 있다. 그러나, 이들은 모두 유독한 할로겐계 난연제나 산화 안티몬 화합물을 사용하고 있어 환경상·건강상의 면에서 바람직하지 않다.

[0006] 어쨌든, 수지 본래가 갖는 특성을 해치지 않고, 또한 환경면·건강면에서의 문제가 전혀 없고, 난연 그레이드가 UL94 규격인 V-0 또는 V-1 을 달성할 수 있는 일반 수지용 난연제는 아직 개발되어 있지 않은 것이 현재의 상황이다.

[0007] 특허 문헌 1 : 일본 공개특허공보 평8-109287호

[0008] 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 평11-106597호

[0009] 특허 문헌 3 : 일본 공개특허공보 평11-189710호

[0010] 특허 문헌 4 : 일본 공개특허공보 평11-228748호

[0011] 특허 문헌 5 : 일본 특허공보 제2979132호

[0012] 특허 문헌 6 : 국제 공개 팜플렛 제99/11574호

[0013] 특허 문헌 7 : 일본 특허공보 제3062497호

[0014] 특허 문헌 8 : 국제 공개 팜플렛 제03/016218호

[0015] 특허 문헌 9 : 일본 공개특허공보 평6-93133호

발명의 상세한 설명

[0016] 발명의 개시

- [0017] 본 발명의 목적은 신규 난연제 및 이것을 함유한 난연성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.
- [0018] 본 발명의 제 1 국면에 따른 난연제는 수지에 첨가하여 난연성을 부여하기 위한 난연제로서, 유기 염기성 화합물을 층간에 삽입한 나노 시트화 층상 티탄산으로 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0019] 상기 나노 시트화 층상 티탄산은, 예를 들면 층상 티탄산염을 산 또는 온수로 처리하고, 이어서 유기 염기성 화합물을 작용시켜 층간을 팽윤 또는 박리하여 얻을 수 있다. 또, 층상 티탄산염을 산 또는 온수로 처리하는 공정과 유기 염기성 화합물을 작용시키는 공정을 원 포트로 실시하고 층간을 팽윤 또는 박리하여 얻어지는 것이어도 된다.
- [0020] 본 발명의 제 2 국면에 따른 난연제는 상기 본 발명의 제 1 국면에 따른 나노 시트화 층상 티탄산의 층간에 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물, 또는 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물을 삽입한 나노 시트화 층상 티탄산으로 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다. 즉, 본 발명의 제 2 국면에 따른 난연제는 수지에 첨가하여 난연성을 부여하기 위한 난연제로서, 유기 염기성 화합물과, 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물 또는 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물을 층간에 삽입한, 또는 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물 또는 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물을 층간에 삽입한 나노 시트화 층상 티탄산으로 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0021] 제 2 국면의 나노 시트화 층상 티탄산은, 예를 들면 층상 티탄산염을 산 또는 온수로 처리하고, 이어서 유기 염기성 화합물 및 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물 또는 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물을 작용시키거나, 또는 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물 또는 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물만을 작용시켜 층간을 팽윤 또는 박리하여 얻을 수 있다. 또, 층상 티탄산염을 산 또는 온수로 처리하는 공정과, 유기 염기성 화합물 및/또는 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물 또는 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물을 작용시키는 공정을 원 포트로 실시하고 층간을 팽윤 또는 박리하여 얻어지는 것이어도 된다.
- [0022] 본 발명의 제 3 국면에 따른 난연성 수지 조성물은 상기 본 발명의 제 1 국면 또는 제 2 국면에 따른 나노 시트화 층상 티탄산을 수지 100 중량부에 대해서 0.5 ~ 50 중량부 함유시킨 것을 특징으로 하고 있다.
- [0023] 나노 시트화 층상 티탄산의 수지 중에 있어서의 어스펙트비 (Z) 는 50 ~ 100000 의 범위인 것이 바람직하다.
- [0024] 또, 본 발명의 난연성 수지 조성물에 있어서는, 나노 시트화 층상 티탄산에 추가하여, 또 다른 난연제가 함유되어 있는 것이 바람직하다. 예를 들면, 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물을 수지 100 중량부에 대해서 0.01 ~ 50 중량부 더 함유시킨 것을 들 수 있다. 또, 나노 시트화 층상 티탄산에 추가하여, 할로젠을 함유하지 않는 유기계 또는 무기계 난연제를 수지 100 중량부에 대해서 0.01 ~ 50 중량부 더 함유시킨 것을 들 수 있다.
- [0025] 본 발명의 수지 성형품은 본 발명의 난연성 수지 조성물을 성형한 것을 특징으로 하고 있다. 본 발명의 성형품에는 필름 등의 성형품도 포함된다.
- [0026] 본 발명에 있어서의 나노 시트화 층상 티탄산이 수지에 첨가되어 수지에 난연성을 부여하는 이유는 이하와 같이 추측된다. 즉, 본 발명의 나노 시트화 층상 티탄산은 수지 중에서 수nm ~ 수십nm 로 팽윤, 벽개되어 서로 수십nm ~ 수백nm 의 거리로 분산된 나노 콤포지트가 형성되고, 이에 의해 가스 배리어 및 액체 배리어의 기능이 발현된다. 즉, 수지가 고온에 노출되었을 때 발생하는 가연성 가스 및 수지 드립이 지연성 (支燃性) 공기에 닿는 것을 방해하여 지연시키고, 또한 나노 시트화 층상 티탄산이 갖는 단열성과 함께, 이 지연 시간에 의해 일단 표면에서 타서 생긴 가스나 드립이 굳어져 난연성 탄화 고형물 (숯) 을 형성함으로써 소화에 이르게 하는 것으로 생각된다.
- [0027] 또, 나노 시트화 층상 티탄산의 층간에 특정한 난연제를 삽입함으로써, 더욱 난연성이 높은 난연제로 할 수 있다. 구체적으로는 상기 기술한 바와 같이, 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물, 또는 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물을 층간에 삽입함으로써, 보다 난연성이 우수한 나노 시트화 층상 티탄산으로 할 수 있다. 특히 나노 시트화 층상 티탄산의 어스펙트비가 비교적 작은 경우, 이들 난연제의 층간 삽입은 유효하다.
- [0028] 또한, 본 발명의 나노 시트화 층상 티탄산에 추가하여, 다른 난연제를 병용함으로써 더욱 소량으로 난연성을 부여하는 것이 가능해진다. 병용하는 다른 난연제로는 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물, 할로젠을 함유하지 않는 유기계 또는 무기계 난연제를 들 수 있다.

- [0029] 본 발명에 의하면, 나노 시트화 층상 티탄산이 갖는 가스 배리어성, 액체 배리어성 및 단열성에 의해 우수한 난연성을 수지에 부여할 수 있다. 또, 나노 시트화 층상 티탄산에 유래한다고 생각되는 기계적 강도나 내열성에 의해 양호한 기계적 강도를 유지한 상태에서 높은 난연성을 부여할 수 있어, 설사 연소되더라도 형상 붕괴가 일어나지 않아 불길의 번져가는 것을 막을 수 있다.
- [0030] 또, 본 발명에 의하면, 할로젠이나 안티몬 화합물을 함유하지 않고 우수한 난연성을 수지에 부여할 수 있으므로, 사용 후의 폐기 처리시에도 환경면에서 바람직한 수지 조성물로 할 수 있다.
- [0031] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- [0032] 본 발명의 제 1 국면에서 사용하는 나노 시트화 층상 티탄산은 층상 티탄산염을 산 또는 온수로 처리하는 공정과, 층간 팽윤 작용을 갖는 유기 염기성 화합물을 작용시키는 공정으로부터 제조할 수 있다. 보다 구체적으로는, 층상 티탄산염을
- [0033] (1) 산 또는 온수로 처리하고, Ti 이외의 금속 이온을 수소 및/또는 히드로늄 이온으로 치환하는 공정,
- [0034] (2) 층간 팽윤 작용을 갖는 유기 염기성 화합물을 작용시켜 층간을 팽윤 또는 박리하는 공정을 포함하는 제조 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0035] 원료가 되는 층상 티탄산염은, 예를 들면 특허 문헌 5 에 개시된 방법에 따라 탄산 세슘과 이산화 티탄을 몰비 1 : 5.3 으로 혼합하고, 800℃ 에서 소성함으로써 얻어지는 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 를 들 수 있다.
- [0036] 또, 특허 문헌 6 에 기재된 방법에 따라 탄산 칼륨과 탄산 리튬과 이산화 티탄을 $\text{K/Li/Ti} = 3/1/6.5$ (몰비) 로 혼합하여 마쇄하고, 800℃ 에서 소성함으로써 $\text{K}_{0.8}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$ 가 얻어진다.
- [0037] 또, 특허 문헌 7 에 개시된 방법에 따라 알칼리 금속 또는 알칼리 금속의 할로겐화물 또는 황산염을 플럭스로 하고, 플럭스/원료의 중량비가 0.1 ~ 2.0 이 되도록 혼합한 혼합물을 700 ~ 1200℃ 에서 소성함으로써 얻어지는 일반식 $\text{A}_x\text{M}_y\text{Ti}_{2-(y+z)}\text{O}_4$ (식 중, A 및 M 은 서로 다른 1 ~ 3 개의 금속, □ 는 Ti 의 결함 부위를 나타낸다. x 는 $0 < x < 1.0$ 을 만족하는 정 (正) 의 실수이고, y 및 z 는 각각 $0 < y+z < 1.0$ 을 만족하는 0 또는 정 의 실수이다) 로 표시되는 층상 티탄산염을 들 수 있다. 상기 일반식에 있어서의 A 는 가수 (價數) 1 ~ 3 개의 금속이며, 바람직하게는 K, Rb 및 Cs 에서 선택되는 적어도 1 종이고, M 은 금속 A 와는 다른 가수 1 ~ 3 개의 금속이며, 바람직하게는 Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Al, Ga, Mn 및 Ni 에서 선택되는 적어도 1 종이다. 구체적인 예로는 $\text{K}_{0.80}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$, $\text{Rb}_{0.75}\text{Ti}_{1.75}\text{Li}_{0.25}\text{O}_4$, $\text{Cs}_{0.70}\text{Li}_{0.23}\text{Ti}_{1.77}\text{O}_4$, $\text{Ce}_{0.70}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$, $\text{Ce}_{0.70}\text{Mg}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.8}\text{Mg}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.8}\text{Ni}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.8}\text{Cu}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.76}\text{Li}_{0.22}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.67}\text{Li}_{0.2}\text{Al}_{0.07}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$ 등을 들 수 있다.
- [0038] 또, 특허 문헌 8 에 개시된 방법에 따라 $\text{K}_{0.8}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$ 를 산세 (酸洗) 후, 소성하여 얻어지는 $\text{K}_{0.5\sim 0.7}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_{3.85\sim 3.95}$ 를 들 수 있다.
- [0039] 본 발명에서 원료가 되는 바람직한 층상 티탄산염은 일반식 $\text{A}_x\text{M}_y\text{Ti}_{2-(y+z)}\text{O}_4$ (식 중, A 및 M 은 서로 다른 1 ~ 3 개의 금속, □ 는 Ti 의 결함 부위를 나타낸다. x 는 $0 < x < 1.0$ 을 만족하는 정 의 실수이고, y 및 z 는 각각 $0 < y+z < 1.0$ 을 만족하는 0 또는 정 의 실수이다) 로 표시되는 층상 티탄산염이고, 특히 바람직하게는 $\text{K}_{0.8}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$ 이다.
- [0040] 본 발명에 사용하는 나노 시트화 층상 티탄산을 제조하는 방법으로는 공정 (1) 에 이어 공정 (2) 를 실시하는 방법 (제조 방법 1) 과, 공정 (1) 과 공정 (2) 를 원 포트로 실시하는 방법 (제조 방법 2) 이 있다.
- [0041] 공정 (1) 에 이어 공정 (2) 를 실시하는 방법 (제조 방법 1) 으로는 먼저, 예를 들면 상기 일반식으로 나타나는 층상 티탄산염을 산 처리 또는 온수 처리 [공정 (1)] 한다.
- [0042] 산 처리의 경우에는, 예를 들면 상기 일반식으로 나타나는 층상 티탄산염의 수분산액에 바람직하게는 교반 하, 산을 첨가하면 된다. 수분산액 중의 층상 티탄산염의 양은 특별히 제한되지 않고, 작업성 등을 고려하여 적당히 선택하면 된다. 산으로는, 예를 들면 염산, 황산, 질산, 인산, 붕산 등의 무기산을 바람직하게 사용할 수 있는데, 유기산을 사용해도 된다. 산의 사용량은 층상 티탄산염의 상기 일반식 중의 A 및/또는 M 이온의 수소 및/또는 히드로늄 이온으로의 치환율에 따라 넓은 범위에서 적당히 선택할 수 있는데, 통상 층상 티탄산염

의 이온 교환 용량의 10 ~ 2000 당량% 정도를 사용하면 된다. 산 처리는 1 회의 조작으로 실시해도 되고, 산의 농도를 낮게 하거나 또는 산의 사용량을 적게 하여 반복 실시해도 된다. 반복 산 처리를 실시하면, 치환율을 용이하게 변화시킬 수 있다. 이에 의해, 소량의 산으로도 횃수를 거듭하면 치환율을 변화시킬 수 있다. 반응은 통상 실온 ~ 40℃ 에서, 30 분 ~ 24 시간 정도 실시한다.

[0043] 온수 처리의 경우에는, 예를 들면 통상 40℃ 이상, 바람직하게는 60℃ 이상의 온수에 층상 티탄산염을 분산시켜 교반하면 된다. 온수 처리는 통상 1 ~ 10 시간, 바람직하게는 2 ~ 5 시간으로 종료한다. 온수 처리는 반복하여 실시해도 된다.

[0044] 산 처리 또는 온수 처리에 의해, 층상 티탄산염 중의 A 및/또는 M 이온이 수소 및/또는 히드로늄 이온으로 치환된 층상 티탄산을 얻을 수 있다. 또, 얻어지는 층상 티탄산에 있어서의 A 및 M 으로 나타나는 금속의 수소 및/또는 히드로늄 이온으로의 치환율은 공지된 방법에 따라 측정할 수 있다. 예를 들면, Li 는 시료를 황산 암모늄 함유 황산에 용해한 후, 염광 (炎光) 분석에 의해 정량할 수 있다. 동시에 K, Ti, Mg, Rb, Cs, Zn, Al, Fe, Mn, Cu, Ni, Ga 등은 형광 X 선 분석법으로 정량할 수 있다. 따라서, 산 처리 또는 온수 처리 전후의 금속량을 정량함으로써, 치환율을 산출할 수 있다.

[0045] 이어서, 상기에서 얻어진 층상 티탄산에 층간 팽윤 작용을 갖는 유기 염기성 화합물을 작용시켜 층간을 팽윤 또는 박리한다 [공정 (2)].

[0046] 층간 팽윤 작용이 있는 유기 염기성 화합물로는, 예를 들면 1 급 ~ 3 급 아민 및 그들의 염, 알칸올아민 및 그들의 염, 4 급 암모늄염, 포스포늄염, 아미노산 및 그들의 염 등을 들 수 있다. 1 급 아민류로는, 예를 들면 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 도데실아민, 스테아릴아민, 2-에틸헥실아민, 3-메톡시프로필아민, 3-에톡시프로필아민 등 및 이들의 염을 들 수 있다. 2 급 아민류로는, 예를 들면 디에틸아민, 디펜틸아민, 디옥틸아민, 디벤질아민, 디(2-에틸헥실)아민, 디(3-에톡시프로필)아민 등 및 이들의 염을 들 수 있다. 3 급 아민류로는, 예를 들면 트리에틸아민, 트리옥틸아민, 트리(2-에틸헥실)아민, 트리(3-에톡시프로필)아민, 디폴리옥시에틸렌도데실아민 등 및 이들의 염을 들 수 있다. 알칸올아민류로는, 예를 들면 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민, 트리이소프로판올아민, N,N-디메틸에탄올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 등 및 이들의 염을 들 수 있다. 수산화 4 급 암모늄염류로는, 예를 들면 수산화 테트라메틸암모늄, 수산화 테트라에틸암모늄, 수산화 테트라프로필암모늄, 수산화 테트라부틸암모늄 등을 들 수 있다. 4 급 암모늄염류로는, 예를 들면 도데실트리메틸암모늄염, 세틸트리메틸암모늄염, 스테아릴트리메틸암모늄염, 벤질트리메틸암모늄염, 벤질트리부틸암모늄염, 트리메틸페닐암모늄염, 디메틸디스테아릴암모늄염, 디메틸도데실암모늄염, 디메틸스테아릴벤질암모늄염, 도데실비스(2-히드록시에틸)메틸암모늄염, 트리옥틸메틸암모늄염, 디폴리옥시에틸렌도데실메틸암모늄염 등을 들 수 있다.

[0047] 포스포늄염류로는, 예를 들면 테트라부틸포스포늄염, 헥사데실트리부틸포스포늄염, 도데실트리부틸포스포늄염, 도데실트리페닐포스포늄염 등의 유기 포스포늄염 등을 들 수 있다. 또, 12-아미노도데칸산, 아미노카프로산 등의 아미노산류 및 이들의 염이나, 폴리에틸렌이민 등의 이민류 및 이들의 염도 사용할 수 있다.

[0048] 그리고, 이들 유기 염기성 화합물은 목적에 따라 1 종류 또는 수 종류를 혼합하여 사용해도 된다.

[0049] 층간 팽윤 작용이 있는 유기 염기성 화합물을 작용시키기 위해서는, 산 처리 또는 온수 처리 후의 층상 티탄산을 수계 매체에 분산시킨 현탁액에 교반 하, 유기 염기성 화합물 또는 유기 염기성 화합물을 수계 매체로 희석한 것을 첨가하면 된다. 또는 유기 염기성 화합물의 수계 용액에 교반 하, 그 층상 티탄산, 또는 그 현탁액을 첨가해도 된다.

[0050] 수계 매체 또는 수계 용액이란, 물, 물에 가용인 용매, 또는 물과 물에 가용인 용매의 혼합 용매, 혹은 그 용액을 의미한다.

[0051] 물에 가용인 용매로는, 예를 들면 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 등의 알코올류, 아세톤 등의 케톤류, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류, 아세토니트릴 등의 니트릴류, 아세트산 에틸, 프로필렌카보네이트 등의 에스테르류를 들 수 있다.

[0052] 유기 염기성 화합물의 첨가량은 상기 일반식으로 나타나는 층상 티탄산염의 이온 교환 용량의 1 ~ 200 당량%, 바람직하게는 5 ~ 100 당량% 로 하는 것이 좋다. 여기에서, 이온 교환 용량이란, 층상 티탄산염의 상기 일반식의 A 의 가수를 m, M 의 가수를 n 으로 할 때, $mx + ny$ 로 표시되는 값을 말한다.

- [0053] 반응은 통상 60 ~ 90℃ 에서 30 분 ~ 24 시간 정도 실시한다.
- [0054] 이상의 제조 방법 1 에 의해 본 발명에 사용하는 나노 시트화 층상 티탄산을 얻을 수 있다.
- [0055] 공정 (1) 과 공정 (2) 를 원 포트르 실시하는 방법 (제조 방법 2) 으로는, 상기 일반식으로 나타나는 층상 티탄산염에 산과 층간 팽윤 작용을 갖는 유기 염기성 화합물을 원 포트르 작용시킨다. 본 발명에서 원 포트란, 산 및 유기 염기성 화합물의 첨가를 세정 공정 등의 다른 공정을 사이에 개재시키지 않고 계속하여 실시하거나, 또는 산 및 유기 염기성 화합물을 동시에 첨가하는 것을 의미하고 있다.
- [0056] 예를 들면, 상기 층상 티탄산염을 수계 매체에 분산시킨 현탁액에 교반 하, 산 또는 수계 매체로 희석한 산을 첨가한 후, 계속하여 추가로 층간 팽윤 작용이 있는 유기 염기성 화합물 또는 층간 팽윤 작용이 있는 유기 염기성 화합물을 수계 매체로 희석한 것을 첨가하면 된다. 또, 층상 티탄산염을 수계 매체에 분산시킨 현탁액에 교반 하, 층간 팽윤 작용이 있는 유기 염기성 화합물 또는 층간 팽윤 작용이 있는 유기 염기성 화합물을 수계 매체로 희석한 것을 첨가한 후, 계속하여 추가로 산 또는 수계 매체로 희석한 산을 첨가해도 된다. 또, 미리 층간 팽윤 작용이 있는 유기 염기성 화합물과 산을 혼합한 것, 또는 이것을 수계 매체로 희석한 것을 상기 현탁액에 첨가해도 된다. 또한, 첨가 순서를 반대로 하여 층상 티탄산염, 또는 층상 티탄산염을 수계 매체에 분산시킨 것을 상기 산과 유기 염기성 화합물의 혼합액에 첨가해도 된다. 여기에서 수계 매체란, 물, 물에 가용인 용매, 또는 물과 물에 가용인 용매의 혼합 용매를 의미하고, 물에 가용인 용매로는 (제조 방법 1) 에서 예로서 기재한 것을 사용할 수 있다.
- [0057] 또, 산으로는 (제조 방법 1) 에서 예로서 기재한 것을 사용할 수 있다.
- [0058] 산의 사용량은 층상 티탄산염의 상기 일반식 중의 A 및/또는 M 이온의 수소 및/또는 히드로늄 이온으로의 치환율에 따라 넓은 범위에서 적당히 선택할 수 있는데, 통상 층상 티탄산염의 이온 교환 용량의 5 ~ 250 당량%, 바람직하게는 10 ~ 200 당량% 를 사용하면 된다. 200 당량% 보다 많게 하면, 상기 티탄산염의 A 및/또는 M 이온이 수소 이온 및/또는 히드로늄 이온으로 치환될 뿐, 층간 팽윤은 잘 일어나지 않는다.
- [0059] 층간 팽윤 작용을 갖는 유기 염기성 화합물로는 (제조 방법 1) 에서 예로서 기재한 것을 사용할 수 있다.
- [0060] 층간 팽윤 작용을 갖는 유기 염기성 화합물의 사용량은 층상 티탄산염의 이온 교환 용량의 5 ~ 100 당량%, 바람직하게는 10 ~ 100 당량% 를 사용하면 된다. 5 당량% 보다 적으면 거의 팽윤이 진행되지 않고, 100 당량% 보다 많게 해도 팽윤으로의 효과는 적어 경제적으로 불리할 뿐만 아니라, 여과 등의 방해도 될 가능성이 있다.
- [0061] 층상 티탄산염에 층간 팽윤 작용을 갖는 유기 염기성 화합물과 산이 원 포트르 작용될 때, 특별히 가열이 필요 조건은 아니지만, 반응 촉진을 위해 또는 층간 팽윤 작용을 갖는 염기성 화합물을 용해시키기 위해 가열해도 된다.
- [0062] 반응은 통상 60 ~ 90℃ 에서 30 분 ~ 24 시간 정도 실시한다.
- [0063] 이상의 제조 방법 2 에 의해 본 발명에 사용하는 나노 시트화 층상 티탄산을 얻을 수 있다.
- [0064] 본 발명에 사용하는 나노 시트화 층상 티탄산의 형상은 판상 또는 박편상 (인편상) 이고, 통상 평균 두께가 0.5 nm ~ 20 μ m, 바람직하게는 1nm ~ 10 μ m, 평균 장경 (長徑) 이 통상 0.1 ~ 100 μ m, 바람직하게는 1 ~ 50 μ m 이다.
- [0065] 본 발명의 제 2 국면에 따른 나노 시트화 층상 티탄산은 본 발명의 제 1 국면에서의 나노 시트화 층상 티탄산과 마찬가지로, 층상 티탄산염을 원료로서 사용하여 제조할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 제 1 국면과 동일하게 하여 상기 일반식으로 표시되는 층상 티탄산염을 산 또는 온수로 처리한 후, 층간 팽윤 작용을 갖는 유기 염기성 화합물 대신에 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물 또는 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물을 작용시키거나, 또는 층간 팽윤 작용을 갖는 염기성 화합물을 작용시킨 후, 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물 또는 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물을 작용시키면 된다.
- [0066] 또, 유기 염기성 화합물을 작용시킬 때, 이들 화합물을 동시에 작용시켜 유기 염기성 화합물과 이들 화합물을 동시에 층간에 삽입해도 된다. 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물 및 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물에 대해서는 나중에 상세하게 설명한다.
- [0067] 본 발명의 제 2 국면에 있어서, 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물 및 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질

소 함유 헤테로고리 화합물의 양은 층상 티탄산염의 이온 교환 용량의 1 ~ 200 당량%, 바람직하게는 5 ~ 100 당량% 로 하는 것이 좋다.

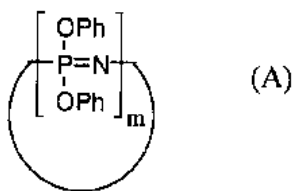
[0068] 이들 화합물은 목적에 따라 1 종류 또는 수 종류를 혼합하여 사용해도 된다.

[0069] 본 발명의 제 3 국면에 따른 난연성 수지 조성물에 있어서, 제 1 국면 및 제 2 국면의 나노 시트화 층상 티탄산의 배합량은 수지 종류에 따라 변화하는데, 일반적으로 수지 100 중량부에 대해서 0.5 ~ 50 중량부 사용할 수 있고, 바람직하게는 1 ~ 20 중량부이다.

[0070] 본 발명에 사용되는 난연제로는 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물, 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물, 또는 할로젠을 함유하지 않는 유기계 또는 무기계의 난연제를 들 수 있다.

[0071] 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물로는 특별히 한정되지 않지만, 알킬옥시기로 치환된 포스파젠 화합물 및 그 가교물이 바람직하다. 예를 들면, 일반식 (A) 로 나타나는 고리상 폐녹시포스파젠 화합물, 또는 일반식 (B) 로 나타나는 직쇄 또는 분기상 폐녹시포스파젠 화합물이 예시된다.

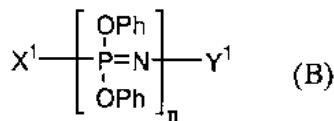
[0072] [화학식 1]



[0073]

[0074] (식 중, m 은 3 ~ 25 의 정수를, Ph 는 페닐기를 나타낸다)

[0075] [화학식 2]

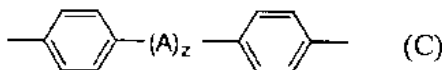


[0076]

[0077] (식 중, X¹ 은 기-N=P(OPh)₃ 또는 기-N=P(O)OPh 를 나타내고, Y¹ 은 기-N=P(OPh)₄ 또는 기-N=P(O)OPh₂ 를 나타내고, n 은 3 ~ 1000 의 정수를, Ph 는 페닐기를 나타낸다)

[0078] 또, 상기 일반식 (A) 또는 (B) 의 화합물이 o-페닐렌기, m-페닐렌기, p-페닐렌기, 및 일반식 (C) 로 표시되는 비스페닐렌기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 가교기에 의해 가교되어 있는 가교 폐녹시포스파젠 화합물도 바람직한 화합물로서 사용할 수 있다.

[0079] [화학식 3]



[0080]

[0081] (식 중, A 는 -C(CH₃)₂-, -SO₂-, -S- 또는 -O- 를 나타내고, z 는 0 또는 1 을 나타낸다)

[0082] 또, 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물로는, 예를 들면 멜라민, 메틸올멜라민류 등의 멜라민 유도체, 시아놀산, 메틸시아놀레이트, 디에틸시아놀레이트, 트리메틸시아놀레이트, 트리에틸시아놀레이트, 이소시아놀산, N,N'-디에틸이소시아놀레이트, 트리스메틸이소시아놀레이트, 트리스에틸이소시아놀레이트, 비스(2-카르복시에틸)이소시아놀레이트, 1,3,5-트리스(2-카르복시에틸)이소시아놀레이트, 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아놀레이트 등의 시아놀산, 이소시아놀산 또는 그 유도체, 멜라민이소시아놀레이트 등의 멜라민 (유도체) 과 (이소)시아놀산 (유도체) 의 염, 테트라졸구아니딘염, 테트라졸피페라진염, 테트라졸암모늄염 등의 테트라졸아민염류, 또 테트라졸나트륨염, 테트라졸망간염 등의 테트라졸 금속염류 등의 테트라졸 화합물, 예를 들면 5,5'-비스테트라졸 2구아니딘염, 5,5'-비스테트라졸 2암모늄염, 5,5'-비스테트라졸 2아미노구아니딘염,

5,5'-비스테트라졸피페라진염 등을 들 수 있다.

- [0083] 그 사용량은 수지 100 중량부에 대해서 0.5 ~ 10 중량부이며, 바람직하게는 1 ~ 7 중량부이다.
- [0084] 이들 난연제는 목적에 따라 1 종류 또는 수 종류를 혼합하여 사용해도 된다.
- [0085] 또, 상기 난연제 외에, 할로젠을 함유하지 않는 유기계 및 무기계 난연제도 사용할 수 있다.
- [0086] 유기계 난연제로는, 예를 들면 트리메틸포스페이트, 트리부틸포스페이트, 트리(2-에틸헥실)포스페이트, 트리부톡시에틸포스페이트, 모노이소데실포스페이트, 2-아크틸로일옥시에틸 에시드 포스페이트 등의 지방족계 인산 에스테르류, 트리페닐포스페이트, 트리크레질포스페이트, 트리자일레닐포스페이트, 트리스(페닐페닐)포스페이트, 트리나프틸포스페이트, 크레질디페닐포스페이트, 자일레닐디페닐포스페이트, 디페닐-2-메타크틸로일옥시에틸포스페이트 등의 방향족계 인산 에스테르류, 레졸시놀·비스(디페닐포스페이트), 레졸시놀·비스(디자일레닐포스페이트), 레졸시놀·비스(디크레질포스페이트), 하이드로퀴논·비스(디자일레닐포스페이트), 비스페놀 A·비스(디페닐포스페이트) 등의 방향족 비스(인산 에스테르)류, 및 이들의 폴리머인 폴리 방향족 비스(인산 에스테르)류 등의 인산 에스테르 유도체 등을 들 수 있다.
- [0087] 또, 무기계 난연제로는, 예를 들면 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄, 산화 몰리브덴, 탈크, 나아가서는 수화 알루미늄, 카올린·클레이, 붕산 아연 등의 함유 무기 화합물, 나아가서는 Al, Fe, Cu 등의 나노메탈 등을 들 수 있다.
- [0088] 그 사용량은 수지 100 중량부에 대해서 0.05 ~ 50 중량부이며, 바람직하게는 0.1 ~ 10 중량부이다. 이들 난연제는 목적에 따라 1 종류 또는 수 종류를 혼합하여 사용해도 된다.
- [0089] 상기 난연제 중, 할로젠을 함유하지 않는 포스파젠 화합물, 및 할로젠을 함유하지 않는 난연성 질소 함유 헤테로고리 화합물은 본 발명의 제 2 국면에서의 나노 시트화 층상 티탄산의 층간에 삽입하여 사용할 수도 있다.
- [0090] 본 발명에 사용되는 나노 시트화 층상 티탄산의 수지 조성물 중에서의 어스펙트비는 직접 측정이 매우 곤란하지만, 예를 들면 특허 문헌 9 에서 개시되어 있는 방법으로 타당성이 높은 값을 구할 수 있다.
- [0091] 즉, 나노 시트화 층상 티탄산의 어스펙트비 (Z) 는 $Z=L/a$ 인 관계로 나타난다 [L 은 용매 중, 동적 광산란법에 의해 구한 입경이고, a 는 층상 티탄산염의 단위 두께이다 (단위 두께 a 는 분말 X 선 회절법 등에 의해 층상 티탄산염 단독의 측정으로 구해진다).]. 단, $Z=L/a$ 에 있어서, 조성물의 분말 X 선 회절로부터 얻어진 면간격 d 가 존재하고, $a < d$ 인 관계를 만족한다. 여기에서, d-a 의 값이 조성물 중의 수지 1 개 사슬의 폭 이상이면, 수지 조성물 중에 있어서, 나노 시트화 층상 티탄산의 층간에 수지가 삽입되어 있게 되고, 따라서 나노 시트화 층상 티탄산의 두께는 단위 두께 a 가 되어 있는 것은 명확하다. 또, 동적 광산란에서 사용한 용매와 동종의 용매로 충분히 팽윤시켜 수지에 복합시키는 경우를 생각하면, 수지 중에서의 나노 시트화 층상 티탄산의 입경은 용매 중의 그것과 상당히 가깝다고 생각할 수 있다. 상기 2 점에서, 이 어스펙트비의 정의는 비교적 타당성이 높은 것으로 생각된다. 본 발명에 있어서, 어스펙트비 및 입경은 상기에서 정의한 것을 의미한다.
- [0092] 본 발명에서 사용되는 수지로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 열경화성 수지로는 비스페놀 A 형 에폭시 수지·비스페놀 F 형 에폭시 수지·비스페놀 S 형 에폭시 수지·페놀노볼락형 에폭시 수지·크레졸 노볼락형 에폭시 수지·나프탈렌형 에폭시 수지·비페닐형 에폭시 수지·방향족 아민 및 복소환식 염기로부터의 N-글리시딜 화합물 및 글리시딜아민형 에폭시 수지 등을 들 수 있는 것 외에, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지·페놀 수지·폴리우레탄 수지·폴리이미드 수지 등을 들 수 있는데, 공지된 것이면 어느 것이라도 된다.
- [0093] 열가소성 수지로는 폴리올레핀·폴리에스테르·폴리카보네이트·폴리메타크릴산 메틸이나 폴리에테르에테르케톤·액정 폴리머 등의 엔지니어링 플라스틱도 들 수 있다.
- [0094] 최근 특히 주목받고 있는 생분해성 수지나, 난연성의 면에서 특히 주목받고 있는 고무류에 대해서도 본 발명의 나노 시트화 층상 티탄산은 유효하고, 폴리젯산·폴리부틸렌숙시네이트·폴리비닐알코올 등의 생분해성 수지, 천연 고무·부타디엔 고무·NBR·SBR 등의 고무류 등을 예시할 수 있다.
- [0095] 본 발명의 난연성 열경화성 수지 조성물은 열경화성 수지, 나노 시트화 층상 티탄산에 필요하면 유기계 및 무기계 난연제를 첨가하고, 뱀버리 믹서, 니더, 믹싱 롤 등의 혼련기를 사용하여 혼합 및 혼련한 후, 필요하면 경화제나 경화 촉진제를 넣고 혼합·탈포하고 금형 중에 흘려 넣어 경화 성형을 실시하거나, 또는 경화 도중에 가열 프레스를 실시하여 성형한다. 또는 이들 작업을 열경화성 수지를 유기 용제에 녹인 용액으로 실시하여 불화

수지 시트 상에서 캐스트 필름으로 해도 된다.

- [0096] 본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물은 열가소성 수지에 소정량의 나노 시트화 층상 티탄산 및 필요에 따라 수지 첨가제를 공지된 수단에 따라 혼합, 또는 혼련함으로써 제조할 수 있다. 예를 들면, 분말, 비즈, 플레이크 또는 펠렛상의 각 성분을 필요에 따라 믹서나 텀블러로 혼합한 후, 1 축 압출기, 2 축 압출기 등의 압출기, 뱅버리 믹서, 니더, 믹싱 롤 등의 혼련기를 사용하여 혼합 및 혼련함으로써, 본 발명의 난연성 수지 조성물을 얻을 수 있다. 이와 같이 하여 얻어지는 수지 조성물을 분쇄기나 펠레타이저로 펠릿화하고, 사출 성형이나 압출 성형 등의 공지된 성형 수단에 따라 필름, 튜브, 시트, 각종 성형품 등의 임의의 형상으로 가공할 수 있다. 또, 나노 시트화 층상 티탄산을 고농도로 함유한 마스터 배치를 제작하고, 사출 성형이나 압출 성형 등에 의해 성형 가공하는 단계에서, 마스터 배치의 수지와 동종 또는 이종(異種)의 수지로 희석 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0097] 본 발명의 난연성 수지 조성물은 사출 성형이나 압출 성형 등의 방법에 의해 각종 성형품, 필름, 섬유, 시트 등으로서 사용할 수 있고, 필름으로는 미연신, 1 축 연신, 2 축 연신 등의 각종 필름으로서, 섬유로는 미연신사, 연신사 등의 각종 섬유로서 이용할 수 있다. 또는, 이들은 전기·전자 부품, 건축 부재, 자동차 부품, 일용품 등 각종 용도에 이용할 수 있다.
- [0098] 본 발명의 난연성 수지 조성물은 공지된 발포 방법을 사용하여 발포체로 할 수 있다. 또, 본 발명의 수지 조성물에는 필요에 따라 항산화제·광안정제·대전 방지제·가공 보조제 등을 배합할 수 있다.

실시예

- [0099] 다음으로 합성예, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명의 나노 시트화 층상 티탄산이 배합된 난연성 수지 조성물 및 그 제조 방법에 대해 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 합성예나 실시예에 한정되는 것은 아니다. 이하에 나타내는 % 및 부는 특별히 언급하지 않는 한 중량 기준이다.
- [0100] <층상 티탄산염의 합성>
- [0101] (합성예 1)
- [0102] 탄산 칼륨 27.64g, 탄산 리튬 4.91g, 이산화 티탄 69.23g 및 염화 칼륨 74.56g 을 건식으로 분쇄 혼합한 원료를 1100℃ 에서 4 시간 소성하였다. 소성 후의 시료를 10kg 의 순수에 담귀 20 시간 교반한 후에 분리, 수세한 것을 110℃ 에서 건조시켰다. 얻어진 백색 분말은 층상 티탄산염 $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ 이며, 평균 장경 44μm, 면간격(단위 두께) a 는 0.778nm 이었다.
- [0103] (합성예 2)
- [0104] 합성예 1 에서 얻어진 층상 티탄산염의 10.9% 물 슬러리 79.2 리터를 조제하고, 10% 황산 수용액 4.7kg 을 첨가하여 2 시간 교반하고, 슬러리의 pH 를 7.0 으로 조제하였다. 분리, 수세한 것을 110℃ 에서 건조시킨 후, 600℃ 에서 12 시간 소성하였다. 얻어진 백색 분말은 층상 티탄산염 $K_{0.6}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_{3.9}$ 이고, 평균 장경 44μm, 면간격(단위 두께) a 는 0.776nm 이었다.
- [0105] (합성예 3)
- [0106] 탄산 칼륨 27.64g, 탄산 리튬 4.91g, 이산화 티탄 69.23g 을 건식으로 분쇄 혼합한 원료를 950℃ 에서 4 시간 소성하였다. 소성 후의 시료를 10kg 의 순수에 담귀 20 시간 교반한 후에 분리, 수세한 것을 110℃ 에서 건조시켰다. 얻어진 백색 분말은 층상 티탄산염 $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ 이고, 평균 장경 9μm, 면간격(단위 두께) a 는 0.777nm 이었다.
- [0107] (합성예 4)
- [0108] 탄산 세슘 88.84g, 이산화 티탄 69.23g 을 건식으로 분쇄 혼합한 원료를 800℃ 에서 40 시간 소성하였다. 소성 후의 시료를 10kg 의 탈이온수에 담귀 20 시간 교반한 후에 분리, 수세한 것을 110℃ 에서 건조시켰다. 얻어진 백색 분말은 층상 티탄산염 $Cs_{0.7}Ti_{1.83}O_4$ 이고, 평균 장경 1μm, 면간격(단위 두께) a 는 0.937nm 이었다.
- [0109] <나노 시트화 층상 티탄산의 합성>

- [0110] (합성예 5)
- [0111] 35% 염산 80g 을 탈이온수 8kg 으로 희석한 후, 12-아미노도데칸산 83g 을 첨가하여 용해하였다. 또한 합성예 1 의 층상 티탄산염 130g 을 첨가하고, 80℃ 에서 1 시간 반응시킨 후, 흡인 여과로 분리하였다. 열수로 세정한 후, 공기 중 40℃ 에서 건조시켰다. 또한, 감압 하 160℃ 에서 12 시간 건조시키고, 평균 장경 L 이 42 μ m 인 나노 시트화 층상 티탄산을 얻었다. 수지 조성물 중에서의 어스펙트비 Z ($=L/a$) 는 53985 가 된다.
- [0112] (합성예 6)
- [0113] 35% 염산 8.0g 을 탈이온수 800g 으로 희석한 후, 옥타데실아민 21g 을 첨가하여 용해하였다. 또한 합성예 1 의 층상 티탄산염 13g 을 첨가하고, 80℃ 에서 1 시간 반응시킨 후, 흡인 여과로 분리하였다. 물과 메탄올의 혼합액으로 충분히 세정한 후, 공기 중 40℃ 에서 건조시켰다. 또한, 감압 하 160℃ 에서 12 시간 건조시켜 평균 장경 L 이 41 μ m 인 나노 시트화 층상 티탄산을 얻었다. 수지 조성물 중에서의 어스펙트비 Z ($=L/a$) 는 52699 가 된다.
- [0114] (합성예 7)
- [0115] 합성예 1 의 층상 티탄산염 130g 을 1.75% 염산 5kg 에 분산 교반하고, 분리, 수세를 3 회 반복하여 K 이온과 Li 이온을 수소 이온 또는 히드로늄 이온으로 교환한 층상 티탄산으로 하였다. 이 층상 티탄산 50g 을 추가로 탈이온수 4kg 에 분산하고, 80℃ 로 가열 교반하면서, 비스(폴리옥시에틸렌)아자유 알킬아민 131g 을 탈이온수/이소프로판올 혼합액 500g 에 용해시킨 것을 첨가하였다. 1 시간 가열 교반을 계속한 후, 여과하여 수득하였다. 80℃ 의 탈이온수/이소프로판올 혼합액으로 충분히 세정한 후, 공기 중 40℃ 에서 건조시켰다. 또한, 감압 하에 160℃ 에서 12 시간 건조시켜 평균 장경 L 이 42 μ m 인 나노 시트화 층상 티탄산을 얻었다. 수지 조성물 중에서의 어스펙트비 Z ($=L/a$) 는 54123 이 된다.
- [0116] (합성예 8)
- [0117] 합성예 1 의 층상 티탄산염을 사용하고, 합성예 7 과 동일한 방법으로 디메틸디스테아릴암모늄염으로 처리한 평균 장경 L 이 42 μ m 인 나노 시트화 층상 티탄산을 얻었다. 수지 조성물 중에서의 어스펙트비 Z ($=L/a$) 는 54123 이 된다.
- [0118] (합성예 9)
- [0119] 합성예 2 의 층상 티탄산염을 사용하고, 합성예 7 과 동일한 방법으로 도데실메틸비스히드록시에틸암모늄염으로 처리한 평균 장경 L 이 41 μ m 인 나노 시트화 층상 티탄산을 얻었다. 수지 조성물 중에서의 어스펙트비 Z ($=L/a$) 는 52835 가 된다.
- [0120] (합성예 10)
- [0121] 합성예 3 의 층상 티탄산염 130g 을 1.75% 염산 5kg 에 분산 교반하고, 분리, 수세를 3 회 반복하여 K 이온과 Li 이온을 수소 이온 또는 히드로늄 이온으로 교환한 층상 티탄산으로 하였다. 이 층상 티탄산 18g 을 600g 의 물에 분산하고, 0.6% 의 3-메톡시프로필아민 수용액 285g 을 교반하면서 첨가하여 1 시간 교반하였다. 이어서, 교반하면서 고리상 폐녹시포스포젠인 1,1,3,3,6,6-폐녹시-1,3,6-트리아자-2,3,5-트리포스포닐의 염산염 70g 을 첨가하였다. 1 시간 교반을 계속한 후, 여과하여 수득하였다. 열수 800g 으로 3 회 세정 후, 공기 중 40℃ 에서 건조시켰다. 또한, 감압 하에 160℃ 에서 12 시간 건조시켜 평균 장경 L 이 9 μ m 인 나노 시트화 층상 티탄산을 얻었다. TG/DTA 에서의 열분해 감량 및 형광 X 선에서의 인 함량 분석에 의해 층상 티탄산염의 이온 교환 용량에 대해서 3-메톡시프로필아민이 18.2 당량%, 1,1,3,3,6,6-폐녹시-1,3,6-트리아자-2,3,5-트리포스포닐이 7.9 당량% 층간에 삽입된 나노 시트화 층상 티탄산이었다. 수지 조성물 중에서의 어스펙트비 Z ($=L/a$) 는 11583 이 된다.
- [0122] (합성예 11)
- [0123] 합성예 4 의 층상 티탄산염 130g 을 1.75% 염산 5kg 에 분산 교반하고, 분리, 수세를 3 회 반복하여 Cs 이온을 수소 이온 또는 히드로늄 이온으로 교환한 층상 티탄산으로 하였다. 이 층상 티탄산 18g 을 600g 의 물에 분산하고, 0.6% 의 3-메톡시프로필아민 수용액 285g 을 교반하면서 첨가하여 1 시간 교반하였다. 이어서, 교반하면서 시아놀산 펄라민 90g 을 첨가하였다. 1 시간 교반을 계속한 후, 여과하여 수득하였다. 열수 800g 으로 3 회 세정 후, 공기 중 40℃ 에서 건조시켰다. 또한 감압 하에 160℃ 에서 12 시간 건조시켜 평균 장경 L 이 1 μ m 인 나노 시트화 층상 티탄산을 얻었다. TG/DTA 에서의 열분해 감량 및 여과액의 GC 분석

에 의해 층상 티탄산염의 이온 교환 용량에 대하여 3-메톡시프로필아민이 21.1 당량%, 시아놀산 멜라민이 6.5 당량% 층간에 삽입된 나노 시트화 층상 티탄산이었다. 수지 조성물 중에서의 어스펙트비 $Z (=L/a)$ 는 1067 이 된다.

[0124] (합성예 12)

[0125] 합성예 3 의 층상 티탄산염 130g 을 1.75% 염산 5kg 에 분산 교반하고, 분리, 수세를 3 회 반복하여 K 이온과 Li 이온을 수소 이온 또는 히드로늄 이온으로 교환한 층상 티탄산으로 하였다. 이 층상 티탄산 50g 을 2kg 의 물에 분산하고, 80℃ 에서 가열 교반하면서 고리상 폐녹시포스파젠인 1,1,3,3,6,6-페녹시-1,3,6-트리아자-2,3,5-트리포스포닐의 염산염 190g 을 첨가하였다. 1 시간 교반을 계속한 후, 여과하여 수득하였다. 열 수 800g 으로 3 회 세정한 후, 공기 중 40℃ 에서 건조시켰다. 또한, 감압 하에 160℃ 에서 12 시간 건조시켜 평균 장경 L 이 $9\mu m$ 인 나노 시트화 층상 티탄산을 얻었다. 형광 X 선에서의 인 함량 분석에 의해 층상 티탄산염의 이온 교환 용량에 대해서 1,1,3,3,6,6-페녹시-1,3,6-트리아자-2,3,5-트리포스포닐이 5.4 당량% 층간에 삽입된 나노 시트화 층상 티탄산이었다. 수지 조성물 중에서의 어스펙트비 $Z (=L/a)$ 는 11583 이 된다.

[0126] [열경화성 수지 조성물]

[0127] (실시예 1)

[0128] 가장 일반적인 열경화성 수지인 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (에피코트 828 : 재팬에폭시레진 (주) 제조) 30g 을 100ml 의 교반조에 넣어 합성예 5 의 나노 시트화 층상 티탄산을 수지 100 부에 대해서 20 부 넣어 110℃ 에서 1 시간 교반한 후, N,N-디메틸벤질아민 5 부를 넣어 과도하게 겔화가 진행된 후, 형틀에 넣어 100℃ 에서 1 시간 및 150℃ 에서 5 시간에 걸쳐 경화시켜 두께 1/16 인치, 길이 5 인치, 폭 0.5 인치의 UL94 시험법에 기재된 시험편을 제작하여 UL94 시험법에 따라 난연성 시험을 실시하였다. 또, 불길 번짐 방지에 중요한 드립 낙하의 유무를 시험편의 바로 밑 20cm 되는 곳에 외과용 면을 두어 연소 탈락물에 의해 외과용 면이 발화되는지 (내드립성) 를 육안으로 관찰함으로써 실시하였다. 그 결과 UL94 의 난연성은 V-0 으로 연소 탈락물에 의한 외과용 면의 발화는 볼 수 없었다. 또, 동 수지 조성물의 X 선 회절 측정으로부터 나노 시트화 층상 티탄산의 면간격이 넓어지고 있는 것을 확인하였다.

[0129] (실시예 2)

[0130] 가장 일반적인 열경화성 수지인 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (에피코트 828 : 재팬에폭시레진 (주) 제조) 30g 을 100ml 의 교반조에 넣어 합성예 6 의 나노 시트화 층상 티탄산을 수지 100 부에 대해서 5 부, 및 가교 폐녹시포스파젠 올리고머 (SPB-100 : 오즈카 화학 (주) 제조) 1 부를 첨가하여 110℃ 에서 1 시간 교반한 후, N,N-디메틸벤질아민 5 부를 넣어 과도하게 겔화가 진행된 후, 형틀에 넣어 100℃ 에서 1 시간 및 150℃ 에서 5 시간에 걸쳐 경화시켜 UL94 시험법에 기재된 시험편을 제작하여 UL94 시험법에 따라 난연성 시험을 실시하였다. 또, 불길 번짐 방지에 중요한 드립 낙하의 유무를 시험편의 바로 밑 20cm 되는 곳에 외과용 면을 두어 연소 탈락물에 의해 외과용 면이 발화되는지 (내드립성) 를 육안으로 관찰함으로써 실시하였다. 그 결과 UL94 의 난연성은 V-0 으로 연소 탈락물에 의한 외과용 면의 발화는 볼 수 없었다. 또, 동 수지 조성물의 X 선 회절 측정으로부터 나노 시트화 층상 티탄산의 면간격이 넓어지고 있는 것을 확인하였다.

[0131] (실시예 3 ~ 14)

[0132] 실시예 1 과 동일하게 하여 에폭시 수지 100 부에 대해서 첨가하는 나노 시트화 층상 티탄산의 종류와 비율, 및 동시에 첨가하는 난연제의 종류와 양을 변화시킨 경우의 UL94 시험법에 있어서의 난연성 시험 및 내드립성 시험의 결과를 표 1 에 나타낸다. 또, 동시에 실시예 1, 2 의 결과도 함께 표 1 에 나타낸다. 또, 동 수지 조성물의 X 선 회절 측정으로부터 어느 수지 조성물에 있어도 나노 시트화 층상 티탄산의 면간격이 넓어지고 있는 것을 확인하였다.

표 1

[0133]

내드립성의 평가: ○는 발화되지 않음. ×는 발화					
	나노 시트화 층상 티탄산		동시에 첨가한 난연제의 종류 및 양	난연성 (UL94)	내드립성
	종류	첨가량			
실시예1	합성예5	20부	없음	V-0	○
실시예2	합성예6	5부	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(1부)	V-0	○
실시예3	합성예6	20부	없음	V-0	○

실시예4	합성예7	20부	없음	V-0	○
실시예5	합성예10	5부	없음	V-0	○
실시예6	합성예11	5부	없음	V-0	○
실시예7	합성예5	3부	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(1부)	V-0	○
실시예8	합성예5	10부	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(0.5부)	V-0	○
실시예9	합성예6	3부	가교축합인산디페닐에스테르(1부)	V-0	○
실시예10	합성예5	5부	이소시아놀산 멜라민(5부)	V-0	○
실시예11	합성예6	3부	수산화 마그네슘(20부)	V-0	○
실시예12	합성예5	3부	수산화 알루미늄(20부)	V-0	○
실시예13	합성예5	3부	미립자 실리카(20부)	V-0	○
실시예14	합성예6	5부	실리콘 중합체(20부)	V-0	○

[0134] (실시예 15)

[0135] 폴리피로멜리트아민산 (폴리이미드의 전구체) 10g 과 디메틸아세토아미드 100ml 를 300ml 의 교반조에 넣어 합성예 5 의 나노 시트화 층상 티탄산을 수지 100 부에 대해서 5 부 넣어 실온에서 12 시간 교반한 후, 불화 수지 형틀 시트 상에서 질소 기류 하 150℃ 에서 12 시간 및 300℃ 에서 5 시간에 걸쳐 경화시켜 UL94 시험법에 기재된 시험편을 제작하여 UL94 시험법에 따라 난연성 시험을 실시하였다. 또, 불길 번짐 방지에 중요한 드립 낙하의 유무를 시험편의 바로 밑 20cm 되는 곳에 외과용 면을 두어 연소 탈락물에 의해 외과용 면이 발화되는지 (내드립성) 를 육안으로 관찰함으로써 실시하였다. 그 결과 UL94 의 난연성은 V-0 으로 연소 탈락물에 의한 외과용 면의 발화는 볼 수 없었다. 또, 동 수지 조성물의 X 선 회절 측정으로부터 나노 시트화 층상 티탄산의 면간격이 넓어지고 있는 것을 확인하였다.

[0136] (비교예 1)

[0137] Na-몬모릴로나이트 (쿠니피아 F ; 쿠니미네 공업 (주) 제조) 80g 을 80℃ 의 탈이온수 5L 에 분산하였다. 12-아미노도데칸산 28.5g, 및 진한 염산 1mL 를 80℃ 의 탈이온수 2L 에 용해하고, 이 용액을 교반한 상기 몬모릴로나이트 분산액에 첨가하였다. 얻어진 침전물을 여과하고, 80℃ 의 탈이온수 2L 로 3 회 세정한 후, 공기 중 40℃ 에서 건조시켰다. 또한, 감압 하 110℃ 에서 12 시간 건조시켜 12-아미노도데칸산으로 유기화된 몬모릴로나이트를 얻었다.

[0138] 실시예 1 에서 사용한 나노 시트화 층상 티탄산 대신에, 상기 유기화 몬모릴로나이트를 사용하여 에폭시 수지 조성물에 있어서와 같은 시험을 실시한 경우의 UL94 시험법에 있어서의 난연성 시험 및 내드립성 시험의 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0139] (비교예 2 ~ 6)

[0140] 비교예 1 과 동일한 방법으로 합성한 각종 유기화 처리 몬모릴로나이트를 사용하여 에폭시 수지 조성물에 있어서와 같은 시험을 실시한 경우의 UL94 시험법에 있어서의 난연성 시험 및 내드립성 시험의 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

[0141]

내드립성의 평가: ○는 발화되지 않음. ×는 발화					
	유기화 처리 몬모릴로나이트		동시에 첨가한 난연제의 종류 및 양	난연성 (UL94)	내드립성
	층간 유기종	첨가량			
비교예1	12아미노도데칸산	20부	없음	연소	×
비교예2	12아미노도데칸산	3부	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(1부)	V-2	×
비교예3	옥타데실아민	5부	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(1부)	V-2	×
비교예4	비스(폴리옥시에틸렌)아자유 알킬아민	5부	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(1부)	연소	×
비교예5	옥타데실아민	3부	수산화 마그네슘(20부)	V-2	×
비교예6	12아미노도데칸산	3부	수산화 알루미늄(20부)	V-2	×
비교예7	12아미노도데칸산	3부	미립자 실리카(20부)	연소	×

[0142] [열가소성 수지 조성물]

[0143] (실시예 16)

[0144] 폴리프로필렌 수지 100 부에 대해서 합성에 6 의 나노 시트화 층상 티탄산 5 부 및 가교 폐녹시포스파젠 올리고머 (SPB-100 : 오즈카 화학 (주) 제조) 1 부를 첨가하여 라보플라스트밀 (도요 세이키(東洋精機) (주) 제조) 로 혼련하였다. 혼련 조건은 230℃, 60rpm, 5 분간으로 하였다. 수득한 수지 조성물을 분쇄하고, 사출 성형기 (상품명 미니매트 M26, 스미토모 주키(住友重機) (주) 제조, 실린더 온도 240℃, 금형 온도 50℃) 로 UL94 시험법에 있어서의 난연성 시험편을 제작하여 UL94 시험법에 따라 난연성 시험을 실시하였다. 이 경우에도, 불길 번짐 방지에 중요한 드립 낙하의 유무를 실시예 1 과 동일한 방법에 따라 실시하였다. 그 결과 UL94 의 난연성은 V-0 으로 연소 탈락물에 의한 외과용 면의 발화는 볼 수 없었다. 또, 동 수지 조성물의 X 선 회절 측정으로부터 나노 시트화 층상 티탄산의 면간격이 넓어지고 있는 것을 확인하였다.

[0145] (실시예 17)

[0146] 폴리페닐렌술폰아이트 수지 100 부에 대하여 합성에 8 의 나노 시트화 층상 티탄산 5 부 및 가교 폐녹시포스파젠 올리고머 (SPB-100 : 오즈카 화학 (주) 제조) 1 부를 첨가하여 라보플라스트밀 (도요 세이키 (주) 제조) 로 혼련하였다. 혼련 조건은 290℃, 60rpm, 5 분간으로 하였다. 수득한 수지 조성물을 분쇄하고, 사출 성형기 (상품명 미니매트 M26, 스미토모 주키 (주) 제조, 실린더 온도 300℃, 금형 온도 110℃) 로 UL94 시험법에 있어서의 난연성 시험편을 제작하여 UL94 시험법에 따라 난연성 시험을 실시하였다. 이 경우에도, 불길 번짐 방지에 중요한 드립 낙하의 유무를 실시예 1 과 동일한 방법에 따라 실시하였다. 그 결과 UL94 의 난연성은 V-0 으로 연소 탈락물에 의한 외과용 면의 발화는 볼 수 없었다. 또, 동 수지 조성물의 X 선 회절 측정으로부터 나노 시트화 층상 티탄산의 면간격이 넓어지고 있는 것을 확인하였다.

[0147] (실시예 18 ~ 22)

[0148] 실시예 16 과 동일하게 하여 여러 가지의 수지 종류에 있어서, 첨가하는 나노 시트화 층상 티탄산의 비율은 수지 100 부에 대해서 5 부로 고정화하고, 그 종류 및 동시에 첨가하는 난연제의 종류와 양을 변화시킨 경우의 UL94 시험법에 있어서의 난연성 시험 및 내드립성 시험의 결과를 표 3 에 나타낸다. 또, 동 수지 조성물의 X 선 회절 측정으로부터 어느 수지 조성물에 있어서도 나노 시트화 층상 티탄산의 면간격이 넓어지고 있는 것을 확인하였다.

표 3

[0149]

내드립성의 평가: ○는 발화되지 않음. ×는 발화					
	수지종	나노시트화 층상 티탄산	동시에 첨가한 난연제의 종류 및 양	난연성 (UL94)	내드립성
실시예18	폴리젯산	합성예9	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(5부)	V-0	○
실시예19	폴리프로필렌	합성예8	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(5부)	V-0	○
실시예20	PBT	합성예6	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(5부)	V-0	○
실시예21	6나일론	합성예5	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(5부)	V-0	○
실시예22	NBR	합성예8	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(5부)	V-0	○

[0150] (비교예 7 ~ 11)

[0151] 비교예 1 과 동일한 방법으로 합성한 각종 유기화 처리 몬모릴로나이트를 사용하여 첨가하는 양을 수지에 대해서 5 부로 고정하고, 동일한 시험을 실시한 경우의 UL94 시험법에 있어서의 난연성 시험 및 내드립성 시험의 결과를 표 4 에 나타낸다.

표 4

[0152]

내드립성의 평가: ○는 발화되지 않음. ×는 발화					
	수지종	충간유기종	동시에 첨가한 난연제의 종류 및 양	난연성 (UL94)	내드립성
비교예7	폴리젯산	도데실메틸비스히드록 시에틸암모늄염	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(5부)	연소	×
비교예8	폴리프로필렌	디메틸디스테아릴암모 늄염	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(5부)	V-2	×
비교예9	PBT	옥타데실아민	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(5부)	연소	×

비교예10	6나일론	아미노도데칸산	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(5부)	V-2	×
비교예11	NBR	디메틸디스테아릴암모늄염	가교 폐녹시포스파젠 올리고머(5부)	V-2	×

[0153] 이들 결과로부터, 층상 규산염인 몬모릴로나이트와 비교하여 나노 시트화 층상 티탄산이 훨씬 높은 난연성을 나타내고 있다. 그 이유의 하나로 몬모릴로나이트의 어스펙트비가 최대로 100 ~ 500 정도인 것에 대해 층상 티탄산 시트는 50 ~ 100,000 이나 되어 그 가스 및 액체에 대한 배리어성이 훨씬 높은 경우가 있다. 또, 나노 시트화 층상 티탄산의 열확산율 및 열전도율이 층상 규산염의 절반 정도이므로, 필러가 갖는 단열성이 나노 시트화 층상 티탄산이 높은 것도 이유로서 예시된다.

[0154] [흡수율 시험]

[0155] 다음으로, 본 발명에 있어서의 나노 시트화 층상 티탄산을 배합한 수지에 대해 흡수율 시험을 실시하였다. 비교로는 몬모릴로나이트를 사용하였다. 나노 시트화 층상 티탄산 및 몬모릴로나이트 어느 것에 대해서도 12-아미노도데칸산의 층간 삽입물을 사용하였다. 또, 수지로는 상기와 동일한 에폭시 수지를 사용하고, 첨가량은 5 부로 하였다. 흡수율은 5cm × 5cm × 1mm 의 판상 샘플을 순수에 침지하고, 초기치에 대한 5 시간 후의 중량 변화율을 측정하여 흡수율로 하였다. 평가 결과를 표 5 에 나타낸다.

표 5

	에폭시 수지만	나노 시트화 층상 티탄산 에폭시 조성물	몬모릴로나이트에폭시조성물
흡수율(%)	2.08	1.04	3.02

[0157] 표 5 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 나노 시트화 층상 티탄산을 배합한 에폭시 수지 조성물은 에폭시 수지 단독 및 몬모릴로나이트를 배합한 에폭시 조성물에 비해 흡수율이 낮게 되어 있어, 본 발명의 나노 시트화 층상 티탄산을 배합한 에폭시 수지 조성물의 배리어성이 높은 것을 나타내고 있다. 이 높은 배리어성에 의해 상기 기술한 우수한 난연성 부여 효과가 얻어지는 것이라고 생각된다.

[0158] [필러의 열전도율의 평가]

[0159] 나노 시트화 층상 티탄산에 대해서는 열전도율을 측정할 수 없기 때문에, 대신에 층상 티탄산염의 열전도율 및 비교로서의 합성 층상 규산염(합성 마이카)의 열전도율을 측정하였다. 각각의 필러를 프레스하여 두께 1 mm, 직경 13mm 의 원반상 디스크로 하여 열전도율을 측정하였다. 측정 결과를 표 6 에 나타낸다.

표 6

열확산율	층상 티탄산염	합성 층상 규산염(합성 마이카)
열확산율(평면방향)[10 ⁻³ cm ² /s]	1.43	2.32
열전도율(두께방향)[W/m · K]	0.25	0.47

[0161] 표 6 에 나타내는 바와 같이, 층상 티탄산염은 합성 층상 규산염에 비해 열전도율이 낮게 되어 있어, 이 층상 티탄산염을 원료로서 사용한 본 발명의 나노 시트화 층상 티탄산도 열전도율이 낮다고 생각된다. 이 낮은 열전도율에 의해 단열성이 높아져 상기 기술한 우수한 난연성 부여 효과가 얻어지는 것으로 생각된다.

[0162] [기계적 강도 및 내열성의 평가]

[0163] 흡수율 시험으로 제작한 것과 동일한 수지 조성물을 제작하여 기계적 강도(굽힘 강도) 및 내열성(유리 전이점 Tg) 을 측정하였다. 측정 결과를 표 7 에 나타낸다.

표 7

	에폭시수지만	나노시트화 층상티탄산 에폭시조성물	몬모릴로나이트에폭시조 성물
굽힘 탄성률(GPa)	2.74	3.22	3.04
Tg(℃)	118	138	119

[0165] 표 7 로부터 명확한 바와 같이, 본 발명에 따라 나노 시트화 층상 티탄산을 배합한 에폭시 수지 조성물은 몬모릴로나이트를 배합한 에폭시 수지 조성물에 비해 기계적 강도가 우수하고, 내열성도 높게 되어 있는 것을 알 수 있다.