



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0020633
 (43) 공개일자 2009년02월26일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C01F 7/02</i> (2006.01) <i>C01F 7/18</i> (2006.01)
 <i>C08K 3/22</i> (2006.01) <i>C09K 21/02</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7030989</p> <p>(22) 출원일자 2008년12월19일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2008년12월19일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/IB2007/002314
 국제출원일자 2007년06월21일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2007/148226
 국제공개일자 2007년12월27일</p> <p>(30) 우선권주장
 60/815,426 2006년06월21일 미국(US)
 (뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인
 마르틴스베르크 게엠베하
 독일 데-50127 베르그하임 켈르너 스트라쎬 110</p> <p>(72) 발명자
 헤르비트 레네 가브리엘 에리히
 벨기에 4700 유펜 슈텐드리히 150
 푸에츠 노르베르트 빌헬름
 독일 50129 니데라우뎀 메멜러슈트라쎬 1
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 연속적인 건조 밀링을 포함하는 스프레이 건조에 의해 제조되는 열적으로 안정한 수산화알루미늄 입자 및 그 사용

(57) 요약

본 발명은 개선된 열적 안정성을 갖는 수산화알루미늄 난연재의 신규의 제조방법, 그로부터 제조된 수산화알루미늄 입자, 난연성 폴리머 조성물 내에서 그로부터 제조되는 수산화알루미늄 입자의 사용, 및 난연성 폴리머 조성물로부터 만들어지는 성형된 및/또는 압출된 물품에 관한 것이다.

(72) 발명자

하임 잉고 우베

독일 50226 프레헨 마린백 42

퇴트 빈프리트

독일 54597 슈테파인-아월 춤 킬렌베르크 15

리넥 다그마르

독일 50859 쾰른 푸호스백 36

켈러 볼커 에른스트 빌리

독일 50226 프레헨 발드슈트라쎄 2지

(30) 우선권주장

60/815,515 2006년06월21일 미국(US)

60/818,632 2006년07월05일 미국(US)

60/818,633 2006년07월05일 미국(US)

60/818,670 2006년07월05일 미국(US)

60/828,877 2006년10월10일 미국(US)

60/828,901 2006년10월10일 미국(US)

60/828,908 2006년10월10일 미국(US)

60/828,912 2006년10월10일 미국(US)

60/889,316 2007년02월12일 미국(US)

60/889,319 2007년02월12일 미국(US)

60/889,320 2007년02월12일 미국(US)

60/889,325 2007년02월12일 미국(US)

60/889,327 2007년02월12일 미국(US)

60/889,330 2007년02월12일 미국(US)

60/891,745 2007년02월27일 미국(US)

60/891,746 2007년02월27일 미국(US)

60/891,747 2007년02월27일 미국(US)

60/891,748 2007년02월27일 미국(US)

60/916,477 2007년05월07일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

a) 슬러리 및/또는 필터 케이크의 전체 중량에 기초하여 약 1 내지 약 85중량% 범위의 ATH를 포함하는 수산화알루미늄 슬러리 또는 필터 케이크를 스프레이 건조시켜 스프레이 건조된 수산화알루미늄 입자를 제조하는 단계; 및

b) 상기 스프레이 건조된 수산화알루미늄 입자를 건조 밀링하여 건조 밀링된 ATH 입자를 생성하는 단계를 포함하며,

상기 건조 밀링된 ATH 입자는 약 300 ~ 약 700 mm²/g의 V_{max}, 및/또는 약 0.09 ~ 약 0.33 μm의 r₅₀을 가지며, 또한 i) 약 0.5 ~ 약 2.5 μm의 d₅₀, ii) 건조 밀링된 ATH 입자의 총 중량에 기초하여 약 0.4 wt% 미만의 총 소다 함량, iii) ISO 787-5:1980에 의해 결정된 바와 같이 약 50 % 미만의 기름 흡수율; 및 iv) DIN-66132에 의해 결정된 바와 같이 약 1 ~ 약 15 m²/g의 비표면적 (BET) 과 같은 특징 중 하나 이상을 가지며, 수중의 ATH가 10 wt%인 물에서 측정된 건조 밀링된 ATH 입자의 전기 전도도가 약 200 μS/cm 미만인 건조 밀링된 ATH 입자의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 슬러리 또는 필터 케이크는 석출 및 여과를 통해 ATH 입자를 제조하는 단계를 수반하는 방법으로부터 얻어지는 건조 밀링된 ATH 입자의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 슬러리 또는 필터 케이크는 수산화알루미늄을 가성소다에 용해하여 알루미늄산나트륨액을 형성하는 단계; 알루미늄산나트륨용액을 여과하여 불순물을 제거하는 단계; 상기 알루미늄산나트륨액을 적절한 온도 및 농도로 냉각 및 회석하는 단계; 상기 알루미늄산나트륨용액에 ATH 시드 입자를 첨가하는 단계; 상기 용액으로부터 ATH 입자를 석출시켜 현탁액에 기초하여 약 80 ~ 약 160 g/l의 ATH를 포함하는 ATH 현탁액을 형성하는 단계; 상기 ATH 현탁액을 여과하여 필터 케이크를 형성하는 단계; 상기 필터 케이크가 스프레이 건조되기 전에 선택적으로 필터 케이크를 물로 한 번 이상 세척하는 단계를 포함하는 방법으로부터 얻어지는 건조 밀링된 ATH 입자의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 슬러리 또는 필터 케이크는 수산화알루미늄을 가성소다에 용해하여 알루미늄산나트륨액을 형성하는 단계; 알루미늄산나트륨용액을 여과하여 불순물을 제거하는 단계; 상기 알루미늄산나트륨액을 적절한 온도 및 농도로 냉각 및 회석하는 단계; 상기 알루미늄산나트륨용액에 ATH 시드 입자를 첨가하는 단계; 상기 용액으로부터 ATH 입자를 석출시켜 현탁액에 기초하여 약 80 ~ 약 160 g/l의 ATH를 포함하는 ATH 현탁액을 형성하는 단계; 상기 ATH 현탁액을 여과하여 필터 케이크를 형성하는 단계; 상기 필터 케이크가 재슬러리화되기 전에 선택적으로 필터 케이크를 물로 한 번 이상 세척하는 단계; 및 상기 필터 케이크를 재슬러리화하여 슬러리의 전체 중량에 기초하여 약 1 내지 약 85중량% 범위의 ATH 를 포함하는 슬러리를 형성하는 단계를 포함하는 방법으로부터 얻어지는 건조 밀링된 ATH 입자의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 슬러리 또는 필터 케이크 중의 ATH 입자의 BET는 a) 약 1.0 ~ 약 4.0 m²/g, 또는 b) 약 4.0 ~ 약 8.0 m²/g, 또는 c) 약 8.0 ~ 약 14.0 m²/g인 건조 밀링된 ATH 입자의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 슬러리 또는 필터 케이크 중의 ATH 입자의 d_{50} 은 약 1.5 ~ 약 3.5 μm 인 건조 밀링된 ATH 입자의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 슬러리 또는 필터 케이크는 모든 wt%가 슬러리 또는 필터 케이크의 총 중량에 기초하는 것이라 할 때 i) 약 1 ~ 약 85 wt%, ii) 약 25 ~ 약 70 wt%, iii) 약 55 ~ 약 65 wt%; 약 40 ~ 약 60 wt%, iv) 약 45 ~ 약 55 wt%, v) 약 25 ~ 약 50 wt%, 또는 vi) 약 30 ~ 약 45 wt%의 ATH 입자를 포함하는 건조 밀링된 ATH 입자의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 슬러리 또는 필터 케이크 중의 ATH 입자의 총 소다 함량은 슬러리 또는 필터 케이크 중의 ATH 입자에 기초 하여 약 0.2 wt% 미만인 건조 밀링된 ATH 입자의 제조방법.

청구항 9

제 1 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 슬러리 또는 필터 케이크 중의 ATH 입자의 가용성 소다 함량은 슬러리 또는 필터 케이크 중의 ATH 입자에 기초하여 약 0.1 wt% 미만인 건조 밀링된 ATH 입자의 제조방법.

청구항 10

제 1 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 슬러리 또는 필터 케이크 중의 ATH 입자의 불용성 소다 함량은 총 소다 함량의 약 70 ~ 약 99.8 %이며, 잔 부는 가용성 소다인 건조 밀링된 ATH 입자의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 슬러리 또는 필터 케이크는 분산제를 포함하는 건조 밀링된 ATH 입자의 제조방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서, 건조 밀링된 ATH 입자는 슬러리 또는 필터 케이크 중의 ATH 입자에 기초하여 약 0.1wt% 미만 인 가용성 소다 함량을 갖는 건조 밀링된 ATH 입자의 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 건조 밀링된 ATH 입자는 총 소다 함량의 약 70 ~ 약 99.8% 의 불용성 소다 함량을 가지며, 잔부는 가용성 소다인 건조 밀링된 ATH 입자의 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 건조 밀링된 ATH 입자는 하나 이상의 핀 밀로 분류되거나 처리되는 공정.

청구항 15

제 1 항에 따른 건조 밀링된 ATH 입자.

청구항 16

약 300 ~ 약 700 mm^2/g 의 V_{max} , 및/또는 약 0.09 ~ 약 0.33 μm 의 r_{50} 을 가지며, i) 약 0.5 ~ 약 2.5 μm 의 d_{50} , ii) 건조 밀링된 ATH 입자의 총 중량에 기초하여 약 0.4 wt% 미만의 총 소다 함량, iii) ISO 787-5:1980에 의해 결정된 바와 같이 약 50 % 미만의 기름 흡수율; 및 iv) DIN-66132에 의해 결정된 바와 같이 약 1 ~ 약 15 m^2/g 의 비표면적 (BET) 과 같은 특징 중 하나 이상을 가지며, 수중의 ATH가 10 wt%인 물에서 측정된 건조 밀링된 ATH

입자의 전기 전도도가 약 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 미만인 건조 밀링된 ATH 입자.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 상기 건조 밀링된 ATH 입자는 약 19 내지 약 23% 범위의 기름 흡수율을 갖는 건조 밀링된 ATH 입자.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

a) 약 3 ~ 약 6 m^2/g 의 BET, 약 1.5 ~ 약 2.5 μm 의 d_{50} , 약 23 ~ 약 30 %의 기름 흡수율, 약 0.2 ~ 약 0.33 μm 의 r_{50} , 약 390 ~ 약 480 mm^3/g 의 V_{max} , 약 0.2 wt% 미만의 총 소다 함량, 약 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 미만의 전기 전도도, 건조 밀링된 ATH 입자에 기초하여 0.001 ~ 0.02 wt% 미만의 가용성 소다 함량, 건조 밀링된 ATH의 총 소다 함량의 약 70 ~ 약 99.8 %의 불용성 소다 함량, 및 표 1 에 기재된 것과 같이 열 무게측정분석에 의해 결정된 열적 안정성

표 1	
1 wt% TGA ($^{\circ}\text{C}$)	2 wt% TGA ($^{\circ}\text{C}$)
210 ~ 225	220 ~ 235

또는

b) 약 6 ~ 약 9 m^2/g 의 BET, 약 1.3 ~ 약 2.0 μm 의 d_{50} , 약 25 ~ 약 40 %의 기름 흡수율, 약 0.185 ~ 약 0.325 μm 의 r_{50} , 약 400 ~ 약 600 mm^3/g 의 V_{max} , 약 0.3 wt% 미만의 총 소다 함량, 약 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 미만의 전기 전도도, 건조 밀링된 ATH 입자에 기초하여 0.001 ~ 0.03 wt% 미만의 가용성 소다 함량, 건조 밀링된 ATH의 총 소다 함량의 약 70 ~ 약 99.8 %의 불용성 소다 함량, 및 표 2 에 기재된 것과 같이 열 무게측정분석에 의해 결정된 열적 안정성

표 2	
1 wt% TGA ($^{\circ}\text{C}$)	2 wt% TGA ($^{\circ}\text{C}$)
200 ~ 215	210 ~ 225

또는

c) 약 9 ~ 약 15 m^2/g 의 BET, 약 0.9 ~ 약 1.8 μm 의 d_{50} , 약 25 ~ 약 50 %의 기름 흡수율, 약 0.09 ~ 약 0.21 μm 의 r_{50} , 약 300 ~ 약 700 mm^3/g 의 V_{max} , 약 0.4 wt% 미만의 총 소다 함량, 약 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 미만의 전기 전도도, 건조 밀링된 ATH 입자에 기초하여 0.001 ~ 0.04 wt% 미만의 가용성 소다 함량, 건조 밀링된 ATH의 총 소다 함량의 약 70 ~ 약 99.8 %의 불용성 소다 함량, 및 표 3 에 기재된 것과 같이 열 무게측정분석에 의해 결정된 열적 안정성

표 3	
1 wt% TGA ($^{\circ}\text{C}$)	2 wt% TGA ($^{\circ}\text{C}$)
195 ~ 210	205 ~ 220

을 갖는 건조 밀링된 ATH 입자.

청구항 19

제 16 항에 있어서, 상기 건조 밀링된 ATH 입자는 건조 밀링된 ATH의 총 소다 함량의 약 70 ~ 약 99%의 불용성 소다 함량을 갖는 건조 밀링된 ATH 입자.

청구항 20

적어도 하나의 합성 수지 및 난연성 폴리머 조성물의 중량에 기초하여 약 5 ~ 약 90 wt% 인 제 15 항에 따른 건

조 밀링된 ATH 입자를 포함하는 난연성 폴리머 조성물.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 건조 밀링된 ATH 입자는 약 300 ~ 약 700 mm³/g의 V_{max}, 및/또는 약 0.09 ~ 약 0.33 μm의 r₅₀을 가지며, 또한 i) 약 0.5 ~ 약 2.5 μm의 d₅₀, ii) 건조 밀링된 ATH 입자의 총 중량에 기초하여 약 0.4 wt% 미만의 총 소다 함량, iii) ISO 787-5:1980에 의해 결정된 바와 같이 약 50 % 미만의 기름 흡수율; 및 iv) DIN-66132에 의해 결정된 바와 같이 약 1 ~ 약 15 m²/g의 비표면적 (BET) 과 같은 특징 중 하나 이상을 가지며, 수중의 ATH가 10 wt%인 물에서 측정된 건조 밀링된 ATH 입자의 전기 전도도가 약 200 μS/cm 미만인 난연성 폴리머 조성물.

청구항 22

제 21 항에 있어서,
상기 건조 밀링된 ATH 입자의 기름 흡수율이 약 19 ~ 약 23 %인 난연성 폴리머 조성물.

청구항 23

제 21 항에 있어서,
상기 건조 밀링된 ATH 입자가

a) 약 3 ~ 약 6 m²/g의 BET, 약 1.5 ~ 약 2.5 μm의 d₅₀, 약 23 ~ 약 30 %의 기름 흡수율, 약 0.2 ~ 약 0.33 μm의 r₅₀, 약 390 ~ 약 480 mm³/g의 V_{max}, 약 0.2 wt% 미만의 총 소다 함량, 약 100 μS/cm 미만의 전기 전도도, 건조 밀링된 ATH 입자에 기초하여 0.001 ~ 0.02 wt% 미만의 가용성 소다 함량, 건조 밀링된 ATH의 총 소다 함량의 약 70 ~ 약 99.8 %의 불용성 소다 함량, 및 표 1 에 기재된 것과 같이 열 무게측정분석에 의해 결정된 열적 안정성

표 1	
1 wt% TGA (°C)	2 wt% TGA (°C)
210 ~ 225	220 ~ 235

또는

b) 약 6 ~ 약 9 m²/g의 BET, 약 1.3 ~ 약 2.0 μm의 d₅₀, 약 25 ~ 약 40 %의 기름 흡수율, 약 0.185 ~ 약 0.325 μm의 r₅₀, 약 400 ~ 약 600 mm³/g의 V_{max}, 약 0.3 wt% 미만의 총 소다 함량, 약 150 μS/cm 미만의 전기 전도도, 건조 밀링된 ATH 입자에 기초하여 0.001 ~ 0.03 wt% 미만의 가용성 소다 함량, 건조 밀링된 ATH의 총 소다 함량의 약 70 ~ 약 99.8 %의 불용성 소다 함량, 및 표 2 에 기재된 것과 같이 열 무게측정분석에 의해 결정된 열적 안정성

표 2	
1 wt% TGA (°C)	2 wt% TGA (°C)
200 ~ 215	210 ~ 225

또는

c) 약 9 ~ 약 15 m²/g의 BET, 약 0.9 ~ 약 1.8 μm의 d₅₀, 약 25 ~ 약 50 %의 기름 흡수율, 약 0.09 ~ 약 0.21 μm의 r₅₀, 약 300 ~ 약 700 mm³/g의 V_{max}, 약 0.4 wt% 미만의 총 소다 함량, 약 200 μS/cm 미만의 전기 전도도, 건조 밀링된 ATH 입자에 기초하여 0.001 ~ 0.04 wt% 미만의 가용성 소다 함량, 건조 밀링된 ATH의 총 소다 함량의 약 70 ~ 약 99.8 %의 불용성 소다 함량, 및 표 3 에 기재된 것과 같이 열 무게측정분석에 의해 결정된 열적 안정성

표 3	
1 wt% TGA (°C)	2 wt% TGA (°C)
195 ~ 210	205 ~ 220

을 갖는 난연성 폴리머 조성물.

청구항 24

제 23 항에 있어서, 상기 건조 밀링된 ATH 입자는 건조 밀링된 ATH 입자의 총 소다 함량의 약 70 ~ 약 99%의 불용성 소다 함량을 갖는 난연성 폴리머 조성물.

청구항 25

제 20 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 따른 난연성 폴리머 조성물로 이루어진 성형 또는 압출 물품.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 광물 난연재의 제조에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 열적 안정성이 개선된 수산화알루미늄 난연재의 신규한 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 수산화알루미늄은 알루미늄 수화물, 알루미늄 삼수화물 등의 다양한 명칭을 갖고 있으나, 통상 ATH로 불린다. ATH 입자는 예컨대 종이, 수지, 고무, 플라스틱 등의 많은 재료에서 충전제로서 사용된다. 이 제품들은 케이블 및 와이어의 외장 (sheath), 컨베이어 벨트, 열가소성 몰딩, 접착제 등의 다양한 상업적 적용분야에서 사용된다. ATH는 대체로 이러한 재료의 난연성을 개선하는데 사용되며, 또한 매연억제제로도 작용한다. ATH는 통상적으로 인쇄 배선 회로 기판을 제작하는데 사용되는 수지에 난연재로도 사용된다. 따라서, ATH의 열적 안정성은 최종 수요자에 의해 엄밀하게 모니터링되는 품질이다. 예를 들어, 인쇄 회로 기판에의 적용에 있어서, 기판을 구성하는데 이용되는 라미네이트의 열적 안정성이 충분이 높아야만 납이 필요 없는 땀질이 가능하다.

<3> ATH의 합성 및 제조방법은 당 기술분야에서 공지되어 있다. 맞춤형 ATH 등급에 대한 요구가 증가하고 있지만, 현재의 방법은 이러한 등급을 제조할 수 없다. 따라서, 맞춤형 ATH 등급에 대한 요구가 증가함에 따라, 이러한 등급의 제조방법에 대한 요구가 또한 증가하고 있다.

발명의 상세한 설명

<4> 경험적 증거가 ATH의 열적 안정성이 ATH의 총 소다 함량과 관련이 있다는 것을 나타내고 있지만, 이론에 얽매이길 바라지 않으면서, 본 발명자들은 본 발명의 ATH의 개선된 열적 안정성이 불용성 소다 함량에 관련이 있는 것으로 밝혀내어 믿고 있으며, 그 함량은 소다의 총 중량에 기초하여 통상적으로 약 70 ~ 약 99 wt%의 불용성 소다이며, 잔부는 가용성 소다이다.

<5> 이론에 얽매이길 바라지 않으면서, 본 발명자들은 수지에 대한 ATH 입자의 습윤성이 ATH 입자의 형상 (morphology) 에 좌우된다고 믿고 있으며, 본 발명자들은 예상외로 본 발명의 방법을 사용함으로써 현재 이용되고 있는 ATH 입자에 비하여 개선된 습윤성을 갖는 ATH 입자가 제조될 수 있다는 것을 발견하였다. 이론에 얽매이길 바라지 않으면서, 본 발명자들은 이러한 개선된 습윤성이 본원의 방법에 의해 제조된 ATH 입자의 형상의 개선에 기인한 것으로 믿는다.

<6> 이론에 얽매이기를 바라지 않으면서, 본 발명자들은 나아가 이러한 개선된 형상이 ATH 생성물 입자의 총 기공 비체적 및/또는 중앙 기공 반경에 기인한 것으로 믿는다. 본 발명자들은 주어진 폴리머 분자에 대하여 상당히 구조화된 응집체를 갖는 ATH 생성물이 더 많고 더 큰 기공을 포함하여 습윤화가 더 어려울 것으로 보이며, Buss Ko-니더 또는 트윈-스크류 압출기 또는 당 기술분야에서 공지되어 이러한 목적으로 사용되는 다른 장치 등의 니더 (kneader) 에서의 컴파운딩시에 문제점 (모터의 전력 인출의 큰 변화량) 을 야기하는 것으로 믿는다. 따라서, 본 발명자들은 더 작은 중앙 기공 크기 및/또는 더 작은 총 기공 체적을 특징으로 하는 ATH 충전제

가 폴리머 소재와의 개선된 습윤성과 상호관련되어 개선된 컴파운딩 거동, 즉 ATH 충전제를 포함하는 난연성 수지를 컴파운딩하는데 사용되는 컴파운딩 장치의 엔진 (모터) 의 전력 인출의 더 작은 변화를 야기한다는 것을 발견하였다. 본 발명자들은 본 발명의 방법이 이러한 특성을 갖는 ATH를 제조하는데 특히 적합하다는 것을 발견하였다.

- <7> 따라서, 한 실시형태에서, 본 발명에 의해 제조된 건조 밀링된 ATH 입자는 약 300 ~ 약 700 mm³/g의 V_{max}, 즉 약 1000 bar에서의 최대 기공 비체적, 및/또는 약 0.09 ~ 약 0.33 μm의 r₅₀, 즉 상대적 기공 비체적의 50 %에서의 기공 반경을 가지며, i) 약 0.5 ~ 약 2.5 μm의 d₅₀, ii) 건조 밀링된 ATH 입자의 총 중량에 기초하여 약 0.4 wt% 미만의 총 소다 함량, iii) ISO 787-5:1980에 의해 결정된 바와 같이 약 50 % 미만의 기름 흡수율; 및 iv) DIN-66132에 의해 결정된 바와 같이 약 1 ~ 약 15 m²/g의 비표면적 (BET) 과 같은 특징 중 하나 이상, 바람직하게는 둘 이상, 더욱 바람직하게는 셋 이상, 몇몇 실시형태의 경우 전부를 가지며, 수중의 ATH가 10 wt%인 물에서 측정된 건조 밀링된 ATH 입자의 전기 전도도는 약 200 μS/cm 미만이다.
- <8> 다른 실시형태에서, 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 제조된 건조 밀링된 ATH 입자를 포함하는 난연성 수지에 관한 것이다.
- <9> 몇몇 실시형태에서, 본 발명의 건조 밀링된 ATH 입자는 약 0.1 wt% 미만의 가용성 소다 함량을 갖는 것을 또한 특징으로 한다.
- <10> 본 발명은 또한 건조 밀링된 ATH를 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 수산화 알루미늄 슬러리 또는 필터 케이크를 스프레이 건조시켜서 스프레이 건조된 수산화 알루미늄 입자를 제조하는 과정, 및 상기 스프레이 건조된 수산화 알루미늄 입자를 건조 밀링시켜서 여기에 설명되는 건조 밀링된 ATH 입자를 제조하는 과정을 포함한다.

실시예

- <11> 입자 직경의 모든 측정치, 즉 본원의 d₅₀ 값은 Quantachrome의 Cilas 1064 L 레이저 분광계를 이용하여 레이저 회절에 의해 측정되었다. 일반적으로, d₅₀을 측정하기 위하여 여기서 사용된 절차는 우선 적절한 물-분산제 용액 (준비는 이하 참조) 을 장치의 시료 준비용 용기 안으로 도입하는 것으로 실시될 수 있다. 다음, "Practice Expert" 라고 하는 표준 측정을 선택하고, 측정 모델 "Range 1" 을 또한 선택한 다음, 기대되는 입자 크기 분포에 적용되는 장치 내부 파라미터를 선택한다. 측정시, 및 분산시에 샘플은 통상적으로 초음파에 약 60 초간 노출된다는 점을 주의하여야 한다. 백그라운드 측정을 실시한 후, 분석할 샘플 약 75 ~ 약 100 mg을 물/분산제 용액이 들어있는 샘플 용기에 담아 측정을 개시하였다. 우선 BASF에서 시판되는 CAL Polysalt 3 리터에 KMF Laborchemie에서 시판되는 Calgon 500 g의 농도로 물/분산제 용액이 준비될 수 있다. 이 용액을 탈이온수로 10 리터까지 만든다. 이 10 리터 원액 중 100 ml를 취하여 탈이온수로 10 리터까지 희석하고, 이 최종 용액을 전술한 물-분산제 용액으로 사용한다.

<12> 슬러리 및 필터 케이크

- <13> 본 발명의 한 실시형태에서, ATH 입자를 함유하는 슬러리 또는 필터 케이크는 스프레이 건조되어 스프레이 건조된 ATH 입자를 생성하고, 그리고 나서 건조 밀링되어 건조 밀링된 ATH 입자를 제조한다. 한 바람직한 실시형태에서는, 슬러리가 스프레이 건조되며, 다른 바람직한 실시형태에서는 필터 케이크가 스프레이 건조된다.
- <14> 슬러리 또는 필터 케이크는 슬러리 또는 필터 케이크의 총 중량에 기초하여 통상적으로 약 1 ~ 약 85 wt%의 ATH 입자를 포함한다. 몇몇 실시형태에서, 슬러리 또는 필터 케이크는 모두 슬러리 또는 필터 케이크의 총 중량에 기초하여 약 25 ~ 약 85 wt%, 다른 실시형태에서는 약 40 ~ 70 wt%, 때로는 약 55 ~ 약 65 wt%의 ATH 입자를 포함한다. 다른 실시형태에서, 슬러리 또는 필터 케이크는 슬러리 또는 필터 케이크의 총 중량에 기초하여 약 40 ~ 약 60 wt%, 때로는 약 45 ~ 약 55 wt%의 ATH 입자를 포함한다. 또 다른 실시형태에서, 슬러리 또는 필터 케이크는 슬러리 또는 필터 케이크의 총 중량에 기초하여 약 25 ~ 약 50 wt%, 때로는 약 30 ~ 약 45 wt%의 ATH 입자를 포함한다.
- <15> 본 발명에 실시예 사용되는 슬러리 또는 필터 케이크는 ATH 입자를 제조하는데 사용되는 임의의 방법으로부터 얻어질 수 있다. 몇몇 실시형태에서, 슬러리 또는 필터 케이크는 석출 및 여과를 통해 ATH 입자를 제조하는 방법으로부터 얻어진다. 예시적 실시예에서, 슬러리 또는 필터 케이크는 천연 수산화알루미늄을 가성소다에 용해하여 알루미늄산나트륨액을 형성하는 단계를 포함하는 공정으로 얻어지며, 이 알루미늄산나트륨액이 냉각 및 여

과되어 이 실시예에서 사용할 수 있는 알루미늄산나트륨액이 형성된다. 이렇게 제조된 알루미늄산나트륨액은 통상적으로 Al_2O_3 에 대한 Na_2O 의 몰비가 약 1.4:1 ~ 약 1.55:1이다. 알루미늄산나트륨액으로부터 ATH 입자를 석출시키기 위하여, 알루미늄산나트륨액 1리터당 약 1 ~ 약 3 g의 ATH 시드 (seed) 입자를 알루미늄산나트륨액에 첨가하여 공정 혼합물을 형성한다. ATH 시드 입자는 알루미늄산나트륨액의 용액 온도가 약 45 ~ 약 80 °C일 때 알루미늄산나트륨액에 첨가된다. ATH 시드 입자의 첨가 후, 공정 혼합물을 약 100 시간 동안, 또는 대안적으로 Al_2O_3 에 대한 Na_2O 의 몰비가 약 2.2:1 ~ 약 3.5:1 이 될 때까지 교반하여, ATH 현탁액을 형성한다. 얻어진 ATH 현탁액은 통상적으로 현탁액에 기초하여 약 80 ~ 약 160 g/l의 ATH를 포함한다. 그러나 ATH 농도는 상기 범위 내에서 가변적이다. 다음, 얻어진 ATH 현탁액을 여과 및 세척하여 불순물을 제거함으로써 필터 케이크가 형성된다. 상기 필터 케이크는 물, 바람직하게는 탈염수로 한번 세정될 수 있거나, 또는 몇몇 실시 형태에서는 두번 이상, 세정될 수 있다. 이 필터 케이크는 그리고나서 직접 스프레이 건조될 수 있다.

<16> 그러나, 몇몇 실시형태에서, 필터 케이크는 물로 재슬러리되어 슬러리를 형성할 수 있거나, 또는 바람직한 실시 형태에서는, 적어도 하나, 바람직하게는 단지 하나의 분산제가 필터 케이크에 첨가되어 상기 설명된 범위의 ATH 농도를 갖는 슬러리를 형성한다. 물과 분산제의 조합으로 필터 케이크를 재슬러리시키는 것도 역시 본 발명의 범위 내임에 유의한다. 여기 사용되는 적합한 분산제의 비제한적인 예는 폴리아크릴레이트, 유기산, 나프탈렌술폰산 / 포름알데히드 축합물, 지방성 알코올-폴리글리콜-에테르, 폴리프로필렌-에틸렌옥사이드, 폴리글리콜-에스테르, 폴리아민-, 에틸렌옥사이드, 인산염, 폴리비닐알코올을 포함한다. 슬러리가 분산제를 포함한다면, 분산제의 효과 때문에 슬러리는 슬러리의 전체 중량에 기초하여 약 80중량% ATH 까지 포함할 수 있다. 이 실시형태에서, 슬러리 또는 필터 케이크의 나머지(즉, ATH 입자 및 분산제(들)를 포함하지 않음)는 몇몇 시약, 오염 물질, 등이 석출로부터 존재할 수는 있지만, 전형적으로 물이다.

<17> 이론에 얽매이기를 바라지 않으면서, 본 발명자는 본 발명에 의해 제조된 ATH 입자의 향상된 형태가 ATH를 석출 시키는데 사용되는 공정에 적어도 부분적으로 기인한다고 믿는다. 따라서, 건조 밀링 기술이 알려져 있지만, 본 발명자는, 여기 설명된 석출 및 여과 공정을 사용함으로써 바람직한 실시형태를 포함하여, 여기 설명된 건조 밀링 공정에 따라서, 아래 설명하듯이 향상된 형태를 갖는 ATH 입자가 용이하게 생성될 수 있다는 것을 발견하였다.

<18> **슬러리 및/또는 필터 케이크 중의 ATH 입자**

<19> 몇몇 실시형태에서, 필터 케이크 및/또는 슬러리 중의 ATH 입자의 BET는 약 1.0 ~ 4.0 m^2/g 이다. 이 실시형태들에서, 필터 케이크 및/또는 슬러리 중의 ATH 입자는 약 1.5 ~ 약 2.5 m^2/g 의 BET를 갖는 것이 바람직하다. 이 실시형태들에서, 필터 케이크 및/또는 슬러리 중의 ATH 입자는 약 1.8 ~ 약 3.5 μm , 바람직하게는 약 1.8 ~ 약 2.5 μm 의 d_{50} 을 갖는 것을 특징으로 할 수 있으며, 이것은 여기서 제조된 건조 밀링된 ATH 입자보다 더 조대한 것이다.

<20> 다른 실시형태에서, 필터 케이크 및/또는 슬러리 중의 ATH 입자의 BET는 약 4.0 ~ 약 8.0 m^2/g , 바람직하게는 약 5 ~ 약 7 m^2/g 이다. 이 실시형태들에서, 필터 케이크 및/또는 슬러리 중의 ATH 입자는 약 1.5 ~ 약 2.5 μm , 바람직하게는 약 1.6 ~ 약 2.0 μm 의 d_{50} 을 갖는 것을 특징으로 할 수 있으며, 이것은 여기서 제조된 건조 밀링된 ATH 입자보다 더 조대한 것이다.

<21> 또 다른 실시형태에서, 필터 케이크 및/또는 슬러리 중의 ATH 입자의 BET는 약 8.0 ~ 약 14 m^2/g , 바람직하게는 약 9 ~ 약 12 m^2/g 이다. 이 실시형태들에서, 필터 케이크 및/또는 슬러리 중의 ATH 입자는 약 1.5 ~ 약 2.0 μm , 바람직하게는 약 1.5 ~ 약 1.8 μm 의 d_{50} 을 갖는 것을 특징으로 할 수 있으며, 이것은 여기서 제조된 건조 밀링된 ATH 입자보다 더 조대한 것이다.

<22> 건조 밀링된 ATH 입자보다 조대하다는 것은, 필터 케이크 및/또는 슬러리 중의 ATH 입자의 d_{50} 값의 상한이 여기서 제조된 건조 밀링된 ATH 입자의 d_{50} 의 상한보다 일반적으로 적어도 약 0.2 μm 더 크다는 것을 의미한다.

<23> 본 발명에서 사용되는 슬러리 및/또는 필터 케이크 중의 ATH 입자는 슬러리 및/또는 필터 케이크 중의 ATH 입자에 기초하여 약 0.2 wt% 미만의 총 소다 함량을 또한 특징으로 하는 것이 바람직하다. 바람직한 실시형태에서, 가용성 소다 함량이 ATH 입자의 특징이라면, 총 소다 함량은 슬러리 및/또는 필터 케이크 중의 ATH 입자의 총 중량에 기초하여 0.18 wt% 미만, 더욱 바람직하게는 0.12 wt% 미만이다. ATH의 총 소다 함량은 Dr. Bruno Lange GmbH (독일/뒤셀도르프)의 불꽃 측광기 (flame photometer) M7DC를 사용하여 측정될 수 있다. 본 발명에서, ATH 입자의 총 소다 함량은 우선 1g의 ATH 입자를 석영 유리 보울에 첨가한 다음, 이 석영 유리

보울에 3 ml의 농축 황산을 가하고, 이 유리 보울의 내용물을 유리봉으로 조심스럽게 교반함으로써 측정되었다.

혼합물을 관찰하여, 만약 ATH 결정이 완전히 용해되지 않았다면, 추가로 3 ml의 농축 황산을 가하고 그 내용물을 재차 혼합한다. 다음, 잉여 황산이 완전히 증발될 때까지 보울을 가열판에서 가열한다. 다음, 석영 유리 보울의 내용물을 대략 실온으로 냉각하고, 약 50 ml의 탈이온수를 가하여 보울에 있는 임의의 염을 용해한다. 다음, 염이 용해될 때까지 보울의 내용물을 약 20 분간 승온상태로 유지한다. 다음, 유리 보울의 내용물을 약 20 °C로 냉각하고, 500 ml짜리 측정 플라스크로 옮긴 다음, 이 플라스크에 탈이온수를 채우고 흔들어서 균질화한다. 다음, 500 ml짜리 측정 플라스크의 용액을 불꽃 측광기로 분석하여, ATH 입자의 총 소다 함량을 분석한다.

<24> 본 발명에서 사용되는 슬러리 및/또는 필터 케이크 중의 ATH 입자는 슬러리 및/또는 필터 케이크 중의 ATH 입자에 기초하여 약 0.1 wt% 미만의 가용성 소다 함량을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 다른 실시형태에서, 필터 케이크 및/또는 슬러리 중의 ATH 입자는 필터 케이크 및/또는 슬러리 중의 ATH 입자에 기초하여 약 0.001 초과 ~ 약 0.1 wt%, 몇몇 실시형태의 경우에는 약 0.02 ~ 약 0.1 wt%의 가용성 소다 함량을 특징으로 할 수 있다. 다른 실시형태에서, 필터 케이크 및/또는 슬러리 중의 ATH 입자는 약 0.001 ~ 0.04 wt% 미만, 몇몇 실시형태의 경우에는 약 0.001 ~ 0.03 wt% 미만, 다른 실시형태의 경우에는 약 0.001 ~ 0.02 wt% 미만의 가용성 소다 함량을 특징으로 할 수 있다. 가용성 소다 함량은 불꽃 측광법을 통해서 측정할 수 있다. 가용성 소다 함량을 측정하기 위하여, 다음과 같이 샘플 용액을 준비하였다. 20 g의 샘플을 1000 ml 측정 플라스크로 옮기고 약 95 °C의 물 욕에서 약 45 분간 250 ml의 탈이온수로 침출 (leach) 하였다. 다음, 플라스크를 20 °C로 냉각하고, 교정 표시까지 탈이온수를 채우고 흔들어서 균질화하였다. 샘플이 정착된 후, 여과 시린지의 도움 또는 원심분리기를 사용함으로써 맑은 용액이 플라스크 넥에 형성되고, 불꽃 측광기에서의 측정을 위하여 필요한 만큼의 용액을 플라스크로부터 제거할 수 있다.

<25> 본 발명의 실시예에 사용되는 슬러리 및/또는 필터 케이크 중의 ATH 입자는 여기서 설명한 바와 같이 총 소다 함량의 약 70 ~ 약 99.8 wt%의 불용성 소다 함량을 가질 수 있으며, 잔부는 가용성 소다이다. 경험적 증거가 ATH의 열적 안정성이 ATH의 총 소다 함량과 관련이 있다는 것을 나타내고 있지만, 이론에 얽매이길 바라지 않으면서, 본 발명자들은 본 발명의 방법에 의해 제조된 ATH 입자의 개선된 열적 안정성이 불용성 소다 함량에 관련이 있는 것으로 믿고 있으며, 그 함량은 통상적으로 총 소다 함량의 약 70 ~ 약 99.8 wt%이며, 잔부는 가용성 소다이다. 본 발명의 몇몇 실시형태에서, 본 발명의 실시예에 사용되는 슬러리 및/또는 필터 케이크 중의 ATH 입자의 총 소다 함량은 슬러리 및/또는 필터 케이크 중의 ATH 입자에 기초하여 통상적으로 약 0.20 wt% 미만, 바람직하게는 약 0.18 wt% 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.12 wt% 미만이다. 본 발명의 다른 실시형태에서, 본 발명의 실시예에 사용되는 슬러리 및/또는 필터 케이크 중의 ATH 입자의 총 소다 함량은 슬러리 및/또는 필터 케이크 중의 ATH 입자에 기초하여 통상적으로 약 0.30 wt% 미만, 바람직하게는 약 0.25 wt% 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.20 wt% 미만이다. 본 발명의 또 다른 실시형태에서, 본 발명의 실시예에 사용되는 슬러리 및/또는 필터 케이크 중의 ATH 입자의 총 소다 함량은 슬러리 및/또는 필터 케이크 중의 ATH 입자에 기초하여 통상적으로 약 0.40 wt% 미만, 바람직하게는 약 0.30 wt% 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.25 wt% 미만이다.

<26> **스프레이 건조**

<27> 스프레이 건조는 수산화알루미늄의 생산에 흔히 사용되는 기술이다. 이 기술은 일반적으로 노즐 및/또는 회전식 미립화기의 사용을 통해 ATH 공급물, 여기서는 밀링된 ATH 슬러리 또는 필터 케이크를 미립화시키는 것을 포함한다. 그리고나서, 미립화된 공급물은 뜨거운 가스, 전형적으로는 공기와 접촉하며, 스프레이 건조된 ATH는 이어서 뜨거운 가스 스트림으로부터 회수된다. 미립화된 공급물의 접촉은 대향류 또는 병행류 방식 중 어느 하나의 방식으로 수행될 수 있으며, 원하는 생성물 특성을 갖는 ATH 입자를 생성하기 위해, 가스 온도, 미립화, 접촉, 및 가스 및/또는 미립화된 공급물의 유량이 제어될 수 있다.

<28> 스프레이 건조된 ATH의 회수는 여과와 같은 회수 기술의 사용을 통해 또는 단지 스프레이 건조기(여기서 제거될 수 있음)에 수집되는 스프레이 건조된 입자가 떨어지도록 함으로써 달성될 수 있으나, 어떤 적합한 회수 기술도 사용될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 스프레이 건조된 ATH는 석출시킴으로써 스프레이 건조기로부터 회수되며, 스크류 컨베이어는 스프레이 건조기로부터 ATH를 회수하고 이어서 압축된 공기에 의해 파이프를 통해 사일로(silo) 안으로 전달한다.

<29> 스프레이 건조 조건은 통상적이며 아래 설명되듯이 원하는 ATH 입자 생성물의 특성에 대한 지식을 갖고 있는 당업자에 의해 용이하게 선택된다. 일반적으로, 이 조건은 전형적으로 250 내지 550 °C의 흡기 온도 및 전형적으로 105 내지 150 °C의 배기 온도를 포함한다.

<30> 스프레이 건조된 ATH는 그리고나서 건조 밀링된다.

<31> **건조 밀링**

<32> 건조 밀링이란, 스프레이 건조된 ATH가 스프레이 건조된 ATH의 입자 크기의 감소가 거의 없이 ATH가 탈응집화되는 추가 처리를 받는 것을 의미한다. “입자 크기의 감소가 거의 없다”는 것은 건조 밀링된 ATH의 d_{50} 이 스프레이 건조 이전의 슬러리 또는 필터 케이크의 ATH의 약 40% 내지 약 90% 범위에 있음을 의미한다. 바람직한 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH의 d_{50} 은 스프레이 건조 이전의 슬러리 또는 필터 케이크의 ATH의 약 60% 내지 약 80% 범위이며, 더 바람직하게는 스프레이 건조 이전의 슬러리 또는 필터 케이크의 ATH의 약 70% 내지 약 75% 범위 내이다.

<33> 스프레이 건조된 ATH를 건조 밀링하는데 사용되는 밀은 종래 기술의 어떠한 건조 밀로부터도 선택될 수 있다. 적합한 건조 밀의 비제한적인 예는 볼(ball) 또는 매체 밀, 콘 및 나선형 쇄석기(crusher), 디스크 마찰 밀, 콜로이드 및 롤 밀, 스크린 밀 및 제립기(granulator), 해머 및 케이지(cage) 밀, 핀 및 범용 밀, 충격 밀 및 브레이커, 조(jaw) 쇄석기, 제트 및 유체 에너지 밀, 롤 쇄석기, 디스크 밀, 및 수직 롤러 및 건조 팬, 진동 밀을 포함한다.

<34> 건조 밀링 동안에, 사용되는 밀에 따라서 덩어리가 생성될 수 있기 때문에, 스프레이 건조된 ATH의 건조 밀링으로부터 회수되는 건조 밀링된 ATH는 알려진 어떠한 유형의 기술을 통해 분류될 수 있다. 적합한 분류 기술의 비제한적인 예는 공기 분류를 포함함에 유의한다. 몇몇 밀이 내장형 공기 분류기를 포함한다. 그렇지 않은 경우에는, 개별 공기 분류기가 사용될 수 있다. 핀 밀이 건조 밀링에 사용되지 않으면, 건조 밀링된 ATH는 하나 이상의 핀 밀에서 더욱 처리될 수 있다.

<35> 스프레이 건조된 ATH의 건조 밀링은 여기 논의된 특성을 갖는 건조 밀링된 ATH 입자를 생성하는데 효과적인 조건 하에 수행된다.

<36> **본 발명에 따른 건조 밀링된 ATH 생성물 입자**

<37> 일반적으로, 스프레이 건조된 ATH 입자의 건조 밀링은 i) 약 0.5 ~ 약 2.5 μm 의 d_{50} , ii) 건조 밀링된 ATH 입자의 총 중량에 기초하여 약 0.4 wt% 미만의 총 소다 함량, iii) ISO 787-5:1980에 의해 결정된 바와 같이 약 50% 미만의 기공 흡수율; 및 iv) DIN-66132에 의해 결정된 바와 같이 약 1 ~ 약 15 m^2/g 의 비표면적 (BET) 과 같은 특징 중 하나 이상, 바람직하게는 둘 이상, 더욱 바람직하게는 셋 이상, 몇몇 실시형태의 경우에는 전부를 가지는 것 이외에 총 기공 비체적 및/또는 중앙 기공 반경 (" r_{50} ") 을 갖는 것을 특징으로 하는 건조 밀링된 ATH 입자를 제조하며, 수중의 ATH가 10 wt%인 물에서 측정된 건조 밀링된 ATH 입자의 전기 전도도는 약 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 미만이다.

<38> 전술한 바와 같이, 본 발명자들은 주어진 폴리머 분자에 대하여 상당히 구조화된 응집체를 갖는 ATH 생성물이 더 많고 더 큰 기공을 포함하여 습윤화가 더 어려울 것으로 보이며, Buss Ko-니더 또는 트윈-스크류 압출기 또는 당 기술분야에서 공지되어 이러한 목적으로 사용되는 다른 장치 등의 니더 (kneader) 에서의 컴파운딩시에 문제점 (모터의 전력 인출의 큰 변화량) 을 야기하는 것으로 믿는다. 본 발명자들은 본 발명의 건조 밀링된 ATH 입자가 더 작은 중앙 기공 반경 및/또는 더 작은 총 기공 체적을 특징으로 하며, 이 특징들은 폴리머 소재와의 개선된 습윤성과 상호관련되어 개선된 컴파운딩 거동, 즉 ATH 충전제를 포함하는 난연성 수지를 컴파운딩 하는데 사용되는 컴파운딩 장치의 엔진 (모터) 의 전력 인출의 더 작은 변화를 야기한다는 것을 발견하였다.

<39> 스프레이 건조된 ATH 입자의 약 1000 bar에서의 기공 비체적 (" V_{max} ") 및 r_{50} 은 수은 기공법 (mercury porosimetry) 으로부터 유도될 수 있다. 수은 기공법의 원리는 비반응성, 비습윤성 액체의 경우 그 액체를 강제로 들어가게끔 하는 충분한 압력이 있기 전에는 기공을 통과할 수 없다는 물리적 원리에 기초한다. 따라서, 액체가 기공로 들어가기 위하여 더 높은 압력이 필요할수록 기공의 크기는 작아진다. 작은 기공 사이즈 및/또는 작은 총 기공 비체적은 건조 밀링된 ATH 입자의 더 나은 습윤성과 상호관련이 있는 것으로 밝혀졌다. 건조 밀링된 ATH 입자의 기공 크기는 Carlo Erba Strumentazione (이탈리아) 의 Porosimeter 2000을 사용하여 수은 기공법으로부터 유도된 데이터로부터 산출될 수 있다. Porosimeter 2000의 설명서에 따르면, 측정 압력 (p) 으로부터 기공 반경 (r) 을 산출하기 위하여 다음과 같은 식을 사용한다. $r = -2\gamma \cos(\theta) / p$; θ 는 습윤각도, γ 는 표면장력. 여기의 측정에 대하여, $\theta = 141.3^\circ$, $\gamma = 480 \text{ dyn}/\text{cm}$ 을 취하였다.

- <40> 측정의 반복성을 향상하기 위하여, 건조 밀링된 ATH 입자의 기공 크기를 Porosimeter 2000의 설명서에 기술된 바와 같이 제 2 ATH 침입 (intrusion) 시험실행으로부터 산출하였다. 본 발명자들은 분출 (extrusion), 즉 압력을 주변 압력으로 낮춘 후에 건조 밀링된 ATH 입자의 샘플에 체적 (V_0) 을 갖는 일정량의 수은이 잔류하는 것을 관찰하였기 때문에, 제 2 시험실행을 사용하였다. 이렇게, 후술하는 바와 같이 r_{50} 은 이 데이터로부터 유도될 수 있다.
- <41> 제 1 시험실행에서, Porosimeter 2000의 설명서에 기술되어 있는 바와 같이 건조 밀링된 ATH 입자의 샘플을 준비하고, 1000 bar의 최대 압력을 사용하여 가해진 침입 압력 (p) 의 함수로서 기공 체적을 측정하였다. 압력을 해제하여 제 1 시험실행의 완료 시에 주변 압력에 이르게 하였다. 제 1 시험실행으로부터 온 동일한, 완전한 건조 밀링된 ATH 입자 샘플을 활용한 제 2 침입시험실행 (Porosimeter 2000의 설명서에 따름) 을 실시하였는데, 제 2 시험실행의 기공 비체적 [$V(p)$] 의 측정에서는 새로운 개시 체적으로서 체적 (V_0) 을 취하여, 제 2 시험실행에 대해 영으로 설정하였다.
- <42> 제 2 침입시험실행에서, 1000 bar의 최대 압력을 사용하여 가해진 침입 압력의 함수로서 샘플의 기공 비체적 [$V(p)$] 을 재차 측정하였다. 약 1000 bar, 즉 이 측정에서 사용된 최대 압력에서의 기공 체적을 V_{max} 로 칭한다.
- <43> 제 2 건조 밀링된 ATH 입자 침입시험실행으로부터, 기공 반경 (r) 은 식 $r = -2\gamma \cos(\theta) / p$ (θ 는 습윤각도, γ 는 표면장력, p 는 침입 압력) 에 따라 Porosimeter 2000에 의해 산출되었다. 여기의 모든 r 측정에 대하여, $\theta = 141.3^\circ$, $\gamma = 480 \text{ dyn/cm}$ 을 취하였다. 원한다면, 결과를 가지적으로 나타내기 위하여 기공 비체적을 기공 반경 (r) 에 대하여 그릴 수 있다. 정의에 따르면, 상대적 기공 비체적의 50 %에서의 기공 반경을 본원에서 중앙 기공 반경 (r_{50}) 이라 부른다.
- <44> r_{50} 및 V_{max} 의 그래프는 미국 임시특허출원 60/818,632; 60/818,633; 60/818,670; 60/815,515; 및 60/818,426을 참조하기 바라며, 이들은 본원에 전체적으로 참조인용되었다.
- <45> 전술한 절차는 본 발명에 따른 건조 밀링된 ATH 입자의 샘플을 이용하여 반복되었으며, 건조 밀링된 ATH 입자는 약 0.09 ~ 약 0.33 μm 의 r_{50} , 즉 상대적 기공 비체적의 50 %에서의 기공 직경을 갖는 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 몇몇 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자의 r_{50} 은 약 0.20 ~ 약 0.33 μm , 바람직하게는 약 0.2 ~ 약 0.3 μm 이다. 다른 실시형태에서, r_{50} 은 약 0.185 ~ 약 0.325 μm , 바람직하게는 약 0.185 ~ 약 0.25 μm 이다. 또 다른 바람직한 실시형태에서, r_{50} 은 약 0.09 ~ 약 0.21 μm , 더욱 바람직하게는 약 0.09 ~ 약 0.165 μm 이다.
- <46> 건조 밀링된 ATH 입자는 약 300 ~ 약 700 mm^3/g 의 V_{max} , 즉 약 1000 bar 에서의 최대 기공 비체적을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자의 V_{max} 는 약 390 ~ 약 480 mm^3/g , 바람직하게는 약 410 ~ 약 450 mm^3/g 이다. 다른 실시형태에서, V_{max} 는 약 400 ~ 약 600 mm^3/g , 바람직하게는 약 450 ~ 약 550 mm^3/g 이다. 또 다른 실시형태에서, V_{max} 는 약 300 ~ 약 700 mm^3/g , 바람직하게는 약 350 ~ 약 550 mm^3/g 이다.
- <47> 건조 밀링된 ATH 입자는 ISO 787-5:1980에 의해 결정된 바와 같이 약 50 %미만, 때로는 약 1 ~ 약 50 %의 기름 흡수율을 갖는 것을 또한 특징으로 할 수 있다. 몇몇 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자는 약 23 ~ 약 30 %, 바람직하게는 약 24 ~ 약 29 wt%, 더욱 바람직하게는 약 25 ~ 약 28 %의 기름 흡수율을 갖는 것을 특징으로 한다. 다른 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자는 약 25 ~ 약 40 %, 바람직하게는 약 25 ~ 약 35 %, 더욱 바람직하게는 약 26 ~ 약 30 %의 기름 흡수율을 갖는 것을 특징으로 한다. 또 다른 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자는 약 25 ~ 약 50 %, 바람직하게는 약 26 ~ 약 40 %, 더욱 바람직하게는 약 27 ~ 약 32 %의 기름 흡수율을 갖는 것을 특징으로 한다. 다른 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자의 기름 흡수율은 약 19 ~ 약 23 %이며, 또 다른 실시형태의 경우 건조 밀링된 ATH 입자의 기름 흡수율은 약 21 ~ 약 25 %이다.
- <48> 건조 밀링된 ATH 입자는 DIN-66132에 의해 결정된 바와 같이 약 1 ~ 15 m^2/g 의 BET 비표면적을 갖는 것을 또한 특징으로 할 수 있다. 몇몇 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자는 약 3 ~ 약 6 m^2/g , 바람직하게는 약 3.5 ~ 약 5.5 m^2/g 의 BET 비표면적을 갖는다. 다른 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자는 약 6 ~ 약 9 m^2/g , 바람직하게는 약 6.5 ~ 약 8.5 m^2/g 의 BET 비표면적을 갖는다. 또 다른 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입

자는 약 9 ~ 약 15 m²/g, 바람직하게는 약 10.5 ~ 약 12.5 m²/g의 BET 비표면적을 갖는다.

<49> 건조 밀링된 ATH 입자는 약 0.5 ~ 2.5 μm의 d₅₀을 갖는 것을 또한 특징으로 할 수 있다. 몇몇 실시형태에서, 본 발명에 의해 제조된 건조 밀링된 ATH 입자는 약 1.5 ~ 약 2.5 μm, 바람직하게는 약 1.8 ~ 약 2.2 μm의 d₅₀을 갖는다. 다른 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자는 약 1.3 ~ 약 2.0 μm, 바람직하게는 약 1.4 ~ 약 1.8 μm의 d₅₀을 갖는다. 또 다른 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자는 약 0.9 ~ 약 1.8 μm, 더욱 바람직하게는 약 1.1 ~ 약 1.5 μm의 d₅₀을 갖는다.

<50> 건조 밀링된 ATH 입자는 건조 밀링된 ATH 입자에 기초하여 약 0.4 wt% 미만의 총 소다 함량을 갖는 것을 또한 특징으로 할 수 있다. 몇몇 실시형태에서, 가용성 소다 함량이 건조 밀링된 ATH 입자의 특징이라면, 총 소다 함량은 건조 밀링된 ATH 입자의 총 중량에 기초하여 약 0.20 wt% 미만, 바람직하게는 약 0.18 wt% 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.12 wt% 미만이다. 다른 실시형태에서, 가용성 소다 함량이 건조 밀링된 ATH 입자의 특징이라면, 총 소다 함량은 건조 밀링된 ATH 입자의 총 중량에 기초하여 약 0.30 미만, 바람직하게는 약 0.25 wt% 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.20 wt% 미만이다. 다른 실시형태에서, 가용성 소다 함량이 건조 밀링된 ATH 입자의 특징이라면, 총 소다 함량은 건조 밀링된 ATH 입자의 총 중량에 기초하여 약 0.40 미만, 바람직하게는 약 0.30 wt% 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.25 wt% 미만이다. 총 소다 함량은 앞에서 요약한 절차에 따라 측정될 수 있다.

<51> 건조 밀링된 ATH 입자는 이하의 표 1 ~ 표 3 에 설명된 바와 같이 특정한 열적 안정성을 갖는 것을 또한 특징으로 할 수 있다.

표 1

	1 wt% TGA (°C)	2 wt% TGA (°C)
통상적인	210 ~ 225	220 ~ 235
바람직한	210 ~ 220	220 ~ 230
더욱 바람직한	214 ~ 218	224 ~ 228

표 2

	1 wt% TGA (°C)	2 wt% TGA (°C)
통상적인	200 ~ 215	210 ~ 225
바람직한	200 ~ 210	210 ~ 220
더욱 바람직한	200 ~ 205	210 ~ 215

표 3

	1 wt% TGA (°C)	2 wt% TGA (°C)
통상적인	195 ~ 210	205 ~ 220
바람직한	195 ~ 205	205 ~ 215
더욱 바람직한	195 ~ 200	205 ~ 210

<55> 본원에서 사용되는 열적 안정성이란, 건조 밀링된 ATH 입자의 물의 방출을 칭하며, 열 무게 측정 분석 ("TGA") 과 같은 열분석 방법에 의해 직접적으로 평가될 수 있으며, 본 발명에서는 건조 밀링된 ATH 입자의 열적 안정성이 TGA를 통해서 측정되었다. 측정에 앞서, 표면의 습기를 제거하기 위하여 건조 밀링된 ATH 입자 샘플을 오븐에서 약 105 °C로 4 시간 동안 건조시켰다. 다음, 10 °C/min으로 30 °C ~ 150 °C, 1 °C/min으로 150 °C ~ 350 °C, 10 °C/min으로 350 °C ~ 600 °C와 같은 가열 속도로 N₂ (70 ml/min) 하에서 70 μl의 알루미늄 도가니 (초기 중량은 약 12 mg) 를 사용하여 Mettler Toledo로 TGA 측정을 실시하였다. 건조 밀링된 ATH 입자 (전술한 바와 같이 미리 건조된) 의 TGA 온도는 건조 밀링된 ATH 입자의 중량에 기초하여 1 wt% 손실 및 2 wt% 손실에서 측정되었다. TGA 측정시에는 도가니를 덮기 위하여 리드 (lid) 를 사용하였음을 주의하여야 한다.

- <56> 건조 밀링된 ATH 입자는 약 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 미만, 몇몇 실시형태의 경우에는 약 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 미만, 다른 실시형태의 경우에는 약 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 미만의 전기 전도도를 갖는 것을 또한 특징으로 할 수 있다. 다른 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자의 전기 전도도는 약 10 ~ 약 45 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이다. 이하에서 설명하는 바와 같이, 전기 전도도의 측정은 물 및 10 wt%의 건조 밀링된 ATH 입자를 포함하는 용액에서 실시되었음을 주의하여야 한다.
- <57> 전기 전도도는 Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten GmbH (독일/바일하임)의 MultiLab 540 전도도 측정 장치를 사용하여 다음의 절차에 따라 측정하였다: 분석할 샘플 10 g과 탈이온수 (주변 온도) 90 ml를 Gesellschaft for Labortechnik mbH (독일/부르크베델)의 GFL 3015 셰이킹 장치에서 100 ml Erlenmeyer 플라스크에 담아 10분간 최대 성능으로 흔든다. 다음, 전도도 전극을 현탁액에 침지하여 전기 전도도를 측정한다.
- <58> 건조 밀링된 ATH 입자는 건조 밀링된 ATH 입자에 기초하여 약 0.1 wt% 미만의 가용성 소다 함량을 갖는 것을 또한 특징으로 할 수 있다. 다른 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자는 건조 밀링된 ATH 입자에 기초하여 약 0.001 초과 ~ 약 0.1 wt%, 몇몇 실시형태의 경우에는 약 0.02 ~ 약 0.1 wt%의 가용성 소다 함량을 갖는 것을 또한 특징으로 할 수 있다. 다른 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자는 건조 밀링된 ATH 입자에 기초하여 약 0.001 ~ 약 0.03 wt% 미만, 몇몇 실시형태의 경우에는 약 0.001 ~ 약 0.04 wt% 미만, 다른 실시형태의 경우에는 약 0.001 ~ 약 0.02 wt% 미만의 가용성 소다 함량을 갖는 것을 또한 특징으로 할 수 있다. 가용성 소다 함량은 앞에서 요약한 절차에 따라 측정될 수 있다.
- <59> 건조 밀링된 ATH 입자는 불용성 소다 함량을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 경험적 증거가 ATH의 열적 안정성이 ATH의 총 소다 함량과 관련이 있다는 것을 나타내고 있지만, 이론에 얽매이길 바라지 않으면서, 본 발명자들은 본 발명의 방법에 의해 제조된 건조 밀링된 ATH 입자의 개선된 열적 안정성이 불용성 소다 함량에 관련이 있는 것으로 믿는다. 본 발명의 건조 밀링된 ATH 입자의 불용성 소다 함량은 통상적으로 건조 밀링된 ATH 입자의 총 소다 함량의 약 70 ~ 약 99.8 %이며, 잔부는 가용성 소다이다. 본 발명의 몇몇 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자의 총 소다 함량은 건조 밀링된 ATH 입자에 기초하여 통상적으로 약 0.20 wt% 미만, 바람직하게는 약 0.18 wt% 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.12 wt% 미만이다. 본 발명의 다른 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자의 총 소다 함량은 건조 밀링된 ATH 입자에 기초하여 통상적으로 약 0.30 wt% 미만, 바람직하게는 약 0.25 wt% 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.20 wt% 미만이다. 본 발명의 또 다른 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자의 총 소다 함량은 건조 밀링된 ATH 입자에 기초하여 통상적으로 약 0.40 wt% 미만, 바람직하게는 약 0.30 wt% 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.25 wt% 미만이다.
- <60> **건조 밀링된 ATH의 사용**
- <61> 본 발명에 따른 건조 밀링된 ATH 입자는 각종 합성 수지에서 난연재로 사용될 수 있다. 따라서, 한 실시형태에서, 본 발명은 적어도 하나, 몇몇 실시형태에서는 단지 하나의 합성 수지, 및 본 발명에 따른 난연가능한 양 (flame retarding amount)의 건조 밀링된 ATH 입자를 포함하는 난연성 폴리머 조성물 및 난연성 폴리머 조성물로부터 만들어지는 성형된 및/또는 압출된 물품에 관한 것이다.
- <62> 건조 밀링된 ATH 입자의 난연가능한 양이라 함은, 난연성 폴리머 조성물의 중량에 기초하여, 일반적으로 약 5 ~ 약 90 wt%, 바람직하게는 약 20 ~ 약 70 wt%를 말한다. 가장 바람직한 실시예에서, 난연가능한 양은 난연성 폴리머 조성물의 중량에 기초하여 약 30 ~ 약 65 wt%의 건조 밀링된 ATH 입자이다. 따라서, 난연성 폴리머 조성물은 난연성 폴리머 조성물의 중량에 기초하여 통상적으로 약 10 ~ 약 95 wt%의 적어도 하나의 합성 수지, 바람직하게는 난연성 폴리머 조성물의 약 30 ~ 약 40 wt%, 더욱 바람직하게는 약 35 ~ 약 70 wt%의 적어도 하나의 합성 수지를 포함한다.
- <63> ATH 생성물 입자가 사용될 수 있는 열가소성 수지의 비제한적 예에는 폴리에틸렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리부텐, 폴리(4-메틸펜텐-1) 등의 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 올레핀 (α -올레핀)의 중합체 및 공중합체, 이 올레핀들 및 디엔의 공중합체, 에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 폴리스티렌, ABS 수지, AAS 수지, AS 수지, MBS 수지, 에틸렌-비닐 클로라이드 공중합체 수지, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 수지, 에틸렌-비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 그래프트 중합체 수지, 비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 클로라이드, 염소처리된 폴리에틸렌, 비닐 클로라이드-프로필렌 공중합체, 비닐 아세테이트 수지, 페녹시 수지 등이 포함된다. 적절한 합성 수지의 추가적인 예에는 에폭시 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지 및 요소 수지 등의 열경화성 수지, 및 EPDM, 부틸 고무, 이소프렌 고무, SBR, NIR, 우레탄 고무, 폴리부타디엔 고무, 아크릴 고무, 실리콘 고무, 플루오로-엘라스토머, NBR 및 클로로-설포네이티드 폴리에틸렌 등의 천연 또는 합성 고무가 포함된다.

폴리머성 현탁물 (라텍스) 이 추가로 포함된다.

- <64> 바람직하게는, 합성 수지는 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 초저밀도 폴리에틸렌, EVA (에틸렌-비닐 아세테이트 수지), EEA (에틸렌-에틸 아크릴레이트 수지), EMA (에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체 수지), EAA (에틸렌-아크릴산 공중합체 수지) 및 초고분자량 폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌계 수지; 및 폴리부텐, 폴리(4-메틸펜텐-1) 등의 C₂ ~ C₈ 올레핀 (α -올레핀) 의 중합체 및 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 및 고무이다. 더욱 바람직한 실시형태에서, 합성 수지는 폴리에틸렌계 수지이다.
- <65> 난연성 폴리머 조성물은 당 기술분야에서 통상 사용되는 다른 첨가제를 포함할 수도 있다. 본 발명의 난연성 폴리머 조성물에 사용되기에 적합한 다른 첨가제의 비제한적 예에는 폴리에틸렌 왁스, Si계 압출 보조제, 지방산 등의 압출 보조제; 아미노-, 비닐- 또는 알킬 실란 또는 말레산 그라프트 중합체 등의 커플링제; 스테아린 산바륨 또는 스테아린산칼슘; 오르가노과산화물; 염료; 안료; 충전제; 발포제; 방취제; 열적 안정제 (thermal stabilizer); 항산화제; 대전 방지제; 강화제; 금속 제거제 또는 비활성제; 충격 개질제 (impact modifier); 처리 보조제; 이형제, 윤활제; 블로킹방지제 (anti-blocking agent); 기타 난연제; UV 안정제; 가소제; 유동 보조제 등이 포함된다. 원한다면, 난연성 폴리머 조성물에 규산칼슘 또는 인디고 등의 조색제가 포함될 수도 있다. 다른 선택적 첨가제의 비율은 종래기술에 따르며 임의의 주어진 상황의 필요에 알맞게 변경될 수 있다.
- <66> 난연성 폴리머 조성물 성분의 포함 및 첨가 방법 및 성형 방법은 본 발명에서 중요하지 않으며, 선택된 방법의 성분의 실질적으로 균일한 혼합 및 성형을 수반하는 한 당 기술분야에서 공지된 임의의 방법이 될 수 있다. 예를 들어, 각각의 성분, 및 선택적 첨가제 (사용된다면) 는 Buss Ko-니더, 내부 혼합기, Farrel 연속 혼합기 또는 트윈 스크류 압출기 또는 몇몇 경우에는 싱글 스크류 압출기 또는 두 롤 밀을 사용하여 혼합될 수 있으며, 다음으로 난연성 폴리머 조성물을 후속 처리 단계에서 성형할 수 있다. 나아가, 난연성 폴리머 조성물의 성형된 물품은 스트레치 공정, 엠보스 공정, 코팅, 인쇄, 도금, 천공 또는 절단 등의 적용을 위한 제작 후에 사용될 수도 있다. 니딩된 혼합물은 팽창성형 (inflation-molded), 사출성형, 압출성형, 중공성형 (blow-molded), 프레스성형, 회전성형 또는 카렌더성형 (calender-molded) 될 수도 있다.
- <67> 압출 물품의 경우, 난연성 폴리머 조성물에 사용된 합성 수지에 유효한 것으로 알려진 임의의 압출 방법이 사용될 수 있다. 예시적인 방법으로, 합성 수지, 건조 밀링된 ATH 입자, 및 선택적 성분 (선택된다면) 은 컴파운딩 장치에서 컴파운딩되어 난연성 수지 조성물을 형성하게 된다. 다음, 난연성 수지 조성물은 압출기에서 용융상태로 가열된 다음, 용융된 난연성 수지 조성물은 선택된 다이들 통해 압출되어 압출된 물품을 형성하거나 예컨대 데이터 전송용 유리 섬유 또는 금속 와이어를 코팅한다.
- <68> 몇몇 실시형태에서, 합성 수지는 에폭시 수지, 노볼락 수지, DOPO 등의 인 함유 수지, 브롬처리된 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지 및 비닐 에스테르로부터 선택된다. 이 실시형태에서, 건조 밀링된 ATH 입자의 난연가능한 양은 약 5 ~ 약 200 phr (part per hundred resin) 의 ATH 입자이다. 바람직한 실시형태에서, 난연성 조성물은 약 15 ~ 약 100 phr, 바람직하게는 약 15 ~ 약 75 phr, 더욱 바람직하게는 약 20 ~ 약 55 phr의 건조 밀링된 ATH 입자를 포함한다. 이 실시형태에서, 난연성 폴리머 조성물은 이들 특정 수지와 함께 당 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 다른 첨가제를 또한 포함할 수 있다. 이러한 난연성 폴리머 조성물에 적절하게 사용되는 다른 첨가제의 비제한적 예에는 예컨대 브롬, 인 또는 질소 등에 기초한 다른 난연제; 솔벤트, 경화촉진제 또는 가속제 등의 경화제, 분산제 또는 인 컴파운드, 미세 실리카, 점토 또는 활석이 포함된다. 다른 선택적 첨가제의 비율은 종래기술에 따르며 임의의 주어진 상황의 필요에 알맞게 변경될 수 있다. 이 난연성 폴리머 조성물 성분의 바람직한 포함 및 첨가 방법은 고 전단 (shear) 혼합에 의한다. 예를 들어, Silverson Company에서 제작한 헤드 믹서의 전단력 (shearing) 을 사용할 수 있다. 수지-충전제 혼합물을 "프리프레그" 단계, 다음으로 경화된 라미네이트까지 추가적으로 처리하는 것은 당 기술분야에서 통상적인 것이며, 예컨대 McGraw-Hill Book Company에서 출간된 "Handbook of Epoxide Resins" 에도 그 내용이 기재되어 있으며, 이는 본원에 전체적으로 참조인용되었다.
- <69> 상기 설명은 본 발명의 여러 실시형태에 관한 것이다. 당업자는 본 발명의 기술적 사상을 실현하기 위하여 동일하게 유효한 다른 수단이 고안될 수 있다는 것을 인식할 것이다. 또한, 본 발명의 바람직한 실시형태는 논의된 모든 범위가 임의의 하한으로부터 임의의 상한까지의 범위를 포함하는 것으로 의도하고 있음을 유념하여야 한다. 예를 들어, 건조 밀링된 ATH 입자의 기름 흡수율은 약 30 ~ 32 %, 약 19 ~ 약 25 %, 약 21 ~ 약 27 % 등의 범위가 본 발명의 범위에 포함되는 것이다.